



**KAUNO TECHNOLOGIJOS UNIVERSITETAS  
CHEMINĖS TECHNOLOGIJOS FAKULTETAS**

Ramūnas Vinciūnas

**Tretinių aminogrupių turinčio tinklinio krakmolo sorbcinės  
savybės**

Magistro baigiamasis darbas

**Vadovė**

dr. Rima Klimavičiūtė

**Kaunas, 2015**

**KAUNO TECHNOLOGIJOS UNIVERSITETAS**  
**CHEMINĖS TECHNOLOGIJOS FAKULTETAS**  
**POLIMERŲ CHEMIJOS IR TECHNOLOGIJOS KATEDRA**

TVIRTINU

Padalinio vadovas

prof. habil. dr. J. V. Gražulevičius

**Tretinių aminogrupių turinčio tinklinio krakmolo sorbcinės  
savybės**

Baigiamasis magistro darbas  
Chemijos inžinerija (kodas 612H81004)

**Vadovė**

dr. Rima Klimavičiūtė

**Recenzentas**

doc. dr. Joana Bendoraitienė

**Darbą atliko**

Ramūnas Vinciūnas

**Kaunas, 2015**



KAUNO TECHNOLOGIJOS UNIVERSITETAS  
CHEMINĖS TECHNOLOGIJOS FAKULTETAS

Ramūnas Vinciūnas

Chemijos inžinerija (kodas 612H81004)

Tretinių aminogrupių turinčio tinklinio krakmolo sorbcinės savybės

**AKADEMINIO SAŽININGUMO DEKLARACIJA**

20\_\_ m. \_\_\_\_\_ mėn. \_\_ d.

Kaunas

Patvirtinu, kad mano **Ramūno Vinciūno** baigiamasis darbas tema „Tretinių aminogrupių turinčio tinklinio krakmolo sorbcinės savybės“ yra parašytas visiškai savarankiškai, o visi pateikti duomenys ar tyrimų rezultatai yra teisingi ir gauti sąžiningai. Šiame darbe nei viena darbo dalis nėra plagijuota nuo jokių spausdintinių ar internetinių šaltinių, visos kitų šaltinių tiesioginės ir netiesioginės citatos nurodytos literatūros nuorodose. Įstatymu 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.

---

(studento vardas ir pavardė)

---

(parašas)

## TURINYS

IVADAS.....	8
1. LITERATŪROS APŽVALGA.....	10
1.1. Krakmolo sudėtis ir savybės.....	10
1.2. Krakmolo cheminis modifikavimas.....	11
1.3. Katijoninių krakmolo darinių gavimas.....	12
1.3.1. Aminogrupių turinčių krakmolo darnių gavimas.....	15
1.4. Polifenoliniai junginiai ir jų savybės.....	17
1.5. Magistro darbo temos pagrindimas.....	20
2. Metodinė dalis.....	22
2.1. Naudotos medžiagos.....	22
2.2. Eksperimentų metodikos.....	23
2.2.1. Tretinių aminogrupių turinčio tinklinio krakmolo (TKTE) gavimas.....	23
2.2.2. Drėgmės kiekio nustatymas.....	23
2.2.3. Azoto kiekio nustatymas ir pakeitimo laipsnio apskaičiavimas.....	23
2.2.4. Sulfogrupę turinčio anijoninio dažiklio metilo oranžinio adsorbcija tretinių aminogrupių turinčiais tinklinio krakmolo dariniais.....	24
2.2.5. Vanilino rūgšties adsorbcija tretinių aminogrupių turinčiais tinklinio krakmolo dariniais.....	25
2.2.6. Adsorbuotų vanilino rūgšties atpalaidavimas.....	25
2.2.7. FT – IR spektroskopija.....	26
3. Tyrimų rezultatai ir jų aptarimas.....	27
3.1. Krakmolo modifikavimas (2-chloretil)-dietilamino hidrochloridu.....	27
3.2. Tretinių aminogrupių turinčių tinklinio krakmolo darinių sorbcinių savybių įvertinimas.....	32
3.2.1. Sulfogrupę turinčio anijoninio dažiklio metilo oranžinio adsorbcija tretinių aminogrupių turinčiais tinklinio krakmolo dariniais.....	33
3.2.2. Vanilino rūgšties adsorbcija tretinių aminogrupių turinčiais tinklinio krakmolo dariniais.....	38
3.3. Vanilino rūgšties desorbcija į skirtingos sudėties buferinius tirpalus.....	41
3.4. TKTE su adsorbuota vanilino rūgštimi gamybos technologinė schema.....	43
4. Išvados.....	45
Literatūros sąrašas.....	47

## SIMBOLIAI IR SANTRUMPOS

GPL – gliukopiranozės likutis

PL – pakeitimo laipsnis

TK – tinklinis krakmolas

DEAE – 2–chloro-N,N-dietilamino hidrochloridu

TKTE – tretinių aminogrupių turintis tinklinis krakmolas

MO – metilo oranžinis dažiklis

VR – vanilino rūgštis

$\Delta G^{\circ}$  – Gibso laisvoji energija, kJ/mol

$\Delta H^{\circ}$  – entalpija, kJ/mol

$\Delta S^{\circ}$  – entropija, J/mol·K

$C_e$  – adsorbtyvo kiekis tirpale, g/l arba mmol/l

$E_{DR}$  – Dublino-Radushkevicho adsorbcijos energija, kJ/mol

$K_c$  – termodinaminė pasiskirstymo konstanta

$K_L$  – Lengmiuro pusiausvyros konstanta, 1/g arba 1/mmol

$n_F$  – bedimensė Freudlio konstanta

$q_e$  – adsorbato kiekis adsorbente, g/g arba mmol/g

$Q_L$  – Lengmiuro sorbcinė geba, g/g arba mmol/g

$R^2$  – pasiklovimo lygmuo

Vinciūnas R. Tretinių aminogrupių turinčio tinklinio krakmolo sorbcinės savybės. *Magistro* baigiamasis darbas / vadovė dr. Rima Klimavičiūtė; Kauno technologijos universitetas, Cheminės technologijos fakultetas, padalinys.

Kaunas, 2015. 51 psl.

## **Tretinių aminogrupių turinčio tinklinio krakmolo sorbcinės savybės**

### **Santrauka**

Rastos optimalios tinklinio krakmolo (TK) reakcijos su (2-chloretil)-dietilamino hidrochloridu (DEAE) sąlygos. Nustatyta, kad esant optimaliam katalizatoriaus NaOH kiekiui, prijungtų katijoninių grupių kiekis priklauso nuo DEAE kiekio reakcijos mišinyje. Ištirta pusiausvyroji modelinio anijoninio junginio – metilo oranžinio (MO) ir fenolinių rūgščių atstovo – vanilino rūgšties adsorbcijos tretinių aminogrupių turinčiu tikliniu katijoniniu krakmolu (TKTE) skirtingose temperatūrose. Adsorbcijos izotermos aprašyti naudoti Lengmiuro, Freudlichio ir Dublinino-Radushkevichiaus adsorbcijos modeliai, apskaičiuoti termodinaminiai adsorbcijos rodikliai. Gauta, kad to paties pakeitimo laipsnio (PL) TKTE vanilino rūgšties adsorbuoja beveik du kartus daugiau nei MO. Ištirta TKTE adsorbuotos vanilino rūgšties desorbcija. Nustatyta, kad daugiausiai vanilino rūgšties atpalaiduojama į fosfatinį buferinį tirpalą, kurio pH=6,8. Pasiūlyta TKTE su adsorbuota vanilino rūgštimi gamybos technologinė schema.

# **Sorption properties of cross – linked starch having tertiary amino groups**

## **Summary**

In this research optimal reaction conditions between cross – linked starch diethylaminoethanol (DEAE) were found. It was found that in the presence of optimal amount of NaOH catalyst the number of cationic groups attached depends on the amount of DEAE in the reaction mixture. Adsorptions of model anionic compound - methyl orange (MO) and fenolic acid derivative – vanillic acid by linked starch containing tertiary amino groups (TKTE) were analyzed in different temperatures. Adsorption izoterm curve calculations were performed based on Lengmuir, Freundlich and Dubinin-Radushkevich absorpion models, thermodynamic adsorption rates were calculated. It was found that equally substituted TKTE is able to adsorb amounts of vanillic acid that are nearly double compared to the amounts of MO. The desorption of TKTE adsorbed vanillic acid was analyzed. It was found that the greatest amount of vanillic acid was released into the solution of phosphate buffer having pH=6,8. Technological blueprints for the production of TKTE adsorbed vanillic acid were proposed.

## ĮVADAS

**Darbo aktualumas.** Polifenoliniai junginiai yra biologiškai aktyvūs, pasižymi antioksidaciniu, antimikrobiniu, antivirusiniu, antialerginiu ir sunkiųjų metalų surišančiu poveikiu. Šie junginiai skirstomi į dvi dideles grupes: flavonoidus ir fenolines rūgštis. Biologiškai aktyvioms savybės išsaugoti polifenoliniai junginiai yra imobilizuojami polimeriniuose nešikliuose. Tačiau esant tam tikroms sąlygoms jie turi būti lengvai atpalaiduojami.

Fenolinės rūgštys dėka turimos savo molekulėje karboksigrupės gali būti adsorbuotos katijoninių grupių turinčiais polimerais. D. Simanavičiūtės 2014 m. pristatytame magistro darbe fenolinės rūgštys buvo adsorbuotos ketvirtinių amoniogrūpių turinčiu tinkliniu krakmolu. Tačiau stiprių bazinių savybių ketvirtinių amoniogrūpių turintys junginiai turi ribotą taikymą maisto ar vaistų ir jų pakuočių gamyboje. Kur kas didesnę praktinę pritaikymą galėtų rasti tretinių aminogrūpių turintys krakmolo dariniai.

Tretinių aminogrūpių turintys krakmolo dariniai gali būti gauti modifikuojant tinklinį krakmolą 2-chloretildietilaminio hidrochloridu (DEAE). Tačiau literatūroje yra labai nedaug duomenų apie krakmolo reakciją su DEAE.

**Darbo tikslas** – ištirti vanilino rūgšties imobilizaciją tretinių aminogrūpių turinčiais tinklinio krakmolo dariniais.

Siekiant užsibrėžto tikslo iškelti šie uždaviniai:

1. Rasti optimalias tinklinio krakmolo modifikavimo DEAE sąlygas ir gauti skirtingo PL laipsnio tretinių aminogrūpių turinčius tinklinio krakmolo (TKTE) darinius.
2. Palyginti anijoninio dažiklio metilo oranžinio (MO) ir vanilino rūgšties pusiausvyrą adsorbciją; gautoms adsorbcijos izotermėms aprašyti pritaikyti dviejų kintamųjų matematinius adsorbcijos modelius; apskaičiuoti termodinaminius adsorbcijos rodiklius.
3. Ištirti TKTE adsorbuotos vanilino rūgšties atpalaidavimą į skirtingus tirpalus.
4. Pateikti TKTE su adsorbuota vanilino rūgštimi gamybos technologinę schemą.

**Mokslinis naujumas.** Rastos optimalios tinklinio krakmolo modifikavimo DEAE sąlygos norimam PL gauti. Ištirta pusiausvyroji vanilino rūgšties adsorbcija tretinių aminogrūpių turinčiais tinklinio krakmolo dariniais bei adsorbuotos vanilino rūgšties atpalaidavimas į skirtingos sudėties tirpalus.



**Praktinė vertė.** Gauta, kad vanilino rūgštis gali būti imobilizuota TKTE ir lengvai atpalaiduota į žarnyno imitacinę terpę. Pasiūlyta TKTE su adsorbuota vanilino rūgštimi gamybos technologinė schema

# 1. LITERATŪROS APŽVALGA

## 1.1. Krakmolo sudėtis ir savybės

Gamtinis krakmolas yra smulkių grūdelių – mikrogrūdelių (mikrogranulių) pavidalo. Kiekvienos krakmolo rūšies mikrogranulės turi tik jai būdingą dydį ir formą. Bulvių krakmolo grūdeliai yra ovalo formos ir didžiausi: nuo 5 iki 100  $\mu\text{m}$  skersmens [1]. Gamtinis krakmolas yra sudarytas iš dviejų polisacharidų: amilozės ir amilopektino.

Amilozės gliukopiranozės makromolekulės sujungtos  $\alpha$ -1,4-gliukozidiniais ryšiais ir yra susisukę į spirales. Rentgeno struktūrinės analizės duomenimis amilozės spiralės viją sudaro 6 gliukozės likučiai. Amilopektinas sudarytas iš gliukopiranozės makromolekulių ir prie jų prijungtų  $\alpha$ -1,6-gliukozidiniais ryšiais skirtingo ilgio šoninių grandinių. Unikali konfigūracija nulemia amilopektino kristalinę struktūrą ir tvarkingą amilopektino makromolekulių išsidėstymą krakmolo grandinėje. Amilopektino grandinių atšakos yra panašios į amilozės grandines arba dalis grandinių gali būti dvivijų spiralių pavidalo [2].

Krakmolo makromolekulės sudarantys gliukopiranozės likučiai turi vieną pirminę hidroksigrupę prie C-6 anglies atomo ir dvi antrines hidroksigrupes prie C-2 ir C-3 anglies atomų. Dėl hidroksigrupių krakmolas giminiškas vandeniui, be to, dalyvauja vandenilinių ryšių tarp gretimų krakmolo makromolekulių sudaryme.

Gamtinio krakmolo granulės yra netirpios šaltame vandenyje. Tačiau šildant vandenyje, krakmolo makromolekulių tvarka mažėja. Šis vidinės tvarkos praradimas vyksta skirtingose temperatūrose ir priklauso nuo krakmolo rūšies. Krakmolo brinkimas (geliacija) yra makromolekulių išsidėstymo tvarkos krakmolo granulės viduje irimas, pasireiškiantis negrįžtamu savybių pasikeitimu.

Temperatūra, kurioje granulės pradeda keistis vadinama geliacijos (kleisterizacijos) temperatūra. Ji yra skirtinga įvairių rūšių krakmolui. Krakmolui, gaunamam iš šakniavaisių bulvių geliacijos temperatūra 55–66 °C, kukurūzų krakmolo geliacijos temperatūra yra 62–77 °C, kviečių–52–66 °C [3].

Krakmolo grūdeliai brinksta ne tik šildant. Veikiant šarmams ir kai kurių metalų druskoms ( $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ) krakmolo grūdeliai gali brinkti jau kambario temperatūroje. Keičiant reagentų koncentraciją, galima reguliuoti krakmolo grūdelių brinkimo greitį [4].

## 1.2. Krakmolo cheminis modifikavimas

Gamtinio krakmolo modifikavimo metu gali keistis jo fizinė forma, vykti kontroliuojama destrukcija ir/arba cheminis modifikavimas. Krakmolą chemiškai modifikuoti galima keliais būdais:

1. Vandeniame krakmolo kleisteryje.
2. Sausas arba pusiau sausas krakmolo granules.
3. Krakmolo grūdelių suspensijoje.

Chemiškai krakmolą modifikuojamas reagentais, galinčiais reaguoti su amilozės ir amilopektino hidroksigrupėmis [4]. Cheminio modifikavimo dydį apibūdina pakeitimo laipsnis (PL), kuris parodo pakeistų hidroksigrupių skaičius viename gliukopiranozės likutyje (GPL). GPL turi trys hidroksigrupes, todėl PL gali kisti nuo 0 iki 3 [5]. Cheminio modifikavimo metu galimas visų trijų hidroksigrupių vandenilio atomų pakeitimas funkcinėmis grupėmis. Autoriai [1] teigia, kad krakmolo ir celiuliozės hidroksigrupių aktyvumas yra skirtingas, o pakaitų pasiskyrstimas GPL priklauso nuo modifikavimo sąlygų bei pakaito prigimties. Krakmole aktyviausia yra hidroksigrupė prie C-2 [6-9], galima teigti, kad mažo PL krakmolo dariniuose pakaitai dažniausiai prijungę prie C-2, nors gali būti ir C-3 ar C-6 hidroksigrupės [10].

Krakmolą modifikuojamas eterinant, esterinant, oksiduojant, hidrolizuojant ar priskiepijant kitus polimerus. Vienu metu gali būti taikoma keli skirtingi cheminiai metodai ar cheminiai medotai gali būti apjungti su fizikiniais metodais, pvz., cheminis modifikavimas veikiant mikrobangomis, radiacija ar ekstruzija [11].

Cheminio modifikavimo metu prie krakmolo gali būti prijungti katijoniniai, anijoniniai ar nejonogeniniai pakaitai [12].

Vienas iš krakmolo modifikavimo būdų yra apdorojimas di- arba polifunkciniais reagentais, kurie gali reaguoti su keliomis hidroksigrupėmis, susidarant retiems skersiniams ryšiams tarp krakmolo makromolekulių [13, 14]. Taip granulės yra „sutvirtinamos iš vidaus“, nes greita intensyvios intra- ir intermolekulinės sąveikos susidaro tarp makromolekulių reti kovalentiniai ryšiai. Taip modifikuotas krakmolą, dar vadinamas tinkliniu krakmolu (TK), šildant tokią krakmolo vandeningą dispersiją lieka išbrinkusios mikrogranulės. Paprastai sudaroma nedaug skersinių ryšių, maždaug vienas ryšys 100 GPL. Lyginant su gamtiniu krakmolu, tinklinio krakmolo grūdeliai ne tik mažiau brinkūs, bet ir atsparesni rūgštims, šilumos poveikiui [15, 16]. Tinkliškumo laipsnį sunku įvertinti, todėl daugelyje darbų jis nusakomas tinklinimui naudoto modifikatoriaus kiekiui, kuris dažniausiai išreiškiamas mol/GPL. Krakmolo tinklinimui naudojami fosforo junginiai – fosforo

oksichloridas ar natrio trimetafosfatas, taip pat kiti junginiai – epichlorhidrinas, adipo rūgštis, boraksas [15–19].

Anijoninis krakmolos gaunamas prie krakmolo prijungiant tokias grupes, kaip karboksi-,oksi-, sulfo-, ar fosfato grupės. Karboksimetilkrakmolos pirmą kartą buvo gautas 1924 m. kaip krakmolo ir monochloracto rūgšties (mClAR) reakcijos produktas, reakcijai vykstant šariniame tirpale [20]. Tai svarbus modifikuoto krakmolo produktas, kurio ypatingas savybes įtakoja neigiamo krūvio ženklo funkcinės grupės ( $-\text{CH}_2\text{COO}^-$ ). Krakmolo modifikavimas prijungiant karboksigrupes vykdomas dviem etapais. Pirmajame etape [21] pridedama šarmo, ir krakmolo hidroksgrupė yra aktyvuojama ir paverčiama į labiau reaktinę formą – krakmolo hidroksilą ( $\text{Kr} - \text{O}^-$ ). Antrajame etape vyksta eteriniams monochloracto rūgštimi. Be to, gali vykti nepageidaujama mClAR ir šarmo (NaOH) šalutinė reakcija.

### 1.3. Katijoninių krakmolo darinių gavimas

Iš galimų katijoninio krakmolo darinių dažniausiai yra naudojami ketvirtinių amoniogrūpių turintys krakmolo dariniai, ir būtent tokie dariniai yra sutrumpintai vadinami katijoniniu krakmolu (KK). KK galima gauti tiek „sausuoju“ būdu, tiek modifikuojant krakmolo suspensiją.

Katijoninis krakmolos gali būti gautas eterifikuojant krakmolą tiek homogeninėje [22], tiek heterogeninėje terpėje [23]. Heterogeninis modifikavimas vyksta eterifikuojant krakmolą vandeninėje suspensijoje arba pastoje [22], organiniuose tirpikliuose ar organinių tirpiklių ir vandens mišiniuose [24, 25] bei katijonizuojant krakmolą „sausame būvyje“ [26]. Eterinti galima tiek kambario temperatūroje, tiek aukštesnėje temperatūroje. Heterogeninio modifikavimo metu išsaugoma krakmolo grūdelių struktūra. Homogeninio modifikavimo metu krakmolos disperguojamas karštame vandenyje arba poliniame tirpiklyje, pvz.: dimetilsulfoksido [27]. Taip modifikuojant, priklausomai nuo bazinio katalizatoriaus kiekio bei reakcijos temperatūros, dalinai arba pilnai suardoma krakmolo granulės struktūra. Tačiau polisacharido makromolekulės reaguoja greičiau ir galima gauti modifikuotą krakmolą su dideliu PL ir tolygiau pasiskirsčiusiais pakaitais [28].

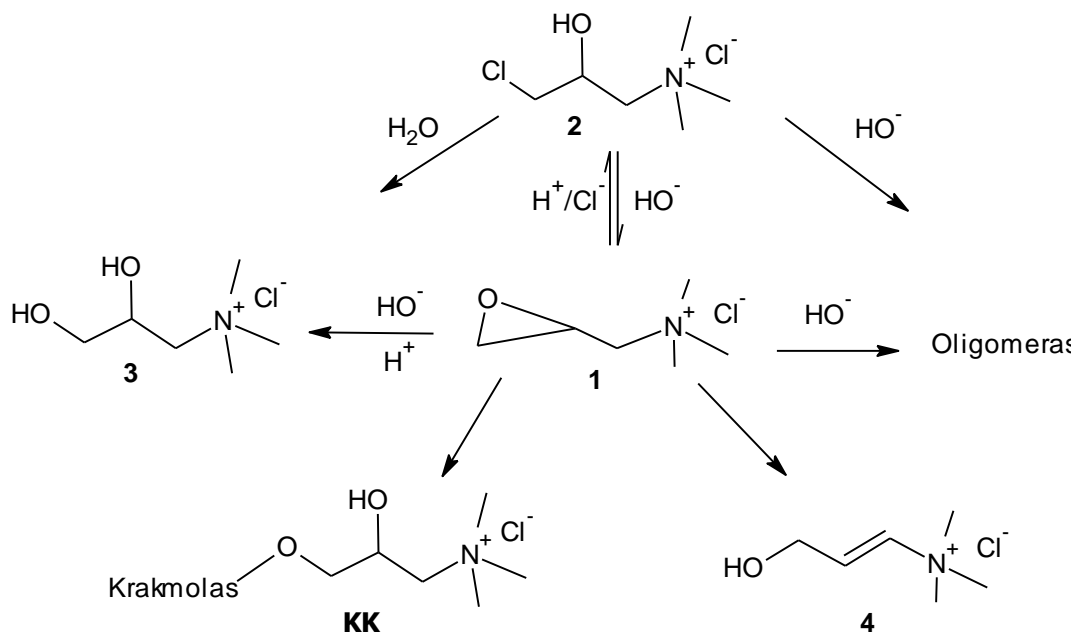
Modifikuojant krakmolą „sausuoju“ būdu eterinimo mišinys, sudarytas iš katijonizavimo agento, natrio šarmo ir reikiamo kiekio vandens, yra užpurškiamas ant krakmolo grūdelių. Reakcijos mišinys ir krakmolo grūdeliai kruopščiai išmaišomi, kad kuo tolygiau ant krakmolo grūdelių pasiskirstytų eterinimo agentas – glicidiltrimetilamonio chloridas (GTAC) arba 3-chlor-2-

hidroksipropiltrimetilamonio chlorido (CHPTMAC) ir 1–4 val. kaitinamas 40–80 °C temperatūroje [29].

Eterinant vandeninėje suspensijoje, krakmolas disperguojamas vandeniniame NaOH tirpale. Šarminė krakmolo suspensija pašildoma iki 40–45 °C temperatūros, tada supilamas reikiamas GTAC kiekis. Šarminė terpė skatina krakmolo brinkimą ir kleisterizaciją, kuriai išvengti į reakcijos mišinį dedamos druskos, pvz., NaCl ar Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> [30, 31]. Krakmolas katjonizuojamas 40–45 °C temperatūroje. Po reakcijos gauta KK suspensija neutralizuojama HCl rūgšties tirpalu ir filtruojama.

Katjonizuojant krakmolą GTAC ar CHPTMAC būtinai šarminiai katalizatoriai, kurie aktyvuoja krakmolo polisacharidų hidroksigrupes jas deprotonizuodami ir taip palengvindami reagento prijungimą prie krakmolo. Modifikuojant CHPTMAC reikalingas didesnis kiekis šarminio agento, nes dalis jo sunaudojama epoksigrupės sudarymui ir išsiskyrusios HCl neutralizavimui. Naudojant daug šarmo yra suardoma krakmolo grūdelių struktūra, todėl CHPTMAC naudojamas tik nedaug ketvirtinių amoniogrūpių (PL<0,1) turinčiam KK gauti.

Kaip katjonizavimo reagentus naudojant GTAC ar CHPTMAC reakcija vyksta pagal 1.1 paveiksle pateiktą schemą [27].



**1.1 pav.** Krakmolo modifikavimo CHPTMAC ar GTAC metu vykstančios pagrindinė ir šalutinės reakcijos bei gaunami produktai [27]

Greta sparčios pagrindinės krakmolo eterifikavimo reakcijos vyksta ir keletas šalutinių epoksigrupių reakcijų. Viena tokių yra, esant mažiems bazės kiekiams, kambario vykstanti epoksigrupės hidrolizės reakcija, susidarant dioliui (1.1 pav., (3)), kitas galimas šalutinis 3-hidroksi-1-propentrimetilamonio chloridas (1.1 pav. (4)) [28]. Vandeninėje terpėje vyrauja hidrolizės reakcija, o (4) junginys gali būti aptiktas tik eterinant aukštesnėje negu kambario temperatūroje.

Krakmolo reakcijai su GTAC katalizuoti gali būti naudojamos silpnesnės už įprastai naudojamą neorganinę bazę NaOH, organinės bazės, pvz., benziltrimetilamonio hidroksidas (BTMAOH) ar tretiniai aminai – dimetilbenzilaminas (DMBA) ar tretilaminas (TEA). Literatūros šaltinyje [32] teigiama, kad kaip katalizatorių naudojant BTMAOH vietoje NaOH, krakmolo katijonizavimas vyksta šiek tiek lėčiau, o reakcijos efektyvumas (RE) gaunamas mažesnis. Reakcijos mišinyje naudojant kaip katalizatorių DMBA, jo poveikis krakmolo katijonizavimo reakcijoje panašus į BTMAOH, nes GTAC reaguodamas su tretiniu aminu sudaro ketvirtinę amonio bazę.

**KK darinių panaudojimas.** Mažo pakeitimo laipsnio KK dariniai daugiausiai naudojami popieriaus pramonėje. Popieriaus pramonėje sunaudojama krakmolo daugiau kaip 70 % sudaro modifikuotas. Palyginus nemodifikuoto ir katijoninio bulvių krakmolo sąnaudas JAV nustatyta, kad sunaudojama 5 kartus daugiau [33]. Net ir nedideli KK kiekiai (priklausomi nuo popieriaus rūšies 0,5–2 % ) celiuliozės masėje pagerina popieriaus formavimą, padidina popieriaus stiprumą, sumažina nuotekų užterštumą [33–35].

KK ir tinklinių makromolekulių KK (TKK) gali būti žaliava krakmolo jodoformams gauti [36]. Mikrogranulių pavidalo tinklinio katijoninio krakmolo-jodo (TKK-jodo) kompleksai gauti adsorbuojant jodą iš kalio jodido-jodo (KI-I<sub>2</sub>) tirpalų skirtingo pakeitimo PL TKK. Adsorbuojant jodą iš skirtingos koncentracijos KI-I<sub>2</sub> tirpalų skirtingo PL TKK gauti skirtingą katijoninių grupių ir adsorbuoto jodo kiekį turintys (skirtingos sudėties) TKK-jodo kompleksai.

Polimerų chemijos ir technologijos darbuotojų darbuose [37, 38] smulkiai ištirti KK darinių flokuliacinių savybių ypatumai. Nustatyta, kad šaltame vandenyje disperguojami KK, kurių PL nuo 0,27 iki 0,37, yra geresni flokuliantai nei tokio pat PL vandenyje tirpūs KK. Įdomu tai, kad skirtingai nuo sintetinių katijoninių flokuliantų, KK vienu metu gali nusodinti dispersines daleles ir tirpius junginius – anijoninius dažiklius. Sausinant sutankintą sintetinio flokulianto ir KK mišiniais dumblą, fugate sumažėja suspenduotų dalelių kiekis ir padidėja vandens atskyrimo laipsnis, esant toms pačioms flokuliantų sąnaudoms, kaip sausinant dumblą sutankinta vienu sintetiniu flokuliantu.

Didelio PL KK darinių panaudojimas įvairių junginių adsorbicijai aprašytas darbuose [39, 40]. Parodyta, kad TKK mikrogranulės efektyviau sorbuoja anijoninius dažiklius už šaltame vandenyje sudarantį koloidinį tirpalą KK ar tirpų vandenyje katijoninį hidroksietilkrakmolą, nes pastarieji su dažikliu gali sudaryti tirpius nestecheometrinius polikompleksus [39]. Darbe [40] aprašoma Cr(VI) šalinimo iš galvaninių nuotekų technologija, naudojant TKK. Pastarojo darbo autoriai nustatė, kad dichromato anijonai gali adsorbuotis (iš rūgščių ar neutralių nuotekų) ant TKK. Didėjant TKK PL, daugėja adsorbuoto Cr(VI).

### **1.3.1. Aminogrupių turinčių krakmolo darnių gavimas**

Katijoninių grupių turintis krakmolas gali būti gautas eterinant krakmolą pirminių, antrinių ar tretinių aminogrupių turinčiais junginiais [41–44], modifikuojant krakmolą Mannicho reakcijoje [45] ar epichlorhidrino (EPCH) ir amonio hidroksido [46] ar biogeninių aminų [47] mišiniu ar priskiepijant poliakrilamido darinius [48, 49].

Darbe [41] pirminių aminogrupių turintis aminopropilkrakmolas ir skiepytasis poliizopropilamino-krakmolo kopolimeras gauti natrio borhidridui redukuojant karbamoiletilkrakmole arba skiepytojo poliakrilamido-krakmolo kopolimere esančias amidogrupes iki aminogrupių. Katijoniniai 2-hidroksipropilmetilamino ir 2-hidroksipropil-N,N-dietilamino krakmolo dariniai, savo sudėtyje turintys, atitinkamai, antrinių ir tretinių aminogrupių, gauti reaguojant hidrolizuotam krakmolui su N-metil-3-chlor-2-hidroksipropilaminu arba N,N-dietil-3-chlor-2-hidroksipropilaminu šarminėje terpėje [41, 42]. Tretinių aminogrupių turintis KK gautas modifikuojant krakmolą šarminėje terpėje 2-chloretildietilamino hidrochloridu [43]. Iširtos tokių aminintų krakmolo darinių sorbcinės ir flokuliacinės savybės. Terpės pH ir temperatūros pokyčiams jautrus krakmolo eteris darbe [44] gautas modifikuojant hidroksietilgrupių turinį krakmolą dipropil- arba dibutilepoksipropilaminu.

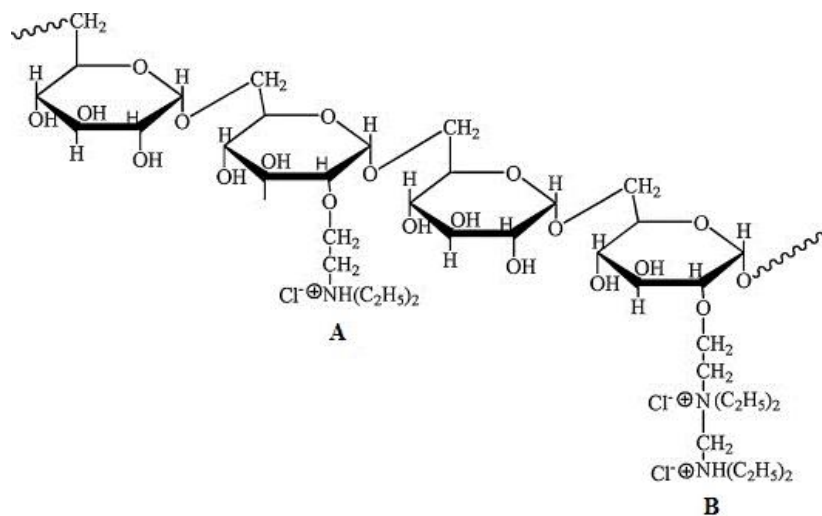
Metilendimetilaminokrakmolo hidrochloridui gauti buvo panaudota Mannicho reakcijoje [45]. Pradžioje rūgštinėje terpėje reaguojant formaldehidui su dimetilaminu gaunamas hidroksimetildimetilamino hidrochloridas (HMDMHCl) ir pašalinti nesureagavę produktai. Krakmolas modifikuotas HMDMHCl vakuuminėje krosnyje 60 °C temperatūroje.

Apdorojant krakmolą EPCH ir amonio hidroksido mišiniu [46] gauti silpnų bazinių savybių hidroksipropilamino grupių turintis krakmolas. Vietoje amonio hidroksido į reakcijos mišinį su EPCH pridėjus biogeninių aminų, tokių kaip putrescinas, histaminas, kadaverinas ir tiraminas [47]

gauti antrinių aminogrupių turintys krakmolo dariniai. Reakcija vyko dviem stadijomis: pirmojoje krakmolas buvo modifikuojamas EPCH rūgštinėje terpėje 110 °C temperatūroje, antrojoje stadijoje gautas halogenintas krakmolo darinys buvo alkilintas biogeniniais aminorais, kaip katalizatorių naudojant NaOH. Parinktos optimalios reakcijos sąlygos. Apie prijungtų aminogrupių kiekį buvo sprendžiama iš modifikuoto krakmolo dzeta potencialo pasikeitimo.

Dar vienas metodas aminogrupių turinčiam krakmolui gauti yra priskiepytoji kopolimerizacija naudojant aminogrupių turinčius monomerus [48]. Monomerai buvo gauti reaguojant akriloilchloridui reaguojant su L-fenilalaninu arba L-alaninu, kurie priskiepyti prie krakmolo polisacharidų makromolekulių. Gauti krakmolo dariniai buvo panaudoti atenolo, kaip modelinio vaistų junginio mobilizacijos ir atpalaidavimo tyrimuose. Kitame darbe [49] gautas maniokų krakmolo-poliakrilamido skiepytasis kopolimeras pasižymintis super-absorbento savybėmis

2-chloretildietilamino hidrochloridas (DEAE) kaip reagentas gamtinių polisacharidų modifikavimui buvo panaudotas tretinėms aminogrupėms prijungti ne tik prie krakmolo [43], bet ir prie tinklinių makromolekulių dekstrano [50] bei celiuliozės [51, 52]. Tokios modifikacijos eigoje prie polisacharidų yra prijungiama ne tik tretinių aminogrupių, bet ir ketvirtinių amoniogrupių, kai sekanti DEAE molekulės prisijungia pakeičia vandenilio atomą prijungtą prie tretinės aminogrupės (1.1 schema).



**1.1 schema.** Dietilaminoetildekstrano struktūrinis fragmentas: A – tretinė amoniogrupė; B – tretinė amino ir ketvirtinio amoniogrupės [50]



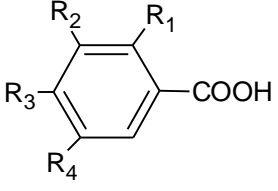
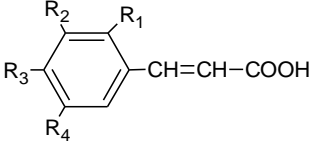
## 1.4. Polifenoliniai junginiai ir jų savybės

Polifenoliniai junginiai – biologiškai aktyvūs, pasižimintys antioksidaciniu, antimikrobiniu, antivirusiniu, antialerginiu ir sunkiųjų metalų surišančiu poveikiu [53, 54]. Polifenolinių junginių gausu vaisiuose, daržovėse, grūduose, riešutuose, alyvuogių aliejuje, meduje, arbatoje ir vyne. Gamtoje jie dažniausiai randami sujungti su sacharozė ir organinėmis rūgštimis [55].

Polifenoliniai junginiai priskiriami dviem didelėms polifenolinių junginių grupėms: flavonoidams ir fenolinėms rūgštims. Fenolinės rūgštys skirstomos į dvi grupes: hidroksibenzenkarboksirūgštys ir hidroksicinamono rūgštys [56].

Hidroksibenzenkarboksirūgštys yra benzoinės rūgšties dariniai, turintys C6 – C1 struktūrą. Rūgščių skirtumus šioje grupėje sąlygoja aromatinio žiedo hidroksilo (-OH) ir metoksi- (CH<sub>3</sub>O-) grupių pakaitai [57, 58]. Hidroksicinamono rūgštims, būdinga C6 – C3 struktūra su trijų anglies atomų šonine grandine [57]. Hidroksibenzo rūgšties dariniams priklauso p-hidroksibenzo, protokatechino, vanilo, galo, siringo rūgštys. Hidroksicinamono rūgšties dariniams priklauso o-kumaro, kavos, ferulo, sinapo rūgštys (1.1 lentelė) [60, 61].

1.1 lentelė. Fenolinių rūgščių cheminės struktūros

Fenolinės rūgštys			
Hidroksibenzenkarboksirūgšties dariniai			
	R <sub>1</sub> =H, R <sub>2</sub> =CH <sub>3</sub> O, R <sub>3</sub> =OH, R <sub>4</sub> =H	Protokatechino rūgštis	
	R <sub>1</sub> =H, R <sub>2</sub> =CH <sub>3</sub> O, R <sub>3</sub> =OH, R <sub>4</sub> =CH <sub>3</sub> OH	Siringo rūgštis	
	R <sub>1</sub> =H, R <sub>2</sub> =OH, R <sub>3</sub> =OH, R <sub>4</sub> =OH	Galo rūgštis	
	R <sub>1</sub> =H, R <sub>2</sub> =CH <sub>3</sub> O, R <sub>3</sub> =OH, R <sub>4</sub> =CH <sub>3</sub> OH	Vanilino rūgštis	
	R <sub>1</sub> =H, R <sub>2</sub> =H, R <sub>3</sub> =OH, R <sub>4</sub> =H	p-Hidroksibenzoinė rūgštis	
Hidroksicinamono rūgšties dariniai			
	R <sub>1</sub> =H, R <sub>2</sub> =OH, R <sub>3</sub> =OH, R <sub>4</sub> =H	Kavos rūgštis	
	R <sub>1</sub> =OH, R <sub>2</sub> =CH <sub>3</sub> O, R <sub>3</sub> =OH, R <sub>4</sub> =CH <sub>3</sub> O	Sinapo rūgštis	
	R <sub>1</sub> =OH, R <sub>2</sub> =H, R <sub>3</sub> =H, R <sub>4</sub> =H	o-Kumaro rūgštis	
	R <sub>1</sub> =OH, R <sub>2</sub> =CH <sub>3</sub> O, R <sub>3</sub> =OH, R <sub>4</sub> =H	Ferulo rūgštis	

Fenolinių rūgščių antioksidacinis aktyvumas yra sąsaja su:

- chemine struktūra;
- gebėjimu atiduoti elektroną ar vandenilio atomą;
- biologinių molekulių apsauga nuo oksidacijos;

Fenolinėms rūgštims reaguojant su laisvaisiais radikalais, susidaro šių rūgščių radikalai, kurie yra stabilizuojami aromatinio žiedo pagalba [62]. Hidroksicinamono rūgštys, dėl  $-\text{CH}=\text{CH}-\text{COOH}$  grupės fenolio žiede, pasižymi stipresniu antioksidaciniu aktyvumu negu atitinkamos hidroksibenzo rūgštys, turinčios karboksilo ( $-\text{COOH}$ ) grupę ir tokius pat pakaitus fenolio žiede [59].

Fenolinių rūgščių antioksidacinis, antiradikalinis ir vandenilio peroksidą sujungiantis aktyvumas taip pat priklauso nuo pakaitų, jų skaičiaus ir padėties fenolio žiede [61, 62]. Fenolinės rūgštys, turinčios fenolio žiede dvi hidroksilo ( $-\text{OH}$ ) grupes, pasižymi stipresniu antioksidaciniu aktyvumu negu fenolinės rūgštys, turinčios fenolio žiede vieną hidroksilo ( $-\text{OH}$ ) grupę. Galo rūgštis, turinti fenolio žiede trys hidroksilo ( $-\text{OH}$ ) grupes, pasižymi stipresniu antioksidaciniu aktyvumu negu protokatechino rūgštis su dviem ( $-\text{OH}$ ) grupėmis, tačiau daugiau negu trys hidroksilo grupės fenolio žiede nepadidina antioksidacinio aktyvumo. Viena ar daugiau metoksi ( $\text{CH}_3\text{O}-$ ) grupių fenolio žiedo meta padėtyse padidina fenolinių rūgščių antioksidacinį aktyvumą. Fenolinės rūgštys, turinčios fenolio žiede dvi hidroksilo ( $-\text{OH}$ ) grupes, pasižymi stipresniu antioksidaciniu aktyvumu negu fenolinės rūgštys su viena metoksi ( $\text{CH}_3\text{O}-$ ) grupe [61].

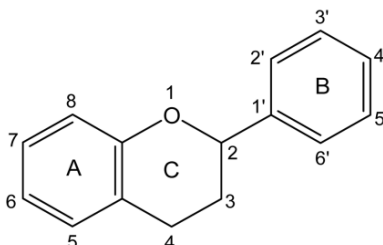
Hidroksibenzo rūgščių priešmikrobinis aktyvumas yra silpnesnis arba panašus, lyginant su tiek pat hidroksilo ( $-\text{OH}$ ) grupių turinčiom hidroksicinamono rūgštim. Be to, hidroksibenzo rūgščių priešmikrobinis aktyvumas mažėja, didėjant hidroksilo ( $-\text{OH}$ ) grupių skaičiui fenolio žiede. Tuo tarpu metoksi ( $\text{CH}_3\text{O}-$ ) grupės fenolio žiede padidina hidroksibenzo rūgščių priešmikrobinį aktyvumą. Hidroksilo ( $-\text{OH}$ ) ir metoksi ( $\text{CH}_3\text{O}-$ ) grupės fenolio žiede nedaro didelės įtakos hidroksicinamono rūgščių priešmikrobiniam aktyvumui [63]. Hidroksicinamono rūgščių bakterijų augimą slopinantis poveikis yra stipresnis negu hidroksibenzo rūgščių [64]. Mažėjant pH, fenolinių rūgščių priešmikrobinis aktyvumas didėja. Fenolinių rūgščių mažėjantis priešbakterinis aktyvumas gali būti išdėstytas tokia seka: cinamono rūgštis > kumaro rūgštis > kavos rūgštis > chlorogeno rūgštis > ferulo rūgštis > vanilo rūgštis [65, 66].

Vanilinas yra vienas iš fenolinių aldehydų, kuris priklauso benzaldehido dariniams [67]. Jis pasižymi antioksidaciniu, priešmikrobinu, priešnavikiniu aktyvumu [66, 68].

Flavonoidai – biologiškai aktyvūs ir plačiai gamtoje paplitę organiniai junginiai turintys heterociklinę struktūrą. Tai yra viena didžiausia polifenolinių junginių grupių [69]. Šios grupės junginiai randami beveik visų rūšių augaluose. Flavonoidai lemia geltoną, oranžinę ir raudoną žiedų spalvas. Taip pat jų randama lapuose, stiebuose, sėklose. Iš flavonoidų labiausiai ištirti ir geriausiai žinomi yra rutinas (vitaminas P1), hesperidinas (vitaminas P2), kvercetas, antocianinai, proantocianidinai, flavanai [70]. Šie aromatiniai junginiai augaluose susidaro iš aromatinių rūgščių,

fenilalanino, tirozino ir acetato liekanų [71]. Flavonoidai apima daug ir įvairios struktūros junginių bei pasžymi skirtingomis antioksidacinėmis savybėmis.

Flavonoidų struktūra sudaryta iš 15 anglies atomų ir dviejų benzeno žiedų, kurie tarpusavyje sujungti linijine trijų anglies atomų grandinėle (1.3 pav.). Flavonoidų struktūrai būdinga C6 –C3 – C6 molekulinė grupė, susidedanti iš dviejų benzolo žiedų, kurie atitinkamai žymimi A ir B. Juos jungia trys anglies atomai, šioje vietoje dažniausiai sudaromas tam tikras heterociklinis pirano arba pirono žiedas (C) [72].



**1.2 pav.** Pagrindinė flavonoidų struktūra (A ir B – benzolo žiedai, C – pirano žiedas)

Flavonoidai pagal įvairias C žiedo modifikacijas skirstomi į 6 poklasius: flavonolius, flavonus, flavan-3-olius (katechinas), flavanonus, antocianinus ir izoflavonoidus [72].

Pastaruoju metu polifenoliniai junginiai kelia vis didesnę susidomėjimą dėl jų antioksidacinio, antibakterinio, antivirusinio, antimikrobinio efektyvumo, priešvėžinio ir priešuždegiminio poveikio.

Polifenolių junginių antioksidacinis poveikis pasireiškia trimis etapais: aktyviųjų deguonies ir azoto formų susidarymo procesų slopinimas, laisvųjų radikalų surišimas ir kitų antioksidantų apsauga nuo oksidavimosi.

*Aktyviųjų deguonies ir azoto formų susidarymo procesų slopinimas.* Polifenolinių junginių gebėjimu surišti metalų jonus. Pereinamųjų metalų  $Fe^{+}$  ir  $Cu^{+}$  jonai atlieka svarbų vaidmenį formuojantis reaktyviems hidroksilo radikalams [73]. Polifenoliniai junginiai sujungia pereinamųjų metalų jonus ir taip apsaugo ląsteles nuo jų generuojamų laisvųjų radikalų sukkelto oksidacinio streso.

*Laisvųjų radikalų surišimas.* Polifenolinių junginių gebėjimas sujungti, surišti laisvuosius radikalus. Laisvieji radikalai – tai atomai, molekulės ar jonai, turintys nesuporuotą elektroną atomo orbitoje. Jie reaguodami su kitomis medžiagomis, skatina naujų radikalų susidarymą, vyksta grandininės reakcijos. Laisvųjų radikalų sujungimas vyksta polifenoliniams junginiams atiduodant laisvos hidroksilo grupės vandenilio atomą, dėl to paprastai susidaro mažiau reaktyvūs ir stabilesni

radikalai. Polifenoliniai junginiai gali efektyviai sujungti daugelį reaktyvių žmogaus organizme susidarančių radikalų pvz., superoksido ( $O_2^{\cdot-}$ ), peroksilo ( $ROO^{\cdot}$ ), hidroksilo ( $HO^{\cdot}$ ) ir azoto oksido ( $NO^{\cdot}$ ) laisvieji radikalai ir neradikalinių pvz., vandenilio peroksidas ( $H_2O_2$ ) ir hipochlorito rūgštis ( $HOCl$ ) oksidantų, taip apsaugodami struktūrines organizmo makromolekules nuo pažeidų.

### **1.5. Magistro darbo temos pagrindimas**

Polifenoliniai junginiai – biologiškai aktyvūs, pasižymintys antioksidaciniu, antimikrobiniu, antivirusiniu, antialerginiu ir sunkiųjų metalų surišančiu poveikiu. Polifenoliniai junginiai skirstomi į dvi dideles grupes: flavonoidus ir fenolines rūgštis. Biologiškai aktyvioms savybės išsaugoti fenoliniai junginiai yra imobilizuojami polimeriniuose nešikliuose. Tačiau esant tam tikroms sąlygoms fenoliniai junginiai turi būti lengvai atpalaiduojami.

Fenolinės rūgštys dėka turimos savo molekulėje karboksigrupės gali būti adsorbuotos katijoninių grupių turinčiais polimerais. D. Simanavičiūtės 2014 m pristatytame magistro darbe fenolinės rūgštys buvo adsorbuotos ketvirtinių amoniograpių turinčiu tinkliniu krakmolu. Tačiau stiprių bazinių savybių ketvirtinių amoniograpių turintys junginiai turi ribotą taikymą maisto ar vaistų ir jų pakuočių gamyboje. Kur kas didesnę praktinę pritaikymą galėtų rasti tretinių aminograpių turintys krakmolo dariniai.

Tretinių aminograpių turintys krakmolo dariniai gali būti gauti modifikuojant tinklinį krakmolą 2-chloretildietilaminio hidrochloridu (DEAE). Tačiau literatūroje yra labai nedaug duomenų apie krakmolo reakciją su DEAE.

Anijoninių junginių imobilizacija katijoninių grupių turinčiais polimerais vykta dėka elektrostatinės sąveikos tarp priešingo krūvio ženklo grupių. Tačiau tokios sąveikos intensyvumas ir jos įtaką adsorbcijos rezultatams priklauso tiek nuo anijoninių, tiek nuo katijoninių grupių prigimties. Todėl palyginimas sąveikos tarp tretinių aminograpių turinčio tinklinio katijoninio krakmolo (TKTE) ir sulfogrupę turinčio modelinio junginio metilo oranžinio dažiklio ir fenolinių rūgščių atstovo vanilino rūgšties būtų įdomus teoriniu ir praktiniu požiūriu.

**Darbo tikslas** – ištirti vanilino rūgšties imobilizaciją tretinių aminogrupių turinčiais tinklinio krakmolo dariniais.

Siekiant užsibrėžto tikslo iškelti šie uždaviniai:

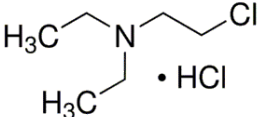
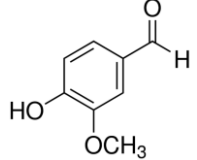
1. Rasti optimalias tinklinio krakmolo modifikavimo DEAE sąlygas ir gauti skirtingo PL laipsnio tretinių mainogrupių turinčius tinklinio krakmolo (TKTE) darinius.
2. Palyginti anijoninio dažiklio metilo oranžinio (MO) ir vanilino rūgšties pusiausvyrą adsorbciją; gautoms adsorbcijos izotermėms aprašyti pritaikyti dviejų kintamųjų matematinius adsorbcijos modelius; apskaičiuoti termodinaminius adsorbcijos rodiklius.
3. Ištirti TKTE adsorbuotos vanilino rūgšties atpalaidavimą į skirtingus tirpalus.
4. Pateikti TKTE su adsorbuota vanilino rūgštimi gamybos technologinę schemą.

## 2. Metodinė dalis

### 2.1. Naudotos medžiagos

Kaitijoninio krakmolo gavimui ir analizei naudotos medžiagos bei jų charakteristika pateiktos 2.1 lentelėje.

2.1 lentelė. KK gavimui ir analizei naudotos medžiagos

Medžiagos pavadinimas	Formulė	Gamintojas, grynumas
Tinklinis krakmolas	$[C_6H_7O_2(OH)_3]_n$	KTU polimerų chemijos ir technologijos katedra
2-chloretil-dietilamino hidrochloridas	 $\cdot HCl$	Sigma-Aldrich, 99%
Natrio hidroksidas	NaOH	UAB „Eurochemicals“
Sieros rūgštis	$H_2SO_4$	UAB „Eurochemicals“
Kalio hidroksidas	KOH	UAB „Eurochemicals“
Natrio acetatas	$CH_3COONa$	UAB „Eurochemicals“
Acto rūgštis	$CH_3COOH$	UAB „Eurochemicals“
Acetonas	$C_3H_6O$	UAB „Eurochemicals“
Metilo oranžinis	$C_{14}H_{15}N_3O_3SNa$	-
Diklio vandenilio fosfatas	$K_2HPO_4$	Alfa Aesar, 98 %
Kalio divandenilio fosfatas	$KH_2PO_4$	Alfa Aesar, 98 %
Vanilo rūgštis		Sigma-Aldrich, 97%
Druskos rūgštis	HCl	UAB „Eurochemicals“

## 2.2. Eksperimentų metodikos

### 2.2.1. Tretinių aminogrupių turinčio tinklinio krakmolo (TKTE) gavimas

Tinklinis krakmolas (TK) buvo pagamintas KTU Polimerų chemijos ir technologijos katedroje.

TK katjonizuotas 2–chloro-N,N-dietilamino hidrochloridu (DEAE) 20 °C temperatūroje. Reakcijos mišinio sudėtis: DEAE/TK=0,25–2 g/g; NaOH/DEAE=0,3–0,6 g, be to, 5 reakcijos mišinį buvo pilama tiek vandens bendras mišinio kiekis būtų 10 g. Tiksliai atsvertas 1 g (absoliučiai sausos masės) TK mikrogranulių buvo užpiltas distiliuotu vandeniu, tada maišant magnetine maišykle supiltas reikiamas distiliuotame vandenyje ištirpinto NaOH tirpalo kiekis ir į reakcijos mišinį subertas tiksliai atsvertas reikiamas DEAE kiekis. Reakcijos mišinys toliau buvo maišomas magnetine maišykle kambario temperatūroje (20 ± 2°C) 1–5 h. Pasibaigus reakcijai mišinys plautas Biuchnerio piltuve 800 ml distiliuoto vandens, 2 kartus acetonu ir išdžiovinamas.

### 2.2.2. Drėgmės kiekio nustatymas

Drėgmės ir sausų medžiagų kiekis bandiniuose nustatytas drėgnomačiu Kern MRS 120-3 (Vokietija).

Drėgmės kiekis  $\omega$  (%) medžiagoje apskaičiuotas pagal formulę:

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

čia:  $\omega$  – drėgmės kiekis, %

$m_0$  – pradinė medžiagos masė, g;

$m_1$  – medžiagos masė po džiovavimo, g

Sausų medžiagų kiekis  $\omega_s$  (%) apskaičiuojamas pagal formulę:

### 2.2.3. Azoto kiekio nustatymas ir pakeitimo laipsnio apskaičiavimas

Azoto kiekis TKTE nustatytas Kjeldalio metodu. Tam karščiui atspariose apvaliadugnėse kolbose tiksliai pasveriami apie 0,3 g sausos TKTE, suberiama 0,5 g Kjeldalio katalizatoriaus ir užpilama 5 ml konc. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Uždengus stikliniu kamšteliu, kolbos kaitinamos 3 – 4 val. Atvėsintas mišinys kiekybiškai supilamas į Kjeldalio aparatą, įpilama 20 ml 50 % KOH tirpalo. Į kūginę kolbą įpilama 20 ml 0,1 N H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, keli lašai Kjeldalio indikatorius ir Kjeldalio aparato šaldytuvo galas

įmerkiamas į paruoštą rūgšties tirpalą. Po distiliacijos vandens garais, rūgšties tirpalas titruojamas 0,1 N NaOH tirpalu. Iš gautų duomenų apskaičiuojamas prijungtas azoto kiekis (%):

$$N \% = \frac{(V_0 - V) \cdot n \cdot k \cdot 14 \cdot 100}{1000 \cdot m} \quad (2.2)$$

čia: N – azoto masės dalis tiriamajame pavyzdyje, %;

$V_0$  – NaOH kiekis, ml, sunaudotas “tuščiam“ bandimui nutitruoti;

V – NaOH kiekis, ml, sunaudotas bandiniui nutitruoti;

n – NaOH koncentracija, mol/l;

k – koeficientas (k=1);

m – bandinio masė, g.

Pakeitimo laipsnis (PL) apskaičiuojamas pagal formulę:

$$PL = \frac{162 \cdot N}{1400 - 151,5 \cdot N} \quad (2.3)$$

čia: N – azoto masės dalis tiriamajame pavyzdyje, %.

#### **2.2.4. Sulfogrupę turinčio anijoninio dažiklio metilo oranžinio adsorbpcija tretinių aminogrupių turinčiais tinklinio krakmolo dariniais**

Paruošiamas pradinis 1 g/l metilo oranžinio (MO) tirpalas distiliuotame vandenyje .

Į šešias konusines 250 ml talpos kolbas suberiama po 0,1 g, įvertinus drėgmę, 0,0001 g tikslumu atsvertų sausų TKTE mikrogranulių. Į 100 ml matavimo kolbas įpilama 20, 30, 40, 50, 60, 70 ml paruošto MO tirpalo ir praskiedžiama iki brūkšnio. Paruošti dažiklio tirpalai supilami į kolbas su TKTE mikrogranulėmis, kolbos užkemšamos ir įstatomos į mechaninę kratyklę su gaubtu WB-14 (Mammert, Vokietija) ir kratomos (kratyklės judėjimo greitis 135 judesiai per min.) atitinkamoje temperatūroje (22, 30 ir 60 °C) 60 min. Pasibaigus adsorbpcijai tirpalai filtruojami per popierinį filtrą, ir filtrate nustatoma dažiklio koncentracija.

MO koncentracijai nustatyti buvo išmatuota 435 nm bangos ilgio monochromatinio spindulio sugertis gautu filtratu. Esant reikalui prieš šviesos sugerties matavimą filtratas buvo praskiedžiamas distiliuotu vandeniu. Išmatavus šviesos sugerties vertę, MO koncentracija rasta iš kalibravimo tiesės. Šviesos sugertis išmatuota regimosios spinduliuotės spektrofotometru T60 (PG Instruments, Didžioji Britanija).



### **2.2.5. Vanilino rūgšties adsorbicija tretinių aminogrupių turinčiais tinklinio krakmolo dariniais**

Paruošiamas pradinis 1 g/l vanilino rūgšties tirpalas distiliuotame vandenyje.

Į dešimt konusinių 250 ml talpos kolbas suberiama po 0,1 g, įvertinus drėgmę, 0,0001 g tikslumu atsvertų sausų TKTE mikrogranulių. Į 100 ml matavimo kolbas įpilama 10, 20, 30, 40, 50, 60, 70, 80, 90, 100 ml paruošto vanilino rūgšties tirpalo ir praskiedžiama iki brūkšnio. Paruošti tirpalai supilami į kolbas su TKTE mikrogranulėmis, kolbos užkemšamos ir įstatomos į mechaninę kratyklę su gaubtu WB-14 (Mammert, Vokietija) ir kratomos (kratyklės judėjimo greitis 135 judesiai per min.) atitinkamoje temperatūroje (30, 40 ir 60 °C) 60 min. Pasibaigus adsorbicijai tirpalai filtruojami per popierinį filtrą, ir filtrate nustatoma vanilino rūgšties koncentracija.

Vanilino rūgšties koncentracija rasta iš kalibracinės kreivės išnatavus 256 nm bangos ilgio UV spindulio sugertį tiriamu tirpalu. UV spindulių sugertis išmatuota ultravioletiniame bangų spektro dalyje 6715 UV/Vis spektrometru (Jenway, Didžioji Britanija).

### **2.2.6. Adsorbuotų vanilino rūgšties atpalaidavimas**

Atpalaiduotam vanilino rūgšties kiekiui nustatyti 0,2 g sausų TKTE su adsorbuota vanilino rūgštimi mikrogranulių suberiamos į dializės kapsulę ir užpilama 5 ml distiliuoto vandens arba buferinio tirpalo, atitinkamai, fosfatinio (pH=6,8) arba acetatinio (pH=5) ir sandariai uždedama pusiau pralaidi membrana (Nadir®-Dialysierschlauch, Vokietija). Dializės kapsulė su mikrogranulėmis įdedama į stiklinę su 100 ml distiliuoto vandens arba atitinkamo buferinio tirpalo ir maišoma magnetine maišykle. Tam tikru laiko momentu buvo įmama 5 ml tirpalo ir išmatuojama atpalaiduotos vanilino rūgšties koncentracija. Vietoje paimtų 5 ml tirpalo buvo įpilama 5 ml pradinio tirpalo taip, kad bendras tirpalo tūris būtų toks pat. Vanilino rūgšties koncentracija rasta iš kalibracinės kreivės išnatavus 256 nm bangos ilgio UV spindulio sugertį tiriamu tirpalu. UV spindulių sugertis išmatuota ultravioletiniame bangų spektro dalyje 6715 UV/Vis spektrometru (Jenway, Didžioji Britanija).

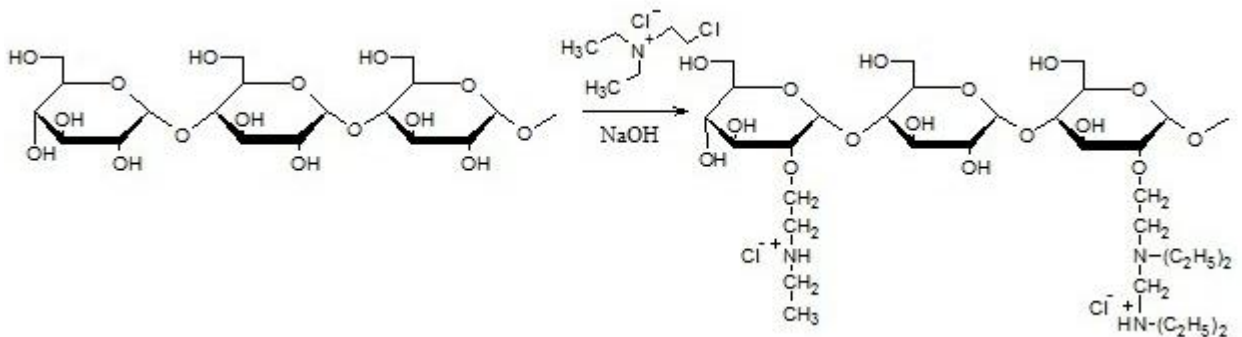
### 2.2.7. FT – IR spektroskopija

TKTE IR spektrai buvo užrašyti naudojant *Perkin Elmer* firmos FT-IR spektrofotometrą *Spectrum GX* (JAV). Skiriamoji geba  $1\text{ cm}^{-1}$ , skanavimo greitis  $0,2\text{ cm/s}$ , skanavimo skaičius – 4 kartų. Prietaiso matavimo diapazonas apima artimąją, vidurinę ir tolimąją IR sritis ( $10000 - 30\text{ cm}^{-1}$ ). Duomenų apdorojimui naudota *Spectrum* programa.

### 3. Tyrimų rezultatai ir jų aptarimas

#### 3.1. Krakmolo modifikavimas (2-chloretil)-dietilamino hidrochloridu

Tretinių aminogrupių turintis krakmolas gali būti gautas modifikuojant (2-chloretil)-dietilamino hidrochloridu (DEAE) šarminėje terpėje. Šarminė terpė būtina tiek aktyvuoti krakmolo hidroksigrupes, tiek reakcijos metu susidarantį druskos rūgščių sujungti. Sutinkamai su reakcijos lygtimi (3.1 schema) reakcijos mišinyje turi būti ne mažiau kaip 0,233 g NaOH gramui DEAE, plus papildomas kiekis krakmolui aktyvuoti. Krakmolas stipriai šarminėje kleisterizuojasi, kas apsunkina po reakcijos modifikuoto krakmolo atskyrimą nuo nesureagavusių ir šalutinių reakcijos produktų. Tuo tarpu tinklinių makromolekulių krakmolas šarminėje terpėje tik brinksta. Vienas iš darbo tikslų yra panaudoti gautus tretinių aminogrupių turinčius krakmolo darinius anijoninių junginių imobilizavimui, o tam geriau tinka tinkliniai krakmolo dariniai. Todėl DEAE buvo modifikuojamas tinklinis krakmolas (TK), kuriame skersiniai ryšiai sudaryti reakcijoje su epichlorhidrinu (EPCH). TK tinklo tankis yra apibūdinamas reakcijoje sunaudotu EPCH kiekiu, išreikštu moliais tenkančiais moliui gliukopiranozės likučio (mol/mol). Tiriant modifikavimo DEAE reakcijos sąlygas naudotas TK gautas tinklinant 0,05 mol/mol EPCH (TK<sub>0,05</sub>).

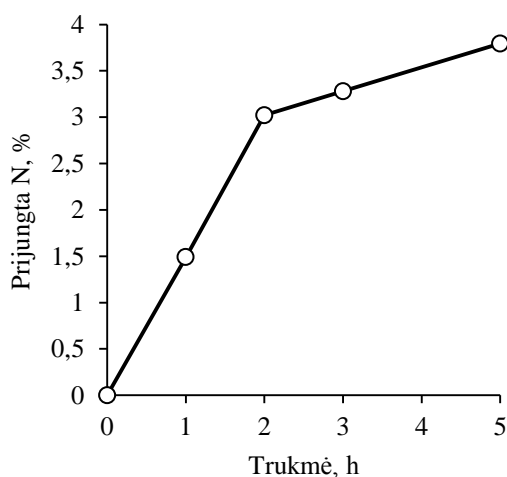


3.1 schema. Katjoninio krakmolo gavimo principinė schema

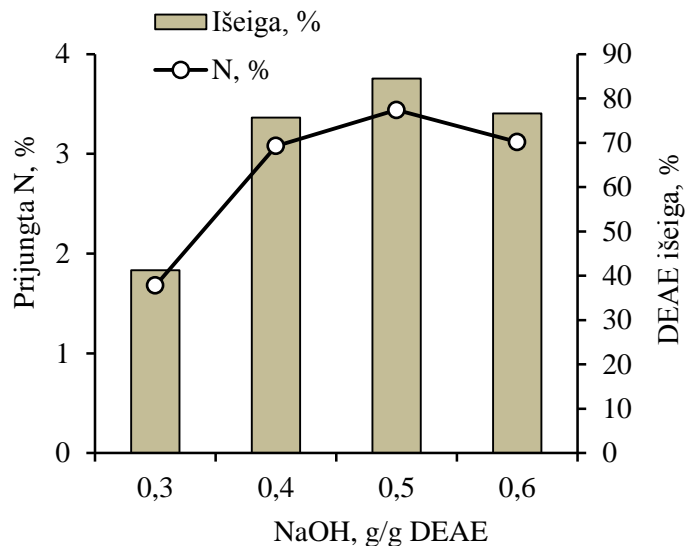
Pradžioje buvo ištirta reakcijos trukmės įtaka TK modifikavimui DEAE. Reakcija vykdyta kambario temperatūroje, nes preliminarūs bandymai parodė, kad aukštesnėje temperatūroje ( $20 \pm 1$  °C) dėl padidėjusio TK granulių brinkimo šarminėje terpėje, sunku tolygiai išmaišyti reakcijos mišinį ir tolygiai modifikuoti TK. DEAE kiekis reakcijos mišinyje buvo išreiškiamas g DEAE tenkančiais g TK (g/g). Apie modifikavimo laipsnį sprendžiama iš prijungto azoto kiekio. Kaip

matyti iš 3.1 paveiksle pateiktų duomenų, prijungto prie TK azoto kiekis sparčiai didėja pirmąsias dvi reakcijos valandas. Toliau didinant reakcijos trukmę, azotas prijungiamas lėčiau. Todėl 2 h reakcijos trukmė pasirinkta kaip optimali.

Sekančiame etape buvo ištirtas NaOH kiekio reakcijos mišinyje įtaka prie  $TK_{0,05}$  prijungtam azoto kiekiui bei DEAE sunaudojimo reakcijos metu efektyvumui (reakcijos išeigai, %). Minimalus NaOH kiekis reakcijos mišinyje buvo 0,3 mol/mol DEAE (3.2 pav.) , t.y. 0,233 g/g reakcijos metu susidarant HCl neutralizuoti ir 0,067 g/g krakmolo hidroksigrupėms aktyvuoti. Padidinus NaOH kiekį iki 0,4 mol/mol, prijungto azoto kiekis ženkliai padidėja. Tačiau tolimesnis NaOH kiekio didinimas nėra efektyvus ir gali būti siejamas su sparčiai didėjančiu TK grūdelių brinkimu ir daline hidrolize. Iš pateiktų rezultatų seka, kad optimalus NaOH kiekis reakcijos mišinyje yra 0,4 g/g DEAE.



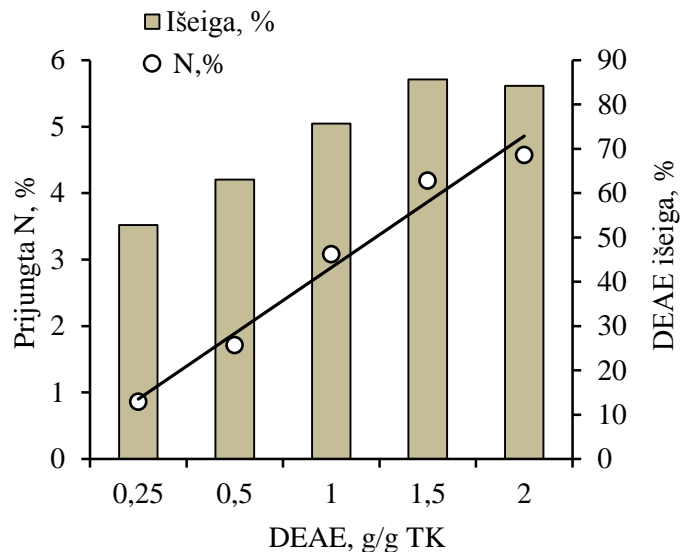
**3.1 pav.** Reakcijoje su DEAE prie  $TK_{0,05}$  prijungto azoto kiekio priklausomybė nuo reakcijos trukmės. DEAE 1 g/g TK, NaOH 0,4 g/g DEAE,  $t=20 \pm 1$  °C



**3.2 pav.** NaOH kiekio reakcijos mišinyje įtaka prie  $TK_{0,05}$  prijungto azoto kiekiui ir DEAE išeigai. DEAE 1 g/g, trukmė 2 h,  $t=20 \pm 1$  °C

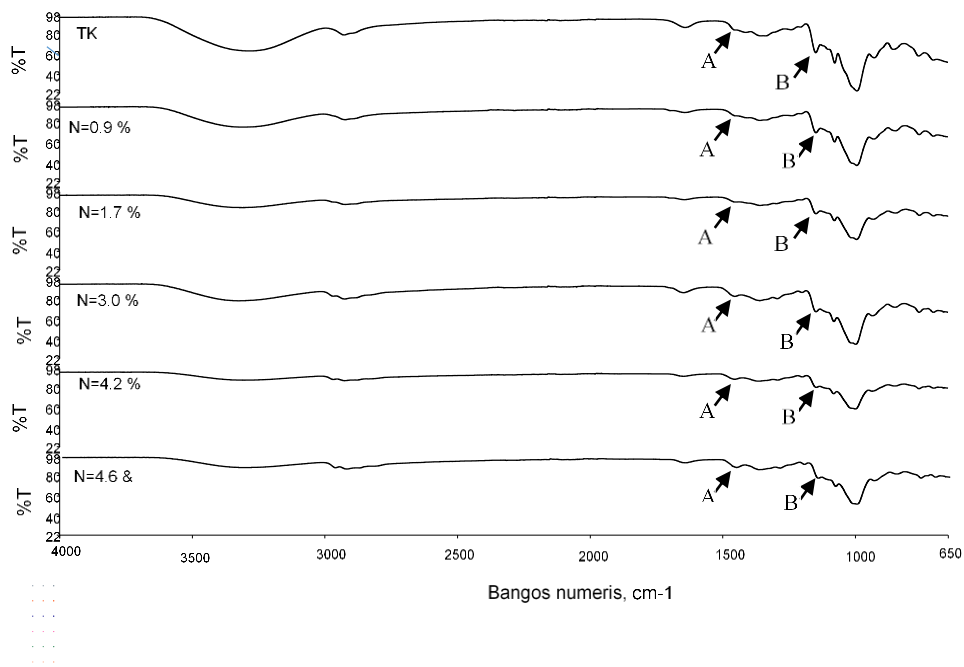
Prie  $TK_{0,05}$  prijungtas azoto kiekis yra, praktiškai tiesiai proporcingas į reakcijos mišinį įdėtam DEAE kiekiui (3.3 pav.). Didėjant DEAE kiekiui reakcijos mišinyje iki 1,5 g/g, DEAE išeiga didėja ir pasiekia maksimalią vertę. Pridėjus 2 g/g DEAE azoto prijungiama daugiau, bet DEAE išeiga net kiek sumažėja.

Apibendrinus gautus rezultatus, buvo parinktos tokios optimalios TK modifikavimo DEAE sąlygos: 0,4 g/g NaOH, reakcijos trukmė 2 h, temperatūra  $20 \pm 1$  °C. DEAE kiekis reakcijos mišinyje priklauso nuo norimo prijungti azoto kiekio. Gauti tretinių aminogrupių turintys TK dariniai sutrumpintai žymimi TKTE.



**3.3 pav.** DEAE kiekio reakcijos mišinyje įtaka prie  $TK_{0,05}$  prijungto azoto kiekiui ir DEAE išeigai. NaOH 0,4 g/g, trukmė 2 h,  $t=20 \pm 1$  °C

Buvo užrašyti skirtingą prijungto azoto kiekį turinčių (3.3 pav.) TKTE FT-IR spektrai, kurie pateikti 3.4 paveiksle. Absorbcijos smailė ties  $1148\text{ cm}^{-1}$  (smailė B) yra susijusi su C–O–C virpesiais ir būdinga krakmolui bei jo dariniams. Ši smailė yra matoma tiek TK tiek visuose TKTE FT-IR spektruose. Tuo tarpu smailė A ties  $1455\text{ cm}^{-1}$  atsiranda tik TKTE spektruose ir jos intensyvumas didėja, didėjant prijungto azoto kiekiui. Ši smailė gali būti siejama tiek su –C–N virpesiais [48, 74], tiek su virpesiais būdingais –CH<sub>3</sub> grupei [75, 76].



**3.4 pav.** Skirtingą prijungto azoto kiekį turinčių TKTE FT-IR spektrai

Modifikuojant TK DEAE prie krakmolo hidroksigrupių prijungiamos trimetilaminogrupės. Be to, be tretinių aminogrubių, prie TK gali būti prijungtos ir tetrametilamonogrupės (1 schema), kaip ir modifikuojant celiuliozė [46]. Didėjant prijungto azoto kiekiui, didėja prijungtų tokių grupių kiekis, o tuo pačiu ir smailės A intensyvumas (3.4 pav.). Kadangi FT-IR spektrai gali skirtis intensyvumu, buvo apskaičiuotas būdingų smailių A ir B aukščių santykis, žinant, kad smailės B ( $1148\text{ cm}^{-1}$ ) intensyvumas nepriklauso nuo TK modifikavimo laipsnio. Gauti rezultatai pateikti 3.1 lentelėje. Šioje lentelėje taip pat pateiktas iš prijungto azoto kiekio apskaičiuotas prijungtų prie TK gliukopiranozės likučio (GPL) DEAE molių skaičius, t.y. pakeitimo laipsnis (PL). Kaip matyti iš lentelėje pateiktų duomenų, didėjant PL, didėja smailės A aukštis lyginant su smailės B aukščiu, t.y. didėja smailės A ( $1455\text{ cm}^{-1}$ ) intensyvumas.

**3.1 lentelė.** TKTE modifikavimo laipsnio įtaka FT-IR spektro būdingų smailių A ir B aukščių santykiui

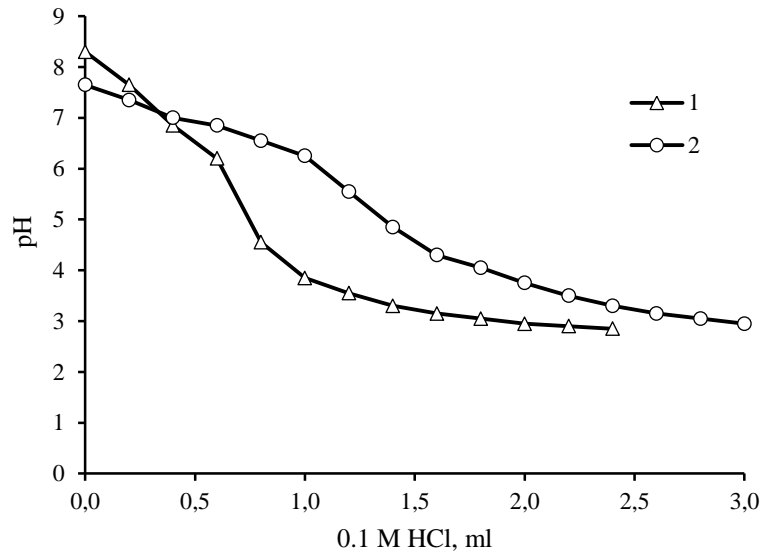
Prijungto azoto kiekis, %	PL	Būdingų smailių aukščių santykis $A_{1455\text{ cm}^{-1}}/B_{1148\text{ cm}^{-1}}$
0	0	0
0,9	0,11	0,02
1,7	0,25	0,15
3,0	0,57	0,48
4,2	1,0	0,67
4,6	1,21	0,85

### 3.2. Tretinių aminogrupių turinčių tinklinio krakmolo darinių sorbcinių savybių įvertinimas

Ketvirtinių aminiogrupių turintys krakmolo dariniai, tame tarpe tinklinių makromolekulių, gali adsorbuoti iš tirpalų įvairius anijonus: rūgštinius [77] ir dispersinius [78] dažiklius, šešiavalentį chromą [79] ar anijoninius jodo darinius [80]. Visais atvejais adsorbcija vyksta dėka stipriai išreikštos elektrosstatinės sąveikos tarp adsorbento teigiamo krūvio ženklo ketvirtinio aminiogrupių ir adsorbato anijonų. Mažėjant adsorbato katijoninių grupių baziškumui, gali keistis elektrosstatinės sąveikos su anijoninių grupių turinčiais junginiais intensyvumas.

Tretinių aminogrupių turinčių tinklinio krakmolo darinių sorbcinių savybių įvertinimui TK<sub>0,1</sub> buvo modifikuotas skirtingą DEAE kiekį (0,5 g/g ir 1 g/g) turinčiais reakcijos mišiniais optimaliomis sąlygomis (0,4 g/g NaOH, trukmė 2 h, temperatūra 20 ± 1 °C. Prijungta, atitinkamai, 1,4 % ir 2,9 % azoto, PL, atitinkamai, 0,2 ir 0,52. Gauti TKTE dariniai pavadinti, atitinkamai TKTE<sub>0,2</sub> ir TKTE<sub>0,52</sub>. Sutinkamai su 3.1 schemoje pateikta reakcijos lygtimis, modifikuojant TKTE gali turėti ne tik tretinių aminogrupių, bet ir tam tikrą skaičių ketvirtinių aminiogrupių, todėl potenciometrinio TKTE titravimo HCl kreivėse gali būti matomi du šuoliai, atitinkantis skirtingo baziškumo grupes [52]. Tačiau, kaip matyti iš 3.5 paveiksle pateiktų TKTE<sub>0,2</sub> ir TKTE<sub>0,52</sub> potenciometrinio titravimo kreivių, skirtingai nuo DEAE modifikuotų tirpių celiuliozės darinių [52], yra gautas tik vienas aiškiai išreikštas šuolis pH verčių intervale 4–6. Tokie rezultatai leistų teigti, kad modifikuojant TK DEAE gaunami TKTE dariniai, kuriuose vyrauja tretinio aminogrupės. Tačiau potenciometrinio titravimo metu gali būti gautos paklaidos, nes titruojami netirpūs vandenyje mikrogranulių pavidalo TKTE dariniai.



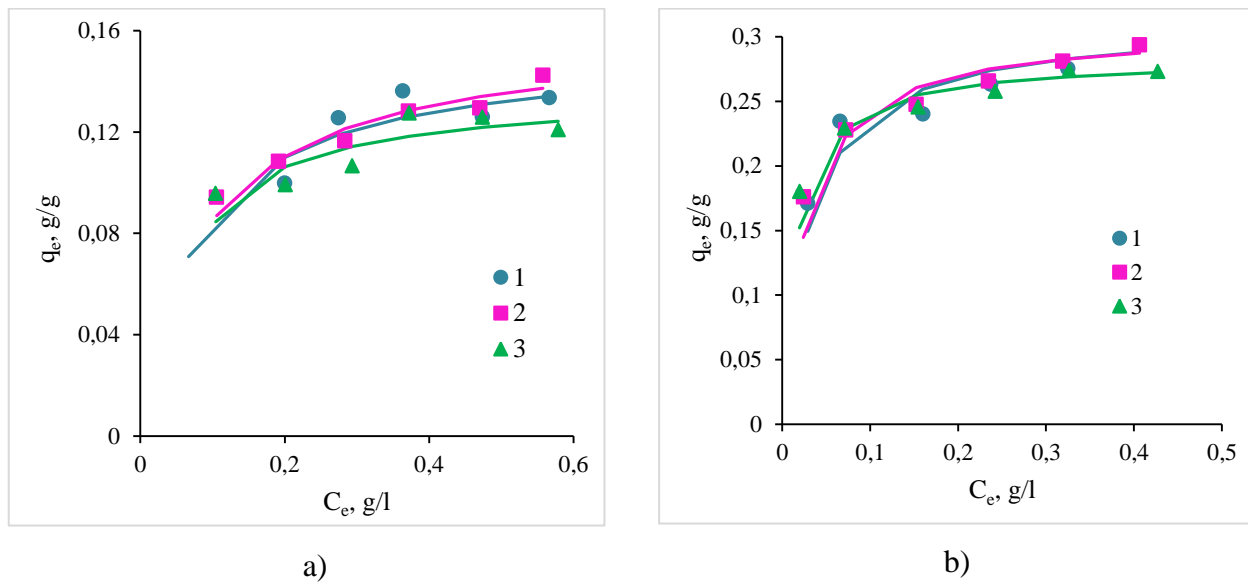


**3.5 pav.** Potenciometrinio titravimo kreivės: 1– TKTE<sub>0,2</sub>; 2 – TKTE<sub>0,52</sub>

Pagrindinis šio darbo tikslas yra TKTE panaudojimas bioaktyvių fenolinių rūgščių imobilizavimui. Fenolinės rūgštys TKTE būtų adsorbuojamos vykstant sąveikai tarp jų karboksigrupių ir TKTE tretinių aminograpių. Tiek vienu, tiek kitų grupių jonizacija priklauso nuo terpės pH vertės. TKTE tretinio aminogrupės yra pilnai jonizuotos, kai terpės pH vertė yra apie 4,5. Esant tokiai terpės pH vertei fenolinių rūgščių karbosigrupių jonizacija gali būti nepakankama. Iš kitos pusės, vykstant TK reakcijai su DEAE susidariusių ketvirtinio amoniograpių jonizacija nepriklauso nuo terpės pH vertės. Todėl TKTE sorbcinėms savybėms įvertinti, t.y. skirtingo baziškumo katijoninių grupių įtakai sorbcinėms savybėms įvertinti, pasirinktas stiprių anijoninių sulfograpių turintis dažiklis metilo oranžinis (MO) sulfo rūgšties natrio druskos pavidale ir fenolinių karboksirūgščių atstovas – vanilino rūgštis.

### **3.2.1. Sulfogrupę turinčio anijoninio dažiklio metilo oranžinio adsorbicija tretinių aminograpių turinčiais tinklinio krakmolo dariniais**

TKTE<sub>0,2</sub> ir TKTE<sub>0,52</sub> sorbcinėms savybėms įvertinti MO pusiausvyros sąlygomis buvo adsorbuotas iš tirpalų, kurių pH vertė 5,3±0,1, 22 °C, 30 °C ir 60 °C temperatūroje. Gautos adsorbicijos izotermės pateiktos 3.6 paveiksle. Gautoms adsorbicijos izotermėms aprašyti buvo panaudoti Lengmiuro, Freundlichio ir Dubinino-Radushkevichiaus adsorbicijos modeliai.



**3.6 pav.** MO adsorbcijos TKTE<sub>0,2</sub> (a) ir TKTE<sub>0,52</sub> (b) izotermės, kai adsorbcijos temperatūra: 1 – 22 °C; 2 – 30 °C; 3 – 60 °C. Taškai atitinka eksperimentinius duomenis, kreivės nubraižytos naudojant Lengmiuro modelio rodiklius

Apskaičiuotos Lengmiuro sorbcinės gebos  $Q_L$  bei pusiausvyros konstantos  $K_L$  vertės kartu su tiesės lygties pasiklivimo lygmens  $R^2$  vertėmis pateiktos 3.2 lentelėje. Gautos didelės pasiklivimo lygmens vertės ( $R^2 > 0,99$ ) rodo, kad Lengmiuro adsorbcijos modelis gerai aprašo gautus eksperimentinius duomenis. Išimtį sudaro MO adsorbciją TKTE<sub>0,2</sub> 22 °C temperatūroje, kuriai gautos mažesnės  $R^2$  vertės.  $R^2$  vertės patvirtina, kad MO adsorbcija TKTE pavyzdžiais vyksta dėka elektrostatinės sąveikos tarp TKTE tretinių aminogrupių ir MO sulfogrupės. Didėjant adsorbcijos temperatūrai, Lengmiuro sorbcinės gebos  $Q_L$  vertės mažėja tiek adsorbuojant MO TKTE<sub>0,2</sub>, tiek TKTE<sub>0,52</sub> t.y. didėjant temperatūrai pusiausvyros sąlygomis adsorbuojama mažiau MO. Tuo tarpu Lengmiuro pusiausvyros konstantos  $K_L$  vertės didėja, didėjant adsorbcijos temperatūrai. Apskaičiuotos Lengmiuro konstantų vertės MO adsorbcijai TKTE<sub>0,2</sub> 22 °C temperatūroje neatitinka aptarto dėsningumo, ir gali būti paaiškintos eksperimento metu gautu didele rezultatų sklaida.

Naudojant  $Q_L$  vertes ir žinant TKTE PL<sub>DEAE</sub> buvo apskaičiuotas prijungtų prie TK katijoninių grupių efektyvumas sujungiant MO dažiklį ( $EF$ ). Jeigu visos TKTE katijoninės grupės adsorbcijos metu dalyvauja sąveikoje su MO sulfogrupėmis,  $EF$  vertė turi būti lygi 1. Apskaičiuotos  $EF$  vertės taip pat pateiktos 3.2 lentelėje. Kaip matyti iš 3.2 lentelėje pateiktų duomenų, nors TKTE<sub>0,52</sub> adsorbuoja dvigubai daugiau MO dažiklio nei TKTE<sub>0,2</sub>, katijoninių grupių efektyvumas sujungiant MO abiejų TKTE yra praktiškai vienodas ir mažesnis nei 0,5, t.y. tik mažiau kaip pusė TKTE katijoninių grupių dalyvauja elektrostatinėje sąveikoje su MO sulfogrupėmis. Tai gali būti susiję su tretinių aminogrupių jonizacija. MO tirpalų pH vertė buvo apie 5,3. Esant tokiai tirpalo pH

vertei TKTE tretinių aminogrupių jonizacija nepakankama ir jos nedalyvauja elektrostatinėje sąveikoje. Tuo tarpu ketvirtinio amoniogrupių, kurios gali susidaryti sutinkamai su 3.1 schema, jonizacija nepriklauso nuo tirpalo pH vertės. Todėl galima galvoti, kad būtent jos yra MO dažiklio adsorbcijos TKTE centrai. MO dažiklis yra sulfo rūgšties natrio druskos pavidalo. Sumažinti MO dažiklio tirpalo pH vertę įpylus atitinkamos rūgšties negalima, nes rūgšties formoje jis tampa netirpus.

**3.2 lentelė.** MO adsorbcijos TKTE<sub>0,2</sub> ir TKTE<sub>0,52</sub> izotermių Lengmiuro adsorbcijos modelio rodikliai

Temperatūra, °C	$Q_L$ , mmol/g	$EF$ , mol/ekv	$K_L$ , 1/mmol	$R^2$
<b>TKTE<sub>0,2</sub></b>				
22	0,47	0,47	4,25	0,9690
30	0,49	0,49	3,73	0,9907
60	0,40	0,4	6,08	0,9956
<b>TKTE<sub>0,52</sub></b>				
22	0,95	0,46	10,52	0,9912
30	0,94	0,45	12,22	0,9968
60	0,87	0,42	19,31	0,9987

Iš MO adsorbcijos TKTE<sub>0,2</sub> ir TKTE<sub>0,52</sub> izotermių (3.6 pav.) apskaičiuotos Freundlichio konstantos  $n_F$  vertės ir Dubinino-Radushkevichiaus adsorbcijos energijos  $E_{DR}$  vertės, kartu šių modelių tiesės lygčių pasiklivimo lygmens  $R^2$  vertėmis pateiktos 3.3 lentelėje. Palyginus 3.2 ir 3.3 lentelėje pateiktas  $R^2$  vertes, galima teigti, kad Freundlichio ir Dubinino-Radushkevichiaus adsorbcijos modeliai adsorbcijos izotermes aprašo su kiek mažesne tikimybe nei Lengmiuro adsorbcijos modelis, ypač adsorbuojant MO TKTE<sub>0,2</sub>. Be to, Dubinino-Radushkevichiaus modelio  $R^2$  vertės yra didesnės nei Freundlichio modelio. Kaip matyti iš 3.3 lentelėje pateiktų duomenų, adsorbuojant MO dažiklį TKTE<sub>0,2</sub> ir TKTE<sub>0,52</sub>, didėjant adsorbcijos temperatūrai tiek Freundlichio, tiek Dubinino-Radushkevichiaus modelio rodiklių vertės didėja. Freundlichio konstantos  $n_F$  vertės yra intervale tarp 2 ir 10, kas parodo, kad sąlygos MO adsorbcijai abiem TKTE yra palankios [81]. Be to,  $n_F$  vertės didėja, didėjant adsorbcijos temperatūrai, ir yra didesnės bet kurioje iš tirtų temperatūroje adsorbuojant MO TKTE<sub>0,52</sub>.

Didėjant adsorbcijos temperatūrai, Dubinino-Radushkevichiaus adsorbcijos energijos  $E_{DR}$  vertės (3.3 lent.) didėja nuo 12,3 kJ/mol (22 °C temperatūroje) iki 20,0 kJ/mol (60 °C temperatūroje), adsorbuojant MO TKTE<sub>0,2</sub> ir, atitinkamai, nuo 15,4 kJ/mol iki 21,5 kJ/mol, adsorbuojant TKTE<sub>0,52</sub>. Tokios  $E_{DR}$  vertės patvirtina, kad MO adsorbcija TKTE vyksta dėka jonų mainų [82].

**3.3 lentelė.** MO adsorbcijos TKTE<sub>0,2</sub> ir TKTE<sub>0,52</sub> izotermių Freundlichio ir Dubinino-Radushkevichiaus adsorbcijos modelių rodikliai

Temperatūra, °C	Freundlichio modelis		Dubinino-Radushkevicho modelis	
	$n_F$	$R^2$	$E_{DR}$ , kJ/mol	$R^2$
<b>TKTE<sub>0,2</sub></b>				
22	3,6	0,9691	12,3	0,9683
30	4,2	0,9810	13,9	0,9773
60	7,2	0,933	20,0	0,9130
<b>TKTE<sub>0,52</sub></b>				
22	4,8	0,9944	15,4	0,9895
30	5,75	0,9858	17,2	0,9911
60	7,4	0,9728	21,5	0,9841

Naudojant MO adsorbcijos TKTE<sub>0,2</sub> ir TKTE<sub>0,52</sub> izotermių (6 pav.) duomenys buvo apskaičiuoti termodinaminiai MO adsorbcijos TKTE<sub>0,2</sub> ir TKTE<sub>0,52</sub> rodikliai: Gibso laisvosios energijos ( $\Delta G^\circ$ ), entalpijos ( $\Delta H^\circ$ ) ir entropijos ( $\Delta S^\circ$ ) pokyčiai:

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K_C; \quad (3.1)$$

$$\ln K_C = \frac{\Delta S^\circ}{R} - \frac{\Delta H^\circ}{RT}; \quad (3.2)$$

čia:  $K_C$  – termodinaminė pasiskirstymo konstanta, tarp adsorbato kiekio adsorbente ( $q_e$ , mol/g) ir adsorbtyvo kiekio tirpale ( $C_e$ , mol/l) pusiausvyros sąlygomis;  $T$  – temperatūra, K;  $R$  – universalioji dujų konstanta, J/mol·K.

Termodinaminės pasiskirstymo konstantos  $K_C$  vertė gali būti gauta atidėjus eksperimentinius adsorbcijos izotermių duomenis  $\ln q_e/C_e$  nuo  $q_e$  koordinatėse [83, 84]. Gautos tiesės lygties atkirtimas yra  $\ln K_C$  vertė. Žinant  $\ln K_C$  vertes,  $\Delta H^\circ$  ir  $\Delta S^\circ$  vertės yra apskaičiuojamos iš tiesės

polinkio ir atkirtimo, atidėjus priklausomybę  $\ln K_C$  nuo  $1/T$ . Apskaičiuoti termodinaminiai ATC adsorbcijos  $TKTE_{0,2}$  ir  $TKTE_{0,52}$  rodikliai yra pateikti 3.4 lentelėje kartu su tiesės lygčių pasiklovimo lygmens  $R^2$  vertėmis.

Gibso laisvosios energijos vertė suteikia informacijos apie adsorbato giminiškumą adsorbentui ir adsorbcijos varomasias jėgas. Kuo didesnė neigiama  $\Delta G^\circ$  vertė, tuo spontaniškesnė adsorbcija, tuo didesnė pasiskirstymo konstantos  $K_C$  vertė, ir tuo daugiau adsorbato, nusistovėjus pusiausvyrai, yra sujungta adsorbentu. Kaip matyti iš 3.4 lentelėje pateiktų duomenų, adsorbuojant MO tiek  $TKTE_{0,2}$ , tiek  $TKTE_{0,52}$ , gautos neigiamos  $\Delta G^\circ$  vertės, kurios didėjo, didėjant adsorbcijos temperatūrai, t.y. MO adsorbcija abiem tirtais TKTE yra spontaniška. MO giminiškumas TKTE didėja didėjant temperatūroje, o esant tai pačiai temperatūrai yra didesnis adsorbuojant  $TKTE_{0,52}$ . Šie duomenys koreliuoja su Freundlichio ir Dubinino-Radushkevichiaus adsorbcijos modelių rodiklių vertėmis, parodančiomis, kad jonų mainai tarp MO ir TKTE spartėja didėjant adsorbcijos temperatūrai.

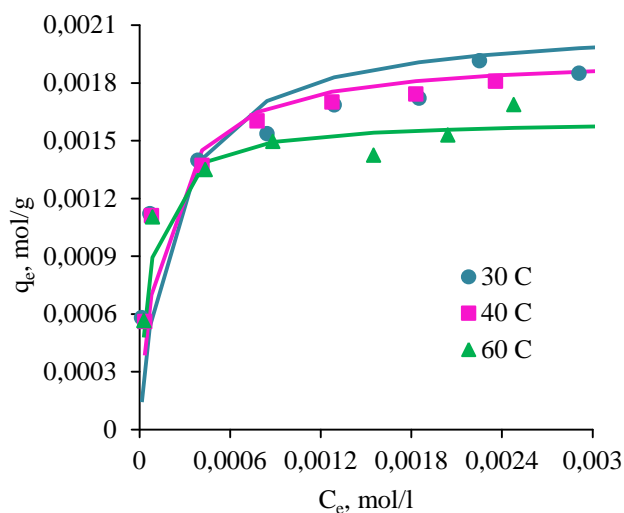
Apskaičiuotos entalpijos  $\Delta H^\circ$  ir entropijos  $\Delta S^\circ$  pokyčių vertės yra teigiamos tiek adsorbuojant MO  $TKTE_{0,2}$ , tiek  $TKTE_{0,52}$  (3.4 lent.). Teigiamos  $\Delta H^\circ$  vertės parodo, kad MO adsorbcija TKTE yra endoterminė, adsorbcijos metu šiluma yra sunaudojama. Teigiamą šilumos poveikį adsorbcijai, ką patvirtina ir didėjant temperatūrai, didėjančios Freundlichio ir Dubinino-Radushkevichiaus adsorbcijos modelio konstantų vertės (3.3 lent.) bei didėjančios Lengmiuro pusiausvyros konstantos  $K_L$  (3.2 lent.). Teigiamos  $\Delta S^\circ$  vertės parodo, kad adsorbuojant sulfogrupę turintį MO dažiklį TKTE sistemos tvarka mažėja. Sistemos tvarkos mažėjimas gali būti siejama su tuo, kad MO ir TKTE jonogeninių grupių dehidratacijos metu vykstantis sistemos tvarkos su mažėjimas yra didesnis už sistemos tvarkos padidėjimą dėl MO adsorbcijos TKTE.

**3.4 lentelė.** Termodinaminiai MO adsorbcijos TKTE<sub>0,2</sub> ir TKTE<sub>0,52</sub> rodikliai

Temperatūra, °C	$\ln K_C$	$K_C$	$R^2$	$\Delta G^\circ$ , kJ/mol	$\Delta H^\circ$ , kJ/mol	$\Delta S^\circ$ , J/mol K	$R^2$
<b>TKTE<sub>0,2</sub></b>							
22	1,57	4,8	0,9955	-3,9	66	238	0,9996
30	2,35	10,5	0,9514	-5,9			
60	4,67	107	0,8958	-12,2			
<b>TKTE<sub>0,52</sub></b>							
22	4,55	95	0,9741	-11,2	57	231	0,9686
30	5,64	283	0,9881	-14,2			
60	7,33	1527	0,9765	-19,1			

### 3.2.2. Vanilino rūgšties adsorbcija tretinių aminogrupių turinčiais tinklinio krakmolo dariniais

Kaip bioaktyvių fenolinių rūgščių atstovas adsorbcijai tirti buvo pasirinkta vanilino rūgštis. Vanilino rūgšties tirpumas vandenyje 14 °C temperatūroje yra 1,5 g/l, disociacijos konstanta  $pK_a=4,16$ . Vanilino rūgštis adsorbuota pusiausvyros sąlygomis TKTE<sub>0,52</sub> iš tirpalų, kurių pH vertė  $3,2\pm 0,2$ , skirtingose temperatūrose. TKTE<sub>0,52</sub> pasirinktas, kaip pasižymintis didesne sorbcine geba (3.2 lent.). Preliminarūs kinetiniai bandymai parodė, kad adsorbcijos pusiausvyra yra pasiekama per pirmąsias 30 min. Tačiau patikimiems rezultatams gauti adsorbcijos bandymai buvo pratęsti iki 60 min. Gautos adsorbcijos izotermės pateiktos 3.7 paveiksle. Izotermėms aprašyti pritaikyti Lengmiuro, Freundlichio ir Dubinino-Radushkevichiaus adsorbcijos modeliai. Kaip adsorbuojant TKTE MO dažiklį, buvo apskaičiuotas katijoninių TKTE grupių efektyvumas sujungiant vanilinę rūgštį EF. Skaičiavimų rezultatai pateikti 3.5 lentelėje kartu su tiesės lygčių pasiklovimo lygmeniu.



**3.7 pav.** Vanilino rūgšties adsorbcijos TKTE<sub>0,52</sub> izotermės, kai adsorbcijos temperatūra: 1 – 30 °C; 2 – 40 °C; 3 – 60 °C. Trukmė 60 min. Taškai atitinka eksperimentinius duomenis, kreivės nubraižytos naudojant Lengmiuro modelio rodiklius

**3.5 lentelė.** Vanilino rūgšties adsorbcijos TKTE<sub>0,52</sub> izotermių Lengmiuro, Freundlichio ir Dubinino-Radushkeviciaus adsorbcijos modelio rodikliai

Temperatūra, °C	Lengmiuro modelis				Freundlichio modelis		Dubinino-Radushkeviciaus modelis	
	$Q_L$ , mmol/g	$K_L$ , 1/mmol	$EF$ , mol/ekv.	$R^2$	$n_F$	$R^2$	$E_{DR}$ , kJ/mol	$R^2$
30	2,12	4,88	1,00	0,9853	6,5	0,9561	18,7	0,9247
40	1,89	7,86	0,92	0,9945	6,9	0,9918	19,7	0,9889
60	1,61	14,48	0,78	0,994	8,05	0,9576	22,5	0,9453

Kaip matyti iš 3.5 lentelėje pateiktų duomenų, kaip ir aprašant MO adsorbcijos (3.2 ir 3.3 lent.), vanilino rūgšties adsorbcijos TKTE<sub>0,52</sub> izotermes geriausiai aprašo Lengmiuro adsorbcijos modelis (gautos didžiausios pasiklovimo lygmens  $R^2$  vertės). Su kur kas mažesniu pasiklovimo lygmeniu ( $R^2 > 0,92$ ) vanilino rūgšties adsorbcijos TKTE<sub>0,52</sub> izotermes aprašo Freundlichio ir Dubinino-Radushkeviciaus adsorbcijos modeliai.

Didėjant adsorbcijos temperatūrai, Lengmiuro sorbcinės gebos  $Q_L$  vertės mažėja, o Lengmiuro pusiausvyros konstantos  $K_L$  vertės didėja. Reikia atkreipti dėmesį, kad vanilino rūgšties TKTE<sub>0,52</sub> adsorbuoja beveik du kartus daugiau nei MO dažiklio, pvz., 30 °C temperatūroje  $Q_L$  vertė adsorbuojant vanilinę rūgštį yra 2,12 mmol/g, o adsorbuojant MO dažiklį – 0,94 mmol/g (3.5 lent.).

Atitinkamai, kur kas didesnis  $TKTE_{0,52}$  katijoninių grupių efektyvumas sujungiant vanilinę rūgštį. 30 °C  $EF$  vertė lygi 1,02 mol/ekv. Didesnį  $TKTE_{0,52}$  katijoninių grupių efektyvumą adsorbuojant vanilinę rūgštį galima būtų paaiškinti mažesne natūralia vanilino rūgšties tirpalų verte ( $pH=3,2\pm 0,2$ ). Esant tokiai tirpalo pH vertei jonizuojasi tretinės aminogrupės ir gali dalyvauti sąveikoje su vanilino rūgšties karboksigrupėmis. Palyginus  $TKTE_{0,52}$  katijoninių grupių efektyvumą  $EF$  sujungiant MO dažiklį ir vanilinę rūgštį, galima padaryti išvadą, kad tretinių amino- ir ketvirtinių amoniogrupių kiekis  $TKTE_{0,52}$  yra panašus.

Didėjant vanilino rūgšties adsorbcijos  $TKTE_{0,52}$  temperatūrai, kaip ir adsorbuojant MO dažiklį, didėja Freundlichio adsorbcijos modelio rodiklio  $n_F$  ir Dubinino-Radushkevichiaus adsorbcijos energijos  $E_{DR}$  vertės (3.5 lent.), parodančios, kad sąlygos adsorbcijai vykti yra palankios, adsorbcija vyksta jonų aminų dėka. Be to, šios vertės toje pačioje temperatūroje vanilino rūgšties adsorbcijos atveju yra kiek didesnės nei adsorbuojant MO dažiklį. T.y. patvirtina prielaidą apie teigiamą mažesnės vanilino rūgšties tirpalo pH vertės poveikį  $TKTE_{0,52}$  tretinių aminogrupių jonizacijai. Jonizuojantis tretinėms aminogrupėms bendras jų ir ketvirtinių amoniogrupių įnašas į sąlygas jonų mainams tarp vanilino rūgšties ir  $TKTE_{0,52}$  padidėja.

Su mažesnėmis pasikliovimo lygmens vertėmis buvo apskaičiuoti ir termodinaminiai vanilino rūgšties adsorbcijos  $TKTE_{0,52}$  rodikliai (3.6 lent.), visų pirma, Gibso laisvosios energijos pokyčio  $\Delta G^o$  vertės. Šios vertės atitinkamoje temperatūroje yra panašios į  $\Delta G^o$  vertės adsorbuojant MO dažiklį (3.4 lent.), ir parodo, kad abiejų adsorbatų giminiškumas  $TKTE_{0,52}$  yra panašus. Šiek tiek didesnės gautos ir teigiamos entalpijos  $\Delta H^o$  ir entropijos  $\Delta S^o$  pokyčių vertės, lyginant su gautomis adsorbuojant MO dažiklį. Adsorbuojant vanilinę rūgštį dar labiau yra išreikštas teigiamas šilumos poveikis procesui, o sistemos tvarka adsorbcijos išdavoje sumažėja.

**3.6 lentelė.** Termodinaminiai vanilino rūgšties adsorbcijos  $TKTE_{0,52}$  rodikliai

Temperatūra, °C	$\ln K_C$	$K_C$	$R^2$	$\Delta G^o$ , kJ/mol	$\Delta H^o$ , kJ/mol	$\Delta S^o$ , J/mol K	$R^2$
30	5,68	293	0,8779	-14,3			
40	7,19	1321	0,9151	-18,7	77	303	0,9607
60	8,53	5043	0,8276	-23,6			

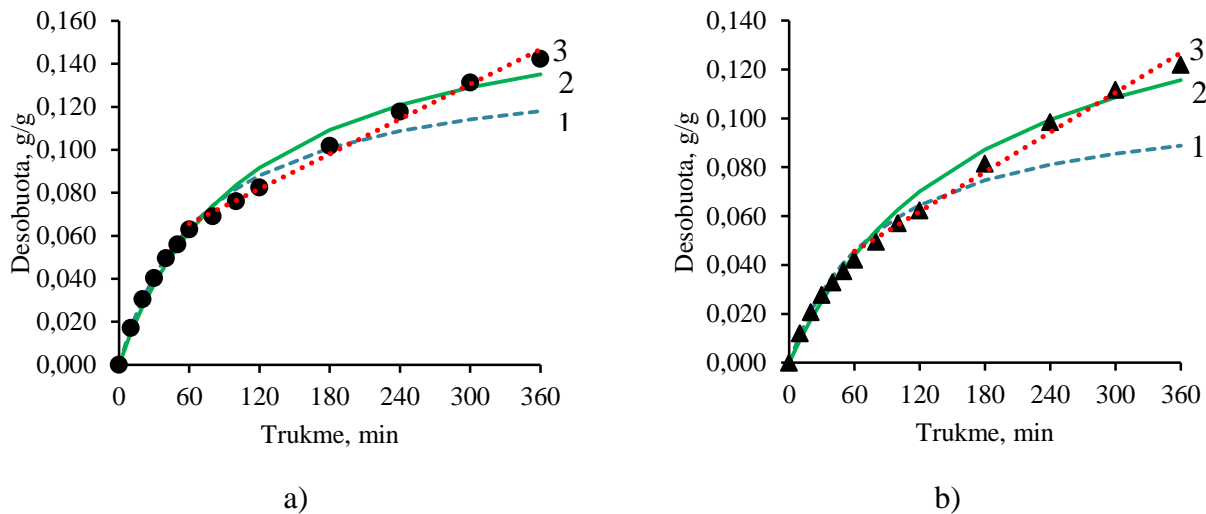
Apibendrinus šiame pateiktus tyrimų duomenis, galima padaryti išvadą, kad  $TKTE$  katijoniniu grupių efektyvumas, sujungiant vanilinę rūgštį, 30 °C temperatūroje pusiausvyros sąlygomis yra



apie 1, t.y. sąveikoje su rūgšties karboksigrupėmis dalyvauja visos TKTE katijoninės grupės: tiek tretinio amino-, tiek ketvirtinio amoniogrupės. Taigi TKTE gali efektyviai adsorbuoti iš tirpalų bioaktyvius anijoninius fenolinius junginius.

### 3.3. Vanilino rūgšties desorbicija į skirtingos sudėties buferinius tirpalus

Praktiniu požiūriu nemažiau svarbi yra galimybė atpalaiduoti TKTE adsorbuotą vanilinę rūgštį. Tyrimams buvo pasirinktas TKTE<sub>0,52</sub> bandinys turintis 0,308 g/g adsorbuotos vanilino rūgšties. Preliminarūs bandymai parodė, kad į distiliuotą vandenį iš tokio bandinio per 5 valandas yra atpalaiduojam tik mažiau kaip 4 % vanilino rūgšties. Tuo tarpu į acetatinį buferinį tirpalą, kurio pH vertė 5,0, sudarytą iš acto rūgšties ir natrio acetato tirpalų, per tą patį laiką buvo atpalaiduota 36 %, o į fosfatinį buferį, kurio pH vertė 6,8, sudaryta iš dikalio vandenilio ir kalio divandenilio fosfatų tirpalų, – 43 % adsorbuotos vanilino rūgšties. 3.8 paveiksle yra pateiktos kinetinės vanilino rūgšties desorbicijos į fosfatinį ir acetatinį buferius kreivės. Iš paveiksle pateiktų kreivių matyti, vanilino rūgšties į fosfatinį buferinį tirpalą desorbuojama daugiau ir greičiau, lyginant su jos desorbicija į acetatitinį buferinį tirpalą.



**3.8 pav.** Vanilino rūgšties desorbicijos į fosfatinį pH=6,8 (a) ir acetatinį pH=5,0 (b) buferinius tirpalus kinetinės kreivės. Per eksperimentinius taškus kreivės nubraižytos naudojant: 1 – I-ojo laipsnio kinetinę lygtį; 2 – II-ojo laipsnio kinetinę lygtį; 3 – tiesės lygtį desorbicijai nuo 60 min. Pradinis TKTE<sub>0,52</sub> turėjo 0,308 g/g adsorbuotos vanilino rūgšties. Desorbicijos temperatūra 20±1 °C

3.8 paveiksle taškais pavaizduotiems eksperimentiniams duomenims aprašyti pritaikytos pseudo-pirmojo (3.3) ir pseudo-antrojo (3.4) laipsnio kinetinės lygtys:

$$\frac{1}{q_t} = \frac{k_I}{q_e \cdot t} + \frac{1}{q_e} \quad (3.3)$$

$$\frac{1}{q_t} = \frac{1}{(q_e)^2 \cdot k_{II}} + \frac{1}{q_e} \cdot t \quad (3.4)$$

čia:  $q_t$  ir  $q_e$  – desorbuotos rūgšties kiekis laiko momentu  $t$  (min) ir pusiausvyros sąlygomis, g/g;  $k_I$  – pseudo-pirmojo laipsnio greičio konstanta, 1/min;  $k_{II}$  pseudo-antrojo laipsnio greičio konstanta, g/g·min.

Apskaičiuotos  $q_e$  ir I-ojo be II-ojo laipsnio greičio konstantų vertės kartu su tiesės lygčių pasiklivimo lygmenens  $R^2$  vertėmis pateiktos 3.7 lentelėje. Kaip buvo galima tikėtis, vanilino rūgšties desorbcija su didesniu pasiklivimo lygmeniu ( $R^2 > 0,99$ ) yra aprašoma pseudo-pirmojo laipsnio lygtimi. Tačiau, kai naudojant 3.7 lentelėje pateiktas pseudo-pirmojo ir pseudo-antrojo laipsnio rodiklių vertes buvo nubraižytos kreivės (3.8 pav., a ir b, 1 ir 2 kr.), eksperimentinius taškus šios kreivės atitiko tik pirmąsias 60 min. Toliau kreivės ir eksperimentiniai taškai nesutapo, ypač kreivės, nubraižytos naudojant pseudo-pirmojo laipsnio rodiklių vertes, t.y. nesutampa eksperimento metu gautos ir apskaičiuotas pagal kinetinius modeliu  $q_e$  vertės. Viena tokių neatitikimo priežasčių gali būti ta, kad pradedant 60 minute, desorbcijos rezultatai gali būti aprašyti tiesės lygtimi su didesne nei 0,99 pasiklivimo verte (3.8 pav., a ir b, 3 kr.). Tokią skirtingą desorbcijos eigą galima būtų paaiškinti skirtinga vanilino rūgšties karboksigrupių sąveika su tretinių amino- ir ketvirtinių amoniogrupėmis.

**3.7 lentelė.** Kinetiniai vanilino rūgšties desorbcijos iš TKTE<sub>0,52</sub> į fosfatinį ir acetatinį buferinius tirpalus rodikliai

Buferinis tirpalas	Pseudo-pirmojo laipsnio			Pseudo-antrojo laipsnio		
	$q_e$ , g/g	$k_I$ , 1/min	$R^2$	$q_e$ , g/g	$k_{II}$ , g/g·min	$R^2$
Fosfatinis (pH=6,8)	0,142	73,5	0,9971	0,177	0,051	0,9796
Acetatinis (pH=5,0)	0,109	83,9	0,9911	0,172	0,033	0,9565

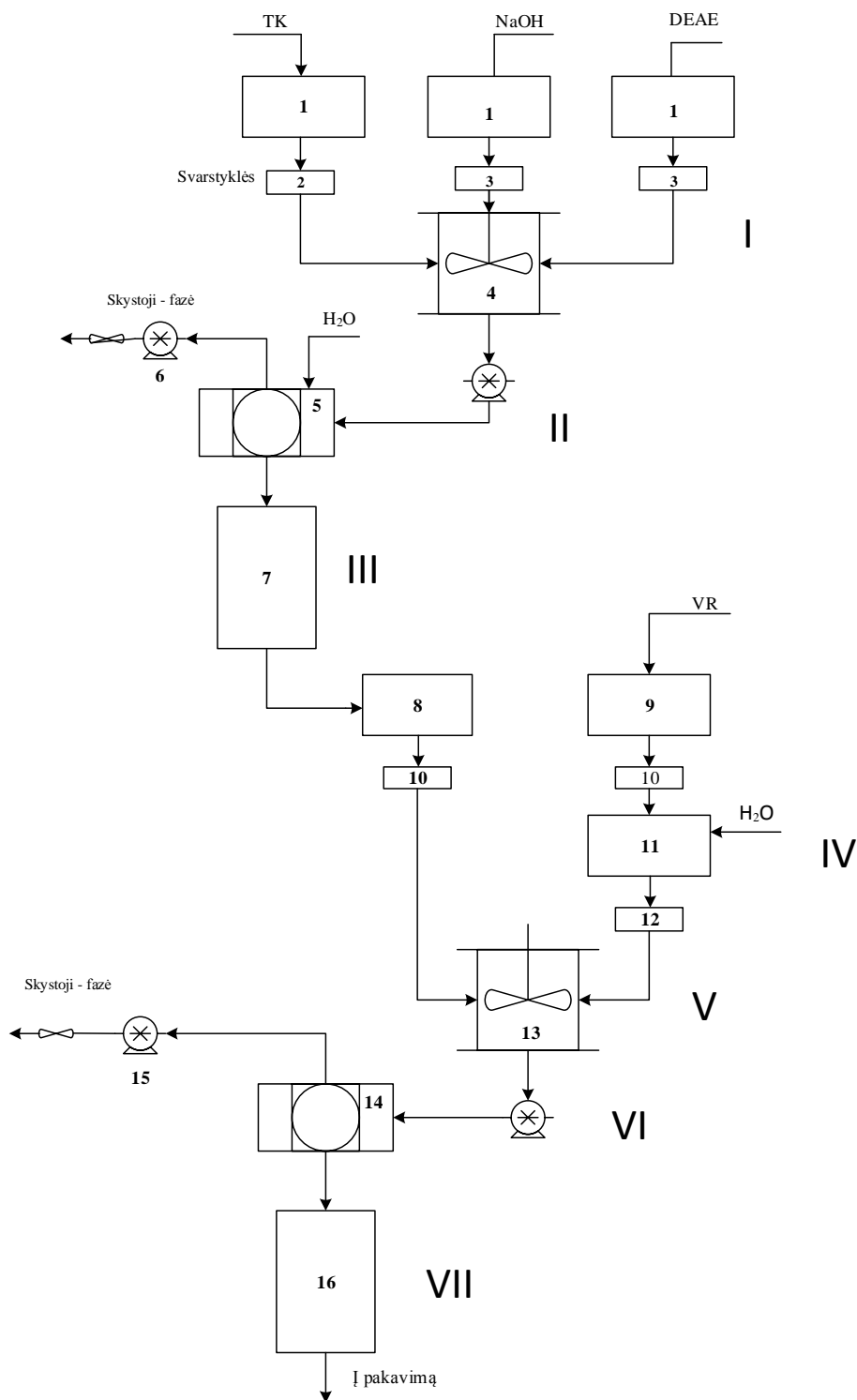
Apibendrinus pateiktus duomenis, galima padaryti išvadą, kad TKTE gali net adsorbuoti vanilinę rūgštį, bet ir atpalaiduoti ją į įvairios sudėties ir pH vertės buferinius tirpalus, t.y. TKTE gali būti panaudotas bioaktyvių fenolinių rūgščių imobilizavimui.

### 3.4. TKTE su adsorbuota vanilino rūgštimi gamybos technologinė schema

Iš 3.1–3.3 skyriuose pateiktų duomenų seka, kad vanilo rūgštis gali būti imobilizuota adsorbuojant ją TKTE, gautu modifikuojant TK kambario temperatūroje DEAE šarminėje terpėje.

Siūloma TKTE su imobilizuota vaniline rūgštimi gamybos technologinė schema (3.9 pav.) susidedanti iš dviejų stadijų: TK modifikavimo DEAE ir vanilino rūgšties adsorbcijos TKTE mikrogranulėmis.

TK mikrogranulės, DEAE ir NaOH bus saugomi bunkeriuose (1), dozuojami svarstyklėmis (2) ir skysčio dozatoriais (3) (3.9 pav.). Atsvertos TK mikrogranulės tiekiamas į reaktorių–maišyklę (4), o NaOH ir DEAE tirpalai į jį supilami per tūrinus dozatorius (3). Reakcijos mišinys reaktoriuje–maišyklėje maišomas 2 val., tirpalo temperatūra  $20 \pm 2$  °C. Gautos TKTE mikrogranulės plaunamos vandeniui ir atskiriamos periodinėje nusodinamojoje centrifūgoje (5). Pašalinta skystoji fazė siurbliu (6) išleidžiamos į kanalizaciją, TKTE mikrogranulės išdžiovinamos konvekciniame džiovykloje (7) pseudoverdančiame sluoksnyje 90 °C temperatūroje. Išdžiovintos TKTE mikrogranulės patenka į bunkerį (8). Reikiamas kiekis TKTE mikrogranulių atsveriamas svarstyklėmis (10) ir tiekiamas į adsorberį (13). Vanilino rūgštis milteliai dozuojami svarstyklėmis (10) ir paduodami į tirpintuvą (11), į kurį įpilamas reikiamas vandens kiekis. Gautas vanilino rūgšties tirpalas per tūrinį dozatorių (12) patenka į periodinį veikimo adsorberį (13), kuriame vanilino rūgštis yra adsorbuojama TKTE mikrogranulėmis 30 °C temperatūroje. Adsorbcijos trukmė 30 min. TKTE/VR mikrogranulių suspensija sukonzentruojama būgniniame vakuumfiltre (16). Pašalinta skystoji fazė siurbliu (15) išleidžiama į kanalizaciją, o TKTE/VR mikrogranulės išdžiūvinamos konvekciniame džiovykloje (16), pseudoverdančiame sluoksnyje 90 °C temperatūroje. Išdžiovintos TKTE/VR mikrogranulės patenka į produkcijos pakavimo sandelį.



**3.9 pav.** Vanilino rūgšties adsorbicija tinkliniu TKTE periodinio veikimo technologinė schema: I – TKTE gaminimas; II – TKTE mikrogranulių išplovimas; III, VII – džiovinimas; IV – VR tirpalo paruošimas; V – adsorberis; VI – filtravimas. Įrenginiai: 1, 8, 9 – bunkeriai; 2, 10 – svarstyklės; 3, 12 – tūrinis dozatorius; 4 – reaktorius-maišyklė; 5 – nusodinamoji centrifuga; 6, 15 – siurbliai; 7, 16 – konvekcinė džiovykla pseudoverdančiame sluoksnyje; 11 – tirpintuvas; 13 – adsorberis; 14 – būgninis vakuuminis filtras

## 4. Išvados

1. Parinktos optimalios tinklinio krakmolo (TK) reakcijos su (2-chloretil)-dietilamino hidrochloridu (DEAE) šarminėje terpėje sąlygos: reakcijos trukmė 2 h, temperatūra  $20 \pm 1$  °C, natrio šarmo kiekis 0,4 g/g DEAE. DEAE kiekis reakcijos mišinyje priklauso nuo norimo gauti pakeitimo laipsnio (PL). Tretinių aminogrupių turinčių krakmolo darinių gavimas patvirtintas FT-IR spektroskopiniais tyrimais.

2. Ištirta pusiausviroji anijoninio dažiklio metilo oranžinio (MO) adsorbcija skirtingo PL TKTE (PL, atitinkamai, 0,2 ir 0,52) 22 °C, 30 °C ir 60 °C temperatūroje. Gautoms adsorbcijos izotermėms aprašyti pritaikyti dviejų kintamųjų adsorbcijos modeliai bei apskaičiuoti termodinaminiai adsorbcijos rodikliai:

2.1. Su didžiausia tikimybe MO adsorbcija TKTE aprašė Lengmiuro adsorbcijos modelis ir patvirtino, kad adsorbcija vyksta dėka elektrostatinės sąveikos. Naudojant Lengmiuro sorbcinės gebos  $Q_L$  vertes apskaičiuotas TKTE katijoninių grupių efektyvumas sujungiant MO dažiklį (*EF*) parodė, kad tik mažiau kaip pusė TKTE katijoninių grupių dalyvauja elektrostatinėje sąveikoje su MO sulfogrupėmis.

2.2. Neigiamos Gibso laisvosios energijos pokyčio parodė, kad MO adsorbcija TKTE vyksta spontaniškai, o teigiamos entalpijos ir entropijos pokyčių vertės, kad adsorbcija yra endoterminė ir sistemos tvarka adsorbcijos metu sumažėja.

3. Ištirta pusiausviroji vanilino rūgšties adsorbcija TKTE, kurio PL 0,52, 30, 40 ir 60 °C temperatūroje. Gautoms adsorbcijos izotermėms aprašyti pritaikyti dviejų kintamųjų adsorbcijos modeliai bei apskaičiuoti termodinaminiai adsorbcijos rodikliai:

3.1 Su didžiausia tikimybe vanilino rūgšties adsorbcija TKTE<sub>0,52</sub> taip pat aprašo Lengmiuro adsorbcijos modelis, kas patvirtina jonų mainus, kaip proceso varomąją jėgą. Vanilino rūgšties to paties PL TKTE adsorbuoja beveik du kartus daugiau nei MO dažiklio, t.y. TKTE katijoninių grupių efektyvumas (*EF*) sujungiant vanilino rūgštį yra didesnis. *EF* vertės, priklausomai nuo temperatūros, yra intervale 0,78–1,00 mol/ekv.

3.2. Neigiamosios Gibso laisvosios energijos pokyčio vertės parodė, kad tiek MO, tiek vanilino rūgšties giminiškumas TKTE<sub>0,52</sub> yra panašus. Gautos didesnės teigiamos  $\Delta H^\circ$  vertės adsorbuojant vanilinę rūgštį parodė labiau yra išreikštą teigiamą šilumos poveikį procesui.

4. TKTE adsorbuotos vanilino rūgšties desorbcijos kambario temepatūroje tyrimai parodė, kad per 5 h į acetatinį buferinį tirpalą (pH=5,0), yra atpalaiduojama 36 %, o į fosfatinį buferinį tipalą (pH=6,8) – 43 % vanilino rūgšties.

5. Pasiūlyta TKTE mikrogranulių su adsorbuota vanilino rūgštimi gamybos technologinė schema ir parinkti atskiroms technologinėms operacijoms atlikti reikalingi įrenginiai.

## Literatūros sąrašas

1. Dekker M. Polysaccharides – Structure diversity and functional versatility. Second edition. New York, 2005, p. 1204
2. Thomas D. J., Atwell W. A., Jansson P.E., Krisman C.R. Starches. Eagan Press. USA, 1999, p. 1 – 48.
3. Ubwa S. T., Abah J., Asemave K., Shambe T. Studies on the Gelatinization Temperature of Some Cereal Starches. International Journal of Chemistry. 2012, vol. 6, p. 1916 – 9698.
4. Kavaliauskaitė R. Summary of Doctoral dissertation. Kaunas, 2007
5. Singh J., Singh N. Studies on the morphological and rheological properties of granular cold water soluble corn and potato starches. Food Hydrocolloids. 2003, vol. 17, p. 63– 72.
6. Salomonsson A. C. B. A., Anderson R. E., Torneport L. J., Theander O.  $^1\text{H}$  – and  $^{13}\text{C}$  – NMR study of bromine – oxidised potato starch. Carbohydr. Res., 1991, vol. 217, p. 221 – 225.
7. Xu A., Seib P. A., Cereal Sci., A. Determination of the level and position of substitution in hydroxypropylated starch. 1997, vol. 25, p. 17 – 26.
8. Wilke O., Mischnick P. Determination of the level and position of substitution pattern of cationic starch ether. Starch/Stärke. 1997, vol. 49, p. 453 – 458.
9. Wilke O., Mischnick P. Analysis of cationic starches: determination of the substitution pattern of O-(2-hydroxy-3-trimethylammonium)propyl ethers. Carbohydr. Res. 1995, vol. 275, p. 309 – 318.
10. Manelius R., Nurmi K., Bertof E. Enzymatic and acidic hydrolysis of cationized waxy maize starch granules. Cereal Chem. 2000, vol. 77, p. 345 – 353.
11. Kaur et al. B. Progress in starch modification in the last decade. Food Hydrocolloids. 2012, vol. 26, p. 398 – 404.
12. Swinkels J. J. M. Industrial starch chemistry. Properties, modifications and applications of starches. AVEBE, Vendam – Holand. Product information. Reg. No: 05.00.02.006 EF
13. Liu H. . Corke H., Ramsden L. Functional properties and enzymatic digestibility of cationic and cross – linked cations ae, wx and normal maize starch. J. Agric. Food Chem. 1999, vol. 47, p. 2523 – 2528.
14. Shifan D., Ravenelle F., Mateescu M.A., Marchessault R.H. Change in the V/B polymorph ratio and T1 relaxation of epichlorohydrin crosslinked high amylose starch excipient. Starch/Stärke. 2000, vol. 52, p. 186 – 195.
15. Hosney R. C. Starch, in principles of cereal science and technology // 2<sup>nd</sup> ed. Am. Assoc. Cereal Chem. Inc., St Paul, Minesota. 1994, p. 54 – 57
16. Kuniak L., Marchessault R.H. Study of the cross – linking reaction between epichlorohydrin and starch. Starch/Stärke. 1972, vol. 24, p. 110 – 116.
17. Hoover R., Sosulski F. Effect of cross - linking on function properties of legume starches. Starch/Stärke. 1986, vol. 38, p. 149 – 155.
18. Quan Y. Kweon M.R., Sosulski F. Effect of cross - linking on function properties of cationic corn starch. Starch/Stärke. 1997, p. 458 – 464.

19. Shiftan D., Ravenelle F., Mateescu M.A., Marchessault R.H. Change in the V/B polymorph ratio and T1 relaxation of epichlorohydrin crosslinked high amylose starch excipient. *Starch/Stärke*. 2000, vol. 52, p. 186 – 195.
20. Chowdhury, J.K. *Biochem. Z.* 1924, P. 76.
21. Sangseethong K., Ketsilp S., Sriroth K. The role of reaction parameters on the preparation and properties of carboxymethyl cassava starch. BIOTEC, Thailand, 2004.
22. Heinze T., Haack V., Rensing S. Starch derivatives of high degree of functionalization. Preparation 2-hydroxypropyltrimethylammonium chloride starches. *Starch/ Stärke*. 2004, vol. 56, p. 288 – 296.
23. Kweon M. R., Sosulski F. W., Bhirud P. R. Cationization of Waxy and normal Corn Barely Starches by an Aqueous Alcohol Process. 1997, T. 49, vol. 2, p. 59 – 66.
24. Vilhervaara T., Bruun H. H., Beckman R., Paakkanen M. The effect of different method of cationization on the starch granules and its gelatinization product. *Starch/ Stärke* 42. 1990, vol. 2, p.64 – 68.
25. Kweon M. R., Bhirud P. R., Sosulski F. W. An aqueous alcoholic – alkaline process of cationization of corn and pea starches. *Starch/ Stärke*. 1996, vol. 48 (6), p. 214 – 220.
26. Khalil M. I., Frag S., Preparation of some cationic using the dry process. *Starch/ Stärke*. 1998, vol. 50 (6), p. 267 – 271.
27. Heinze T., Heinze U., Grote C., Kötz J., Lazik W. Starch Derivatives of High Degree of Functionalization Homogeneous Trilylation of Starch and Subsequent Carboxymethylation. *Starch/ Stärke*44. 2001, vol. 53, p. 261 – 268.
28. Fleche G. *Starch Conversion Technology*. 1985, p. 73.
29. Pat. 4281109, JAV. TPKE C 08B 031/10.1981.
30. Ayoub A., Gruyer S., Bliard C. Enzymatic degradation of hydroxypropyltrimethyl ammonium wheat starches. *International Journal of biological macromolecules*. 2003, vol. 32 (3 – 5), p. 209 – 216.
31. Carr E., Bagby M. O. Preparation of cationic starch ether: a reaction efficiency study. *Starch/ Stärke*. 1981, vol.
32. Bendoraitienė J., Klimavičiūtė R., Žemaitaitis A. Preparation of high – substituted cationic starch in presence of organic bases. *Starch/ Stärke*. 2012, vol. 10, p. 1 – 8.
33. Hans W., Robert L. Opportunities and challenges for starch in paper industry. *Starch/ Stärke*. 1998, vol. 50, p. 396 – 402.
34. Blennow A., Leohardt P., Bandsholm O., Madsen M. H. Starch paste stickiness is a relevant native starch selection criterion for wet – end paper manufacturing. *Starch/ Stärke*. 2003, vol. 55, p. 381 – 389.
35. Nachtergaele W. The benefits of cationic starches for the paper industry. *Starch/ Stärke*. 1989, vol. 41, p. 27 – 31.
36. Klimavičiūtė R., Bendoraitienė J., Rutkaitė R., Pavelas Danilovas P. Adsorption of iodine on cationic cross – linked starches. *Chemija*. 2011, vol. 22 (4), p. 188 – 196.
37. Klimavičiūtė R., Šablevičienė D., Riauka A., Žemaitaitis A. Iš bulvių krakmolo gautų katijoninių polisacharidų flokuliacinių savybių ypatumai. *Cheminė technologija*. 2002, nr. 5 (26), p. 64 – 67.
38. Šablevičienė D. Influence of structure of cationic starches on flocculating properties. Summary of doctor dissertation. Kaunas, 2006.



39. Riauka A., The binding of anionic dyes by cationic starch. Summary of doctoral dissertation. Kaunas, 2006
40. Šidlauskienė D., Klimavičiūtė R., Žemaitaitis A. Šešiavalenčio chromo šalinimas iš galvaninių nuotekų. Aplinkos tyrimai, inžinerija ir vadyba. 2005, nr. 2 (32), p. 48 – 55.
41. M. I. Khalil, A. A. Aly. Use of cationic starch derivatives for the removal of anionic dyes from textile effluents. *Journal of Applied Polymer Science*, 2004, vol. 93, p. 227–234.
42. M. I. Khalil, A. A. Aly. Preparation and evaluation of some cationic starch derivatives as flocculants. *Starch/Starke*, 2001, vol. 53, p. 84–89.
43. El-Alfy E. A. Synthesis of diethylaminoethyl-starch (DEAE-starch). Part I. / Samaha S.H., Tera F.M. // *Starch/Stärke*, Vol. 43 (6). 1991, p. 235–238.
44. X. Yuan, B. Ju, S. Zhang. Novel pH- and temperature-responsive polymer: tertiary amine starch ether. *Carbohydrate Polymers*, 2014, vol. 114, p.530–536.
45. Y. Jiang, B. Ju, S. Zhang, J. Yang. Preparation and application of a new cationic starch ether – Starch-methylene dimethylamine hydrochloride. *Carbohydrate Polymers*, 2010, vol. 80, p. 467–473.
46. I. Šimkovic, J. A. Laszlo, A. R. Thompson. Preparation of a weakly basic ion exchanger by crosslinking starch with epichlorohydrin in the presence of NH<sub>4</sub>OH. *Carbohydrate Polymers*, 1996, vol. 30, p. 25–30.
47. R. J. Anthony, R. C. Sims. Optimization of cationic amino starch synthesis using biogenic amines. *Carbohydrate Polymers*, 2013, vol. 98, p. 1409–1415.
48. Ch. Nakason, T. Wohmang, A. Kaesaman, S. Kiatkamjornwong. Preparation of cassava graftpolyacrylamide superabsorbents and associated composites by reactive blending. *Carbohydrate Polymers*, 2010, vol. 81, p. 348–357.
49. A. Y. A. Alfaifi, M. H. El-Newehy, E. S. Abdel-Halim, S. S. Al-Deyab. Microwave-assisted graft copolymerization of amino based monomers onto starch and their use as drug carriers. *Carbohydrate Polymers*, 2014, vol. 106, p. 440–452.
50. C. Demirbilek, C. Özdemir Dinc. Synthesis of diethylaminoethyl dextran hydrogel and its heavy metal ion adsorption characteristics. *Carbohydrate Polymers* 90 (2012) 1159– 1167
51. J. Liesiene. Synthesis of water-soluble cationic cellulose derivatives with tertiary amino groups. *Cellulose*, 2010, vol. 17, p. 167–172.
52. J. Liesienė, J. Kazlauskė. Functionalization of cellulose: synthesis of water soluble cationic cellulose derivatives. *Cellulose Chemistry and Technology*, 2013, vil. 47, p. 515–525.
53. Pandey K. B., Rizvi S. I. Plant polyphenols as dietary antioxidants in human health and disease. *Oxidative Medicine and Cellular Longevity*, 2009, vol. 2, p. 270–278.
54. Cushnie T. P. T., Lamb A. J. Antimicrobial activity of flavonoids. *International Journal of Antimicrobial Agents*, 2005, vol. 26, p. 343–356.
55. Landete J.M. Updated knowledge about polyphenols: functions, bioavailability, metabolism and health. *Critical Reviews in Food Science and Nutrition*. 2012, vol. 52, p. 936–948.
56. Bravo L. Polyphenols: chemistry, dietary sources, metabolism and nutritional significance. *Nutrition Review*. 1998, vol. 56, p. 317–333.

57. Manach C., Scalbert A., Morand C., Remesy C., Jimenez L. Polyphenols: food sources and bioavailability. *The American Journal of Clinical Nutrition*, 2004, vol. 79, p. 727–747.
58. Del Rio D., Borges G., Crozier A. Berry flavonoids and phenolics: bioavailability and evidence of protective effects. *British Journal of Nutrition*, 2010, vol. 104, p. S 67–S90.
59. Natella F., Nardini M., Di Felice M., Scaccini C. Benzoic and Cinnamic Acid Derivatives as Antioxidants: Structure-Activity Relation. *J. Agric. Food Chem.* 1999, vol. 47, p. 1453 – 1459.
60. Pinho E., Grootveld M., Soares G., Henriques M. Cyclodextrins as encapsulation agents for plant bioactive compounds. *Carbohydrate Polymers*. 2014, vol. 101, p. 121 – 135.
61. Cuvelier M. E., Richard H., Berset C. Comparison of the Antioxidative Activity of Some Acid-phenols: Structure - Activity Relationship. *Biosci Biotechnol Biochem.* 1992, vol. 56 (2), p. 324 – 325.
62. Sroka Z. Antioxidative and antiradical properties of plant phenolics. *Z Naturforsch C.* 2005, vol. 60, p. 833 – 843.
63. Sanchez – Maldonado A.F., Schieber A., Ganzle M.G. Structure – unction relationships of the antibacterial activity of phenolic acids and their metabolism by lactic acid bacteria. *J Appl Microbiol.* 2011, vol. 111 (5), p. 1176 – 1184.
64. Campos F.M., Couto J.A., Hogg T.A. Influence of phenolic acids on growth and inactivation of *Oenococcus oeni* and *Lactobacillus hilgardii*. *J Appl Microbiol.* 2003, vol. 94 (2), p. 167 – 174.
65. Hemaiswarya S., Doble M. Synergistic interaction of phenylpropanoids with antibiotics against bacteria. *J Med Microbiol.* 2010, vol. 59 (Pt 12), p. 1469 – 1476.
66. Mourtzinou I., Konteles S., Kalogeropoulos N., Karathanos V.T. Thermal oxidation of vanillin affects its antioxidant and antimicrobial properties. *Food Chemistry* 2009, vol. 114 (3) p. 791 – 797.
67. Walton N.J., Mayer M.J., Narbad A. Vanillin. *Phytochemistry*. 2003, vol. 63 (5), p. 505 – 515.
68. Tai A, Sawano T, Yazama F, Ito H. Evaluation of antioxidant activity of vanillin by using multiple antioxidant assays. *Biochim Biophys Acta.* 2011, vol. 1810 (2), p. 170 – 177.
69. Del Rio D., Borges G., Crozier A. Berry flavonoids and phenolics: bioavailability and evidence of protective effects. *British Journal of Nutrition*, 2010, vol. 104, p. S 67–S90.
70. Maisto papildų enciklopedija – internetinis puslapis, [žiūrėta 2015 04 18]. Prieiga per internetą: <http://www.mpe.lt/lt/mpe/medziagos.id,Bioflavonoidai>
71. Harborne J.B. Flavonoids in the environment: structure - activity relationships, in *Plant flavonoids in biology and medicine. Biochemical, cellular and medicinal properties*, C.V. Middleton and E.J.B. Harborne, Editors. Chapman and Hall: London, 1993, p. 17 – 27.
72. Stalikas D. C. Extraction, separation, and detection methods for phenolic acids and flavonoids. Department of chemistry University of Ioannina, Greece. 2007, vol 30, p. 3268 – 3295.
73. Perron N. R., Brumaghim J. L. A Review of the Antioxidant Mechanisms of Polyphenol Compounds Related to Iron Binding. *Cell Biochem. Biophys.* 2009, vol. 53, p. 75–100.
74. P. Lanthong, R. Nuisin, S. Kiatkamjornwong. Graft copolymerization, characterization, and degradation of cassava starch-g-acrylamide/itaconic acid superabsorbents. *Carbohydrate Polymers*, 2006, Vol. 66, p. 229–245.

75. J.-F. Zhong, X.-S. Chai, S.-Y. Fu. Homogeneous grafting poly(methyl methacrylate) on cellulose by atom transfer radical polymerization. *Carbohydrate Polymers*, 2012, Vol. 87, p. 1869–1873.
76. J. Almodovar, L. W. Place, J. Gogolski, K. Erickson, M. J. Kipper. Layer-by-layer assembly of polysaccharide-based polyelectrolyte multilayers: a spectroscopic study of hydrophilicity, composition, and ion pairing. *Biomacromolecules*, 2011, Vol.12, p. 2755–2765.
77. Klimavičiūtė, Rima; Riauka, Aurimas; Žemaitaitis, Algirdas. The binding of anionic dyes by cross-linked cationic starches. *Journal of Polymer Research*. 2007, Vol. 14, no. 1, p. 67-73.
78. R. Klimaviciute, J. Bendoraitiene, R. Rutkaite, A. Žemaitaitis. The adsorption of disperse dyes by cationic cross-linked starch. *International Journal of Chemical Engineering*. 2008. Vol. 1, p. 161–179
79. Klimavičiūtė, Rima; Bendoraitienė, Joana; Rutkaitė, Ramunė; Žemaitaitis, Algirdas. Adsorption of hexavalent chromium on cationic cross-linked starches of different botanic origins. *Journal of hazardous materials*. 2010, Vol. 181, p. 624-632.
80. Klimavičiūtė, Rima; Bendoraitienė, Joana; Rutkaitė, Ramunė; Šiugždaitė, Jūratė; Žemaitaitis, Algirdas. Preparation, stability and antimicrobial activity of cationic cross-linked starch–iodine complexes // *International journal of biological macromolecules*. 2012, Vol. 51, p. 800-807.
81. Hamdaoui, O., Naffrechoux, E. Modeling of adsorption isotherms of phenol and chlorophenols onto granular activated carbon. Part I. Two-parameter models and equations allowing determination of thermodynamic parameters. *Journal of Hazardous Materials*, 2007, vol. 147, p. 381–394.
82. Helfferich F., *Ion exchange*. McGraw Hill. New York, USA, 1962, 166.
83. A. A. Khan, R. P. Singh, Adsorption thermodynamic of carbofuran on Sn(IV) arsenosilicate in H<sup>+</sup>, Na<sup>+</sup> and Cd<sup>+</sup> forms. , *Colloids and Surfaces*, 1987, vol. 24, p. 33–42.
84. A. Ozcan, E. M. Oncu, A. S. Ozcan. Kinetics, isotherm and thermodynamic studies of adsorption of Acid Blue 193 from aqueous solutions onto natural sepiolite. *Colloids and Surfaces*, 2006, vol. 277, p. 90–97.
85. Ubwa S. T., Abah J., Asemave K., Shambe T. Studies on the Gelatinization Temperature of Some Cereal Starches. *International Journal of Chemistry*. 2012, vol. 6, p. 1916 – 9698.