

KAUNO TECHNOLOGIJOS UNIVERSITETAS

KAROLINA ALMONAITYTĖ

KATIJONINIO KRAKMOLO DARINIŲ
GAVIMAS IR PANAUDOJIMAS
VANDENVALOJE

Daktaro disertacija

Technologijos mokslai, chemijos inžinerija (T 005)

Kaunas, 2022

Disertacija rengta 2018–2022 metais Kauno technologijos universiteto Cheminės technologijos fakulteto Polimerų chemijos ir technologijos katedroje. Mokslinius tyrimus rėmė Lietuvos mokslo taryba.

Mokslinis vadovas

Doc. dr. Joana BENDORAITIENĖ (Kauno technologijos universitetas, technologijos mokslai, chemijos inžinerija, T 005)

Redagavo: anglų kalbos redaktorė Dovilė Blaudžiūnienė (leidykla „Technologija“), lietuvių kalbos redaktorė Violeta Meiliūnaitė (leidykla „Technologija“)

Chemijos inžinerijos mokslo krypties disertacijos gynimo taryba:

prof. habil. dr. Juozas Vidas GRAŽULEVIČIUS (Kauno technologijos universitetas, technologijos mokslai, chemijos inžinerija, T 005) – **pirmininkas**;

prof. dr. Kęstutis BALTAKYS (Kauno technologijos universitetas, technologijos mokslai, chemijos inžinerija, T 005);

prof. dr. Jolita OSTRauskaitė (Kauno technologijos universitetas, technologijos mokslai, chemijos inžinerija, T 005);

dr. Egidija RAINOSALO („Centria“ taikomųjų mokslų universitetas, Suomija, technologijos mokslai, chemijos inžinerija, T 005);

prof. dr. Jūratė ŠIUGŽDAITĖ (Lietuvos sveikatos mokslų universitetas, medicinos ir sveikatos mokslai, medicina, M 001).

Disertacija bus ginama viešame chemijos inžinerijos mokslo krypties disertacijos gynimo tarybos posėdyje 2022 m. gruodžio 21 d. 14 val. Kauno technologijos universiteto Rektorato salėje.

Adresas: K. Donelaičio g. 73-402, 44249 Kaunas, Lietuva.

Tel. (370) 37 300 042; el. paštas doktorantura@ktu.lt

Disertacija išsiųsta 2022 m. lapkričio 21 d.

Su disertacija galima susipažinti interneto svetainėje <http://ktu.edu> ir Kauno technologijos universiteto bibliotekoje (K. Donelaičio g. 20, Kaunas, LT-44239, Lietuva).

© K. Almonaitytė, 2022

KAUNAS UNIVERSITY OF TECHNOLOGY

KAROLINA ALMONAITYTĖ

PREPARATION OF CATIONIC STARCH
DERIVATIVES AND THEIR APPLICATION IN
WATER TREATMENT

Doctoral dissertation

Technological Sciences, Chemical Engineering (T 005)

Kaunas, 2022

This doctoral dissertation was prepared at Kaunas University of Technology, Faculty of Chemical Technology, Department of Polymer Chemistry and Technology during the period of 2018–2022. The studies were supported by the Research Council of Lithuania

Scientific Supervisor

Assoc. Prof. Dr. Joana BENDORAITIENĖ (Kaunas University of Technology, Technological Sciences, Chemical Engineering, T 005).

Edited by: English language editor Dovilė Blaudžiūnienė (Publishing House *Technologija*), Lithuanian language editor Violeta Meiliūnaitė (Publishing House *Technologija*)

Dissertation Defence Board of Chemical Engineering Science Field:

Prof. Habil. Dr. Juozas Vidas GRAŽULEVIČIUS (Kaunas University of Technology, Technological Sciences, Chemical Engineering, T 005) – **chairman**;

Prof. Dr. Kęstutis BALTAKYS (Kaunas University of Technology, Technological Sciences, Chemical Engineering, T 005);

Prof. Dr. Jolita OSTRAUSKAITĖ (Kaunas University of Technology, Technological Sciences, Chemical Engineering, T 005);

Dr. Egidija RAINOSALO (Centria University of Applied Sciences, Finland, Technological Sciences, Chemical Engineering, T 005);

Prof. Dr. Jūratė ŠIUGŽDAITĖ (Lithuanian University of Health Sciences, Medical and Health Science, Medicine, M 001).

The official defence of the dissertation will be held at 2 p.m. on 21 December, 2022 at the public meeting of Dissertation Defence Board of Chemical Engineering Science Field in Rectorate Hall at Kaunas University of Technology.

Address: K. Donelaičio 73-402, Kaunas, LT-44249, Lithuania.

Tel. no. (+370) 37 300 042; e-mail doktorantura@ktu.lt

Doctoral dissertation was sent on 21 November, 2022.

The doctoral dissertation is available on the internet <http://ktu.edu> and at the library of Kaunas University of Technology (K. Donelaičio 20, Kaunas, LT-44239, Lithuania).

© K. Almonaitytė, 2022

TURINYS

LENTELIŲ SĄRAŠAS	8
PAVEIKSLŲ SĄRAŠAS	9
ĮVADAS	13
1. LITERATŪROS APŽVALGA	16
1.1. Gamtinis krakmolas	16
1.2.1. Skersiniais ryšiais susiūtas (tinklinis) krakmolas	19
1.2.2. Katijoninis krakmolas	20
1.3. Vandens teršalų atskyrimas	22
1.3.1. Koaguliacijos / flokuliacijos mechanizmai	24
1.3.2. Vandens valymo efektyvumo įvertinimo metodai	26
1.3.3. Polisacharidų panaudojimas vandens valymui	28
1.3.4. Adsorbcijos proceso panaudojimas vandens valymui	32
1.3.4.1. Adsorbcijos procesą apibūdinantys matematiniai modeliai	32
1.3.4.2. Adsorbcijos ir jos matematinių modelių pritaikymas vandenvaloje	34
1.4. Literatūros apžvalgos apibendrinimas ir darbo tikslo pagrindimas	36
2. NAUDOTOS MEDŽIAGOS IR TYRIMO METODAI	38
2.1. Naudotos medžiagos	38
2.2. Tyrimų metodai	40
2.2.1. Modifikuoto krakmolo gavimas	40
2.2.2. Gamtinio ir modifikuoto krakmolo darinių charakterizavimas	42
2.2.2.1. Drėgmės kiekio nustatymas bandiniuose	42
2.2.2.2. Skirtingos gamtinės kilmės krakmolo dalelių dydžio nustatymas	42
2.2.2.3. Gamtinio ir modifikuoto krakmolo darinių reologinių savybių nustatymas	43
2.2.2.4. Tinklinio krakmolo tirpumo 1M KOH tyrimas	43
2.2.2.5. Tinklinimo laipsnio nustatymas, naudojant reologinius ir tirpumo parametrus	43
2.2.2.6. Katijoninių grupių įvertinimas	44
2.2.2.7. Furjė transformacijos infraraudonųjų spindulių spektroskopija	44
2.2.2.8. Gamtinio ir katijoninio krakmolo kristališkumo įvertinimas	44
2.2.2.9. Gamtinio ir modifikuoto krakmolo morfologijos tyrimas skenuojamąja elektronine mikroskopija	44
2.2.2.10. Gamtinio ir katijoninio krakmolo tirpios dalies nustatymas	45
2.2.2.11. Prieinamų polianijonams katijoninių grupių kiekio nustatymas	45
2.2.3. Katijoninio krakmolo ir sintetinių flokulantų flokuliacinio efektyvumo nustatymas	45
2.2.3.1. Dalelių dydžio ir dzeta potencialo nustatymas	45
2.2.3.2. Katijoninio krakmolo ir sintetinių flokulantų efektyvumo nustatymas, naudojant sedimentacijos tyrimą	46
2.2.3.3. Katijoninio krakmolo ir sintetinių flokulantų efektyvumo nustatymas, naudojant Jar testą	46
2.2.3.4. Destabilizuotų dispersinių sistemų filtravimo efektyvumo nustatymas	47
2.2.3.5. Gamtinio ir katijoninio krakmolo aerobinis skaidymas komposte	48

2.2.4. Ibuprofeno adsorbcijos tinklinio katijoninio krakmolo granulėmis kinetikos tyrimai	48
2.2.5. Ibuprofeno pusiausvyrosios adsorbcijos tinklinio katijoninio krakmolo granulėmis tyrimai.....	48
2.2.6. Taikyti matematiniai adsorbcijos modeliai.....	49
2.2.7. Statistinis duomenų vertinimas ir optimizavimas.....	51
2.2.8. Rezultatų tikslumo ir patikimumo įvertinimas	51
3. MOKSLINIŲ TYRIMŲ REZULTATAI	52
3.1. Gamtinio krakmolo charakterizavimas.....	52
3.2. Modifikuoto krakmolo savybės	54
3.2.1. Tinklinio krakmolo savybės ir tinklinimo laipsnio nustatymas.....	54
3.2.1.1. Tinklinio krakmolo tirpumas 1M KOH tirpale ir tinklinimo laipsnio nustatymas	54
3.2.1.2. Tinklinio krakmolo reologinės savybės ir tinklinimo laipsnio nustatymas .	56
3.2.1.3. Tinklinimo laipsnio nustatymo metodų ypatumai	59
3.2.2. Katijoninio krakmolo reakcijos optimizavimas ir charakterizavimas	61
3.2.2.1. Katijonizavimo reakcijos optimizavimas	61
3.2.2.2. Katijoninio krakmolo charakterizavimas.....	64
3.2.2.2.1. Katijoninio krakmolo granulių morfologiniai tyrimai.....	64
3.2.2.2.2. Skirtingo pakeitimo laipsnio katijoninio krakmolo FT-IR spektroskopijos rezultatų įvertinimas	66
3.2.2.2.3. Skirtingo pakeitimo laipsnio katijoninio krakmolo tirpumo, kristališkumo ir katijoninių grupių prieinamumo rezultatų įvertinimas	66
3.2.2.2.4. Skirtingo pakeitimo laipsnio katijoninio krakmolo reologinių savybių įvertinimas	68
3.2.2.2.5. Skirtingo pakeitimo laipsnio katijoninio krakmolo granulių modifikacijos mechanizmas	69
3.2.3. Katijoninio krakmolo panaudojimas vandenvaloje	71
3.2.3.1. Katijoninio krakmolo panaudojimas koaguliacijoje/flokuliacijoje, naudojant modelinę kaolino dispersinę sistemą	72
3.2.3.2. Geriausiomis koaguliacinėmis / flokuliacinėmis savybėmis pasižyminčio krakmolo darinio katijonizavimo optimizavimas	77
3.2.3.3. Katijoninio krakmolo panaudojimas komunalinių nuotekų dumbliui tankinti .	79
3.2.3.4. Katijoninio krakmolo panaudojimas mikrodumblių atskyrimui.....	82
3.2.3.5. Katijoninio krakmolo bioskaidumas.....	85
3.2.4. Skirtingos gamtinės kilmės tinklinio katijoninio krakmolo panaudojimas ibuprofeno adsorbcijai	86
3.2.4.1. GTAC modifikuoto tinklinio bulvių krakmolo sorbentų, panaudojimas ibuprofeno adsorbcijai	86
3.2.4.2. CHPTAC modifikuoto tinklinio bulvių ir kviečių krakmolo sorbentų, panaudojimas ibuprofeno adsorbcijoje.....	88
3.2.4.3. Skirtingos gamtinės kilmės tinklinio katijoninio krakmolo granulių charakterizavimas po ibuprofeno adsorbcijos	96

3.2.4.4. Skirtingos gamtinės kilmės tinklinio katijoninio krakmolo ibuprofeno adsorbcijos mechanizmas	98
IŠVADOS.....	100
SUMMARY	101
CONCLUSIONS	121
LITERATŪROS SĄRAŠAS.....	122
CURRICULUM VITAE	143
MOKSLINIŲ PUBLIKACIJŲ DISERTACIJOS TEMA SĄRAŠAS	144
PADĖKA.....	148
PRIEDAI	149

LENTELIŲ SĄRAŠAS

2.1 lentelė. Tyrimų metu naudotos medžiagos.....	38
2.2 lentelė. Modifikavimo reagentų molinis santykis įvairios gamtinės kilmės krakmolo tinklinimo reakcijose.....	41
2.3 lentelė. Modifikavimo reagentų molinis santykis TTK gavimui.....	42
3.1 lentelė. Skirtingos gamtinės kilmės krakmolo granulių dalelių skersmuo ir pasiskirstymas.....	53
3.2 lentelė. Tinklinimo laipsnio nustatymas, analizuojant 4 %, 6 %, 8 % ir 10 % koncentracijos TK vandeninių suspensijų amilogramas.....	58
3.3 lentelė. <i>Design-Expert</i> programa parinktas pradinis katijonizavimo reakcijoje naudojamų modifikavimo reagentų kiekiai ir PL vertės.....	61
3.4 lentelė. ANOVA atsako paviršiaus modelio reikšmingumo vertės	63
3.5 lentelė. KK darinių modifikavimo reagentų molinis santykis ir PL vertės	64
3.6 lentelė. Skirtingo PL KK tirpumo, kristališkumo ir katijoninių grupių prieinamumo vertės	67
3.7 lentelė. Skirtingo PL KK reologinių savybių parametrai	68
3.8 lentelė. ANOVA atsako paviršiaus modelio reikšmingumo vertės	78
3.9 lentelė. Nuotekų dumblo flokuliacijai naudotų flokulantų efektyvumas	79
3.10 lentelė. Nuotekų dumblo filtravimui (CST) naudotų flokulantų efektyvumas	82
3.11 lentelė. Bulvių TTK adsorbcijos IB izotermių Langmuir, Freundlich, Dubinin-Radushkevich ir Fowler-Guggenheim adsorbcijos modelių rodikliai	88
3.12 lentelė. IB adsorbcijos TTK granulėmis pseudo-antrojo laipsnio kinetinio modelio rodiklių vertės.....	89
3.13 lentelė. Bulvių KK adsorbcijos IB izotermių Langmuir, Freundlich, Dubinin-Radushkevich ir Fowler-Guggenheim adsorbcijos modelių rodikliai	91
3.14 lentelė. Kviečių KK adsorbcijos IB izotermių Langmuir, Freundlich, Dubinin-Radushkevich ir Fowler-Guggenheim adsorbcijos modelių rodikliai	93

PAVEIKSLŲ SĄRAŠAS

1.1 pav. Krakmolo granulės struktūra	16
1.2 pav. Krakmolo cheminio modifikavimo variantų schema	18
1.3 pav. Buitinių nuotekų valymo principinė schema.....	23
1.4 pav. Vandenyje esančių koloidinių dalelių koaguliacijos / flokuliacijos mechanizmas	24
2.1 pav. Modifikuoto krakmolo darinių gavimo schemos	40
2.2 pav. CST aparato schema	47
3.1 pav. Skirtingos gamtinės kilmės gamtinio krakmolo granulių skenuojančios elektroninės mikroskopijos (SEM) nuotraukos. Didinimas 1000 kartų	52
3.2 pav. Skirtingos gamtinės kilmės krakmolo dalelių dydžio pasiskirstymo grafikas	52
3.3 pav. Skirtingos gamtinės kilmės krakmolo klampa iki aušinimo pradžios, esant skirtingai suspensijos koncentracijai	53
3.4 pav. Skirtingos gamtinės kilmės ir tinklinimo laipsnio TK tirpumas 1M KOH	55
3.5 pav. Skirtingos gamtinės kilmės krakmolo ar TK vandeninių 8 % koncentracijos suspensijų klamos amilogramos ir maksimalios klamos vertės	57
3.6 pav. Skirtingos gamtinės kilmės krakmolo 8 % koncentracijos geliai ir suspensijos	59
3.7 pav. 4TK bandinio granulių vaizdas po hidroterminio poveikio ir tirpinimo 1M KOH tirpale	60
3.8 pav. PL priklausomybė nuo skirtingo NaOH ir CHPTAC kiekio, naudoto krakmolo katjonizavimo reakcijose be CaO priedo ir su CaO priedu. Reakcijos trukmė 48 val., temperatūra 45 °C.....	62
3.9 pav. SEM KK granulių vaizdai. Didinimas 1000 kartų	65
3.10 pav. Krakmolo, $KK_{0,40}$ ir $KK_{0,40}/CaO$ granulių rentgeno difrakcinės analizės kreivės. Prieš analizę KK grynintas 16 h metanoliu.....	65
3.11 pav. FT-IR spektrai	66
3.12 pav. SEM vaizdai po apdorojimo DMSO, padidinus atitinkamai 500 ir 2000 kartų.....	69
3.13 pav. Histologinis $KK_{0,28}$ ir $KK_{0,25}/CaO$ granulių skerspjūvis	70
3.14 pav. Gamtinio krakmolo ir KK granulių, gautų nenaudojant ir naudojant CaO priedą, vidaus struktūros modelis	71
3.15 pav. Kaolino modelinės suspensijos likutinio drumstumo priklausomybė nuo koagulianto / flokulianto kiekio ir flokuliacijos efektyvumo parametrai	72
3.16 pav. Kaolino modelinės suspensijos likutinio drumstumo priklausomybė nuo koagulianto / flokulianto kiekio ir flokuliacijos efektyvumo parametrai	73
3.17 pav. Flokulių ζ -potencialo priklausomybė nuo flokulianto kiekio.....	74
3.18 pav. Flokulių ζ -potencialo priklausomybė nuo flokulianto kiekio.....	74
3.19 pav. Nusodintos kaolino modelinės suspensijos nuotraukos po 5 min, naudojant optimalias flokulantų dozes	75

3.20 pav. Kaolino modelinės suspensijos sedimentacijos aukščio priklausomybė nuo flokuliacijos trukmės	75
3.21 pav. Kaolino dalelių ir jo flokulių su skirtingais flokuliantais SEM nuotraukos. Didinimas 10 000 kartų	76
3.22 pav. Skirtingos reakcijos temperatūros ir trukmės įtaka KK PL ir RE . Reagentų molinis santykis: 0,25 mol CHPTAC ir 0,29 mol NaOH, reakcijoje naudotas CaO priedas.....	77
3.23 pav. Nusodintos nuotekų dumblo dispersinės sistemos, naudojant KSF ir $\text{KK}_{0,25}/\text{CaO}$ „Jar testo“ metodu (flokulianto minimali dozė 1,2 mg/g), nuotraukos	79
3.24 pav. Nusodintos nuotekų dumblo dispersinės sistemos nuotraukos, naudojant optimalias flokuliantų dozes (po 3 min)	80
3.25 pav. Nuotekų dumblo dispersinės sistemos filtravimo greitis ir filtrato drumstumas.....	81
3.26 pav. Nuotekų dumblo dispersinės sistemos nuvandenintų flokulių nuotraukos	81
3.27 pav. Mikrodumblių suspensijos likutinio drumstumo priklausomybė nuo flokulianto kiekio.....	83
3.28 pav. Mikrodumblių suspensijos sedimentacijos aukščio priklausomybė nuo flokuliacijos trukmės	83
3.29 pav. Mikrodumblių suspensijos ir jų flokulių nuotraukos.....	84
3.30 pav. Mikrodumblių dalelių ir jų flokulių SEM nuotraukos, kai didinimas 10000 kartų.....	84
3.31 pav. Krakmolo ir KK bioskaidumo komposte priklausomybė nuo trukmės, katijoninių grupių kiekio ir CaO priedo.....	85
3.32 pav. IB adsorbcijos izotermės $\text{KK}_{0,21}$ ir $\text{KK}_{0,42}$, esant skirtingoms temperatūroms. Simboliais pažymėti eksperimentiniai duomenys, kreivės nubraižytos naudojant Langmuir adsorbcijos modelio rodiklius	87
3.33 pav. IB adsorbcijos bulvių TTK granulėmis kinetinės kreivės, kai IB koncentracija tirpale 25 mg/l. Simboliais pažymėti eksperimentiniai duomenys, kreivės nubraižytos pagal pseudo-antrojo laipsnio kinetinio modelio rodiklius. Adsorbcijos temperatūra – 30 °C.....	89
3.34 pav. IB adsorbcijos izotermės bulvių $\text{TKK}_{0,21}$, $\text{TKK}_{0,21}/\text{CaO}$, $\text{TKK}_{0,31}$, $\text{TKK}_{0,31}/\text{CaO}$, $\text{TKK}_{0,51}$ ir $\text{TKK}_{0,51}/\text{CaO}$, esant skirtingoms temperatūroms. Simboliais pažymėti eksperimentiniai duomenys, kreivės nubraižytos, naudojant Langmuir adsorbcijos modelio rodiklius.....	90
3.35 pav. IB adsorbcijos izotermės kviečių $\text{KK}_{0,21}$, $\text{KK}_{0,21}/\text{CaO}$, $\text{KK}_{0,31}$, $\text{KK}_{0,31}/\text{CaO}$, $\text{KK}_{0,51}$ ir $\text{KK}_{0,51}/\text{CaO}$, esant skirtingoms temperatūroms. Simboliais pažymėti eksperimentiniai duomenys, kreivės nubraižytos naudojant Langmuir adsorbcijos modelio rodiklius.....	94
3.36 pav. FT-IR spektrai	96
3.37 pav. FT-IR spektrai	96
3.38 pav. $\text{TKK}_{0,31}$ ir $\text{TKK}_{0,31}/\text{CaO}$, pagaminto iš bulvių krakmolo, SEM nuotraukos prieš ir po IB adsorbcijos. Didinimas 1000 kartų.....	97

3.39 pav. $TKK_{0,21}$ ir $TKK_{0,21}/CaO$, pagaminto iš kviečių krakmolo, SEM nuotraukos prieš ir po IB adsorbcijos. Didinimas 1000 kartų.....	98
3.40 pav. IB adsorbcijos TKK granulėmis schema.....	98
3.41 pav. IB adsorbcijos TKK granulėmis schema.....	99

SANTRUMPŲ SĄRAŠAS

AGL – α -D-gliukopiranozės likučiai sudarantys amilozės makromolekules
BU – santykiniai klampos matavimo Brabenderio vienetai
CHPTAC – 3-chlor-2-hidroksipropiltrimetilamonio chloridas
DMSO – dimetilsulfoksidas
ECH – 1-chlor-2,3-epoksipropanas (epichlorhidrinas)
FAJ – farmaciniai aktyvūs junginiai
FE – filtravimo efektyvumas, %
FL – flokuliacijos langas, mg/g
GTAC – glicidiltrimetilamonio chloridas
KK – katijoninis krakmolas
KK_{PL} – katijoninis krakmolas, kur PL pakeitimo laipsnio pagal katijonines grupes vertė
LD – likutinis drumstumas, %
PDADMAC – polidialildimetilamonio chloridas
PL – pakeitimo laipsnis, prijungtų katijoninių grupių kiekis, %
RE – reakcijos efektyvumas, %
SEM – skenuojančioji elektroninė mikroskopija
TK – tinklinis krakmolas
TKK – tinklinis katijoninis krakmolas
TL – tinklinimo laipsnis, %
 ζ -potencialas – dzeta potencialas

IVADAS

Vienas didžiausių aplinkosauginių iššūkių yra vandens užterštumas, kuris kelia grėsmę bei neigiamą poveikį ekosistemoms, žmonių sveikatai ir gyvenimo kokybei. Sudėtingiausia išvalyti vandenį, užterštą sunkiųjų metalų jonais ir biologiškai neskaidomais pesticidais, farmaciniais aktyviais junginiais arba natūraliai susidariusiais organiniais ir mineraliniais dariniais [1]. Prie vandens teršalų, taip pat galima priskirti komunalinių nuotekų dumblą ir vandens telkiniuose esančius mikrodumblus, tačiau šie produktai, likę po vandens valymo procedūros, gali būti panaudojami trąšų ir energetikos srityse. Griežtėjančių vandens apsaugos teisės aktų įgyvendinimui būtina kurti naujas, iš atsinaujinančių šaltinių gaunamas, aplinkai nekenksmingas vandens valymo medžiagas.

Farmacinių preparatų naudojimo tyrimai rodo, kad dažniausiai pasaulyje naudojamas analgetikas yra ibuprofenas [2, 3, 4]. 2018 metais Lietuvoje buvo sunaudota 19 tonų ibuprofeno tablečių, kuriose yra daugiau kaip 3 tonos ibuprofeno [5]. Ibuprofeno adsorbcijai naudojami įvairūs aktyvuotos anglies adsorbentai, kurių didžiausia adsorbcijos geba yra nuo 0,05 iki 496,1 mg/g [6]. Tačiau tokiu maksimaliu efektyvumu iš polisacharidų gauti adsorbentai ibuprofeno sorbcijai dar nėra aprašyti literatūroje. Adsorbcijai reikalingi netirpūs ir nebrinkūs krakmolo dariniai, todėl krakmolo granulės modifikuojamos, vykdant polisacharido makromolekulių tinklinimą. Šiam procesui svarbu įvertinti tinklinimo laipsnį po krakmolo modifikavimo. Sunku rasti publikacijų, kuriose būtų aprašytas tinklinimo laipsnio nustatymas skirtingos gamtinės kilmės krakmolo dariniams.

Teršalų pašalinimo procesuose naudojamas ketvirtinių amonio grupių turintis krakmolas, jo sintezei naudotas Ca^{2+} jonų turintis priedas, kuris turėjo įtakos reakcijos išeigai ir modifikuoto krakmolo struktūrai ir savybėms. Šiandien trūksta informacijos apie Ca^{2+} jonų, naudojamų krakmolo eterifikavimo mišinyje, veikimo mechanizmą. Vis dažniau kalbama, kad krakmolo koagulantai / flokulantai teršalų sujungimo metu labiau elgiasi kaip koagulantai, nors yra priskiriami flokulantams. Nemažai yra mokslinių publikacijų, skirtų katijoninio krakmolo darinių panaudojimo mikrodumplių atskyrimui, tačiau niekam nėra pavykę gauti tirpaus darinio savo efektyvumu prilygstančio sintetiniams flokulantams.

Šio **darbo tikslas** – chemiškai modifikuoto skirtingos gamtinės kilmės krakmolo darinių gavimas, struktūros ir savybių tyrimai bei pritaikymas vandenvals procesuose.

Darbo tikslui pasiekti suformuluoti šie **uždaviniai**:

1) susintetinti tinklinio krakmolo darinius iš skirtingų augalų krakmolo bei įvertinti jų tinklinimo laipsnį;

2) susintetinti bulvių katijoninio krakmolo darinius, kurių pakeitimo laipsnis būtų nuo 0,05 iki 0,85; įvertinti Ca^{2+} jonų įtaką katijonizavimui, gautų darinių struktūrai ir savybėms;

3) patikrinti katijoninio krakmolo kaip koagulianto / flokulianto tinkamumą modelinei kaolino dispersinei sistemai, realiam komunalinių nuotekų dumblo ir mikrodumblių tankinimui;

4) pasiūlyti optimalias katijoninio krakmolo koagulianto / flokulianto prototipo gavimo sąlygas;

5) ištirti sąveiką tarp ibuprofeno ir tinklinio katijoninio krakmolo vykstant adsorbcijai vandeninėje terpėje.

Mokslinis darbo naujumas

Pasiūlytas naujas katijoninio krakmolo koaguliantų / flokuliantų gavimo būdas, naudojant CaO priedą reakcijos mišinyje. Remiantis modeliųjų sistemų, komunalinių nuotekų ir mikrodumblių destabilizavimo tyrimų rezultatais, pasiūlytos optimalios sąlygos gauti efektyvų, tirpų ir bioskaidų krakmolo flokuliantą. Krakmolo eterifikavimo reakcija sutrumpinta iki mažiau nei 12 val. norint gauti tirpius, $0,25 \pm 0,03$ pakeitimo laipsnį turinčius katijoninio krakmolo darinius, kurie po sintezės yra išlaikę granulometrinę struktūrą.

Pirmą kartą tinklinis katijoninis krakmolas pritaikytas ibuprofeno adsorbcijai, jo sorbcinė geba viršija 550 mg/g. Ibuprofeno adsorbcijos tinklinio katijoninio krakmolo granulėmis įvertinimui pritaikyti Langmuir, Freundlich, Dubinin-Radushkevich ir Fowler-Guggenheim adsorbcijos modeliai.

Praktinė darbo vertė

Dėl Ca^{2+} jonų priedų katijoninio krakmolo eterifikavimo reakcijos efektyvumas padidėja iki 100 proc., gaunamas tirpus bei bioskaidus katijoninis krakmolas, o eterifikavimo reakcijos trukmė sutrumpėja iki 12 val. Pasiūlytas tirpus ir bioskaidus katijoninio krakmolo koaguliantas / flokuliantas, kurio pakeitimo laipsnis yra $0,25 \pm 0,03$ ir kuris gali iš dalies pakeisti sintetinius flokuliantus vandenvaloje. Susintetinti tinklinio katijoninio krakmolo sorbentai, kuriuos panaudojus ibuprofeno adsorbcijai, maksimali sorbcinė geba yra panaši į aktyvintos anglies sorbentų.

Ginamieji disertacijos teiginiai

1. Katijoninio krakmolo sintezės mišinyje naudojant CaO priedą, gauti granulinių struktūrą išsaugoję dariniai, kurie yra tirpūs, bioskaidūs bei gali pakeisti sintetinius flokuliantus mikrodumblių tankinimui ir daugiau nei 56 % sintetinio flokulianto komunalinių nuotekų dumblui tankinti.

2. Tinklinis katijoninis krakmolas pasižymi didele ibuprofeno sorbcine geba – viršija 550 mg/g.

Darbo rezultatų apibavimas

Doktorantūros studijų metu Clarivate Analytics Web of Science duomenų bazėje indeksuotuose leidiniuose su cituojamumo rodikliu disertacijos tema buvo paskelbtos 4 publikacijos. Pristatytas 1 žodinis pranešimas tarptautinėje konferencijoje anglų kalba ir 1 žodinis pranešimas nacionalinėje konferencijoje lietuvių kalba, kuris buvo apdovanotas kaip geriausias pranešimas biochemijos ir biotechnologijos sekcijoje. Aštuoniolika tezių paskelbtos mokslinių konferencijų pranešimų medžiagoje. Pasiūlyta produkto gavimo technologija, pagal rekomendacijas pagamintas ir laboratorijoje išbandytas prototipas.

Darbo apimtis

Daktaro disertaciją sudaro įvadas, trys skyriai, išvados, santrauka anglų kalba, literatūros sąrašas, *curriculum vitae*, publikacijų disertacijos tema sąrašas, padėka ir priedai. Bendra apimtis – 148 puslapiai. Darbe pateikti 47 paveikslai, 17 lentelių, 33 matematinės išraiškos ir lygtys. Literatūros sąrašą sudaro 225 šaltiniai.

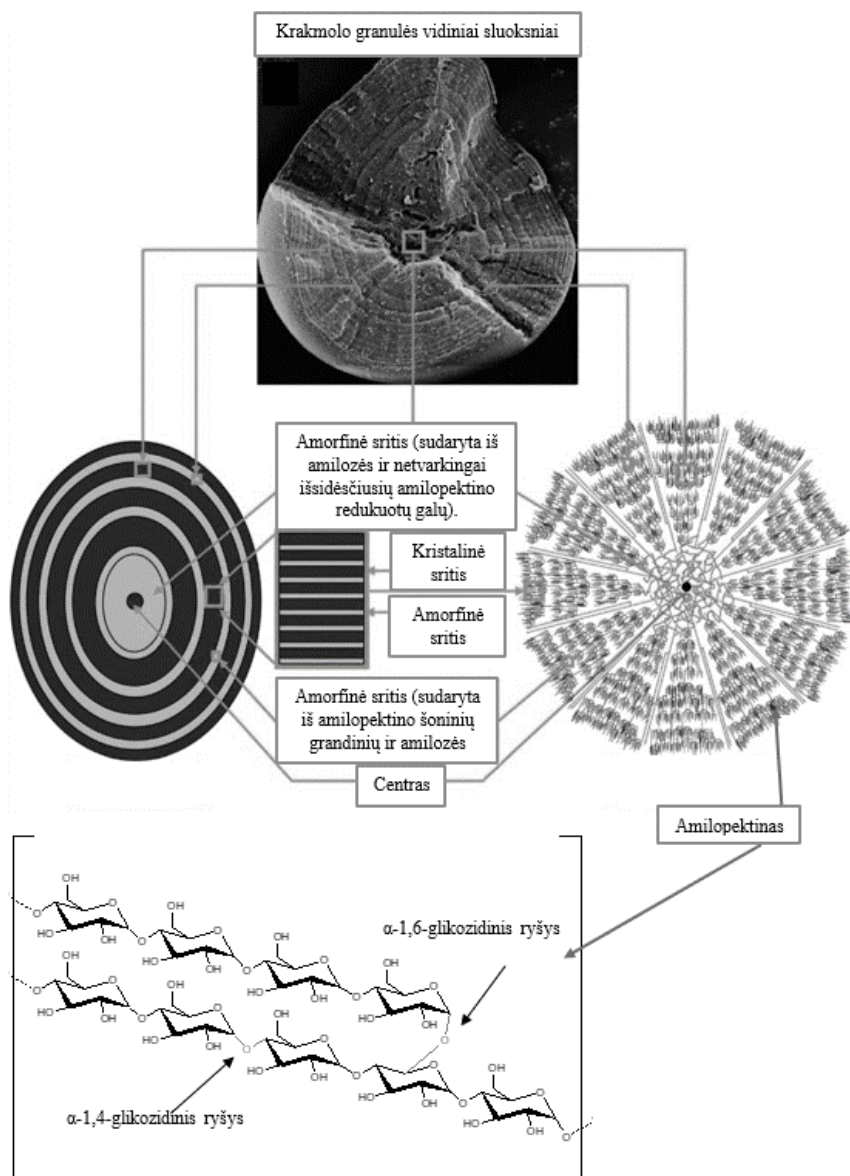
Autorės indėlis

Autorė vykdė skirtingos gamtinės kilmės krakmolo modifikavimą, katjonizavimo optimizavimą, tyrė gautų darinių struktūros, reologines, flokuliacines ir adsorbcines savybes. Įvairių augalų krakmolo dalelių dydis nustatytas AB „Roquette Amilina“ įmonėje. Skenuojamosios elektroninės mikroskopijos tyrimai atlikti Kauno technologijos universiteto Medžiagų mokslo institute. Rentgeno spindulių difrakcijos tyrimai atlikti Kauno technologijos universiteto Cheminės technologijos fakulteto Silikatų technologijos katedroje. Histologiniai tyrimai atlikti Lietuvos sveikatos mokslų universiteto Veterinarijos fakulteto Anatomijos ir fiziologijos katedroje.

1. LITERATŪROS APŽVALGA

1.1. Gamtinis krakmolas

Švaraus vandens trūkumas tampa vis opesne pasaulio problema dėl vandens taršos, kurią sukelia pasaulio gyventojų skaičiaus didėjimas. Dėl šios priežasties vandens valymo procesai vis labiau kontroliuojami. Tik laiko klausimas, kada turėsime naudojamas sintetines vandens valymo priemones pakeisti bioskaidžiomis ir mažiau taršiomis. Šias medžiagas galėtų pakeisti polisacharidai, pvz., krakmolas.



1.1 pav. Krakmolo granulės struktūra [7, 8]

Kraskmolos – tai augalinis polisacharidas, susidedantis iš amilozės ir amilopektino. Amilozės makromolekulės sudarytos iš α -D-gliukopiranozės likučių (AGL), sujungtų tarpusavyje α -1,4-glikozidiniais ryšiais, o amilopektino šoninės grandinės prijungtos α -1,6-glikozidiniais ryšiais (1.1 pav.). Amilozės makromolekulės dažniausia randamos amorfinėse krakmolo granulės srityse, o amilopektinas – kristalinėse ir iš dalies kristalinėse. Sausose krakmolo granulėse randama 98–99 % amilozės ir amilopektino, likusią dalį sudaro nedidelis lipidų ir mineralų kiekis, o krakmolo granulių drėgnis paprastai yra apie 10 % [7, 8].

Kristališkumo laipsnis, kurį galima apibrėžti kaip kristalinių sričių procentinę dalį visoje medžiagoje yra vertingas parametras, nes jis turi įtakos medžiagų fiziniams, cheminėms ir technologinėms savybėms. Šiam krakmolo parametrai įvertinti plačiausiai taikoma rentgeno spindulių difrakcija, kurios kreivėms, norint apskaičiuoti medžiagos kristališkumą, pritaikomos Gauso ar Lorencio funkcijos [9, 10]. Dažniausiai amilozės makromolekulės sudaro apie 25–50 % krakmolo granulės tūrio, t. y. jos kiekis dažniausiai mažesnis [11, 12].

Gamtinis krakmolos yra smulkių granulių (mikrodalelių) formos. Įvairių augalų krakmolo dalelės yra skirtingos formos nuo 1 iki 100 μm dydžio. Kiekvienos krakmolo rūšies mikrogranulės turi tik jai būdingą dydį ir formą. Pavyzdžiui, bulvių krakmolo granulės yra ovalo formos nuo 5 iki 100 μm skersmens, kukurūzų – daugiakampio formos nuo 5 iki 25 μm skersmens, o kviečių – sferos ar lęšio formos nuo 1 iki 30 μm skersmens [12, 13, 14].

Žinoma, kad krakmolos yra netirpus vandenyje, tačiau tirpsta organiniuose tirpikliuose, pvz., dimetilsulfoksido (DMSO) bei didelės koncentracijos KOH [15]. Savo struktūroje krakmolos turi tris hidroksigrupes viename AGL, kurios yra prie antro, trečio ir šešto anglies atomų. Dėl tokios struktūros krakmolos giminiškas vandeniui ir gali sudaryti vandenilinius ryšius, tačiau dėl stiprių tarpmolekulinės sąveikos jėgų polisacharidai netirpsta vandenyje. Krakmolo vandeninės dispersinės sistemos yra neatsparios terminiam poveikiui, kaitinant vandenyje ilgai suardoma granulės struktūrą, o granulėse esanti amilozė patenka į tirpalą.

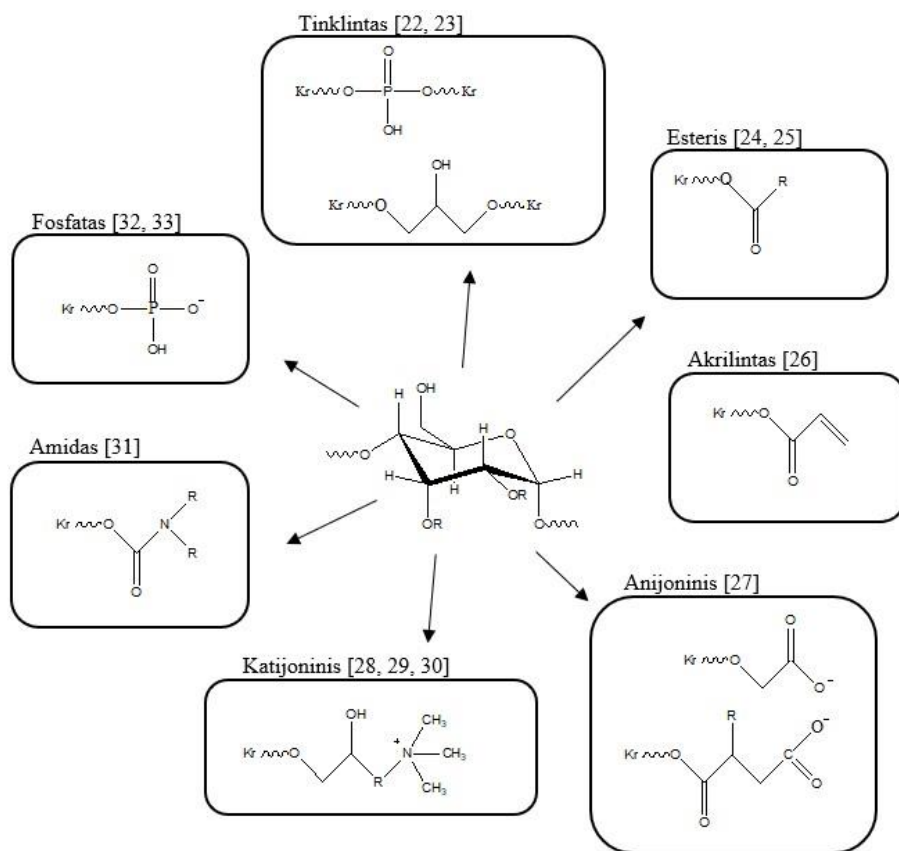
Šiltime vandenyje krakmolo granulės linkusios brinkti, o tai siejama su amilopektino kiekiu [16]. Krakmolo dispersinės sistemos klampos kitimui įtakos turi ir koncentracija bei šlyties greitis. Didėjant temperatūrai, įvyksta negrįžtami krakmolo granulių pakitimai, kai granulės brinksta ir suardoma dvifazė struktūra. Tokius pokyčius galima išmatuoti „Brabender“ mikroviskoamilografu. Viskoamilogramos forma atspindi procesus, vykstančius krakmolo kleisterizacijos metu. Kreivės aukštis, esant tam tikrai koncentracijai, suteikia informacijos apie granulių gebėjimą laisvai išbrinkti, prieš joms fiziškai suyrant. Tyrimais įrodyta, kad bulvių krakmolo kleisteriai pasižymi didesne klampa nei kviečių ar kukurūzų krakmolo, o tam įtakos turi ir krakmolo granulių dydis bei forma [16].

Krakmolos yra svarbi plačiai pramonėje naudojama žaliava. Kasmet visame pasaulyje iš įvairių javų ir šakniavaisių išgaunama apie 60 milijonų tonų, iš kurių apie 60 % naudojama maistui (duonos gaminiams, padažams, konditerijos gaminiams, cukraus sirupams) ir 40 % farmacijos ir nemaisto reikmėms (trašoms, sėklų dangoms, popieriui, kartonui, pakavimo medžiagoms, klijams, tekstilei, bioplastikams) [12, 17]. Krakmolo gausu ir įvairiose žemės ūkio atliekose [18], todėl jas būtų galima panaudoti

ne maisto pramonei antrą kartą. Norint užtikrinti, kad nemaistinis krakmolas būtų plačiau panaudojamas, dažniausiai reikalingi įvairių funkcinių savybių jo dariniai, gauti modifikacijos metu.

1.2. Krakmolo modifikavimas

Krakmolo modifikavimas sumažina gamtinio krakmolo trūkumus, tokius kaip kleisterizacija, retrogradacija, ir padidina panaudojimo pramonėje galimybes. Yra išskiriamos keturios pagrindinės modifikacijos rūšys: cheminė, fizikinė, fermentinė ir genetinė [19, 20, 21]. Vandenvalyje vis plačiau pritaikomi chemiškai modifikuoti bioskaidūs polimerai, todėl šioje disertacijoje didžiausias dėmesys skiriamas cheminiam krakmolo modifikavimui.



1.2 pav. Krakmolo cheminio modifikavimo variantų schema

Cheminis modifikavimas atliekamas, prijungiant funkcinę grupę prie gamtinio krakmolo makromolekulėse esančios vienos iš trijų hidroksigrupių, taip krakmolui gali būti suteikiama naujų fizikinių ir cheminių savybių. Cheminis krakmolo modifikavimas dažniausiai atliekamas, vykdant acetilimą, esterifikaciją, eterifikaciją, rūgštinę hidrolizę, oksidaciją, skiepijimą, susiuvimą skersiniais ryšiais

(tinklinimą) (1.2 pav.) [34]. Didžiausias dėmesys bus skirtas krakmolo tinklinimui ir eterifikacijai, prijungiant katijonines funkcines grupes, nes po šių reakcijų gauti dariniai gali būti pritaikomi vandenvaloje [35, 36, 37, 38, 39].

1.2.1. Skersiniais ryšiais susiūtas (tinklinis) krakmolas

Gamtinis krakmolas turi trūkumų, jis neatsparus hidroterminiam apdorojimui, pH pokyčiams. Šiuos trūkumus galima sumažinti tarp krakmolo makromolekulių sudarant skersinius ryšius (sutinklinant). Krakmolo makromolekulių tinklinimui dažniausiai naudojamos polifunkcinės cheminės medžiagos, tokios kaip fosforo oksichloridas, natrio trimetafosfatas, natrio tripolifosfatas, epichlorhidrinas (ECH), adipo ir acto rūgščių anhidridų mišinys bei gintaro rūgšties anhidrido ir vinilacetato mišinys [40, 41, 42]. Plačiausiai paplitęs tinklinimo agentas ECH, kuris naudojant NaOH katalizatorių, sudaro kovalentinius tarp molekulinis eterinius ryšius [41, 42]. Literatūroje aprašyta daug eksperimentinių metodų tinklinio krakmolo (TK) tinklinimo laipsniui įvertinti. Remiantis tyrimų rezultatais, juos galima suskirstyti į tokias keturias grupes:

(1) kolorimetriniai metodai, pagrįsti mėlynos spalvos amilozės-jodo kompleksų susidarymu [43, 46];

(2) fosforo kiekio nustatymas [44, 45];

(3) tinklinio krakmolo tirpumo įvertinimas [48, 49];

(4) reologinių tyrimų parametrai, tokie kaip didžiausia darinių klampa iki aušinimo ar gautų krakmolo darinių klampa [47, 50, 51].

Kiekvienas iš aukščiau išvardintų metodų turi savo privalumų ir trūkumų, susijusių su eksperimento sąlygomis, bandinių savybėmis, todėl ne visada tinkamas mažesnio ar didesnio tinklinimo laipsnio nustatymui. Yra žinoma, kad amilozės ir jodo kompleksai yra mėlynos spalvos [52]. Tinklinimo metu laisvos, kompleksą galinčios sudaryti amilozės kiekis mažėja, todėl didėjant tinklinimo laipsniui, mėlynos spalvos intensyvumas mažėja. Naudojant kolorimetrinius metodus galima nustatyti TK tinklinimo laipsnį nuo 0,01 % iki 10 %. Pagrindinis šio metodo trūkumas, kad naudojant mažą tinklinimo agento koncentraciją, būtų sunku įvertinti tinklinimo laipsnį [43].

Fosforo kiekio išgrynintuose fosforilinto krakmolo mėginiuose nustatymo metodas jau naudojamas daugiau nei pusę amžiaus, tačiau įprastos krakmolo fosfato darinių reakcijos trunka ilgai ir susideda iš daug etapų, norint gauti norimą tinklinimo laipsnį [45, 53].

Moksliniais tyrimais įrodyta, kad dėl krakmolo makromolekulių, susidarančių skersinių ryšių tinklinimo metu, gautų darinių tirpumas ir brinkumas vandenyje mažėja [54]. TK tinklinimo laipsnis gali būti apskaičiuojamas naudojant lygtį, vertinant tinklinto ir gamtinio krakmolo tirpumą. Tačiau jei reakcijos mišinys ilgiau palaikomas tirpiklyje, gali padidėti TK tirpumas ir brinkumas, o tai gali būti dėl dalinės darinių hidrolizės [54].

Tinklinimo laipsnį galima nustatyti ir pagal TK suspensijos klampą [43, 55, 56]. Mokslininkai įrodė, kad tinklinimo laipsnis turi įtakos krakmolo kleisterio klampai [43]. Didelio tinklinimo laipsnio TK darinių suspensijų klampa žymiai sumažėja, lyginant su gamtiniu krakmolu, dėl krakmolo granulių mažesnio brinkumo. Tačiau šio

metodo trūkumas pastebimas, kai TK dariniams gauti naudojami labai maži ECH kiekiai. Kai kuriuose moksliniuose tyrimuose [57] pastebėta, kad TK darinių, gautų naudojant mažas tinklinimo agento koncentracijas, suspensijų didžiausia klampa yra didesnė už gamtinio krakmolo. TK, gauto naudojant 0,005 % fosforo oksichloridą, suspensijos didžiausia klampa buvo didesnė nei gamtinio krakmolo, o naudojant toki patį kiekį ECH, suspensijos klampa buvo gauta labai panaši kaip gamtinio krakmolo. Krakmolo išbrinkusių dalelių pasiskirstymas dispersinėje sistemoje suteikia didžiausią klampą, o nedideli tinklinimo agento kiekiai sumažina granulių tirpumą. Tačiau dėl greito granulių brinkimo vyksta stipri granulių sąveika, dėl to gaunama didesnė klampa nei gamtinio krakmolo, o nedidelis klapmos sumažėjimas per tam tikrą laiką parodo, kad granulės nėra pakankamai sutinklintos ir jos ištirpsta [58].

Šiandien labai trūksta informacijos apie mažo tinklinimo laipsnio krakmolo darinius ir sėkmingus tinklinimo laipsnio nustatymus. Naudojant ECH, skersiniais ryšiais susiūtas krakmolą palyginti plačiai gali būti panaudotas vandenvaloje kaip adsorbentas, tačiau trūksta mokslinių tyrimų tokiems adsorbentams charakterizuoti. Dažniausiai adsorbentams naudojamas tinklinimo agento kiekis būna palyginti didelis [59], tačiau suteikus daugiau žinių apie tinklinimo laipsnio nustatymą, būtų galima naudoti mažesnius tinklinimo agento kiekius.

1.2.2. Katijoninis krakmolą

Katijoniniai polisacharidai gali būti gaunami polisacharidui reaguojant su įvairiais reagentais, turinčiais teigiamas funkcines grupes, tokias kaip amino, imino, amonio, sulfonio arba fosfonio grupės. Vandenvaloje plačiausiai naudojami dariniai, gauti eterinant krakmolą naudojant reagentus, turinčius ketvirtines amonio grupes, kaip glicidiltrimetilamonio chloridas (GTAC) arba 3-chlor-2-hidroksipropiltrimetilamonio chloridas (CHPTAC) [30, 29, 60]. Tokių darinių svarbiausias parametras yra pakeitimo laipsnis (PL), kuris parodo, kiek katijoninių grupių yra prijungta prie krakmolo AGL.

Katijonizavimo reakcija gali būti vykdoma drėgnuuoju, sausuuoju arba pusiau sausuuoju būdu [61]. Šiandien plačiau naudojamas pusiau sausasis metodas, tačiau mokslininkai teigia, kad drėgnojo metodo metu gaunami didesnės molekulinės masės katijoninio krakmolo (KK) dariniai [62]. Molekulinė KK masė priklausys ir PL, todėl tokios prielaidos nėra tikslios, nes daugelyje mokslinių tyrimų svarbesni parametrai yra modifikavimo ir šarminio agento kiekiai bei temperatūra ir reakcijos trukmė. M. Nasir ir kt. [63] savo tyrimais įrodė, kad svarbiausias parametras jų tyrimuose – tinkamas agentų santykis katijonizavimo reakcijoje. Taip pat geriausi rezultatai gaunami, kai naudojama 30 % NaOH tirpalas. Esant didelei šarmo koncentracijai, vyksta šalutinė hidrolizės reakcija, kuri paveikia modifikavimo agento epoksido žiedą ir susidaro diolio produktas. Panašią tendenciją pastebėjo Y. Wang ir W. Xie [64]. Kituose moksliniuose tyrimuose patvirtinama ir svarbi temperatūros įtaka. Vykdam katijonizavimo reakciją nuo 30 iki 240 min, skirtingose temperatūrose nuo 40 iki 80 °C, didžiausios PL vertės gaunamos, esant didelei reakcijos trukmei ir didžiausiai temperatūrai [65]. Ilgesnio reakcijos laiko privalumus aprašė W. Kuo ir H. Lai [28], kurių tyrime, esant pastoviai 40 °C temperatūrai, o reakcijos trukmei nuo 2 iki 24 h, didžiausio PL KK buvo gautas po 24 h. Taip pat yra tyrimų, kuriuose

drėgnuoju metodu, naudojant didelius kiekius modifikavimo ir šarminio agentų kiekius, reakcijos efektyvumas (RE) siekia vos 30 % [66]. Nors šio metodo metu angliavandenilių grandinės lengviau prieinamos katijonizavimo reagentams, neištirpęs krakmolas dalyvauja hidrofobinėje sąveikoje, kuri kartu ir trukdo sėkmingai katijonizacijai, bei didesniems PL gauti [67, 68]. Sausas ir pusiau sausas katijonizavimas turi pranašumą pramonėje, nes nėra plovimo ar filtravimo etapų, todėl KK darinių gavimas tampa paprastesnis. Optimizavus tinkamus reakcijos agentų santykius, reakcijos temperatūrą ir trukmę, šie metodai yra ekonomiškesni nei modifikavimas drėgnuoju metodu.

Moksliniuose tyrimuose dažniausiai pastebima, kad sėkmingam katijonizavimui reikalingas šarminio argento – katalizatoriaus perteklius. Kaip katalizatorius tokiose reakcijose dažniausiai naudojamas NaOH. Chlorhidrinui reaguojant su NaOH susidaro epoksidas, kuris reaguoja su krakmolu, taip pat reakcija geriausiai vyksta šarminėje terpėje, kai pH vertės būna apie 11–12 [69]. Vykstant katijonizavimą drėgnuoju ar pusiau sausuoju metodu pastebimas klamos padidėjimas ar granulių brinkimas. Šiam procesui sumažinti galima pridėti kleisterizaciją slopinančių druskų (NaCl, CaCl₂ arba Na₂SO₄) arba alkoholio [70]. KK dariniams gauti, naudojant CHPTAC, CaCl₂ ir Ca(OH)₂, buvo įrodyta, kad CaCl₂ sumažina kleisterizaciją. Naudojant Ca(OH)₂ reakcijoje ir gautus darinius panaudojus popieriaus lapų formavimui, jie turėjo geresnes mechanines savybes [71]. Mokslininkai pastebi, naudojant Ca²⁺ jonų turinčius darinius, pagerėja ir katijonizavimo reakcijos efektyvumas. Pusiau sausuoju metodu mokslininkai [72] gavo KK darinius, papildomai pridėdami į reakcijos mišinį CaO. Papildomo agento pridėjimas turėjo teigiamos įtakos KK darinių PL ir flokuliacinėms savybėms. Šiandien nėra daug publikacijų apie tai, kad Ca²⁺ jonai pagerina katijonizavimo reakcijos efektyvumą ir pakeičia krakmolo granulės struktūrą, todėl tokio priedo naudojimas yra nauja tyrimų sritis. Atlikta tik keletas tyrimų, susijusių su kalcio darinių poveikiu krakmolo struktūros pokyčiams. P. Gómeza ir kt. [73] tyrė krakmolo granulių pokyčius kleisterizacijos metu šarminėje terpėje ir pastebėjo, kad šarminiame tirpale esantys jonai difunduoja į amorfinės krakmolo sritis, kuriose gausu amilozės, ir susilpninus tarp molekulinės sąveikos jėgas, granulės brinksta – matmenys padidėja. Padidinus kalcio hidroksido koncentraciją iki 0,2 %, susidaro kalcio jonų perteklius ir granulės tampa standesnės. Kiti autoriai ištyrė [74] Ca(OH)₂ poveikį ekstruduojamų mėlynųjų kukurūzų fizikinėms ir cheminėms savybėms, tokioms kaip brinkumas, kristališkumas, tirpumas. Labiausiai tikėtina, kad kalcio jonai šiame tyrime, elektrostatškai susieti su krakmolo hidroksigrupe, kas jį padaro kompaktiškesnį, dėl to tokių darinių fizikinės savybės gaunamos geresnės. KK dariniai, kurie gauti naudojant Ca²⁺ jonų turinčius reagentus, plačiau išnagrinėjus jų struktūras galėtų būti dar plačiau panaudojami vandenvaloje.

Viena iš svarbiausių ir aktualiausių naudojamų medžiagų savybių yra jų bioskaidumas. Pastaruoju metu stengiamasi trumpo vartojimo arba vienkartinis sintetinius gaminius keisti gamtinės kilmės produktais, kurie gaunami iš atsinaujinančių, draugiškų gamtai žaliavų. Vienas iš tokių produktų gali būti vandenvaloje naudojami flokuliantai, kurie skirti teršalų šalinimui ir po to gali patekti į aplinką. KK, dėl savo gamtinės kilmės, vis dažniau sulaukia susidomėjimo,

naudojant jį biomasės atskyrimui. Sintetinių flokuliantų ir koagulantų naudojimas užteršia biomasę biologiškai neskaidžiomis arba lėtai skylančiomis medžiagomis, kurių skilimo metu gali susidaryti toksinių skilimo produktų, kurie patekę į maisto grandinę sukelia kancerogeninį poveikį gyviems organizmams [75, 76]. Tokių koagulantų / flokuliantų biologinis skaidymas paremtas stambiamolekulinių medžiagų virsmu į mažamolekulinės medžiagas, pvz., anglies dioksidą, vandenį ar azoto junginius, o svarbiausia, nepalieka jokių toksiškų likučių [77, 78]. Daugelis tyrėjų savo darbų santraukose ar pavadinimuose aplaidžiai ar klaidingai vartoja terminą „bioskaidus“, nepaisant to, kad biologinio skaidymo eksperimentai net neatliekami jų tyrimuose, o remiamasi pradinių žaliavų, o ne modifikuotų produktų bioskaidumu [37, 79, 80]. KK galėtų būti panaudotas dumblo ir mikrodumблиų atskyrimui, taip jų neužteršiant ir pagerinant tolesnį šios biomasės panaudojimą, nes C. Peng ir kt. [36] atkreipė dėmesį, kad KK neturėjo tiesioginio poveikio mikrodumблиų gyvybingumui juos atskiriant. Pastebėta, kad KK biologinis skaidumas priklauso nuo PL. Didėjant katijoninių grupių skaičiui KK biologinis skaidumas mažėja ir kai kuriais atvejais prilyginamas sintetiniams polimeriniams flokuliantams [81]. KK, kurio PL yra 0,10, biologinis skaidumas komposte po 28 dienų yra labai panašus į krakmolo – 100 %, tačiau PL padidėjus iki 0,14 ar 0,19 bioskaidumas sumažėja atitinkamai iki 82 ir 47 %. Dariniai, kuriuose pakeistų katijoninių grupių viename AGL yra 0,54 ir daugiau, yra pasirinktomis standartizuotomis sąlygomis biologiškai neskaidūs kaip ir sintetiniai flokuliantai.

Medžiagų biologiniam skaidumui įvertinti gali būti naudojamos įvairios metodikos ir terpės: skysta, inertinė arba komposto [78, 82–87]. Biologinis skaidymas gali vykti aerobinėmis arba anaerobinėmis sąlygomis, priklausyti nuo naudojamos tyrimo aplinkos, mikroorganizmų kiekio, bandinio koncentracijos, neorganinių priemonių kiekio, tyrimo trukmės ir t. t. Todėl, vertinant medžiagų bioskaidumą, reikia tinkamai pasirinkti metodą, nes dėl to galima gauti skirtingus tyrimo rezultatus.

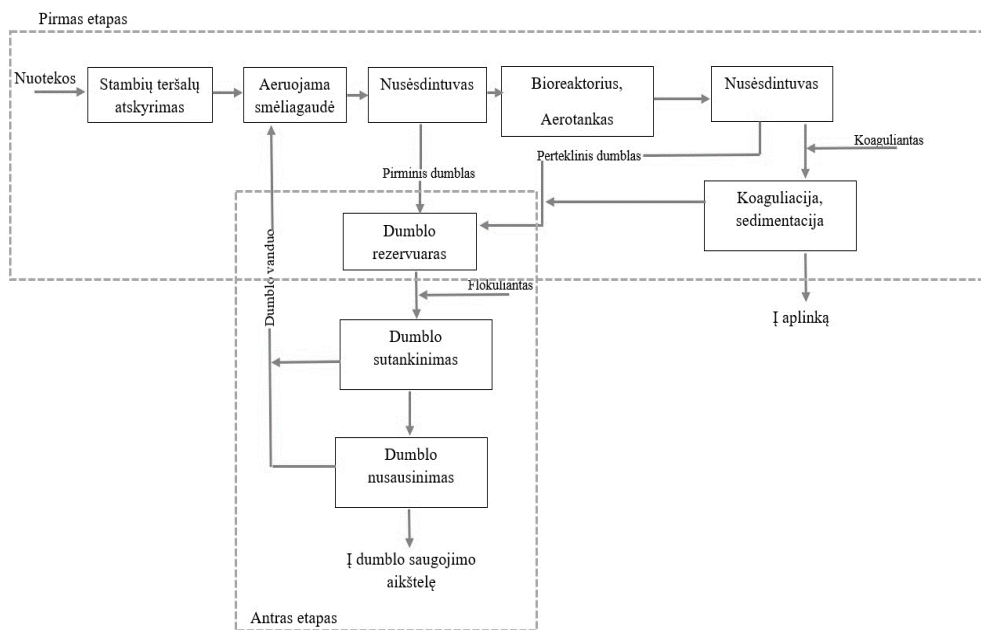
1.3. Vandens teršalų atskyrimas

Žmogaus ir pramonės veiklų plėtojimas vis labiau neigiamai veikia mus supančią aplinką, todėl didėja gruntinių ir paviršinių vandens šaltinių tarša. Tiek gruntinis, tiek paviršinis vanduo gali būti užterštas kietosiomis, koloidinėmis dalelėmis ir ištirpusiomis medžiagomis. Sudėtingiausia išvalyti vandenį, kuris užterštas sunkiųjų metalų jonais ir biologiškai neskaidomais pesticidais, farmaciniais aktyviais junginiais (FAJ) arba natūraliai susidariusiais organiniais ir mineraliniais dariniais [1]. Prie vandens teršalų, taip pat galima priskirti komunalinių nuotekų dumblą ir vandens telkiniuose esančius mikrodumблиus, tačiau šios medžiagos, likusios po vandens valymo, gali būti panaudojami trąšų ir energetikos pramonės srityse.

Vandens valymo metodai gali būti pritaikomi geriamojo vandens ir nuotekų valymui, o charakterizuoti švarų vandenį dažniausiai naudojama vandens kokybės rodikliai, tokie kaip mikrobiniai (pvz., žarninių lazdelių kolonijas formuojančių vienetų skaičius), cheminiai (pvz., akrilamido, arsenas, vario, švino, gyvsidabrio, nitratų, pesticidų kiekiai), indikatoriniai (pvz., vandenilio jonų koncentracija, bendroji organinė anglis, drumstumas) [88, 89].

Vandens nuotekų valymo proceso metu nuotekose esančios kietosios dalelės iš dalies pašalinamos ar dalinai suskaidomos, tačiau vis dažniau paaiškėja, kad įprastinio valymo nepakanka, kad vanduo būtų išvalytas ir tinkamas pakartotiniam naudojimui [90]. Šiai problemai išspręsti naudojami įvairūs metodai: nuo klasikinių ir paprastų, tokių kaip sedimentacija ar filtravimas, iki sudėtingesnių, ultrafiltravimo, ozonavimo ir atvirkštinio osmoso, tačiau pastarieji gana brangūs ir mažai efektyvūs metodai [1, 91, 92]. Dažniausiai nuotekų valymas susideda iš pirminio ir antrinio valymo etapų (1.3 pav.) [93].

Pirminio valymo metu naudojami fizikiniai ir biologiniai vandens valymo metodai, didelių teršalų atskyrimas, naudojant sietus, kurie vėliau patenka į sąvartynus, bei sedimentacija. Antrajame etape didžiausias dėmesys skiriamas cheminiams valymo metodams, t. y. flokuliacijai, adsorbacijai. Kai kurie mokslininkai [94] išskiria ir trečiąjį etapą, kuris orientuojasi į FAJ ir antibiotikams atsparių bakterijų valymą, ozonavimu, chloravimu, membraniniais bioreaktoriais. Tačiau visi metodai pritaikomi ir antrajame valymo etape, todėl nėra tikslinga jų išskirti kaip dar vieno valymo etapo. Taip pat neįmanoma priskirti cheminius ir fizikinius valymo metodus tik vienam valymo etapui, nes pirmojo etapo metu naudojami koagulantai pagerina teršalų dalelių susijungimą, o antrojo etapo metu naudojamas filtravimas [94].



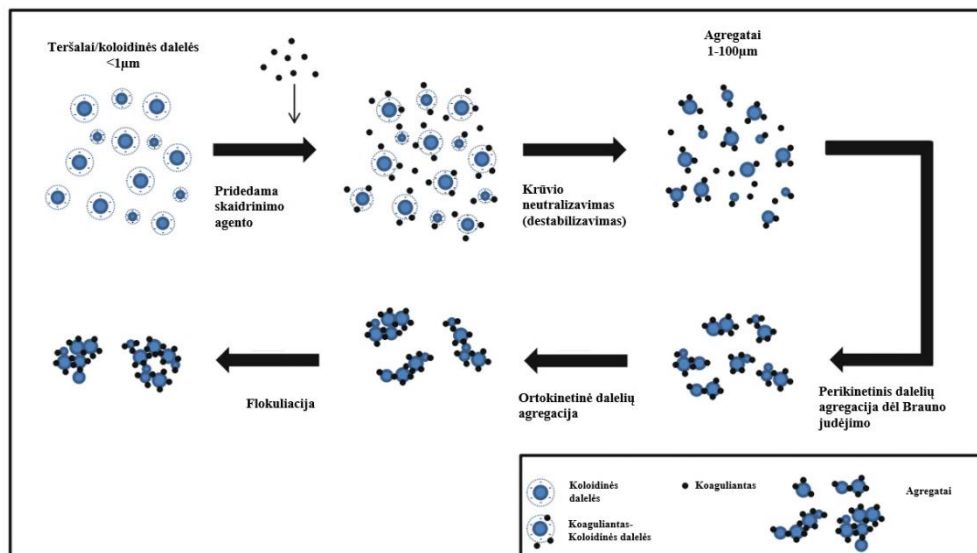
1.3 pav. Buitinių nuotekų valymo principinė schema

Vandens valymui naudojami metodai turėtų būti ekonomiškai, todėl efektyviausi ir dažniausiai naudojami yra koaguliacija / flokuliacija ir adsorbacija. Atliekant koaguliaciją / flokuliaciją galima pašalinti koloidines daleles, kurios nėra veikiamos gravitacijos ir negali būti efektyviai filtruojamos. Dėl labai mažo dydžio (tipinių koloidinių dalelių skersmuo yra nuo 1 nm iki 1 μ m), didelio paviršiaus ploto ir masės santykio koloidiniuose tirpaluose svarbiausios yra teršalų dalelių paviršiaus savybės.

Elektrokinetinių potencialų skirtumas tarp skystyje pakibusių dalelių, joms nusėdant ar esant kitokiam kryptingam mechaniniam judėjimui, taip pat turi didelės įtakos procesui [95]. Adsorbentai dažniausiai naudojami, kai reikia pašalinti tirpius junginius ar mažus jų kiekius. Kuriant aplinkai draugiškų ir iš atsinaujinančių žaliavų gaunamus adsorbentus, vandens valymas, naudojant tokias medžiagas, sulaukia vis didesnio dėmesio. Naudojant matematinius adsorbcijos modelius vis daugiau sužinoma apie proceso varomąsias jėgas ir aplinkos veiksnių įtaką. Yra ir daug kombinuotų vandens valymo metodų, tačiau toliau plačiau aptariami cheminiai vandens valymo procesai, kai yra naudojami cheminiai reagentai koagulantai, flokulantai ir adsorbentai.

1.3.1. Koaguliacijos / flokuliacijos mechanizmai

Ekonomiškiausi teršalų dalelių pašalinimo iš vandens metodai yra koaguliacija ir flokuliacija. Dažnai klaidingai manoma, kad flokuliacija yra tas pats procesas kaip ir koaguliacija, tačiau taip nėra [1, 96, 97]. Koaguliacija yra pirminis procesas, kurio metu koloidinės dalelės agreguojasi ir tai padeda jas atskirti iš vandens. Pirmiausia, į vandeninę terpę pridėjus pagalbinių medžiagų, koagulantų, vyksta perikinetinė agregacija, koloidinės dalelės destabilizuojamos. Taip yra dėl Brauno judėjimo, kuris lemia dalelių susidūrimą, tuo pačiu priešingo krūvio koagulantų jonai sumažina dalelių dzeta potencialo (ζ -potencialas) absoliučią vertę. Vėliau gauti koagulianto ir koloidinės dalelės dariniai susijungia į didesnius agregatus dėl skysčio judėjimo (ortokinetinės agregacijos) (1.4 pav.) [98].



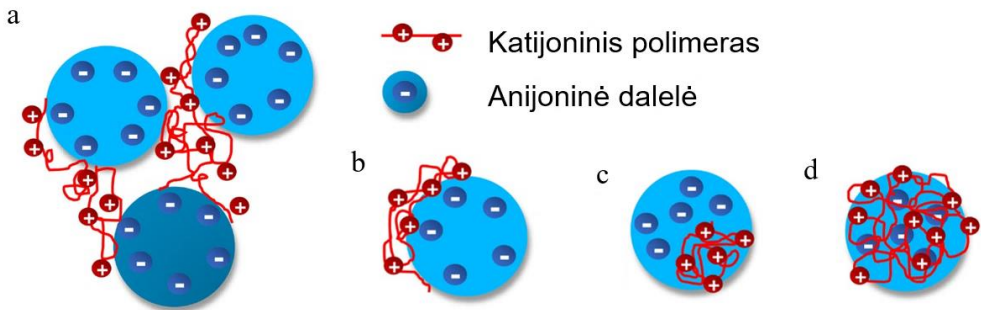
1.4 pav. Vandenyje esančių koloidinių dalelių koaguliacijos / flokuliacijos mechanizmas [98]

Paprastai koaguliacija yra labai greitas veiksmas (<10 s), kuris įvyksta stipriai maišant destabilizuojamąjį tirpalą, o vėliau vyksta flokuliacija, kuri trunka ilgiau ir maišymo intensyvumas būna silpnesnis [97, 98]. Pirminio proceso metu susidaro agregatai flokuliacijos metu susijungia į didesnius darinius, flokules, kurie veikiami

gravitacijos nusėda iš suspensijos. Flokuliacija pagerina sedimentacijos proceso sąlygas, sujungdama destabilizuotas daleles, padidindama jų svorį, o tai leidžia jas pašalinti filtruojant. Tai svarbus vandens valymo, ypač paviršinio, etapas, kuris pašalina organines priemaišas, įskaitant virusus ir bakterijas [99, 100].

Šiuose abiejuose procesuose susidarantys agregatai labai skiriasi. Koaguluojant esant neorganinėms druskoms, agregatų dydžiai yra santykinai maži ir greitai pasiekama proceso pusiausvyra. Flokuliacijoje naudojant stambiamolekulinius junginius, gaunami didesni agregatai, o pasiekus maksimalų jų dydį, pastebima stabilizacija. Tai nutinka dėl dalelių restruktūrizavimo [101, 102].

Remiantis pastarųjų metų literatūros apžvalgomis, manoma, kad koaguliacija / flokuliacija vyksta keliais skirtingais mechanizmais: polimerinių tiltelių, krūvio neutralizavimo, elektrostatinų „dėmių“ ir restabilizavimo (1.5 pav.) [1, 101, 103, 104]. Kai į koloidinę suspensiją įdedama ilgagrandis polimeras, jo adsorbcija ant teršalo paviršiaus vyksta dėl vandenilinio ryšio, elektrostatinės sąveikos, Van der Valso jėgų arba cheminio ryšio [1, 105].



1.5 pav. Skirtingi flokuliacijos mechanizmų tipai: (a) polimerinių tiltelių; (b) krūvio neutralizavimas, (c) „elektrostatinės dėmės“, (d) restabilizavimas [101]

Ilgų grandinių polimerai adsorbuojasi ant teršalų dalelių taip, kaip parodyta 1.5 a pav. Polimerai, turintys šakotą struktūrą, sukuria kilpas ar uodegas, kurios suteikia galimybę šiems polimero dalims prisitvirtinti prie kitų dalelių ir taip sudaryti agregatus. Toks mechanizmas buvo aprašytas jau šeštajame XX a. dešimtmetyje ir vis dar yra nepaprastai svarbus praktikoje [106, 107]. Polimerinis tiltelis (1.5 a pav.) yra efektyviausias, kai polimeras turi linijinę struktūrą ir didelę molekulinę masę (>106 Da) [1]. Kadangi skirtingi polimerai adsorbuojasi nevienodai, joninės jėgos taip pat gali turėti didelės įtakos polimerinių tiltelių mechanizmui [107]. Flokuliacija, vykstanti pagal polimerinių tiltelių mechanizmą, priklauso ne tik nuo makromolekulių cheminės struktūros ir molekulinės masės, bet ir nuo jų šakotumo. K. Xu ir kt. [108] nustatė, kad šakotasis katijoninis poliakrilamidas, palyginti su jo linijiniu analogu, pasižymėjo geresniu flokuliacijos efektyvumu, o tai paaiškinama didėjančia šalutinių grandžių sąveika su suspenduotomis dalelėmis. Naudojant tokius šakotus polimerus, buvo pastebėtas trumpesnis nusėdimo laikas, mažesnės flokulianto dozės ir stambūs susidarę agregatai [108]. Vykstant flokuliacijai pagal polimerinių tiltelių principą, taip pat svarbu, kad teršalų dalelės turėtų laisvų funkcinių grupių, kad būtų galima prisitvirtinti polimerinių grandinių dalims, t. y. adsorbuotas kiekis neturėtų būti per

didelis, kitaip dalelių paviršiai bus taip stipriai padengti, kad nebus pakankamai laisvų adsorbcijos vietų. Žinoma, adsorbuotas kiekis neturėtų būti per mažas, kitu atveju nepavyktų suformuoti pakankamai ryšių agregato susidarymui. Reikiamą flokulianto kiekį, efektyviai destabilizuoti dispersinei sistemai, dažniausiai tyrėjai įvardija kaip optimalią dozę. Paprasčiausias ir vienas iš pirmųjų optimalios dozės paaiškinimų buvo pateiktas La Mer [109], kuris teigia, kad optimali dozė atitinka „pusės dalelės paviršiaus padengimą. Optimalios dozės praktinėse sistemose šiandien yra 1–2 mg/g polimero sausųjų medžiagų arba mažiau [107].

Krūvio neutralizavimas gali įvykti, jei polimeras turi priešingą krūvį nei koloidinių dalelių paviršius (1.3 b pav.). Šiuo atveju dalelių paviršiaus krūvio tankis sumažėja dėl makromolekulių adsorbcijos, dėl kurios dalelės destabilizuojamos ir skatinama agregacija. Šis mechanizmas ypač efektyvus mažos molekulinės masės polimerams ($<10^5$ Da), gebantiems adsorbuoti ir neutralizuoti vandenyje suspenduotas daleles [110]. Daug praktinių atvejų parodė, kad hidrofobinės koloidinės dalelės ir kitos priemonės paprastai turi neigiamai įkrautą paviršių, todėl katijoniniai polimerai naudojami krūvio neutralizavimui flokuliacijos mechanizmuose [102, 110, 111]. Krūvio neutralizavimas yra elektrokinetinio pobūdžio, t. y. ζ -potencialo vertės iš neigiamų pasidaro teigiamomis, toks ζ -potencialo pasikeitimas turi įtakos susidariusių agregatų nusėdimui [112].

Tam tikra krūvio neutralizavimo metodo variacija yra vadinama elektrostatinėmis modelių. Jis apima dalinį krūvio neutralizavimą, kuris atsiranda, esant ne itin didelės molekulinės masės polielektrolitui (1.5 c pav.). Šis procesas apima nepilną neutralizavimą, todėl tos pačios molekulės paviršiuje susidaro teigiamai ir neigiamai įkrauti fragmentai. Tokios „dėmės“ su skirtingais krūviais sukelia gretimų dalelių trauką, dėl to įvyksta nusodinimas. Tokios sąveikos metu gaunami agregatai yra silpnėsni nei susidarę polimerinių tiltelių proceso metu, tačiau jie stipriau sujungti negu susidarę krūvio neutralizavimo metu [59, 113].

Mechanizmas, kuris pavaizduotas 1.5 d pav., vadinamas restabilizavimu, kuris atsiranda, kai destabilizuojamoje sistemoje yra teigiamai įkrautų dalelių perteklius, palyginti su neigiamai įkrautomis teršalų dalelėmis [107, 114]. Nors daugelis mokslininkų šį mechanizmą priskiria prie populiarių, tai yra paprasčiausiai perdozavimas. Pridėjus per daug flokulianto į destabilizuojamą dispersinę sistemą, stebima smulkių agregatų arba dalelių stabilizacija ir dalelės nesusijungia į didesnius agregatus. Toks procesas nėra veiksmingas ir pranašesnis už kitus tris naudojamus vandenvaloje. Priešingai, stengiamasi jo išvengti ir tam nustatomas flokuliacijos langas (FL).

1.3.2. Vandens valymo efektyvumo įvertinimo metodai

Pagrindinis parametras, rodantis teršalų buvimą vandenyje yra drumstumas, o svarbiausi matavimo metodai yra pagrįsti šio fizinio parametro nustatymu. Vandens drumstumo matavimo principas grindžiamas prielaida, kad šviesa netrukdomai prasiskverbia į gryno vandens sluoksnį, o dėl suspenduotų dalelių ji išsisklaido arba sugerama. Dažnai naudojamas koaguliacijos / flokuliacijos efektyvumo nustatymo metodas yra UV-Vis sugerties spektroskopija [1]. Proceso efektyvumas, išmatavus vandens likutinį drumstumą (LD), leidžia nustatyti mažiausius [112] ir optimalius

[115] koagulianto / flokulianto kiekius, tenkančius teršalų masės vienetui. Turint grafinę LD priklausomybę nuo koagulianto / flokulianto kiekio vertės, esančios prie tam tikros LD ribos, dažniausiai tai būna 10 %, išreiškiamos kaip minimali dozė [116, 117]. Atliekant tyrimus, priklausomybės kreivės dažniausiai gaunasi U formos, todėl jos centre esanti vertė priimama kaip optimali dozė, reikalinga destabilizuoti dispersinę teršalų sistemą [115]. Tokios formos kreivė gaunasi dėl to, kad pridėjus koagulianto / flokulianto stebimas staigus LD sumažėjimas, o vėliau, dėl perdozavimo, dispersinė sistema stabilizuojama ir LD padidėja. Pasirinkus LD ribą, pvz., 10 %, koagulianto / flokulianto naudojamų dozių skirtumas gali būti išreiškiamas kaip FL [118]. Efektyvaus koagulianto / flokulianto FL turėtų būti kuo didesnis, nes šis parametras labai naudingas vandens valyme norint išvengti perdozavimo ir parodo, kokiose ribose yra efektyvus naudojamas darinys. Taip pat svarbi ir nuskaidrinimo trukmė, kuo mažesnė minimali dozė ir trumpesnė nuskaidrinimo trukmė, tuo naudojamas koaguliantas / flokuliantas yra efektyvesnis ir ekonomiškesnis.

Fizikinis reiškiny, susijęs su kietųjų dalelių nusodinimu skystyje, buvo tiriamas dar nuo XIX a. vidurio, kai G. G. Stokes suformulavo lygtį, apibūdinančią sferinių diskrečių dalelių nusėdimo greitį ramaus laminarinio srauto sąlygomis [119, 120]. Per ilgą laiką šis principas buvo pritaikomas ir vandens teršalų atskyrimo procesuose. Sedimentacijos procesas labai svarbus vandens valymo procesas, kuris vyksta jau pirmajame valymo etape po stambių teršalų atskyrimo (1.3 pav.). Antrajame etape mažos teršalų dalelės, esančios nuotekose, susijungusios su koaguliantu / flokuliantu pradeda sėsti, todėl, vertinant proceso efektyvumą, labai svarbus ir sedimentacijos greitis. Sedimentacijos principas išreiškiamas, kai teršalų dispersinė sistema su koaguliantu / flokuliantu sumaišoma ir tam tikru laiko intervalu stebimas agregatų sėdimas ir nuskaidrėjusio vandens kiekis. Gauti parametrai leidžia apskaičiuoti sedimentacijos greitį, kurio vertės, norint gauti efektyviausią koaguliantą / flokuliantą, turi būti ženkliai didesnės už naudojamas kontrolines vertes.

Koaguliacijos / flokuliacijos metu, keičiantis dalelių paviršiaus krūviui, ζ -potencialo vertės teigiamėja arba neigiamėja, todėl šis parametras taip pat yra proceso efektyvumo matas. Pagal ζ -potencialo pokyčius galima nustatyti ne tik teršalų dalelių neutralizavimo efektyvumą, bet ir atitinkamą flokulianto dozę [121]. E. A. Lopez-Molando ir kt. [122] aprašė dalelių ζ -potencialo matavimus, tiriant nuotekų, kuriose yra sunkiųjų metalų Sn, Pb ir Fe, valymo procesą, naudojant skirtingus polielektrolitus. Remdamiesi skirtingomis sąlygomis atliktais tyrimais, jie padarė išvadą, kad šis parametras yra pagrindinis jų tyrimuose, vertinant koaguliacijos / flokuliacijos efektyvumą. Nustatytos ζ -potencialo priklausomybės nuo polielektrolito dozės, o šie parametrai koreliavo su drumstumu ir dalelių dydžiu. Šis tyrimas leido nustatyti minimalias skaidrinimo agentų dozes, kurios gali būti naudojamos nuotekų su sunkiais metalais valymui. Nors mokslininkai teigia, kad ζ -potencialo vertės buvo svarbiausios, tačiau drumstumas ir dalelių dydis taip pat buvo svarbus matas teršalų atskyrimo tyrimuose.

Praktikoje labiausiai paplitęs metodas įvertinti koaguliacijos / flokuliacijos procesams yra „Jar testas“, arba kitaip – suspensijų maišymo stiklinėlėse principu paremta metodika [123]. Tai svarbi ir paprasta tyrimo priemonė, atspindinti

koaguliaciją / flokuliaciją, kurią galima pritaikyti vandens valymo procese. Vieno paprasto šio metodo apibrėžimo ar net standartinės įrangos nėra, tai eksperimentinis metodas, kurio tikslas – įvertinti minimalią ir optimalią koagulianto / flokulianto dozes, nuskaidrinimo efektyvumą ir geriausias sąlygas, norint pasiekti tinkamiausią teršalų agregatų susidarymą [123]. Šiandien daugėja publikacijų, kuriose aprašomas šio metodo modifikavimas, leidžiantis atlikti tikslesnius ir labiau automatizuotus eksperimentus. Pavyzdžiui, komercinis „Jar testo“ aparatas buvo modifikuotas, pridodant drumstumo matuoklius, sujungtus su kompiuterizuota duomenų valdymo sistema [124], fotojutikliais [115] bei dalelių susidarymo greičio matavimo sistema [125]. Tobulėjant vandens valymo įrenginiams, tokie metodikos patobulinimai palengvina efektyviausių koagulantų / flokulantų paieškas. Vieno eksperimento metu galima nustatyti efektyviausias koagulianto / flokulianto dozes, susidariusių agregatų dydžius bei jų sedimentacijos greitį.

Vandens teršalų dalelių agregatams atskirti dažniausiai naudojama filtracija. Pirmajame vandens valymo etape (1.3 pav.) naudojami sietai yra santykinai filtravimo etapas, kurio metu atskiriami stambūs teršalai. Antrajame etape šalinami po koaguliacijos / flokuliacijos susidarę agregatai. Šiuo metu didelio dėmesio sulaukia tiesioginis nuotekų membraninis filtravimas, kuris vyksta veikiant slėgiui, osmosui, šiluminiam varikliui ar naudojant elektros energiją [126]. Filtravimosi efektyvumas yra svarbus vandens valymo proceso įvertinimui. Naudojant efektyvų koagulantą / flokulantą, filtravimo laikas turi būti ženkliai mažesnis nei tos pačios dispersinės sistemos be priedo, palaikant tuos pačius ar geresnius drumstumo parametrus. Šiam parametrai nustatyti naudojamos standartinės kapiliariniu filtravimo principu paremtos metodikos [127]. Efektyvus koaguliantas / flokuliantas su teršalų dalelėmis sudaro stambius agregatus, kurie filtravimo metu pagreitina procesą ir mažiau užkemša filtrų mikroporas.

Vandens valymo įvertinimo metodai yra santykinai paprasti, tačiau didžiausi keblumai sutinkami, ieškant efektyvių koagulantų / flokulantų. Mokslininkai susiduria su problemomis, kad gautos medžiagos ne visada pasižymi mažomis nuskaidrinimo dozėmis kartu su efektyvia sedimentacija bei filtravimu, didelių ir stabilų agregatų susidarymu.

1.3.3. Polisacharidų panaudojimas vandens valymui

Vandenvaloje naudojami koaguliacijos / flokuliacijos agentai turi pasižymėti efektyviu nešvarumų pašalinimu, naudojant minimalius kiekius. Anksčiau vandens ir nuotekų valymui buvo naudojami daugiausia pigūs, neorganiniai koaguliantai (tokie kaip aliuminio sulfatas ir geležies chloridas), tačiau šiuo metu polimerai (sintetiniai ir gamtiniai) tampa vis populiarešni flokuliantai [107]. Negalima ignoruoti neorganinių koagulantų neigiamo poveikio, ypač kai tai siejama su neurologinėmis ligomis, tokiomis kaip Alzheimerio liga, kai aliuminio likučiai prasiskverbia į žmogaus organizmą ir kaupiasi smegenyse [76, 128]. Dauguma sintetinių flokulantų yra toksiški žmonėms, gyvūnams ir vandens organizmams [101]. Pavyzdžiui, akrilamido likučiai po polimero sintezės turi pavojingą kancerogeninį poveikį [75]. Gali būti, kad nedidelis tokių su monomerų likučiais polimerų kiekis po vandens valymo pateks į aplinką, o tai sukuria papildomą problemą. Modifikuoti polisacharidai sulaukia vis

didesnio dėmesio kaip priemonė nuotekų valymui dėl plačios jų pradinių žaliavų įvairovės, pigaus išgavimo ir ekologiškumo. Taigi daug polisacharidų (chitozano, alginato, celiuliozės ir krakmolo) darinių naudojami kuriant flokuliantus, skirtus pašalinti įvairius teršalus.

Chitozano darinių panaudojimas

Chitozanas, kuris savo struktūroje turi daug amino ir hidroksigrupių, gali būti plačiai panaudojamas gauti flokuliantus. Kai kurie mokslininkai linkę pritaikyti vieną chitozaną nuotekų dumblo tankinimui. J. Zhang ir kt. [129], naudodami vietinės upės nuotekų dumblą, nustatė, kad optimali dozė, reikalinga efektyviai atskirti dumblo dispersinę sistemą, yra 4 mg/g. Tačiau jų atliktuose tyrimuose pateikta, kad likutinis drumstumas, naudojant šią dozę, yra apie 30 %, efektyvumui pasiekti papildomai nuotekas centrifugavo. Pradinis nuotekų dumstumas buvo apie 60 %, o po centrifugavimo 45 %, todėl galima teigti, kad vienas chitozanas negali efektyviai veikti dumblo dispersinės sistemos atskyrimo, naudojant flokuliacijos procesą. Nesėkmingi rezultatai buvo gauti ir J. Blockx ir kt. [130] atlikus tyrimus, kurių metu buvo nustatytos optimalios sąlygos jūrinių mikrodumblių flokuliacijai naudojant chitozaną. Chitozano dozė, reikalinga flokuliacijai jūros vandenyje, buvo 300 mg/g, o tai didesnė nei kituose literatūros šaltiniuose aptariamose mikrodumblių flokuliacijos dozės (20–120 mg/g) [131, 132].

Chitozanas turi trūkumų, pvz., maža molekulinė masė ir mažas tirpumas vandenyje, tačiau pašalinus acetilgrupes jis pasidaro tirpesnis. Darbe [133], naudojant karboksilintą chitozaną, dimetildialilamonio chloridą ir CHPTAC, fotopolimerizacijos būdu buvo gauti flokulantai. Atlikus dumblių flokuliacijos tyrimus, naudojant ežero vandenį, darinių efektyvumas siekė daugiau nei 97 %, o minimali flokulianto dozė buvo 4,0 mg/l. Nors tyrime nenurodyta dumblių koncentracija, esanti ežero vandenyje, tačiau mokslininkai teigia, kad chitozano darinių flokuliacijos efektyvumas buvo geresnis nei komercinių aliuminio sulfato ir geležies chlorido koagulantų.

L. Feng ir kt. [134] gavo flokulantus chitozaną skiepijant akrilamidu bei paruošiant mišinius su kaolinu, skirtus sujungti rūgštinį mėlynąjį dažą iš vandeninės terpės. Flokuliantas, gautas ultragarsu inicijuojant akrilamido, 3-akrilamido propiltrimetilamonio chlorido polimerizacijos reakciją su chitozanu. Gauti dariniai pasižymėjo didesniu nei 90 % efektyvumu sujungiant rūgštinį mėlynąjį dažą, o į kompoziciją pridėtas kaolinas pagerino 2 % dažų sorbciją dėl savo jungiamojo poveikio [134].

Kitame darbe chitozano flokulantai buvo paruošti UV inicijuotos polimerizacijos būdu, naudojant karboksilintą chitozaną, akrilamidą, 2-akrilamido-2-metilpropano sulfonrūgštį ir anglies disulfidą [135]. Šiame darbe buvo tirta flokulantų dozės ir maišymo greičio įtaka Cr ir Ni jonų pašalinimo efektyvumui po galvanotechnikos proceso susidariusių nuotekų. Naudojant „Jar testo“ principą buvo nustatyta, kad vienos pakopos pilnai išvalyti nuotekas nuo Cr ir Ni jonų neužtenka, todėl mokslininkai naudojo dviejų pakopų flokuliaciją. Didėjant flokulianto dozei, flokuliacijos efektyvumas didėjo ir nustatyta, kad abiejose pakopose naudojamo flokulianto optimalios dozės yra 0,003 mg/g Cr ir 0,0013 mg/g Ni jonų pašalinimui.

Optimalus maišymo greitis tyrime buvo 350 aps./min. Naudojant chitozano flokulantus buvo pašalinama virš 94 % Cr ir 99 % Ni jonų iš nuotekų [135].

Chitozano flokulantus ekonomiškiausia panaudoti vandenvaloje, surišant metalų jonus ar dažus. Anksčiau minėtos kelių šimtų mg dozės biomasės atskyrimui flokuliacijoje, nėra ekonomiškas ir tvarus metodas.

Natrio alginato darinių panaudojimas

Natrio alginatą lengva modifikuoti dėl laisvųjų hidroksi- ir karboksigrupių, pasiskirsčiusių išilgai polimero grandinės, todėl jis gali pasižymėti geromis flokuliacinėmis savybėmis [136].

Z. Tian ir kt. [137] tyrimais išplėtė natrio alginato taikymo sritį bei įvertino flokuliacijos efektyvumą. Natrio alginatas buvo modifikuotas, naudojant CHPTAC šarminėje terpėje. Gautas amfoterinis darinys galėjo ne tik veiksmingai pašalinti teigiamus Pb jonus iš nuotekų, bet ir pašalino neigiamą krūvį turinčią humino rūgštį, flokuliacijos efektyvumas buvo daugiau nei 95 %. Palyginus su nemodifikuotu natrio alginatu, amfoterinis flokuliantas žymiai pagerino teigiamo ir neigiamo krūvio teršalų flokuliaciją [137].

Naudojant natrio alginatą, polialiuminio geležies chloridą ir katijoninį poliakrilamidą, buvo paruošti koaguliato / flokuliato mišiniai. Gauti dariniai buvo naudojami popieriaus gamybos nuotekų valymui. Rezultatai parodė, kad geriausias flokuliacijos efektyvumas pasiekiamas, kai minimali koaguliato / flokuliato dozė buvo 17 mg/g, o flokuliacijos efektyvumas buvo iki 99 % [138]. Kiti mokslininkai, naudodami dodecilglicidileteriu modifikuotą natrio alginatą ir nemodifikuotą chitozaną, gavo kompleksus, kurie panaudoti raudonam dažikliui „Sudanas IV“ šalinti. Bendra abiejų komponentų minimali dozė buvo 400 mg/g norint destabilizuoti dažo dispersinę sistemą [139].

Naudojant natrio alginato darinius koaguliacijoje / flokuliacijoje galima teigti, kad jie labiau tinka metalų jonų surišimui bei labai perspektyvūs teigiamo ir neigiamo krūvio teršalų flokuliacijai vienu metu, naudojant kaip amfoterinius darinius.

Celiuliozės darinių panaudojimas

Celiuliozė, kuri yra linijinis polimeras, susidedantis iš AGL, sujungtų β -1,4-glikozidiniais ryšiais, gali būti naudojama kaip nuskaidrinimo medžiaga vandenvaloje, prieš tai ją modifikavus. Naujausiuose tyrimuose [140] iš eukalipto medienos gauta balinta plaušiena su dideliu lignino kiekiu (~4,5 %) buvo naudojama gauti anijoninius ir katijoninius flokulantus. Gauti flokuliantai buvo išbandyti tekstilės pramonės nuotekoms valyti. Deja, bet flokuliacijos efektyvumas šiame tyrime buvo mažesnis nei 88 % [140]. Kitame darbe katijoninių grupių turinti celiuliozė, kurios modifikavimui buvo naudotas GTAC, buvo panaudota anijoninių dažų surišimui vandenyje. Nors mokslininkai teigia, kad tai buvo flokuliacijos procesas, tačiau pritaikyti adsorbcijos modeliai bei regeneravimo tyrimai leido padaryti išvadą, kad tai labiau dažų sorbcijos procesas, be to, pakankamam efektyvumui pasiekti reikalingos labai didelės katijoninio celiuliozės darinio dozės – 200 mg/g [141].

J. Blockx ir kt. [142], naudodami benzilpiridinu skiepytą celiuliozę, atliko flokuliacinius tyrimus mikrodumblių atskyrimui. Minimali flokulianto dozė, reikalinga pasiekti flokuliacijos efektyvumui daugiau negu 90 %, buvo 45 mg/g. Tyrime, naudojant kitą katijoninį celiuliozės darinį, skiepytą *N*-benzilmetilimidazolu, toks pat efektyvumas buvo pasiektas, naudojant 107 mg/g minimalią flokulianto dozę. Taip pat paminėta katijoninės celiuliozės PL įtaka flokuliacijos efektyvumui, kuo PL vertė didesnė, tuo mažesnės flokulianto dozės reikėjo, o efektyviai flokuliacijai pasiekti buvo atitinkamai 0,20 ir 0,26.

Celiuliozės flokuliantai, kaip ir chitozano ar natrio alginato dariniai, negali pilnai pakeisti sintetinių koagulantų / flokulantų, kurių vandens valymo procese reikia vos kelių mg/g.

Krakmolo darinių panaudojimas

Daugiau nei pusę amžiaus modifikuoto krakmolo dariniai panaudojami koaguliacijos / flokuliacijos procesuose [143]. Krakmolas, modifikuotas su (2-hidroksi-3-metakriloksipropil)trimetilamonio chloridu [143] ir poli(2-metakriloiloksietil)trimetilamonio chloridu [144], KK gautas, naudojant GTAC [118], bei KK, modifikuotas naudojant CHPTAC ir skiepytas akrilamidu ir trimetilamonio chloridu [145], buvo panaudoti silicio dioksido turinčių nuosėdinių uolienu flokuliacijai. Minimalios dozės, reikalingos destabilizuoti dispersines sistemas, buvo atitinkamai 0,4, 0,6, 2,5 ir 6,6 mg/g. Tokios suspensijos naudojamos kaip modelinės sistemos, leidžiančios surasti geriausius koaguliantus / flokuliantus, kuriuos vėliau pritaikome vandens teršalų atskyrimui. KK modifikuotas, naudojant CHPTAC, ir gauti skirtingo PL dariniai pritaikyti kaolino flokuliacijai [35]. Naudojant darinius, kurių PL buvo nuo 0,10 iki 0,54 minimalios dozės destabilizuoti kaolino dispersinei sistemai buvo nuo 1,5 iki 4,1 mg/g. Tačiau FL, didėjant PL, mažėjo ir naudojant efektyviausią KK, kurio PL 0,54 buvo tik 3,3 mg/g.

KK, modifikuotas su CHPTAC ir vėliau skiepytas akrilamidu bei 2-(metakriloiloksi)-*N,N*-dimetil-*N*-alkilamonio chloridu, panaudotas nuotekų dumblo atskyrimui [146]. Optimali tokių flokulantų dozė šiame tyrime buvo 3 mg/g, tačiau tokie dariniai gali užteršti nuotekų dumblą dėl akrilamido likučių [147]. Kitame darbe KK dariniai, modifikuoti naudojant tą patį agentą, buvo naudojami su FeCl₃ nuotekų dumblo atskyrimui [148]. Gauti rezultatai teigia, kad naudojamo vieno KK darinio optimali dozė yra 8 mg/g, kai tas pats KK supilamas kartu su FeCl₃, dozė lieka ta pati, o kai naudojamas vienas FeCl₃, dozė padidėja iki 24 mg/g. Tyrime naudojamo KK dozė yra sąlyginai maža, tačiau sintetinio poliakrilamido optimali dozė šiai dumblo sistemai atskirti buvo vos 2,5 mg/g. Šie rezultatai gali leisti daryti prielaidą, kad neorganinis koaguliantas galėtų būti pakeičiamas KK dariniais.

M. E El-Naggar ir kt. [149] tyrinėjo katijoninio krakmolo ir koagulianto aliuminio sulfato efektyvumas, naudojant „Jar testą“. Skirtingo PL, nuo 0,13 iki 0,57, KK gautas buvo su GTAC. Nors aliuminio sulfatas dažniausiai naudojamas kaip koaguliantas atskiriant mikrodumblių biomasę, šis darbas patvirtino, kad gali būti pakeičiama krakmolo flokuliantais, nesumažinant biomasės pašalinimo efektyvumo ir nedarant neigiamo poveikio vandens telkiniams. Tyrime aliuminio sulfato prirėkė didesnių dozių, kad būtų pasiektas tas pats KK efektyvumas. Bandinys, kurio PL 0,33,

pasižymėjo geriausiu flokuliaciniu efektyvumu, jo minimali flokuliacijos dozė buvo 11,7 mg/l (kas atitiktų 233 mg/g), kai aliuminio sulfato reikėjo apie 150 mg/l (kas atitiktų 3 g/g). KK, palyginti su neorganiniais koagulantais, reikia mažesnės dozės dumbliams atskirti ir todėl KK galėtų pakeisti neorganinius flokuliantus, naudojamus biomasės atskyrimo procesuose. Mokslininkai vis dažniau prabyla, kad polisacharidų dariniai labiau pasižymi koaguliacinėmis nei flokuliacinėmis savybėmis [102].

KK buvo panaudotas mikrodumbliams atskirti [36, 37, 150, 151, 152], C. Pengas ir kt. [36] įvertinto skirtingos gamtinės kilmės KK, gauto naudojant GTAC, pritaikymą mikrodumblių atskyrimui. Flokuliantai, atsižvelgiant į tai, iš kokio pradinės žaliavos gautas krakmolos, nepasižymėjo dideliais skirtumais flokuliacijoje. Minimalios dozės, reikalingos destabilizuoti skirtingas dumblių dispersines sistemas ir turėti > 90 % flokuliacijos efektyvumą, ženkliai nesiskyrė, pvz., bulvių KK 90–137 mg/g, kukurūzų KK 70–97 mg/g, o kviečių 90–89 mg/g. Y. Huangas ir kt. [37] naudodami CHPTAC susintetino KK ir panaudojo mikrodumblių atskyrimui. Flokuliacijos efektyvumas buvo 90 %, kai minimali flokulianto dozė buvo 708 mg/g. Nors naudojama labai didelė flokulianto dozė, mokslininkai įvertino, kad naudojant KK gauta biomasė praturtinama papildomu anglies 6,2 mg ir azoto 0,39 mg kiekiu, lyginant su vienais mikrodumbliais. Papildomi elementų kiekiai gali turėti teigiamos įtakos mikrodumblių panaudojimui trąšų ir energetikos pramonėje.

Krakmolo dariniai plačiai tyrinėjami biomasės atskyrimo procesuose, tačiau mokslininkams sunkiai sekasi gauti mažas minimalias dozes puikiam efektyvumui pasiekti. Modifikavimo metu neišvengiamas stabilių aplinkoje priedų, kurie sumažina krakmolo koagulantų / flokulantų bioskaidumą.

1.3.4. Adsorbcijos proceso panaudojimas vandens valymui

Plačiausiai taikomas vandenyje ištirpusių teršalų surinkimas yra adsorbcija. Tai pigus, paprastas ir efektyvus valymo metodas [105]. Įprastai, kaip adsorbentas naudojama aktyvuota anglis, o pagrindinis keliamas reikalavimas, kad adsorbentas būtų kuo pigesnis. Aktyvinta anglis yra kieta, akyta adsorbcinė medžiaga, turinti didelį paviršiaus plotą. Dėl didelės sorbcinės gebos dažnai naudojama AFJ adsorbcijoje [153]. Tačiau šiandien vis didesnis dėmesys skiriamas polisacharidų adsorbentams ir jų panaudojimui vandens valyme. Jie gaunami iš atsinaujinančių medžiagų, turi puikias sorbcines savybes bei yra bioskaidūs. Tačiau susiduriama su problema, kad kai kurie yra neatsparūs hidroterminiam poveikiui, todėl prieš naudojimą adsorbcijoje reikia sumažinti jų brinkumą ar tirpumą, pvz., sutinklinant [40, 105, 154]. Galimi keli adsorbcijos mechanizmai: fizikinė ir cheminė adsorbcija, dar kitaip vadinama chemisorbcija. Toliau plačiau bus aptariami chemisorbcijos įvertinimo metodai bei polisacharidų adsorbentų panaudojimas vandens valyme.

1.3.4.1. Adsorbcijos procesą apibūdinantys matematiniai modeliai

Adsorbcijos izotermėms, kurios perteikia grafiškai pusiausvyros sąlygomis esantį adsorbato kiekį tirpale ir adsorbente, aprašyti galima pritaikyti matematinius modelius. Adsorbcijos matematinių modelių parametrai gali suteikti informacijos apie adsorbcijos mechanizmą ar adsorbento paviršiaus savybes. Naudojant šiuos modelius lengviau spręsti apie adsorbcijos prigimtį ar adsorbcijos vykimo palankumą.

Dažniausiai naudojami dviejų rodiklių matematiniai modeliai, tokie kaip Lengmiur ir Freudlich, taip pat plačiai, bet mažiau naudojami Dubinin-Radushevich, Fowler-Guggenheim bei kiti adsorbcijos modeliai [155].

Lengmiur adsorbcijos modelis

Aprašant jonogeninių grupių turinčių adsorbentų įvairių vandens teršalų adsorbciją, dažniausiai naudojamas Lengmiur adsorbcijos modelis. Šis modelis teigia, kad adsorbato molekulės vienu sluoksniu padengia adsorbento aktyvius centrus, t. y. adsorbcijos procesas vyksta ant adsorbento aktyviųjų centrų [156]. Kai aktyvusis centras susijungia su vandenyje esančia teršalų dalele, toliau negali dalyvauti adsorbcijoje. Šiame modelyje sudaroma prielaida, kad visi aktyvieji adsorbento centrai yra vienodais atstumais išsidėstę bei energetiškai vienodi. Pilna adsorbcinė geba pasiekama tada, kai visi aktyvieji centrai susijungia su teršalų dalelėmis ir nelieta laisvų. Adsorbcijai svarbiausias šio modelio parametras yra Q_L konstanta, kuri parodo maksimalų adsorbato kiekį adsorbento masės vienetui, kuriam esant adsorbento paviršius padengiamas vienu adsorbato sluoksniu (Lengmiur sorbcinė geba).

Lengmiur adsorbcijos modelis puikiai aprašė tekstilinių dažų adsorbciją, naudojant skirtingus adsorbentus. TKK darinių, kurie gauti kukurūzų krakmolą modifikuojant ECH ir CHPTAC, didžiausia sorbcinė dažų geba buvo 209 mg/g, o modelio patikimumas $R^2=0,999$ [22]. Modifikuotas bentonito adsorbentas su cetiltrimetilamonio bromidu adsorbavo 156 mg/g, o modelio patikimumas $R^2=0,990$ [157]. Pritaikytas modelis patvirtino, kad adsorbcija vyko ant aktyviųjų adsorbentų centrų, t. y. teigiamą krūvį turinčių ketvirtinių amonio grupių.

Freudlich adsorbcijos modelis

Šis modelis patvirtina daugiasluoksnę adsorbciją ant heterogeninių paviršių, kuriuose aktyvūs centrai yra energetiškai vienodi [158]. Svarbus parametras yra Freundlich konstanta n_F , kuri apibūdina adsorbcijos sąlygų palankumą. Konstantos vertėms esant tarp 2 ir 10, sąlygos adsorbcijai yra labai palankios, tačiau jei vertės yra tarp 1 ir 2, adsorbcija vyksta sunkiai. Kai konstantos n_F vertės yra < 1 , sąlygos adsorbcijai vykti yra nepalankios [159]. Yra darbų, kuriuose šios vertės intervalas būna nuo 0 iki 1 ir kuo vertė artimesnė 0 tuo labiau adsorbento paviršius yra heterogeninis. Tačiau vertės nesutampa su anksčiau aptarta prielaida ir šis vertinimas rečiau randamas moksliniuose šaltiniuose [160, 161].

Freundlich adsorbcijos modelis buvo pritaikytas vaizduoti dujinės medžiagos adsorbcijos pokytį ant kieto adsorbento, veikiant slėgiui [162]. Tačiau Freundlich modelis sėkmingai apibūdina sorbciją medžiagų iš vandeninės terpės ant paviršiaus ir dujų adsorbciją ant akytų paviršių. Priešingai nei Lengmiur modelyje, čia sąveika vyksta tarp adsorbuotų adsorbato molekulių ir parodo adsorbcijos vietų nevienalytiškumą. Atsižvelgiant į tai, kad molio dalelės linkę brinkti, todėl turi įvairias vandens adsorbcijos vietas, Freundlich modelis tyrime [163] buvo geriausiai aprašantis vandens garų adsorbciją. TKK panaudojimas adsorbuoti dažus iš nuotekų geriau aprašė Lengmiur adsorbcijos modelis, tačiau Freundlich leido patvirtinti, kad adsorbcija yra palanki, nes n_F vertės buvo didesnės už 3 [22]. Šis modelis galėtų būti

pritaikomas adsorbentams, kurie linkę šiek tiek brinkti, o tuo pasižymi polisacharidų adsorbentai.

Dubinín-Radushevich adsorbcijos modelis

Modelis remiasi Polanyi adsorbcijos potencialo teorija bei prielaida, kad adsorbatas adsorbuojasi visame adsorbento tūryje bei adsorbcijos procesas priklauso nuo temperatūros [164]. Plačiai naudojamas dujinių medžiagų adsorbcijai ant aktyvios anglies, tačiau vis dažniau pritaikomas adsorbcijai iš vandeninių tirpalų [165, 166, 167]. Svarbus parametras Dubinín-Radushevich vidutinė adsorbcijos energija E_{DR} . Šioms vertėms esant maždaug nuo 8 iki 16 kJ/mol, vyksta jonų mainų procesas arba chemisorbcija [168, 169], kai $E_{DR} < 8$ kJ/mol, adsorbciją nulemia fizikinės jėgos [170, 171]. Šiandien atsiranda prieštaravimų tokiam adsorbcijos energijos vertės suskirstymui į daugiau ar mažiau už 8, kad būtų patvirtinta adsorbcijos prigimtis. Nors modelis ir plačiai naudojamas adsorbcijai iš vandeninių tirpalų aprašyti, tačiau juo vienu negalima remtis darant išvadas apie adsorbcijos prigimtį [172].

Pritaikant dar kelis adsorbcijos modelius, buvo patvirtinta chemisorbcija, naudojant skirtingos gamtinės kilmės TKK darinius Cr(VI) adsorbcijai [169], E_{DR} vertės buvo didesnės už 13 kJ/mol, naudojant iš bulvių krakmolo gautus sorbentus. Kitame darbe taip pat pasitelkti keli adsorbcijos modeliai patvirtinti chemisorbcijai tarp sunkiųjų metalų jonų, randamų vandenyje, ir polimerinių medžiagų sorbento [173]. Dubinín-Radushevich adsorbcijos modelis gali suteikti daug informacijos apie adsorbcijos prigimtį, tačiau dauguma mokslininkų jį naudoja su kitais modeliais, ypač jei adsorbcijos energijos vertės gaunamos artimos 8 kJ/mol.

Fowler-Guggenheim adsorbcijos modelis [174]

Daugiau informacijos apie galimą šalutinę sąveiką tarp adsorbuotų molekulių arba adsorbuotų molekulių ir adsorbato gali suteikti Fowler-Guggenheim adsorbcijos modelis. Svarbus parametras, taikant šį adsorbcijos modelį, yra sąveikos tarp adsorbuotų molekulių energija W . Kai ši vertė yra teigiama, adsorbuotos dalelės linkusios viena kitą traukti [175], kai vertė neigiama, dalelės viena kitą stumia [176, 177]. Vertei esant lygiai 0, traukos tarp dalelių nėra.

Fenolio adsorbcijos aktyvinta anglimi tyrimai patvirtino sąveiką tarp adsorbuotų dalelių [175], o kitame darbe [178], panaudojant po geriamojo vandens valymo likusiais daleles chlorpirifoso adsorbijai, gautos teigiamos W vertės. Dažniausiai moksliniais tyrimais pritaikant šį metodą, įrodoma dalelių stūma po adsorbcijos, tačiau dalelės, kurios traukia viena kitą, pastebima, kad savo struktūroje turi aromatinį žiedą arba priskiriama organinių junginių klasei. Tai informatyvus modelis, kuris gali būti pritaikytas FAJ adsorbijoje.

1.3.4.2. Adsorbcijos ir jos matematinių modelių pritaikymas vandenvaloje

Šiandien labai daug vandens yra užteršta dėl žmonių ūkinės, buitinės ir pramoninės veiklos. Per pastaruosius dešimtmečius mikroteršalų, tarp jų ir AFJ, didėjantys kiekiai aplinkoje sulaukia didesnio dėmesio, nes atsirandant naujoms ligoms ir mokslo naujovėms didėja jų naudojimas. Prie šio užteršimo gali prisidėti ir

netinkamas vaistų, kurių galiojimo laikas pasibaigęs, utilizavimas bei juos gaminančios įmonės [179]. Šiandien FAJ užterštas nuotekas valoma įvairiais būdais, pvz., ozonavimu, fotokatalize, ultragarsine oksidacija, tačiau dėl pigių žaliavų patogu naudoti adsorbciją [180, 181].

Farmacinių preparatų naudojimo tyrimai rodo, kad dažniausiai pasaulyje naudojamas analgetikas yra ibuprofenas (IB) [2, 3, 4]. 2018 metais Lietuvoje buvo sunaudota 19 tonų IB tablečių, kuriose yra virš 3 tonos IB [5]. Remiantis Lietuvos Valstybinės vaistų kontrolės tarnybos tyrimais [182], nuo 2016 iki 2020 metų Pasaulinės sveikatos organizacijos nustatyta vaisto vidutinė terapinė dienos (paros) dozė, tenkanti 1000 gyventojų per vieną dieną, padidėjo 3 %. IB yra vienas populiariausių vaistų nuo uždegimo ir skausmo, dažniausiai parduodamas be recepto. Vaistiniuose preparatuose randama įvairiomis formomis esančio IB, pvz., rūgšties, natrio druskos [183, 184]. Natrio druskos formoje esantis IB šiandien vis plačiau naudojamas vaistiniuose preparatuose, nes yra tirpesnis, lengviau pasisavinamas, o dėl šių teigiamų savybių greičiau numalšina skausmą ar uždegimą organizme [183]. Kadangi IB nėra visiškai absorbuojamas organizme, dalis jo akivaizdžiai pašalinama iš organizmo ir patenka į nuotekas [185]. Besikaupiantys AFJ sukelia didelę žalą aplinkai ir gyvūnams [186, 187]. Vaistai nuo uždegimo, tokie kaip IB, yra amfifilinės medžiagos, galinčios savaime susijungti vandeninėje terpėje ir gali prisijungti prie polimerų dėl elektrostatinės ir hidrofobinės sąveikos. Dėl šių struktūros savybių AFJ, tokius kaip IB, galima adsorbuoti polisacharidų adsorbentais, tačiau tai nėra plačiai ištyrinėta ir yra nauja tyrimų kryptis pasaulyje. Toliau aptarti IB adsorbcijos procesai ir matematinių modelių taikymas, naudojant įvairius adsorbentus.

Plačiausiai ir daugiausiai tyrimų yra atlikta IB adsorbcijai panaudojant įvairiai gautą aktyvintą anglį. Naudojant ilgas ir daugiapakopės reakcijas, iš įvairių žaliavų išgautos aktyvintos anglies maksimali sorbcinė IB geba pasiekama nuo 0,05 iki 496,1 mg/g [6, 188, 189, 190]. Dažniausiai pritaikomi matematiniai Langmuir ir Freundlich modeliai suteikia daug informacijos, kad adsorbcija vyksta labiau dėl fizikinių jėgų, keliais sluoksniais užpildant aktyvintos anglies akutes, tačiau ir įrodyta, kad kyla problemų su tokių sorbentų regeneravimu. Nors sorbcinė geba ir didelė, tačiau tokių sorbentų gamybos kaštai gana dideli, lyginant su polisacharidais [191, 192].

Naudojant amberlitinę dervą, kurios struktūroje yra ketvirtinė amonio grupė, IB natrio druskos adsorbcijai iš vandeninės terpės, adsorbcijos geba buvo 290 mg/g, o IB pašalinimo efektyvumas buvo 97 %. Naudojant šį adsorbentą, geriausiai procesą aprašė Langmuir adsorbcijos modelis [193]. G. Zhang ir kiti aiškinosi ketvirtinių amonio grupių turinčios poliakrilamido darinio IB adsorbciją ir savo tyrimuose pritaikė Langmuir ir Freundlich adsorbcijos modelius. Mokslininkai patvirtino elektrostatinę sąveiką tarp adsorbento ir adsorbato, tačiau pastebėjo ir tai, kad adsorbcijos metu vyravo ir hidrofobinė sąveika tarp IB karboksigrupės ir adsorbento hidroksigrupės, maksimali sorbcinė geba buvo 266 mg/g [194]. Kitame darbe, katijoninių grupių turinčią celiuliozę bei guaro dervą naudojant IB natrio druskos adsorbcijai, buvo patvirtinta joninė ir hidrofobinė sąveika su sorbentais [195].

Adsorbentai, kurie savo struktūroje turi katijoninių grupių, gali būti panaudoti anijoninių funkcinių grupių turinčių teršalų adsorbcijoje. Yra daug publikacijų, kuriose KK adsorbentai naudojami tekstilinių dažų adsorbcijai [22, 38, 39].

Dažniausiai geriausiai aprašantis adsorbcijos modelis būna Langmuir, kuris patvirtina sėkmingą adsorbciją ant aktyviųjų centrų, t. y. katijoninių modifikuoto krakmolo funkcinių grupių. Polisacharidų sorbentai galėtų būti labai perspektyvūs AFJ adsorbcijoje, tačiau šiandien yra tik keletas mokslinių publikacijų šia tema. M. F. Mohd Amin ir kt. norėjo panaudoti kombinuotą molio ir KK sistemą įvairių AFJ, tarp kurių yra ir IB, surišimui, tačiau procesas buvo artimesnis koaguliacijai / flokuliacijai ir efektyvaus AFJ surišimo nepasiekė, dėl pašalinių teršalų susijungimo su KK ketvirtinėmis amonio grupėmis [196]. Sėkmingas TKK panaudojimas IB sorbcijai gali būti siejamas su panašaus pobūdžio tyrimais. TKK dariniai adsorbuoja chlorogeno rūgštį, kuri savo struktūroje turi karboksigrupę, o pritaikytas Langmuir adsorbcijos modelis patvirtina adsorbciją ant aktyvių adsorbento centrų, o Dubinin-Radushevich adsorbcijos modelis – chemosorbciją [197]. IB aktyvi funkcinė grupė taip pat yra karboksilato, todėl galima tikėtis, kad TKK dariniai galėtų būti panaudoti IB sorbcijai ir suteiktų daugiau žinių apie polisacharidų adsorbentų panaudojimą AFJ adsorbcijoje.

1.4. Literatūros apžvalgos apibendrinimas ir darbo tikslo pagrindimas

Didėjant vandens užterštumui pasaulyje ir daugiau dėmesio skiriant ekologijai, aplinkosaugos reikalavimai darosi vis griežtesni. Tik laiko klausimas, kada sintetinius koaguliantus / flokuliantus, adsorbentus reikės pakeisti iš bioskaidžių medžiagų gautais dariniais. Jau daugiau nei pusę amžiaus polisacharidai, tokie kaip krakmolas, vis plačiau pritaikomi vandenvalyje. Krakmolas vienas iš labiausiai paplitusių gamtinių polisacharidų, jo gausu įvairiose žemės ūkio atliekose, todėl jas galima būtų panaudoti ir ne maisto pramonėje gaminant pridėtinės vertės produktus. Norint užtikrinti, kad nemaistinis krakmolas būtų plačiau panaudojamas, dažniausiai reikalingi įvairių funkcinių savybių turintys dariniai, kurie gaunami modifikacijos metu. Krakmolo eterifikavimas – vienas iš populiariesnių metodų, kurio metu gaunami katijoninės grupės turintys krakmolo dariniai. Gausu publikacijų, kuriose aprašoma skirtingos receptūros katijoninio krakmolo dariniams gauti, tačiau juose didesnio pakeitimo laipsnio darinių reakcijos efektyvumas palyginti žemas. Naudojant didelius kiekius reagentų nepavykta gauti artimo 100 % reakcijos efektyvumo. Šiandien trūksta informacijos apie krakmolo darinių struktūrą vykdant eterifikavimą pusiau sausuoju būdu, kai minimaliomis laiko ir reagentų sąnaudomis bei pridėdant Ca jonų turinčius priedus, gaunami vandenyje tirpūs dariniai. Tokius darinius galima panaudoti koaguliacijoje / flokuliacijoje. Vis dar susiduriama su didelėmis minimaliomis koaguliantų / flokuliantų dozėmis, siauru flokuliacinio efektyvumo langu ir neefektyviu filtravimu. Sintetiniai koaguliantai / flokuliantai išlieka efektyvesni, tačiau mokslininkų atliekami darbai, skirti polisacharidų modifikavimui ir flokuliacijos proceso tyrimui, teikia naujų žinių ir tikimasi, kad polisacharidų koaguliantai / flokuliantai greitu metu gali pakeisti plačiai naudojamus sintetinius flokuliantus vandenvalyje. Pastebima, kad daugelis mokslininkų, naudodami chemiškai modifikuotus gamtinius polimerus, juos vertina kaip bioskaidžius. Tačiau yra publikacijų, kurios įrodo, kad krakmolo koaguliantų / flokuliantų bioskaidumas gali ženkliai pakisti ir dažniausiai jo pakeistų funkcinių grupių kiekis turi būti kuo mažesnis, norint išsaugoti bioskaidumą.

Pastaruoju metu ypač akcentuojama „nematoma“ vandens tarša – mikroteršalai. Teršalų kiekiai dažniausiai nedideli, neturi staigaus momentinio efekto žmogaus sveikatai ir ekosistemai, tačiau ilgainiui gali kauptis ir įtakoti reikšmingus fiziologinius pokyčius. Viena tokių mikroteršalų klasė – vaistai, ypač nereceptiniai analgetikai, kurie pastaruoju metu vartojami dideliais kiekiais. Dėl didelio vaistų kiekio naudojimo padidėja ir jų koncentracija nuotekose bei vandens telkiniuose. Žemės ūkio atliekos vis dažniau pritaikomos farmacijos aktyvių junginių adsorbcijai iš vandens. Šiandien apie vieno iš populiariausių nuskausminamųjų vaistų, ibuprofeno, adsorbciją informacijos nedaug, ypač mažai duomenų apie adsorbcijos efektyvumą bei veikimo principą. Naudojant adsorbcijos modelius lengviau nustatyti adsorbcijos prigimtį ar adsorbcijos vykimo palankumą. Adsorbcijos matematinių modelių parametrai gali suteikti informacijos apie adsorbcijos mechanizmą ar adsorbento paviršiaus savybes. Krakmolo sorbentai turi būti netirpūs ir nebrinkūs, todėl svarbu įvertinti tinklinimo efektyvumą, kurios metu gaunamas netirpus krakmolo dariniai. Mokslininkai nesutaria ir ieško tinkamiausių būdų tinklinimo laipsniui įvertinti, tačiau naudojant mažesnius tinklinimo agento kiekius susiduriama su analitinių metodų problemomis, kurios moksliniuose straipsniuose mažai aptarinėjamos.

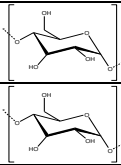
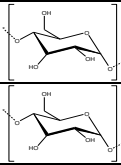
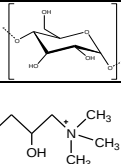
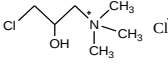
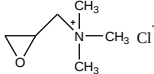
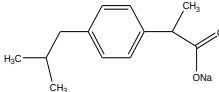
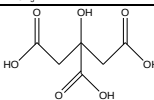
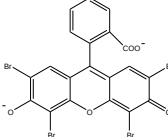
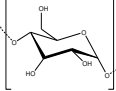
Šiame disertaciniame darbe skirtingais metodais įvertintas modifikuoto krakmolo, gauto iš skirtingų augalų, tinklinimo laipsnis. Tai suteikia daugiau žinių, norint panaudoti sorbentų gamyboje įvairių augalų krakmolą. Tokius darinius galima panaudoti sorbentų gamybai ir pritaikymui farmacinio aktyvaus junginio – ibuprofeno – adsorbijoje. Suteikta daugiau informacijos apie katijoninio krakmolo, kurio sintezėje naudojami Ca jonų turintys junginiai, morfologines ir chemines savybes. Dariniai pritaikyti koaguliacijos / flokuliacijos procesuose su modelinėmis sistemomis, o geriausiomis savybėmis pasižymintys dariniai pritaikomi komunalinių nuotekų dumbliui tankinti ir mikrodumbliams atskirti.

2. NAUDOTOS MEDŽIAGOS IR TYRIMO METODAI

2.1. Naudotos medžiagos

Tyrimuose naudotos medžiagos pateiktos 2.1 lentelėje. Naudotos medžiagos nebuvo papildomai grynintos.

2.1 lentelė. Tyrimų metu naudotos medžiagos

Medžiagos pavadinimas (trumpinys), kilmės šalis ar tiekėjas	Formulė	Pastabos
Gamtinis bulvių krakmolas, „Aloja-Starkelsen“, Latvija		Orasausis, drėgmės kiekis 12–14 %
Gamtinis kviečių krakmolas, „Roquette Amilina“, Lietuva		Orasausis, drėgmės kiekis 11–13 %
Gamtinis kukurūzų krakmolas, „Foodexport“, Lenkija		Orasausis, drėgmės kiekis 12–15 %
3-chlor-2-hidroksipropiltrimetilamonio chloridas (CHPTAC), „Sigma-Aldrich“		60 % vandeninis tirpalas
2,3-epoksipropiltrimetilamonio chloridas (GTAC), „Sigma-Aldrich“		35,8 % vandeninis tirpalas
1-chlor-2,3-epoksipropanas (ECH), „Sigma-Aldrich“		98 % grynumo
Ibuprofeno natrio druska (IB) „Sigma-Aldrich“		≥ 98 % grynumo
Citrinų rūgštis „Eurochemicals“		an. gr.
Dimetilsulfoksidas (DMSO), „Sigma-Aldrich“		an. gr.
Ksilenas „Sigma-Aldrich“		an. gr.
Eozinas „Sigma-Aldrich“		an. gr.
Mikrokristalinė celiuliozė, „Sigma-Aldrich“		Orasausė, drėgmės kiekis 6–7 %
Stambiadiispersinis kaolinas „Sigma-Aldrich“		Dalelių dydis 3,5 μm

2.1 lentelė. (tęsinys) Tyrimų metu naudotos medžiagos

Medžiagos pavadinimas (trumpinys), kilmės šalis ar tiekėjas	Formulė	Pastabos
Kaolinas, „Sigma-Aldrich“		Smulkiadispersinis, vidutinis dalelių dydis 0,9 µm
Sintetinis anijoninis flokuliantas Magnaflow LT 25 (ASF), UAB „BASF“		Orasausis, drėgmės kiekis 6–5 %
Sintetinis katijoninis flokuliantas Praestol 859 (KSF), UAB „BASF“		Orasausis, drėgmės kiekis 7–9 %
Kompostinė žemė: 5 % kvarcinio smėlio 47,6 % biohumuso žemės mišinio UAB „Vitaplant“		pH = 6,9; sausų medžiagų kiekis 52,6 %
Veiklusis perteklinis nuotekų dumblas, UAB „Kauno vandenys“		10,4 g/l sausų medžiagų kiekis, pH = 6,97, dzeta potencialas = -2,43
Izopropilo alkoholis, „Eurochemicals“	$(\text{CH}_3)_2\text{CHOH}$	99,5 %
Parafinas „Sigma-Aldrich“		an. gr.
Natrio hidroksidas, „Eurochemicals“	NaOH	an. gr.
Kalio hidroksidas, „Eurochemicals“	KOH	an. gr.
Kalcio oksidas, „Eurochemicals“	CaO	an. gr.
Metilo alkoholis, „Eurochemicals“	CH_3OH	an. gr.
Etilo alkoholis, „AB Stumbras“, Lietuva	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	96 %
Druskos rūgštis, „Eurochemicals“	HCl	an. gr.
Sieros rūgštis „Eurochemicals“	H_2SO_4	98 %, an. gr.
Acetonas „Eurochemicals“	CH_3COCH_3	an. gr.
Kalcio chloridas „Eurochemicals“	CaCl_2	Bevandenis
Silikagelis, „Eurochemicals“	SiO_2	Oranžinis indikatorinis

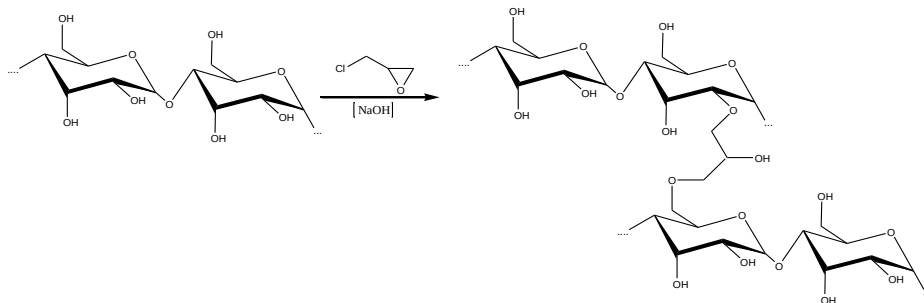
Chlorella genties dumbliai buvo auginami kambario temperatūroje, esant 22 ± 2 °C, 60 dienų BG-11 terpėje VDU Žemės ūkio akademijos Aplinkos cheminių ir biocheminių tyrimų laboratorijoje.

2.2. Tyrimų metodai

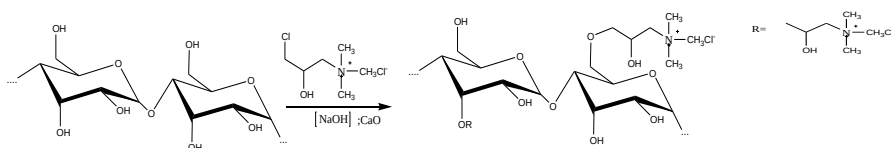
2.2.1. Modifikuoto krakmolo gavimas

Įvairių augalų krakmolo dariniai: tinklinis krakmolas (TK), katijoninis krakmolas (KK) buvo gauti modifikuojant gamtinį krakmolą. Tinklinis katijoninis krakmolas (TKK) buvo gautas modifikuojant TK (2.1 pav.).

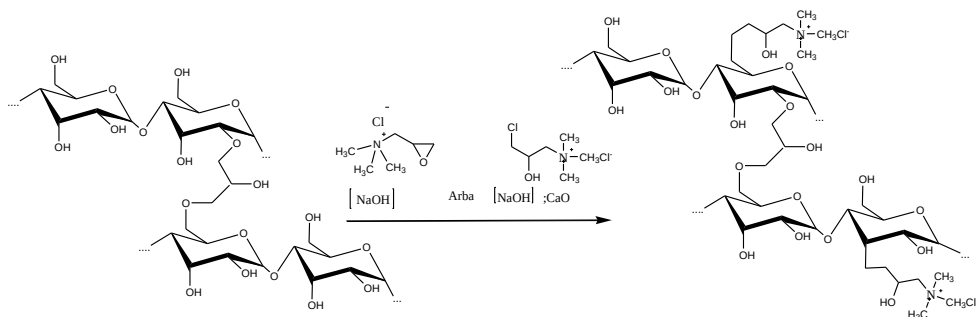
TK sintezė



KK sintezė



TKK sintezė



2.1 pav. Modifikuoto krakmolo darinių gavimo schemas

Tinklinio krakmolo darinių sintezė

Gamtinis, bulvių, kviečių ir kukurūzų krakmolas buvo modifikuojamas, naudojant ECH (2.1 pav.). TK gauti, į 50 % vandeninę krakmolo suspensiją supilama vandens ir NaOH mišinyje emulsuotą ECH ir gautas mišinys gerai išmaišomas kambario temperatūroje magnetine maišykle. Reagentų molių santykis heterogeniniame mišinyje pateiktas 2.2 lentelėje.

2.2 lentelė. Modifikavimo reagentų molinis santykis įvairios gamtinės kilmės krakmolo tinklinimo reakcijose

Bandiniai	Modifikavimo reagentų molinis santykis			
	AGL	ECH	NaOH	H ₂ O
1TK	1	0,0005	0,0025	10
2TK	1	0,0017	0,0030	10
3TK	1	0,0055	0,0070	10
4TK	1	0,0100	0,0120	10

Reakcija vykdoma 45 °C temperatūroje 24 h. Tinklinimo pabaigoje krakmolo suspensija yra neutralizuojama 1M druskos rūgšties tirpalu iki silpnai rūgštinės terpės, vėliau reakcijos mišiniai yra plaunami distiliuotu vandeniu, norint pašalinti reakcijos metu susidariusias druskas ir nesureagavusias mažamolekules medžiagas. Vėliau reakcijos mišinys nufiltruojamas ir gautos TK granulės išdžiovinamos 105 °C temperatūroje. Taip gaunami dvylika skirtingos gamtinės kilmės TK darinių. Įvertinus šių darinių TL nustatymą, bus pasirinktos geriausios žaliavos sorbentų gamybai. Disertacijoje įvairių augalų TK bus žymimas 1TK–4TK, priklausomai nuo receptūros, pateiktos 2.2 lentelėje.

Katijoninio krakmolo darinių sintezė

KK gaunamas, eterinant gamtinį mikrogranulių krakmolą 3-chlor-2-hidroksipropiltrimetilamonio chloridu (CHPTAC), dalyvaujant neorganinėms bazėms (2.1 pav.). Eterinimo mišinys ruošiamas, sumaišant 30 % NaOH ir 60 % CHPTAC tirpalus, viskas išmaišoma ir palaukiama 5–10 min. Gamtinis krakmolas prieš reakciją sumaišomas su CaO molių santykiu $AGL : CaO = 1 : 0,04$. Gamtinio krakmolo, krakmolo su CaO ir eterinimo mišinys sumaišomas molių santykiu reakcijos mišinyje $AGL : CHPTAC : NaOH : CaO = 1 : 0,05 - 1,00 : 0,09 - 1,04 : 0,04$. Reakcija vykdoma heterogeninėmis sąlygomis nuo 35 iki 55 °C temperatūroje 3–48 h. Po reakcijos gautos granulės plaunamos 5 : 1 (V/V) izopropanolio ir vandens mišiniu iki neutralios terpės ir džiovinamos konvekciniame džiovykloje 105 °C temperatūroje. Įvertinus gauto KK savybes, bus pasirinkta geriausia receptūra koagulianto / flokulianto gamybai ir panaudojimui. KK dariniai darbe žymimi KK_{PL} , kur PL reiškia pakeistų katijoninių grupių kiekį ir KK_{PL}/CaO dariniai, kurie gauti, kai modifikavimo mišinyje naudotas CaO priedas.

Tinklinio katijoninio krakmolo darinių sintezė

Gaunant TKK dvistadijiniu būdu, pirmiausiai sintetinamas TK su ECH ir po to jis katijonizuojamas (2.1 pav.). TK gaunamas pagal TK krakmolo darinių sintezės metodiką. Reagentų molių santykis mišinyje buvo $AGL : ECH : NaOH : H_2O = 1 : 0,10 : 0,12 : 10$. Po to katijonizuojama, eterinant TK su GTAC ar CHPTAC šarminėje terpėje. Eterinimo mišinio molių santykis reakcijos mišinyje buvo $AGL : CHPTAC/GTAC : NaOH = 1 : 0,21-0,65 : 0,27-0,74$, reakcija vykdoma 45 °C temperatūroje 48 h, po reakcijos gautos granulės plaunamos 5:1 (V/V) izopropanolio ir vandens mišiniu iki neutralios terpės ir džiovinamos 105 °C temperatūroje. Taip buvo gaunami aštuoni TKK bandiniai (2.3 lentelė), kurie panaudoti tolesniuose tyrimuose kaip adsorbentai IB.

2.3 lentelė. Modifikavimo reagentų molinis santykis TKK gavimui

Bandiniai	Modifikavimo reagentų molinis santykis AGU : GTAC : NaOH : CaO
TKK _{0,21}	1 : 0,23 : 0,27 : 0,00
TKK _{0,42}	1 : 0,45 : 0,49 : 0,00
	Modifikavimo reagentų molinis santykis AGU : CHPTAC : NaOH : CaO
TKK _{0,21}	1 : 0,21 : 0,27 : 0,00
TKK _{0,21} /CaO	1 : 0,21 : 0,27 : 0,04
TKK _{0,31}	1 : 0,34 : 0,40 : 0,00
TKK _{0,31} /CaO	1 : 0,33 : 0,39 : 0,04
TKK _{0,51}	1 : 0,65 : 0,74 : 0,00
TKK _{0,51} /CaO	1 : 0,55 : 0,61 : 0,00

TKK dariniai darbe žymimi TKK_{PL}, kur PL rodo pakeistų katijoninių grupių kiekį ir TKK_{PL}/CaO dariniai, kurie gauti, kai modifikavimo mišinyje naudotas CaO priedas.

2.2.2. Gamtinio ir modifikuoto krakmolo darinių charakterizavimas

2.2.2.1. Drėgmės kiekio nustatymas bandiniuose

Sausų medžiagų kiekis pradinėse žaliavose ir bandiniuose apskaičiuotas, nustatius juose esantį drėgmės kiekį drėgnomačiu *Kern MRS 120-3* (Vokietija). Drėgmės kiekis (ω , %) apskaičiuotas pagal formulę:

$$\omega = \frac{m_0 - m_1}{m_0} \cdot 100\%; \quad (2.1)$$

čia: m_0 – pradinė bandinio masė, g; m_1 – bandinio masė po džiovinimo, g.

2.2.2.2. Skirtingos gamtinės kilmės krakmolo dalelių dydžio nustatymas

Įvairių augalų krakmolo: bulvių, kviečių ir kukurūzų, dalelių dydis buvo nustatomas, naudojant *Beckman Coulter LS 200* (JAV) dalelių dydžio matavimo prietaisą. Analizė atlikta AB „Roquette Amilina“ įmonėje.

2.2.2.3. Gamtinio ir modifikuoto krakmolo darinių reologinių savybių nustatymas

Gamtinio krakmolo, KK ir TKK klampa nustatyta, naudojant klamos matavimo prietaisą *Micro Visco-Amylo-Graph*[®] (*Brabender*, Vokietija).

Paruošiamos 4, 6, 8, 10 ir 12 % koncentracijos skirtingos gamtinės kilmės krakmolo ar TK vandens suspensijos. Paruošta suspensija kaitinama ir aušinama kontroliuojamu ciklu: kaitinama nuo 30 iki 95 °C, 6,5 °C/min greičiu, išlaikoma 15 min 95 °C temperatūroje ir 6,5 °C/min greičiu aušinama iki 50 °C.

Vandeninės bulvių krakmolo ir KK suspensijos buvo kaitinamos ir aušinamos kontroliuojamu ciklu: kaitinama nuo 5 iki 95 °C, 7,5 °C/min greičiu, išlaikoma 5 min 95 °C temperatūroje ir 7,5 °C/min greičiu aušinama iki 50 °C.

Klamos rodikliai yra įvertinami santykiniais Brabenderio vienetais (BU). Kiekvienam bandiniui atlikti 3 matavimai.

2.2.2.4. Tinklinio krakmolo tirpumo 1M KOH tyrimas

Centrifugavimo indeliuose paruošta gamtinio krakmolo ar TK 20 % koncentracijos suspensijos 1M KOH tirpiklyje. Mėgintuvėliai suplakami ir paliekami dviem paroms, 25 °C temperatūroje tamsoje retkarčiais pamaisant. Vėliau mėgintuvėliuose susidariusios frakcijos yra atskiriamos 30 min centrifuguojant *Universal 320 R* centrifugoje, esant 5 °C temperatūrai ir 7000 aps/min. Atskirta viršutinė bandinio frakcija pasveriam, išdžiovinama iki sausos masės 105 °C temperatūros konvekciniame džiovintuve spintoje ir vėl pasveriam. Kiekvienam bandiniui atlikti 3 matavimai. Medžiagos tirpi dalis KOH tirpale ($Tirpumas_{KOH}$, %) yra apskaičiuojama pagal formulę:

$$Tirpumas_{KOH} = \frac{m - m_{KOH} \cdot V_0}{V \cdot m_0}; \quad (2.2)$$

čia: m – sausos medžiagos kiekis viršutinėje frakcijoje, g; m_{KOH} – teorinis KOH kiekis viršutinėje frakcijoje paimtoje analizei, g; m_0 – viso bandinio masė, g; V_0 – 1M KOH tirpalo tūris, 40 ml; V – analizei paimtos viršutinės frakcijos tūris, ml.

2.2.2.5. Tinklinimo laipsnio nustatymas, naudojant reologinius ir tirpumo parametrus

TK tinklinimo laipsnis (TL), naudojant reologinius parametrus gautus, 2.2.2.3 poskyryje aptartą metodiką, apskaičiuojamas:

$$TL = \frac{\eta_{Kr} - \eta_{max}}{\eta_{Kr}}; \quad (2.3)$$

čia: η_{Kr} – maksimali gamtinio krakmolo kleisterio klampa iki aušinimo, BU; η_{max} – maksimali tinklinio krakmolo vandens suspensijos klampa iki aušinimo, BU.

TK TL, remiantis tirpumo 1M KOH tirpale parametrais, yra apskaičiuojamas, naudojant formulę:

$$TL = 100 \% - Tirpumas_{KOH}. \quad (2.4)$$

2.2.2.6. Katijoninių grupių įvertinimas

Prieš analizę katijoninių grupių turintys krakmolo dariniai 16–56 h ekstrahuojami metilo alkoholiu Soksleto aparate. Azoto kiekis (N , %) bandinyje nustatomas Kjeldalio metodu. Ketvirtinių amonio grupių kiekį modifikuotame krakmole rodo pakeitimo laipsnis (PL), kuris apskaičiuojamas pagal formulę:

$$PL = \frac{162 \cdot N}{1400 - 151,5 \cdot N}; \quad (2.5)$$

čia: N – azoto kiekis bandinyje, %; 162 – krakmolo AGL masė, g/mol, 1400 – azoto molekulinė masė padauginta iš šimto procentų, %·g/mol, 151,5 – molekulinė GTAC masė, g/mol.

Reakcijos efektyvumas (RE , %) apskaičiuojamas, įvertinant gautą ir norimą gauti PL pagal molinį $CHPTAC$ kiekį, tenkantį vienam moliui AGL.

$$RE = \frac{PL_g \cdot 100\%}{PL_0}; \quad (2.6)$$

čia: PL_0 – katijonizavimo reakcijoje planuotas PL ; PL_g – realus KK PL po katijonizavimo reakcijos.

2.2.2.7. Furjė transformacijos infraraudonųjų spindulių spektroskopija

Pradinių žaliavų ir modifikuoto krakmolo FT-IR visiško atspindžio spektrai užrašyti *Frontier* spektrofotometru (*Perkin Elmer*, JAV). Spektrai užrašyti bangų intervale nuo 1800 iki 600 cm^{-1} , skenavimas pakartotas penkis kartus, skiriamoji geba 4 cm^{-1} . Duomenys apdoroti *Spectrum* programa.

2.2.2.8. Gamtinio ir katijoninio krakmolo kristališkumo įvertinimas

Gamtinio krakmolo ir katijoninio krakmolo darinių rentgenodifrakcinė analizė atlikta difraktometru *D8 Advance* (*Bruker AXS*, *Karlsruhe*, Vokietija). Naudota: spinduliuotė – $\text{CuK}\alpha$, filtras – Ni , detektoriaus judėjimo žingsnis 0,02°, intensyvumo matavimo trukmė žingsnyje – 0,5 s, antodinė įtampa 40 kV, srovės stipris 40 mA. Rentgeno difrakcinės analizės matavimų tikslumas $2\theta = 0,01^\circ$. Bandinių kristališkumas (%) apskaičiuojamas, pritaikant Gauso funkciją [9, 198].

2.2.2.9. Gamtinio ir modifikuoto krakmolo morfologijos tyrimas skenuojamąja elektronine mikroskopija

Gamtinio krakmolo, KK , TKK , kaolino ir mikrodumblių morfologija apibūdinta atliekant SEM tyrimus. Prieš analizę KK ar SKF flokulės su kaolino bei mikrodumbliais, TKK bandiniai po IB adsorbcijos buvo išdžiovinti liofilizatoriuje *SP Scientific Freeze Dryer* (*SP Industries*, JAV), kiti bandiniai naudojami orasausiai.

Analizuojamoji medžiaga buvo užberta ant specialios lipnios juostelės, kuri buvo pritvirtinta prie metalinio stalo paviršiaus ir SEM nuotraukos, gautos aukštos skiriamosios gebos skenuojančiu elektroniniu mikroskopu *Quanta 200 FEG* (*FEI*, JAV).

2.2.2.10. Gamtinio ir katijoninio krakmolo tirpios dalies nustatymas

Gamtinio krakmolo ir KK darinių tirpi dalis nustatyta, naudojant modifikuotą metodą pagal Chaisawang ir Supphantharika (2004) [199] bei Mandala ir Bayas (2004) [200]. Gamtinio krakmolo ar KK vandeninės 0,2 % koncentracijos suspensijos, centrifugavimo indeliuose laikomos 20 °C temperatūros vandens vonelėje 30 min, palaikant minimalų maišymąsi. Po to bandiniai staigiai atšaldomi iki 5 °C temperatūros, naudojant ledo vonelę, ir centrifuguojami *Universal 320 R* centrifugoje 30 min 8000 aps./min greičiu 5 °C temperatūroje. Atskirta bandinio frakcija, viršutinė (skaidri frakcija), pasverama, išdžiovinama iki sausos masės 105 °C temperatūros konvekciniame džiovintuve spintoje ir vėl pasverama. Kiekvienam bandiniui atlikti 3 matavimai. Medžiagos tirpumas (%) apskaičiuojamas pagal formulę:

$$Tirpumas = \frac{m_{tir}}{m_0} \cdot 100; \quad (2.7)$$

čia: m_{tir} – bandinio masė skaidrioje frakcijoje po džiovinimo, g, m_0 – pradinė bandinio masė, g.

2.2.2.11. Prienamų polianijonams katijoninių grupių kiekio nustatymas

Prienamų polianijonams katijoninių grupių kiekis (katijoninių grupių prienamumas, %) KK nustatytas, jų dispersines sistemas titruojant polielektrolitiškai dekstrano sulfatu [60, 201]. Analizei imamas 30 ml 6,7 g/l koncentracijos katijoninio krakmolo tirpalo kiekis, įpilama 1 ml 0,1N HCl bei 1 ml indikatoriaus – 0,05 % rūgštinio mėlyno dažiklio (*Acid Blue 25*) tirpalo ir tiek distiliuoto vandens, kad bendras tirpalo tūris būtų 50 ml. Titruojama dekstrano sulfato 0,5N tirpalu, intensyviai maišant magnetine maišykle, kol indikatoriaus spalva iš žydros pasikeičia į violetinę. Dekstrano sulfato sujungtų ketvirtinių amonio grupių kiekis (A), g-ekv/g, apskaičiuojamas pagal formulę:

$$A = \frac{V \cdot n}{m}; \quad (2.8)$$

čia: V – titravimui sunaudoto dekstrano sulfato kiekis, ml; n – dekstrano sulfato koncentracija, g-ekv/ml; m – bandinio kiekis, g.

Katijoninių grupių prienamumas, %, apskaičiuojamas pagal formulę:

$$\text{Katijoninių grupių prienamumas} = \left(\frac{A}{A_{azoto}} \right) \cdot 100; \quad (2.9)$$

čia: A – dekstrano sulfato sujungtų ketvirtinių amonio grupių kiekis, g-ekv/g; A_{azoto} – bendras ketvirtinių amonio grupių kiekis, nustatytas Kjeldalio metodu, g-ekv/g.

2.2.3. Katijoninio krakmolo ir sintetinių flokulantų flokuliacinio efektyvumo nustatymas

2.2.3.1. Dalelių dydžio ir dzeta potencialo nustatymas

Mikrodumblių, kaolino, destabilizuotų kaolino flokulių ir destabilizuotų mikrodumblių flokulių dalelių dydis ir ξ -potencialas yra nustatomas *DelsaNano C* matuokliu (*Beckman Coulter*, Japonija). Kiekvienam bandiniui atlikti 3 matavimai.

2.2.3.2. Katijoninio krakmolo ir sintetinių flokulantų efektyvumo nustatymas, naudojant sedimentacijos tyrimą

Naudojant kaolino modelinę sistemą, paruošiama 250 ml 4 % kaolino vandeninė suspensija, kuri 15 min laikoma ultragarso vonelėje *EMAG Ultrasonic power (Mörfelden-Walldorf, Vokietija)*, o vėliau maišoma magnetine maišykle dar 10 min. Kaolino dispersinė sistema perpilama į 250 ml matavimo cilindą ir įpilamas reikiamas kiekis 0,5 % KK arba 0,1 % KSF tirpalo. Išmaišoma, 10 kartų apverčiant užkimštą cilindą 180° kampu.

Naudojant mikrodumblių dispersinę sistemą (gautą iš VDU Žemės ūkio akademijos Aplinkos cheminių ir biocheminių tyrimų laboratorijos), į 250 ml matavimo cilindą įpilta 200 ml mikrodumblių suspensijos (10,2 g/l), reikiamas kiekis 0,5 % KK tirpalo arba 0,1 % KSF tirpalo ir likusį kiekį iki 250 ml – vandens. Maišoma, apverčiant užkimštą cilindą 180° kampu 4 kartus.

Naudojant komunalinių nuotekų dumblo (veiklusis perteklinis ir po metantanko), gautas iš UAB „Kauno vandenys“ nuotekų valyklos, dispersinę sistemą į 250 ml matavimo cilindą įpilta 220–245 ml komunalinių nuotekų dumblo suspensijos (1,04 g/l), reikiamą kiekį 0,1 % KK, KSF ar ASF tirpalo ir likusį kiekį iki 250 ml – vandens. Maišoma apverčiant užkimštą matavimo cilindą 180° kampu 4 kartus.

Sedimentacijos greitis išreiškiamas sant. vnt. ir apskaičiuojamas, įvertinant dispersinės fazės nusėdimo greitį (mm/min), naudojant ir nenaudojant koaguliantą / flokulantą.

2.2.3.3. Katijoninio krakmolo ir sintetinių flokulantų efektyvumo nustatymas, naudojant *Jar testą*

Flokulantų flokuliacinio efektyvumo nustatymui naudotas smulkiadispersinis kaolinas. Modelinė kaolino suspensija ruošiama: 1 g/l koncentracijos, vėliau veikiami ultragarsu 15 min ultragarso vonelėje *EMAG Ultrasonic power (Mörfelden-Walldorf, Vokietija)*. Kaolino suspensijos destabilizavimo eksperimentas vykdomas kambario temperatūroje. Į stiklinę su 50 ml paruoštos kaolino suspensijos, maišant magnetine maišykle, pilamas reikiamas flokulianto kiekis ir maišoma 10 min. Po to suspensijoms leidžiama nusistovėti (paliekama stovėti 10 min), susidarant dviem frakcijoms, ir *UNICAM UV3 UV/Vis* spektrofotometru išmatuojama viršutinės frakcijos monochromatinio spindulio sugertis, esant 500 nm bangos ilgiui. Likutinis drumstumas (*LD*, %) apskaičiuojamas pagal formulę:

$$LD = \frac{A_{500}}{A_{500p}} \cdot 100; \quad (2.10)$$

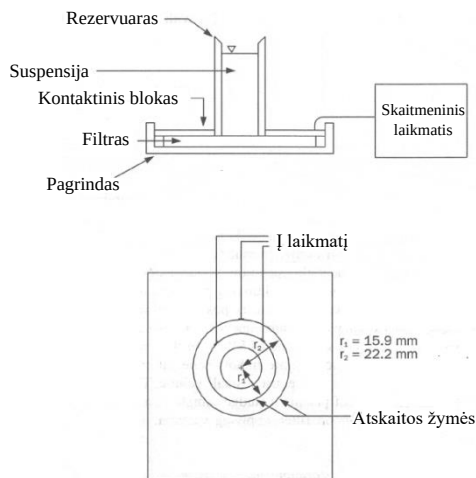
čia: A_{500} – suspensijos 500 nm bangos ilgio monochromatinio spindulio sugertis, po flokulianto įdėjimo; A_{500p} – pradinės modelinės suspensijos 500 nm bangos ilgio monochromatinio spindulio sugertis.

KK ir sintetinių flokulantų flokuliacinio efektyvumo nustatymui naudotas komunalinių nuotekų dumbblas ir mikrodumblių suspensija. Tyrimams naudotas veiklusis perteklinis nuotekų dumbblas (koncentracija 10,4 g/l). *LD* nustatymui pradinė dumblo suspensija skiedžiama iki 3 g/l. Atvejais, kai negalima išmatuoti pradinio

komunalinių nuotekų dumblo drumstumo, vertinama po koaguliacijos / flokuliacijos viršutinės (skaidrios) suspensijos dalies 500 nm bangos ilgio monochromatinio spindulio sugertis, kuri išreiškiama kaip drumstumas, sant. vnt. Mikrodumblių suspensijos koncentracija buvo 10,2 g/l. Destabilizuotos dumblo ar mikrodumblių suspensijos likutinis drumstumas nustatomas ir apskaičiuojamas pagal 2.10 formulę.

2.2.3.4. Destabilizuotų dispersinių sistemų filtravimo efektyvumo nustatymas

Destabilizuotų dispersinių sistemų (nuotekų dumblo, mikrodumblių) filtravimo efektyvumas nustatytas, naudojant standartinį 304M CST aparatą (*Triton Electronics Ltd*, Anglija), kuris kapiliariniu principu matuoja vandens išsiurbimo trukmę, filtruojant dispersinę sistemą per standartinį chromatografinį popierinį filtrą. CST aparato schema pavaizduota 2.2 paveiksle. Fiksuojama trukmė (0,1 s tikslumu), kai filtruojamas skystis prasiskverbia nuo spindulio r_1 iki r_2 ribos (atskaitos žymės pažymėtos).



2.2 pav. CST aparato schema [202]

Filtravimo efektyvumas (FE) apskaičiuojamas pagal formulę:

$$FE = \frac{t_k - t_d}{t_k} \cdot 100; \quad (2.11)$$

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

Destabilizuoto nuotekų dumblo filtrato filtravimo greitis nustatomas, naudojant neskietas pradines dumblo suspensijas (koncentracija 10,4 g/l). Nuotekų dumblo suspensijos destabilizavimo eksperimentas vykdomas kambario temperatūroje. Į 600 ml tūrio stiklinę supilama 400 ml suspensijos, po to dozuojamas reikiamas flokulianto kiekis ir gauta dispersinė sistema maišoma 10 kartų perpilant stiklinės turinį į kitą tokią pat stiklinę. Po to destabilizuotas dumblas filtruojamas ir matuojama 200 ml filtrato ištekėjimo trukmė. Filtravimo greitis išreiškiamas ml/s, taip pat

išmatuojamas drumstumas pagal 500 nm bangos ilgio monochromatinio spindulio sugerties intensyvumą.

2.2.3.5. Gamtinio ir katijoninio krakmolo aerobinis skaidymas komposte

Gamtinio krakmolo ir modifikuotų jo darinių aerobinis skaidymas atliktas, naudojant prietaisą MODA6 (*Saida Ironworks Co.*, Japonija), kurį sudaro 6 nepriklausomos kolonėlių linijos, sujungtos paeiliui. Bandiniai ir kompostas paruošti pagal ISO 14855-2:2007 standartą [86, 203]. Bandymas vykdytas 28 dienas, palaikant 58 ± 1 °C temperatūrą ir leidžiant drėgną oro srautą (be CO₂) 10 ml/min greičiu. Mikrokristalinė celiuliozė naudota kaip palyginamasis bandinys. Mikrobiologinis bandinių bioskaidumas (%) įvertinamas pagal skaidymo metu išsiskyrusio CO₂ kiekį ir apskaičiuojamas pagal formulę:

$$\text{Bioskaidumas} = \frac{CO_2}{ThCO_2} \cdot 100; \quad (2.12)$$

čia: ThCO₂ – teorinis CO₂ kiekis pagal įdėto bandinio kiekį, g, CO₂ – skaidymo metu išsiskyręs CO₂ kiekis, g.

Teorinis CO₂ kiekis (ThCO₂) pagal įdėto bandinio kiekį apskaičiuojamas pagal formulę:

$$ThCO_2 = m \cdot w_c \frac{44}{12}; \quad (2.13)$$

čia: m – bandinio kiekis, g; w_c – anglies kiekis bandinyje, apskaičiuotas pagal empirinę formulę.

2.2.4. Ibuprofeno adsorbcijos tinklinio katijoninio krakmolo granulėmis kinetikos tyrimai

Į konusines 250 ml talpos kolbas įberta 50 mg absoliučiai sausų TTK granulių ir užpilta 100 ml 25 mg/l koncentracijos IB vandeniniu tirpalu. Užkimštos kolbos įstatytos į termostatuojamą mechaninę kratyklę WB-14 (*Mammert*, Vokietija), kurioje temperatūra palaikoma ± 1 °C tikslumu. Kratyklės judėjimo greitis buvo 135 judesiai per minutę. IB adsorbcijos TTK granulėmis kinetikos tyrimai atlikti 30 °C temperatūroje. Pasirinktais laiko intervalais mišinys filtruotas per stiklo filtrą ir filtrate nustatyta likutinė IB koncentracija. Adsorbuoto IB kiekis tam tikru laiko momentu apskaičiuotas pagal formulę:

$$q_t = \frac{(C_0 - C_t) \cdot V}{m}; \quad (2.14)$$

čia: q_t – TTK granulėmis adsorbuoto IB kiekis laiko momentu t , mg/g; C_0 – IB pradinė koncentracija, g/l; C_t – IB koncentracija laiko momentu t , g/l; V – tirpalo tūris, l; m – absoliučiai sauso TTK masė, g.

2.2.5. Ibuprofeno pusiausvyrosios adsorbcijos tinklinio katijoninio krakmolo granulėmis tyrimai

Į konusines 250 ml talpos kolbas įbertas 50 mg absoliučiai sausų TTK granulių ir užpilta 100 ml skirtingos koncentracijos IB vandeniniu tirpalu. Užkimštos kolbos įstatytos į termostatuojamą mechaninę kratyklę WB-14 (*Mammert*, Vokietija).

Mišiniai su bulvių TKK_{0,21} ir TKK_{0,42} kratyti 30 min, 20, 25 ir 35 °C temperatūrose. Mišiniai su bulvių ir kviečių TKK_{0,21}, TKK_{0,31} ir TKK_{0,51} ir TKK_{0,21}/CaO, TKK_{0,31}/CaO ir TKK_{0,51}/CaO kratyti 30 min, 15, 25 ir 35 °C temperatūrose. Po adsorbcijos mišinys filtruotas per stiklo filtrą ir filtrate nustatyta likutinė IB koncentracija. Adsorbuoto IB kiekis q_e (mg/g) TKK granulėmis apskaičiuotas pagal formulę:

$$q_e = \frac{(C_0 - C_e) \cdot V}{m}; \quad (2.15)$$

čia: C_0 – pradinė IB koncentracija, g/l; C_e – pusiausvyros IB koncentracija, g/l; V – tirpalo tūris, l; m – absoliučiai sausų TKK granulių masė, g.

2.2.6. Taikyti matematiniai adsorbcijos modeliai

Kinetinėms adsorbcijos kreivėms aprašyti pritaikytas pseudo-antrojo laipsnio kinetinis modelis [204], kurio lygtis yra:

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 \cdot q_e^2} + \frac{1}{q_e} \cdot t; \quad (2.16)$$

čia: q_t – adsorbuoto IB kiekis laiko momentu t (min.), mg/g; q_e – adsorbuoto IB kiekis pusiausvyros sąlygomis, mg/g; k_2 – pseudo-antrojo laipsnio greičio konstanta, g/(mg·min).

Atidėjus eksperimentinius duomenis t/q_t nuo t koordinatėse, iš gautos tiesės atkirtimo ir polinkio apskaičiuotos k_2 ir q_e vertės.

Adsorbcijos izotermėms aprašyti pritaikyti dviejų kintamųjų Langmuir [156], Freundlich [158], Dubinin-Radushkevich [164] ir Fowler-Guggenheim [174] adsorbcijos modeliai.

Žemiau pateikiamos Langmuir adsorbcijos modelio lygtys 2.16 ir 2.17:

$$q_e = \frac{K_L \cdot Q_L \cdot C_e}{1 + K_L \cdot C_e}; \quad (2.17)$$

$$\text{Tiesės lygtis } \frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{Q_L \cdot K_L} + \frac{1}{Q_L} \cdot C_e; \quad (2.18)$$

čia: q_e – adsorbato kiekis adsorbente, mg/g; C_e – adsorbtyvo kiekis tirpale pusiausvyros sąlygomis, mg/l; Q_L – maksimalus adsorbato kiekis adsorbento masės vienetui, kuriam esant adsorbento paviršius visiškai padengiamas adsorbato monosluoksniu (Langmuir sorbcinė geba, mg/g); K_L – Langmuir pusiausvyros konstanta, l/mol.

Atidėjus eksperimentinius duomenis C_e/q_e nuo C_e koordinatėse, iš gautos tiesės atkirtimo ir polinkio apskaičiuotos K_L ir Q_L .

Freundlich modelio lygtys yra 2.18 ir 2.19:

$$q_e = K_F \cdot C_e^{\frac{1}{n_F}}; \quad (2.19)$$

$$\text{Tiesės lygtis } \ln q_e = \ln K_F + \frac{1}{n_F} \cdot \ln C_e; \quad (2.20)$$

čia: K_F – Freundlich konstanta, kuri apibūdina santykinę adsorbento sorbcinę gebą, l/mol; n_F – bedimensinė Freundlich konstanta.

Atidėjus eksperimentinius duomenis $\ln q_e$ nuo $\ln C_e$ koordinatėse, iš gautos tiesės atkirtimo ir polinkio apskaičiuotos K_F ir n_F .

Dubinin-Radushkevich adsorbcijos modelio lygtys yra 2.20 ir 2.21:

$$q_e = Q_{DR} \cdot e^{-\beta \varepsilon^2}; \quad (2.21)$$

$$\text{Tiesės lygtis } \ln q_e = \ln Q_{DR} - \beta \cdot \varepsilon^2; \quad (2.22)$$

čia: Q_{DR} – maksimalus adsorbuotas medžiagos kiekis (Dubinin-Radushkevich sorbcinė geba, mol/g); β – konstanta, susijusi su laisvąja adsorbcijos energija, mol²/kJ²; ε – Polanyi potencialas.

Polanyi potencialas apskaičiuojamas taip:

$$\varepsilon = R \cdot T \cdot \ln \left(1 + \left(\frac{1}{C_e} \right) \right); \quad (2.23)$$

čia: C_e – adsorbtyvo kiekis tirpale pusiausvyros sąlygomis, mg/l, R – universalioji dujų konstanta, kJ/mol K, T – temperatūra, K.

Atidėjus eksperimentinius duomenis $\ln q_e$ nuo ε^2 koordinatėse, iš gautos tiesės atkirtimo ir polinkio apskaičiuotos Q_{DR} ir β . Žinant konstantos β vertę, Dubinin-Radushkevich adsorbcijos energija E_{DR} (kJ/mol) apskaičiuojama taip:

$$E_{DR} = \frac{1}{\sqrt{2 \cdot \beta}}; \quad (2.24)$$

Fowler-Guggenheim adsorbcijos modelio lygtys yra 2.24 ir 2.25:

$$K_{FG} C_e = \frac{\theta}{1-\theta} e^{\frac{2\theta W}{RT}}; \quad (2.25)$$

$$\text{Tiesės lygtis } \ln \left[\frac{C_e \cdot (1-\theta)}{\theta} \right] = -\ln K_{FG} + \frac{2W}{RT} \cdot \theta; \quad (2.26)$$

čia: K_{FG} – Fowler-Guggenheim pusiausvyros konstanta, l/mg, θ – adsorbento dalis padengta adsorbatu, W – sąveikos tarp adsorbuotų molekulių energija, kJ/mol, R – universalioji dujų konstanta, kJ/mol K, T – temperatūra, K.

Atidėjus eksperimentinius duomenis $\ln \left[\frac{C_e \cdot (1-\theta)}{\theta} \right]$ nuo θ koordinatėse, iš gautos tiesės atkirtimo ir polinkio apskaičiuotos K_{FG} ir W .

2.2.7. Statistinis duomenų vertinimas ir optimizavimas

KK gavimo eksperimentinis planavimas ir optimizavimas atliktas, naudojant *DesignExpert 13* programą. Pritaikant atsako paviršiaus metodiką KK sintezei, reikšmingi faktoriai buvo CHPTAC kiekis (0,15–0,80 mol), skirtingas NaOH kiekis (0,08–0,92 mol), temperatūra (35–55 °C) arba reakcijos trukmė (3–48 val.). Analizuoti išvesties duomenims, buvo naudojama dispersijos analizė (ANOVA). PL ir RE apskaičiavimo lygtys buvo išreikštos daugianario regresijos lygtimi:

$$Y = \beta_0 + \sum_{i=1}^k \beta_{ii}x_i + \sum_{i=1}^k \beta_{ii}x_i^2 + \sum_{i=1}^{k-1} \sum_{j>1}^k \beta_{ij}x_j; \quad (2.27)$$

čia: Y – reiškia numatomus atsakus (PL ar DS), β_0 – yra pastovus koeficientas, β_i – yra i -tas tiesinis koeficientas, β_{ii} – yra kvadratinis koeficientas, β_{ij} – yra ij -asis sąveikos koeficientas, o x_i ir x_j reiškia veiksnus.

Modelio patikimumui įvertinti buvo pateikta ANOVA programos apskaičiuoti koreguotasis ir numatytasis R^2 patikimumo rodikliai, p ir f vertės bei standartinis nuokrypis.

2.2.8. Rezultatų tikslumo ir patikimumo įvertinimas

Metodinėje dalyje aprašyti eksperimentai buvo pakartoti mažiausiai tris kartus. Bandymų rezultatai apskaičiuoti kaip aritmetiniai trijų bandymų vidurkiai pagal formulę:

$$\bar{X} = \frac{\sum_{i=1}^N X_i}{N}; \quad (2.28)$$

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

Standartinis nuokrypis apskaičiuojamas pagal formulę:

$$S = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^N (\bar{X} - X_i)^2}{N-1}}; \quad (2.29)$$

čia: $\sum_{i=1}^N (\bar{X} - X_i)^2$ – nuokrypių nuo aritmetinio vidurkio kvadratų suma visiems bandymams.

Nustatant tiesinę priklausomybę tarp bandymų duomenų, tiesės lygtis buvo randama mažiausių kvadratų metodu. Tiesinės koreliacijos (Pirsono) koeficientas R apskaičiuojamas pagal formulę:

$$R = \frac{n(\sum xy) - (\sum x)(\sum y)}{\sqrt{[n\sum x^2 - (\sum x)^2][n\sum y^2 - (\sum y)^2]}}; \quad (2.30)$$

čia: x – nepriklausomojo kintamojo vertės; y – priklausomojo kintamojo vertės; n – bandymų skaičius.

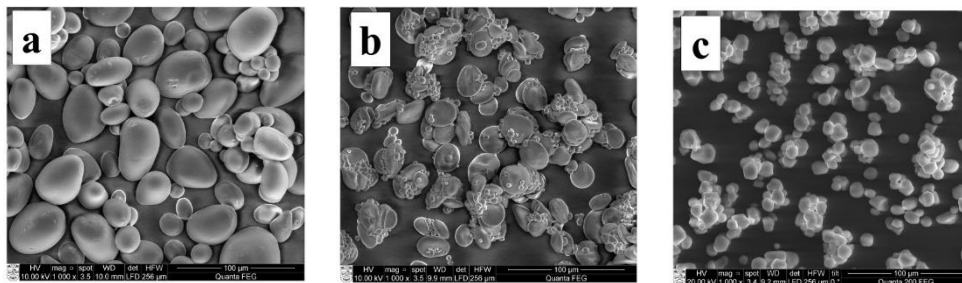
Koreliacija įvertinta pagal šio koeficiento vertę, pakeltą kvadratu (R^2).

3. MOKSLINIŲ TYRIMŲ REZULTATAI

3.1. Gamtinio krakmolo charakterizavimas

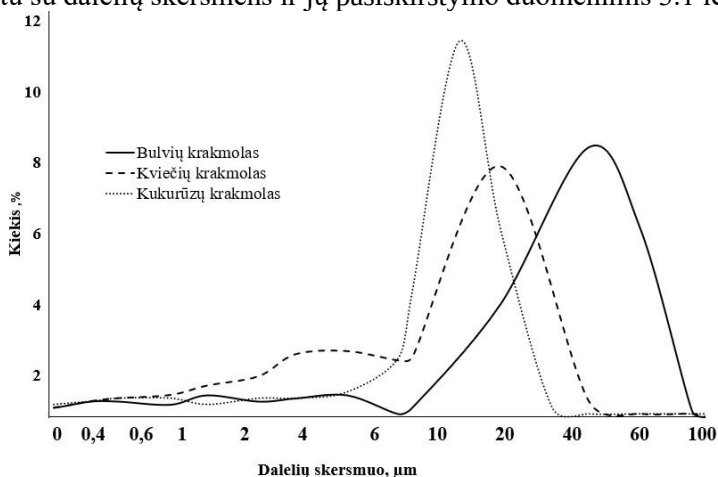
Gamtinio krakmolo granulių dydis, forma ir amilozės bei amilopektino kiekis turi daug įtakos krakmolo modifikacijai, jo tirpumui ir reologinėms savybėms. Bulvių, kviečių ir kukurūzų gamtinio krakmolo granulės tarpusavyje skiriasi forma, amilozės ir amilopektino kiekiu. Darbe naudojamo krakmolo amilozės kiekis, kurį nurodė gamintojai, buvo: bulvių krakmole 21–23 %, kviečių krakmole 26–27 % bei kukurūzų krakmole 22–23 %.

Gamtinis bulvių, kviečių ir kukurūzų krakmolas buvo charakterizuojamas, naudojant skenuojančią elektroninę mikroskopiją (SEM), dalelių dydžio matavimą bei reologinius tyrimus. Skirtingos gamtinės kilmės krakmolo granulių SEM vaizdai pateikti 3.1 pav. Iš pateiktų SEM nuotraukų matoma, kad didžiausios granulės yra bulvių krakmolo, o mažiausios kukurūzų krakmolo.



3.1 pav. Skirtingos gamtinės kilmės gamtinio krakmolo: a – bulvių, b – kviečių ir c – kukurūzų granulių skenuojančios elektroninės mikroskopijos (SEM) nuotraukos
Didinimas 1000 kartų

Įvairių augalų krakmolo granulių dydžio pasiskirstymo grafikas yra pateiktas 3.2 pav. kartu su dalelių skersmens ir jų pasiskirstymo duomenimis 3.1 lentelėje.



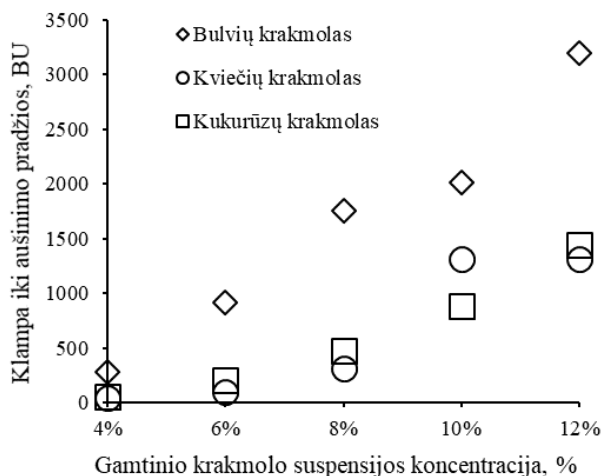
3.2 pav. Skirtingos gamtinės kilmės krakmolo dalelių dydžio pasiskirstymo grafikas: (—) bulvių, (---) kviečių; (····) kukurūzų

Didžiausiomis 45,8 μm skersmens granulėmis pasižymi bulvių krakmos. Tuo tarpu kviečių krakmo granulės yra 23,8 μm , o kukurūzų krakmo tik 15,4 μm . Kaip matoma 3.2 pav., skirtingos gamtinės kilmės krakmo granulės nėra vienodo dydžio ir jų pasiskirstymas skirtingas. Bulvių krakmole didžiausio dydžio dalelių yra apie 15 %, o likusias sudaro 14,69–35,52 μm dydžio dalelės. Panaši tendencija stebima ir su kviečių bei kukurūzų krakmo dalelėmis.

3.1 lentelė. Skirtingos gamtinės kilmės krakmo granulių dalelių skersmuo ir pasiskirstymas

Krakmo rūšis	Vidutinis dalelių skersmuo, μm	Procentinis dalelių pasiskirstymas krakmo masėje pagal nurodytus dalelių skersmenis (μm)				
		10 %	25 %	50 %	75 %	90 %
Bulvės	45,8	14,69 $\pm$ 0,12	24,46 $\pm$ 0,13	35,52 $\pm$ 0,22	47,24 $\pm$ 0,47	57,60 $\pm$ 0,89
Kviečiai	23,8	2,73 $\pm$ 0,06	6,33 $\pm$ 0,39	16,85 $\pm$ 0,56	24,83 $\pm$ 1,19	29,60 $\pm$ 0,59
Kukurūzai	15,4	2,79 $\pm$ 0,10	9,86 $\pm$ 0,21	13,72 $\pm$ 0,20	16,83 $\pm$ 0,28	19,47 $\pm$ 0,51

Krakmo koncentracija ir gamtinė kilmė gali turėti įtakos gaunamų kleisterių maksimalios klampos iki aušinimo vertėms, todėl buvo atliekami skirtingos koncentracijos gamtinio krakmo suspensijų, reologinių savybių tyrimai. Paruoštos įvairių augalų 4, 6, 8, 10, 12 % koncentracijos krakmo ir vandens suspensijos. Pateiktame 3.3 pav. matoma, kad didėjant įvairios gamtinės kilmės gamtinio krakmo suspensijos koncentracijai, klampa didėja. Kleisterizacijos metu atsiranda didesnės krakmo granulių sąveikos, kurios pasireiškia vidine trintimi – klampa. Esant mažoms suspensijos koncentracijoms, krakmo granulės praktiškai nesąveikauja, suspensijos klampa yra labai maža. Koncentracija turi didžiausią įtaką bulvių krakmolui, o kviečių ir kukurūzų krakmo skirtingos koncentracijos suspensijų klampa kinta mažiau.



3.3 pav. Skirtingos gamtinės kilmės krakmo klampa iki aušinimo pradžios, esant skirtingai suspensijos koncentracijai

Chemiskai modifikuojant krakmolą, pakinta jo fiziko-cheminės savybės, tai gali įtakoti tolesnį tokių produktų panaudojimą. Šioje disertacijoje kaip pradinė žaliava buvo tirtas skirtingos gamtinės kilmės krakmolai, dėl skirtingo dalelių dydžio, kleisterių ir tirpalų reologinių parametrų, kurie gali turėti daug įtakos tolesniam optimalių savybių sorbentų ir flokulantų gavimui.

3.2.Modifikuoto krakmolo savybės

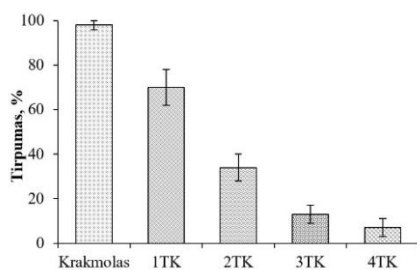
3.2.1.Tinklinio krakmolo savybės ir tinklinimo laipsnio nustatymas

Krakmolo tinklinimas svarbus, gaunant hidroterminiam apdorojimui atsparias granules. Tai ypač aktualu tampa tuomet, kai krakmolai modifikuojami, prijungiant katijonines amonio grupes. Po šios reakcijos polisacharido giminisumas vandeniui labai padidėja, galima gauti netgi šaltame vandenyje tirpias katijoninio krakmolo granules. Todėl, norint išsaugoti prigimtinių krakmolo granuliuotą struktūrą, polisacharidas tinklinamas. Tinklinimo agento kiekio įtaka įvairių augalų krakmolo tinklinimui bus įvertinta keliais metodais. Literatūroje yra paminėta keletas būdų TL įvertinimui [45, 55, 56], tačiau universalaus metodo, tinkančio krakmolo tinklinimui ECH, nėra pateikiama. Be to, aptinkami prieštaringi rezultatai įvairiuose literatūros šaltiniuose reikalauja papildomų tyrimų [57]. Todėl, norint objektyviau įvertinti tinklinimo laipsnį, tomis pačiomis sąlygomis gauti įvairūs TK bandiniai buvo tirti nustatant jų tirpumą 1M KOH ir tiriant reologines savybes.

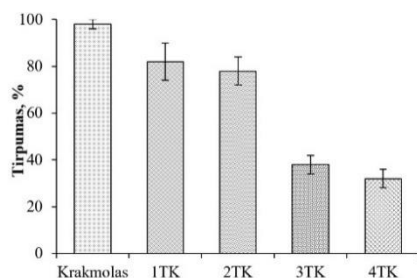
3.2.1.1.Tinklinio krakmolo tirpumas 1M KOH tirpale ir tinklinimo laipsnio nustatymas

Atlikus skirtingos gamtinės kilmės ir TK rentgeno difrakcinę analizę buvo nustatyta, kad bulvių, kviečių ir kukurūzų krakmolo kristališkumo vertės atitinkamai buvo 23, 35 ir 20 %. Tinklinimas gautų darinių kristališkumui įtakos neturėjo. Gauti rezultatai sutampa ir su kitų mokslininkų tyrimais [50, 206]. Todėl galima teigti, kad skersiniai ryšiai daugiausia susidaro amorfinėse krakmolo granulės srityse. Yra žinoma, kad TL nustatymui turi įtakos krakmole esančios amilozės kiekis [207, 208, 209]. Šiame darbe amilozės ir amilopektino kiekis TK savybėms yra nereikšmingas, nes visuose skirtingos gamtinės kilmės krakmolo bandiniuose jis yra panašus. Sutinklinus krakmolą ECH, naujai susidariusio ryšio struktūra yra panaši į krakmolo, todėl cheminės analizės metodais sunku įvertinti gaunamą TL. Tinklinimo metu gali susidaryti ir šakotos TK makromolekulės, kurios gali būti tirpios. Pasirinkus tinkamą tirpiklį, tiek linijinės ar šakotos makromolekulės gali sudaryti tirpalus. Svarbu sužinoti, kokiomis sąlygomis reakcijos metu sudaromi skersiniai ryšiai ir gaunami netirpūs TK dariniai. Dėl stiprių tarp molekulinę sąveikos jėgų, t. y. vandenilinių ryšių, polisacharidai netirpsta vandenyje, tačiau lėtai brinksta. Kaip žinoma iš literatūros duomenų [206], krakmolo molekulės gerai tirpsta 1M KOH tirpale, todėl šis tirpiklis buvo pasirinktas tolesniems TK tyrimams. Nustačius tirpią dalį bandiniuose, galima įvertinti skersinių ryšių kiekį TK.

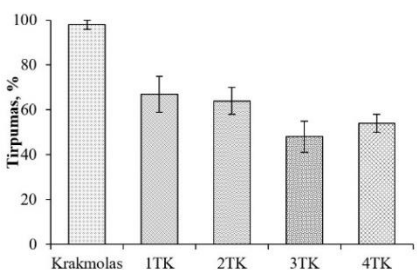
Buvo įvertinta įvairių augalų krakmolo ir TK darinių tirpumas 1M KOH tirpale bei TK TL (3.4 pav.).

a

Bandinys	Tinklinimo laipsnis, %
1TK	30,4±7,2
2TK	66,1±1,6
3TK	86,4±2,5
4TK	92,5±3,5

b

Bandinys	Tinklinimo laipsnis, %
1TK	17,6±6,8
2TK	21,7±4,2
3TK	61,6±2,6
4TK	67,5±2,5

c

Bandinys	Tinklinimo laipsnis, %
1TK	32,7±5,9
2TK	35,7±3,3
3TK	52,7±4,6
4TK	46,2±2,3

3.4 pav. Skirtingos gamtinės kilmės ir tinklinimo laipsnio TK: a – bulvių, b – kviečių, c – kukurūzų, tirpumas 1M KOH

Pateiktose diagramose matoma, kad gamtinis krakmolas yra visiškai ištirpęs KOH tirpale. Didinant ECH koncentraciją tinklinimo mišinyje nuo 0,0005 iki 0,01 mol tirpumas KOH tirpale mažėjo, nes daugėjo susidarantių skersinių ryšių TK makromolekulėse. Pastebėta, kad net ir labai maži ECH kiekiai, naudojami modifikavime, sumažina TK tirpumą 15–30 %, lyginant su gamtiniu krakmolu.

Naudojant pasirinktus reagentų kiekius, efektyviausiai vyksta bulvių krakmolo tinklinimas. Į reakcijos mišinį įdedant 0,0055 mol/mol AGL ECH, bulvių, kviečių ir kukurūzų krakmolo granulių, kurių skersmuo atitinkamai 45,8, 23,8 ir 15,4 μm , TL buvo gautas skirtingas 86,4 %, 61,4 % ir 42,6 %. Tuo tarpu, naudojant 0,01 mol/mol AGL ECH, bulvių, kviečių ir kukurūzų krakmolo granulių makromolekulės buvo sutinkintos atitinkamai iki 92,5 %, 67,5 % ir 46,2 %. Ši tendencija gali būti, nes toje

pačioje krakmolo masėje yra skirtingą paviršiaus plotą turinčios krakmolo granulės. Jei tinklinimas vyksta granulių paviršiuje, didesnėms dalelėms reikės mažesnio ECH kiekio. Šią prielaidą patvirtina tirpumo KOH tyrimai, kur bulvių krakmolo dariniai, kuriuos sudaro didžiausio dydžio granulės, mažiau tirpsta, didėjant tinklinime naudojamo ECH kiekiui. Tačiau kukurūzų krakmolo dariniai, kuriuos sudaro mažiausio dydžio dalelės, išlieka tirpūs iki 50 %. Įvertinant TL, tiriant modifikuoto krakmolo tirpumą šarmo tirpale, tiksliausi rezultatai gaunami, kai naudojamas bulvių krakmolas ar kitos gamtinės kilmės krakmolas, kurio dalelių dydis yra didesnis už 23,8 μm . Tiriant mažų TK dalelių tirpumą, kai modifikavimo agento kiekiai nuo 0,0005 iki 0,0017 mol/mol AGL, tarp gautų rezultatų skirtumas nepastabėtas.

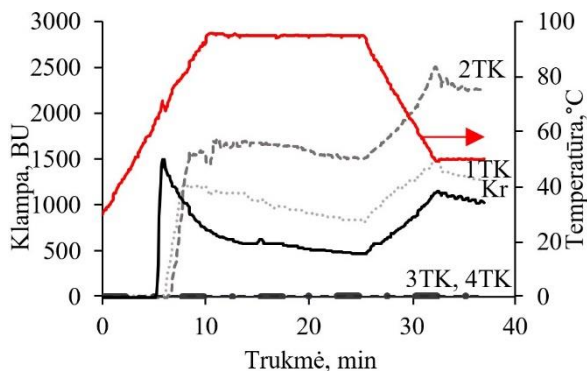
3.2.1.2. Tinklinio krakmolo reologinės savybės ir tinklinimo laipsnio nustatymas

Tinklinimo agento poveikį, įvairių augalų TK darinių skersiniams ryšiams, susidarantiems reakcijos metu, galima įvertinti reologiniais tyrimais. 3.1 skyriuje aptarta gamtinio krakmolo skirtingų koncentracijų suspensijų didžiausios klampos vertės, kurios kito atitinkamai nuo 15 iki 3199 BU bulvių krakmolo, nuo 5 iki 1443 BU kviečių krakmolo ir nuo 3 iki 1452 BU kukurūzų krakmolo.

Skirtingos gamtinės kilmės krakmolo ir TK vandeninių 8 % koncentracijos suspensijų klampos amilogramos ir maksimalios klampos iki aušinimo vertės pateiktos 3.5 pav. TK suspensijų klampa sumažėja dėl to, kad tinklinių polimerų brinkumas ir tirpumas yra suvaržytas, šildant jie negali brinkti tiek kiek gamtinio krakmolo granulės. Sąlyčio paviršius tarp TK granulių bus mažesnis ir gaunami mažesnės klampos suspensijos. Didinant ECH kiekį tinklinimo reakcijos mišinyje, granulių tirpumas bei brinkimas mažėja. Mažiausios maksimalios klampos vertės gaunamos, kai suspensijoms naudojama bulvių, kviečių ir kukurūzų krakmolo 4TK bandiniai, kuriuose EPH kiekis 0,01 mol/mol AGL. Šios reakcijos metu sudaroma daugiausiai skersinių ryšių, todėl granulės yra beveik nebrinkios.

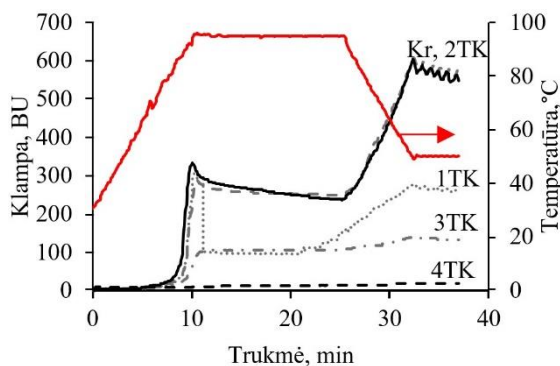
Naudojant labai mažus kiekius tinklinimo agento, pvz., 2TK bandiniuose, pastebima, kad maksimali klampa yra didesnė nei gamtinio krakmolo. Tokie rezultatai būdingi bulvių ir kukurūzų krakmolui, pvz., bulvių krakmolo maksimali klampa yra $1421 \pm 0,95$ BU, o bulvių krakmolo 2TK bandinio $1542 \pm 2,04$ BU. Gamtinio krakmolo klampos amilogramos pobūdis parodo, kad pasiekus kleisterizacijos maksimumą, kai granulės pasiekia maksimalų brinkumą, toliau keliant temperatūrą, jos pradeda irti ir klampa mažėja. Tačiau minėtuojau atveju (2TK) krakmolo makromolekules sutinklintos minimaliai, kad jų brinkumas nebūtų suvaržytas, tačiau pakankamai, kad granulės išliktų patvarios ir neirtų aukštoje, iki 95 °C temperatūroje. Aušinimo metu iki 50 °C temperatūros, mažo TL bulvių, kviečių ir kukurūzų TK darinių (1TK, 2TK) klampumas didėja, panašiai kaip ir gamtinio atitinkamos kilmės krakmolo.

a



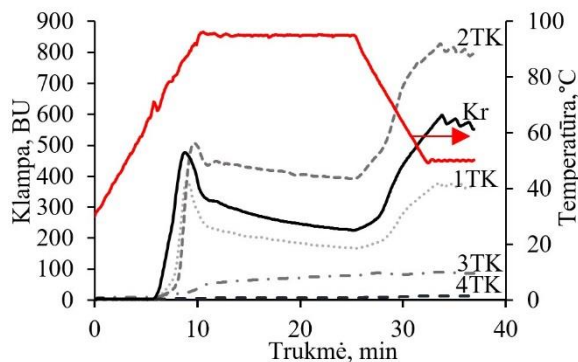
Bandinys	Maksimali klampa, BU
Kr	1421±0,95
1TK	1202±1,58
2TK	1542±2,04
3TK	7±1,59
4TK	5±0,87

b



Bandinys	Maksimali klampa, BU
Kr	333±0,65
1TK	302±1,78
2TK	289±2,14
3TK	108±1,29
4TK	26±1,87

c



Bandinys	Maksimali klampa, BU
Kr	476±0,65
1TK	382±1,78
2TK	506±2,14
3TK	80±1,29
4TK	8±1,87

3.5 pav. Skirtingos gamtinės kilmės: a – bulvių, b – kviečių, c – kukurūzų krakmolo ar TK vandeninių 8 % koncentracijos suspensijų klamos amilogramos ir maksimalios klamos vertės

Didesnės TL vertės reiškia, kad sudaryta daugiau skersinių ryšių tinklinimo metu, todėl gaunamos mažiau brinkios ar tirpios granulės. Panašius tyrimus atliko ir

kiti mokslininkai, įvertindami skirtingą gamtinę krakmolo kilmę, tačiau jų tyrimuose naudojamo tinklinimo agento koncentracija buvo didesnė nei 0,004 mol/mol AGL [55, 56]. TK didesnės maksimalios klampos iki aušinimo atvejis sukelia abejonių rezultatų patikimumui, todėl tyrimai buvo atlikti su skirtingomis suspensijų koncentracijomis nuo 4 iki 10 %. Naudojant maksimalios klampos vertes, paskaičiuota TK TL vertės pateikiamos 3.2 lentelėje.

3.2 lentelė. Tinklinimo laipsnio nustatymas, analizuojant 4 %, 6 %, 8 % ir 10 % koncentracijos TK vandeninių suspensijų amilogramas

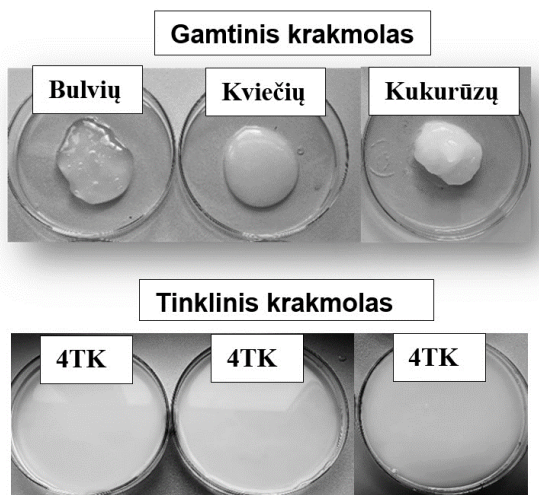
Krakmolos	TK suspensijos koncentracija, %	Tinklinio krakmolo bandiniai			
		1TK	2TK	3TK	4TK
		Tinklinimo laipsnis, %			
Bulvių	4	-*	84,6±1,7	98,9±1,0	99.3±0,5
	6	25,4±3,7	-*	99,7±0,2	99.8±0,2
	8	15,4±3,4	-*	99,8±0,2	99.8±0,2
	10	26,1±2,4	13,7±0,8	99,6±0,2	99.8±0,1
Kviečių	4	44,7±2,8	57,5±2,1	57,0±2,2	91,5±2,9
	6	2,0±4,9	14,3±4,3	80,0±1,2	92,9±2,6
	8	10,1±2,1	10,4±3,6	69,5±1,5	97,8±1,2
	10	50,6±3,1	54,6±1,4	72,0±3,2	99,2±0,5
Kukurūzų	4	4,9±4,8	-*	75,4±1,8	98,4±1,4
	6	10,7±2,1	-*	89,3±1,5	98,5±1,1
	8	24,5±1,9	-*	88,4±1,6	98,7±1,1
	10	23,8±3,9	-*	68,1±4,1	98,8±0,1

* apskaičiuoti neįmanoma, nes TK suspensijos didžiausia klampa yra didesnė, negu gamtinio krakmolo kleisterio klampa.

Esant mažesnėms ECH koncentracijoms, apskaičiuotos TL reikšmės yra dviprasmiškos ir sunku spręsti, koks yra tikrasis skersinių ryšių kiekis bandiniuose. Pavyzdžiui, TL, nustatytas kviečių 1TK mėginiui, buvo nuo 2,0 % iki 50,6 %, o kai kuriais atvejais šio parametro apskaičiuoti net neįmanoma, nes mėginių didžiausia klampa yra didesnė nei gamtinio krakmolo. Anksčiau aptartos didesnės klampos tendencija pasitvirtino ir esant kitoms TK koncentracijoms, tačiau tik bulvių ir kukurūzų krakmolo 2TK bandiniuose bei bulvių TK, esant mažesnėms koncentracijoms. Patikimiausi TL nustatymo rezultatai gauti 4TK atveju, kuriame ECH kiekis buvo 0,01 mol/mol AGL.

Aptartas tinklinimo laipsnio nustatymo metodas gerai tinka sorbentų TL nustatyti, nes tokios granulės turi išlaikyti kompaktišką struktūrą ir būti netirpios. Tokie TK, o vėliau atitinkamai ir TTK dariniai bus stabilesni išlaikydami granulių formą. Sorbcijai tinkamų TK darinių gavimui ECH kiekis turėtų būti $\geq 0,0055$ mol/mol AGL, modifikuojant bulvių krakmolą, arba $\geq 0,01$ mol/mol AGL modifikuojant kviečių ir kukurūzų krakmolą. Nagrinėjant gautus tyrimų rezultatus, galima daryti išvadą, kad 1TK ir 2TK galima būtų panaudoti skysčių klampos reguliavimui kaip tirštiklius. Tokiu atveju maksimaliai klampai pasiekti būtų naudojami mažesni darinių kiekiai nei gamtinio krakmolo.

Įvertinti po kleisterizacijos susidarę krakmolo geliai ir TK suspensijos (3.6 pav.).



3.6 pav. Skirtingos gamtinės kilmės krakmolo 8 % koncentracijos geliai ir suspensijos

Iš visų trijų skirtingos gamtinės kilmės krakmolo tik bulvių krakmolo gelis yra skaidrus. Kviečių ir kukurūzų krakmolo geliai – neskaidrūs. Naudojant 4TK receptūrą, gauti dariniai nesudarė gelių ar kleisterių, t. y. granulės liko nepakitusios po hidroterminio apdorojimo ir išlaikė TK dispersinę fazę vizualiai nepakitusią. Todėl tokie dariniai potencialiai galėtų būti naudojami kaip įvairių mažų molekulių sorbentai ar nešikliai, kaip tai aprašoma kituose darbuose [55].

3.2.1.3. Tinklinimo laipsnio nustatymo metodų ypatumai

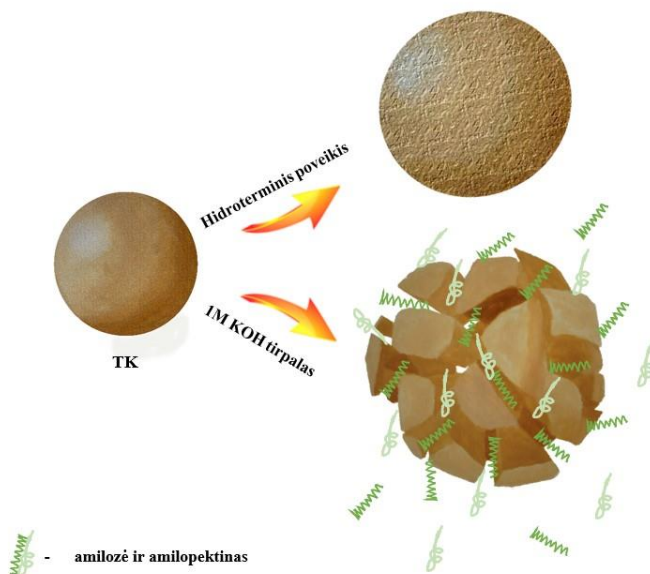
Nagrinėjant 3.2.1 poskyrio tyrimų rezultatus, buvo nustatyta 1M KOH ir hidroterminio apdorojimo įtaka TK granulių struktūrai ir suspensijų savybėms. Remiantis gautais rezultatais, pateiktos rekomendacijos krakmolo TL nustatymo metodikų pasirinkimui, tiriant ir sintetinant įvairios sudėties ir paskirties produktus, atsižvelgiant į dalelių dydį, tinklinimo agento kiekį ir TK paskirtį (tirštiklis ar sorbentas).

Naudojant mažesnės koncentracijos krakmolo suspensijas (4–6 %), kuriose yra 1TK ar 2TK bandiniai, reologiniais parametrais pagrįstas TL nustatymas yra netinkamas. Neapskaičiuojamos TL vertės ar skirtingas TL, naudojant tą patį TK, nesutampa su tirpumo rezultatais (3.2.1.1 poskyryje). Šiuo atveju tirpumo sumažėjimas 1M KOH tirpale patvirtina skersinių ryšių susidarymą, todėl minėtiems bandiniams labiau tinkamas TL nustatymo metodas būtų remiantis tirpumo rezultatais.

Gaunami rezultatai priklausė ir nuo skirtingos gamtinės kilmės krakmolo. Patikimi TL rezultatai, naudojant du skirtingus TL nustatymo būdus, buvo gauti tik krakmolo modifikavimui naudojant 0,01 mol/mol AGL. Tačiau abiem atvejais buvo gauti skirtingi rezultatai. Didžiausi skirtumai buvo, naudojant mažesnių granulių turinčias krakmolo rūšis (kukurūzų, kviečių). Galima daryti prielaidą, kad granulėse

skersiniai ryšiai tarp makromolekulių susidaro išoriniame sluoksnyje. Ta pati masės dalis mažesnių granulių turi didesnį paviršiaus plotą negu didesnės granulės. Gauti reologinių ar tirpumo savybių rezultatai patvirtino, kad mažesnėms dalelėms reikėjo didesnio modifikavimo agento kiekio, norint gauti analogiškus savybių pokyčius kaip ir modifikuojant didesnių granulių krakmolą.

Lyginant naudotas TL nustatymo metodikas ir gautus rezultatus, galima pastebėti, kad ilgą laiką tarpą išlaikant TK granules 1M KOH tirpale, hidroksigrupės jonizuojamos ir suardomi vandeniliniai ryšiai, todėl polisacharidas lengvai ištirpsta. Tuo tarpu hidroterminio poveikio metu krakmolo granulės brinksta, tačiau vandeniliniai ryšiai nėra suardomi. Galimas hidroterminis ar 1M KOH tirpalo poveikis krakmolo granulei pateiktas 3.7 paveiksle.



3.7 pav. 4TK bandinio granulių vaizdas po hidroterminio poveikio ir tirpinimo 1M KOH tirpale

Veikiant 1M KOH tirpalu, granulės tirpsta, todėl taip suardoma granulės struktūra, o joje esanti amilozė ir amilopektinas, kurie nėra sujungti skersiniais ryšiais, patenka į tirpalą. Hidroterminio poveikio metu granulių struktūra nesuardoma. Polisacharido granulės išlaiko savo formą, tačiau šiek tiek išbrinksta.

Tolesniuose tyrimuose, sintetinant TKK sorbentus, bus naudojamas TK, kurio gavimui tinklinimo agento naudojama 0,1 mol/mol AGL, toks ECH kiekis užtikrins, granulių stabilumą sorbento gamybos procese ir mikroteršalų, tokių kaip IB, sorbcijos metu.

3.2.2. Katijoninio krakmolo reakcijos optimizavimas ir charakterizavimas

3.2.2.1. Katijonizavimo reakcijos optimizavimas

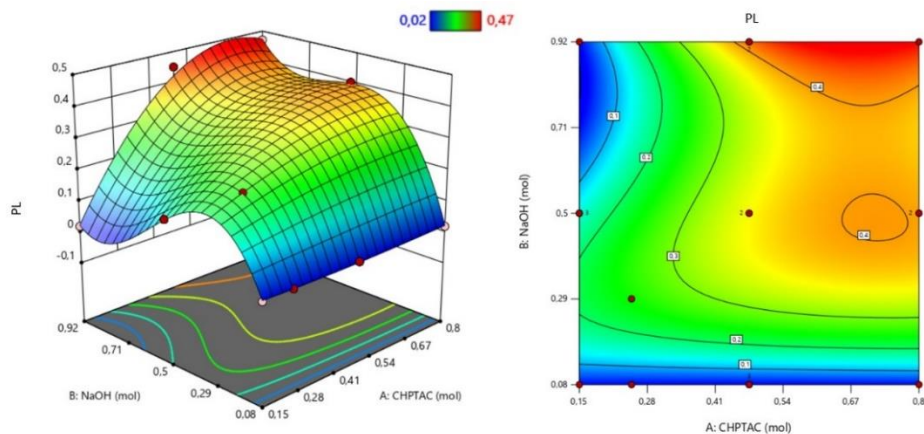
Įvairaus PL KK buvo gautas eterinimo reakcijos metu, naudojant CHPTAC, pridedant NaOH ir kai kuriais atvejais CaO priedo. Šioje katijonizavimo reakcijoje CHPTAC pirmiausia reaguoja su NaOH ir gaunamas GTAC, kuris toliau reaguoja su krakmolu [72, 210]. Katijonizavimo reakcija, norint gauti skirtingo PL KK darinius, kurių sintezėje naudojamas ir nenaudojamas CaO priedas, buvo modeliuojama taikant atsako paviršiaus metodologiją (angl. *Response Surface Methodology*). Siekiant gauti didžiausio PL KK darinius, buvo pasirinkti du optimizuojami parametrai: CHPTAC kiekis moliais (A) ir NaOH kiekis moliais (B). Programinė įranga *Design Expert 13* buvo naudota eksperimento duomenų analizei, modelio sudarymui ir katijonizavimo sąlygų optimizavimui. Kvadratinio daugianario modelio tinkamumas buvo vertinamas pagal regresijos koeficientą (R^2) bei statistines F ir p reikšmes, rodančias, ar koreliacija buvo statistiškai reikšminga. Optimizavimui naudotos katijonizavimo reakcijos receptūros pateiktos 3.3. lentelėje.

3.3 lentelė. *Design-Expert* programa parinktas pradinis katijonizavimo reakcijoje naudojamų modifikavimo reagentų kiekiai ir PL vertės

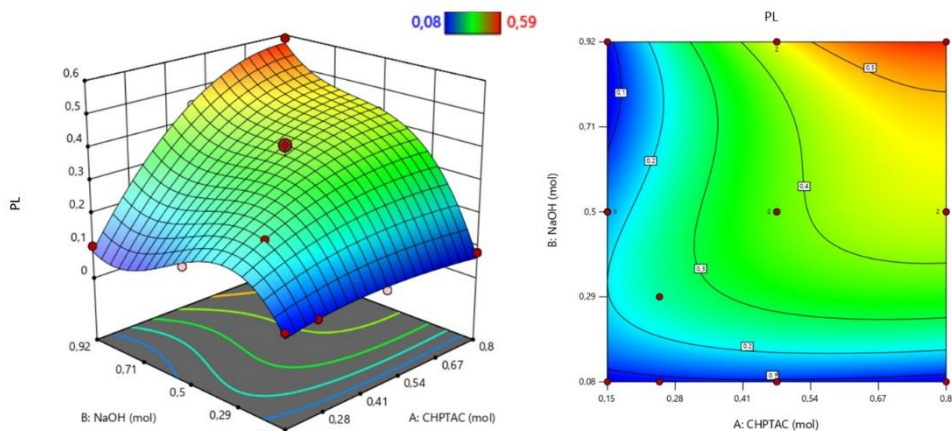
Eil. nr.	A: CHPTAC kiekis, mol	B: NaOH kiekis, mol	Nenaudotas CaO priedas PL	Naudotas CaO priedas PL
1	0,475	0,50	0,35	0,41
2	0,80	0,92	0,47	0,59
3	0,15	0,50	0,15	0,15
4	0,80	0,08	0,02	0,08
5	0,80	0,50	0,40	0,42
6	0,475	0,08	0,02	0,08
7	0,475	0,92	0,40	0,43
8	0,25	0,29	0,25	0,25
9	0,15	0,50	0,15	0,15
10	0,15	0,92	0,02	0,10
11	0,475	0,50	0,35	0,41
12	0,80	0,50	0,40	0,43
13	0,25	0,08	0,02	0,08

Eksperimente PL rezultatai buvo nuo 0,02 iki 0,47, kai nenaudojamas CaO priedas, nuo 0,08 iki 0,59, naudojant priedą. 3D plokštumos, perteikiančios katijonizavimo reakcijos proceso PL priklausomybę nuo modifikavimo agento ir NaOH molinių kiekių pateiktos 3.8 paveiksle.

a



b



3.8 pav. PL priklausomybė nuo skirtingo NaOH ir CHPTAC kiekio, naudoto krakmolo katjonizavimo reakcijose: a – be CaO priedo, b – su CaO priedu.
Reakcijos trukmė 48 val., temperatūra 45 °C

Naudojant vienodus medžiagų molinius santykius reakcijoje, tik pridėdant CaO priedą, buvo pastebėta daug didesnio PL KK darinių gavimas ir geresnis RE. Teigiami pokyčiai pastebimi, kai norima gauti didesnio nei 0,20 PL KK darinius.

Reakcijoje naudojant 0,25 mol/mol AGU CHPTAC ir nepridedant CaO priedo, buvo pasiektas mažesnis RE (RE = 84 %). Didinant modifikavimo agento ar NaOH kiekį pastebima, kad RE vertės mažėja. Tačiau naudojant CaO priedą ir analogiškus CHPTAC ir NaOH santykius tokius kaip krakmolą modifikuojant be priedo, apskaičiuojamas daug didesnis PL ir RE. Modifikavimo metu gaunamas RE lygus $99,9 \pm 0,1$ %, naudojant CaO iki PL = 0,40, kai be priedo PL vertė pasiekta 0,15.

Panašius rezultatus pastebėjo S. Pal ir kt. [210]. KK dariniai buvo gauti, naudojant 0,42 mol/mol AGU CHPTAC, modifikuojant kukurūzų krakmolą. Darinių PL buvo 0,37, o RE = 92 %. Tačiau, padidinus CHPTAC kiekį reakcijos mišinyje iki 0,58–0,86 mol/mol AGL, buvo gautas daug mažesnis RE 72–56 %. Tuo tarpu P. A. Hansel ir kt. [66] gavo bulvių KK, kurių PL vertės buvo nuo 0,0148 iki 0,3116, pakeitus kelis reakcijos parametrus, tokius kaip reakcijos trukmė, CHPTAC ir NaOH molinis santykis, RE išliko maža ir buvo nuo 1,36 % iki 31,16 %.

Išvesties duomenims buvo naudojama dispersijos analizė (ANOVA). Šio modelio statistinis reikšmingumas buvo nustatytas pagal F ir p reikšmes, kurios pateiktos 3.4. lentelėje.

3.4 lentelė. ANOVA atsako paviršiaus modelio reikšmingumo vertės

	F -vertės		p -vertės	
	Be CaO priedo	Su CaO priedu	Be CaO priedo	Su CaO priedu
Modelio	74,38	163,28	<0,0001	<0,0001
A-CHPTAC	75,69	208,62	<0,0001	<0,0001
B-NaOH	168,26	388,63	<0,0001	<0,0001
AB	31,57	126,23	0,0008	<0,0001
A^2	10,15	18,74	0,0154	0,0034
B^2	54,35	39,88	0,0002	0,0004
R^2	0,9815	0,9915		
Koreguotasis R^2	0,9683	0,9854		
Numatytasis R^2	0,8907	0,9251		
Standartinis nuokrypis	0,0258	0,0209		

Modelis yra reikšmingas, kai turi aukštas F reikšmes, o p reikšmė mažesnė nei 0,05 [63]. Šio modelio F ir p reikšmės, kai nenaudojamas CaO priedas, buvo atitinkamai 74,38 ir < 0,0001, o naudojant priedą, atitinkamai 163,28 ir < 0,0001. Pagal abu apskaičiuotus modelius rezultatai buvo reikšmingi, tačiau pastebima, kad su CaO priedu F vertė yra daug didesnė. Modelio patikimumas išreiškiamas koreguotoju ir numatytuoju regresijos koeficientu R^2 . Reakcijoje naudojant CaO priedą, numatytasis R^2 lygus 0,9251, o koreguotasis 0,9854, jų skirtumas neviršijo 0,2, tai rodo gerą modelio optimizavimą. Kai reakcijoje nenaudojamas CaO priedas, numatytasis R^2 lygus 0,8907, o koreguotasis 0,9683. Nenaudojant priedo, modelis taip pat atitinka keliamus reikalavimus, tačiau artimesnės 1 patikimumo vertės gaunamos, modifikuojant su CaO priedu. Remiantis gautais statistiniais rezultatais, modelis tinkamai numatė kintamųjų įtaką PL. Pritaikytas modelis gerai atitiko eksperimentinius duomenis, o tai parodė, kad visi kintamieji buvo reikšmingi katijonizavime. PL apskaičiavimo lygtys buvo išreikštos daugianario regresijos lygtimi:

Be CaO

$$PL = 0,141339 + 0,461536 \cdot A + 0,722103 \cdot B + 0,531136 \cdot A \cdot B - 0,468476 \cdot A^2 - 0,648995 \cdot B^2 \quad (3.1)$$

Su CaO

$$PL = 0,071100 + 0,439107 \cdot A + 0,442493 \cdot B + 0,860806 \cdot A \cdot B - 0,51581 \cdot A^2 - 0,450583 \cdot B^2 \quad (3.2)$$

Modeliui sudaryti intervalai ir santykiai sutapo su priedų dalyje pateiktos 1 lentelės rezultatais. Tolesniems tyrimams buvo paruošti KK bandiniai, kurių receptūros pateiktos 3.5 lentelėje.

3.5 lentelė. KK darinių modifikavimo reagentų molinis santykis ir PL vertės

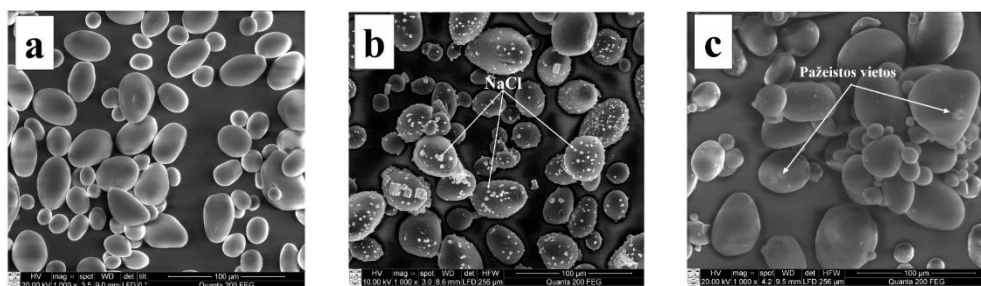
Bandinys	Reagentų molinis santykis	PL
	AGU : CHPTAC : NaOH : CaO	
KK _{0,05}	1 : 0,05 : 0,09 : 0,00	0,05
KK _{0,10}	1 : 0,10 : 0,14 : 0,00	0,10
KK _{0,21}	1 : 0,25 : 0,29 : 0,00	0,21
KK _{0,27}	1 : 0,40 : 0,44 : 0,00	0,27
KK _{0,28}	1 : 0,60 : 0,64 : 0,00	0,28
KK _{0,05} /CaO	1 : 0,05 : 0,09 : 0,04	0,05
KK _{0,10} /CaO	1 : 0,10 : 0,14 : 0,04	0,10
KK _{0,25} /CaO	1 : 0,25 : 0,29 : 0,04	0,25
KK _{0,40} /CaO	1 : 0,40 : 0,44 : 0,04	0,40
KK _{0,56} /CaO	1 : 0,60 : 0,64 : 0,04	0,56
KK _{0,84} /CaO	1 : 1,00 : 1,04 : 0,04	0,84

Iš literatūros žinoma, kad sėkmingam katijonizavimui reikalingas šarminio agento – katalizatoriaus perteklius. Visuose ruoštuose KK receptūrose buvo naudojamas vienodas 30 % NaOH tirpalo perteklius 0,04 mol/mol AGL. Remiantis proceso optimizavimu ir priedų 1 lentelės duomenis, toks perteklius optimalus ir ekonomiškai. Susintetinta vienuolika skirtingo PL KK darinių, kurių savybės toliau tiriamos. Gautų darinių PL svyravo nuo 0,05 iki 0,28, kai nenaudojamas CaO priedas, ir nuo 0,05 iki 0,84, kai naudojamas priedas.

3.2.2.2. Katijoninio krakmolo charakterizavimas

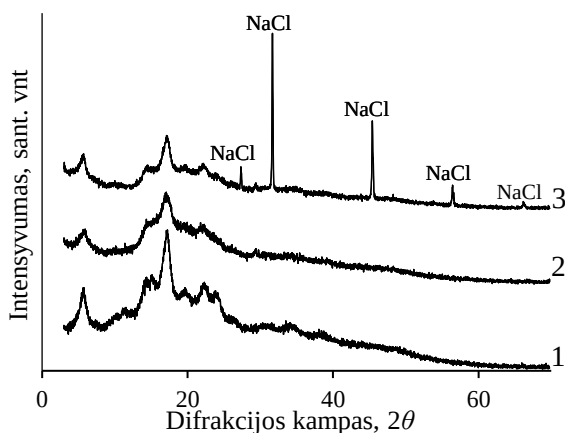
3.2.2.2.1. Katijoninio krakmolo granulių morfologiniai tyrimai

Norint įvertinti Ca^{2+} jonų poveikį KK granulėms, buvo atlikta SEM analizė. Tyrimui pasirinkta KK_{0,40} ir KK_{0,40}/CaO bandiniai, kurie gauti, naudojant 3.5 lentelėje pateiktus reagentų molinius santykius. Po katijonizavimo reakcijos ir 16 h gryninimo metanoliu Soksleto aparate granulių paviršiaus pakitimų nepastebėta KK_{0,40} bandinyje (3.9 a pav.). Tuo tarpu KK_{0,40}/CaO gryninti 16 h neužteko, nes granulių paviršiuje matėsi įstrigę NaCl kristalai (3.9 b pav.). Kristalų buvimą grynintame bandinyje patvirtino ir rentgeno difrakcinės analizės kreivės (3.10 pav. 3)



3.9 pav. SEM KK granulių vaizdai: a – $\text{KK}_{0,40}$ ir b – $\text{KK}_{0,40}/\text{CaO}$ po gryninimo 16 h, c – $\text{KK}_{0,40}/\text{CaO}$ po gryninimo 56 val. Didinimas 1000 kartų

Po eterifikavimo susidariusio šalutinio produkto NaCl pašalinimui, gryninimo trukmė buvo pailginta iki 56 h. Pateiktoje SEM nuotraukoje (3.9 c pav.) matoma, kad tokia gryninimo trukmė buvo pakankama, kad būtų visiškai pašalintas NaCl.

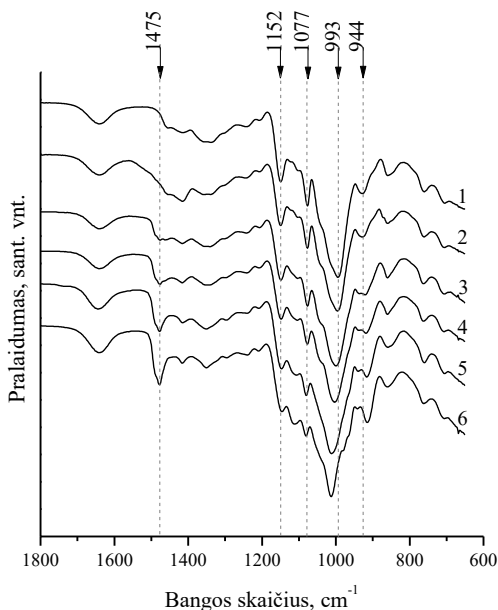


3.10 pav. Krakmolo (1), $\text{KK}_{0,40}$ (2) ir $\text{KK}_{0,40}/\text{CaO}$ (3) granulių rentgeno difrakcinės analizės kreivės. Prieš analizę KK grynintas 16 h metanolio

Susidariusių NaCl kristalų stiprus prisikabinimas prie KK granulės leidžia daryti prielaidą, kad reakcija vyksta gilesniuose krakmolo granulės sluoksniuose, todėl eterifikavimo metu susidarę kristalai lieka prisikabinę prie KK granulių. Taip pat po gryninimo matoma, kad nors granulės ir išlaiko savo formą, tačiau jų paviršius turi dėmes. Tokios dėmės liko po gryninimo, kai buvo pašalinti NaCl kristalai. Modifikacija gilesniuose sluoksniuose, naudojant Ca^{2+} jonų turintį priedą paaiškintų ir geresnį RE, kuris aptartas 3.2.2.1. poskyryje.

3.2.2.2.2. Skirtingo pakeitimo laipsnio katijoninio krakmolo FT-IR spektroskopijos rezultatų įvertinimas

Buvo užrašyti ir išanalizuoti skirtingo PL KK darinių, gautų naudojant CaO priedą, FT-IR spektrai (3.11 pav.).



3.11 pav. FT-IR spektrai: 1 – gamtinis bulvių krakmolas, 2 – KK_{0,05}/CaO; 3 – KK_{0,25}/CaO; 4 – KK_{0,40}/CaO; 5 – KK_{0,56}/CaO; 6 – KK_{0,84}/CaO

Krakmolui būdingos sugerties juostos ties 993, 1077, 1152 cm⁻¹ bangos skaičiumi buvo pastebimos visuose krakmolo ir KK spektruose. Jos priskiriamos C–O virpesiams krakmolo AGL [64, 211]. Didėjant PL pastebima, kad atsiranda sugerties juostos, esančios ties 993 cm⁻¹ batochrominis poslinkis. KK spektruose atsiranda sugerties juosta ties 1475 cm⁻¹, kuri priskiriama ketvirtinės amonio grupės metilfragmento virpesiams. Šios sugerties juostos intensyvumo didėjimas, didėjant prijungtų ketvirtinių amonių grupių kiekiui KK dariniuose, patvirtina sėkmingą krakmolo modifikavimą. Ketvirtinės amonio grupės virpesiai užfiksuojami ir ties 944 cm⁻¹ bangos skaičiumi, kurio intensyvumas didėja, didėjant KK PL [212]. Tokie patys rezultatai gaunami ir KK darinių modifikuotų be CaO priedo. Spektruose sugerties juostų intensyvumas užfiksuojamas, kaip ir 3.11 paveiksle, 2 ir 3 kreivėse, nes modifikacijos metu didžiausias KK PL buvo gautas 0,28.

3.2.2.2.3. Skirtingo pakeitimo laipsnio katijoninio krakmolo tirpumo, kristališkumo ir katijoninių grupių prieinamumo rezultatų įvertinimas

Pastebėta, kad Ca²⁺ jonai turi įtakos KK reakcijos efektyvumui, todėl buvo įvertinta modifikuoto krakmolo darinių, naudojant ir ne priedą, katijoninių grupių prieinamumas, tirpumas vandenyje ir kristališkumas. Gauti rezultatai pateikti 3.6. lentelėje.

3.6 lentelė. Skirtingo PL KK tirpumo, kristališkumo ir katijoninių grupių prieinamumo vertės

Bandinys	RE, %	Tirpumas, %	Katijoninių grupių prieinamumas, %	Kristališkumas, %
Krasmolas	-	1,1±0,5	-	23,6±1,5
KK _{0,05}	99,9±0,1	2,3±0,6	26,2±1,2	23,0±0,6
KK _{0,10}	99,9±0,1	12,7±0,3	36,4±0,2	20,4±0,7
KK _{0,21}	84,0±4,0	47,5±1,5	45,3±1,8	20,1±1,7
KK _{0,27}	67,5±2,5	23,9±0,2	46,2±0,4	18,1±0,4
KK _{0,28}	46,7±1,3	17,3±1,8	34,4±1,6	17,3±0,1
KK _{0,05} /CaO	99,9±0,1	1,6±0,8	24,3±0,2	22,2±3,2
KK _{0,10} /CaO	99,9±0,1	30,3±1,8	59,4±1,2	20,4±1,1
KK _{0,25} /CaO	99,9±0,1	99,6±0,4	99,8±0,2	18,2±1,2
KK _{0,40} /CaO	99,9±0,1	99,3±0,7	99,7±0,3	13,1±0,5
KK _{0,56} /CaO	93,3±1,7	99,1±0,9	99,4±0,6	5,0±0,3
KK _{0,84} /CaO	84,0±1,0	86,2±1,5	57,4±1,6	4,3±3,3

Matoma, kad KK, kuris gautas be CaO priedo, tirpumas didėjo didėjant PL. Sumažėjimas stebimas, kai gaunamas KK_{0,28} darinys. Šiuo momentu pasiekiamas kritinis modifikavimo etapas ir toliau didėjant moliniams modifikavimo agento ir NaOH kiekiams RE nedidėja. Manoma, kad naudojant didesnius CHPTAC kiekius modifikavimo mišinyje, reakcija vyksta krakmolo granulių paviršiuje, dėl to modifikacija vyksta netolygiai. Didžiausias tokių modifikuoto krakmolo darinių tirpumas buvo $47,5 \pm 1,5$ % kai PL yra 0,21. Geresni tirpumo rezultatai gauti, kai KK gauti buvo naudojamas CaO priedas. KK dariniai, kurių PL 0,25–0,56, buvo pilnai ištirpę (tirpumas ~100 %). Pastebėta, kad tirpumas neženkiai sumažėjo, kai naudota didesnis CHPTAC kiekis, tačiau KK dariniai išliko tirpesni nei lyginant su dariniais, kurie gauti modifikuojant be CaO priedo.

Panaši tendencija pastebėta ir vertinant KK katijoninių grupių prieinamumą vandeninėje terpėje (3.6 lentelėje). KK darinių, gautų be CaO priedo, prieinamumas didėjo, didėjant modifikavimo reakcijos mišinyje naudoto CHPTAC kiekiui, kol buvo pasiektas PL 0,21–0,27. KK dariniai, gauti su CaO priedo turėjo daug geresnį katijoninių grupių prieinamumą, lyginant su dariniais, gautais be priedo. KK_{0,25}/CaO – KK_{0,56}/CaO darinių katijoninių grupių prieinamumas buvo virš 99 %, o šie rezultatai sutampa su tirpumo vertėmis. Tai paaiškinama tuo, kad granulės ar netirpūs jų fragmentai yra labiau kompaktiški, sąveika tarp makromolekulių didesnė, todėl įsiterpti polianijonams ir pasiekti visas katijonines grupes yra sudėtinga. Kai KK sudaro tikruosius tirpalus, sąveika tarp priešjonių vyksta lengvai.

KK dariniai, kurių sintezėje naudojamas CaO priedas, turi daug didesnę tirpumą vandenyje ir katijoninių grupių prieinamumą lyginant su dariniais, gautais be priedo. Galima daryti prielaidą, kad naudojant Ca²⁺ jonų turintį priedą, modifikacija gali vykti ne tik krakmolo granulės paviršiuje, bet ir gilesniuose jos sluoksniuose. Joninių grupių prieinamumo savybės yra labai svarbios jonų mainų ir sorbcijos procesams, dėl to tokių darinių panaudojimas vandenvaloje gali suteikti procesams efektyvumo.

3.2.2.2.2 poskyryje FT-IR spektroskopijos rezultatai patvirtino sėkmingą ketvirtinių amonio grupių prijungimą prie krakmolo, tačiau nesuteikė informacijos apie modifikuotų granulių struktūrą. Tirpumo ir katijoninių grupių prieinamumo skirtingi darinių, modifikuotų su ir be CaO priedu, rezultatai leidžia daryti prielaidą,

kad KK darinių struktūra yra skirtinga. Šiam tikslui buvo pritaikyta rentgeno spindulių difrakcijos analizė. Yra žinomi keturi A, B, C ir V krakmolo granulių kristalinės struktūros tipai. Priklausomai nuo tipo kristališkumas skiriasi nuo 15 iki 45 %, o tam didžiausios įtakos turi gamtinė krakmolo kilmė [213]. 3.11 paveiksle esančios smailės ties 5,8, 17,1, 22,2 ir 24,4 2 θ krakmolo ir KK spektruose patvirtina, kad bulvių krakmolas priskiriamas B tipo kristalinei struktūrai [214]. Modifikacijos metu pastebėta, kad šių smailių intensyvumas mažėjo, lyginant su gamtiniu bulvių krakmolu. Daugėjant prijungtų prie krakmolo ketvirtinių amonio grupių kiekiui, KK darinių kristališkumo laipsnis mažėjo, t. y. KK granulėse daugėjo amorfinių sričių (3.6 lentelė). KK kristališkumas sumažėjo nuo 23,6 iki 17,3 %, kai nenaudojamas reakcijos mišinys CaO priedas ir nuo 23,6 iki 4,3 %, kai naudotas priedas. Šiuose tyrimuose nebuvo pastebėta, kad Ca²⁺ jonai turėtų žymios įtakos KK dariniams, kurių PL buvo nuo 0,05 iki 0,28. Tačiau suteikė daugiau informacijos apie didesnio PL KK darinių kristališkumą. Kristališkumo vertės didesnio PL KK darinių už KK_{0,25}/CaO buvo vis mažesnės didėjant PL. Šie pokyčiai gali vykti dėl KK granulių pokyčių modifikavimo metu, dėl tarpmolekulinių sąveikų. Visų pirma amorfinėse srityse nutrūkstamųjų vandenilinių ryšių, o vėliau ir artimesnėse kristalinėse srityse [36].

3.2.2.2.4. Skirtingo pakeitimo laipsnio katijoninio krakmolo reologinių savybių įvertinimas

Aukščiau aptartoms KK savybėms, tokioms kaip tirpumas ar katijoninių grupių prieinamumas, Ca²⁺ jonai modifikacijos metu turėjo ženklios įtakos, todėl buvo įvertintos ir KK reologinės savybės.

3.7 lentelė. Skirtingo PL KK reologinių savybių parametrai

Bandinys	Kleisterizacijos temperatūra, °C	Maksimali klampa $\eta_{\max}$, BU	Atvėsintos pastos klampa, BU
Krakmolas	69	95±2,0	118±1,0
KK _{0,05}	50	300±5,0	206±2,0
KK _{0,10}	10	725±3,0	622±2,0
KK _{0,21}	<3	1151±2,0	307±1,0
KK _{0,27}	<3	1652±1,0	510±3,0
KK _{0,28}	<3	1780±3,0	575±2,0
KK _{0,05} /CaO	56	60±1,0	40±1,0
KK _{0,10} /CaO	<3	86±1,0	9±0,5
KK _{0,25} /CaO	<3	143±2,0	26±1,0
KK _{0,40} /CaO	<3	150±2,0	44±1,0
KK _{0,56} /CaO	<3	193±3,0	203±2,0
KK _{0,84} /CaO	<3	255±1,0	326±5,0

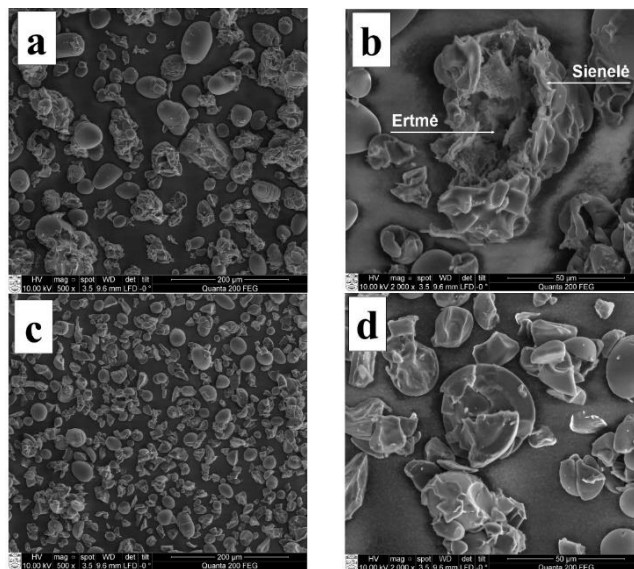
Kaip matoma 3.7 lentelėje, KK darinių vandeninių dispersijų reologinėms savybėms didelės įtakos turėjo PL. Kleisterizacijos temperatūra mažėjo, didėjant darinių PL. KK_{0,05}, KK_{0,10} ir KK_{0,05}/CaO dariniai nesudarė kleisterių šaltame vandenyje, o visi kiti kleisterizavosi jau šaltame 3 °C temperatūros vandenyje. Dėl šios priežasties nebuvo galimybės įvertinti kleisterizacijos temperatūros, žemesnės už 3 °C. Skirtingo PL KK maksimalios ir atvėsintos kleisterių klampos vertės koreliavo su tirpumo rezultatais, aptartais 3.2.2.2.3 poskyryje. Kuo KK darinių tirpumas buvo

didesnis, tuo tokių darinių vandeninių suspensijų maksimali klampa buvo mažesnė. Pastebėta, kad be CaO priedo gautų darinių maksimali klampa buvo ženkliai didesnė, lyginant su dariniais, gautais su CaO priedu. Tai būdinga KK vandeninėms suspensijoms, kuriose yra išbrinkusių, nemodifikuotų, netirpių granulių fragmentų.

Maksimalios klampos vertės ir tirpumo rezultatai suteikia daug naudingos informacijos norint KK darinius panaudoti vandenvaloje. KK dariniai modifikuoti su CaO priedu gaunami tirpūs ir mažesnės klampos tirpalai, todėl iš tokių darinių galima pagaminti didesnės koncentracijos skystus koaguliantus / flokulantus, kurių panaudojimas ekonomiškesnis.

3.2.2.2.5. Skirtingo pakeitimo laipsnio katijoninio krakmolo granulių modifikacijos mechanizmas

Nepaisant cheminės sudėties ir morfologijos panašumų, KK darinių, gautų nenaudojant CaO priedą, tirpumo ir reologinės savybės skyrėsi, palyginti su KK dariniais, gautais modifikuojant su priedu. Todėl, siekiant išsiaiškinti šių skirtumų priežastis, tolesnei analizei buvo pasirinkti KK dariniai, kurių PL yra panašus, t. y. KK_{0,28} ir KK_{0,25}/CaO.



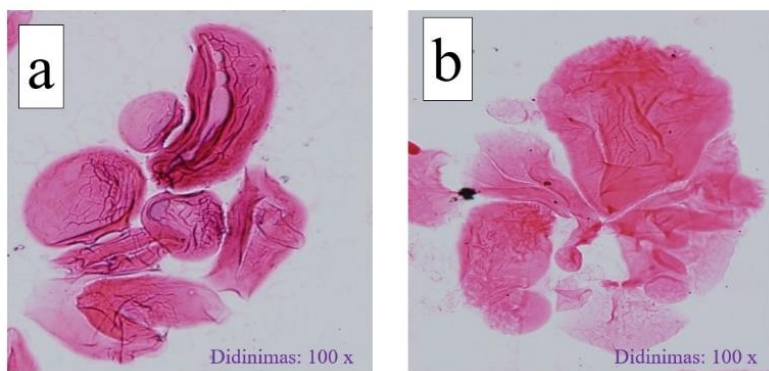
3.12 pav. SEM vaizdai po apdorojimo DMSO: a, b – KK_{0,28} ir c, d – KK_{0,25}/CaO, padidinus atitinkamai 500 ir 2000 kartų

Kaip buvo minėta anksčiau, bulvių krakmolo modifikavimas, pridedant Ca²⁺ jonų, galimai vyksta gilesniuose granulių sluoksniuose. Siekiant patvirtinti šią prielaidą, pasirinkti mėginiai buvo apdoroti DMSO, kad ištirtų nemodifikuotos arba mažiau modifikuotos krakmolo granulės dalys. Apdorotų KK darinių morfologija buvo ištirta SEM, o vaizdai pateikti 3.12 paveiksle.

Po apdorojimo DMSO KK_{0,28} (3.12 b pav.) ir KK_{0,25}/CaO (3.12 d pav.) granulės buvo pakeistos lyginant su granulėmis prieš paveikiant tirpikliu (3.12 a ir c pav.). Kaip matoma, 3.12 b pav., ištirpus nemodifikuotam krakmolui, granulės yra įtrūkusios, o

granulių centre yra ertmė. Šis pastebėjimas patvirtina, kad katijonizavimas, nenaudojant Ca^{2+} jonų, vyksta netolygiai, o labiau granulių paviršiuje. Tuo tarpu 3.12 d pav., kuriame matoma, kad $\text{KK}_{0,25}/\text{CaO}$ granulės po tirpinimo DMSO ertmių nėra. Granulės sutrupėjusios, pasidalinusios į mažesnius fragmentus. Tai galima paaiškinti tolygiu modifikacijos procesu visame granulės tūryje, priešingai nei nenaudojant CaO priedo.

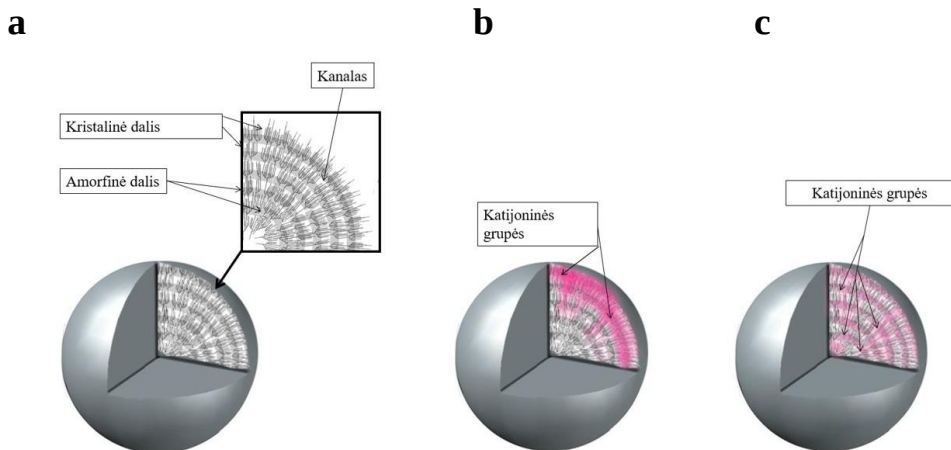
SEM analizės rezultatus patvirtino histologinis neapdorotų $\text{KK}_{0,28}$ ir $\text{KK}_{0,25}/\text{CaO}$ granulių tyrimas (3.13 pav.).



3.13 pav. Histologinis a – $\text{KK}_{0,28}$ ir b – $\text{KK}_{0,25}/\text{CaO}$ granulių skerspjūvis

Yra žinoma, kad eozinas sudaro intensyviai raudonos spalvos joninius kompleksus, sąveikaudamas su katijoninėmis grupėmis. Kaip matyti, $\text{KK}_{0,28}$ granulės buvo nudažytos šviesiai ir tamsiai raudonomis spalvomis, tuo tarpu $\text{KK}_{0,25}/\text{CaO}$ granulės visame mėginyje buvo vienodos spalvos. Tai rodo, kad modifikavimo metu Ca^{2+} jonai turi galimybę difunduoti į gilesnius krakmolo granulių sluoksnius. Tikėtina, kad Ca jonai modifikavimo metu galėtų ekranuoti neigiamai įkrautas polisacharido hidroksigrupes granulių paviršiuje, o tada katijoninis modifikavimo agentas, turintis teigiamai įkrautas ketvirtines amonio grupes, galėtų lengviau granulėje esančiais kanalais patekti į vidinius sluoksnius.

Tyrimais nustatyta, kad krakmolą apdorojant šarmu vandeninėje terpėje, dėl NaOH reakcijos su krakmolo hidroksigrupe, susidaro hidroksilato $-\text{O}^-\text{Na}^+$ grupės [215, 216]. Katijonizavimo reakcijos metu šios grupės sąveikauja su ketvirtinėmis amonio grupėmis, esančiomis CHPTAC, o stipri tarpmolekulinė sąveika neleidžia modifikavimo agento molekulėms difunduoti į gilesnius granulės sluoksnius. Todėl įprasta katijonizavimo reakcija, naudojant CHPTAC, daugiausia vyksta išoriniuose granulių sluoksniuose, kaip pastebėjo ir kiti autoriai [215]. Galima teigti, kad į reakcijos mišinį pridėjus CaO priedo, jonizuotos krakmolo hidroksigrupės pirmiausia sąveikauja su Ca^{2+} jonais. Tokiu būdu susilpnėja elektrostatinė sąveika tarp krakmolo ir modifikavimo agento. CHPTAC molekulės gali lengviau patekti į krakmolo granulės vidinius sluoksnius, todėl katijonizavimas vyksta visame granulės tūryje. Šiam procesui apibūdinti pateiktas CHPTAC katijoninių grupių pasiskirstymo modifikuoto krakmolo granulės modelis (3.14 pav.).



3.14 pav. Gamtinio krakmolo (a) ir KK granulių, gautų nenaudojant (b) ir naudojant (c) CaO priedą, vidaus struktūros modelis

Kristalinių ir amorfinių krakmolo granulių sričių pasiskirstymas, remiantis literatūros šaltiniais [8, 217], pateiktas 3.14 a paveiksle. Nors manoma, kad katijoninės grupės dažniausiai atsiranda amorfinėse krakmolo granulių srityse [218], atliktų tyrimų rezultatai patvirtina, kad katijoninės grupės KK_{0,28} granulėse pasiskirsto netolygiai ir daugiausia yra išoriniuose granulės sluoksniuose (3.14 b pav.). Tuo tarpu KK_{0,25}/CaO atveju, CHPTAC prasiskverbia į gilesnius granulės sluoksnius ir katijoninės grupės yra visame granulės tūryje po modifikacijos (3.14 c pav.).

Apibendrinant krakmolo modifikavimo CHPTAC katijonizavimo agentu reakciją ir įvertinus CaO priedo įtaką bulvių krakmolo katijonizavimui, paaiškėjo, kad su priedu eterifikavimas vyksta efektyviau, atitinkamai gautų KK darinių PL vertės didesnės. KK tirpumas ir katijoninių grupių prieinamumas šaltame vandenyje, kleisterizacijos temperatūra, KK vandeninių dispersijų atvėsintų kleisterių klampos vertės ir kristališkumas priklausė nuo priedo panaudojimo modifikavimo reakcijoje ir PL. Galima atkreipti dėmesį į svariausią technologinę gautų produktų savybę – KK tirpumą šaltame vandenyje, tirpumas labai padidėjo krakmolo modifikavimo reakcijoje naudojant CaO priedą. Į katijonizavimo reakciją pridedamas CaO ne tik veikia kaip katalizatorius, bet ir leidžia modifikacijai vykti gilesniuose granulės sluoksniuose, jų nesuardydamas. Literatūroje nėra duomenų apie gamtinio krakmolo formą išlaikiusius KK darinius, kurių PL daugiau negu 0,2 ir būtų tirpūs šaltame vandenyje, todėl gauti savybių tyrimų rezultatai ir modifikavimo reakcijos ypatumai labai svarbūs moksliniu ir technologiniu aspektu.

3.2.3. Katijoninio krakmolo panaudojimas vandenvaloje

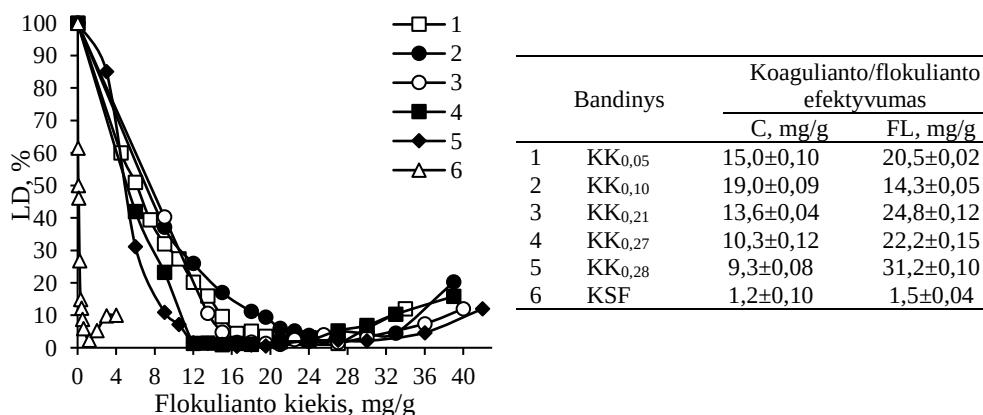
Vandenvaloje naudojant koagulantus / flokulantus svarbus tinkamas jų pasirinkimas. KK dariniai turi aktyvias grupes, kurios sudaro joninius ryšius ir / arba dalyvauja elektrostatinėje sąveikoje su kitais anijonines grupes turinčiais junginiais. Teršalų sujungimui įprastai naudojami vandeniniai koagulantų / flokulantų tirpalai

ar dispersinės sistemos. Ankstesniuose poskyriuose nustatyta, kad KK modifikuotas, naudojant CaO priedą, yra visiškai tirpus, todėl tokie dariniai galėtų būti puiki pritaikomi vandenvaloje.

Šis skyrius skirtas išsiaiškinti geriausią receptūrą KK koagulianto / flokulianto gamybai, optimizuoti tokio produkto gavimo reakciją bei pritaikyti realioms nuotekų dumblo ir mikrodumblių dispersinėms sistemoms nuskaidrinti.

3.2.3.1. Katijoninio krakmolo panaudojimas koaguliacijoje/flokuliacijoje, naudojant modelinę kaolino dispersinę sistemą

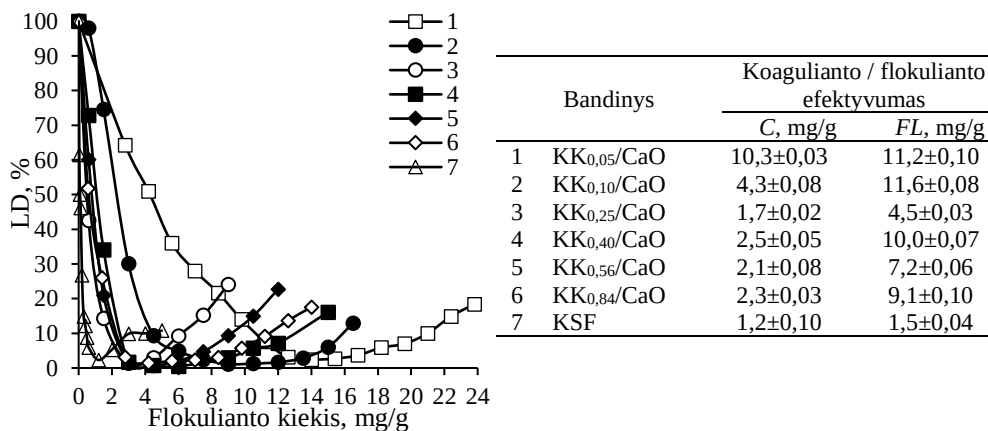
Kuriant naujus koaguliantus / flokuliantus, dažniausiai jie pirmiausia išbandomi, pritaikant juos modelinių sistemų nuskaidrinimui. Gausu mokslinių publikacijų, kuriose įvairūs polisacharidų koaguliantai / flokuliantai pritaikomi silicio dioksido turinčių nuosėdinų uolienų dispersinių sistemų, tokių kaip kaolinas, nuskaidrinimui [35, 118, 143, 144, 145]. Kaolino vandeninės suspensijos yra stabilios, todėl dažnai pasirenkamos kaip modelinė sistema koaguliacijos / flokuliacijos procesams tirti. Dažnai atvejais KSF pasirenkami kaip palyginamieji flokuliantai, norint gauti mažesnes dozes [148]. KK koaguliantus / flokuliantus, kurių paviršiaus potencialas yra teigiamas, galima puikiai pritaikyti neigiamą paviršiaus potencialą turinčio kaolino koaguliacijai / flokuliacijai. Darbe naudoto kaolino $\xi = -25,01$ mV, dalelių dydis $0,47 \mu\text{m}$, polidispersiškumo indeksas $PI = 0,272$. KK darinių flokuliacinis efektyvumas įvertintas turbidimetriniu metodu pagal destabilizuotos kaolino suspensijos viršutinės frakcijos likutinį drumstumą (LD, %). Koaguliantų / flokuliantų efektyvumas nustatytas pagal du parametrus: minimalų reikalingą flokulianto kiekį (C, mg/g), kai $LD \leq 10$ %, ir flokuliacijos lango plotį (FL, mg/g) – tai intervalas, kuris nusako skirtumą tarp maksimalaus ir minimalaus flokulianto kiekio, kuriam esant $LD \leq 10$ %. Skirtingo PL KK dariniai, gauti modifikavimo mišinyje nenaudojant CaO priedo, buvo pritaikyti koalino dispersinės sistemos destabilizavimui. Destabilizuotos kaolino dispersinės sistemos LD priklausomybė nuo naudojamo flokulianto kiekio (mg/g) yra pateikta 3.15 paveiksle, pateiktos C ir FL vertės tirtiems KK dariniams.



3.15 pav. Kaolino modelinės suspensijos likutinio drumstumo priklausomybė nuo koagulianto / flokulianto kiekio ir flokuliacijos efektyvumo parametrai

Pastebėta, kad šių darinių minimalus koagulianto / flokulianto kiekis, reikalingas destabilizuoti kaolino dispersinei sistemai, mažėja, didėjant KK PL. FL vertės stabilios tendencijos neturėjo, tačiau buvo ganėtinai didelės, lyginant su KSF, kurio FL = 1,5 mg/g. Minimali dozė taip gautų koaguliantų / flokulantų būtų $9,3 \pm 0,08$ mg/g, o naudojant KSF tik $1,2 \pm 0,10$ mg/g. Iš literatūros žinoma, kad KK_{0,54} minimali dozė 1,5 mg/g, o FL 3,3 mg/g [35]. Tačiau šie dariniai yra biologiškai neskaidūs, jų didelis PL, todėl modifikavimui reikia sunaudoti didelius modifikavimo agento kiekius, o RE yra žemas.

Analogiški tyrimai buvo atitikti su KK dariniais, kurie gauti modifikavimo mišinyje naudojant CaO priedą. Destabilizuotos kaolino dispersinės sistemos LD priklausomybė nuo naudojamo koagulianto/flokulianto kiekio (mg/g) yra pateikta 3.16 paveiksle, kartu su C ir FL vertėmis.



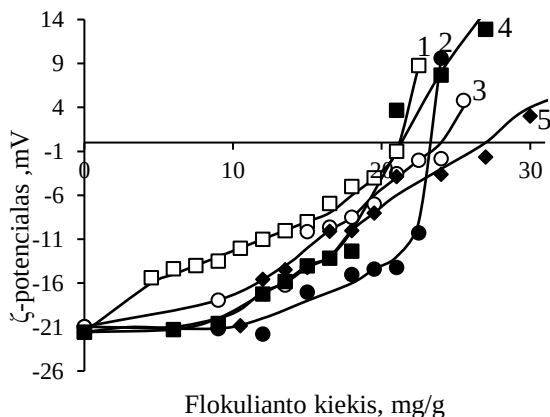
3.16 pav. Kaolino modelinės suspensijos likutinio drumstumo priklausomybė nuo koagulianto / flokulianto kiekio ir flokuliacijos efektyvumo parametrai

Iš pateiktų rezultatų matome akivaizdžius galutinio KK produkto panaudojimo koaguliacijoje / flokuliacijoje skirtumus, kai CaO priedas naudojamas reakcijos mišinyje ir ne. Jau net KK_{0,25}/CaO minimali flokulianto dozė buvo $1,7 \pm 0,02$ mg/g, tai artima KSF ir dvigubai didesnio PL KK dariniams, kurie aptariami literatūroje. FL vertė tokio darinio yra 4,5 mg/g ir geresnė nei šiandien vandenvaloje naudojamų KSF vertės. Akivaizdus skirtumas flokuliacijos efektyvumui yra dėl krakmolo modifikacijos. Reakcijos mišinyje esanti CaO leidžia modifikacijai vykti visame granulės tūryje, todėl gaunami tirpūs KK dariniai, kurių katijoninių grupių prieinamumas artimas 100 %.

Žinoma, kad šiandien yra nedaug publikacijų, kuriose aiškinama Ca jonų įtaka eterifikacijai, tačiau yra publikacijų, kuriose tiriamos tokių darinių flokuliacinės savybės. S. M. Butrim ir kt., naudodami skirtingos gamtinės kilmės krakmolą, gavo KK darinius, naudojant CaO priedą reakcijos mišinyje [72]. Tačiau šiame darbe naudojamas dvigubai didesnis NaOH ir CaO kiekis, tenkantis vienam moliui AGL. Pasirinkta reakcijos temperatūra siekia vos 20 °C ir nors išlaikoma granulių struktūra, reakcija trunka iki 4 parų. Autoriai nemini, kad gautų tirpius KK darinius, o naudoja dispersines KK sistemas, kurias pritaikė kaolino flokuliacijai. Tačiau pasirinktos

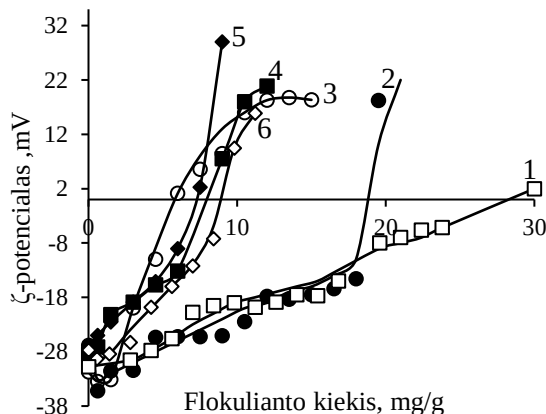
kaolino dalelės buvo $\geq 3,5 \mu\text{m}$ – septynis kartus didesnės nei naudojama šiame darbe. Todėl sunku sulyginti šiuos darbus ir gaunamas flokuliacijos minimalias dozes.

Flokuliacijos efektyvumui ir KK darinių, gautų reakcijose mišinyje naudojant CaO priedą, pranašumui išsiaiškinti buvo pateikta flokulių ζ -potencialo priklausomybė nuo koagulianto / flokulianto kiekio (3.17, 3.18 pav.).



3.17 pav. Flokulių ζ -potencialo priklausomybė nuo flokulianto kiekio: 1 – KK_{0,05}; 2 – KK_{0,10}; 3 – KK_{0,21}; 4 – KK_{0,27}; 5 – KK_{0,28}

Daug praktinių atvejų parodė [102, 110, 111], kad hidrofobinės koloidinės dalelės ir kitos priemaišos paprastai turi neigiamai įkrautą paviršių, todėl KK gali būti naudojamas krūviui neutralizuoti flokuliacijos mechanizmuose. Iš kreivių pobūdžio matyti, kad KK dariniai, gauti reakcijose mišinyje naudojant CaO priedą, greičiau neutralizuoja ir pakeičia kaolino dalelės paviršiaus krūvį į priešingą krūvio ženklą.

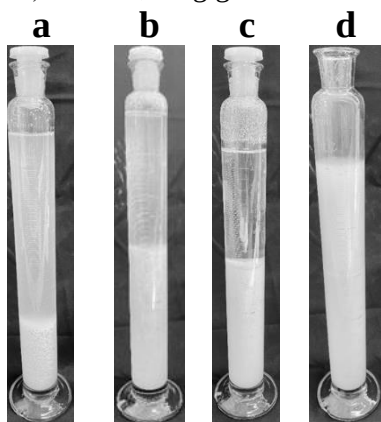


3.18 pav. Flokulių ζ -potencialo priklausomybė nuo flokulianto kiekio: 1 – KK_{0,05}/CaO; 2 – KK_{0,10}/CaO; 3 – KK_{0,25}/CaO; 4 – KK_{0,40}/CaO; 5 – KK_{0,56}/CaO; 6 – KK_{0,84}/CaO

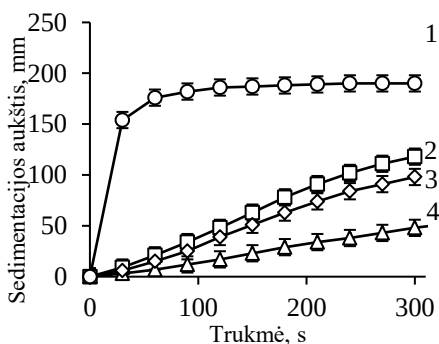
Didesni skirtumai pastebimi, tarp KK_{0,05}/CaO, KK_{0,10}/CaO ir kitų likusių KK darinių, gautų naudojant priedą (3.19 pav.). Šie du, mažo pakeitimo laipsnio (3.19 1–2 pav.), dariniai kaolino dalelės paviršiaus krūvį pakeičia panašiai kaip ir KK, gauti be priedo (3.18 pav.). Tai galima paaiškinti tirpumo bei katijoninių grupių

prieinamumo rezultatais. $KK_{0,05}/CaO$ tirpumas buvo $1,6 \pm 0,8 \%$, o $KK_{0,10}/CaO$ $30,3 \pm 1,8 \%$. Gautos vertės buvo artimos KK dariniams, modifikuotiems reakcijos mišinyje nenaudojant priedo. Taip pat šių darinių katijoninių grupių prieinamumas buvo $24,3 \pm 0,2$ ir $59,4 \pm 1,2 \%$. Daugiau nei pusė katijoninių grupių koaguliacijos / flokuliacijos metu yra neprieinamos, naudojant šiuos du bandinius. Galima daryti prielaidą, kad geriausiai koaguliacijai / flokuliacijai tiktų KK dariniai, gauti reakcijos mišinyje naudojant CaO priedą ir turintys didesnę PL už 0,1, kadangi dalelės linkusios agreguoti ir sudaryti flokules tuomet, kai jų dzeta potencialas artimas nuliui. Aptartuose optimaliuose rezultatuose ζ -potencialo vertės, esant mažesnėms flokulianto dozėms, iš neigiamų verčių virsta teigiamomis, toks ζ -potencialo pasikeitimas gali turėti įtakos susidariusių agregatų nusėdimui, kaip tai aptariama ir kituose darbuose [112].

Sedimentacijos procesas labai svarbus vandens valymo įrenginiuose. Jis vyksta jau pirmajame valymo etape po stambių teršalų atskyrimo, o antrajame etape mažos teršalų dalelės, esančios nuotekose, susijungusios su koagulantu / flokuliantu, pradeda sėsti. Sedimentacijos principas išreiškiamas, kai teršalų dispersinė sistema su koagulantu / flokuliantu sumaišoma ir tam tikru laiko intervalu stebimas agregatų sėdimas ir vandens nuskaidrėjimas. Gauti parametrai leidžia apskaičiuoti sedimentacijos greitį (mm/s). Buvo atlikti kaolino suspensijos sedimentacijos tyrimai, naudojant KSF, $KK_{0,25}$ ir $KK_{0,25}/CaO$ flokuliantus (3.19 ir 3.20 pav.). Tyrimuose naudotos koagulianto / flokulianto dozės buvo: KSF 2,5 mg/g, $KK_{0,25}$ 16,7 mg/g ir $KK_{0,25}/CaO$ 4,6 mg/g.



3.19 pav. Nusodintos kaolino modelinės suspensijos nuotraukos po 5 min, naudojant optimalias flokuliantų dozes, atitinkamai: a – KSF; b – $KK_{0,25}$; c – $KK_{0,25}/CaO$; d – kontrolinis bandinys

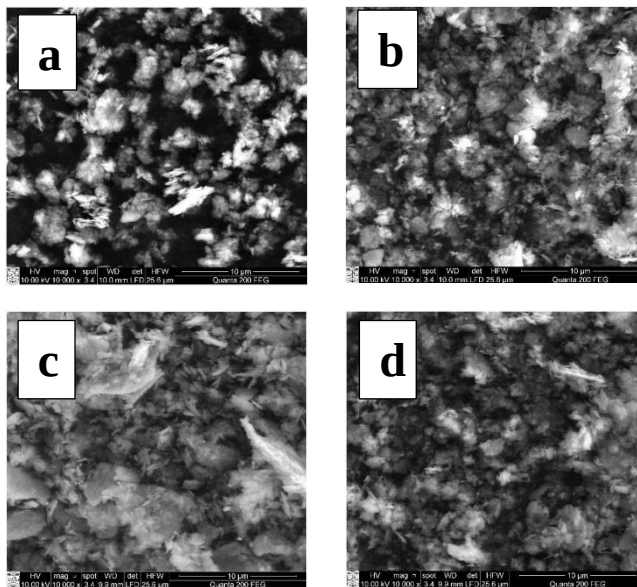


3.20 pav. Kaolino modelinės suspensijos sedimentacijos aukščio priklausomybė nuo flokuliacijos trukmės: 1 – KSF; 2 – $KK_{0,25}$; 3 – $KK_{0,25}/CaO$; 4 – kontrolinis bandinys

Praėjus 5 min po sumaišymo matoma (3.19 pav.), kad labiausiai nuskaidrėja suspensija, naudojant $KK_{0,25}/CaO$, nors didesnis nuskaidrinto sluoksnio kiekis gaunamas naudojant KSF (3.20 a pav.), tačiau viršutinis sluoksnis yra drumstas.

Nuskaidrinto sluoksnio aukštis, naudojant $KK_{0,25}$ ir $KK_{0,25}/CaO$ yra panašus (3.20 pav. 2 ir 3). Naudojant $KK_{0,25}$, gaunami net ir geresni rezultatai, tačiau pažvelgus į suspensijų nuotraukas po sedimentacijos akivaizdu, kad smulkesnes daleles geriau sujungia $KK_{0,25}/CaO$. Šiose nuotraukose akivaizdžiai įrodoma ir patvirtinama teigiama CaO priedo naudojimo reakcijos mišinyje įtaka. Didesnių agregatų susidarymą ir mažesnių dalelių sujungimą patvirtina gautų flokulių SEM vaizdai (3.21 pav.).

Matoma, kad gaunami šiek tiek smulkesni agregatai, kai naudojamas $KK_{0,25}$ (3.21 b pav.) nei pateiktame 3.21 c pav., kuriame naudojamas $KK_{0,25}/CaO$. Todėl tolesniuose tyrimuose KK , gautas be CaO priedo reakcijos mišinyje, nebus analizuojamas. Išanalizavus gautus tyrimų rezultatus, geriausiomis flokuliacinėmis savybėmis modelinei kaolino dispersinei sistemai pasirinkti KK dariniai, gauti naudojant reakcijos mišinyje CaO priedą, kurių PL yra $0,25 \pm 0,03$.



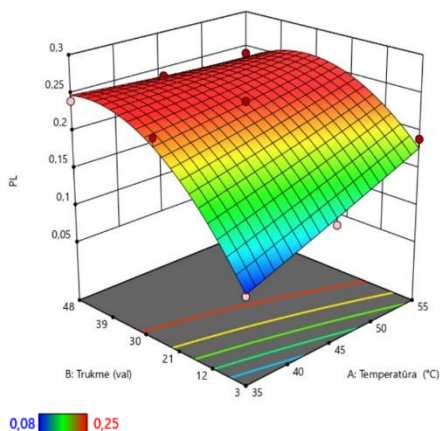
3.21 pav. Kaolino dalelių (a) ir jo flokulių su skirtingais flokulantais SEM nuotraukos:
b – su $KK_{0,25}$; c – su $KK_{0,25}/CaO$; d – su KSF. Didinimas 10 000 kartų

Apibendrinant galima daryti išvadą, kad pasirinktų KK darinių geras koaguliacinės / flokuliacinės savybės nulemia tirpumas vandenyje ir katijoninių grupių prieinamumas. Naudojant šiuos darinius gaunami koagulianto / flokulianto vandeniniai tirpalai, kurie bus panaudojami realių komunalinių nuotekų dumblo ir mikrodumblių atskyrimui. Tačiau prieš praktinį pritaikymą bus optimizuota KK darinių, gautų naudojant reakcijos mišinyje CaO priedą ir jų $PL = 0,25 \pm 0,03$, eterifikavimo reakcijos trukmė ir temperatūra.

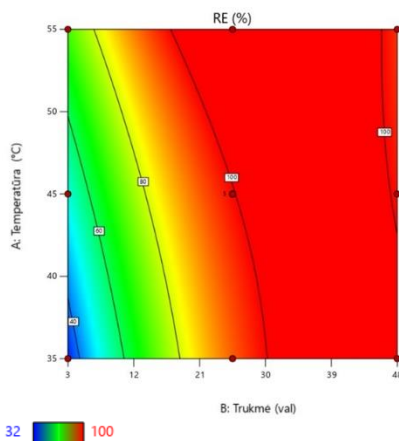
3.2.3.2. Geriausiomis koaguliacinėmis / flokuliacinėmis savybėmis pasižyminčio krakmolo darinio katijonizavimo optimizavimas

Anksčiau, 3.2.2.1 poskyryje, buvo optimizuotos KK gavimo reakcijos, naudojant ir nenaudojant reakcijos mišinyje CaO. Pasirinkta geriausia receptūra ir įvertintos gautų darinių struktūros ir flokuliacinės savybės, pritaikant modelinę sistemą. Nuspręsta, kad efektyviausiomis koaguliacinėmis / flokuliacinėmis savybėmis išsiskyrė $KK_{0,25}/CaO$. Šio bandinio gavimo sąlygos modeliuojamos, taikant atsako paviršiaus metodologiją, siekiant mažiausios reakcijos trukmės ir temperatūros, taip mažinant energijos sąnaudas, gaunant norimą KK darinį. Buvo pasirinkti du optimizuojami parametrai: temperatūra ($^{\circ}C$, A) ir trukmė (h, B). Programinė įranga *Design Expert 13* buvo naudota eksperimento duomenų analizei, modelio sudarymui ir katijonizavimo sąlygų optimizavimui. Kvadratinio daugianario modelio tinkamumas buvo vertinamas pagal regresijos koeficientą (R^2) bei statistines F ir p reikšmes. Molinis reagentų santykis modifikavimo mišinyje AGU : CHPTAC : NaOH : CaO buvo 1 : 0,25 : 0,29 : 0,04. Optimizavimui pasirinktų katijonizavimo reakcijos sąlygų įtakos PL ir RE 3D plokštumos pateiktos 3.22 paveiksle.

a



b



3.22 pav. Skirtingos reakcijos temperatūros ir trukmės įtaka KK a – PL ir b – RE. Reagentų molinis santykis: 0,25 mol CHPTAC ir 0,29 mol NaOH, reakcijoje naudotas CaO priedas

Pasirinktas temperatūros intervalas buvo nuo 35 iki 55 $^{\circ}C$, o reakcijos trukmė nuo 3 iki 48 h. Įprastai literatūroje aprašomos katijonizavimo reakcijos, kurios atliekamos, naudojant pasirinktus intervalus [28, 65, 219]. Tačiau pastebima, kad reakcija vyksta ganėtinai ilgai, jei norima pasiekti geriausią RE.

CaO priedo naudojimas reakcijos mišinyje ne tik suteikia geresnes koaguliacines / flokuliacines savybes ar tirpumą gautiems KK dariniams, bet ir pagreitina reakciją. 100 % RE gaunamas, kai reakcija vykdoma 12 h 55 $^{\circ}C$ temperatūroje, o pasirinkus optimalią 45 $^{\circ}C$, kuri dažiausiai pasirenkama aptartuose literatūros šaltiniuose, reakcija sutrumpėja iki 20 h vietoje 48 h, kurios naudotos metodikoje. Kiti mokslininkai [63] įvertino KK, gauto naudojant CHPTAC

modifikavimo agentą, RE. Katijonizavimo reakciją atliko 25–55 °C temperatūroje, 1–24 h. Mokslininkai pasirinko tirti palyginti mažo PL (0,06) KK darinių gavimą, tačiau RE visais atvejais gautas tik ~80 %. Aptariama ir per didelės šarminio agento koncentracijos įtaka ir reakcijos mišinių kleisterizacija.

Išanalizuoti eksperimentų išvesties duomenims buvo naudojama dispersijos analizė (ANOVA). Šio modelio statistinis reikšmingumas buvo nustatytas pagal F ir p reikšmes, kurios pateiktos 3.8 lentelėje.

3.8 lentelė. ANOVA atsako paviršiaus modelio reikšmingumo vertės

	F -vertės		p -vertės	
	PL	RE	PL	RE
Modelio	76,59	47,80	<0,0001	<0,0001
A-Temperatūra	28,39	12,58	0,0011	0,0094
B-Trukmė	217,70	134,74	<0,0001	<0,0001
AB	30,49	18,87	0,0009	0,0034
A^2	0,0670	0,2259	0,8032	0,6491
B^2	89,02	64,91	<0,0001	<0,0001
R^2	0,9820	0,9715		
Koreguotasis R^2	0,9820	0,9512		
Numatytasis R^2	0,8356	0,7136		
Standartinis nuokrypis	0,0100	5,06		

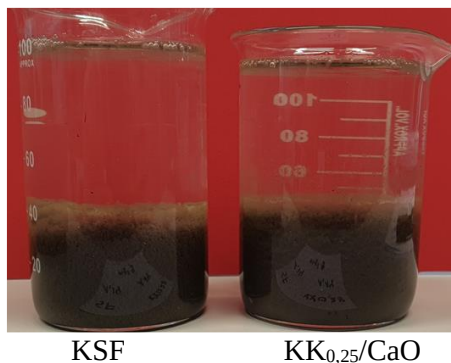
Šio modelio F ir p reikšmės buvo atitinkamai 76,59 ir <0,0001, kai taikoma PL nustatymui, o naudojant RE, atitinkamai 47,80 ir <0,0001. Modelio patikimumas išreiškiamas koreguotoju ir numatytuoju regresijos koeficientu R^2 . Modelį pritaikant PL apskaičiavimui, numatytasis $R^2 = 0,8356$, o koreguotasis 0,9820, jų skirtumas neviršijo 0,2, o tai rodo gerą modelio optimizavimą. Modelį pritaikant RE apskaičiavimui, numatytasis $R^2 = 0,7136$, o koreguotasis 0,9512, jų skirtumas viršijo 0,2, taigi šis modelis negali būti pritaikomas RE apskaičiuoti ir gali būti didesnės paklaidos, todėl geriau remtis PL, norint įvertinti RE. PL apskaičiavimas buvo išreikštas daugianario regresijos lygtimi:

$$PL = -0,186224 + 0,006680 \cdot A + 0,013864 \cdot B - 0,000122 \cdot A \cdot B - 0,000016 \cdot A^2 - 0,000112 \cdot B^2. \quad (3.3)$$

Geriausios sąlygos gauti $KK_{0,25}/CaO$ yra 45 °C 20 h. Optimizavus $KK_{0,25}/CaO$ darinio gavimą, toliau buvo įvertintos koaguliacinės / flokuliacinės savybės, pritaikant jį komunalinių nuotekų dumbliui ir mikrodumblių atskyrimui. Galima paminėti, kad sėkmingo (RE = 100 %) krakmolo katijonizavimo ir vandenyje tirpaus didelio PL gamtinio krakmolo granulių formą išsaugančio KK darinio gavimo literatūroje nėra aprašyta. Gavus efektyvius flokuliacijos rezultatus, naudojant KK darinį realioms sistemoms koaguluoti / flokuluoti, jis galėtų pakeisti KSF. Pagal tyrimų rezultatais patvirtintas rekomendacijas įmonėje buvo pagamintas KK prototipas, gauta RE buvo 92 %.

3.2.3.3. Katijoninio krakmolo panaudojimas komunalinių nuotekų dumblui tankinti

KK_{0,25}/CaO tinkamumas komunalinių nuotekų dumblo tankinimui įvertintas, nustačius destabilizuotų dispersinių sistemų likutinį drumstumą (kaip ir modeliinių sistemų atveju). 3.23 paveiksle pateikta komunalinių nuotekų dumblo suspensijų (1,04 g/l) nuotraukos po „Jar testo“.



3.23 pav. Nusodintos nuotekų dumblo dispersinės sistemos, naudojant KSF ir KK_{0,25}/CaO „Jar testo“ metodu (flokulianto minimali dozė 1,2 mg/g), nuotraukos

Abiejose stiklinėse naudota vienoda koagulianto / flokulianto dozė buvo 1,2 mg/g. Abiem atvejais gaunasi panašus drumstumas (0,041 sant. vnt.) viršutinės skaidrios frakcijos. Mažos dozės buvo gautos ir KK modifikuojant su CHPTAC ir vėliau skiepijant akrilamidu bei 2–(metakriloiloksi)-N,N-dimetil-N-alkilamonio chloridu [146]. Optimali tokių flokulantų dozė nuotekų dumblo tankinimui buvo 3 mg/g. Kitame darbe nuotekų dumblą tankino, naudojant KK, gautą modifikuojant krakmolą CHPTAC. Palygino minimalią dozę naudojant KK (8 mg/g) ir KSF (2,5 mg/g) [148]. Lyginant su literatūroje aptartais rezultatai šioje disertacijoje pagamintas KK_{0,25}/CaO yra pranašesnis ir efektyvumu prilygstantis KSF.

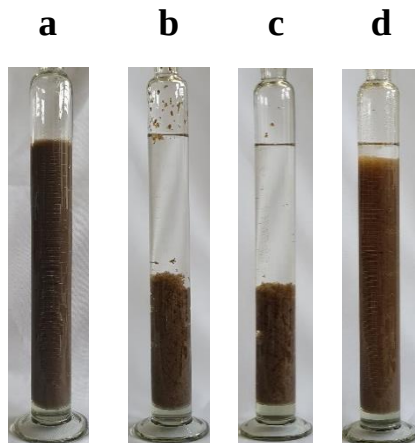
Koaguliacija / flokuliacija pagerina sedimentacijos proceso sąlygas, sujungdama destabilizuotas daleles, padidindama jų svorį, o tai leidžia jas pašalinti filtruojant. Buvo įvertintas KSF ir KK_{0,25}/CaO sedimentacijos greitis, kuris pateiktas 3.9 lentelėje. Kaip matoma, KK buvo neefektyvus, lyginant su KSF. Pastebėta, kad nors pradžioje yra sudaromos flokulės, tačiau tęsiant maišymą, apverčiant cilindrus (2.2.3.2 poskyryje), flokulės neišsilaiko stabilios ir suyra į smulkesnes linkusias flotuoti daleles.

3.9 lentelė. Nuotekų dumblo flokuliacijai naudotų flokulantų efektyvumas

Bandinys	Flokulianto efektyvumas	
	C, mg/g	Sedimentacijos greitis, s.v.
KSF	11,00	148,20
KK _{0,25} /CaO	12,02	4,42
KK _{0,25} /CaO + ASF*	10,40*	114,22

*ASF kiekis 4,2 mg/g; KK_{0,25}/CaO – 6,2 mg/g

Sedimentacijos rezultatus galima pamatyti 3.24 pav. Cilindre b esanti komunalinių nuotekų dumblo sutankinta dispersinė sistema labai skiriasi nuo d cilindro, kuriame naudotas $KK_{0,25}/CaO$. Naudojant KSF nuskaidrėjusios dispersinės fazės yra pusė cilindro, lyginant su kontroliniu bandiniu, todėl KSF yra efektyvesnis šiuose tyrimuose.

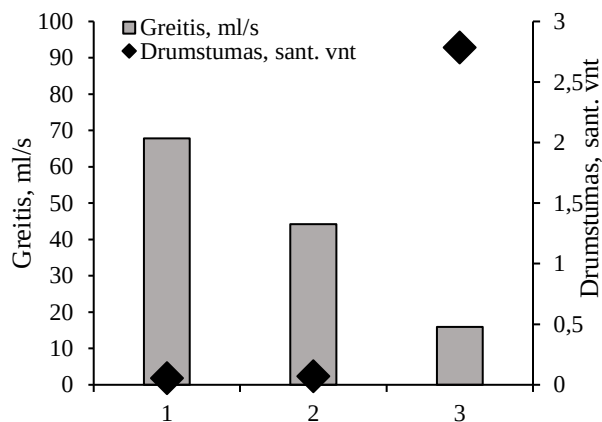


3.24 pav. Nusodintos nuotekų dumblo dispersinės sistemos nuotraukos, naudojant optimalias flokuliantų dozes, atitinkamai: a – kontrolinis bandinys; b – KSF; c – $KK_{0,25}/CaO$ + ASF; d – $KK_{0,25}/CaO$ (po 3 min)

Nors modelinės kaolino dispersinės sistemos ir komunalinių nuotekų dumblo „Jar testo“ rezultatai buvo daug žadantys, tačiau realiose nuotekų sistemose, naudojant vieną $KK_{0,25}/CaO$, nepasiektas geras efektyvumas. Todėl buvo nuspręsta jį sumaišyti su ASF, taip iš dalies pakeičiant biologiškai neskaidžius sintetinius koaguliantus / flokuliantus. Šiam tyrimui į komunalinių nuotekų dumblo sistemą buvo įdedama 4,2 mg/g ASF ir vėliau dozuojamas $KK_{0,25}/CaO$ kiekis, kad bendrai koagulianto / flokulianto mišinys sudarytų 10,4 mg/g dozę. 3.10 lentelėje pateiktas sedimentacijos greitis, yra ženkliai didesnis, nei $KK_{0,25}/CaO$ bei artimas KSF. 3.24 paveiksle matoma c cilindre esantis komunalinių nuotekų dumblas yra geriausiai sutankintas ir sutankintų nuotekų dumblo sluoksnio aukštis yra mažesnis, nei kai naudojamas KSF. Taip pat buvo patikrintas ir KK susintetintas įmonėje, šio darinio dozė į komunalinių nuotekų dumblo sumaišytą su ASF buvo 12,02 mg/g, o sedimentacijos greitis gautas 237,6 sant. vnt. Rezultatai buvo ženkliai geresni, nei naudojant vieną KSF. Galima paminėti, kad įmonėje pagamintas KK prototipas ir laboratoriniai KK dariniai atlikus laboratorinius tyrimus, parodė panašų efektyvumą koaguliacijos/flokuliacijos procesuose.

Sprendimas panaudoti nedidelius kiekius anijoninio sintetinio flokulianto kartu su naujuoju $KK_{0,25}/CaO$ leidžia iš dalies pakeisti sintetinius flokuliantus, naudojamus vandenvalos įmonėse. „Jar testo“ metodas ir sedimentacijos tyrimai puikiai tinka įvertinti koagulianto/flokulianto efektyvumui, tačiau norint nustatyti LD ir sedimentacijos greitį, komunalinių nuotekų dumblą reikia skiesti, o tai gali nulemti koagulianto/flokulianto kiekio neatitikimus su realiai naudojamais kiekiais. Buvo

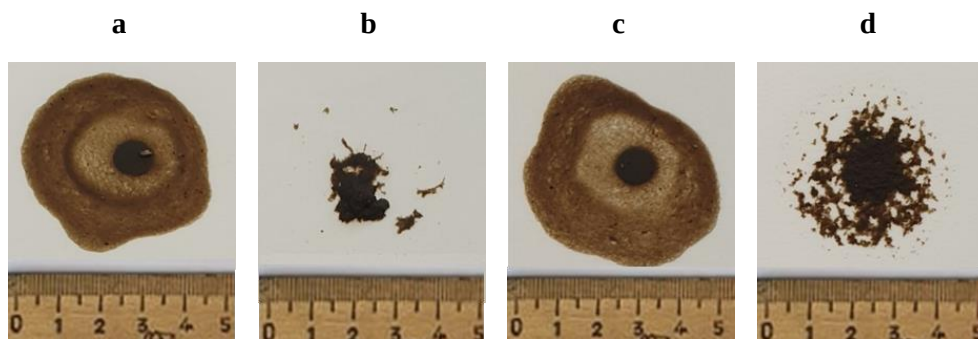
pasirinktas kitas metodas, kuris imituoja realų procesą, vykstantį nuotekų valymo įmonėje. KSF, $KK_{0,25}/CaO$ ir $KK_{0,25}/CaO$ su ASF mišinio efektyvumas nustatytas, matuojant destabilizuotos suspensijos 200 ml filtrato ištekėjimo trukmę. 3.25 paveiksle pateiktas filtravimo greitis ir filtrato drumstumas.



3.25 pav. Nuotekų dumblo dispersinės sistemos filtravimo greitis ir filtrato drumstumas: 1 – KSF; 2 – $KK_{0,25}/CaO$ +ASF; 3 – $KK_{0,25}/CaO$

Kaip matyti, tankinto komunalinių nuotekų dumblo su $KK_{0,25}/CaO$ filtravimo greitis nesiekia net 20 ml/s, o filtrato drumstumas yra didesnis už 2,5 sant. vnt. Taigi, vienas $KK_{0,25}/CaO$ yra neefektyvus. Tuo tarpu naudojant KSF, filtravimo greitis siekia net 68 ml/s, o filtrato drumstumas yra mažesnis už 0,05 sant. vnt. Pritaikant dvigubąją $KK_{0,25}/CaO$ su ASF sistemą, kaip ir sedimentacijos tyrimuose, filtravimo greitis siekia 44 ml/s, o filtrato drumstumas yra 0,07 sant. vnt.

Svarbu yra tai, kad tankinimo metu susidariusios flokulės būtų kompaktiškos, tvirtos ir būtų lengvai ir greitai nuvandeninamos. Tai galima įvertinti pagal filtravimo efektyvumą, nustatytą naudojantis CST prietaisu, kuris kapiliariniu principu matuoja vandens įsiurbimo trukmę, filtruojant dispersinę sistemą per standartinį chromatografinį popierinį filtrą (3.26 pav.).



3.26 pav. Nuotekų dumblo dispersinės sistemos nuvandenintų flokulių nuotraukos: a – kontrolinis dumblas be flokulianto; b – tankintos su KSF; c – tankintos su $KK_{0,25}/CaO$; d – tankintos su $KK_{0,25}/CaO$ +ASF

Filtravimo efektyvumo vertės ir koagulianto / flokulianto dozės, naudojamos tyrime pateiktos 3.10 lentelėje.

Naudojant KSF filtravimo efektyvumas buvo 73,77 %, kai tuo tarpu, naudojant vieną $KK_{0,25}/CaO$, tik 19,26 %. Tačiau KSF dozė tokiam efektyvumui buvo daugiau nei 7 kartus mažesnė. Šis tyrimas patvirtino, kad realiai komunalinių nuotekų dumblo dispersinei sistemai sutankinti vieno $KK_{0,25}/CaO$ negalima naudoti. Pasirinkus $KK_{0,25}/CaO$ ir ASF mišinį, filtravimo efektyvumas yra ~ 8 % didesnis nei naudojant KSF. Nors naudojama mišinio dozė yra ~ 3 kartus didesnė, tačiau $KK_{0,25}/CaO$ galėtų iš dalies pakeisti sintetinius koaguliantus/flokuliantus.

3.10 lentelė. Nuotekų dumblo filtravimui (CST) naudotų flokulantų efektyvumas

Bandinys	Flokulianto efektyvumas	
	C, mg/g	Filtravimo efektyvumas, %
KSF	9,92	73,77
$KK_{0,25}/CaO$	72,12	19,26
$KK_{0,25}/CaO + ASF^*$	27,75*	81,56

*ASF kiekis 8,52 mg/g; $KK_{0,25}/CaO$ – 19,23 mg/g

Apibendrinant skyrelio duomenis, galima pasakyti, kad tirpus $KK_{0,25}/CaO$ darinys, kuris geriausiomis koaguliacinėmis / flokuliacinėmis savybėmis pasižymėjo, naudojant modelinę kaolino dispersinę sistemą, komunalinių nuotekų dumblui tankinti vienas yra netinkamas. Visi tyrimai parodė, kad nors ir sudaromos flokulės, tačiau jos, vykstant tolesniems procesams, neišlieka stabilios. Pasiūlyta efektyvi flokuliacijos technologija, kai didelė dalis (virš 56 %) katijoninio flokulianto pakeičiama KK. ASF kiekiai ženkliai pagerina nuotekų dumblo sedimentaciją ir flokulių filtravimo efektyvumą. Gavus gerus $KK_{0,25}/CaO$ flokuliacijos rezultatus ir žinant, kad mikrodumblių, analogiškai kaip ir kaolino, nuotekų dumblo dalelių dzeta potencialas neigiamas, buvo įvertintas darinio tinkamumas mikrodumblių atskyrimui iš auginimo terpės ir jų tankinimui.

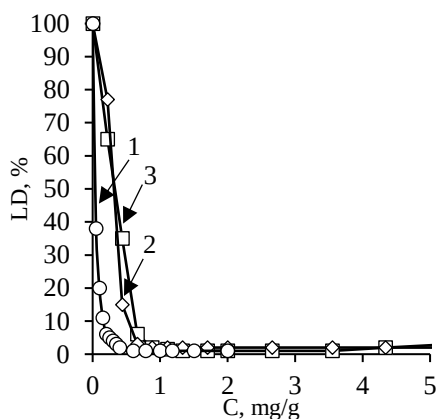
3.2.3.4. Katijoninio krakmolo panaudojimas mikrodumblių atskyrimui

Literatūroje gausu publikacijų, kuriose KK dariniai panaudojami mikrodumblių atskyrimui [36, 37, 151, 152]. Tyrėjai atkreipė dėmesį, kad KK neturėjo tiesioginio poveikio mikrodumblių gyvybingumui, juos atskiriant, todėl tokių flokulantų panaudojimas neužterštų mikrodumblių biomasės [36]. Nors tyrimuose ir naudojamos labai didelės flokulianto dozės, mokslininkai įvertino, kad naudojant KK, gauta biomasė praturtinama papildomu anglies ir azoto kiekiu, lyginant su vienais mikrodumbliais [37]. Papildomi elementų kiekiai gali turėti teigiamos įtakos mikrodumblių panaudojimui. KK gali būti panaudotas mikrodumblių atskyrimui, taip jų neužteršiant ir pagerinant tolimesnį šios biomasės panaudojimą trąšų ir energetikos pramonėje.

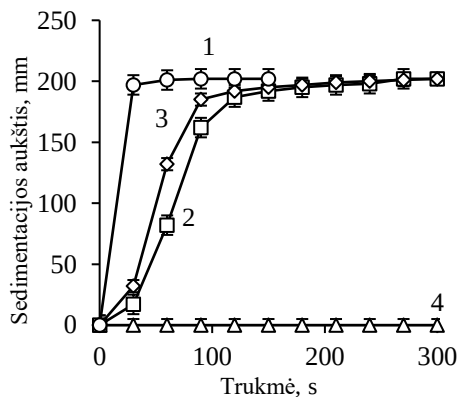
Tyrimuose naudota *Chlorella* rūšies mikrodumblių dispersinės sistemos. Nustatyta, kad mikrodumblių $\xi = -30,84$ mV, dalelių dydis 7,5 μm , $PI = 0,312$. Mikrodumbliai buvo gauti iš VDU Žemės ūkio akademijos Aplinkos cheminių ir biocheminių tyrimų laboratorijos. Dumblių suspensija pasižymėjo dideliu stabilumu,

t. y. dumblių dalelės nesėda. Šiems tyrimams buvo pasirinkti KK dariniai, kurių reakcijos mišinyje naudotas CaO priedas, o PL nuo 0,20 iki 0,28. Mikrodumblių suspensijos LD priklausomybė nuo flokulianto kiekio pateikta 3.27 paveiksle, o sedimentacijos aukščio priklausomybė nuo flokuliacijos trukmės pateikta 3.28 paveiksle.

Mikrodumblių suspensijos LD buvo įvertintas, naudojant KSF; $KK_{0,20}/CaO$ ir $KK_{0,28}/CaO$. Mažiausia minimalia doze pasižymėjo KSF (0,2 mg/g). $KK_{0,20}/CaO$ minimali dozė, reikalinga destabilizuoti mikrodumblių dispersinę sistemą, buvo 0,7 mg/g, o $KK_{0,28}/CaO$ – 0,6 mg/g. Kaip matoma, PL svyravimas nuo 0,20 iki 0,28 šiuose tyrimuose neturėjo didelės reikšmės, lyginant su modeline kaolino dispersine sistema (3.16 pav.). Nors KSF minimali efektyvi flokuliacijos dozė buvo itin maža, tačiau KK darinių dozės buvo jai artimos, o FL, naudojant visus tris koaguliantus / flokuliantus, buvo didesnis už 5 mg/g. Šie gauti rezultatai buvo dešimtimis ar net šimtais kartų efektyvesni už sutinkamus literatūroje [36, 37, 130, 151, 152].

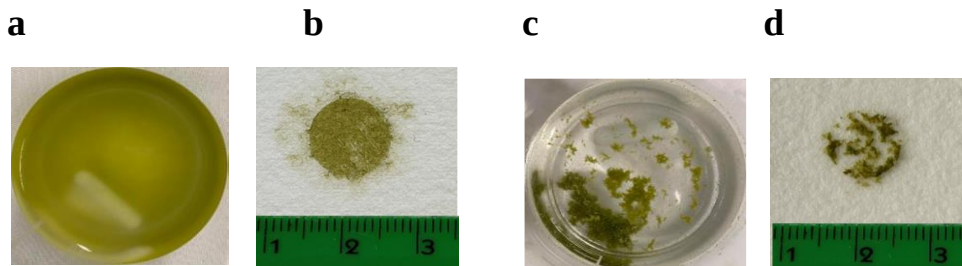


3.27 pav. Mikrodumblių suspensijos likutinio drumstumo priklausomybė nuo flokulianto kiekio: 1 – KSF; 2 – $KK_{0,20}/CaO$; 3 – $KK_{0,28}/CaO$



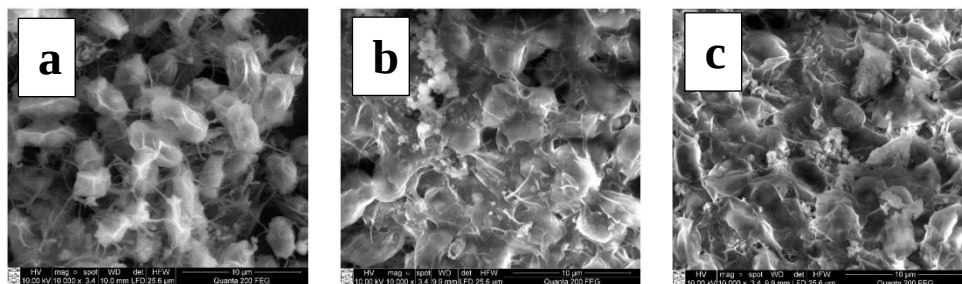
3.28 pav. Mikrodumblių suspensijos sedimentacijos aukščio priklausomybė nuo flokuliacijos trukmės: 1 – KSF; 2 – $KK_{0,20}/CaO$; 3 – $KK_{0,28}/CaO$; 4 – kontrolinis bandinys

Sedimentacijos aukščio rezultatai koreliavo su LD rezultatais. Greičiausias flokulių sėdimas pastebimas, naudojant KSF, o vėliau efektyvesnis yra $KK_{0,28}/CaO$ (3.28 pav. 3). Kaip ir KK darinius pritaikant komunalinių nuotekų dumblui tankinti, taip ir mikrodumbliams svarbus parametras yra filtravimo greitis. Naudojant $KK_{0,25}/CaO$ filtravimo efektyvumas, naudojant CST aparatą, buvo 44 %. Mikrodumblių ir jų flokulių nuotraukos po filtravimo pateiktos 3.29 paveiksle.



3.29 pav. Mikrodumblių suspensijos ir jų flokulių nuotraukos: a, b – be flokuliato ; c, d – naudojant $KK_{0,25}/CaO$

3.29 paveiksle matoma, kad koaguliacijos / flokuliacijos metu sudaromos stambios flokulės, kurios išsilaiko stabilios ir filtravimo metu nesuyra. Mikrodumblių ir flokulių struktūra analizuota SEM metodu (3.30 pav.). Pateiktoje a nuotraukoje matoma, kaip atrodo mikrodumblių dalelės prieš koaguliacijos / flokuliacijos procesą, o b ir c matyti, kaip atrodo mikrodumblių ir koagulianto / flokuliato flokulės. Mikrodumblių ląstelės yra padengtos flokuliato plėvele, tokiu būdu jos sujungiamos į didelius agregatus, tolygesnė flokulės struktūra pastebima, naudojant $KK_{0,25}/CaO$ flokuliantą.



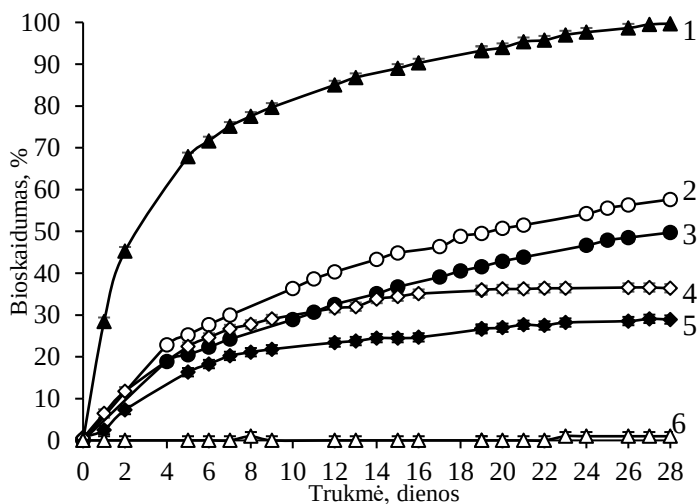
3.30 pav. Mikrodumblių dalelių ir jų flokulių SEM nuotraukos: a – be priedų; b – mikrodumblių ir $KK_{0,25}/CaO$ flokulės; c – mikrodumblių ir KSF flokulės, kai didinimas 10000 kartų

Apibendrinant, galima pasakyti, kad naudojant mikrodumblių koaguliacijai / flokuliacijai KK/CaO darinius, kurių PL yra nuo 0,20 iki 0,28, gaunami efektyvūs flokuliacijos rezultatai, minimalios veikliosios dozės net keliais šimtais kartų mažesnės lyginant su literatūros duomenimis. Šiuose tyrimuose pasitvirtino ankstesniame skyrelyje iškelta prielaida, kad KK dariniai geriau pritaikomi mikrodumblių atskyrimui, o ne komunalinių nuotekų dumblui tankinti. Galima

paminėti flokulianto pagaminto iš krakmolo privalumą, lyginant su plačiai naudojamais sintetiniais flokuliantais, kad mikrodumblių masė nebūtų užteršiama sintetinėmis, stabiliomis aplinkoje medžiagomis.

3.2.3.5. Katijoninio krakmolo bioskaidumas

Šioje disertacijoje plačiai akcentuojamas sintetinių flokulantų pakeitimas iš atsinaujinančių šaltinių gautais, bioskaidžiais KK dariniais. Sintetinių flokulantų naudojimas užteršia mikrodumblus bei komunalinių nuotekų dumblą biologiškai neskaidžiomis arba lėtai skylančiomis medžiagomis, kurių skilimo metu gali susidaryti toksinių skilimo produktų, kurie patekę į maisto grandinę sukelia kancerogeninį poveikį [75, 76]. Jau žinoma, kad KK, gauti reakcijos mišinyje naudojant CaO, puikiai tinka mikrodumblių atskyrimui, todėl tokių darinių bioskaidumas labai svarbus, norint mikrodumblių masę toliau vartoti kaip produktą. Daugėjant katijoninių grupių skaičiui, KK biologinis skaidumas mažėja ir kai kuriais atvejais prilyginamas sintetiniams polimeriniams flokuliantams [81]. Dariniai, kuriuose pakeistų katijoninių grupių viename AGL yra 0,54 ir daugiau, yra pasirinktomis standartizuotomis sąlygomis biologiškai neskaidūs kaip ir sintetiniai flokuliantai. Geriausi nuskaidrinimo agentai, kaip jau nustatėme, turėtų turėti PL nuo 0,20 iki 0,28. Manoma, kad modifikacijos metu pridamas CaO priedas gali turėti reikšmingos įtakos ir KK darinių bioskaidumui. Bioskaidumo tyrimas atliktas komposte, remiantis ISO 14855-2:2007 standartu [86, 203]. Šio metodo esmė yra aerobinio skilimo metu išsiskyrusio CO₂ kiekio matavimas. Bulvių krakmolo, KSF ir skirtingo PL KK darinių, gautų reakcijos mišinyje naudojant ir ne CaO priedą, bioskaidumo komposte 28 dienas rezultatai pateikti 3.31 paveiksle.



3.31 pav. Krakmolo ir KK bioskaidumo komposte priklausomybė nuo trukmės, katijoninių grupių kiekio ir CaO priedo: 1 – krakmolas; 2 – KK_{0,23}/CaO; 3 – KK_{0,23}; 4 – KK_{0,28}/CaO; 5 – KK_{0,28}; 6 – KSF

Bulvių krakmolas visiškai suyra po 28 d. buvimo komposte standartinėmis sąlygomis. Vertinti bioskaidumą buvo pasirinkti KK dariniai, kurių PL yra 0,23 ir 0,28, bei jų reakcijos mišinyje naudotas ir nenaudotas CaO priedas. Didesniu

bioskaidumu ($> 50\%$) pasižymėjo $KK_{0,23}/CaO$ ir $KK_{0,23}$. Tačiau matoma, kad KK darinys, kurio reakcijos mišinyje buvo naudojama CaO priedas, yra 8% bioskaidesnis. Panaši tendencija stebima ir $KK_{0,28}/CaO$ ir $KK_{0,28}$. Šių darinių bioskaidumas yra viršija 25% , o $KK_{0,28}/CaO$ yra 9% bioskaidesnis. Šie rezultatai leidžia teigti, kad Ca^{2+} jonai pagerina KK darinių bioskaidumą. Naudojant priedą krakmolo modifikacija vyksta visame granulės tūryje, gauti dariniai yra tirpūs. Dėl šios priežasties KK dariniai, kurių sintezės mišinyje yra naudojamas CaO priedas, yra ir labiau bioskaidūs. Kaip ir literatūroje aptarta, taip ir šie rezultatai patvirtino, kad didėjant prijungtų ketvirtinių amonio grupių kiekiui, KK darinių bioskaidumas mažėja.

3.2.4. Skirtingos gamtinės kilmės tinklinio katijoninio krakmolo panaudojimas ibuprofeno adsorbcijai

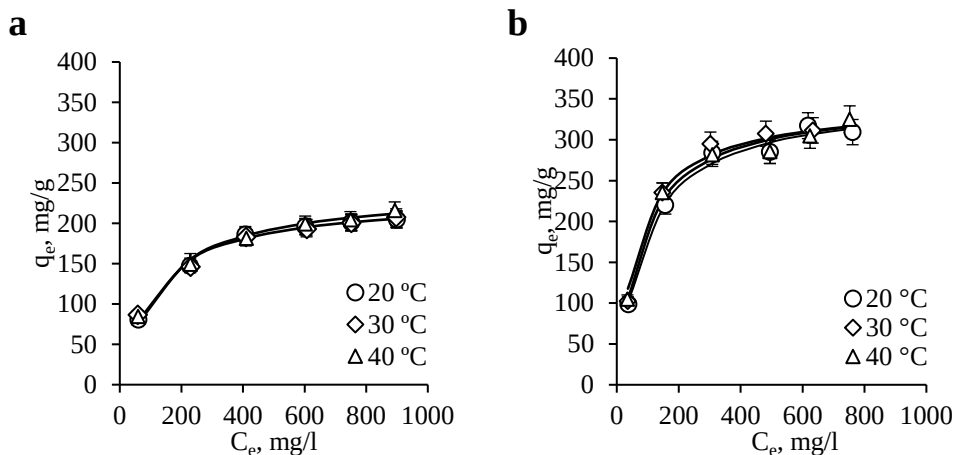
Pastaraisiais dešimtmečiais mikroteršalų, kaip AFJ, didėjantys kiekiai aplinkoje sulaukia didesnio dėmesio, nes atsirandant naujoms ligoms ir mokslo naujovėms didėja jų naudojimas. Prie šio užteršimo gali prisidėti ir netinkamas vaistų, kurių galiojimo laikas pasibaigęs, utilizavimas bei juos gaminančios įmonės [179]. Šiandien AFJ užterštas nuotekas valoma įvairiais būdais, ozonavimu, fotokatalize, ultragarsine oksidacija, tačiau dėl pigių žaliavų patogų naudoti adsorbciją [180, 181]. Farmacinių preparatų naudojimo tyrimai rodo, kad dažniausiai pasaulyje naudojamas analgetikas yra ibuprofenas [2, 3, 4]. Druskos pavidale esančio IB aktyvi funkcinė grupė yra karboksilogrupė, todėl galima tikėtis, kad TKK dariniai galėtų būti panaudoti IB sorbcijai ir suteiktų daugiau žinių apie polisacharidų adsorbentų panaudojimą AFJ adsorbcijoje.

3.2.4.1. GTAC modifikuoto tinklinio bulvių krakmolo sorbentų, panaudojimas ibuprofeno adsorbcijai

Literatūros šaltinių apie TKK panaudojimą neigiamas funkcines grupes turinčių vandens teršalų adsorbcijoje nedaug, tačiau daugelyje iš jų krakmolo modifikacijai buvo naudojamas GTAC [22, 169, 197]. Remiantis literatūros duomenimis [220], IB pK_a vertė yra lygi 4,91, o šiame tyrime naudoto IB tirpalo pH vertė buvo $6,5 \pm 0,1$. Kadangi IB tirpalo pH vertė yra didesnė už pK_a vertę, IB molekulės yra anijoninės. Tuo tarpu TKK darinių su ketvirtinėmis amonio grupėmis sorbcijos geba nepriklauso nuo terpės pH vertės [29]. Galima teigti, kad IB adsorbcija ant modifikuoto krakmolo granulių vyksta dėl elektrostatinės sąveikos tarp TKK katijoninių grupių ir IB anijoninių grupių. Remiantis šiais atliktais tyrimais, TKK dariniai gali būti panaudoti IB adsorbcijai.

Buvo susintetinti du skirtingo PL bulvių TKK dariniai ($TKK_{0,21}$ ir $TKK_{0,42}$) ir pritaikyti IB adsorbcijai. Atlikti kinetiniai tyrimai suteikė informacijos, kad adsorbcija įvyksta per pirmąsias 10 min, todėl pusiausvirosios adsorbcijos tyrimams buvo pasirinkta 30 min trukmė. Gautos IB adsorbcijos TKK granulėmis izotermės, atliekant adsorbciją skirtingose temperatūrose, pateiktos 3.32 paveiksle. Gautoms adsorbcijos izotermėms aprašyti taikyti dviejų kintamųjų Langmuir, Freundlich, Dubinin-Radushkevich ir Fowler-Guggenheim adsorbcijos modeliai. Apskaičiuotos IB adsorbcijos TKK granulėmis Langmuir, Freundlich Dubinin-Radushkevich ir Fowler-

Guggenheim adsorbcijos modelių rodiklių vertės kartu su tiesės lygties koreliacijos koeficiento R^2 vertėmis pateiktos 3.11 lentelėje.



3.32 pav. IB adsorbcijos izotermės $KK_{0,21}$ (a) ir $KK_{0,42}$ (b), esant skirtingoms temperatūroms. Simboliais pažymėti eksperimentiniai duomenys, kreivės nubraižytos naudojant Langmuir adsorbcijos modelio rodiklius

Pritaikant Langmuir adsorbcijos modelį, R^2 vertės buvo $> 0,99$, o tai rodo gerą modelio atitikimą. Kitų adsorbcijos modelių regresijos koeficiento vertės buvo žemesnės, tačiau mažiausia tik 0,871. Langmuir sorbcijos gebos Q_L vertės buvo nuo $231,5 \pm 0,1$ iki $351,3 \pm 0,1$ mg/g, kai adsorbcija vykdoma 30 min. Gaunamas kiekis yra ženkliai didesnis, lyginant su kitomis publikacijomis, kuriose, naudojant anglies adsorbentus, adsorbcija vyksta 6 h, o sorbcijos pajėgumas buvo tarp 130–160 mg/g [221]. Temperatūros skirtumas nuo 20 iki 35 °C šiame darbe neturėjo didelės įtakos.

Freundlich n_F konstantos vertės buvo > 2 , remiantis literatūros duomenimis, adsorbcijai sąlygos vykti yra palankios [22, 159].

Dubinini-Radushkevich adsorbcijos energijos E_{DR} vertės buvo $> 10,51 \pm 0,02$ kJ/mol, tai ženkliai daugiau už 8 kJ/mol, todėl vyksta jonų mainų procesas [168, 169, 173].

Fowler-Guggenheim sąveikos tarp adsorbuotų molekulių energijos W vertės parodė, kad adsorbuotos molekulės traukia viena kitą ir jų traukai įtakos turi TKK PL. Didėjant PL W vertės sumažėja nuo $27,88 \pm 0,08$ iki $14,37 \pm 0,03$ kJ/mol, esant 20 °C temperatūrai. Tuo tarpu Langmuir modelio Q_L vertės padidėja nuo $232,0 \pm 0,4$ iki $351,3 \pm 0,1$ mg/g.

3.11 lentelė. Bulvių TKK adsorbcijos IB izotermių Langmuir, Freundlich, Dubinin-Radushkevich ir Fowler-Guggenheim adsorbcijos modelių rodikliai

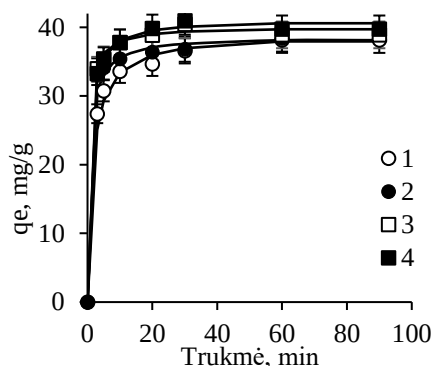
T, °C	Langmuir modelis		Freundlich modelis		Dubinin-Radushkevich modelis		Fowler-Guggenheim modelis	
	Q_L (mg/g)	R^2	n_F	R^2	E_{DR} (kJ/mol)	R^2	W (kJ/mol)	R^2
TKK _{0,21}								
20	232,0±0,4	0,999	2,91±0,02	0,951	10,80±0,01	0,977	27,88±0,08	0,980
25	231,5±0,1	0,998	3,09±0,01	0,978	11,58±0,02	0,990	30,88±0,10	0,992
35	242,7±0,2	0,998	2,91±0,04	0,982	11,60±0,02	0,993	29,71±0,30	0,998
TKK _{0,42}								
15	351,3±0,1	0,996	2,59±0,01	0,930	10,51±0,02	0,956	14,37±0,03	0,871
25	345,3±0,5	0,997	2,81±0,04	0,880	11,32±0,01	0,916	12,55±0,12	0,902
35	349,9±0,2	0,995	2,89±0,01	0,924	11,80±0,03	0,951	13,17±0,31	0,963

Apibendrinant šiuos rezultatus, galima teigti, kad TKK_{0,21} ir TKK_{0,42} gali būti panaudoti IB adsorbcijai. Pagrindinė adsorbcijos varomoji jėga yra elektrostatinė sąveika tarp TKK ketvirtinės amonio grupės ir IB karboksilatogrupės. Adsorbcijai vykti sąlygos yra labai palankios, o adsorbuotos molekulės galimai traukia viena kitą. Kaip ir panašiuose tyrimuose, taip ir TKK pritaikant IB adsorbcijai, maksimalus sorbcinis pajėgumas yra ganėtinai didelis.

Šioje disertacijoje didžiausias dėmesys skiriamas Ca²⁺ jonų naudojimui katjonizavimo reakcijoje, katjonizavimo agentu pasirinkus CHPTAC. Todėl toliau bus įvertinta bulvių ir kviečių TKK sorbentų, gautų naudojant CHPTAC ir CaO priedą arba ne, panaudojimas IB adsorbcijoje.

3.2.4.2. CHPTAC modifikuoto tinklinio bulvių ir kviečių krakmolo sorbentų, panaudojimas ibuprofeno adsorbcijoje

Skirtingo PL bulvių ir kviečių TKK dariniai, naudojant ir nenaudojant reakcijos mišinyje CaO, buvo pritaikyti IB adsorbcijai. Kaip ir ankstesniame poskyryje, kuriame buvo naudojami TKK dariniai, gauti naudojant GTAC, pirmiausia atlikta IB adsorbcijos bulvių ir kviečių TKK kinetika, esant pastoviai 30 °C temperatūrai. 3.33 paveiksle pateiktos kinetinės IB adsorbcijos bulvių TKK granulėmis kreivės. Eksperimentiniams duomenims aprašyti buvo panaudotas pseudo-antrojo laipsnio kinetinis modelis. Naudojant 2.16 lygtį, buvo apskaičiuotos visų eksperimentinių duomenų kinetinių lygčių rodiklių vertės, kurios kartu su tiesės lygties koreliacijos koeficiento (R^2) vertėmis pateikiamos 3.12 lentelėje.



3.33 pav. IB adsorbcijos bulvių TKK granulėmis kinetinės kreivės, kai IB koncentracija tirpale 25 mg/l. Simboliais pažymėti eksperimentiniai duomenys, kreivės nubraižytos pagal pseudo-antrojo laipsnio kinetinio modelio rodiklius. Adsorbcijos temperatūra – 30 °C.

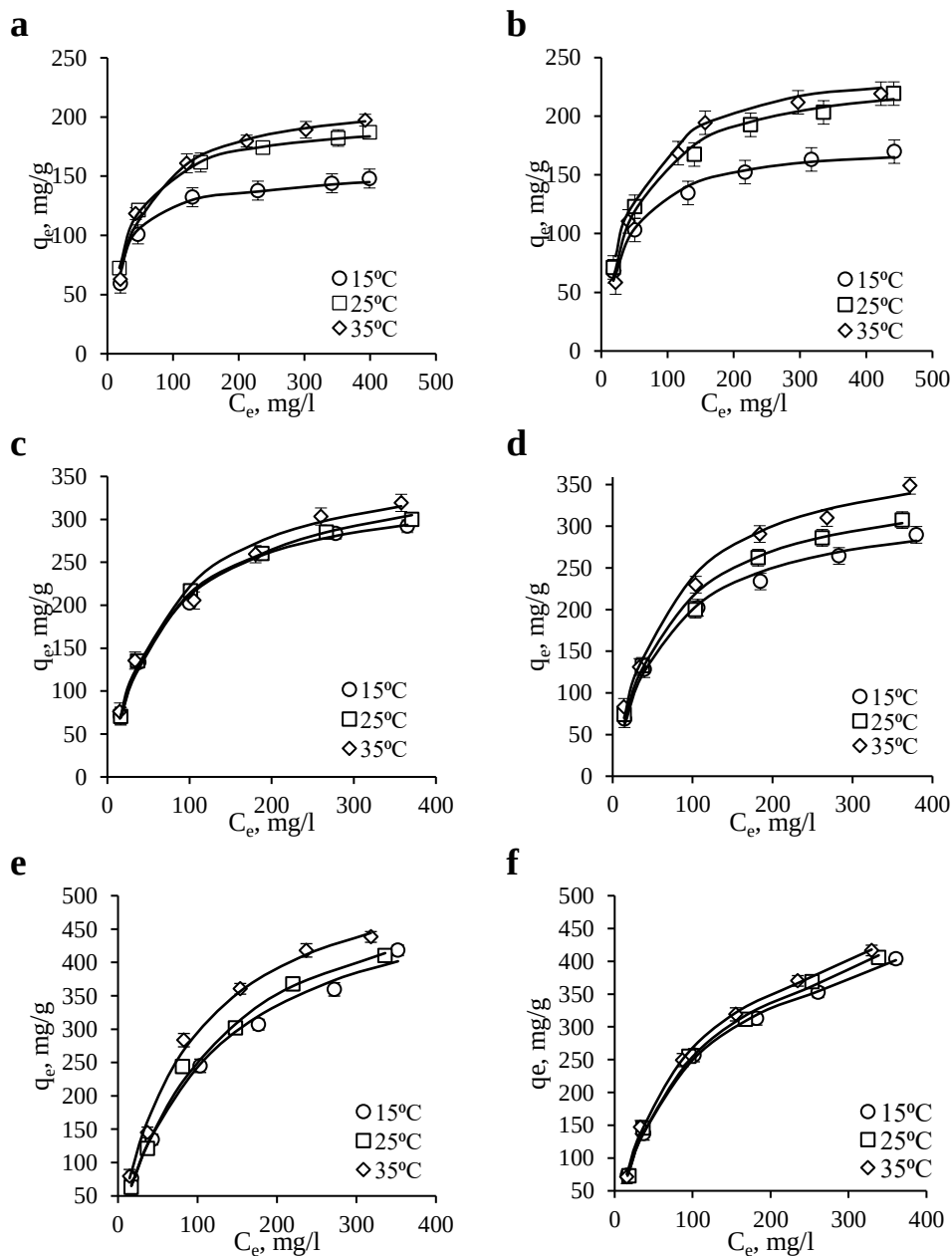
1 – TKK_{0,21}, 2 – TKK_{0,21}/CaO; 3 – TKK_{0,31}, 4 – TKK_{0,51}/CaO

Pseudo-antrojo laipsnio kinetinis modelis gerai aprašė visus eksperimentinius duomenis, vertinant pagal R^2 vertes, kurios visais atvejais buvo $R^2 > 0,999$. Panašūs rezultatai gaunami ir kituose darbuose [194, 222]. Pastebima, kad Ca^{2+} jonų, naudojamas katijonizavimo reakcijoje, neturėjo didelės įtakos reakcijos greičio konstantos vertėms (k_2) bei adsorbuotam IB kiekiui pusiausvyros sąlygomis (q_e). Galima pastebėti neženklių didesnę maksimalų adsorbuotą IB kiekį, kai reakcijos mišinyje buvo naudotas CaO priedas. Taip gali būti dėl modifikacijos, kuri vyksta gilesniuose krakmolo granulės sluoksniuose, dėl to tolygiau pasiskirsto katijoninės grupės granulėje. Kaip matoma 3.34 paveiksle, adsorbcija įvyksta per pirmąsias 10 min, o pilnai nusistovi po 20 min. Remiantis šiais rezultatais, tolesniems tyrimams buvo pasirinkta adsorbcijos trukmė 30 min. Analogiškai kinetiniai rezultatai buvo gauti naudojant kviečių TKK.

3.12 lentelė. IB adsorbcijos TKK granulėmis pseudo-antrojo laipsnio kinetinio modelio rodiklių vertės

Bandiniai	q_e , mg/g	k_2 , g/mg·min	R^2
TKK _{0,21}	38,68±0,11	15,38±0,41	0,9995
TKK _{0,21} /CaO	39,01±0,21	29,48±0,37	0,9996
TKK _{0,31}	39,60±0,41	21,75±0,22	0,9999
TKK _{0,31} /CaO	40,44±0,22	45,98±0,15	0,9994
TKK _{0,51}	40,56±0,31	30,61±0,26	0,9999
TKK _{0,51} /CaO	41,10±0,22	72,86±0,22	0,9998

Gautos IB adsorbcijos bulvių TKK granulėmis izotermės, vykdant adsorbciją skirtingose temperatūrose, pateiktos 3.34 paveiksle. Gautoms adsorbcijos izotermėms aprašyti taikyti dviejų kintamųjų Langmuir, Freundlich, Dubinin-Radushkevich ir Fowler-Guggenheim adsorbcijos modeliai. Apskaičiuotos IB adsorbcijos TKK granulėmis Langmuir, Freundlich, Dubinin-Radushkevich ir Fowler-Guggenheim adsorbcijos modelių rodiklių vertės kartu su R^2 vertėmis pateiktos 3.13 lentelėje.



3.34 pav. IB adsorbcijos izotermės bulvių TKK_{0,21} (a), TKK_{0,21}/CaO (b), TKK_{0,31} (c), TKK_{0,31}/CaO (d), TKK_{0,51} (e) ir TKK_{0,51}/CaO (f), esant skirtingoms temperatūroms. Simboliais pažymėti eksperimentiniai duomenys, kreivės nubraižytos, naudojant Langmuir adsorbcijos modelio rodiklius

Pritaikius keturis matematinius adsorbcijos modelius Langmuir adsorbcijos modelio R^2 vertės buvo $> 0,98$, tai rodo gerą modelio atitikimą. Antras pagal tinkamumą modelis buvo Fowler-Guggenheim, R^2 vertės buvo $> 0,80$, toliau Dubinin-

Radushkevich, R^2 vertės buvo $> 0,76$ ir Freundlich, R^2 vertės buvo $> 0,72$. Nors Langmuir adsorbcijos modelis geriausiai aprašė adsorbcijos izotermes, tačiau gautos palyginti aukštos R^2 leidžia pasitikėti ir kitais adsorbcijos modeliais.

3.13 lentelė. Bulvių KK adsorbcijos IB izotermių Langmuir, Freundlich, Dubinin-Radushkevich ir Fowler-Guggenheim adsorbcijos modelių rodikliai

T, °C	Langmuir modelis		Freundlich modelis		Dubinin-Radushkevich modelis		Fowler-Guggenheim modelis	
	Q_L (mg/g)	R^2	n_F	R^2	E_{DR} (kJ/mol)	R^2	W (kJ/mol)	R^2
TKK _{0,21}								
15	130,9±0,4	0,995	4,05±0,07	0,721	13,39±0,04	0,762	22,98±0,11	0,851
25	188,1±0,9	0,999	2,82±0,04	0,944	11,72±0,05	0,909	22,71±0,14	0,928
35	208,3±0,2	0,999	2,80±0,08	0,732	11,92±0,04	0,939	18,05±0,40	0,894
TKK _{0,21} /CaO								
15	179,7±0,3	0,998	3,07±0,08	0,988	12,40±0,02	0,992	26,38±0,13	0,991
25	237,4±0,5	0,997	2,92±0,09	0,967	11,80±0,08	0,983	17,66±0,22	0,978
35	240,3±0,3	0,987	2,37±0,02	0,914	10,85±0,03	0,806	12,72±0,31	0,975
TKK _{0,31}								
15	344,0±0,4	0,999	2,23±0,10	0,963	10,07±0,04	0,980	8,25±0,10	0,953
25	357,7±0,4	0,988	2,23±0,11	0,934	10,71±0,01	0,955	8,22±0,09	0,980
35	376,3±0,6	0,992	2,24±0,05	0,979	10,86±0,01	0,989	8,25±0,08	0,974
TKK _{0,31} /CaO								
15	340,7±0,2	0,996	2,90±0,07	0,972	10,25±0,04	0,987	9,39±0,21	0,983
25	369,3±0,3	0,996	2,26±0,06	0,982	10,54±0,03	0,993	8,51±0,24	0,985
35	411,1±0,4	0,995	2,26±0,03	0,988	10,72±0,01	0,996	7,63±0,12	0,987
TKK _{0,51}								
15	531,6±0,4	0,987	1,79±0,09	0,991	9,02±0,08	0,997	3,45±0,31	0,961
25	539,3±0,5	0,991	1,78±0,08	0,970	8,70±0,02	0,983	3,07±0,30	0,801
35	555,7±0,3	0,994	1,75±0,02	0,970	9,62±0,03	0,983	3,01±0,41	0,852
TKK _{0,51} /CaO								
15	530,9±0,7	0,999	1,87±0,02	0,971	9,23±0,05	0,986	4,32±0,31	0,947
25	554,7±0,5	0,996	1,80±0,04	0,955	9,33±0,01	0,972	3,83±0,51	0,873
35	559,4±0,3	0,998	1,81±0,02	0,960	9,76±0,03	0,977	4,09±0,21	0,912

Remiantis Langmuir adsorbcijos modeliu [156], IB adsorbcija vyko ant aktyviųjų TKK centrų. Vykstant chemisorbcijai šios aktyvios TKK vietos būtų ketvirtinės amonio grupės. Iš duomenų, pateiktų 3.13 lentelėje ir 3.34 paveiksle, galima pastebėti, kad Langmuir sorbcijos geba (Q_L) ir IB kiekis, adsorbuotas ant TKK (q_e), priklausė nuo adsorbcijos temperatūros ir TKK PL. Padidėjus adsorbcijos temperatūrai nuo 15 iki 35 °C bei TKK PL nuo 0,21 iki 0,51, minėtosios vertės padidėjo. Panašios PL priklausomybės buvo parodytos, naudojant ketvirtinės amonio grupes turinčius modifikuoto krakmolo darinius anijoninių Kongo raudonųjų dažų adsorbcijai [223]. Teigiama, kad pagrindinė adsorbcijos varomoji jėga buvo elektrostatinė sąveika. Iš 3.13 lentelėje pateiktų duomenų taip pat matyti, kad TKK, modifikuotas, reakcijos mišinyje naudojant CaO priedą, adsorbuoja daugiau IB nei TKK, modifikuotas be CaO priedo, kai PL ir adsorbcijos temperatūra yra vienoda, pavyzdžiui, TKK_{0,31} Q_L reikšmė, esant 35 °C temperatūrai buvo lygi 376,3 ± 0,6 mg/g, tuo tarpu TKK_{0,31}/CaO – 411,1 ± 0,4 mg/g. Šie rezultatai patvirtina, kad Ca²⁺ jonai

daro įtaką katijoninių grupių pasiskirstymui TTK sintezės metu ir teigiamai veikia IB sorbciją.

Siekiant gauti daugiau informacijos apie adsorbcijos sąlygas, buvo pritaikytas Freundlich adsorbcijos modelis. Tačiau gautos R^2 reikšmės buvo gana žemos ir skirtingiems mėginiams buvo nuo 0,721 iki 0,991.

Nepaisant to, ar adsorbcijai vykti sąlygos yra palankios, galima matyti iš Freundlich konstantos n_F verčių. Paprastai teigiama, kad n_F reikšmės nuo 2 iki 10 rodo palankias, o tarp 1 ir 2 rodo vidutiniškai palankias ir mažiau nei 1 – nepalankias adsorbcijos sąlygas [159]. Iš 3.13 lentelėje pateiktų duomenų galima pastebėti, kad pastovios n_F reikšmė buvo didesnė nei 2. TTK dariniams, kurių $PL < 0,51$, t. y. adsorbcija vyko gana lengvai. Tačiau $TKK_{0,51}$ ir $TKK_{0,51}/CaO$ mėginiuose n_F vertės buvo nuo $1,75 \pm 0,02$ iki $1,87 \pm 0,02$, o tai rodo, kad IB adsorbcija ant šių sorbentų buvo vidutiniška. Taip pat galima pastebėti tendenciją, kad n_F reikšmės mažėja, didėjant TTK PL ir vėliau, didėjant adsorbuoto IB kiekiui, taigi adsorbcijos sąlygos tampa mažiau palankios IB adsorbcijai ant TTK, didėjant adsorbuoto IB kiekiui. Tokie pokyčiai gali būti dėl erdvinų suvaržymų ir sunkiau prieinamų aktyviųjų centrų modifikuoto krakmolo granulėse.

Dubinin-Radushkevich adsorbcijos modelis, kuris gana gerai atitiko eksperimentinius duomenis ($0,806 \leq R^2 \leq 0,997$, išskyrus $TKK_{0,21}$ mėginį, apskaičiuotą $15^\circ C$ temperatūroje, kurio R^2 vertė 0,762), gali suteikti daugiau informacijos apie adsorbcijos pobūdį ir mechanizmą [164]. E_{DR} reikšmės IB adsorbcijai ant TTK yra nuo $13,39 \pm 0,04$ iki $8,70 \pm 0,02$ kJ/mol (3.13 lentelę) taigi, IB adsorbcija ant TTK vyko dėl jonų mainų (chemisorbcijos). Taip pat pastebėtas jonų mainų mechanizmas, kai Cr (VI) junginiai buvo adsorbuojami ant skirtingos gamtinės kilmės TTK [169], E_{DR} reikšmės buvo didesnės nei 13 kJ/mol, adsorbento sintezėje naudojant bulvių krakmolą.

Fowler-Guggenheim adsorbcijos modelis buvo pritaikytas eksperimentiniams duomenims, siekiant ištirti, ar vyksta sąveika tarp adsorbuotų molekulių. IB adsorbcijai ant TTK Fowler-Guggenheim konstantos W reikšmės buvo nuo $22,98 \pm 0,11$ iki $3,01 \pm 0,41$ kJ/mol (3.13 lentelę), vadinasi vyksta sąveika tarp adsorbuotų molekulių ir ši sąveika yra palanki. Galima pastebėti, kad sąveika tarp adsorbuotų molekulių silpnėja, didėjant TTK PL. Adsorbcijos temperatūros pokytis nuo 15 iki $35^\circ C$ didelės įtakos adsorbuotų molekulių sąveikai neturėjo, tačiau kylant temperatūrai, W reikšmė šiek tiek sumažėjo. Sąveika tarp adsorbuotų molekulių taip pat buvo pastebėta, atliekant fenolio adsorbcijos ant aktyvintos anglies [175] ir chlorpirifoso [178] adsorbcijos, naudojant kaip adsorbentą daleles, likusias po geriamojo vandens valymo. Taikant šį modelį dažniausiai pastebima, kad tarp adsorbuotų molekulių atsiranda stūma, tačiau kai stebima trauka tarp molekulių, tai paprastai būna tarp molekulių, kurių struktūroje yra aromatinis žiedas arba kurios priklauso organinių junginių klasei.

Galima daryti išvadą, kad Langmuir adsorbcijos modelis geriausiai atitiko eksperimentinius duomenis, tačiau remiantis visais taikytais adsorbcijos modeliais galima teigti, kad IB buvo adsorbuotas aktyviose TTK vietose, kuriose yra katijoninės grupės, o adsorbcija vyko dėl elektrostatinės sąveikos. Fowler-Guggenheim adsorbcijos modelis taip pat parodė, kad tarp adsorbuotų IB molekulių atsiranda tam

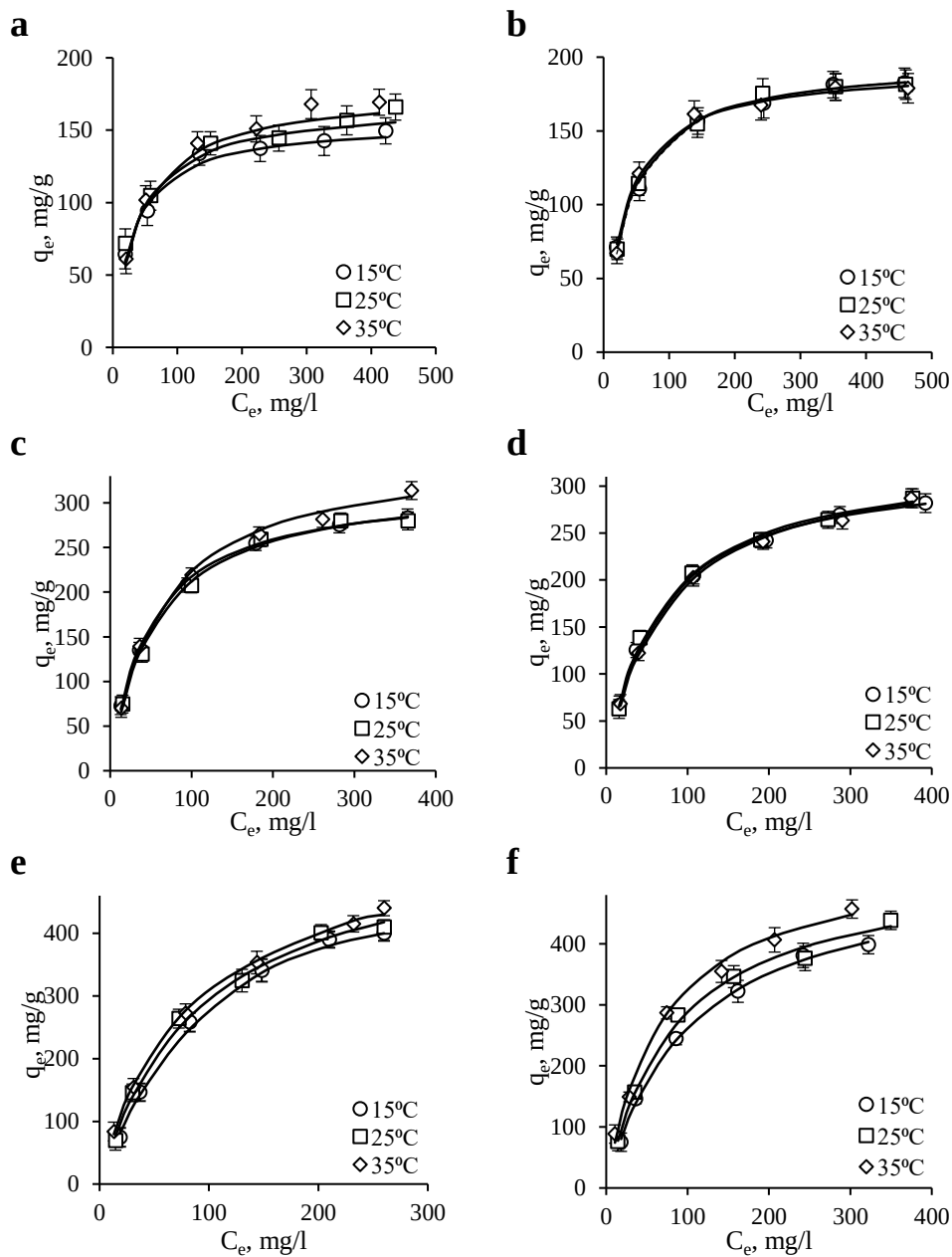
tikra sąveika. Didžiausia bulvių TKK IB adsorbcijos geba, kai PL yra lygus 0,51, buvo $559,4 \pm 0,3$ mg/g, tai buvo žymiai didesnis, nei buvo aprašyta kituose tyrimuose, kuriuose IB adsorbcijai naudojami įvairūs aktyvuotos anglies adsorbentai, kurių didžiausia adsorbcijos geba buvo nuo 0,05 iki 496,1 mg/g [6].

Pritaikant žemės ūkio atliekas adsorbcijos procesuose svarbu įvertinti įvairios gamtinės kilmės modifikuoto krakmolo sorbcines savybes. Iš ankstesnių tyrimų žinoma, kad skirtingą dalelių dydį turinčios, TK dalelės, pasižymėjo skirtingomis savybėmis. Įvairaus PL kviečių TKK dariniai taip pat buvo pritaikyti IB adsorbcijai TKK granulėmis. Gautoms adsorbcijos izotermėms aprašyti taip pat taikyti dviejų kintamųjų Langmuir, Freundlich, Dubinin-Radushkevich ir Fowler-Guggenheim adsorbcijos modeliai. Apskaičiuotos IB adsorbcijos TKK granulėmis Langmuir, Freundlich Dubinin-Radushkevich ir Fowler-Guggenheim adsorbcijos modelių rodiklių vertės kartu su R^2 vertėmis pateiktos 3.14 lentelėje.

3.14 lentelė. Kviečių KK adsorbcijos IB izotermių Langmuir, Freundlich, Dubinin-Radushkevich ir Fowler-Guggenheim adsorbcijos modelių rodikliai

T, °C	Langmuir modelis		Freundlich modelis		Dubinin-Radushkevich modelis		Fowler-Guggenheim modelis	
	Q_L (mg/g)	R^2	n_F	R^2	E_{DR} (kJ/mol)	R^2	W (kJ/mol)	R^2
TKK _{0,21}								
15	158,8±0,4	0,999	3,69±0,07	0,944	12,80±0,01	0,964	30,95±0,11	0,922
25	174,9±0,9	0,998	3,89±0,04	0,970	13,58±0,05	0,984	32,29±0,14	0,970
35	187,8±0,2	0,999	2,98±0,08	0,947	12,29±0,04	0,967	22,92±0,40	0,940
TKK _{0,21} /CaO								
15	193,6±0,4	0,999	3,30±0,07	0,891	12,04±0,02	0,975	23,12±0,13	0,845
25	197,9±0,9	0,999	3,26±0,04	0,936	12,37±0,08	0,959	22,42±0,22	0,919
35	199,1±0,2	0,999	3,29±0,08	0,956	12,85±0,03	0,922	22,35±0,31	0,950
TKK _{0,31}								
15	320,6±0,4	0,999	2,46±0,10	0,961	10,19±0,04	0,980	11,06±0,10	0,956
25	326,2±0,4	0,998	2,36±0,11	0,963	10,72±0,01	0,980	9,60±0,09	0,936
35	356,7±0,6	0,998	2,26±0,05	0,962	11,38±0,01	0,980	8,49±0,08	0,965
TKK _{0,31} /CaO								
15	326,3±0,2	0,999	2,25±0,07	0,956	10,09±0,04	0,974	9,11±0,21	0,945
25	332,3±0,3	0,999	2,17±0,06	0,942	10,27±0,03	0,964	8,88±0,24	0,917
35	335,1±0,4	0,998	2,19±0,03	0,965	10,62±0,01	0,981	9,10±0,12	0,960
TKK _{0,51}								
15	518,1±0,4	0,996	1,63±0,09	0,962	8,59±0,08	0,979	4,45±0,31	0,961
25	536,4±0,5	0,995	1,65±0,08	0,956	9,09±0,02	0,973	4,07±0,30	0,852
35	544,6±0,3	0,999	1,92±0,02	0,975	10,09±0,03	0,989	4,01±0,41	0,878
TKK _{0,51} /CaO								
15	531,8±0,7	0,997	1,75±0,02	0,971	8,92±0,05	0,979	3,24±0,31	0,898
25	533,5±0,5	0,995	1,86±0,04	0,955	10,37±0,01	0,992	3,79±0,51	0,892
35	550,3±0,3	0,994	1,99±0,02	0,960	9,55±0,03	0,977	4,27±0,21	0,962

Naudojant šešis kviečių TKK adsorbentus buvo gautos IB adsorbcijos TKK granulėmis izotermės, kurios pateiktos 3.35 paveiksle.



3.35 pav. IB adsorbcijos izotermės kviečių KK_{0,21} (a), KK_{0,21}/CaO (b), KK_{0,31} (c), KK_{0,31}/CaO (d), KK_{0,51} (e) ir KK_{0,51}/CaO (f), esant skirtingoms temperatūroms. Simboliais pažymėti eksperimentiniai duomenys, kreivės nubraižytos naudojant Langmuir adsorbcijos modelio rodiklius

Pritaikius keturis matematinius adsorbcijos modelius Langmuir adsorbcijos modelio R^2 vertės buvo $> 0,99$. Antras pagal tinkamumą modelis buvo Dubinin-Radushkevich, R^2 vertės buvo $> 0,95$, toliau Freundlich, R^2 vertės buvo $> 0,89$ ir

Fowler-Guggenheim, R^2 vertės buvo $> 0,84$. Nors Langmuir adsorbcijos modelis geriausiai aprašė adsorbcijos izotermes, tačiau gautos palyginti aukštos R^2 leidžia pasitikėti ir kitais adsorbcijos modeliais. Naudojant kviečių krakmolą IB adsorbcijai, pastebėta didesnės R^2 vertės ir kitoks eiliškumas, nei naudojant bulvių krakmolą.

Apskaičiuotos Langmuir sorbcijos gebos Q_L reikšmės (3.14 lentelę) priklausė nuo IB adsorbcijai naudojamo TTK PL. Didėjant TTK PL, didėja sorbcijos gebos Q_L reikšmė, o didžiausia Q_L reikšmė nustatyta TTK_{0,51}/CaO. Galima daryti išvadą, kad didėjant TTK PL, didėja adsorbuoto IB kiekis. Taip pat buvo pastebėta, kad prie TTK granulių, kurios gautos reakcijos mišinyje naudojant CaO priedą, galima prijungti daugiau IB, nei lyginant su TTK dariniais, kurie gauti nenaudojant priedo. Pavyzdžiui, TTK_{0,21} sorbcijos geba 15 °C temperatūroje buvo $158,8 \pm 0,4$ mg/g, o TTK_{0,21}/CaO – $193,6 \pm 0,4$ mg/g. Esant aukštesniam PL, TTK dariniai, kurių sintezės mišinyje buvo CaO priedas, adsorbavo nuo 5 iki 30 mg/g daugiau IB, nei TTK dariniai, turintys tą patį PL ir gauti nenaudojant priedo. Taip pat pastebėta, kad didėjant PL, skirtumas tarp adsorbuoto IB kiekio nebuvo toks akivaizdus. Todėl Ca^{2+} jonų poveikis gautų modifikuoto krakmolo granulių sorbcijos savybėms išlieka reikšmingesnis, esant mažesniam katijoninių grupių PL.

3.14 lentelės duomenys rodo, kad tik naudojant TTK_{0,51} ir TTK_{0,51}/CaO, konstantos n_F reikšmė buvo mažesnė, bet artima 2. Tai rodo šiek tiek nepalankias adsorbcijai sąlygas, lyginant su mažesnio PL TTK dariniais. Esant žemesnei TTK PL, n_F reikšmės buvo tarp 3,89–2,17 vadinasi, IB adsorbcija ant TTK granulių buvo pakankamai palanki. Galima pastebėti, kad palankesnės sąlygos adsorbcijai gali būti pasiektos, kai CaO priedas naudojamas TTK sintezės mišinyje. Taip pat TTK_{0,51}/CaO n_F vertė buvo artimesnė 2, lyginant su TTK_{0,51}. Temperatūros poveikis Freundlich konstantos n_F vertei nebuvo pastebėtas, kaip ir 3.13 lentelėje pateiktiems bulvių TTK dariniams. Kylant temperatūrai, n_F reikšmės sumažėjo nežymiai.

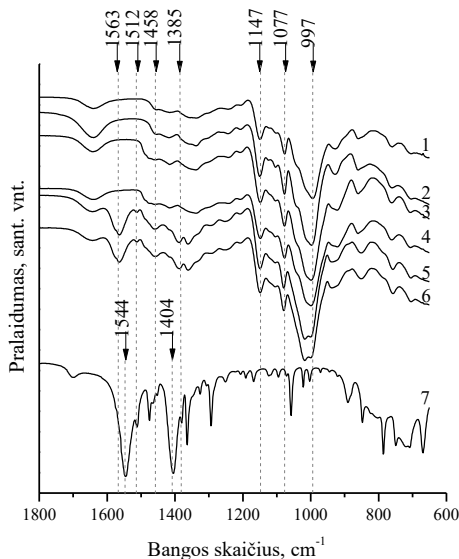
Gautos Dubinin-Radushkevich adsorbcijos energijos vertės IB adsorbcijai ant TTK yra nuo $8,59 \pm 0,08$ iki $13,58 \pm 0,05$ kJ/mol (3.14 lentelę) ir rodo, kad IB adsorbcija ant TTK buvo jonų mainų tarp TTK ketvirtinių amonio grupių ir IB karboksilato grupių. Šie rezultatai sutapo su bulvių TTK gautais rezultatais, kur adsorbcijos energijos vertės yra nuo $8,70 \pm 0,02$ iki $13,39 \pm 0,04$ kJ/mol (3.13 lentelę).

Fowler-Guggenheim konstantos W vertės, apskaičiuotos IB adsorbcijai ant TTK buvo nuo 3,24 iki 32,29 kJ/mol (3.14 lentelę). Galima pastebėti, kad kaip ir ankstesniuose rezultatuose (3.13 lentelę), didėjant PL, sąveika tarp adsorbuotų molekulių mažėja. Temperatūros pokytis nuo 15 iki 35 °C turi nežymų poveikį adsorbuotų molekulių sąveikai, kylant temperatūrai, sąveika mažėja.

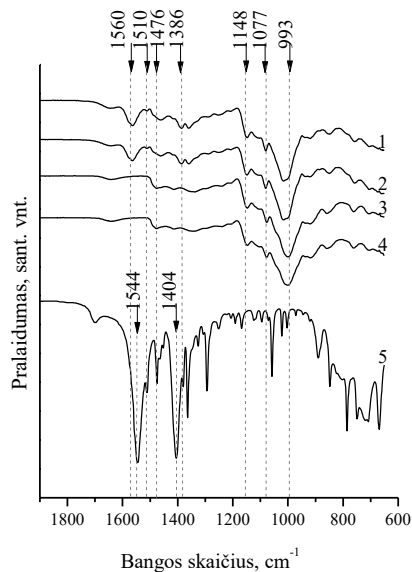
Kaip ir naudojant bulvių TTK, kviečių TTK darinių IB adsorbcijai aprašyti Langmuir adsorbcijos modelis geriausiai atitiko eksperimentinius duomenis. Remiantis visais taikytais adsorbcijos modeliais galima teigti, kad IB buvo adsorbuotas aktyviose TTK vietose, kurios pirmiausia yra katijoninės grupės, o adsorbcija vyko dėl elektrostatinės sąveikos. Fowler-Guggenheim adsorbcijos modelis taip pat parodė, kad tarp adsorbuotų IB molekulių atsiranda tam tikra sąveika. Didžiausia TTK IB adsorbcijos geba, kai PL yra lygus 0,51, buvo $550,3 \pm 0,3$, tai yra šiek tiek mažiau, nei naudojant bulvių TTK ($Q_L = 559,4 \pm 0,3$ mg/g).

3.2.4.3. Skirtingos gamtinės kilmės tinklinio katijoninio krakmolo granulių charakterizavimas po ibuprofeno adsorbcijos

IB adsorbcija įvairių augalų TKK granulėmis tirta naudojant FT-IR spektroskopijos metodą. Gamtinio kviečių krakmolo, TK, TKK_{0,21}, TKK_{0,21}/CaO ir sorbentų po IB adsorbcijos spektrai pateikti 3.36 paveiksle. IB, bulvių TKK_{0,31}, TKK_{0,31}/CaO ir sorbentų spektrai po IB adsorbcijos pateikti 3.37 paveiksle.



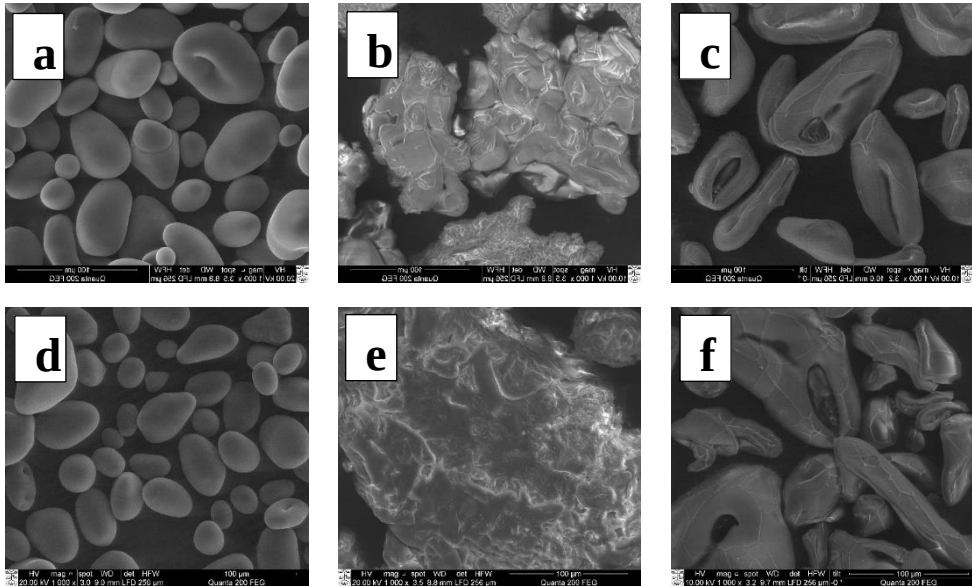
3.36 pav. FT-IR spektrai: 1 – gamtinis kviečių krakmolas, 2 – TK; 3 – TKK_{0,21}/CaO; 4 – TKK_{0,21}; 5 – TKK_{0,21}/CaO po IB adsorbcijos; 6 – TKK_{0,21} po ibuprofeno adsorbcijos; 7 – IB



3.37 pav. FT-IR spektrai: 1 – TKK_{0,31}/CaO po IB adsorbcijos, 2 – TKK_{0,31} po ibuprofeno adsorbcijos; 3 – TKK_{0,21}/CaO; 4 – TKK_{0,21}; 5 – IB

Visų bulvių TKK darinių FT-IR spektruose buvo stebimos būdingos smailės ties 1148 cm⁻¹, 1077 cm⁻¹ ir 993 cm⁻¹ (3.37 pav. 1–4 kreivės) bei kviečių krakmolo, TK, TKK darinių atitinkamai 1147 cm⁻¹, 1077 cm⁻¹ ir 997 cm⁻¹ (3.36 pav. 1 – 6 kreivės), kurios buvo priskirtos C–O ryšio virpesiams krakmolo AGL [64, 211]. Juosta, esanti bulvių TKK mėginių spektruose ties maždaug 1476 cm⁻¹, kviečių TKK ties 1458 cm⁻¹ gali būti priskirta C–N sugerties juostai trimetilamonio (CH₃)₃N⁺ grupėje [64, 211]. 1544 cm⁻¹ esanti sugerties juosta priskiriama karboksilatogrupei, esančiai IB (3.36 pav. 7 kreivė ir 3.37 pav. 5 kreivė). Ši grupė po adsorbcijos stebima ir TKK spektruose (3.36 pav. 5–6 kreivės ir 3.37 pav. 1–2 kreivės), tačiau stebimas jos pasislinkimas ilgesniųjų bangų link ir stebimas atitinkamai 1560–563 cm⁻¹ ribose [224]. IB spektre būdinga sugerties juosta ties 1404 cm⁻¹ taip pat priskiriama karboksilatogrupei [224], tuo tarpu skirtingos gamtinės kilmės TKK po IB adsorbcijos spektruose ši sugerties juosta pasislenka trumpesniųjų bangų link iki 1385–1386 cm⁻¹. Mažo intensyvumo smailė IB, TKK po IB adsorbcijos spektruose ties 1510–1512 cm⁻¹ gali būti siejama su karboksilatogrupės C=O ryšio virpesiais [225]. Juostos, atitinkančios IB

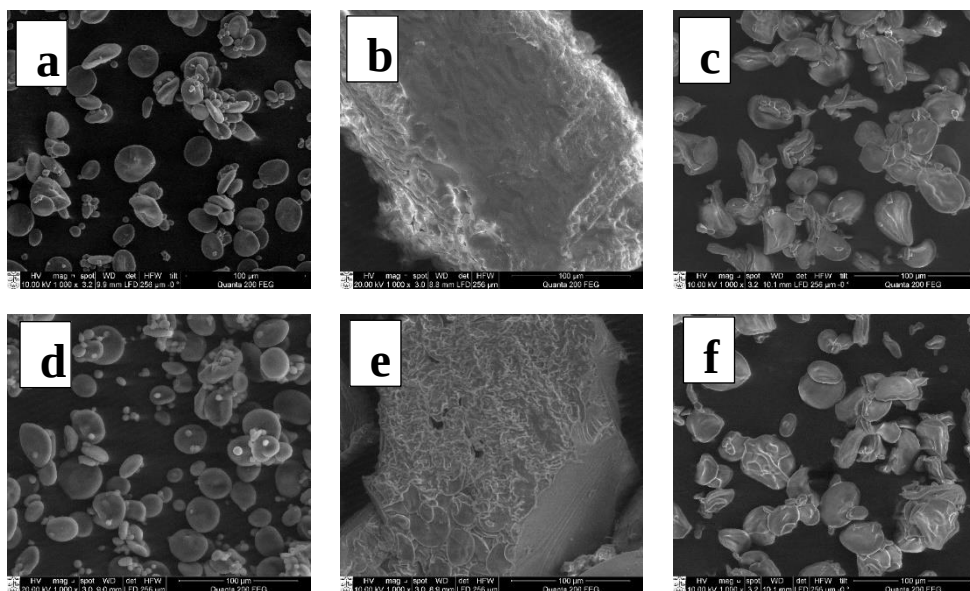
karboksilatogrupę, pastebėtos TKK po IB adsorbcijos spektruose, patvirtina sėkmingą IB adsorbciją. Karboksilatogrupėi būdingų smailių juostų poslinkiai, pastebėti spektruose, palyginti su IB spektru bei atsiranda elektrostatinė sąveika tarp modifikuotų krakmolo ketvirtinių amonio grupių ir IB karboksilatogrupių.



3.38 pav. TKK_{0,31} ir TKK_{0,31}/CaO, pagaminto iš bulvių krakmolo, SEM nuotraukos prieš ir po IB adsorbcijos: a – TKK_{0,31}, b – orasausis TKK_{0,31} po IB adsorbcijos, c – liofilizuotas TKK_{0,31} po IB adsorbcijos, d – TKK_{0,31}/CaO, e – orasausis KK_{0,31}/CaO po IB adsorbcijos, f – liofilizuotas TKK_{0,31} po IB adsorbcijos. Didinimas 1000 kartų

Sąveika tarp skirtingų TKK dalelių po IB adsorbcijos taip pat patvirtinama SEM tyrimais. Po modifikavimo reakcijos ir gryninimo bulvių TKK_{0,31} ir TKK_{0,31}/CaO granulių paviršius buvo lygus, be jokių matomų priemaišų ar akivaizdžių defektų (3.38 pav.). Iš orasausių TKK granulių po adsorbcijos SEM vaizdų buvo galima pastebėti, kad dalelės linkusios sulipti ir sudaryti agregatus. TKK_{0,31}/CaO granulės po adsorbcijos padidėjo daugiau nei TKK_{0,31}. Norint toliau tirti TKK granulių paviršius po IB adsorbcijos, granulės buvo išdžiovintos šaltyje. TKK po IB adsorbcijos išlaiko granuliuotą formą, tačiau pastebėta tam tikrų matomų granulių paviršiaus pažeidimų (3.38 c ir f pav.). Šie granulių paviršiaus pažeidimai galėjo atsirasti dėl adsorbuotų molekulių sąveikos, kuri vertė granules sulipti, o po to atsiskirti, sulipimo vietose matomos likę žymės. Adsorbuotų molekulių sąveiką patvirtino Fowler-Guggenheim modelis.

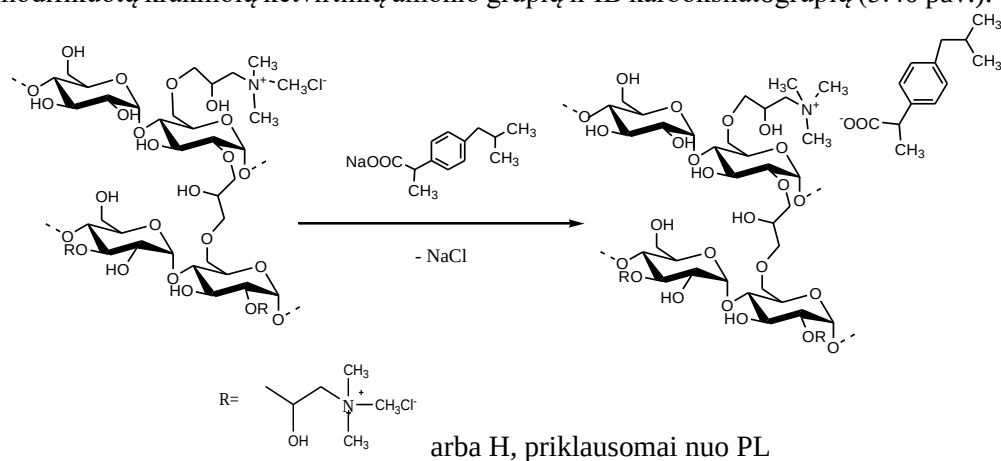
Analogiški rezultatai buvo gauti, naudojant kviečių TKK_{0,21} ir TKK_{0,21}/CaO adsorbentus. SEM nuotraukos pateiktos 3.39 paveiksle, matomos smulkesnės kviečių krakmolo dalelės, kurios po katjonizavimo išlaiko gamtinių granulių struktūrą, tačiau po IB sorbcijos yra linkę agreguoti ir sulipti.



3.39 pav. TKK_{0,21} ir TKK_{0,21}/CaO, pagaminto iš kviečių krakmolo, SEM nuotraukos prieš ir po IB adsorbcijos: a – TKK_{0,21}, b – orasausis TKK_{0,21} po IB adsorbcijos, c – liofilizuotas TKK_{0,21} po IB adsorbcijos, d – TKK_{0,21}/CaO, e – orasausis TKK_{0,21}/CaO po IB adsorbcijos, f – liofilizuotas TKK_{0,31} po IB adsorbcijos. Didinimas 1000 kartų

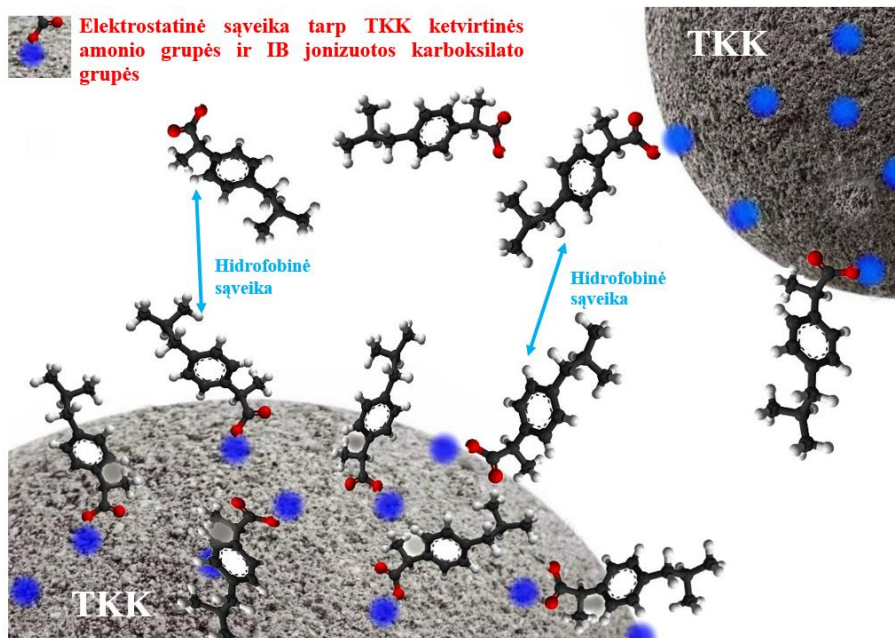
3.2.4.4. Skirtingos gamtinės kilmės tinklinio katijoninio krakmolo ibuprofeno adsorbcijos mechanizmas

Anksčiau aptarti pusiausvyros adsorbcijos tyrimai, FT-IR patvirtino IB adsorbciją TKK granulėmis dėl cheminės sąveikos. Apskaičiuoti adsorbcijos modelių parametrai parodė, kad adsorbcijos varomoji jėga buvo elektrostatinė sąveika tarp modifikuotų krakmolų ketvirtinių amonio grupių ir IB karboksilatogrupių (3.40 pav.).



3.40 pav. IB adsorbcijos TKK granulėmis schema

IB adsorbcija ant TKK galėjo vykti ne tik dėl elektrosstatinės sąveikos, bet ir fizikinės jėgos galėjo turėti įtakos adsorbcijai. Aromatinio žiedo buvimas IB struktūroje gali rodyti, kad pagrindinė fizikinė jėga yra hidrofobinis poveikis. Hidrofobinis poveikis gali atsirasti tarp IB molekulių, adsorbuotų ant tos pačios TKK granulės, tarp jau adsorbuotų IB molekulių ir IB molekulių vis dar esančių adsorbcijos tirpale arba tarp IB molekulių, adsorbuotų ant skirtingų TKK dalelių (3.41 pav.).



3.41 pav. IB adsorbcijos TKK granulėmis schema

Iki šiol nebuvo mokslinių publikacijų apie TKK sorbentų pritaikymą AFJ adsorbcijai. Kviečių ir bulvių TKK dariniai suteikė daug informacijos apie krakmolo panaudojimą FAJ adsorbcijai. Didelis skirtumas tarp bulvių ir kviečių krakmolo darinių nebuvo pastebėtas, vertinant matematinių adsorbcijos modelių rezultatus. Naujai susintetinti sorbentai, turintys granulių struktūrą gali būti tinkami mikroteršalų, pavyzdžiui, IB likučiams iš vandeninės terpės sujungti, dėl vyraujančios stiprios joninės ir papildomai hidrofobinės sąveikos jėgų.

IŠVADOS

1. Tinklinio krakmolo, gauto naudojant epichlorhidriną, tinklinimo laipsnio nustatymo rezultatai priklausė nuo skirtingos gamtinės kilmės krakmolo granulių dydžio. Gauti reologinių ir tirpumo tyrimų rezultatai patvirtino, kad mažesnėms dalelėms reikėjo didesnio modifikavimo agento kiekio, norint gauti analogiškus savybių pokyčius kaip ir modifikuojant didesnių granulių krakmolą. Naudoti tinklinimo laipsnio nustatymo metodai geriausiai pritaikomi tinkliniam krakmolui, kuriam gauti epichlorhidrino kiekis buvo $0,0055 \text{ mol/mol}_{\text{krakmolo}}$ ir daugiau.

2. Vykdamas eterinimo reakciją 3-chlor-2-hidroksipropiltrimetilamonio chloridu, esant Ca jonų priedams, gaunamas 99 % reakcijos efektyvumas ir išsaugoma granulė struktūra, kai prijungtų ketvirtinių amonio grupių kiekis yra iki $0,40 \text{ mol/mol}_{\text{krakmolo}}$.

2.1. Esant Ca^{2+} jonų priedams modifikavimo reakcijos mišinyje, darinių gryninimą pailgėja nuo 16 iki 56 h, lyginant su dariniais kurių sintezės mišinyje priedas nenaudojamas. Vykstant eterifikaciją visame granulės tūryje gaunami tirpūs, turintys 100 % katijoninių grupių prieinamumą katijoninio krakmolo dariniai, kurie sudaro mažiau klampus vandeninius tirpalus lyginant su dariniais gautais modifikavimo reakcijos mišinyje nenaudojant priedo.

2.2. Reakcijos mišinyje esant Ca^{2+} jonams, susilpnėja elektrostatinė sąveika tarp krakmolo ir modifikavimo agento. 3-Chlor-2-hidroksipropiltrimetilamonio chlorido molekulės gali lengviau patekti į krakmolo granulės vidinius sluoksnius, todėl katijonizavimas vyksta visame granulės tūryje.

3. Geriausiomis koaguliacinėmis / flokuliacinėmis savybėmis kaolino modelinėje sistemoje pasižymėjo katijoninio krakmolo dariniai, gauti naudojant reakcijos mišinyje CaO priedą, kuriuose prijungtų ketvirtinių amonio grupių kiekis buvo $0,25 \pm 0,03 \text{ mol/mol}_{\text{krakmolo}}$.

3.1. Pasiūlyta efektyvi flokuliacijos technologija, naudojant anijoninį ir katijoninį flokuliantus, kai didelė dalis (virš 56 %) katijoninio flokulianto pakeičiama bioskaidžiu katijoniniu krakmolu.

3.2. Naudojant katijoninio krakmolo darinius ($\text{KK}_{\text{PL}}/\text{CaO}$), kuriuose prijungtų ketvirtinių amonio grupių kiekis yra $0,25 \pm 0,03 \text{ mol/mol}_{\text{krakmolo}}$, gaunami geriausi mikrodumblių koaguliacijos / flokuliacijos rezultatai, o minimalios veikliosios dozės net keliais šimtais kartų mažesnės lyginant su literatūros duomenimis.

4. Geriausios krakmolo modifikavimo sąlygos norint gauti katijoninio krakmolo darinį, turintį prijungtų ketvirtinių amonio grupių kiekį $0,25 \text{ mol/mol}_{\text{krakmolo}}$, yra 45°C temperatūra ir 20 h trukmė. Pagal šias tyrimų rezultatais patvirtintas rekomendacijas pagamintas ir laboratorijoje išbandytas prototipas.

5. Adsorbuojant ibuprofeną vandeninėje terpėje vyksta elektrostatinė sąveika tarp tinklinio katijoninio krakmolo ketvirtinių amonio grupių ir ibuprofeno karboksilatograpių. Langmuir adsorbcijos modelis geriausiai atitinka eksperimentinius duomenis. Didžiausia ibuprofeno adsorbcijos geba, naudojant tinklinio katijoninio krakmolo granules, yra $559,4 \pm 0,3 \text{ mg/g}$.

SUMMARY

INTRODUCTION

One of the biggest environmental challenges is water pollution, which poses threats and negative impacts on ecosystems, human health and quality of life. The most difficult to treat is water contaminated with heavy metal ions, non-biodegradable pesticides, pharmaceutically active compounds or naturally occurring organic and mineral compounds [1]. Water pollutants can also include sewage sludge and microalgae in water bodies, but the products remaining after this water treatment could be used as fertilizers and energy sources. The implementation of stricter water protection legislations requires the development of new environmentally friendly water treatment materials from renewable sources.

According to pharmaceuticals use research, the most commonly used analgesic in the world is ibuprofen [2, 3, 4]. In 2018, 19 tons of ibuprofen tablets containing over 3 tons of ibuprofen were consumed in Lithuania [5]. Various activated carbon adsorbents with a maximum adsorption capacity ranging from 0.05 to 496.1 mg/g are used for the adsorption of ibuprofen [6]. However, polysaccharide-based adsorbents for ibuprofen sorption with such maximum efficiency have not yet been described. Adsorption requires insoluble and non-swelling starch derivatives, so the starch granules are modified by crosslinking reactions of polysaccharide macromolecules. For this process, it is important to evaluate the degree of cross-linking after starch modification. It is difficult to find publications describing the determination of the degree of crosslinking for starch derivatives of different natural origin.

The pollutant removal processes will use starch with quaternary ammonium groups, and the additive with Ca^{2+} ions will be used in its reaction mixture, which has effect on the reaction yield and the structure and properties of the modified starch. Currently, there is a lack of information about the mechanism of the starch etherification reaction when Ca^{2+} ions are used. Recent studies have shown that starch coagulants/flocculants behave more like coagulants during aggregation of pollutants, although they are classified as flocculants. There are a number of scientific publications on the use of cationic starch derivatives for the separation of microalgae, but these derivatives have not been as effective as synthetic flocculants.

The **aim of this work** is to obtain chemically modified starch derivatives of different natural origin, to evaluate their structure and properties and their application in water treatment processes.

The following **tasks** were formulated to achieve the stated aim:

1. to synthesize cross-linked starch derivatives of different natural origin and to evaluate their degree of cross-linking;
2. to synthesize potato cationic starch derivatives with a degree of substitution from 0.05 to 0.85 and to evaluate the influence of CaO additive on the cationization, structure, and properties of the obtained derivatives;
3. to check the suitability of cationic starch as coagulant/flocculant for compaction of model kaolin, sewage sludge, and microalgae dispersion systems;
4. to propose the optimal conditions to obtain a cationic starch coagulant/flocculant prototype;
5. to study the interaction between ibuprofen and cross-linked cationic starch during adsorption in an aqueous medium.

The novelty of the work

A new method for the preparation of cationic starch coagulants/flocculants using CaO additive in the reaction mixture was proposed. Based on the results of destabilization studies of model kaolin, sewage sludge, and microalgae dispersion systems, optimized conditions for obtaining an efficient, soluble, and biodegradable cationic starch flocculant with optimal structure was proposed. The starch etherification reaction was shortened to less than 12 hours to obtain soluble cationic starch derivatives with a degree of substitution of 0.25 ± 0.03 , which retained the granulometric structure after synthesis.

For the first time, cross-linked cationic starch was applied for the ibuprofen adsorption with sorption capacity above 550 mg/g. Langmuir, Freundlich, Dubinin-Radushkevich and Fowler-Guggenheim adsorption models were used for the first time to evaluate the adsorption of ibuprofen on cross-linked cationic starch granules.

Practical value of the work

The CaO additive used in the cationic starch etherification reaction mixture allows to obtain maximum reaction efficiency of up to 100% and soluble, biodegradable cationic starch derivatives. The duration of the etherification reaction is reduced up to 12 hours. A soluble and biodegradable cationic starch coagulant/flocculant with a degree of substitution of 0.25 ± 0.04 that can partially replace synthetic flocculants in water treatment was proposed. Cross-linked cationic starch sorbents with maximum sorption capacity similar to activated carbon sorbents for ibuprofen adsorption were synthesized.

The main statements of doctoral thesis:

1. In reaction mixture using CaO additive, cationic starch derivatives with preserved granular structure were obtained that are soluble, biodegradable and can replace synthetic flocculants for microalgae aggregation and more than 56% of synthetic flocculant for sewage sludge aggregation;

2. Cross-linked cationic starch has high sorption capacity of ibuprofen (above 550 mg/g).

Approbation of work results

During the doctoral studies, four publications were published in the Clarivate Analytics Web of Science with citation indexes; and eighteen publications were published in scientific conference proceedings. One oral presentation at the international conference in English and one oral presentation at the national conference in Lithuanian were presented, which was awarded for the best presentation in the Biochemistry and Biotechnology section. The prototype of cationic starch coagulant/flocculant was made according to the recommendations and tested in the laboratory.

RESULTS AND DISCUSSION

Characterization of Native Starch

Starches of different natural origin, namely potato, wheat, and corn, were used in the studies of the cross-linking with ECH. As the size of the granules is of great importance in starch modification reactions, the particles were first characterized by using scanning electron microscopy (SEM) and laser diffraction techniques. The SEM images of starch granules of different natural origin are presented in Fig. 1.

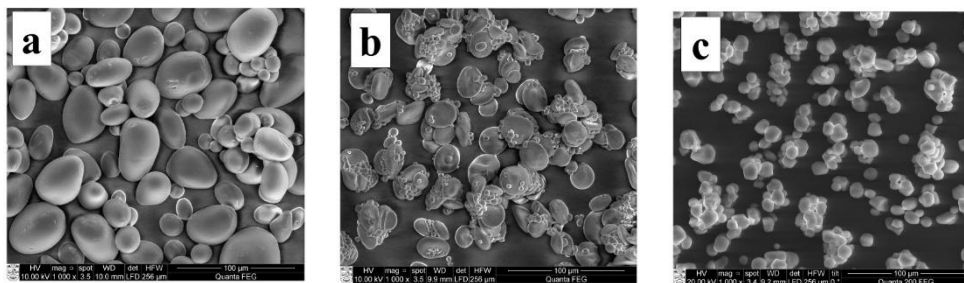


Fig. 1 SEM images of starch granules: a) – potato; b) – wheat; c) – corn.
Magnification 1000x

The particle size distribution profiles were obtained for all three types of starches used in the study with the fractional distribution data given in Table 1.

Table 1 Particle diameter and fractional distribution of starch granules of different natural origin

Origin of native starch	Mean particle diameter, μm	Fractional distribution of particles with characteristic diameter, μm				
		10%	25%	50%	75%	90%
Potato	45.8	14.69 $\pm$ 0.12	24.46 $\pm$ 0.13	35.52 $\pm$ 0.22	47.24 $\pm$ 0.47	57.60 $\pm$ 0.89
Wheat	23.8	2.73 $\pm$ 0.06	6.33 $\pm$ 0.39	16.85 $\pm$ 0.56	24.83 $\pm$ 1.19	29.60 $\pm$ 0.59
Corn	15.4	2.79 $\pm$ 0.10	9.86 $\pm$ 0.21	13.72 $\pm$ 0.20	16.83 $\pm$ 0.28	19.47 $\pm$ 0.51

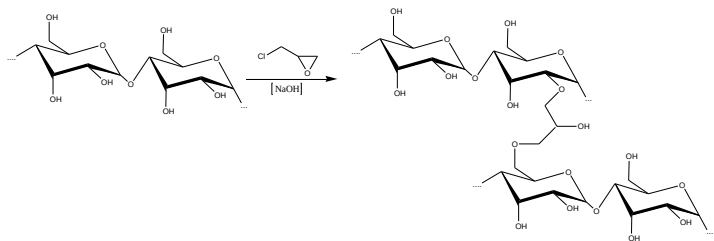
It is evident that the largest granules with the diameter 45.8 μm were characteristic to potato starch. Meanwhile, the smallest granules with the diameter of 15.4 μm were typical for corn starch, while the granules of wheat starch were of intermediate size, i.e. 23.8 μm . As it is shown in Fig. 1, the granules are not uniform,

large, and smaller granules are present in the samples. Corn starch granules are more uniform in size (see Table 1), meanwhile, several fractions can be distinguished in the potato and wheat starches. It can be noted that the granules of studied native starch samples are varying not only in size but also in surface area, which can influence the behavior of granules in water, pasting properties, and chemical modification process.

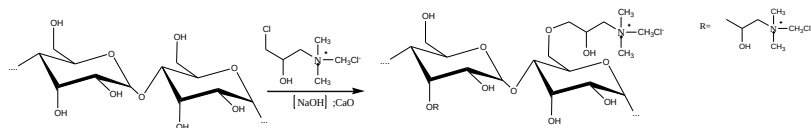
Preparation of Modified Starch and its Structural Properties

Starch of different natural origins has been modified in three different ways (see Fig. 2).

CLS



CS



CLCS

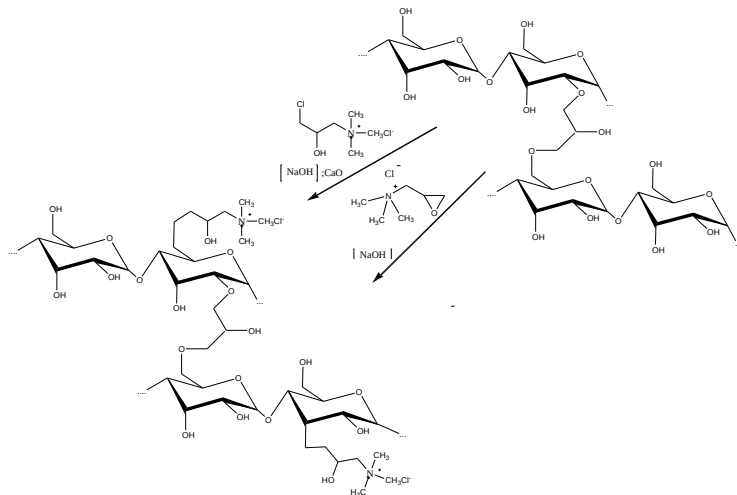


Fig. 2 Synthesis of modified starch derivatives

The chosen potato, wheat, and corn starches were reacted with ECH, by varying the molar ratios of reagents AGU:ECH:NaOH:H₂O in the reaction mixture as follows: 1CLS [1:0.0005:0.0025:10]; 2CLS [1:0.0017:0.003:10]; 3CLS [1:0.0055:0.007:10]; 4CLS [1:0.01:0.012:10]. The reaction mixtures were heated to 45°C temperature for 24 h. Twelve CLS samples that differ in starch natural origin, ECH and NaOH content, were obtained.

CHPTAC was used to obtain modified potato starch derivatives with different amounts of quaternary ammonium groups in their structure. Modification reaction can be carried out with or without CaO additive, which is known [72, 73, 74] to affect the properties of CS derivatives.

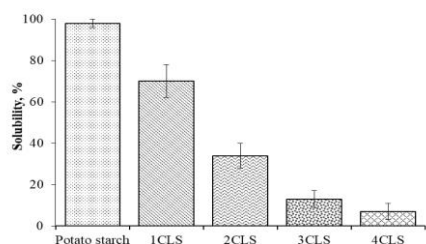
Potato and wheat CLCS derivatives were obtained using a two-step modification method. First, CLS was obtained using ECH (0.1 mol/AGU) in an alkaline medium. Subsequently, CLS was cationized using CHPTAC or GTAC with or without CaO in reaction mixture. Thus, eight CLCS derivatives were obtained, which were used as IB adsorbents in further studies.

Solubility of Cross-Linked Starches in KOH Solution and Determination of Cross-Linking Degree

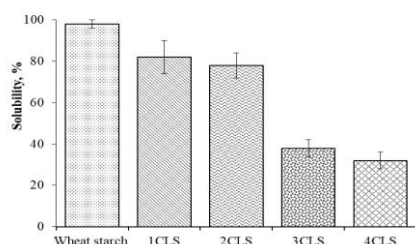
Due to the strong intermolecular interaction forces, i.e. present hydrogen bonds, the polysaccharides are insoluble in water, but they slowly swell and eventually can be dissolved in an aqueous 1M KOH solution. After determining the insoluble part in the sample solution, the DCL can be assessed. Therefore, the solubility of obtained different natural origin 1CLS – 4CLS samples was assessed.

The solubility diagrams of natural and modified starches (see Fig. 3) show that native starches were completely dissolved in KOH solution. Meanwhile, by increasing ECH concentration in the modification mixture, the solubility of the obtained samples was decreased due to the formed cross-links between granular macromolecules.

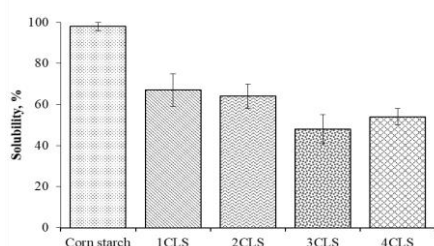
It has been observed that potato starch cross-linking reaction under the selected conditions proceeded best, and when the highest amount of cross-linking reagent was used (0.01 mol/AGU), the lowest solubility (<10%) was achieved. Consequently, the cross-linking degree >90% for potato 4CS sample was calculated. The addition of 0.01 mol of cross-linking agent per mole of AGU resulted in potato, wheat and corn starches granules that were cross-linked to 92.5%, 67.5%, and 46.2%, respectively. The observed trend could be due to the fact that smaller starch granules of the same mass have larger surface area, and if the reaction takes place on the surface of granules, the larger particles will need less cross-linking agent to be cross-linked to the extent.

a

Sample	Degree of cross-linking, %
1CLS	30.4±7.2
2CLS	66.1±1.6
3CLS	86.4±2.5
4CLS	92.5±3.5

b

Sample	Degree of cross-linking, %
1CLS	17.6±6.8
2CLS	21.7±4.2
3CLS	61.6±2.6
4CLS	67.5±2.5

c

Sample	Degree of cross-linking, %
1CLS	32.7±5.9
2CLS	35.7±3.3
3CLS	52.7±4.6
4CLS	46.2±2.3

Fig. 3 Solubility in aqueous 1M KOH solution and degree of cross-linking values of CLS of different natural origin: a) – potato, b) – wheat, c) – corn

Pasting Properties Investigation of Cross-Linked Starches and Evaluation of Cross-Linking Degree

The effectivity of ECH reagent used in the cross-linking of different natural origin starches can be also determined from the rheological investigations of synthesized samples. The viscosity changes of the starch derivatives suspensions were determined by using viscoamylography technique. Foremost, the aqueous suspensions of different concentration, i.e. 2, 4, 6, 8, 10, and 12% were prepared for each sample and tested. It was observed that by increase of the starch concentration, the peak viscosity for potato, wheat, and corn starch ranged from 15 to 3199 BU, from 5 to 1443 BU, and from 3 to 1452 BU, respectively. The optimal concentration range of the suspensions varying from 4% to 10% was chosen for further studies as higher concentrations gave to high viscosities that were out of measurements range, and the

accuracy of the measurements by using lower concentrations were not sufficient. The viscoamylograms of all samples by varying the aqueous suspension concentration from 4% to 10% were recorded, and DCL of different starches obtained by varying the concentration of ECH was calculated (see Table 2).

Table 2 Degree of cross-linking determined by analyzing 4%, 6%, 8%, and 10% aqueous suspensions of CLS

Starch	CLS suspension concentration, %	Cross-linked starch sample			
		1CLS	2CLS	3CLS	4CLS
		Cross-linked starch sample, %			
Potato	4	-*	84.6±1.7	98.9±1.0	99.3±0.5
	6	25.4±3.7	-*	99.7±0.2	99.8±0.2
	8	15.4±3.4	-*	99.8±0.2	99.8±0.2
	10	26.1±2.4	13.7±0.8	99.6±0.2	99.8±0.1
Wheat	4	44.7±2.8	57.5±2.1	57.0±2.2	91.5±2.9
	6	2.0±4.9	14.3±4.3	80.0±1.2	92.9±2.6
	8	10.1±2.1	10.4±3.6	69.5±1.5	97.8±1.2
	10	50.6±3.1	54.6±1.4	72.0±3.2	99.2±0.5
Corn	4	4.9±4.8	-*	75.4±1.8	98.4±1.4
	6	10.7±2.1	-*	89.3±1.5	98.5±1.1
	8	24.5±1.9	-*	88.4±1.6	98.7±1.1
	10	23.8±3.9	-*	68.1±4.1	98.8±0.1

* Obtained viscosity data not appropriate for calculations.

It can be observed that at low concentrations of the cross-linking reagent, the calculated values are ambiguous, and it is difficult to judge real DCL values of the samples. For instance, the DCL determined for the wheat 1CS sample varied from 2.0% to 50.6%, and in some cases, the calculation of this parameter was even impossible as the peak viscosity of some samples, e.g. potato 1CS and 2CS, corn 2CS, were higher than that of native starch. By employing this method, the reliable DCL values were obtained for 4CS samples when the amount of ECH used in reaction was 0.01 mol/AGU, as well as in the case potato 3CS sample when the amount of ECH used was 0.0055 mol/AGU. Furthermore, the obtained results showed that DCL of starches increased with increasing the amount of cross-linking reagent. It is very likely that DCL of starches determination by viscoamylography method would be also suited in the case of higher densities of the cross-links in the samples.

Optimization of the Cationization Reaction

CS derivatives with various DS obtained during the etherification reaction with CHPTAC and the addition of NaOH and in some cases CaO. In this cationization reaction, at first CHPTAC reacts with NaOH to give GTAC, which further reacts with starch [72, 210]. The cationization reaction was modeled using the Response Surface Methodology. In order to obtain CS derivatives with largest DS, two optimizable parameters were chosen: CHPTAC content (A) and NaOH content (B). *Design Expert 13* software was used to analyze the experimental data, create a model, and optimize

the cationization conditions. Experimental DS values ranged from 0.02 to 0.47 without CaO additive and from 0.08 to 0.59 with the additive. The 3D planes conveying the DS dependence on the molar amount of modifying agent and NaOH in the cationization process are shown in Fig.4.

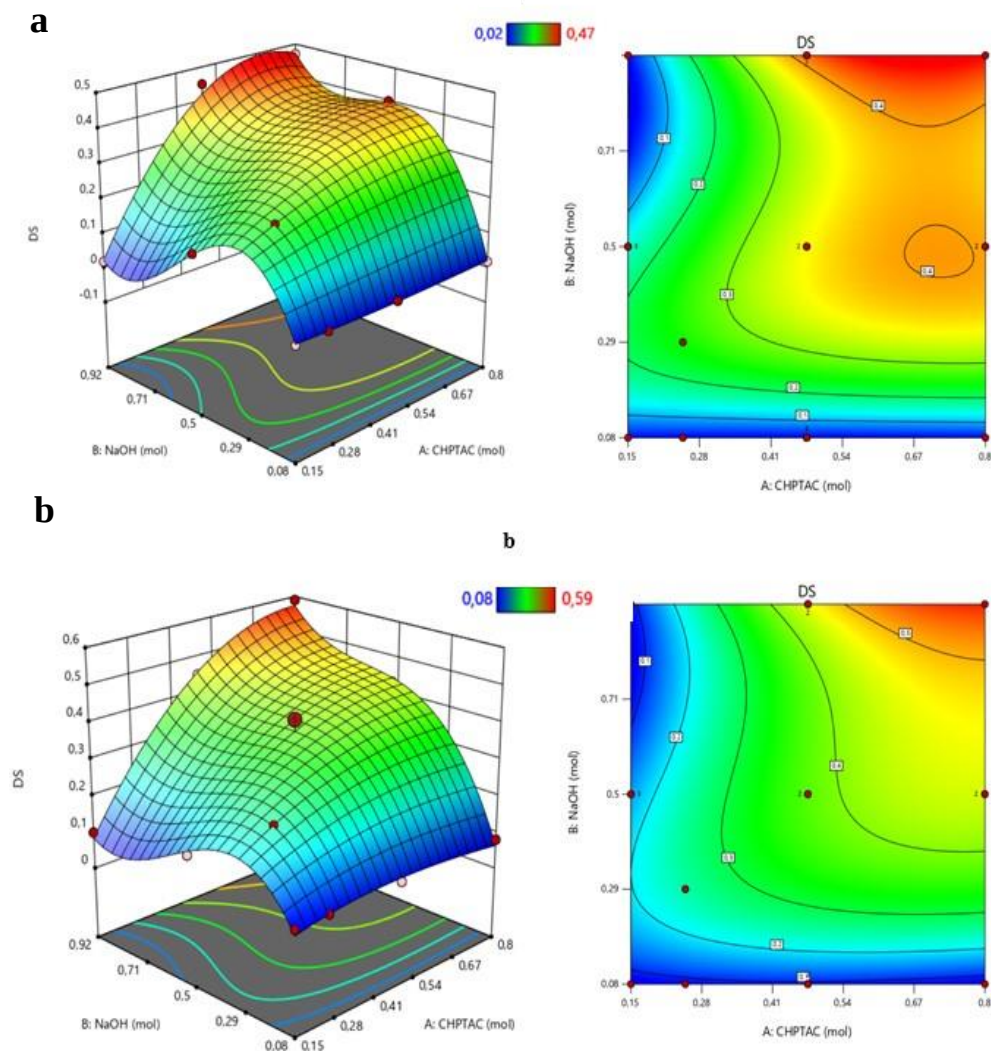


Fig. 4 Dependence of the DS on the different amounts of NaOH and CHPTAC used in the starch cationization reaction: a – without CaO additive, b – with CaO additive.
Reaction temperature 45°C for 48h

Only the addition of CaO in reaction mixture, using the same molar ratios of the materials in the reaction, showed a much higher DS value and a better reaction efficiency (RE). Positive changes were best seen when CS derivatives with DS greater than 0.20 were desired.

Analysis of variance (ANOVA) was used for output data analysis. The suitability of the quadratic polynomial model was assessed by the regression coefficient (R^2) and

the statistical F and p values indicating whether the correlation was statistically significant (see Table 3).

Table 3 ANOVA significant values of the Response Surface Methodology

	F -value		p -value	
	Without CaO	With CaO	Without CaO	With CaO
Model	74.38	163.28	<0.0001	<0.0001
A-CHPTAC	75.69	208.62	<0.0001	<0.0001
B-NaOH	168.26	388.63	<0.0001	<0.0001
AB	31.57	126.23	0.0008	<0.0001
A^2	10.15	18.74	0.0154	0.0034
B^2	54.35	39.88	0.0002	0.0004
R^2	0.9815	0.9915		
Adjusted R^2	0.9683	0.9854		
Predicted R^2	0.8907	0.9251		
Standart Dew	0.0258	0.0209		

The model is significant when it has high F -values and p -values are less than 0.05 [178]. The F and p values for this model without CaO additive were 74.38 and <0.0001, respectively, and with CaO were 163.28 and <0.0001, respectively. Although the obtained models were both significant, the F -value was much higher with the addition of CaO. The reliability of the model was expressed as adjusted R^2 and predicted R^2 . The model fitted the experimental data well, which showed that all variables were significant in the modification.

The Results Evaluation of Solubility, Crystallinity and Cationic Groups Availability of Cationic Starch with Different Degrees of Substitution

In order to get more information about the modification of native potato starch with CHPTAC, the accessibility of cationic groups, solubility in water (SOL), and the crystallinity of CS and CS/CaO granules as well as rheological properties of their aqueous dispersions were investigated. The obtained results are presented in Table 4.

Table 4 The solubility, crystallinity and cationic groups accessibility parameters of CS and CS/CaO

Sample	RE, %	Solubility, %	Availability of Cationic Groups, %	Crystallinity, %
Starch	-	1.1±0.5	-	23.6±1.5
CS _{0.05}	99.9±0.1	2.3±0.6	26.2±1.2	23.0±0.6
CS _{0.10}	99.9±0.1	12.7±0.3	36.4±0.2	20.4±0.7
CS _{0.21}	84.0±4.0	47.5±1.5	45.3±1.8	20.1±1.7
CS _{0.27}	67.5±2.5	23.9±0.2	46.2±0.4	18.1±0.4
CS _{0.28}	46.7±1.3	17.3±1.8	34.4±1.6	17.3±0.1
CS _{0.05} /CaO	99.9±0.1	1.6±0.8	24.3±0.2	22.2±3.2
CS _{0.10} /CaO	99.9±0.1	30.3±1.8	59.4±1.2	20.4±1.1
CS _{0.25} /CaO	99.9±0.1	99.6±0.4	99.8±0.2	18.2±1.2
CS _{0.40} /CaO	99.9±0.1	99.3±0.7	99.7±0.3	13.1±0.5
CS _{0.56} /CaO	93.3±1.7	99.1±0.9	99.4±0.6	5.0±0.3
CS _{0.84} /CaO	84.0±1.0	86.2±1.5	57.4±1.6	4.3±3.3

The solubility of CS samples increased with the increasing amount of cationic reagent used in the reaction until the critical point in the starch granules modification was reached. The highest solubility of CS samples was reached (SOL ~47%) when DS was 0.21. By further increasing the amount of CHPTAC in the cationization reaction the solubility of the obtained samples decreased again. Presumably, with the higher CHPTAC concentration in the reaction mixture, starch granules were modified unevenly by cationization taking place mainly surface of the granules. Therefore, the amount of non-modified starch in the later samples increased and their solubility decreased again. The solubility of CS greatly increased in modification mixture using CaO additive. As could be seen, CS/CaO with DS of 0.25, 0.4, and 0.56 completely dissolved in water (SOL ~100%). The addition of larger quantities of CHPTAC into the reaction mixture similarly decreased the solubility of CS/CaO samples compared to CS samples.

A similar trend was observed when evaluating the accessibility of cationic groups of CS in aqueous medium (see Table 4). The accessibility for CS samples increased with the increasing amount of cationic reagent used in the reaction mixture until the DS of 0.21–0.27 was reached. The accessibility of cationic groups was around 99% in CS/CaO samples with DS = 0.25–0.56. Consequently, CS/CaO samples with a high degree of distribution possess unique high solubility and cationic group accessibility properties. Ionic group accessibility properties are of high importance for ion exchange and sorption processes when high process efficiency can be achieved. The X-ray diffraction analysis was used to investigate the effect of etherification on the morphological structure of starch. With the increased extent of modification, the degree of crystallinity decreased, i.e. the more cationic groups were attached the starch granules became more amorphous (Table 4). In this study, the cationic modification decreased the crystallinity of CS and CS/CaO from 23.6% to 17.3% and 23.6% to 4.3%, respectively. In the case of CS/CaO, no direct influence of Ca²⁺ ions on this process at lower degree of modification was observed. The degree of crystallinity was markedly decreased, when DS of 0.25 was reached. These changes

may be explained by the fact that the structure of CS microgranules changed during cationization, mainly, due to the changes in intermolecular interactions, i.e. primarily the rupture of H-bonds in amorphous and then in closer crystalline regions [35].

As it was mentioned before, the modification of native potato starch by the addition of CaO probably proceeds in the deeper layers of granules. To confirm this presumption, the chosen samples were treated with dimethyl sulfoxide (DMSO) in order to dissolve unmodified or less modified areas of the starches. The morphology of treated CS_{0.25} and CS_{0.25}/CaO samples was investigated by SEM and the images are presented in Fig. 5.

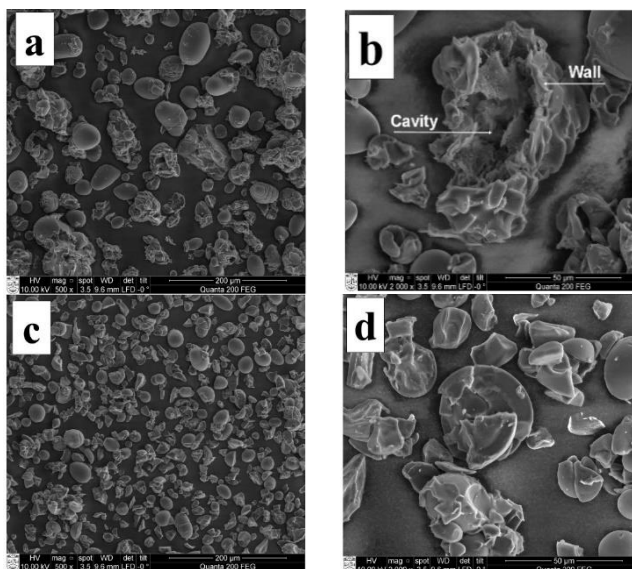


Fig. 5 SEM images of CS_{0.60} (a, b) and CS_{0.25}/CaO (c, d) after treatment with DMSO under magnification of 500× and 2000×, respectively

In contrast to non-treated granules, after a treatment with DMSO, the granules of both modified starches became damaged and only their fragments could be observed. As could be seen from Fig. 5b, cavities are present in the centre of cracked granules generated by dissolving unmodified areas of CS_{0.25}. This observation confirmed that the cationization reaction proceeded not uniformly throughout the whole starch granule but mainly on the surface without the CaO additive in reaction mixture

Cationic Starch Usage for Coagulation/Flocculation in Model Kaolin Dispersion System

When developing new coagulants/flocculants, they are usually first tested using a model system for clarification. Kaolin suspensions are stable and therefore are often chosen as a model system for studying coagulation/flocculation processes. CS derivatives with different DS obtained in the modification without CaO were adapted to destabilize the kaolin suspension. The dependence of the RT of the destabilized

kaolin suspension on the amount of coagulant/flocculant used (mg/g) is given in Fig.6, together with the values of *C* and *FW*.

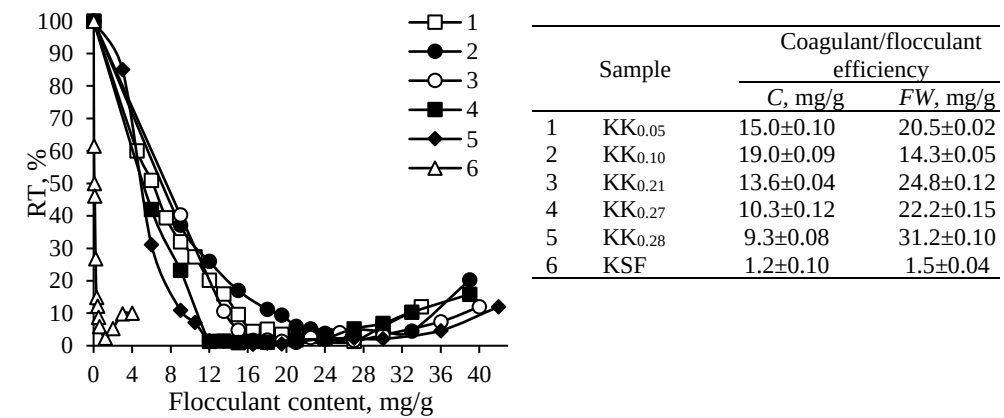


Fig. 6 Dependence of kaolin model suspension RT on coagulant/flocculant content and flocculation efficiency parameters: 1 – CS_{0.05}; 2 – CS_{0.01}; 3 – CS_{0.21}; 4 – CS_{0.27}; 5 – CS_{0.28}; 6 – CSF

The minimum amount of coagulant/flocculant required to destabilize the kaolin suspension with CS derivatives was observed to decrease with increasing DS. There were no trends in *FW* values, but they were quite high compared to cationic synthetic flocculant (CSF) with *FW* = 1.5 ± 0.04mg/g. The minimum dose of coagulants/flocculants obtained would be 9.3 ± 0.08 mg/g and only 1.2 ± 0.10 mg/g using CSF. Analogous studies were performed with CS derivatives obtained with CaO additive in modification mixture. The dependence of the RT of the destabilized kaolin suspension on the amount of coagulant/flocculant used (mg/g) is given in Fig. 7, together with the *C* and *FW* values.

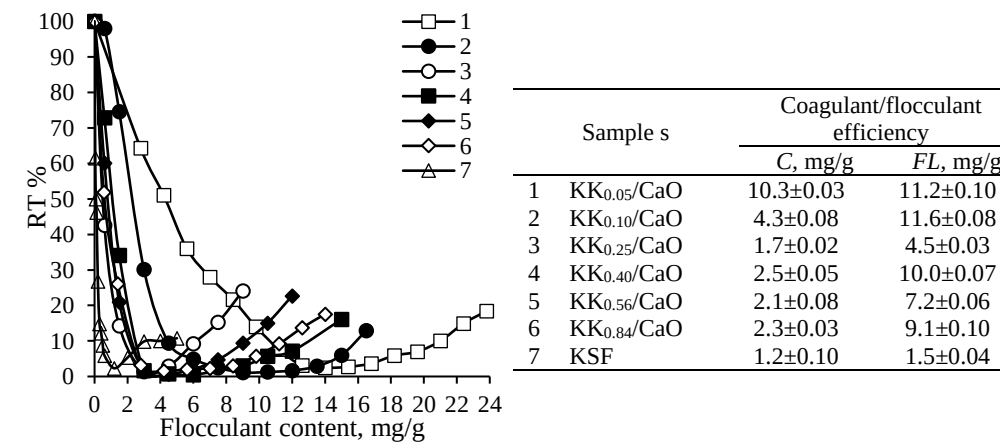


Fig. 7 Dependence of kaolin model suspension RT on coagulant/flocculant content and flocculation efficiency parameters: 1 – CS_{0.05}/CaO; 2 – CS_{0.01}/CaO; 3 – CS_{0.25}/CaO; 4 – CS_{0.40}/CaO; 5 – CS_{0.56}/CaO; 6 – CS_{0.84}/CaO; 7 – CSF

The presented results show obvious differences in the use of CS and CS/CaO in coagulation/flocculation. Even the minimum dose of CS_{0.25}/CaO flocculant was $1.7 \pm 0.02 \text{ mg/g}$, which is close to the CSF and CS derivatives with double DS discussed in literature [35]. The FW value of the mentioned derivative was $4.5 \pm 0.03 \text{ mg/g}$, which was better than the CSF values used today. The obvious difference in flocculation efficiency was due to the modification of CS. The CaO in the reaction mixture allows the modification to proceed over the entire volume of the granule, resulting in soluble CS derivatives with close to 100% availability of cationic groups.

Optimization of the Reaction for Obtaining the Cationic Starch with the Best Coagulation/Flocculation Properties

Previously, the cationization reactions of starch with or without CaO additive in reaction mixture were optimized. CS_{0.25}/CaO was observed to have the best coagulation/flocculation properties. The production of this sample was modeled using the Response Surface Methodology to obtain the desired CS derivative at lowest temperature and shortest time. Thus, two chosen optimizable parameters were temperature (A) and duration (B). The 3D Planes for the influence of cationization reaction conditions selected for optimization on DS and RE are shown in Fig. 8.

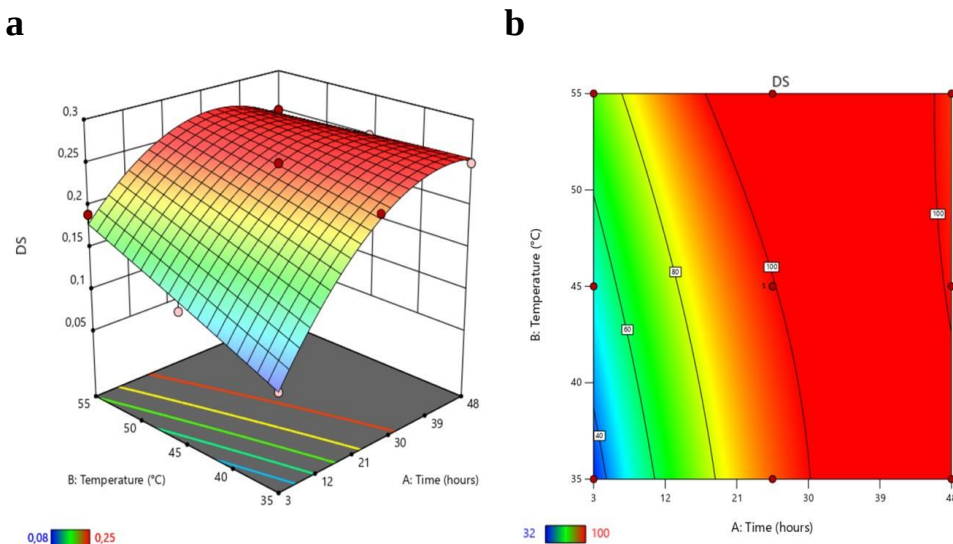


Fig. 8 Dependence of the DS on different temperatures and reaction times: a – DS, b – RE. Reaction reagent molar ratio was 0.25mol CHPTAC and 0.29 mol NaOH, CaO additive was used in the reaction

It can be seen in Fig. 8 that the Ca^{2+} ions in the reaction mixture not only gives better coagulation/flocculation properties or solubility to the obtained CS derivatives, but also accelerate the reaction time. 100% RE was obtained when the reactions were

carried out for 12 hours at 55 °C. Choosing the optimal 45 °C shortens the reaction time from 48 to 20 hours compared to the literature data [35].

Cationic Starch Usage for Compaction of Sewage Sludge

The suitability of CS_{0.25}/CaO for compaction of sewage sludge was assessed by determining the RT of destabilized dispersion systems (as in the case of model system). Fig. 9 shows images of the sewage sludge suspension (1.04 g/l) after the *Jar test*.

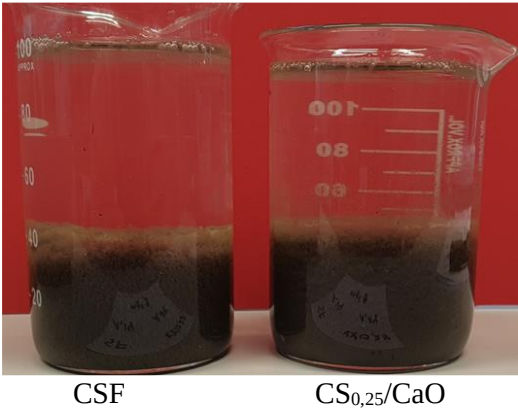


Fig. 9 Precipitated sludge dispersion systems using CSF and CS_{0.25}/CaO in the *Jar test* (minimum flocculant dose 1.2 mg/g)

The dose of coagulant/flocculant used in both beakers was 1.2 mg/g. In both cases, a similar turbidity (0.041 nm) of the upper clear fraction was obtained.

Coagulation/flocculation improves the conditions of the sedimentation process by combining the destabilized particles, increasing their weight, which allows them to be removed by filtration. The sedimentation rate of CSF and CS_{0.25}/CaO was estimated and is shown in Table 5. As can be seen, the CS derivative was completely ineffective compared to the CSF. It was observed that although flocs were formed at the beginning, they do not remain stable and break down into smaller flotating particles with further mixing.

Table 5 The efficiency of flocculants used for sewage sludge flocculation

Sample	Flocculant efficiency	
	C, mg/g	Sedimentation rate, a.u.
CSF	11.00	148.20
CS _{0.25} /CaO	12.02	4.42
CS _{0.25} /CaO + ASF	10.40*	114.22

*ASF content 4.20 mg/g; CS_{0.25}/CaO – 6.20 mg/g

Visually, the sedimentation results can be seen in Fig. 10. The compacted dispersion system of sewage sludge in cylinder 2 was very different from cylinder 4, which used CS_{0.25}/CaO. Although CS_{0.25}/CaO was effective in model systems, good efficiency was not achieved in real systems. Therefore, it was mixed with an anionic synthetic flocculant (ASF), thus partially replacing the non-biodegradable coagulants/flocculants.

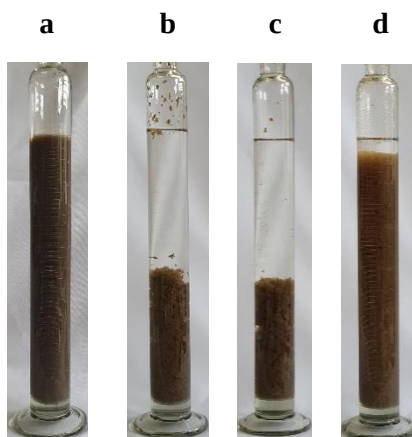


Fig. 10 Sedimented active sewage sludge suspensions from UAB Kauno vandenys, using optimal doses of flocculants: a – control, b – CSF, c – $CS_{0.25}/CaO$ + ASF; d – $CS_{0.25}/CaO$

Cationic Starch Usage for Microalgae Separation

Coagulation/flocculation studies with *Chlorella* microalgae dispersion systems were performed. Algae (7.5 μm) showed high stability, i.e. algal particles do not sediment. CS/CaO derivatives with DS ranging from 0.20 to 0.28 were selected for these studies. The dependence of the RT of the microalgae suspension on the amount of flocculant is shown in Fig. 11, and the dependence of the sedimentation height on the duration of flocculation is shown in Fig. 12.

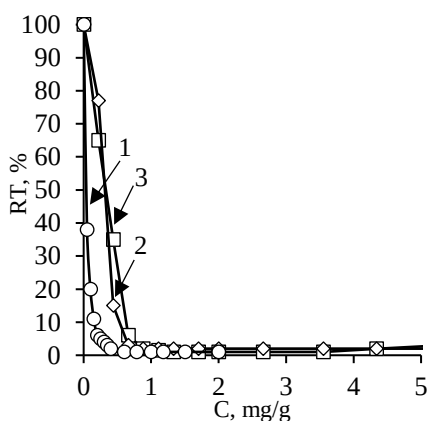


Fig. 11 Dependence of the algal suspension RT on the amount of flocculant: 1 – CSF; 2 – $CS_{0.20}/CaO$; 3 – $CS_{0.28}/CaO$

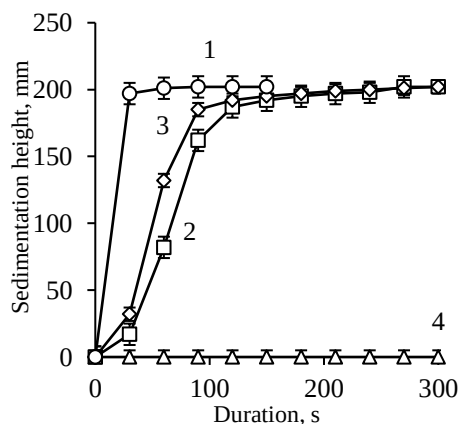


Fig. 12 Dependence of the algal suspension sedimentation height on the flocculation time: 1 – CSF; 2 – $CS_{0.20}/CaO$; 3 – $CS_{0.28}/CaO$; 4 – control sample

The lowest minimum dose was observed for CSF (0.2 mg/g). The minimum dose of $CS_{0.20}/CaO$ required to destabilize the microalgal dispersion system was 0.7 mg/g, and 0.6 mg/g of $CS_{0.28}/CaO$. As can be seen, the DS variation from 0.20 to

0.28 was not significant in these studies compared to the model kaolin suspension (Fig. 6 and Fig. 7). Although CSF showed an extremely low minimum dose, doses of CS derivatives were close to it and *FW* was greater than 5 mg/g using all three coagulants/flocculants. Sedimentation height results correlated with RT results.

Biodegradability of Cationic Starch

It is already known that CS/CaO derivatives are well suited for the separation of microalgae, so the biodegradability of such derivatives is very important in order to not contaminate the microalgae mass. The results of the 28-day biodegradability of potato starch, CSF, CS and CS/CaO derivatives with different DS are shown in Fig.13.

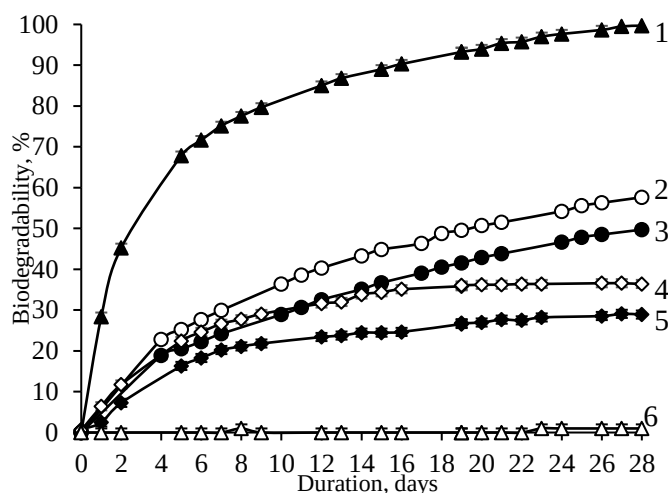


Fig. 13 Dependence of starch, CS and CS/CaO derivatives with different DS biodegradability in compost on duration: 1 – potato starch; 2 – CS_{0.23}/CaO; 3 – CS_{0.23}; 4 – CS_{0.28}/CaO; 5 – CS_{0.28}; 6 – CSF

Natural potato starch decomposed completely after 28 days in the compost. CS and CS/CaO derivatives with DS of 0.23 and 0.28 were used to assess biodegradability. CS_{0.23}/CaO and CS_{0.23} showed higher biodegradability (>50%). However, it can be seen that the CS/CaO derivative was more biodegradable by 8%.

Equilibrium Adsorption of Ibuprofen on Cross-Linked Cationic Potato Starches

Even though the fit of the experimental data to the pseudo-second order kinetic model indicates that the nature of IB adsorption on CLCS with different DS was chemical, more information was necessary about the mechanism and driving forces of the adsorption to evaluate the potential of CLCS as adsorbents. This could be achieved through equilibrium adsorption studies and application of the mathematical adsorption models. The adsorption isotherms of IB on CLCS and CLCS/CaO are given in Fig. 14.

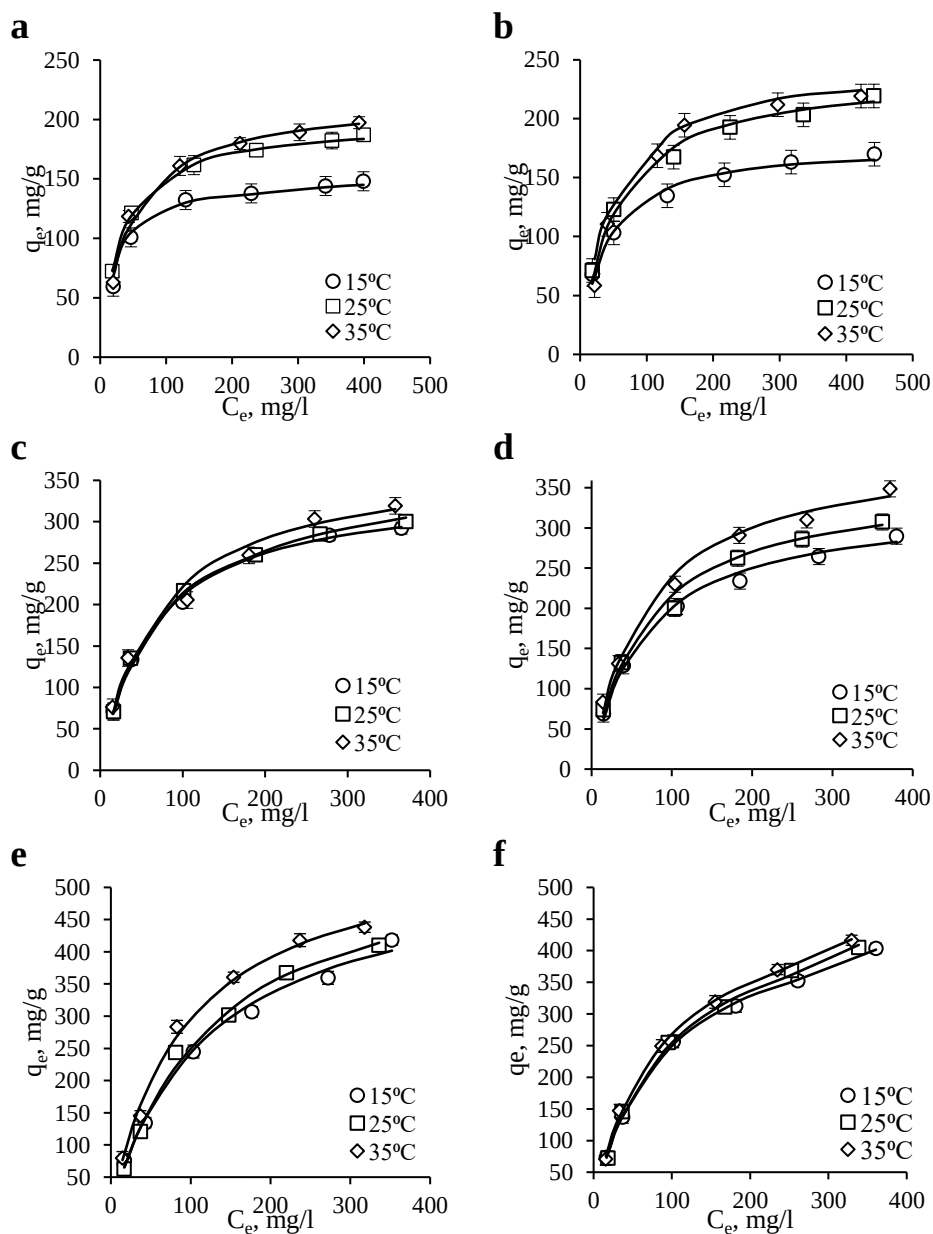


Fig. 14 Adsorption isotherms of IB on CLCS at different temperatures. Symbols represent experimental data and dashed lines represent fitted curves of the Langmuir adsorption model CLCS_{0.21} (a), CLCS_{0.21}/CaO (b), CLCS_{0.31} (c), CLCS_{0.31}/CaO (d), CLCS_{0.51} (e) and CLCS_{0.51}/CaO (f)

The calculated values of Dubinin-Radushkevich, Fowler-Guggenheim, Freundlich and Langmuir adsorption models constants along with the values of the linear correlation coefficient R^2 and standard deviation are given in Table 6.

Table 6 Parameters of four models for IB adsorption onto CLCS at different temperatures

T, °C	Langmuir model		Freundlich model		Dubinin-Radushkevich model		Fowler-Guggenheim model	
	Q_L (mg/g)	R^2	n_F	R^2	E_{DR} (kJ/mol)	R^2	W (kJ/mol)	R^2
CLCS _{0.21}								
15	130.9±0.4	0.995	4.05±0.07	0.721	13.39±0.04	0.762	22.98±0.11	0.851
25	188.1±0.9	0.999	2.82±0.04	0.944	11.72±0.05	0.909	22.71±0.14	0.928
35	208.3±0.2	0.999	2.80±0.08	0.732	11.92±0.04	0.939	18.05±0.40	0.894
CLCS _{0.21} /CaO								
15	179.7±0.3	0.998	3.07±0.08	0.988	12.40±0.02	0.992	26.38±0.13	0.991
25	237.4±0.5	0.997	2.92±0.09	0.967	11.80±0.08	0.983	17.66±0.22	0.978
35	240.3±0.3	0.987	2.37±0.02	0.914	10.85±0.03	0.806	12.72±0.31	0.975
CLCS _{0.31}								
15	344.0±0.4	0.999	2.23±0.10	0.963	10.07±0.04	0.980	8.25±0.10	0.953
25	357.7±0.4	0.988	2.23±0.11	0.934	10.71±0.01	0.955	8.22±0.09	0.980
35	376.3±0.6	0.992	2.24±0.05	0.979	10.86±0.01	0.989	8.25±0.08	0.974
CLCS _{0.31} /CaO								
15	340.7±0.2	0.996	2.90±0.07	0.972	10.25±0.04	0.987	9.39±0.21	0.983
25	369.3±0.3	0.996	2.26±0.06	0.982	10.54±0.03	0.993	8.51±0.24	0.985
35	411.1±0.4	0.995	2.26±0.03	0.988	10.72±0.01	0.996	7.63±0.12	0.987
CLCS _{0.51}								
15	531.6±0.4	0.987	1.79±0.09	0.991	9.02±0.08	0.997	3.45±0.31	0.961
25	539.3±0.5	0.991	1.78±0.08	0.970	8.70±0.02	0.983	3.07±0.30	0.801
35	555.7±0.3	0.994	1.75±0.02	0.970	9.62±0.03	0.983	3.01±0.41	0.852
CLCS _{0.51} /CaO								
15	530.9±0.7	0.999	1.87±0.02	0.971	9.23±0.05	0.986	4.32±0.31	0.947
25	554.7±0.5	0.996	1.80±0.04	0.955	9.33±0.01	0.972	3.83±0.51	0.873
35	559.4±0.3	0.998	1.81±0.02	0.960	9.76±0.03	0.977	4.09±0.21	0.912

According to the Langmuir adsorption model [156], IB was adsorbed on the active centres of CLCS. Since chemisorption occurs, these active sites in CLCS could primarily be quaternary ammonium groups. The value of Q_L increased, as did the q_e , as the temperature of adsorption and the DS of CLCS increased, indicating that chemisorption took place.

Freundlich adsorption model was fitted to experimental data to obtain more information about the favourability of IB adsorption on CLCS. It can be observed that the value of the constant n_F was higher than 2 for CLCS samples with the DS <0.51, i.e. adsorption proceeded fairly easily (Table 6). However, for the CLCS_{0.51} and CLCS_{0.51}/CaO samples the values of n_F varied from 1.75 ± 0.02 to 1.87 ± 0.02, indicating that adsorption of IB on these sorbents was moderately difficult. A tendency can also be observed that the values of n_F decrease with an increase of DS of CLCS and a subsequent increase in the amount of adsorbed IB. This shows that adsorption conditions become less favourable for IB adsorption on CLCS as the amount of adsorbed IB increases; this could be due to spatial hindrance and less free active sites left.

The Dubinin-Radushkevich adsorption model can provide more information about the nature and mechanism of adsorption [164]. The E_{DR} values for IB adsorption

on CLCS are in the range from 13.39 ± 0.04 to 8.70 ± 0.02 kJ/mol (see Table 6) and indicate that adsorption of IB on CLCS followed the ion-exchange mechanism (chemisorption).

The Fowler-Guggenheim adsorption model [174] was fitted to experimental data to investigate whether any interaction between adsorbed molecules occurs. For IB adsorption on CLCS, the values of Fowler-Guggenheim constant W are in the range from 22.98 ± 0.11 to 3.01 ± 0.41 kJ/mol (see Table 6), indicating that interaction between adsorbed molecules occurs and this interaction was favorable.

Characteristics of Cross-Linked Cationic Potato Starches Granules after IB Adsorption

The equilibrium adsorption studies discussed earlier confirmed the success of IB adsorption on CLCS due to chemical interaction. The calculated parameters of the adsorption models showed that the driving force of adsorption was electrostatic interaction between quaternary ammonium groups of modified starches and carboxylate groups of IB (see Fig. 15).

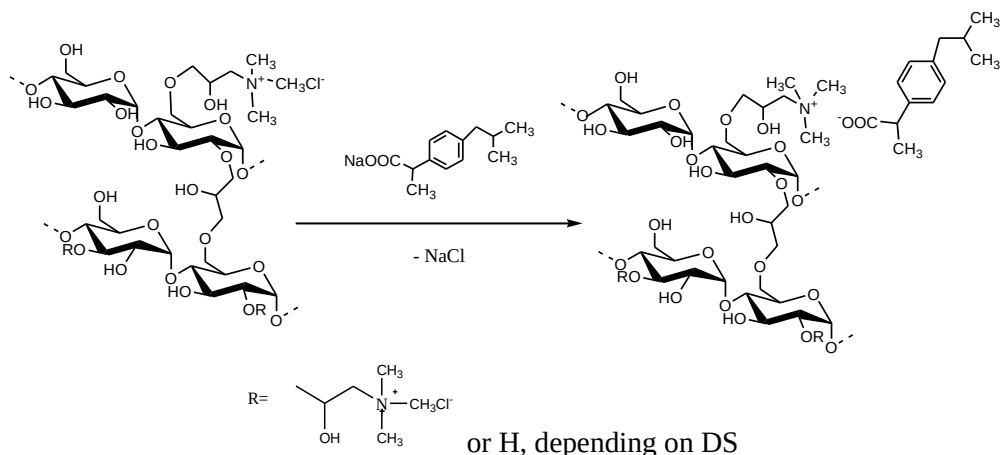


Fig. 15 Scheme of IB adsorption on CLCS

Interaction between different CLCS particles after adsorption of IB was also confirmed by SEM. After modification reaction and purification, the surface of $\text{CLCS}_{0.31}$ and $\text{CLCS}_{0.31}/\text{CaO}$ granules was smooth without any visible impurities or obvious defects (Fig. 16). From SEM images of the air-dried $\text{CLCS}_{0.31}/\text{CaO}$ -IB and $\text{CLCS}_{0.31}$ -IB particles it could be observed that particles tend to clump together and form aggregates. The $\text{CLCS}_{0.31}/\text{CaO}$ -IB granules after adsorption increased and swelled more than $\text{CLCS}_{0.31}$ -IB. $\text{CLCS}_{0.31}/\text{CaO}$ -IB and $\text{CLCS}_{0.31}$ -IB were freeze-dried to further investigate the surfaces of CLCS granules after adsorption of IB. The CLCS after adsorption of IB retained its granular form; however, some visible damage on the surface of granules was observed (Fig. 16 samples c and f). These damages on the surface of the granules could have resulted from the interaction of the adsorbed molecules, which was confirmed by the Fowler-Guggenheim model.

The IB adsorption on CLCS could have proceeded not only due to electrostatic interaction but physical forces may have also played a role in adsorption. The

presence of the aromatic ring in the IB structure could indicate that the hydrophobic effect was the main physical force. A hydrophobic effect could occur between IB molecules adsorbed on the same CLCS particle, between already adsorbed IB molecules and IB molecules still present in the adsorption solution or between IB molecules adsorbed on different CLCS particles.

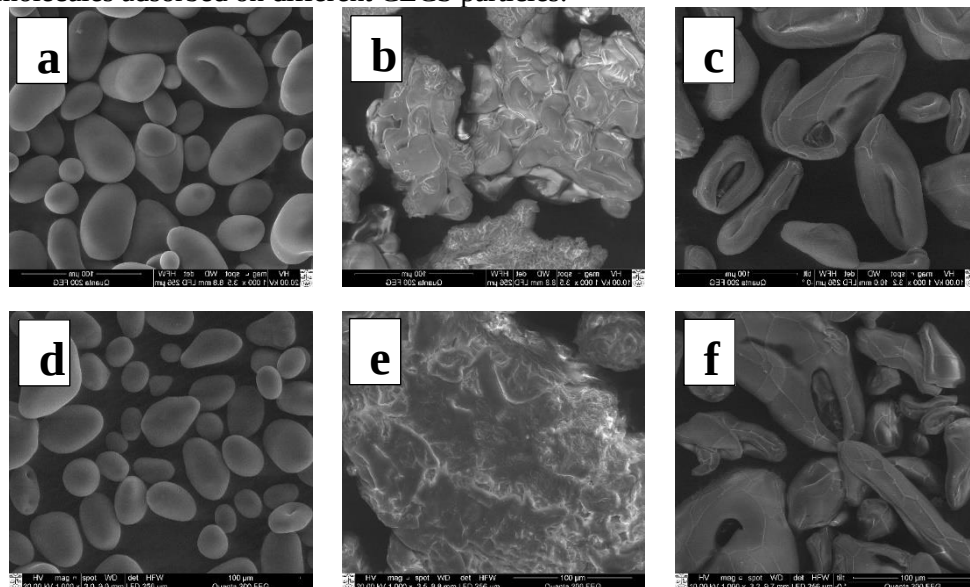


Fig. 16 SEM micrographs of CLCS_{0.31} and CLCS_{0.31}/CaO before and after IB sorption: a – CLCS_{0.31}, b – air dried CLCS_{0.31} IB, c – freeze-dried CLCS_{0.31} IB, d – CLCS_{0.31}/CaO, e – air dried CLCS_{0.31}/CaO IB, f – freeze-dried CLCS_{0.31}/CaO IB. Magnification 1000x

CONCLUSIONS

1. The results of determining the degree of cross-linking depended on the size of starch granules of different natural origin for cross-linked starch derivatives obtained using epichlorohydrin. The smaller particles required a higher amount of modifying agent to obtain analogous changes in properties as when modifying the larger granules of starch as confirmed by results of rheological and solubility investigations. The two methods for determining the degree of cross-linking are best applied to cross-linked starch for which the epichlorohydrin content was $0.0055 \text{ mol/mol}_{\text{starch}}$ and more.
2. The reaction efficiency up to 99% was achieved and granule structure was preserved when the amount of quaternary ammonium groups attached was up to $0.40 \text{ mol/mol}_{\text{starch}}$ during the etherification reaction using 3-chloro-2-hydroxypropyltrimethylammonium chloride in the presence of Ca^{2+} ion additive.
 - 2.1. The CaO additive used in the modification reaction mixture prolongs the purification of the derivatives from 16 to 56 hours, compared to derivatives obtained without the additive in reaction mixture. In the course of etherification in the entire volume of the granule, soluble derivatives of cationic starch with 100% cationic groups availability were obtained, which form less viscous aqueous solutions compared to the derivatives obtained without the use of an additive in the modification reaction mixture.
 - 2.2. The presence of Ca^{2+} ions in the reaction mixture weakens the electrostatic interaction between the starch and the modifying agent. The molecules of 3-chloro-2-hydroxypropyltrimethylammonium chloride can more easily enter the inner layers of the starch granule, so that cationization takes place throughout the volume of granule.
3. The best coagulation/flocculation properties in the model kaolin dispersion system were demonstrated by cationic starch derivatives with the amount of quaternary ammonium groups of $0.25 \pm 0.03 \text{ mol/mol}_{\text{starch}}$, which were obtained using CaO additive in the reaction mixture.
 - 3.1. An efficient flocculation technology using anionic and cationic flocculants was proposed, where a large part (over 56%) of the anionic flocculant was replaced by biodegradable cationic starch.
 - 3.2. Coagulation/flocculation of microalgae on cationic starch derivatives with the amount of quaternary ammonium groups of $0.25 \pm 0.03 \text{ mol/mol}_{\text{starch}}$ gave most effective results and minimal doses were several hundred times lower compared to literature data.
4. The best conditions to obtain the cationic starch derivative with the amount of quaternary ammonium groups of $0.25 \text{ mol/mol}_{\text{starch}}$ are 45°C for 20 h. A prototype was prepared and tested in the laboratory according to the recommendations confirmed by the study results.
5. Adsorption of ibuprofen in an aqueous medium involves an electrostatic interaction between the quaternary ammonium groups of cross-linked cationic starch and the carboxylate groups of ibuprofen. The Langmuir adsorption model best fits the experimental data. The maximum adsorption capacity of ibuprofen on cross-linked cationic starch granules was $559.4 \pm 0.3 \text{ mg/g}$.

LITERATŪROS SĄRAŠAS

1. MACCZAK, P., H. KACZMAREK ir M. ZIEGLER-BOROWSKA. Recent achievements in polymer bio-based flocculants for water treatment. *Materials* [interaktyvus]. MDPI, September 2020, 13(18), 3951 [žiūrėta 2021-10-14] ISSN 1996-1944. Prieiga per: <https://doi.org/10.3390/ma13183951>
2. SCHWARZENBACH, R. P., B. I. ESCHER, K. FENNER, T. B. HOFSTETTER, C. A. JOHNSON, U. VON GUNTEN ir B. WEHRLI. The challenge of micropollutants in aquatic systems. *Science* [interaktyvus]. August 2006, 313, 1072 – 1077. [žiūrėta 2022-01-14]. ISSN 0036-8075. Prieiga per: <https://doi.org/10.1126/science.1127291>
3. DUONG, M, F. SALVO, A. PARIENTE, A. ABOUELFATH, R. LASSALLE, C. DROZ, P. BLIN ir N. MOORE. Usage patterns of ‘over-the-counter’ vs prescription-strength nonsteroidal anti-inflammatory drugs in France. *British Journal of Clinical Pharmacology* [interaktyvus]. May 2014, 77(5), 887 – 95 [žiūrėta 2018-12-10]. ISSN 0306-5251. Prieiga per: <https://doi.org/10.1111/bcp.12239>
4. SARGANAS, G., A. K. BUTTERY, W. ZHUANG, I.-K. WOLF, D. GRAMS, A. S. ROSARIO, C. SCHEIDT-NAVE ir H. KNOPF. Prevalence, trends, patterns and associations of analgesic use in Germany. *BMC Pharmacology and Toxicology* [interaktyvus]. Springer, October 2015, 16:28 (1 – 13) [žiūrėta 2018-12-10]. ISSN 20506511 Prieiga per: <https://doi.org/10.1186/s40360-015-0028-7>
5. State Medicines Control Agency of Lithuania. [interaktyvus].2018. [žiūrėta 2019-04-10]. Prieiga per internetą: <https://www.vvkt.lt/index.php?3947522303>
6. OBA, S. N., J. O. IGHALO, C. O. ANIAGOR ir C. A. IGWEGBE. Removal of ibuprofen from aqueous media by adsorption: A comprehensive review. *Science of The Total Environment* [interaktyvus]. Elsevier, August 2021, 780, 146608 [žiūrėta 2022-01-14] ISSN 0048-9697. Prieiga per: <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2021.146608>
7. CHEN, J., L. CHEN, F. XIE ir X. LI. Drug delivery applications of starch biopolymer derivatives, *Starch vadovėlis* 29 – 40 [interaktyvus]. [žiūrėta 2019-04-02]. Prieiga per Springer.
8. WANG, S., J. BLAZEK, E. GILBERT ir L. COPELAND. New insights on the mechanism of acid degradation of pea starch. *Carbohydrate Polymers* [interaktyvus]. Elsevier, February 2012, 87(3), 1941 – 1949 [žiūrėta 2020-11-08]. ISSN 0144-8617. Prieiga per: <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2011.09.093>
9. CAO, J. ir C. A BILLOWS. Crystallinity determination of native and stretched wool by X-ray diffraction. *Polymer International* [interaktyvus]. Wiley Online Library, September 1999, 48(10), 1027 – 1033. [žiūrėta 2022-01-24]. ISSN 1097-0126. Prieiga per: [https://doi.org/10.1002/\(sici\)1097-0126\(199910\)48:10<1027::aid-pi264>3.0.co;2-9](https://doi.org/10.1002/(sici)1097-0126(199910)48:10<1027::aid-pi264>3.0.co;2-9)
10. LOPEZ-RUBIO, A., B. M. FLANAGAN, E. P. GILBERT, M. J. GIDLEY. A novel approach for calculating starch crystallinity and its correlation with double helix content: A combined XRD and NMR study. *Biopolymers* [interaktyvus]. Wiley Online Library, September 2008, 89(9), 761 – 768 [žiūrėta 2022-01-24]. ISSN 1097-0282. Prieiga per: <https://doi.org/10.1002/bip.21005>
11. LI, C., I. D. GODWIN ir R. G. GILBERT. Diurnal changes in Sorghum leaf starch molecular structure. *Plant Science* [interaktyvus]. Elsevier, October 2015, 239, 147 – 154 [žiūrėta 2021-11-26]. ISSN 0168-9452. Prieiga per: <https://doi.org/10.1016/j.plantsci.2015.07.026>
12. COPELAND, L., J. BLAZEK, H. SALMAN ir M. C. TANG. Form and functionality of starch. *Food Hydrocolloids* [interaktyvus]. Elsevier, August 2009, 23(6), 1527 – 1534 [žiūrėta 2021-03-17]. ISSN 0268-005X. Prieiga per: <https://doi.org/10.1016/j.foodhyd.2008.09.016>

13. XU, Y., E. N. SISMOUR, C. GRIZZARD, M. THOMAS, D. PESTOV, Z. HUBA, T.WANG ir H. L. BHARDWAJ. Morphological, structural, and thermal properties of starch nanocrystals affected by different botanic origins. *Cereal Chemistry Journal* [interaktyvus]. Wiley Online Library, July 2014, 91(4), 383 – 388 [žiūrėta 2021-08-24]. ISSN 1943-3638. Prieiga per: <https://doi.org/10.1094/CCHEM-10-13-0222-R>
14. ZENG, J., H. GAO ir G. LI. Functional properties of wheat starch with different particle size distribution. *Journal of the Science of Food and Agriculture* [interaktyvus]. Wiley Online Library, April 2013, 94(1), 57 – 62 [žiūrėta 2020-11-08]. ISSN 1097-0010. Prieiga per: <https://doi.org/10.1002/jsfa.6186>
15. JANE, J. Starch properties, modifications, and applications. *Journal of Macromolecular Science, Part A* [interaktyvus]. Taylor and Francis Online, September 2006, 32(4), 751 – 757 [žiūrėta 2021-03-17]. ISSN 1060-1325. Prieiga per: <https://doi.org/10.1080/10601329508010286>
16. SINGH, N., J. SINGH, L. KAUR, N. SINGH SODHI ir B. SINGH GILL. Morphological, thermal and rheological properties of starches from different botanical sources. *Food Chemistry* [interaktyvus]. Elsevier, May 2003, 81(2), 219 – 231. [žiūrėta 2022-01-24]. ISSN 0308-8146. Prieiga per: [https://doi.org/10.1016/s0308-8146\(02\)00416-8](https://doi.org/10.1016/s0308-8146(02)00416-8)
17. BURRELL, M. M. Starch: the need for improved quality or quantity--an overview. *Journal of Experimental Botany* [interaktyvus]. Oxford Academic, January 2003, 54(382), 451–456. [žiūrėta 2019-12-06]. ISSN 1460-2431. Prieiga per: <https://doi.org/10.1093/jxb/erg049>
18. SUD, D., G. MAHAJAN ir M. KAUR. Agricultural waste material as potential adsorbent for sequestering heavy metal ions from aqueous solutions – A review. *Bioresource Technology* [interaktyvus]. Elsevier, September 2008, 99(14), 6017 – 6027 [žiūrėta 2022-01-24]. ISSN 0960-8524. Prieiga per: <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2007.11.064>
19. KAUR, B., F. ARIFFIN, R. BHAT ir A. A. KARIM. Progress in starch modification in the last decade. *Food Hydrocolloids* [interaktyvus]. Elsevier, March 2012, 26(2), 398 – 404 [žiūrėta 2021-06-04]. ISSN 0268-005X. Prieiga per: <https://doi.org/10.1016/j.foodhyd.2011.02.016>
20. THARANATHAN, R. N. Starch — value addition by modification. *Critical Reviews in Food Science and Nutrition* [interaktyvus]. Taylor and Francis Online, January 2007, 45(5), 371 – 384 [žiūrėta 2021-06-04]. ISSN 1040-8398. Prieiga per: <https://doi.org/10.1080/10408390590967702>
21. MANIGLIA, B. C., N. CASTANHA, P. LE-BAIL, A. LE-BAIL ir P. E. D. AUGUSTO. Starch modification through environmentally friendly alternatives: a review. *Critical Reviews in Food Science and Nutrition* [interaktyvus]. Taylor and Francis Online, June 2020, 61(15), 1 – 24 [žiūrėta 2021-06-04]. ISSN 1040-8398. Prieiga per: <https://doi.org/10.1080/10408398.2020.1778633>
22. GUO, J., J. WANG, G. ZHENG ir X. JIANG. Optimization of the removal of reactive golden yellow SNE dye by cross-linked cationic starch and its adsorption properties. *Journal of Engineered Fibers and Fabrics* [interaktyvus]. SAGE journals, July 2019, 14, 1 – 13 [žiūrėta 2019-06-28]. ISSN 15589250. Prieiga per: <https://doi.org/10.1177/1558925019865260>
23. CHUNG, H.-J., D. MIN, J.-Y. KIM ir S.-T. LIM. Effect of minor addition of xanthan on cross-linking of rice starches by dry heating with phosphate salts. *Journal of Applied Polymer Science* [interaktyvus]. Wiley Online Library, August 2007, 105(4), 2280 – 2286. [žiūrėta 2019-04-18]. ISSN 0021-8995. Prieiga per: <https://doi.org/10.1002/app.26237>

24. OTACHE, M. A., R. U. DURU, O. ACHUGASIM ir O. J. ABAYEH. Advances in the modification of starch via esterification for enhanced properties. *Journal of Polymers and the Environment* [interaktyvus]. Springer, January 2021, 29, 1365 – 1379. [žiūrėta 2021-10-25]. ISSN 15728900. Prieiga per: <https://doi.org/10.1007/s10924-020-02006-0>
25. DE OLIVEIRA, N. R., B. FORNACIARI, S. MALI ir G. M. CARVALHO. Acetylated starch-based nanoparticles: synthesis, characterization, and studies of interaction with antioxidants. *Starch* [interaktyvus]. Wiley Online Library, March 2018, 70(3 – 4), 1700170 [žiūrėta 2019-04-18]. ISSN 1521-379X. Prieiga per: <https://doi.org/10.1002/star.201700170>
26. BANERJEE, C., P. GUPTA, S. MISHRA, G. SEN, P. SHUKLA ir R. BANDOPADHYAY. Study of polyacrylamide grafted starch based algal flocculation towards applications in algal biomass harvesting. *International Journal of Biological Macromolecules* [interaktyvus]. Elsevier, November 2012, 51(4), 456 – 461 [žiūrėta 2020-10-25]. ISSN 0141-8130. Prieiga per: <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2012.06.011>
27. XU, S.-M., S. FENG, G. PENG, J. D. WANG ir A. YUSHAN. Removal of Pb (II) by crosslinked amphoteric starch containing the carboxymethyl group. *Carbohydrate Polymers* [interaktyvus]. Elsevier, May 2005, 60(3), 301 – 305 [žiūrėta 2020-11-08]. ISSN 0144-8617. Prieiga per: <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2005.01.018>
28. KUO, W.-Y. ir LAI H.-M. Changes of property and morphology of cationic corn starches. *Carbohydrate Polymers* [interaktyvus]. Elsevier, June 2007, 69 (3), 544 – 553 [žiūrėta 2020-11-08]. ISSN 0144-8617. Prieiga per: <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2007.01.012>
29. KLIMAVICIUTE, R., A. RIAUKA ir A. ZEMAITAITIS. The binding of anionic dyes by cross-linked cationic starches. *Journal of Polymer Research* [interaktyvus]. Springer, December 2006, 14, 67 – 73. [žiūrėta 2019-07-02]. ISSN 1572-8935. Prieiga per: <https://doi.org/10.1007/s10965-006-9082-6>
30. HAACK, V., T. HEINZE, W.-M KULICKE ir G. OELMEYER. Starch derivatives of high degree of functionalization, 8. synthesis and flocculation behavior of cationic starch polyelectrolytes. *Macromolecular Materials and Engineering* [interaktyvus]. Wiley Online Library, August 2002, 287(8), 495-502 [žiūrėta 2019-07-02]. ISSN 1439-2054. Prieiga per: [https://doi.org/10.1002/1439-2054\(20020801\)287:8<495::AID-MAME495>3.0.CO;2-K](https://doi.org/10.1002/1439-2054(20020801)287:8<495::AID-MAME495>3.0.CO;2-K)
31. KHALIL, M. I. Ir A. A. ALY. Evaluation of some starch derivatives containing amide groups as flocculants. *Starch* [interaktyvus]. Wiley Online Library, July 2001, 53(7), 323 – 329 [žiūrėta 2020-02-23]. ISSN 1521-379X. Prieiga per: [https://doi.org/10.1002/1521-379X\(200107\)53:7<323::AID-STAR323>3.0.CO;2-Z](https://doi.org/10.1002/1521-379X(200107)53:7<323::AID-STAR323>3.0.CO;2-Z)
32. SITOHY, M. Z., S. S. EL-SAADANY, S. M. LABIB ir M. F. RAMADAN. Physicochemical properties of different types of starch phosphate monoesters. *Starch* [interaktyvus]. Wiley Online Library, June 2000, 52(4), 101 – 105 [žiūrėta 2019-04-18]. ISSN 1521-379X. Prieiga per: [https://doi.org/10.1002/1521-379X\(200006\)52:4<101::AID-STAR101>3.0.CO;2-W](https://doi.org/10.1002/1521-379X(200006)52:4<101::AID-STAR101>3.0.CO;2-W)
33. HEINZE, U., D. KLEMM, E. UNGER ir F. PIESCHEL. New starch phosphate carbamides of high swelling ability: synthesis and characterization. *Starch* [interaktyvus]. Wiley Online Library, February 2003, 55(2), 55 – 60 [žiūrėta 2020-05-13]. ISSN 1521-379X. Prieiga per: <https://doi.org/10.1002/star.200390017>
34. DIN, Z.-UD, H. XIONG ir P. FEI. Physical and chemical modification of starches - a review. *Critical Reviews in Food Science and Nutrition* [interaktyvus]. Taylor and Francis Online, May 2017, 57(12), 2691 – 2705 [žiūrėta 2020-09-02]. ISSN 1040-8398. Prieiga per: <https://doi.org/10.1080/10408398.2015.1087379>

35. LEKNIUTE-KYZIKE, E., J. BENDORAITIENE, P. P. DANILOVAS ir A.ZEMAITAITIS. A novel way to obtain effective cationic starch flocculants. *Desalination and Water Treatment* [interaktyvus]. Taylor and Francis Online, January 2016, 57(50), 23728 – 23738 [žiūrėta 2018-09-29]. ISSN 1944-3986. Prieiga per: <https://doi.org/10.1080/19443994.2016.1138892>
36. 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, July 2017, 181 (1), 112 – 124 [žiūrėta 2019-04-02]. ISSN 2732289 Prieiga per: <https://doi.org/10.1007/s12010-016-2202-9>
37. HUANGA, Y., C. WEIA, Q. LIAOA, A. XIAA, X. ZHUA ir X. ZHUA. 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 2020-01-11]. ISSN 0960-8524. Prieiga per: <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2018.12.072>
38. LAWCHOOCHAIKUL, S., P. MONVISADE ir P. SIRIPHANNON. Cationic starch intercalated montmorillonite nanocomposites as natural based adsorbent for dye removal. *Carbohydrate Polymers* [interaktyvus]. Elsevier, February 2021, 253(1) 117230 [žiūrėta 2022-02-15]. ISSN 0144-8617. Prieiga per: <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2020.11723>
39. GUO, J., J. WANG ir G. ZHENG. Synthesis of cross-linking cationic starch and its adsorption properties for reactive dyes. *IOP Conference Series: Earth and Environmental Science* [interaktyvus]. IOPscience, November 2019, 227(6), 062034 [žiūrėta 2022-02-15]. ISSN 17551315. Prieiga per: <https://doi.org/10.1088/1755-1315/227/6/062034>
40. MANOI, K. ir S. S. H. RIZVI. Physicochemical characteristics of phosphorylated cross-linked starch produced by reactive supercritical fluid extrusion. *Carbohydrate Polymers* [interaktyvus]. Elsevier, July 2010, 81(3), 687 – 694 [žiūrėta 2020-09-02]. ISSN 0144-8617. Prieiga per: <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2010.03.042>
41. SHAH, N., R. K. MEWADA ir T. MEHTA. Crosslinking of starch and its effect on viscosity behaviour. *Reviews in Chemical Engineering* [interaktyvus]. De Gruyter, January 2016, 32(2) 265 – 270 [žiūrėta 2020-09-02]. ISSN 01678299. Prieiga per: <https://doi.org/10.1515/revce-2015-0047>
42. MORTON, W. Rutenberg ir Daniel SOLAREK. *Starch: Chemistry and Technology. Starch derivatives: production and uses.* Academic press. 1984
43. KOU, T., ir Q. GAO. New insight in crosslinking degree determination for crosslinked starch. *Carbohydrate Research* [interaktyvus]. Elsevier, March – April 2018, 458 – 459, 13 – 18 [žiūrėta 2020-10-14]. ISSN 0008-6215. Prieiga per: <https://doi.org/10.1016/j.carres.2018.01.009>
44. MURPHY, J., ir J. P. RILEY. A modified single solution method for the determination of phosphate in natural waters. *Analytica Chimica Acta* [interaktyvus]. Elsevier, 1962, 27, 31 – 36 [žiūrėta 2020-10-14]. ISSN 0003-2670. Prieiga per: [https://doi.org/10.1016/s0003-2670\(00\)88444-5](https://doi.org/10.1016/s0003-2670(00)88444-5)
45. WONGSAGONSUP, R., S. SHOBNSGOP, B. OONKHANOD ir B. S. VARVANIT. Zeta potential (ζ) and pasting properties of phosphorylated or crosslinked rice starches. *Starch*, [interaktyvus]. Wiley Online Library, December 2004, 57, 32 – 37 [žiūrėta 2020-02-17]. ISSN 1521-379X. Prieiga per: <https://doi.org/10.1002/star.200400311>
46. WANG, S., B. ZHANG, T. CHEN, C. LI, X. FU ir Q. HUANG. Chemical cross-linking controls in vitro fecal fermentation rate of high-amylose maize starches and regulates gut microbiota composition. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* [interaktyvus]. ACS Publications, October 2019, 67(49), 13728 – 13736 [žiūrėta 2021-02-17]. ISSN 0021-8561. Prieiga per: <https://doi.org/doi:10.1021/acs.jafc.9b04410>

47. Jyothi, A. N., S. N. Moorthy, K. N. Rajasekharan. Effect of cross-linking with epichlorohydrin on the properties of cassava (*manihot esculenta crantz*) starch. *Starch [interaktyvus]*. Wiley Online Library, June 2006, 58(6), 292 – 299 [žiūrėta 2019-04-18]. ISSN 1521-379X. Prieiga per: <https://doi.org/10.1002/star.200500468>
48. SHI, J., Z. SUN ir Y.-C. SHI. Improved in vitro assay of resistant starch in cross-linked phosphorylated starch. *Carbohydrate Polymers [interaktyvus]*. Elsevier, April 2019, 210(15), 210 – 214 [žiūrėta 2020-02-17]. ISSN 0144-8617. Prieiga per: <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2019.01.059>
49. COOREMAN, F. L., H. VAN RENSBURG ir J. A. DELCOUR. Pasting profiles and solubility of native and cross-linked corn starch indimethylsulfoxide-water mixtures. *Journal of Cereal Science [interaktyvus]*. Elsevier, November 1995, 22(3), 251 – 257. [žiūrėta 2020-02-17]. ISSN 0733-5210. Prieiga per: <https://doi.org/10.1006/jcsc.1995.0061>
50. KOO, S.H., K.Y. LEE ir H.G. LEE. Effect of cross-linking on the physicochemical and physiological properties of corn starch. *Food Hydrocolloids [interaktyvus]*. Elsevier, August – October 2010, 24(6 – 7), 619 – 625 [žiūrėta 2020-02-17]. ISSN 0268-005X. Prieiga per: <https://doi.org/10.1016/j.foodhyd.2010.02.009>
51. CHATAKANONDA, P., S. VARAVINIT ir P. CHINACHOTI. Effect of crosslinking on thermal and microscopic transitions of rice starch. *LWT - Food Science and Technology [interaktyvus]*. Elsevier, June 2000, 33(4), 276 – 284 [žiūrėta 2020-02-17]. ISSN 0023-6438. Prieiga per: <https://doi.org/10.1006/fstl.2000.0662>
52. MURDOCH, K. A. The amylose-iodine complex. *Carbohydrate Research, [interaktyvus]*. Elsevier, 1992, 233, 161 – 174. [žiūrėta 2022-01-05]. ISSN 0008-6215. Prieiga per: [https://doi.org/10.1016/s0008-6215\(00\)90928-5](https://doi.org/10.1016/s0008-6215(00)90928-5)
53. SMITH, R. J. ir J. L. CARUSO. Determination of phosphorus. In *Methods in Carbohydrate Chemistry*. Academic Press, 1964
54. LIU, Q., J. LI ir W. XU. Application of cationic starch with high degree of substitution in packaging paper from high yield pulp. 17th IAPRI World Conference on Packaging . 2010, 35 – 38.
55. TESFAY, D., S. ABRHA, Z. YILMA, G. WOLDU ir F. MOLLA. Preparation, optimization, and evaluation of epichlorohydrin cross-linked enset (*ensete ventricosum* (Welw.) cheeseman) starch as drug release sustaining excipient in microsphere formulation. *BioMed Research International [interaktyvus]*. Hindawi, April 2020, 2020, 1 – 19 [žiūrėta 2022-01-05]. ISSN 2314-6133. Prieiga per: <https://doi.org/10.1155/2020/2147971>.
56. KAUR, L., J. SINGH ir N. SINGH. Effect of cross-linking on some properties of potato (*Solanum tuberosum* L.) starches. *Journal of the Science of Food and Agriculture. [interaktyvus]*. Wiley Online Library, July 2006, 86(12), 1945 – 1954 [žiūrėta 2020-11-08]. ISSN 1097-0010. Prieiga per: <https://doi.org/10.1002/jsfa.2568>
57. HORIAŃSKI, M. A., J.M. PERALTA ir L. A. BRUMOVSKY. In vitro digestibility and pasting properties of epichlorohydrin modified cassava starch. *Nutrition & Food Science [interaktyvus]*. Emerald insight, July 2016, 46, 517 – 528, [žiūrėta 2020-11-08]. ISSN 0034-6659. Prieiga per: <https://doi.org/10.1108/NFS-11-2015-0151>.
58. HIRSCH, J B. ir J. L. KOKINI. Understanding the mechanism of cross-linking agents (POCl₃. STMP.and EPI) through swelling behavior and pasting properties of cross-linked waxy maize starches. *Cereal Chemistry [interaktyvus]*. Wiley Online Library, January 2002, 79, 102 – 107 [žiūrėta 2020-11-08]. ISSN 1943-3638. Prieiga per: <https://doi.org/10.1094/CCHEM.2002.79.1.102>.

59. 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(6), 489 – 508 [žiūrėta 2022-01-25]. ISSN 0957-5820. Prieiga per: <https://doi.org/10.1016/j.psep.2014.04.010>
60. SABLEVICIENE, D., R. KLIMAVICIUTE, J. BENDORAITIENE ir A. ZEMAITAITIS. Flocculation properties of high-substituted cationic starches. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* [interaktyvus]. Elsevier, May 2005, 259(1 – 3), 23 – 30 [žiūrėta 2020-11-08]. ISSN 09277757. Prieiga per: <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2005.02.004>
61. RADOSTA S., W. VORWERG, A. EBERT, A. H. BEGLI, D. GRULC ir M. WASTYN. Properties of low-substituted cationic starch derivatives prepared by different derivatisation processes. *Starch* [interaktyvus]. Wiley Online Library, July 2004, 56(7), 277 – 287 [žiūrėta 2019-04-18]. ISSN 1521-379X. Prieiga per: <https://doi.org/10.1002/star.200300210>
62. SANTACRUZ, S. Characterisation of cationic potato starch by asymmetrical flow field-flow fractionation. Influence of ionic strength and degree of substitution. *Carbohydrate Polymers* [interaktyvus]. Elsevier, June 2014, 106, 166 – 171 [žiūrėta 2020-11-08]. ISSN 0144-8617. Prieiga per: <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2014.02.002>
63. NASIR, N. M., E. ABDULMALEK ir N. ZAINUDDIN. Preparation and optimization of water-soluble cationic sago starch with a high degree of substitution using response surface methodology. *Polymers* [interaktyvus]. MDPI, November 2020, 12(11), 2614 – . [žiūrėta 2021-02-18]. ISSN 2073-4360. Prieiga per: <https://doi.org/10.3390/polym12112614>
64. 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 2020-11-08]. ISSN 0144-8617. Prieiga per: <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2010.01.042>
65. HEBEISH, A., A. A. ALY, A. EL-SHAFEI ir S. ZAGHLOUL. Synthesis and characterization of cationized starches for application in flocculation, finishing and sizing. *Egyptian Journal of Chemistry* [interaktyvus]. 2009, 52(1), 73 – 89. [žiūrėta 2020-11-08]. ISSN 4492285. Prieiga per: <https://ejchem.journals.ekb.eg/>
66. HANSEL, P. A., R. G. RIEFLER ir B. J. STUART. Efficient flocculation of microalgae for biomass production using cationic starch. *Algal Research* [interaktyvus]. Elsevier, July 2014, 5, 133 – 139. [žiūrėta 2020-11-08]. ISSN 2211-9264. Prieiga per: <https://doi.org/10.1016/j.algal.2014.07.002>
67. 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 2020-10-25]. ISSN 0014-3057. Prieiga per: <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2013.12.011>
68. SHARMA, M., R. AGUADO, D. MURTINHO, A. J. M. VALENTE, A. P. MENDES DE SOUSA ir P. J. T FERREIRA. A review on cationic starch and nanocellulose as paper coating components. *International Journal of Biological Macromolecules* [interaktyvus]. Elsevier, November 2020, 162, 578 – 598 [žiūrėta 2020-10-25]. ISSN 0141-8130. Prieiga per: <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2020.06.131>
69. SIAU, C. L., A. A. KARIM, M. H. NORZIAH ir W. D. WAN ROSLI. Effects of cationization on DSC thermal profiles, pasting and emulsifying properties of sago starch. *Journal of the Science of Food and Agriculture* [interaktyvus]. Wiley Online Library, August 2004, 84(13), 1722 – 1730 [žiūrėta 2020-11-08]. ISSN 1097-0010. Prieiga per: <https://doi.org/10.1002/jsfa.1871>

70. HEINZE, T., V. HAACK ir S. RENSING. Starch derivatives of high degree of functionalization. 7. Preparation of cationic 2-hydroxypropyltrimethylammonium chloride starches. *Starch [interaktyvus]*. Wiley Online Library, 2004, 56, 288-296 [žiūrėta 2019-10-23]. ISSN 1521-379X. Prieiga per: <https://doi.org/10.1002/star.200300243>
71. LIM, W.J., Y.T. LIANG ir P.A. SEIB. Cationic oat starch: preparation and effect on paper strength. *American Association of Cereal Chemists*. 1992, 237 – 239.
72. BUTRIM, S.M., T.D. BILDYUKEVICH, N.S. BUTRIM, T.L. YURKSHTOVICH, F.N. KAPUTSKIY Obtaining new flocculants based on high-substitutes cationic starches. *Izvestiya vysshikh uchebnykh zavedeniy khimiya khimicheskaya tekhnologiya [interaktyvus]*. ChemChemTech, December 2017, 61 89 – 95 [žiūrėta 2020-11-08]. ISSN 0579-2991. Prieiga per: <https://doi.org/10.6060/tcct.20186101.5538>
73. GOMEZA, P. P., D. F. CORALB, D. R. RIVERA, A. R. RIVERA ir M. E. R. GARCIA. Thermo-alkaline treatment. A process that changes the thermal properties of corn starch. *Procedia Food Science [interaktyvus]*. Elsevier, 2011, 1, 370 – 378. [žiūrėta 2018-11-04]. ISSN 2211-601X. Prieiga per: <https://doi.org/10.1016/j.profoo.2011.09.057>
74. ZAZUETA-MORALES, J., F. MARTINEZ-BUSTOS, N. JACOBO-VALENZUELA, C. ORDORICA-FALOMIR ir O. PAREDES-LOPEZ. Effects of calcium hydroxide and screw speed on physicochemical characteristics of extruded blue maize. *Journal of Food Science [interaktyvus]*. IFT's Journals, November 2002, 67(9), 3350 – 3358. [žiūrėta 2018-11-04]. ISSN 0022-1147. Prieiga per: <https://doi.org/10.1111/j.1365-2621.2002.tb09590.x>
75. VIRK-BAKER, M. K., T. R. NAGY, S. BARNES ir J. GROOPMAN. Dietary acrylamide and human cancer: A systematic review of literature. *Nutrition and Cancer [interaktyvus]*. Taylor and Francis Online, May 2014, 66, 774 – 790 [žiūrėta 2019-10-18]. ISSN 1532 – 7914. Prieiga per: <https://doi.org/10.1080/01635581.2014.916323>
76. RONDEU, V., D. COMMENGES, H. JACQMINGADDA ir J. F. DARTGUES. Relation between aluminum concentrations in drinking water and Alzheimer's diseases: an 8 year follow-up study. *American Journal of Epidemiology [interaktyvus]*. Oxford Academic, July 2000, 152, 59 – 66 [žiūrėta 2019-10-18]. ISSN 1476-6256. Prieiga per: <https://doi.org/10.1093/aje/152.1.59>
77. PAGGA, U. Testing biodegradability with standardized methods. *Chemosphere [interaktyvus]*. Elsevier, December 1997, 35(12), 2953 – 2972 [žiūrėta 2021-09-22]. ISSN 00456535. Prieiga per: [https://doi.org/10.1016/S0045-6535\(97\)00262-2](https://doi.org/10.1016/S0045-6535(97)00262-2)
78. MACCZAK P., H. KACZMAREK, M. ZIEGLER-BOROWSKA, K. WEGRZYNOWSKA-DRZYMALSKA ir A. BURKOWSKA-BUT. The use of chitosan and starch-based flocculants for filter backwash water treatment. *Materials [interaktyvus]*. MDPI, January 2022, 15(3), 1056 (1 – 21) [žiūrėta 2022-03-01]. ISSN 1996-1944. Prieiga per: <https://doi.org/10.3390/ma15031056>
79. NASIM, T., A. PAL ir A. BANDYOPADHYAY. Flocculation of aqueous kaolin suspension using a biodegradable flocculant system of poly (vinyl alcohol)- Acacia nilotica gum blends. *Applied Clay Science [interaktyvus]*. Elsevier, February 2018, 152, 83 – 92 [žiūrėta 2021-12-01]. ISSN 0169-1317. Prieiga per: <https://doi.org/10.1016/j.clay.2017.10.035>
80. YANG, Z., Y. SHANG, Y. LU, Y. CHEN, X. HUANG, A. CHEN, , Y. JIANG, W. GU, X. QIAN, H. YANG ir R. CHENG. Flocculation properties of biodegradable amphoteric chitosan-based flocculants. *Chemical Engineering Journal [interaktyvus]*. Elsevier, August 2011, 172(1), 287 – 295 [žiūrėta 2018-12-08]. ISSN 1385-8947. Prieiga per: <https://doi.org/10.1016/j.cej.2011.05.106>

81. 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 2021-12-01]. ISSN 0141-8130. Prieiga per: <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2018.07.155>
82. GATTIN, R., A. COPINET, C. BERTRAND ir Y. COUTURIER. Biodegradation study of a starch and poly(lactic acid) co-extruded material in liquid, composting and inert mineral media. *International Biodeterioration & Biodegradation* [interaktyvus]. Elsevier, July 2002, 50(1), 25 – 31 [žiūrėta 2022-02-15]. ISSN 0964-8305. Prieiga per: [https://doi.org/10.1016/s0964-8305\(02\)00039-2](https://doi.org/10.1016/s0964-8305(02)00039-2)
83. MEDINA-JARAMILLO, C., O. OCHOA-YEPES, C. BERNAL ir L. FAMA. Active and smart biodegradable packaging based on starch and natural extracts. *Carbohydrate Polymers* [interaktyvus]. Elsevier, November 2017, 176(15), 187 – 194 [žiūrėta 2022-02-15]. ISSN 0144-8617. Prieiga per: <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2017.08.079>
84. PABON PEREIRA, C. P., G. CASTANARES, J. B. VAN LIER. An OxiTop® protocol for screening plant material for its biochemical methane potential (BMP). *Water Science & Technology* [interaktyvus]. IWA Publishing, October 2012, 66(7), 1416 – 1423. [žiūrėta 2022-02-15]. ISSN 0273-1223. Prieiga per: <https://doi.org/10.2166/wst.2012.305>
85. AVEROUS, L. Biodegradable multiphase systems based on plasticized starch: A review. *Journal of Macromolecular Science Part C* [interaktyvus]. Taylor and Francis Online, August 2007, 44(3), 231 – 274 [žiūrėta 2022-02-15]. ISSN 1532-1797. Prieiga per: <https://doi.org/10.1081/MC-200029326>
86. ISO 14855-2:2007(E). 2007. Determination of the ultimate aerobic biodegradability of plastic materials under controlled composting conditions-method by analysis of evolved carbon dioxide-part 2: gravimetric measurement of carbon dioxide evolved in a laboratory - scale test, Prieiga per: <https://goo.gl/jvKCZh>
87. VAEZI, K., G. ASADPOUR ir H. SHARIFI. Bio nanocomposites based on cationic starch reinforced with montmorillonite and cellulose nanocrystals: Fundamental properties and biodegradability study. *International Journal of Biological Macromolecules* [interaktyvus]. Elsevier, March 2020, 146(1), 374 – 386 [žiūrėta 2021-12-01]. ISSN 0141-8130. Prieiga per: <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2020.01.00>
88. SEMIROMI, F. B., A. H. HASSANI, A. TORABIAN, A. R. KARBASSI ir F. HOSSEINZADEH LOTFI. Water quality index development using fuzzy logic: A case study of the Karoon river of Iran *African Journal of Biotechnology* [interaktyvus]. African Journals Online, October 2011, 10(50), 10125 – 10133 [žiūrėta 2019-03-24]. ISSN 1684-5315. Prieiga per: <https://doi.org/10.5897/AJB11.1608>
89. Lietuvos Respublikos sveikatos apsaugos ministerija. [interaktyvus]. [žiūrėta 2022-01-08] Prieiga per: <https://sam.lrv.lt/lt/veiklos-sritys/visuomenes-sveikatos-prieziura/mityba-ir-fizinis-aktyvumas-2/geriamasis-vanduo>
90. SONUNE, A. ir R. GHATE. Developments in wastewater treatment methods. *Desalination* [interaktyvus]. Elsevier, August 2004, 167, 55 – 63 [žiūrėta 2020-05-01] ISSN 0011-9164. Prieiga per: <https://doi.org/10.1016/j.desal.2004.06.113>
91. PETERSKOVA, M., C. VALDERRAMA, O. GIBERTA ir J. L. CORTINA. Extraction of valuable metal ions (Cs, Rb, Li, U) from reverse osmosis concentrate using selective sorbents. *Desalination* [interaktyvus]. Elsevier, February 2012, 286, 316 – 323 [žiūrėta 2021-12-04] ISSN 0011-9164. Prieiga per: <https://doi.org/10.1016/j.desal.2011.11.042>

92. RIZZO, L., S. MALATO, D. ANTAKYALI, V. G.BERETSOU, M. B.DOLIC, W. GERNJAK, E. HEATH, I. IVANCEV-TUMBAS, P. KARAOLIA, A. R. LADO RIBEIRO, G. MASCOLO, C. S. MCARDELL, H. SCHAAR, A. M. T. SILVA ir D. FATTA-KASSINOS. Consolidated vs new advanced treatment methods for the removal of contaminants of emerging concern from urban wastewater. *Science of The Total Environment* [interaktyvus]. Elsevier, March 2019, 655, 986 – 1008 [žiūrėta 2020-04-14] ISSN 0048-9697. Prieiga per: <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.11.265>
93. SUN, Y., M. LU, Y. SUN, Z. CHEN, H. DUAN ir D. LIU. Application and evaluation of energy conservation technologies in wastewater treatment plants. *Applied Sciences* [interaktyvus]. MDPI, October 2019, 9(21), 4501 [žiūrėta 2020-02-21]. ISSN 2076-3417. Prieiga per: <https://doi.org/10.3390/app9214501>
94. PEI, M., B. ZHANG, Y. HE, J. SU, K. GIN, O. LEV, G. SHEN ir S. HU. State of the art of tertiary treatment technologies for controlling antibiotic resistance in wastewater treatment plants. *Environment International* [interaktyvus]. Elsevier, October 2019, 131, 105026 (1 – 14) [žiūrėta 2021-03-22]. ISSN 0160-4120 Prieiga per: <https://doi.org/10.1016/j.envint.2019.105026>
95. GHERNAOUT, D. ir B. GHERNAOUT. Sweep flocculation as a second form of charge neutralization—A review. *Desalination and Water Treatment* [interaktyvus]. Taylor and Francis Online, May 2012, 44, 15 – 28 [žiūrėta 2021-05-08] ISSN 1944 – 3986. Prieiga per: <https://doi.org/10.1080/19443994.2012.691699>
96. SAIKH, S. M. R., NASSER M. S., HUSSEIN I., BENAMOR A., ONAIZI S.A. ir QIBLAWEY H. Influence of polyelectrolytes and other polymer complexes on the flocculation and rheological behaviors of clay minerals: A comprehensive review. *Separation and Purification Technology* [interaktyvus]. Elsevier, October 2017, 187, 137 – 161 [žiūrėta 2020-10-14]. ISSN 1383-5866. Prieiga per: <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2017.06.050>
97. JIANG, J. ir N. J. D. GRAHAM. Pre-polymerised inorganic coagulants and phosphorus removal by coagulation - A review. *Water SA* [interaktyvus]. African Journals Online, 1998, 24, 237 – 244 [žiūrėta 2019-03-24]. ISSN 0378-4738 Prieiga per African Journals Online
98. CHOY, S. Y., K. M. N. PRASAD, T. Y. WU ir R. N. RAMANAN. A review on common vegetables and legumes as promising plant-based natural coagulants in water clarification. *International Journal of Environmental Science and Technology* [interaktyvus]. Springer, December 2015, 12, 367 – 390 [žiūrėta 2022-02-12]. ISSN 1735-2630. Prieiga per: <https://doi.org/10.1007/s13762-013-0446-2>
99. MANWARING, J. F., M. CHAUDHURI ir R. S. ENGELBRECHT. Removal of viruses by coagulation and flocculation. *Journal AWWA* [interaktyvus]. American Water Works Association, May 1971, 63(5), 298 – 300 [žiūrėta 2022-05-04]. ISSN1551-8833. Prieiga per: <https://doi.org/10.1002/j.1551-8833.1971.tb04085.x>
100. AFARINANDEH, A., H. AHMADPARI ir A. JAHANPOUR. Investigation of chemical coagulation and flocculation efficiency of different coagulants in phosphorus pentoxide and fluoride removal from kimia daran kavir factory wastewater. *Journal of biochemical technology* [interaktyvus]. January 2020, (1), 30 – 40 [žiūrėta 2020-04-28]. ISSN 0974-2328. Prieiga per: ResearchGate
101. WILTS, E. M.; J. HERZBERGER ir T. E. LONG. Addressing water scarcity: Cationic polyelectrolytes in water treatment and purification. *Polymer International* [interaktyvus]. Wiley Online Library, February 2018, 67, 799 – 814 [žiūrėta 2020-01-14]. ISSN1097-0126. Prieiga per: <https://doi.org/10.1002/pi.5569>

102. VAJIHINEJAD, V., S. P. GUMFEKAR, B. BAZOUBANDI, Z. R. NAJAFABADI ir J. B. P. SOARES. Water soluble polymer flocculants: Synthesis, characterization, and performance assessment. *Macromolecular Materials and Engineering* [interaktyvus]. Wiley Online Library, February 2019, 304(2), 1800526 (1 – 43). [žiūrėta 2021-10-05]. ISSN 1439-2054. Prieiga per: <https://doi.org/10.1002/mame.201800526>
103. DEMIR, I., J. BLOCKX, E. DAGUE, P. GUIRAUD, W. THIELEMANS, K. MUYLEAERT ir C. FORMOSA-DAGUE. Nanoscale evidence unravels microalgae flocculation mechanism induced by chitosan. *ACS Applied Bio Materials* [interaktyvus]. ACB Publication, November 2020, 3(12), 8446 – 8459. [žiūrėta 2021-11-08]. ISSN 2576-6422. Prieiga per: <https://doi.org/10.1021/acsabm.0c00772>
104. AMRAN, A. H., N. S. ZAIDI, K. MUDA ir L. W. LOAN. Effectiveness of natural coagulant in coagulation process:a review. *International Journal of Engineering & Technology* [interaktyvus]. Science Publishing Corporation, 2018, 7(3.9), 34 – 37 [žiūrėta 2021-03-22]. ISSN 2227-524X. Prieiga per: www.sciencepubco.com/index.php/IJET
105. SALEHIZADEH, H., N. YAN ir R. FARNOOD. Recent advances in polysaccharide bio-based flocculants. *Biotechnology Advances* [interaktyvus]. Elsevier, January–February 2018, 36(1), 92 – 119 [žiūrėta 2021-10-05]. ISSN 0734-9750. Prieiga per: <https://doi.org/10.1016/j.biotechadv.2017.10.002>
106. RUEHRWEIN, R. A. ir D. W. WARD. Mechanism of clay aggregation by polyelectrolytes *Soil Science* [interaktyvus]. June 1952, 73 (6), 485 – 492 [žiūrėta 2022-01-25]. ISSN 1538-9243 Prieiga per: <https://doi.org/10.1097/00010694-195206000-00007>
107. BOLTO, B. ir J. GREGORY. Organic polyelectrolytes in water treatment. *Water Research* [interaktyvus]. Elsevier, June 2007, 41(11), 2301 – 2324 [žiūrėta 2022-01-25]. ISSN 0043-1354. Prieiga per: <https://doi.org/10.1016/j.watres.2007.03.012>
108. XU, K., H.WANG, X. LIANG, Y.TAN, X. YAO ir P. WANG. A novel hyperbranched polymeric flocculant for waste-water treatment. *Journal of Polymers and the Environment* [interaktyvus]. Springer, December 2018 , 26 , 2782 – 2792 [žiūrėta 2022-03-07]. ISSN 15728900. Prieiga per: <https://doi.org/10.1007/s10924-017-1120-4>
109. LA MER, V. K. Filtration of colloidal dispersions flocculated by anionic and cationic polyelectrolytes. *Discussions of the Faraday Society* [interaktyvus]. Royal society of chemistry, 1966, 42, 248 – 254 [žiūrėta 2022-03-07]. ISSN 0366-9033. Prieiga per: <https://doi.org/10.1039/DF9664200248>
110. DAO, V. H., N. R. CAMERON ir K. SAITO. Synthesis, properties and performance of organic polymers employed in flocculation applications. *Polymer Chemistry* [interaktyvus]. Royal society of chemistry, November 2016, 7, 11 – 25 [žiūrėta 2019-06-05]. ISSN 1759-9962. Prieiga per: <https://doi.org/10.1039/C5PY01572C>
111. 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 2019-06-05]. ISSN 0043-1354. Prieiga per: <https://doi.org/10.1016/j.watres.2016.02.068>
112. GHIMICI, L. ir M. CONSTANTIN. A review of the use of pullulan derivatives in waste water purification. *Reactive and Functional Polymers* [interaktyvus]. Elsevier, April 2020, 149, 104510 (1 – 13) [žiūrėta 2022-03-07]. ISSN 13815148. Prieiga per: <https://doi.org/10.1016/j.reactfunctpolym.2020.104510>
113. CZEMIERSKA, M., SZCZEŚ A. ir JAROSZ-WILKOŁAZKA A. Purification of wastewater by natural flocculants. *Journal of Biotechnology Computational Biology and Bionanotechnology* [interaktyvus]. BioTechnologia, 2015, 96(4), 272 – 278 [žiūrėta 2019-06-05]. ISSN 2353-9461. Prieiga per: <https://doi.org/10.5114/bta.2015.57731>

114. ZHANG, W. J., P. XIAO, Y. Y. LIU, S. W. XU, F. XIAO, D. S. WANG ir C. W. K. CHOW. Understanding the impact of chemical conditioning with inorganic polymer flocculants on soluble extracellular polymeric substances in relation to the sludge dewaterability. *Separation and Purification Technology* [interaktyvus]. Elsevier, August 2014, 132, 430 – 437 [žiūrėta 2019-04-02]. ISSN 1383-5866. Prieiga per: <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2014.05.034>
115. FUJISAKI, K. Experimental study on flocculation performance of chitosan-based flocculant using a novel jar tester. *Journal of Civil Engineering and Environmental Sciences* [interaktyvus]. Peertechz, October 2018, 4, 38 – 43 [žiūrėta 2019-04-02]. ISSN 2455-488X. Prieiga per: <https://doi.org/10.17352/2455-488X.000026>
116. WANG, X., Y. GAN ir S. ZHANG. Improved resistance to organic matter load by compositing a cationic flocculant into the titanium xerogel coagulant. *Separation and Purification Technology* [interaktyvus]. Elsevier, March 2019, 211(18), 715 – 722 [žiūrėta 2019-08-18]. ISSN 1383-5866. Prieiga per: <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2018.10.038>
117. GRANADOS, M.R., F.G. ACIEN, C. GOMEZ, J.M. FERNANDEZ-SEVILLA ir E. MOLINA GRIMA. Evaluation of flocculants for the recovery of freshwater microalgae. *Bioresource Technology* [interaktyvus]. Elsevier, August 2012, 118, 102 – 110 [žiūrėta 2019-08-18]. ISSN 0960-8524. Prieiga per: <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2012.05.018>
118. LEKNIUTE, E., L. PECIULYTE, R. KLIMAVICIUTE, J. BENDORAITIENE IR A. ZEMAITAITIS. Structural characteristics and flocculation properties of amphoteric starch. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* [interaktyvus]. Elsevier, August 2013, 430, 95 – 102 [žiūrėta 2018-09-29]. ISSN 09277757. Prieiga per: <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2013.02.036>
119. STOKES, George Gabriel. On the effect of the internal friction of fluids on the motion of pendulums. *Transactions of the Cambridge Philosophical Society*, 1851
120. BUSTOS, Maria Cristina, Fernando CONCHA, Raimund BURGER ir Elmer M. TORY. Sedimentation and thickening. In *Phenomenological Foundation and Mathematical Theory*. Kluwer Academic Publishers. 1990.
121. TEH, C.Y. P. M. BUDIMAN, K. PUI YEE SHAK ir T. W. WU. Recent advancement of coagulation–flocculation and its application in wastewater treatment. *Industrial & Engineering Chemistry Research* [interaktyvus]. ACS Publications, March 2016, vol. 55, 4363 – 4389 [žiūrėta 2022-03-07]. ISSN 08885885. Prieiga per: <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.5b04703>
122. LOPEZ-MOLANDO, E. A., M. T. OROPEZA-GUZMAN ir A. OCHOA-TERAN. Improving the efficiency of a coagulation-flocculation wastewater treatment of the semiconductor industry through zeta potential measurements. *Journal of Chemistry*. [interaktyvus]. Hindawi, July 2014, 1 – 10 [žiūrėta 2022-04-02]. ISSN 2090-9071. Prieiga per: <https://doi.org/10.1155/2014/969720>
123. AWWA STAFF. *Simplified Procedures for Water Examination*, 5th Edition (M12). American Water Works Association. 2002.
124. TASSINARI, B., S.CONAGHAN, B. FREELAND ir W.MARISON. Application of turbidity meters for the quantitative analysis of flocculation in a jar test apparatus. *Journal of Environmental Engineering* [interaktyvus]. ASCE library, September 2015, 141(9), 04015015 (1 – 8). [žiūrėta 2020-04-02]. ISSN 0733-9372 Prieiga per: [https://doi.org/10.1061/\(ASCE\)EE.1943-7870.0000940](https://doi.org/10.1061/(ASCE)EE.1943-7870.0000940).

125. XIAO, F., K. M. LAM, X. Y. LI, R. S. ZHONG ir X. H. ZHANG. PIV characterisation of flocculation dynamics and floc structure in water treatment. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* [interaktyvus]. Elsevier, April 2011, 379, 27 – 35 [žiūrėta 2019-04-02]. ISSN 09277757. Prieiga per: <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2010.11.053>
126. HUBE, S., M. ESKAFI, K. FRIDA, H. BJORG, B. MARGRET, A. BJARNADOTTIR, S. AXELSDOTTIR ir B. WU. Direct membrane filtration for wastewater treatment and resource recovery: A review. *Science of The Total Environment* [interaktyvus]. Elsevier, March 2020, 710(25), 136375 (1 – 22) [žiūrėta 2021-08-24]. ISSN 0048-9697. Prieiga per: <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.136375>
127. BUYUKKAMACI, N.. Biological sludge conditioning by Fenton's reagent. *Process Biochemistry* [interaktyvus]. Elsevier, July 2004, 39(11) 1503 – 1506 [žiūrėta 2019-08-24]. ISSN 1359-5113. Prieiga per: [https://doi.org/10.1016/S0032-9592\(03\)00294-2](https://doi.org/10.1016/S0032-9592(03)00294-2)
128. MOHD-SALLEH, S. N. A., N. S. MOHD-ZIN ir N. OTHMAN. A review of wastewater treatment using natural material and its potential as aid and composite coagulant. *Sains Malaysiana* [interaktyvus]. CAB Direct, 2019, 48(1) 155 – 164 [žiūrėta 2022-01-23]. ISSN 1266039. Prieiga per: <https://doi.org/10.17576/jsm-2019-4801-18>
129. ZHANG, J., Q. HU, J. LU ir S. LIN. Study on the effect of chitosan conditioning on sludge dewatering. *Water Science & Technology* [interaktyvus]. IWA Publishing, February 2019, 79(3), 501 – 509 [žiūrėta 2020-07-24]. ISSN 0273-1223. Prieiga per: <https://doi.org/10.2166/wst.2019.073>
130. BLOCKX, J., A. VERFAILLIE, W. THIELEMANS ir K. MUYLAERT. Unravelling the mechanism of chitosan-driven flocculation of microalgae in seawater as a function of pH. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering* [interaktyvus]. ACS Publications, August 2018, 6, 11273 – 11279 [žiūrėta 2020-10-12]. ISSN 2168-0485. Prieiga per: <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.7b04802>
131. RASHID, N., S. U. REHMAN ir J.-I. HAN. Rapid harvesting of freshwater microalgae using chitosan. *Process Biochemistry* [interaktyvus]. Elsevier, July 2013, 48(7) , 1107 – 1110 [žiūrėta 2019-08-24]. ISSN 1359-5113. Prieiga per: <https://doi.org/10.1016/j.procbio.2013.04.018>
132. BILLURI, M., J. S. BONNER, C. B. FULLER ir M. S. ISLAM. Impact of natural cationic polymers on charge and clarification of microalgae suspensions. *Environmental Engineering Science* [interaktyvus]. Mary Ann Liebert, Inc., publishers, March 2015, 32(3), 212 – 221 [žiūrėta 2019-01-13]. ISSN 10928758. Prieiga per: <https://doi.org/10.1089/ees.2014.0301>
133. SUN, Y., W. SUN, K. J. SHAH, P.-C. CHIANG ir H. ZHENG. Characterization and flocculation evaluation of a novel carboxylated chitosan modified flocculant by UV initiated polymerization. *Carbohydrate Polymers* [interaktyvus]. Elsevier, March 2019, 208(15), 213 – 220 [žiūrėta 2020-10-12]. ISSN 0144-8617. Prieiga per: <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2018.12.064>
134. FENG, L., X. LI, W. LU, Z. LIU, C. XU, Y. CHEN ir H. ZHENG. Preparation of a graft modified flocculant based on chitosan by ultrasonic initiation and its synergistic effect with kaolin for the improvement of acid blue 83 (AB 83) removal. *International Journal of Biological Macromolecules* [interaktyvus]. Elsevier, May 2020, 150, 617 – 630 [žiūrėta 2020-11-18]. ISSN 0141-8130. Prieiga per: <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2020.02.076>

135. SUN, Y., A. CHEN, S.-Y. PAN, W. SUN, C. ZHU, K. J. SHAH ir H. ZHENG. Novel chitosan-based flocculants for chromium and nickle removal in wastewater via integrated chelation and flocculation. *Journal of Environmental Management* [interaktyvus]. Elsevier, October 2019, 248, 109241 (1 – 14) [žiūrėta 2020-10-12]. ISSN 0301-4797. Prieiga per: <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2019.07.012>
136. YANG, J. S., Y. J. XIE ir W. HE. Research progress on chemical modification of alginate: a review. *Carbohydrate Polymers*, [interaktyvus]. Elsevier, February 2011, 84, 33 – 39 [žiūrėta 2020-10-12]. ISSN 0144-8617. Prieiga per: <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2010.11.048>
137. TIAN, Z., L. ZHANG, X. SANG, G. SHI ir C. NI. Preparation and flocculation performance study of a novel amphoteric alginate flocculant. *Journal of Physics and Chemistry of Solids* [interaktyvus]. Elsevier, June 2020, 141, 109408 (1 – 9) [žiūrėta 2021-03-22]. ISSN 0022-3697. Prieiga per: <https://doi.org/10.1016/j.jpcs.2020.109408>
138. ZENG, D., D. HU ir J. CHENG. Preparation and study of a composite flocculant for papermaking wastewater treatment. *Journal of Environmental Protection* [interaktyvus]. Scientific Research, December 2011, 2, 1370 – 1374 [žiūrėta 2018-10-12]. ISSN 2152-2219. Prieiga per: <https://doi.org/10.4236/jep.2011.210159>
139. YU, Y., C. ZHAO, X. LIU, M. SUI ir Y. MENG. Selective flocculation of pollutants in wastewater using pH responsive HM-alginate/chitosan complexes. *Journal of Environmental Chemical Engineering* [interaktyvus]. Elsevier, December 2017, 5(6), 5406 – 5410 [žiūrėta 2019-01-13]. ISSN 22133437. Prieiga per: <https://doi.org/10.1016/j.jece.2017.10.025>
140. GREND, K., J. A. F. GAMELAS, J. ARNOLD, O. J. CAYRE ir M. G. RASTEIRO. Evaluation of anionic and cationic pulp-based flocculants with diverse lignin contents for application in effluent treatment from the textile industry: flocculation monitoring. *Frontiers in Chemistry* [interaktyvus]. Original Research, January 2020, 8(5), 1 – 19 [žiūrėta 2021-03-22]. ISSN 22962646. Prieiga per: <https://doi.org/10.3389/fchem.2020.00005>
141. KONO, H. Cationic flocculants derived from native cellulose: Preparation, biodegradability, and removal of dyes in aqueous solution. *Resource-Efficient Technologies* [interaktyvus]. Elsevier, March 2017, 3, 55 – 63 [žiūrėta 2021-03-22]. ISSN 2405-6529 Prieiga per: <https://doi.org/10.1016/j.reffit.2016.11.015>
142. BLOCKX, J., A. VERFAILLIE, S. EYLEY, O. DESCHAUME, C. BARTIC, K. MUYLAERT ir W. THIELEMANS. Cationic cellulose nanocrystals for flocculation of microalgae: effect of degree of substitution and crystallinity. *ACS Applied Nano Materials* [interaktyvus]. ACS Publications, May 2019, 2(6), 3394 – 3403 [žiūrėta 2022-01-18]. ISSN 2574-0970. Prieiga per: <https://doi.org/10.1021/acsanm.9b00315>
143. FANTA, G. F., R. C. BURR, C. R. RUSSELL ir C. E. RIST. Graft copolymers of starch and poly(2-hydroxy-3-methacryloyloxypropyltrimethyl-ammonium chloride). Preparation and testing as flocculating agents. *Journal of Applied Polymer Science* [interaktyvus]. Wiley Online Library, October 1970, 14(10), 2601 – 2609 [žiūrėta 2018-09-29]. ISSN 0021-8995. Prieiga per: <https://doi.org/10.1002/app.1970.070141015>
144. HUANG, M., Z. LIU, A. LI ir H. YANG. Dual functionality of a graft starch flocculant: Flocculation and antibacterial performance. *Journal of Environmental Management* [interaktyvus]. Elsevier, July 2017, 196(1), 63 – 71 [žiūrėta 2019-04-14]. ISSN: 0301-4797. Prieiga per: <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2017.02.078>
145. HU, P., Z. XI, Y. LI, A. LI ir H. YANG. Evaluation of the structural factors for the flocculation performance of a co-graft cationic starch-based flocculant. *Chemosphere* [interaktyvus]. Elsevier, February 2020, 240, 124866 (1-11) [žiūrėta 2022-03-14]. ISSN 00456535. Prieiga per: <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2019.124866>

146. HU, P., S. SHEN, D. ZHAO, H. WEI, J. GE, F. JIA, X. ZHANG ir H. YANG. The influence of hydrophobicity on sludge dewatering associated with cationic starch-based flocculants. *Journal of Environmental Management* [interaktyvus]. Elsevier, October 2021, 296, 113218 (1 – 10) [žiūrėta 2022-03-14]. ISSN: 0301-4797. Prieiga per: <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2021.113218>
147. MROCZEK-KRZYŻELEWSKA, E., P. KONIECZNY, A. LEWICKI, A. WĄSKIEWICZ ir D. JANCZAK. Changes in acrylamide monomer content during composting of dairy processing sludge. *Applied Ecology And Environmental Research* [interaktyvus]. January 2017, 15(3), 39 – 50 [žiūrėta 2021-09-20]. ISSN 1785-0037. Prieiga per: https://doi.org/10.15666/aeer/1503_039050
148. WEI, H., J. REN, A. LI ir H. YANG. Sludge dewaterability of a starch-based flocculant and its combined usage with ferric chloride. *Chemical Engineering Journal* [interaktyvus]. Elsevier, October 2018, 349(1), 737 – 747 [žiūrėta 2021-05-04]. ISSN 13858947. Prieiga per: <https://doi.org/10.1016/j.cej.2018.05.151>
149. EL-NAGGAR, M. E., F. A. SAMHANB, A. A. A. SALAMA, R. M. HAMDY ir G. H. ALI. Cationic starch: Safe and economic harvesting flocculant for microalgal biomass and inhibiting *E. coli* growth. *International Journal of Biological Macromolecules* [interaktyvus]. Elsevier, September 2018, 116, 1296 – 1303 [žiūrėta 2020-01-11]. ISSN 0141-8130. Prieiga per: <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2018.05.105>
150. TORK, M. B., R. KHALILZADEH ir H. KOUCHAKZADEH. Efficient harvesting of marine *Chlorella vulgaris* microalgae utilizing cationic starch nanoparticles by response surface methodology. *Bioresource Technology* [interaktyvus]. Elsevier, November 2017, 243, 583 – 588 [žiūrėta 2019-08-18]. ISSN 0960-8524. Prieiga per: <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2017.06.181>
151. LETELIERGORDO, C. O., S. L. HOLDT, F. D. DE, D. B. KARAKASHEV ir I. ANGELIDAKI. Effective harvesting of the microalgae *Chlorella protothecoides* via bioflocculation with cationic starch. *Bioresource Technology* [interaktyvus]. Elsevier, September 2014, 167, 214 – 218 [žiūrėta 2019-04-02]. ISSN 0960-8524. Prieiga per: <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2014.06.014>
152. VANDAMME, D., I. FOUBERT ir K. MUYLAERT. Flocculation as a low-cost method for harvesting microalgae for bulk biomass production. *Trends in Biotechnology* [interaktyvus]. Elsevier, April 2013, 31 (4), 233 – 239. [žiūrėta 2019-04-02]. ISSN 1879-3096. Prieiga per: <https://doi.org/10.1016/j.tibtech.2012.12.005>
153. AHMED, M. J. Adsorption of non-steroidal anti-inflammatory drugs from aqueous solution using activated carbons: Review. *Journal of Environmental Management* [interaktyvus]. Elsevier, April 2017, 190(1), 274 – 282 [žiūrėta 2021-09-22]. ISSN: 0301-4797. Prieiga per: <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2016.12.073>
154. GUO, L., J. LIU, G. XING ir Q. WEN. Adsorption and desorption of zinc(II) on water-insoluble starch phosphates [interaktyvus]. Wiley Online Library, January 2009, 111(2), 1110 – 1114 [žiūrėta 2021-09-22]. ISSN: 1097-4628. Prieiga per: <https://doi.org/10.1002/app.29145>
155. HAMDAOUI, O. ir E. NAFFRECHOUX. Modeling of adsorption isotherms of phenol and chlorophenols onto granular activated carbon Part I. Two-parameter models and equations allowing determination of thermodynamic parameters. *Journal of Hazardous Materials* [interaktyvus]. Elsevier, August 2007, 147(1 – 2), 381 – 394 [žiūrėta 2021-09-22]. ISSN 0304-3894. Prieiga per: <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2007.01.021>
156. LANGMUIR, I. The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum. *Journal of the American Chemical Society*, [interaktyvus]. June 1918, 40(9), 1361 – 1403 [žiūrėta 2019-06-28]. ISSN 0002-7863. Prieiga per: <https://doi.org/10.1021/ja02242a004>

157. HUANG, Z., Y. LI, W. CHEN, J. SHI, N. ZHANG, X. WANG, Z. LI, L. GAO ir Y. ZHANG. Modified bentonite adsorption of organic pollutants of dye wastewater. *Materials Chemistry and Physics* [interaktyvus]. Elsevier, December 2017, 202(1), 266 – 276 [žiūrėta 2019-06-28]. ISSN 0254-0584. Prieiga per: <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2017.09.028>
158. FREUNDLICH, H. Über die adsorption in losungen. *Zeitschrift Fur Physikalische Chemie* [interaktyvus]. June 1906, 57U(1). 385-470 [žiūrėta 2019-06-28]. ISSN 0942-9352. Prieiga per: <https://doi.org/10.1515/zpch-1907-5723>
159. CRINI, G., H. PEINDY, F. GIMBERT ir C. ROBERT. Removal of C.I. Basic Green 4 (Malachite Green) from aqueous solutions by adsorption using cyclodextrin-based adsorbent: Kinetic and equilibrium studies. *Separation and Purification Technology* [interaktyvus]. Elsevier, February 2007, 53(1), 97 – 110 [žiūrėta 2019-06-29]. ISSN 13835866 Prieiga per: <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2006.06.018>
160. McKAY, Gordon. Use of adsorbents for the removal of pollutants from wastewater. CRC press, 1995.
161. STOYKOVA, M., B. KOUMANOVA ir L. MORL. Adsorptive removal of carbamazepine from wastewaters by activated charcoals. *Journal of Chemical Technology and Metallurgy* [interaktyvus]. 2013, 48(5), 469 – 474 [žiūrėta 2020-05-05]. ISSN 1314-7471. Prieiga per: <https://web.s.ebscohost.com/>
162. SIPS, R. On the structure of a catalyst surface. *The Journal of Chemical Physics* [interaktyvus]. AIP Publishing, January 1948, 16(5), 490 – 495 [žiūrėta 2019-06-28]. ISSN 0021-9606. Prieiga per: <https://doi.org/10.1063/1.1746922>
163. HATCH, C. D., J. S.WIESE, C. C CRANE, K. J. HARRIS, H. G. KLOSS ir J. BALTRUSAITIS. Water adsorption on clay minerals as a function of relative humidity: application of BET and freundlich adsorption models. *Langmuir* [interaktyvus]. ACS Publications, January 2012, 28(3), 1790 – 1803 [žiūrėta 2019-06-29]. ISSN: 0743-7463. Prieiga per: <https://doi.org/10.1021/la2042873>
164. DUBININ, M. M. Modern theory of volumetric filling of micropores adsorbents during adsorption of gases and steams on carbon. *Zhurnal Fizicheskoi Khimii*. 1965, 39, 1305 – 1317. ISSN 0044-4537.
165. CARROTT, P. J. M., M. M. L. R. CARROTT ir R. A. ROBERTS. Physical adsorption of gases by microporous carbons. *Colloids and Surfaces* [interaktyvus]. Elsevier, October 1991, 58(4), 385 – 400 [žiūrėta 2019-06-30]. ISSN 09277757. Prieiga per: [https://doi.org/10.1016/0166-6622\(91\)80217-c](https://doi.org/10.1016/0166-6622(91)80217-c)
166. MOKADDEM, H., Z. SADAoui, N. BOUKHELATA, N. AZOUAOU ir Y. KACI. Removal of Cadmium from aqueous solution by polysaccharide produced from *Paenibacillus polymyxa*. *Journal of Hazardous Materials* [interaktyvus]. Elsevier, December 2009, 172(2 – 3), 1150 – 1155 [žiūrėta 2019-06-30]. ISSN: 0304-3894. Prieiga per: <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2009.07.116>
167. GONZALEZ-LOPEZ, M. E., C. M. LAUREANO-ANZALDO, A. A. PEREZ-FONSECA, M. ARELLANO ir J. R. ROBLEDO-ORTIZ. Chemically modified polysaccharides for hexavalent chromium adsorption. *Separation & Purification Reviews* [interaktyvus]. Taylor and Francis Online, June 2020, 50(4), 1 – 30 [žiūrėta 2019-06-30]. ISSN: 15422119. Prieiga per: <https://doi.org/10.1080/15422119.2020.1783311>
168. CHABANI, M., A. AMRANE ir A. BENSMAILI. Kinetic modelling of the adsorption of nitrates by ion exchange resin. *Chemical Engineering Journal* [interaktyvus]. Elsevier, December 2006, 125(2), 111 – 117 [žiūrėta 2019-07-01]. ISSN 13858947. Prieiga per: <https://doi.org/10.1016/j.cej.2006.08.014>

169. KLIMAVICIUTE, R., J. BENDORAITIENE, R. RUTKAITE IR A. ZEMAITAITIS. Adsorption of hexavalent chromium on cationic cross-linked starches of different botanic origins. *Journal of Hazardous Materials* [interaktyvus]. Elsevier, September 2010, 181(1-3), 624 – 632. [žiūrėta 2019-04-30]. ISSN: 0304-3894. Prieiga per: <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2010.05.058>
170. CESTARI, A. R., E. F. S. VIEIRA ir C. R. S. MATTOS. Thermodynamics of the Cu(II) adsorption on thin vanillin-modified chitosan membranes. *The Journal of Chemical Thermodynamics* [interaktyvus]. Elsevier, September 2006, 38(9), 1092 – 1099 [žiūrėta 2019-07-01]. ISSN 0021-9614. Prieiga per: <https://doi.org/10.1016/j.jct.2005.11.011>
171. LANG, J., G. J. F. CRUZ ir J. L. SOLIS. The CuO/ZnO and CuO/ZnO/biochar materials for water treatment. *Journal of Physics: Conference Series* [interaktyvus]. IOP Publishing, 2020, 1433(1), 012010 (1 – 10) [žiūrėta 2021-04-30]. ISSN 1742-6596. Prieiga per: <https://doi.org/10.1088/1742-6596/1433/1/012010>
172. PUCCIA, V. ir M. JAVENA. On the use of the Dubinin-Radushkevich equation to distinguish between physical and chemical adsorption at the solid-water interface. *Colloid and Interface Science Communications* [interaktyvus]. Elsevier, March 2021, 41, 100376 (1 – 6) [žiūrėta 2022-01-08]. ISSN 22150382. Prieiga per: <https://doi.org/10.1016/j.colcom.2021.100376>
173. CUI, D., C. TAN, H. DENG, X. GU, S. PI, T. CHEN, L. ZHOU ir A. LI. Biosorption Mechanism of aqueous Pb²⁺, Cd²⁺, and Ni²⁺ ions on extracellular polymeric substances (EPS). *Archaea* [interaktyvus]. Hindawi, June 2020, 2020, 1 – 9 [žiūrėta 2021-11-06]. ISSN: 1472-3646. Prieiga per: <https://doi.org/10.1155/2020/8891543>
174. FOWLER, Ralph ir E. A. GUGGENHEIM. *Statistical Thermodynamics*. Cambridge at the University press. 1939.
175. LI, W., J. YAN, Z. YAN, Y. SONG, W. JIAO, G. QI ir Y. LIU. Adsorption of phenol by activated carbon in rotating packed bed: Experiment and modeling. *Applied Thermal Engineering* [interaktyvus]. Elsevier, September 2018, 142, 760 – 766. [žiūrėta 2022-01-25]. ISSN 13594311. Prieiga per: <https://doi.org/10.1016/j.applthermaleng.2018>
176. DADA, A. O., J. O. OJEDIRAN, A. A. OKUNOLA, F. E. DADA, A. I. LAWAL, A. P. OLALEKAN ir O. DADA. Modeling of biosorption of Pb(II) and Zn(II) ions onto PaMRH: Langmuir, Freundlich, Temkin, Dubinin-Raduskevich, Jovanovic, Flory-Huggins, Fowler-Guggenheim and Kiselev comparative isotherm studies. *International Journal of Mechanical Engineering and Technology* [interaktyvus]. 2019, 10(2), 1048 – 1058 [žiūrėta 2020-04-30]. ISSN 0976-6359. Prieiga per: <http://eprints.lmu.edu.ng/2420/>
177. SHIKUKU, V. O. ir T. MISHRA. Adsorption isotherm modeling for methylene blue removal onto magnetic kaolinite clay: a comparison of two-parameter isotherms. *Applied Water Science* [interaktyvus]. Springer, June 2021, 11(6), 103 (1 – 9) [žiūrėta 2022-01-25]. ISSN 2190-5495. Prieiga per: <https://doi.org/10.1007/s13201-021-01440-2>
178. HAMADEEN, H. M., E. A. ELKHATIB, M. E. I. BADAWY ir S. A. M. ABDELGALEIL. Novel low cost nanoparticles for enhanced removal of chlorpyrifos from wastewater: Sorption kinetics, and mechanistic studies. *Arabian Journal of Chemistry* [interaktyvus]. Elsevier, March 2021, 14(3), 102981 (1 – 16) [žiūrėta 2022-01-25]. ISSN 2090-9071. Prieiga per: <https://doi.org/10.1016/j.arabjc.2020.102981>
179. DAUGHTON, C.G. ir T.A. TERNES. Pharmaceuticals and personal care products in the environment: Agents of subtle change? *Environmental Health Perspectives* [interaktyvus]. December 1999, 107(7), 907 – 938 [žiūrėta 2022-01-25]. ISSN. 00916765. Prieiga per: <https://doi.org/10.1289/ehp.99107s6907>

180. WANG, J. ir H. CHEN. Catalytic ozonation for water and wastewater treatment: Recent advances and perspective. *Science of The Total Environment* [interaktyvus]. Elsevier, February 2020, 704(20), 135249 (1 – 17) [žiūrėta 2020-11-11]. ISSN 0048-9697. Prieiga per: <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.135>
181. GUPTA, V. K., B. GUPTA, A. RASTOGI, S. AGARWAL ir A. NAYAK. Pesticides removal from waste water by activated carbon prepared from waste rubber tire. *Water Research* [interaktyvus]. Elsevier, July 2011, 45, 4047 – 4055 [žiūrėta 2020-11-11]. ISSN: 0043-1354. Prieiga per: <https://doi.org/10.1016/j.watres.2011.05.016>
182. State Medicines Control Agency of Lithuania. [interaktyvus].2020. [žiūrėta 2022-05-05]. Prieiga per internetą: <https://www.vvkt.lt/index.php?3149207100>
183. MOORE, A. R., S. DERRY, S. STRAUBE, J. IRESOON-PAINE ir P. J. WIFFEN. Faster, higher, stronger? Evidence for formulation and efficacy for ibuprofen in acute pain. *Pain* [interaktyvus]. Elsevier, January 2014, 155(1), 14 – 21 [žiūrėta 2019-11-13]. ISSN 1872-6623. Prieiga per: <https://doi.org/10.1016/j.pain.2013.08.013>
184. MILES, L., J. HALL, B. JENNER, , R. ADDIS ir S. HUTCHINGS. Predicting rapid analgesic onset of ibuprofen salts compared with ibuprofen acid: Tlag, Tlow, Tmed, and a novel parameter, TCmaxRef. *Current Medical Research and Opinion* [interaktyvus]. Taylor and Francis Online, April 2018, 34(8), 1483 – 1490 [žiūrėta 2019-11-13]. ISSN 0300-7995. Prieiga per: <https://doi.org/10.1080/03007995.2018.1466697>
185. MILLS, R. F. N., S. S. ADAMS, E. E. CLIFFE, W. DICKINSON ir J. S. NICHOLSON. The metabolism of ibuprofen. *Xenobiotica* [interaktyvus]. Taylor and Francis Online, October 1973, 3(9), 589 – 598 [žiūrėta 2022-01-14]. ISSN 00498254. Prieiga per: <https://doi.org/10.3109/00498257309151547>
186. OAKS, J. L., M. GILBERT, M. Z. VIRANI, R. T. WATSON, C. U. METEYER, B. A. RIDEOUT, H. L. SHIVAPRASAD, S. AHMED, M. J. I. CHAUDHRY, M. ARSHAD, S. MAHMOOD, A. ir A. A. KHAN. Diclofenac residues as the cause of vulture population decline in Pakistan. *Nature* [interaktyvus]. Springer, January 2004, 427(6975), 630 – 633 [žiūrėta 2021-01-28]. ISSN 0028-0836. Prieiga per: <https://doi.org/10.1038/nature02317>
187. CARLSSON, C., A.-K. JOHANSSON, G. ALVAN, K. BERGMAN ir T. KUHNER. Are pharmaceuticals potent environmental pollutants? Part I: Environmental risk assessments of selected active pharmaceutical ingredients. *Science of The Total Environment* [interaktyvus]. Elsevier, July 2006, 364(1 – 3), 67 – 87 [žiūrėta 2021-01-28]. ISSN 0048-9697. Prieiga per: <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2005.06.035>
188. MESTRE, A. S., J. PIRES, J. M. F. NOGUEIRA ir A. P. CARVALHO. Activated carbons for the adsorption of ibuprofen. *Carbon* [interaktyvus]. Elsevier, September 2007, 45(10), 1979 – 1988 [žiūrėta 2022-01-25]. ISSN 0008-6223. Prieiga per: <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2007.06.005>
189. GUEDIDI, H., L. REINERT, J.-M. LEVEQUE, Y. SONEDA, N. BELLAKHAL ir L. DUCLAUX. The effects of the surface oxidation of activated carbon, the solution pH and the temperature on adsorption of ibuprofen. *Carbon* [interaktyvus]. Elsevier, April 2013, 54, 432 – 443 [žiūrėta 2021-01-28]. ISSN 0008-6223. Prieiga per: <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2012.11.059>
190. ALVAREZ-TORRELLAS, S., A. RODRÍGUEZ, G. OVEJERO ir J. GARCÍA. Comparative adsorption performance of ibuprofen and tetracycline from aqueous solution by carbonaceous materials. *Chemical Engineering Journal*, [interaktyvus]. Elsevier, January 2016, 283(1), 936 – 947 [žiūrėta 2021-01-28]. ISSN 13858947. Prieiga per: <https://doi.org/10.1016/j.cej.2015.08.023>

191. EL-SHEIKH, A. H., J. A. SWEILEH, Y. S. AL-DEGS, A. A. INSISI, & N. AL-RABADY. Critical evaluation and comparison of enrichment efficiency of multi-walled carbon nanotubes, C18 silica and activated carbon towards some pesticides from environmental waters. *Talanta* [interaktyvus]. Elsevier, February 2008, 74(5), 1675 – 1680 [žiūrėta 2018-12-08]. ISSN 0039-9140. Prieiga per: <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2007.09.005>
192. PUGAZHENDHI, A., S. SHOBANA, P. BAKONYI, N. NEMESTOTHY, A. XIA, J. R. BANU ir G. KUMAR. A review on chemical mechanism of microalgae flocculation via polymers. *Biotechnology Reports* [interaktyvus]. Elsevier, March 2019, 21, e00302 [žiūrėta 2022-01-04]. ISSN 2215-017X. Prieiga per: <https://doi.org/10.1016/j.btre.2018.e00302>
193. TALEB, F., M. BEN MOSBAH, E. ELALOUI ir Y. MOUSSAOUI. Adsorption of ibuprofen sodium salt onto Amberlite resin IRN-78: Kinetics, isotherm and thermodynamic investigations. *Korean Journal of Chemical Engineering* [interaktyvus]. Springer, March 2017, 34(4), 1141 – 1148 [žiūrėta 2021-01-28]. ISSN 0256-1115. Prieiga per: <https://doi.org/10.1007/s11814-017-0012-6>
194. ZHANG, G., S. LI, C. SHUANG, Y. MU, A. LI ir L. TAN. The effect of incorporating inorganic materials into quaternized polyacrylic polymer on its mechanical strength and adsorption behaviour for ibuprofen removal. *Scientific Reports* [interaktyvus]. Nature, March 2020, 10(1). 5188 [žiūrėta 2021-08-18]. ISSN 2045-2322. Prieiga per: <https://doi.org/10.1038/s41598-020-62153-1>
195. RODRIGUEZ, R., C. ALVAREZ-LORENZO ir A. CONCHEIRO. Interactions of ibuprofen with cationic polysaccharides in aqueous dispersions and hydrogels: Rheological and diffusional implications. *European Journal of Pharmaceutical Sciences* [interaktyvus]. Europe PMC plus, December 2003, 20(4 – 5), 429 – 438 [žiūrėta 2021-01-28]. ISSN 0928-0987. Prieiga per: <https://doi.org/10.1016/j.ejps.2003.09.004>
196. MOHD AMIN, M. F., S. G. J. HEIJMAN ir L. C. RIETVELD. Clay-starch combination for micropollutants removal from wastewater treatment plant effluent. *Water Science and Technology* [interaktyvus]. IWA Publishing, April 2016, 73(7), 1719 – 1727 [žiūrėta 2022-02-15]. ISSN 2731223. Prieiga per: <https://doi.org/10.2166/wst.2016.001>
197. ROSLIUK, D., R. RUTKAITE, L. IVANAUSKAS, ir V. JAKSTAS. Interaction between cross-linked cationic starch microgranules and chlorogenic acid isomers in artichoke and green coffee bean aqueous extracts. *Journal of Chromatography B* [interaktyvus]. Elsevier, December 2020, 1160(1), 122385 (1 – 7) [žiūrėta 2022-02-15]. ISSN 1570-0232. Prieiga per: <https://doi.org/10.1016/j.jchromb.2020.122385>
198. FROST, K., D. KAMINSKI, G. KIRWAN, E. LASCARIS ir R. SHANKS. Crystallinity and structure of starch using wide angle X-ray scattering. *Carbohydrate Polymers* [interaktyvus]. Elsevier, October 2009, 78(3), 543 – 548 [žiūrėta 2020-11-08]. ISSN 0144-8617. Prieiga per: <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2009.05.018>
199. CHAISAWANG, M. ir M. SUPHANTHARIKA. Effects of guar gum and xanthan gum additions on physical and rheological properties of cationic tapioca starch. *Carbohydrate Polymers* [interaktyvus]. Elsevier, August 2005, 61(3), 288 – 295 [žiūrėta 2020-11-08]. ISSN 0144-8617. Prieiga per: <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2005.04.002>
200. MANDALA, I. G. ir E. BAYAS. Xanthan effect on swelling, solubility and viscosity of wheatstarch dispersions. *Food Hydrocolloid* [interaktyvus]. Elsevier, March 2004, 18(2), 191 – 201 [žiūrėta 2020-11-08]. ISSN 0268-005X. Prieiga per: [https://doi.org/10.1016/S0268-005X\(03\)00064-X](https://doi.org/10.1016/S0268-005X(03)00064-X)

201. TANAKA, H. ir Y. SAKAMOTO Polyelectrolyte titration using fluorescent indicator. II. Analysis of cationic starches and flocculants. *Journal of Polymer Science*, [interaktyvus]. Wiley Online Library, October 1993, 31(11), 2693 – 2696 [žiūrėta 2020-05-13]. ISSN 2642-4169. Prieiga per: <https://doi.org/10.1002/pola.1993.080311104>
202. YOON, Seong-Hoon. *Membrane Bioreactor Processes: Principles and Applications*. CRC Press, 2015.
203. MITTAL, Vikas. *Nanocomposites with biodegradable polymers: synthesis, properties, and future perspectives*. Oxford University Press, 2011
204. HO, Y. S. ir G. MCKAY. The kinetics of sorption of divalent metal ions onto sphagnum moss peat. *Water Research*. [interaktyvus]. Elsevier, February 2000, 34(3), 735-742 [žiūrėta 2020-11-08]. ISSN 0043-1354. Prieiga per: [https://doi.org/10.1016/S0043-1354\(99\)00232-8](https://doi.org/10.1016/S0043-1354(99)00232-8)
205. KAVALIAUSKAITE, R. R. KLIMAVICIUTE ir A.ZEMAITAITIS. Factors influencing production of cationic starches. *Carbohydrate Polymers* [interaktyvus]. Elsevier, September 2008, 73(4), 665 – 675 [žiūrėta 2020-10-12]. ISSN 0144-8617. Prieiga per: <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2008.01.019>
206. KIM, M. ir S.-J. LEE Characteristics of crosslinked potato starch and starch-filled linear low-density polyethylene films. *Carbohydrate Polymers* [interaktyvus]. Elsevier, December 2002, 50(4), 331 – 337 [žiūrėta 2020-11-08]. ISSN 0144-8617. Prieiga per: [https://doi.org/10.1016/S0144-8617\(02\)00057-7](https://doi.org/10.1016/S0144-8617(02)00057-7)
207. LANDERITO, N. A. ir W. YA-JANE. Preparation and properties of starch phosphates using waxy, common, and high-amylose corn starches. I. Oven-Heating method. *Cereal Chemistry* [interaktyvus]. Wiley Online Library, May/June 2005, 82(3), 264 – 270 [žiūrėta 2020-11-08]. ISSN 1943-3638. Prieiga per: <https://doi.org/10.1094/CC-82-0264>
208. O'BRIEN, S., Y.-J. WANG, C. VERVAET ir J. P. REMON. Starch phosphates prepared by reactive extrusion as a sustained release agent. , 76(4), 557 – 566. *Carbohydrate Polymers* [interaktyvus]. Elsevier, May 2009, 76(4), 557 – 566 [žiūrėta 2020-11-08]. ISSN 0144-8617. Prieiga per: <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2008.11.024>
209. O'BRIEN, S. ir W. YA-JANE. Effects of shear and pH on starch phosphates prepared by reactive extrusion as a sustained release agent. *Carbohydrate Polymers* [interaktyvus]. Elsevier, July 2009, 77(3), 464 – 471 [žiūrėta 2021-10-18]. ISSN 0144-8617. Prieiga per: <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2009.01.014>
210. PAL, S., D.R. MAL ir P. SINGH. Characterization of cationic starch: an efficient flocculating agent. *Journal of Applied Polymer Science* [interaktyvus]. Wiley Online Library, May 2008, 108(4), 2674 – 2681. [žiūrėta 2019-04-18]. ISSN 0021-8995. Prieiga per: <https://doi.org/10.1002/app.27623>
211. ONWUATUEGWU, O., C. AZUBUIKE, S. ALOKO, M. OLOGUNAGBA ir C. IGWILO. Characterization and disintegrant potential of phosphorylated tiger nut (*Cyperus esculentus*) starch in immediate release ibuprofen tablet formulation. *Dhaka University Journal of Pharmaceutical Sciences* [interaktyvus]. April 2019, 18(1), 21 – 29. [žiūrėta 2022-01-14] ISSN 1816-1839. Prieiga per: <https://doi.org/10.3329/dujps.v18i1.41423>
212. 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 2019-08-18]. ISSN 0304-3894. Prieiga per: <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2009.08.083>

213. MA, Z. ir I. J. BOYE. Research advances on structural characterization of resistant starch and its structure-physiological function relationship: a review. *Critical Reviews in Food Science and Nutrition* [interaktyvus]. Taylor and Francis Online, June 2018, 58(7), 1059 – 1083 [žiūrėta 2020-09-02]. ISSN 1549-7852. Prieiga per: <https://doi.org/10.1080/10408398.2016.1230537>
214. MCPHERSON, E. A. ir J. JANE. Comparison of waxy potato with other root and tuber starches. *Carbohydrate Polymers* [interaktyvus]. Elsevier, September 1999, 40(1), 574 – 70 [žiūrėta 2021-10-18]. ISSN 0144-8617. Prieiga per: [https://doi.org/10.1016/S0144-8617\(99\)00039-9](https://doi.org/10.1016/S0144-8617(99)00039-9)
215. QIN, Y., H. ZHANG, Y. DAI, H. HOU ir H. DONG. Effect of alkali treatment on structure and properties of high amylose corn starch film. *Materials* [interaktyvus]. MDPI, May 2019, 12(10), 1705 [žiūrėta 2022-03-01]. ISSN 1996-1944. Prieiga per: <https://doi.org/10.3390/ma12101705>
216. BENDORAITIENE, J., R. KLIMAVICIUTE ir A. ZEMAITAITIS. Preparation of high-substituted cationic starch in presence of organic bases. *Starch* [interaktyvus]. Wiley Online Library, September 2012, 64(9), 696 – 703 [žiūrėta 2020-02-23]. ISSN 1521-379X. Prieiga per: <https://doi.org/10.1002/star.201200020>
217. LIU, W., Y. LI, H.D. GOFF, J.N. ATINDANA ir F. ZHONGA. Distribution of octenylsuccinic groups in modified waxy maize starch: an analysis at granular level. *Food Hydrocolloids* [interaktyvus]. Elsevier, November 2018, 84, 210 – 218 [žiūrėta 2020-12-06]. ISSN 0268-005X. Prieiga per: <https://doi.org/10.1016/j.foodhyd.2018.06.001>
218. HUBER, K. C. ir J. N. BEMILLER. Channels of maize and sorghum starch granules. *Carbohydrate Polymers* [interaktyvus]. Elsevier, March 2000, 41(3), 269 – 276 [žiūrėta 2021-10-18]. ISSN 0144-8617. Prieiga per: [https://doi.org/10.1016/S0144-8617\(99\)00145-9](https://doi.org/10.1016/S0144-8617(99)00145-9)
219. BUTRIM, S. M., T. D. BIL'DYUKEVICH, N. S. BUTRIM, ir T. L. YURKSHTOVICH. Synthesis and physicochemical properties of cationic starches. *Chemistry of Natural Compounds* [interaktyvus]. Springer, May 2011, 47(2), 185 – 189 [žiūrėta 2021-10-18]. ISSN 2042-6496. Prieiga per: <https://doi.org/10.1007/s10600-011-9877-5>
220. LINDQVIST N., T. TUHKANEN ir L. KRONBERG. Occurrence of acidic pharmaceuticals in raw and treated sewages and in receiving waters. *Water Research* [interaktyvus]. Elsevier, June 2005, 39(11), 2219 – 2228 [žiūrėta 2021-01-22] ISSN 0043-1354. Prieiga per: <https://doi.org/10.1016/j.watres.2005.04.003>
221. KATARZYNA J., B. SZCZEPANIK, N. REDZIA, P. SŁOMKIEWICZ, A. KOLBUS ir P. ROGALA. Ordered mesoporous carbons for adsorption of paracetamol and non-steroidal anti-inflammatory drugs: ibuprofen and naproxen from aqueous solutions. *Water* [interaktyvus]. MDPI, May 2019, 11(5), 1099 [žiūrėta 2021-01-22] ISSN 2073-4441. Prieiga per: <https://doi.org/10.3390/w11051099>
222. GUEDIDI, H., L. REINERT, Y. SONEDA, N. BELLAKHAL ir L. DUCLAUX. Adsorption of ibuprofen from aqueous solution on chemically surface-modified activated carbon cloths. *Arabian Journal of Chemistry* [interaktyvus]. Elsevier, May 2017, 10(2), S3584-S3594 [žiūrėta 2021-01-22] ISSN 1878-5352. Prieiga per: <https://doi.org/10.1016/j.arabjc.2014.03.007>
223. GUO, L., K. JIN, Y. CAO, G. LI ir J. LIU. Crosslinked amino starch prepared via a dry process and its decoloration performance of Congo Red. *Desalination Water Treat* [interaktyvus]. March 2019, 10, 193 – 199 [žiūrėta 2021-01-22] ISSN 1944-3994. Prieiga per: <https://doi.org/10.5004/dwt.2019.24110>

224. GALICO, D. A., B. B. C. HOLANDA, R. B. GUERRA, A. O. LEGENDRE, D. RINALDO, O. TREU-FILHO ir G. BANNACH. Thermal and spectroscopic studies on solid ibuprofen complexes of lighter trivalent lanthanides. *Thermochim. Acta* [interaktyvus]. Elsevier, January 2014, 575, 226 – 232 [žiūrėta 2022-01-14] ISSN 0040-6031. Prieiga per: <https://doi.org/10.1016/j.tca.2013.11.005>
225. DASGUPTA, S. Controlled release of ibuprofen using Mg Al LDH nano carrier . *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering* [interaktyvus]. IOPscience, 2017, 225, 012005 [žiūrėta 2022-02-15]. ISSN 17551315. Prieiga per: <https://doi.org/10.1088/1757-899X/225/1/012005>

CURRICULUM VITAE

Karolina Almonaitytė

karolina.almonaityte@ktu.lt

Išsilavinimas:

2000–2010	Vilkaviškio Salomėjos Nėries pagrindinė mokykla
2010–2012	Vilkaviškio „Aušros“ gimnazija
2012–2016	Taikomosios chemijos bakalauro studijos Kauno technologijos universitete
2016–2018	Chemijos inžinerijos magistro studijos Kauno technologijos universitete
2018–2022	Chemijos inžinerijos doktorantūros studijos Kauno technologijos universitete

Profesinė patirtis:

2020–2022	Technikė Kauno technologijos universitete, Polimerų chemijos ir technologijos katedroje
2020–2022	Projekto jaunesnioji mokslo darbuotoja Kauno technologijos universitete, Polimerų chemijos ir technologijos katedroje
	Projektai:
	„Katijoninio bulvių krakmolo pasižyminčio flokuliacinėmis savybėmis gavimas ir reakcijos sąlygų optimizavimas“
	„Vandensvalai skirto gamtinės kilmės katijoninio koagulianto/ flokulianto sukūrimas išsaugant krakmolo mikrogranulių struktūrą ir reakcijos sąlygų optimizavimas“
	„Naujos jautrios polimerinės medžiagos iš struktūrizuotų polisacharidų“

MOKSLINIŲ PUBLIKACIJŲ DISERTACIJOS TEMA SĄRAŠAS

Straipsniai, susiję su disertacijos tema, paskelbti *Clarivate Analytics Web of Science* duomenų bazės žurnaluose, turinčiuose citavimo indeksą:

1. **Almonaitytė, Karolina;** Bendoraitienė, Joana; Babelytė, Miglė; Rosliuk, Deimantė; Rutkaitė, Ramunė. Structure and Properties of Cationic Starches Synthesized by Using 3-Chloro-2-hydroxypropyltrimethylammonium chloride // International Journal of Biological Macromolecules. Amsterdam: Elsevier. ISSN 0141-8130, 2020, vol. 164, p. 2010-2017. [IF: 6,953; **Q1**]
2. **Almonaitytė, Karolina;** Čižauskaitė, Greta; Bendoraitienė, Joana; Pečiulytė, Laura; Rutkaitė, Ramunė. Peculiarities of Cross-linking Degree Determination for the Starches of Different Botanical Origin // Starch = Stärke. Weinheim : Wiley-VCH. ISSN 0038-9056. 2021, vol. 73, iss. 7-8, art. no. 2100041, p. 1-10. [IF: 2,741; **Q2**]
3. Navikaitė-Šnipaitienė, Vesta; Rosliuk, Deimantė; **Almonaitytė, Karolina;** Rutkaitė, Ramunė; Vaškelienė, Vaida; Raišutis, Renaldas. Ultrasound-Activated Modified Starch Microgranules for Removal of Ibuprofen from Aqueous Media // Starch = Stärke. Weinheim : Wiley-VCH. ISSN 0038-9056. 2022, vol. 74, iss. 5-6, art. no. 2100261, p. 1-10. [IF: 2,741; **Q2**]
4. **Almonaitytė, Karolina;** Bendoraitienė, Joana; Liudvinavičiūtė, Dovilė; Rutkaitė, Ramunė. Peculiarities of Ibuprofen Adsorption on Modified Potato Starch Granules in Aqueous Medium // Journal of Polymers and the Environment. Springer Nature Switzerland. ISSN 1572-8919. 2022. [IF: 4,705; **Q1**]. Priimta publikavimui 2022-11-04.

Konferencijų pranešimų medžiagoje paskelbtos tezės, susijusios su disertacijos tema:

1. **Almonaitytė, Karolina;** Bendoraitienė, Joana; Rutkaitė, Ramunė; Čižauskaitė, Greta; Coma, Véronique. Synthesis of Cationic Starch Using 3-Chloro-2-hydroxypropyltrimethylammonium chloride // Open Readings 2019: 62nd International Conference for Students of Physics and Natural Sciences, March 19-22, Vilnius, Lithuania, 2019, P1-43. p. 121.
2. **Almonaitytė, Karolina;** Bendoraitienė, Joana; Rutkaitė, Ramunė. Peculiarities of Cationic Starches Synthesized by Using CaO // Chemistry and Chemical Technology: Lithuanian Chemists Conference, 2019 May 16, Vilnius, Lithuanian, 2019. p. 33.
3. Bendoraitienė, Joana; **Almonaitytė, Karolina;** Rutkaitė, Ramunė; Coma, Véronique. Synthesis and Properties of Cationic Starches Obtained by Using 3-Chloro-2-hydroxypropyltrimethylammonium chloride // Baltic Polymer Symposium 2019, September 18-20, Vilnius, Lithuania, 2019, p. 107.
4. Navikaite-Šnipaitienė, Vesta; Rutkaitė, Ramunė; Simanaviciute, Deimantė; **Almonaitytė, Karolina;** Vaškelienė, Vaida; Raišutis, Renaldas. Cross-linked Cationic Starch Sorbents for Removal of Ibuprofen from Water // Baltic polymer symposium 2019, September 18-20, Vilnius, Lithuania, , 2019, p. 88.

5. Čižauskaitė, Greta; **Almonaitytė, Karolina**; Bendoraitienė, Joana. The Determination of Various Botanical Origin Starch Crosslinking with Epichlorohydrin and Crosslinking Degree Methodology // Open readings 2020: 63rd International Conference for Students of Physics and Natural Sciences, March 17-20, Vilnius, Lithuania, 2020, P3-14. p. 342.
6. Navikaitė-Šnipaitienė, Vesta; Rutkaitė, Ramunė; Rosliuk, Deimantė; **Almonaitytė, Karolina**; Vaškelienė, Vaida; Raišutis, Renaldas. Modified Starch Sorbents for the Removal of Diclofenac and Ibuprofen from Water // Open Readings 2020: 63rd International Conference for Students of Physics and Natural Sciences, March 17-20, Vilnius, Lithuania, 2020, P3-15. p. 343.
7. **Almonaitytė, Karolina**; Bendoraitienė, Joana. Modifikuotų (3-chlor-2-hidroksipropil) trimetilamonio chloridu krakmolo darinių naudojimas vandenvaloje // Bioateitis: gamtos ir gyvybės mokslų perspektyvos: 13-oji jaunųjų mokslininkų konferencija, gruodžio 4 d. Vilnius, Lietuva, 2020. p. 44.
8. **Almonaitytė, Karolina**; Bendoraitienė, Joana; Čižauskaitė, Greta; Masiulionytė, Diana; Liudvinavičiūtė, Dovilė; Rutkaitė, Ramunė. 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, 2021, P1-15. p. 134.
9. **Almonaitytė, Karolina**; Andriunaite, Paulina; Navikaitė-Šnipaitienė, Vesta; Rosliuk, Deimantė; Rutkaitė, Ramunė. Recoverable Modified Starch Sorbents for Ibuprofen Removal from Aqueous Environments // 6th International Congress "Engineering, Environment and Materials in Process Industry", March 17-19, Jahorina, Republic of Srpska, Bosnia and Herzegovina, 2021, CHE-08. p. 239.
10. **Almonaitytė, Karolina**; Bendoraitienė, Joana; Navikaite-Šnipaitienė, Vesta; Liudvinavičiūtė, Dovilė; Rutkaitė, Ramunė. Cross-linking of Starch of Various Botanical Origin and Cross-linking Degree Determination // 6th International Congress "Engineering, Environment and Materials in Process Industry, March 17-19, Jahorina, Bosnia and Herzegovina 2021, CHE-07. p. 238.
11. **Almonaitytė, Karolina**; Bendoraitienė, Joana; Masiulionytė, Diana; Rutkaitė, Ramunė. Cationic Starch Flocculants for Microalgae Biomass Separation // Chemistry and Chemical Technology: 16th International Conference of Lithuanian Chemical Society, 24 September, Vilnius, Lithuania 2021, P017, p. 31.
12. **Almonaitytė, Karolina**; Liudvinavičiūtė, Dovilė; Bendoraitienė, Joana; Rutkaitė, Ramunė. Peculiarities of Ibuprofen Sorption from Water on Modified Potato Starch // ISWEE 2021: 2021 2nd International Symposium on Water, Ecology and Environment, October 15-18, 2021, online. p. 1.
13. **Almonaitytė, Karolina**; Liudvinavičiūtė, Dovilė; Bendoraitienė, Joana; Rutkaitė, Ramunė. Adsorption and Flocculation of Water Pollutants by Using Modified Potato Starch Derivatives // ISWEE 2021: 2021 2nd International Symposium on Water, Ecology and Environment, October 15-18, 2021, online
14. 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, Vilnius, Lietuva, 2021. p. 29.

15. 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, lapkričio 25 d., Vilnius, Lietuva, , 2021. p. 33.
16. **Almonaitytė, Karolina**; Bendoraitienė, Joana; Masiulionytė, Diana; Rutkaitė, Ramunė. 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 Vilnius, Lithuania, 2022, P7-37, p. 432.
17. Masiulionytė, Diana; **Almonaitytė, Karolina**; Čekavičiūtė, Monika; Bendoraitienė, Joana. Modified starch containing quaternary ammonium groups for microalgae biomass flocculation // Baltic polymer symposium 2022, September 21–23, Talinas, Estija, , 2022. p. 61.
18. **Almonaitytė, Karolina**; Navikaitė-Šnipaitienė, Vesta; Čekavičiūtė, Monika; Bendoraitienė, Joana. Peculiarities of ibuprofen sorption from water on modified wheat starch // Baltic polymer symposium 2022, September 21–23, Talinas, Estija, , 2022. p. 84.

KITOS PUBLIKACIJOS

1. **Almonaitytė, Karolina**; Liudvinavičiūtė, Dovilė; Klimavičiūtė, Rima; Bendoraitienė, Joana. Composition and Properties of Rosmarinic Acid – Chitosan Complexes // Baltic polymer symposium 2018, September 12-14, Jurmala, Latvia, 2018, p. 97.
2. Bendoraitienė, Joana; Rutkaitė, Ramunė; Lekniūtė-Kyzike, Edita; Babelytė, Miglė; **Almonaitytė, Karolina**. Biodegradation of Starch Derivatives // Polymar 2018: 2nd Conference for Early Stage Researchers in Polymer Science Through the Aegean Sea, 8-12 October, 2018, p. 25-26.
3. Liudvinavičiūtė, Dovilė; **Almonaitytė, Karolina**; Bendoraitienė, Joana; Rutkaitė, Ramunė. Complex Formation Between Anthocyanins and Sodium Alginates Using Adsorption Process and Investigation of Properties of Formed Complexes // Open Readings 2021: 64th International Conference for Students of Physics and Natural Sciences, March 16-19, Vilnius, Lithuania, 2021, P1-20. p. 139.
4. 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, Vilnius, Lithuania, 2022, P6-43, p. 393.

PADEKA

Dėkoju mokslinio darbo vadovei doc. dr. Joanai Bendoraitienei už disertacijos temos idėją, mokslines konsultacijas, pagalbą rengiant disertaciją bei publikacijas ir nuoširdų rūpestį doktorantūros studijų metu. Taip pat norėčiau padėkoti ir doc. dr. Rimai Klimavičiūtei, kuri padėjo žengti pirmuosius žingsnius mokslininkės kelyje. Dėkoju prof. dr. Ramunei Rutkaitei ir kitiems Polimerų tyrimų mokslo laboratorijos kolegoms už galimybę dirbti kartu. Dėkoju Polimerų chemijos ir technologijos katedros kolektyvui už konsultacijas ir gerą nuotaiką. Išskirtinė padėka prof. dr. Jolitai Ostrauskaitei, dr. Vestai Navikaitei – Šnipaitienei ir dr. Monikai Čekavičiūtei už vertingas įžvalgas ir pagalbą tobulinant disertacinį darbą.

Dėkoju Lietuvos mokslo tarybai, KTU Doktorantūros fondui ir COST veiklos stipendijų fondui už finansinę paramą.

Dėkoju UAB „Kauno vandenys“ ir VDU Žemės ūkio akademijos Aplinkos cheminių ir biocheminių tyrimų laboratorijai už suteiktas komunalinių nuotekų dumblo ir mikrodumblių medžiagas. Dėkoju Kauno technologijos universiteto Mechanikos inžinerijos ir dizaino fakulteto Laboratorių centro inžinierei dr. Žanetai Rukuižienei už atliktus skenuojamosios elektroninės mikroskopijos tyrimus, Kauno technologijos universiteto Cheminės technologijos fakulteto Silikatų technologijos katedros lektoriui dr. Tadiui Dambrauskui už atliktus rentgeno spindulių difrakcijos tyrimus, Lietuvos sveikatos mokslų universiteto Veterinarijos fakulteto Anatomijos ir fiziologijos katedros asistentei Jolantai Ingridai Alionienei už atliktus histologinius tyrimus.

Šilčiausius padėkos žodžius skiriu savo šeimai bei draugams už nuolatinį palaikymą, supratingumą, kantrybę ir meilę.

Karolina

2022

PRIEDAI

1 lentelė. Susistemintos KK gavimo reakcijos sąlygos, moliniai reagentų santykiai ir reakcijos efektyvumo vertės

Nr.	Bandinio pavadinimas	Reakcijos išeiga, %	Reakcijos trukmė, h	Reakcijos temperatūra, °C	Reakcijos mišinio molinis santykis Kr : CHPTAC : NaOH : H ₂ O
1	KK _{0,02}	13	48	45	1 : 0,15 : 0,075 : 1,7
2	KK _{0,02}	8	48	45	1 : 0,25 : 0,125 : 2,0
3	KK _{0,02}	5	48	45	1 : 0,40 : 0,20 : 2,3
4	KK _{0,03}	4	48	45	1 : 0,70 : 0,35 : 3,0
5	KK _{0,05}	100	48	45	1 : 0,05 : 0,09 : 1,5
6	KK _{0,05}	20	3	45	1 : 0,25 : 0,29 : 2,8
7	KK _{0,10}	100	48	45	1 : 0,10 : 0,14 : 1,6
8	KK _{0,10}	40	6	45	1 : 0,25 : 0,29 : 2,8
9	KK _{0,12}	48	9	45	1 : 0,25 : 0,29 : 2,8
10	KK _{0,15}	100	48	45	1 : 0,15 : 0,19 : 2,2
11	KK _{0,15}	100	48	45	1 : 0,15 : 0,21 : 2,4
12	KK _{0,15}	100	48	45	1 : 0,15 : 0,28 : 2,6
13	KK _{0,16}	64	11	45	1 : 0,25 : 0,29 : 2,8
14	KK _{0,17}	68	24	45	1 : 0,25 : 0,29 : 2,8
15	KK _{0,19}	27	48	45	1 : 0,70 : 0,74 : 4,7
16	KK _{0,21}	84	48	45	1 : 0,25 : 0,29 : 2,6
17	KK _{0,24}	96	48	45	1 : 0,25 : 0,29 : 2,7
18	KK _{0,25}	100	48	45	1 : 0,25 : 0,31 : 2,8
19	KK _{0,25}	100	48	45	1 : 0,25 : 0,37 : 3,0
20	KK _{0,27}	45	48	45	1 : 0,60 : 0,89 : 8,4
21	KK _{0,28}	47	48	45	1 : 0,60 : 0,64 : 7,6
22	KK _{0,30}	75	48	45	1 : 0,40 : 0,44 : 3,4
23	KK _{0,33}	55	48	45	1 : 0,60 : 0,72 : 7,7
24	KK _{0,34}	38	48	45	1 : 0,90 : 1,01 : 9,0
25	KK _{0,36}	60	48	45	1 : 0,60 : 0,71 : 7,6
26	KK _{0,37}	53	48	45	1 : 0,70 : 0,79 : 8,0
27	KK _{0,39}	49	48	45	1 : 0,80 : 0,90 : 8,5
28	KK _{0,42}	47	48	45	1 : 0,90 : 1,02 : 9,0
29	KK _{0,44}	73	48	45	1 : 0,60 : 0,69 : 7,5
30	KK _{0,45}	64	48	45	1 : 0,70 : 0,80 : 8,0
31	KK _{0,46}	77	48	45	1 : 0,60 : 0,74 : 7,8
32	KK _{0,47}	59	48	45	1 : 0,80 : 0,92 : 8,6
33	KK _{0,51}	73	48	45	1 : 0,70 : 0,82 : 8,1
34	KK _{0,54}	77	48	45	1 : 0,70 : 0,82 : 5,1
35	KK _{0,08} /CaO	32	3	35	1 : 0,25 : 0,29 : 2,8
36	KK _{0,12} /CaO	48	3	45	1 : 0,25 : 0,29 : 2,8
37	KK _{0,13} /CaO	52	6	35	1 : 0,25 : 0,29 : 2,8
38	KK _{0,14} /CaO	93	16	45	1 : 0,15 : 0,19 : 2,3
39	KK _{0,14} /CaO	93	16	45	1 : 0,15 : 0,21 : 2,4
40	KK _{0,15} /CaO	100	24	45	1 : 0,15 : 0,21 : 2,4
41	KK _{0,15} /CaO	100	24	45	1 : 0,15 : 0,19 : 2,3
42	KK _{0,15} /CaO	100	48	45	1 : 0,15 : 0,19 : 2,3
43	KK _{0,15} /CaO	100	48	45	1 : 0,15 : 0,21 : 2,4
44	KK _{0,15} /CaO	60	9	35	1 : 0,25 : 0,29 : 2,8
45	KK _{0,16} /CaO	64	11	35	1 : 0,25 : 0,29 : 2,8

1 lentelės tęsinys. Susistemintos KK gavimo reakcijos sąlygos, moliniai reagentų santykiai ir reakcijos efektyvumo vertės

Nr.	Bandinio pavadinimas	Reakcijos išeiga, %	Reakcijos trukmė, h	Reakcijos temperatūra, °C	Reakcijos mišinio molinis santykis Kr : CHPTAC : NaOH : H ₂ O
46	KK _{0,17} /CaO	68	6	45	1 : 0,25 : 0,29 : 2,8
47	KK _{0,18} /CaO	72	16	35	1 : 0,25 : 0,29 : 2,8
48	KK _{0,19} /CaO	95	16	45	1 : 0,20 : 0,24 : 2,5
49	KK _{0,19} /CaO	95	16	45	1 : 0,20 : 0,26 : 2,7
50	KK _{0,19} /CaO	76	3	55	1 : 0,25 : 0,29 : 2,8
51	KK _{0,20} /CaO	100	24	45	1 : 0,20 : 0,24 : 2,5
52	KK _{0,20} /CaO	100	24	45	1 : 0,20 : 0,26 : 2,7
53	KK _{0,20} /CaO	100	48	45	1 : 0,20 : 0,24 : 2,5
54	KK _{0,20} /CaO	100	48	45	1 : 0,20 : 0,26 : 2,7
55	KK _{0,22} /CaO	88	9	45	1 : 0,25 : 0,29 : 2,8
56	KK _{0,23} /CaO	92	24	35	1 : 0,25 : 0,29 : 2,8
57	KK _{0,24} /CaO	96	6	55	1 : 0,25 : 0,29 : 2,8
58	KK _{0,24} /CaO	96	9	55	1 : 0,25 : 0,29 : 2,8
59	KK _{0,24} /CaO	96	11	45	1 : 0,25 : 0,29 : 2,8
60	KK _{0,24} /CaO	96	11	55	1 : 0,25 : 0,29 : 2,8
61	KK _{0,24} /CaO	96	48	35	1 : 0,25 : 0,29 : 2,8
62	KK _{0,25} /CaO	100	16	45	1 : 0,25 : 0,31 : 2,9
63	KK _{0,25} /CaO	100	24	45	1 : 0,25 : 0,31 : 2,9
64	KK _{0,25} /CaO	100	48	45	1 : 0,25 : 0,29 : 2,8
65	KK _{0,25} /CaO	100	16	45	1 : 0,25 : 0,29 : 2,8
66	KK _{0,25} /CaO	100	16	55	1 : 0,25 : 0,29 : 2,8
67	KK _{0,25} /CaO	100	24	45	1 : 0,25 : 0,29 : 2,8
68	KK _{0,25} /CaO	100	24	55	1 : 0,25 : 0,29 : 2,8
69	KK _{0,25} /CaO	100	48	55	1 : 0,25 : 0,29 : 2,8
70	KK _{0,25} /CaO	100	48	45	1 : 0,25 : 0,31 : 2,9
71	KK _{0,25} /CaO	100	24	45	1 : 0,25 : 0,29 : 2,8
72	KK _{0,25} /CaO	100	48	45	1 : 0,25 : 0,29 : 2,8
73	KK _{0,27} /CaO	90	16	45	1 : 0,30 : 0,36 : 3,0
74	KK _{0,28} /CaO	93	16	45	1 : 0,30 : 0,34 : 3,0
75	KK _{0,30} /CaO	100	48	45	1 : 0,30 : 0,36 : 3,0
76	KK _{0,30} /CaO	100	24	45	1 : 0,30 : 0,36 : 3,0
77	KK _{0,30} /CaO	100	48	45	1 : 0,30 : 0,34 : 3,0
78	KK _{0,30} /CaO	100	24	45	1 : 0,30 : 0,34 : 3,0
79	KK _{0,31} /CaO	89	16	45	1 : 0,35 : 0,41 : 3,4
80	KK _{0,32} /CaO	91	16	45	1 : 0,35 : 0,39 : 3,2
81	KK _{0,35} /CaO	100	24	45	1 : 0,35 : 0,41 : 3,4
82	KK _{0,35} /CaO	100	24	45	1 : 0,35 : 0,39 : 3,2
83	KK _{0,35} /CaO	100	48	45	1 : 0,35 : 0,39 : 3,2
84	KK _{0,35} /CaO	100	48	45	1 : 0,35 : 0,41 : 3,4
85	KK _{0,37} /CaO	74	48	45	1 : 0,50 : 0,58 : 4,2
86	KK _{0,39} /CaO	65	48	45	1 : 0,60 : 0,64 : 4,3
87	KK _{0,40} /CaO	100	48	45	1 : 0,40 : 0,48 : 3,8
88	KK _{0,40} /CaO	100	48	45	1 : 0,40 : 0,46 : 3,6

1 lentelės tęsinys. Susistemintos KK gavimo reakcijos sąlygos, moliniai reagentų santykiai ir reakcijos efektyvumo vertės

Nr.	Bandinio pavadinimas	Reakcijos išeiga, %	Reakcijos trukmė, h	Reakcijos temperatūra, °C	Reakcijos mišinio molinis santykis Kr : CHPTAC : NaOH :H ₂ O
89	KK _{0,40} /CaO	100	48	45	1 : 0,40 : 0,44 : 3,4
90	KK _{0,42} /CaO	60	48	45	1 : 0,70 : 0,74 : 4,8
91	KK _{0,44} /CaO	73	48	45	1 : 0,60 : 0,66 : 4,4
92	KK _{0,45} /CaO	90	48	45	1 : 0,50 : 0,56 : 4,0
93	KK _{0,45} /CaO	90	48	45	1 : 0,50 : 0,54 : 4,0
94	KK _{0,46} /CaO	77	48	45	1 : 0,60 : 0,68 : 4,6
95	KK _{0,52} /CaO	74	48	45	1 : 0,70 : 0,76 : 4,8
96	KK _{0,54} /CaO	77	48	45	1 : 0,70 : 0,78 : 5,0
97	KK _{0,55} /CaO	79	48	45	1 : 0,70 : 0,79 : 5,0
98	KK _{0,56} /CaO	93	24	45	1 : 0,60 : 0,69 : 4,5
99	KK _{0,56} /CaO	93	48	45	1 : 0,60 : 0,69 : 4,5
100	KK _{0,56} /CaO	93	24	45	1 : 0,60 : 0,70 : 4,6
101	KK _{0,56} /CaO	93	48	45	1 : 0,60 : 0,70 : 4,6
102	KK _{0,57} /CaO	81	48	45	1 : 0,70 : 0,80 : 5,1
103	KK _{0,58} /CaO	83	24	45	1 : 0,70 : 0,80 : 5,1
104	KK _{0,58} /CaO	83	24	45	1 : 0,70 : 0,79 : 5,0

UDK 664.2+628.3](043.3)

SL 344. 2022-11-9, 19,25 leidyb. apsk. I. Tiražas 14 egz. Užsakymas 229.
Išleido Kauno technologijos universitetas, K. Donelaičio g. 73, 44249 Kaunas
Spausdino leidyklos „Technologija“ spaustuvė, Studentų g. 54, 51424 Kaunas