



Kauno technologijos universitetas

Cheminės technologijos fakultetas

Tinklinio krakmolo sintezė

Baigiamasis magistro projektas

Greta Čižauskaitė

Projekto autorė

doc. dr. Joana Bendoraitienė

Vadovė

Kaunas, 2020



Kauno technologijos universitetas

Cheminės technologijos fakultetas

Tinklinio krakmolo sintezė

Baigiamasis magistro projektas

Chemijos inžinerija (6211EX020)

Greta Čižauskaitė

Projekto autorė

doc. dr. Joana Bendoraitienė

Vadovė

dokt. Karolina Almonaitytė

Konsultantė

lekt. Monika Čekavičiūtė

Recenzentė

Kaunas, 2020



Kauno technologijos universitetas

Cheminės technologijos fakultetas

Greta Čižauskaitė

Tinklinio krakmolo sintezė

Akademinio sąžiningumo deklaracija

Patvirtinu, kad mano, Gretos Čižauskaitės, baigiamasis projektas tema „Tinklinio krakmolo sintezė“ yra parašytas visiškai savarankiškai ir visi pateikti duomenys ar tyrimų rezultatai yra teisingi ir gauti sąžiningai. Šiame darbe nei viena dalis nėra plagijuota nuo jokių spausdintinių ar internetinių šaltinių, visos kitų šaltinių tiesioginės ir netiesioginės citatos nurodytos literatūros nuorodose. Įstatymų nenumatytų piniginių sumų už šį darbą niekam nesu mokėjęs.

Aš suprantu, kad išaiškėjus nesąžiningumo faktui, man bus taikomos nuobaudos, remiantis Kauno technologijos universitete galiojančia tvarka.

(vardą ir pavardę įrašyti ranka)

(parašas)



Kauno technologijos universitetas

Cheminės technologijos fakultetas

Tvirtinu:
Cheminės technologijos fakulteto dekanas
prof. K. Baltakys

Suderinta:
Polimerų chemijos ir technologijos katedros
vedėja doc. dr. J. Bendoraitienė

Dekano potvarkis Nr. ST18-F-02-03 2020 m. 04 mėn. 2020 m. 04 mėn. 22 d.
22 d.

Magistro projekto užduotis

Projekto tema

Tinklinio krakmolo sintezė

Darbo tikslas ir uždaviniai

Darbo tikslas – įvertinti krakmolo tinklinimo epichlorhidrinu metodiką, atsižvelgiant į naudojamo krakmolo botaninę kilmę, granuliu dydį, tinklinimo reagento koncentraciją, reakcijos trukmę bei optimizuoti tinklinimo procesą.

Darbo uždaviniai:

1. nustatyti įvairios botaninės kilmės gamtinio krakmolo granuliu morfologiją ir daleliu dydį;
2. susintetinti tinklinį krakmolą esant skirtingiems moliniams reagentu santykiams, ištirti gautu dariniu tirpumą, brinkumą ir reologines savybes bei apskaičiuoti tinklinimo laipsnio vertes;
3. ištirti tinklinimo reakcijos kinetiką modifikuojant įvairios botaninės kilmės krakmolą ir įvertinant tirpumą, brinkumą bei reologines savybes;
4. ištirti tinklinio krakmolo kleisteriu ir geliu reologines savybes;
5. pateikti tinklinio krakmolo produktu – sorbento ir tirstiklio gamybos technologijos rekomendacijas.

Reikalavimai ir sąlygos

Turi būti visos privalomos baigiamojo projekto sudėtinės dalys kaip nurodyta dekanu 2019 m. kovo 28 d. potvarkiu Nr. V25-02-02 patvirtintuose „Pirmosios pakopos Cheminė technologija ir inžinerija ir antrosios pakopos Chemijos inžinerija studiju programų baigiamuju projektu rengimo ir gynimo metodiniuose reikalavimuose“.

Vadovas / Vadovė

doc. dr. Joana Bendoraitienė

(vadovo pareigos, vardas, pavardė, parašas)

(data)

Užduotį gavau: Greta Čižauskaitė

Čižauskaitė, Greta. Tinklinio krakmolo sintezė. Magistro baigiamasis projektas / vadovė doc. dr. Joana Bendoraitienė; Kauno technologijos universitetas, Cheminės technologijos fakultetas.

Studijų kryptis ir sritis (studijų krypčių grupė): inžinerijos mokslai, chemijos inžinerija.

Reikšminiai žodžiai: tinklinis krakmolas, epichlorhidrinas, tinklinimo laipsnis.

Kaunas, 2020. 63 p.

Santrauka

Įvairios botaninės kilmės: bulvių, kviečių, tapijokos ir kukurūzų tinklinis krakmolas buvo gautas vykdant tinklinimo reakciją su tinklinimo agentu – epichlorhidrinu šarminėje terpėje. Tokiu būdu buvo gautas įvairios botaninės kilmės ir tinklinimo laipsnio krakmolas. Buvo įvertinta krakmolo tinklinimo epichlorhidrinu metodika, atsižvelgiant į naudojamo krakmolo botaninę kilmę, granulių dydį, skirtingą molinį reagentų santykį, krakmolo mišinio suspensijos koncentraciją bei tinklinimo reakcijos trukmę. Naudojant skirtingos botaninės kilmės tinklinį krakmolą buvo iširtos tirpumo, brinkumo, reologinės savybės. Buvo gautos tinklinimo laipsnio vertės naudojant išmatuotas reologines charakteristikas ir įvertintas tinklinimo laipsnio nustatymo metodas, taipogi pateiktas tinklinimo proceso optimizavimas. Naudojant gamtinį ir tinklinį krakmolą buvo iširtos jų kleisterių ir gelių savybės.

Čižauskaitė, Greta. Synthesis of Crosslinked Starch. Master's Final Degree Project / supervisor doc. dr. Joana Bendoraitienė; The Faculty of Chemical Technology, Kaunas University of Technology.

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

Keywords: crosslinked starch, epichlorohydrin, degree of crosslinking.

Kaunas, 2020. 63 p.

Summary

Various botanical origin starches potato, wheat, tapioca and corn was mixed by the reaction with sodium hydroxide solution and cross-linking agent epichlorohydrin. This way various botanical origin starches with different degree of crosslinking starch were received. The crosslinking reaction were evaluated by determining the solubility, swelling, rheological properties, and degree of crosslinking of the crosslinked starch at different molar ratio of reagent and crosslinking reaction times. Was evaluated the epichlorohydrin starch crosslinking methodology, taking into account the starch botanical origin, granule size, different molar ratios of reagents, starch suspension concentration, and crosslinking reaction time. Starch degree of crosslinking of various botanical origin was determined by estimating viscosity parameters and the method used to determine the degree of crosslinking. Optimized and predicted the crosslinking process. Properties of pastes and gels were investigated by using native and crosslinked starch.

Turinys

Santrumpų sąrašas	9
Įvadas	10
1. Literatūros apžvalga	11
1.1 Krakmolo gavimas ir panaudojimas	11
1.2 Krakmolo sandara.....	12
1.3 Krakmolo granulių struktūra.....	13
1.4 Krakmolo savybės	14
1.4.1 Brinkimas	14
1.4.2 Kleisterizacija.....	15
1.4.3 Retrogradacija	15
1.5 Skysčių ir krakmolo reologinės savybės.....	16
1.6 Krakmolo modifikavimas	19
1.6.1 Krakmolo cheminis modifikavimo būdas.....	20
1.6.2 Krakmolo tinklinimas	21
1.6.3 Krakmolo tinklinimas epichlorhidrinu	21
1.7 Tinklinio krakmolo tinklinimo laipsnio nustatymo metodai	22
1.8 Tinklinio krakmolo panaudojimas.....	23
1.9 Įranga skirta krakmolo tinklinimui.....	23
1.9.1 Krakmolo tinklinimas sumaišymo reaktoriuje	23
1.9.2 Krakmolo tinklinimas reakciniame ekstruderyje	25
2. Tiriamoji dalis	26
2.1. Naudotos medžiagos.....	26
2.2 Tyrimų metodikos	27
2.2.1 Skirtingos botaninės kilmės krakmolo dalelių skenuojanti mikroskopija	27
2.2.2 Skirtingos botaninės kilmės krakmolo dalelių dydžio nustatymas	27
2.2.3 Tinklinio krakmolo sintezė	27
2.2.4 Tinklinio krakmolo kinetikos tyrimas	27
2.2.5 Drėgmės ir sausų medžiagų kiekio nustatymas	27
2.2.6 Tinklinio krakmolo brinkumo ir tirpios dalies vandenyje tyrimai	28
2.2.7 Tinklinio krakmolo tirpumo 1M KOH tyrimas.....	28
2.2.8 Tinklinio krakmolo reologinių savybių ir tinklinimo laipsnio nustatymas.....	28
2.2.9 Gamtinio ir tinklinio krakmolo vizualinių charakteristikų fiksavimas.....	29
2.2.10 Rezultatų tikslumo įvertinimas	29
2.3 Eksperimentų rezultatai ir jų aptarimas	31
2.3.1 Skirtingos botaninės kilmės krakmolo dalelių tyrimai	31
2.3.2 Įvairios botaninės kilmės krakmolo tinklinimas skirtingu epichlorhidrino kiekiu ir gauto tinklinio krakmolo savybių tyrimai.....	35
2.3.2.1 Tinklinio krakmolo sintezė esant skirtingiems moliniams reagentų santykiams.....	35
2.3.2.2 Tinklinio krakmolo tirpumas 1M KOH tirpale	36
2.3.2.3 Tinklinio krakmolo reologinių savybių tyrimai	37
2.3.2.3.1 Krakmolo suspensijos koncentracijos įtaka klampai.....	39
2.3.2.3.2 Tinklinimo proceso optimizavimas	40
2.3.2.4 Modifikuoto krakmolo tinklinimo laipsnio nustatymas	40
2.3.3 Skirtingos botaninės kilmės tinklinio krakmolo kinetikos tyrimai	43

2.3.3.1 Tinklinio krakmolo sintezė esant skirtingai reakcijos trukmei	43
2.3.3.2 Tinklinio krakmolo tirpumo ir brinkumo vandenyje tyrimai.....	43
2.3.3.3 Tinklinio krakmolo tirpumo 1M KOH tyrimai	44
2.3.3.4 Tinklinio krakmolo reologinių savybių tyrimai	45
2.3.3.5 Tinklinimo proceso optimizavimas ir tinklinimo laipsnio nustatymas	46
2.3.4 Kleisterių ir gelių tyrimai.....	48
3. Rekomendacijos.....	50
4. Darbuotojų sauga ir sveikata	54
Išvados	58
Literatūros sąrašas.....	59
Publikacijų sąrašas	62
Padėkos.....	63

Santrumpų sąrašas

Santrumpos:

TK – tinklinis krakmolas;

TK_B – tinklinis bulvių krakmolas;

TK_{Kv} – tinklinis kviečių krakmolas;

TK_T – tinklinis tapijokos krakmolas;

TK_{Ku} – tinklinis kukurūzų krakmolas;

EPI – epichlorhidrinas;

NaOH – natrio hidroksidas;

Kr – krakmolas;

HCl – vandenilio chloridas;

TL – tinklinimo laipsnis;

T_{kl} – kleisterizacijos pradžios temperatūra;

SEM – skenuojamoji elektroninė mikroskopija.

Įvadas

Polisacharidai – angliavandeniliai, kurie yra sudaryti iš daugybės monosacharidų sujungtų glikozidiniais ryšiais. Pastaruoju metu ieškoma alternatyvų – bioskaidžių medžiagų, kurios būtų pagaminamos iš atsinaujinačių žaliavų, tam puikiai tinkamas polisacharidas - krakmolos. Tačiau norint jį vartoti tiek technikoje tiek dažnai maisto pramonėje jis modifikuojamas fizikiniais ar cheminiais metodais. Tokiu atveju galima sumažinti ar padidinti hidrofiliškumą, reguliuoti tirpumą vandenyje, padidinti kleisterių stabilumą. Modifikuojant gamtinį krakmolą šios savybės turi būti valdomos ir kontroliuojamos. Sukurtos greitos reakcijos, kurias lengva ir ekonomiškai perspektyvu integruoti į esamas technologines linijas. Krakmolą galima modifikuoti cheminiu – tinklinimo metodu. Tinklinimas vyksta naudojant plačiai paplitusį tinklinimo agentą – epichlorhidriną, tai labiausiai paplitusi reakcija, naudojama polisacharidų chemijoje. Tinklintų krakmolo darinių pritaikymo sritys labai plačios. Po krakmolo tinklinimo galima gauti visiškai netirpius, gerų mechaninių savybių, įvairios formos konstrukcijos gaminius, pavyzdžiui, plėveles, sorbentus, tirštiklius bei stabilius nelinkusius retrograduoti kleisterius. Problema iškyla nustatant tinklinimo laipsnį: produkte nustatyti prisijungusį tinklinimo agento kiekį yra labai sudėtinga dėl dviejų priežasčių: 1) prisijungia analogiška polisacharide esanti alkilinė grupė – ji chemiškai labai panaši į pradinę krakmolo cheminę sudėtį; 2) dažnai tinklinimo agento kiekiai būna labai maži – tūkstantoji ar šimtoji molinė dalis krakmole. Tokių problemų nėra kai naudojami kiti plačiai žinomi tinklinimo agentai pavyzdžiui, fosforo oksichloridas, natrio trimetafosfatas, šiuo atveju nustatant fosforo kiekį produktuose galima lengvai sekti tinklinimo reakciją.

Darbo tikslas

Šio darbo tikslas – įvertinti krakmolo tinklinimo epichlorhidrinu metodiką, atsižvelgiant į naudojamo krakmolo botaninę kilmę, granulių dydį, tinklinimo reagento koncentraciją, reakcijos trukmę bei optimizuoti tinklinimo procesą.

Darbo tikslui pasiekti suformuluoti šie **uždaviniai**:

1. nustatyti įvairios botaninės kilmės gamtinio krakmolo granulių morfologiją ir dalelių dydį;
2. susintetinti tinklinį krakmolą esant skirtingiems moliniams reagentų santykiams, ištirti gautų darinių tirpumą, brinkumą ir reologines savybes bei apskaičiuoti tinklinimo laipsnio vertes;
3. ištirti tinklinimo reakcijos kinetiką modifikuojant įvairios botaninės kilmės krakmolą ir įvertinant tirpumą, brinkumą bei reologines savybes;
4. ištirti tinklinio krakmolo kleisterių ir gelių reologines savybes;
5. pateikti tinklinio krakmolo produktų – sorbento ir tirštiklio gamybos technologijos rekomendacijas.

1. Literatūros apžvalga

1.1 Krakmolo gavimas ir panaudojimas

Krakmolas – gamtinis polimeras, kuris kaupiasi augalinėse ląstelėse grūdelių pavidalu. Augalinėse ląstelėse šviesoje vyksta fotosintezė, kurios metu susintetinama gliukozė, kuri vėliau kaupiama augaluose krakmolo pavidalu. Dauguma žaliuojančių augalų kaip energiją naudoja krakmolą, kuris augale yra kaupiamas kaip energijos atsarga. Gamtinis krakmolas yra agrokultūrinė žaliava, naudojama daugeliui maisto ir pramonės produktų gamybai [1]. Krakmolas yra plačiai naudojamas pramonėje, jis yra skirstomas į tris grupes [2]:

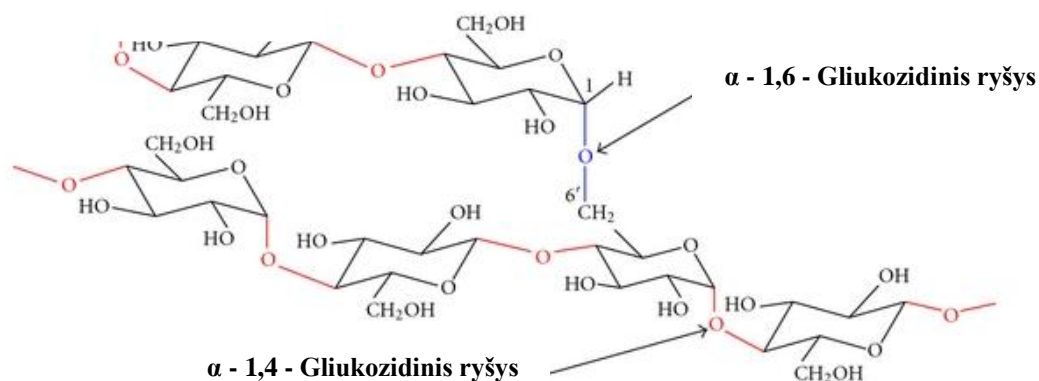
- 1) **Pirmos grupės** krakmolui priklauso šakniavaisių (bulvės), šaknų (tapijokos, saldžiųjų bulvių) krakmolas.
- 2) **Antros grupės** krakmolui priklauso grūdų (kukurūzų, kviečių, sorgo, ryžių) krakmolas.
- 3) **Trečios grupės** krakmolui priklauso „vaškinis“ (vaškinių kukurūzų, vaškinio sorgo, vaškinių ryžių) krakmolas.

Krakmolas yra naudojamas maisto pramonėje, kaip tekstūros, klampos, sukibimo, drėgmės sulaikymo, gelio formavimo ir plėvelių modifikatorius. Krakmolas taip pat yra naudojamas maistinių plėvelių gamybai gali suteikti plėvelėms lankstumą, skaidrumą ir aliejui atsparias savybes. Dėl savo sudėtyje esančios amilozės krakmolas gali sudaryti inkluzinį kompleksą su daugeliu maisto ingredientų, nes jis veikia kaip kapsuliatorius ir padidina gaminių tinkamumo vartoti laiką. Todėl amilozė yra svarbiausia krakmolo granulių frakcija, formuojanti plėveles, nes išsiskojusi amilopektino struktūra suteikia blogų mechaninių savybių [3].

Taip pat krakmolas gali būti naudojamas ir ne maisto pramonėje. Polimeras yra netoksiškas, daugiafunkcionalus bei turi didelį cheminį reaktyvumą. Gamtinis krakmolas pramonėje yra naudojamas ribotai dėl krakmolo turimų savybių. Nemodifikuotos granulės lengvai hidratuojasi, greitai brinksta, plyšta ir kleisteriai turi didelę klampą. Krakmolas yra panaudojamas farmacijos pramonėje, kaip pagalbinė rišamoji medžiaga su bioaktyviomis medžiagomis. Naudojamas tekstilės pramonėje, kaip krakmolo plėvelėms, pluošto dangoms. Taip pat krakmolas naudojamas kljams, skaidriam plastikui, nanodalelėms gaminti [3].

1.2 Krakmolo sandara

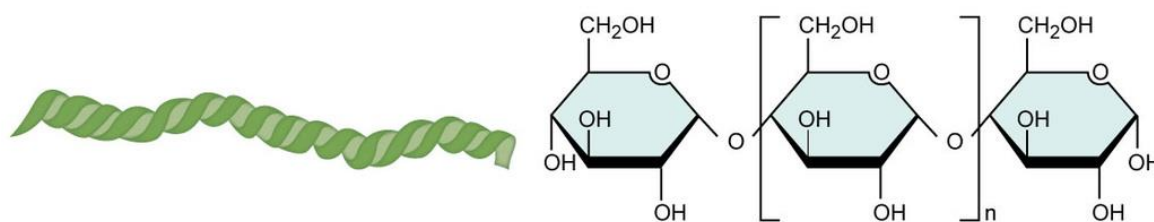
Krakmolo makromolekulinė formulė yra $(C_6H_{10}O_5)_n$. Jį daugiausia sudaro α -D-gliukopiranozės polimerai, sujungti α - (1,4)- ir α - (1,6)- gliukozidiniai ryšiais (žr. 1.1 pav.)[3]:



1.1 pav. Krakmolo struktūrinė formulė [4]

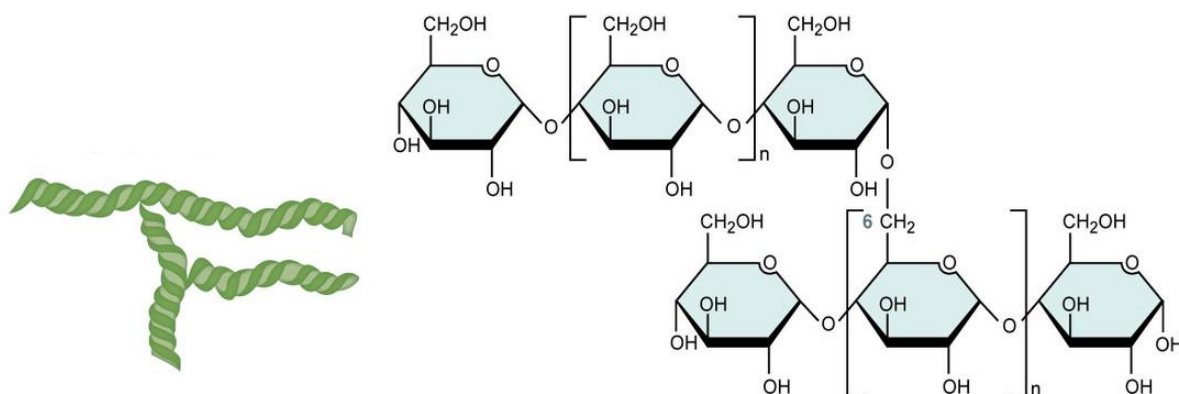
Krakmolo grūdelio apvaskalą sudaro amilozė ir jo viduje esantis amilopektinas. Polimerą sudarantys amilozė su amilopektinu yra homopolisacharidai [2].

Amilozė – linijinis polimeras, kuris sudaro beveik visą α – 1,4 – sujungta D – gliukopiranozė. Nors dažnai amilozė yra vaizduojama linijinės struktūros (žr. 1.2 pav.), dažnai ji būna spiralės formos. Amilozės spiralės vidus yra hidrofobinis, išorė hidrofiliinė todėl lengvai tirpsta karštame vandenyje. Vienas plačiausiai naudojamų krakmolo atpažinimo reakcijų, tai reakcija su jodu, kai krakmole esanti amilozė jautriai reaguoja su jodu ir sudaro mėlynos spalvos įtarpos kompleksus. Amilozės savybės yra tai, kad turi greitą retrogradaciją, susidariusi plėvelė yra elastinga, tai pat gali pakeisti krakmolo kleisterizacijos temperatūrą, gaunamo gelio tekstūrinės savybes, klampą [5].



1.2 pav. Amilozės struktūrinė formulė [6]

Amilopektinas – šakotas polimeras, kuris sudaro α -1,4- ir α -1,6- sujungtą D – gliukopiranozę (1.3 pav.). Amilopektinas sąveikauja su pagrindine linijine makromolekulės grandine todėl įgauna spiralės konfigūraciją. Dėl labai šakotos amilopektino struktūros jo savybės skiriasi nuo amilozės. Amilopektinas netirpsta karštame vandenyje, retrogradacija yra lėta, o gelių struktūra yra vientisa ir lipni [5].



1.3 pav. Amilopektino struktūrinė formulė [6]

1.3 Krakmolo granulių struktūra

Gamtinis krakmolas augaluose yra randamas grūdelių t. y., mikrodalelių pavidalu, kurie sudaro krakmolo granulę. Augaluose vyksta biosintezės procesai, kurių metu susidaro krakmolo granulės. Krakmolo granulės, susidarancios iš skirtingų botaninės kilmės augalų, turi skirtingą formą ir skersmenį, kuris svyruoja nuo 1 iki 100 μm . Pavyzdžiui, kukurūzų krakmolo, išgauto iš sėklų, dalelės daugiakampės ir apvalios, kurių skersmuo yra 5 – 30 μm . Kviečių krakmolo, išgauto iš grūdų, dalelės yra apvalios, kurių skersmuo yra 5 – 30 μm . Bulvių krakmolo, išgauto iš šakniagumbių, dalelės yra ovalios ir sferinės, o jų skersmuo yra 5 – 100 μm . Krakmolo granulių paviršiuje gali būti randama ir porų, kurios irgi priklauso nuo botaninės kilmės [7].

Amilozės ir amilopektino santykis skirtingame botaninės kilmės krakmole yra labai svarbus aspektas į kurį reikia atsižvelgti tiriant krakmolą, nes pagal tai skiriasi krakmolo funkcijos ir panaudojimas. Amilozės ir amilopektino kiekis krakmole daro įtaką krakmolo granulių struktūrai, kleisterizacijai. Pavyzdžiui, kukurūzų ir kviečių krakmole amilozės yra 25 %, o amilopektino yra 75 %, bulvių krakmole amilozės yra 20 %, o amilopektino yra 80 % [4], [8]. Amilozė su amilopektinu yra randama krakmolo granulėje skirtingų fazės būsenų [8]:

- **amilozė** – amorfinės būsenos;
- **amilopektinas** – kristalinės ir amorfinės būsenos.

Nuo skirtingos botaninės kilmės priklauso ir granulėse esančių papildomų sudedamųjų dalelių kiekis. Pagrindinės granulių papildomos sudedamosios dalys yra pateiktos lentelėje (žr. 1.1 lentelė) [8].

1.1 lentelė. Pagrindinės papildomos granulių sudedamosios dalys [8]

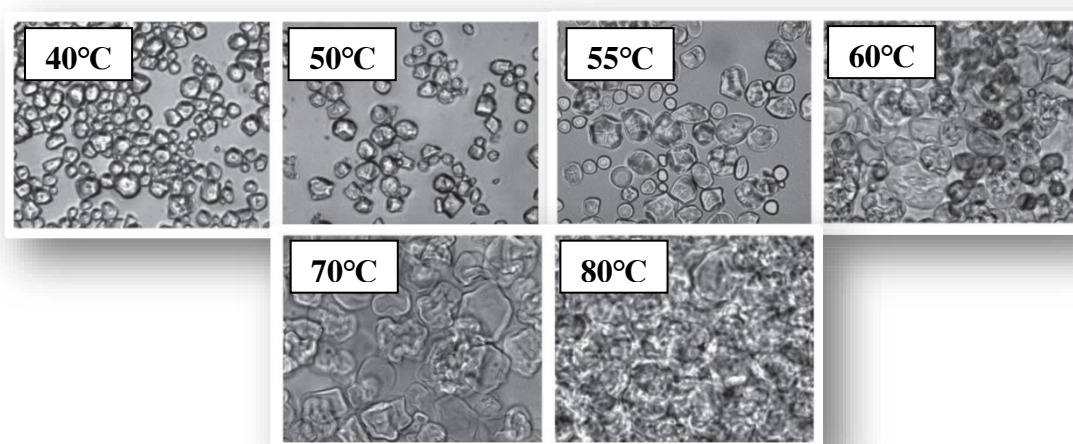
Krakkolas	Riebalai, %	Baltymai, %	Fosforas, %
Bulvių krakkolas	0,1	0,1	0,6
Tapijokos krakkolas	0,2	0,3	0,01
Kviečių krakkolas	0,08-0,12	0,2-0,3	0,40
Kukurūzų krakkolas	0,6-0,8	0,4	0,31-0,35

1.4 Krakkolo savybės

Krakkolo makromolekulėse gali susidaryti daug vandenilinių ryšių. Tai lemia mažą krakkolo tirpumą šaltame vandenyje ir organiniuose tirpikliuose. Skirtinga krakkolo polisacharidų morfologija ir sandara lemia skirtingas jų savybes: brinkimą, kleisterizaciją ir retrogradaciją. Glikozidiniai ryšiai yra pakankamai atsparūs šarmų poveikiui, tačiau rūgštyse gamtinis krakkolas lengvai hidrolizuojasi [9]. Krakkolo savybės turinčios didelę įtaką krakkolo panaudojimui – brinkimas, kleisterizacija, retrogradacija.

1.4.1 Brinkimas

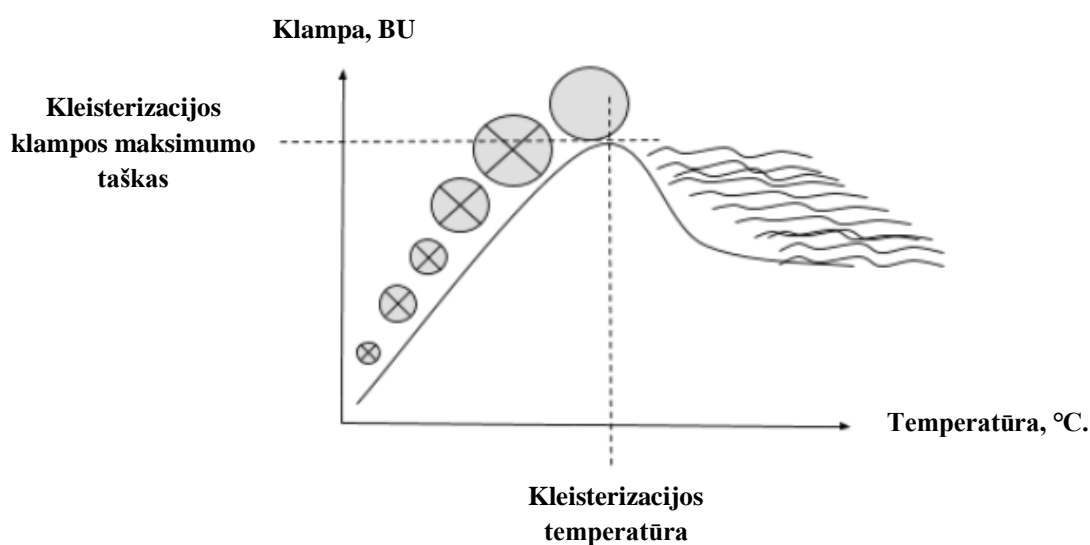
Šildant krakkolą vandenyje, prasideda tarpmolekulinių vandenilinių ryšių irimas todėl susilpnėja krakkolo granulė, ji pradeda brinkti vandenyje. Krakkolo granulėje vykstanti vandens absorbcija turi įtakos amilozės – amilopektino fazių atskyrimui. Šie vykstantys procesai skatina amilozės išplovimą į tirpalą. Krakkolo granulių brinkimas vandenyje gali siekti iki 40 g/g 80 °C temperatūroje priklauso nuo krakkolo botaninės kilmės (žr. 1.4 pav.). Kaitinant kukurūzų krakkolą vandenyje matyti, kad krakkolo granulės liko nepažeistos iki 50 °C, nes granulių sluoksniai linkę išlaikyti granulių vientisumą kaitinant iki 60 °C. Didėjant temperatūrai visiškai granulių brinkimas ir suirimas pastebimas 80 °C. Yra nustatyta, kad krakkolo granulių brinkimas pirmiausiai prasideda amorfinėse srityse, kur yra mažiau vandenilinių ryšių. Krakkolo makromolekulės yra kaitinamos vandens pertekliuje, krakkolo kristalinė struktūra suyra, o vandens molekulės susijungia su hidroksilo grupėmis, tai sukelia granulių brinkimą, padidėjimą ir tirpumą. Krakkolo brinkimas priklauso nuo amilozės ir amilopektino kiekio, nes esant dideliame kiekiui amilozės, brinkimas krakkolo granulės sumažėja. Ne visos granulės brinksta tuo pačiu metu. Yra nustatomi skirtingi irimo ir brinkimo laipsniai [9].



1.4 pav. Kukurūzų krakkolo ir vandens mišinių optinio mikroskopo vaizdai, pašildžius krakkolą iki tam tikros temperatūros [9]

1.4.2 Kleisterizacija

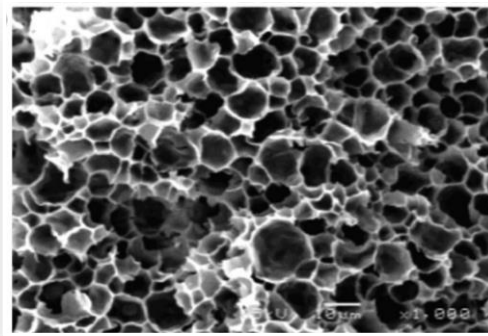
Kleisterizacija yra labai svarbi krakmolą apibūdinanti savybė. Šio proceso metu gamtinio krakmolo granulės yra kaitinamos vandenyje ir jos ilgainiui praranda amorfinę struktūrą, nes ten esanti amilozė pereina į tirpalą. Proceso metu krakmolo granulės yra pažeidžiamos negrįžtamai, pasikeičia krakmolo granulės struktūra iš α į β , kurios sudaro klampų koloidinį tirpalą – krakmolo kleisterį. Kleisterizacijos pradžios temperatūra svyruoja nuo 53 °C iki 87 °C. Kleisterizacijos metu susidaro viskoelastinis, klampus skystis – kleisteris. Įvairios botaninės kilmės krakmolo kleisterizacija skiriasi, nes priklauso nuo amilopektino struktūros, amilozės kiekio ir smulkių komponentų, esančių krakmole. Krakmolai, turintys daugiau amilopektino, kuris yra su šakotomis grandinėmis, turi aukštesnę kleisterizacijos temperatūrą. Pasiėkus maksimalų išbrinkimą, krakmolo kleisterio klampa pasiekia kleisterizacijos klamos maksimumo tašką, tačiau, kai krakmolo granulės ima irti, kleisterio klampa pradeda mažėti (žr. 1.5 pav.) [9 – 10].



1.5 pav. Krakmolo granulių kleisterizacija [10]

1.4.3 Retrogradacija

Kleisterizuotam krakmolui atvėsus, dvi gretimos krakmolo makromolekulės linkusios rekrystalizuotis, todėl įvyksta krakmolo retrogradacija. Amilozė proceso metu sudaro dvigubąsias spirales, kurios sąveikauja tarpusavyje, dėl to išstumia tarp jų esantį vandenį. Vandens išskyrimo procesas iš gelio yra vadinamas sinerezė. Vanduo susidaro, kai krakmolo molekulės amilozė su amilopektinu sudaro dvigubąsias spirales, kurios išskiria vandens molekules. Susidaręs vanduo dar yra vadinamas skystu sluoksniu. Sinerezė gali atsirasti dėl užšaldymo ir atšildymo procesų. Retrogradacijos metu karštas kleisteris, susidaręs kleisterizacijos metu, vėsta ir tampa tvirtesnis bei sudaro vientisą masę – gelį (žr. 1.6 pav). SEM nuotraukoje matyti, kad bulvių krakmole įvykusi retrogradacija pakeitė granulių struktūrą, ji tapo panaši į „kempinę“ turinčią ertmes, kurios atsiranda dėl vandens sinerezės. Vanduo ir krakmolą sudarantys komponentai turi įtaką retrogradacijai [11].

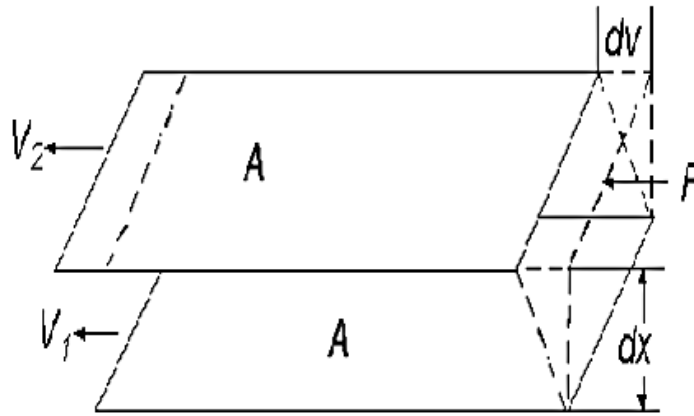


1.6 pav. Retrograduoto bulvių krakmolo – gelio SEM nuotrauka (x1000) [11]

Retrogradacijos greitis priklauso nuo krakmole esančio amilopektino ir amilozės kiekio. Amilozės retrogradacija yra labai greitas procesas ($130\text{ }^{\circ}\text{C}$), kuris gali įvykti po kelių minučių po kleisterizacijos. Vėstant vandens ir krakmolo kleisteriui, jo klampa padidėja. Amilozės retrogradacija stebima kaip reologinių parametrų, tokių kaip elastiškumo modulio (G') ir klamos modulio (G'') pastebimi pokyčiai. Amilozės retrogradacija ir kristališkumas yra apibūdinamas kaip negrįžtamas procesas, nes amilozės kristalitų lydymosi temperatūra yra aukštesnė nei $100\text{ }^{\circ}\text{C}$. Šakotos struktūros amilopektino retrogradacija vyksta lėčiau ($55\text{ }^{\circ}\text{C}$). Norint išvengti krakmolo retrogradacijos jis yra modifikuojamas, taip pat tai priklauso nuo vandens kiekio, krakmolo laikymo temperatūros. Norint sumažinti retrogradaciją reikia slopinti granulių brinkimą ir amilozės išplovimą į tirpalą. [11].

1.5 Skysčių ir krakmolo reologinės savybės

Reologija – tai mokslas, tiriantis medžiagų deformaciją ir takumą. Skysčiuose dėl atsiradusios molekulinės sąveikos visi realieji skysčiai pasižymi vidinę trintimi, arba klampa. Klampa – skysčio pasipriešinimas šlyties ir tempimo deformacijoms. Šlyties srautas gali būti vaizduojamas kaip skysčio sluoksniai, slenkantys vienas ant kito, kai viršuje esantis skysčio sluoksnis juda greičiau nei po juo esantis. Klamos modelio schema pavaizduota (žr. 1.7 pav.). Iš modelio yra matyti, kad dvi lygiagrečios skysčio plokštumos (A) yra atskirtos atstumu (dx) ir juda ta pačia kryptimi skirtingais greičiais (V_1) ir (V_2). Viršutinis sluoksnis turi didžiausią greitį (V_2), o apatinis sluoksnis nejuda (V_1). Šlyties srautas juda, kai jį veikia šlyties jėga (F), kuri reikalinga išlaikyti greičio skirtumą ir ji proporcinga greičio skirtumui skystyje arba greičio gradientui (dv/dx). Šlyties jėga – išorinė jėga, kuri pasireiškia šlyties įtempiu (σ). Šlyties įtempio ir šlyties greičio proporcingumo koeficientas yra apibrėžiamas kaip šlyties klampa arba dinaminė klampa (η), kuri yra kiekybinis vidinės skysčio trinties matas ir susijęs su sistemos kinetinės energijos slopinimu ar praradimu [12].



1.7 pav. Klamos modelio schema [12]

Skysčiai gali būti skirstomi į *niutoninius* ir *neniutoninius* skysčius [12]:

Niutoninis skystis – skystis, kurio klampa nekintanti. Iš grafiko (1.8 pav. 1.) yra matyti, kad (A) grafike didėjant šlyties jėgai (F'), šlyties greitis (S) didėja tolygiai; (B) grafike skysčio klampa (η) nekinta didėjant šlyties greičiui (S);

Neniutoninis skystis – skystis, kurio santykis tarp šlyties jėgos ir šlyties greičio nėra pastovus, t. y., klampa kinta. Šie skysčiai dar skirstomi:

1. Pseudoplastinis skystis

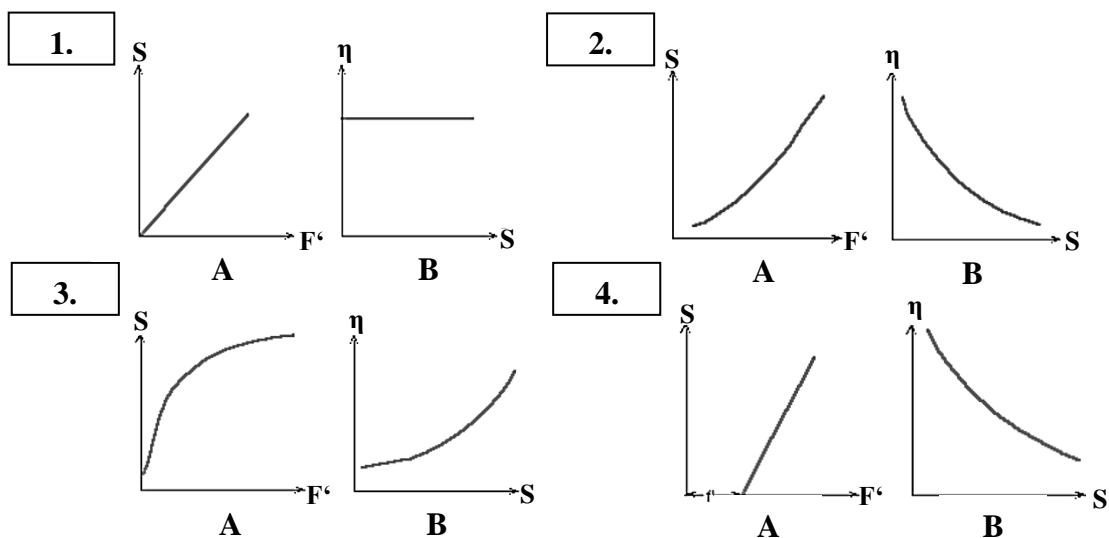
Iš grafiko (1.8 pav., 2.) yra matyti, kad (B) grafike skysčio klampa (η) sumažėja didėjant šlyties greičiui (S), (A) grafike didėjant šlyties jėgai (F'), šlyties greitis (S) didėja.

2. Dilatantis skystis

Iš grafiko (1.8 pav., 3) yra matyti, kad (B) grafike didėjant šlyties greičiui (S) skysčio klampa (η) didėja, (A) grafike didėjant šlyties jėgai (F'), šlyties greitis (S) didėja. Klampai būdingas skiedžiamiesiems skysčiams.

3. Plastiškasis skystis

Iš grafiko (1.8 pav., 4) yra matyti, kad skysčiai statinėmis sąlygomis elgiasi kaip kieta medžiaga. (B) grafike didėjant šlyties greičiui (S) skysčio klampa (η) mažėja.



1.8 pav. Įvairių skysčių šlyties jėgos ir šlyties greičio (s) bei šlyties greičio ir klamos (η) priklausomybės: 1 – niutoniniai skysčiai; 2 – pseudoplastiniai skysčiai; 3 – dilatantiniai skysčiai; 4 – plastiškieji skysčiai [12]

Išmatuotas skysčio klampa yra universali savybė pagal kurią galima stebėti ir kitas skysčio savybes. Klampa skystyje gali priklausyti nuo tam tikrų veiksnių poveikio [12]:

- **Temperatūros poveikis.** Kai kurios medžiagos yra jautrios temperatūrai, todėl pasikeitus temperatūrai gali pasikeisti ir klampa. Labai svarbu įvertinti temperatūros įtaką klampai, kai medžiaga yra sandėliuojama, naudojama ar perdirbama esant skirtingai temperatūrai.

- **Šlyties greičio poveikis.** Tam tikrai medžiagai yra taikomos įvairios šlyties normos, todėl yra svarbu žinoti medžiagos klampą esant tam tikram šlyties greičiui.

- **Klumpumo matavimo sąlygų poveikis.** Matavimo rezultatams turi įtakos klamos matavimo aplinkos sąlygos, kaip pvz.: viskozometro modelis, mėginio talpyklos dydis, mėginio naudojama apsauga, mėginio temperatūra ir mėginio paruošimo technika.

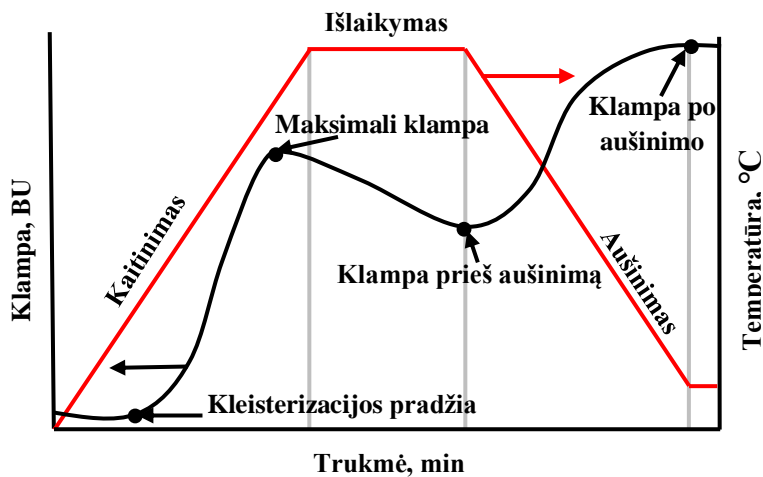
- **Trukmės poveikis.** Skirtingais laiko tarpais išmatuota klampa gali skirtis todėl labai svarbu nustatyti tinkamą trukmę klampai išmatuoti.

- **Slėgio poveikis.** Slėgis suspaudžia skysčius, todėl padidėja tarpmolekulinė sąveika, o padidėjęs slėgis padidina skysčio klampą.

- **Medžiagos sudėties poveikis.** Medžiagos sudėtis yra lemiamas klamos faktorius. Pakeitus sudėtį, keičiant sudedamųjų medžiagų proporcijas arba pridėdant kitų medžiagų klampa gali pasikeisti.

Reologinės savybės apibūdinančios krakmolo savybes: elastiškumas, klampa ir plastiškumas. Elastiškumas yra apibūdinamas elastiškumo moduliui (G') – deformacijos ir įtempio fazių skirtumas, kai vertinamos gelio klampios ir elastingos savybės, klamos moduliui (G) – energija, kuri buvo išsklaidyta arba prarasta medžiagos deformacijos metu ir δ – fazių skirtumas tarp deformacijos ir įtempio [13].

Skirtingos botaninės kilmės krakmolo klampa skiriasi dėl granulių struktūros. Gamtinio krakmolo ir vandens suspensija kambario temperatūroje turi mažą klampą, šildant vyksta granulių brinkimas, padidėja klampa, o pasiekus maksimalią klampą, laikoma, kad krakmolai kleisterizavosi. Kleisterizacijos metu įvyksta amilozės atsiskyrimas, dalinė granulės destrukcija ir susidaro krakmolo kleisteris. Kleisterizuotam krakmolui atvėsus jis retrograduuoja ir virsta geliu ir klampa sumažėja. Krakmolo kleisterio ir gelio reologinės savybės priklauso nuo daugelio veiksnių: krakmolo cheminės struktūros, koncentracijos, lipnumo sąlygų (temperatūros, šlyties greičio ir kaitinimo greičio), laikymo sąlygų. Krakmolo ir vandens suspensijos klamos priklausomybė nuo temperatūros ir trukmės yra pateikta (žr. 1.9 paveiksle) [14].



1.9 pav. Krakmolo ir vandens suspensijos klamos priklausomybė nuo temperatūros ir trukmės [12]



1.10 pav. Klamos matavimo prietaisai Micro Visco-Amylo-Graph® (Brabender, Germany) [15]

Klampa yra išmatuojama naudojant paprastus prietaisus, kurie yra skirstomi į: sukimosi prietaisus ir turinčius vamzdelius prietaisus. Krakmolo ir vandens suspensijos klampa yra išmatuojama naudojant Micro Visco-Amylo-Graph® (Brabender, Germany) (žr. 1.10 pav.). Visko – amilografas buvo sukurtas įvertinti krakmolo ir vandens suspensijos elgseną kleisterizacijos metu. Prietaisą sudaro besisukanti kiuvetė ir suderinamas pakabinamas elementas. Viršutinis elementas suka kiuvetę tam tikru sukimo momentu. Sistemoje yra termoreguliatorius, kuris kaitina kiuvetėje esantį bandinį. Kaitinant krakmolo ir vandens suspensiją virš kleisterizacijos temperatūros, suspensija tirštėja. Klamos nustatymas su visko – amilografu vyksta pagal keturius skirtingus terminius režimus: bandinys pasirinktu greičiu yra kaitinamas, išlaikomas nustatytoje temperatūroje, aušinamas ir iki pasirinktos temperatūros išlaikomas; kiuvetė yra sukama pastoviu greičiu (žr. 1.9 pav.). Klamos rezultatai yra pateikiami viskoamilograma, kurioje yra sukimo momento (klampa Brabenderio vienetais) priklausomybė nuo trukmės [12].

1.6 Krakmolo modifikavimas

Daugumos gamtinio krakmolo taikymas yra ribotas, nes jis yra nestabilus temperatūros, pH, šviesos pralaidumo, retrogradacijos ir skilimo pokyčiams. Krakmolo granulės yra inertiškos, ribotas tirpumas kambario temperatūroje, tačiau padidinti granulių taikymą galima jas modifikuojant. Krakmolo modifikavimo metodai [16]:

- Fizikinis metodas (išankstinė kleisterizacija);
- Cheminis metodas (hidrolizės, pakeitimo, tinklinimo reakcijos);
- Fermentinis metodas (hidrolizės reakcijos);
- Kombinuotas.

Modifikavimas naudojamas norint sukurti specifines krakmolo savybes: padidinti jų stabilumą dideliame karščiui, rūgštims, šlyčiai, atvėsimui ar užšalimui taip pat pakeisti tekstūrą, sumažinti ar padidinti krakmolo klampą, prailginti ar sutrumpinti kleisterizacijos trukmę [17]. Skirtingais būdais modifikuoto krakmolo savybės yra pateiktos lentelėje (žr. 1.2 lentelė).

1.2 lentelė. Skirtingais būdais modifikuoto krakmolo savybės [17]

Modifikavimo būdas	Prie -OH grupės prijungiami pakaitai	Savybės
Kleisterizacija	-	Dispersiškumas šaltame vandenyje
Terminė destrukcija	-	Balti ir geltoni dekstrinai
Anijoninė substitucija	Karboksimetil-, fosfat-	Stabilumas užšaldant ir vėl atšildant
Katijoninė substitucija	Ketvirtinė amonio-	Žemesnė kleisterio susidarymo temperatūra
Hidroksipropilinimas	Hidroksipropil-	Stabilizuojantis agentas
Tinklinimas	Epoksi-	Granulės stabilumas, atsparumas retrogradacijai
Oksidacija	Diformil- arba dikarboksi-	Gali būti tinklinami su amino ir imino grupių turinčiais junginiais
Rūgštinė ar fermentinė hidrolizė	Glikozidinių ryšių skaidymas	Mažesnė molekulinė masė
Kopolimerizacija	Vinil-, akril-	Bioskaidumas, plėvelių sudarymas

1.6.1 Krakmolo cheminis modifikavimo būdas

Cheminio modifikavimo metu prie krakmolo yra prijungiamos skirtingos funkcinės grupės, nepažeidžiant krakmolo granulių morfologijos ar dydžio. Cheminio modifikavimo metu prie krakmolo hidroksigrupės gali būti prijungiami katijoniniai, anijoniniai ar nejonogeniniai pakaitai. Modifikuojant šiuo metodu krakmolą gali pasikeisti kleisterizacijos, retrogradacijos ir gelio savybės. Modifikacijos metu yra stabilizuojami vidiniai ir tarpmolekuliniai ryšiai skirtingose vietose. Skirtinga krakmolo botaninė kilmė, cheminio modifikavimo reakcijos sąlygos, cheminio reagento rūšis ir jo pasiskirtymas krakmolo molekulėje turi įtakos modifikuoto krakmolo funkcinėms ir cheminėms savybėms. Krakmolo cheminis modifikavimas gali būti atliekamas esant skirtingomis sąlygomis: naudojant sausas arba pusiau sausas krakmolo granules; naudojant krakmolo grūdelių suspensiją; naudojant skystą dispersinę sistemą arba tirpalą [16 - 17].

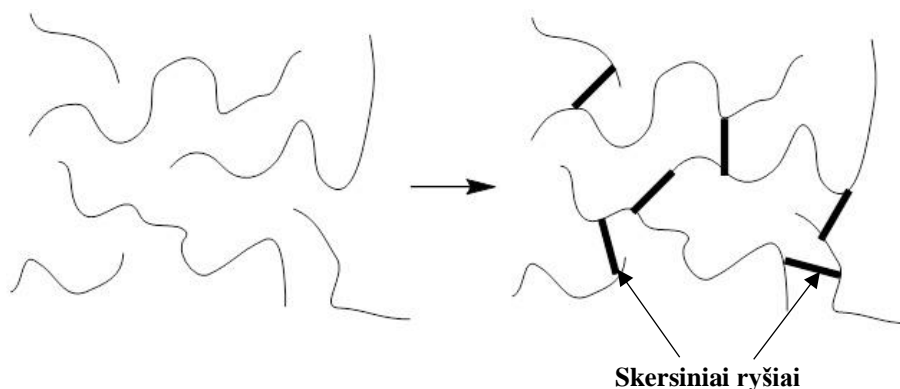
Cheminio modifikavimo metodai gali būti skirstomi [16 - 17]:

- Katijonizacija;
- Tiklinimas;
- Esterinimas;
- Eterinimas.

Siekiant dar labiau pagerinti skirtingos botaninės kilmės krakmolo funkcines savybes ir panaudojimą, krakmolai yra modifikuojami naudojant dvigubus modifikacijos metodus. Dvigubas krakmolo modifikavimo metodas apima cheminių ir fizikinių arba kitų modifikacijų metodų derinimą. Dažniausiai naudojamas dvigubo cheminio modifikavimo metodas, kuris apima dviejų cheminių modifikavimo metodų derinį kaip pvz.: acetilinimas/oksidacija, tinklinimas/acetilinimas ir t.t.[16].

1.6.2 Krakmolo tinklinimas

Krakmolo tinklinimas įvyksta, kai esančios makromolekulės, linijinės arba šakotos grandinės krakmolo granulėje, yra kovalentiškai sujungiamos į skersinių ryšių tinklą. Gamtinis krakmolas yra apdorojamas di- arba polifunkciniais reagentais, galinčiais reaguoti su keliomis hidroksigrupėmis. Krakmolo tinklinimui yra naudojami fosforo junginiai – fosforo oksichloridas ar natrio trimetafosfatas, taip pat kiti junginiai – epichlorhidrinai, adipo rūgštis, boraksas [2]. Šis modifikacijos būdas padidina polimero tvirtumą dėl susidarantių skersinių ryšių arba tiltelių (žr. 1.11 pav.) [18].



1.11 pav. Krakmolo tinklinimas [19]

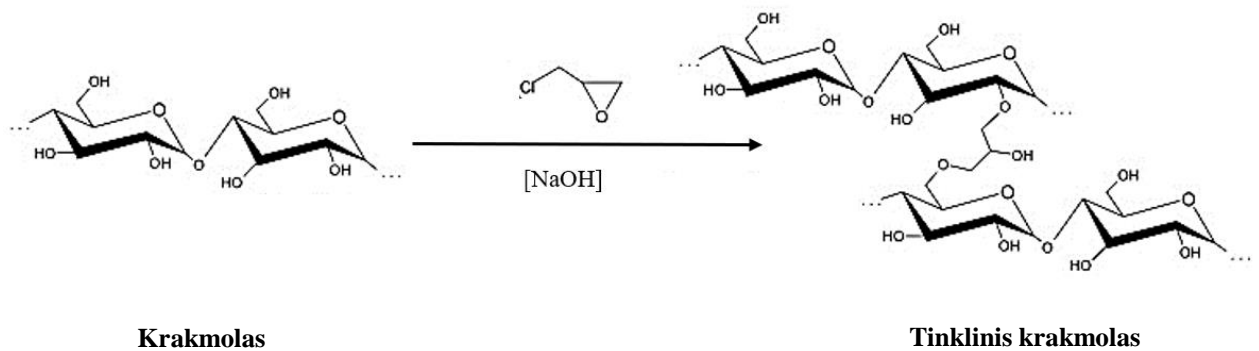
Susidarę skersiniai ryšiai tarp krakmolo makromolekulių sudaro tinklą. Tinklinis krakmolas nuo gamtinio krakmolo skiriasi savybėmis [18]:

- atsparesnis šilumos poveikiui;
- atsparesnis brinkumui;
- atsparesnis rūgštims;
- atsparesnis mechaninei šlyčiai;
- mažesnis klampumas bei geresnės tekstūrinės savybės;
- didesnė molekulinė masė.

1.6.3 Krakmolo tinklinimas epichlorhidrinu

Krakmolo tinklinimas su epichlorhidrino agentu C_3H_5ClO (EPI), naudojant katalizatorių NaOH arba NH_4OH yra labiausiai paplitęs metodas polisacharidų chemijoje. Krakmolas turi dviejų skirtingų rūšių hidroksilo grupes: pirmines (6 – OH) ir antrines (2 – OH). Šios hidroksilo grupės reaguoja su tinklinimo agentu susidarant tinkliniam krakmolui. Krakmolo granulėje daugelis makromolekulių yra išsidėčiusios arti viena kitos, tinklinimo reakcija vyksta tarp kelių skirtingų makromolekulių. Tinklinimo agentas – epichlorhidrinai formuoja eterio kovalentinius, tarpmolekulinius ryšius tarp krakmolo makromolekulių hidroksilo grupių [20].

Tinklinant krakmolą EPI ir naudojant katalizatorių NaOH vykstanti reakcija pavaizduota (žr. 1.12 pav.) [20]. Pirmiausia krakmole esančios hidroksigrupės yra aktyvuojamos su NaOH. Vėliau aktyvuotos hidroksigrupės, esančios amorfinėje krakmolo srityse, reaguoja su EPI, tačiau pridėjus daugiau tinklinimo agento skersiniai ryšiai gali susidaryti kristalinėje srityse. Amorfinėje srityse makromolekulių judrumas yra didesnis, tačiau susidarę ryšiai mažina makromolekulių judrumą [20].



1.12 pav. Kraakmolo tinklinimo reakcija su epichlorhidrinu

1.7 Tinklinio kraakmolo tinklinimo laipsnio nustatymo metodai

Literatūroje yra daugybė nustatymo metodų, skirtų patikrinti tinklinio kraakmolo makromolekulėse esantį tinklinimo laipsnį. Tinklinimo laipsnio nustatymas kraakmolo granulėje yra būtinas norint įvertinti tinklinio polimero kokybę. Tinklinio kraakmolo tinklinimo laipsnis yra tiesiogiai proporcingas kovalentinių ryšių skaičiui, kurie susidaro reakcijos metu naudojant tinklinimo agentą. Didesnis tinklinimo laipsnis lemia mažesnę granuliu brinkimą, tirpumą, gelio skaidrumą [21]. Nustatymo metodai gali būti suskirstyti į tris grupes [22]:

1. Tinklinio kraakmolo brinkimo metodas;
2. Tinklinio kraakmolo kleisterio klamos metodas;
3. Tinklinio kraakmolo fosforo kiekio metodas.

Tinklinio kraakmolo brinkimo metodas. Gamtinis kraakmolas šaltame vandenyje nebrinksta, tačiau pakėlus temperatūrą prasideda tarp molekulinų vandenilinių ryšių irimas kraakmolo granulėse, todėl prasideda granuliu brinkimas. Kraakmolą sutinklinus tinklinimo agentu, granulės yra sujungiamos skersiniais ryšiais, kurie sumažina kraakmolo granuliu brinkimą. Kraakmolas, kuris yra sutinklintas mažu kiekiu tinklinimo agentu brinksta labiau, nei sutinklintas didesniu kiekiu agento, nes didesnis kiekis tinklinimo agento sujungia kraakmolo granulės makromolekules didesniu kiekiu skersinių ryšių. Tinklinio kraakmolo tinklinimo laipsnis yra įvertinamas pagal nusistovėjusį, išbrinkusį kraakmolo granuliu tūrį, tačiau šis būdas netinka tinklinant kraakmolą su žemiausiu tinklinimo agento kiekiu ir aukštesniu tinklinimo agento kiekiu [22].

Tinklinio kraakmolo kleisterio klamos metodas. Šildant gamtinio kraakmolo ir vandens suspensiją, granulės brinksta, kurios suteikia klampą. Pagal tinklinio kraakmolo ir vandens suspensijos klampą galima nustatyti tinklinimo laipsnį. Esant mažesniems tinklinimo agento kiekiams, tinklinio kraakmolo klampa gali padidėti, o tinklinimo laipsnis išlieka mažas. Esant didesniems tinklinimo agento kiekiams, sumažėja išbrinkusių kraakmolo granuliu tūrio dalis vandeninėje terpėje, o tai sumažina klampą ir padidina tinklinimo laipsnį. Jei tinklinimo agento kiekis yra didelis (>1 %), klampa kraakmolo suspensijoje nebus aptikta. Taigi galima daryti hipotezę, kad apibūdinant žemesnį tinklinimo laipsnį, reikia įvertinti pridėto tinklinimo agento kiekį, nes pirmiausiai prasidėjus reakcijai padidėja tinklinio kraakmolo kleisterio klampa, bet vėliau reakcijos pabaigoje ji sumažėja. Tinklinant skirtingos botaninės kilmės kraakmolą skiriasi kleisterio klamos dėl skirtingos granuliu struktūros [22].

Tinklinio krakmolo fosforo kiekio metodas. Gamtinių krakmolą galima tinklinti su tinklinimo reagentais į kurių sudėtį įeina fosforo junginiai. Nustatant tinklinimo laipsnį pirmiausiai yra nustatomas fosforo kiekis (P %) sutinklintame krakmole. Šis metodas tinklinimo laipsniui apibūdinti ilgą laiką buvo plačiai paplitęs. Krakmolą gali būti sutinklintas daugiafunkciniu reagentu - STMP ($\text{Na}_3(\text{PO}_3)_3$), po tinklinimo reakcijos skirtingos botaninės kilmės krakmolai gali turėti skirtingą fosforo kiekį. Esant didesniam kiekiui tinklinimo agento, krakmolo granulėse yra randama daugiau fosforo. Šis metodas tinkamas krakmolui, kuris yra sutinklintas didesniu kiekiu tinklinimo agento [22].

1.8 Tinklinio krakmolo panaudojimas

Tinklinimas yra labiausiai paplitęs krakmolo cheminio modifikavimo būdas. Šis krakmolai yra naudojamas, kai galimas aukštos temperatūros, šlyties ir žemo pH poveikis medžiagai. Norint, kad krakmolai būtų atsparūs pramonėje ypatingomis sąlygomis, tinklinimo laipsnis krakmole turi būti aukštas. Tinklinio krakmolo medžiagos (geliai, mikrodalelės, polimerai, plėvelės, kompozitai ir hidrofiliniai tinklai) yra plačiai naudojami: tekstilės marginimo pastose, gofruoto kartono klijuose, naftos pramonėje, spausdinimo rašale, medžio anglių briketuose, stiklo pluošto klijavimui ir vandens valyme [20]. Šiandien vis populiarėja modifikuoto krakmolo medžiagų naudojimas sorbentuose ir tirštikliuose.

Tinklinio krakmolo panaudojimas sorbentuose ir tirštikliuose

Sorbicija – gerties procesas, bendras absorbcijos ir adsorbcijos pavadinimas. Pastaruoju metu buvo bandoma rasti nebrangių ir veiksmingų sorbentų, kaip vienas iš jų gali būti naudojamas - krakmolai. Krakmolai ir jo dariniai – biopolimerai yra pigūs ir aplinkai saugūs medžiagų šaltiniai, skirtas sorbentams gaminti. Krakmolai yra chemiškai stabilūs, turintys didelį reaktyvumą, kuris atsiranda dėl chemiškai reaktyvių hidroksilo grupių buvimo polimero grandinėse. Tinklinis krakmolai su epichlorhidrinu pasižymi gera sorbicija. Sorbentai pagaminti iš tinklinio krakmolo gali būti naudojami pašalinti teršalus iš popieriaus, tekstilės, naftos ar dažų pramonės nuotekų. Sorbicija priklauso nuo skersinių ryšių tinklinimo laipsnio esančio krakmolo makromolekulėje [23].

Krakmolo tirpalai yra klampūs, todėl jie gali būti panaudojami tirštikliuose. Tirštikliai turi galimybę pakeisti kitų tirpalų ir gelių klampumą. Labai klampūs krakmolo tirpalai yra pageidautini pramoniniuose procesuose, kurie naudojami krakmolo gelio mechaniniam naudojimui t. y., gofruoto popieriaus, tekstilės ir naftos pramonėje [23].

1.9 Įranga skirta krakmolo tinklinimui

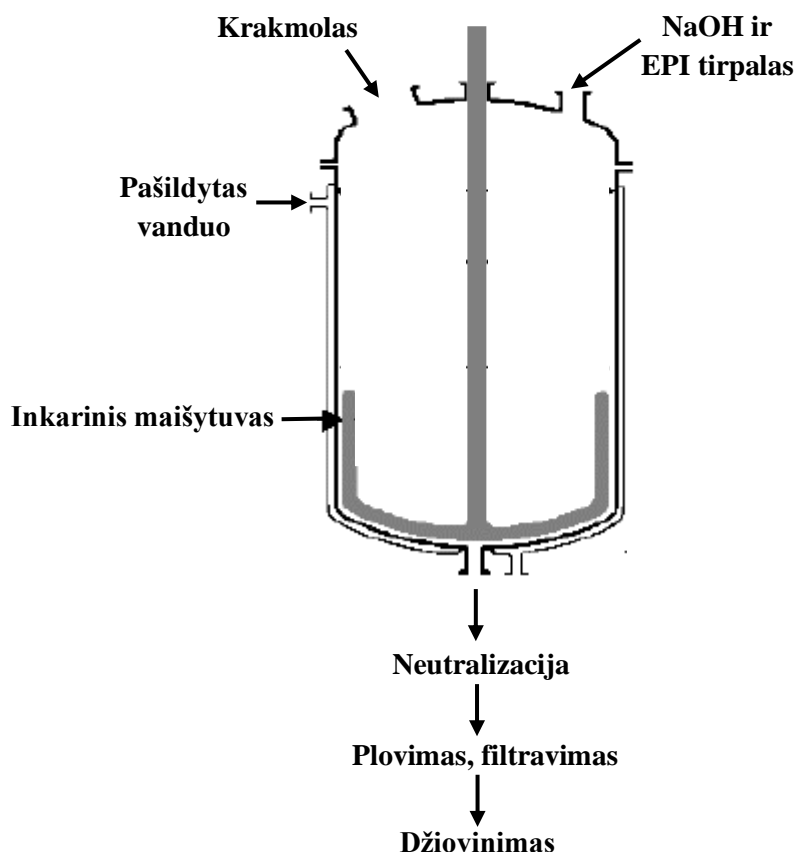
1.9.1 Krakmolo tinklinimas sumaišymo reaktoriuje

Skirtingos botaninės kilmės krakmolo tinklinimas vyksta sumaišymo reaktoriaus vandeninėje suspensijoje (žr. 1.13 pav.), kai krakmolai yra kaitinamas paruoštame tinklinimo tirpale ($\text{NaOH} + \text{H}_2\text{O} + \text{EPI}$) [3]. Sumaišymo reaktoriuje yra svarbus maišytuvo tipas ir maišymo greitis, kurie reikalingi kietoms – skystoms suspensijoms sumaišyti. Maišytuvo pagrindinė funkcija maišyti kietą medžiagą su skysčiu. Krakmolo tinklinimo sintezės metu reaktoriuje yra naudojamas inkarinis maišytuvas (žr. 1.13 pav.) [24].

Pagrindinės inkarinio maišytuvo funkcijos [24]:

- padidina šilumos masės mainus;
- palaiko cheminę reakciją;
- saugojimo metu yra išlaikomas vienalytis skystis;
- puikus skysčio maišymas;
- tinkamas klampiems skysčiams.

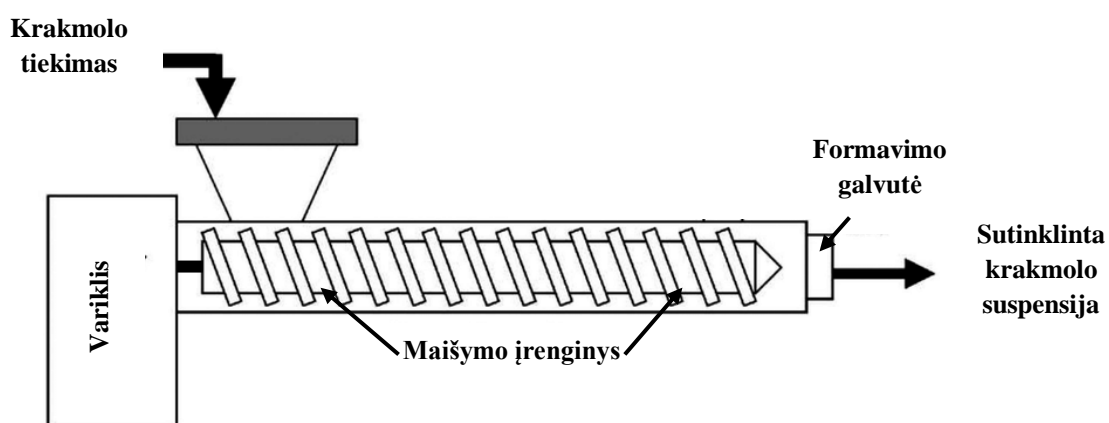
Sumaišymo reaktoriaus vandeninėje suspensijoje esančio krakmolo vandenilinės jungtys tinklinimo metu gali susilpnėti arba suirti, tačiau granulės lieka nepažeistos dėl susidariusių skersinių ryšių tarp krakmolo makromolekulių. Modifikavimo metu naudojamo agento kiekis paprastai yra labai mažas, lyginant su krakmolo mase ir bendru granulėje esančiu anhidroglukozės vienetų skaičiumi (pavienės polisacharido molekulės polimere). Tinklinto krakmolo viduje susidaro 1 skersinis ryšys kiekvienam 100 – 3000 anhidroglukozės vienetui. Reakcijos sąlygos gali skirtis (temperatūra, laikas, tinklinimo agento kiekis, pH vertė). Pasibaigus reakcijai krakmolo suspensija yra neutralizuojama su 1M HCl, plaunama ir filtruojama. Plovimo ir filtravimo metu yra pašalinamos druskos, bet koks nesureagavęs reagentas ir kitos priemaišos susidaranti dėl tinklinimo agento pašalinių reakcijų, vėliau krakmolas yra džiovinamas [25].



1.13 pav. Krakmolo tinklinimas vandeninės suspensijos sumaišymo reaktoriuje [24]

1.9.2 Krakmolo tinklinimas reakciniame ekstruderyje

Kraskmolas gali būti tinklinamas reakciniame ekstruderyje (žr. 1.14 pav.). Krakmolo kleisterizacija vyksta aukštesnėje nei 60 °C temperatūroje. Dėl kleisterizacijos yra suskaidomos kraskmolo granulės ir susidaro homogeninis, klampus kleisteris. Krakmolą galima modifikuoti reakciniame ekstruderyje, kuriame vyksta nenutrūkstami procesai, kurie užtikrina geresnę produkto kokybę. Ekstruderio pranašumas yra puikus maišymo įrenginys, kuris tinka kleisterizuotiems – klampiems skysčiams perdirbti. Ekstruderis taip pat pasižymi geromis šilumos perdavimo savybėmis. Kontrukcija leidžia tinkamai kontroliuoti laiką bei suteikia galimybę proceso metu pridėti reagentų ir priedų (perdirbimo pagalbinės priemonės, stabilizatoriai). Bendras ekstruderio buvimo laikas paprastai turėtų būti 2 – 5 min. Šiuo laikotarpiu kraskmolas turi būti kleisterizuotas bei modifikavimo reakcija turėtų būti baigta. Reakciniame ekstruderyje reakcijos greitį galima daug kartų padidinti. Krakmolo tinklinimui naudojamas epichlorhidrinas yra vienas iš labiausiai naudojamų modifikavimo reagentų. Tinklinimo reakcijai vykstant su EPI, reakciniame ekstruderyje galima pagaminti mikroceliuliarines putas [26].



1.14 pav. Reakcinio ekstruderio schema [27]

Tinklinant kraskmolą vandeninėje suspensijoje nėra pastebima matomų morfologinių kraskmolo granuliu pokyčių. Atliekant modifikavimą reakciniame ekstruderyje, kraskmolo granuliu struktūra yra sunaikinama, nes kraskmolas proceso metu kleisterizuojasi. Siekiant išsaugoti kraskmolo granuliuotą struktūrą kraskmolą palankiausiai tinklinti vandeninėje suspensijoje.

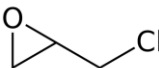
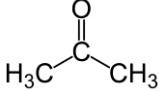
2. Tiriamoji dalis

Laboratorijoje buvo atliktas įvairios botaninės kilmės: bulvių, kviečių, tapijokos ir kukurūzų krakmolo tinklinimo eksperimentas su epichlorhidrinu (EPI) šarminėje terpėje, siekiant įvertinti krakmolo tinklinimo epichlorhidrinu metodiką, atsižvelgiant į naudojamo krakmolo botaninę kilmę, granuliu dydį, tinklinimo agento ir krakmolo mišinio suspensijos koncentraciją, tinklinimo reakcijos trukmę. Dėl to naudojant skirtingos botaninės kilmės tinklinį krakmolą buvo iširtos tirpumo, brinkumo, reologinės savybės. Taip pat siekta nustatyti, kas turi įtakos tinklinimo laipsnio nustatymo metodikai. Šio tyrimo rezultatai svarbūs sorbento ir tirštiklio gamybos technologijos parinkimui.

2.1. Naudotos medžiagos

Krakmolo tinklinimo sintezei, analizei ir savybių tyrimui naudotos medžiagos yra pateiktos lentelėje (žr. 2.1 lentelė).

2.1 lentelė. Tyrimų metu naudotos medžiagos

Medžiagos pavadinimas	Cheminė formulė	Gamintojas, grynumas
Bulvių krakmolas	$(C_6H_{10}O_5)_n$	AB „Amilina“
Kviečių krakmolas		AB „Amilina“
Tapijokos krakmolas		AB „Amilina“
Kukurūzų krakmolas		UAB Lietuva „Dr. Oetker“
Epichlorhidrinas		SIGMA-ALDRICH, grynumas $\geq 98\%$
Natrio hidroksidas	NaOH	Eurochemicals, grynumas $>99\%$
Druskos rūgštis	HCl	Eurochemicals, 1M
Kalio hidroksidas	KOH	Eurochemicals, 1M
Acetonas		Eurochemicals

2.2 Tyrimų metodikos

2.2.1 Skirtingos botaninės kilmės krakmolo dalelių skenuojanti mikroskopija

Skirtingos botaninės kilmės krakmolo: bulvių, kviečių, tapijokos ir kukurūzų dalelių skenuojančios mikroskopijos (SEM) nuotraukos yra gautos naudojant aukštos skiriamosios gebos skenuojantį elektroninį mikroskopą *FEI Quanta 200 FEG* su Šotki tipo elektronų patranka (Hilsboras, JAV).

2.2.2 Skirtingos botaninės kilmės krakmolo dalelių dydžio nustatymas

Skirtingos botaninės kilmės krakmolo: bulvių, kviečių, tapijokos ir kukurūzų dalelių dydis yra nustatomas naudojant *Beckman Coulter LS particle size analyzer* prietaisą esantį AB „Roquette Amilina“ įmonėje.

2.2.3 Tinklinio krakmolo sintezė

Skirtingos botaninės kilmės krakmolas: bulvių, kviečių, tapijokos ir kukurūzų buvo pasveriamas skirtingose stiklinėse. Atskirose stiklinėse buvo pasveriamas NaOH ir ištirpinamas vandenyje. Į paruoštą vandeninį NaOH tirpalą yra įlašinamas apskaičiuotas kiekis epichlorhidrino (EPI). Krakmolas yra suberiamas į indus, kuriuose yra paruošti NaOH tirpalai su epichlorhidrinu (EPI). Tinklinimo suspensija yra šildoma 45 °C temperatūroje, 24 valandas, palaikant pH 9 – 10. Naudojant skirtingus molinius reagentų santykius Kr:EPI:NaOH:H₂O: [1:0,0005:0,0025:10];[1:0,00167:0,003:10];[1:0,0055:0,007:10];[1:0,0096:0,012:10] buvo gauti kiekvienos skirtingos botaninės kilmės krakmolo keturi bandiniai (iš viso šešiolika), kurie skyrėsi vienas nuo kito epichlorhidrino kiekiu. Tinklinimo reakcijos pabaigoje krakmolo suspensija yra neutralizuojama 1M druskos rūgšties tirpalu iki silpnai rūgštinės terpės, t.y., pH 6,5. Vėliau reakcijos mišiniai yra plaunami su distiliuotu vandeniu, siekiant pašalinti reakcijos metu susidariusias druskas ir nesureagavusias mažamolekules medžiagas taip pat nufiltruojamas ir išdžiovinamas 105 °C kaitinimo krosnyje iki sausos masės.

2.2.4 Tinklinio krakmolo kinetikos tyrimas

Krakmolas yra modifikuojamas su epichlorhidrinu (EPI) 1, 3, 5, 24 ir 48 valandas 45 °C temperatūroje palaikant 10 – 11 pH. Naudojant molinį reagentų santykį Kr:EPI:NaOH:H₂O – [1:0,01:0,012:10] buvo gauti 24 bandiniai. Iš tinklintų bandinių yra nustatomas tinklinimo reakcijoje susidariusių skersinių ryšių kiekį apibūdinantis parametras – tinklinimo laipsnis.

2.2.5 Drėgmės ir sausų medžiagų kiekio nustatymas

Sausų medžiagų kiekis tinklintame krakmole buvo nustatomas naudojant *drėgnomatį Kern MRS 120* – 3 (Vokietija). Medžiagoje esantis drėgmės kiekis ω (%), apskaičiuojamas pagal formulę (2.1):

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

čia:

m_0 – pradinė medžiagos masė, g;

m_1 – medžiagos masė po džiovavimo, g.

Sausų medžiagų kiekis ω_s (%), esantis medžiagoje, apskaičiuojamas pagal formulę (2.2):

$$\omega_s = 100 - \omega \quad (2.2)$$

2.2.6 Tinklinio krakmolo brinkumo ir tirpios dalies vandenyje tyrimai

Skirtingos botaninės kilmės tinklinis krakmolas 0,0002 g tikslumu pasveriamas (~ 0,5 g) – į centrifuginius mėgintuvėlius, jie yra laikomi 75 °C temperatūros vandens vonelėje 30 min., palaikant minimalų maišymąsi. Vėliau mėgintuvėliai yra vėsunami ledo vonelėje iki 5 °C temperatūros ir centrifuguojami 30 min., 7000 aps/min. greičiu 5 ± 1 °C temperatūroje. Atskirtos bandinio frakcijos: viršutinė ir apatinė yra pasveriamos. Frakcijos yra išdžiovinamos iki sausos masės $105 \text{ °C} \pm 1 \text{ °C}$ konvekciniame džiovintuvo spintoje ir vėl pasveriamos. Kiekvienam bandiniui yra atliekami 2 lygiagretūs matavimai. Brinkumas (B, sant.vnt.) yra apskaičiuojamas pagal formulę (2.3).

$$B = \frac{m_{DA}}{m_{SA}} \quad (2.3)$$

čia:

m_{DA} – drėgnos apatinės frakcijos masė, g;

m_{SA} – sausos apatinės frakcijos masė, g.

Krakmolo tirpi dalis vandenyje (T_{H_2O} , %) yra apskaičiuojama pagal formulę (2.4).

$$T_{H_2O} = \frac{m(m_{s.m.VF})}{m_{VF} \cdot m_{Kr}} \cdot 100\% \quad (2.4)$$

čia:

$m_{s.m.VF}$ – sausos medžiagos kiekis viršutinėje frakcijoje;

m_{VF} – viršutinės frakcijos bandinio masė, g;

m – viso bandinio masė, g;

m_{Kr} – sauso krakmolo kiekis visame bandinyje, g.

2.2.7 Tinklinio krakmolo tirpumo 1M KOH tyrimas

Tinklinis skirtingos botaninės kilmės krakmolas 0,0002 g tikslumu pasveriamas (~ 0,5 g) į centrifuginius mėgintuvėlius. Mėgintuvėliuose esantis krakmolas yra užpilamas 40 ml. 1M KOH tirpalu. Mėgintuvėliai su krakmolu yra suplakami ir paliekami kelioms paroms, tamsoje tirti. Vėliau mėgintuvėliuose susidariusios frakcijos yra atskiriamos 30 min centrifuguojant *Universal 320 R* centrifūgoje esant 5 °C temperatūrai ir 7000 aps/min. Viršuje susidariusi frakcija buvo pasveriamą į biuksus, kurie buvo džiovinami krosnelėje 105 °C iki pastovios masės. Kiekvienam bandiniui yra atliekami 2 lygiagretūs matavimai. Krakmolo tirpi dalis KOH tirpale (T_{KOH} , %) yra apskaičiuojama pagal formulę (2.5).

$$T_{KOH} = \frac{m_{s.m.VF} \cdot m}{m_{VF} \cdot m_{Kr}} - \frac{m_{KOH}}{m_{Kr}} \cdot 100\% \quad (2.5)$$

čia:

$m_{s.m.VF}$ – sausos medžiagos kiekis viršutinėje frakcijoje;

m_{VF} – viršutinės frakcijos bandinio masė, g;

m – viso bandinio masė, g.

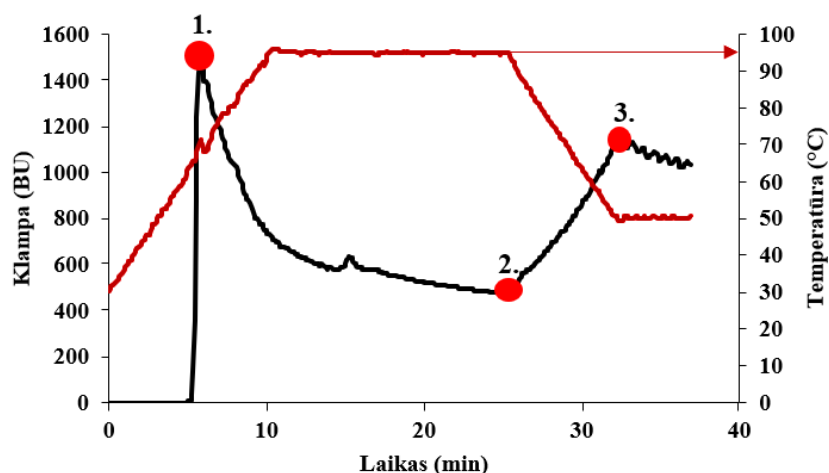
m_{Kr} – sauso krakmolo kiekis visame bandinyje, g;

m_{KOH} – KOH kiekis visame bandinyje, g.

2.2.8 Tinklinio krakmolo reologinių savybių ir tinklinimo laipsnio nustatymas

Tinklinio krakmolo klampa nustatyta naudojant klampos matavimo prietaisą *Micro Visco-Amylo-Graph*® (Brabender, Germany). Paruošiamos – $100 \pm 0,002$ g skirtingos botaninės kilmės ir 4, 6, 8,

10, 12 % koncentracijos tinklinio krakmolo ir vandens suspensijos. Paruošta tinklinio krakmolo ir vandens suspensija yra kaitinama ir aušinama kontroliuojamu ciklu: kaitinama nuo 30 °C iki 95 °C, 6,5 °C/min. greičiu, išlaikoma 15 min. 95 °C temperatūroje ir 6,5 °C/min. greičiu aušinama iki 50 °C. Klamos rodikliai yra įvertinami santykiniais Brabenderio vienetais (BU) (žr. 2.1 pav.).



2.1 pav. Krakmolo suspensijos klamos priklausomybė nuo temperatūros ir trukmės. 1 – maksimalios kleisterizacijos iki aušinimo klamos taškas, 2 – kleisterizacijos pabaigos taškas, 3 – gelio klampa aušinimo pabaigos taške

Kiekvienam bandiniui yra atliekami 3 lygiagretūs matavimai. Tinklinimo laipsnis (TL) yra apskaičiuojamas naudojant formulę (2.6):

$$\text{Tinklinimo laipsnis} = \frac{A-B}{A} \cdot 100 \% \quad (2.6)$$

čia:

A – maksimali kontrolinio krakmolo kleisterio klampa iki aušinimo, BU;

B – maksimali tinklinio krakmolo vandens suspensijos klampa iki aušinimo, BU.

2.2.9 Gamtinio ir tinklinio krakmolo vizualinių charakteristikų fiksavimas

Paruošiamos gamtinio ir tinklinto krakmolo pasirinktos koncentracijos suspensijos. Krakmolo ir vandens suspensija yra kaitinama iki kleisterizacijos – kleisterio susidarymo. Skirtingos botaninės kilmės krakmolo suspensijų gelių fonuotruokos gautos, fotografuojant skaitmeniniu fotoaparatu *Nikon*.

2.2.10 Rezultatų tikslumo įvertinimas

Pagal tyrimų metodikas gauti eksperimentų rezultatai buvo apskaičiuojami kaip aritmetiniai vidurkiai pagal formulę (2.7).

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

čia:

\bar{X} – aritmetinis vidurkis;

N – bandymų skaičius;

X_i – vieno bandymo rezultatas.

Aritmetinio vidurkio vidutinė kvadratinė paklaida apskaičiuota pagal formulę (2.8).

$$s = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}{(n-1) \cdot n}} \quad (2.8)$$

čia:

n – bandymų skaičius

2.3 Eksperimentų rezultatai ir jų aptarimas

2.3.1 Skirtingos botaninės kilmės krakmolo dalelių tyrimai

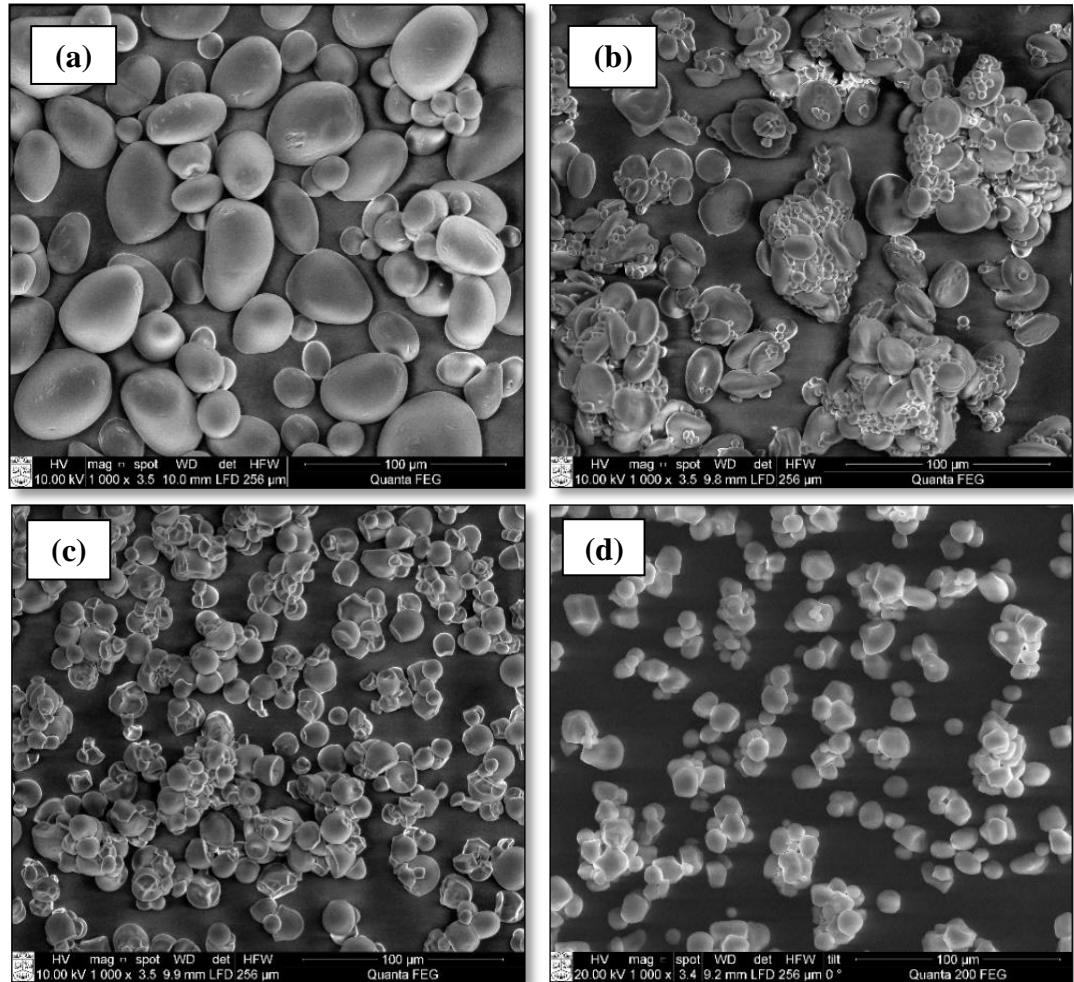
Tiriamajame darbe yra naudojamas skirtingos botaninės kilmės krakmolas: bulvių, kviečių, tapijokos ir kukurūzų, jie tarpusavyje skiriasi savo struktūrinėmis savybėmis. Skirtingos botaninės kilmės krakmolas yra išgaunamas iš skirtingų augalo dalių: bulvių krakmolas iš augalo gumbų, kviečių krakmolas iš augalo grūdų, tapijokos krakmolas iš augalo šaknų, o kukurūzų krakmolas iš augalo sėklų. Bulvių, kviečių, tapijokos ir kukurūzų gamtinio krakmolo granulės tarpusavyje skiriasi turėdamos skirtingą formą, amilozės ir amilopektino kiekį (žr. 2.2 lentelė). Krakmolo granuliu forma ir amilozės kiekis gali lemti tirpumo, brinkumo ir reologines gamtinio krakmolo savybes.

2.2 lentelė. Skirtingos botaninės kilmės krakmolo savybės [5]

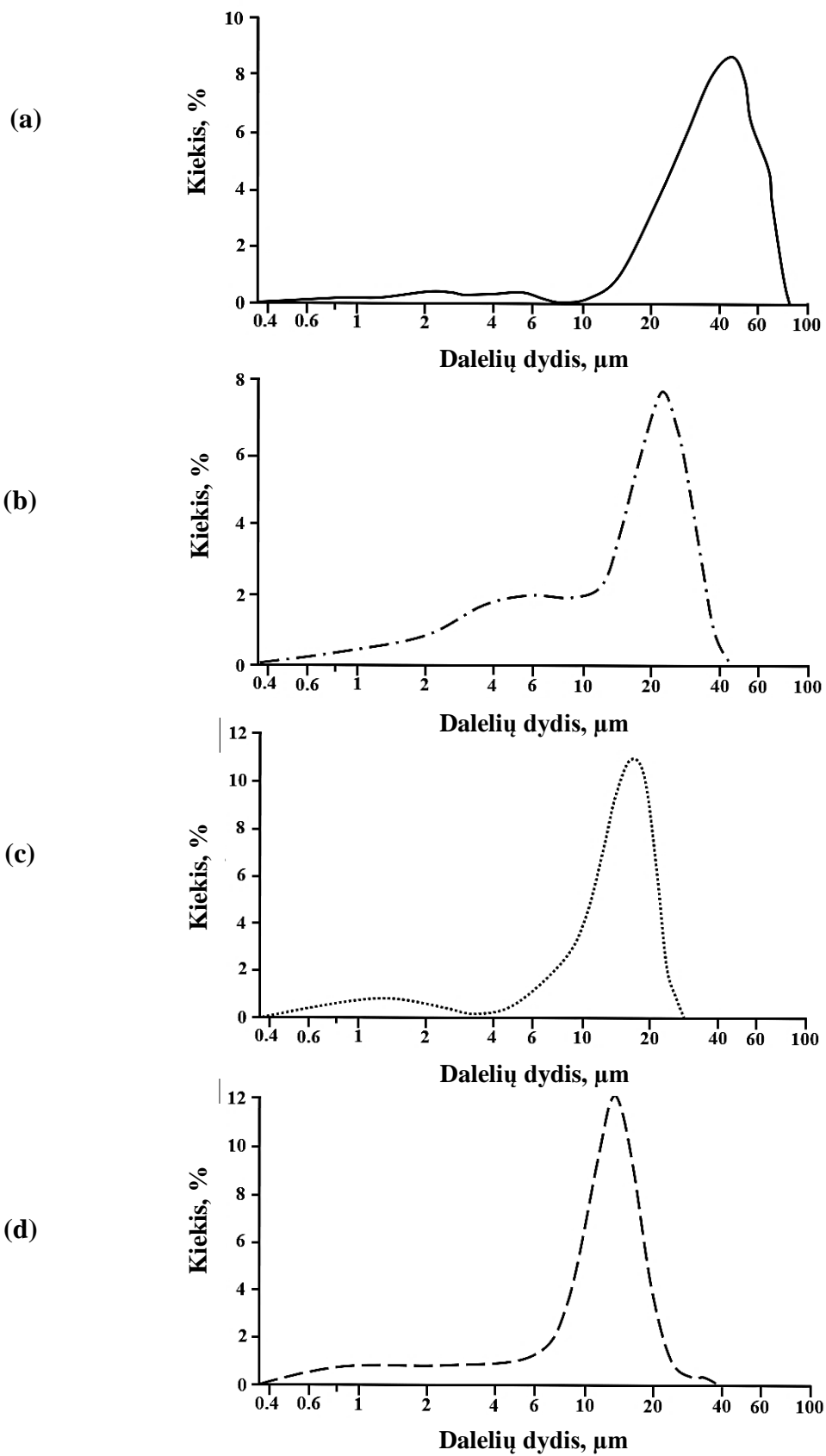
	Bulvių krakmolas	Kviečių krakmolas	Tapijokos krakmolas	Kukurūzų krakmolas
Augalo dalis	Gumbai	Grūdai	Šaknys	Sėklos
Krakmolo granuliu forma	Ovalo formos	Apvalios arba elipsės formos	Apvalios, neregulios sferos formos	Apvalios, daugiakampės formos
Amilozė, %	20	25	17	25
Amilopektinas, %	80	75	83	75

Tiriamajame darbe naudojamo skirtingos botaninės kilmės gamtinio krakmolo tirpumo, brinkumo ir reologinėms savybėms didelę reikšmę turi dalelių dydis. Laboratorijoje buvo atliekami skirtingos botaninės kilmės dalelių dydžio tyrimai, kurie parodė, tirtu krakmolo dalelių dydį. Skirtingos botaninės kilmės krakmolo: bulvių, kviečių, tapijokos ir kukurūzų buvo gautos dalelių dydžio skenuojančios mikroskopijos (SEM) nuotraukos (žr. 2.2 pav.).

Taip pat bulvių, kviečių, tapijokos ir kukurūzų krakmolo dalelių dydis buvo nustatytas ir AB „Roquette Amilina“ įmonėje, kurioje atlikti dalelių dydžio matavimai (žr. 2.3 pav.). Panagrinėjus skirtingos botaninės kilmės dalelių dydžio SEM nuotraukas (žr. 2.2 pav.) ir grafikus (žr. 2.3 pav.) buvo gautos krakmolo dalelių dydžių vertės (žr. 2.3 lentelė).



2.2 pav. Skirtingos botaninės kilmės gamtinio krakmolo: bulvių (a), kviečių (b), tapijokos (c) ir kukurūzų (d) granulių skenuojančios elektroninės mikroskopijos (SEM) nuotraukos (x1000)



2.3 pav. Gamtinio krakmolo: bulvių (a), kviečių (b), tapijokos (c) ir kukurūzų (d) dalelių dydžio pasiskirstymo grafikai

2.3 lentelė. Skirtingos botaninės kilmės gamtinio krakmolo dalelių dydžiai

Krakmolas	Dalelių dydis, μm
Bulvių krakmolas	45,75
Kviečių krakmolas	23,81
Tapijokos krakmolas	16,40
Kukurūzų krakmolas	15,40

Iš 2.3 lentelės yra matyti, kad bulvių gamtinio krakmolo granulėje yra didžiausias kiekis dalelių turinčių $45,75 \mu\text{m}$ dydį. Mažiausią dalelių dydį turi kukurūzų krakmolas $15,40 \mu\text{m}$, o kviečių ir tapijokos krakmolas turi atitinkamai po $23,81 \mu\text{m}$ ir $16,40 \mu\text{m}$. Iš 2.2 ir 2.3 paveiksluose pateiktų duomenų matome, kad bulvių ir kviečių krakmolo granulės didžiausios ir turi keletą frakcijų: yra ir mažesnių ir didesnių dalelių. Skirtingos botaninės kilmės gamtinis krakmolas turės ir skirtingą paviršiaus plotą, kurį nulems granulių dydis ir tai galės įtakoti kleisterių klampą, sorbentų savybes bei modifikavimo procesą.

2.3.2 Įvairios botaninės kilmės krakmolo tinklinimas skirtingu epichlorhidrino kiekiu ir gauto tinklinio krakmolo savybių tyrimai

2.3.2.1 Tinklinio krakmolo sintezė esant skirtingiems moliniams reagentų santykiams

Skirtingos botaninės kilmės tinklinis krakmolas: bulvių, kviečių, tapijokos ir kukurūzų (TK_B; TK_{Kv}; TK_T; TK_{Ku}) buvo gautas vykdant eterinimo reakciją su tinklinimo agentu – epichlorhidrinu (EPI), naudojant reakcijos katalizatorių – natrio hidroksidą (NaOH). Krakmolo tinklinimo reakcija vyksta vandeninėje krakmolo suspensijoje. Modifikavimo reakcijos metu yra išlaikoma krakmolo granulių struktūra, reakcija yra vykdoma žemesnėje (45 °C) nei krakmolo kleisterizacijos pradžios temperatūra (T_{kl} yra 60 – 64 °C). Tinklinimo reakcijos efektyvumui ir produkto homogeniškumui turi įtakos: molinis reagentų santykis, reakcijos trukmė, temperatūra, maišymo intensyvumas ir pH vertė.

Skirtingos botaninės kilmės krakmolas: bulvių, kviečių, tapijokos ir kukurūzų buvo tinklinamas esant skirtingiems moliniams reagentų santykiams Kr:EPI:NaOH:H₂O – [1:0,0005:0,0025:10]; [1:0,00167:0,003:10]; [1:0,0055:0,007:10]; [1:0,0096:0,012:10] (žr. 2.4 lentelė). Buvo sutinklinta 16 bandinių, kurie vienas nuo kito skyrėsi botanine kilme, EPI ir įdėto NaOH kiekiu, tačiau reakcijos temperatūra 45 °C ir trukmė 24 val. tinklinimo metu buvo pastovi.

2.4 lentelė. Krakmolo tinklinimo sąlygos ir reagentų molinis santykis

Bandinio eil.nr.	Tinklinis krakmolas	Molinis reagentų santykis				Reakcijos sąlygos		
		Kr	EPI	NaOH	H ₂ O	Temperatūra, °C	Trukmė, val	pH
1. 2. 3. 4.	TK _B ; TK _{Kv} ; TK _T ; TK _{Ku} .	1	0,0005	0,0025	10	45	24	9-11
5. 6. 7. 8.	TK _B ; TK _{Kv} ; TK _T ; TK _{Ku} .	1	0,00167	0,003	10	45	24	9-11
9. 10. 11. 12.	TK _B ; TK _{Kv} ; TK _T ; TK _{Ku} .	1	0,0055	0,007	10	45	24	9-11
13. 14. 15. 16.	TK _B ; TK _{Kv} ; TK _T ; TK _{Ku} .	1	0,0096	0,012	10	45	24	9-11

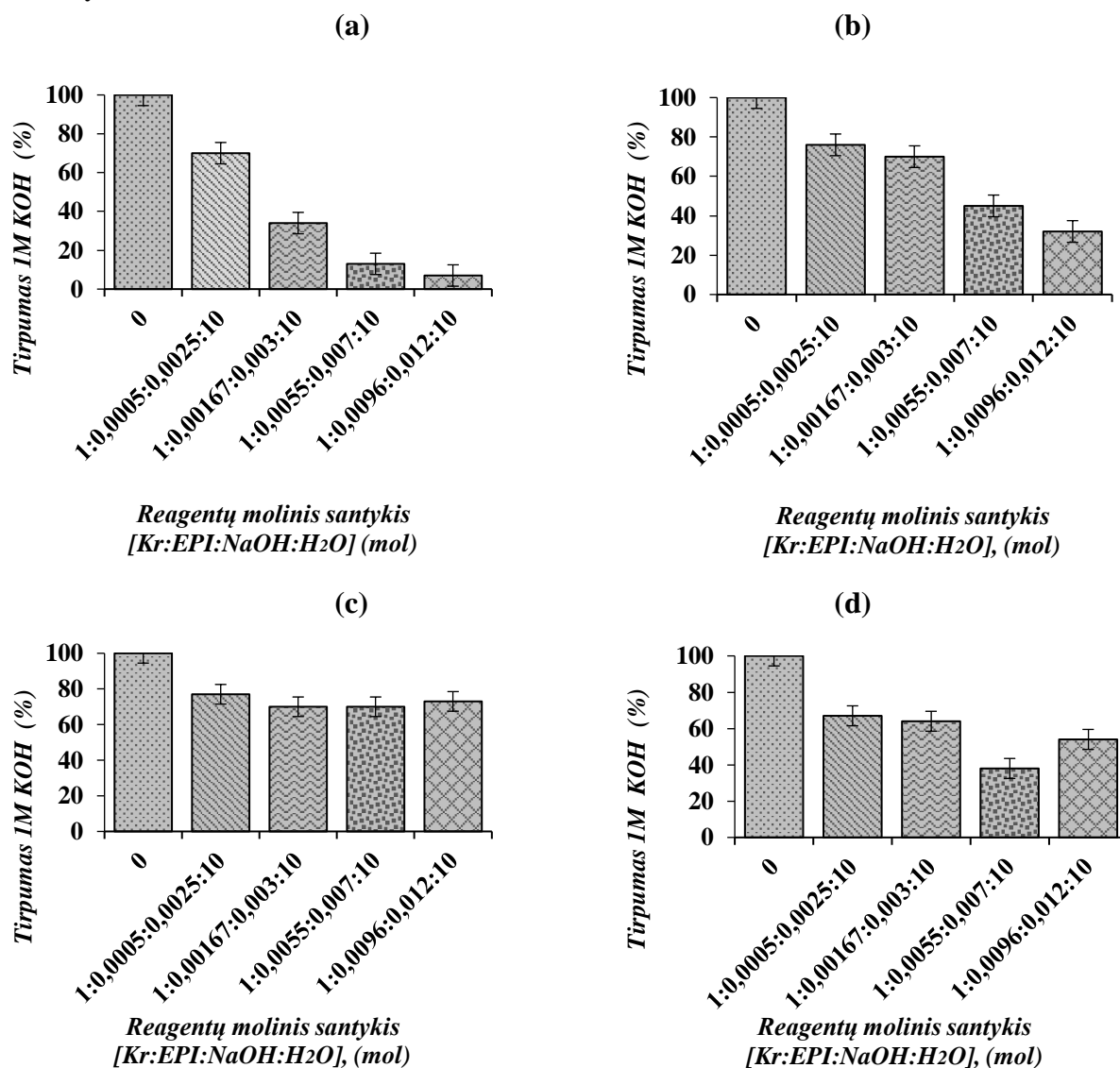
* TK_B; TK_{Kv}; TK_T; TK_{Ku} – bulvių tinklinis krakmolas; kviečių tinklinis krakmolas; tapijokos tinklinis krakmolas; kukurūzų tinklinis krakmolas.

Tinklinimo reakcijoje naudojant reagentą – EPI yra susiduriama su modifikuoto krakmolo tinklinimo laipsnio nustatymo sunkumais, kadangi epichlorhidrino cheminė elementinė sudėtis labai panaši į krakmolo polisacharido, tai tinklinimo laipsniui nustatyti netinka cheminės analizės metodai. Naujai susidariusių kovalentinių skersinių ryšių kiekis ne visada formuoja netirpius makromolekulių darinius: gali susidaryti šakotos makromolekulės. Linijinės ir šakotos makromolekulės parinkus tinkamą tirpiklį gali sudaryti tikruosius tirpalus. Todėl vykstant tinklinimo reakcijai naudojant tinklinimo agentus svarbu nustatyti ribą, kada susidaro tinklinės, netirpios struktūros makromolekulių

darinių. Kaip žinoma iš literatūros duomenų [28], krakmolas gerai tirpsta 1M KOH tirpaluose, todėl šis tirpiklis buvo naudojamas tolimesniuose tinklinio krakmolo tyrimuose.

2.3.2.2 Tinklinio krakmolo tirpumas 1M KOH tirpale

Dėl stiprių tarpmolekulinės sąveikos jėgų (vandenilinių ryšių) polisacharidai netirpsta vandenyje, ant krakmolo užpylus 1M KOH tirpalo polisacharidas lėtai brinksta ir galiausiai ištirpsta. Nustačius tirpių medžiagų kiekį tirpaluose, galima įvertinti sutinklinto polisacharido dalį. Įvairios botaninės kilmės krakmolas tiriamajame darbe yra tinklintas su EPI naudojant skirtingą molinį reagentų santykį Kr:EPI:NaOH:H₂O:[1:0,0005:0,0025:10];[1:0,00167:0,003:10];[1:0,0055:0,007:10];[1:0,0096:0,012:10]. Iš gamtinio ir modifikuoto krakmolo tirpumo priklausomybių (žr. 2.4 pav.) yra matyti, kad gamtinis – krakmolas pilnai 100 % ištirpsta 1M KOH tirpale, tačiau didėjant EPI koncentracijai modifikavimo mišinyje tirpumas mažėja, dėl susidariusių skersinių kovalentinių ryšių kiekio ir suformuoto tinklo tarp granulių makromolekulių. Pastebėta, kad pasirinktomis modifikavimo sąlygomis geriausiai vyksta bulvių krakmolo tinklinimo reakcija, kai naudojamas didžiausias tinklinimo reagento kiekis Kr:EPI:NaOH:H₂O – [1:0,0096:0,012:10], tuomet yra pasiekiamas mažiausias tirpumas <10 %. Mažiausiai tinklinės struktūros makromolekulių buvo tapijokos ir kukurūzų krakmole.



2.4 pav. Skirtingos botaninės kilmės tinklinio krakmolo: bulvių (a), kviečių (b), tapijokos (c), kukurūzų (d) tirpumas 1M KOH

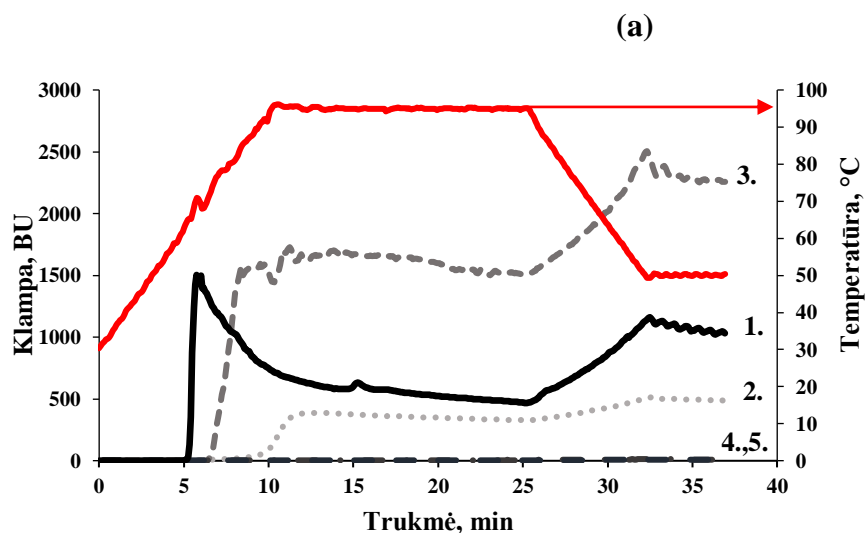
2.3.2.3 Tinklinio krakmolo reologinių savybių tyrimai

Tiriant reologines kleisterių, tirpalų ar suspensijų charakteristikas galima gauti daug informacijos apie makromolekulių struktūrą ir molekulinę masę. Viskoamilografas yra naudojamas krakmolo kleisterių reologinių savybių tyrimams: pasirinktu kaitinimo – aušinimo režimu išverdami kleisteriai ir tuo pačiu metu matuojama mišinio klampa. Iš gautų rezultatų galima daryti išvadas apie tirpumą ar tinklinimo laipsnį, nes bet kokie naujai susidarę cheminiai ryšiai arba atvirkščiai, suirę makromolekulės sudarys skirtingos klamos tirpalus, kleisterius arba gelius. Šis metodas gana jautrus makromolekulių struktūriniais pokyčiams, todėl tinkamas tinklinimo laipsniui nustatyti.

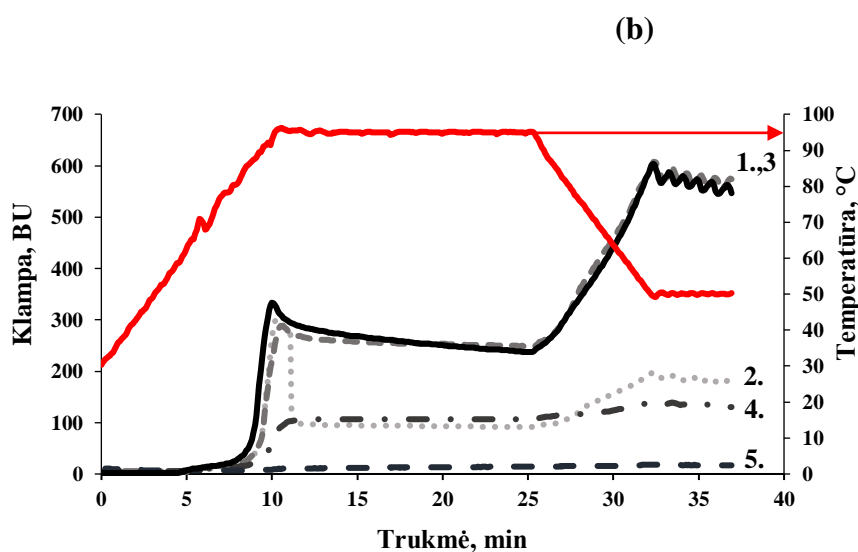
Naudojamo reagento EPI koncentracijos įtaka bulvių, kviečių, tapijokos ir kukurūzų krakmolo tinklinimui yra nustatoma iš reologinių savybių tyrimų rezultatų. Viskoamilografu buvo nustatytos paruoštų 16 bandinių suspensijos klamos. Kiekvienam bandiniui buvo ruošiamos skirtingos koncentracijos krakmolo ir vandens suspensijos: 4, 6, 8, 10, 12 %. Krakmolo suspensijos yra šildomos, granulės pirmiausiai brinksta, vėliau įvyksta krakmolo kleisterizacija ir taip gaunama kleisterizacijos kreivė (žr. 2.5 pav.).

Gamtinio ir modifikuoto su skirtingu EPI kiekiu 8 % krakmolo suspensijų kleisterizacijos kreivių matyti, kad tinklinio krakmolo: vandens mišinių klampa pakinta. Klampa gali sumažėti dėl to, kad tinklinių makromolekulių brinkumas ir tirpumas yra suvaržytas, šildant jos negali brinkti tiek kiek brinksta gamtinio krakmolo granulės, atitinkamai sąlyčio paviršius tarp jų bus mažesnis ir gaunami mažesnės klamos mišiniai. Didinant EPI kiekį tinklinimo reakcijos mišinyje, grūdulių brinkimas, tirpumas mažėja. Buvo nustatyta, kad bulvių, kviečių, tapijokos ir kukurūzų krakmolas sutinklintas su moliniu santykiu (Kr:EPI = 1:0,0096) turi mažesnę maksimalią klampą, nei esant santykiui [1:0,0005]; [1:0,00167]; [1:0,0055]. Taip yra todėl, kad krakmolo granulėje atsirado didesnis skersinių ryšių kiekis. Analizuojant 2.5 paveiksle pateiktus duomenis, matome reiškinį, kai modifikavimo metu naudojant labai mažą tinklinimo agento kiekį (Kr:EPI = 1:0,00167) gaunamas produktas, iš kurio galima gauti žymiai didelės klamos kleisterius lyginant su gamtinio krakmolo (žr. 2.5 pav, a, 5 kr.). Gamtinio krakmolo kleisterizacijos kreivės pobūdis parodo, kad pasiekus kleisterizacijos maksimumą, kai granulės pasiekia maksimalų brinkumą (žr. 2.5 pav, a, 1 kr.). ir toliau keliamą temperatūra jos pradeda irti ir smulkėti, klampa mažėja. Tačiau galima patinklinti krakmolo makromolekules tiek minimaliai, kad jų brinkumas nebūtų suvaržytas, tačiau pakankamai, kad granulės išliktų patvarios ir neirtų aukštoje iki 93 °C temperatūroje. Tokia produktų savybė ypač tinkama naudojant juos klamos reguliavimui kaip tirštiklius: sunaudojama mažai medžiagos didelei klampai pasiekti.

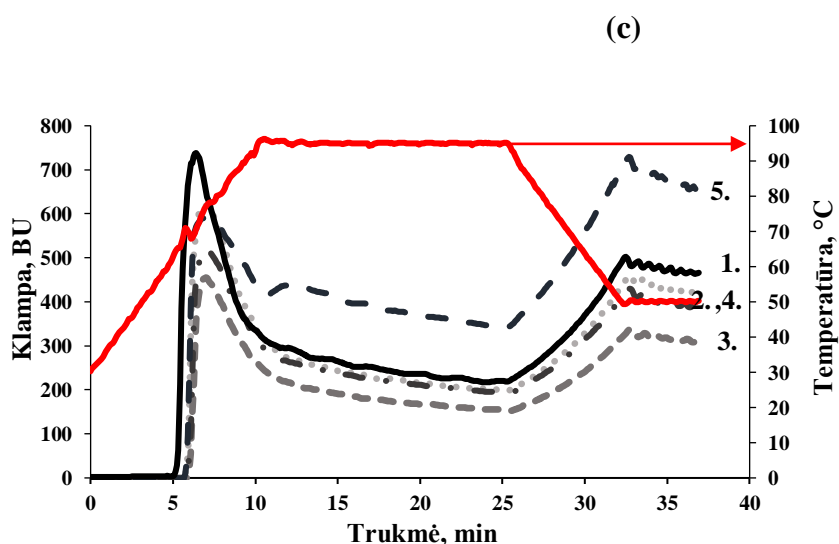
Pastebėta, kad tinklinio krakmolo kleisterizacijos temperatūra visais atvejais buvo aukštesnė nei gamtinio krakmolo. Susidarę skersiniai ryšiai krakmolo granules stiprina, jos tampa atsparesnės temperatūrai, šlyties poveikiui.



Eil. Nr.	EPI kiekis, mol	Maksimali klampa, BU
1.	EPI = 0	1504
2.	EPI = 0,0005	1221
3.	EPI = 0,00167	1729
4.	EPI = 0,0055	7
5.	EPI = 0,0096	5

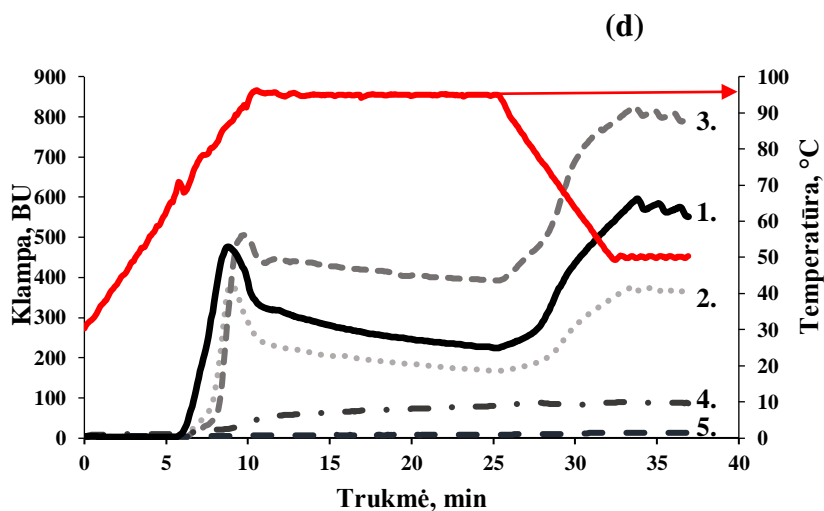


Eil. Nr.	EPI kiekis, mol	Maksimali klampa, BU
1.	EPI = 0	333
2.	EPI = 0,0005	302
3.	EPI = 0,00167	289
4.	EPI = 0,0055	108
5.	EPI = 0,0096	26



Eil. Nr.	EPI kiekis, mol	Maksimali klampa, BU
1.	EPI = 0	738
2.	EPI = 0,0005	620
3.	EPI = 0,00167	455
4.	EPI = 0,0055	521
5.	EPI = 0,0096	591

2.5 pav. Skirtingos botaninės kilmės tinklinio krakmolo: bulvių (a), kviečių (b), tapijokos (c), kukurūzų (d) ir vandens 8 % koncentracijos suspensijos klamos amilogramos ir maksimalios klamos vertė

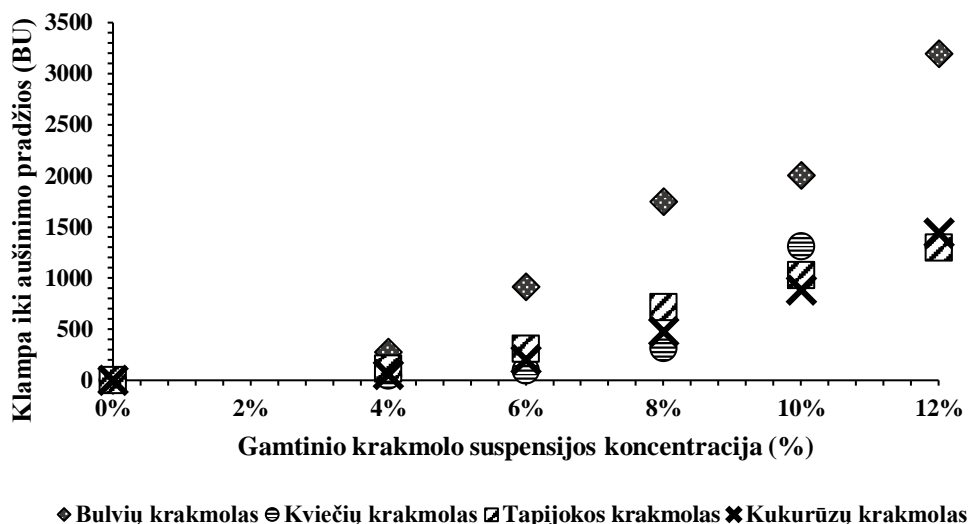


Eil. Nr.	EPI kiekis, mol	Maksimali klampa, BU
1.	EPI = 0	476
2.	EPI = 0,0005	382
3.	EPI = 0,00167	506
4.	EPI = 0,0055	80
5.	EPI = 0,0096	8

2.5 pav. Skirtingos botaninės kilmės tinklinio krakmolo: bulvių (a), kviečių (b), tapijokos (c), kukurūzų (d) ir vandens 8 % koncentracijos suspensijos klamos amilogramos ir maksimalios klamos vertė (tęsinys)

2.3.2.3.1. Krakmolo suspensijos koncentracijos įtaka klampai

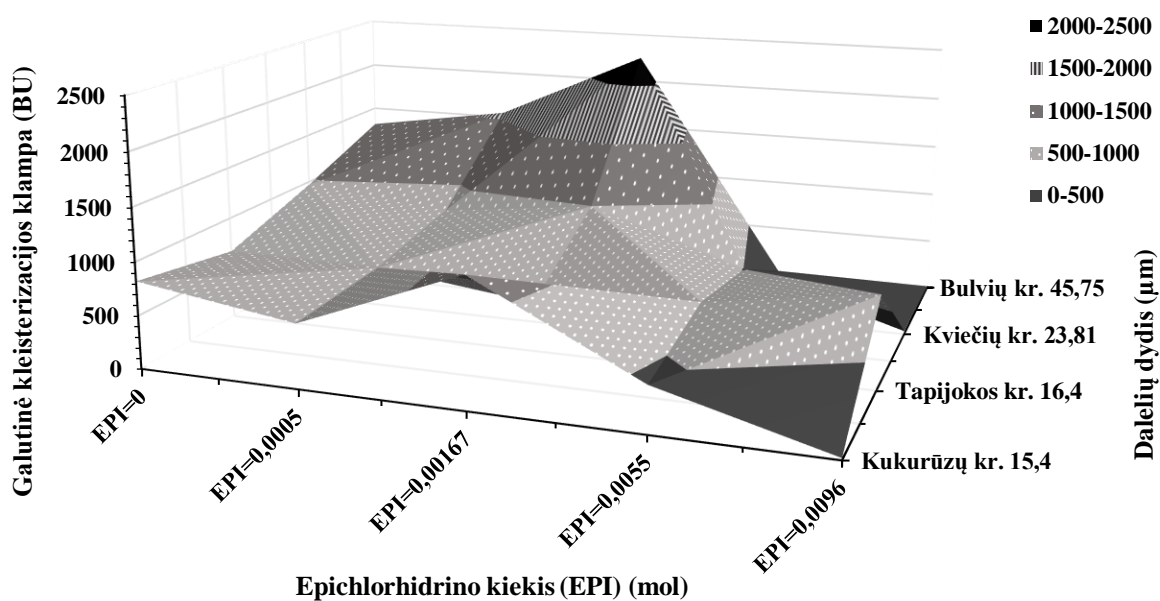
Pastebėta, kad krakmolo koncentracija ir botaninė kilmė turi didelės įtakos gautų kleisterių klamos vertėms, todėl buvo atliekami skirtingos koncentracijos gamtinio ir tinklinio krakmolo suspensijų, reologinių savybių tyrimai. Paruoštos įvairios botaninės kilmės 0, 4, 6, 8, 10, 12 % krakmolo koncentracijos ir vandens suspensijos ir analizuojamos klamos viskoamilografu. Prietaisu buvo užrašytos krakmolo kleisterizacijos klamos. Matyti (žr. 2.6 paveiksle pateiktų duomenų), kad didėjant gamtinio įvairios botaninės kilmės krakmolo suspensijos koncentracijai nuo 0 % iki 12 %, klampa didėja, dėl atsiradusios didesnės krakmolo granulių sąveikos, kuri išreiškiama vidine trintimi – klampa. Esant mažoms suspensijos koncentracijoms, kai krakmolo granulės praktiškai nesąveikauja, klampa yra labai maža. Didžiausia klampą turi bulvių krakmolo suspensija, kurių dalelės didžiausios, o kviečių, tapijokos ir kukurūzų suspensijos klamos kinta tolygiai.



2.6 pav. Gamtinio krakmolo klampa (EPI = 0) iki aušinimo pradžios esant skirtingai suspensijos koncentracijai

2.3.2.3.2 Tinklinimo proceso optimizavimas

Apibendrinant klamos tyrimų rezultatus, kai skirtingu kiekiu EPI buvo modifikuojamas įvairios botaninės kilmės krakmolai, gauta kleisterių klamos trifaktorinė priklausomybė nuo tinklinimo agento EPI kiekio ir granuliu dydžio (žr. 2.7 pav.). Pasirinkta 10 % krakmolo suspensijos koncentracija, kad matuojant skirtingų bandinių klampą galimai matytųsi ženklūs pokyčiai, įrodantys struktūrinius polisacharido pasikeitimus. Iš gautų rezultatų yra optimizuojamas tinklinimo procesas, nustatant minimalų tinklinimo agento kiekį, kai krakmolo granulėje esantis polisacharidas pilnai sutinklinamas t. y., skirtingos botaninės kilmės krakmolo klampa sumažėja bei matosi kada galima gauti didelės klamos kleisterius. Iš trifactorinio grafiko, didėjant EPI kiekiui ir dalelių dydžiui yra gaunamos mažiausios bulvių, kviečių ir kukurūzų klamos. Didesnis kiekis EPI geriau sutinklina didesnio dalelių dydžio krakmolo granules (bulvių ir kviečių krakmolai) su mažu paviršiaus plotu, nei mažo dalelių dydžio krakmolą (tapijokos ir kukurūzų krakmolai) su dideliu paviršiaus plotu. Gaunama maža klampa rodo, kad tinklinimo reakcija vyksta efektyviai. Norint pilnai sutinklinti krakmolą, reikia naudoti minimalų tinklinimo agento kiekį $EPI = 0,0096$ mol., nes su šiuo kiekiu krakmolo klampa yra gaunama mažiausia 0 – 500 BU ir 500 – 1000 BU. Gaunamas tinklintas krakmolai turi didžiausią skersinių ryšių tinklą makromolekulėse.



2.7 pav. 10 % įvairios botaninės kilmės krakmolo ir vandens suspensijos galutinės kleisterizacijos klamos priklausomybė nuo tinklinimo reagento kiekio ir dalelių dydžio

2.3.2.4 Modifikuoto krakmolo tinklinimo laipsnio nustatymas

Iš bandinių klamos tyrimų buvo apskaičiuojamas tinklinimo laipsnis (TL). Atlikti epichlorhidrino (EPI) koncentracijos įtakos tyrimai krakmolo tinklinimo laipsniui. Tinklinimo laipsnis buvo apskaičiuotas pagal kleisterizacijos maksimalią klamos vertę iki aušinimo. Tinklinimo laipsnio vertės yra pateiktos 2.5 lentelėje. Didesnis tinklinimo laipsnis paprastai lemia mažesnę granuliu brinkimą, tirpumą. Rezultatuose galima pastebėti, kad krakmolo tinklinimo laipsnis padidėjo didėjant skersinius ryšius sudarančiam reagento kiekiui (EPI). Taigi tinklinimo laipsnis yra tiesiogiai proporcingas kovalentinių ryšių skaičiui, formuojant skersinį ryšį krakmolo makromolekulėse, kurie susidaro reakcijos metu su tinklinimo agentu.

2.5 lentelė. Tinklinio krakmolo 8 % koncentracijos suspensijos tinklinimo laipsnis

Krakmolas	Reagentų molinis santykis [Kr:EPI:NaOH:H ₂ O] (mol)			
	1:0,0005:0,0025:10	1:0,00167:0,003:10	1:0,0055:0,007:10	1:0,0096:0,012:10
	Tinklinimo laipsnis (%)			
Bulvių	31,4±3,4	11,9±2,2	99,8±0,2	99,8±0,2
Kviečių	10,1±2,1	10,4±3,6	69,5±1,5	97,8±1,2
Tapijokos	15,1±2,1	37,9±3,1	27,5±3,8	36,5±3,2
Kukurūzų	24,5±1,9	-*	88,4±1,6	98,7±1,1

-* - vertės yra gaunamos naudojant tinklinimo laipsnio nustatymo metodą, kuris netinkamas apskaičiuoti mažam tinklinimo laipsniui.

Tiriamąjį daro metu iš rezultatų yra matyti, kad tinklinimo laipsnis tinkliniam krakmole priklauso nuo tinklinimo reagento – EPI kiekio (žr. 2.6 lentelė.). Esant mažam kiekiui EPI ir mažai suspensijos koncentracijai, naudojamas tinklinimo laipsnio nustatymo metodas gali būti netinkamas apskaičiuoti mažam tinklinimo laipsniui. Naudojant reagentą – EPI yra susiduriama su modifikuoto krakmolo tinklinimo laipsnio nustatymo sunkumais, kadangi epichlorhidrino cheminė elementinė sudėtis labai panaši į krakmolo polisacharido, tai tinklinimo laipsniui nustatyti netinka cheminės analizės metodai.

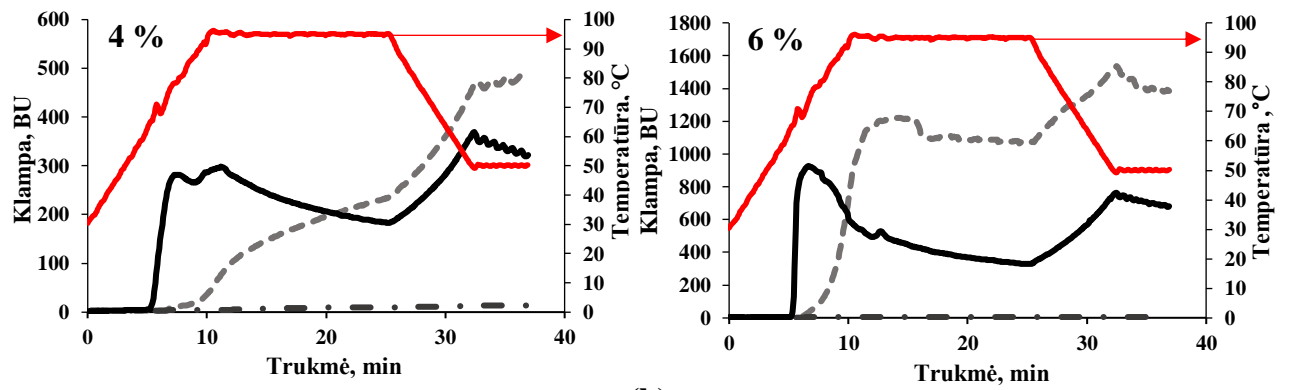
Iš (žr. 2.6 lentelės ir 2.8 pav.) rezultatų yra matyti, kad esant mažam EPI kiekiui sintezės metu (EPI = 0,00167 mol) ir mažai suspensijos koncentracijai 4 ir 6 % matuojant klampą, tinklinimo laipsnio nustatymo metodas gali būti netinkamas apskaičiuoti mažam tinklinimo laipsniui. Matyti (žr. 2.8 paveiksle pateiktų duomenų), kad esant mažam EPI kiekiui (EPI = 0,00167 mol) bulvių (6 % koncentracijos) ir kukurūzų (4 ir 6 % koncentracijos) krakmolo suspensijos klampa yra didesnė už gamtinio krakmolo (EPI = 0 mol). Todėl, atitinkamai gaunamos neigiamos tinklinimo laipsnio vertės, o tai nėra teisinga, nes tirpumo sumažėjimas 1M KOH patvirtina tinklinių struktūrų susidarymą. Todėl įprasta skaičiavimo formulė šiuo atveju netiks. Didėjant EPI kiekiui (EPI = 0,0055 mol) modifikuoto krakmolo klampa sumažėja lyginant su gamtinio krakmolo duomenimis – gaunamos teigiamos – tinklinimo laipsnio vertės.

2.6 lentelė. 4 % ir 6 % koncentracijos tinklinio krakmolo suspensijos tinklinimo laipsnis

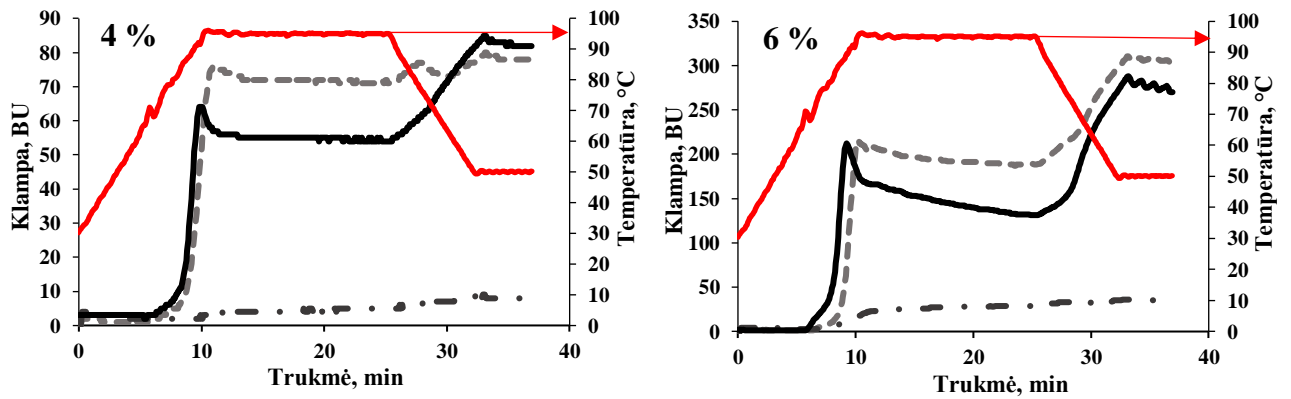
Krakmolas	Reagentų molinis santykis [Kr:EPI:NaOH:H ₂ O] (mol)							
	1:0,0005:0,0025:10		1:0,00167:0,003:10		1:0,0055:0,007:10		1:0,0096:0,012:10	
	Tinklinimo laipsnis (%)							
	4 %	6 %	4 %	6 %	4 %	6 %	4 %	6 %
Bulvių	-*	25,4±3,7	84,6±1,7	-*	98,9±1,0	99,7±0,2	99,3±0,5	99,8±0,2
Kviečių	44,7±2,8	2,0±4,9	57,5±2,1	14,3±4,3	57,0±2,2	80,0±1,2	91,5±2,9	92,9±2,6
Tapijokos	26,3±3,7	4,6±4,8	39,8±3,0	29,3±3,5	28,8±3,6	11,1±2,4	27,1±3,6	0,7±4,9
Kukurūzų	4,9±4,8	10,7±2,1	-*	-*	75,4±1,8	89,3±1,5	98,4±1,4	98,5±1,1

-* - vertės yra gaunamos naudojant tinklinimo laipsnio nustatymo metodą, kuris netinkamas apskaičiuoti mažam tinklinimo laipsniui.

(a)



(b)



--- EPI=0,00167 - · - EPI=0,0055
— EPI=0 — Temperatūra

2.8 pav. Skirtingos botaninės kilmės tinklinio 4 % ir 6 % koncentracijos krakmolo: bulvių (a), kukurūzų (b) ir vandens suspensijos klamos viskoamilogramos

2.3.3 Skirtingos botaninės kilmės tinklinio krakmolo kinetikos tyrimai

2.3.3.1 Tinklinio krakmolo sintezė esant skirtingai reakcijos trukmei

Tinklinimo reakcijos kinetika buvo įvertinta nustatant tinklinio krakmolo tirpumą, brinkumą, reologines savybes ir tinklinimo laipsnį esant skirtingai reakcijos trukmei. Skirtingos botaninės kilmės krakmolo tinklinimas buvo atliktas esant moliniam reagentų santykiui Kr:EPI:NaOH:H₂O – [1:0,01:0,012:10] ir skirtingai reakcijos trukmei: 1, 3, 5, 24, 48 val. Molinis reagentų santykis Kr:EPI:NaOH:H₂O – [1:0,01:0,012:10] kinetikos tyrimui buvo pasirinktas dėl didesnio tinklinimo laipsnio krakmole po 24 val. Tiriamojo darbo metu buvo svarbu nustatyti, kaip vyksta skirtingos botaninės kilmės krakmolo tinklinimas esant skirtingai reakcijos trukmei, palaikant 45 °C ir pH = 10–11 (žr. 2.7 lentelė).

2.7 lentelė. Krakmolo tinklinimo sąlygos ir reagentų molinis santykis naudojamas reakcijos kinetikai tirti

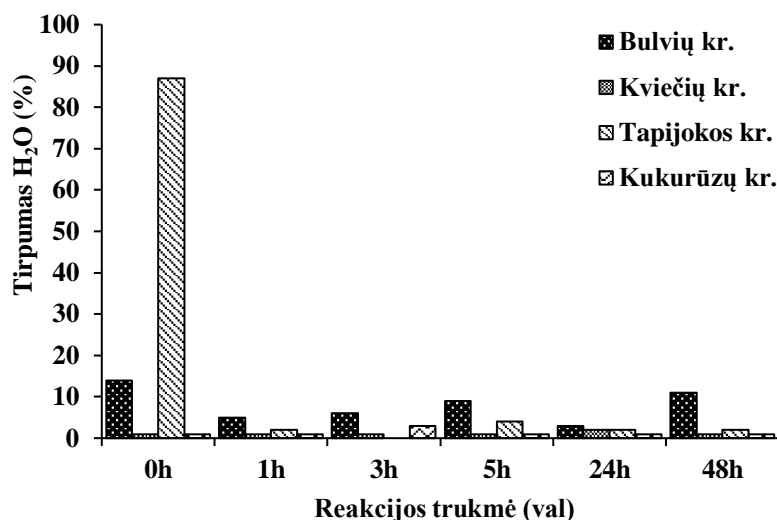
Bandinio eil.nr.	Tinklinis krakmolas (1:0,01:0,012:10)	Molinis reagentų santykis				Reakcijos sąlygos		
		Kr	EPI	NaOH	H ₂ O	Temperatūra, °C	Trukmė, val	pH
1–20	TK _B ; TK _{Kv} ; TK _T ; TK _{Ku}	1	0,01	0,012 (vėliau reguliuojama pH vertė)	10	45	1; 3; 5; 24; 48	10– 11

*- TK_B; TK_{Kv}; TK_T; TK_{Ku} – bulvių tinklinis krakmolas; kviečių tinklinis krakmolas; tapijokos tinklinis krakmolas; kukurūzų tinklinis krakmolas.

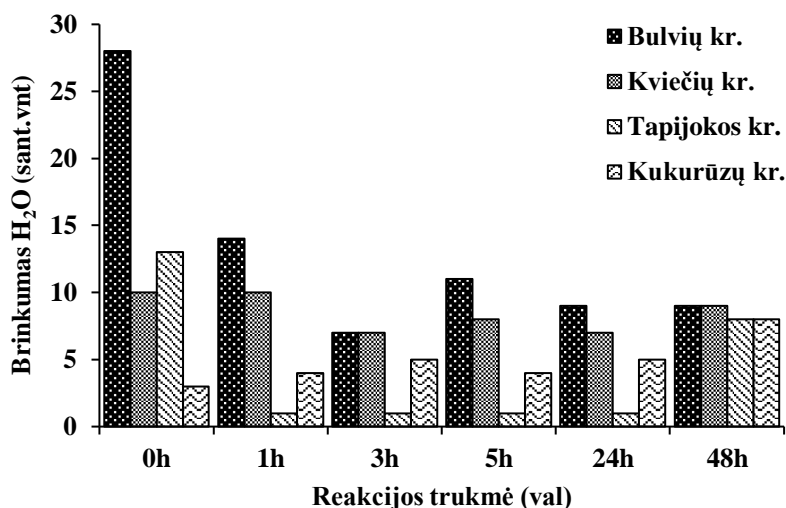
2.3.3.2 Tinklinio krakmolo tirpumo ir brinkumo vandenyje tyrimai

2.3.3.1. poskyriuje aprašytomis sąlygomis gauti bandiniai buvo analizuojami tiriant jų tirpumą ir brinkumą 75 °C temperatūros vandenyje. Pagal gautus rezultatus buvo vertinama tinklinimo reakcijos kinetika. Gamtinio krakmolo granulės netirpsta vandenyje, tačiau kaitinant vandens perteklius skverbiasi į granulės vidų, ji greitai išsipučia/brinksta, jų tūris didėja. Tirpumas ir brinkumas vandenyje priklauso nuo krakmolo sąveikos su vandeniu amorfiniuose ir kristaliniuose jo sluoksniuose, granulių dydžio, amilozės kiekio, lipidų kiekio, temperatūros, molekulinės struktūros bei amilozės ir amilopektino santykio.

Matyti (žr. 2.9 ir 2.10 paveiksluose pateiktų duomenų), kad atliekant skirtingos botaninės kilmės krakmolo tirpumo ir brinkumo tyrimą 75 °C temperatūroje, gamtinis bulvių krakmolas turintis didesnę dalelių dydį turi didelį brinkumą, o gamtinis tapijokos krakmolas turintis 17 % amilozės (žr. 2.2 lent.) gerai tirpsta vandenyje [5], nes krakmolas, kurio granulėse daug amilozės, sunkiau tirpsta vandenyje. Taip pat iš tirpumo ir brinkumo vandenyje grafikų yra matyti, kad šios vertės mažėja modifikavus krakmolą tinklinimo reagentu. Tinklinimo reakcijos trukmei ilgėjant, mažėja krakmolo granulių tirpumas ir brinkumas vandenyje dėl susidariusių tarp makromolekulių skersinių ryšių. Išlaikius reakcijos mišinį ilgesnį laiką, virš 24 valandų kai kuriais atvejais pastebimas tirpumo ir brinkumo padidėjimas, tai gali būti paaiškinama daline hidrolize, kuri gali įvykti aukštesnėje temperatūroje ir esant šarminiai terpei. Po 48 valandų visais atvejais pastebimas tirpumo ir brinkumo padidėjimas, dėl padidėjusio hidrolizės greičio ar per didelio šarmo kiekio reakcijos mišinyje. Stipriai šarminėje terpėje krakmolas gali kleisterizuotis, todėl EPI negali reaguoti su krakmolo hidroksido grupe, taip pat gali vykti krakmolo granulėse esančių eterinių jungčių destrukcija [29].



2.9 pav. Įvairios botaninės kilmės gamtinio ir tinklinio krakmolo tirpumo 75 °C temperatūros vandenyje priklausomybė nuo reakcijos trukmės

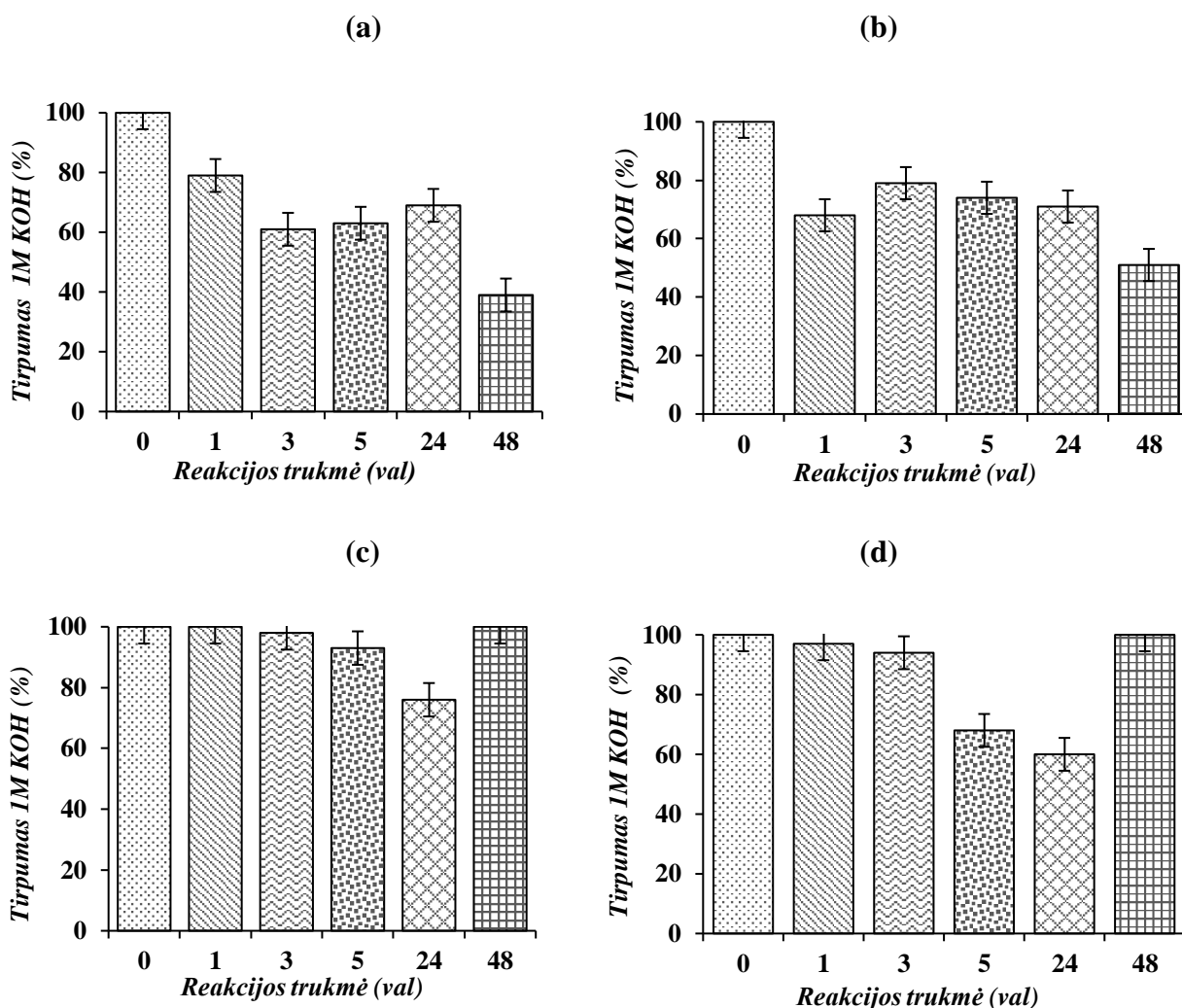


2.10 pav. Įvairios botaninės kilmės gamtinio ir tinklinio krakmolo brinkumo 75 °C temperatūros vandenyje priklausomybė nuo reakcijos trukmės

2.3.3.3 Tinklinio krakmolo tirpumo 1M KOH tyrimai

Kadangi tiriant tirpumą 1M KOH vandeniniame tirpale yra patogu įvertinti makromolekulių susiuvimą kovalentiniais ryšiais, pagal šį faktorių buvo tiriama tinklinimo reakcijos kinetika. Skirtingos botaninės kilmės tinklinis krakmolas: bulvių, kviečių, tapijokos ir kukurūzų sutinklintas naudojant reagentus su moliniu santykiu Kr:EPI:NaOH:H₂O – [1:0,01:0,012:10], esant 1, 3, 5, 24, 48 val. reakcijos trukmei. Tinklinio krakmolo kinetika yra įvertinama pagal granulių tirpumą vandeniniame kalio šarmo tirpale. Krakmolo granulės tinklinimo metu yra sutvirtinamos iš vidaus skersiniais ryšiais, kurie neleidžia granulei tirpti KOH tirpale. Matyti (2.11 paveiksle pateiktų duomenų), kad didėjant tiklinimo reakcijos trukmei tirpumas KOH mažėja. Buvo padaryta išvada, kad norint pasiekti geriausius tinklinimo rezultatus, krakmolą reikia modifikuoti esant 24 val. arba 48 val. Iš tinklinio krakmolo tirpumo KOH rezultatų yra matyti, kad tapijokos ir kukurūzų krakmolo turinčio mažą dalelių dydį tirpumas KOH didėjant tinklinimo reakcijos trukmei nedaug sumažėja, dėl

to, kad tinklinimo reakcija galimai vyksta granulių paviršiuje, o šios rūšies krakmolo granulių paviršius yra didelis, todėl reikia naudoti daugiau tinklinimo reagento, kad būtų pakankamai sumažintas visos granulės tirpumas ir tirpiklis negalėtų įsiskverbti į granulės vidų.



2.11 pav. Įvairios botaninės kilmės krakmolo: bulvių (a), kviečių (b), tapijokos (c), kukurūzų (d) tirpumas 1M KOH esant skirtingai tinklinimo reakcijos trukmei

2.3.3.4 Tinklinio krakmolo reologinių savybių tyrimai

Tiriamąjį darbo metu norint ištirti tinklinio krakmolo moliniu reagentų santykiu Kr:EPI:NaOH:H₂O – [1:0,01:0,012:10] kinetiką, buvo nustatytos reologinės bandinių savybės. Iš skirtingos kilmės krakmolo bandinių buvo paruošiamos 8 % koncentracijos krakmolo ir vandens suspensijos. Viskoamilografu buvo išmatuotas krakmolo vandens mišinių klampas kitimas kaitinimo – aušinimo režimu ir užrašytos viskoamilogramos, iš kurių buvo parinktos maksimalios klampos vertės iki aušinimo (žr. 2.8 lentelė). Iš gautų rezultatų yra matyti, kad bulvių krakmolo maksimali klampa po 1 val yra ženkliai didesnė nei gamtinio bulvių krakmolo, tačiau didėjant reakcijos laikui tinklinimo mišinyje klampa pradeda mažėti. Klampos padidėjimas gali būti aiškinamas dėl trumpos tinklinimo reakcijos trukmės. Kviečių, tapijokos ir kukurūzų krakmolo maksimalios klampos didėjant reakcijos trukmei mažėja.

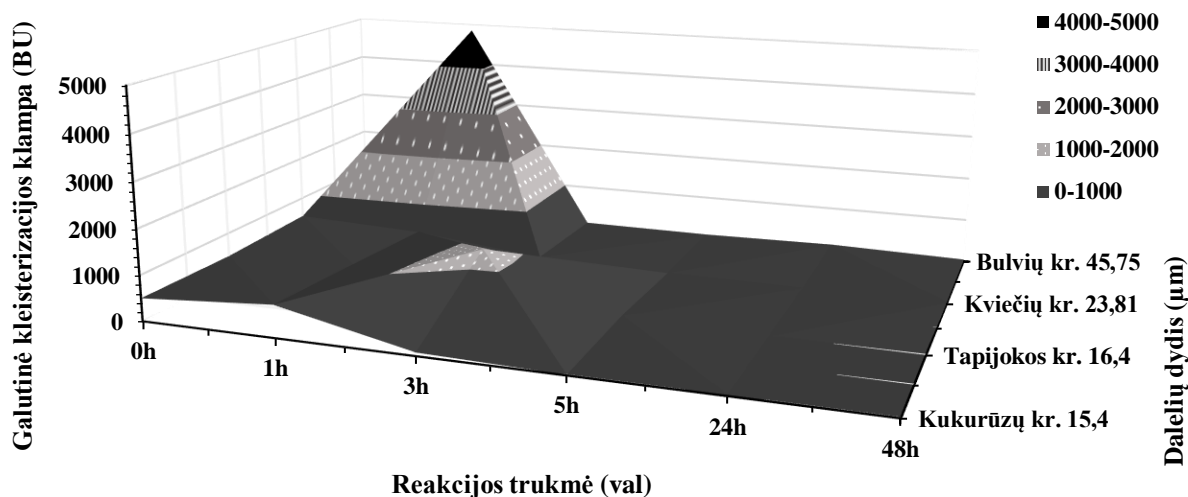
2.8 lentelė. Skirtingos botaninės kilmės tinklinio krakmolo 8 % koncentracijos suspensijos maksimali klampa, kai EPI = 0,01

Krakmolas	Tinklinimo reakcijos trukmė (val)					
	0	1	3	5	24	48
	Maksimali klampa (BU)					
Bulvių	1504	4776	32	29	79	21
Kviečių	333	253	85	35	24	29
Tapijokos	738	624	849	67	16	22
Kukurūzų	404	641	65	9	15	11

Skirtingos botaninės kilmės tinklinio krakmolo: bulvių, kviečių, tapijokos ir kukurūzų, esant skirtingai tinklinimo reakcijos trukmei, maksimalios klamos (žr. 2.8 lentelė) ir tirpumo KOH (žr. 2.11 pav.) savybės koreliuoja tarpusavyje. Analizuojant maksimalios klamos ir tirpumo KOH rezultatus, galime matyti, kad didėjant tinklinimo reakcijos trukmei nuo 0 val. iki 24 val. tinklinio krakmolo maksimali klampa ir tirpumas KOH atitinkamai mažėja. Krakmolo granulės didėjant reakcijos laikui vis labiau yra „susiuvamos“ susidarant tarpmolekuliniams kovalentiniams ryšiams naudojant – tinklinimo agentą EPI, todėl jos ne brinksta t. y., vandeninių mišinių klampa maža ir TK mažai tirpus.

2.3.3.5 Tinklinimo proceso optimizavimas ir tinklinimo laipsnio nustatymas

Tiriamajame darbe iš gautų kinetikos rezultatų yra optimizuojamas tinklinimo procesas, nustatant kokia yra minimali tinklinimo reakcijos trukmė, kai krakmolo granulė yra pilnai sutinklinama, t. y., skirtingos botaninės kilmės kleisterizuotų krakmolo vandeninių dispersijų klampa sumažėjusi t. y., jos beveik nebrinksta ir nesudaro kleisterių, o paskaičiuotasis tinklinimo laipsnis pakankamai didelis (žr. 2.9 lent.) krakmolo klampa sumažėja. Iš gauto trifaktorinio grafiko (žr. 2.12 pav.) yra matyti, kad galutinė kleisterizacijos klampa priklauso nuo tinklinimo reakcijos trukmės ir skirtingos botaninės kilmės dalelių dydžio. Prasidėjus tinklinimo reakcijai (1 val.) bulvių ir kviečių krakmolas turintis didesnę dalelių dydį pradeda labiau brinkti, todėl galutinė kleisterizacijos klampa padidėja, tačiau didėjant reakcijos trukmei klampa pradeda mažėti ir po 3 valandų stebimas stiprus krakmolo sutinklinimo laipsnis. Tapijokos ir kviečių krakmolo galutinė kleisterizacijos klampa prasidėjus reakcijai minimaliai sumažėja po 24 valandų, kukurūzų – jau po 5 valandų. Apibendrinant galima teigti, kad norint pilnai sutinklinti skirtingos botaninės kilmės krakmolą, turintį mažą galutinę kleisterizacijos klampą, reikia ją modifikuoti esant reakcijos trukmei – 24 val. ir naudoti molinį reagentų santykį Kr:EPI:NaOH:H₂O – [1:0,01:0,012:10], tačiau galima reakcijos trukmę koreguoti pagal naudojamą krakmolo botaninę kilmę ir ji gali būti trumpinama.



2.12 pav. Krakmolo ir vandens suspensijos 8 % koncentracijos galutinės kleisterizacijos klamos grafikas esant skirtingai tinklinimo reakcijos trukmei

Tinklinimo reakcijos kinetika buvo įvertinama nustatant skirtingos botaninės kilmės tinklinio krakmolo: bulvių, kviečių, tapijokos ir kukurūzų tinklinimo laipsnį. Tinklinimo laipsnio nustatymui yra naudojamas metodas, kuriame yra reikalinga gamtinio ir tinklinio krakmolo kleisterizacijos klampa iki aušinimo. Tiriomojo darbo metu buvo paruoštos 8 % koncentracijos krakmolo ir vandens suspensijos esant skirtingai tinklinimo reakcijos trukmei. Iš 2.9 lentelės duomenų matyti, kad esant nedidelei tinklinimo reakcijos trukmei (1 val., 3 val.) tinklinimo laipsnio nustatymui naudojamas metodas gali būti netinkamas apskaičiuoti mažam tinklinimo laipsniui. Prasidėjus tinklinimo reakcijai, pradžioje gali padidėti krakmolo klampa, dėl to ši tinklinimo laipsnio nustatymo metodika (2.6 formulė) gali būti netinkama. Šiais atvejais gaunamos neigiamos tinklinimo laipsnio reikšmės, o tai nėra tinkama išvada, nes tinklinimo reakcija vyksta, skersiniai ryšiai susidaro, tai patvirtina ir krakmolo tirpumo sumažėjimas. Šį tinklinimo laipsnio skaičiavimo metodą priimame netaikyti, kai maksimali kleisterių klampa iki aušinimo tampa didesnė negu gamtinio atininkamos botaninės kilmės krakmolo kleisterių. Šiuo atveju tinklinimą įvertiname modifikuoto polisacharido tirpumu 1M KOH tirpale. Tinklinimo laipsnis iš reologinių charakteristikų gerai apibūdina gaminamų sorbentų charakteristikas, kai gaunamos netirpios ar mažai brinkios granulės.

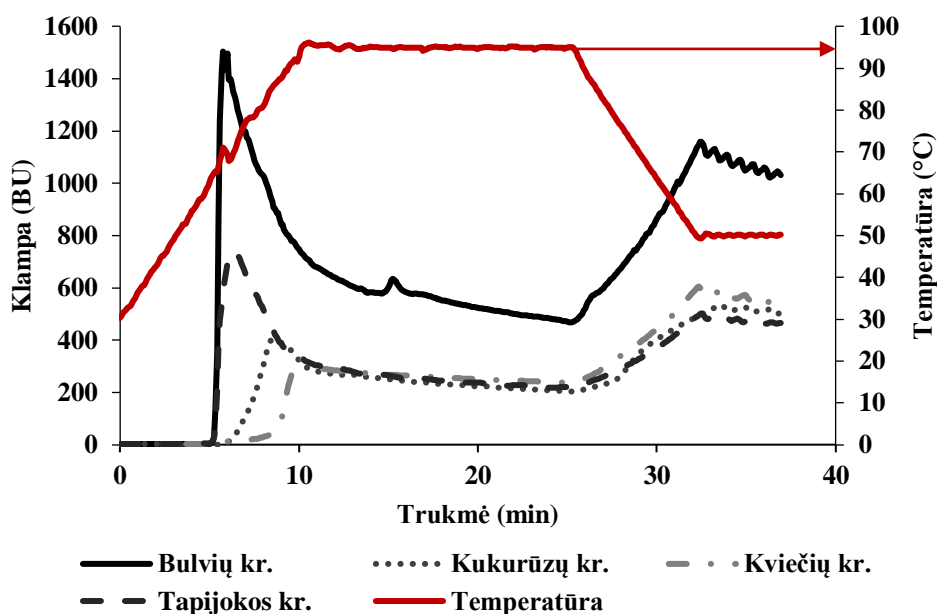
2.9 lentelė Tinklinio krakmolo tinklinimo laipsnis esant skirtingai reakcijos trukmei

Krakmolas	Tinklinimo reakcijos trukmė (val)				
	1	3	5	24	48
Tinklinimo laipsnis (%)					
Bulvių	-*	97,8±1,4	98,0±1,3	94,5±2,0	98,5±1,2
Kviečių	23,1±3,6	74,2±4,3	89,4±3,5	94,2±1,2	92,7±1,5
Tapijokos	14,9±2,4	-*	90,7±1,1	97,8±2,1	97,0±1,8
Kukurūzų	-*	83,7±2,1	97,7±1,4	96,2±2,6	97,2±2,4

-* - vertės yra gaunamos naudojant tinklinimo laipsnio nustatymo metodą, kuris netinkamas apskaičiuoti mažam tinklinimo laipsniui.

2.3.4 Kleisterių ir gelių tyrimai

Skirtingos botaninės kilmės krakmolo: bulvių, kviečių, tapijokos ir kukurūzų suspensiją šildant vyksta krakmolo granuliu brinkimas, kleisterizacija ir retrogradacija. 2.13 paveiksle pateikta gamtinio krakmolo kleisterizacijos kreivė, kurioje yra stebimas krakmolo suspensijos virtimas į kleisterį ir gelį. Krakmolo granulės pradeda brinkti skirtingoje temperatūroje, tai priklauso nuo skirtingos botaninės kilmės krakmolo morfologinės struktūros. Keliant temperatūrą, krakmolo klampa auga ir ji pasiekia maksimalios kleisterizacijos klampą, vėliau didžiausios granulės suyra ir praranda struktūrą. Proceso metu susidaro kleisteris, kuris yra išlaikomas 95 °C temperatūroje, iš to seka, kad pradeda krakmole irti ir mažos granulės, tačiau suspensijos klampa nesumažėja iki tokios vertės, kuri buvo prasidėjęs procesui. Suspensija yra aušinama, kleisteris (klampiatakė būseną) virsta į gelį (elastiškoji būseną).



2.13 pav. Įvairios botaninės kilmės gamtinio krakmolo: bulvių, kviečių, tapijokos ir kukurūzų 8 % suspensijos klamos priklausomybė nuo temperatūros ir trukmės.

Tinklinant skirtingos botaninės kilmės krakmolą gaunamų kleisterių ir gelių savybės skiriasi nuo gamtinio krakmolo savybių. Iš gautų rezultatų (žr. 2.10 lentelė) galima daryti išvadą, kad tinklinio krakmolo maksimali ir kleisterizacijos 50 °C klamos didėjant tinklinimo reakcijos trukmei mažėja.

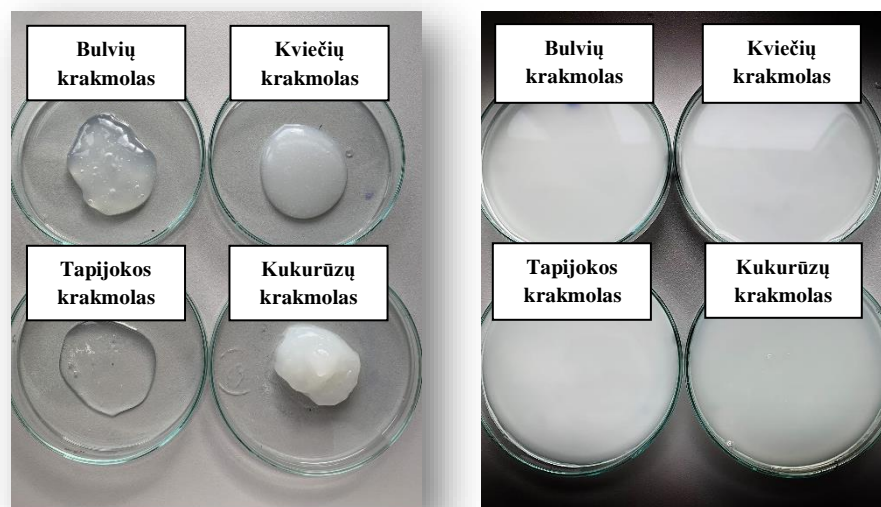
2.10 lentelė. Skirtingos botaninės kilmės krakmolo 8 % koncentracijos suspensijos kleisterio ir gelio klamos

Krakmolas	Maksimali klampa prieš aušinimą/ klampa 50 °C BU, kai tinklinimo reakcijos trukmė (val)	
	0	24
Bulvių	1504/1031	79/94
Kviečių	333/547	24/25
Tapijokos	738/466	16/26
Kukurūzų	476/552	15/20

*- molinis reagentų santykis Kr:EPI:NaOH:H₂O – [1:0,01:0,012:10]

Gauti bandiniai (geliai) po kleisterizacijos buvo nufotografuoti (žr. 2.14 pav.). Matyti, kad 8 % koncentracijos gamtinio krakmolo suspensijos geliai (a) skiriasi nuo tinklinio krakmolo mišinių (b). Gamtinio krakmolo gelių struktūra: bulvių krakmolo gelis skaidrus, klampus, tšusus, sunkiai maišosi; kviečių krakmolo gelis nelipnus, primenantis klampią masę; tapijokos krakmolo gelis skaidrus, labai

lipnus, tąsus, bet neklampus; kukurūzų krakmolo gelis labai lipnus, skystas, tąsus, bet turintis mažą klampą. Tinklinio krakmolo mišiniai po kleisterizacijos bandymo nėra vientisos struktūros – tai yra krakmolo granulės vandenyje gelių ar kleisterių nesudaro.



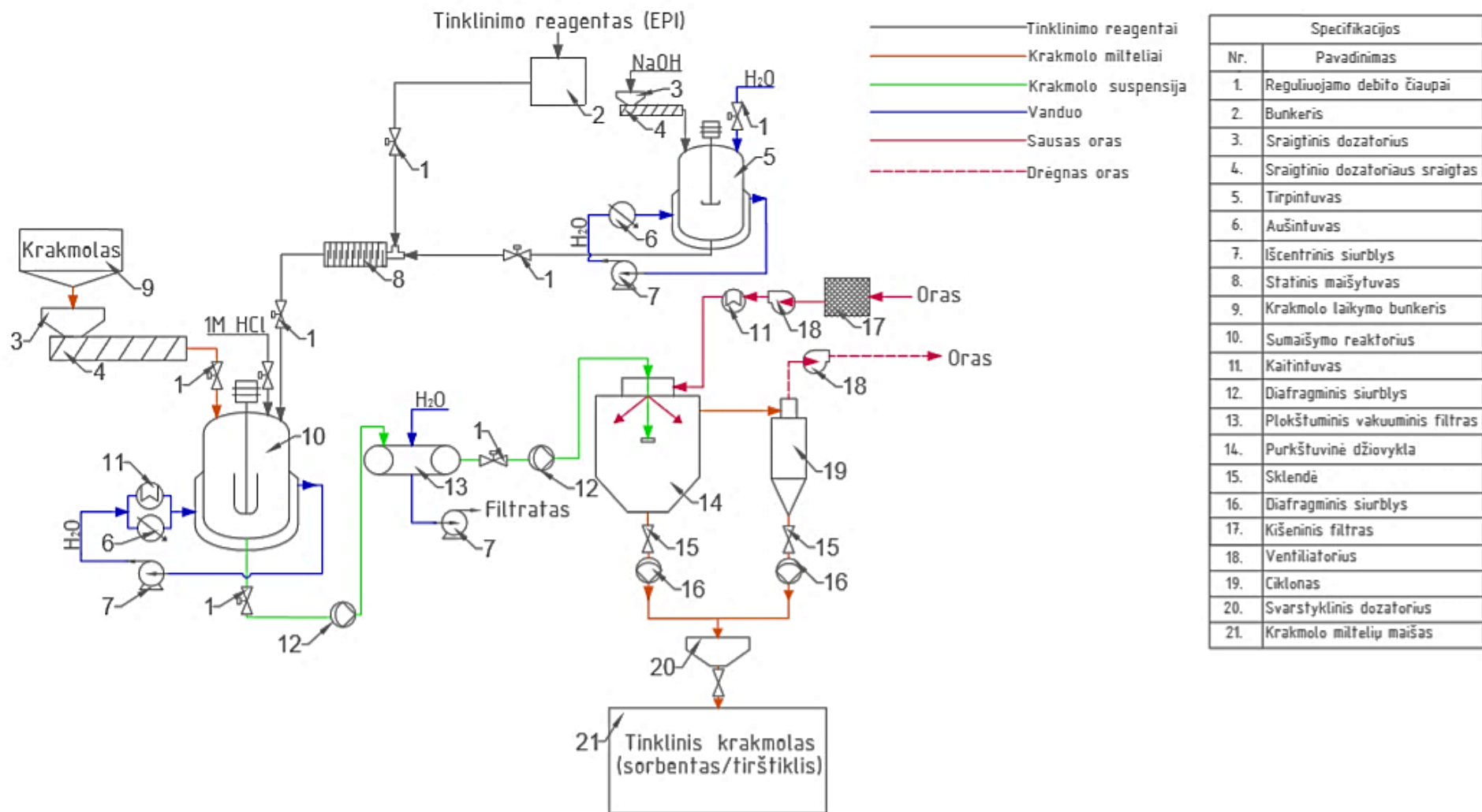
(a)

(b)

2.14 pav. Skirtingos botaninės kilmės krakmolo 8 % koncentracijos suspensijos geliai: gamtinio krakmolo geliai (a), tinklinio 24 val. krakmolo mišiniai (b)

3. Rekomendacijos

Norint sutinklinti krakmolą tinklinimo reagentu epichlorhidrinu (EPI) buvo suprojektuota tinklinio krakmolo vandeninėje suspensijoje gamybos schema (žr. 3.1 pav.). Pirmiausiai tirpintuve (5) yra paruošiamas NaOH tirpalas. Nustatytas natrio hidroksido kiekis yra pasveriamas sraigtiniame dozatoriuje (3). Tirpintuvą sudaro katilas su dvigubomis sienelėmis: išorinėmis špižinėmis ir nerūdijančio plieno vidinėmis. Tarpe tarp vidinės ir išorinės sienelės cirkuliuoja šaltas vanduo, kuris yra vėsinamas aušintuve (6). Paruoštas vandeninis natrio hidroksido tirpalas yra tiekiamas per reguliuojamą debito čiaupą (1) į statinį maišytuvą (8). Maišytuve natrio hidroksido tirpalas yra sumaišomas su tinklinimo agentu (EPI), kuris yra tiekiamas per reguliuojamą debito čiaupą (1) iš bunkerio (2). Maišytuvas turi specialius maišymo elementus, kurie maišo skysčius pasroviui. Netirpus vandenyje (EPI) disperguojamas (NaOH + H₂O), todėl susidaro homogeniškas (EPI : NaOH : H₂O) mišinys. Jis yra tiekiamas į sumaišymo reaktorių (10). Reaktoriuje vykdoma krakmolo tinklinimas epichlorhidrinu esant šarmininei terpei. Krakmolą iš bunkerio (9) yra dozuojamas sraigtiniu dozatoriumi (3) į sumaišymo reaktorių (10), kuriame jau yra patekęs iš statinio maišytuvo reakcijos tirpalas. Tinklinio krakmolo sintezė vyksta sumaišymo reaktoriuje (10), kai šilumos ir masės mainai yra užtikrinami naudojant inkarinę maišyklę. Maišyklė esanti sumaišymo reaktoriuje suteikia klampiai krakmolo suspensijai homogenišką maišymą. Reaktorių yra sudarytas iš katilo, kuris turi dvigubas sienes: išorinės sienelės – špižinės, o vidinės – nerūdijančio plieno. Tinklinio krakmolo sintezė yra vykdoma 24 valandas (priklauso nuo gamybos technologijos) esant 45 °C temperatūrai, kurią užtikrina tarp sumaišymo reaktoriaus sienelių tekantis karštas vanduo, jis kaitinamas kaitintuvu (11). Naudojamas vanduo gamyboje turi savaiminę vandens recirkuliaciją. Pasibaigus tinklinimo reakcijai, krakmolo suspensija yra neutralizuojama 1M HCl tirpalu, kuris yra tiekiamas į sumaišymo reaktoriaus vidų. Paruošta tinklinio krakmolo suspensija diafragminiu siurbliu (12) yra tiekiamą į plokštuminį vakuuminį filtrą (13). Transportuoti yra naudojamas diafragminis siurblys, kuris yra atsparus temperatūrai, slėgiui bei gali transportuoti įvairios klampios krakmolo skysčius. Tinklinio krakmolo suspensija esanti ant plokštuminio vakuuminio filtro yra efektyviai plaunama vandeniu, kuris yra tiekiamas ant filtro. Naudojamos filtro juostos yra sukamos ritinėliu. Susidaręs filtratas, kuriame yra pašalinių medžiagų (druskų, vandenilio chlorido), pašalinamas išcentrinu siurbliu (7). Išplauta krakmolo suspensija diafragminiu siurbliu (12) yra tiekiamą į purkštuvinę džiovyklą (14). Suspensija yra purškiamą į karštą oru džiovinimo terpę. Džiovinimas purškimo būdu apsaugo krakmolą nuo skilimo, sukibimo sutrumpina džiovinimo laiką ir temperatūrą. Pirmiausiai oras patenka iš aplinkos į kišeninį filtrą (17), kuriame yra pašalinamos ore esančios dalelės, dulkės. Ventilatoriumi (18) oras yra tiekiamas į kaitintuvą (11), kuriame pašildomas iki 80 – 95 °C, vėliau karštas oras yra tiekiamas į purškimo džiovyklės kamerą, kurioje oras absorbuoja drėgmę iš purškiamos krakmolo suspensijos lašelių. Karštas oras pirmiausiai kontaktuoja su krakmolo suspensijos dalelėmis, kuriuose yra didžiausia drėgmė, todėl tokiu būdu yra apsaugomos krakmolo dalelės nuo perkaitinimo. Užtikrinti efektyvų džiovinimą reikia: parinkti tinkamą purkštuką, kuris išpurškia krakmolo suspensiją, nes tik suspensijos mažose lašeliuose vyksta efektyvus džiovinimas dėl susidariusio didesnio paviršiaus ploto; parinkti pastovų džiovinimo greitį; užtikrinti efektyvų krakmolo dalelių kritimo greitį. Pasibaigus džiovinimo procesui, išdžiovinti krakmolo milteliai yra surenkami purkštuvinės džiovyklės apačioje. Karštas oras, džiovyklės viršuje 160 – 200 °C temperatūros, kuriame gali būti išdžiūvusių krakmolo dalelių, iš purkštuvinės džiovyklos viršaus patenka į cikloną (19).



3.1 pav. Tinklinio krakmolo technologinės linijos schema

Ciklone yra atskiriamos krakmolo dalelės iš karšto oro tada yra tiekiamos diafragminiu siurbliu (16), kuris gali dirbti esant sausai medžiagai, į svarstyklinį dozatorių (20). Ciklone išdžiūvusios krakmolo dalelės yra veikiamos išcentrinės jėgos, kurios yra bloškiamos prie korpuso sienelės, kur vėliau nukrenta į ciklono apačią. Iš džiovyklės ir ciklono apatinės dalies krakmolo milteliai tiekiami diafragminiu siurbliu (16) į svarstyklinį dozatorių (20), kuriame sveriami po 25 kg ir supilami į maišus (21), kurie vėliau yra transportuojami į produkcijos saugojimo sandėlį.

Norint pagaminti tinklinio krakmolo sorbentą ar tirštiklį bus naudojami skirtingi moliniai reagentų santykiai arba skirtingi sumaišymo reaktoriaus darbo režimai. Technologinis režimas ir reagentų santykiai pasirinkti remiantis aukščiau pateiktų mokslinių tyrimų rezultatais.

Sorbento ir tirštiklio miltelių gamybos darbo režimas ir pradinių medžiagų kiekiai

Įmonėje yra numatyta naudojant tinklinio krakmolo technologinę liniją gaminti du produktus:

- Modifikuoto bulvių krakmolo sorbentą;
- Modifikuoto bulvių krakmolo tirštiklį.

Gaminami *sorbentai* – medžiagos, kurios gali sorbuoti tam tikras medžiagas iš vandens. Jie pasižymi vandens sulaikymu, skersinių ryšių tankumu, cheminiu ir mechaniniu stabilumu bei terminiu stabilumu. *Tirštikliai* – medžiagos, kurios yra dedamos į skysčius siekiant padidinti jų klampumą, nepabloginant kitų savybių. Apibendrinus eksperimentinius rezultatus buvo priimta, kad įmonėje sorbentai ir tirštikliai bus gaminami iš bulvių krakmolo, nes buvo atlikti tyrimai, iš kurių matyti, kad bulvių krakmolo savybės yra palankios tinklinimo reakcijai. Bulvių krakmolą geriausiai tinklinasi su epichlorhidrinu ir galima gauti didelę klesterių klampą. Gamtinis bulvių krakmolą yra tinklinamas naudojant technologinę tinklinio krakmolo gamybos liniją. Projektuojamoje įmonėje bus naudojamos dvi technologinės linijos, skirtos gaminti iš tinklinio krakmolo sorbento ir tirštiklio miltelius. Pirmoje technologinėje linijoje bus gaminami tinklinio bulvių krakmolo – sorbento milteliai, antroje technologinėje linijoje bus gaminami tirštiklio milteliai. Technologinės linijos dirbs vieną pamainą po 8 valandas, 5 dienas per savaitę. Per parą bus pagaminama po 100 kg sorbento miltelių ir 200 kg tirštiklio miltelių. Per savaitę bus pagaminama po 500 kg sorbento miltelių ir 1000 kg tirštiklio miltelių.

3.1 lentelė. Tinklinio krakmolo technologinės linijos gamybos darbo režimas

Pamainų skaičius per dieną	1
Vienos pamainos darbo trukmė, valandomis	8
Darbo dienų skaičius per savaitę	5
Tinklinio krakmolo technologinių gamybos linijų skaičius	2
Per parą pagaminto sorbento iš tinklinio bulvių krakmolo kiekis, kg	100
Per parą pagaminto tirštiklio iš tinklinio bulvių krakmolo kiekis, kg	200

Iš 2.3.3.4 poskyriuje aprašytų rezultatų buvo parinkta gamybos technologija. Buvo priimta, kad produktų - sorbento ir tirštiklio miltelių gamyba yra vykdoma, naudojant molinį reagentų santykį Kr:EPI:NaOH:H₂O – [1:0,01:0,012:10]. Technologinės gamybos linijos (Nr.1 linija ir Nr.2. linija) gaminančios produktus, tarpusavyje skirsis tik sumaišymo reaktoriaus trukme (žr. 3.2 lentelė). Iš gautų rezultatų tiriamajame darbe, įmonėje esančioje Nr.1 linijoje bus gaminamas sorbentas, kurioje

tinklinimo reakcija vyks 5 val., o Nr.2 linijoje bus gaminamas tirštiklis (gamyba vyks 2 kartus per pamainą), kurioje tinklinimo reakcija vyks 1 val. Nr.1 tinklinio krakmolo gamybos technologinėje linijoje pagaminto sorbento 8 % suspensijos maksimali klampa – 29 BU, Nr.2 tinklinio krakmolo gamybos technologinėje linijoje pagaminto tirštiklio 8 % suspensijos maksimali klampa padidėja daugiau nei 3 kartus – 4776 BU. Produkto vandeninių mišinių klamos pokyčiams (suspensijos sumažėjimui ir kleisterio padidėjimui) turėjo įtakos pasirinktas krakmolo modifikavimo režimas. Gamybos žaliavų kiekiai ir proceso režimo rodikliai yra pateikti 3.2 lentelėje.

3.2 lentelė. Bulvių krakmolo – sorbento ir tirštiklio gamybos sąlygos ir produktų charakterizavimas

Produktas	Žaliava	Žaliavos pradinė drėgmė, %	8 % krakmolo suspensijos maksimali klampa, BU	Molinis reagentų santykis Kr:EPI:NaOH:H ₂ O – [1:0,01:0,012:10] Reagentų kiekis, kg				Sumaišymo reaktoriaus režimo parametrai			Purkštuvinės džiovyklos parametrai	Produkto 8% suspensijos maksimali klampa, BU
				Krakmolas	EPI	NaOH	H ₂ O	Maišymo greitis, aps/min	Trukmė, h	Temperatūra, °C	Temperatūra, °C	
Nr.1 tinklinio krakmolo gamybos technologinė linija												
Sorbentas	Bulvių krakmolas	12,66	1504	100	0,57	0,296	111,11	100	5	45	80 – 95 °C	29
Nr.2 tinklinio krakmolo gamybos technologinė linija												
Tirštiklis	Bulvių krakmolas	12,66	1504	100	0,57	0,296	111,11	100	1	45	80 – 95 °C	4776





4. Darbuotojų sauga ir sveikata

Darbuotojų sauga ir sveikata – visos prevencinės priemonės, skirtos darbuotojų darbingumui, sveikatai ir gyvybei darbe išsaugoti, kurios naudojamos ar planuojamos visuose įmonės veiklos etapuose, kad darbuotojai būtų apsaugoti nuo profesinės rizikos arba kad ji būtų kiek įmanoma sumažinta. Darbuotojų saugą ir sveikatą privalo užtikrinti įmonės darbdavys, nes tai yra viena iš svarbiausių darbo organizavimo sąlygų. Kiekvienas darbuotojas turi teisę dirbti tinkamomis sąlygomis. Darbuotojų saugą ir sveikatą reglamentuoja darbo kodeksas, darbuotojų saugos ir sveikatos įstatymas, vyriausybės nutarimai, socialinės apsaugos ir darbo įsakymai, sveikatos apsaugos ministro įsakymai, vyriausiojo valstybinio darbo inspektoriaus įsakymai. Pagrindinis Lietuvos Respublikos įstatymas, kuris užtikrina darbuotojų teisių apsaugą yra Lietuvos Respublikos darbo kodeksas [30].





Darbo aplinka – darbo vietą supanti erdvė, kurioje gali būti darbuotojo sveikatai kenksmingų, pavojingų rizikos veiksnių (fizinių, fizikinių, cheminių, biologinių ir kitų). Projektuojant ir įrengiant įmonėje naujas darbo vietas būtina įvertinti profesinės rizikos vertinimą. Profesinė rizika – pavojaus sveikatai ar gyvybei (traumos ar kitokio darbuotojo sveikatos pakenkimo) galimybės dėl kenksmingo ir (ar) pavojingo darbo aplinkos veiksnio ar veiksnių poveikio. Profesinės rizikos įvertinimas yra esamo ar galimo rizikos veiksnių poveikio vertinimo procesas, kurio metu identifikuojama esama ar galima rizika, atliekami rizikos tyrimai, nustatoma rizika ir priimamas sprendimas, ar rizika yra priimtina, toleruotina ar nepriimtina. Įvertinus profesinę riziką, įmonėje turi būti parengtas ir patvirtintas rizikos šalinimo ir mažinimo priemonių planas, kuriuo vadovaujantis įgyvendinamos rizikos prevencijos priemonės [30].

Cheminis veiksnys – tai vienas iš profesinės rizikos veiksnių, kuris gali sukelti pavojų darbuotojo saugai ir sveikatai. Pavojingos medžiagos gali būti aptinkamos beveik kiekvienoje darbo vietoje. Darbo vietoje esančių medžiagų poveikis gali būti ilgalaikis arba vienkartinis trumpalaikis, kuris gali padaryti žalą darbuotojo organizmui. Atsirandanti rizika dėl pavojingų cheminių medžiagų, turi būti tinkamai valdoma, todėl darbdaviai privalo įvertinti riziką ir imtis atitinkamų priemonių jai sumažinti [30]. Tiriamajame darbe pagrindinė cheminė medžiaga – tinklinis epichlorhidrinu (EPI) krakmolai. EPI – cheminė medžiaga, kuri yra toksiška, nes gali sukelti vėžį, genetinius pakitimus, dirgina odą. Tiek tinklinis krakmolai su EPI, tiek visos kitos darbo metu naudotos medžiagos apžvelgiamos 4.1 lentelėje. Joje pateikiami visi darbo metu galimi rizikos veiksniai, pavojingumo ir atsargumo frazės, įspėjamieji ženklai bei pirmosios pagalbos priemonės [31].

4.1 lentelė. Rizikos veiksnių identifikavimas ir jų kiekybinis vertinimas [31]

Rizikos veiksnys	Išpėjamieji ženklai	Pirmosios pagalbos ir priešgaisrinės priemonės	Prevencijos priemonių būtinumas
<p>Bulvių krakmolas; Kviečių krakmolas; Tapijokos krakmolas; Kukurūzų krakmolas</p>	<p>Nepavojinga medžiaga pagal Reglamento Nr. 1272/2008/EB</p>	<p>Pirmosios pagalbos priemonės: patekus ant odos nuplauti vandeniu/čiurkšle, patekus į akis atsargiai nuplauti vandeniu kelias minutes, prarijus išskalauti burną, o pasijutus blogai kreiptis į gydytoją.</p> <p>Priešgaisrinės priemonės: naudoti vandenį, putas, sausus gesinimo miltelius, anglies dioksidą.</p>	<p>Naudoti apsauginius akinius su šoniniais skydais, dėvėti pirštines, naudoti kvėpavimo takų apsaugą nuo dulkių susidarymo.</p>
<p>Epichlorhidrinas (EPI)</p>	<p>Degus skystis ir garai:</p>  <p>Labai toksiška:</p>  <p>Kenksminga prarijus:</p>  <p>Smarkiai nudegina odą ir pažeidžia akis:</p> 	<p>Pirmosios pagalbos priemonės: patekus į akis būtina nedelsiant kreiptis į gydytoją, patekus ant odos nuplauti muilu ir dideliu kiekiu vandens, įkvėpus įkvėpti gryno oro.</p> <p>Priešgaisrinės priemonės: sausi gesinimo milteliai, anglies dioksidas, vandens rūkas.</p>	<p>Naudoti apsauginius akinius, pirštines ir drabužius. Kvėpavimo organų apsaugai naudoti respiratorius.</p>

4.1 lentelė. Rizikos veiksnių identifikavimas ir jų kiekybinis vertinimas [31] (tęsinys)

<p>Natrio hidroksidas (NaOH)</p>	<p>Smarkiai nudegina odą ir pažeidžia akis:</p> 	<p>Pirmosios pagalbos priemonės: patekus ant odos, nedelsiant gerai nuplauti dideliu kiekiu vandens, po sąlyčio su akimis atmerktas akis nedelsinat 10 – 15 minučių skalauti tekančiu vandeniu bei kreiptis pas gydytoją, prarijus nedelsdami išskalaukite burną ir išgerkite daug vandens.</p> <p>Priešgaisrinės priemonės: vandens purškimas, putos, sausi gesinimo milteliai, anglies dioksidas.</p>	<p>Naudoti apsauginius akinius su šoniniais skydais, veido apsaugos priemonės, mūvėti tinkamas pirštines, kvėpavimo takų apsauga reikalinga esant dulkių susidarymui.</p>
<p>Vandenilio chloridas (HCl)</p>	<p>Smarkiai nudegina odą ir pažeidžia akis:</p> 	<p>Pirmosios pagalbos priemonės: patekus ant odos nuplauti vandeniu/ čiurkšle, patekus į akis atsargiai nuplauti vandeniu kelias minutes arba kreiptis į gydytoją, prarijus išskalauti burną.</p> <p>Priešgaisrinės priemonės: vandens purškimas, putos, sausi gesinimo milteliai, anglies dioksidas.</p>	<p>Naudoti apsauginius akinius su šoniniais skydais, mūvėti tinkamas pirštines, kvėpavimo takų apsaugą naudoti esant: aerozolio ar rūko susidarymui.</p>
<p>Kalio hidroksidas (KOH)</p>	<p>Smarkiai nudegina odą ir pažeidžia akis:</p>  <p>Sukelia smarkų akių dirginimą:</p> 	<p>Pirmosios pagalbos priemonės: patekus ant odos nuplauti dideliu kiekiu vandens, nedelsiant kreiptis į gydytoją, prarijus išskalauti burną.</p> <p>Priešgaisrinės priemonės: vandens purškimas, putos, sausi gesinimo milteliai, anglies dioksidas (CO₂).</p>	<p>Naudoti pirštines, respiratorius norint apsaugoti kvėpavimo takus.</p>

4.1 lentelė. Rizikos veiksnių identifikavimas ir jų kiekybinis vertinimas [31] (tęsinys)

Acetonas	Degus skystis ir garai:	Pirmosios pagalbos priemonės: patekus ant odos nuplauti vandeniu/ čiurkšle, patekus į akis mažiausiai minučių gausiai skalaukite švariu vandeniu, prarijus skalauti burną ir nedelsiant kreiptis į gydytoją.	Naudoti apsauginius akinius su šoniniais skydais, mūvėti pirštines, naudoti kvėpavimo takų apsaugos priemones.
	Sukelia smarkų akių dirginimą:	Priešgaisrinės priemonės: vandens purškimas, putos, sausi gesinimo milteliai, anglies dioksidas.	

Išvados

1. Nustatytas skirtingos botaninės kilmės gamtinio krakmolo dalelių dydis: bulvių krakmole yra daugiausiai dalelių, kurių dydis yra 45,75 μm . Mažiausią dalelių dydį turi kukurūzų krakmolas 15,40 μm , o kviečių ir tapijokos krakmolas turi atitinkamai 23,81 μm ir 16,40 μm daleles.
2. Esant skirtingiems moliniams tinklinimo reagentų santykiams, susintetintas skirtingos botaninės kilmės tinklinis krakmolas: bulvių, kviečių, tapijokos ir kukurūzų, ir ištirtos savybės:
 - 2.1 nustatyta, kad geriausiai vyksta bulvių krakmolo tinklinimo reakcija, kai naudojamas didžiausias tinklinimo reagentų kiekis (molinis epichlorhidrino kiekis – 0,0096), pasiekiamas mažiausias tirpumas 1M kalio šarmo tirpale, mažiau negu < 10 %;
 - 2.2 tiriant reologines savybes buvo nustatyta, kad bulvių, kviečių, tapijokos ir kukurūzų tinklinio krakmolo vandens mišiniai, kai krakmolas buvo tinklintas, esant moliniam epichlorhidrino kiekiui – 0,0096, turi mažiausią maksimalią klampą, naudojant labai mažą molinį tinklinimo agento kiekį – 0,00167 gaunamas produktas, iš kurio galima gauti du kartus didesnės klamos kleisterius lyginant su gamtiniu krakmolu;
 - 2.3 didėjant krakmolo suspensijų koncentracijai nuo 0 iki 12 % padidėja mišinio klampa. Nustatyta, kad iš visų tirtų botaninės kilmės krakmolo bandinių didžiausia klampa yra bulvių krakmolo suspensijos;
 - 2.4 optimizavus tinklinimo procesą nustatyta, kad norint pilnai sutinklinti krakmolą, reikia naudoti minimalų molinį tinklinimo agento kiekį – 0,0096, nes su šiuo kiekiu krakmolo suspensijų klampa yra gaunama mažiausia 0 – 500 BU (bulvių, kviečių ir kukurūzų krakmolo atveju) ir 500 – 1000 BU (tapijokos krakmolo atveju);
 - 2.5 esant mažam kiekiui epichlorhidrino ir mažai suspensijos koncentracijai, naudojamas tinklinimo laipsnio nustatymo metodas gali būti netinkamas apskaičiuoti žemam tinklinimo laipsniui.
3. Nustatyta, kad norint pilnai sutinklinti skirtingos botaninės kilmės krakmolą, turintį mažą galutinę kleisterizacijos klampą ir didelį tinklinimo laipsnį, reikia jį modifikuoti esant reakcijos trukmei – 5, 24 val., naudojant molinį epichlorhidrino kiekį – 0,01, tai priklauso ir nuo krakmolo botaninės kilmės.
4. Nustatyta, kad didelio tinklinimo laipsnio krakmolo – vandens mišiniai po kleisterizacijos bandymo nėra vientisos struktūros lyginant su gamtinio krakmolo kleisteriais, tinklintos krakmolo granulės pasižymi hidroterminiu atsparumu ir nesikleisterizuoja.
5. Pateiktos tinklinio krakmolo produktų: sorbento ir tirštiklio gamybos technologijos rekomendacijos.

Literatūros sąrašas

1. ALCAZAR ALAY S.C., MEIRELES M.A. *Physicochemical properties, modifications and applications of starches from different botanical sources*. Food Sci. Technol, Campinas, 2015. Prieiga per doi: 10.1590/1678-457X.6749.
2. KAVALIAUSKAITĖ, R. *Krakmolo reakcija su N-2,3-epoksiopropil-N,N,N-trimetilamonio chloridu ir gautų produktų savybės (Daktaro disertacija)*.Kaunas. Kauno technologijos universitetas, 2007.
3. ALI S. AYOUB AND SYED S. H. RIZVI. *An Overview on the Technology of Cross-linking of Starch for nonfood applications*. Journal of Plastic Film and Sheeting. Department of Food Science, USA, 2009. Prieiga per doi: 10.1177/8756087909336493.
4. DAVID MOORE, GEOFFREY D. ROBSON AND ANTHONY P. J. TRINCI. Breakdown of polysaccharide: starch and glycogen, [žiūrėta 21 02 2020]. Prieiga per internetą: http://www.davidmoore.org.uk/21st_Century_Guidebook_to_Fungi_PLATINUM/Ch10_06.htm.
5. GUNARATNE A., CORKE H. *Starch. Analysis of Quality*. Encyclopedia of Grain Science, Elsevier Ltd, volume 3,2004. 202 – 212 p. Prieiga per doi: 10.1016/B0-12-765490-9/00005-7.
6. *Structure and Function of Carbohydrates*, [žiūrėta 01 03 2020]. Prieiga per internetą: <https://courses.lumenlearning.com/wm-nmbiology1/chapter/structure-and-function-of-carbohydrates/>.
7. BONECHI C., CONSUMI M.,DONATI A., LEONE G, MAGNANI A., TAMASI G., ROSSI C. *Biomass: An overview*. Bioenergy Systems for the Future, 2017. 3 -42 p. Prieiga per doi:: 10.1016/B978-0-08-101031-0.00001-6.
8. CHENG LI IAN D. GODWIN ROBERT G. GILBERT. *Diurnal Changes in Sorghum Leaf Starch Molecular Structure*. Plant Science, 2015. 147-154 p. Prieiga per doi: 10.1016/j.plantsci.2015.07.026.
9. WAJIRA S. RATNAYAKE. *Gelatinization and Solubility of Corn Starch during Heating in Excess Water: New Insights.*, Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2006 . 3712–3716p. Prieiga per doi: 10.1021/jf0529114.
10. RATNAYAKE W.S., JACKSON D.D. *Starch: Sources and Processing*.Elsevier Science, 2003. 5567 – 5572 p. Prieiga per doi: 10.1016/B0-12-227055-X/01142-1.
11. UTRILLA – COELLO R.G., BELLO – PEREZ L.A., VERNON – CARTER E.J., RODRIGUEZ E., ALVAREZ – RAMIREZ. J. *Microstructure of retrograded starch: Quantification from lacunarity analysis of SEM micrographs*. Journal of food engineering, (2013). 775 – 781 p. Prieiga per doi: 10.1016/j.jfoodeng.2013.01.026.
12. ADEBOWALE A.A. *Food rheology*. [žiūrėta 04 03 2020]. Prieiga per internetą: http://unaab.edu.ng/funaab-ocw/attachments/455_FST%20310%20%20lecture%20noteDR%20ADEBOWALE.pdf.
13. *A Basic Introduction to Rheology*. Malvern Instruments Limited, 2016. [žiūrėta 21 02 2020]. Prieiga per internetą: <https://cdn.technologynetworks.com/TN/Resources/PDF/WP160620BasicIntroRheology.pdf>.

14. HUA – XI XIAO, QIN-LU LIN; GAO – QIANG LIU; FENG – XIANG Yu. *A Comparative Study of the Characteristics of Cross – Linked, Oxidized and Dual – Modified Rice Starches*. *Molecules*, (2017), Prieiga per doi: 10.3390/molecules170910946.
15. *Classify the gelatinisation of starch and starchy foods*. Viscograph-E. Brabender GmbH & Co KG. [žiūrėta 15 03 2020]. Prieiga per internetą: <https://www.brabender.com/en/food/products/viscometers/classify-the-gelatinisation-of-starch-viscograph-e/>.
16. ZIA-UD-DIN, HANGUO XIONG, PENG FEI. *Physical and Chemical Modification of Starches – A review*. *Critical Reviews in Food Science and Nutrition*, 2015. Prieiga per doi: 10.1080/10408398.2015.1087379.
17. D.SIMANAVIČIŪTĖ. *Krakmolo cheminis ir fizikinis modifikavimas. Apžvalga*. (2015), CHEMINĖ TECHNOLOGIJA. 2015, 66 (1), 45–54 p.
18. MISS NAWAPAT DETDUANGCHAN. *Improvement of Biodegradable Rice Starch Film Properties by Using Crosslinking Agent and UV Treatment*. A Thesis Submitted in Partial Fulfillment of the Requirements for the Degree of Master of Science in Packaging Technology Prince of Songkla University, 2012.
19. LUBRIZOL PERFORMANCE COATINGS TEAM. *What is Crosslinking? What Methods Deliver Different Results?* 2019. [žiūrėta 23 04 2020]. Prieiga per internetą <https://www.lubrizol.com/Coatings/Blog/2019/06/What-is-Crosslinking>.
20. MORTON W, RUTENBERG., SOLAREK D. *Starch derivatives: production and uses*. *Food Science and Technology*, 1984. 324 – 332 p. ISBN 0-12-7462708. Prieiga per doi: 10.1016/B978-0-12-746270-7.50016-1.
21. DETDUANGCHAN, N., SRIDACH, W. AND WITTAYA, T. *Enhancement of the properties of biodegradable rice starch films by using chemical crosslinking agents*. *International Food Research Journal* 21(3): 1225-1235p ,2014.
22. TINGTING KOU; QUNYU GAO. *New insight in crosslinking degree determination for crosslinked starch*. *Carbohydrate Research* 458 – 459, 13 -18 p., 2018. Prieiga per doi: 10.1016/j.carres.2018.01.009.
23. FRANCK DELVAL; GREGORIO CRINI; SABRINA BERTINI; CLAUDINE FILIATRE; GIANGIACOMO TORRI. *Preparation, characterization and sorption properties of crosslinked starch - based exchangers*. *Carbohydrate Polymers*, 2005. 67 – 75p. Prieiga per doi:10.1016/j.carbpol.2004.11.025.
24. S.M.C.P. PEDROSA, J.R. NUNHEZ. *The behavior of stirred vessels with anchor type impellers*. *Computers and Chemical Engineering*, 2000. 1745-1751 p. Prieiga per doi: 10.1016/S0098-1354(00)00456-7.
25. L. KUNIAK AND R. H. MARCHESSAULT, MONTREAL, Que. *Study of the Crosslinking Reaction between Epichlorohydrin and Starch*. 1972 . Prieiga per doi:10.1002/star.19720240404.
26. GRAEME MOAD. *Chemical modification of starch by reactive extrusion*. *Progress in Polymer Science* (2011). 218-237 p. Prieiga per doi:10.1016/j.progpolymsci.2010.11.002.

27. JEAN-MARIE RAQUEZ, RAMANI NARAYAN, PHILIPPE DUBOIS. *Recent Advances in Reactive Extrusion Processing of Biodegradable Polymer-Based Compositions*. Macromolecular Materials and Engineering, 2008. 293 p. Prieiga per doi:10.1002/mame.200700395.
28. HYUN-SEOK KIM AND KERRY C.HUBER. *Alkaline Dissolution of Starch Facilitated by Microwave Heating for Analysis by Size - Exclusion Chromatography*. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2006. 9664-9669p. Prieiga per doi: 10.1021/jf062003m.
29. QUANXIAO LIU, JINLI LI, WENCAI XU. *Application of Cationic Starch with High Degree of Substitution in Packaging Paper from High Yield Pulp*. Scientific Research, 2010. 35-38 p.
30. PROFESINĖS RIZIKOS VERTINIMO BENDRIEJI NUOSTATAI Nr. A1-457/V-961. Vilnius. Lietuvos Respublikos socialinės apsaugos ir darbo ministerija ir Lietuvos Respublikos sveikatos apsaugos ministerija. [žiūrėta 2020-04-22]. Prieiga per: <https://www.e-tar.lt/portal/lt/legalAct/TAR.5B121E9A63FD>.
31. SIGMA – ALDRICH. [žiūrėta 2020-04-22]. Prieiga per: <https://www.sigmaaldrich.com/safety-center.html>.

Publikacijų sąrašas

1. 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. Vilnius : Vilnius University. 2020, P3-14, p. 1 Informacijos šaltinis

Padėkos

Polimerų chemijos ir technologijos katedros vedėjai, darbo vadovei **doc. dr. Joanai Bendoraitienei** už perduotas žinias, nuoširdžią pagalbą rašant ir kantrybę redaguojant šį magistro darbą taip pat už visapusišką pagalbą dirbant šioje mokslinėje grupėje.

Šio darbo konsultantei **dokt. K. Almonaitytei** už patarimus ir pagalbą planuojant eksperimentus.