



Kauno technologijos universitetas

Cheminės technologijos fakultetas

**Modifikuoto krakmolo, turinčio ketvirtinių amonio grupių
panaudojimas mikrodumblių biomasės flokuliacijai**

Baigiamasis magistro projektas

Diana Masiulionytė

Projekto autorė

Doc. dr. Joana Bendoraitienė

Vadovė

Kaunas, 2022



Kauno technologijos universitetas

Cheminės technologijos fakultetas

Modifikuoto krakmolo, turinčio ketvirtinių amonio grupių panaudojimas mikrodumblių biomasės flokuliacijai

Baigiamasis magistro projektas

Chemijos inžinerija (6211EX020)

Diana Masiulionytė

Projekto autorė

Doc. dr. Joana Bendoraitienė

Vadovė

Lekt. dr. Monika Čekavičiūtė

Recenzentė

Dokt. Karolina Almonaitytė

Konsultantė

Kaunas, 2022



Kauno technologijos universitetas

Cheminės technologijos fakultetas

Diana Masiulionytė

Modifikuoto krakmolo, turinčio ketvirtinių amonio grupių panaudojimas mikrodumblių biomasės flokuliacijai

Akademinio sąžiningumo deklaracija

Patvirtinu, kad:

1. baigiamąjį projektą parengiau savarankiškai ir sąžiningai, nepažeisdama(s) kitų asmenų autoriaus ar kitų teisių, laikydamasi(s) Lietuvos Respublikos autorių teisių ir gretutinių teisių įstatymo nuostatų, Kauno technologijos universiteto (toliau – Universitetas) intelektinės nuosavybės valdymo ir perdavimo nuostatų bei Universiteto akademinės etikos kodekse nustatytų etikos reikalavimų;
2. baigiamajame projekte visi pateikti duomenys ir tyrimų rezultatai yra teisingi ir gauti teisėtai, nei viena šio projekto dalis nėra plagijuota nuo jokių spausdintinių ar elektroninių šaltinių, visos baigiamojo projekto tekste pateiktos citatos ir nuorodos yra nurodytos literatūros sąrašė;
3. įstatymų nenumatytų piniginių sumų už baigiamąjį projektą ar jo dalis niekam nesu mokėjęs (-usi);
4. suprantu, kad išaiškėjus nesąžiningumo ar kitų asmenų teisių pažeidimo faktui, man bus taikomos akademinės nuobaudos pagal Universitete galiojančią tvarką ir būsiu pašalinta(s) iš Universiteto, o baigiamasis projektas gali būti pateiktas Akademinės etikos ir procedūrų kontrolieriaus tarnybai nagrinėjant galimą akademinės etikos pažeidimą.

Diana Masiulionytė

Patvirtinta elektroniniu būdu



Kauno technologijos universitetas

Cheminės technologijos fakultetas

Tvirtinu:
Cheminės technologijos fakulteto dekanas
prof. dr. K. Baltakys

Suderinta:
Polimerų chemijos ir technologijos katedra
Katedros vedėja doc. dr. Joana Bendoraitienė

Dekano potvarkis Nr. V25-02-10, 2022 gegužės 16d. 2022 m. 03 mėn. 09 d.

Baigiamojo magistro projekto užduotis

Projekto tema Modifikuoto krakmolo, turinčio ketvirtinių amonio grupių panaudojimas mikrodumblių biomasės flokuliacijai

Darbo tikslas ir uždaviniai Darbo tikslas – parinkti efektyviausią katijoninio krakmolo flokuliantą mikrodumblių biomasės tankinimui ir palyginti jį su sintetiniu katijoniniu flokuliantu.

Darbo uždaviniai:

1. susintetinti vandenyje tirpų katijoninį krakmolą, turintį ketvirtinių amonio grupių, kurio pakeitimo laipsnis būtų 0,15–0,35 intervale;
2. įvertinti flokuliacijos efektyvumą pagal kaolino modelinės dispersinės sistemos likutinį drumstumą ir sedimentacijos greitį naudojant katijoninį krakmolą ir sintetinį flokuliantą;
3. įvertinti flokuliacijos efektyvumą pagal mikrodumblių suspensijos likutinį drumstumą, sedimentacijos greitį ir flokulių filtravimo efektyvumą naudojant katijoninį krakmolą ir sintetinį flokuliantą ir charakterizuoti susidariusias mikrodumblių flokules;
4. nustatyti anijoninio sintetinio flokulianto įtaką katijoninio krakmolo minimaliai dozei mikrodumblių dispersinėje sistemoje;
5. pateikti katijoninio krakmolo gamybos ir mikrodumblių tankinimo technologines rekomendacijas.

Reikalavimai ir sąlygos Turi būti visos privalomos baigiamojo projekto sudėtinės dalys kaip nurodyta dekanu 2021 m. vasario 24 d. potvarkiu Nr. V25-02-03 patvirtintuose „Pirmosios pakopos Cheminė technologija ir inžinerija ir antrosios pakopos Chemijos inžinerija studijų programų baigiamųjų projektų rengimo ir gynimo metodiniuose reikalavimuose“.

Vadovė Doc. dr. Joana Bendoraitienė 2021-02-01

(vadovo pareigos, vardas, pavardė, parašas)

(data)

Užduotį gavau: Diana Masiulionytė

(studento vardas, pavardė)

2021-02-01

(parašas, data)

Masiulionytė Diana. Modifikuoto krakmolo, turinčio ketvirtinių amonio grupių panaudojimas mikrodumblių biomasės flokuliacijai. Magistro baigiamasis projektas / vadovė doc. dr. Joana Bendoraitienė; Kauno technologijos universitetas, Cheminės technologijos fakultetas.

Studijų kryptis ir sritis (studijų krypčių grupė): Inžinerijos mokslai, Chemijos inžinerija.

Reikšminiai žodžiai: katijoninis krakmolos, flokuliacija, mikrodumbliai, likutinis drumstumas, sedimentacija.

Kaunas, 2022. 65 p.

Santrauka

Mikrodumblių flokuliacijai gali būti naudojamas bioskaidus ketvirtines amonio grupes turintis katijoninis krakmolos (KK), kuris pagamintas iš gamtinės kilmės polisacharido. Susintetinti šeši skirtingą pakeitimo laipsnį (PL) turintys KK, kurių PL buvo 0,17–0,32, taip pat įvertinama analitiškai gryno ir pramoninio CaO priedo įtaka reakcijos išeigai, PL ir modifikavimo trukmei. Nustatyta, kad su CaO priedu reakcijos sintezė sutrumpėja dvigubai, gaunamas didesnis PL, tuo pačiu ir reakcijos išeiga. Įvertinamas flokuliacinis efektyvumas pagal viršutinės vandeninės frakcijos likutinį drumstumą, flokulių sedimentacijos greitį kaolino modelinėje ir mikrodumblių dispersinėse sistemose ir mikrodumblių tankinimą pagal flokulių-vandeninės terpės filtracijos greitį. Flokuliacijos efektyvumo įvertinimui naudojami KK flokuliantai su ir be CaO priedo, o jų minimalios ir optimalios dozės palyginamos su katijoninio sintetinio flokulianto. Mikrodumblių ir KK flokulės charakterizuotos skenuojamuoju elektronų mikroskopijos metodu, įvertinamas jų kompaktiškumas pagal užimamą tūrį. Nustatyta anijoninių polielektrolitų priedų įtaka flokuliaciniam KK efektyvumui. Gauti rezultatai parodė, kad naujai susintetinti katijoninio krakmolo flokuliantai, kurių PL yra 0,24, 0,32 (be CaO priedo) ir 0,32 (su CaO priedu) pagal flokuliacijos efektyvumą labiausiai artimi katijoniniui sintetiniui flokuliantui.

Masiulionytė Diana. Modified Starch Containing Quaternary Ammonium Groups for Microalgae Biomass Flocculation. Master's Final Degree Project / supervisor assoc. prof. Dr. Joana Bendoraitienė; Faculty of Chemical technology, Kaunas University of Technology.

Study field and area (study field group): Engineering Sciences, Chemical Engineering.

Keywords: cationic starch, flocculation, microalgae, turbidity, sedimentation.

Kaunas, 2022. 65 p.

Summary

Biodegradable cationic starch (CS) containing quaternary ammonium groups, which was made from native polysaccharide, can be used for microalgae flocculation. Six CS with different degree of substitution (DS) ranging from 0.17 to 0.32 were synthesized. The addition of analytically pure and industrial CaO was evaluated for reaction yield, DS and duration of modification. It was found that addition of CaO shortens modification duration two times by obtaining higher DS and reaction yield. Flocculation efficiency was evaluated by turbidity and sedimentation high of water fraction in kaoline model and microalgae disperse systems. Aggregation of microalgae flocs was evaluated by flocs-water medium filtration velocity. CS flocculants with and without CaO addition were used to assess flocculation efficiency, their minimal and optimal doses was compared with cationic synthetic flocculant. Flocs made of microalgae and CS were characterized by method of scanning electrochemical microscopy and compactness. There was evaluated anionic synthetic flocculant influence to flocculation efficiency of CS. Obtained results showed that flocculation efficiency of new CS flocculants, which DS was 0.24, 0.32 (without addition of CaO) and 0.32 (with addition of CaO), were similar to cationic synthetic flocculant.

Turinys

Lentelių sąrašas	8
Paveikslų sąrašas	9
Santrumpų ir terminų sąrašas	11
Įvadas	13
1. Literatūros apžvalga	14
1.1. Mikrodumbliai	14
1.2. Flokuliacija	15
1.3. Katijoninis krakmolos.....	18
1.4. Baigiamojo magistro projekto pagrindimas	23
2. Tiriamoji dalis	24
2.1. Naudotos medžiagos ir metodai	24
2.1.1. Naudotos medžiagos.....	24
2.1.2. Katijoninio krakmolo, turinčio ketvirtinių amonio grupių, sintezė.....	25
2.1.3. Pakeitimo laipsnio nustatymas	25
2.1.4. FTIR spektroskopija	26
2.1.5. Flokuliacijos efektyvumas pagal likutinį drumstumą naudojant smulkiadispersinę kaolino modelinę sistemą ir mikrodumblis	26
2.1.6. Flokuliacijos efektyvumas pagal sedimentacijos greitį naudojant kaolino modelinę sistemą ..	27
2.1.7. Flokuliacijos efektyvumas pagal sedimentacijos greitį naudojant mikrodumblis.....	27
2.1.8. Skenuojanti elektroninė mikroskopija	27
2.1.9. Flokuliacijos efektyvumas pagal drumstumą naudojant katijoninius ir anijoninius flokuliantus su mikrodumbliais	27
2.1.10. Dalelių dydžio ir dzeta potencialo nustatymas	28
2.1.11. Destabilizuotų dispersinių sistemų filtravimo efektyvumo nustatymas.....	28
2.1.12. Rezultatų tikslumo ir patikimumo įvertinimas	29
2.2. Rezultatai	29
2.2.1. Katijoninio krakmolo sintezė, cheminė sudėtis ir pakeitimo laipsnis	29
2.2.2. Flokuliacijos efektyvumas pagal likutinį drumstumą naudojant smulkiadispersinio kaolino modelinę sistemą ir mikrodumblis	32
2.2.3. Flokuliacijos efektyvumas pagal sedimentacijos greitį naudojant smulkiadispersinio kaolino modelinę sistemą ir mikrodumblis	37
2.2.4. Mikrodumblių flokulių charakterizavimas	39
2.2.5. Flokuliacijos efektyvumas pagal likutinį drumstumą naudojant katijoninius ir anijoninius flokuliantus su mikrodumbliais	43
2.2.6. Dalelių ir flokulių dydžio ir dzeta potencialo nustatymas.....	44
2.2.7. Mikrodumblių destabilizuotų dalelių filtravimo efektyvumas	44
3. Rekomendacijos	46
4. Darbuotojų sauga ir sveikata	49
Išvados	53
Literatūros sąrašas	54
Publikacijų sąrašas	63
1. Publikacijos, susijusios su baigiamojo projekto tema	63
2. Kitos publikacijos	63
Padėkos	65

Lentelių sąrašas

1 lentelė. Naudotos cheminės medžiagos ir reagentai	24
2 lentelė. Katijoninio krakmolo sintezės sąlygos, gauto KK PL ir reakcijos išeiga	30
3 lentelė. Flokulantų minimalios, optimalios dozės ir flokuliacijos lango plotis kaolino modelinėje sistemoje ir mikrodumbliuose	37
4 lentelė. Po 5 minučių gautų kaolino arba mikrodumblių su KK (0,5 %) arba KSF (0,1 %) flokulių kompaktiškumas įvertintas matuojant flokulių tūrį	40
5 lentelė. Kaolino (1g/l) ir mikrodumblių (1,06 %) paviršiaus krūvio priklausomybė nuo įdėto KK kiekio	44
6 lentelė. Flokulantų filtravimo efektyvumas	45
7 lentelė. KK _{0,32} * gamybos žaliavų kiekiai sunaudojami per parą	48
8 lentelė. Tiriamajame darbe naudotų cheminių medžiagų pavojingumo ir atsargumo frazės, įspėjamieji ženklai, pirmoji pagalba ir priešgaisrinė priemonė [92].....	50

Paveikslų sąrašas

1 pav. Flokulių susidarymo procesai.....	16
2 pav. Tiltelių sudarymo (a), krūvio neutralizavimo (b) ir krūvio dėmių (c) flokuliacijos modeliai [34]	17
3 pav. Dalelės dvigubasis elektrinis sluoksnis tirpaluose ir dzeta potencialas [35].....	18
4 pav. Amilopektino šakotumo modelis. \emptyset žymi galinę redukcinę grupę [48].....	19
5 pav. Katijonizacijos reakcijos modifikavimo agentai: a) 2,3-epoksipropiltrimetilamonio chloridas; b) 3-chlor-2-hidroksipropiltrimetilamonio chloridas.....	21
6 pav. CST aparato schema [84]	28
7 pav. Krakmolo katijonizacijos reakcija, naudojant QUAB188 kaip modifikavimo agentą. * CaO – reakcijoje gali būti su CaO priedu ir gali būti be CaO priedo	29
8 pav. KK sintezės reakcijos išėigos priklausomybė nuo modifikavimo laiko.....	31
9 pav. Krakmolo (1), KK _{0,24} (2) ir KK _{0,24} * (3) FT-IR analizės spektrai.....	31
10 pav. Flokuliacijos likutinio drumstumo priklausomybė smulkiadispersinėje kaolino modelinei sistemai naudojant KK ir KSF.....	33
11 pav. Kaolino ir KK _{0,19} flokulės, kai įdėta KK _{0,19} dozė atitinkamai yra: 1) 0 mg/g; 2) 6,8 mg/g; 3) 13,6 mg/g; 4) 27,1 mg/g; 5) 90,4 mg/g.....	33
12 pav. Kaolino ir KK _{0,32} flokulės, kai įdėta KK _{0,32} dozė atitinkamai yra: 1) 0 mg/g; 2) 7,8 mg/g; 3) 15,6 mg/g; 4) 31,2 mg/g; 5) 104 mg/g.....	33
13 pav. Kaolino su KK _{0,18} * flokulės, kai įdėta KK _{0,18} * dozė atitinkamai yra: 1) 0 mg/g; 2) 11,3 mg/g; 3) 13,6 mg/g; 4) 90,4 mg/g.....	33
14 pav. Kaolino ir KK _{0,24} * flokulės, kai įdėta KK _{0,24} * dozė atitinkamai yra: 1) 0 mg/g; 2) 2,3 mg/g; 3) 4,5 mg/g; 4) 9,0 mg/g; 5) 90,0 mg/g	34
15 pav. Kaolino ir KK _{0,32} * flokulės, kai įdėta KK _{0,32} * dozė atitinkamai yra: 1) 0 mg/g; 2) 2,3 mg/g; 3) 6,8 mg/g; 4) 13,6 mg/g; 5) 45,2 mg/g	34
16 pav. Kaolino ir KSF flokulės: 1) 0 mg/g; 2) 2 mg/g; 3) 2,5 mg/g; 4) 6 mg/g; 5) 20 mg/g	34
17 pav. Flokuliacijos likutinio drumstumo priklausomybė mikrodumblių dispersijoje naudojant KK ir KSF	34
18 pav. Mikrodumblių ir KK _{0,19} flokulės, kai įdėta KK _{0,19} dozė atitinkamai yra: 1) 0 mg/g; 2) 1,3 mg/g; 3) 2,7 mg/g; 4) 5,3 mg/g; 5) 8,9 mg/g.....	35
19 pav. Mikrodumblių ir KK _{0,24} flokulės, kai įdėta KK _{0,24} dozė atitinkamai yra: 1) 0 mg/g; 2) 0,7 mg/g; 3) 1,4 mg/g; 4) 2,7 mg/g; 5) 3,6 mg/g; 6) 5,4 mg/g	35
20 pav. Mikrodumblių ir KK _{0,32} flokulės, kai įdėta KK _{0,32} dozė atitinkamai yra: 1) 0 mg/g; 2) 0,6 mg/g; 3) 1,4 mg/g; 4) 5,9 mg/g; 5) 7,8 mg/g.....	35
21 pav. Mikrodumblių ir KK _{0,18} * flokulės, kai įdėta KK _{0,18} * dozė atitinkamai yra: 1) 0 mg/g; 2) 0,7 mg/g; 3) 1,6 mg/g; 4) 3,6 mg/g; 5) 9 mg/g.....	35
22 pav. Mikrodumbliai ir KK _{0,24} * flokulės, kai įdėta KK _{0,24} * dozė atitinkamai yra: 1) 0 mg/g; 2) 0,5 mg/g; 3) 1,1 mg/g; 4) 1,8 mg/g; 5) 2,7 mg/g; 6) 3,6 mg/g	35
23 pav. Mikrodumblių ir KK _{0,32} * flokulės, kai įdėta KK _{0,32} * dozė atitinkamai yra: 1) 0 mg/g; 2) 0,5 mg/g; 3) 1,1 mg/g; 4) 1,6 mg/g; 5) 9,1 mg/g.....	35
24 pav. Mikrodumblių ir KSF flokulės, kai įdėta KSF dozė atitinkamai yra: 1) 0 mg/g; 2) 0,2 mg/g; 3) 0,4 mg/g; 4) 2,0 mg/g.....	36
25 pav. Flokuliacijos efektyvumas pagal sedimentacijos greitį kaolino modelinėje sistemoje naudojant KK ir KSF.....	38

26 pav. Nusodintos kaolino modelinės suspensijos nuotraukos po 5 min, naudojant C_{opt} flokulantų dozes, atitinkamai: 1 – kontrolė; 2 – $KK_{0,19}$; 3 – $KK_{0,24}$; 4 – $KK_{0,32}$; 5 – $KK_{0,18}^*$; 6 – $KK_{0,24}^*$; 7 – $KK_{0,32}^*$; 8 – KSF	38
27 pav. Flokuliacijos efektyvumas pagal sedimentacijos greitį mikrodumblių dispersijoje naudojant KK ir KSF.....	39
28 pav. Tankintų mikrodumblių sedimentacijos nuotraukos po 5 min, naudojant C_{opt} flokulantų dozes, atitinkamai: 1 – kontrolė; 2 – $KK_{0,19}$; 3 – $KK_{0,24}$; 4 – $KK_{0,32}$; 5 – $KK_{0,18}^*$; 6 – $KK_{0,24}^*$; 7 – $KK_{0,32}^*$; 8 – KSF	39
29 pav. Kaolino dalelių ir jo flokulių SEM nuotraukos: a, b – kaolinas be priedų; c, d – kaolino- $KK_{0,24}$ flokulės; e, f – kaolino- $KK_{0,24}^*$ flokulės; g, h – kaolino-KSF flokulės, kai didinimas a, c, e, g –1000; b, d, f, h – 10000 kartų.....	41
30 pav. Mikrodumblių dalelių ir jų flokulių SEM nuotraukos: a, b – mikrodumbliai be flokulantų; c, d – mikrodumblių- $KK_{0,24}$ flokulės; e, f – mikrodumblių- $KK_{0,24}^*$ flokulės; g, h – mikrodumblių-KSF flokulės, kai didinimas a, c, e, g –1000; b, d, f, h – 10000 kartų.....	43
31 pav. Likutinio drumstumo priklausomybė nuo katijoninio flokulianto kiekio mikrodumblių ir anijoninio flokulianto sistemoje	43
32 pav. Chromatografiniai filtrai po filtravimo eksperimento matuojant flokulantų FE, atitinkamai: K – kontrolė, 1 - $KK_{0,19}$; 2 – $KK_{0,24}$; 3 – $KK_{0,32}$; 4 – $KK_{0,18}^*$; 5 – $KK_{0,24}^*$; 6 – $KK_{0,32}^*$; SF – KSF	45
33 pav. Katijoninio krakmolo (I) ir mikrodumblių flokulių (II) gamybos principinė technologinė schema: 1 – kaušinis elevatorius; 2 – birių žaliavų talpa; 3 – svorinis dozatorius; 4 – sraigtinis dozatorius; 5 – maišyklė; 6 – skysčių talpa; 7 – tūrinis dozatorius; 8 – pašildantis maišytuvas; 9 – šildoma reakcijos talpa; 10 – kaitintuvas; 11 – išcentrinis siurblys; 12 – neutralizacijos maišytuvas; 13 – būgninė džiovykla; 14 – malūnas; 15 – vibrosietas; 16 – pakavimas; 17 – membraninis siurblys; 18 – būgninis filtras.	47

Santrumpų ir terminų sąrašas

Santrumpos:

PAM – paviršinio aktyvumo medžiagos;

ζ – dzeta potencialas, mV;

TK – tinklinis krakmolas;

AGL – anhidrogliukozidinis likutis;

EPCH – epichlorhidrinai;

KK – katijoninis krakmolas;

QUAB151 – 2,3-epoksipropiltrimetilamonio chloridas;

QUAB188 – 3-chlor-2-hidroksipropiltrimetilamonio chloridas;

PL – pakeitimo laipsnis;

SEM – skanuojamoji elektronų mikroskopija;

Kr – bulvių krakmolas;

KSF – katijoninis sintetinis flokuliantas;

ASF – anijoninis sintetinis flokuliantas;

KMC – karboksimetilceliuliozė;

N – azoto kiekis, %;

V_0 – kontroliniui bandiniui sunaudotas 0,1N NaOH kiekis, ml;

V_x – sunaudotas 0,1N NaOH kiekis, ml;

$n_{H_2SO_4}$ – sieros rūgšties kiekis, mol;

m_{KK} – katijoninio krakmolo kiekis, g;

LD – likutinis drumstumas;

A500f – suspensijos viršutinės frakcijos 500 nm bangos ilgio monochromatinio spindulio sugertis po flokuliavimo įdėjimo;

A500p – pradinės modelinės suspensijos 500 nm bangos ilgio monochromatinio spindulio sugertis;

C_{min} – minimalus flokuliavimo kiekis, mg/g;

C_{opt} – optimalus flokuliavimo kiekis, mg/g;

$[C_2-C_{min}]$ – flokuliavimo lango plotis, mg/g;

K – kompaktiškumas, %;

H_1 – kompaktizuotų flokulių aukštis matavimo cilindre, cm;

H_2 – bendras suspensijos aukštis matavimo cilindre, cm;

PI – polidispersiškumas;

FE – filtravimo efektyvumas, %;

t_k – dispersinės sistemos be flokulianto, kontrolinio bandinio, įsigėrimo trukmė, s.;

t_d – destabilizuotos dispersinės sistemos įsigėrimo trukmė, s.;

\bar{X} – aritmetinis vidurkis;

X_i – bandymo rezultatas;

N – bandymų skaičius;

S – standartinė paklaida.

Įvadas

Mikrodumbliai plačiai randami paviršiniuose ir požeminiuose vandenyse. Šie mikroorganizmai yra gerai prisitaikę prie įvairių aplinkos sąlygų. Jie greitai auga, o biomasės augimui naudoja CO₂, neturi daug konkurentų dėl maisto šaltinių ir augimo ploto. Mikrodumblių biomasėje yra daug maistinių medžiagų: angliavandenių, riebalų rūgščių, pigmentų, antioksidantų ir karotenoidų. Dėl šių savybių jie plačiai yra naudojami farmacijoje, kosmetikoje, gaminant biokurą, pašarus, trąšas ir maisto pramonėje.

Augant mikrodumblių panaudojimo galimybėms, susiduriama su jų išgavimo problemomis. Mikrodumblių surinkimo metu, svarbu efektyviai, naudojant mažas energijos sąnaudas ir nepažeidžiant ląstelių sienelių atskirti nuo didelio vandens kiekio. Pagrindiniai mikrodumblių surinkimo būdai: filtravimas, centrifugavimas, koaguliacija arba flokuliacija. Mikrodumblių flokuliacijos metu naudojamos cheminės medžiagos – flokulantai, kurie agreguoja mikrodumblių biomasę. Elektrostatinės sąveikos metu, neigiamą paviršiaus krūvį turintys mikrodumbliai tankinami teigiamą krūvį turinčio flokulianto. Pramonėje dažniausiai yra naudojami sintetiniai flokulantai, kurie pasižymi dideliu efektyvumu – greitai flokuliuoja, gaunamos kompaktiškos flokulės ir skaidri viršutinė vandeninė frakcija. Tačiau, pagrindinis sintetinių katijoninių flokulantų minusas – jie nebioskaidūs, todėl gaunamos flokulės gali būti užterštos toksiškais medžiagomis, kurias nėra saugu naudoti. Pagrindinis flokuliacijos uždavinys yra panaudoti flokuliantą, kuris būtų bioskaidus ir efektyvumu panašus į sintetinį flokuliantą.

Natūralios kilmės, bioskaidūs flokulantai gali būti sintetinami iš bulvių krakmolo, panaudojus modifikavimo agentą, turintį prisijungusias ketvirtines amonio grupes. Tokiu būdu gaunamas katijoninio krakmolo flokuliantas. Šis flokuliantas yra tirpus vandenyje, nėra toksiškas ir yra tinkamas mikrodumblių biomasės tankinimui.

Darbo tikslas – parinkti efektyviausią katijoninio krakmolo flokuliantą mikrodumblių biomasės tankinimui ir palyginti jį su sintetiniu katijoniniu flokuliantu.

Darbo uždaviniai:

1. susintetinti vandenyje tirpų katijoninį krakmolą, turintį ketvirtinių amonio grupių, kurio pakeitimo laipsnis būtų 0,15–0,35 intervale;
2. įvertinti flokuliacijos efektyvumą pagal kaolino modelinės dispersinės sistemos likutinį drumstumą ir sedimentacijos greitį naudojant katijoninį krakmolą ir sintetinį flokuliantą;
3. įvertinti flokuliacijos efektyvumą pagal mikrodumblių suspensijos likutinį drumstumą, sedimentacijos greitį ir flokulių filtravimo efektyvumą naudojant katijoninį krakmolą ir sintetinį flokuliantą ir charakterizuoti susidariusias mikrodumblių flokules;
4. nustatyti anijoninio polielektrolito įtaką katijoninio krakmolo minimaliai dozei mikrodumblių dispersinėje sistemoje;
5. pateikti katijoninio krakmolo gamybos ir mikrodumblių tankinimo technologines rekomendacijas.

1. Literatūros apžvalga

1.1. Mikrodumbliai

Mikrodumbliai yra fotosintezę atliekantys vienaląsčiai arba daugialąsčiai, dažniausiai įvairiuose vandens šaltiniuose randami mikroorganizmai, kurie gali formotis į kolonijas taip lengvai prisitaikydami prie įvairių aplinkos sąlygų. Jų dydis vyrauja nuo 5 μm iki 50 μm, o ląstelių sienelės turi neigiamą krūvį (nuo -7,5 iki -40 mV), todėl ląstelės lengvai suspenduojamos terpėje, nes jų neigiamas krūvis neleidžia joms agreguotis [1]. Jie randami ne tik vandenyje, bet ir sausumos ekosistemoje [2]. Šie mikroorganizmai savo biomasės auginimui naudoja saulės šviesą, vandenį ir CO₂ [1–3]. Įvairiose mikrodumblių rūšyse yra didelis angliavandenių, lipidų ir baltymų kiekis, todėl galima teigti, kad jie yra netradicinis maistinių medžiagų šaltinis [4, 5]. Taip pat mikrodumbliuose yra riebalų rūgščių, pigmentų, antioksidantų [6] ir karotenoidų [7]. Dėl organinių medžiagų gausos, mikrodumbliai gali padidinti maisto produktų maistinę vertę ir taip teigiamai paveikti žmonių ir gyvūnų sveikatą [2, 4]. Taip pat jie atlieka gyvybiškai svarbų vaidmenį akvakultūroje [2].

Mikrodumblių auginimo sistemą apima trys auginimo būdai: periodinis auginimas, pusiau nuolatinis ir nuolatinis [1]. Kiekvienas auginimo būdas turi tiek teigiamų, tiek neigiamų savybių. Periodinio mikrodumblių auginimo metu pagrindinis iššūkis yra nesugebėjimas išlaikyti pastovaus apšvietimo ir maistinių medžiagų lygio dėl maistinių medžiagų įsisavinimo ir ląstelių savaiminio šėšėliavimo, kurį sukelia nuolat kintantis ląstelių tankis, dėl kurio sumažėja biomasės produktyvumas [8]. Pusiau nuolatiniam auginimui, mikrodumblių biomasė tam tikrais etapais yra nuimama ir papildoma auginimo terpe. Auginant mikrodumblius nuolatinio būdu, tuo pačiu metu yra nuimama gauta biomasė ir papildoma nauja auginimo terpe [1].

Mikrodumbliai gali augti įvairiomis sąlygomis: autotrofinėmis, heterotrofinėmis, mišriomis. Autotrofinėmis sąlygomis augantys mikrodumbliai fotosintezės metu iš neorganinės kilmės anglies susintetina organinius junginius. Heterotrofinis auginimas yra procesas, kai mikrodumbliai naudoja organinę anglį augimui ir dauginimuisi, o procesas nereikalauja šviesos energijos, taip pat sąlyginei kontrolei ir mikrodumblių surinkimui dažniausiai naudojama uždara aplinka. Mišrusis augimas yra susijęs su autotrofiniais ir heterotrofiniais procesais – kai CO₂ ir organinė anglis yra pasisavinami vienu metu ir yra naudojami tiek kvėpavimo, tiek fotosintezės metu. Heterotrofinis ir mišrusis augimo procesai pasižymi greitesniu augimu ir didesniu gamybos greičiu, palyginus su autotrofiniu procesu [1].

Mikrodumbliai pasižymi tokiais savybėmis kaip: spartus augimo tempas (mikrodumbliai 50 kartų greičiau auga nei sausumos augalai) [9]; auginimui nereikia naudoti jokių pesticidų arba herbicidų [1]; neturi didelės konkurencijos dėl augimo vietos su kitais augalais, nes jie gali augti įvairiomis aplinkos sąlygomis, net kai yra labai mažas augimo plotas; neturi didelės konkurencijos dėl maisto šaltinių [10]; gebėjimu pašalinti organinius teršalus iš nuotekų arba skystųjų atliekų (mažėja biologinis ir cheminis deguonies suvartojimas, ištirpusių lakiųjų arba kietųjų medžiagų kiekis) [10]; mikrodumblių surinkimas neturi jokios įtakos dirvožemio erozijai [11]. Tačiau, kol kas gaunamų mikrodumblių biomasės kaina yra pakankamai didelė.

Mikrodumbliai yra naudojami įvairiose srityse: farmacijoje, kosmetikoje, gaminant biokurą, pašarus, trąšas, maisto pramonėje [3]. Maisto pramonėje gali būti naudojami sausi mikrodumbliai arba produktai išskirti iš mikrodumblių, kurie toliau gali būti naudojami maisto ir pašarų maistinei vertei gerinti [6]. Taip pat jie nepasižymi ryškiu skoniu, todėl gali būti pridėti į įvairius maisto produktus

kaip funkcinės medžiagos. Mikrodumbliai galėtų būti labiau įtraukti į trečiųjų šalių gyventojų mitybos įpročius dėl gaunamo baltymų kiekio [11]. Mikrodumblių biomasė gali būti paversta biokuru, tokiu kaip vandenilis, biodyzelinas ir metanas [12].

Mikrodumblių biomasės apdorojimas skiriasi nuo įprastų biologinių žaliavų gavimo būdų. Mikrodumbliai daugiausiai auga skystoje terpėje, todėl keli pagrindiniai mikrodumblių biomasės apdorojimo etapai yra auginimas, derliaus nuėmimas ir ekstrahavimas [2]. Tam kad juos būtų galima kuo lengviau pritaikyti panaudojant, mikrodumbliai turi būti suagreguoti ir atskirti nuo didelio vandens kiekio. Taip pat šis procesas turi būti nebrangus, nepažeidžiantis mikrodumblių ląstelių ir kuriam nereikėtų didelių energijos sąnaudų. Mikrodumblių tankinimui yra naudojami keli technologiniai procesai: cheminė ar biologinė flokuliacija, koaguliacija [12], filtravimas, centrifugavimas, agregavimas naudojant ultragarsą [9]. Dumblių tankinimo būdas priklauso nuo pasirinktų mikrodumblių ląstelių tankio ir dydžio, galutinio produkto specifikacijos ir galimybės pakartotinai naudoti auginimo terpę [12].

Centrifugavimas gali būti naudojamas norint atskirti mikrodumblius nuo vandens, kuriame jie auga. Kai yra reikalingas mažas mikrodumblių biomasės kiekis, šis procesas yra greitas ir patikimas, pakankamai daug mikrodumblių atsinaujina po nusodinimo. Tačiau pramonėje, norint gauti didelį kiekį mikrodumblių, šis procesas reikalauja didelių energijos sąnaudų, o dėl šlyties jėgų gali būti pažeidžiamos mikrodumblių ląstelės [14, 15]. Filtravimas turi daugiau teigiamų savybių: nereikia jokių cheminių medžiagų priedų, ne visi filtravimo procesai reikalauja didelių energijos sąnaudų, nepažeidžia ląstelių, galima biomasę suskirstyti pagal dydžius naudojant įvairių porų dydžių filtrus [14, 16]. Filtravimo neigiamos savybės – procesas nėra nuolatinis, kai kurie filtrai yra brangūs, filtrai turi būti keičiami [14, 15].

Vandenvaloje gali būti taikomas koaguliacijos-flokuliacijos procesas [16]. Šiuo metodu yra naudojami katijoniniai neorganiniai metalų druskų koagulantai ir flokuliantai, kuriuos sudaro ilgagrandžiai anijoniniai arba nejoniniai polimerai [17]. Į stabilią koloidinę dispersinę sistemą pridėjus neorganinio koagulianto, katijoninės medžiagos prisijungia neigiamą krūvį turinčias koloidines daleles ir suformuoja mikroflokules, o anijoninio arba nejoninio polimero priedai lėtai sėdančias mikroflokules sujungia į didesnes, tankesnes ir greičiau sėdančias flokules [18]. Neorganiniai koagulantai yra geležies, magnio, kalcio chloridai, geležies sulfatas. Nors neorganiniai koagulantai yra nebrangūs, tačiau jie gali sukelti neigiamą poveikį, pavyzdžiui padidėjusį metalų jonų kiekį vandenyje bei iš jo gaunamą toksišką dumblą [17, 28].

Technologiniams procesams reikalingas greitas ir visiškas arba selektyvus dispersinių terpių atskyrimas.

1.2. Flokuliacija

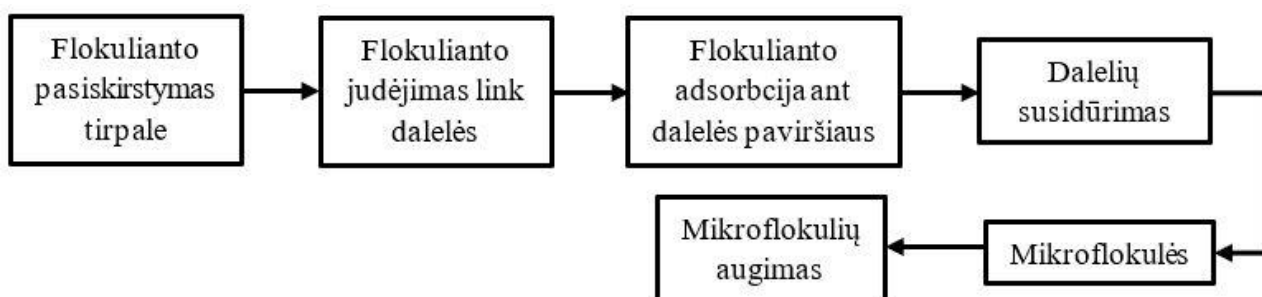
Flokuliacija, tai procesas, kuriame stabilios dispersinės dalelės yra agreguojamos ir suformuojamos didesnės dalelės, kitaip vadinamos flokulės, kurios nusėda ir taip nuskaidrina dispersinę sistemą. Flokuliantai naudojami norint greitai atskirti kietąsias medžiagas nuo skystųjų. Jie veikia molekulinio lygmeniu dalelių paviršiuose, taip sumažindami stūmimo jėgą ir padidindami traukos jėgą. Flokuliacija gali būti naudojama tokiuose procesuose kaip popieriaus gamyba, vandens valymas, gėrimų nuskaidrinimas, mineralų apdirbimas ir panašiai [21].

Flokuliacijos procesas gali priklausyti nuo fizikinių-cheminių faktorių, tokių kaip dalelių dydis bei jų pasiskirstymas, kietųjų dalelių koncentracija, agreguojamos terpės joninė jėga ir pH, flokulianto molekulinė masė ir krūvių tankis, adsorbuoto flokulianto adsorbcijos tankis ir konformacija [20, 22, 23]. Tačiau pačią didžiausią įtaką flokuliacijai turi flokulianto adsorbcijos pobūdis ant dalelių paviršiaus ir adsorbuoto polimero konformacija [23]. Flokuliantai turi būti pigūs, netoksiški, o jų efektyvi dozė turi būti maža [20].

Pagal cheminę sudėtį flokuliantai gali būti skirstomi į neorganinius, sintetinius organinius ir natūralius organinius [24, 25]. Sintetiniai flokuliantai yra poliakrilamidas, polietileniminas, poliakrilo rūgštis, polidialildimetilamonio chloridas, polistireno sulfoninė rūgštis [18, 26]. Vandenyje tirpūs sintetiniai polimeriniai flokuliantai gali būti plačiai pritaikomi flokuliacijoje, tačiau jų panaudojimo problema yra ta, kad jie yra biologiškai neskaidūs [21], taip pat, poliakrilamidas, dėl akrilamido monomerų, sukelia kancerogeninį poveikį bei yra toksiškas nervų sistemai [25, 27].

Atliktas flokulianto charakteristikų nustatymo eksperimentas naudojant poliakrilamidą ir kaolino modelinę sistemą [28]. Įvertinus flokulianto adsorbcinį tankį pagal maksimalų sedimentacijos greitį ir minimalų nuosėdų kiekį, susidariusį ant filtro po filtracijos, buvo palyginta su monosluoksniu adsorbciniu tankiu. Nustatyta, kad uždengus apie 50 % kaolino dalelę flokuliantu, gaunamas optimalus flokulianto kiekis, norint pasiekti didžiausią sedimentacijos greitį, tiek apdorotoms paviršinio aktyvumo medžiagomis (PAM), tiek neapdorotoms kaolino dalelėms (PAM: cetiltrimetilamonio bromidas; natrio dodecilsulfatas; triton-X). Filtravimui naudojamos flokulės gautos iš kaolino flokuliacijos daleles tiek apdorojus, tiek neapdorojus PAM.

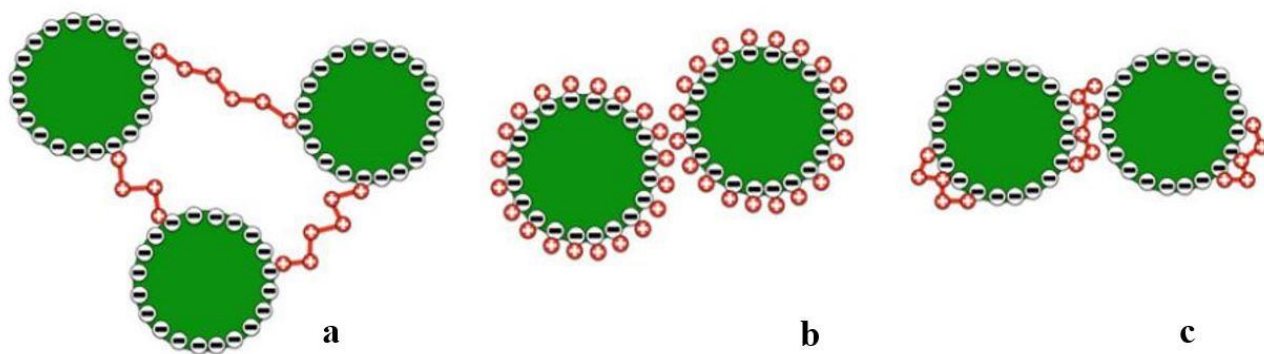
Flokulių gavimą sudaro tokie procesai kaip: flokulianto pasiskirstymas tirpale, flokulianto judėjimas dalelės link, flokulianto adsorbcija ant dalelės paviršiaus, dalelių, kurios yra adsorbuotos flokulianto, susidūrimas, flokulianto adsorbcija ant kitų dalelių paviršiaus, taip formuojant mikroflokules, mikroflokulių augimas dėl susidūrimų ir adsorbcijos [18] (žr. 1 pav.). Koloidinių sistemų destabilizavimas polimerais gali vykti pagal kelis literatūroje aprašomus flokuliacijos mechanizmus: polimerinių tiltelių sudarymas; polimerų adsorbcija ir krūvio neutralizavimas; krūvių dėmių; dalelių perkrovimas, kai pasikeičia dalelių dzeta potencialo krūvio ženklas [29].



1 pav. Flokulių susidarymo procesai

Sąveika tarp polimero ir dalelės flokuliacijos procese priklauso nuo jų prigimties ir savybių. Yra galimi keli flokuliacijos modeliai (žr. 2 pav.). Dalelė ir polimeras gali susijungti tiltelių mechanizmu. Tiltelių modelis yra vienas iš mechanizmų, paaiškinančių atskirų dalelių susijungimą taip sudarant flokules. Daroma prielaida, kad polimero molekulės turi ilgas grandines (uodegas), kurios gali adsorbuotis ant dalelių paviršiaus. Taip viena polimero grandinė sujungia kelias daleles [15, 30, 31]. Krūvio neutralizavimo mechanizme, priešingą krūvį turintis polimeras visiškai adsorbuojasi ant

dalelės, sumažina dalelių krūvį ir destabilizuoja suspensiją [31, 32]. Didelės molekulinės masės polimerai yra tinkami polimerų tiltelių mechanizmo flokuliacijai, o krūvio neutralizavimo mechanizmui pirmenybė teikiama didelio krūvio tankio polimerams [32] arba neorganiniams flokulantams [15]. Krūvio dėmių modelyje, polimeras adsorbuojasi ant dalelės paviršiaus dėl teigiamos-neigiamos dalelių traukos, taip polimeras uždengia nepilną dalelės paviršiaus plotą ir susidaro vadinamos krūvio dėmės [31, 33].



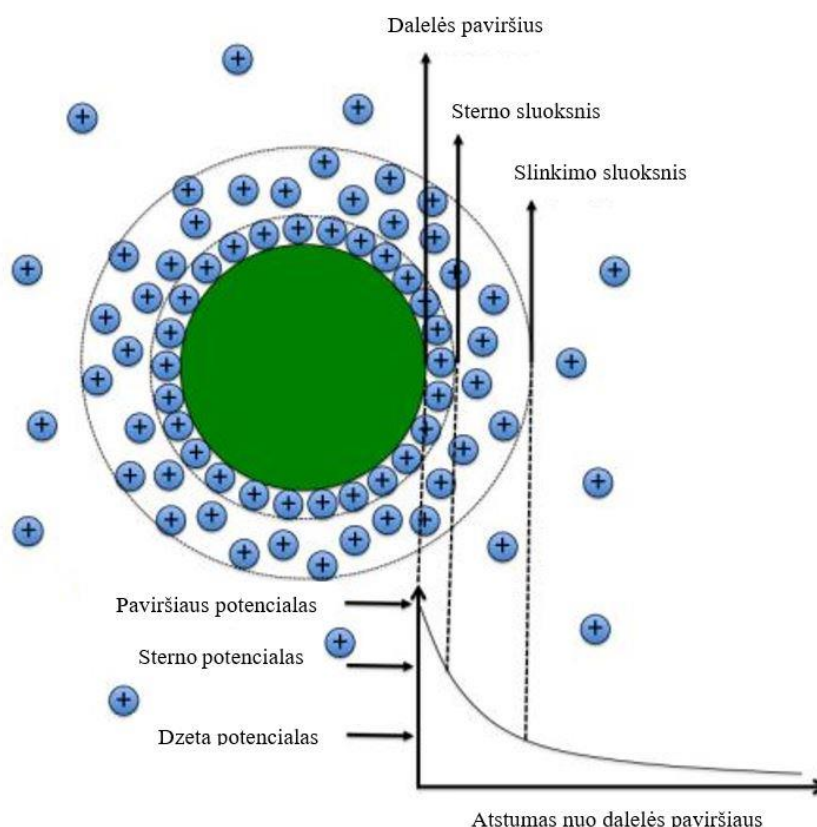
2 pav. Tiltelių sudarymo (a), krūvio neutralizavimo (b) ir krūvio dėmių (c) flokuliacijos modeliai [34]

Koloidinių sistemų stabilumas gali būti paaiškinamas DLVO (angl. *Derjguin-Landau-Verwey-Overbeek*) teorija. Sąveikos tarp dviejų dalelių gali būti apibūdinamos Van der Valso jėga ir elektrinių dvigubųjų sluoksnių stūmos jėga. Jeigu visoje sistemoje vyrauja stūmimo jėgos lyginant su traukos, tada galima teigti, kad sistema yra stabili. Kitaip tariant, jeigu traukos jėgos yra stipresnės nei stūmimo jėgos, tai dalelės jungiasi viena su kita ir taip vyksta flokuliacijos procesas. Įvairių medžiagų pridėjimas ir kiti veiksniai, tokie kaip koncentracija, jonų krūvis ar pH, gali pakeisti bendrą potencinę sąveikos energiją. Pridėjus makromolekulių, koloidinės suspensijos stabilumas priklauso nuo vykstančios sąveikos ir stabilizavimo mechanizmo [35].

Yra keli koloidinių sistemų stabilizavimo mechanizmai: erdvinis (steriškas), elektrostatinis-erdvinis ir tiesioginės sąveikos neturintis stabilizavimas [35–38]. Erdvinis koloidinių dalelių stabilizavimas vyksta, kai flokuliacijoje naudojami nejoniniai polimerai [30]. Ši stabilizacija galima adsorbuojant makromolekules ant dalelės paviršiaus. Dėl to susidaro apsauginis polimero sluoksnis. Šis sluoksnis apsaugo nuo dalelių agregacijos dėl Van der Valso jėgų [39]. Elektrostatinis-erdvinis dalelių stabilizavimas vyksta, kai yra naudojami joninės kilmės polimerai [35]. Stabilizuojant koloidinę sistemą, laisvosios polimero grandinės gali neturėti tiesioginės sąveikos, taip padidindamos dispersinės sistemos stabilumą. Šios polimerinės grandinės įsiterpia tarp kietųjų dalelių, dėl to mažėja trauka ir judrumas tarp jų [35, 36]. Esant santykinai mažai polimero koncentracijai, kai kietos dalelės paviršiaus padengimas yra daug mažesnis už sistemos prisotinimą polimeru, suspensijos gali būti destabilizuotos sudarant tiltelius tarp polimero ir dalelės. Didėjant polimero koncentracijai, dalelės paviršių pakankamai padengus adsorbuotu polimeru, sistema vėl grįžta į stabilią būseną [40].

Dalelės paviršiaus krūvis yra svarbus koaguliacijos-flokuliacijos parametras. Dzeta potencialas (ζ) yra elektrinio potencialo matas elektrinio dvigubo sluoksnio slinkimo plokštumoje. Slinkimo plokštuma sudaro ribą tarp įkrautos dalelės paviršiaus su adsorbuotais priešingą krūvį turinčiais jonais. Todėl dzeta potencialas suteikia „matomo“ paviršiaus krūvio matavimą [41]. Arti dalelių paviršiaus priešingo krūvio jonai sudaro tankų sluoksnį, kuris vadinamas Sterno sluoksniu (žr. 3 pav.). Šis potencialas gali apibūdinti dalelių stabilumą sistemoje. Suspensija laikoma stabilia, kai dzeta potencialo vertė yra didesnė nei ± 30 mV [35]. Kai dzeta potencialas yra artimas nuliui, dalelės gali

priartėti viena prie kitos dėl Van der Valso jėgos [41]. Dzeta potencialo reikšmės priklauso nuo suspensijos pH [42]



3 pav. Dalelės dvigubasis elektrinis sluoksnis tirpaluose ir dzeta potencialas [35]

1.3. Katijoninis krakmolas

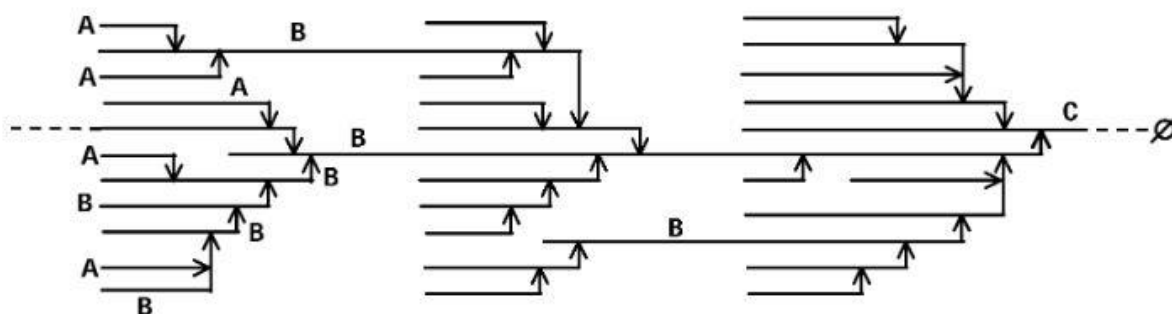
Krakmolas yra polisacharidas, kuris fotosintezės metu yra susintetinamas augalų ir kai kurių cianobakterijų. Krakmolas yra universali biomedžiaga, dėl savo paplitimo, pigumo, netoksiškumo ir bioskaidumo. Jis yra plačiai naudojamas farmacijoje, tekstilės ir baldų pramonėje, dažuose ir maisto gamyboje [43].

Krakmolo struktūrą sudaro amilozė ir amilopektinas. Pastarasis pasižymi didesne molekuline mase, nei amilozė. Krakmolo granulėje amilopektinas kiekybiškai dominuoja ir tai labiausiai turi įtakos krakmolo savybėms. Amilozė sudaryta iš α -D-gliukozės monomerų sujungtų į linijinę struktūrinę α -(1,4)-gliukozidiniais ryšiais, o amilopektinas yra sudarytas iš amilozės fragmentų sujungtų α -(1,6)-gliukozidiniais ryšiais [43]. Amilozės grandinės gali būti vienvijės arba dvivijės spiralinės konformacijos, kurio ašinė simetrija orientuota į α -(1,4)-gliukozidį ryšį [44, 45]. Ilgos amilozės grandinės turi gebėjimą sudaryti kompleksus su jodu, o tai suteikia mėlyną spalvą amilozės turinčiam krakmolui, kai jie yra dažomi jodu. Amilopektinas turi daug mažesnį jodo surišimo pajėgumą ir gaunamas raudonai rudas tirpalas. Krakmolas, turintis įprastą amilozės kiekį, sudaro kleisterį, kuris nėra skaidrus ir yra linkęs retrograduoti. Be amilozės, krakmolas lengviau sudaro gelius, taip kleisteriams suteikiant skaidrumą, nei krakmolas, turintis įprastą amilozės kiekį [46].

Priklausomai nuo to, iš kokio augalo yra kilęs krakmolas, jo granulės forma yra skirtinga (ovalas, trombocitas, daugiakampis ir kt.), o dydis vyrauja nuo 0,5 iki 175 μm [44]. Krakmolo granulė struktūra susideda iš kristalinių ir amorfinių sričių. Amorfinės sritis sudaro amilozės grandinės ir

amilopektino šakojimosi taškai. Kristalines ir pusiau kristalines sritis daugiausia sudaro amilopektino šoninės grandinės [44, 45].

Amilopektino šakotumo modelis yra skirstomas į A, B ir C grandines, kurios yra grupuojamos pagal jų vietą amilopektino molekulėje ir prijungimą prie α -1,6-gliukozidinio ryšio. A tipo grandinės yra sujungtos su B tipo grandinėmis per redukcines grupes ir neturi prijungtų kitų grandinių. B tipo grandinės yra prisijungusios prie A tipo grandinių ir (arba) kitų B tipo grandinių α -(1,6)-gliukozidinėmis jungtimis. C tipo grandinės yra prisijungusios tik prie B tipo grandinių. C grandinėms priklauso redukuojanti galinė grupė [47–49] (žr. 4 pav.).



4 pav. Amilopektino šakotumo modelis. \emptyset žymi galinę redukcinę grupę [48]

Pagal rentgeno struktūrinės analizės duomenis, dėl iš dalies kristalinės amilopektino prigimties, krakmolą galima klasifikuoti pagal amilopektino dvigubų spiralių išsidėstymą. A tipo amilopektino grandinės yra labai trumpos, dažniausiai randamos grūduose: kukurūzuose, miežiuose ir kviečiuose. B tipo kristalinės grandinės yra ilgesnės, dažniausiai randamos stiebagumbiniuose augaluose, tokiuose kaip bulvės, taip pat daug amilozės turinčiuose javuose A ir B tipo krakmolai yra ne toks jautrus temperatūrai. C tipo amilopektino kristalinės grandinės yra tarpinis variantas tarp A ir B tipo modelių. Šis tipas randamas ankštiniuose augaluose: pupelės ir žirniai. Toks krakmolai yra atsparesnis temperatūrai [48, 50].

Aplinkos temperatūroje krakmolai lieka netirpus vandenyje ir išlaiko įprastą granuliuotą struktūrą. Vandens temperatūros padidėjimas sukelia procesą, vadinamą kleisterizaciją [45]. Krakmolo molekulių kristalines struktūras suardo padidėjęs vandenilinis ryšys tarp vandens molekulių ir hidroksilo grupių, tai sukelia granuliuotą brinkimą, o tuo pačiu metu amilozės molekulės difunduoja iš išbrinkusių krakmolo granuliuotų [51]. Krakmolo retrogradacija yra procesas, kurio metu išskaidytos amilozės ir amilopektino grandinės išbrinkusiame krakmolo kleisteryje vėl susijungia ir sudaro tvarkingas struktūras [52].

Dėl vandenilinių ryšių gausos krakmolo granulės yra netirpios šaltame vandenyje ir organiniuose tirpikliuose. Tačiau šildant krakmolai kleisterizuojasi sudarydami kleisterius [53]. Norint išplėsti panaudojimo galimybes ir pagerinti savybes, atliekamas krakmolo modifikavimas. Krakmolo modifikavimui yra naudojami du pagrindiniai būdai: fizikiniai ir cheminiai metodai [54]. Cheminis krakmolo modifikavimas dažniausiai atliekamas vykstant šioms reakcijoms: rūgštinei hidrolizei, oksidacijai, eterinimui, esterinimui ir tinklinimui [55].

Modifikuojant krakmolą rūgštine hidrolize, nukleofilinės reakcijos metu, paveikus rūgštimi gliukozidinius ryšius, jie yra nutraukiami ir įterpiama vandens molekulė [56]. Vyksta depolimerizacija, todėl sumažėja krakmolo molekulinė masė ir polimerizacijos laipsnis. Hidrolizė vyksta dviem

etapais: iš pradžių, vyraujant amilopektino α -1,6-gliukozidiniams ryšiams, atakuojamos amorfinės krakmolo sritys, po to iš lėto paveikiami amilozės ir amilopektino α -1,4-gliukozidiniai ryšiai [55]. Maisto pramonėje rūgštinti hidrolizuotas krakmolas naudojamas kaip gelinis agentas gaminant guminius saldinius (pvz., želė pupelės, guminukai ir apelsinų skiltelės) ir lydytą sūrį; kaip riebalų pakaitalai gaminant minkštas sviesto pastas, margariną, neriebų majonezą ir neriebius pieno produktus; atsparius krakmolo miltelius lėtai virškinamuose sausainiuose [57].

Krakmolo oksidacijai naudojami agentai yra NaClO, H₂O₂, persulfatas, perjodatas, permanganatas ir dichromatas [58]. Krakmolo darinys paprastai gaunamas krakmolo suspensijai reaguojant su oksiduojančiu agentu tam tikroje temperatūroje ir pH terpėje [59]. Gautas krakmolo darinys pasižymi mažesniu klampumu, skaidrumu, stabilumu žemoje temperatūroje, dėl ko jį galima panaudoti maisto, biotechnologijų ir farmacijos pramonėje [60]. Oksidacija gali vykti, kai paveikiami krakmolo žiede C2 ir C3 atomai. Iš pradžių susidaro aldehidinės grupės, o vėliau karboksilinės grupės. Taip pat gali būti paveikiamas C6 atomas sudarant karboksigrupes [61]. Oksidacijos procesai taip pat gali suskaidyti krakmolą, sumažinti molekulinę masę ir padidinti jo tirpumą [58].

Esterinimo reakcijos metu krakmolas reaguoja su rūgščių chloridais, anhidridais (acto anhidridas; aukštesnieji anhidridai; gintaro rūgšties anhidridas; alkil- arba alkenil- gintaro rūgšties anhidridas). Krakmolo esterinimas anhidridais gali būti katalizuojamas rūgštimi arba baze. Kai naudojamas bazinis katalizatorius, naudojamos bazės kiekis paprastai būna stochiometrinis [58]. Esterinimo modifikacija paprastai keičia krakmolo retrogradacines savybes ir mažina vidinių amilazės grandinių sąveiką, taip pat sąveika su išorinėmis amilopektino grandinėmis [62].

Esterinimo reakcijoje krakmolas reaguoja su alkilhalogenidu, kai katalizatorius yra bazė [58]. Hidroksigrupės yra pakeičiamos karboksimetil-, hidroksipropil- arba hidroksietil- grupėmis susidarant eteriniams ryšiams [63]. Pakeitimas vyksta dviem etapais [58]: a) „šarminimas“, kuriame krakmolas sumaišomas su natrio hidroksidu; b) „eterinimas“, tai yra reakcija su monochloro acto rūgštimi.

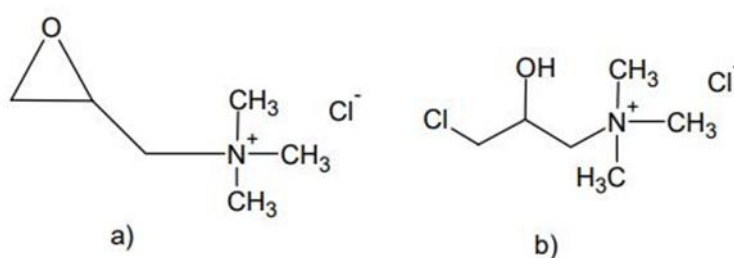
Vienas iš labiausiai paplitusių eterinimo būdų yra karboksimetilinimas, dėl reakcijos paprastumo ir greitumo. Reakcijos metu yra pakeičiamos hidroksigrupės anijoninėmis karboksimetilgrupėmis, kurios yra mažiau polinės [64]. Kitas įprastas krakmolo eterifikavimo metodas yra hidroksipropilinimas, kai krakmolas apdorojamas propileno oksidu, esant stipriam šarminiu katalizatoriui. Nukleofilinės pakeitimo reakcijos metu hidroksigrupės yra pakeičiamos hidroksipropilgrupėmis. Gauti hidroksipropilo krakmolo dariniai yra chemiškai panašūs į karboksimetilinimo metodą, tačiau hidroksipropilgrupė yra didesnė ir todėl ji gali sutrikdyti krakmolo vidines ir tarpmolekulines jėgas [63].

Vienas iš cheminių modifikavimo metodų yra krakmolo tinklinimas. Šis metodas paremtas krakmolo amilozės arba amilopektino hidroksigrupių reakcija su di- arba polifunkciniais reagentais, susidarant retiems skersiniams ryšiams tarp krakmolo polisacharidų makromolekulių [65]. Tokiu būdu modifikuotas krakmolas gali kleisterizuotis, tačiau vandenyje lieka išbrinkusių mikrogranulių pavidalu ir yra vadinamas tinkliniu krakmolu (TK). Reakcijos metu sudaroma nedaug skersinių ryšių, maždaug vienas ryšys 100 ar 2000 anhidroglukopiranozinių likučių (AGL). Tinklo tankį sunku įvertinti, todėl jis įvertinamas tinklinimui naudoto modifikatoriaus kiekiu – mol/AGL [66, 67].

Krakmolo tinklinimui gali būti naudojami įvairūs reagentai: glutaro aldehidas, adipo rūgštis, fosforo oksichloridas, natrio trimetafosfatas ir epichlorohidrinai [67]. TK gauti dažniausiai naudojamas

epichlorhidrinas (EPCH) [67, 68] kaip katalizatorių naudojant natrio šarmą [69] arba amonio hidroksidą [70]. Krakmolo polisacharidų hidroksigrupėms reaguojant su EPCH, kristalinės sritys yra suardomos, taip padidėjant amorfinių sričių daliai [71–73]. Amorfinėse srityse makromolekulių judrumas yra didesnis, tačiau susidarę ryšiai mažina makromolekulių judrumą [72–74].

Kitas dažnai naudojamas krakmolo modifikavimo būdas – krakmolo katijonizavimas. Katijoninėms grupėms prijungti dažniausiai naudojami reagentai, turintys amino, imino, amonio, fosfonil-, sulfogrupes [75]. Taip modifikuotas krakmolas vadinamas katijoniniu (KK). Labiausiai paplitę yra katijoniniai krakmolo dariniai, turintys ketvirtinių amonio grupių. Norint gauti KK, turintį ketvirtinių amonio grupių, vykdoma krakmolo reakcija su 2,3-epoksipropiltrimetilamonio chloridu (QUAB151) arba 3-chlor-2-hidroksiopropiltrimetilamonio chloridu (QUAB188) [76] (žr. 5 pav.). Abi reakcijos su modifikavimo agentais vykdomos šarminėje aplinkoje. Pastarasis modifikavimo agentas yra stabilesnis ir mažiau kenksmingas.



5 pav. Katijonizacijos reakcijos modifikavimo agentai: a) 2,3-epoksiopropiltrimetilamonio chloridas;
b) 3-chlor-2-hidroksiopropiltrimetilamonio chloridas

J. Bendoraitiene su kolegomis palygino bulvių krakmolo ir iš jo gautų KK ir TK bioskaidumą [77]. KK pakeitimo laipsnis (PL) svyravo nuo 0 iki 0,54, o TK tiklinimo laipsnis svyravo nuo 0 iki 92,5 %. EPCH naudojamas kaip tinklinimo agentas, o jo koncentracija reakcijoje turėjo įtakos TK tinklinimo laipsniui. Krakmolas, apdorotas didesne reagento koncentracija, parodė didesnę tinklinimo laipsnį ir atvirkščiai. Modifikavimo agentas buvo naudojamas QUAB151. Gautų KK ir TK bioskaidumo priklausomybė nuo PL ir tinklinimo laipsnio buvo nustatoma naudojant fermentinę hidrolizę ir aerobinį skaidymo procesą kietoje ir skystoje terpėse. Buvo įrodyta, kad aerobinis skaidymas kontroliuojamame komposte ir skystoje terpėje buvo labiau tinkami modifikuoto krakmolo bioskaidumo tyrimams. Gauti rezultatai parodė, kad bulvių krakmole prijungus katijoninių grupių $> 0,1$ mol/molAGL, KK bioskaidumas sumažėjo, o kai $PL \geq 0,54$, gaunamas KK pasirinktomis sąlygomis yra nebeskaidomas. Taip pat, TTK bioskaidumui įtakos turi ir tinklinimo laipsnis. Kaip TK tiklinimo laipsnis yra 92,5 %, TK yra mažiau bioskaidus.

KK, kurio modifikavimui ir gavimui yra naudojamas QUAB188, gali pasižymėti antibakterinėmis savybėmis. Tiriamas gauto KK, kuris turi ketvirtinių amonio grupių antibakterinis poveikis [78]. Eksperimentui buvo lyginamos kaolino, bakterijų *Escherichia coli* ir *Staphylococcus aureus* suspensijų bei kaolino ir *Escherichia coli*, kaolino ir *Staphylococcus aureus* suspensijų antibakterinis poveikis įvairiose pH aplinkose. Gauti keturi skirtingi KK, kurie skyrėsi skirtingu krakmolo ir modifikavimo agento masės santykiais, o gauti pakeitimo laipsniai yra 11,1 %, 19,6 %, 30,7 %, ir 35,6%. Emisijos spektrai ir tiesioginis ląstelių stebėjimas skanuojamuoju elektronų mikroskopu (SEM) parodė, kad KK turi geresnį antibakterinį poveikį gramneigiamai bakterijai *E. coli*, nei gramteigiamai bakterijai *S. aureus*. Dėl storesnės *S. aureus* ląstelės sienelės, kuri yra sudaryta iš

peptidoglikano ir teicho rūgščių, paaiškina sunkesnį suardymą po to, kai ji yra paveikiama KK flokuliantų.

KK dariniai gali būti naudojami flokuliacijos procesuose, tame tarpe ir dumblių išskyrimui. Naudojamo KK giminingumą mikrodumbliams galima padidinti prijungus grupių, kurios gebėtų hidrofobinėmis jungtimis prisijungti prie mikrodumblių baltymų. Prie gauto KK, kurio modifikavimui buvo naudojamas QUAB151, buvo papildomai prijungiama tanino rūgšties molekulė [79]. Gautas junginys palyginus su KK, pasižymėjo efektyvesne minimalia mikrodumblių tankinimo doze, kuri buvo 5,7 mg/g. Gautos flokulės su KK-tianino flokuliantu pasižymėjo didesne reflokuliacija (gebėjimas, sudarius flokules, kurios vėliau yra mechaniškai suardomos, dar kartą sudaryti flokules), nei įprastos flokulės, gautos su KK. Autoriai teigia, kad KK-tianino flokulianto paruošimo procesas yra lengvas ir saugus pramoniniam naudojimui, taip pat gaunami netoksiški ir nekenksmingi šalutiniai produktai. Kadangi flokuliantas susintetinamas iš gamtinių krakmolo ir taninų, jie pasižymi bioskaidumu ir neteršia aplinkos. Naudojant KK-tiano flokuliantą galima sutaupyti apie 62 % flokulianto sąnaudų, taigi, biomasės gamyboje naudojamas ekonomiškas, praktiškas ir aplinkai nekenksmingas metodas.

Bioskaidaus KK gamybai gali būti naudojami įvairios botaninės kilmės gamtinis krakmolas, pavyzdžiui bulvių, kukurūzų arba kviečių [80]. QUAB151 buvo naudojamas kaip modifikavimo agentas. Gauti trys skirtingi flokuliantai, kurių PL buvo: su kviečių krakmolu 0,18, su bulvių krakmolu 0,25, o su kukurūzų krakmolu 0,18. Gautų flokuliantų flokuliacinis efektyvumas buvo tiriamas naudojant *Chlorella pyrenoidosa* ir *Botryococcus braunii* mikrodumblius. Įvairūs KK pasižymėjo panašiu veikimu, o flokuliacijos efektyvumas buvo pasiektas naudojant optimalias dozes, kai KK ir *C. pyrenoidosa* bei *B. braunii* mikrodumblių biomasės santykis buvo atitinkamai maždaug 89 ir 119 mg/g. Kai sedimentacijos trukmė buvo ilgesnė, gaunamos optimalios KK dozės *C. pyrenoidosa* mikrodumblių kultūrai buvo nuo 58 iki 78 mg/g.

Nustatomas montmorilonito molio (5 g/l) priedas KK tirpale (KK koncentracija buvo 0, 1, 10, 50, 100 g/l) [81]. KK, kurio PL buvo apie 0,3–0,35 gavimui naudojamas QUAB188 modifikavimo agentas [82]. Siekiant padidinti mikrodumblių flokulių nusėdimo greitį, šiame tyrime mikrodumblių flokuliacijai buvo naudojamas montmorilonito molis kaip flokulianto nešiklis. Kai molio ir KK sausos masės santykis buvo 2, efektyvusis mikrodumblių flokulių tankis buvo 3,15 karto didesnis nei be molio, o didžiulis flokulių efektyvaus tankio skirtumas sumažino vidutinį flokulių skersmenį nuo 0,72 mm iki 0,62 mm. Dėl to mikrodumblių flokulių nusėdimo greitis padidėjo 2,34 karto, tačiau minimali flokulianto dozė vienam gramui mikrodumblių buvo gana didelė – apie 0,18 g/g.

K. Almonaityte su bendraautoriais naudojo bulvių krakmolą ir QUAB188 sintetindami KK, kurių PL buvo gauti nuo 0,05 iki 0,84 [83]. Taip pat sintezėje buvo naudojamas arba nenaudojamas CaO priedas. Gauti rezultatai parodė, kad gaunamo KK su CaO priedu padidino reakcijos efektyvumą nuo 47,1 % iki 99,6 %. Su CaO priedu pasiekiamas KK PL yra 0,84, o be CaO priedo, gaunamo KK PL yra 0,28. Gaunamo KK, kurio PL buvo 0,25, 0,4 ir 0,56 ir kai sintezėje buvo naudojamas CaO priedas, tirpumas šaltame vandenyje buvo apie 100 %, o be CaO priedo KK didžiausias tirpumas šaltame vandenyje buvo pasiektas iki 47,5 %. Autoriai teigia, kad į katijonizavimo reakciją pridedamas CaO ne tik veikia kaip katalizatorius, bet ir leidžia modifikacijai vykti gilesniuose granulinių sluoksniuose taip jų nesuardydamas, taip pat turi įtakos katijoninių grupių pasiskirstymui granulėse.

1.4. Baigiamojo magistro projekto pagrindimas

Didėjant sveikų ir ekologiškų produktų paklausai pasaulyje, svarbu jų išgavimui arba gamybai naudoti nekenksmingus, lengvai gaunamus ir aplinkai draugiškus produktus. Mikrodumbliai pasižymi maistinių medžiagų gausa, sparčiu augimu, o savo biomasės augimui naudoja CO₂ taip pat gali augti įvairioje aplinkoje. Dėl šių savybių mikrodumbliai yra plačiai naudojami farmacijoje, kosmetikoje, gaminant biokurą, pašaruose, trąšose ir maisto pramonėje. Norint realizuoti didelio masto mikrodumblių biomasės gamybą, reikalingos nebrangios, greitos ir efektyvios technologijos mikrodumbliams išgauti ir perdirbti.

Pagrindinis mikrodumblių apdorojimo uždavinys yra atskirti mikrodumblius nuo didelio kiekio vandeninės terpės. Mikrodumblių tankinimui ir atskirymui yra naudojamos įvairios technologijos, tokios kaip centrifugavimas, filtravimas, koaguliavimas ir flokuliavimas. Tačiau, kiekvienas technologinis procesas turi ir privalumų ir trūkumų. Pagrindiniai mikrodumblių tankinimo proceso parametrai yra mažas sunaudojamos energijos kiekis, proceso paprastumas, didelis efektyvumas, kuo mažesnis ląstelių pažeidžiamumas.

Mikrodumblių flokuliacijos metu destabilizuotos ląstelės skatinamos koaguluoti, tarpusavyje kontaktuoti ir taip suformuoti didesnius aglomeratus. Flokuliacija yra perspektyvus nebrangus mikrodumblių išskyrimo metodas, todėl yra aktualu tobulinti šio technologinio proceso sąlygas ir tinkamai parinkti naudojamą flokuliantą. Idealus flokuliantas turi būti nebrangus, nekenksmingas aplinkai ir netoksiškas, veiksmingas esant mažoms koncentracijoms, gaminamas iš tvarių ir atsinaujinančių šaltinių.

Šio baigiamojo magistro projekto darbo tikslas yra susintetinti efektyvų flokuliantą, kurio sintezėje naudojamas pramoniniu būdu gaminamas CaO priedas. To pačio pakeitimo laipsnio gaunamas katijoninis krakmolos yra didelio tirpumo šaltame vandenyje lyginant su katijoniniu krakmolu, kuris gaunamas be CaO priedo. Visais atvejais stengiamasi išsaugoti krakmolo granulimetrinę formą, didelę produkto reakcijos išeigą ir bioskaidumą. Nėra būtinas produkto gryninimo procesas, o didelis tirpumas leidžia sumažinti flokulianto efektyvias veikimo dozes. Tokiu būdu bus pasiektas technologinis tikslas – gaunamas pigus, efektyvus, ekologiškas flokuliantas ir naudojama beatliekinė gamyba.

Kaip flokuliantą pasirinkus skirtingo pakeitimo laipsnio ketvirtinių amonio grupių turinčio gamtinio katijoninio krakmolo mikrogranules. Numatoma susintetinti šaltame vandenyje tirpų flokuliantą, kurio flokuliacijos efektyvumas bus tiriamas mikrodumblių biomasės išskyrimui ir flokuliacinis efektyvumas bus lyginamas su dažniausiai pramonėje naudojamu sintetiniu flokuliantu. Flokuliacijos efektyvumui įvertinti bus tiriamas gautų dispersinių sistemų likutinis drumstumas terpėje, flokuliu sedimentacijos greitis, flokuliu filtracijos efektyvumas taip pat bus nustatoma anijoninio flokulianto priedų įtaka.

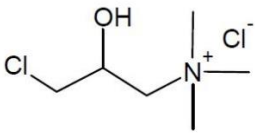
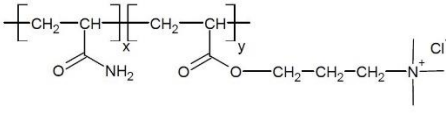
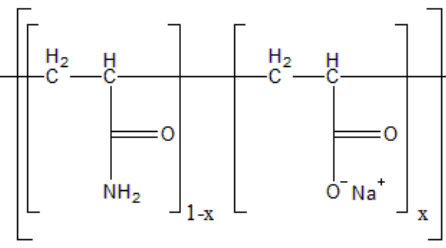
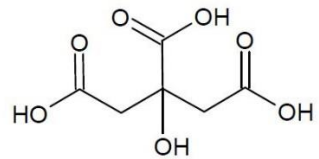
2. Tiriomoji dalis

2.1. Naudotos medžiagos ir metodai

2.1.1. Naudotos medžiagos

1 lentelėje pateiktos darbe naudotos cheminės medžiagos, jų sudėtis ir kitos charakteristikos.

1 lentelė. Naudotos cheminės medžiagos ir reagentai

Cheminės medžiagos pavadinimas	Cheminė formulė, sudėtis	Gamintojas arba tiekėjas, pastabos
1	2	3
Bulvių krakmolos (Kr)	$[C_6H_{10}O_5]_n$	„Aloja-Starkelsen“, Latvija, 87,88%
3-chlor-2-hidroksipropiltrimetilamonio chlorido vandeningas tirpalas (CHPTAC) – QUAB188		„Sigma – Aldrich“, 65 %
Katijoninis sintetinis flokuliantas (KSF) – Praestol 859		90% katijoninių grupių, orasausis, drėgmės kiekis 7 – 9 %
Anijoninis sintetinis flokuliantas (ASF) – Magnafloc LT 25		Orasausis, drėgmės kiekis 4 – 5 %
Karboksimetilceliuliozės natrio druska (KMC)	$C_{28}H_{30}Na_8O_{27}$	„Sigma – Aldrich“
Natrio hidroksidas	NaOH	Ruošti iš an.gr. medžiagų laboratorijoje, 30%
Kalcio oksidas	CaO	„EMOLUS“, 92,2 %
Kalcio oksidas	CaO	„Eurochemicals“, 99 %
Citrinos rūgštis		„Eurochemicals“
Kaolinas	$\sim Al_2Si_2O_5(OH)_4$	„Sigma-Aldrich“, smulkiadispersinis, dalelių dydis 0,1-4 μm
Metilo alkoholis	CH ₃ OH	„Eurochemicals“
Sieros rūgštis	H ₂ SO ₄	„Eurochemicals“, 96%
Kjeldalio katalizatorius	SeO ₂ : CuSO ₄ : K ₂ SO ₄	Ruošti iš an.gr. medžiagų laboratorijoje, g

Cheminės medžiagos pavadinimas	Cheminė formulė, sudėtis	Gamintojas arba tiekėjas, pastabos
		1 : 1,8 : 10,6
Žalieji mikrodumbliai (<i>Chlorella</i>)		VDU žemės ūkio akademija, 0,28 – 1,06 % vandeninė suspensija
0,1N Natrio hidroksidas	NaOH	Ruošti iš an.gr. medžiagų laboratorijoje
0,1N Sieros rūgštis	H ₂ SO ₄	Ruošti iš an.gr. medžiagų laboratorijoje
Kjeldalio indikatorius	Metilo raudonasis : metileno mėlynasis spirite	Ruošti iš an.gr. medžiagų laboratorijoje, 0,125 : 0,083 % etanolyje
Kalio hidroksidas, vandeninis tirpalas	KOH	Ruošti iš an.gr. medžiagų laboratorijoje, 50 %

2.1.2. Katijoninio krakmolo, turinčio ketvirtinių amonio grupių, sintezė

Katijoninis krakmolos (KK), turintis ketvirtinių amonio grupių, gautas krakmolą paveikus 3-chlor-2-hidroksipropiltrimetilamonio chloridu (QUAB188) šarminėje aplinkoje. Pirmiausiai sumaišomi 30 % NaOH ir QUAB188 tirpalų reikiami kiekiai. Po 10 minučių suberiamas iš anksto sumaišytas bulvių krakmolos (Kr) su CaO. Gautas mišinys kruopščiai išmaišomas. Modifikavimas vykdomas esant 45 °C ± 1 °C temperatūrai, išlaikant uždengtus mišinius kaitinimo spintoje pasirinktą laiko tarpą. Reagentų molinis santykis reakcijos mišinyje yra Kr : QUAB188 : NaOH : CaO = 1 : 0,2–0,32 : 0,24–0,36 : 0–0,04.

Po nustatyto laiko išimamas reakcijos mišinys iš kaitinimo spintos, į jį suberiam 0,12–0,2 moliai citrinos rūgšties ir kruopščiai išmaišoma. Flokuliacijos bandymuose naudoti negryninti, aplinkos sąlygomis išdžiovinti reakcijos mišiniai.

Dalis modifikuoto krakmolo suvyniojama į filtravimo popieriaus kapsulę ir ekstrahuojami Soksleto aparate metanoliu 4–10 dienų ir tokiu būdu išgryninti KK bandiniai išdžiovinami kambario temperatūroje.

2.1.3. Pakeitimo laipsnio nustatymas

Katijoninis krakmolos turi kovalentiniu ryšiu prijungtų ketvirtinio amonio grupių, todėl nustačius azoto kiekį mėginiuose galima apskaičiuoti gauto KK pakeitimo laipsnį (PL). Į Kjeldalio kolbą pasveriamas maždaug 0,3 g Soksleto aparate išgryninto katijoninio krakmolo, suberiama 0,5 g Kjeldalio katalizatoriaus ir atsargiai užpilama apie 4,5 ml koncentruotos sieros rūgšties. Kolba pridengta specialiu kamščiu kaitinama traukos spintoje kol visas mėgintuvėlio mišinys taps šviesus ir skaidrus.

KK pakeitimo laipsnis yra nustatomas gautą mišinį nudistiliavus vandens garais: Kjeldalio kolbos turinys kiekybiškai supilamas į distiliavimo indą praplaunant nedideliu kiekiu distiliuoto vandens, įpilama apie 20 ml 50 % KOH tirpalo. Į Erlenmejerio kolbą, kurioje yra distiliatas, įpilti 20 ml 0,1 N H₂SO₄, įlašinti 3–4 lašus Kjeldalio indikatorius ir vykdoma distiliacija vandens garais. Likutinis H₂SO₄ tirpalas nutitruojamas 0,1 N NaOH tirpalu. PL apskaičiuojamas pagal 2.1 formulę:

$$PL = \frac{162 \cdot N}{1400 - 151,5 \cdot N}; \quad (2.1)$$

$$N = \frac{(V_0 - V_x) \cdot n_{H_2SO_4} \cdot 1,4}{m_{KK}}; \quad (2.2)$$

čia: N – azoto kiekis, %; V_0 – kontroliniui bandiniui sunaudotas 0,1N NaOH kiekis, ml; V_x – sunaudotas 0,1N NaOH kiekis, ml; $n_{H_2SO_4}$ – sieros rūgšties kiekis, mol; m_{KK} – katijoninio krakmolo kiekis, g.

2.1.4. FTIR spektroskopija

Gautų KK bandinių FTIR spektrai užrašyti naudojant FTIR spektrometrą *Perkin Elmer Frontier*. Aptikti ir įvertinti kietų KK bandinių horizontalaus atspindžio režime. Spektrometro skanavimo intervalas nuo 800 iki 2000 cm^{-1} .

2.1.5. Flokuliacijos efektyvumas pagal likutinį drumstumą naudojant smulkiadispersinę kaolino modelinę sistemą ir mikrodumblis

Paruošiama 1 g/l smulkiadispersinio kaolino modelinės sistemos suspensija. Flokuliacijos efektyvumui nustatyti, prieš flokuliacijos tyrimą paruošta kaolino modelinė suspensija 15 min laikoma ultragarso vonelėje *EMAG Ultrasonic power EMMI 30 HC* (100 % ultragarso galingumas).

Į 150 ml stiklinę įpilama 50 ml smulkiadispersinio kaolino suspensijos arba mikrodumplių (1,06 %). Intensyviai maišant magnetine maišykle (300 aps./min), pilamas reikiamas kiekis 0,025 % KK tirpalo arba 0,005 % KSF tirpalo. Maišymas sulėtinamas (100 aps./min) ir maišoma dar 10 min. Po to paliekama suspensijai nusėsti (paliekama 10 min). Susidarius dvejoms frakcijoms spektrofotometru *Visible Spectrophotometer T60* išmatuojamas viršutinės frakcijos monochromatinio spindulio sugertis, esant 500 nm bangos ilgiui. Lygiagrečiai atliekamas ir kontrolinis bandymas, kai kaolino ir mikrodumplių sedimentacijai nėra naudojamas flokuliantas, toks bandinys vadinamas pradine modeline suspensija. Apskaičiuojamas likutinis drumstumas (LD):

$$LD = \frac{A500_f}{A500_p} \cdot 100\%; \quad (2.3)$$

čia: LD – likutinis drumstumas, %; $A500_f$ – suspensijos viršutinės frakcijos 500 nm bangos ilgio monochromatinio spindulio sugertis po flokulianto įdėjimo; $A500_p$ – pradinės modelinės suspensijos 500 nm bangos ilgio monochromatinio spindulio sugertis.

Flokuliantų efektyvumas apibūdinamas pagal minimalų flokulianto kiekį C_{min} (mg/g kaolino ar mikrodumplių), kuris reikalingas destabilizuoti suspensiją iki 10 % LD. Optimalus flokulianto kiekis C_{opt} (mg/g kaolino ar mikrodumplių) apibūdina flokulianto kiekį, reikalingą gauti pačią skaidriausią vandeninę frakciją. $[C_2 - C_{min}]$ apibūdina flokuliacijos lango plotį (mg/g kaolino ar mikrodumplių), kuris yra skirtumas tarp maksimalaus ir minimalaus flokulianto kiekio, kai destabilizuota suspensija yra iki 10 % LD.

2.1.6. Flokuliacijos efektyvumas pagal sedimentacijos greitį naudojant kaolino modelinę sistemą

Į stiklinę pasveriamą 10 g kaolino miltelių, užpilama 250 ml vandens. 15 min laikoma ultragarso vonelėje *EMAG Ultrasonic power EMMI 30 HC* (100 % ultragarso galingumas), o vėliau maišoma magnetine maišykle dar 10 min. Visa kaolino dispersinė sistema perpilama į 250 ml matavimo cilindą ir įpilamas reikiamas kiekis 0,5 % katijoninio krakmolo (KK) arba 0,1 % katijoninio sintetinio flokulianto (KSF) tirpalo. KK ir KSF kiekiai parenkami iš 2.1.4. skyriaus optimalūs kiekiai, kurie efektyviai flokuliavo smulkiadispersinę kaolino suspensiją. Išmaišoma 10 kartų apverčiant užkimštą cilindą 180° kampu. Po to cilindras pastatomas ir stebima dispersinės sistemos sedimentacija, matuojant skaidraus sluoksnio slinkimo greitį. Flokuliacinis efektyvumas įvertinamas pagal sedimentacijos greitį pirmu sedimentacijos momentu, kol yra stebima tiesinė priklausomybė tarp sėdimo aukščio ir trukmės.

2.1.7. Flokuliacijos efektyvumas pagal sedimentacijos greitį naudojant mikrodumbliaus

Į 250 ml matavimo cilindą įpilti 200 ml mikrodumplių (1,06 %), reikiamą kiekį 0,5 % KK tirpalo arba 0,1 % KSF tirpalo ir likusį kiekį iki 250 ml – distiliuoto vandens. KK ir KSF kiekiai parenkami iš 2.1.4. skyriaus optimalūs kiekiai, kurie efektyviai flokuliavo mikrodumplių suspensiją. Maišoma 4 kartus apverčiant užkimštą cilindą 180° kampu. Po to cilindras pastatomas ir stebima dumplių sedimentacija, matuojant skaidraus sluoksnio slinkimo greitį. Flokuliacinis efektyvumas įvertinamas pagal sedimentacijos greitį pirmu sedimentacijos momentu, kol yra stebima tiesinė priklausomybė tarp sėdimo aukščio ir trukmės. Gautų flokulių kompaktiškumas (K), pagal užimamą tūrį, yra apskaičiuojamas pagal formulę:

$$K = 100 - \left(\frac{H_1}{H_2} \right) \cdot 100; \quad (2.4)$$

čia: K – flokulių kompaktiškumas, %; H_1 – kompaktizuotų flokulių aukštis matavimo cilindre, cm;
 H_2 – bendras suspensijos aukštis matavimo cilindre, cm.

2.1.8. Skenuojanti elektroninė mikroskopija

Kaolino, mikrodumplių ir jų sudarytų flokulių su katijoniniu krakmolu dalelių nuotraukos gautos naudojant aukštos skiriamosios gebos aukštame vakuume skenuojantį elektroninį mikroskopą *QUANTA200FEG*. Nuotraukos padidinamos 1000 ir 10000 kartų.

2.1.9. Flokuliacijos efektyvumas pagal drumstumą naudojant katijoninius ir anijoninius flokulantus su mikrodumbliais

Prieš flokuliaciją paruošiama mikrodumplių suspensija. Į 500–900 ml 0,28 % mikrodumplių vandeninę suspensiją įpilama 0,1 % anijoninio sintetinio flokulianto (ASF) arba 0,025 % karboksimetilceliuliozės natrio druskos (KMC) tirpalo ir gerai išmaišoma.

Į 150 ml stiklinę įpilama 50 ml mikrodumplių suspensija, kuri paruošta pagal aukščiau pateiktą metodiką (su ASF arba KMC). Intensyviai maišant magnetine maišykle (300 aps./min), pilamas reikiamas kiekis 0,025 % KK tirpalo arba 0,005 % KSF tirpalo. Maišymas sulėtinamas (100 aps./min) ir maišoma 10 min. Po to paliekama suspensija nusėsti (paliekama 10 min). Susidarius dvejoms frakcijoms spektrofotometru *Visible Spectrophotometer T60* išmatuojamas viršutinės frakcijos

monochromatinio spindulio sugertis, esant 500 nm bangos ilgiui. Apskaičiuojamas LD pagal 2.3 formulę. Lygiagrečiai atliekamas ir kontrolinis bandymas, kai mikrodumblių sedimentacijai nėra naudojamas flokuliantas.

2.1.10. Dalelių dydžio ir dzeta potencialo nustatymas

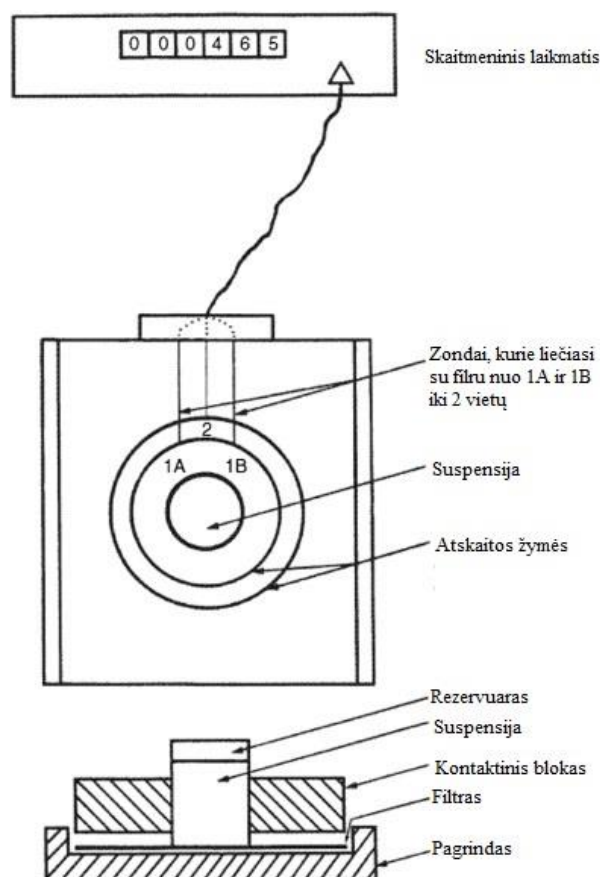
Gautų mikrodumblių iš VDU žemės ūkio akademijos, smulkiadispersinio kaolino, destabilizuotų kaolino flokulių ir destabilizuotų mikrodumblių flokulių dalelių dydis ir ξ -potencialo yra nustatomas *DelsaNano C* matuokliu (*Beckman Coulter*, Japonija). Dalelių dydis yra išmatuojamas šviesos sklaidos metodu. Atlikti 3 matavimai po 20 skenavimų. Nustatytas vidutinis dalelių dydis (d, nm) ir polidispersiškumas (PD).

2.1.11. Destabilizuotų dispersinių sistemų filtravimo efektyvumo nustatymas

Destabilizuoto mikrodumblių dispersinės sistemos filtravimo efektyvumas yra nustatomas standartiniu *304M CST* aparatu (*Triton Electronics Ltd*, Anglija) (žr. 6 pav.). Kapiliariniu principu, filtruojant dispersinę sistemą, yra matuojama vandens įsigėrimo trukmė į standartinį chromatografinį popierinį filtrą. Tiksliai išmatuojamas laikas per kurį skystis susigeria nuo žymų 1A ir 1B iki žymos 2 (žr. 6 pav.) Filtravimo efektyvumas (FE) apskaičiuojamas pagal formulę:

$$FE = \frac{t_k - t_d}{t_k} \cdot 100; \quad (2.5)$$

čia: t_k – dispersinės sistemos be flokulianto, kontrolinio bandinio, įsigėrimo trukmė, s.; t_d – destabilizuotos dispersinės sistemos įsigėrimo trukmė, s.



6 pav. CST aparato schema [84]

2.1.12. Rezultatų tikslumo ir patikimumo įvertinimas

Gauti bandymų rezultatai apskaičiuojami kaip aritmetiniai vidurkiai (\bar{X}) pagal formulę:

$$\bar{X} = \frac{\sum_{i=1}^N X_i}{N}; \quad (2.6)$$

čia: \bar{X} – aritmetinis vidurkis; X_i – bandymo rezultatas; N – bandymų skaičius.

Standartinė paklaida (S) apskaičiuojama pagal formulę:

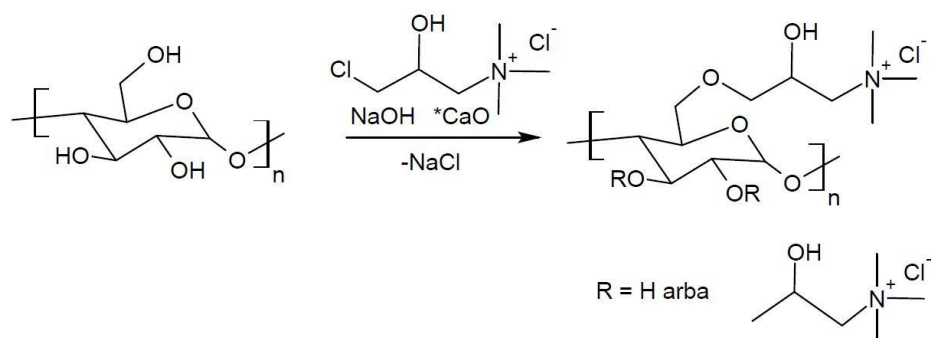
$$S = \frac{\sum_{i=1}^N (\bar{X} - X_i)^2}{N - 1}; \quad (2.7)$$

2.2. Rezultatai

2.2.1. Katijoninio krakmolo sintezė, cheminė sudėtis ir pakeitimo laipsnis

Katijoninis krakmolas (KK), turintis prijungtų bazinių ketvirtinių amonio grupių, yra gaunamas bulvių krakmolą šarminėje terpėje paveikus modifikavimo agentu QUAB188 (žr. 7 pav.). Prisijungusį modifikavimo agento kiekį prie krakmolo parodo pakeitimo laipsnis (PL). Kaip žinoma krakmolas nėra tirpus šaltame vandenyje, karštame vandenyje sudaro koloidines sistemas – klasterius. Prijungtos katijoninės grupės suteikia krakmolo dariniams didesnę giminiškumą vandeniui, jie labiau brinksta ir kai PL didelis nei 0,5 gali pilnai ištirpti. Pastebėtas katijonizavimo išskirtinumas, kai modifikavimo metu naudojami CaO priedai. KK granulės, kurios gautos naudojant CaO priedą tirpios šaltame vandenyje ir kai PL mažesnis – nuo 0,15.

Iš pradžių QUAB188 reaguoja su NaOH sudarydami 2,3-epoksipropiltrimetilamonio chloridą, kuris toliau reaguoja su bulvių krakmolu [85, 86]. Didesnis NaOH kiekis mišinyje, kaip papildomas katalizatorius katijonizacijos reakcijoje, yra lygus 0,04 mol/mol AGU, kuris buvo naudojamas ruošiant visus KK mėginius. Taip pat kaip katalizatorius reakcijoje gali būti naudojamas CaO priedas, kaip paminėta aukščiau, jis papildomai turėtų suteikti KK dariniams tirpumą vandenyje ir tuo pačiu katijoninių grupių prieinamumą priešjoniams ar neigiamą paviršiaus krūvį turinčioms dalelėms. Visose reakcijose buvo skirtingas QUAB188 kiekis ir į reakcijos mišinį buvo pridėdama arba nepridėdama CaO. KK PL, kurie yra nurodyti 2 lentelėje, buvo apskaičiuoti pagal naudotų medžiagų ir metodikos dalyje esančių 2.1 ir 2.2 formules.



7 pav. Krakmolo katijonizacijos reakcija, naudojant QUAB188 kaip modifikavimo agentą. * CaO – reakcijoje gali būti su CaO priedu ir gali būti be CaO priedo

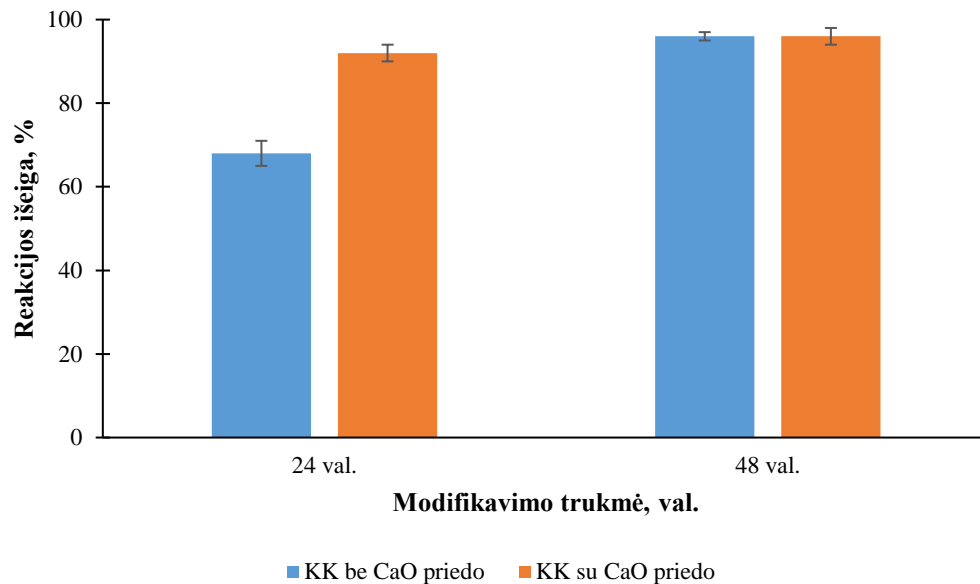
CaO priedo buvimas reakcijos mišinyje turi reakcijos išeigai ir atitinkamai pakeitimo laipsniui. 2 lentelėje yra pateikti krakmolo katijonizacijos reakcijos reagentų moliniai santykiai ir gautų mėginių PL ir reakcijos išeigos. Didesnis KK PL gaunamas, pridėdant daugiau QUAB188 reagento į reakcijos mišinį. Pramoninei gamybai aktualu gaunamų produkto savikaina, paprastai laboratorijoje sintezei naudojami grynai reagentai, todėl buvo svarbu nustatyti, ar produkto kokybei ir sudėčiai turės įtakos produkto grynumas. KK sintezei buvo naudojami dviejų tipų CaO: pramoninis, kurio grynumas 92,2 %, ir analitiškai grynas CaO, kurio grynumas 99 %. KK be CaO priedo žymimi KK_{PL}. Gauti KK mėginiai žymimi KK_{PL}*, kai reakcijoje naudojamas CaO priedas, kurio grynumas 92,2 %, o KK_{PL}***, kai naudojamas CaO, kurio grynumas yra 99 %. Kaip matyti vykdant reakciją 48 val. visais atvejais gaunamos didelės išeigos – virš 92 % CaO priedas reakcijos mišinyje pagerina modifikavimo agento prisijungimą prie krakmolo, reakcija vyksta intensyviau.

2 lentelė. Katijoninio krakmolo sintezės sąlygos, gauto KK PL ir reakcijos išeiga

Bandinys	Reagentų moliniai santykiai Kr : QUAB188 : NaOH : CaO	Reakcijos trukmė, val.	Pakeitimo laipsnis (PL)	Reakcijos išeiga, %	Naudoto CaO grynumas, %
KK _{0,17}	1 : 0,25 : 0,29 : 0,00	24	0,17	68 ± 3,0	-
KK _{0,19}	1 : 0,20 : 0,24 : 0,00	48	0,19	95 ± 2,0	-
KK _{0,24}	1 : 0,26 : 0,30 : 0,00	48	0,24	92 ± 1,0	-
KK _{0,32}	1 : 0,32 : 0,36 : 0,00	48	0,32	99,8 ± 0,2	-
KK _{0,18} *	1 : 0,20 : 0,24 : 0,04	24	0,18	90 ± 2,0	92,2
KK _{0,24} *	1 : 0,26 : 0,30 : 0,04	24	0,24	92 ± 2,4	92,2
KK _{0,24} **	1 : 0,25 : 0,29 : 0,04	24	0,24	96 ± 2,6	99,0
KK _{0,24} **	1 : 0,25 : 0,29 : 0,04	48	0,24	96 ± 2,6	99,0
KK _{0,32} *	1 : 0,32 : 0,36 : 0,04	24	0,32	99,8 ± 0,2	92,2

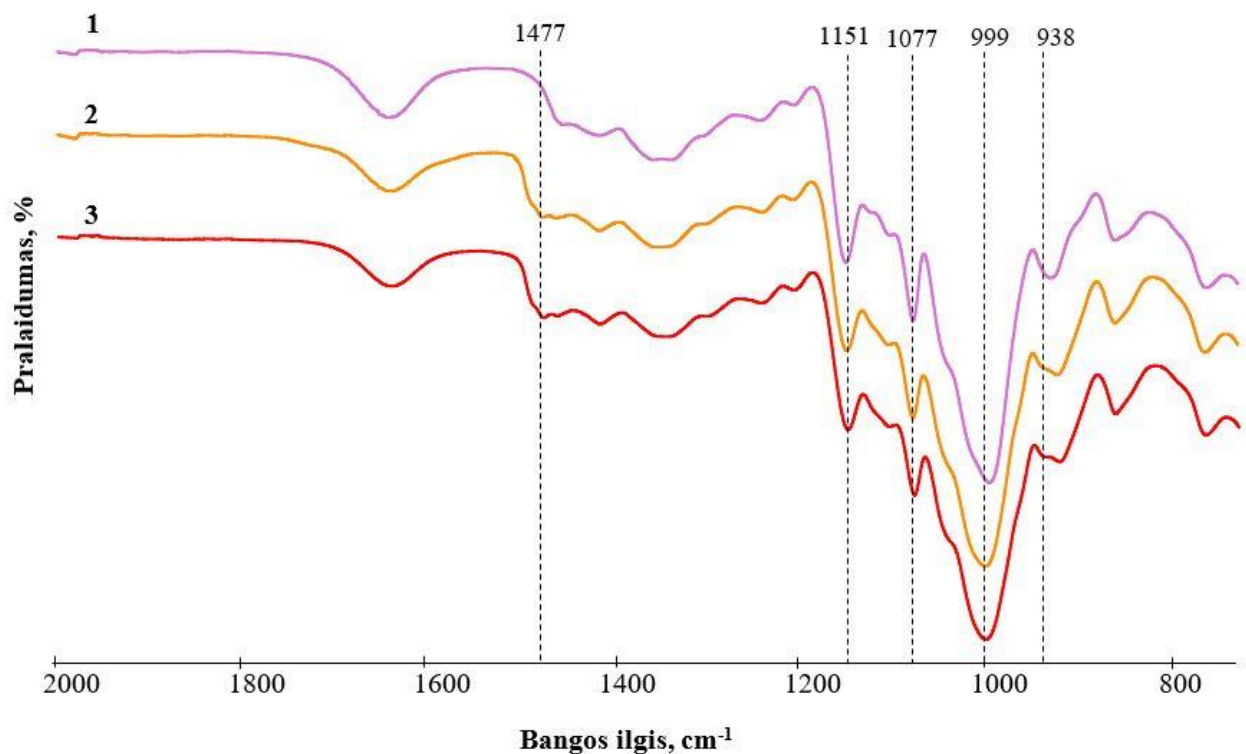
Krakmolo modifikavimo trukmės įtakos reakcijos išeigai nustatymui, KK sintezė buvo vykdoma 24 ir 48 val. Taip pat KK sintezės trukmės įtakos įvertinimui buvo palygintos reakcijos išeigos kai naudojamas arba nenaudojamas analitiškai grynas CaO priedas. 8 paveiksle yra palyginami keturi KK mėginiai, kurių reagentų kiekiai yra tokie patys, tačiau skiriasi modifikavimo trukmė ir analitiškai gyno CaO priedas. Įprastai krakmolo katijonizavimo reakcijos 45 °C temperatūroje, kai krakmolo : katijonizavimo agento molinis santykis yra 1 : > 0,2, vyksta dvi paras. Tiek laiko reikia, kad pilnai būtų sunaudotas katijonizavimo reagentas. Gauti rezultatai rodo, kad sumažinus reakcijos trukmę perpus, be CaO priedo KK reakcijos išeiga sumažėja 28 %, o su analitiškai gyno CaO priedu reakcijos išeiga išlieka tokia pati. Gauti rezultatai svarbūs praktiniu požiūriu, naudojant CaO galima sumažinti energijos sąnaudas dėl reakcijos mišinio šildymo ir išlaikyti didelę reakcijos išeigą.

KK gamybos procesui naudojamo analitiškai gyno CaO priedas gali padidinti gamybos išlaidas, todėl įmonėms tai gali būti nenaudinga. Įvertinus modifikavimo trukmės ir CaO priedo įtaką KK sintezei, buvo naudojamas pigesnis pramoninis CaO priedas, kurio grynumas yra 92,2%. 2 lentelėje yra pateikti susintetinti 6 skirtingo PL KK, kurių sintezei buvo naudojamas arba nenaudojamas pramoninio CaO priedas. Iš gautų rezultatų yra matoma, kad pramoninio CaO priedas KK sintezėje sumažina reakcijos trukmę, o reakcijos produkto išeiga nėra mažesnė, nei 90 %.



8 pav. KK sintezės reakcijos išeigos priklausomybė nuo modifikavimo laiko

9 paveiksle matoma bulvių krakmolo (1 kreivė), $KK_{0,24}$ (2 kreivė) ir $KK_{0,24}^*$ (3 kreivė) FT-IR spektroskopijos analizė. Literatūroje pateiktuose duomenyse yra žinoma, kad ties 999 , 1077 ir 1151 cm^{-1} IR spindulių sugerties bangomis yra būdingos krakmolui [87]. Šios bangos taip pat yra matomos $KK_{0,24}$ ir $KK_{0,24}^*$ kreivėse. Pastarosios bangos yra priskiriamos C-O jungties virpesiams krakmolo makromolekulėje. Modifikavimo metu jos nėra pakeičiamos. Tačiau KK kreivėse atsiranda nauja sugerties juosta ties 1477 cm^{-1} . Ji priklauso ketvirtinei amonio grupės virpesiams ($-N^+(\text{CH}_3)_3$). Taip pat $-N^+(\text{CH}_3)_3$ virpesiai yra matomi ties 938 cm^{-1} bangos skaičiumi [88]. 1477 ir 938 cm^{-1} virpesiai yra matomi tiek KK be CaO priedo, tiek KK su CaO priedu.



9 pav. Krakmolo (1), $KK_{0,24}$ (2) ir $KK_{0,24}^*$ (3) FT-IR analizės spektrai

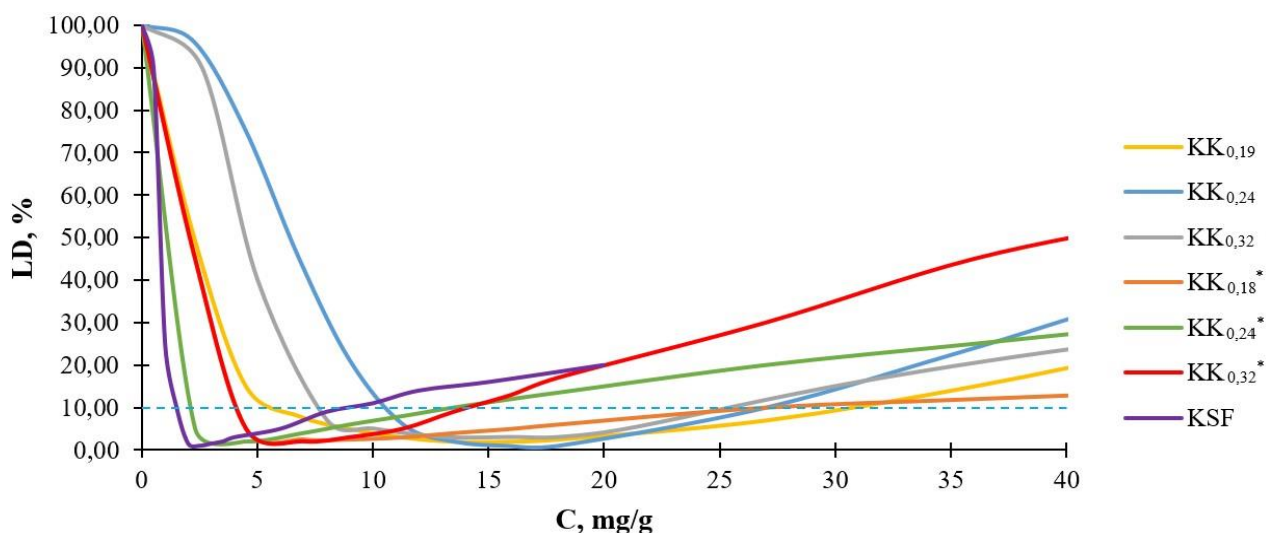
2.2.2. Flokuliacijos efektyvumas pagal likutinį drumstumą naudojant smulkiadispersinio kaolino modelinę sistemą ir mikrodumblis

Jonogeniniai krakmolo flokulantai turi aktyvias grupes, kurios sąveikauja su priešingą krūvį turinčiais junginiais arba medžiagomis. Jonogeninis polisacharidas susijungęs su vandenyje esančiomis dalelėmis ar mikroorganizmais, pakeičia jų paviršiaus krūvį, dalelės agreguojasi ir taip yra sudaromos flokulės, kurios nusėda. Renkantis tinkamą flokuliantą, reikia atkreipti dėmesį į jo cheminę prigimtį ir jonogeninių grupių krūvių tankį.

Įvairių dispersinių sistemų, kurias sudaro vandeninė terpė ir stabilios dalelės, destabilizavimui yra reikalingas tinkamai parinktas flokuliantas. Efektyvaus flokulianto vienas iš kokybės įvertinimo rodiklių yra vandeninės terpės likutinis drumstumas po flokulianto įdėjimo į stabilią sistemą (kaolino daleles ar mikrodumblis). Tai yra įvertinama minimali reikiamo flokulianto dozė mg dispersinės dalelės 1 g (C_{min}). Vandeninės terpės likutinis drumstumas (LD) po destabilizacijos yra apskaičiuojamas pagal 2.3 formulę. Priimta, kad efektyvi flokuliacija, kai vandeninės terpės LD neviršija 10 %. Flokulianto koncentracijos ($mg/g_{kaolino}$) intervalas kai pasiekama LD 10 % mažėja, o didinant koncentraciją suspensijos drumsčiai, galiausiai vėl pasiekia LD 10 % ir daugiau. Šis intervalas vadinamas flokuliacijos langu ($[C_2-C_{min}]$). Flokuliacijoje svarbus rodiklis yra plati flokuliacijos lango vertė, t. y. flokulianto dozių intervalas kai suspensijos skaidrumas neviršija 10 %. Kuo flokuliacijos langas didesnis, tuo mažesnė tikimybė, kad dozuojant flokuliantą bus per didelė jo koncentracija [98]. Restabilizacijos metu gaunama stabili suspensija dėl perkrautų priešingu krūvio ženklų dalelių elektrostatinės stūmos jėgų. Taip pat buvo įvertinta flokuliantų optimali dozė (C_{opt}), kai gaunama pati skaidriausia vandeninė frakcija.

Susintetintų 6 skirtingų PL turinčių KK, kurių sintezei buvo naudojamas arba nebuvo naudojamas CaO priedas, efektyvios C_{min} , $[C_2-C_{min}]$ ir C_{opt} palyginamos su katijoninio sintetinio flokulianto (KSF) efektyviomis dozėmis (C_{min} , $[C_2-C_{min}]$, C_{opt}). KSF nors yra efektyvus flokuliantas, tačiau sukelia neigiamą poveikį aplinkai, todėl labai aktualu jį pakeisti į ne mažiau efektyvų ir bioskaidų natūralios kilmės flokuliantą.

Sudarytos flokulės iš katijonines grupes turinčio krakmolo arba KSF ir smulkiadispersinio kaolino. Flokuliacijos efektyvumo pagal likutinį drumstumą rezultatai pateikti 10 paveiksle. Taip pat 11 – 16 paveiksluose yra pavaizduota stabilių kaolino sistemų destabilizavimas ir flokulianto perdozavimo įtaka dispersinei sistemai.



10 pav. Flokuliacijos likutinio drumstumo priklausomybė smulkiadispersinėje kaolino modelinei sistemai naudojant KK ir KSF

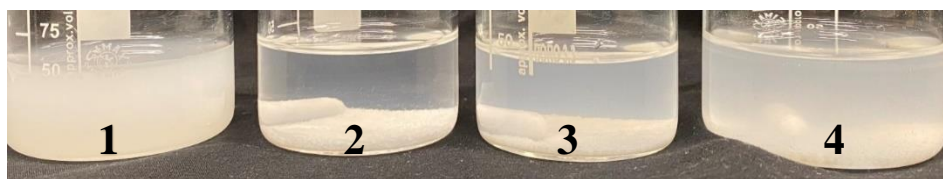
Iš 10 paveiksle pateiktų duomenų matyti, kad į modelinę kaolino dispersinę sistemą pridėjus katijoninio flokulianto, likutinio drumstumo kreivės 10 % ribą kerta du kartus. Tai rodo, kad pridėdama KK arba KSF efektyvumas yra ribotas apibrėžtame koncentracijų intervale. Iš pradžių į neigiamą krūvį turinčią dispersinę sistemą pridėjus teigiamą krūvį turintį KK arba KSF, dalelių krūvis teigiamėja iki kol pasiekia neutralų dalelių krūvį ir gaunama neutrali sistema, jonogeninis polisacharidas agreguojasi su dalelėmis į flokules ir jos sėda. Tačiau daugiau pridėjus KK arba KSF, sistema toliau teigiamėja ir joje vėl atsiranda stūmos jėgos, dėl kurios dispersinė sistema vėl tampa stabili. Šis pokytis yra matomas 11 – 16 paveiksluose.



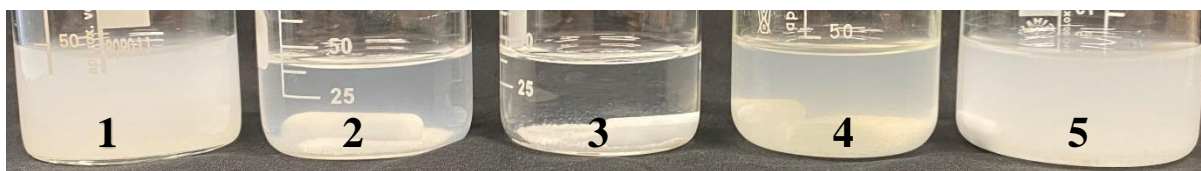
11 pav. Kaolino ir $KK_{0,19}$ flokulės, kai įdėta $KK_{0,19}$ dozė atitinkamai yra: 1) 0 mg/g; 2) 6,8 mg/g; 3) 13,6 mg/g; 4) 27,1 mg/g; 5) 90,4 mg/g



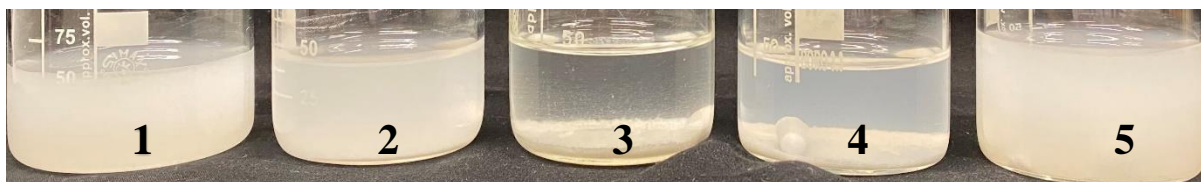
12 pav. Kaolino ir $KK_{0,32}$ flokulės, kai įdėta $KK_{0,32}$ dozė atitinkamai yra: 1) 0 mg/g; 2) 7,8 mg/g; 3) 15,6 mg/g; 4) 31,2 mg/g; 5) 104 mg/g



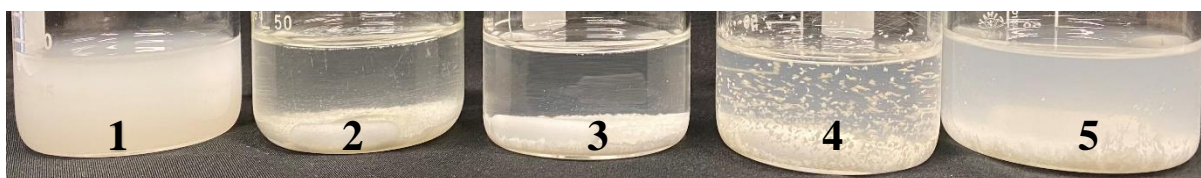
13 pav. Kaolino su $KK_{0,18}^*$ flokulės, kai įdėta $KK_{0,18}^*$ dozė atitinkamai yra: 1) 0 mg/g; 2) 11,3 mg/g; 3) 13,6 mg/g; 4) 90,4 mg/g



14 pav. Kaolino ir $KK_{0,24}^*$ flokulės, kai įdėta $KK_{0,24}^*$ dozė atitinkamai yra: 1) 0 mg/g; 2) 2,3 mg/g; 3) 4,5 mg/g; 4) 9,0 mg/g; 5) 90,0 mg/g

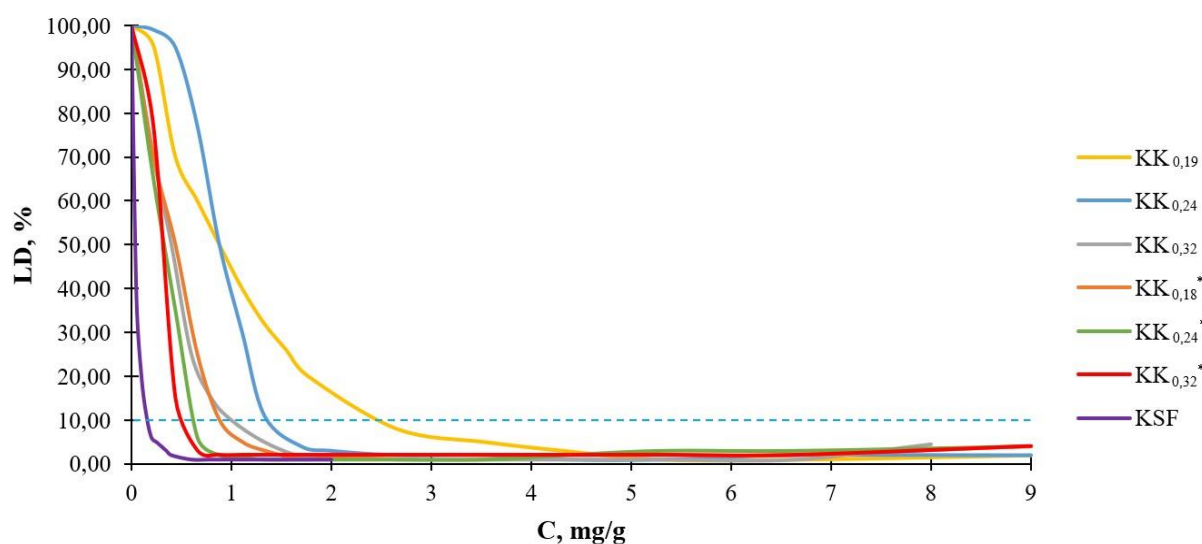


15 pav. Kaolino ir $KK_{0,32}^*$ flokulės, kai įdėta $KK_{0,32}^*$ dozė atitinkamai yra: 1) 0 mg/g; 2) 2,3 mg/g; 3) 6,8 mg/g; 4) 13,6 mg/g; 5) 45,2 mg/g



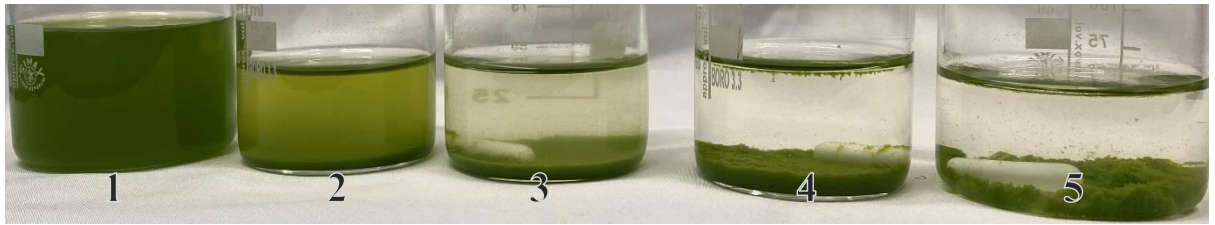
16 pav. Kaolino ir KSF flokulės: 1) 0 mg/g; 2) 2 mg/g; 3) 2,5 mg/g; 4) 6 mg/g; 5) 20 mg/g

Toliau atlikti flokuliacijos tyrimai su žaliųjų mikrodumblių dispersinėmis sistemomis. Mikrodumbliai buvo gauti iš VDU Žemės ūkio akademijos. Šie mikrodumbliai pasižymėjo dideliu stabilumu, t. y. jų ląstelių paviršius turėjo neigiamą krūvį, todėl mikrodumblių dalelės vandeninėje terpėje nesėdo į apačią. Mikrodumblių destabilizacijos tyrimų rezultatai pateikti 17 paveiksle. Flokuliacijos efektyvumas pagal likutinį drumstumą buvo įvertinamas naudojant KK ir KSF.

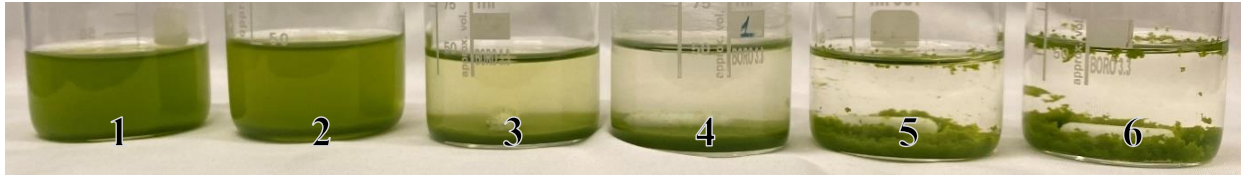


17 pav. Flokuliacijos likutinio drumstumo priklausomybė mikrodumblių dispersijoje naudojant KK ir KSF

Pagal kreivių kitimo tendenciją yra matoma, kad pridėjus KK arba KSF mikrodumblių ląstelės taip pat agreguojasi į flokules, o vandeninės frakcijos LD priklauso nuo pridėto flokulianto kiekio. Tačiau flokuliantų efektyvios dozės sumažėja, o 10 % riba yra ribojama tik vieną kartą, todėl tai lemia platų $[C_2-C_{min}]$ plotį. Įdėto flokulianto kiekio priklausomybė taip pat yra matoma 18 – 24 paveiksluose.



18 pav. Mikrodumblių ir $KK_{0,19}$ flokulės, kai įdėta $KK_{0,19}$ dozė atitinkamai yra: 1) 0 mg/g; 2) 1,3 mg/g; 3) 2,7 mg/g; 4) 5,3 mg/g; 5) 8,9 mg/g



19 pav. Mikrodumblių ir $KK_{0,24}$ flokulės, kai įdėta $KK_{0,24}$ dozė atitinkamai yra: 1) 0 mg/g; 2) 0,7 mg/g; 3) 1,4 mg/g; 4) 2,7 mg/g; 5) 3,6 mg/g; 6) 5,4 mg/g



20 pav. Mikrodumblių ir $KK_{0,32}$ flokulės, kai įdėta $KK_{0,32}$ dozė atitinkamai yra: 1) 0 mg/g; 2) 0,6 mg/g; 3) 1,4 mg/g; 4) 5,9 mg/g; 5) 7,8 mg/g



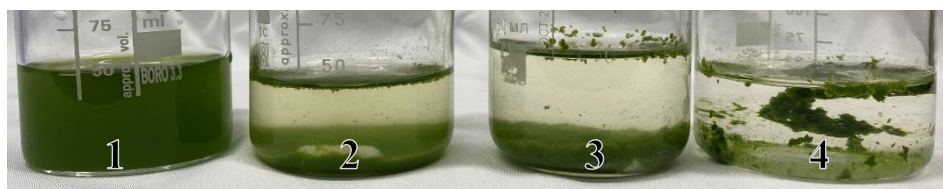
21 pav. Mikrodumblių ir $KK_{0,18}^*$ flokulės, kai įdėta $KK_{0,18}^*$ dozė atitinkamai yra: 1) 0 mg/g; 2) 0,7 mg/g; 3) 1,6 mg/g; 4) 3,6 mg/g; 5) 9 mg/g



22 pav. Mikrodumbliai ir $KK_{0,24}^*$ flokulės, kai įdėta $KK_{0,24}^*$ dozė atitinkamai yra: 1) 0 mg/g; 2) 0,5 mg/g; 3) 1,1 mg/g; 4) 1,8 mg/g; 5) 2,7 mg/g; 6) 3,6 mg/g



23 pav. Mikrodumblių ir $KK_{0,32}^*$ flokulės, kai įdėta $KK_{0,32}^*$ dozė atitinkamai yra: 1) 0 mg/g; 2) 0,5 mg/g; 3) 1,1 mg/g; 4) 1,6 mg/g; 5) 9,1 mg/g



24 pav. Mikrodumblių ir KSF flokulės, kai įdėta KSF dozė atitinkamai yra: 1) 0 mg/g; 2) 0,2 mg/g; 3) 0,4 mg/g; 4) 2,0 mg/g

3 lentelėje yra matoma apibendrinta reikalingų KK ir KSF C_{min} , C_{opt} ir $[C_2-C_{min}]$ dozės iš 10 ir 17 paveikslų dispersinėse modelinėse kaolino ir mikrodumblių sistemose. Tiek modelinėje kaolino sistemoje, tiek mikrodumblių dispersinėje sistemoje KSF, kurio naudota tirpalo koncentracija yra 0,005 %, yra efektyviausias flokuliantas, nes C_{min} ir C_{opt} vertės yra mažiausios. Tačiau $[C_2-C_{min}]$ taip pat yra mažiausia vertė, palyginus su KK, todėl yra rizika perdozuoti KSF ir taip gauti vėl stabilią sistemą.

Kaolino modelinėje sistemoje, be KSF, buvo naudojami KK, kurių skirtingi PL, o sintezėje buvo arba nebuvo naudojamas pramoninio CaO priedas. Mažiausios C_{min} ir C_{opt} dozės buvo naudojant KK, kurio PL = 0,24*. KK su CaO priedu 1,4–4,8 karto efektyviau atskyrė modelines kaolino dispersines sistemas, nei be CaO priedo: jų efektyvi C_{min} svyravo nuo 2,2 mg/g iki 4,2 mg/g, o kai KK sintezei nebuvo naudotas CaO priedas efektyviai nusodinti dispersiją reikėjo panaudoti nuo 6,0 mg iki 10,6 mg KK 1 g kaolino. $KK_{0,24} * C_{min}$ reikėjo 1,6 karto daugiau nei KSF. Taip pat KK bandiniai su CaO priedu 1,6–3,6 karto efektyviau tankino modelines kaolino dispersinės sistemos daleles: jų C_{opt} svyravo nuo 4,5 mg/g iki 11,3 mg/g, o kai KK sintezei nebuvo naudotas CaO priedas efektyviai nusodinti dispersiją reikėjo panaudoti daugiau: efektyvi dozė buvo nuo 15,6 mg iki 18,1 mg/g kaolino. $KK_{0,24} * C_{opt}$ reikėjo 1,8 karto daugiau nei KSF. Plačiausias $[C_2-C_{min}]$ intervalas 24,2 mg/g buvo KK, kurio PL = 0,19.

Mikrodumblių dispersinėje sistemoje, kurios koncentracija 1,06 %, be KSF, naudojami KK, kurių skirtingi PL, o krakmolo modifikavimui buvo arba nebuvo naudojamas pramoninio CaO priedas. KK su CaO priedu reikėjo 2,0–2,8 karto mažiau, nei be pramoninio CaO priedo: jų efektyvi C_{min} svyravo nuo 0,5 mg/g iki 0,9 mg/g, o kai KK sintezei nebuvo naudotas CaO priedas efektyviai nusodinti mikrodumblių biomasę reikėjo panaudoti nuo 1,0 mg iki 2,5 mg/g. $KK_{0,32} * C_{min}$ reikėjo 2,5 karto daugiau nei KSF. Taip pat KK bandiniai su CaO priedu 3,0–4,2 karto efektyviau tankino mikrodumblių dispersinės sistemos ląsteles: jų C_{opt} svyravo nuo 1,6 mg/g iki 1,8 mg/g, o kai KK sintezei nebuvo naudotas CaO priedas efektyviai nusodinti stabilią dispersiją reikėjo panaudoti nuo 5,4 mg iki 6,7 mg/g mikrodumblių. $KK_{0,18} *$ ir $KK_{0,32} * C_{opt}$ reikėjo 1,6 karto daugiau nei KSF. Šių flokuliantų teigiama savybė – platus $[C_2-C_{min}]$, todėl įdėjus didesnę kiekį flokulianto, nei C_{min} , destabilizuota mikrodumblių dispersinė sistema negrįš ilgą laiką į stabilią sistemą.

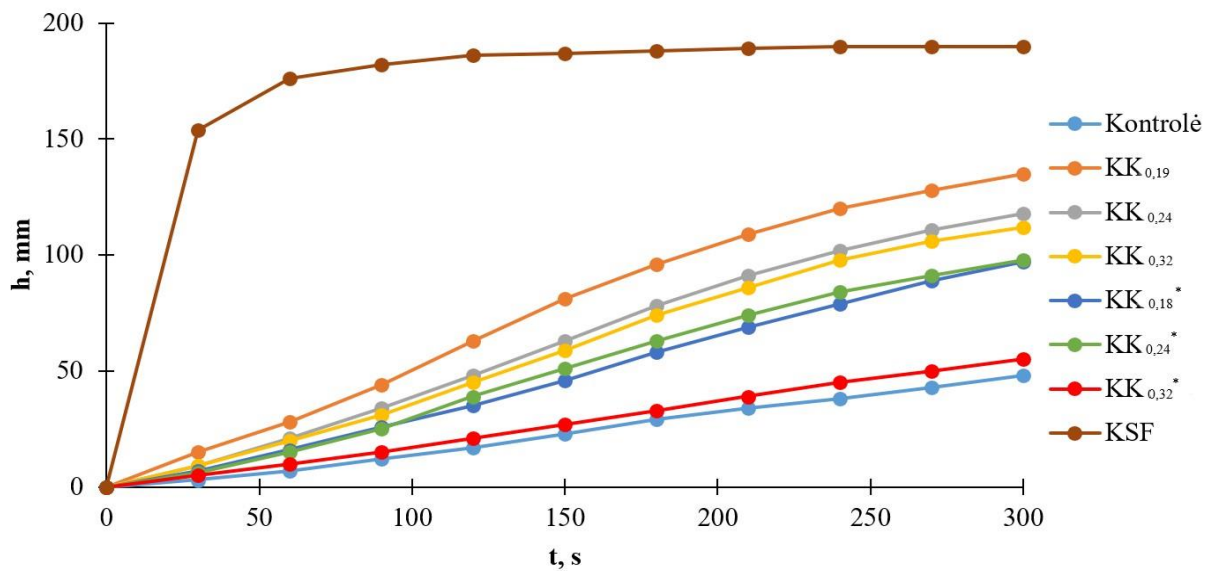
3 lentelė. Flokuliantų minimalios, optimalios dozės ir flokuliacijos lango plotis kaolino modelinėje sistemoje ir mikrodumbliuose

Flokuliantas	C _{min} , mg/g	C _{opt} , mg/g	[C ₂ -C _{min}], mg/g
Kaolinas			
KK _{0,19}	6,0	18,1	24,2
KK _{0,24}	10,6	16,1	16,0
KK _{0,32}	7,6	15,6	17,6
KK _{0,18} *	4,2	11,3	23,8
KK _{0,24} *	2,2	4,5	11,2
KK _{0,32} *	4,2	6,8	10,0
KSF	1,4	2,5	7,6
Mikrodumbliai			
KK _{0,19}	2,5	6,7	> 10
KK _{0,24}	1,4	5,4	> 10
KK _{0,32}	1,0	5,9	> 10
KK _{0,18} *	0,9	1,6	> 10
KK _{0,24} *	0,6	1,8	> 10
KK _{0,32} *	0,5	1,6	> 10
KSF	0,2	1,0	> 10

2.2.3. Flokuliacijos efektyvumas pagal sedimentacijos greitį naudojant smulkiadispersinio kaolino modelinę sistemą ir mikrodumblius

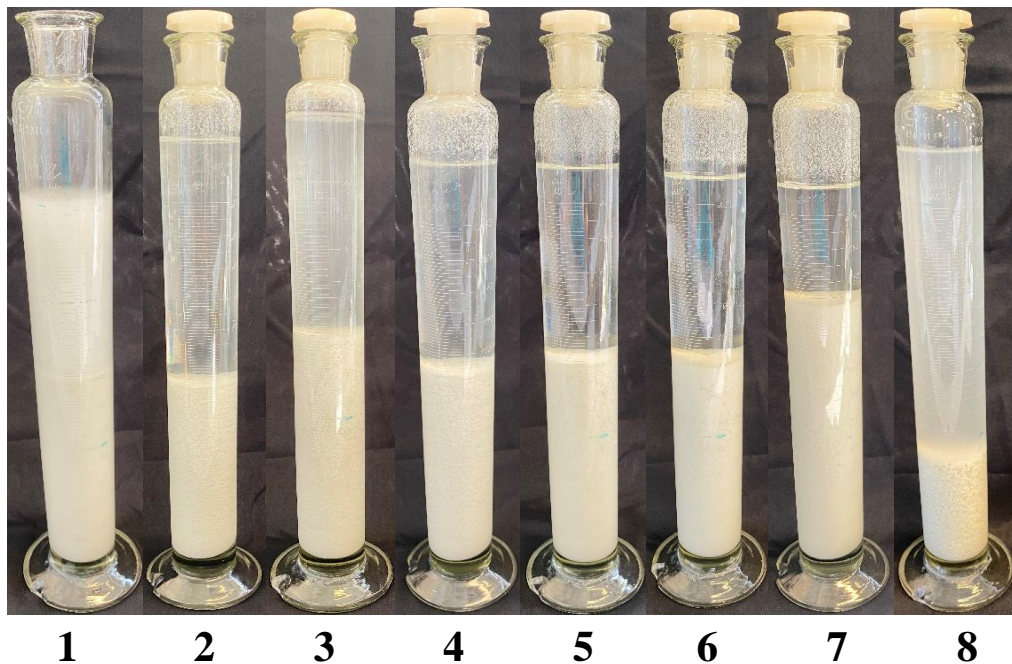
Flokuliacijos efektyvumas gali būti įvertinamas pagal agreguotų flokulių, kurios susidaro esant sąveikai tarp dispersinės sistemos dalelių ir jonogeninio flokulianto, sedimentacijos greičio. Kuo didesnis flokulių sedimentacijos greitis, tuo efektyvesnis jonogeninis flokuliantas. Vadinasi susidaro didesnės, kompaktiškesnės flokulės, kurias galima būtų lengviau atskirti. Norint atskirti dispersines sistemas, yra svarbu nedidelis flokulianto kiekis, kuris sukeltų spartų suspensijos destabilizavimą ir skaidrų išvalytą vandenį. Mikrodumblių ir modelinės kaolino dispersinių sistemų įvertinami sudarytų flokulių su KK ir KSF sedimentacijos greičiai.

25 paveiksle pateikta informacija KK ir KSF flokulių efektyvumas pagal sedimentacijos greitį kaolino modelinėje sistemoje. Matoma, kad kaolino dalelės be flokulianto priedo sėda lėčiausiai. Pridėjus KK arba KSF, flokulės agreguojasi, sedimentacijos greitis padidėja. Efektyviausias flokuliantas yra KSF. Palyginus skirtingus KK flokuliantus, greičiausiai flokuliuoja KK, kurio sintezei nėra naudojamas CaO priedas, o jo PL = 0,19. Kompaktiškiausios nuosėdos susidarė KSF atveju, naudojant KK_{0,32}* gautos puriausios nuosėdos, jų kiekis po 5 min flokuliacijos yra didžiausias. Galima pastebėti, kad skaidriausia vandeninė fazė gauta, kai kaolino suspensija buvo destabilizuota KK_{0,18}* ir KK_{0,24}* flokuliantais.



25 pav. Flokuliacijos efektyvumas pagal sedimentacijos greitį kaolino modelinėje sistemoje naudojant KK ir KSF

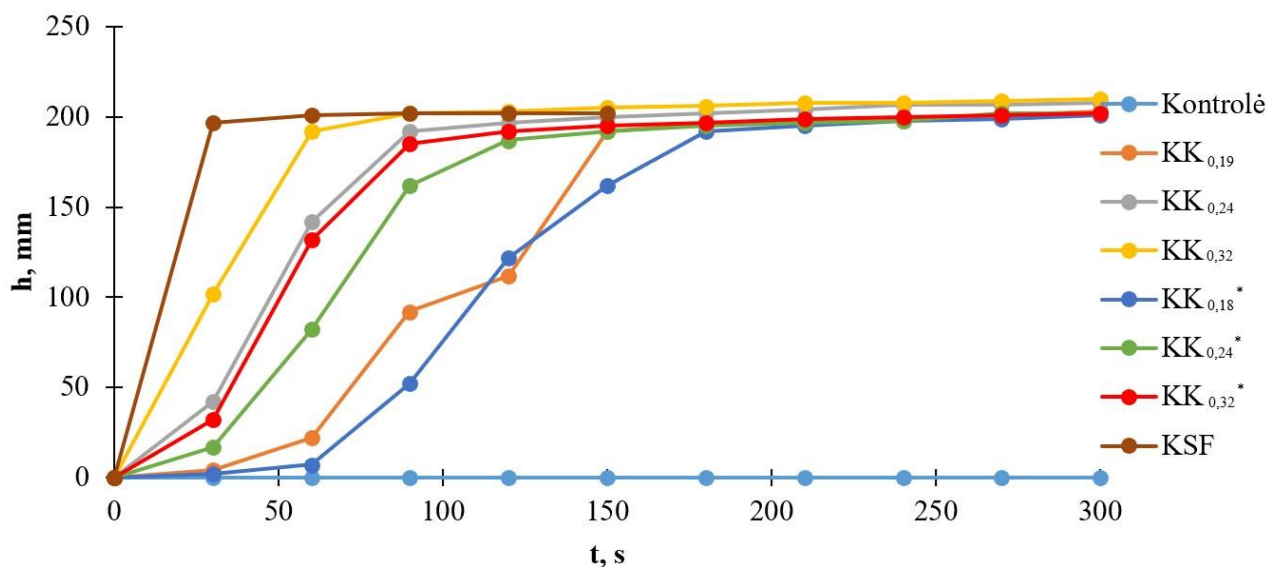
26 paveiksle matomos po 5 min nusėdusios kaolino dalelės be flokulianto priedo ir agreguotos flokulės.



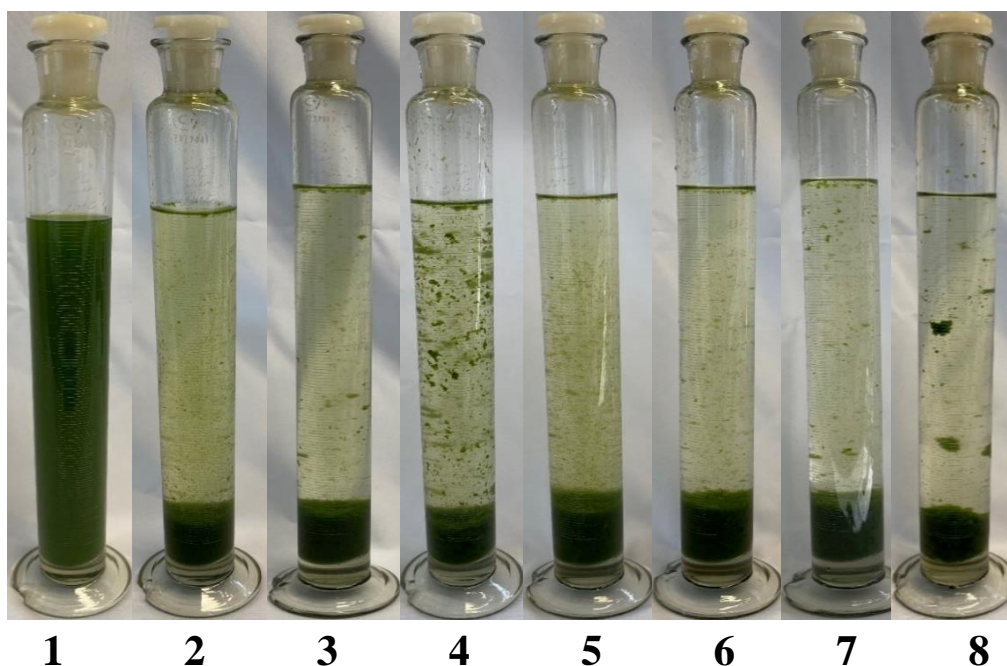
26 pav. Nusodintos kaolino modelinės suspensijos nuotraukos po 5 min, naudojant C_{opt} flokuliantų dozes, atitinkamai: 1 – kontrolė; 2 – $KK_{0,19}$; 3 – $KK_{0,24}$; 4 – $KK_{0,32}$; 5 – $KK_{0,18}^*$; 6 – $KK_{0,24}^*$; 7 – $KK_{0,32}^*$; 8 – KSF

Mikrodumbliai vandeninėje terpėje pasižymi stabilumu (žr. 27 pav.). Be flokulianto priedo ląstelės išlieka stabilios. Pridėjus KK arba KSF, susiformuoja flokulės, kurios greičiau, nei be flokulianto priedo, nusėda. Kuo greitesnis yra sedimentacijos procesas, tuo efektyvesnis yra flokuliantas. Ištyrus KK ir KSF įtaką sedimentacijos greičiui yra matoma, kad efektyviausias yra KSF, tačiau KK pasižymi panašiu efektyvumu, šiuo atveju gauti geresni naujai susintetintų KK flokuliantų rezultatai, negu tiriant aukščiau aprašytas modelines kaolino sistemas. Palyginus KK, kurių yra skirtingi PL, efektyviausias jonogeninis flokuliantas, kurio $PL = 0,32$, o modifikavimo reakcijoje nėra pridėta

pramoninio CaO. Tačiau yra žinoma, kad pridedamo KK, kuriame nėra CaO priedo, reikia kur kas didesnės koncentracijos, nei KK, kuriame yra CaO priedas. 28 pav. yra matomos mikrodumplių dalelės be KK arba KSF priedo ir sutankintos flokulės nusėdusios po 5 min.



27 pav. Flokuliacijos efektyvumas pagal sedimentacijos greitį mikrodumplių dispersijoje naudojant KK ir KSF



28 pav. Tankintų mikrodumplių sedimentacijos nuotraukos po 5 min, naudojant C_{opt} flokulantų dozes, atitinkamai: 1 – kontrolė; 2 – KK_{0,19}; 3 – KK_{0,24}; 4 – KK_{0,32}; 5 – KK_{0,18}*; 6 – KK_{0,24}*; 7 – KK_{0,32}*; 8 – KSF

2.2.4. Mikrodumplių flokulių charakterizavimas

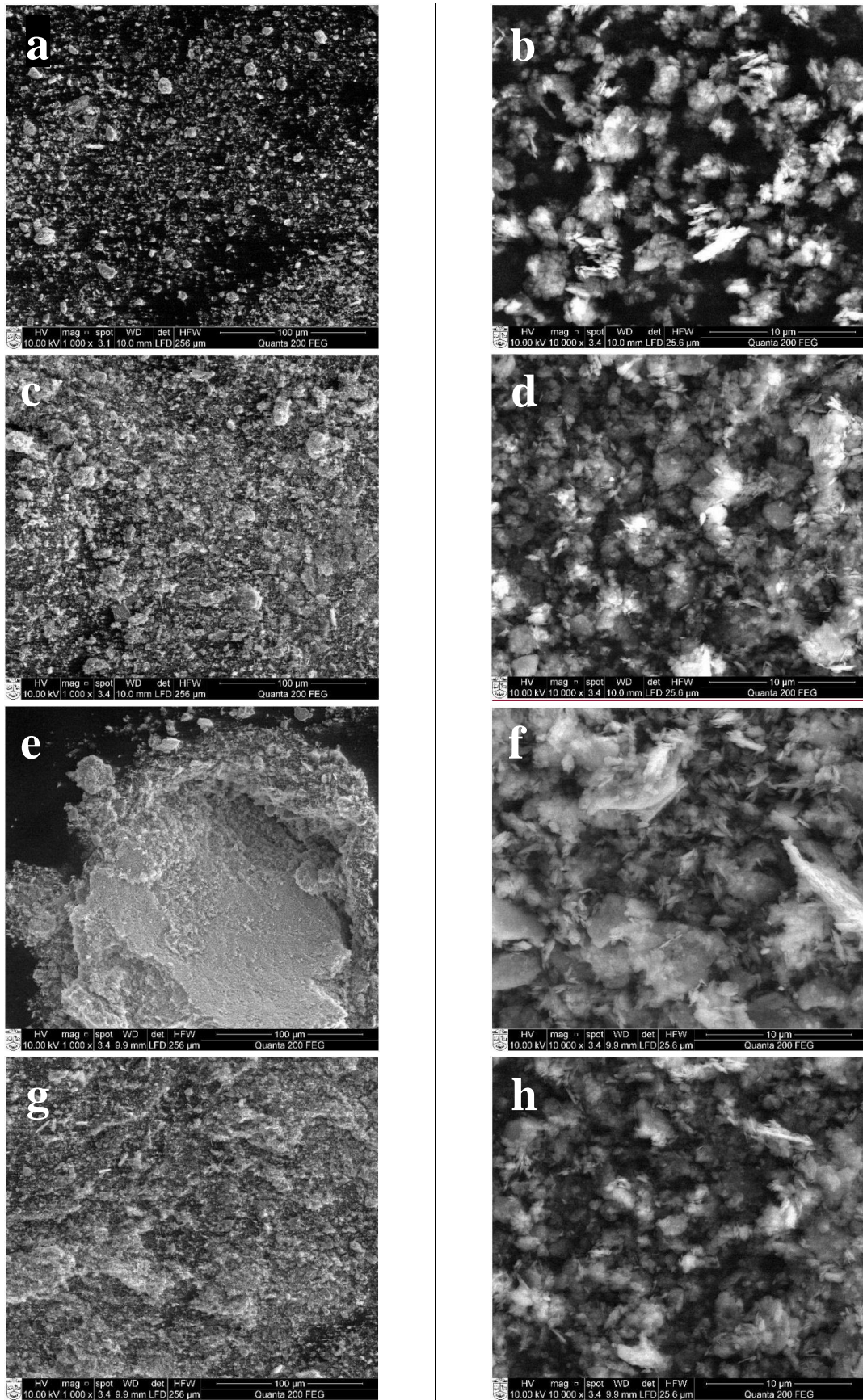
Agreguotos žaliųjų mikrodumplių flokulės yra charakterizuojamos, po sedimentacijos greičio nustatymo, naudojant KK ir KSF flokulantus. Tirta flokulių morfologija, jų kompaktiškumas ir stebimi ląstelių flokulės skenuojamosios elektronų mikroskopijos (SEM) metodu.

Mikrodumblių flokulių kompaktiškumas (K) yra flokulių glaudumas, tankumas įvertinant flokulių tūrį vandeninėje terpėje. Kompaktiškos flokulės palengvina nuosėdų susidarymą ir jų atskyrimą nuo vandeninės frakcijos [94]. Kuo didesnė K vertė, tuo flokulės yra kompaktiškesnės. Nustačius flokulių sedimentacijos greitį modelinėje kaolino ir mikrodumblių sistemose, matuojamas flokulių K pagal 2.4 formulę. Gauti rezultatai pateikti 4 lentelėje. Tiek kaolino modelinėje, tiek mikrodumblių dispersinėse sistemose sudarytų flokulių nėra, todėl dalelės užima visą sistemos tūrį. Kaolino dalelės sėda dispersinėje sistemoje, po 5 min. K yra 54,4 %, o po to pačio laiko mikrodumblių ląstelės vis dar išlieka stabilios. Taip pat abiejuose dispersinėse sistemose kompaktiškiausios flokulės, pagal užimamą tūrį, gaunamos naudojant KSF. Palyginus naudojamus KK flokuliantus kaolino modelinėje sistemoje kompaktiškiausios flokulės gaunamos naudojant KK_{0,19}, kurių kompaktiškumas yra 58,9 %. Mikrodumblių sistemoje, gaunamos kompaktiškiausios flokulės, naudojant KK_{0,32}, kompaktiškumas yra 89,5 %. Šioje dispersinėje sistemoje, naudojant KK_{0,32}, gaunamos kompaktiškesnės flokulės, nei naudojant KSF, skirtumas – 0,2 %.

4 lentelė. Po 5 minučių gautų kaolino arba mikrodumblių su KK arba KSF flokulių kompaktiškumas įvertintas matuojant flokulių tūrį

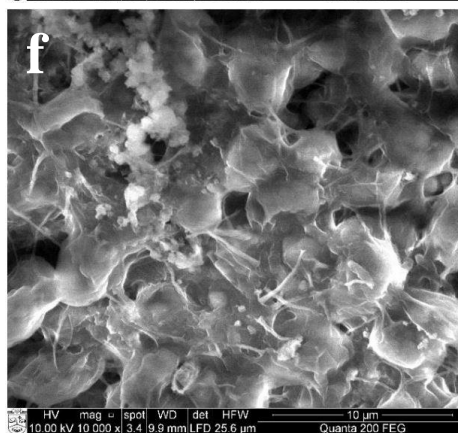
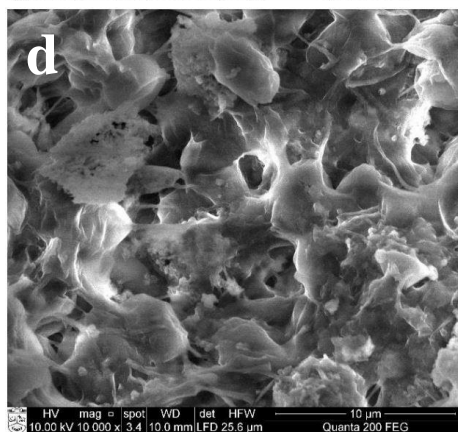
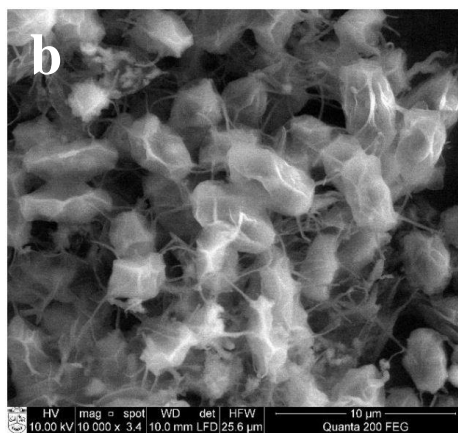
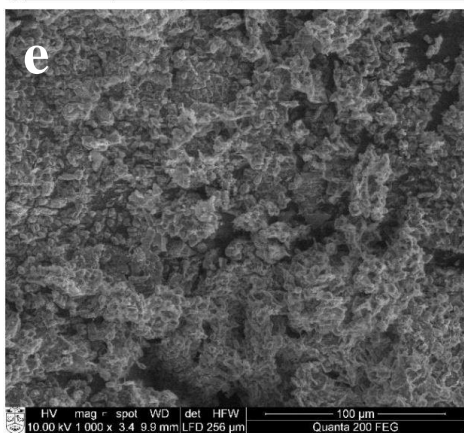
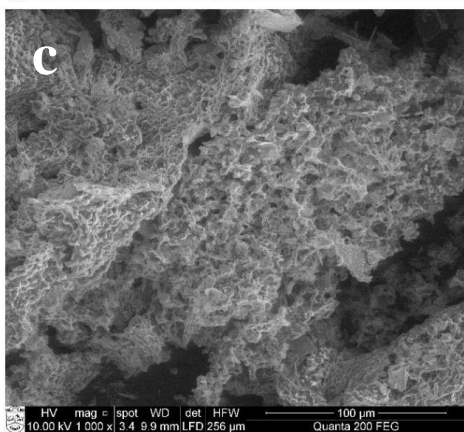
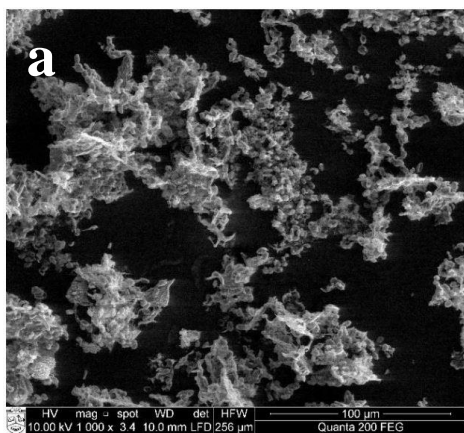
Flokuliantas	K, %
Kaolinas	
Kontrolė	54,4 ± 1
KK _{0,19}	58,9 ± 2
KK _{0,24}	50,9 ± 3
KK _{0,32}	54,7 ± 3
KK _{0,18} *	48,0 ± 2
KK _{0,24} *	47,4 ± 2
KK _{0,32} *	30,5 ± 3
KSF	76,2 ± 5
Mikrodumbliai	
Kontrolė	0,0
KK _{0,19}	88,0 ± 1
KK _{0,24}	79,9 ± 2
KK _{0,32}	89,5 ± 3
KK _{0,18} *	86,5 ± 2
KK _{0,24} *	86,7 ± 2
KK _{0,32} *	86,0 ± 4
KSF	89,3 ± 5

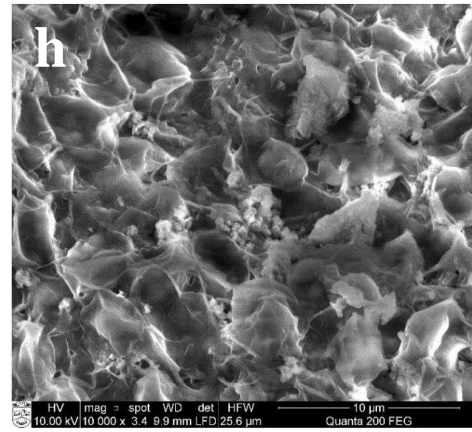
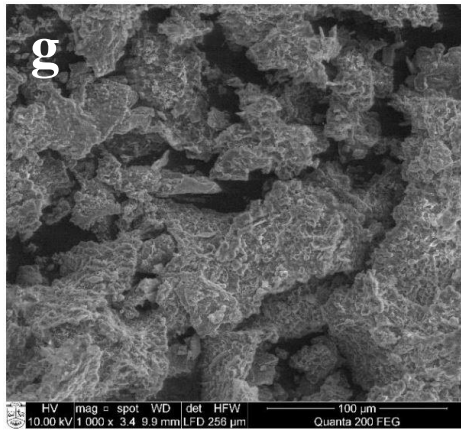
SEM nuotraukose galima stebėti, kaip į stabilią dispersinę sistemą įdėtas flokuliantas agreguoja suspensijos daleles. Tankinamos liofilizuotos dispersinės dalelės. 29 paveiksle matoma, kaip keičiasi kaolino modelinės sistemos dalelės pridėjus skirtingų flokuliantų: KK_{0,24}, KK_{0,24}* ir KSF (priartinta 1000 ir 10000 kartų). Palyginus a, c, e, g paveikslius, yra matoma, kad pridėjus flokulianto, kaolino dalelės yra agreguojamos: a paveiksle tarp dalelių yra matomi didesni tarpai, o c, e ir g paveiksluose susidaro stambesnės flokulės, kurios yra sukibusios viena su kita. Nagrinėjant agregatų struktūrą galima pastebėti, kad e, f – kaolino-KK_{0,24}* flokulės ir g, h – kaolino-KSF flokulės sudarytos iš didesnių kompaktiškų agregatų, negu susidaro flokulės kai naudojamas KK_{0,24}.



29 pav. Kaolino dalelių ir jo flokulijų SEM nuotraukos: a, b – kaolinas be priedų; c, d – kaolino-KK_{0,24} flokulės; e, f – kaolino-KK_{0,24}* flokulės; g, h – kaolino-KSF flokulės, kai didinimas a, c, e, g – 1000; b, d, f, h – 10000 kartų

30 paveiksle yra pateiktos mikrodumblių ląstelių ir sudarytų flokulių nuotraukos. Nuotraukose a, c, e ir g matoma, kaip keičiasi dalelių tankis. Dumблиų dalelės a nuotraukoje, turi didelius tarpus, viena tarp kitos. Pridėjus flokulantų $KK_{0,24}$, $KK_{0,24}^*$ ir KSF šie tarpai ženkliai sumažėja. Tai rodo, kad flokulės agregavosi. Priartinus flokules 10000 kartų, nuotraukoje b, matomos mikrodumblių ląstelės. Pridėjus flokulantų, nuotraukose, d, f, ir h, mikrodumblių dalelės sudaro agregatus, flokuliantas sudaro plėvelę kuria apgaubia mikrodumblių ląsteles. Tai gali būti dėl to, kad tarp neigiamą paviršiaus krūvį turinčios mikrodumblių dalelės ir teigiamą ketvirtinę amonio grupę turinčios KK makromolekulės susidaro elektrostatinė sąveika – priešingi krūviai traukia vienas kitą, tai lemia suspensijos dalelių sutankėjimą.

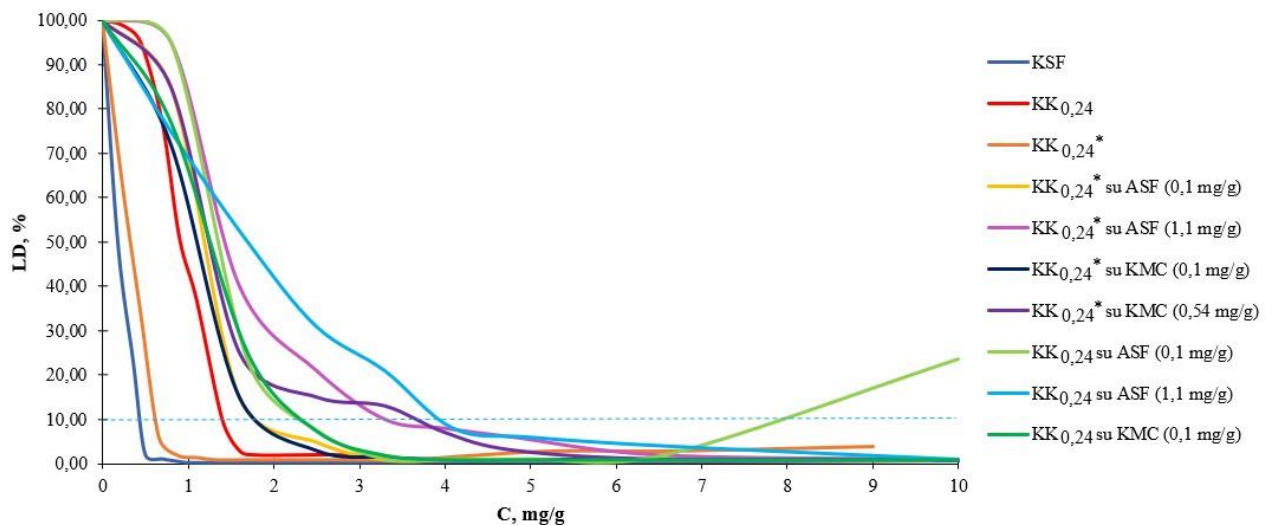




30 pav. Mikrodumblių dalelių ir jų flokulijų SEM nuotraukos: a, b – mikrodumbliai be flokulantų; c, d – mikrodumblių-KK_{0,24} flokulės; e, f – mikrodumblių-KK_{0,24}* flokulės; g, h – mikrodumblių-KSF flokulės, kai didinimas a, c, e, g –1000; b, d, f, h – 10000 kartų

2.2.5. Flokuliacijos efektyvumas pagal likutinį drumstumą naudojant katjoninius ir anijoninius flokulantus su mikrodumbliais

Flokuliacinio efektyvumo pagerinimui buvo naudojamos, taip vadinamos dvigubosios flokulantų sistemos, kai naudojami du priešingą krūvio ženklą turintys flokulantai. Žinoma, kad tarp jų susidaro joninis ryšys, ko pasekoje gali susidaryti didesnės masės makromolekulės, susiformuoja jų tinklai, kurių formavimosi metu bus įkapsuliuojami teršalai. Dažnai ši stipri elektrostatinės prigimties sąveika kompaktizuoja flokulės ir turėtų padidinti sėdimo greitį ir mažesnės flokuliato dozės. Tiriant šias teorines prielaidas į mikrodumblių dispersinę sistemą buvo įdedamas anijoninio flokuliato priedas. Siekiama gauti mažesnes C_{min} dozes. Naudojami dviejų rūšių flokulantai: anijoninis sintetinis flokuliantas (ASF) ir natūralios kilmės kraboksimetilceliuliozė (KMC). Stebima LD priklausomybė nuo įdėto KK arba KSF kiekio (žr. 31 pav.). Iš gautų rezultatų yra matoma, kad ASF arba KMC flokulantų priedas nepagerina KK arba KSF efektyvumo – reikiamo katjoninio flokuliato reikia daugiau, negu pateiktos C_{min} dozės 3 lentelėje. Naudojant KK_{0,24} ir ASF arba KMC priedą, C_{min} dozė padidėja 1,0–2,5 mg/g. Naudojant KK_{0,24}* ir ASF arba KMC priedą, katjoninio flokuliato reikia 1,2–3,1 mg/g daugiau, nei KK_{0,24}* be anijoninių flokulantų priedo.



31 pav. Likutinio drumstumo priklausomybė nuo katjoninio flokuliato kiekio mikrodumblių ir anijoninio flokuliato sistemoje

Todėl galima daryti išvadą, kad tankinant mikrodumlius anijoninių stambiamolekulinių junginių priedai mažina flokuliacijos efektyvumą, tokiu atveju reikia naudoti daugiau katijoninio flokuliato.

2.2.6. Dalelių ir flokulių dydžio ir dzeta potencialo nustatymas

Dalelių dydis ir ζ -potencialas išmatuojami DelsaNano C matuokliu (*Beckman Coulter*, Japonija). Kaolino smulkiadispersinės modelinės sistemos ζ -potencialas, dalelių dydis ir polidispersiškumo indeksas (PI):

$\zeta = -34,70$ mV, dalelių dydis yra $0,47 \mu\text{m}$, polidispersiškumo indeksas $\text{PI} = 0,272$.

Mikrodumblių (1,06 %) gautų iš VDU žemės ūkio akademijos, dalelių paviršiaus tyrimo duomenys: $\zeta = -30,84$ mV, dalelių dydis yra $7,5 \mu\text{m}$, $\text{PI} = 0,312$.

Iš duomenų pateiktų 5 lentelėje yra matoma, kad pridėjus KK, turinčio katijoninių ketvirtinių amonio grupių, sistema be flokulantų priedo turi neigiamą dalelių paviršiaus krūvį, o vėliau didinant $\text{KK}_{0,19}$ kiekį flokulių paviršiaus krūvis. Tai patvirtina elektrostatinę sąveiką tarp flokuliato ir stabilių dalelių susidarant flokulėms.

5 lentelė. Kaolino (1g/l) ir mikrodumblių (1,06 %) paviršiaus krūvio priklausomybė nuo įdėto KK kiekio

KK _{0,19} dozė, mg/g	ζ -potencialas, mV
Kaolinas	
0,0	-34,70
2,4	-25,01
4,6	-21,82
7,0	-19,25
9,2	2,92
11,6	12,87
Mikrodumbliai	
0,0	-30,84
0,2	-17,99
0,4	-13,02

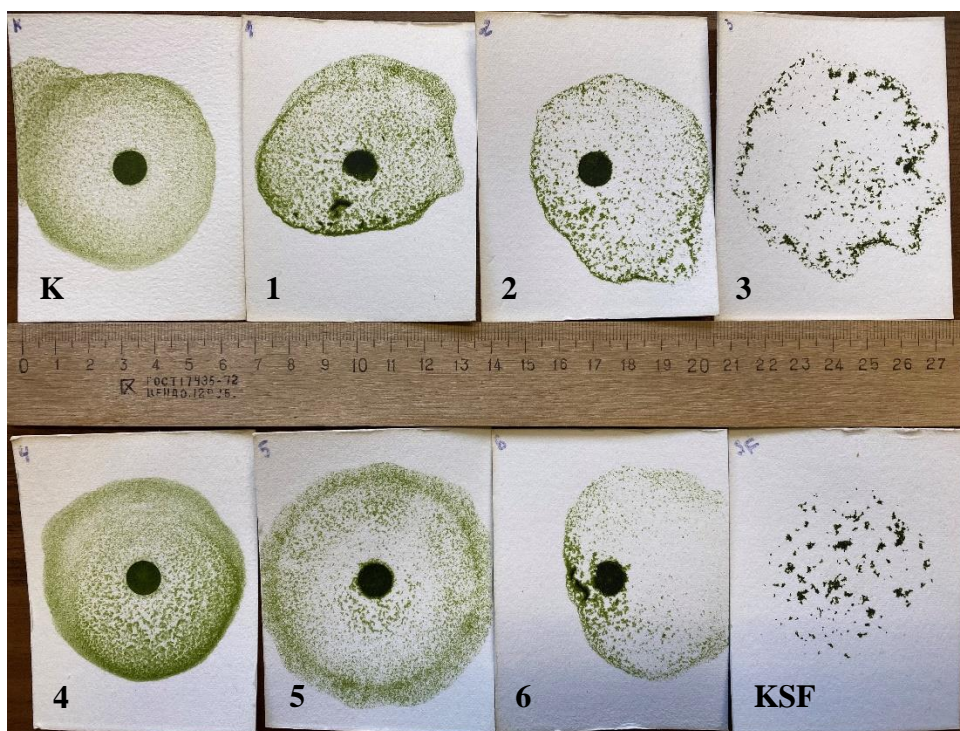
2.2.7. Mikrodumblių destabilizuotų dalelių filtravimo efektyvumas

Atskiriant dispersines daleles, yra svarbu žinoti kaip lengvai sutankintos flokulės gali atiduoti vandenį. Tai galima įvertinti apskaičiavus filtravimo efektyvumą (FE) pagal 2.5 formulę. Kapiliariniu principu, naudojant CST aparatą, per standartinį chromatografinį popierinį filtrą, yra matuojama vandens įsiurbimo trukmė iš vandens ir flokulių sudarytos dispersinės sistemos. 6 lentelėje pateikta destabilizuotų mikrodumblių FE priklausomybė nuo naudoto flokuliato.

6 lentelė. Flokulantų filtravimo efektyvumas

Flokuliantas	KK arba KSF dozė C, mg/g	Filtravimo trukmė, s	FE, %
Kontrolė	-	20,9	-
KK _{0,19}	4,9	13,7	34,45
KK _{0,24}	5,1	11,7	44,02
KK _{0,32}	7,0	11,7	44,02
KK _{0,18} *	1,5	13,7	34,45
KK _{0,24} *	1,8	13,3	36,36
KK _{0,32} *	1,5	12,8	38,76
KSF	1,0	10,3	50,72

Gauti duomenys rodo, kad didėjant KK PL, didėja flokulantų FE. Be KSF, kurio FE yra 50,72 %, geriausiu gebėjimu atiduoti vandenį pasižymi KK_{0,24} ir KK_{0,32} – greičiau atiduodamas flokulėse sistemoje esantis vanduo (žr. 6 lentelę, 32 pav.). Jų FE yra 44,02 %. Matoma, kad tiriant flokuliacijos efektyvumą pagal sedimentacijos greitį 2.2.3 skyriuje, šie flokulantai: KK_{0,24} ir KK_{0,32}, taip pat pasižymėjo greita sedimentacija, tačiau reikalinga flokulianto C_{min} yra 1,4–4,8 kartus didesnė, nei naudojant KK su CaO priedu. Pagal filtravimo greitį ir flokulių vaizdą KK_{0,24}, KK_{0,32} ir KK_{0,32}* yra artimiausi sintetiniam flokuliantui.



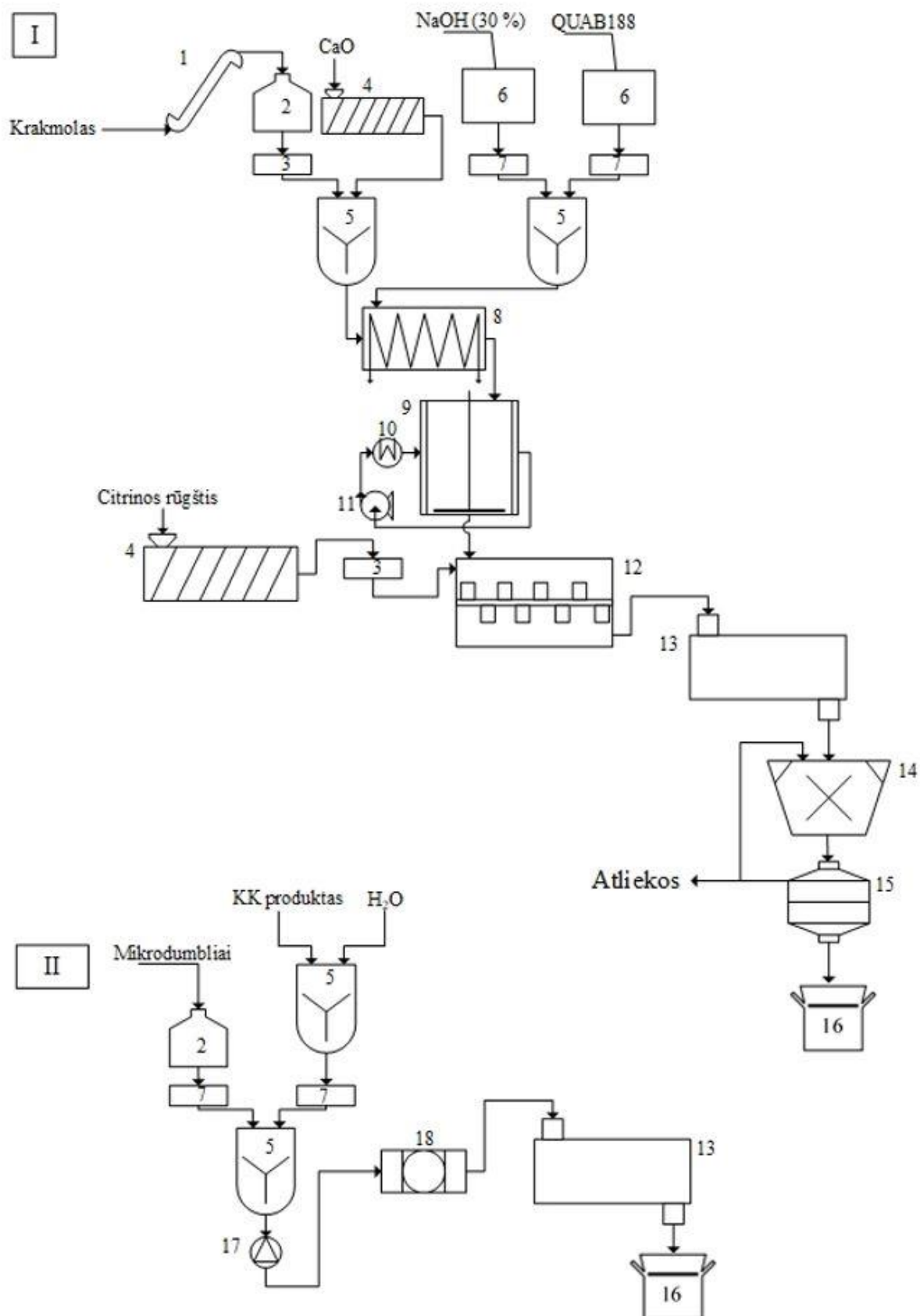
32 pav. Chromatografiniai filtrai po filtravimo eksperimento matuojant flokulantų FE, atitinkamai: K – kontrolė, 1 - KK_{0,19}; 2 – KK_{0,24}; 3 – KK_{0,32}; 4 – KK_{0,18}*; 5 – KK_{0,24}*; 6 – KK_{0,32}*

3. Rekomendacijos

Apibendrinus mikrodumblių flokuliacijos eksperimento gautus rezultatus, buvo parinktos katijoninio krakmolo (KK) ir mikrodumblių flokulių gamybos sąlygos. 33 paveiksle yra pateikta KK ir flokulių gamybos technologinė principinė schema. Kaip yra matoma paveiksle, gamybos procesas susideda iš dviejų etapų. Pirmasis etapas yra KK produkto gamyba, kuriame yra gaunami 80,4 % grynumo KK milteliai (žr. 33 pav., I). Antrasis etapas yra mikrodumblių biomasės gavimas, flokuliacijai panaudojant KK tirpalą (žr. 33 pav., II), kai jo ruošimui naudojamas modifikuotas krakmolas gautas po pirmojo gamybos etapo.

Bulvių krakmolas kaušiniu elevatoriumi (1) yra užkeliamas į 500 litrų talpyklą (2), iš kurio svoriniu dozatoriumi (3) yra paskirstomas reikiamas krakmolo kiekis. Tuo pačiu metu į sraigtinį dozatorių (4) yra suberiami CaO milteliai. Krakmolo ir CaO milteliai yra suberiami į maišyklę su inkariniu maišikliu (5), kurioje yra sumaišomos sausos žaliavos. Tuo pačiu metu iš 130 litrų ir 60 litrų skysčių talpų (6) matuojant tūriniais dozatoriais (7) į maišyklę patenka reikiami kiekiai reagentų, propeleriniu maišikliu (5) yra sumaišomi modifikavimo agento QUAB188 ir 30 % NaOH tirpalai. Tirpalų mišinys paliekamas 10 min. Sausos ir skystos medžiagos supilamos į šildomą maišytuvą (8), o vėliau pašildomą 1400 litrų reakcijos talpą (9). Reakcija vykdoma esant $45\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 5\text{ }^{\circ}\text{C}$. Kuris elektriniu kaitintuvu (10) pašildomas ir cirkuliacija vykdoma išcentrinu siurbliu (11), čia reakcijos mišinio srauto slinkimo žemyn greitis sureguliuojamas taip, kad mišinys išbūtų 24 val. Iš reakcijos talpos gautas KK produktas patenka į neutralizacijos maišytuvą (12). Taip pat į neutralizacijos maišytuvą, kuriame yra KK, sraigtinio dozatoriumi (4) ir svoriniu dozatoriumi (3) yra dozuojamas reikiamas kiekis citrinos rūgšties. Neutralizuotas KK mišinys yra džiovinamas $105\text{ }^{\circ}\text{C}$ būgninėje džiovykloje (13) iki 5 % drėgmės. KK produkto dalelės yra smulkinamos malūne (14) ir sijojamos vibrosiete (15). Stambios dalelės gražinamos į malūną susmulkinimui ir sijojimui. Gautas KK produktas pakuojamas (16) ir parduodamas. Dalis produkto gali būti panaudojama mikrodumblių tankinimui ir sausinimui (žr. 33 pav., II).

Antrame gamybos proceso etape 1000 litrų mikrodumblių suspensija iš talpyklos (2) tūriniu dozatoriumi (7) yra tiekiamas mentinę maišyklę (5). Taip pat kitoje mentinėje maišyklėje (5) yra tirpinamas KK produktas su vandeniu, gaunamas 0,025 % KK tirpalas, kuris tūriniu dozatoriumi patenka į maišyklę, kurioje yra mikrodumblių suspensija. Gautas mikrodumblių flokulių ir vandens dispersija membraniniu siurbliu (17) transportuojamas, filtruojamas (18), džiovinamas $80\text{ }^{\circ}\text{C}$ [89] (13) ir pakuojamas (16).



33 pav. Katijoninio krakmolo (I) ir mikrodumblių flokulių (II) gamybos principinė technologinė schema: 1 – kaušinis elevatorius; 2 – birių žaliavų talpa; 3 – svorinis dozatorius; 4 – sraigtinis dozatorius; 5 – maišyklė; 6 – skysčių talpa; 7 – tūrinis dozatorius; 8 – šildantis maišytuvas; 9 – šildoma reakcijos talpa; 10 – kaitintuvas; 11 – išcentrinis siurblys; 12 – neutralizacijos maišytuvas; 13 – būgninė džiovykla; 14 – malūnas; 15 – vibrosietas; 16 – pakavimas; 17 – membraninis siurblys; 18 – būgninis filtras.

7 lentelėje yra pateikta KK gamybai reikalingi žaliavų kiekiai. Planuojama per parą pagaminti 600 kg KK, kurio PL būtų 0,32, o gaunamas produkto grynumas 75,98 %. Iš gautų eksperimentų rezultatų yra matoma, kad norint gauti skaidrią vandeninę frakciją optimali flokulianto KK_{0,32}* dozė yra 1,6 mg/g (žr. 3 lentelę). Iš mikrodumblių auginimo įmonės, kuri teiktų mikrodumblių suspensiją, būtų planuojama gauti po 1000 litrų suspensijos per parą, kurios koncentracija būtų 1,06 %, taigi gaunama mikrodumblių biomasė per parą yra 10,6 kg, o šiai masei reikėtų 17 g flokulianto. Likęs KK produkto kiekis būtų supakuojamas ir parduodamas.

7 lentelė. KK_{0,32}* gamybos žaliavų kiekiai sunaudojami per parą

Eil. Nr.	Žaliava	Žaliavos grynumas, %	Reikalingas žaliavų kiekis, %	Reikalingas žaliavų kiekis, kg	Grynų žaliavų kiekis, kg	Vandens kiekis žaliavose, kg
1	Kraskmolas	87,88	50,43	302,6	265,9	36,7
2	QUAB188	65	25,32	151,9	98,7	53,2
3	NaOH	30	13,13	78,8	23,6	55,1
4	CaO	92,2	0,61	3,7	3,4	0,0
5	Citrinų rūgštis	100	10,50	63,0	63,0	0,0
Viso, kg:				600,0	454,7	145,3
KK produkto grynumas, %					75,98	
KK produkto likutinės drėgmės kiekis, %					5,0	

4. Darbuotojų sauga ir sveikata

Pagal 2003 metų liepos 1 dienos Lietuvos Respublikos darbuotojų saugos ir sveikatos įstatymą darbuotojų sauga ir sveikata yra apibūdinama „...visos prevencinės priemonės, skirtos darbuotojų darbingumui, sveikatai ir gyvybei darbe išsaugoti, kurios naudojamos ar planuojamos visuose įmonės veiklos etapuose, kad darbuotojai būtų apsaugoti nuo profesinės rizikos arba ji būtų kiek įmanoma sumažinta“ [90]. Taip pat šis įstatymas įpareigoja, pagal 3 straipsnio 1 dalį, kad darbo vietoje esančiam darbuotojui privalo būti suteiktos saugios ir sveikatai nekenksmingos darbo sąlygos, o pagal 11 straipsnio 1 dalį, tai užtikrinti privalo darbdavys.

Profesinės rizikos veiksnių sąvokos yra apibrėžtos 2012 metų spalio 25 dienos įstatyme dėl profesinės rizikos vertinimo bendrųjų nuostatų patvirtinimo [91]. Ketvirtinės amonio grupės turinčio katijoninio krakmolo (KK) gamyboje galima susidurti su tokiais rizikos veiksniais kaip:

- 1) fizikiniai veiksniai – aplinkos oro temperatūra, triukšmas, apšvietimas;
- 2) fiziniai veiksniai – netinkamas darbo vietos įrengimas, įrenginių judančios dalys, sproginimas, gaisras, statinių stabilumo ir tvirtumo neužtikrinimas, pavojingi paviršiai;
- 3) cheminiai veiksniai – cheminės medžiagos, tirpikliai, atliekos, šalutiniai produktai, dulkės;
- 4) biologiniai veiksniai – mikroorganizmai, atliekos;
- 5) ergonominiai veiksniai – fizinio darbo krūvis, darbo vietos nepritaikymas pagal darbuotojo galimybes;
- 6) psichosocialiniai veiksniai – psichologinis stresas, nervinė įtampa.






Darbo vietoje galimų pavojų bei rizikos veiksnių sumažinimui ir išvengimui darbuotojai privalo naudotis parinktomis kolektyvinėmis ir asmeninėmis apsaugos priemonėmis. KK produkto ir mikrodumblių flokulių gamyboje darbuotojai darbo metu privalo dėvėti asmenines apsaugos priemones: chalata, apsaugines pirštines, apsauginius akinius, plaukus apsaugančias kepures, o prireikus – apsauginę veido kaukę. Taip pat plaukai privalo būti surišti, o papuošalai nedėvimi.





Kolektyvines apsaugos priemones KK ir mikrodumblių gamyboje sudaro: bendros vėdinimo sistemos; apsaugos plokštės nuo garso; kopėčios, perėjimo tilteliai su apsauginiais aptvarais; apsauginiai stogeliai. Taip pat privalo būti apsaugoti tretieji asmenys, kurie keliauja ar juda šalia pastato, kuriame vykdoma gamybos veikla – įmonės teritorija privalo būti aptverta.

Baigiamojo projekto metu naudotų cheminių medžiagų pavojingumo ir atsargumo frazės, išpėjamieji ženklai, pirmoji pagalba ir priešgaisrinės priemonės yra pateikti 8 lentelėje.

8 lentelė. Tiriamajame darbe naudotų cheminių medžiagų pavojingumo ir atsargumo frazės, įspėjamieji ženklai, pirmoji pagalba ir priešgaisrinė priemonė [92]

Medžiaga	Pavojingumo ir atsargumo frazė	Įspėjamieji ženklai [93]	Pirmoji pagalba ir priešgaisrinės priemonės
Krakmolas			<p>Pirmosios pagalbos priemonės: Įkvėpus: įleisti gryno oro; patekus ant odos nuplauti vandeniu; patekus į akis atsargiai nuplauti vandeniu; prarijus išskalauti burną.</p> <p>Priešgaisrinės priemonės: Gesinimo priemonės pritaikykite prie gaisro aplinkos – vandens purškimas, putos, sausi gesinimo milteliai, anglies dioksidas</p>
3-chlor-2-hidroksipropiltrimetil-amonio chlorido vandeninis tirpalas	<p>Pavojingumo frazės: Įtariama, kad sukelia vėžį. Kenksminga vandens organizmams, sukelia ilgalaikius pakitimus.</p> <p>Atsargumo priemonės: Neįkvėpti dujų, garų, aerozolių. Venkite kontakto su medžiaga. Užtikrinti pakankamą vėdinimą. Evakuokite žmones iš pavojaus zonos, laikykitės avarinių atvejų procedūrų, pasitarkite su specialistu.</p>		<p>Pirmosios pagalbos priemonės: Įkvėpus: išveskite į gryną orą. Patekus ant odos: Nedelsiant nuvilkti visus užterštus drabužius. Odą nuplauti vandeniu. Po kontakto su akimis: nuskalaukite dideliu kiekiu vandens. Išimti kontaktinius lęšius. Prarijus: iškart duokite nukentėjusiajam išgerti vandens (daugiausiai dvi stiklines). Visais atvejais kreiptis į gydytoją</p> <p>Priešgaisrinės priemonės: Tinkamos gesinimo priemonės – vanduo; putos; anglies dioksidas; sausi milteliai</p>
Karboksimateciliozės natrio druska			<p>Pirmosios pagalbos priemonės: Įkvėpus: Jei kvėpuoja, nukentėjusį išnešti į tyrą orą. Jei nukentėjusysis nekvėpuoja, daryti dirbtinį kvėpavimą. Patekus ant odos: nuplauti muilu ir gausiu vandens kiekiu. Patekus į akis: atsargiai nuplauti vandeniu. Prarijus: asmeniui, neturinčiam sąmonės, nieko neduoti. Praskalauti burną vandeniu.</p> <p>Priešgaisrinės priemonės: Tinkamos gesinimo priemonės – naudoti vandens srovę, alkoholiui atsparias putas, sausą cheminę medžiagą arba anglies dioksidą.</p>
Natrio hidroksidas (30 %)	<p>Pavojingumo frazės: Gali esdinti metalus. Smarkiai nudegina odą ir pažeidžia akis. Dirgina odą. Smarkiai pažeidžia akis. Sukelia smarkų akių dirginimą.</p> <p>Atsargumo priemonės: Venkite kontakto su medžiaga. Neįkvėpti dujų, garų, aerozolių. Užtikrinti pakankamą vėdinimą. Evakuokite žmones iš pavojaus zonos, laikykitės</p>		<p>Pirmosios pagalbos priemonės: Įkvėpus: išveskite į gryną orą. Patekus ant odos: Nedelsiant nuvilkti visus užterštus drabužius. Odą nuplauti vandeniu. Po kontakto su akimis: nuskalaukite dideliu kiekiu vandens. Prarijus: duokite nukentėjusiajam išgerti vandens (daugiausiai dvi stiklines), nesukelkite vėmimo (pradūrimo pavojus). Visais atvejais iškvieskite gydytoją.</p> <p>Priešgaisrinės priemonės: Šiai medžiagai jokių gesinimo priemonių apribojimų nėra.</p>

Medžiaga	Pavojingumo ir atsargumo frazė	Įspėjamieji ženklai [93]	Pirmoji pagalba ir priešgaisrinės priemonės
	avarinių atvejų procedūrų, pasitarkite su specialistu. Kreiptis į greitąją pagalbą.		
Kalcio oksidas	<p>Pavojingumo frazės: Dirgina odą. Smarkiai pažeidžia akis. Gali dirginti kvėpavimo takus.</p> <p>Atsargumo priemonės: Neįkvėpkite dulkių. Venkite kontakto su medžiaga. Užtikrinti pakankamą vėdinimą. Evakuokite žmones iš pavojaus zonos, laikykitės avarinių atvejų procedūrų, pasitarkite su specialistu.</p>	 	<p>Pirmosios pagalbos priemonės: Įkvėpus: išveskite į gryną orą. Patekus ant odos: Nedelsiant nuvilkti visus užterštus drabužius. Odą nuplauti vandeniu. Po kontakto su akimis: nuskalaukite dideliu kiekiu vandens. Iš karto iškvieskite oftalmologą. Išimti kontaktinius lęšius. Prarijus: iškart duokite nukentėjusiajam išgerti vandens (daugiausiai dvi stiklines).</p> <p>Priešgaisrinės priemonės: Šiai medžiagai jokių gesinimo priemonių apribojimų nėra.</p>
Citrinos rūgštis	<p>Pavojingumo frazės: Sukelia smarkų akių dirginimą.</p> <p>Atsargumo priemonės: Neįkvėpkite dulkių. Venkite kontakto su medžiaga. Užtikrinti pakankamą vėdinimą. Evakuokite žmones iš pavojaus zonos, laikykitės avarinių atvejų procedūrų, pasitarkite su specialistu.</p>		<p>Pirmosios pagalbos priemonės: Įkvėpus: išveskite į gryną orą. Patekus ant odos: Nedelsiant nuvilkti visus užterštus drabužius. Odą nuplauti vandeniu. Po kontakto su akimis: nuskalaukite dideliu kiekiu vandens. Iškvieskite oftalmologą. Išimti kontaktinius lęšius. Prarijus: iškart duokite nukentėjusiajam išgerti vandens (daugiausiai dvi stiklines). Kreiptis į gydytoją.</p> <p>Priešgaisrinės priemonės: Šiai medžiagai jokių gesinimo priemonių apribojimų nėra.</p>
Kaolinas			<p>Pirmosios pagalbos priemonės: Jei kvėpuoja, nukentėjusįjį išnešti į tyrą orą. Jei nukentėjusysis nekvėpuoja, daryti dirbtinį kvėpavimą. Patekus ant odos: Nuplauti muilu ir gausiu vandens kiekiu. Patekus į akis: Akis kruopščiai praplauti vandeniu. Prarijus: Asmeniui, neturinčiam sąmonės, nieko neduoti. Praskalauti burną vandeniu.</p> <p>Priešgaisrinės priemonės: Naudoti vandens srovę, alkoholiui atsparias putas, sausą cheminę medžiagą arba anglies dioksidą.</p>
Metilo alkoholis	<p>Pavojingumo frazės: Labai degūs skystis ir garai. Toksiška prarijus. Toksiška susilietus su oda. Toksiška įkvėpus. Kenkia organams.</p> <p>Atsargumo priemonės: Neįkvėpti dujų, garų, aerozolių. Venkite kontakto su medžiaga. Užtikrinti pakankamą vėdinimą. Laikyti atokiau nuo uždegimo šaltinių.</p>	 	<p>Pirmosios pagalbos priemonės: Įkvėpus: išveskite į gryną orą. Iš karto iškvieskite gydytoją. Jei sustoja kvėpavimas: iš karto taikykite dirbtines pagalbines kvėpavimo priemones, jei reikia – deguonį. Patekus ant odos: Nedelsiant nuvilkti visus užterštus drabužius. Odą nuplauti vandeniu. Nedelsiant iškvieskite gydytoją. Po kontakto su akimis: nuskalaukite dideliu kiekiu vandens. Iškvieskite oftalmologą. Išimti kontaktinius lęšius.</p>

Medžiaga	Pavojingumo ir atsargumo frazė	Įspėjamieji ženklai [93]	Pirmoji pagalba ir priešgaisrinės priemonės
	Evakuokite žmones iš pavojaus zonos, laikykitės avarinių atvejų procedūrų, pasitarkite su specialistu.		Priešgaisrinės priemonės: Šiai medžiagai jokių gesinimo priemonių apribojimų nėra.
Sieros rūgštis	Pavojingumo frazės: Gali ėsdinti metalus. Smarkiai nudegina odą ir pažeidžia akis. Dirgina odą. Sukelia smarkų akių dirginimą. Atsargumo priemonės: Neįkvėpti dujų, garų, aerozolių. Venkite kontakto su medžiaga. Užtikrinti pakankamą vėdinimą. Evakuokite žmones iš pavojaus zonos, laikykitės avarinių atvejų procedūrų, pasitarkite su specialistu.		Pirmosios pagalbos priemonės: Įkvėpus: išveskite į gryną orą. Iškviškite gydytoją. Patekus ant odos: Nedelsiant nuvilkti visus užterštus drabužius. Odą nuplauti vandeniu. Nedelsiant iškviešti gydytoją. Po kontakto su akimis: nuskalaukite dideliu kiekiu vandens. Iš karto iškvieskite oftalmologą. Išimti kontaktinius lęšius. Prarijus: duokite nukentėjusiajam išgerti vandens (daugiausiai dvi stiklines), nesukelkite vėmimo (pradūrimo pavojus). Nedelsiant iškviešti gydytoją. Nebandykite neutralizuoti. Priešgaisrinės priemonės: Naudoti vandens srovę, alkoholiui atsparias putas, sausą cheminę medžiagą arba anglies dioksidą.
Kalio hidroksidas, 50 %	Pavojingumo frazės: Gali ėsdinti metalus. Kenksminga prarijus. Smarkiai nudegina odą ir pažeidžia akis. Dirgina odą. Smarkiai pažeidžia akis. Sukelia smarkų akių dirginimą. Atsargumo priemonės: Neįkvėpkite dulkių. Venkite kontakto su medžiaga. Užtikrinti pakankamą vėdinimą. Evakuokite žmones iš pavojaus zonos, laikykitės avarinių atvejų procedūrų, pasitarkite su specialistu.	 	Pirmosios pagalbos priemonės: Įkvėpus: išveskite į gryną orą. Iškviškite gydytoją. Patekus ant odos: Nedelsiant nuvilkti visus užterštus drabužius. Odą nuplauti vandeniu. Nedelsiant iškviešti gydytoją. Po kontakto su akimis: nuskalaukite dideliu kiekiu vandens. Iš karto iškvieskite oftalmologą. Išimti kontaktinius lęšius. Prarijus: duokite nukentėjusiajam išgerti vandens (daugiausiai dvi stiklines), nesukelkite vėmimo (pradūrimo pavojus). Nedelsiant iškviešti gydytoją. Nebandykite neutralizuoti. Priešgaisrinės priemonės: Šiai medžiagai jokių gesinimo priemonių apribojimų nėra.

Išvados

1. Susintetinti ketvirtinių amonio grupių turintys katijoninio krakmolo dariniai, turintys skirtingą pakeitimo laipsnį (0,18–0,32). Nustatyta, kad katijonizavimo metu naudojant CaO priedą reakcijos trukmė gali būti sumažinama nuo 48 val. iki 24 val., gaunama didelė reakcijos išeiga – 90 % ar daugiau.
2. Destabilizuojant kaolino modelinę dispersinę sistemą, nustatyta, kad efektyviausi modifikuoto krakmolo flokulantai pagal likutinį drumstumą yra tas, kurio pakeitimo laipsnis yra 0,24, kai sintezės metu panaudotas CaO priedas; jo minimali flokuliacijos dozė yra 2,2 mg/g_{kaolino}, tai 1,4–4,8 karto mažiau negu naudojant to paties pakeitimo laipsnio katijoninį krakmolą, kurio sintezės metu nenaudotas CaO, tačiau 1,6 karto daugiau nei katijoninio sintetinio flokulianto. Įvertinus flokuliacijos efektyvumą pagal sedimentacijos greitį efektyviausias flokuliantas yra katijoninis krakmolai, kurio pakeitimo laipsnis 0,19 (sintetintas be CaO priedo); šis flokuliantas sudaro kompaktiškiausias flokules.
3. Destabilizuojant mikrodumblių dispersinę sistemą nustatyta, kad efektyviausias modifikuoto krakmolo flokuliantas pagal sedimentacijos greitį ir likutinį drumstumą yra tas, kurio pakeitimo laipsnis yra 0,32, kai sintezės metu panaudotas CaO priedas; minimali flokulianto dozė yra 0,5 mg/g_{mikrodumblių}, tai 2,0–2,8 karto mažiau negu naudojant to paties pakeitimo laipsnio katijoninį krakmolą, kurio sintezės metu nenaudotas CaO, bet 2,5 karto daugiau, nei naudojant katijoninį sintetinį flokuliantą, kurio minimali flokuliacijos dozė yra 0,2 mg/g_{mikrodumblių}. Pagal filtravimo efektyvumą geriausi buvo katijoniniai krakmolo dariniai, kurių pakeitimo laipsniai 0,24 ir 0,32, sintetinti CaO priedo. Filtravimo efektyvumas siekia 44,02 %, su katijoniniu sintetiniu flokuliantu filtravimo efektyvumas – 50,72 %.
4. Ištyrus anijoninių polielektrolitų priedų įtaką flokuliacijos efektyvumui pagal likutinį mikrodumblių dispersinės sistemos drumstumą, nustatyta, kad anijoninio sintetinio flokulianto ir gamtinės kilmės karboksimetilceliuliozės priedai flokuliacinį efektyvumą kai kuriais atvejais nežymiai pagerino arba sumažino.
5. Pasiūlyta 600 kg/parą KK, kurio PL yra 0,32, gamybos technologija ir rekomendacijos mikrodumblių tankinimui bei nubraižyta šių procesų principinė technologinė schema.

Literatūros sąrašas

1. YIN, Z., et al. A comprehensive review on cultivation and harvesting of microalgae for biodiesel production: Environmental pollution control and future directions. *Bioresource Technology* [interaktyvus]. Elsevier, January 2020, **301**, 1–19 [žiūrėta 2022-02-09]. ISSN 0960-8524. Prieiga per: <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2020.122804>
2. RIZAWAN, M., G. MUJTABA, S. A. MEMON, K. LEE ir N. RASHID. Exploring the potential of microalgae for new biotechnology applications and beyond: A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* [interaktyvus]. Elsevier, September 2018, **92**, 394–404 [žiūrėta 2022-02-08]. ISSN 1364-0321. Prieiga per: <https://doi.org/10.1016/j.rser.2018.04.034>
3. ONCEL, S. S. Microalgae for a macroenergy world. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* [interaktyvus]. Elsevier, October 2013, **26**, 241–264 [žiūrėta 2022-02-08]. ISSN 1364-0321. Prieiga per: <https://doi.org/10.1016/j.rser.2013.05.059>
4. SPOLAORE, P., C. JOANNIS-CASSAN, E. DURAN ir A. ISAMBERT. Commercial Applications of Microalgae. *Journal of Bioscience and Bioengineering* [interaktyvus]. Elsevier, February 2006, **101**(2), 87–96 [žiūrėta 2022-02-04]. ISSN 1389-1723. Prieiga per: <https://doi.org/10.1263/jbb.101.87>
5. HUANG, Y., et al. Biodegradable branched cationic starch with high C/N ratio for *Chlorella vulgaris* cells concentration: Regulating microalgae flocculation performance by pH. *Bioresource Technology* [interaktyvus]. Elsevier, March 2019, **276**, 133–139 [žiūrėta 2022-02-04]. ISSN 0960-8524. Prieiga per: <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2018.12.072>
6. VIGANI, M., et al. Food and feed products from microalgae: Market opportunities and challenges for the EU. *Trends in Food Science & Technology* [interaktyvus]. Elsevier, March 2015, **42**(1), 81–92 [žiūrėta 2022-02-04]. ISSN 0924-2244. Prieiga per: <https://doi.org/10.1016/j.tifs.2014.12.004>
7. BOROWITZKA, M. A. High-value products from microalgae—their development and commercialization. *Journal of Applied Phycology* [interaktyvus]. SpringerLink, January 2013, **25**, 743–756 [žiūrėta 2022-02-07]. ISSN 0921-8971. Prieiga per: <https://doi.org/10.1007/s10811-013-9983-9>
8. LI, Y., et al. Characterization of a microalga *Chlorella* sp. well adapted to highly concentrated municipal wastewater for nutrient removal and biodiesel production. *Bioresource Technology* [interaktyvus]. Elsevier, February 2011, **102**, 5138–5144 [žiūrėta 2022-02-09]. ISSN 0960-8524. Prieiga per: <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2011.01.091>
9. WANG, B., L. YANQUN, N. WU ir C. Q. LAN. CO₂ bio-mitigation using microalgae. *Applied Microbiology and Biotechnology* [interaktyvus]. SpringerLink, July 2008, **79**, 707–718 [žiūrėta 2022-02-07]. ISSN 0175-7598. Prieiga per: <https://doi.org/10.1007/s00253-008-1518-y>
10. MAKAREVICIENE, V., V. SKORUPSKAITE, D. LEVISAUSKAS, V. ANDRIULEVICIUTE ir K. KAZANCEV. The Optimization of Biodiesel Fuel Production from Microalgae Oil Using Response Surface Methodology. *International Journal of Green Energy* [interaktyvus]. Taylor & Francis Online, November 2013, **11**(5), 527–541 [žiūrėta 2022-02-07]. ISSN 1543-5075. Prieiga per: <https://doi.org/10.1080/15435075.2013.777911>
11. KAY, R. A. ir BARTON, L. L. Microalgae as Food and Supplement. *Critical Reviews in Food Science and Nutrition* [interaktyvus]. Taylor & Francis Online, September 2009, **30**(16), 555–573 [žiūrėta 2022-02-08]. ISSN 1040-8398. Prieiga per: <https://doi.org/10.1080/10408399109527556>

12. SINGH, G. ir S. K. PATIDAR. Microalgae harvesting techniques: A review. *Journal of Environmental Management* [interaktyvus]. Elsevier, April 2018, **217**, 499–508 [žiūrėta 2022-02-08]. ISSN 0301-4797. Prieiga per: <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2018.04.010>
13. LI, Y., M. HORSMAN, N. WU, C. Q. LAN ir N. DUBOIS-CALERO. Biofuels from Microalgae. *Biotechnology Progress* [interaktyvus]. Wiley Online Library, August 2008, **24**(4), 815–820 [žiūrėta 2022-02-08]. ISSN 8756-7938. Prieiga per: <https://doi.org/10.1021/bp070371k>
14. MATHIMANI, T. ir N. MALLICK. A comprehensive review on harvesting of microalgae for biodiesel – Key challenges and future directions. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* [interaktyvus]. Elsevier, August 2018, **91**, 1103–1120 [žiūrėta 2022-02-18]. ISSN 1364-0321. Prieiga per: <https://doi.org/10.1016/j.rser.2018.04.083>
15. LI, S., et al. A review on flocculation as an efficient method to harvest energy microalgae: Mechanisms, performances, influencing factors and perspectives. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* [interaktyvus]. Elsevier, October 2020, **131**, 1–15 [žiūrėta 2022-02-18]. ISSN 1364-0321. Prieiga per: <https://doi.org/10.1016/j.rser.2020.110005>
16. MILLEDGE, J. J. ir S. HEAVEN. A review of the harvesting of micro-algae for biofuel production. *Reviews in Environmental Science and Bio/Technology* [interaktyvus]. Springer Link, October 2012, **12**, 165–178 [žiūrėta 2022-02-18]. ISSN 1569-1705. Prieiga per: <https://doi.org/10.1007/s11157-012-9301-z>
17. LEE, K. E., N. MORAD, T. T. TENG ir B. T. POH. Development, characterization and the application of hybrid materials in coagulation/flocculation of wastewater: A review. *Chemical Engineering Journal* [interaktyvus]. Elsevier, September 2012, **203**, 370–386 [žiūrėta 2022-02-17]. ISSN 0960-8524. Prieiga per: <https://doi.org/10.1016/j.cej.2012.06.109>
18. LEE, C. S., J. ROBINSON ir M. F. CHONG. A review on application of flocculants in wastewater treatment. *Process Safety and Environmental Protection* [interaktyvus]. Elsevier, November 2014, **92**(16), 489–508 [žiūrėta 2022-02-17]. ISSN 0957-5820 Prieiga per: <https://doi.org/10.1016/j.psep.2014.04.010>
19. RENAULT, F., B. SANCEY, P.M. BADOT ir G. CRINI. Chitosan for coagulation/flocculation processes – An eco-friendly approach. *European Polymer Journal* [interaktyvus]. Elsevier, May 2009, **45**(5), 1337–1348 [žiūrėta 2022-02-17]. ISSN 0014-3057. Prieiga per: <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2008.12.027>
20. GRIMA, M. E., et al. Recovery of microalgal biomass and metabolites: process options and economics. *Biotechnology Advances* [interaktyvus]. Elsevier, January 2003, **20**(7-8), 491–515 [žiūrėta 2022-02-18]. ISSN 0734-9750. Prieiga per: [https://doi.org/10.1016/S0734-9750\(02\)00050-2](https://doi.org/10.1016/S0734-9750(02)00050-2)
21. SHARMA, B. R., N.C. DHULDHOYA ir U.C. MERCHANT. Flocculants—an Ecofriendly Approach. *Journal of Polymers and the Environment* [interaktyvus]. Springer Link, May 2006, **14**, 195–202 [žiūrėta 2022-02-04]. ISSN 1566-2543 Prieiga per: <https://doi.org/10.1007/s10924-006-0011-x>
22. ZOU, J., H. ZHU, F. WANG, H. SUI ir J. FAN. Preparation of a new inorganic–organic composite flocculant used in solid–liquid separation for waste drilling fluid. *Chemical Engineering Journal* [interaktyvus]. Elsevier, June 2011, **171**(1), 350–356 [žiūrėtas 2022-02-17]. ISSN 1385-8947. Prieiga per: <https://doi.org/10.1016/j.cej.2011.03.100>
23. CHEN, Y., S. LIU ir G. WANG. A kinetic investigation of cationic starch adsorption and flocculation in kaolin suspension. *Chemical Engineering Journal* [interaktyvus]. Elsevier,

- September 2007, **133**(1-3), 325–333 [žiūrėta 2022-02-17]. ISSN 1385-8947. Prieiga per: <https://doi.org/10.1016/j.cej.2007.02.019>
24. LI, W. W., et al. Flocculation behavior and mechanism of an exopolysaccharide from the deep-sea psychrophilic bacterium *Pseudoalteromonas* sp. SM9913. *Bioresource Technology* [interaktyvus]. Elsevier, October 2008, **99**(15), 6893–6899 [žiūrėta 2022-02-17]. ISSN 0960-8524. Prieiga per: <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2008.01.050>
 25. SALEHIZADEH, H. ir S. A. SHOJAOSADATI. Extracellular biopolymeric flocculants Recent trends and biotechnological importance. *Biotechnology Advances* [interaktyvus]. Elsevier, September 2001, **19**(5), 371–385 [žiūrėta 2022-02-17]. ISSN 0734-9750. Prieiga per: [https://doi.org/10.1016/S0734-9750\(01\)00071-4](https://doi.org/10.1016/S0734-9750(01)00071-4)
 26. SINGH, R. P., et al. Biodegradable Drag Reducing Agents and Flocculants Based on Polysaccharides: Materials and Applications. *Polymer Engineering and Science* [interaktyvus]. Wiley Online Library, January 2000, **40**(1), 46–60 [žiūrėtas 2022-02-17]. ISSN 0032-3888. Prieiga per: <https://doi.org/10.1002/pen.11138>
 27. RICE, J. M. The carcinogenicity of acrylamide. *Mutation Research/Genetic Toxicology and Environmental Mutagenesis* [interaktyvus]. Elsevier, February 2005, **580**(1-2), 3–20 [žiūrėta 2022-02-17]. ISSN 1383-5718. Prieiga per: <https://doi.org/10.1016/j.mrgentox.2004.09.008>
 28. BERSA, L., D. K. SENGUPTA, S. K. ROY ir P. AY. Polymer adsorption: its correlation with flocculation and dewatering of kaolin suspension in the presence and absence of surfactants. *International Journal of Mineral Processing* [interaktyvus]. Elsevier, September 2002, **66**(1-4), 183–202 [žiūrėta 2022-02-17]. ISSN 0301-7516. Prieiga per: [https://doi.org/10.1016/S0301-7516\(02\)00064-9](https://doi.org/10.1016/S0301-7516(02)00064-9)
 29. YANG, R., H. LI, M. HUANG, H. YANG ir A. LI. A review on chitosan-based flocculants and their applications in water treatment. *Water Research* [interaktyvus]. Elsevier, May 2016, **95**, 59–89 [žiūrėta 2022-02-19]. ISSN 0043-1354. Prieiga per: <https://doi.org/10.1016/j.watres.2016.02.068>
 30. MOUDGIL, B.M., B. D. SHAH ir H. S. SOTO. Collision efficiency factors in polymer flocculation of fine particles. *Journal of Colloid and Interface Science* [interaktyvus]. Elsevier, October 1987, **119**(2), 466–473 [žiūrėta 2022-03-23]. ISSN 0021-9797. Prieiga per: [https://doi.org/10.1016/0021-9797\(87\)90292-X](https://doi.org/10.1016/0021-9797(87)90292-X)
 31. ŽEMAITAITIENĖ, Rima Julė ir Algirdas ŽEMAITAITIS. *Polimerų kompleksai. Mokomoji knyga* [interaktyvus]. Vilnius: UAB TEV, 2012 [žiūrėta 2022-03-23]. ISBN 9786094331428. Prieiga per doi: 10.5755/e01.9786094331435
 32. FAN, A., N. J. TURRO ir P. SOMASUNDARAN. A study of dual polymer flocculation. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* [interaktyvus]. Elsevier, March 2000, **162**(1-3), 141–148 [žiūrėta 2022-03-23]. ISSN 0927-7757. Prieiga per: [https://doi.org/10.1016/S0927-7757\(99\)00252-6](https://doi.org/10.1016/S0927-7757(99)00252-6)
 33. HJORTH, M. ir B. U. JORGENSEN. Polymer flocculation mechanism in animal slurry established by charge neutralization. *Water Research* [interaktyvus]. Elsevier, March 2012, **46**(4), 1045–1051 [žiūrėta 2022-03-24]. ISSN 0043-1354. Prieiga per: <https://doi.org/10.1016/j.watres.2011.11.078>
 34. MUYLEAERT, K., D. VANDAMME, I. FOUBERT ir P. V. BRADY. Harvesting of Microalgae by Means of Flocculation. *Biomass and Biofuels from Microalgae* [interaktyvus]. Springer Link,

- April 2015, **2**, 251–27 [žiūrēta 2022-03-24]. ISSN 2363-7617. Prieiga per: https://doi.org/10.1007/978-3-319-16640-7_12
35. MATUSIAK, J. ir E. GRZAĐKA. Stability of colloidal systems – a review of the stability measurements methods. *Annales Universitatis Mariae Curie-Sklodowska sectio AA – Chemia* [interaktyvus]. ResearchGate, December 2017, **72**(1), 33–45 [žiūrēta 2022-02-23]. ISSN 0137-6853. Prieiga per: <http://dx.doi.org/10.17951/aa.2017.72.1.33>
36. SEMENOV, A.N. ir A. A. SHVETS. Theory of colloid depletion stabilization by unattached and adsorbed polymers. *Soft Matter* [interaktyvus]. Royal Society of Chemistry, September 2015, **11**(45), 8863–8878 [žiūrēta 2022-02-23]. ISSN 1744-6848. Prieiga per: <https://doi.org/10.1039/C5SM01365H>
37. SUNG, A. – M. ir I. PIIRMA. Electrosteric Stabilization of Polymer Colloids. *Langmuir* [interaktyvus]. ACS Publications, May 1994, **10**(5), 1393–1398 [žiūrēta 2022-02-23]. ISSN 0743-7463. Prieiga per: <https://doi.org/10.1021/la00017a014>
38. EVANS, R. ir D. H. NAPPER. Steric stabilization I Comparison of theories with experiment. *Kolloid-Zeitschrift und Zeitschrift für Polymere* [interaktyvus]. Springer Link, June 1973, **251**, 409–414 [žiūrēta 2022-02-23]. ISSN 0023-2904. Prieiga per: <https://doi.org/10.1007/BF01498687>
39. ZHULINA, E. B., O. V. BORISOV ir V. A. PRIAMITSYN. Theory of steric stabilization of colloid dispersions by grafted polymers. *Journal of Colloid and Interface Science* [interaktyvus]. Elsevier, July 1990, **137**(2), 495–511 [žiūrēta 2022-02-23]. ISSN 0021-9797. Prieiga per: [https://doi.org/10.1016/0021-9797\(90\)90423-L](https://doi.org/10.1016/0021-9797(90)90423-L)
40. KIM, S., et al. Depletion Stabilization in Nanoparticle–Polymer Suspensions: Multi-Length-Scale Analysis of Microstructure. *Langmuir* [interaktyvus]. ACS Publications, January 2015, **31**(6), 1892–1900 [žiūrēta 2022-02-23]. Prieiga per: <https://doi.org/10.1021/la504578x>
41. HENDERSON, R. K., S. A. PARSONS ir B. JEFFERSON. Successful Removal of Algae through the Control of Zeta Potential. *Separation Science and Technology* [interaktyvus]. Taylor & Francis, June 2008, **43**(7), 1653–1666 [žiūrēta 2022-02-23]. ISSN 0149-6395. Prieiga per: <https://doi.org/10.1080/01496390801973771>
42. SMITH, M. C., R. C. CRIST, J. D. CLOGSTON ir S. E. MCNEIL. Zeta potential: a case study of cationic, anionic, and neutral liposomes. *Analytical and Bioanalytical Chemistry* [interaktyvus]. Springer Link, July 2017, **409**, 5779–5787 [žiūrēta 2022-05-02]. ISSN 1618-2650. Prieiga per: <https://doi.org/10.1007/s00216-017-0527-z>
43. APRIYANTO, A., J. COMPART, ir J. FETTKE. A review of starch, a unique biopolymer – Structure, metabolism and in planta modifications. *Plant Science* [interaktyvus]. Elsevier, February 2022, **318**, 1–8 [žiūrēta 2022-03-28]. ISSN 0168-9452. Prieiga per: <https://doi.org/10.1016/j.plantsci.2022.111223>
44. AVEROUS, L. ir E. POLLET. Biodegradable Polymers. *Environmental Silicate Nano-Biocomposites* [interaktyvus]. Springer Link, May 2012, 13–39. ISSN 1865-3537. Prieiga per: <https://doi.org/10.1007/978-1-4471-4108-2>
45. FREDERIC, C., E. POLLET ir L. AVEROUS. Progress in nano-biocomposites based on polysaccharides and nanoclays. *Materials Science and Engineering: R: Reports* [interaktyvus]. Elsevier, December 2009, **67**(1), 1–17 [žiūrēta 2022-03-28]. ISSN 0927-796X. Prieiga per: <https://doi.org/10.1016/j.mser.2009.09.002>

46. DENYER, K., P. JOHNSON, S. ZEEMAN ir A. M. SMITH. The control of amylose synthesis. *Journal of Plant Physiology* [interaktyvus]. Elsevier, January 2001, **158**(4), 479–487 [žiūrėta 2022-03-28]. ISSN 0176-1617 Prieiga per: <https://doi.org/10.1078/0176-1617-00360>
47. HANASHIRO, I., M. TAGAWA, S. SHIBAHARA, K. IWATA ir Y. TAKEDA. Examination of molar-based distribution of A, B and C chains of amylopectin by fluorescent labeling with 2-aminopyridine. *Carbohydrate Research* [interaktyvus]. Elsevier, July 2002, **337**(13), 1211–1215 [žiūrėta 2022-03-30]. ISSN 0008-6215. Prieiga per: [https://doi.org/10.1016/S0008-6215\(02\)00110-6](https://doi.org/10.1016/S0008-6215(02)00110-6)
48. RICHARDSON, S. ir L. GORTON. Characterisation of the substituent distribution in starch and cellulose derivatives. *Analytica Chimica Acta* [interaktyvus]. Elsevier, November 2003, **497**(1–3), 26–65 [žiūrėta 2022-03-30]. ISSN 0003-2670. Prieiga per: <https://doi.org/10.1016/j.aca.2003.08.005>
49. BERTOFT, E. Understanding Starch Structure: Recent Progress. *Agronomy* [interaktyvus]. MDPI, August 2017, **7**(56), 1–29 [žiūrėta 2022-04-02]. ISSN 2073-4395. Prieiga per: <https://doi.org/10.3390/agronomy7030056>
50. HIZUKURI, S. Relationship between the distribution of the chain length of amylopectin and the crystalline structure of starch granules. *Carbohydrate Research* [interaktyvus]. Elsevier, September 1985, **141**(2), 295–306 [žiūrėta 2022-03-30]. ISSN 0008-6215. Prieiga per: [https://doi.org/10.1016/S0008-6215\(00\)90461-0](https://doi.org/10.1016/S0008-6215(00)90461-0)
51. SRICHUWONG, S., T. C. SUNARTI, T. MISHIMA, N. ISONO ir M. HISAMATSU. Starches from different botanical sources II: Contribution of starch structure to swelling and pasting properties. *Carbohydrate Polymers* [interaktyvus]. Elsevier, October 2005, **62**(1), 25–34 [žiūrėta 2022-04-02]. Prieiga per: <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2005.07.003>
52. WANG, S., C. LI, L. COPELAND, Q. NIU ir S. WANG. Starch Retrogradation: A Comprehensive Review. *Comprehensive Reviews in Food Science and Food Safety* [interaktyvus]. Wiley Online Library, September 2015, **14**, 568–585 [žiūrėta 2022-04-02]. Prieiga per: <https://doi.org/10.1111/1541-4337.12143>
53. ARVANITOYANNI, I., A. NAKAYAMA ir S. AIBA. Edible films made from hydroxypropyl starch and gelatin and plasticized by polyols and water. *Carbohydrate Polymers* [interaktyvus]. Elsevier, July 1998, **36**(2-3), 105–119 [žiūrėta 2022-04-03]. ISSN 0144-8617. Prieiga per: [https://doi.org/10.1016/S0144-8617\(98\)00017-4](https://doi.org/10.1016/S0144-8617(98)00017-4)
54. CHEN, J., Y. WANG, J. LIU ir X. XU. Preparation, characterization, physicochemical property and potential application of porous starch: A review. *International Journal of Biological Macromolecules* [interaktyvus]. Elsevier, April 2020, **148**, 1169–1181 [žiūrėta 2022-03-17]. ISSN 0141-8130. Prieiga per: <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2020.02.055>
55. SIMANAVIČIŪTĖ, D. Krakmolo cheminis ir fizikinis modifikavimas. Apžvalga. *CHEMINĖ TECHNOLOGIJA* [interaktyvus]. Chemical Technology, October 2015, **1**(66), 45–54 [žiūrėta 2022-04-02]. ISSN 1392-1231. Prieiga per: <https://doi.org/10.5755/j01.ct.66.1.12357>
56. HAQA, F., et al. Advances in chemical modifications of starches and their applications. *Carbohydrate Research* [interaktyvus]. Elsevier, April 2019, **476**, 12–35 [žiūrėta 2022-03-16]. ISSN 0008-6215. Prieiga per: <https://doi.org/10.1016/j.carres.2019.02.007>
57. WANG, S. ir L. COPELAND. Effect of Acid Hydrolysis on Starch Structure and Functionality: A Review. *Critical Reviews in Food Science and Nutrition* [interaktyvus]. Taylor & Francis

- Online, June 2015, **55**(8), 1081–1097 [žiūrēta 2022-04-02]. ISSN 1040-8398. Prieiga per: <https://doi.org/10.1080/10408398.2012.684551>
58. MOAD, G. Chemical modification of starch by reactive extrusion. *Progress in Polymer Science* [interaktyvus]. Elsevier, February 2011, vol. **36**(2), 218–237 [žiūrēta 2022-04-02]. ISSN 0079-6700. Prieiga per: <https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2010.11.002>
 59. YAACOB, B. , AMIN, M.C.I.M., HASHIM, K. , BAKAR, B.A. Optimization of reaction conditions for carboxymethylated sago starch. *Iranian Polymer Journal* (English Edition) [interaktyvus]. February 2011, **20**(3), 195–204 [žiūrēta 2020-04-29]. ISSN 1026-1265. Prieiga per: <https://www.sid.ir/en/Journal/ViewPaper.aspx?ID=190982>
 60. SINGH, J., L. KAUR ir O.J. MCCARTHY. Factors influencing the physico-chemical, morphological, thermal and rheological properties of some chemically modified starches for food applications – A review. *Food Hydrocolloids* [interaktyvus]. Elsevier, January 2007, **21**(1), 1–22 [žiūrēta 2022-04-02]. ISSN 0268-005X. Prieiga per: <https://doi.org/10.1016/j.foodhyd.2006.02.006>
 61. TOLVANEN, P., P. MÄKI-ARVELA, A. B. SOROKIN, T. SALMI ir D. Y. MURZIN. Kinetics of starch oxidation using hydrogen peroxide as an environmentally friendly oxidant and an iron complex as a catalyst. *Chemical Engineering Journal* [interaktyvus]. Elsevier, November 2009, **154**(1–3), 52–59 [žiūrēta 2022-04-06]. ISSN 1385-8947. Prieiga per: <https://doi.org/10.1016/j.cej.2009.02.001>
 62. JEON, Y.S., A. V. LOWELL ir R.A. GROSS. Studies of Starch Esterification: Reactions with Alkenylsuccinates in Aqueous Slurry Systems. *Starch/Stärke* [interaktyvus]. Wiley Online Library, March 1999, **51**(2–3), 90–93 [žiūrēta 2022-04-06]. ISSN 1521-379X. Prieiga per: [https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1521-379X\(199903\)51:2<90::AID-STAR90>3.0.CO;2-M](https://doi.org/10.1002/(SICI)1521-379X(199903)51:2<90::AID-STAR90>3.0.CO;2-M)
 63. NONHLANHLA, M., et al. A review of the chemical modification techniques of starch. *Carbohydrate Polymers* [interaktyvus]. Elsevier, February 2017, **157**, 1226–1236 [žiūrēta 2022-05-01]. ISSN 0144-8617. Prieiga per: <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2016.09.094>
 64. LAWAL, O.S., et al. Hydrogels based on carboxymethyl cassava starch cross-linked with di- or polyfunctional carboxylic acids: Synthesis, water absorbent behavior and rheological characterizations. *European Polymer Journal* [interaktyvus]. Elsevier, December 2009, **45**(12), 3399–3408 [žiūrētas 2022-04-18]. ISSN 0014-3057. Prieiga per: <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2009.09.019>
 65. KHLESTKIN, V.K., S.E. PELTEK ir N.A. KOLCHANOV. Review of direct chemical and biochemical transformations of starch. *Carbohydrate Polymers* [interaktyvus]. Elsevier, February 2018, **181**, 460–476 [žiūrēta 2022-03-16]. ISSN 0144-8617. Prieiga per: <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2017.10.035>
 66. KARTHA, K. P. R. ir H. C. SRIVASTAVA. Reaction of epichlorohydrin with carbohydrate polymers. Part I. Starch reaction kinetics. *Starch/Stärke* [interaktyvus]. Wiley Online Library, 1985, **37**(8), 270–276 [žiūrēta 2022-04-04]. ISSN 0038-9056. Prieiga per: <https://doi.org/10.1002/star.19850370806>
 67. JYOTHI, A. N., S. N. MOORTHY ir K. N. RAJASEKHAREN. Effect of cross-linking with epichlorohydrin on the properties of cassava (*Manihot esculenta* Crantz) starch. *Starch/Stärke* [interaktyvus]. Wiley Online Library, June 2006, **58**(6), 292–299 [žiūrēta 2020-04-07]. ISSN 0038-9056. Prieiga per: <https://doi.org/10.1002/star.200500468>

68. KITTIPONGPATANA, O.S. ir N. KITTIPONGPATANA. Physicochemical, in vitro digestibility and functional properties of carboxymethyl rice starch cross-linked with epichlorohydrin. *Food Chemistry* [interaktyvus]. Elsevier, November 2013, **141**(2), 1438–1444 [žiūrėta 2022-04-06]. ISSN 0308-8146. Prieiga per: <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2013.04.030>
69. KAVALIAUSKAITE, R., R. KLIMAVICIUTE ir A. ZEMAITAITIS. Factors influencing production of cationic starches. *Carbohydrate Polymers* [interaktyvus]. Elsevier, September 2008, **73**(4), 665–675 [žiūrėta 2022-04-06]. ISSN 0144-8617. Prieiga per: <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2008.01.019>
70. DELVAL, F., et al. The sorption of several types of dye on crosslinked polysaccharides derivatives. *Dyes and Pigments* [interaktyvus]. ResearchGate, April 2002, **53**(1), 79–92 [žiūrėta 2022-04-06]. ISSN 01437208. Prieiga per: [https://doi.org/10.1016/S0143-7208\(02\)00004-9](https://doi.org/10.1016/S0143-7208(02)00004-9)
71. CRINI, G. Recent developments in polysaccharide-based material used as adsorbents in wastewater treatment. *Progress in Polymer Science* [interaktyvus]. Elsevier, January 2005, **30**(1), 38–70 [žiūrėta 2022-04-08]. ISSN 0079-6700. Prieiga per: <https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2004.11.002>
72. SHIFTAN, D., F. RAVENELLE, M. A. MATEESCU ir R. H. MARCHESSAULT. Change in the V/B polymorph ratio and T1 relaxation of epichlorohydrin crosslinked high amylase starch excipient. *Starch/Stärke* [interaktyvus]. Wiley InterScience, October 2000, **52**(6-7), 186–195 [žiūrėta 2022-04-11]. ISSN 1521-379X. Prieiga per: [https://doi.org/10.1002/1521-379X\(200007\)52:6/7<186::AID-STAR186>3.0.CO;2-8](https://doi.org/10.1002/1521-379X(200007)52:6/7<186::AID-STAR186>3.0.CO;2-8)
73. DELVAL, F., et al. Characterization of crosslinked starch materials with spectroscopic techniques. *Journal of Applied Polymer Science* [interaktyvus]. Wiley InterScience, September 2004, **93**(6), 2650–2663 [žiūrėta 2022-04-11]. ISSN 0021-8995. Prieiga per: <https://doi.org/10.1002/app.20851>
74. DELVAL, F., G. CRINI, S. BERTINI, C. FILIATRE ir G. TORRI. Preparation, characterization, and sorption properties of crosslinked starch-based exchangers. *Carbohydrate Polymers* [interaktyvus]. Elsevier, April 2005, **60**(1), 67–75 [žiūrėta 2020-04-15]. ISSN 0144-8617. Prieiga per: <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2004.11.025>
75. GRZAĐKA, E. Study on the influence of surfactants on the adsorption and electrokinetic properties of the system: Cationic starch/alumina. *Fluid Phase Equilibria* [interaktyvus]. Elsevier, 2015, **401**, 48–55 [žiūrėta 2020-04-15]. ISSN 0378-3812. Prieiga per: <https://doi.org/10.1016/j.fluid.2015.05.019>
76. KUO, W. Y. ir H. M. LAI. Changes of property and morphology of cationic corn starches. *Carbohydrate Polymers* [interaktyvus]. Elsevier, 2007, **69**(3), 544–553 [žiūrėta 2022-04-29]. ISSN 0144-8617. Prieiga per: <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2007.01.012>
77. BENDORAITIENE, J., E. LEKNIUTE-KYZIKE ir R. RUTKAITE. Biodegradation of cross-linked and cationic starches. *International Journal of Biological Macromolecules* [interaktyvus]. Elsevier, November 2018, **119**, 345–351 [žiūrėta 2022-04-15]. ISSN 0141-8130. Prieiga per: <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2018.07.155>
78. LIU, Z., M. HUANG, A. LI ir H. YANG. Flocculation and antimicrobial properties of a cationized starch. *Water research* [interaktyvus]. Elsevier, April 2017, **119**(1), 57–66 [žiūrėta 2022-05-02]. ISSN 0043-1354. Prieiga per: <https://doi.org/10.1016/j.watres.2017.04.043>
79. YOU, Y., et al. Synthesized cationic starch grafted tannin as a novel flocculant for efficient microalgae harvesting. *Journal of Cleaner Production* [interaktyvus]. Elsevier, April 2022, **344**,

- 1–10 [žiūrėta 2022-05-02]. ISSN 0959-6526. Prieiga per: <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2022.131042>
80. PENG, C., S. LI, J. ZHENG, S. HUANG ir D. LI. Harvesting Microalgae with Different Sources of Starch-Based Cationic Flocculants. *Applied Biochemistry and Biotechnology* [interaktyvus]. Springer Link, January 2017, **181**(1), 112–124 [žiūrėta 2022-05-02]. ISSN 1559-0291. Prieiga per: <https://doi.org/10.1007/s12010-016-2202-9>
81. WEI, C., et al. Simultaneous enhancing the sedimentation and adsorption performance of *Chlorella vulgaris* with montmorillonite modified cationic starch. *Biochemical Engineering Journal* [interaktyvus]. Elsevier, December 2020, **164**, 1–9 [žiūrėta 2022-05-12]. ISSN 1369-703X. Doi: <https://doi.org/10.1016/j.bej.2020.107785>
82. HUANG, Y., et al. Biodegradable branched cationic starch with high C/N ratio for *Chlorella vulgaris* cells concentration: Regulating microalgae flocculation performance by pH. *Bioresource Technology* [interaktyvus]. Elsevier, March 2019, **276**, 133–139 [žiūrėta 2022-05-12]. ISSN 0960-8524. Prieiga per: <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2018.12.072>
83. ALMONAITYTE, K., J. BENDORAITIENE, M. BABELYTE, D. ROSLIUK ir R. RUTKAITE. Structure and properties of cationic starches synthesized by using 3-chloro-2-hydroxypropyltrimethylammonium chloride. *International Journal of Biological Macromolecules* [interaktyvus]. Elsevier, December 2020, **164**, 2010–2017 [žiūrėta 2022-05-12]. Prieiga per: <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2020.08.089>
84. GRAY, N. F. Chapter Seventeen - Capillary Suction Time (CST). Iš: *Progress in Filtration and Separation*. Academic Press: Elsevier, 2015, pp. 659–670. ISBN 9780123847461.
85. PRADO, H. J. ir M. C. MATULEWICZ. Cationization of polysaccharides: A path to greener derivatives with many industrial applications. *European Polymer Journal* [interaktyvus]. Elsevier, March 2014, **52**, 53–75 [žiūrėta 2022-05-23]. ISSN 0014-3057. Prieiga per: <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2013.12.011>
86. PAL, S., D. MAL ir R. P. SINGH. Cationic starch: an effective flocculating agent. *Carbohydrate Polymers* [interaktyvus]. Elsevier, March 2005, **59**(4), 417–423 [žiūrėta 2022-05-19]. ISSN 0144-8617. Prieiga per: <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2004.06.047>
87. WANG, Y. ir W. XIE. Synthesis of cationic starch with a high degree of substitution in an ionic liquid. *Carbohydrate Polymers* [interaktyvus]. Elsevier, May 2010, **80**(4), 1172–1177 [žiūrėta 2022-05-19]. ISSN 0144-8617. Prieiga per: <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2010.01.042>
88. JIANG, X., Y. QI, S. WANG ir X. TIAN. New amphoteric flocculant containing beta-cyclodextrin, synthesis, characterization and decolorization properties. *Journal of Hazardous Materials* [interaktyvus]. Elsevier, January 2010, **173**(1-3), 298–304 [žiūrėta 2022-05-19]. ISSN 0304-3894. Prieiga per: <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2009.08.083>
89. HOSSEINIZAND, H., S. SOKHANSANJ ir C. J. LIM. Studying the drying mechanism of microalgae *Chlorella vulgaris* and the optimum drying temperature to preserve quality characteristics. *Drying Technology* [interaktyvus]. Taylor & Francis, October 2017, **36**(9), 1049–1060 [žiūrėta 2022-04-28]. ISSN 0737-3937. Prieiga per: <https://doi.org/10.1080/07373937.2017.1369986>
90. LIETUVOS RESPUBLIKOS SEIMAS. *Lietuvos Respublikos darbuotojų saugos ir sveikatos įstatymas: 2003 m. liepos 1 d. Nr. IX-1672* [interaktyvus]. Nauja redakcija nuo 2022-05-01 [žiūrėta 2022-05-02]. Prieiga per: <https://www.e-tar.lt/portal/lt/legalAct/TAR.95C79D036AA4>

91. LIETUVOS RESPUBLIKOS SVEIKATOS APSAUGOS MINISTERIJA. *Dėl Profesinės rizikos vertinimo bendrųjų nuostatų patvirtinimo* [interaktyvus]. Valstybės žinios, 2012-10-31, Nr. 126-6350 [žiūrėta 2022-05-02]. Prieiga per: <https://e-seimas.lrs.lt/portal/legalAct/lt/TAD/TAIS.435935/asr>
92. Merck KGaA [interaktyvus]. 2022 [žiūrėta 2022-05-02]. Prieiga per: <https://www.sigmaaldrich.com/LT/en/life-science/about-us>
93. ECHA: *European Chemicals Agency* [interaktyvus]. 2022 [žiūrėta 2022-05-02]. Prieiga per: <https://echa.europa.eu/lt/regulations/clp/clp-pictograms>
94. LIU, X., et al. Understanding the coagulation mechanism and floc properties induced by Fe(VI) and FeCl₃: population balance modeling. *Water Science & Technology* [interaktyvus]. IWA Publishing, May 2021, **83**(10), 2377–2388 [žiūrėta 2022-05-19]. ISSN 0273-1223. Prieiga per: <https://doi.org/10.2166/wst.2021.150>

Publikacijų sąrašas

1. Publikacijos, susijusios su baigiamojo projekto tema

1. Masiulionytė, Diana; Bendoraitienė, Joana; Almonaitytė, Karolina. Mikrodumblių biomasės atskyrimas naudojant modifikuotą, katijonines grupes turintį krakmolą // Jaunieji mokslininkai – žemės ūkio pažangai: 10-oji jaunųjų mokslininkų konferencija 2021: pranešimų tezės / leidinį sudarė Reda Daukšienė; Lietuvos mokslų akademijos Žemės ūkio ir miškų mokslų skyrius. Vilnius : Lietuvos mokslų akademija, 2021. ISBN 9789986080831. eISBN 9789986080848. p. 29.
2. Masiulionytė, Diana; Bendoraitienė, Joana; Almonaitytė, Karolina. Flokulianto iš krakmolo panaudojimas mikrodumblių biomasės atskyrimui // Bioateitis: gamtos ir gyvybės mokslų perspektyvos: 14-oji Lietuvos jaunųjų mokslininkų konferencija, 2021 m. lapkričio 25 d.: pranešimų santraukos / leidinį sudarė J. Olechnovičienė, V. Kučinskas. Vilnius : Lietuvos mokslų akademija, 2021. ISBN 9789986080855. eISBN 9789986080862. p. 33.
3. Almonaityte, Karolina; Bendoraitiene, Joana; Masiulionyte, Diana; Rutkaite, Ramune. Cationic starch flocculants for microalgae biomass separation // Chemistry and chemical technology: 16th international conference of Lithuanian Chemical Society, 24 September 2021, Vilnius, Lithuania: book of abstracts. Vilnius : National Center for Physical Sciences and Technology. 2021, P017, p. 31. Prieiga per internetą: <http://cct2021.ftmc.lt/wp-content/uploads/2021/09/CCT2021-Book-of-abstracts.pdf>
4. Almonaityte, Karolina; Bendoraitiene, Joana; Masiulionyte, Diana; Rutkaite, Ramune. Synthesis and use of cationic potato starch flocculants for wastewater sludge separation // Open readings 2022: 65th international conference for students of physics and natural sciences, March 15-18: abstract book / editors: Š. Mickus, S. Pūkienė, L. Naimovičius. Vilnius : Vilnius university press. 2022, P7-37, p. 432. Prieiga per internetą: <http://www.openreadings.eu/archive/>

2. Kitos publikacijos

1. Masiulionyte, Diana; Rosliuk, Deimante; Rutkaite, Ramune; Coma, Véronique. Immobilization of caffeic acid on cross-linked cationic starches with different degree of substitution // Open readings 2020: 63rd international conference for students of physics and natural sciences, March 17-20, Vilnius, Lithuania: abstract book. Vilnius : Vilnius University, 2020, P3-10. ISBN 9786090703779. p. 338. Prieiga per internetą: <http://www.openreadings.eu/thesismanager/thesis20/338Masiulionyte.pdf>
2. Almonaityte, Karolina; Bendoraitiene, Joana; Cizauskaite, Greta; Masiulionyte, Diana; Liudvinaviciute, Dovile; Rutkaite, Ramune. Peculiarities of potato, corn and wheat starches cross-linking // Open readings 2021: 64th international conference for students of physics and natural sciences, March 16-19, Vilnius, Lithuania: abstract book / editors: Š. Mickus, R. Platakytė, S. Pūkienė. Vilnius : Vilnius University Press, 2021, P1-15. ISBN 9786090705902. p. 134. Prieiga per internetą: http://www.openreadings.eu/wp-content/uploads/2021/03/Abstract_book_2021S.pdf

3. Masiulionytė, Diana; Laučiškytė, Kotryna; Čekavičiūtė, Monika; Pečiulytė, Laura; Bendoraitienė, Joana; Almonaitytė, Karolina. The efficiency of polyethylene terephthalate glycolysis reaction using mayenite as a catalyst // Open readings 2022: 65th international conference for students of physics and natural sciences, March 15-18: abstract book / editors: Š. Mickus, S. Pūkienė, L. Naimovičius. Vilnius : Vilnius university press. 2022, P6-43, p. 393. Prieiga per internetą: <http://www.openreadings.eu/archive/>

Padėkos

Magistro baigiamojo projekto vadovei **doc. dr. Joanai Bendoraitienei** už perduotas žinias, padaršinimą, paskatinimą, tikėjimą manimi ir kantrybę taisant šį darbą.

Polimerų tyrimo mokslinės grupės vadovei **prof. Ramunei Rutkaitei** už priėmimą ir pagalbą dirbant šioje mokslinėje grupėje.

Šio baigiamojo projekto konsultantei **dokt. Karolinai Almonaitytei** už pagalbą ir patarimus dirbant laboratorijoje bei rašant baigiamąjį darbą.