



Kauno technologijos universitetas

Cheminės technologijos fakultetas

**Tinklinio katijoninio krakmolo sorbentai nesteroidinių
priešuždegiminių vaistų iš vandens šalinimui**

Baigiamasis magistro projektas

Paulina Andriūnaitė

Projekto autorė

Lekt. dr. Vesta Navikaitė-Šnipaitienė

Vadovė

Kaunas, 2021



Kauno technologijos universitetas

Cheminės technologijos fakultetas

Tinklinio katijoninio krakmolo sorbentai nesteroidinių priešuždegiminių vaistų iš vandens šalinimui

Baigiamasis magistro projektas

Chemijos inžinerija (6211EX020)

Paulina Andriūnaitė

Projekto autorė

**Lekt. dr. Vesta Navikaitė-
Šnipaitienė**

Vadovė

v. m. d. dr. Jūratė Simokaitienė

Recenzentė

Kaunas, 2021



Kauno technologijos universitetas

Cheminės technologijos fakultetas

Paulina Andriūnaitė

Tinklinio katijoninio krakmolo sorbentai nesteroidinių priešuždegiminių vaistų iš vandens šalinimui

Akademinio sąžiningumo deklaracija

Patvirtinu, kad:

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

Paulina Andriūnaitė

Patvirtinta elektroniniu būdu



Kauno technologijos universitetas

Cheminės technologijos fakultetas

Tvirtinu:
Cheminės technologijos fakulteto dekanas
prof. K. Baltakys
Dekano potvarkis Nr. ST18-F-02-03
2021 m. balandžio mėn. 15 d.

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

2021 m. balandžio mėn. 14 d.

Baigiamojo magistro projekto užduotis

Projekto tema Tinklinio katijoninio krakmolo sorbentai nesteroidinių
priešuždegiminių vaistų iš vandens šalinimui

Darbo tikslas ir uždaviniai

Darbo tikslas – sukurti modifikuoto krakmolo sorbentus, tinkamus nesteroidinių priešuždegiminių vaistų iš vandens šalinimui.

Darbo uždaviniai:

1. gauti skirtingo pakeitimo laipsnio tinklinio katijoninio krakmolo darinius, chemiškai modifikuojant gamtinį bulvių krakmolą;
2. ištirti pusiausvyrą ibuprofeno ir diklofenako adsorbciją skirtingo pakeitimo laipsnio tinkliniu katijoniniu krakmolu;
3. ištirti tinkliniu katijoniniu krakmolu adsorbuotų ibuprofeno ir diklofenako atpalaidavimą į įvairias terpes;
4. atlikti tinklinio katijoninio krakmolo regeneravimo tyrimus ir įvertinti šio sorbento veiksmingumą;
5. pateikti tinklinio katijoninio krakmolo gavimo ir farmacinių mikroteršalų pašalinimo iš vandens technologines rekomendacijas.

Reikalavimai ir sąlygos

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

Vadovė

Lekt. dr. Vesta Navikaitė-Šnipaitienė

2021-02-01

(vadovo pareigos, vardas, pavardė, parašas)

(data)

Užduotį gavau: Paulina Andriūnaitė
(studento vardas, pavardė)

2021-02-01
(parašas, data)

Andriūnaitė, Paulina. Tinklinio katijoninio krakmolo sorbentai nesteroidinių priešuždegiminių vaistų iš vandens šalinimui. Magistro baigiamasis projektas / vadovė lekt. dr. Vesta Navikaitė-Šnipaitienė; Kauno technologijos universitetas, Cheminės technologijos fakultetas.

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

Reikšminiai žodžiai: tinklinis katijoninis krakmolai, ibuprofenas, diklofenakas.

Kaunas, 2021. 70 p.

Santrauka

Tinklinis katijoninis krakmolai buvo gautas tinklinant gamtinę bulvių krakmolą epichlorhidrinu (EPCH) ir katijonizuojant 2,3-epoksipropiltrimetilamonio chloridu (EPTMAC) šarminėje terpėje. Reakcijos mišinyje naudojant skirtingą reagento EPTMAC kiekį, susintetinti tinklinio katijoninio krakmolo dariniai, kurių ketvirtinių amoniograpių pakeitimo laipsnis 0,21 ir 0,33. Gauti tinklinio katijoninio krakmolo dariniai panaudoti ibuprofeno ir diklofenako adsorbacijai iš vandeninių jų tirpalų pusiausvyros sąlygomis. Adsorbacijos izotermėms aprašyti pritaikyti Lengmiūro, Freundlichio ir Dubinino-Radushkevicho matematiniai modeliai. Ištyrus tinkliniu katijoniniu krakmolu adsorbuotų ibuprofeno ir diklofenako atpalaidavimo tyrimus nustatyta, kad efektyviausiai šie teršalai atpalaiduojami į natrio chlorido tirpalą. Atlikti tinklinio katijoninio krakmolo regeneravimo tyrimai parodė, kad ši sorbentą galima naudoti pakartotinai ibuprofeno ir diklofenako adsorbacijai iš vandeninių tirpalų.

Andriūnaitė, Paulina. Cross-linked Cationic Starch Sorbents for removal of Non-Steroidal Anti-Inflammatory Drugs from Water. Master's Final Degree Project / supervisor lect. dr. Vesta Navikaitė-Šnipaitienė; Faculty of Chemical Technology, Kaunas University of Technology.

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

Keywords: cross-linked cationic starch, ibuprofen, diclofenac.

Kaunas, 2021. 70 p.

Summary

Cross-linked cationic starch was obtained by cross-linking potato starch with epichlorohydrin and then cationization with 2,3-epoxypropyltrimethylammonium chloride in alkaline solution. The cross-linked cationic starch derivatives with the degree of substitution of quaternary ammonium groups of 0,21 and 0,33 were synthesized by using various molar ratios of reagents. Cross-linked cationic starch derivatives were used for the adsorption of ibuprofen and diclofenac from their aqueous solutions under equilibrium conditions. The Langmuir, Freundlich and Dubinin–Radushkevich adsorption models were used to describe the adsorption isotherms. It was found that adsorbed ibuprofen and diclofenac most effectively could be released into the sodium chloride solution. The results of sorbent regeneration showed that the cross-linked cationic starch is recoverable and could be reused for adsorption of ibuprofen and diclofenac from aqueous solutions.

Turinys

Lentelių sąrašas	9
Paveikslų sąrašas	10
Santrumpų sąrašas	11
Įvadas.....	12
1. Literatūros apžvalga	13
1.1. Krakmolo sudėtis ir savybės.....	13
1.2. Krakmolo modifikavimas.....	15
1.2.1. Krakmolo cheminis modifikavimas	16
1.2.2. Krakmolo fizikinis modifikavimas.....	20
1.3. Farmaciniai mikroteršalai.....	20
1.3.1. Ibuprofenas	21
1.3.2. Diklofenakas.....	22
1.4. Farmacinių mikroteršalų šalinimas.....	22
2. Tiriamoji dalis.....	25
2.1. Medžiagos ir tyrimų metodai.....	25
2.1.1. Naudotos medžiagos.....	25
2.1.2. Tyrimų metodika	26
2.1.2.1. Sausų medžiagų kiekio nustatymas	26
2.1.2.2. Tinklinio katijoninio krakmolo gavimas	26
2.1.2.3. Ibuprofeno ir diklofenako koncentracijos nustatymas.....	26
2.1.2.4. Ibuprofeno ir diklofenako adsorbcijos tinkliniu katijoniniu krakmolu kinetikos tyrimai ...	28
2.1.2.5. Taikyti adsorbcijos kinetiniai modeliai	28
2.1.2.6. Ibuprofeno ir diklofenako pusiausvrosios adsorbcijos tinkliniu katijoniniu krakmolu tyrimai.....	29
2.1.2.7. Matematinų adsorbcijos modelių taikymas ir termodinaminių rodiklių apskaičiavimas .	29
2.1.2.8. Ibuprofeno ar diklofenako ir tinklinio katijoninio krakmolo kompleksų sudarymas.....	31
2.1.2.9. Ibuprofeno ir diklofenako atpalaidavimo iš komplekso su tinkliniu katijoniniu krakmolu tyrimai.....	31
2.1.2.10. Tinklinio katijoninio krakmolo regeneravimo tyrimai.....	32
2.1.2.11. Ibuprofeno ir diklofenako adsorbcijos / atpalaidavimo filtravimo būdu tyrimai.....	32
2.1.2.12. FTIR spektroskopija.....	32
2.1.2.13. Termogravimetrinė analizė	32
2.1.2.14. Skenuojamoji elektroninė mikroskopija	32
2.2. Tyrimų rezultatai ir jų aptarimas	33
2.2.1. Tinklinio katijoninio krakmolo gavimas ir charakterizavimas.....	33
2.2.2. Ibuprofeno ir diklofenako adsorbcijos tinkliniu katijoniniu krakmolu tyrimai.....	35
2.2.2.1. Ibuprofeno ir diklofenako adsorbcijos tinkliniu katijoniniu krakmolu kinetiniai tyrimai.	35
2.2.2.2. Ibuprofeno ir diklofenako pusiausvrosios adsorbcijos tinkliniu katijoniniu krakmolu tyrimai.....	37
2.2.2.3. Ibuprofeno ar diklofenako ir tinklinio katijoninio krakmolo kompleksų charakterizavimo tyrimai.....	44
2.2.3. Ibuprofeno ir diklofenako atpalaidavimo iš sorbentų tyrimai	48
2.2.4. Sorbentų regeneravimo tyrimai	50
3. Rekomendacijos.....	54

4. Darbuotojų sauga ir sveikata	57
Išvados	62
Literatūros sąrašas	63
Mokslinių tyrimų rezultatų skelbimas konferencijose.....	70

Lentelių sąrašas

1 lentelė. Vidutiniai amilozės ir amilopetino kiekiai įvairios botaninės kilmės krakmole	14
2 lentelė. Modifikuoto krakmolo savybės ir panaudojimas	16
3 lentelė. Ibuprofeno struktūra ir savybės	21
4 lentelė. Diklofenako struktūra ir savybės	22
5 lentelė. Tyrimuose naudotos cheminės medžiagos ir reagentai	25
6 lentelė. Bandinių destrukcijos pradžios temperatūra ir masės likutis 590 °C temperatūroje	35
7 lentelė. Ibuprofeno ir diklofenako adsorbcijos tinkliniu katijoniniu krakmolu kinetiniai rodikliai	37
8 lentelė. Ibuprofeno ir diklofenako adsorbcijos $TKK_{0,21}$ mikrogranulėmis izotermių Lengmiūro, Freundlichio, Dubinino-Radushkevicho adsorbcijos modelių rodikliai	38
9 lentelė. Ibuprofeno ir diklofenako adsorbcijos $TKK_{0,21}$ mikrogranulėmis termodinaminiai rodikliai	39
10 lentelė. Ibuprofeno ir diklofenako adsorbcijos $TKK_{0,33}$ mikrogranulėmis izotermių Lengmiūro, Freundlichio, Dubinino-Radushkevicho adsorbcijos modelių rodikliai	40
11 lentelė. Ibuprofeno ir diklofenako adsorbcijos $TKK_{0,33}$ mikrogranulėmis termodinaminiai rodikliai	41
12 lentelė. Ibuprofeno ir diklofenako adsorbcijų TKK mikrogranulėmis izotermių Lengmiūro, Freundlichio, Dubinino-Radushkevicho adsorbcijos modelių pagrindiniai rodikliai	42
13 lentelė. Bandinių destrukcijos pradžios temperatūra ir masės likutis 590 °C temperatūroje	47
14 lentelė. Adsorbuotas ibuprofeno ir diklofenako kiekis	48
15 lentelė. Iš $TKK_{0,21}$ -IB ir $TKK_{0,33}$ -IB kompleksų atpalaiduotas ibuprofeno kiekis į skirtingas terpes	49
16 lentelė. Iš $TKK_{0,21}$ -DKL ir $TKK_{0,33}$ -DKL kompleksų atpalaiduotas diklofenako kiekis į skirtingas terpes	50
17 lentelė. Pašalintas ibuprofeno ir diklofenako kiekis (%) iš vandens vykdant momentinę adsorbciją filtravimo būdu	52
18 lentelė. Tinklinio katijoninio krakmolo gamybai reikalingi žaliavų kiekiai ir technologinio režimo parametrai	54
19 lentelė. Naudotų nepavojingų cheminių medžiagų informacija	58
20 lentelė. Naudotų pavojingų cheminių medžiagų informacija	58

Paveikslų sąrašas

1 pav. Amilozės (a) ir amilopektino (b) makromolekulių fragmentai	13
2 pav. Amilozės spiralės konformacija	14
3 pav. Katijoninio krakmolo sintezės schema, naudojant GTAC	18
4 pav. Katijoninio krakmolo sintezės schema, naudojant CHPTMAC.....	18
5 pav. Tinklinio krakmolo fragmentas.....	19
6 pav. Tinklinio katijoninio krakmolo fragmentas.....	20
7 pav. Ibuprofeno tirpalo šviesos sugerties priklausomybė nuo tirpalo koncentracijos	27
8 pav. Diklofenako tirpalo šviesos sugerties priklausomybė nuo tirpalo koncentracijos	27
9 pav. Tinklinio katijoninio krakmolo sintezės schema.....	33
10 pav. Bulvių krakmolo, $TKK_{0,21}$ ir $TKK_{0,33}$ FT-IR spektrai.....	34
11 pav. Bulvių krakmolo, $TKK_{0,21}$ ir $TKK_{0,33}$ termogramos	34
12 pav. Bulvių krakmolo, $TKK_{0,21}$ ir $TKK_{0,33}$ mikrogranulių SEM nuotraukos.....	35
13 pav. Adsorbuoto ibuprofeno ir diklofenako kiekio $TKK_{0,21}$ ir $TKK_{0,33}$ mikrogranulėmis priklausomybė nuo adsorbcijos trukmės 30 °C temperatūroje. Taškai atitinka eksperimentinius duomenis, o ištisinės linijos – pseudo-antrojo laipsnio kinetinės lygties rodiklius. Pradinė teršalo koncentracija tirpale – 25 mg/l	36
14 pav. Ibuprofeno (a) ir diklofenako (b) adsorbcijos $TKK_{0,21}$ mikrogranulėmis izotermės skirtingose temperatūrose. Taškai atitinka eksperimentinius duomenis, o kreivės nubraižytos, naudojant Lengmiūro adsorbcijos modelio rodiklių vertes.....	37
15 pav. Ibuprofeno (a) ir diklofenako (b) adsorbcijos $TKK_{0,33}$ mikrogranulėmis izotermės skirtingose temperatūrose. Taškai atitinka eksperimentinius duomenis, o kreivės nubraižytos, naudojant Lengmiūro adsorbcijos modelio rodiklių vertes.....	40
16 pav. Ibuprofeno (a) ir diklofenako (b) adsorbcijos TKK mikrogranulėmis izotermės, kai adsorbcijos temperatūra 20 °C. Taškai atitinka eksperimentinius duomenis, o kreivės nubraižytos, naudojant Lengmiūro adsorbcijos modelio rodiklių vertes.....	42
17 pav. Iš vandeninės terpės pašalinto ibuprofeno (a) ir diklofenako (b) kiekio (%) priklausomybė nuo teršalo koncentracijos. TKK kiekis suspensijoje – 0,5 g/l.....	43
18 pav. TKK ir ibuprofeno (a) bei diklofenako (b) kompleksai	44
19 pav. Ibuprofeno, $TKK_{0,21}$, $TKK_{0,33}$, $TKK_{0,21}$ -IB, $TKK_{0,33}$ -IB FT-IR spektrai.....	45
20 pav. Diklofenako, $TKK_{0,21}$, $TKK_{0,33}$, $TKK_{0,21}$ -DKL, $TKK_{0,33}$ -DKL FT-IR spektrai	45
21 pav. Ibuprofeno, $TKK_{0,21}$ -IB ir $TKK_{0,33}$ -IB termogramos.....	46
22 pav. Diklofenako, $TKK_{0,21}$ -DKL ir $TKK_{0,33}$ -DKL termogramos	46
23 pav. TKK -IB ir TKK -DKL kompleksų mikrogranulių SEM nuotraukos.....	48
24 pav. $TKK_{0,21}$ (a) ir $TKK_{0,33}$ (b) mikrogranulėmis adsorbuoto ibuprofeno kiekio (%) priklausomybė nuo regeneracijos ciklų.....	51
25 pav. $TKK_{0,21}$ (a) ir $TKK_{0,33}$ (b) mikrogranulėmis adsorbuoto diklofenako kiekio (%) priklausomybė nuo regeneracijos ciklų.....	51
26 pav. Iš TKK -IB ir TKK -DKL kompleksų filtravimo metu atpalaiduotas ibuprofeno ir diklofenako kiekis	52
27 pav. Tinklinio katijoninio krakmolo gamybos technologinė schema (a) ir mikroteršalų šalinimo iš vandens technologinė schema (b): 1 – bunkeriai; 2 – tūriniai dozatoriai; 3 – svorinis dozatorius; 4 – maišyklė; 5 – variklis; 6 – išcentrinis siurblys; 7 – reaktorius; 8 – membraninis siurblys; 9 – sklendė; 10 – membraninis filtravimo įrenginys; 11 – filtrato surinkimo talpa; 12 – džiovykla; 13 – tinklinio krakmolo / tinklinio katijoninio krakmolo saugojimo talpa; 14 – nuotekų talpa / regeneravimo tirpalo talpa; 15 – adsorbcijos kolonėlė; 16 – sorbento sluoksnis; 17 – išvalyto vandens talpa / atliekų po regeneravimo talpa; 18 – išvalyto vandens chromatografinė analizė.....	56

Santrumpų sąrašas

AGL – anhidrogliukozidinis likutis;

PL – pakeitimo laipsnis;

KK – katijoninis krakmolas;

GTAC – glicidiltrimetilamonio chloridas;

EPTMAC – 2,3-epoksipropiltrimetilamonio chloridas;

CHPTMAC – 3-chloro-2-hidroksipropiltrimetilamonio chloridas;

TK – tinklinis krakmolas;

TKK – tinklinis katijoninis krakmolas;

EPCH – epichlorhidrinas;

NVNU – nesteroidiniai vaistai nuo uždegimo;

IB – ibuprofeno natrio druska;

DKL – diklofenako natrio druska;

TGA – termogravimetrinė analizė;

SEM – skenuojamoji elektroninė mikroskopija.

Įvadas

Vaistai, sukurti siekiant išgelbėti milijonus gyvybių, per pastaruosius kelis dešimtmečius tapo nauja aplinkos teršalų klase. Aplinkos tarša farmaciniais teršalais sukėlė nemažą susirūpinimą. Didžiulė vaistų pasiūla, lengvas jų prieinamumas, visuomenės senėjimas ir populiacijos augimas labai padidino vaistų suvartojimą, o tai paskatino jų likučių didėjimą paviršiniuose ir gruntiniuose vandenyse, dirvožemyje. Dažniausiai aplinkoje randami nesteroidiniai vaistai nuo uždegimo, antidepresantai, antibiotikai, antihistamininiai vaistai, kraujospūdį ir širdies darbą reguliuojantys vaistai bei kosmetikos priemonių sudedamosios dalys. Deja, tradicinės mechaninės ir biologinės nuotekų valymo technologijos šių teršalų iki galo nepašalina, todėl jų likučių koncentracija aplinkoje nuolat didėja ir kelia grėsmę žmonių sveikatai bei kitiems gyviems organizmams. Vienas iš būdų efektyviai pašalinti farmacinius teršalus iš vandeninių terpių, gali būti jų adsorbavimas, naudojant biopolimerinius sorbentus, tokius kaip modifikuoto krakmolo dariniai.

Krakkolas yra nekenksmingas gamtinis stambiamolekulis junginys, plačiai naudojamas daugelyje pramonės sričių. Pastaruoju metu gamtinis krakkolas pramonėje tampa vis plačiau pritaikomas dėl jo bioskaidumo. Siekiant pagerinti krakmolo savybes ir išplėsti jo panaudojimo galimybes, atliekamas krakmolo cheminis arba fizikinis modifikavimas. Cheminio modifikavimo metu prie krakmolo gali būti prijungti katijoniniai arba anijoniniai pakaitai. Prijungus katijoninius pakaitus gaunami katijoninio krakmolo dariniai, kurie turi teigiamo krūvio funkcinių grupių, todėl jie gali sudaryti kompleksus su neigiamo krūvio turinčiais junginiais. Norint dar labiau išplėsti katijoninio krakmolo funkcines savybes, jį galima sutinklinti. Tinklinimo metu sudaromi skersiniai ryšiai tarp krakmolo makromolekulių ir tokiu būdu sumažinamas krakmolo granulių brinkumas vandenyje. Gaunamas tinklinis katijoninis krakkolas, turintis teigiamo krūvio katijoninių grupių, kuriomis jis gali prisijungti įvairias anijoninių grupių turinčias organines ir neorganines medžiagas. Dėl šių savybių tinklinis katijoninis krakkolas gali būti plačiai naudojamas kaip efektyvus sorbentas farmacinių teršalų šalinimui iš užterštų vandeninių terpių.

Darbo tikslas – sukurti modifikuoto krakmolo sorbentus, tinkamus nesteroidinių priešuždegiminių vaistų iš vandens šalinimui.

Darbo uždaviniai:

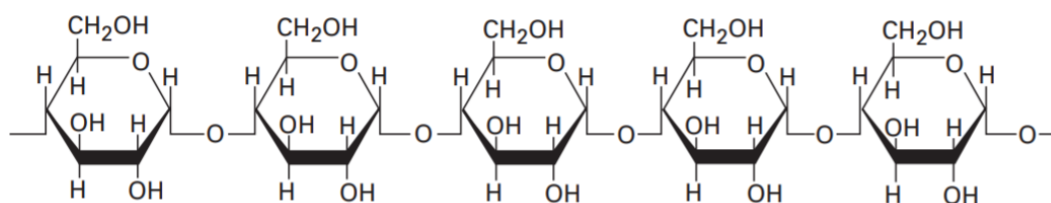
1. gauti skirtingo pakeitimo laipsnio tinklinio katijoninio krakmolo darinius, chemiškai modifikuojant gamtinį bulvių krakkolą;
2. ištirti pusiausvyrą ibuprofeno ir diklofenako adsorbciją skirtingo pakeitimo laipsniu tinkliniu katijoniniu krakkolu;
3. ištirti tinkliniu katijoniniu krakkolu adsorbuotų ibuprofeno ir diklofenako atpalaidavimą į įvairias terpes;
4. atlikti tinklinio katijoninio krakmolo regeneravimo tyrimus ir įvertinti šio sorbento veiksmingumą;
5. pateikti tinklinio katijoninio krakmolo gavimo ir farmacinių mikroteršalų pašalinimo iš vandens technologines rekomendacijas.

1. Literatūros apžvalga

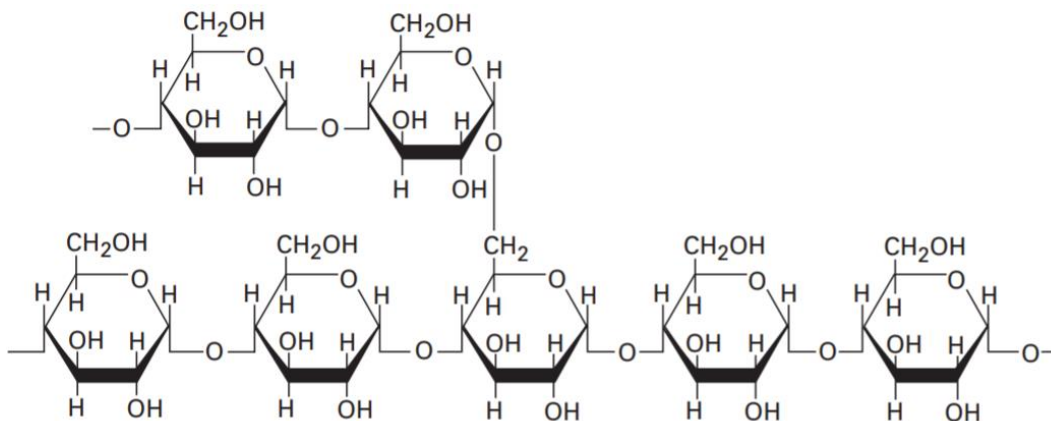
1.1. Krakmolo sudėtis ir savybės

Kraskmolos yra plačiai gamtoje paplitęs, aplinkai nekenksmingas, natūralus, bioskaidus ir atsinaujinantis gamtinis stambiamolekulinis junginys. Augaluose kraskmolos gaminamos fotosintezės proceso metu ląstelių chloroplastuose ir amiloplastuose iš gliukozės likučių ir kaupiasi augalų lapuose, vaisiuose, sėklose, gumbuose, šaknyse kaip energijos atsarga [1, 2]. Komerciniams tikslams skirtas kraskmolos plačiausiai gaminamas iš bulvių, kukurūzų, ryžių, kviečių ir manijokų. Šiuose augaluose yra sukauptas didelis kiekis kraskmolo, todėl jie laikomi kaip pagrindiniai kraskmolo šaltiniai [1].

Gamtinis kraskmolos sudarytas iš dviejų polisacharidų: amilozės ir amilopektino. Įprastai natūraliame kraskmole yra apie 20–30 % amilozės ir 70–80 % amilopektino. Abu šie polisacharidai yra sudaryti iš α -D-gliukozės molekulių, tačiau tarpusavyje jie skiriasi savo struktūra ir savybėmis. Amilozė yra linijinės struktūros polisacharidas (žr. 1 pav., a), amilopektinas – šakotos struktūros (žr. 1 pav., b) [3].



a)



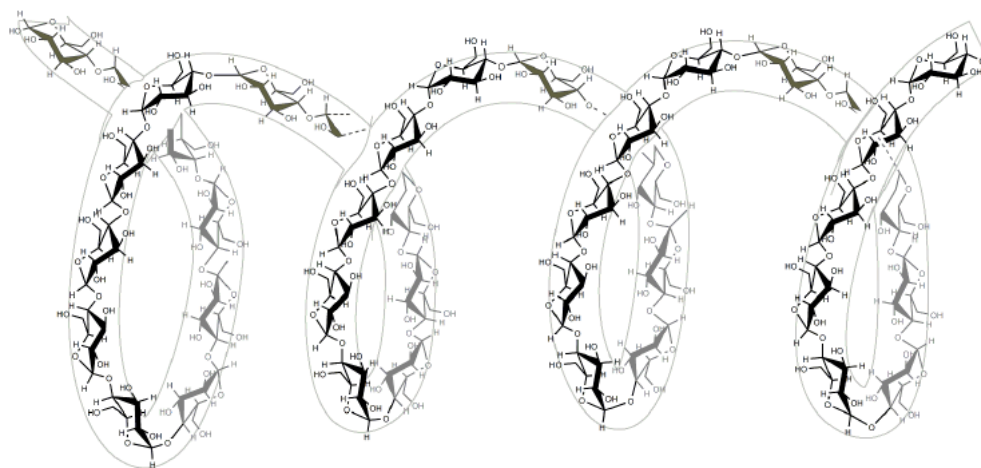
b)

1 pav. Amilozės (a) ir amilopektino (b) makromolekulių fragmentai [3]

Amilozė yra ilga linijinė α -D-gliukozės molekulių grandinė, sujungta daugiausia α -1,4-glikozidiniais ryšiais [4]. Mažiau nei 0,5 % amilozės makromolekulėje esančių α -D-gliukozės molekulių yra susijungusios α -1,6-glikozidiniais ryšiais, dėl to amilozė labai mažai šakojasi ir yra linijinės struktūros. Amilozės molekulinė masė yra apie $1 \cdot 10^5$ – $1 \cdot 10^6$ Da [5]. Daugiausia amilozės makromolekulės vyrauja amorfinėse kraskmolo granulės srityse [1].

Amilozei yra būdinga vienvijės spiralės konformacija (žr. 2 pav.). Amilozės makromolekulės geba susisukti į spirales dėl grandinėje vyraujančių α -1,4-glikozidinių ryšių tarp α -D-gliukozės molekulių.

Spiralės viją sudaro šeši gliukozės monomerai [6]. Vijos centre yra tuščia ertmė, į kurią gali įsiterpti kiti junginiai ir sudaryti su amilozė kompleksus. Kadangi hidroksigrupės yra išsidėsčiusios spiralės išorinėje dalyje, tai amilozės spiralės vidus yra hidrofobinis, o išorinis paviršius – hidrofilinis. Dėl šios savybės amilozė gali sudaryti kompleksus su jodu, fosfolipidais, ketonais, riebalų rūgštimis ir kai kuriais alkoholiais. Šie junginiai, turėdami hidrofobines uodegas, patenka į amilozės spiralės vidų ir veikiant hidrofobinės sąveikos jėgoms suformuoja kompleksus [7].



2 pav. Amilozės spiralės konformacija [8]

Amilopektinas yra šakota makromolekulė, sudaryta iš α -D-gliukozės monomerų, sujungtų α -1,4- ir α -1,6-glikozidiniais ryšiais. Joje α -1,4-glikozidiniais ryšiais sujungti monomerai sudaro linijinę makromolekulės dalį, prie kurios atšakos jungiasi α -1,6-glikozidiniais ryšiais kas 20–30 gliukozės monomerinių vienetų. Lyginant su amilozė, amilopektinas yra daug didesnė makromolekulė, kurios molekulinė masė yra apie $1 \cdot 10^8$ Da [3, 5]. Amilopektino makromolekulės vyrauja tiek amorfinėse, tiek kristalinėse krakmolo granulės srityse. Amorfinėse srityse yra išsišakojusios grandinės dalys, o kristalinėse srityse – lygiagrečiai išsidėsčiusios grandinės dalys. Tokia unikali konfigūracija lemia tvarkingą amilopektino makromolekulių išsidėstymą krakmolo granulėje ir amilopektino kristalinę struktūrą [9].

Amilozė ir amilopektinas yra randami krakmolo granulėje kaip atskiri komponentai. Jų kiekis kinta priklausomai nuo krakmolo botaninės kilmės (žr. 1 lentelę). Be šių dviejų pagrindinių komponentų – amilozės ir amilopektino, krakmolo granulėse yra labai maži kiekiai baltymų, lipidų ir fosfatų [2].

1 lentelė. Vidutiniai amilozės ir amilopektino kiekiai įvairios botaninės kilmės krakmole [2]

Krakmolo tipas	Amilozės kiekis, %	Amilopektino kiekis, %
Kukurūzų	25	75
Vaškinių kukurūzų	<1	>99
Bulvių	22	78
Kviečių	23	77
Ryžių	19	81
Tapijokos	17	83
Bananų	20	80

Amilozės ir amilopektino santykis turi įtakos krakmolo funkcinėms savybėms: tirpumui, klampumui, tekstūrai, gelio stabilumui, kleisterizacijai, retrogradacijai [10]. Eksperimentiškai nustatyta, kad krakmolai, turintys mažai amilopektino, rodo greitą geliacijos pradžią, palyginti su mažai amilozės turinčiais krakmolais. Kuo daugiau amilozės krakmole, tuo aukštesnė kleisterizacijos temperatūra. Amilozė yra linkusi greitai retrograduoti, todėl kuo didesnis amilozės kiekis yra krakmole, tuo greičiau kleisteris virsta geliu. Krakmolai, kuriuose yra palyginti didelis amilozės kiekis, sudaro gana kietus ir standžius gelius, o didelį amilopektino kiekį turintys krakmolai sudaro minkštus gelius [11].

Gamtinis krakmolas yra granuliu pavidalo. Kiekvienos rūšies krakmolo granulės skiriasi savo forma ir dydžiu. Krakmolo granulės gali būti ovalios, daugiakampės, sferinės formos. Bulvių krakmolo granulėms yra būdinga ovali forma. Kukurūzų ir ryžių krakmolo granulės yra daugiakampės arba sferinės, kviečių krakmolo – sferinės formos. Bulvių krakmolo granulės savo dydžiu yra didžiausios, lyginant su kitų paminėtų rūšių krakmolo granulėmis. Bulvių krakmolo granuliu skersmuo yra nuo 5 iki 100 μm , kukurūzų 5–25 μm , kviečių 2–35 μm , ryžių 3–8 μm [10].

Krakmolo granulės netirpsta šaltame vandenyje ir organiniuose tirpikliuose. Šildant vandenyje krakmolą, jo granulės brinksta, padidėja terpės klampa ir krakmolas kleisterizuojasi, sudarydamas klampus tirpalus – krakmolo kleisterius [12]. Veikiant šilumai yra suardomas tvarkingas krakmolo molekulių išsidėstymas, krakmolo granulės patiria negrįžtamus pokyčius – granulės išbrinksta, deformuojasi ir praranda struktūriškumą, t. y., suyra jų kristalinė struktūra [7]. Tuo pačiu metu vyksta ir terpės, kurioje šildomas krakmolas, klamos padidėjimas. Visi krakmolo granuliu vidinės tvarkos pakitimai vyksta palaiptams skirtingose temperatūrose. Kai didžioji dalis krakmolo granuliu patiria negrįžtamus pakitimus, laikoma, kad krakmolas kleisterizavosi.

Kiekvienos rūšies krakmolui yra būdinga savita kleisterizacijos temperatūra. Bulvių krakmolas kleisterizuojasi 58–67 $^{\circ}\text{C}$ temperatūroje, kukurūzų krakmolas 64–74 $^{\circ}\text{C}$, kviečių – 57–66 $^{\circ}\text{C}$, ryžių – 70–80 $^{\circ}\text{C}$ [7]. Kleisterizacijos proceso metu susidariusį krakmolo kleisterį, laikant tam tikrą laiką, jis atvėsta, pakinta jo sandara bei klampa ir jis tampa geliu. Toks procesas vadinamas retrogradacija [13]. Retrogradacijai įtakos turi krakmolo koncentracija tirpale, laikymo temperatūra, pradinė kaitinimo temperatūra, amilozės kiekis granulėje [10].

Krakmolo granulės gali brinkti ne tik šildant, bet ir veikiant šarmams bei kai kurių metalų druskoms (Mg^{2+} , Zn^{2+} , Ca^{2+}). Šiuo atveju krakmolo granulės gali pradėti brinkti jau kambario temperatūroje. Krakmolo granuliu brinkimo greitį galima reguliuoti keičiant reagentų koncentraciją [14].

Norint pagerinti krakmolo savybes jis yra modifikuojamas. Modifikuojant krakmolą galima ne tik padidinti jo teigiamas savybes ar pašalinti trūkumus, bet kartu ir labai išplėsti jo panaudojimo galimybes.

1.2. Krakmolo modifikavimas

Gamtinis krakmolas yra plačiai naudojamas daugelyje pramonės sričių, tačiau gana dažnai jo pritaikymą riboja įvairios cheminės ar eksploatacinės savybės. Neretai natūralus gamtinis krakmolas nėra pati geriausia žaliava įvairių produktų gamyboje ar kaip priedas technologiniuose procesuose dėl savo blogo tirpumo šaltame vandenyje ir įvairiuose organiniuose tirpikliuose, didelės retrogradacijos, mažo terminio stabilumo, mažo atsparumo pH pokyčiams [15]. Norint pašalinti trūkumus ir pagerinti krakmolo savybes, jis yra modifikuojamas. Įvairiais būdais modifikuojant gamtinį krakmolą dažniausiai yra siekiama pakeisti vieną ar keletą šių savybių [16]:

- giminiškumą vandeniui bei kitoms cheminėms medžiagoms;
- disociacijos gebą;
- kleisterizacijos temperatūrą;
- tos pačios koncentracijos krakmolo tirpalų klampą;
- kleisterizacijos rodiklius;
- kleisterių atsparumą šarmų, rūgščių ar mechaniniam poveikiui;
- retrogradaciją.

Modifikuotas krakmolas pasižymi geresnėmis savybėmis, yra universalesnis ir lengviau pritaikomas, todėl labai padidėja jo panaudojimo galimybės (žr. 2 lentelę).

2 lentelė. Modifikuoto krakmolo savybės ir panaudojimas [17,18]

Modifikavimo būdas	Savybės	Panaudojimas
Rūgštinė arba fermentinė hidrolizė	Mažesnė molekulinė masė, mažesnė klampa	Maisto pramonėje (konditerija, kepinių gamyba), bioskaidžių pakuočių gamyboje, tekstilės, popieriaus pramonėje
Oksidacija	Mažesnis klampumas, didesnis stabilumas žemoje temperatūroje, gali būti tinklinami su amino ir imino grupes turinčiais junginiais	Popieriaus ir kartono, tekstilės pramonėje, maisto pramonėje (daugiausiai konditerijoje), klijų gamyboje, odų rauginime
Terminė destrukcija	Balti ir geltoni dekstrinai, mažas arba didelis tirpumas (priklauso nuo konversijos), mažesnis klampumas, didelis redukuojančio cukraus kiekis	Maisto pramonėje (konditerija), bioskaidžių maisto pakuočių gamyboje
Eterifikacija	Padidintas krakmolo kleisterio skaidrumas, didesnis klampumas, sumažinta sinerezė, stabilumas užšaldant ir vėl atšildant	Tekstilės, popieriaus, kosmetikos, maisto pramonėje, naftos išgavime, nuotekų valyme
Esterifikacija	Žemesnė kleisterizacijos temperatūra ir mažesnė retrogradacija (mažesnis polinkis formuotis geliams)	Maisto pramonėje, bioskaidžių maisto pakuočių gamyboje
Tinklinimas	Granulių stabilumas, atsparumas retrogradacijai	Maisto, tekstilės pramonėje, medicinoje, klijų gamyboje
Modifikavimas dviem būdais (modifikavimas sujungiant kelis skirtingus cheminius metodus arba cheminius metodus sujungiant su fizikiniais, pavyzdžiui, krakmolo cheminis modifikavimas veikiant radiacija ar mikrobangomis)	Terminis stabilumas, atsparumas rūgštims ir mechaniniam poveikiui	Maisto pramonėje (šaldytų maisto produktų, kepinių gamyba)

Gamtiniam krakmolui modifikuoti yra naudojami du pagrindiniai metodai – cheminis ir fizikinis. Šiais metodais modifikuojant krakmolą jis yra apdorojamas atitinkamai cheminėmis ir fizinėmis priemonėmis, kad būtų pasiektos norimos funkcinės savybės, plačiai pritaikomos daugelyje pramonės sričių.

1.2.1. Krakmolo cheminis modifikavimas

Chemiskai modifikuoti gamtinį krakmolą galima trimis būdais: vykdant reakcijas krakmolo grūdelių suspensijoje, vandeniniame krakmolo kleisteryje, sausomis arba pusiau sausomis krakmolo granulėmis [19].

Cheminiio modifikavimo metu į krakmolo molekulę įvedamos funkcinės grupės, kurios sukelia stiprius / ryškius krakmolo fizikinių ir cheminių savybių pokyčius. Krakmolo cheminis modifikavimas daugiausia atliekamas vykdant eterinimo, esterinimo, rūgštinės hidrolizės, oksidacijos ir tinklinimo reakcijas [15].

Paprastai gamtinis krakmolas turi tris hidroksigrupes viename anhidroglukoziadiniame likutyje (AGL). Todėl cheminis modifikavimas yra susijęs su šių trijų laisvų hidroksigrupių, esančių prie 2, 3 ar 6 anglies atomo (C2, C3 ar C6 padėtyse), pokyčiais krakmolo AGL [20]. Modifikuojant krakmolą jis yra apdorojamas reagentais, kurie gali reaguoti su AGL esančiomis laisvomis hidroksigrupėmis [2]. Dauguma komercinių modifikuoto krakmolo darinių yra gaunami pridedant reaktyvius, organinius junginius į vandeninę krakmolo suspensiją, palaikant tam tikrą šarmingumą (esterinimui pH = 7–9, eterinimui pH = 11–12) ir temperatūrą (dažniausiai $T < 60$ °C). Tam, kad krakmolo granulės reakcijos metu nesikleisterizuotų, į reakcijos mišinį dažniausiai pridedama natrio chlorido ar natrio sulfato [21].

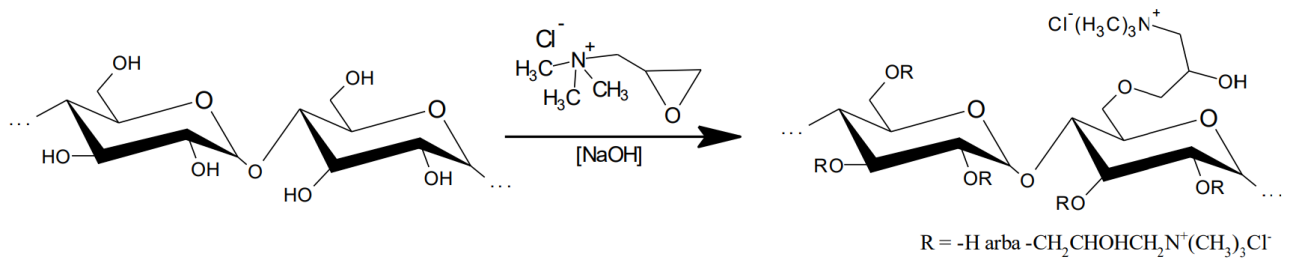
Chemiškai modifikuoti krakmolo dariniai yra apibūdinami pakeitimo laipsniu (PL). Jis parodo vidutinį pakeistų hidroksigrupių skaičių viename AGL. PL vertė gali svyroti nuo 0 iki 3. Jeigu PL vertė yra 3, tai visos galimos hidroksigrupės yra pakeistos, o jei PL yra mažesnis nei 1, tai vidutinis pakaitų skaičius viename AGL yra < 1 [22]. Paprastai komercinių krakmolo darinių PL yra mažesnis nei 0,2 [21]. Pakaitai krakmolo dariniuose gali pakeisti kažkurį iš trijų AGL hidroksigrupių vandenilį. Pakaitų pasiskirstymas AGL priklauso nuo pakaito prigimties, reakcijos sąlygų ir hidroksigrupių aktyvumo.

Chemiškai modifikuoto krakmolo fizikinės ir cheminės savybės priklauso nuo krakmolo botaninės kilmės, reakcijos sąlygų (reagento koncentracijos, reakcijos laiko, terpės pH, katalizatoriaus), pakeitimo laipsnio ir pakaitų tipo [15]. Chemiškai modifikuojant krakmolą prie jo galima prijungti katijoninius, anijoninius ar nejonogeninius pakaitus.

Katijoninis krakmolas. Modifikuoto krakmolo eteriai, turintys amino- arba ketvirtinių amoniogrupių, yra vadinami katijoniniu krakmolu (KK). Šie katijoninio krakmolo dariniai turi teigiamo krūvio ženklo grupių, todėl jie gali prisijungti anijoninių grupių turinčius junginius ir sudaryti kompleksus [23].

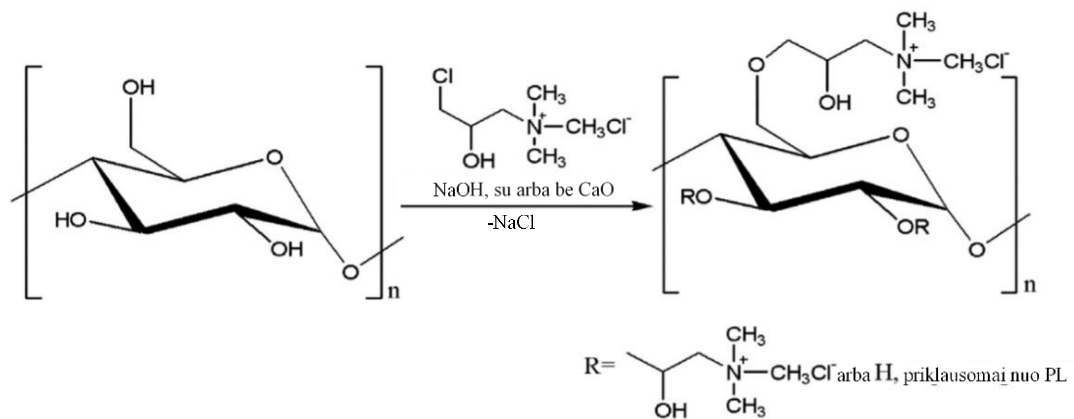
KK turintis ketvirtinių amoniogrupių dažniausiai yra gaunamas krakmolui reaguojant su glicidiltrimetilamonio chloridu (GTAC), dar kitaip vadinamu 2,3-epoksipropiltrimetilamonio chloridu (EPTMAC), arba su 3-chloro-2-hidroksiopropiltrimetilamonio chloridu (CHPTMAC) [23]. KK gavimui gali būti naudojami ir kiti ketvirtinių amoniogrupių turintys eterifikavimo agentai. Labai svarbu, kad visais atvejais vykstant reakcijai mišinyje būtų šarminio reagento, kuris veikia kaip katalizatorius. Katijonizuojant krakmolą kaip šarminis katalizatorius dažniausiai naudojamas NaOH, $\text{Ca}(\text{OH})_2$, KOH arba K_2O , CaO. Šie šarminiai reagentai palengvina katijoninio pakaito prijungimą deprotonizuodami krakmolo polisacharidų makromolekulių hidroksigrupes [24].

Gamtinio krakmolo modifikavimas glicidiltrimetilamonio chloridu (GTAC) vyksta šarminėje terpėje (žr. 3 pav.) [25]. Taip prie krakmolo yra prijungiamos ketvirtinės amoniogrupės. Krakmolui modifikuoti įtakos turi natrio šarmo, kaip katalizatoriaus, kiekis, reakcijoje dalyvaujančių medžiagų molinis santykis ir reakcijos temperatūra [26]. Krakmolo eterinimo reakcijas galima vykdyti tiek kambario, tiek aukštesnėje temperatūroje.



3 pav. Katijoninio krakmolo sintezės schema, naudojant GTAC [25]

Krakmolo reakcija su 3-chloro-2-hidroksipropiltrimetilamonio chloridu (CHPTMAC) taip pat vyksta šarminėje terpėje (žr. 4 pav.) [27]. Šiai reakcijai katalizuoti gali būti naudojami ir oksidai, ir hidroksidai. Šarminėje terpėje CHPTMAC virsta epoksidu, todėl modifikuojant krakmolą CHPTMAC reikalingas didesnis kiekis šarminio reagento, nes dalis jo yra sunaudojama epoksigrupei sudaryti ir reakcijos metu išsiskyrusios druskos rūgščiai neutralizuoti [28].

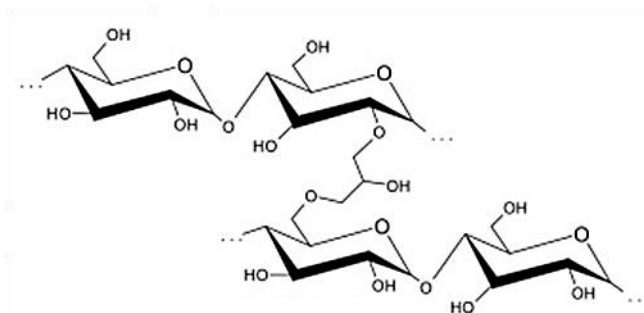


4 pav. Katijoninio krakmolo sintezės schema, naudojant CHPTMAC [27]

KK yra gaunamas vykdant krakmolo eterifikacijos reakcijas tiek heterogeninėje, tiek homogeninėje terpėje. Dažniausiai krakmolo katijonizavimas vykdomas heterogeninėje terpėje, nes šio modifikavimo metu yra išsaugoma krakmolo granulių struktūra. Heterogeninis modifikavimas vyksta eterifikuojant krakmolą vandeninėje suspensijoje, organiniuose tirpikliuose arba vandens ir organinių tirpiklių mišiniuose taip pat katijonizuojant krakmolą „sausame būvyje“ [28].

KK funkcinės savybės priklauso nuo krakmolo granulių struktūros, amilozės ir amilopektino santykio, katijonizavimui naudojamų reagentų bei reakcijos sąlygų [29]. Katijoninis krakmolas yra palyginti pigus, bioskaidus ir pasižymi puikiomis savybėmis, todėl jis yra svarbus komercinis produktas, plačiai naudojamas tekstilės, popieriaus, kosmetikos pramonėje [30]. Katijoninio krakmolo dariniai yra veiksmingi flokuliantai, todėl plačiai naudojami nuotekų valyme. Šie KK dariniai, turėdami teigiamo krūvio grupių, prisijungia įvairias neigiamo krūvio grupių turinčias organines ir neorganines medžiagas, ir tokiu būdu jas pašalina iš užterštų vandeninių terpių [31]. KK, kurio pakeitimo laipsnis nuo 0,2 iki 0,9, yra perspektyvus kandidatas pakeisti sintetinius flokuliantus ar sorbentus įvairiose pramonės srityse [28].

Tinklinis krakmolai. Gamtinio krakmolo tinklinimas yra labai plačiai naudojamas cheminio modifikavimo būdas. Šio modifikavimo metu krakmolai yra apdorojami di- arba polifunkciniais reagentais, kurie reaguoja su keliomis hidroksigrupėmis, taip sudarydami retus skersinius ryšius tarp krakmolo makromolekulių [32]. Tokiu būdu yra stabilizuojamos ir sustiprinamos krakmolo granulės, nes šalia intensyvios vidumolekulinės ir tarpmolekulinės sąveikos tarp makromolekulių susidaro reti kovalentiniai ryšiai [33]. Taip modifikuotas krakmolai yra vadinamas tinkliniu krakmolu (TK) (žr. 5 pav.). Skersinių ryšių tarp makromolekulių sudaroma nedaug – maždaug vienas ryšys 100 ar 3000 krakmolo AGL. Didėjant skersinių ryšių skaičiui, krakmolai tampa atsparesnis kleisterizacijai, todėl sunkiai brinksta vandenyje [22].

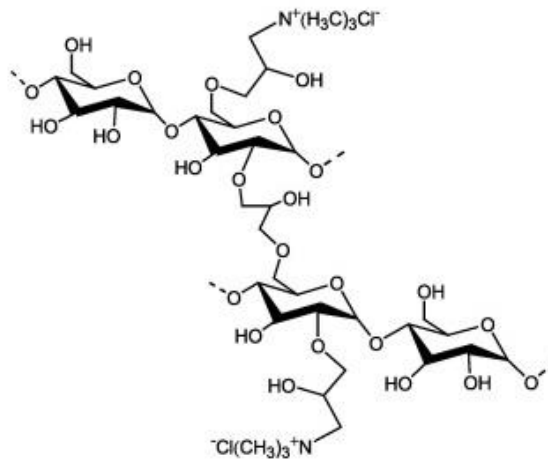


5 pav. Tinklinio krakmolo fragmentas [33]

Skersinių ryšių sudarymui tarp krakmolo makromolekulių yra naudojami įvairūs reagentai: natrio trimetafosfatas, natrio tripolifosfatas, fosforo oksichloridas, adipo rūgštis, epichlorhidrinai [33]. Šie tinklinimo reagentai turi skirtingas optimalias reakcijos su krakmolu sąlygas. Fosforo oksichloridas ir natrio trimetafosfatas yra gerai vandenyje tirpūs reagentai [22]. Epichlorhidrinai yra dažniausiai naudojami tinklinimo agentai. Jis pirmiausiai pradeda reaguoti su krakmolo amorfinėse srityse esančiomis hidroksigrupėmis. Šioje tinklinimo reakcijoje kaip katalizatorius dažniausiai naudojamas natrio šarmas. Apdorojant krakmolą epichlorhidrinu kaip katalizatorius gali būti naudojamas ir amonio hidroksidas, tačiau tokiu atveju bus gaunami tretinių aminogrupių turintys tinklinio krakmolo dariniai [34].

Krakmolo tinklinimas priklauso nuo naudojamo krakmolo šaltinio, tinklinimo agento cheminės sudėties ir koncentracijos, reakcijos laiko, temperatūros, pH [35]. Tinklinimas stabdo krakmolo graniulių maksimalų išbrinkimą. Taip yra sumažinamas graniulių suirimas. Tinklinis krakmolai pasižymi ne tik mažesniu brinkimu, tačiau ir didesniu atsparumu rūgščių ir šilumos poveikiui nei natūralus gamtinis krakmolai. TK gana plačiai naudojamas maisto pramonėje kaip produktų sutirštinimo ir stabilizavimo agentai [36].

Tinklinis katijoninis krakmolai. Chemiškai modifikuojant gamtinį krakmolą, galima gauti tinklinį katijoninį krakmolą (TKK) (žr. 6 pav.), kuris išplečia panaudojimo galimybes. TKK yra gaunamas tinklinant ir eterifikuojant gamtinį krakmolą. Dažniausiai TKK yra gaunamas tinklinant gamtinį krakmolą epichlorhidrinu (EPCH) ir katijonizuojant 2,3-epoksipropiltrimetilamonio chloridu (EPTMAC), esant dideliame reakcijos efektyvumui [37]. TKK turi teigiamai įkrautų ketvirtinių amoniogrupių, todėl gali tiesiogiai susijungti su įvairiais anijoninių grupių turinčiais junginiais. Dėl šių savybių TKK plačiai naudojamas anijoninių grupių turinčių organinių ir neorganinių medžiagų pašalinimui adsorbcijos būdu iš vandeninių terpių. Adsorbcija tarp anijoninių junginių ir TKK vyksta dėl elektrostatinės sąveikos [38].



6 pav. Tinklinio katijoninio krakmolo fragmentas [37]

TKK, kurio pakeitimo laipsnis pagal katijonines grupes svyruoja maždaug nuo 0,2 iki 0,6, iš vandeninių tirpalų gali adsorbuoti anijoninius dažiklius, anijoninius dispersinių dažiklių ir diserguojančių medžiagų kompleksus, šešiavalentį chromą, anijoninius jodo junginius, bei įvairias kitas neigiamo krūvio grupių turinčias medžiagas [39].

TKK, kaip adsorbento, veiksmingumas ir sorbcinis pajėgumas nepriklauso nuo adsorbato tirpalo pH vertės. Dėl šios priežasties jis turi pranašumą prieš kitus modifikuoto krakmolo darinius [40]. TKK šaltame vandenyje yra išbrinkusių granuliu pavidale.

1.2.2. Krakmolo fizikinis modifikavimas

Fizikinio modifikavimo metu krakmolo savybių pokyčiai vyksta dėl krakmolo fizinio apdorojimo. Šis modifikavimo būdas apima gamtinio krakmolo granuliu apdorojimą įvairiais fizineis veiksniais, tokiais kaip drėgmė, temperatūra, slėgis, spinduliuotė, ultragarsas ir kt. [41]. Tokiu būdu gali būti nutraukiami vandeniliniai ryšiai, todėl gaunami mažesnės molekulinės masės, tirpesni ir mažesnio dalelių dydžio krakmolo dariniai [15]. Tokie krakmolo apdorojimo būdai yra laikomi pagrindiniais fizikinio modifikavimo metodais. Yra keletas naujesnių fizikinio modifikavimo metodų: apdorojimas osmosiniu slėgiu, apdorojimas impulsiniu elektriniu lauku, mechaninė aktyvacija rutuliniame malūne, terminė inhibicija, perkaitinimas [14].

Fizikinis modifikavimas yra paprastas, pigus ir saugus, nes jo metu krakmolas neveikiamas jokiais cheminėmis medžiagomis. Dėl šios priežasties krakmolo fizikinis modifikavimas yra plačiai naudojamas maisto pramonėje [41, 42].

1.3. Farmaciniai mikroteršalai

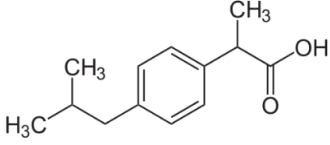
Didelis farmacinių preparatų suvartojimas pastarąjį dešimtmetį tapo nemaža vandens taršos problema. Kadangi įprasti nuotekų valymo įrenginiai nėra pakankamai veiksmingi, kad visiškai pašalintų farmacinius teršalus iš nuotekų, todėl jų likučiai patenka į aplinką ir kaupiasi paviršiniuose bei gruntiniuose vandenyse, dirvožemyje [43]. Dažniausiai aplinkoje randami skausmą mažinantys nesteroidiniai vaistai nuo uždegimo (NVNU). NVNU yra viena dažniausiai vartojamų vaistinių preparatų grupių visame pasaulyje. NVNU pasižymi skausmą malšinančiu, karščiavimą mažinančiu ir priešūždegiminiu poveikiu. Jie veikia daugiausiai kaip neselektyvūs ciklooksigenazės izoformų

COX-1 ir COX-2 inhibitoriai, dalyvaujantys prostaglandinų sintezėje iš arachidono rūgšties [44]. Po vartojimo NVNU nėra visiškai adsorbuojami organizme, todėl jie pasišalina nepakitusios formos arba metabolitų pavidalu ir patenka į vandens ekosistemas. Šiai NVNU grupei priklauso gerai žinomi farmaciniai preparatai, tokie kaip ketoprofenas, diklofenakas, naproksenas, ibuprofenas ir kt. NVNU suvartojimas nuolat didėja dėl jų veiksmingumo ir lengvo prieinamumo. Dėl šių priežasčių didėja ir vaistų likučių koncentracija vandenyse. NVNU koncentracija paviršiniuose ir gruntiniuose vandenyse paprastai svyruoja nuo ng/l iki µg/l. Nors šios mikroteršalų koncentracijos yra mažos, tačiau gali būti kenksmingos žmonių sveikatai ir kitiems gyviams organizmams [45]. Be to, NVNU gali patenkėti į aplinką ir su farmacijos pramonės atliekomis, kuriuose šių teršalų kiekis gali viršyti daugiau kaip 1000 µg/l. [46]. Visame pasaulyje labiausiai paplitę ir didžiausiu suvartojimu pasižymintys NVNU yra ibuprofenas ir diklofenakas. Tai vieni dažniausiai aptinkamų vaistų vandens ekosistemose.

1.3.1. Ibuprofenas

Ibuprofenas ((RS)-2-[4-(2-metilpropil)fenil]propano rūgštis) – tai labai plačiai vartojamas nesteroidinis, priešūždegiminis vaistas, skirtas karščiavimui mažinti, artritui gydyti, lengvam ir vidutiniam skausmui malšinti, pavyzdžiui, galvos, raumenų, dantų skausmams. Ibuprofenas yra nereceptinis vaistinis preparatas [47]. Ibuprofenas metabolizuojamas kepenyse iki karboksilintų ir hidroksilintų darinių. Iš organizmo jis pasišalina neaktyvių metabolitų pavidalu, tokių kaip propiono rūgšties karboksilintas darinys, propiono rūgšties hidroksilintas darinys, ir nepakitusia forma [48]. 3 lentelėje pateikiama ibuprofeno struktūra ir savybės.

3 lentelė. Ibuprofeno struktūra ir savybės [45]

Cheminė struktūra	
Pavadinimas pagal IUPAC	(RS)-2-[4-(2-metilpropil)fenil]propano rūgštis
Cheminė formulė	C ₁₃ H ₁₈ O ₂
Molekulinė masė	206,28 g/mol
Tirpumas vandenyje	21 mg/l (25 °C)
pKa *	4,91
λ_{max}	220 nm

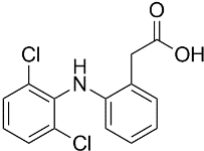
* K_a – disociacijos konstanta (20 °C)

Dėl didelio ibuprofeno suvartojimo jis plačiai randamas paviršiniuose ir gruntiniuose vandenyse. Ibuprofenas patenka į aplinką per nuotekas, išleidžiant jas iš nuotekų valymo įrenginių, kurie nėra pajėgūs iki galo pašalinti farmacinius teršalus. Aplinkoje randama ibuprofeno koncentracija yra nuo 10 ng/l iki 169 µg/l [49]. Šis vaistinis preparatas yra biologiškai aktyvus, todėl net ir nedideli jo kiekiai gali turėti neigiamą poveikį žuvų elgsenai, vandens stuburinių gyvūnų dauginimuisi [50]. Ibuprofeno likučiai esantys aplinkoje keičia moliuskų DNR, sukelia midijų virškinimo liaukų pažeidimus, turi toksinį poveikį dumbliams [51], gali sukelti žuvų patinų feminizaciją, tai reiškia, kad jų organizme atsiranda moteriški lytiniai požymiai [52]. Ibuprofeno darinys su kitais vaistais gali sustabdyti ląstelių reprodukciją žmogaus embrione [50].

1.3.2. Diklofenakas

Diklofenakas (2-[(2,6-dichlorfenil)amino]fenilacto rūgštis) – tai populiarus nesteroidinis priešūždegiminis vaistas, kuris pasižymi skausmą malšinančiu, karščiavimą mažinančiu ir priešūždegiminiu poveikiu. Jis dažnai naudojamas malšinti raumenų ir sąnarių skausmus, gydyti reumatoidinį artritą [53]. Diklofenakas turi didžiausią ūminį toksiškumą tarp nesteroidinių priešūždegiminių vaistų [54]. Diklofenakas iš žmogaus organizmo pašalinama metabolitu, kurių didžioji dalis yra gliukuronidų konjugatai, pavidalu arba nepakitusia forma [48]. 4 lentelėje pateikiama diklofenako struktūra ir savybės.

4 lentelė. Diklofenako struktūra ir savybės [57]

Cheminė struktūra	
	
Pavadinimas pagal IUPAC	2-[(2,6-dichlorfenil) amino] fenilacto rūgštis
Cheminė formulė	C ₁₄ H ₁₁ Cl ₂ NO ₂
Molekulinė masė	296,16 g/mol
Tirpumas vandenyje	2,37 mg/l (25 °C)
pKa *	4,15
λ _{max}	276 nm

* K_a – disociacijos konstanta (20 °C)

Diklofenakas yra nereceptinis vaistinis preparatas, todėl jis išsiskiria kaip vienas iš labiausiai vartojamų vaistų ir dažnai aptinkamas kaip mikroteršalas vandens aplinkoje – paviršiniuose ir požeminiuose vandenyse, geriamajame vandenyje [55,56]. Keli atlikti tyrimai parodė, kad nuotekų valymo įrenginyje diklofenako pašalinimo efektyvumas svyruoja nuo 21 % iki 40 %, todėl nemaža dalis diklofenako yra išleidžiama į aplinką [57]. Paviršiniame vandenyje nustatyta didžiausia diklofenako koncentracija 28,4 µg/l, o požeminiame vandenyje randama iki 0,59 µg/l [56]. Šios diklofenako likučių koncentracijos yra žalingos įvairiems organizmams. Ekosistemoje diklofenakas yra gana toksiškas: jis gali sukelti inkstų nepakankamumą Indijos ir Pakistano grifuose, o tai yra tiesioginė šių gyvūnų populiacijos sumažėjimo priežastis, taip pat jis gali sukelti vaivorykštinių upėtakių žiaunų pokyčius, sutrikdyti žuvų endokrinines sistemas, dėl kurių vėluoja ir sumažėja žuvų kiaušinėlių nerštas, gali paveikti biochemines žuvų funkcijas ir sukelti audinių pažeidimus. Šie poveikiai pastebimi aplinkoje esant vos 1 µg/l diklofenako likučių koncentracijai. Taip pat diklofenako neigiamas poveikis pastebimas ir midijoms, dumbliams bei bakterijoms [53, 56].

Norint apsaugoti žmonių sveikatą ir ekosistemos gyvus organizmus nuo žalingo farmacinių mikroteršalų poveikio, būtina stipriai sumažinti jų patekimą į aplinką.

1.4. Farmacinių mikroteršalų šalinimas

Farmaciniai preparatai pasižymi dideliu stabilumu vandeninėje aplinkoje, todėl tradicinės mechaninės ir biologinės nuotekų valymo technologijos negali iki galo jų pašalinti. Efektyvesniam farmacinių mikroteršalų pašalinimui iš užteršto vandens, galima taikyti įvairius metodus, tokius kaip [58]:

- ozonavimas;
- fotokatalizinis skaidymas;
- elektrocheminis skaidymas;
- adsorbicija;
- ultragarsinis skaidymas (sonolizė);
- nanofiltracija;
- atvirkštinė osmozė ir kt.

Daugelis iš šių metodų yra gana brangūs, nes jiems reikia daug energijos ir specialių medžiagų [59]. Ozonavimas yra pažangus farmacinių medžiagų pašalinimo iš nuotekų metodas. Dėl stiprių oksidacinių savybių ozonas yra efektyvus pašalinti daugelį farmacinių teršalų [60]. Pašalinimas šiuo metodu priklauso nuo terpės pH, temperatūros ir ozono kiekio. Dėl trumpo ozono eliminacijos periodo, šis metodas yra brangus ir jam reikia daug energijos [61]. TiO_2 fotokatalizė taip pat yra efektyvus būdas pašalinti farmacinius preparatus iš nuotekų, palyginti su įprastais šalinimo metodais, tokiais kaip filtracija, flokuliacija. Fotokatalizinis skaidymas labai priklauso nuo vandeninėje terpėje esančio medikamento koncentracijos. Fotokatalizinis TiO_2 procesas pasižymi didesniu skaidymo efektyvumu esant mažoms pradinėms vaistinių preparatų koncentracijoms [62]. Vandens valymas ultragraso bangomis (sonolizė) dar vienas perspektyvus vandenyje esančių organinių teršalų skaidymo metodas, kuris paremtas akustinės kavitacijos susidarymu vandeninėje terpėje [63]. Šiam metodui nereikalingos papildomos cheminės medžiagos, tačiau reikia daug energijos. Nuotekose esančių farmacinių teršalų skaidymo efektyvumas priklauso nuo ultragarso dažnio ir galios [61]. Naudojant šiuos pažangius nuotekų valymo metodus – ozonavimą, fotokatalizę ar sonolizę, farmaciniai teršalai yra visiškai suskaidomi, tačiau pati problema nėra iki galo išsprendžiama, nes nuotekose lieka jų skilimo produktų. Taikant šiuos metodus, gaunami aplinkai nekenksmingi arba mažiau toksiški junginiai [62].

Labiausiai paplitęs ir perspektyviausias farmacinių mikroteršalų šalinimo metodas – adsorbicija. Ji pasižymi labai dideliu organinių teršalų pašalinimo efektyvumu, yra nebrangi, reikalauja mažai energijos, paprasta, jos metu nesusidaro šalutiniai produktai, o naudojamas adsorbentas gali būti regeneruojamas ir daug kartų naudojamas pakartotinai [50]. Adsorbicijos procesui įtakos turi vandeninės terpės pH ir temperatūra, adsorbento tipas ir jo tirpumas. Farmacinių mikroteršalų šalinimui iš nuotekų kaip adsorbentai gali būti naudojamos įvairios medžiagos, tokios kaip aktyvuota anglis [64], biosorbentai chitino ir lignino pagrindu [65], grafenas arba grafeno oksidas [66], molio mineralai ar jų kompozitai [67], anglies ir metalo oksidų kompozitai [52]. Farmacinių mikroteršalų pašalinimui daugiausiai naudojama aktyvuota anglis ir grafeno pagrindu pagaminti adsorbentai.

Aktyvuota anglis yra vienas iš populiariausių ir dažniausiai naudojamų adsorbentų farmacinių mikroteršalų šalinimui. Aktyvuota anglis pasižymi dideliu sorbciniu pajėgumu, dėl savo poringumo, hidrofobiškumo, paviršiaus funkcionalumo (paviršiuje esančių funkcinų grupių) ir didelio paviršiaus ploto [45]. Dėl šių savybių ji yra efektyvus adsorbentas vandens valymui. Aktyvuota anglis gali būti miltelių arba granulių pavidalo. Ji gali būti gaunama iš tokių žaliavų kaip natūrali akmens anglis, mediena, naftos likučiai [64]. Aktyvuotos anglies gamyba vyksta dviem etapais. Pirmame etape vykdoma pirolizė. Tai reiškia, kad anglies turinčios žaliavos yra kaitinamos be oro iki aukštos temperatūros (400–850 °C). Antrajame etape padidinamas anglies paviršiaus plotas naudojant anglies dioksidą, orą arba garą aukštoje temperatūroje (600–900 °C). Taip yra padidinama porų struktūra. Dažniausiai šiame etape naudojamas CO_2 dėl švaraus ir lengvo naudojimo. Be to, CO_2 , lyginant su

garu, sukuria vienodesnes poras. Tačiau garai yra aktyvesni nei CO₂, todėl susidaro didesnio poringumo aktyvuota anglis [64, 68].

Grafeno (arba grafeno oksido) pagrindu pagamintos medžiagos yra plačiai naudojamos kaip adsorbentai farmacinių mikroteršalų šalinimui iš vandens ar nuotekų. Grafenas yra anglies alotropas, kurį galima modifikuoti įvairiomis formomis. Buvo pastebėta, kad tokios nanodalelės, kaip nanografeno plokštelės, yra geri adsorbentai dėl savo puikių elektrinių ir optinių savybių bei gero cheminio ir fizinio stabilumo. Nanografenas turi didelį paviršiaus plotą, todėl pasižymi dideliu sorbciniu pajėgumu [62]. Grafeno oksidas yra chemiškai modifikuotas grafenas, turintis hidroksilo, karboksilo ir epoksido funkcines grupes. Dėl savo unikalių savybių, tokių kaip nepaprastai didelis specifinis paviršiaus plotas, gausios paviršiaus funkcinės grupės ir didelis koloidinis stabilumas, grafeno oksidas yra efektyvus adsorbentas farmacinių mikroteršalų šalinime. Sėkmingai mikroteršalų adsorbicijai grafeno oksidu įtakos turi įvairūs surišimo mechanizmai, pavyzdžiui, vandenilio jungimasis tarp funkcinių grafeno oksido grupių ir teršalo, π - π elektronų donorų ir akceptorių sąveika, elektrostatinė ir hidrofobinė sąveika [69]. Grafeno pagrindu pagaminti adsorbentai pasižymi didele sorbcine galia, tai reiškia, vienu metu gali adsorbuoti daug teršalų, daugiausiai dėl didelio grafeno paviršiaus ploto [62].

Adsorbicijos proceso taikymas, naudojant efektyvius sorbentus, po įprasto mechaninio ar biologinio nuotekų valymo gali labai sumažinti farmacinių mikroteršalų koncentraciją išvalytose nuotekose ar geriamajame vandenyje.

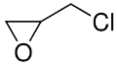
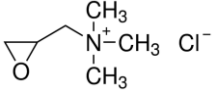
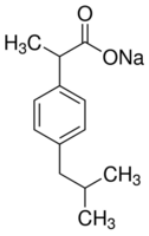
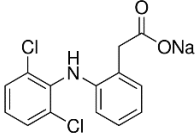
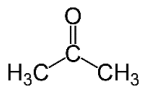
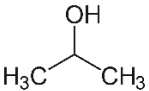
2. Tiriamoji dalis

2.1. Medžiagos ir tyrimų metodai

2.1.1. Naudotos medžiagos

Tiriamajame darbe naudotos cheminės medžiagos ir reagentai pateikiami 5 lentelėje.

5 lentelė. Tyrimuose naudotos cheminės medžiagos ir reagentai

Pavadinimas (santrumpa) (Medžiagų registracijos CAS Nr.)	Formulė	Gamintojas, pastabos
Bulvių krakmolas (CAS Nr. 9005-25-8)	$[C_6H_{10}O_5]_n$	„Aloja-Starkelsen“ (Latvija)
Epichlorohidrinas (EPCH) (CAS Nr. 106-89-8)		„Sigma-Aldrich“, 98 % grynumo
2,3-epokspropiltrimetilamonio chloridas (EPTMAC) (CAS Nr. 3033-77-0)		„Sigma-Aldrich“, 70 % grynumo
Ibuprofeno natrio druska (IB) (CAS Nr. 31121-93-4)		„Sigma-Aldrich“
Diklofenako natrio druska (DKL) (CAS Nr. 15307-79-6)		„Sigma-Aldrich“
Natrio šarmas (CAS Nr. 1310-73-2)	NaOH	„Eurochemicals“
Natrio chloridas (CAS Nr. 7647-14-5)	NaCl	„Eurochemicals“
Etanolis (CAS Nr. 64-17-5)	C_2H_5OH	AB „Stumbras“ (Lietuva), 96 % grynumo
Acetonas (CAS Nr. 67-64-1)		„Eurochemicals“
Izopropanolis (CAS Nr. 67-63-0)		„Eurochemicals“

2.1.2. Tyrimų metodika

2.1.2.1. Sausų medžiagų kiekio nustatymas

Sausų medžiagų kiekio nustatymui bandiniuose buvo naudojamas drėgnomatis (*KERN MRS 120-3, Vokietija*). Drėgmės kiekis ω (%), esantis analizuojamoje medžiagoje, apskaičiuojamas pagal 2.1 formulę:

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

čia m_0 – pradinė medžiagos masė, g; m_1 – medžiagos masė po džiovavimo, g.

Medžiagoje esantis sausų medžiagų kiekis apskaičiuojamas pagal 2.2 formulę:

$$SM = 100 - \omega; \quad (2.2)$$

čia SM – medžiagoje esantis sausų medžiagų kiekis, %; ω – medžiagoje esantis drėgmės kiekis, %.

2.1.2.2. Tinklinio katijoninio krakmolo gavimas

Tinklinio katijoninio krakmolo sintezė vykdoma dviem stadijomis [70]. Pirmame etape bulvių krakmolą tinklinamas epichlorohidrinu (EPCH), naudojant 0,1 mol šio reagento krakmolo anhidroglukopiranozės likučiu (AGL). TK gautas į 40 % vandeninę bulvių krakmolo suspensiją supylus vandens ir NaOH mišinyje emulsuotą EPCH. Reagentų molių santykis heterogeniniame mišinyje AGL : EPCH : NaOH : H₂O = 1 : 0,1 : 0,04 : 10. Reakcija vykdoma 45 ± 1 °C temperatūroje 24 val. Po to, reakcijos produktas plautas vandeniu iki neutralios terpės. Antroje stadijoje gautas tinklinis krakmolą katijonizuojamas vykdant eterinimo reakciją su epoksitrimetilamonio chloridu (EPTMAC) šarminėje terpėje. Reagentų molių santykis heterogeniniame mišinyje AGL : EPTMAC : NaOH : H₂O = 1 : 0,23/0,36 : 0,04 : 4. Reakcija vykdoma 45 ± 1 °C temperatūroje 48 val. Po to, reakcijos produktas plautas izopropanolio ir vandens mišiniu (4:1) iki neutralios terpės.

Pakeitimo laipsnis (PL) pagal katijonines grupes apskaičiuotas nustatant azoto kiekį X (%) bandiniuose Kjeldalio metodu [71], prieš tai juos 16 h ekstrahavus metanolio Soksleto aparate. PL skaičiavimai atlikti naudojant šias formules:

$$X = \frac{(V_0 - V) \cdot C \cdot 1,4}{m_{medž.}}; \quad (2.3)$$

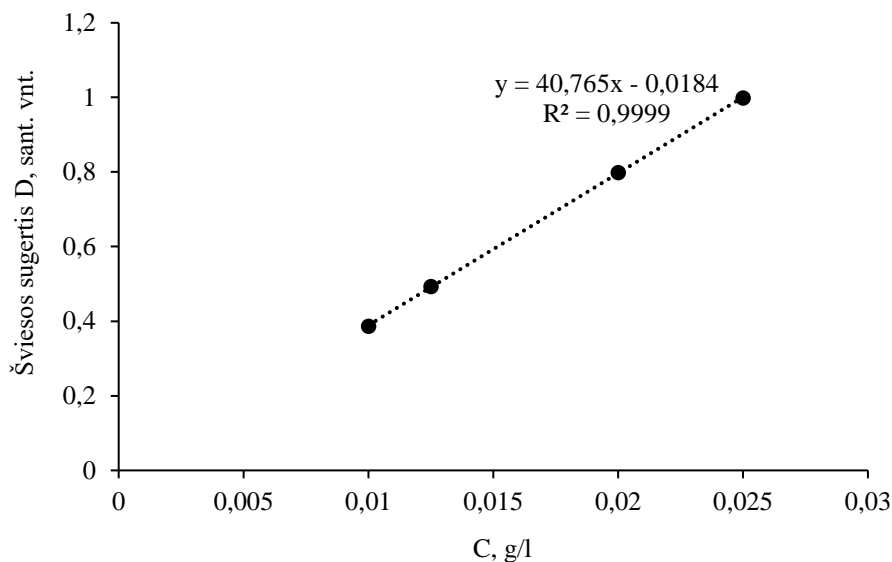
$$PL = \frac{162 \cdot X}{1400 - 151,5 \cdot X}; \quad (2.4)$$

čia: V_0 – NaOH kiekis sunaudotas tuščiam bandiniui nutitruoti, ml; V – NaOH kiekis sunaudotas bandiniui nutitruoti, ml; C – NaOH koncentracija, mol/l; $m_{medž.}$ – bandinio masė, g; X – azoto kiekis, %.

2.1.2.3. Ibuprofeno ir diklofenako koncentracijos nustatymas

Ibuprofeno ir diklofenako koncentracija apskaičiuota naudojant iš anksto sudarytus kalibracinius grafikus. Kalibracinei kreivei gauti paruošiamas pradinis 1 g/l ibuprofeno ar diklofenako tirpalas vandenyje, kurį skiedžiant paruošti įvairios koncentracijos ibuprofeno (0,01–0,025 g/l) ar diklofenako

(0,005–0,025 g/l) tirpalai. Gauti tirpalai analizuojami *JENWAY 6715 UV/VIS* spektrofotometru išmatuojant charakteringojo monochromatinio spindulio sugertį tiriamuoju tirpalu. Charakteringųjų sugerties smailių bangos ilgiai (λ_{\max}): 222 nm (ibuprofenui) ir 276 nm (diklofenakui). Pagal gautus duomenis nubraižoma kalibracinė kreivė: šviesos sugerties priklausomybė nuo tiriamosios medžiagos koncentracijos tirpale (žr. 7 pav ir 8 pav.).

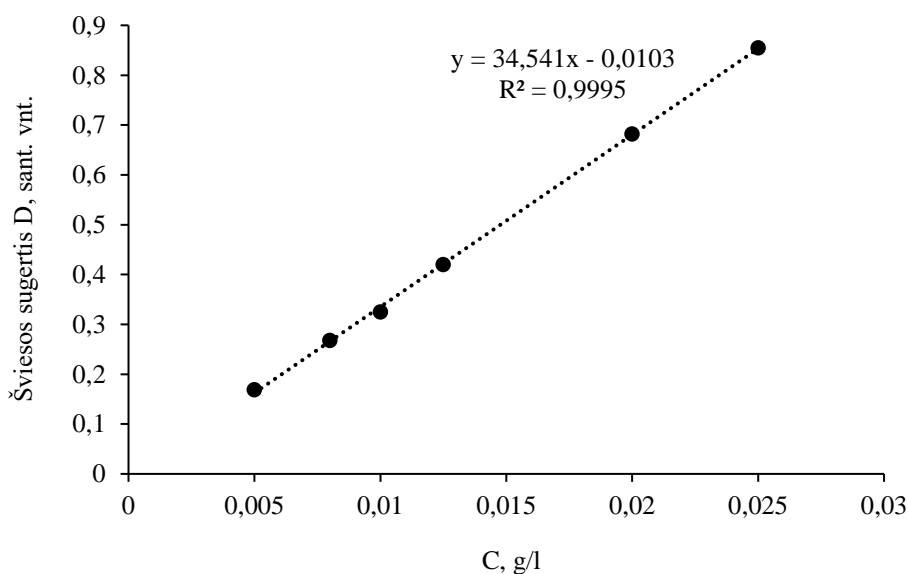


7 pav. Ibuprofeno tirpalo šviesos sugerties priklausomybė nuo tirpalo koncentracijos

Pagal gautą tiesės lygtį išreiškiama lygtis ibuprofeno koncentracijai tirpale (g/l arba mg/l) apskaičiuoti:

$$C_e = \frac{D_{222} + 0,0184}{40,765} ; \quad (2.5)$$

čia D_{222} – ibuprofeno tirpalo šviesos sugertis esant 222 nm bangos ilgiui.



8 pav. Diklofenako tirpalo šviesos sugerties priklausomybė nuo tirpalo koncentracijos

Pagal gautą tiesės lygtį išreiškiama lygtis diklofenako koncentracijai tirpale (g/l arba mg/l) apskaičiuoti:

$$C_e = \frac{D_{276} + 0,0103}{34,541}; \quad (2.6)$$

čia D_{276} – diklofenako tirpalo šviesos sugertis esant 276 nm bangos ilgiui.

2.1.2.4. Ibuprofeno ir diklofenako adsorbcijos tikliniu katijoniniu krakmolu kinetikos tyrimai

Šešiose 100 ml tūrio kolbose paruošiami 25 mg/l koncentracijos ibuprofeno ar diklofenako vandeniniai tirpalai. Paruošti tirpalai termostatuojami vandens vonioje 20 minučių 30 °C temperatūroje. Tiksliai pasveriami po 0,05 g absoliučiai sauso TKK mikrogranulių ir suberiama į šešias 250 ml konusines kolbas. Į konusines kolbas su TKK mikrogranulėmis supilama po 100 ml termostatuoto ibuprofeno ar diklofenako tirpalo, kolbos užkemšamos ir įstatomos į termostatuojamą vandens vonią su kratykle (*Memmert GmbH, Vokietija*), kuri judėjo 135 judesių per minutę dažniu. Vandens vonioje temperatūra palaikoma ± 1 °C tikslumu. Iš kratyklės konusinės kolbos išimamos po vieną, atitinkamai po 5, 10, 20, 30, 40, 60 minučių, ir bandiniai filtruojami per popierinį filtrą. Filtratas analizuojamas *JENWAY 6715 UV/VIS* spektrofotometru matuojant 222 nm (ibuprofeno) arba 276 nm (diklofenako) monochromatinio spindulio sugertį tiriamuoju tirpalu. Pagal 2.5 ar 2.6 lygtį atitinkamai apskaičiuojama likusi po adsorbcijos ibuprofeno ar diklofenako koncentracija tirpale (C_e , g/l arba mg/l) tam tikru laiko momentu. Nustačius tirpale likusį ibuprofeno ar diklofenako kiekį, pagal 2.7 formulę apskaičiuojamas TKK mikrogranulėmis adsorbuotas ibuprofeno ar diklofenako kiekis q_e , g/g arba mg/l:

$$q_e = \frac{(C_0 - C_e) \cdot V}{m}; \quad (2.7)$$

čia C_0 – pradinė ibuprofeno ar diklofenako tirpalo koncentracija, g/l arba mg/l; C_e – likusi po adsorbcijos ibuprofeno ar diklofenako koncentracija tirpale, g/l arba mg/l; V – tirpalo tūris, l; m – absoliučiai sauso TKK masė, g.

2.1.2.5. Taikyti adsorbcijos kinetiniai modeliai

Kinetiniams adsorbcijos duomenims interpretuoti pritaikytas pseudo-antrojo laipsnio kinetinis modelis. Šio modelio lygtis yra tokia [72]:

$$\frac{\tau}{q_\tau} = \frac{1}{k_2 \cdot q_e^2} + \frac{1}{q_e} \cdot \tau; \quad (2.8)$$

čia q_τ – adsorbuotas ibuprofeno ar diklofenako kiekis laiko momentu τ , g/g arba mg/g; q_e – adsorbuotas ibuprofeno ar diklofenako kiekis pusiausvyros sąlygomis, g/g arba mg/g; k_2 – pseudo-antrojo laipsnio greičio konstanta, g/(mg·min).

Sudaroma grafinė priklausomybė $\tau/q_\tau = f(\tau)$. Iš gautos tiesės atkirtimo ir polinkio apskaičiuojamos q_e ir k_2 vertės.

2.1.2.6. Ibuprofeno ir diklofenako pusiausvrosios adsorbcijos tinkliniu katijoniniu krakmolu tyrimai

100 ml tūrio kolbose paruošiami 10, 25, 50, 75, 100, 300, 500, 700, 850 ir 1000 mg/l koncentracijos ibuprofeno ar diklofenako vandeniniai tirpalai. Tirpalai termostatuojami 20 minučių 20 °C, 30 °C ar 40 °C temperatūroje.

Į 250 ml konusines kolbas pasveriami po 0,05 g absoliučiai sausų TKK mikrogranulių ir užpilama 100 ml atitinkamos koncentracijos termostatuotu ibuprofeno ar diklofenako tirpalu, kolbos užkemšamos ir įstatomos į termostatuojamą vandens vonią su kratykle (*Memmert GmbH, Vokietija*), kuri judėjo 135 judesių per minutę dažniu. Vandens vonioje temperatūra palaikoma ± 1 °C tikslumu. Konusinėse kolbose esantys tirpalai su TKK mikrogranulėmis vandens vonioje kratomi 30 minučių 20 °C, 30 °C ar 40 °C temperatūroje. Po to, bandiniai filtruojami per popierinį filtrą. Nufiltruoti tirpalai, jei reikia, skiedžiami 10, 20 arba 40 kartų. Praskiesti bandiniai analizuojami *JENWAY 6715 UV/VIS* spektrofotometru matuojant 222 nm (ibuprofeno) ir 276 nm (diklofenako) monochromatinio spindulio sugertį tiriamuoju tirpalu. Pagal 2.5 ar 2.6 formulę atitinkamai apskaičiuojama tirpale likusi ibuprofeno ar diklofenako koncentracija (C_e , g/l arba mg/l). Pagal 2.7 formulę apskaičiuojamas pusiausvyros sąlygomis TKK mikrogranulėmis adsorbuotas ibuprofeno ar diklofenako kiekis q_e , g/g arba mg/g.

2.1.2.7. Matematinų adsorbcijos modelių taikymas ir termodinaminių rodiklių apskaičiavimas

Pusiausviroji adsorbcija yra tuomet, kai nusistovi pusiausvyra tarp adsorbtyvo kiekio tirpale ir adsorbato kiekio sujungto su adsorbentu. Norint gauti daugiau išsamios informacijos apie sąveiką tarp adsorbato ir adsorbento atliekant pusiausvrosios adsorbcijos tyrimus, reikia pasirinkti izotermėms aprašyti tinkamą matematinį modelį. Izotermėms aprašyti dažniausiai naudojami dviejų parametų matematiniai modeliai: Lengmiūro [73], Freundlichio [74] ar Dubinino-Radushkevichio [75].

Lengmiūro adsorbcijos modelis yra plačiausiai taikomas eksperimentiniams duomenims interpretuoti. Šis adsorbcijos modelis tvirtina, kad adsorbato molekulės sudaro monomolekulinį sluoksnį adsorbento paviršiuje, t.y. vientisu sluoksniu padengia aktyvius adsorbento centrus. Adsorbcija vyksta ant tam tikro kiekio aktyviųjų centrų, kurie yra tolygiai išsidėstę adsorbento paviršiuje. Kai adsorbato molekulė užima aktyvųjį centrą, šis adsorbcijoje nebedalyvauja. Adsorbuotos molekulės tarpusavyje nesąveikauja. Taip pat, Lengmiūro adsorbcijos modelis tvirtina, kad adsorbento paviršiaus struktūra yra energetiškai homogeniška, tai reiškia, kad visi aktyvūs centrai yra energetiškai vienodi, nes jiems būdinga vienoda energija. Lengmiūro adsorbcijos modelio lygtis yra šios:

$$q_e = \frac{K_L \cdot Q_L \cdot C_e}{1 + K_L \cdot C_e}; \quad (2.9)$$

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{Q_L \cdot K_L} + \frac{1}{Q_L} C_e \text{ (tiesės lygtis)}; \quad (2.10)$$

čia q_e – ibuprofeno ar diklofenako kiekis tinkliniame katijoniniame krakmole pusiausvyros sąlygomis, g/g arba mg/g; C_e – ibuprofeno ar diklofenako kiekis tirpale pusiausvyros sąlygomis, g/l

arba mg/l; Q_L – maksimalus ibuprofeno ar diklofenako kiekis tinklinio katijoninio krakmolo masės vienetu, kuriam esant tinklinio katijoninio krakmolo paviršius padengiamas ibuprofeno ar diklofenako monosluoksniu (Lengmiūro sorbcinė geba), g/g arba mg/g; K_L – Lengmiūro pusiausvyros konstanta, l/g arba l/mg.

Freundlichio adsorbcijos modelis aprašo daugiasluoksnę adsorbato molekulių adsorbciją ant adsorbento paviršiaus ir galimą sąveiką tarp adsorbuotų adsorbato molekulių (grįžtamą adsorbciją). Šis adsorbcijos modelis tvirtina, kad didėjant adsorbato koncentracijai tirpale, didėja ir adsorbato kiekis adsorbente. Freundlichio modelis apibūdina adsorbciją ant heterogeninių paviršių, kurie pasižymi tolygiu energijos pasiskirstymu, nes turi vienodus energetinius centrus. Adsorbato molekulėms užėmus adsorbento aktyvius centrus, adsorbcijos energija mažėja eksponentiškai. Adsorbcijos metu pirmiausiai užimami stipresniu ryšiu pasižymintys adsorbcijos centrai. Naudojamos Freundlichio modelio lygtys yra šios:

$$q_e = K_F \cdot C_e^{\frac{1}{n_F}}; \quad (2.11)$$

$$\ln q_e = \ln K_F + \frac{1}{n_F} \ln C_e \text{ (tiesės lygtis)}; \quad (2.12)$$

čia q_e – ibuprofeno ar diklofenako kiekis tinkliniame katijoniniame krakmole, g/g arba mg/g; C_e – ibuprofeno ar diklofenako kiekis tirpale pusiausvyros sąlygomis, g/l arba mg/l; K_F – Freundlichio konstanta, apibūdinanti santykinę tinklinio katijoninio krakmolo sorbcinę gebą, l/mol; n_F – bedimensinė Freundlichio konstanta.

Freundlichio konstantos K_F ir n_F yra apskaičiuojamos naudojant tiesės lygtį.

Dubinino-Radushkevicho adsorbcijos modelis suteikia daugiau informacijos apie adsorbcijos prigimtį ir mechanizmą, pagal kurį nustatomas vykstančios adsorbcijos pobūdis (fizikinė ar cheminė adsorbcija). Šis modelis yra pagrįstas Polanyi adsorbcijos potencialo teorija ir remiasi Dubinino prielaida, kad adsorbatus užpildo adsorbento mikroporų tūrį, o ne sluoksnis po sluoksnio padengia adsorbento porų sienelės. Taigi, pagal Dubinino-Radushkevicho modelį molekulinė adsorbcija vyksta adsorbentų mikroporoje, o ne paviršiuje. Šiam matematiniam modeliui yra naudojamos tokios lygtys:

$$q_e = Q_{DR} \exp(-\beta \varepsilon^2); \quad (2.13)$$

$$\ln q_e = \ln Q_{DR} - \beta \varepsilon^2 \text{ (tiesės lygtis)}; \quad (2.14)$$

čia q_e – ibuprofeno ar diklofenako kiekis tinkliniame katijoniniame krakmole, g/g arba mg/g; Q_{DR} – maksimalus adsorbuotas ibuprofeno ar diklofenako kiekis (Dubinino-Radushkevicho sorbcinė geba), mol/g; β – konstanta, susijusi su laisvąja adsorbcijos energija, mol²/kJ²; ε – Polanyi adsorbcijos potencialas.

Polanyi adsorbcijos potencialas apskaičiuojamas pagal tokią formulę:

$$\varepsilon = RT \ln \left(1 + \left(\frac{1}{C_e} \right) \right); \quad (2.15)$$

čia R – universalioji dujų konstanta, J/(mol·K); T – adsorbcijos temperatūra, K; C_e – ibuprofeno ar diklofenako kiekis tirpale pusiausvyros sąlygomis, g/l arba mg/l.

Nubraižius grafinę priklausomybę tarp $\ln q_e$ ir ε^2 , iš gautos tiesės atkirtimo galima sužinoti β vertę, o iš polinkio – apskaičiuoti Q_{DR} vertę. Žinant β vertę, apskaičiuojama adsorbcijos energijos E_{DR} vertė (kJ/mol), pagal kurią sprendžiama apie adsorbcijos mechanizmą:

$$E_{DR} = \frac{1}{\sqrt{2\beta}}; \quad (2.16)$$

čia β – konstanta, susijusi su laisvąja adsorbcijos energija, mol²/kJ².

Dar daugiau informacijos apie adsorbcijos metu vykstančių procesų prigimtį suteikia termodinaminiai rodikliai: Gibso laisvosios energijos pokytis (ΔG^0), entalpijos pokytis (ΔH^0), entropijos pokytis (ΔS^0). Šių rodiklių vertės apskaičiuojamos pagal tokias formules:

$$\Delta G^0 = -RT \ln K_C; \quad (2.17)$$

$$\ln K_C = \frac{\Delta S^0}{R} - \frac{\Delta H^0}{RT}; \quad (2.18)$$

čia: K_C – termodinaminė pasiskirstymo konstanta, tarp ibuprofeno ar diklofenako kiekio tinkliniame katijoniniame krakmole (q_e , mol/g) ir ibuprofeno ar diklofenako kiekio tirpale (C_e , mol/l) pusiausvyros sąlygomis; T – temperatūra, K; R – universalioji dujų konstanta, J/mol·K.

Termodinaminės pasiskirstymo konstantos K_C vertė gaunama atidėjus grafinę priklausomybę $\ln q_e/C_e = f(q_e)$. Gautos grafinės priklausomybės tiesės lygties atkirtimas yra $\ln K_C$ vertė [76]. Žinant $\ln K_C$ vertę, atidedama grafinė priklausomybė $\ln K_C = f(1/T)$, pagal kurią iš tiesės lygties polinkio ir atkirtimo yra apskaičiuojamos ΔH^0 ir ΔS^0 vertės.

2.1.2.8. Ibuprofeno ar diklofenako ir tinklinio katijoninio krakmolo kompleksų sudarymas

2,5 g absoliučiai sauso TTK mikrogranulių pasveriami į 150 ml stiklinę ir užpilama 100 ml 2,5 g/l koncentracijos ibuprofeno ar diklofenako tirpalu. Stiklinė uždengiama parafinine sandarinimo plėvele ir bandinys maišomas magnetine maišykle 30 minučių kambario temperatūroje 300 aps./min greičiu. Po to, bandinys nufiltruojamas pro stiklo filtrą, toliau filtruojant plaunamas distiliuotu vandeniu, vėliau acetonu. TTK išdžiovinamas, smulkinimas grūstuvėje ir naudojamas tolimesniuose tyrimuose.

Pirminiame filtrate spektrofotometru nustatomas likęs ibuprofeno ar diklofenako kiekis ir apskaičiuojamas TTK mikrogranulėmis adsorbuotas ibuprofeno ar diklofenako kiekis (žr. 2.1.2.4. sk. metodiką).

2.1.2.9. Ibuprofeno ir diklofenako atpalaidavimo iš komplekso su tinkliniu katijoniniu krakmolu tyrimai

Į 50 ml tūrio stiklines pasveriami po 0,05 g absoliučiai sausų TTK-IB ar TTK-DKL komplekso mikrogranulių, ir užpilama 10 ml 0,05 mol/l NaCl, 0,1 mol/l NaCl, 0,25 mol/l NaCl, 0,5 mol/l NaCl, 50 % etanolio, acetono ar distiliuoto vandens. Gautos suspensijos maišomos ant magnetinės maišyklės 30 minučių, 300 aps./min greičiu. Po to, bandinys nufiltruojamas pro stiklo filtrą. Gautas filtratas analizuojamas spektrofotometru nustatant tirpale esantį ibuprofeno ar diklofenako kiekį, apskaičiuojamas atpalaiduotas iš TTK mikrogranulių ibuprofeno ar diklofenako kiekis (žr. 2.1.2.3. skyrelio metodiką).

2.1.2.10. Tinklinio katijoninio krakmolo regeneravimo tyrimai

Tinklinio katijoninio krakmolo regeneravimo tyrimo metu atliekami keturi regeneracijos ciklai. Pradžioje, į 200 ml tūrio stiklinę tiksliai atsveriamą 0,7 g absoliučiai sausų TKK-IB ar TKK-DKL komplekso granulių (gautų pagal 2.1.2.8. sk. metodiką) ir užpilama 140 ml 0,25 mol/l NaCl tirpalu. Gauta suspensija 30 minučių maišoma ant magnetinės maišyklės 300 aps./min greičiu. Po to, bandinys nufiltruojamas pro stiklo filtrą, toliau filtruojant plaunamas distiliuotu vandeniu, vėliau acetonu. Pirminis filtratas analizuojamas spektrofotometru nustatant tirpale esantį ibuprofeno ar diklofenako kiekį, apskaičiuojamas atpalaiduotas iš TKK mikrogranulių ibuprofeno ar diklofenako kiekis (žr. 2.1.2.3 sk. metodiką).

Po pirmo ciklo, regeneruotos TKK mikrogranulės užpilamos 100 ml 0,7 g/l koncentracijos ibuprofeno ar diklofenako tirpalu. Suspensija 30 min. maišoma ant magnetinės maišyklės 300 aps./min greičiu. Po to, bandinys nufiltruojamas pro stiklo filtrą, toliau filtruojant plaunamas distiliuotu vandeniu, vėliau acetonu. Pirminis filtratas analizuojamas spektrofotometru nustatant tirpale likusį ibuprofeno ar diklofenako kiekį, apskaičiuojamas adsorbuotas ibuprofeno ar diklofenako kiekis (žr. 2.1.2.4. sk. metodiką). Tokiu principu atliekami iš viso keturi regeneracijos ciklai, išlaikant tas pačias sąlygas ir adsorbicijai bei atpalaidavimui naudojamus tirpalus, jų kiekius.

2.1.2.11. Ibuprofeno ir diklofenako adsorbicijos / atpalaidavimo filtravimo būdu tyrimai

2,5 g absoliučiai sausų TKK mikrogranulių suberiama į stiklinį filtrą. Ant TKK mikrogranulių porcijomis užpilama 100 ml 2,5 g/l koncentracijos ibuprofeno ar diklofenako tirpalo, ir bandinys iš karto filtruojamas. Filtravimui naudojamas vakuuminis siurblys. Gautas filtratas analizuojamas spektrofotometru nustatant tirpale likusį ibuprofeno ar diklofenako kiekį, apskaičiuojamas adsorbuotas ibuprofeno ar diklofenako kiekis (žr. 2.1.2.4. sk. metodiką).

Po adsorbicijos ant stikliniame filtre esančių TKK mikrogranulių porcijomis užpilama 200 ml 0,25 mol/l koncentracijos NaCl tirpalo ir bandinys iš karto filtruojamas. Gautas filtratas analizuojamas spektrofotometru nustatant tirpale esantį ibuprofeno ar diklofenako kiekį, apskaičiuojamas atpalaiduotas iš TKK mikrogranulių ibuprofeno ar diklofenako kiekis (žr. 2.1.2.3 sk. metodiką).

2.1.2.12. FTIR spektroskopija

Bulvių krakmolo, TKK, TKK-IB ir TKK-DKL FT-IR visiško atspindžio (ATR) spektrai užrašyti *Frontier* spektrofotometru (*Perkin Elmer, JAV*). Nedidelis kiekis bandinio buvo prispaudžiamas prie deimanto kristalo plokštelės ir buvo užrašomas spektras intervale nuo 4000 iki 655 cm^{-1} . Skenavimų skaičius 5, skiriamoji geba 4 cm^{-1} .

2.1.2.13. Termogravimetrinė analizė

Bulvių krakmolo, TKK, TKK-IB ir TKK-DKL granulių termogravimetrinė analizė atlikta *Perkin Elmer TGA 4000* aparatu. Tyrimai atlikti keliant temperatūrą 10 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ greičiu azoto aplinkoje, esant 20 cm^3/min dujų srauto debitui. Bandinio masė apie 10 mg.

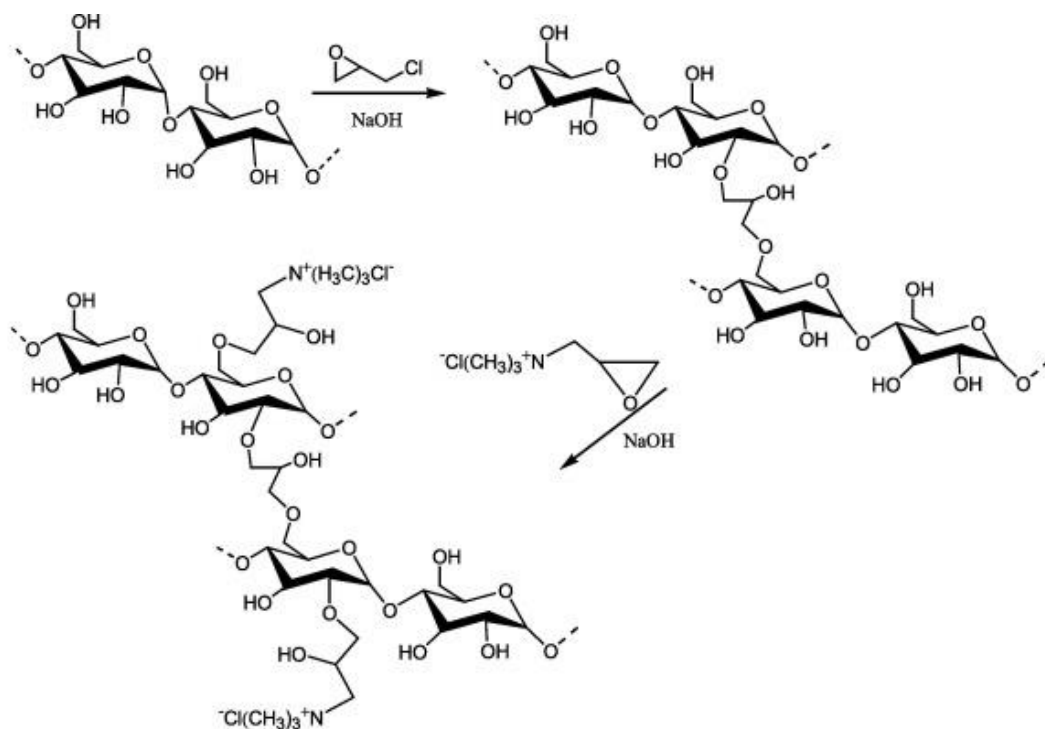
2.1.2.14. Skenuojamoji elektroninė mikroskopija

Bulvių krakmolo, TKK, TKK-IB ir TKK-DKL granulių SEM nuotraukos gautos aukštos skiriamosios gebos skenuojančiu elektroniniu mikroskopu su „Šotki“ tipo elektronų patranka *FEI Quanta 200 FEG*.

2.2. Tyrimų rezultatai ir jų aptarimas

2.2.1. Tinklinio katijoninio krakmolo gavimas ir charakterizavimas

Tinklinis katijoninis krakmolas buvo gautas vykdant sintezę dviem etapais. Pirmiausiai bulvių krakmolas buvo tinklinamas epichlorhidrinu (EPCH). Tinklinimo metu sudaryti skersiniai ryšiai tarp krakmolo makromolekulių. Antrajame etape, gautas tinklinis krakmolas buvo katijonizuojamas vykdant eterinimo reakciją su 2,3-epoksipropiltrimetilamonio chloridu (EPTMAC) šarminėje terpėje, kaip katalizatorių naudojant natrio hidroksidą. Tokiu būdu gautas ketvirtinių amoniogrupių turintis tinklinis katijoninis krakmolas (TKK). 9 paveiksle pateikta TKK sintezės schema.

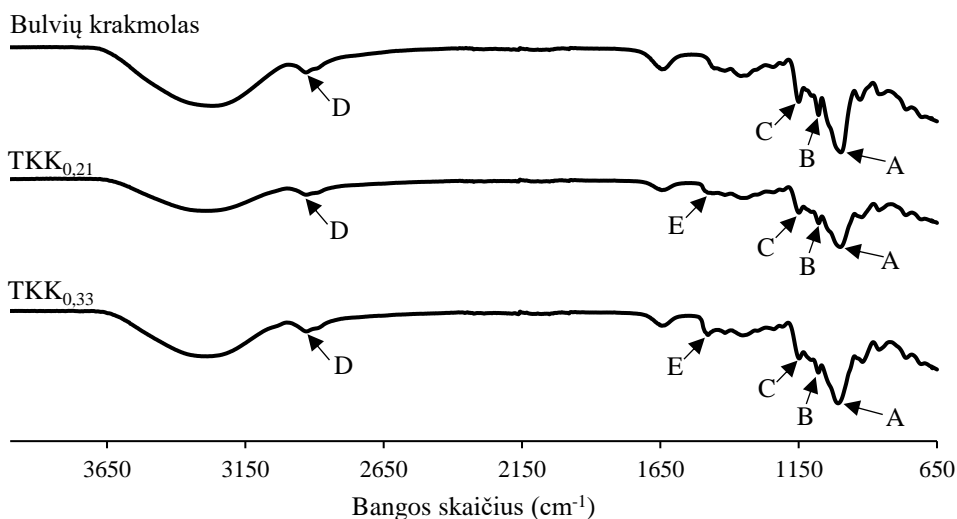


9 pav. Tinklinio katijoninio krakmolo sintezės schema [37]

Reakcijos mišinyje naudojant skirtingus reagento EPTMAC kiekius, buvo gauti du skirtingo pakeitimo laipsnio tinklinio katijoninio krakmolo dariniai: TKK, kurio pakeitimo laipsnis 0,21, ir TKK, kurio pakeitimo laipsnis 0,33. Šie gauti tinklinio katijoninio krakmolo dariniai atitinkamai pavadinti TKK_{0,21} ir TKK_{0,33}. Pakeitimo laipsnis parodo, kiek TKK hidroksigrupių yra pakeista ketvirtinėmis amoniogrupėmis viename AGL.

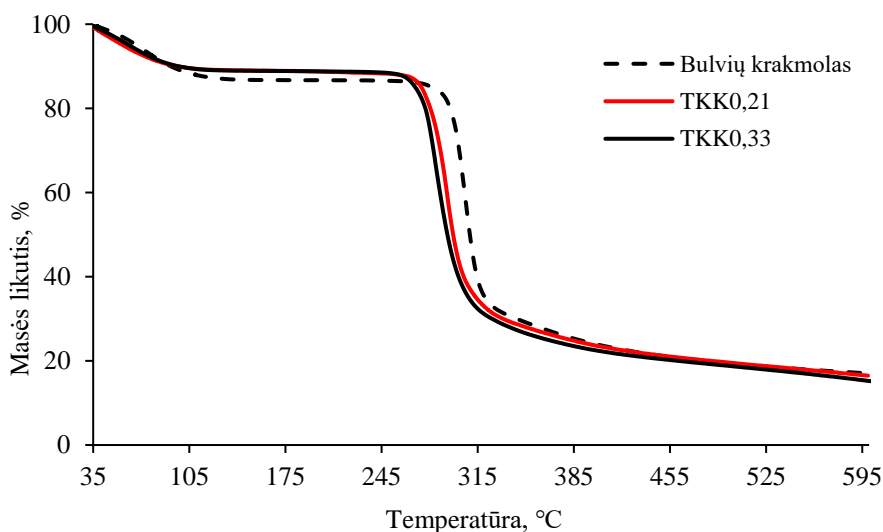
Gautų skirtingo pakeitimo laipsnio tinklinio katijoninio krakmolo darinių (TKK_{0,21} ir TKK_{0,33}) cheminei sudėčiai įrodyti buvo užrašyti FT-IR spektrai ir palyginti su bulvių krakmolo FT-IR spektrais (žr. 10 pav.). Kaip matyti iš 10 paveiksle pateiktų FT-IR spektrų, visuose krakmolo dariniuose stebimos gamtiniam krakmolui būdingos adsorbcijos smailės: ties 998 cm⁻¹ (A), 1078 cm⁻¹ (B), 1148 cm⁻¹ (C), kurios priskiriamos anhidroglukozinio likučio C-O ryšio valentiniams virpesiams, ties 2928 cm⁻¹ (D), kuri priskiriama C-H ryšio valentiniams virpesiams, ir plati adsorbcijos juosta ties 3300 cm⁻¹, priskiriama hidroksigrūpei [77]. Visos šios smailės yra matomos gamtinio krakmolo ir tinklinio katijoninio krakmolo darinių (TKK_{0,21}, TKK_{0,33}) spektruose. Lyginant gamtinio bulvių krakmolo spektrą su TKK_{0,21} ir TKK_{0,33} spektrais, matoma, kad TKK_{0,21} ir TKK_{0,33} spektruose išryškėja papildoma adsorbcijos smailė ties 1476 cm⁻¹ (E), kuri susijusi su metilo grupių

valentiniais virpesiais ketvirtinėse amoniogrupėse [78]. Ši smailė yra būdinga katijoniniams krakmolo dariniams, todėl ji matoma tik $TKK_{0,21}$ ir $TKK_{0,33}$ spektruose. Kadangi gamtinis bulvių krakmolas neturi katijoninių ketvirtinių amoniogrupių, todėl jų spektruose smailės ties 1476 cm^{-1} nėra. Adsorbcijos smailės E intensyvumas $TKK_{0,33}$ spektre yra didesnis, nei $TKK_{0,21}$ spektre. Taip yra todėl, nes smailės intensyvumas priklauso nuo TKK pakeitimo laipsnio: kuo didesnis pakeitimo laipsnis, t. y., kuo daugiau prijungta ketvirtinių amoniogrupių viename AGL, tuo smailės intensyvumas didesnis.



10 pav. Bulvių krakmolo, $TKK_{0,21}$ ir $TKK_{0,33}$ FT-IR spektrai

Bulvių krakmolui ir TKK dariniams ($TKK_{0,21}$ ir $TKK_{0,33}$) buvo atlikta termogravimetrinė analizė (TGA), kuri parodo bandinių terminį stabilumą. Termogravimetrinė analizė yra terminės analizės metodas, kurio metu matuojamas bandinio masės pokytis priklausomai nuo temperatūros. Atliekant TGA tyrimus bandiniai buvo kaitinami iki $600\text{ }^{\circ}\text{C}$ temperatūros, keliant temperatūrą $10\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ greičiu azoto aplinkoje. 11 paveiksle parodytos bulvių krakmolo, $TKK_{0,21}$ ir $TKK_{0,33}$ termogramos, o 6 lentelėje pateikta bandinių terminės destrukcijos pradžios temperatūra ir masės likutis $590\text{ }^{\circ}\text{C}$ temperatūroje.



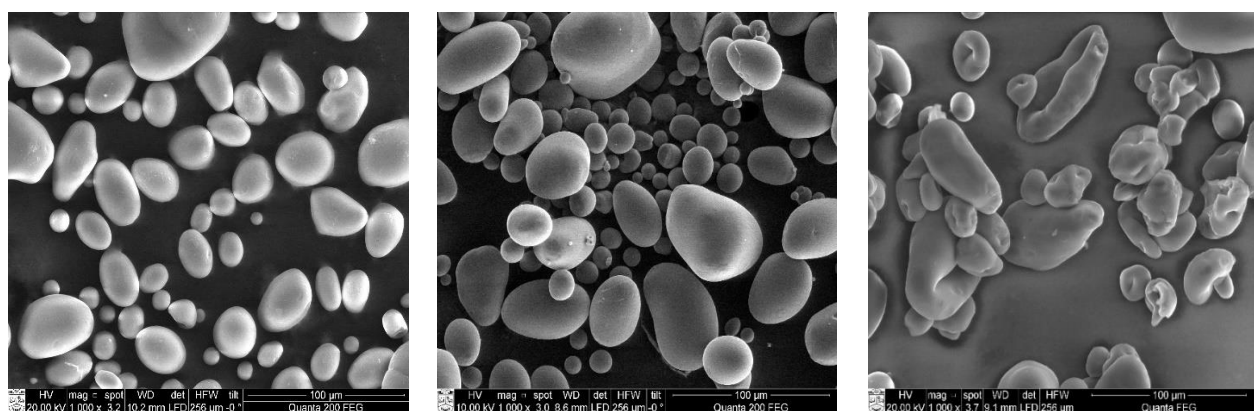
11 pav. Bulvių krakmolo, $TKK_{0,21}$ ir $TKK_{0,33}$ termogramos

6 lentelė. Bandinių destrukcijos pradžios temperatūra ir masės likutis 590 °C temperatūroje

Bandinys	Destrukcijos pradžios temperatūra, °C	Masės likutis, %
Bulvių krakmolas	295	17,2
TKK _{0,21}	276	16,8
TKK _{0,33}	271	15,6

Kaip matyti iš 6 lentelėje pateiktų duomenų, didesniu terminiu stabilumu pasižymi bulvių krakmolas, kurio destrukcijos pradžios temperatūra 295 °C. Tuo tarpu, TKK_{0,21} ir TKK_{0,33} destrukcija prasideda žemesnėje temperatūroje: TKK_{0,21} destrukcijos pradžios temperatūra 276 °C, o TKK_{0,33} – 271 °C. Atlikus terminę bandinių analizę nustatyta, kad didžiausią masės likutį turėjo bulvių krakmolo bandinys (17,2 %), o mažiausią - TKK_{0,33} (15,6 %).

12 paveiksle pateikiamos bulvių krakmolo, TKK_{0,21} ir TKK_{0,33} mikrogranulių skenuojamosios elektroninės mikroskopijos (SEM) nuotraukos. Pastebėta, kad TKK_{0,21} granulės išlaiko gamtiniam bulvių krakmolui būdingą ovalią formą ir turi lygų paviršių. Tuo tarpu, kai prijungų katijoninių grupių kiekis krakmole yra didesnis, granulės forma pasikeičia. TKK_{0,33} atveju, granulių paviršiuje matomi įdubimai, kurie gali būti susiję su naudotu didesniu modifikavimo agento kiekiu.



Bulvių krakmolas, 1000x

TKK_{0,21}, 1000x

TKK_{0,33}, 1000x

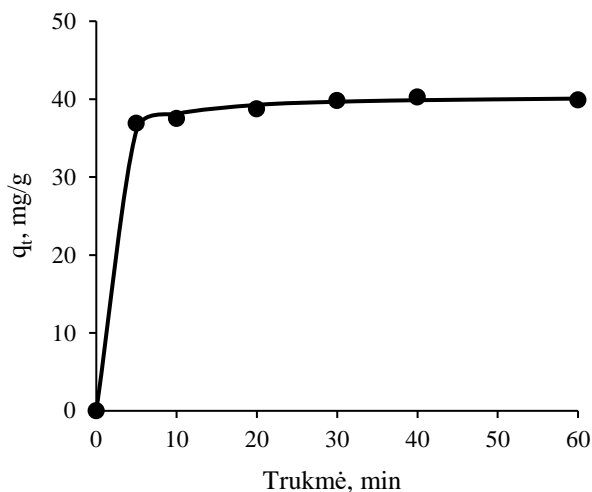
12 pav. Bulvių krakmolo, TKK_{0,21} ir TKK_{0,33} mikrogranulių SEM nuotraukos

2.2.2. Ibuprofeno ir diklofenako adsorbcijos tinkliniu katijoniniu krakmolu tyrimai

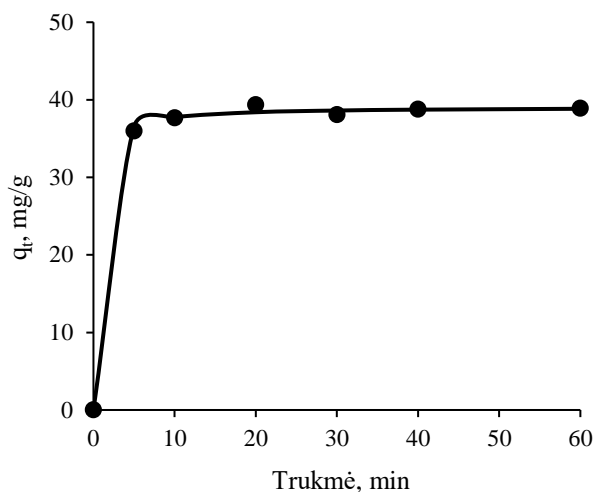
Tinklinis katijoninis krakmolas turėdamas ketvirtinių amoniogrūpių gali prijungti įvairius anijoninius junginius, tokius kaip anijoniniai dažikliai [70] ar fenolinės rūgštys [37]. Todėl farmaciniai preparatai ibuprofenas ir diklofenakas, turintys karboksi- grupes, taip pat galėtų būti adsorbuoti tinkliniu katijoniniu krakmolu. Šiame darbe TKK_{0,21} ir TKK_{0,33} buvo panaudoti kaip sorbentai, ibuprofeni ar diklofenakui iš vandeninių terpių šalinti.

2.2.2.1. Ibuprofeno ir diklofenako adsorbcijos tinkliniu katijoniniu krakmolu kinetiniai tyrimai

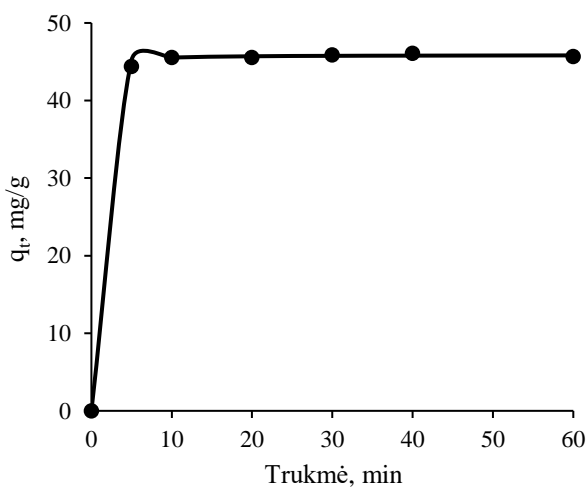
Atlikus adsorbcijos kinetinius tyrimus buvo nustatytas laikas, per kurį nusistovi pusiausvyra tarp ibuprofeno ar diklofenako, adsorbuoto tinkliniu katijoniniu krakmolu (TKK_{0,21} ir TKK_{0,33}), ir šių teršalų likusių tirpale. Ibuprofeno ir diklofenako adsorbcijos tinkliniu katijoniniu krakmolu kinetinių tyrimų rezultatai pateikti 13 paveiksle.



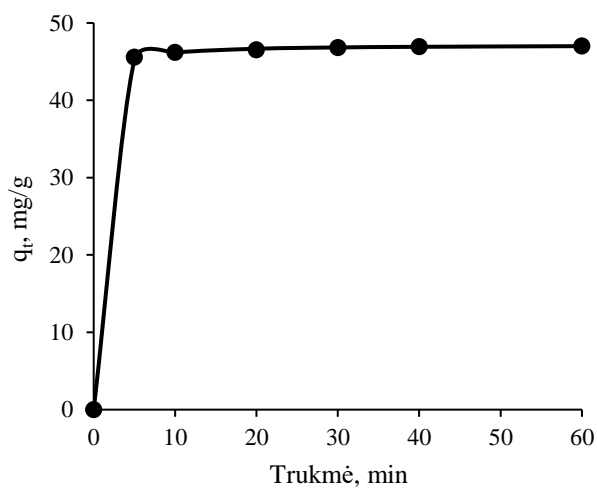
TKK_{0,21}-IB



TKK_{0,33}-IB



TKK_{0,21}-DKL



TKK_{0,33}-DKL

13 pav. Adsorbuoto ibuprofeno ir diklofenako kiekio TKK_{0,21} ir TKK_{0,33} mikrogranulėmis priklausomybė nuo adsorbcijos trukmės 30 °C temperatūroje. Taškai atitinka eksperimentinius duomenis, o ištisinės linijos – pseudo-antrojo laipsnio kinetinės lygties rodiklius. Pradinė teršalo koncentracija tirpale – 25 mg/l

Kaip matyti iš 13 paveiksle pateiktų kinetinių kreivių, ir ibuprofeno, ir diklofenako adsorbcijos TKK mikrogranulėmis pusiausvyra pasiekama per 30 minučių nuo adsorbcijos pradžios. Pusiausvyros sąlygomis 1 gramas TKK_{0,21} mikrogranulių adsorbuoja 40 mg ibuprofeno ir 46 mg diklofenako, o 1 gramas TKK_{0,33} mikrogranulių adsorbuoja 38 miligramus ibuprofeno ir 47 miligramus diklofenako.

Kinetiniams ibuprofeno ir diklofenako adsorbcijos TKK mikrogranulėmis duomenims interpretuoti pritaikytas pseudo-antrojo laipsnio kinetinis modelis, kurio formulė pateikiama 2.1.2.5. skyrelyje metodinėje dalyje. 7 lentelėje pateikiamos eksperimentinės ir apskaičiuotos tinkliniu katijoniniu krakmolu adsorbuoto ibuprofeno ir diklofenako kiekio vertės (q_e) esant pusiausvyros sąlygoms bei apskaičiuotos pseudo-antrojo laipsnio greičio konstantų vertės kartu su tiesės lygčių pasiklivimo lygmens R^2 vertėmis.

7 lentelė. Ibuprofeno ir diklofenako adsorbcijos tinkliniu katijoniniu krakmolu kinetiniai rodikliai

Sorbentas	q_e (eksp. *), mg/g	Pseudo-antrojo laipsnio		
		q_e , mg/g	k_{II} , g/(mg · min)	R^2
TKK _{0,21} -IB	39,82	40,49	0,0396	0,9998
TKK _{0,33} -IB	38,09	39,06	0,0736	0,9998
TKK _{0,21} -DKL	45,90	45,87	0,2970	0,9999
TKK _{0,33} -DKL	46,83	47,17	0,0977	1,0000

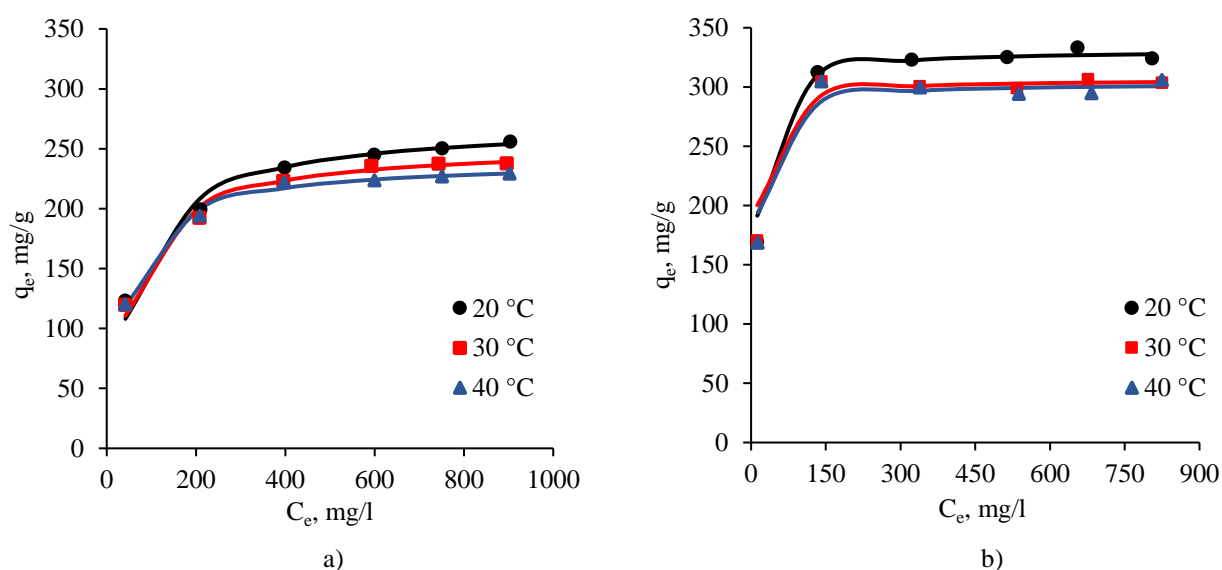
*eksperimentiniai duomenys

Pagal gautus skaičiavimų rezultatus nustatyta, kad pseudo-antrojo laipsnio kinetinis modelis tinkamai aprašo kinetinius ibuprofeno ir diklofenako adsorbcijos TKK_{0,21} ir TKK_{0,33} mikrogranulėmis eksperimentinius duomenis, nes apskaičiuotos q_e vertės atitinka eksperimentines q_e vertes, o gautos tiesės koreliacijos koeficientų R^2 vertės yra artimos 1. Eksperimentiniams duomenis aprašyti pritaikyta pseudo-antrojo laipsnio lygtis parodo, kad vyksta cheminė adsorbcija, t. y., vyksta cheminė sąveika tarp TKK ir ibuprofeno ar diklofenako.

2.2.2.2. Ibuprofeno ir diklofenako pusiausvrosios adsorbcijos tinkliniu katijoniniu krakmolu tyrimai

Siekiant įvertinti TKK_{0,21} ir TKK_{0,33} sorbcines savybes, ibuprofeno ir diklofenako adsorbcija TKK mikrogranulėmis buvo tiriama pusiausvrosiomis sąlygomis, o adsorbcijos izotermėms aprašyti taikyti dviejų kintamųjų matematiniai modeliai, tokie kaip Lengmiūro, Freundlichio ir Dubinino-Radushkevicho, kurie plačiau apibūdinami 2.1.2.7. skyrelyje metodinėje dalyje. Ibuprofeno ir diklofenako pusiausvrosios adsorbcija TKK_{0,21} ir TKK_{0,33} mikrogranulėmis buvo tiriama 20 °C, 30 °C ir 40 °C temperatūroje, vykdam adsorbciją 30 minučių.

Gautos ibuprofeno ir diklofenako adsorbcijos TKK_{0,21} mikrogranulėmis izotermės pateiktos 14 paveiksle. Kaip matyti iš gautų rezultatų, didėjant temperatūrai, mažėja TKK_{0,21} mikrogranulėmis adsorbuotas ibuprofeno ir diklofenako kiekis.



14 pav. Ibuprofeno (a) ir diklofenako (b) adsorbcijos TKK_{0,21} mikrogranulėmis izotermės skirtingose temperatūrose. Taškai atitinka eksperimentinius duomenis, o kreivės nubraižytos, naudojant Lengmiūro adsorbcijos modelio rodiklių vertes

Adsorbcijos izotermėms aprašyti taikytų adsorbcijos modelių pagrindinių rodiklių, tokių kaip Lengmiūro sorbcinė geba Q_L , Freundlichio konstanta n_F ir Dubinino-Radushkevicho adsorbcijos energija E_{DR} , vertės kartu su tiesės lygčių pasiklivimo lygmens R^2 vertėmis pateiktos 8 lentelėje. Šios adsorbcijos modelių rodiklių vertės gali suteikti daugiau informacijos apie ibuprofeno ir diklofenako adsorbcijos $TKK_{0,21}$ mikrogranulėmis vyksmą, adsorbcijos prigimtį ir adsorbento sorbcinę gebą.

8 lentelė. Ibuprofeno ir diklofenako adsorbcijos $TKK_{0,21}$ mikrogranulėmis izotermių Lengmiūro, Freundlichio, Dubinino-Radushkevicho adsorbcijos modelių rodikliai

Temperatūra, °C	Lengmiūro modelis		Freundlichio modelis		Dubinino-Radushkevicho modelis	
	$Q_L, mg/g$	R^2	n_F	R^2	$E_{DR}, kJ/mol$	R^2
TKK_{0,21}-IB						
20	271,69	0,9993	3,75	0,9878	12,7	0,9953
30	253,35	0,9994	3,81	0,9894	13,4	0,9966
40	240,17	0,9997	4,09	0,9667	14,1	0,9809
TKK_{0,21}-DKL						
20	331,33	0,9995	5,42	0,9182	16,2	0,9451
30	306,62	0,9997	6,27	0,8735	18,3	0,9068
40	303,46	0,9989	6,17	0,8523	18,3	0,8916

Kaip matyti iš 8 lentelėje pateiktų eksperimentinių duomenų, didžiausios tiesės lygties pasiklivimo lygmens vertės ($R^2 > 0,99$) buvo gautos naudojant Lengmiūro adsorbcijos modelį, todėl galima teigti, kad šis modelis geriausiai aprašo ibuprofeno ir diklofenako adsorbciją $TKK_{0,21}$ mikrogranulėmis. Pagal Lengmiūro adsorbcijos modelį, ibuprofeno ir diklofenako molekulės buvo adsorbuotos ant aktyvių TKK centrų, t. y., ketvirtinių amoniogrūpių. Adsorbcijos varomoji jėga yra elektrostatinė sąveika tarp tinklinio katijoninio krakmolo ketvirtinių amoniogrūpių ir ibuprofeno ar diklofenako karboksigrūpių. Nustatyta, kad adsorbuojant tiek ibuprofeną, tiek diklofenaką tinkliniu katijoniniu krakmolu, kurio pakeitimo laipsnis 0,21, Lengmiūro sorbcinės gebos Q_L vertės didėjant temperatūrai mažėja, t. y., mažėja adsorbuotas ibuprofeno ir diklofenako kiekis. Didėjant temperatūrai adsorbuotas ibuprofeno ir diklofenako kiekis atitinkamai kito intervale nuo 272 iki 240 mg/g ir nuo 331 iki 303 mg/g. Taigi, apskaičiuotos Lengmiūro sorbcinės gebos Q_L vertės diklofenako adsorbcijos $TKK_{0,21}$ mikrogranulėmis atveju yra didesnės nei ibuprofeno. Galima daryti prielaidą, kad didesnis diklofenako gebėjimas adsorbuotis TKK mikrogranulėmis susijęs ir su jo molekulėje esančia N-H grupe, galinčia sudaryti vandenilinius ryšius su TKK hidroksigrūpėmis.

Pagal apskaičiuotas Freundlichio konstantos n_F ir Dubinino-Radushkevicho adsorbcijos energijos E_{DR} vertes, galima įvertinti ibuprofeno ir diklofenako adsorbcijos $TKK_{0,21}$ mikrogranulėmis vyksmo pobūdį bei prigimtį. Pagal Freundlichio konstantos n_F dydį sprendžiama, ar sąlygos adsorbcijai vykti yra palankios, ar nepalankios. Yra žinoma [79], kad kai n_F vertės yra tarp 2 ir 10, tai sąlygos adsorbcijai vykti yra palankios, kai n_F vertės yra tarp 1 ir 2, adsorbcija vyksta sunkiai, o kai $n_F < 1$, tuomet sąlygos adsorbcijai vykti yra visai nepalankios. Taigi, įvertinus 8 lentelėje pateiktas Freundlichio konstantos vertes, kurios ibuprofeno adsorbcijos atveju priklausomai nuo temperatūros yra intervale 3,75–4,09, o diklofenako adsorbcijos atveju – intervale 5,42–6,17, galima teigti, kad abiem atvejais sąlygos adsorbcijai vykti yra palankios.

Apskaičiuota Dubinino-Radushkevicho adsorbcijos energijos E_{DR} vertė suteikia informacijos apie adsorbcijos prigimtį: jeigu E_{DR} vertė yra mažesnė kaip 8 kJ/mol, tai adsorbciją lemia fizikinės jėgos, jeigu E_{DR} vertė yra tarp 8 ir 16 kJ/mol, tuomet adsorbcija vyksta dėl jonų mainų [80]. Įvertinus 8 lentelėje pateiktas Dubinino-Radushkevicho adsorbcijos energijos E_{DR} vertes, kurios adsorbuojant ibuprofeną ir diklofenaką $TKK_{0,21}$ mikrogranulėmis atitinkamai yra intervale 12,7–14,1 kJ/mol ir 16,2–18,3 kJ/mol, galima teigti, kad tiek ibuprofeno, tiek diklofenako adsorbcija vyksta dėl jonų mainų. Šių adsorbcijų metu jonų mainai vyksta tarp TKK ketvirtinės amoniogrupės ir ibuprofeno ar diklofenako karboksi- grupės atitinkamai turinčios chlorido ir natrio priešjonį.

Dar daugiau informacijos apie adsorbcijos metu vykstančių procesų prigimtį suteikia termodinaminiai rodikliai, tokie kaip Gibso laisvosios energijos pokytis (ΔG^0), entalpijos pokytis (ΔH^0), entropijos pokytis (ΔS^0). Šie rodikliai apskaičiuoti pagal 2.1.2.7. skyrelyje pateiktas formules.

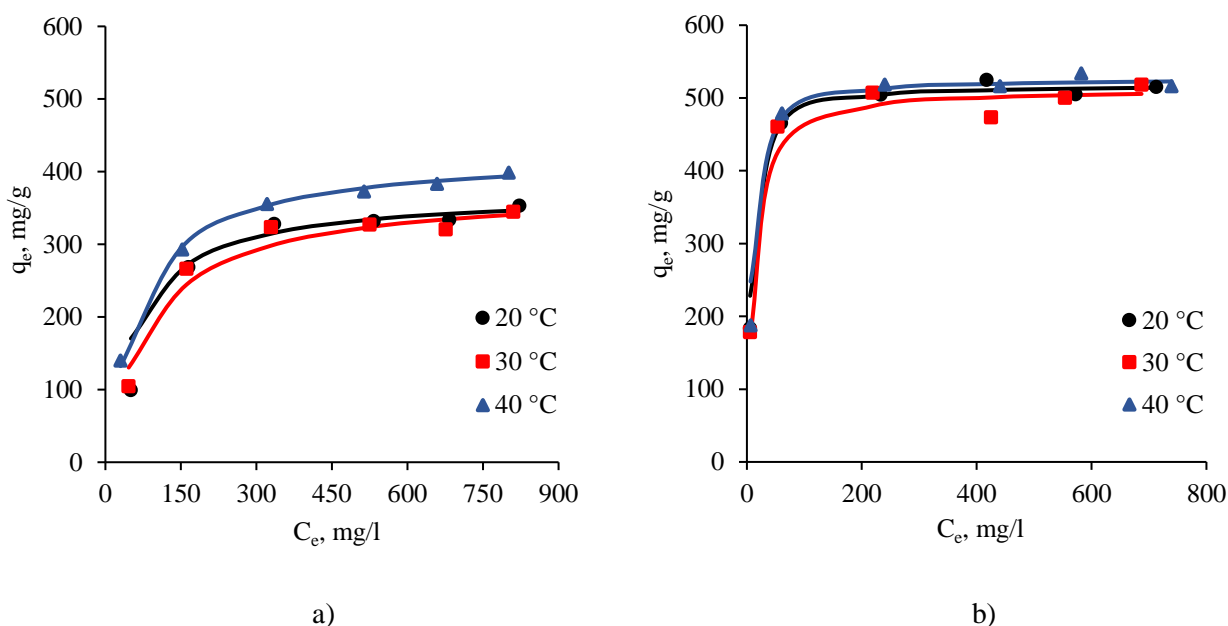
Ibuprofeno ir diklofenako adsorbcijos $TKK_{0,21}$ mikrogranulėmis termodinaminių rodiklių vertės kartu su tiesės pasiklivimo lygmens R^2 vertėmis pateikiamos 9 lentelėje. Gibso laisvosios energijos pokyčio ΔG^0 vertė apibūdina adsorbato giminiškumą adsorbentui ir adsorbcijos spontaniškumą. Adsorbcija vyksta spontaniškai jeigu ΔG^0 vertė yra neigiama. Kuo didesnė neigiama Gibso laisvosios energijos pokyčio ΔG^0 vertė, tuo spontaniškiau vyksta adsorbcija, ir tuo didesnis giminiškumas tarp adsorbato ir adsorbento [81]. Kaip matyti iš 9 lentelėje pateiktų ibuprofeno ir diklofenako adsorbcijos $TKK_{0,21}$ mikrogranulėmis termodinaminių rodiklių verčių, Gibso laisvosios energijos ΔG^0 vertės abiem adsorbcijų atvejais yra neigiamos, todėl galima teigti, kad ir ibuprofeno, ir diklofenako adsorbcija $TKK_{0,21}$ mikrogranulėmis vyksta spontaniškai. Taip pat ΔG^0 vertės parodo, kad ibuprofeno ir diklofenako giminiškumas $TKK_{0,21}$ yra didelis. Diklofenakas pasižymi didesniu giminiškumu $TKK_{0,21}$, nes ΔG^0 vertės diklofenako adsorbcijos atveju yra neigiamesnės. Apskaičiuotos teigiamos entalpijos pokyčių ΔH^0 vertės parodo, kad ibuprofeno ir diklofenako adsorbcija $TKK_{0,21}$ mikrogranulėmis yra endoterminis procesas, kurio metu yra sunaudojama šiluma, o teigiamos entropijos pokyčių ΔS^0 vertės rodo, kad abiejų adsorbcijų metu sistemos tvarka mažėja.

9 lentelė. Ibuprofeno ir diklofenako adsorbcijos $TKK_{0,21}$ mikrogranulėmis termodinaminiai rodikliai

Temperatūra, °C	ΔG , kJ/mol	R^2	ΔH , kJ/mol	ΔS , J/mol·K	R^2
TKK_{0,21}-IB					
20	-7,78	0,9955			
30	-8,26	0,9819	16,38	82,09	0,8796
40	-9,44	0,9911			
TKK_{0,21}-DKL					
20	-14,91	0,9837			
30	-17,57	0,9935	28,38	149,03	0,8490
40	-17,84	0,9969			

Ibuprofeno ir diklofenako pusiausviroji adsorbcija $TKK_{0,33}$ mikrogranulėmis buvo tiriama tose pačiose sąlygose kaip ir adsorbcija $TKK_{0,21}$ mikrogranulėmis. Gautoms adsorbcijos izotermėms aprašyti taip pat buvo taikyti Lengmiūro, Freundlichio ir Dubinino-Radushkevicho adsorbcijos modeliai. Gautos ibuprofeno ir diklofenako adsorbcijos $TKK_{0,33}$ mikrogranulėmis izotermės skirtingose temperatūrose pateiktos 15 paveiksle. Apskaičiuotos Lengmiūro sorbcinės gebos Q_L ,

Freundlichio konstantos n_F ir Dubinino-Radushkevichio adsorbcijos energijos E_{DR} vertės kartu su tiesės lygčių pasiklojimo lygmens R^2 vertėmis pateiktos 10 lentelėje.



15 pav. Ibuprofeno (a) ir diklofenako (b) adsorbcijos TKK_{0,33} mikrogranulėmis izotermės skirtingose temperatūrose. Taškai atitinka eksperimentinius duomenis, o kreivės nubraižytos, naudojant Lengmiūro adsorbcijos modelio rodiklių vertes

10 lentelė. Ibuprofeno ir diklofenako adsorbcijos TKK_{0,33} mikrogranulėmis izotermių Lengmiūro, Freundlichio, Dubinino-Radushkevichio adsorbcijos modelių rodikliai

Temperatūra, °C	Lengmiūro modelis		Freundlichio modelis		Dubinino-Radushkevichio modelis	
	Q_L , mg/g	R^2	n_F	R^2	E_{DR} , kJ/mol	R^2
TKK_{0,33}-IB						
20	372,03	0,9969	2,34	0,8471	9,8	0,8843
30	377,61	0,9916	2,55	0,8493	10,5	0,8871
40	426,39	0,9994	3,17	0,9433	12,5	0,9686
TKK_{0,33}-DKL						
20	519,12	0,9995	4,06	0,8894	14,4	0,9258
30	513,80	0,9973	4,24	0,8223	15,0	0,8699
40	527,74	0,9993	4,11	0,8578	15,4	0,8996

Kaip matyti iš 10 lentelėje pateiktų eksperimentinių duomenų, didžiausios tiesės lygties pasiklojimo lygmens vertės ($R^2 > 0,99$) buvo gautos naudojant Lengmiūro adsorbcijos modelį. Taigi, šis modelis, kaip ir TKK_{0,21} atveju, geriausiai aprašo ibuprofeno ir diklofenako adsorbciją TKK_{0,33} mikrogranulėmis. Nustatyta, kad didėjant adsorbcijos temperatūrai, adsorbuotas ibuprofeno ir diklofenako TKK_{0,33} mikrogranulėmis kiekis, didėja. Lengmiūro sorbcinės gebos Q_L vertės ibuprofeno ir diklofenako adsorbcijos atveju, didėjant temperatūrai, kito atitinkamai intervale 372–426 mg/g ir 519–528 mg/g.

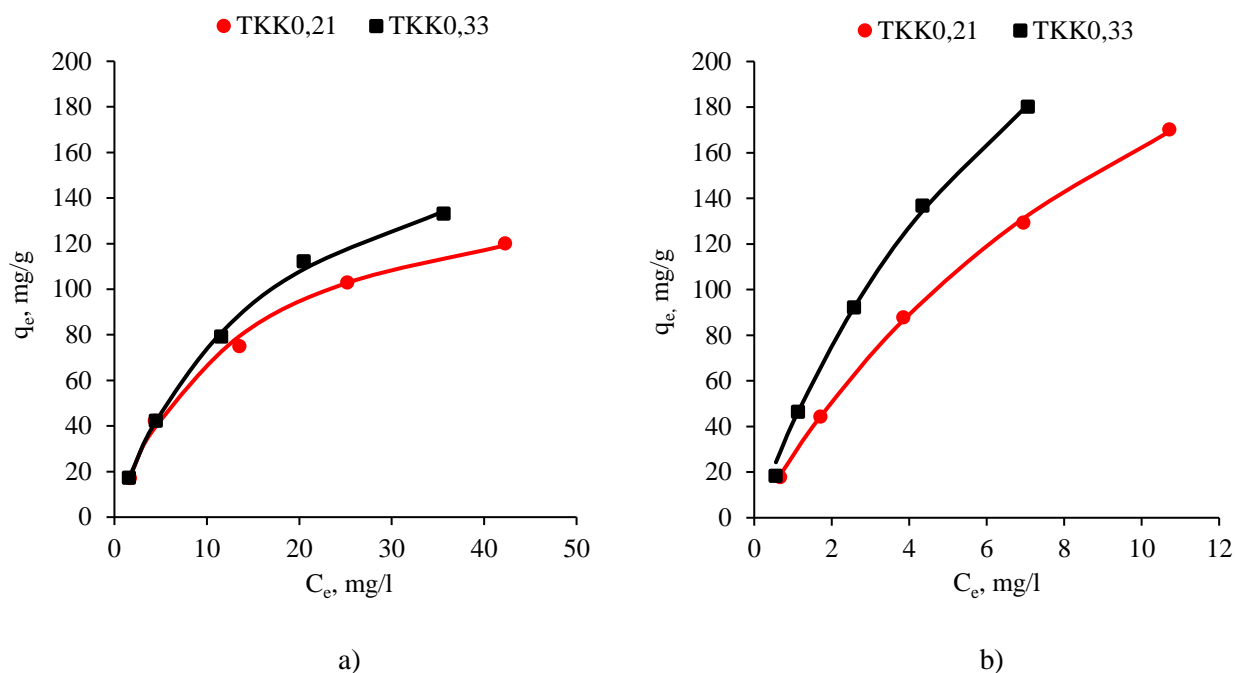
Ibuprofeno ir diklofenako adsorbcijai $TKK_{0,33}$ mikrogranulėmis, kaip ir $TKK_{0,21}$ atveju, sąlygos vyksti yra palankios, o adsorbcijos vyksta dėl jonų mainų. Tai patvirtina 10 lentelėje pateiktos Freundlichio konstantos n_F vertės, kurios priklausomai nuo temperatūros, yra intervale 2,34–3,17 ir 4,06–4,11 atitinkamai $TKK_{0,33}$ -IB ir $TKK_{0,33}$ -DKL bandiniams. Apskaičiuotos Dubinino-Radushkevicho adsorbcijos energijos E_{DR} vertės, kurios adsorbuojant ibuprofeną ir diklofenaką $TKK_{0,33}$ mikrogranulėmis atitinkamai yra intervale 9,8–12,5 kJ/mol ir 14,4–15,4 kJ/mol, patvirtina, kad adsorbcija vyksta dėl jonų mainų.

Apskaičiuotos ibuprofeno ir diklofenako adsorbcijos $TKK_{0,33}$ mikrogranulėmis termodinaminių rodiklių vertės, kartu su tiesės pasiklivimo lygmens R^2 vertėmis, pateikiamos 11 lentelėje. Neigiamos Gibso laisvosios energijos pokyčio ΔG^0 vertės parodo, kad ibuprofeno ir diklofenako adsorbcija $TKK_{0,33}$ mikrogranulėmis, kaip ir $TKK_{0,21}$ atveju, vyksta spontaniškai. Be to, diklofenakas pasižymi didesniu giminiškumu $TKK_{0,33}$ nei ibuprofenas, nes ΔG^0 vertės diklofenako adsorbcijos atveju yra neigiamesnės. Apskaičiuotos teigiamos entalpijos ΔH^0 ir entropijos ΔS^0 pokyčių vertės parodo, kad abiejų teršalų adsorbcija $TKK_{0,33}$ mikrogranulėmis yra endoterminis procesas, ir adsorbcijos metu sistemos tvarka mažėja.

11 lentelė. Ibuprofeno ir diklofenako adsorbcijos $TKK_{0,33}$ mikrogranulėmis termodinaminiai rodikliai

Temperatūra, °C	ΔG , kJ/mol	R^2	ΔH , kJ/mol	ΔS , J/mol·K	R^2
$TKK_{0,33}$-IB					
20	-3,02	0,9727			
30	-3,81	0,9673	56,32	201,17	0,8693
40	-7,10	0,9956			
$TKK_{0,33}$-DKL					
20	-13,27	0,9739			
30	-13,66	0,9993	3,90	32,06	0,9188
40	-13,91	0,9828			

Paviršiniuose ir gruntiniuose vandenyse nesteroidinių priešuždegiminių vaistų koncentracijos, dažniausiai, būna nuo nano- iki mikro- gramų vienam litrui vandens [46]. Todėl pusiausvrosios adsorbcijos tyrimai $TKK_{0,21}$ ir $TKK_{0,33}$ mikrogranulėmis buvo atlikti ir esant mažesnėms pradinėms ibuprofeno ir diklofenako vandeninių tirpalų koncentracijoms (10–100 mg/l). Šiuo atveju pusiausviroji ibuprofeno ir diklofenako adsorbcija TKK mikrogranulėmis buvo tiriama 20 °C temperatūroje. Gautos ibuprofeno ir diklofenako adsorbcijos $TKK_{0,21}$ ir $TKK_{0,33}$ izotermės pateiktos 16 paveiksle, o taikytų matematinių modelių rodiklių vertės nurodytos 12 lentelėje.



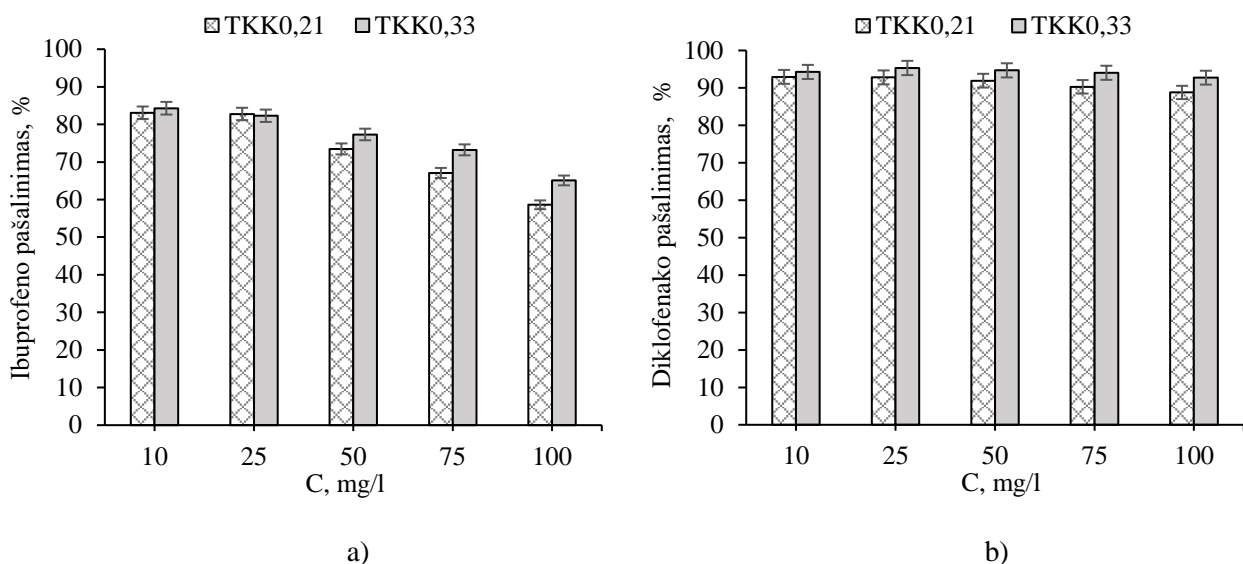
16 pav. Ibuprofeno (a) ir diklofenako (b) adsorbcijos TKK mikrogranulėmis izotermės, kai adsorbcijos temperatūra 20 °C. Taškai atitinka eksperimentinius duomenis, o kreivės nubraižytos, naudojant Lengmiūro adsorbcijos modelio rodiklių vertes

12 lentelė. Ibuprofeno ir diklofenako adsorbcijų TKK mikrogranulėmis izotermių Lengmiūro, Freundlichio, Dubinino-Radushkevicho adsorbcijos modelių pagrindiniai rodikliai

Sorbentas-teršalas	Lengmiūro modelis		Freundlichio modelis		Dubinino-Radushkevicho modelis	
	Q_L , mg/g	R^2	n_F	R^2	E_{DR} , kJ/mol	R^2
TKK _{0,21} -IB	156	0,9949	2,12	0,9923	11,2	0,9963
TKK _{0,33} -IB	196	0,9967	1,75	0,9809	10,0	0,9882
TKK _{0,21} -DKL	365	0,9975	1,36	0,9947	9,1	0,9970
TKK _{0,33} -DKL	405	0,9972	1,33	0,9938	10,0	0,9968

Iš 12 lentelėje pateiktų duomenų matyti, kad TKK_{0,33} mikrogranulės geriau adsorbuoja ibuprofeną ir diklofenaką iš vandeninių jų tirpalų nei TKK_{0,21} mikrogranulės. Be to, tinklinio katijoninio krakmolo sorbcinė geba diklofenako atveju didesnė apie du kartus. Freundlichio konstantos n_F ir Dubinino-Radushkevicho adsorbcijos energijos vertės E_{DR} parodė, kad sąlygos ir ibuprofeno, ir diklofenako adsorbcijai TKK_{0,21} ir TKK_{0,33} mikrogranulėmis vykti nėra labai palankios, o adsorbcijos vyksta dėl jonų mainų.

Pagal pusiausvrosios adsorbcijos tyrimų rezultatus, buvo apskaičiuotas ibuprofeno ir diklofenako pašalinimas (%) iš vandeninės terpės, priklausomai nuo teršalo koncentracijos (žr. 17 pav).



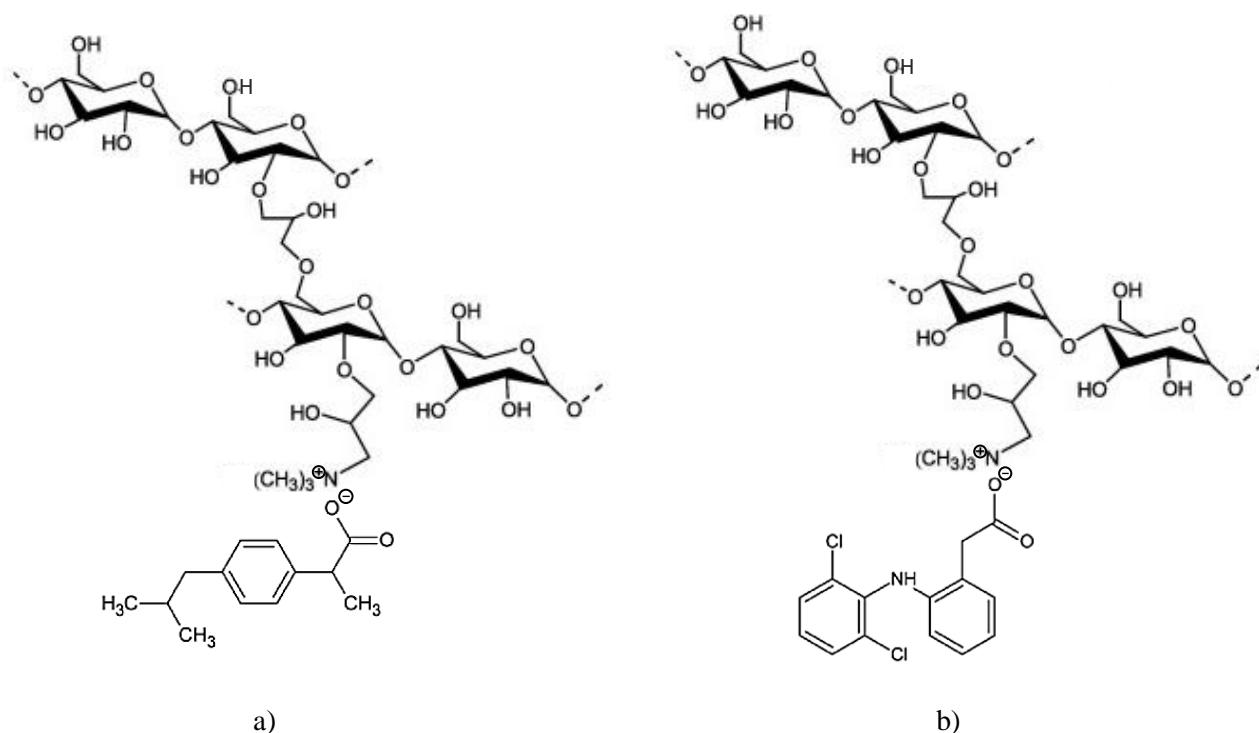
17 pav. Iš vandeninės terpės pašalinto ibuprofeno (a) ir diklofenako (b) kiekio (%) priklausomybė nuo teršalo koncentracijos. TKK kiekis suspensijoje – 0,5 g/l

Kaip matyti iš 17 paveikslą a dalyje pateiktų rezultatų, didėjant ibuprofeno koncentracijai vandenyje, teršalo pašalintas kiekis mažėja. Šiuo atveju, naudojant sorbentą TKK_{0,21}, ibuprofeno pašalinimas iš vandeninio tirpalo pakito nuo 83 iki 59 %, o naudojant TKK_{0,33} – nuo 84 iki 65 %. Tuo tarpu, diklofenako adsorbicijos atveju, didesnė teršalo koncentracija didelės įtakos jo pašalinimo efektyvumui neturėjo (žr. 17 pav. b). Diklofenako pašalinimas visame jo koncentracijų intervale išliko panašus: kaip sorbentą naudojant TKK_{0,21}, pašalinimas pakito nuo 93 iki 89 %, o TKK_{0,33} atveju – nuo 94 iki 93 %.

Apibendrinant šiame skyriuje pateiktus pusiausvirųjų adsorbicijų tyrimų duomenis, galima daryti išvadą, kad tinklinis katijoninis krakmolai adsorbuoja ibuprofeną ir diklofenaką plačiame jų koncentracijų intervale. Atlikus pusiausvrios adsorbicijos tyrimus skirtingose temperatūrose, nustatyta, kad didėjant adsorbicijos temperatūrai, TKK_{0,21} sorbcinė geba mažėja, o TKK_{0,33} – didėja. Galima daryti prielaidą, kad TKK_{0,21} turėdamas mažiau ketvirtinių amoniogrūpių yra hidrofobiškesnis. O didėjant temperatūrai, didėja hidrofobinis efektas [82], todėl gali sumažėti katijoninių grupių prieinamumas ir aukštesnėje temperatūroje TKK_{0,21} adsorbuos mažesnę ibuprofeno ir diklofenako kiekį. Lyginant teršalų adsorbicijos TKK_{0,21} ir TKK_{0,33} mikrogranulėmis rezultatus (žr. 8 ir 10 lenteles), nustatyta, kad TKK_{0,33} sorbcinės gebos vertės yra 1,5–1,7 karto didesnės. Tai lemia didesnis katijoninių grupių kiekis TKK_{0,33} sorbente. Lengmiūro adsorbicijos modelis patirtino, kad visais atvejais adsorbicija vyksta dėl elektrostatinės sąveikos tarp tinklinio katijoninio krakmolo ketvirtinių amoniogrūpių ir ibuprofeno ar diklofenako karboksigrūpių. Remiantis Dubinino-Radushkevicho adsorbicijos modelių vertėmis nustatyta, kad ibuprofeno ir diklofenako adsorbicijos TKK_{0,21} ir TKK_{0,33} mikrogranulėmis vyksta dėl jonų mainų. Pagal Freundlichio konstantos n_F vertes nustatyta, kad sąlygos adsorbicijai vyksti yra palankesnės, kai pradinė teršalo koncentracija vandenyje yra intervale nuo 100 iki 1000 mg/l. Apskaičiuoti termodinaminiai rodikliai parodė, kad ibuprofeno ir diklofenako adsorbicija TKK_{0,21} bei TKK_{0,33} mikrogranulėmis vyksta spontaniškai ir yra endoterminis procesas, kurio metu sistemos tvarka mažėja.

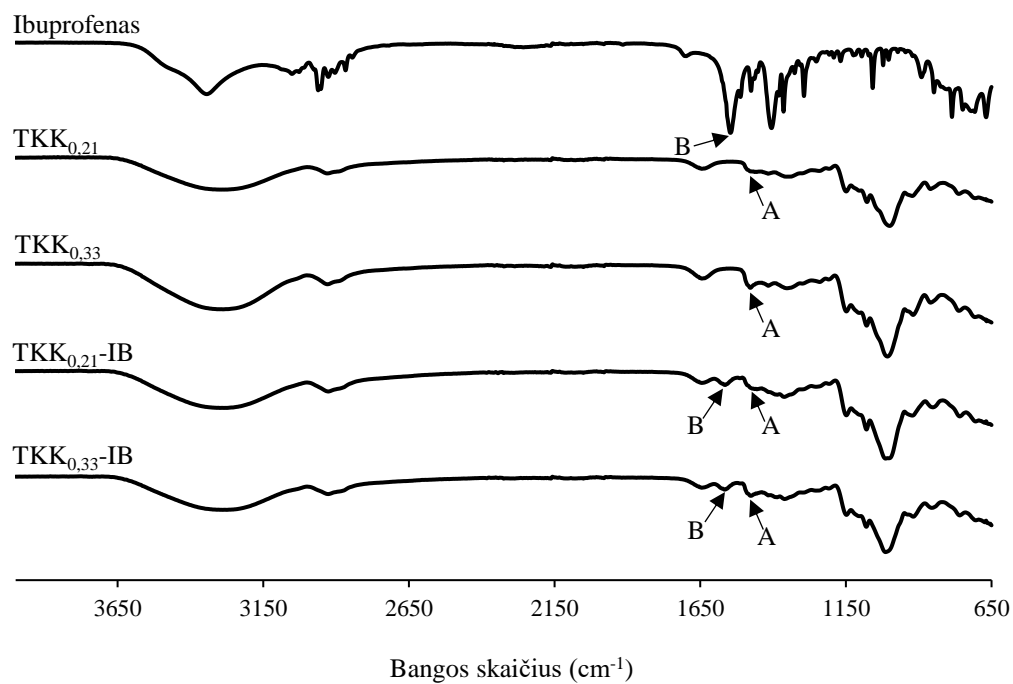
2.2.2.3. Ibuprofeno ar diklofenako ir tinklinio katijoninio krakmolo kompleksų charakterizavimo tyrimai

Ibuprofenas ir diklofenakas adsorbuojamas TKK mikrogranulėmis dėl elektrostatinės sąveikos tarp ibuprofeno ar diklofenako jonizuotų karboksigrupių ir TKK ketvirtinių amoniograpių. 18 paveiksle pateikiamas TKK-IB ir TKK-DKL kompleksų susidarymas.

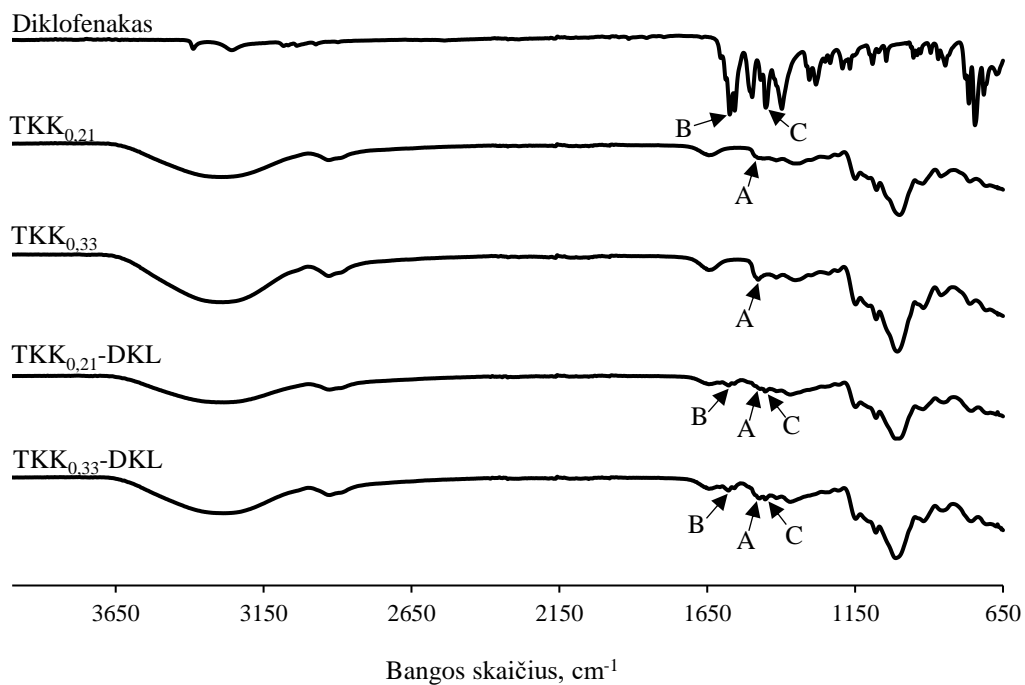


18 pav. TKK ir ibuprofeno (a) bei diklofenako (b) kompleksai

Buvo užrašyti gautų TKK-IB ir TKK-DKL kompleksų bei jų sudedamųjų dalių FT-IR spektrai (žr. 19 ir 20 pav.). Ir TKK-IB (žr. 19 pav.), ir TKK-DKL (žr. 20 pav.) kompleksų spektruose matoma tinkliniam katijoniniam krakmolui būdinga smailė ties 1476 cm^{-1} (A), kuri susijusi su metilo grupių valentiniais virpesiais ketvirtinėse amoniogrupėse [78]. Ši smailė informuoja apie TKK esančias katijonines ketvirtines amoniogrupes. $\text{TKK}_{0,21}\text{-IB}$ ir $\text{TKK}_{0,33}\text{-IB}$ spektruose (žr. 19 pav.) matoma ibuprofeno natrio druskai būdinga smailė, esanti ties 1562 cm^{-1} (B), kuri susijusi su asimetriniais COO^- virpesiais [83]. $\text{TKK}_{0,21}\text{-DKL}$ ir $\text{TKK}_{0,33}\text{-DKL}$ spektruose (žr. 20 pav.) matoma diklofenako natrio druskai būdinga smailė ties 1577 cm^{-1} (B), kuri priskiriama karboksilo grupės virpesiams. Minėtų kompleksų spektruose taip pat matoma adsorbcijos smailė ties 1453 cm^{-1} (C), priskiriama diklofenako aromatinio žiedo virpesiams [84]. Smailių, susijusių su ibuprofenu ar diklofenaku, atsiradimas TKK-IB ir TKK-DKL kompleksų spektruose, leidžia patvirtinti, kad įvyko sąveika tarp tinklinio katijoninio krakmolo ir ibuprofeno ar diklofenako.

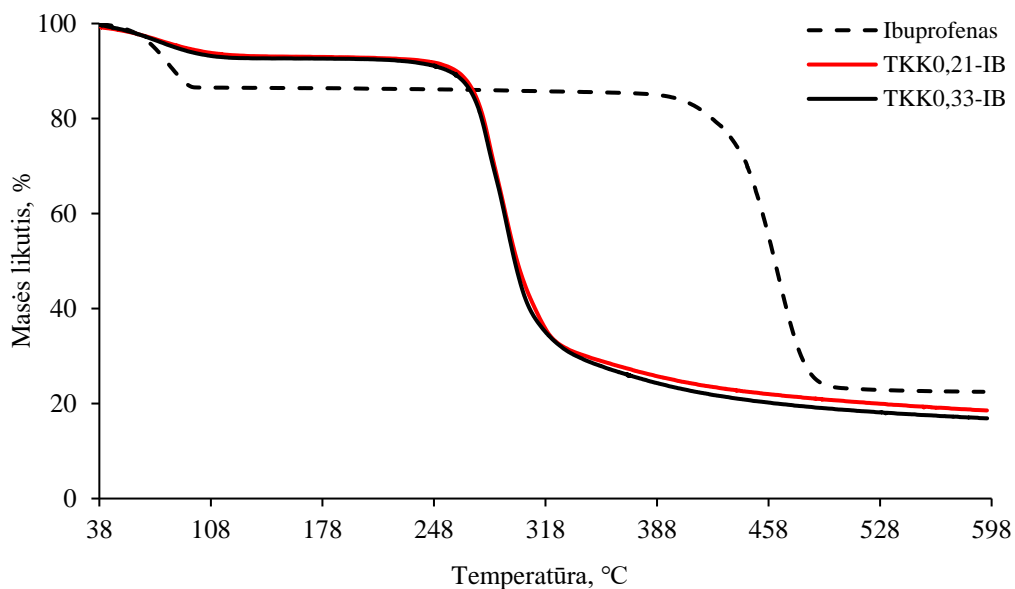


19 pav. Ibuprofeno, TKK_{0,21}, TKK_{0,33}, TKK_{0,21}-IB, TKK_{0,33}-IB FT-IR spektrai

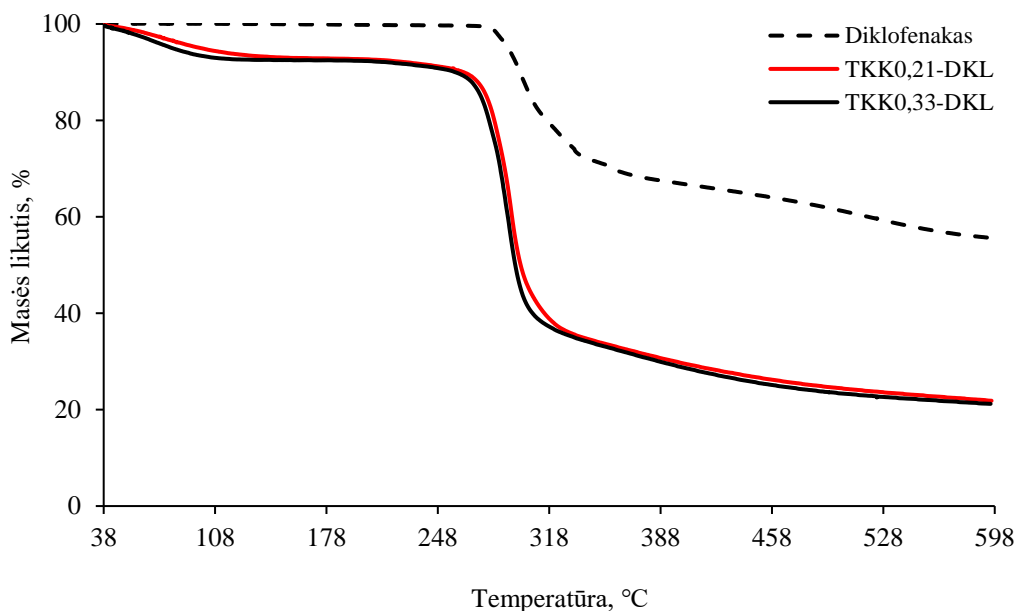


20 pav. Diklofenako, TKK_{0,21}, TKK_{0,33}, TKK_{0,21}-DKL, TKK_{0,33}-DKL FT-IR spektrai

Siekiant palyginti gautų TKK-IB ir TKK-DKL kompleksų terminį stabilumą, buvo atlikta termogravimetrinė analizė. 21 paveiksle pateiktos ibuprofeno ir TKK-IB kompleksų termogramos, o 22 paveiksle parodytos diklofenako ir TKK-DKL kompleksų termogramos. 13 lentelėje pateikta visų bandinių terminės destrukcijos pradžios temperatūra ir masės likutis, nustatytas 590 °C temperatūroje.



21 pav. Ibuprofeno, TKK_{0,21}-IB ir TKK_{0,33}-IB termogramos



22 pav. Diklofenako, TKK_{0,21}-DKL ir TKK_{0,33}-DKL termogramos

13 lentelė. Bandinių destrukcijos pradžios temperatūra ir masės likutis 590 °C temperatūroje

Bandinys	Pradinė destrukcijos temperatūra, °C	Masės likutis, %
Ibuprofenas	433	22,5
TKK _{0,21} -IB	271	18,6
TKK _{0,33} -IB	269	16,9
Diklofenakas	284	55,8
TKK _{0,21} -DKL	279	22,0
TKK _{0,33} -DKL	273	21,3

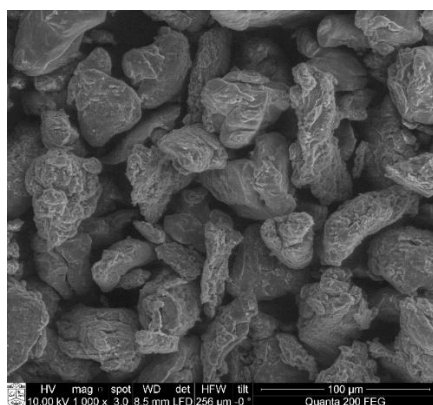
Kaip matyti iš 21 ir 22 paveiksluose pateiktų termogramų, visų bandinių skilimas vyksta viena stadija. Maždaug iki 100 °C temperatūros visuose bandiniuose stebimas nežymus masės sumažėjimas, nes pasišalina bandiniuose esantis vanduo.

Remiantis 13 lentelėje pateiktais termogravimetrinės analizės rezultatais matoma, kad ibuprofenas pasižymi gana aukšta terminės destrukcijos pradžios temperatūra (433 °C). TKK_{0,21}-IB ir TKK_{0,33}-IB kompleksai, lyginant tarpusavyje, pasižymi labai panašiu terminiu stabilumu: TKK_{0,21}-IB komplekso destrukcija prasideda 271 °C temperatūroje, o TKK_{0,33}-IB komplekso – 269 °C. Nustatyta, kad po terminės analizės didesnę masės likutį turėjo TKK_{0,21}-IB bandinys (18,6 %), nei TKK_{0,33}-IB bandinys (16,9 %).

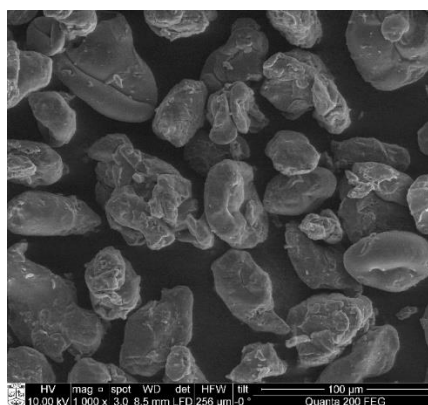
Diklofenako destrukcijos pradžios temperatūra yra 284 °C. Lyginant su ibuprofenu, diklofenakas suskyla greičiau. Be to, diklofenako molekulė turi du aromatinius žiedus, todėl po analizės gaunamas didesnis masės likutis (55,8 %), lyginant su ibuprofeno masės likučiu (22,5 %). Abiejų TKK-DKL kompleksų destrukcija prasideda panašioje temperatūroje: TKK_{0,21}-DKL destrukcijos pradžios temperatūra 279 °C, o TKK_{0,21}-DKL – 273 °C. Po analizės buvo gautas panašus TKK_{0,21}-DKL ir TKK_{0,33}-DKL kompleksų masės likutis, kuris atitinkamai yra 22,0 ir 21,3 %.

TKK-IB ir TKK-DKL kompleksų destrukcijos pradžios temperatūros išliko panašios kaip ir skirtingo pakeitimo laipsnio tinklinio katijoninio krakmolo darinių – TKK_{0,21} ir TKK_{0,33} (žr. 2.2.1. sk.). Tuo tarpu, TKK-IB ir TKK-DKL kompleksų destrukcijos pradžios temperatūra yra mažesnė, lyginant atitinkamai su grynu ibuprofenu ir diklofenaku. Taip yra todėl, kad kompleksuose tinkliniu katijoniniu krakmolu adsorbuoto ibuprofeno ar diklofenako kiekis yra daug mažesnis nei TKK, dėl to kompleksų terminis stabilumas išlieka artimesnis TKK dariniams.

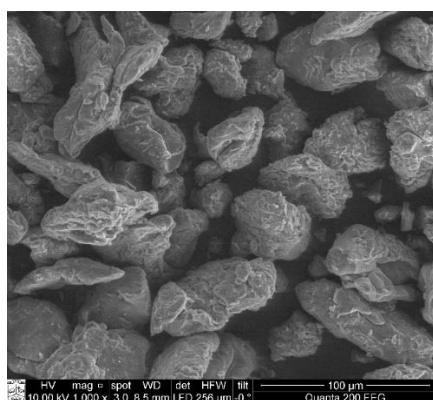
23 paveiksle pateiktos TKK-IB ir TKK-DKL kompleksų SEM nuotraukos. Tinklinio katijoninio krakmolo granulės, adsorbavusios ibuprofeną ar diklofenaką, prarado savo ovalią formą, jų paviršius tapo nelygus.



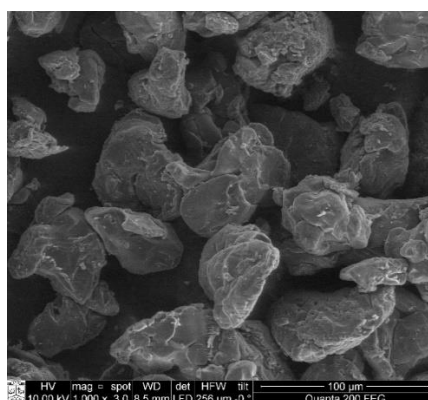
TKK_{0,21}-IB, 1000x



TKK_{0,33}-IB, 1000x



TKK_{0,21}-DKL, 1000x



TKK_{0,33}-DKL, 1000x

23 pav. TKK-IB ir TKK-DKL kompleksų mikrogranulių SEM nuotraukos

2.2.3. Ibuprofeno ir diklofenako atpalaidavimo iš sorbentų tyrimai

Praktiniu požiūriu labai svarbus yra ibuprofeno ir diklofenako atpalaidavimas iš TKK kompleksų mikrogranulių, kadangi sėkmingai atpalaidavus teršalus iš TKK, jis galėtų būti naudojamas kaip sorbentas pakartotinai. Ibuprofeno ir diklofenako atpalaidavimas atitinkamai iš TKK-IB ir TKK-DKL kompleksų buvo atliekamas į įvairios koncentracijos NaCl tirpalus, 50 % etanolį, distiliuotą vandenį bei acetoną.

Atpalaidavimo į įvairias terpes tyrimams, pirmiausiai, adsorbcijos būdu buvo gauti TKK_{0,21}-IB, TKK_{0,33}-IB, TKK_{0,21}-DKL, TKK_{0,33}-DKL kompleksai (žr. 2.1.2.8. sk.). Šiuo atveju TKK ir teršalo masių santykis buvo 10:1. 14 lentelėje pateikiamas adsorbuotas ibuprofeno ir diklofenako kiekis viename grame TKK_{0,21} ir TKK_{0,33} mikrogranulių.

14 lentelė. Adsorbuotas ibuprofeno ir diklofenako kiekis

Sorbentas	Teršalas	Adsorbuotas kiekis, mg/g
TKK _{0,21}	Ibuprofenas	71
TKK _{0,33}		74
TKK _{0,21}	Diklofenakas	85
TKK _{0,33}		87

TKK ir teršalo masių santykis 10:1

Ibuprofeno atpalaidavimo tyrimams buvo naudojamos $\text{TKK}_{0,21}\text{-IB}$ ir $\text{TKK}_{0,33}\text{-IB}$ komplekso mikrogranulės, kurių viename grame atitinkamai buvo 71 mg ir 74 mg adsorbuoto ibuprofeno. Jeigu adsorbuotas ibuprofeno kiekis iš $\text{TKK}_{0,21}\text{-IB}$ ir $\text{TKK}_{0,33}\text{-IB}$ komplekso būtų atpalaiduojamas 100 %, tai jo koncentracija atpalaidavimo tirpale atitinkamai turėtų būti 355 mg/l ir 369 mg/l. Atpalaiduotas ibuprofeno kiekis (išreikštas mg/l ir %) iš $\text{TKK}_{0,21}\text{-IB}$ ir $\text{TKK}_{0,33}\text{-IB}$ kompleksų į skirtingas terpes pateikiamas 15 lentelėje.

15 lentelė. Iš $\text{TKK}_{0,21}\text{-IB}$ ir $\text{TKK}_{0,33}\text{-IB}$ kompleksų atpalaiduotas ibuprofeno kiekis į skirtingas terpes

Atpalaidavimo terpė	Atpalaiduotas ibuprofeno kiekis			
	$\text{TKK}_{0,21}\text{-IB}$		$\text{TKK}_{0,33}\text{-IB}$	
	mg/l	%*	mg/l	%*
0,05 mol/l NaCl	344,81	97,16	362,47	98,05
0,1 mol/l NaCl	345,79	97,43	366,39	99,11
0,25 mol/l NaCl	344,81	97,16	368,36	99,64
0,5 mol/l NaCl	351,67	99,09	367,37	99,38
50 % etanolis	22,09	6,22	17,79	4,81
Distiliuotas vanduo	8,03	2,26	7,69	2,08
Acetonas	1,85	0,52	0,79	0,22

*nuo ibuprofeno kiekio komplekse

Kaip matyti iš 15 lentelėje pateiktų duomenų, atpalaiduotas ibuprofeno kiekis priklauso nuo atpalaidavimui naudojamos terpės. Atlikti atpalaidavimo tyrimai parodė, kad iš $\text{TKK}_{0,21}\text{-IB}$ ir $\text{TKK}_{0,33}\text{-IB}$ kompleksų per 30 minučių į 50 % etanolį atpalaiduojama atitinkamai 6,22 ir 4,81 % adsorbuoto ibuprofeno, į distiliuotą vandenį 2,26 ir 2,08 %, o į acetoną tik 0,52 ir 0,22 %. Ženkliai didesnis ibuprofeno kiekis atpalaiduojamas į įvairios koncentracijos natrio chlorido tirpalus: 0,05 mol/l, 0,1 mol/l, 0,25 mol/l ir 0,5 mol/l. Apžvelgus gautus rezultatus nustatyta, kad efektyviausiai ibuprofenas buvo atpalaiduojamas į 0,25 mol/l ir 0,5 mol/l natrio chlorido tirpalą, atpalaiduotą kiekis buvo net iki 99 %.

Diklofenako atpalaidavimo tyrimams buvo naudojamos $\text{TKK}_{0,21}\text{-DKL}$ ir $\text{TKK}_{0,33}\text{-DKL}$ komplekso mikrogranulės, kurių viename grame atitinkamai buvo 85 mg ir 87 mg adsorbuoto diklofenako. Jeigu iš $\text{TKK}_{0,21}\text{-DKL}$ ir $\text{TKK}_{0,33}\text{-DKL}$ komplekso diklofenakas būtų atpalaiduojamas 100 %, tai jo koncentracija atpalaidavimo tirpale atitinkamai turėtų būti 422 mg/l ir 434 mg/l. Atpalaiduotas diklofenako kiekis (išreikštas mg/l ir %) iš $\text{TKK}_{0,21}\text{-DKL}$ ir $\text{TKK}_{0,33}\text{-DKL}$ kompleksų į skirtingas terpes pateikiamas 16 lentelėje.

16 lentelė. Iš $\text{TKK}_{0,21}\text{-DKL}$ ir $\text{TKK}_{0,33}\text{-DKL}$ kompleksų atpalaiduotas diklofenako kiekis į skirtingas terpes

Atpalaidavimo terpė	Atpalaiduotas diklofenako kiekis			
	$\text{TKK}_{0,21}\text{-DKL}$		$\text{TKK}_{0,33}\text{-DKL}$	
	mg/l	%*	mg/l	%*
0,05 mol/l NaCl	304,91	72,23	245,85	56,64
0,1 mol/l NaCl	343,13	81,28	317,65	73,18
0,25 mol/l NaCl	379,03	89,78	374,40	86,26
0,5 mol/l NaCl	377,87	89,51	382,50	88,12
50 % etanolis	19,43	4,60	17,41	4,01
Distiliuotas vanduo	3,66	0,87	2,56	0,59
Acetonas	1,54	0,37	0,91	0,21

*nuo diklofenako kiekio komplekse

Kaip matyti iš 16 lentelėje pateiktų duomenų, atpalaiduotas diklofenako kiekis taip pat priklauso nuo atpalaidavimo naudojamos terpės. Atlikti atpalaidavimo tyrimai parodė, kad labai nedidelis kiekis diklofenako, kaip ir ibuprofeno, atpalaiduojama į 50 % etanolį, distiliuotą vandenį bei acetoną. Iš $\text{TKK}_{0,21}\text{-DKL}$ ir $\text{TKK}_{0,33}\text{-DKL}$ kompleksų į 50 % etanolį atpalaiduojama atitinkamai 4,60 ir 4,01 % adsorbuoto diklofenako, į distiliuotą vandenį 0,87 ir 0,59 %, o į acetoną tik 0,37 ir 0,21 %. Kaip ir ibuprofeno atpalaidavimo atveju, didesnis adsorbuoto diklofenako kiekis (iki 90 %) atpalaiduojamas į įvairios koncentracijos natrio chlorido tirpalus.

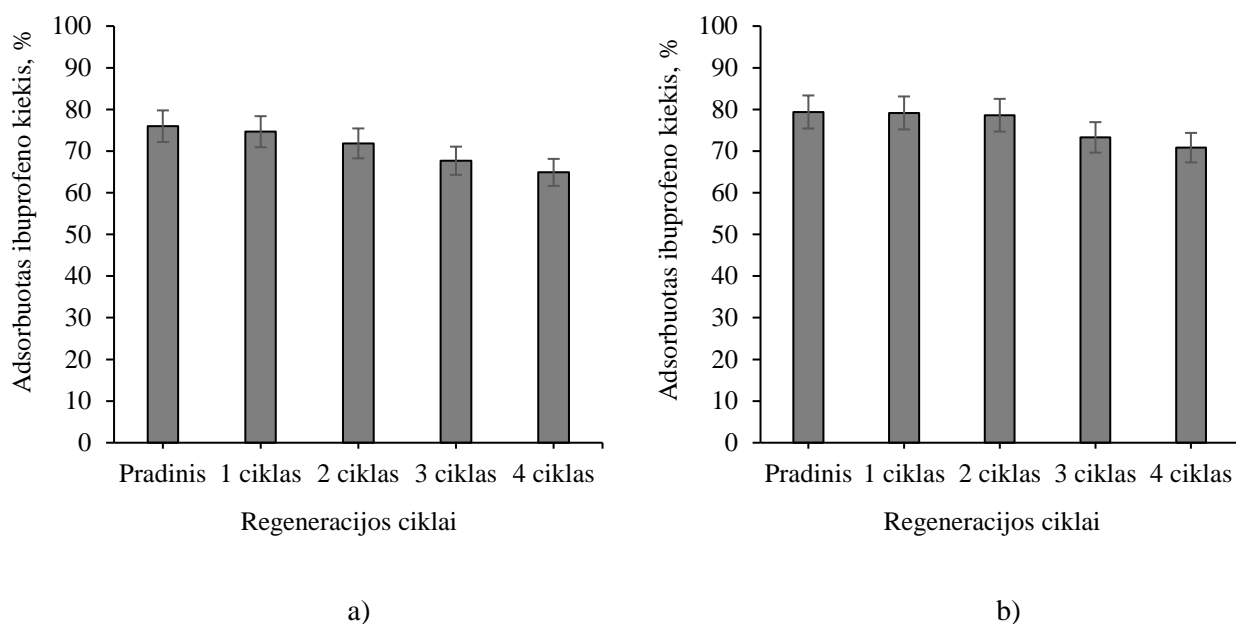
Apibendrinant šiame skyriuje gautus rezultatus, galima teigti, kad ir ibuprofeno, ir diklofenako iš kompleksų atpalaiduotas kiekis mažėja tokia tvarka: 0,5 mol/l NaCl \geq 0,25 mol/l NaCl > 0,1 mol/l NaCl > 0,05 mol/l NaCl > 50 % etanolis > distiliuotas vanduo > acetonas. Natrio chlorido turinti atpalaidavimo terpė pasižymi ženkliai didesniu atpalaidavimo efektyvumu, lyginant su kitomis tirtomis terpėmis, nes tinkliniu katijoniniu krakmolu adsorbuotos ibuprofeno ar diklofenako molekulės yra pakeičiamos chlorido jonais. Atlikti atpalaidavimo tyrimai parodė, kad efektyviausiai ibuprofenas ir diklofenakas iš $\text{TKK}\text{-IB}$ ir $\text{TKK}\text{-DKL}$ kompleksų atpalaiduojamas į 0,25 mol/l ir 0,5 mol/l NaCl tirpalą. Įvertinus gautus atpalaidavimo efektyvumus ir atpalaidavimui sunaudojamą natrio chlorido kiekį, sorbentų regeneravimo tyrimams nuspręsta naudoti 0,25 mol/l NaCl tirpalą.

2.2.4. Sorbentų regeneravimo tyrimai

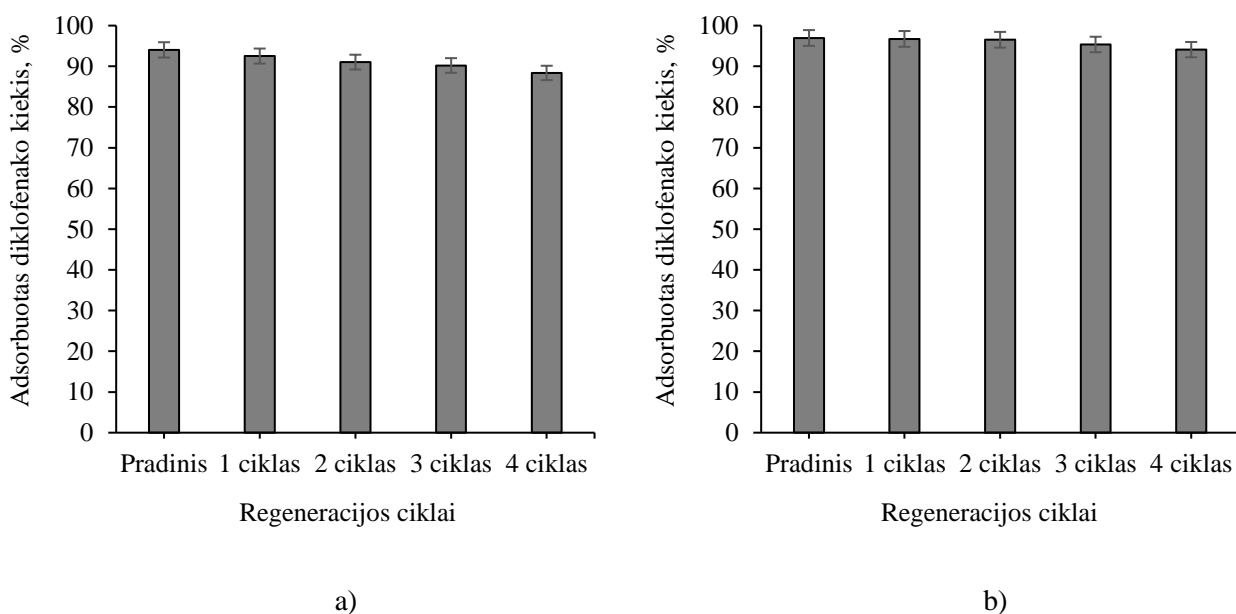
Šiuo metu mikroteršalų surišimui vandenyje kaip sorbentai daugiausia naudojama aktyvioji anglis, aktyviosios anglies ir sintetinių jonitų kompozitai [85]. Tačiau tokių sorbentų efektyvumas labai priklauso nuo mikroteršalų specifiškumo ir yra problemų tokius sorbentus regeneruojant.

Šiame darbe sorbentų regeneravimo tyrimai buvo atliekami siekiant įvertinti $\text{TKK}_{0,21}$ ir $\text{TKK}_{0,33}$ kaip sorbentų pakartotino naudojimo galimybes. Regeneravimo tyrimo metu buvo atliekami keturi regeneracijos ciklai t.y vykdytos 4 adsorbcijos ir 5 atpalaidavimo procesai. Regeneravimo tyrimams kaip pradiniai bandiniai buvo naudoti $\text{TKK}_{0,21}\text{-IB}$, $\text{TKK}_{0,33}\text{-IB}$, $\text{TKK}_{0,21}\text{-DKL}$, $\text{TKK}_{0,33}\text{-DKL}$ kompleksai, kurie buvo gauti pagal metodinėje dalyje pateiktą 2.1.2.8. skyrelio aprašymą. Vienaime grame $\text{TKK}_{0,21}\text{-IB}$ ir $\text{TKK}_{0,33}\text{-IB}$ mikrogranulių atitinkamai buvo 71 mg ir 74 mg adsorbuoto ibuprofeno, o viename grame $\text{TKK}_{0,21}\text{-DKL}$ ir $\text{TKK}_{0,33}\text{-DKL}$ mikrogranulių buvo 85 mg ir 87 mg adsorbuoto diklofenako. $\text{TKK}_{0,21}$ ir $\text{TKK}_{0,33}$ regeneracijai naudota atpalaidavimo terpė – 0,25 mol/l

natrio chlorido tirpalas. Gauti $TKK_{0,21}$ ir $TKK_{0,33}$ sorbentų regeneravimo tyrimų rezultatai pateikti pagal pakartotinai adsorbuotą ibuprofeno kiekį po 1–4 ciklų (žr. 24 ir 25 pav.).



24 pav. $TKK_{0,21}$ (a) ir $TKK_{0,33}$ (b) mikrogranulėmis adsorbuoto ibuprofeno kiekio (%) priklausomybė nuo regeneracijos ciklų



25 pav. $TKK_{0,21}$ (a) ir $TKK_{0,33}$ (b) mikrogranulėmis adsorbuoto diklofenako kiekio (%) priklausomybė nuo regeneracijos ciklų

Analizuojant 24 ir 25 paveiksluose pateiktus rezultatus matyti, kad po keturių regeneracijos ciklų $TKK_{0,21}$ ir $TKK_{0,33}$ mikrogranulėmis adsorbuotas ibuprofeno kiekis atitinkamai sumažėjo nuo 76 iki 65 % ir nuo 79 iki 71 %. Tuo tarpu, diklofenako adsorbcijos TKK mikrogranulėmis efektyvumas visų keturių ciklų metu išliko panašus, sumažėjo tik 3–4 %.

Buvo atlikti ibuprofeno ir diklofenako adsorbcijos $TKK_{0,21}$ ir $TKK_{0,33}$ mikrogranulėmis ir atpalaidavimo papildomi tyrimai, kurie supaprastintų teršalų šalinimo iš vandens technologiją. Šiais

tyrimais buvo siekiama įvertinti, ar TKK mikrogranulės adsorbuoja ibuprofeną ir diklofenaką filtravimo būdu, o ne vykdant adsorbiciją 30 minučių maišyklėje. TKK ir teršalo masių santykis buvo 10:1. 17 lentelėje pateikiami ibuprofeno ir diklofenako pašalinimo iš vandens rezultatai.

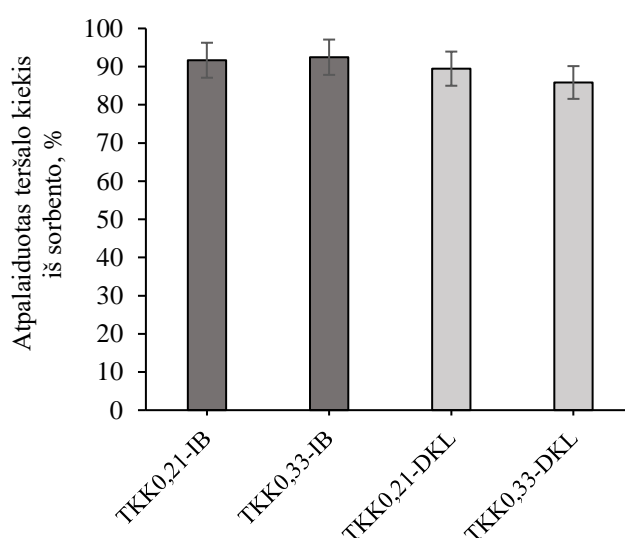
17 lentelė. Pašalintas ibuprofeno ir diklofenako kiekis (%) iš vandens vykdant momentinę adsorbiciją filtravimo būdu

Sorbentas	Teršalas	Teršalo pašalinimas iš vandens, %
TKK _{0,21}	Ibuprofenas	85,81
TKK _{0,33}		86,89
TKK _{0,21}	Diklofenakas	95,47
TKK _{0,33}		97,49

Atlikus momentinę adsorbiciją filtravimo būdu buvo gauti labai geri ibuprofeno ir diklofenako pašalinimo iš vandeninės terpės rezultatai. Kaip sorbentą naudojant TKK_{0,21} mikrogranules, ibuprofeno pašalinimas iš vandeninės terpės yra 86 %, o naudojant TKK_{0,33} mikrogranules – 87 %. Lyginant su ibuprofenu, diklofenako pašalinimas abiejų pakeitimo laipsnių TKK mikrogranulėmis buvo gautas maždaug 10 % didesnis: kaip sorbentą naudojant TKK_{0,21} mikrogranules, diklofenako pašalinimas yra 95 %, o naudojant TKK_{0,33} mikrogranules – 97 %. Remiantis gautais rezultatais galima teigti, kad TKK mikrogranulės filtravimo metu efektyviai adsorbuoja ibuprofeną ir diklofenaką iš jų vandeninių tirpalų.

Po adsorbicijos tyrimų buvo atliekami ibuprofeno bei diklofenako atpalaidavimo atitinkamai iš gautų TKK-IB ir TKK-DKL kompleksų tyrimai. Šiais tyrimais buvo siekiama įvertinti, ar filtravimo metu TKK atpalaiduoja adsorbuotus teršalus.

Atpalaidavimo tyrimams buvo naudotos po adsorbicijos gautos TKK_{0,21}-IB ir TKK_{0,33}-IB komplekso mikrogranulės, kurių viename grame atitinkamai buvo 80 mg ir 81 mg adsorbuoto ibuprofeno, o TKK_{0,21}-DKL ir TKK_{0,33}-DKL komplekso mikrogranulių viename grame buvo 84 mg ir 86 mg adsorbuoto diklofenako. Atpalaidavimas buvo vykdomas į 0,25 mol/l natrio chlorido tirpalą. Filtravimo metu gauti teršalų atpalaidavimo rezultatai pateikiami 26 paveiksle.



26 pav. Iš TKK-IB ir TKK-DKL kompleksų filtravimo metu atpalaiduotas ibuprofeno ir diklofenako kiekis

Analizuojant 26 paveiksle pateiktus rezultatus matyti, kad filtravimo metu atitinkamai iš TKK-IB ir TKK-DKL kompleksų į 0,25 mol/l natrio chlorido tirpalą yra atpalaiduojamas didelis kiekis ibuprofeno ir diklofenako, todėl galima teigti, kad vyksta momentinis šių teršalų atpalaidavimas. Į 0,25 mol/l natrio chlorido tirpalą iš abiejų TKK-IB kompleksų atpalaiduojama 92 % adsorbuoto ibuprofeno. Tuo tarpu, iš TKK_{0,21}-DKL ir TKK_{0,33}-DKL komplekso mikrogranulių atpalaiduojama atitinkamai 89 % ir 86 % adsorbuoto diklofenako.

Apibendrinant šiame skyriuje pateiktus rezultatus, galima teigti, kad TKK_{0,21} ir TKK_{0,33} mikrogranules galima naudoti pakartotinai, nes po keturių regeneravimo ciklų jų gebėjimas adsorbuoti ibuprofeną ir diklofenaką iš vandeninių terpių sumažėjo nežymiai. Be to, nustatyta, kad TKK mikrogranulės filtravimo metu efektyviai adsorbuoja ir atpalaiduoja ibuprofeną bei diklofenaką. Todėl šiuos procesus galima būtų vykdyti naudojant adsorbcijos koloną su viduje patalpintu sorbento sluoksniu. Ši technologija plačiau aptarta rekomendacijų dalyje.

3. Rekomendacijos

Gauti tyrimų rezultatai parodė, kad TKK gali būti naudojamas kaip sorbentas mikroteršalų (ibuprofeno ir diklofenako) pašalinimui iš vandeninių terpių. Todėl buvo pasiūlytos TKK mikrogranulių sintezės ir mikroteršalų šalinimo iš vandens technologinės schemas. Rekomenduojama tinklinio katijoninio krakmolo gamybos technologinė schema ir mikroteršalų šalinimo iš vandens technologinė schema pateikiamos 27 paveiksle. TKK mikrogranulių gamybai (modifikuojant 100 kg absoliučiai sauso arba 121 kg orausio bulvių krakmolo vieno gamybos ciklo metu) reikalingi žaliavų kiekiai ir technologinio režimo parametrai pateikiami 18 lentelėje. Skaičiavimai atlikti įvertinus medžiagų grynumą ir drėgmės kiekį.

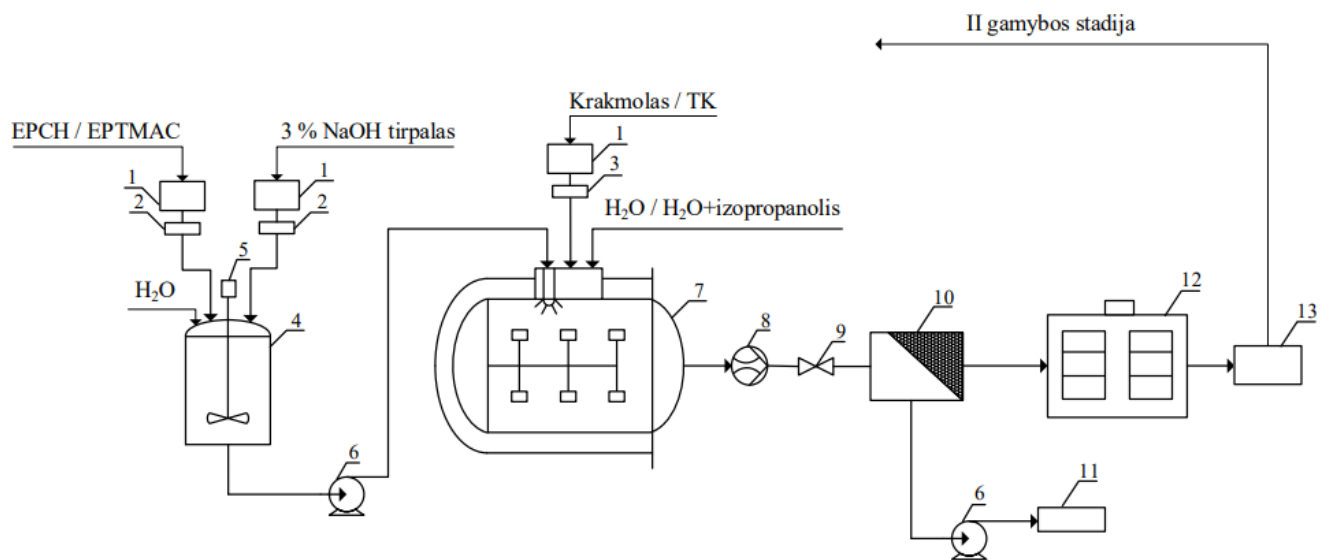
18 lentelė. Tinklinio katijoninio krakmolo gamybai reikalingi žaliavų kiekiai ir technologinio režimo parametrai

Žaliavos	Kiekis, kg	Technologinio režimo parametrai		
		Maišymo greitis, aps/min.	Trukmė, h	Temperatūra, °C
Bulvių krakmolo tinklinimas				
Bulvių krakmolas	121	100	24	45
EPCH	5,83			
NaOH	0,99			
H ₂ O	111,23			
Tinklinio krakmolo katijonizavimas				
Tinklinis krakmolas	112	100	48	45
EPTMAC	30,76 / 48,15			
NaOH	0,99			
H ₂ O	44,49			

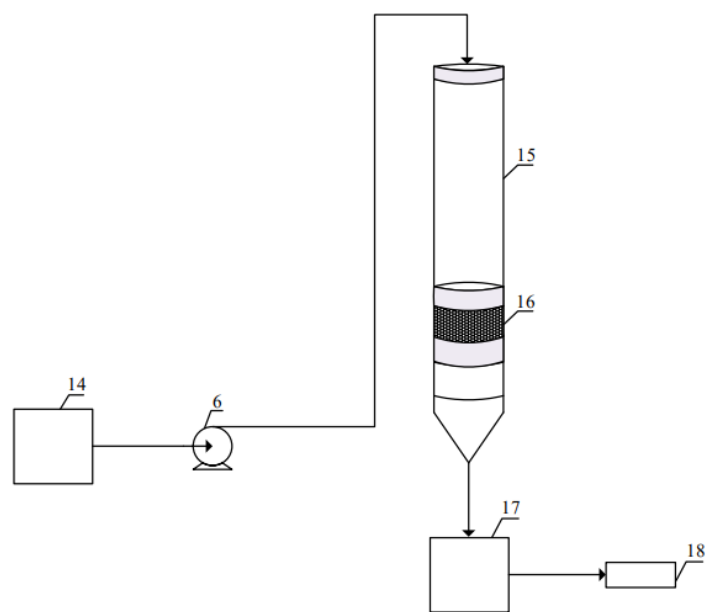
Tinklinio katijoninio krakmolo gamyba vykdoma dviem stadijomis: pirmoje stadijoje atliekamas bulvių krakmolo tinklinimas, o antroje stadijoje vykdomas tinklinio krakmolo katijonizavimas. Abi gamybos stadijas galima atlikti naudojant tuos pačius įrenginius (žr. 27 pav. a). Pirmoje stadijoje 3 % NaOH tirpalas ir 98 % EPCH iš bunkerių (1) per tūrinius dozatorius (2) patenka į maišyklę (4), į kurią supilamas ir reikiamas kiekis vandens. Pradinės medžiagos maišyklėje maišomos propeleriniu maišikliu, kurį suka elektros variklis (5). Paruoštas tinklinimo tirpalas, išcentrinu siurbliu (6) tiekiamas į nerūdijančio plieno periodinio maišymo reaktorių (7), į kurį prieš tai buvo subertas atsvertas reikalingas kiekis krakmolo. Krakmolas laikomas bunkeryje (1) ir svoriniu dozatoriumi (3) tiekiamas į reaktorių. Reaktoriuje tirpalas ant krakmolo per purkštukus išpurškiamas dulksnos pavidalu, kad tinklinimo agentai pasiskirstytų tolygiai visame tūryje. Reaktoriuje tinklinio krakmolo sintezė vykdoma 24 valandas 45 °C temperatūroje. Po reakcijos į reaktorių (7) pilamas vanduo tinklinio krakmolo plovimui iki neutralios terpės. Gauta tinklinio krakmolo suspensija membraniniu siurbliu (8) tiekiamas į membraninį filtravimo įrenginį (10), kuriame tinklinis krakmolas dekantuojamas. Po filtravimo gautas filtratas išcentrinu siurbliu (6) tiekiamas į filtrato surinkimo talpą (11). Nufiltruotos tinklinio krakmolo mikrogranulės džiovinamos džiovykloje (12) 40–45 °C temperatūroje ir iškraunamos į saugojimo talpą (13), iš kurios tiekiamos antrai gamybos stadijai atlikti. Antrosios gamybos stadijoje maišyklėje (4) sumaišomas 3 % NaOH tirpalas, 70 % EPTMAC ir vanduo. Gautas tirpalas išcentrinu siurbliu (6) tiekiamas į reaktorių (7), į kurį iš bunkerio (1) buvo

subertas svarstyklėmis (3) atsvertas tinklinio krakmolo kiekis. Reaktoriuje per purkštukus ant tinklinio krakmolo išpurškiamas katijonizavimo tirpalas. Reaktoriuje tinklinio katijoninio krakmolo sintezė vykdoma 48 valandas 45 °C temperatūroje. Po reakcijos į reaktorių (7) pilamas vandens ir izopropanolio mišinys (santykiu 4:1) tinklinio katijoninio krakmolo plovimui iki neutralios terpės. Gauta TKK suspensija membraniniu siurbliu (8) tiekama į membraninį filtravimo įrenginį (10), kuriame TKK dekantuojamas. Gautas filtratas išcentrinio siurbliu (6) tiekiamas į filtrato surinkimo talpą (11). Nufiltruotos tinklinio katijoninio krakmolo mikrogranulės džiovinamos džiovnykloje (12) 40–45 °C temperatūroje ir iškraunamos į saugojimo talpą (13). Gautos TKK toliau naudojamas kaip sorbentas mikroteršalų iš vandens šalinimui.

Mikroteršalų pašalinimą iš vandens galima atlikti naudojant adsorbcijos kolonėlę su viduje patalpintu fiksuotu sorbento (tinklinio katijoninio krakmolo) sluoksniu (16) (žr. 27 pav. b). Nuotekos, turinčios mikroteršalų (ibuprofeno, diklofenako), iš nuotekų talpos (14) transportuojamos išcentrinio siurbliu (6) į adsorbcijos kolonėlę (15). Kolonėlėje nuotekos juda žemyn tekančiu režimu. Nuotekoms pratekant pro sorbento sluoksnį (16), šis adsorbuoja mikroteršalus (ibuprofeną, diklofenaką). Nuotekų srauto greitis priklauso nuo adsorbcijos kolonėlės dydžio, todėl gali būti nuo keletos litrų iki kelių dešimčių litrų per minutę. Po adsorbcijos išvalytas vanduo surenkamas talpoje (17) ir tiekiamos į kokybės/kiokybės kontrolę (18), kuri atliekama naudojant chromatografinę analizę. Kai sumažėja sorbento (tinklinio katijoninio krakmolo) gebėjimas adsorbuoti mikroteršalus, vykdomas sorbento regeneravimas. Regeneravimas yra svarbus, norint pakartotinai naudoti tą patį sorbentą tolimesniai mikroteršalų adsorbcijai iš vandens. Regeneravimo metu per adsorbcijos kolonėlę (15) praleidžiamas 0,25 mol/l NaCl tirpalas, kuris atpalaiduoja sorbento sluoksnyje (16) esančius mikroteršalus (ibuprofeną ir diklofenaką). Po regeneravimo adsorbcijos kolonėlė praplaunama vandeniu ir toliau pakartotinai naudojama kitame mikroteršalų adsorbcijos cikle.



a)



b)

27 pav. Tinklinio katijoninio krakmolo gamybos technologinė schema (a) ir mikroteršalų šalinimo iš vandens technologinė schema (b): 1 – bunkeriai; 2 – tūriniai dozatoriai; 3 – svorinis dozatorius; 4 – maišyklė; 5 – variklis; 6 – išcentrinis siurblys; 7 – reaktorius; 8 – membraninis siurblys; 9 – sklendė; 10 – membraninis filtravimo įrenginys; 11 – filtrato surinkimo talpa; 12 – džiovykla; 13 – tinklinio krakmolo / tinklinio katijoninio krakmolo saugojimo talpa; 14 – nuotekų talpa / regeneravimo tirpalo talpa; 15 – adsorbicijos kolonėlė; 16 – sorbento sluoksnis; 17 – išvalyto vandens talpa / atliekų po regeneravimo talpa; 18 – išvalyto vandens chromatografinė analizė.

4. Darbuotojų sauga ir sveikata

Kiekvienoje darbo vietoje darbuotojams turi būti sudarytos saugios ir sveikatai nekenksmingos darbo sąlygos. Norint užtikrinti darbuotojų saugumą ir apsaugoti jų sveikatą, būtina įvertinti darbo aplinkoje esančius arba galinčius pasireikšti kenksmingus ar pavojingus rizikos veiksnius ir parinkti bei pritaikyti tinkamas prevencines saugos priemones, kurios apsaugotų nuo profesinės rizikos arba kiek įmanoma ją sumažintų. Taip pat labai svarbu užtikrinti tinkamus pagrindinius darbo aplinkos parametrus, kurie sudarytų darbuotojams komfortiškas darbo sąlygas ir nesukeltų sveikatos sutrikimų.

Atliekant darbus laboratorijoje labai svarbu, kad būtų sudarytos tinkamos šiluminio komforto aplinkos ir apšvietimo sąlygos. Laboratorijose turi būti užtikrinami tinkami šiluminės aplinkos parametrai, kurie darbuotojui suteikia pasitenkinimo šilumine aplinka pojūtį ir nesukelia kūno šilumą reguliuojančių sistemų įtampos bei sveikatos sutrikimų. Darbo vietoje ir jos aplinkoje labai svarbu užtikrinti normalią oro temperatūrą ir drėgnumą, nes patalpoje esant netinkamai temperatūrai ar gryno oro trūkumui, žmogus sunkiau susikoncentruoja, greičiau pavargsta. Darbas laboratorijoje yra priskiriamas vidutinio sunkumo IIa kategorijai, todėl pagal Lietuvos higienos normą NH 69:2003 „Šiluminis komfortas ir pakankama šiluminė aplinka darbo patalpose. Parametrų norminės vertės ir matavimo reikalavimai“ nustatyta, kad laboratorijoje oro temperatūra šaltuoju metų laikotarpiu turi būti palaikoma 17–23 °C, o šiltuoju metų laikotarpiu 18–27 °C. Oro santykinis drėgnumas šaltuoju laikotarpiu gali būti ne daugiau kaip 75 %, o šiltuoju laikotarpiu ne daugiau kaip 65 % (prie 26 °C) [86].

Chemijos laboratorijose taip pat privaloma užtikrinti tinkamą apšvietimą, kadangi atliekami darbai reikalauja labai didelio tikslumo. Geras apšvietimas ypatingai yra svarbus matuojant labai mažus cheminių medžiagų kiekius, kadangi reikia tiksliai nustatyti matavimo pipetėje esančios medžiagos kiekį. Laboratorijose atliekami darbai yra priskiriami tikslų regos darbų charakteristikai. Darbo vietoje privaloma užtikrinti tokį apšvietimą, kad jis neapsunkintų darbo sąlygų, nesukeltų nemalonių regėjimo pojūčių ir nepakenktų darbuotojų regėjimui. Remiantis Lietuvos higienos norma HN 98:2014 „Natūralus ir dirbtinis darbo vietų apšvietimas. Apšvietos ribinės vertės ir bendrieji matavimo reikalavimai“ nustatyta, kad laboratorijose, kuriose atliekami tikslūs matavimai, (III regos darbų kategorija) mažiausia dirbtinio apšvietimo ribinė vertė yra 500 lx, natūralaus apšvietimo koeficientas 4 % [87]. Šviestuvai darbo aplinkoje turi būti išdėstyti taip, kad skleidžiamas šviesos srautas neakintų darbuotojų. Be to, darbo patalpoje turi būti įrengta apsauga nuo tiesioginių saulės spindulių. Taigi, tinkami šiluminės aplinkos ir apšvietimo parametrai gali užtikrinti komfortiškas ir sveikatai nepavojingas darbo sąlygas.

Atliekant tiriamąjį darbą, laboratorijoje nebuvo naudojami aukštatemperatūriniai, triukšmą ar vibraciją sukeliantys prietaisai. Todėl šiame darbe kaip pagrindinis rizikos veiksnys yra cheminės medžiagos, kurių neatsakingas ar netinkamas naudojimas gali sukelti rimtų sveikatos sutrikimų. Visos darbe naudotos cheminės medžiagos apibūdinamos remiantis saugos duomenų lapais, kurie parengti pagal REACH ir CLP reglamentų reikalavimus. Saugos duomenų lapai yra rengiami konkrečiai cheminei medžiagai ar mišiniui. Juose yra pateikiama visa išsami informacija apie cheminių medžiagų keliamą pavojų darbuotojų saugai ir sveikatai, pavojingumą aplinkai, pateikiamos rekomendacijos dėl saugos priemonių [88]. Remiantis tiriamajame darbe naudotų cheminių medžiagų saugos duomenų lapais nustatyta, kad buvo naudotos ir pavojingos, ir nepavojingos medžiagos.





Bulvių krakmolos, ibuprofeno natrio druska ir natrio chloridas yra klasifikuojamos kaip nepavojingos medžiagos pagal reglamentą (EB) Nr. 1272/2008, tačiau dirbant su šiomis medžiagomis vis tiek rekomenduojama naudoti apsaugos priemones (žr. 19 lentelę).

19 lentelė. Naudotų nepavojingų cheminių medžiagų informacija [89]


Cheminė medžiaga	Ženklimas	Pirmosios pagalbos ir priešgaisrinės priemonės	Apsaugos priemonės
Bulvių krakmolos (CAS Nr. 9005-25-8)	Nepavojinga medžiaga ar mišinys pagal reglamentą (EB) Nr. 1272/2008.	Pirmosios pagalbos priemonės: įkvėpus nukentėjusįjį išnešti į tyrą orą, patekus ant odos nuplauti muilu ir gausiu vandens kiekiu, patekus į akis, jas kruopščiai plauti gausiu kiekiu vandens, prarijus skalauti burną vandeniu. Neišnykus simptomams visais atvejais reikia kreiptis į gydytoją, parodyti saugos duomenų lapą. Tinkamos gesinimo priemonės: naudoti vandens srovę, alkoholiui atsparias putas, sausą cheminę medžiagą arba anglies dvideginį.	Akių ir (arba) veido apsauga - apsauginiai akiniai. Odos apsauga – pirštinės. Kvėpavimo organų apsauga – respiracinė apsauga nebūtina.
Ibuprofeno natrio druska (CAS Nr. 31121-93-4)			
Natrio chloridas (CAS Nr. 7647-14-5)			

Epichlorhidrinas, 2,3-epokspropiltrimetilamonio chloridas, diklofenako natrio druska, natrio šarmas, acetonas, etanolis ir izopropanolis yra klasifikuojamos kaip pavojingos cheminės medžiagos pagal Reglamentą (EB) Nr. 1272/2008 (CLP) (žr. 20 lentelę). Šios medžiagos yra ženklinamos piktogramomis pagal CLP reglamento reikalavimus. Ženklimas informuoja apie cheminės medžiagos keliamą pavojų [90]. Dirbant su šiomis medžiagomis yra privaloma vadovautis nurodytomis atsargumo priemonėmis bei naudoti apsaugos priemones: apsauginius akinius arba veido skydą, respiratorių, mūvėti apsaugines pirštines, dėvėti apsaugančius nuo chemikalų, atsparius užsiliepsnojimui antistatinius apsauginius drabužius.






20 lentelė. Naudotų pavojingų cheminių medžiagų informacija [89]

Pavojaus piktogramos	Pavojingumo frazės	Atsargumo frazės	Pirmosios pagalbos ir priešgaisrinės priemonės
Epichlorhidrinas (CAS Nr. 106-89-8)			
<p>GHS02</p>  <p>GHS06</p>  <p>GHS08</p>  <p>GHS05</p> 	<p>H226: Degus skystis ir garai.</p> <p>H301 + H311 + H331: Toksiška prarijus, susilietus su oda arba įkvėpus.</p> <p>H314: Smarkiai nudegina odą ir pažeidžia akis.</p> <p>H317: Gali sukelti alerginę odos reakciją.</p> <p>H350: Gali sukelti vėžį.</p>	<p>P201: Prieš naudojimą gauti specialias instrukcijas.</p> <p>P210: Laikyti atokiau nuo šilumos šaltinių, karštų paviršių, žiežirbų, atviros liepsnos ir kitų uždegimo šaltinių. Nerūkyti.</p> <p>P280: Mūvėti apsaugines pirštines/ dėvėti apsauginius drabužius/ naudoti akių (veido) apsaugos priemones.</p> <p>P301 + P310 + P330 PRARIJUS: Nedelsiant skambinti į APSINUODIJIMŲ KONTROLĖS IR INFORMACIJOS BIURĄ/ kreiptis į gydytoją. Išskalauti burną.</p> <p>P303 + P361 + P353 PATEKUS ANT ODOS (arba plaukų): nedelsiant nuvilkti visus užterštus drabužius. Odą nuplauti vandeniu.</p> <p>P305 + P351 + P338 PATEKUS Į AKIS: atsargiai plauti vandeniu kelias minutes. Išimti kontaktinius lęšius, jeigu jie yra ir jeigu lengvai galima tai padaryti. Toliau plauti akis.</p>	<p>Pirmosios pagalbos priemonės: įkvėpus nukentėjusįjį išnešti į tyrą orą (jei nukentėjusysis nekvėpuoja, daryti dirbtinį kvėpavimą, kreiptis į gydytoją), patekus ant odos nedelsiant nusivilkti užterštus drabužius ir nusiauti batus, nuplauti muilu ir gausiu vandens kiekiu, patekus į akis kruopščiai plauti gausiu vandens kiekiu mažiausiai 15 minučių, prarijus neskatinėti vėmimo, skalauti burną vandeniu. Visais atvejais reikia kreiptis į gydytoją, jam parodyti saugos duomenų lapą.</p> <p>Tinkamos gesinimo priemonės: sausi milteliai, sausas smėlis.</p> <p>Netinkamos gesinimo priemonės: nenaudoti vandens srovės.</p>



20 lentelės tęsinys. Naudotų pavojingų cheminių medžiagų informacija

Pavojaus piktogramos	Pavojingumo frazės	Atsargumo frazės	Pirmosios pagalbos ir priešgaisrinės priemonės
2,3-epoksipropiltrimetilamonio chloridas (CAS Nr. 3033-77-0)			
<p>GHS08</p>  <p>GHS05</p>  <p>GHS07</p> 	<p>H302 + H312: Kenksminga prarijus arba susilietus su oda.</p> <p>H317: Gali sukelti alerginę odos reakciją.</p> <p>H318: Smarkiai pažeidžia akis.</p> <p>H341: Įtariama, kad gali sukelti genetinius defektus.</p> <p>H350: Gali sukelti vėžį.</p> <p>H360F: Gali pakenkti vaisingumui.</p> <p>H373: Gali pakenkti organams, jeigu medžiaga veikia ilgai arba kartotinai.</p> <p>H412: Kenksminga vandens organizmams, sukelia ilgalaikius pakitimus.</p>	<p>P201 Prieš naudojimą gauti specialias instrukcijas.</p> <p>P273 Saugoti, kad nepatektų į aplinką.</p> <p>P280 Mūvėti apsaugines pirštines/ dėvėti apsauginius drabužius/ naudoti akių (veido) apsaugos priemones.</p> <p>P302 + P352 + P312 PATEKUS ANT ODOS: plauti dideliu vandens kiekiu. Pasijutus blogai, skambinti į APSINUODIJIMŲ KONTROLĖS IR INFORMACIJOS BIURĄ/ kreiptis į gydytoją.</p> <p>P305 + P351 + P338 + P310 PATEKUS Į AKIS: atsargiai plauti vandeniu kelias minutes. Išimti kontaktinius lęšius, jeigu jie yra ir jeigu lengvai galima tai padaryti. Toliau plauti akis. Nedelsiant skambinti į APSINUODIJIMŲ KONTROLĖS IR INFORMACIJOS BIURĄ/ kreiptis į gydytoją.</p> <p>P308 + P313 Esant sąlyčiui arba jeigu numanomas sąlytis: kreiptis į gydytoją</p>	<p>Pirmosios pagalbos priemonės: įkvėpus nukentėjusį išnešti į tyrą orą (jei nukentėjusysis nekvėpuoja, daryti dirbtinį kvėpavimą, kreiptis į gydytoją), patekus ant odos nuplauti muilu ir gausiu vandens kiekiu, patekus į akis kruopščiai plauti gausiu vandens kiekiu mažiausiai 15 minučių, prarijus skalauti burną vandeniu. Visais atvejais reikia kreiptis į gydytoją, parodyti jam saugos duomenų lapą.</p> <p>Tinkamos gesinimo priemonės: Naudoti vandens srovę, alkoholiui atsparias putas, sausą cheminę medžiagą arba anglies dvideginį.</p>
Diklofenako natrio druska (CAS Nr. 15307-79-6)			
<p>GHS06</p>  <p>GHS08</p>  <p>GHS09</p> 	<p>H301: Toksiška prarijus.</p> <p>H361d: Įtariama, kad gali pakenkti negimusiam kūdikiui.</p> <p>H372: Kenkia organams, jeigu medžiaga veikia ilgai arba kartotinai.</p> <p>H411 : Toksiška vandens organizmams, sukelia ilgalaikius pakitimus.</p>	<p>P201 Prieš naudojimą gauti specialias instrukcijas.</p> <p>P273 Saugoti, kad nepatektų į aplinką.</p> <p>P301 + P310 + P330 PRARIJUS: Nedelsiant skambinti į APSINUODIJIMŲ KONTROLĖS IR INFORMACIJOS BIURĄ/kreiptis į gydytoją. Išskalauti burną.</p>	<p>Pirmosios pagalbos priemonės: įkvėpus nukentėjusį išnešti į tyrą orą (jei nukentėjusysis nekvėpuoja, daryti dirbtinį kvėpavimą, kreiptis į gydytoją), patekus ant odos nuplauti muilu ir gausiu vandens kiekiu, patekus į akis jas kruopščiai plauti dideliu kiekiu vandens, prarijus skalauti burną vandeniu. Visais atvejais reikia kreiptis į gydytoją, jam parodyti saugos duomenų lapą.</p> <p>Tinkamos gesinimo priemonės: naudoti vandens srovę, alkoholiui atsparias putas, sausą cheminę medžiagą arba anglies dvideginį.</p>

20 lentelės tęsinys. Naudotų pavojingų cheminių medžiagų informacija

Pavojaus piktogramos	Pavojingumo frazės	Atsargumo frazės	Pirmosios pagalbos ir priešgaisrinės priemonės
Natrio šarmas (CAS Nr. 1310-73-2)			
<p>GHS05</p> 	<p>H290: Gali ėsdinti metalus. H314: Smarkiai nudegina odą ir pažeidžia akis.</p>	<p>P260 Neįkvėpti dulkių ar rūko. P280 Mūvėti apsaugines pirštines/ dėvėti apsauginius drabužius/ naudoti akių (veido) apsaugos priemones. P301 + P330 + P331 PRARIJUS: išskalauti burną. NESKATINTI vėmimo. P303 + P361 + P353 PATEKUS ANT ODOS (arba plaukų): nedelsiant nuvilkti visus užterštus drabužius. Odą nuplauti vandeniu. P305 + P351 + P338 PATEKUS Į AKIS: atsargiai plauti vandeniu kelias minutes. Išimti kontaktinius lęšius, jeigu jie yra ir jeigu lengvai galima tai padaryti. Toliau plauti akis.</p>	<p>Pirmosios pagalbos priemonės: įkvėpus nukentėjusį išnešti į tyrą orą (jei nukentėjusysis nekvėpuoja, daryti dirbtinį kvėpavimą, kreiptis į gydytoją), patekus ant odos nedelsiant nusivilkti užterštus drabužius ir nusiauti batus, odą nuplauti muilu ir gausiu vandens kiekiu, patekus į akis jas kruopščiai plauti gausiu vandens kiekiu mažiausiai 15 minučių, prarijus neskatinėti vėmimo, skalauti burną vandeniu. Visais atvejais reikia kreiptis į gydytoją, jam parodyti saugos duomenų lapą. Tinkamos gesinimo priemonės: naudoti vandens srovę, alkoholiui atsparias putas, sausą cheminę medžiagą arba anglies dvideginį.</p>
Etanolis (CAS Nr. 64-17-5)			
<p>GHS02</p>  <p>GHS07</p> 	<p>H225: Labai degus skystis ir garai H319: Sukelia smarkų akių dirginimą</p>	<p>P210 Laikyti atokiau nuo šilumos šaltinių, karštų paviršių, žiežirbų, atviros liepsnos ir kitų uždegimo šaltinių. Nerūkyti. P305 + P351 + P338 PATEKUS Į AKIS: atsargiai plauti vandeniu kelias minutes. Išimti kontaktinius lęšius, jeigu jie yra ir jeigu lengvai galima tai padaryti. Toliau plauti akis.</p>	<p>Pirmosios pagalbos priemonės: įkvėpus nukentėjusį išnešti į tyrą orą (jei nukentėjusysis nekvėpuoja, daryti dirbtinį kvėpavimą, kreiptis į gydytoją), patekus ant odos nuplauti muilu ir gausiu vandens kiekiu, patekus į akis jas kruopščiai, mažiausiai 15 min., plauti gausiu vandens kiekiu, prarijus neskatinėti vėmimo, skalauti burną vandeniu. Visais atvejais reikia kreiptis į gydytoją, jam parodyti saugos duomenų lapą. Tinkamos gesinimo priemonės: sausai milteliai, sausas smėlis. Netinkamos gesinimo priemonės: nenaudoti vandens srovės.</p>
Acetonas (CAS Nr. 67-64-1)			
<p>GHS02</p>  <p>GHS07</p> 	<p>H225: Labai degus skystis ir garai. H319: Sukelia smarkų akių dirginimą. H336: Gali sukelti mieguistumą arba galvos svaigimą..</p>	<p>P210 Laikyti atokiau nuo šilumos šaltinių, karštų paviršių, žiežirbų, atviros liepsnos ir kitų uždegimo šaltinių. P233 Talpyklą laikyti sandariai uždarytą. P241 Naudoti sprogimui atsparią elektros/ ventiliacijos/ apšvietimo įrangą. P242 Naudoti kibirkščių nekeliančius įrankius. P305 + P351 + P338 PATEKUS Į AKIS: atsargiai plauti vandeniu kelias minutes. Išimti kontaktinius lęšius, jeigu jie yra ir jeigu lengvai galima tai padaryti. Toliau plauti akis.</p>	<p>Pirmosios pagalbos priemonės: įkvėpus nukentėjusį išnešti į tyrą orą, patekus ant odos nedelsiant nuvilkti visus užterštus drabužius ir odą nuplauti vandeniu/čiurkšle, patekus į akis plauti jas gausiu vandens kiekiu, prarijus skalauti burną vandeniu. Visais atvejais reikia kreiptis į gydytoją, jam parodyti saugos duomenų lapą. Tinkamos gesinimo priemonės: anglies dioksidas, putos, sausi milteliai</p>

20 lentelės tęsinys. Naudotų pavojingų cheminių medžiagų informacija

Pavojaus piktogramos	Pavojingumo frazės	Atsargumo frazės	Pirmosios pagalbos ir priešgaisrinės priemonės
Izopropanolis (CAS Nr. 67-63-0)			
<p>GHS02</p>  <p>GHS07</p> 	<p>H225: Labai degūs skystis ir garai.</p> <p>H319: Sukelia smarkų akių dirginimą.</p> <p>H336: Gali sukelti mieguistumą arba galvos svaigimą.</p>	<p>P210 Laikyti atokiau nuo šilumos šaltinių, karštų paviršių, žiežirbų, atviros liepsnos ir kitų uždegimo šaltinių. Nerūkyti.</p> <p>P305 + P351 + P338 PATEKUS Į AKIS: atsargiai plauti vandeniu kelias minutes. Išimti kontaktinius lęšius, jeigu jie yra ir jeigu lengvai galima tai padaryti. Toliau plauti akis.</p>	<p>Pirmosios pagalbos priemonės: įkvėpus nukentėjusį išnešti į tyrą orą (jei nukentėjusysis nekvėpuoja arba kvėpuoja sunkiai, daryti dirbtinį kvėpavimą, kreiptis į gydytoją), patekus ant odos nuplauti muilu ir gausiu vandens kiekiu, patekus į akis kruopščiai, mažiausiai 15 min., plauti gausiu vandens kiekiu, prarijus neskatinėti vėmimo, skalauti burną vandeniu. Visais atvejais reikia kreiptis į gydytoją, jam parodyti saugos duomenų lapą.</p> <p>Tinkamos gesinimo priemonės: sausi milteliai, sausas smėlis</p> <p>Netinkamos gesinimo priemonės: nenaudoti vandens srovės</p>

Išvados

1. Gamtinį bulvių krakmolą modifikuojant epichlorhidrinu ir skirtingu kiekiu 2,3-epoksipropiltrimetilamonio chloridu šarminėje terpėje, gauti tinklinio katijoninio krakmolo dariniai, kurių pakeitimo laipsnis pagal ketvirtines amoniogrupes 0,21 ir 0,33.
2. Atlikus pusiausviroso adsorbcijos tyrimus nustatyta, kad abiejų pakeitimo laipsnių tinklinis katijoninis krakmolai adsorbuoja ibuprofeną ir diklofenaką iš jų vandeninių tirpalų plačiame koncentracijų intervale:
 - 2.1. Lengmiūro adsorbcijos modelis patvirtino, kad adsorbcijos vyksta dėl elektrostatinės sąveikos tarp tinklinio katijoninio krakmolo ketvirtinių amoniogrūpių ir ibuprofeno ar diklofenako karboksigrūpių. Apskaičiuotos Lengmiūro sorbcinės gebos vertės parodė, kad tinklinis katijoninis krakmolai, kurio pakeitimo laipsnis 0,33, adsorbuoja 1,5–1,7 karto daugiau ibuprofeno ir diklofenako nei tinklinis katijoninis krakmolai, kurio pakeitimo laipsnis 0,21;
 - 2.2. Remiantis apskaičiuotomis Freundlich'o ir Dubinino-Radushkevich'o modelių vertėmis nustatyta, kad ibuprofeno ir diklofenako adsorbcijos abiejų pakeitimo laipsnių tinklinio katijoninio krakmolo mikrogranulėmis vyksta dėl jonų mainų, o sąlygos adsorbcijoms vykti yra palankesnės, kai pradinė teršalo koncentracija vandenyje yra intervale nuo 100 iki 1000 mg/l;
 - 2.3. Apskaičiuoti termodinaminiai rodikliai parodė, kad ibuprofeno ir diklofenako adsorbcija tinklinio katijoninio krakmolo mikrogranulėmis vyksta spontaniškai ir yra endoterminis procesas, kurio metu mažėja sistemos tvarka.
3. Nustatyta, kad atpalaiduotų mikroteršalų kiekis priklauso nuo atpalaidavimo terpės. Ibuprofenas ir diklofenakas iš tinklinio katijoninio krakmolo ir ibuprofeno ar diklofenako kompleksų efektyviausiai yra atpalaiduojamas į 0,25 mol/l ir 0,5 mol/l natrio chlorido vandeninį tirpalą.
4. Sorbentų regeneravimo tyrimai parodė, kad po keturių regeneravimo ciklų tinklinio katijoninio krakmolo gebėjimas adsorbuoti ibuprofeną ir diklofenaką iš vandeninių terpių sumažėjo nežymiai: TTK mikrogranulėmis adsorbuotas ibuprofeno kiekis sumažėjo 9–11 %, o adsorbuotas diklofenako kiekis sumažėjo tik 3–4 %. Gauti rezultatai parodo, kad šį sorbentą galima naudoti pakartotinai mikroteršalų adsorbcijai.
5. Pateikta rekomenduojama tinklinio katijoninio krakmolo gamybos technologinė schema ir mikroteršalų šalinimo iš vandens technologinė schema.

Literatūros sąrašas

1. BELLO PEREZ, L.,A. and AGAMA-ACEVEDO, E. Starch. *Starch-Based Materials in Food Packaging*. Elsevier Inc, 2017, 1–18. Prieiga per: <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-809439-6.00001-7>
2. ROBYT, J.F. Starch: Structure, Properties, Chemistry, and Enzymology. *Glycoscience*, 2008, 1437–1472. Prieiga per: https://doi.org/10.1007/978-3-540-30429-6_35
3. PAWAR, R., JADHAV, W., BHUSARE, S., BORADE, R., FARBER, S., ITZKOWITZ, D., and DOMB, A. Polysaccharides as carriers of bioactive agents for medical applications. *Natural-Based Polymers for Biomedical Applications*, 2008, 3–53. Prieiga per: <https://doi.org/10.1533/9781845694814.1.3>
4. LIU, S. An Overview of Biological Basics. *Bioprocess Engineering*. Second Edition ed. Elsevier B.V, 2017, 21-80. Prieiga per: [doi:10.1016/b978-0-444-63783-3.00002-2](https://doi.org/10.1016/b978-0-444-63783-3.00002-2)
5. COPELAND, L., BLAZEK, J., SALMAN, H. and TANG, M.C. Form and Functionality of Starch. *Food Hydrocolloids*, 2009, vol. 23 (6), 1527–1534. ISSN 0268-005X. Prieiga per: [sciencedirect.com](https://www.sciencedirect.com)
6. BALL, D. W., HILL, J. W., and SCOTT, R. J. The Basics of General, Organic, and Biological Chemistry, 2011. ISBN 13: 9781453311097
7. AI, Y. and JANE, J.I. Starch: Structure, Property, and Determination. *Encyclopedia of Food and Health*. Elsevier Ltd, 2016, 165–174. Prieiga per: <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-384947-2.00657-7>
8. BONECHI, C., CONSUMI, M., DONATI, A., LEONE, G., MAGNANI, A., TAMASI, G., and ROSSI, C. Biomass. *Bioenergy Systems for the Future: Prospects for Biofuels and Biohydrogen*, 2017, 3–42. Prieiga per: <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-101031-0.00001-6>
9. HIZUKURI S. Polymodal distribution of the chain lengths of amylopectins, and its significance. *Carbohydrate Research*, 1986, vol. 147 (2), 342–347. Prieiga per: [http://dx.doi.org/10.1016/S0008-6215\(00\)90643-8](http://dx.doi.org/10.1016/S0008-6215(00)90643-8)
10. GUNARATNE, A. and CORKE, H. Starch: Analysis of Quality. *Encyclopedia of Food Grains*. Second Edition ed. Elsevier Ltd, 2016, 198–208. Prieiga per: <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-394437-5.00092-9>
11. PÉREZ, S. and BERTOFT, E. The Molecular Structures of Starch Components and their Contribution to the Architecture of Starch Granules: A Comprehensive Review. *Starch - Stärke*, 2010, vol. 62 (8), 389-420. ISSN 0038-9056. Prieiga per: <https://doi.org/10.1002/star.201000013>
12. ARVANITOYANNIS I., NAKAYAMA A., AIBA S. Edible films made from hydroxypropyl starch and gelatin and plasticized by polyols and water. *Carbohydrate Polymers*, 1998, vol. 36 (2–3), 105–119. Prieiga per: [http://dx.doi.org/10.1016/S0144-8617\(98\)00017-4](http://dx.doi.org/10.1016/S0144-8617(98)00017-4)
13. TAKO, M., TAMAKI, Y., TERUYA, T., TAKEDA, Y. The Principles of Starch Gelatinization and Retrogradation. *Food and Nutrition Sciences*, 2014, 280–291. Prieiga per: [doi:10.4236/fns.2014.53035](https://doi.org/10.4236/fns.2014.53035)
14. SIMANAVIČIŪTĖ, D. Krakmolo Cheminis Ir Fizikinis Modifikavimas: Apžvalga. *Cheminė Technologija*, 2015, vol. 66 (1), 45-54. ISSN 1392-1231. Prieiga per: [doi: 10.5755/j01.ct.66.1.12357](https://doi.org/10.5755/j01.ct.66.1.12357)

15. KAVLANI, N., SHARMA, V., SINGH, L. Various techniques for modification of starch and applications of its derivatives. *International Research Journal of Pharmacy*, 2012. ISSN 2230 – 8407
16. SWINKELS, J.J.M. Industrial Starch Chemistry. *Properties, modifications and applications of starches*. AVEBE, 1996. Product information. Reg. No: 05.00.02.006 EF
17. SINGH, J., KAUR, L. and MCCARTHY, O.J. Factors Influencing the Physico-Chemical, Morphological, Thermal and Rheological Properties of some Chemically Modified Starches for Food applications—A Review. *Food Hydrocolloids*, 2007, vol. 21 (1), 1-22. ISSN 0268-005X. Prieiga per: sciencedirect.com
18. THARANATHAN, R.N. Starch - Value Addition by Modification. *Critical Reviews in Food Science and Nutrition*, 2005, vol. 45 (5), 371-384. ISSN 1040-8398. Prieiga per: doi:10.1080/10408390590967702
19. BERGTHALLER, W., and HOLLMANN, J. Starch. *Reference Module in Chemistry, Molecular Sciences and Chemical Engineering*, 2014. Prieiga per: <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-409547-2.11374-5>
20. ASHOGBON, A.O. Dual Modification of various Starches: Synthesis, Properties and Applications. *Food Chemistry*, 2021, vol. 342, 128325. ISSN 0308-8146. Prieiga per: sciencedirect.com
21. CHIU, C. and SOLAREK, D. Modification of Starches. *Starch. Third Edition ed.* Elsevier Inc, 2009, 629–655. Prieiga per: <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-746275-2.00017-3>
22. CHEN, Y., KAUR, L. and SINGH, J. Chemical Modification of Starch. *Starch in Food. Structure, Function and Applications. Second Edition ed.* Elsevier Ltd, 2018, 283–321. Prieiga per: <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-100868-3.00007-X>
23. PRADO, H.J. and MATULEWICZ, M.C. Cationization of Polysaccharides: A Path to Greener Derivatives with Many Industrial Applications. *European Polymer Journal*, 2014, vol. 52, 53-75. ISSN 0014-3057. Prieiga per: sciencedirect.com
24. BENDORAITIENĖ, J., KLIMAVICIUTE, R. and ZEMAITAITIS, A. Preparation of High-Substituted Cationic Starch in Presence of Organic Bases. *Starch - Stärke*, 2012, vol. 64 (9), 696-703. ISSN 0038-9056. Prieiga per: sciencedirect.com
25. BENDORAITIENĖ, J., LEKNIUTĖ-KYZIKĖ, E., LITVIAK, V.V. and MOSKVA, V.V. Ekstruziniu Būdu Gauto Katijoninio Krakmolo Savybės. *Chemical Technology*, 2017, vol. 68 (1), 47-54. ISSN 1392-1231. Prieiga per: doi:10.5755/j01.ct.68.1.18876
26. HEINZE, T., HAACK, V. and RENSING, S. Starch Derivatives of High Degree of Functionalization. 7. Preparation of Cationic 2-Hydroxypropyltrimethylammonium Chloride Starches. *Starch - Stärke*, 2004, vol. 56 (7), 288-296. ISSN 0038-9056. Prieiga per: doi:10.1002/star.200300243
27. ALMONAITYTE, K., BENDORAITIENE, J., BABELYTE, M., ROSLIUK, D., RUTKAITE, R. Structure and Properties of Cationic Starches Synthesized by using 3-Chloro-2-Hydroxypropyltrimethylammonium Chloride. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2020, vol. 164, 2010-2017. ISSN 0141-8130. Prieiga per: sciencedirect.com
28. KAVALIAUSKAITE, R., KLIMAVICIUTE, R. and ZEMAITAITIS, A. Factors Influencing Production of Cationic Starches. *Carbohydrate Polymers*, 2008, vol. 73 (4), 665-675. ISSN 0144-8617. Prieiga per: sciencedirect.com

29. CHEMELLI, A., GOMERNIK, F., THALER, F., HUBER, A., HIRN, U., BAUER, W., and SPIRK, S. Cationic Starches in Paper-Based applications—A Review on Analytical Methods. *Carbohydrate Polymers*, 2020, vol. 235. 115964. ISSN 0144-8617. Prieiga per: sciencedirect.com
30. ZHANG, M., JU, B., ZHANG, S., MA, W., YANG, J. Synthesis of Cationic Hydrolyzed Starch with High DS by Dry Process and use in Salt-Free Dyeing. *Carbohydrate Polymers*, 2007, vol. 69 (1), 123-129. ISSN 0144-8617. Prieiga per: sciencedirect.com
31. WEI, Y., CHENG, F. and ZHENG, H. Synthesis and Flocculating Properties of Cationic Starch Derivatives. *Carbohydrate Polymers*, 2008, vol. 74 (3), 673-679. ISSN 0144-8617. Prieiga per: sciencedirect.com
32. LAWAL, M.V. Modified Starches as Direct Compression Excipients – Effect of Physical and Chemical Modifications on Tablet Properties: A Review. *Starch - Stärke*, 2019, vol. 71 (1-2), 1800040. ISSN 0038-9056. Prieiga per: doi: 10.1002/star.201800040. Prieiga per: doi:10.1002/star.201800040
33. SUKHIJA, S., SINGH, S. and RIAR, C.S. Effect of Oxidation, Cross-Linking and Dual Modification on Physicochemical, Crystallinity, Morphological, Pasting and Thermal Characteristics of Elephant Foot Yam (*Amorphophallus Paeoniifolius*) Starch. *Food Hydrocolloids*, 2016, vol. 55, 56-64. ISSN 0268-005X. Prieiga per: sciencedirect.com
34. DELVAL, F., CRINI, G., BERTINI, S., FILIATRE, C., TORRI, G. Preparation, Characterization and Sorption Properties of Crosslinked Starch-Based Exchangers. *Carbohydrate Polymers*, 2005, vol. 60 (1), 67-75. ISSN 0144-8617. Prieiga per: sciencedirect.com
35. SHAH, N., MEWADA, R. K., MEHTA, T. Crosslinking of starch and its effect on viscosity behaviour. *Reviews in Chemical Engineering*, 2016, vol. 32 (2), 265-270. Prieiga per: <https://doi.org/10.1515/revce-2015-0047>. Prieiga per: <https://doi.org/10.1515/revce-2015-0047>
36. PUNIA, S. Barley Starch Modifications: Physical, Chemical and Enzymatic - A Review. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2020, vol. 144, 578-585. ISSN 0141-8130. Prieiga per: sciencedirect.com
37. SIMANAVICIUTE, D., LIUDVINAVICIUTE, D., KLIMAVICIUTE, R. and RUTKAITE, R. Cross-Linked Cationic Starch Derivatives for Immobilization of Chlorogenic Acid. *European Polymer Journal*, 2017, vol. 93, 833-842. ISSN 0014-3057. Prieiga per: sciencedirect.com
38. GUO, J., WANG, J. and ZHENG, G. Synthesis of cross-linking cationic starch and its adsorption properties for reactive dyes. *IOP Conference Series. Earth and Environmental Science. IOP Publishing*, 2019, vol. 227, 062034. Prieiga per: doi:10.1088/1755-1315/227/6/062034
39. KLIMAVICIUTE, R., BENDORAITIENE, J., RUTKAITE, R., SIUGZDAITE, J., ZEMAITAITIS, A.. Preparation, Stability and Antimicrobial Activity of Cationic Cross-Linked starch–iodine Complexes. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2012, vol. 51 (5), 800-807. ISSN 0141-8130. Prieiga per: sciencedirect.com
40. SIMANAVICIUTE, D., KLIMAVICIUTE, R. and RUTKAITE, R. Equilibrium Adsorption of Caffeic, Chlorogenic and Rosmarinic Acids on Cationic Cross-Linked Starch with Quaternary Ammonium Groups. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2017, vol. 95, 788-795. ISSN 0141-8130. Prieiga per: sciencedirect.com
41. LAWAL, M.V. Modified Starches as Direct Compression Excipients – Effect of Physical and Chemical Modifications on Tablet Properties: A Review. *Starch - Stärke*, 2019, vol. 71 (1-2), 1800040. ISSN 0038-9056. Prieiga per: doi: 10.1002/star.201800040

42. BEMILLER, J. N., and HUBER, K. C. Physical Modification of Food Starch Functionalities. *Annual Review of Food Science and Technology*, 2015, 19–69. Prieiga per: <https://doi.org/10.1146/annurev-food-022814-015552>
43. NIKOLIC-BUJANOVIC, L., ČEKEREVAC, M., TOMIC, M., & ZDRAVKOVIC, M. Ibuprofen removal from aqueous solution by in situ electrochemically generated ferrate(VI): proof-of-principle. *Water Science and Technology*, 2015, 73(2), 389–395. Prieiga per: doi:10.2166/wst.2015.474
44. MEZZELANI, M., GORBI, S., DA ROS, Z., FATTORINI, D., ERRICO, G., MILAN, M., REGOLI, F. Ecotoxicological Potential of Non-Steroidal Anti-Inflammatory Drugs (NSAIDs) in Marine Organisms: Bioavailability, Biomarkers and Natural Occurrence in *Mytilus Galloprovincialis*. *Marine Environmental Research*, 2016, vol. 121, 31-39. ISSN 0141-1136. Prieiga per: [sciedirect.com](https://www.sciencedirect.com)
45. JEDYNAK, K., SZCZEPANIC, B., NINA, R., SLAMKIEWICZ, P., KOLBUS, A., and ROGALA, R. Ordered Mesoporous Carbons for Adsorption of Paracetamol and Non-Steroidal Anti-Inflammatory Drugs: Ibuprofen and Naproxen from Aqueous Solutions. *Water (Basel)*, 2019, vol. 11 (5), 1099. ISSN 2073-4441. Prieiga per: <https://doi.org/10.3390/w11051099>
46. KUMAR, A. and XAGORARAKI, I. Pharmaceuticals, Personal Care Products and Endocrine-Disrupting Chemicals in U.S. Surface and Finished Drinking Waters: A Proposed Ranking System. *The Science of the Total Environment*, 2010, vol. 408 (23), 5972-5989. ISSN 0048-9697. Prieiga per: [sciedirect.com](https://www.sciencedirect.com)
47. AMBULUDI, S.L., PANIZZA, M., OTURAN, N., OZCAN, A., OTURAN, M.A. Kinetic Behavior of Anti-Inflammatory Drug Ibuprofen in Aqueous Medium during its Degradation by Electrochemical Advanced Oxidation. *Environmental Science and Pollution Research International*, 2013, vol. 20 (4), 2381-2389. ISSN 0944-1344. Prieiga per: www.link.springer.com
48. PubChem. National Library of Medicine. National Center for Biotechnology Information, [interaktyvus]; [žiūrėta 2021-05-13]. Prieiga per: <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/>
49. WAHAB, H. S., and MOHAMMED, S. A. M. Removal of ibuprofen residues from acidic aqueous solution by bulk liquid membrane. *AIP Conference Proceedings*, 2020. Prieiga per: doi:10.1063/5.0000178
50. HANBALI, G., JODEH, S., HAMED, O., BOL, R., KHALAF, B., QDEMAT, A., SAMHAN, S. Enhanced Ibuprofen Adsorption and Desorption on Synthesized Functionalized Magnetic Multiwall Carbon Nanotubes from Aqueous Solution. *Materials*, 2020, vol. 13 (15), 3329. ISSN 1996-1944. Prieiga per: doi: 10.3390/ma13153329
51. DEVARNEJAD, R., SCOOFI, B., FARGHADANI, F., BEHFAR, R. Ibuprofen removal from a medicinal effluent: A review on the various techniques for medicinal effluents treatment. *Environmental Technology & Innovation*, 2018, vol. 11, 308-320. Prieiga per: <https://doi.org/10.1016/j.eti.2018.06.011>
52. LUNG, I., SORAN, M., STEGARESCU, A., OPRIS, O., GUTOIU, S., LEOSTEAN, C., LAZAR, M. L., KACSO, I., SILIPAS, T., POVAL, A. S. Evaluation of CNT-COOH/MnO₂/Fe₃O₄ Nanocomposite for Ibuprofen and Paracetamol Removal from Aqueous Solutions. *Journal of Hazardous Materials*, 2021, vol. 403, 123528. ISSN 0304-3894. Prieiga per: [sciedirect.com](https://www.sciencedirect.com)
53. IGHALO, J.O. and ADENIYI, A.G. Mitigation of Diclofenac Pollution in Aqueous Media by Adsorption. *ChemBioEng Reviews*, 2020, vol. 7 (2), 50-64. ISSN 2196-9744. Prieiga per: <https://doi.org/10.1002/cben.201900020>

54. ÁLVAREZ, S., RIBEIRO, R. S., GOMES, H. T., SOTELO, J. L., GARCIA, F. Synthesis of Carbon Xerogels and their Application in Adsorption Studies of Caffeine and Diclofenac as Emerging Contaminants. *Chemical Engineering Research & Design*, 2015, vol. 95, 229-238. ISSN 0263-8762. Prieiga per: sciencedirect.com
55. SALOMAO, G. R., AMERICO-PINHEIRO, F. H. P., ISIQUE, W. D., TORRES, N. H., ANDRADE CRUS, I., FERREIRA, L. F. Diclofenac removal in water supply by adsorption on composite low-cost material. *Environmental Technology*, 2019, 1-47. Prieiga per: <https://doi.org/10.1080/09593330.2019.1692078>
56. ZHANG, N., LI, J. M., LIU, G. G., CHEN, X. L., JIANG, K. Photodegradation of diclofenac in aqueous solution by simulated sunlight irradiation: kinetics, thermodynamics and pathways. *Water Science and Technology*, 2017, vol. 75 (9), 2163–2170. Prieiga per: doi:10.2166/wst.2017.075
57. ZHANG, Y., GEIBEN, S. and GAL, C. Carbamazepine and Diclofenac: Removal in Wastewater Treatment Plants and Occurrence in Water Bodies. *Chemosphere (Oxford)*, 2008, vol. 73 (8), 1151-1161. ISSN 0045-6535. Prieiga per: sciencedirect.com
58. IGHALO, J.O. and ADENIYI, A.G. Mitigation of Diclofenac Pollution in Aqueous Media by Adsorption. *ChemBioEng Reviews*, 2020, vol. 7 (2), 50-64. ISSN 2196-9744. Prieiga per: <https://doi.org/10.1002/cben.201900020>
59. TAM, N. T. M., LIU, Y., BASHIR, H., YIN, Z., HE, Y., ZHOU, X. Efficient Removal of Diclofenac from Aqueous Solution by Potassium Ferrate-Activated Porous Graphitic Biochar: Ambient Condition Influences and Adsorption Mechanism. *International Journal of Environmental Research and Public Health*, 2019, 17 (1), 291. Prieiga per: <https://doi.org/10.3390/ijerph17010291>
60. SAEID, S., TOLVANEN, P., KUMAR, N., ERANEN, K., PELTONEN, J., PEURLA, M., SALMI, T. Advanced Oxidation Process for the Removal of Ibuprofen from Aqueous Solution: A Non-Catalytic and Catalytic Ozonation Study in a Semi-Batch Reactor. *Applied Catalysis.B, Environmental*, 2018, vol. 230, 77-90. ISSN 0926-3373; 1873-3883. Prieiga per: sciencedirect.com
61. KANAKARAJU, D., GLASS, B.D. and OELGEMÖLLER, M. Advanced Oxidation Process-Mediated Removal of Pharmaceuticals from Water: A Review. *Journal of Environmental Management*, 2018, vol. 219, 189-207. ISSN 0301-4797. Prieiga per: sciencedirect.com
62. MLUNGUZA, N.Y., NCUBE, S., MAHLAMBI, P. N., CHIMUKA, L., MADIKIZELA, L. M. Adsorbents and Removal Strategies of Non-Steroidal Anti-Inflammatory Drugs from Contaminated Water Bodies. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2019, vol. 7 (3), 103142. ISSN 2213-3437. Prieiga per: sciencedirect.com
63. GÜYER, G.T. and INCE, N.H. Degradation of Diclofenac in Water by Homogeneous and Heterogeneous Sonolysis. *Ultrasonics Sonochemistry*, 2011, vol. 18 (1), 114-119. ISSN 1350-4177. Prieiga per: sciencedirect.com
64. AHMED, M.J. Adsorption of Non-Steroidal Anti-Inflammatory Drugs from Aqueous Solution using Activated Carbons: Review. *Journal of Environmental Management*, 2017, vol. 190, 274-282. ISSN 0301-4797. Prieiga per: sciencedirect.com
65. ŻÓŁTOWSKA-AKSAMITOWSKA, S., BARTCZAK, P., ZEMBRZUSKA, J. and JESIONOWSKI, T. Removal of Hazardous Non-Steroidal Anti-Inflammatory Drugs from

- Aqueous Solutions by Biosorbent Based on Chitin and Lignin. *The Science of the Total Environment*, 2018, vol. 612, 1223-1233. ISSN 0048-9697. Prieiga per: sciencedirect.com
66. MOHAMMADI NODEH, M.K., RADFARD, M., ZARDARI, L.A. and RASHIDI NODEH, H. Enhanced Removal of Naproxen from Wastewater using Silica Magnetic Nanoparticles Decorated Onto Graphene Oxide; Parametric and Equilibrium Study. *Separation Science and Technology*, 2018, vol. 53 (15), 2476-2485. ISSN 0149-6395. Prieiga per: <https://doi.org/10.1080/01496395.2018.1457054>
67. MARTÍN, J., ORTAB, M., MEDINA-CARRASCOC, M., SANTOSA, J. L., APARICIOA, I., ALONSOA, E. Evaluation of a Modified Mica and Montmorillonite for the Adsorption of Ibuprofen from Aqueous Media. *Applied Clay Science*, 2019, vol. 171, 29-37. ISSN 0169-1317. Prieiga per: sciencedirect.com
68. JODEH, S., ABDELWAHAB, F., JARADAT, N., WARAD, I., JODEH, W. Adsorption of diclofenac from aqueous solution using Cyclamen persicum tubers based activated carbon (CTAC). *Journal of the Association of Arab Universities for Basic and Applied Sciences*, vol. 20, 32-38. Prieiga per: sciencedirect.com
69. HIEW, B.Y.Z., LEE, L. Y., LEE, X. J., GAN, S., THANGALAZHY-GOPAKUMAR, S., LIM, S. S., YANG, T. C. Adsorptive Removal of Diclofenac by Graphene Oxide: Optimization, Equilibrium, Kinetic and Thermodynamic Studies. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 2019, vol. 98, 150-162. ISSN 1876-1070. Prieiga per: sciencedirect.com
70. KLIMAVICIUTE, R., RIAUKA, A. and ZEMAITAITIS, A. The Binding of Anionic Dyes by Cross-Linked Cationic Starches. *Journal of Polymer Research*, 2007, vol. 14 (1), 67-73. ISSN 1022-9760. Prieiga per: doi:10.1007/s10965-006-9082-6
71. MÜLLER, E., J. HOUBEN, T. WEYL, G. APEL, H. MEIER. Methoden der Organischen Chemie. Band 2. Analytische Methoden. AbeBooks Verkäufer seit 12, 2002.
72. VALATKA, E. *Cheminių Reakcijų Inžinerija: Metodinė Priemonė*. 1-a laida. ed. Kaunas: [TEV i.e. Technologija], 2012. ISBN 9786094331596
73. LANGMUIR, I. Adsorption of gases on plane surfaces of glass: mica and platinum. *Journal of the American Chemical Society*. 1918, 40, 212–223. Prieiga per: doi: doi:10.1021/ja02242a004
74. FREUNDLICH, H. M. F. Über die adsorption in Lösungen. *Zeitschrift für Physikalische Chemie*. 1906, 57, 385–470.
75. DUBININ, M. M. Modern theory of voluminal filling of micropores of carbonadsorbent. *Izvestija Akademii Nauk SSSR. Chimija*. 1991, 1, 9–30, in Russian
76. EL NEMR, A., KHALED, A., ABDELWAHAB, O. and EL-SIKAILY, A. Treatment of Wastewater Containing Toxic Chromium using New Activated Carbon Developed from Date Palm Seed. *Journal of Hazardous Materials*, 2008, vol. 152 (1), 263-275. ISSN 0304-3894. Prieiga per: sciencedirect.com
77. WANG, Y. and XIE, W. Synthesis of Cationic Starch with a High Degree of Substitution in an Ionic Liquid. *Carbohydrate Polymers*, 2010, vol. 80 (4) , 1172-1177. ISSN 0144-8617. Prieiga per: sciencedirect.com
78. KLIMAVICIUTE, R., BENDORAITIENE, J., LEKNIUTE, E. and ZEMAITAITIS, A. Non-Stoichiometric Complexes of Cationic Starch and 4-Sulfophthalic Acid and their Flocculation Efficiency. *Colloids and Surfaces.A, Physicochemical and Engineering Aspects*, 2014, vol. 457, 180-188. ISSN 0927-7757. Prieiga per: sciencedirect.com

79. HAMDAOUI, O. and NAFFRECHOU, 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 (1-2), 381-394. ISSN 0304-3894. Prieiga per: sciencedirect.com
80. KHAN, A. A., and SINGH, R. P. Adsorption thermodynamics of carbofuran on SN(IV) arsenosilicate in H⁺, Na⁺ and Ca⁺ forms. *Colloids and Surface*, 1987, vol. 24 (1), 33–42. Prieiga per: [https://doi.org/10.1016/0166-6622\(87\)80259-7](https://doi.org/10.1016/0166-6622(87)80259-7)
81. SAHMOUNE, M.N. Evaluation of Thermodynamic Parameters for Adsorption of Heavy Metals by Green Adsorbents. *Environmental Chemistry Letters*, 2019, vol. 17 (2), 697-704. ISSN 1610-3653. Prieiga per: [doi:10.1007/s10311-018-00819-z](https://doi.org/10.1007/s10311-018-00819-z)
82. ŽEMAITAITIENĖ, R.J. and ŽEMAITAITIS, A. *Polimerų Kompleksai: Metodinė Priemonė*. 1-a laida. ed. Kaunas: [TEV i.e. Technologija], 2012 ISBN 9786094331435
83. CARVALHO REYNIEL, B. and JOSHI SHREERANG, V. Ibuprofen Isobutanolammonium Salt. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 2020, vol. 139 (3), 1971-1976. ISSN 1388-6150. Prieiga per: [doi:10.1007/s10973-019-08572-3](https://doi.org/10.1007/s10973-019-08572-3)
84. PAL, T., PAUL, S. and SA, B. Polymethylmethacrylate Coated Alginate Matrix Microcapsules for Controlled Release of Diclofenac Sodium. *Pharmacology & Pharmacy*, 2011, vol. 2 (2), 56-66 ISSN 2157-9423. Prieiga per: [doi:10.4236/pp.2011.22007](https://doi.org/10.4236/pp.2011.22007)
85. NAGY, Z.M., MOLNAR, M., FEKETE-KERTESZ, I., MOLNAR-PERL, I., FENYVESI, E., GRUIZ, K. Removal of Emerging Micropollutants from Water using Cyclodextrin. *The Science of the Total Environment*, 2014, vol. 485-486, 711-719. ISSN 0048-9697. Prieiga per: sciencedirect.com
86. Lietuvos higienos norma HN 69:2003. Šiluminis komfortas ir pakankama šiluminė aplinka darbo patalpose. Parametų norminės vertės ir matavimo reikalavimai. Valstybės žinios, 2004, Nr. 45-1485. Prieiga per: <https://e-seimas.lrs.lt/portal/legalAct/lt/TAD/TAIS.230880>
87. Lietuvos higienos norma HN 98:2014. Natūralus ir dirbtinis darbo vietų apšvietimas. Apšvietos ribinės vertės ir bendrieji matavimo reikalavimai. Valstybės žinios, 2000-05-31, Nr. 44-1278. Prieiga per: <https://e-seimas.lrs.lt/portal/legalAct/lt/TAD/TAIS.101854/asr>
88. Aplinkos vadyba. *Saugos duomenų lapų rengimas* [interaktyvus]; [žiūrėta 2021-05-05]. Prieiga per: <https://www.aplinkosvadyba.lt/>
89. Sigma-Aldrich [interaktyvus]; [žiūrėta 2021-05-05]. Prieiga per: <https://www.sigmaaldrich.com/european-export.html>
90. Aplinkos apsaugos agentūra. *Klasifikavimas Ženklinimas Pakavimas (CLP)*, [interaktyvus]; [žiūrėta 2021-05-05]. Prieiga per: <https://chemija.gamta.lt/cms/index>

Mokslinių tyrimų rezultatų skelbimas konferencijose

1. Almonaityte, Karolina; **Andriunaite, Paulina**; Navikaite-Snipaitiene, Vesta; Rosliuk, Deimante; Rutkaite, Ramune. Recoverable modified starch sorbents for ibuprofen removal from aqueous environments // 6th international congress "Engineering, environment and materials in process industry", EEM2021, Jahorina, March 17-19, 2021, Republic of Srpska, Bosnia and Herzegovina: book of abstracts. Zvornik : University of East Sarajevo Faculty of Technology, 2021, CHE-08. ISBN 9789995581381. p. 239. [M.kr.: T 005]
2. **Andriunaite, Paulina**; Navikaite-Snipaitiene, Vesta; Rutkaite, Ramune. Adsorption of diclofenac from aqueous medium on chemically modified starch // Open readings 2021: 64th international conference for students of physics and natural sciences, March 16-19, Vilnius, Lithuania: abstract book / editors: Š. Mickus, R. Platakytė, S. Pūkienė. Vilnius : Vilnius University Press, 2021, P1-12. ISBN 9786090705902. p. 131. [M.kr.: T 005]
3. **Andriunaite, Paulina**; Navikaite-Snipaitiene, Vesta; Rosliuk, Deimante. Adsorption of ibuprofen from aqueous medium on chemically modified starch // Open readings 2020: 63rd international conference for students of physics and natural sciences, March 17-20, Vilnius, Lithuania: abstract book. Vilnius : Vilnius University, 2020, P3-9. ISBN 9786090703779. p. 337. [M.kr.: T 005]