

УДК 664.161+664.22+664.25

*М.В. Ніколенко, В.Д. Миргородська-Терентьєва, О.Ю. Вашкевич***ПОРІВНЯЛЬНИЙ АНАЛІЗ КІНЕТИКИ ПРОЦЕСІВ ДЕГІДРАТАЦІЇ І ДЕКСТРИНІЗАЦІЇ КАРТОПЛЯНОГО І КУКУРУДЗЯНОГО КРОХМАЛІВ****ДВНЗ «Український державний хіміко-технологічний університет», м. Дніпро, Україна**

З метою порівняння кінетичних характеристик процесів термообробки крохмалів та вирішення питання, що більшою мірою впливає на процеси їх декстринізації – хімічний склад або їх ботанічне походження, здійснені дослідження методами термогравіметрії та диференціальної скануючої калориметрії. Вперше показано, що в інтервалі температур 25–200°C окрім стадій дегідратації крохмалів має місце процес з поглинанням тепла при 130°C, який не супроводжується зменшенням маси. Цей ендоефект добре пояснюється процесом топлення низькомолекулярної фракції амілози крохмалів. На відміну від літературних даних також встановлено, що стадію розкладання крохмалів в інтервалі температур 200–350°C слід розглядати як сукупність трьох послідовних процесів. Встановлено, що енергії активації процесів дегідратації попередньо зневоднених крохмалів дорівнюють 60 кДж/моль. Для стадій деструкції крохмалів енергії активації в середньому складають 400–500 кДж/моль. Такі значення енергії активації процесів деструкції крохмалів пояснюються наявністю у їх складі низки напівкристалічних субкомпонентів, що характеризуються різною термостабільністю. При співставленні значень енергій активації процесів дегідратації та декстринізації досліджених крохмалів вперше встановлена лінійна кореляція, що свідчить про однотипність таких процесів і їх незалежність від ботанічного походження крохмалів.

**Ключові слова:** диференціальна скануюча калориметрія, термогравіметричний аналіз, енергія активації, дегідратація, декстринізація, рівняння Горовиця-Мецгера.

**DOI:** 10.32434/0321-4095-2023-151-6-150-157

**Вступ**

Незважаючи на тривалу історію вивчення нативних і модифікованих крохмалів, досі їх дослідження не втрачають своєї актуальності через широке застосування в харчовій промисловості, в фармації, для виготовлення клеючих засобів, в целюлозно-паперовій та текстильній промисловості, будіндустрії, ливарному виробництві, при виготовленні пакувальних матеріалів, одноразового посуду тощо [1–3]. Технологічні властивості модифікованих крохмалів залежать від типу модифікації. Одним з найпростіших способів модифікації є піроконверсія, тобто сухе нагрівання нативних крохмалів у присутності каталізаторів або без них. Як правило, піроконверсією одержують розщеплені крохмалі (декстри-

ни), які мають порівняно з нативними коротші молекулярні ланцюги полісахаридів.

Процеси декстринізації крохмалю неодноразово вивчали термічними методами аналізу [4–10]. Всі автори відмічають, що на термогравіметричних (ТГ) кривих присутні дві ділянки зменшення маси для різних видів нативних крохмалів. Перша ділянка пов'язана з дегідратацією, яка починається одразу ж, коли температура лише підвищується, і закінчується приблизно при 120°C. Цілком очевидно, що відсоток втрати маси в цій частині термограми залежить від вологості зразків крохмалю [9]. Як правило, вважається, що процес дегідратації не впливає на термічне розкладання крохмалю, оскільки вся вода випаровується до початку його розкладання [6,7].

© М.В. Ніколенко, В.Д. Миргородська-Терентьєва, О.Ю. Вашкевич, 2023



This article is an open access article distributed under the terms and conditions of the Creative Commons Attribution (CC BY) license (<https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>).

*M.V. Nikolenko, V.D. Myrhorodska-Terentieva, O.Yu. Vashkevych*

Друга стадія зменшення маси на ТГ кривих, яку автори [10] називають головною стадією розкладання крохмалю, починається при 200°C і закінчується приблизно при 350°C. Повідомляється, що при термічному розкладанні крохмалю на цій стадії виділяється вода, вуглекислий газ, монооксид вуглецю, ацетальдегід, метан, фуран і 2-метилфуран [6]. Очевидно, що співвідношення констант швидкостей розглянутих на схемі хімічних реакцій може варіюватися в залежності від складу крохмалю та багатьох інших чинників, таких як швидкість нагріву, ступінь кристалічності, співвідношення амілоза/амілопектин, присутність каталізатору тощо.

Одним із основних питань, що постають при дослідженні процесів термообробки крохмалів, є питання про зв'язок між їх складом і термічними властивостями. Кінетику термічної деградації крохмалів з різним ботанічним походженням досліджували автори [5]. Ними розраховані енергії активації для термічної деградації кукурудзяного та картопляного крохмалів: 144 і 158 кДж/моль, відповідно. Також визначенні енергії активації та передекспоненціальні множники для крохмалів кукурудзи, рису, картоплі та маниоки. Було зроблено висновок, що значних відмінностей між цими кінетичними параметрами для різних крохмалів немає, що вказує на те, що, незважаючи на структурні відмінності (ступінь кристалічності, розмір гранул, вміст амілози тощо), вони мало впливають на процес термічної деградації крохмалів.

Термогравіметричний аналіз використали автори [6] для дослідження піролізу кукурудзяного крохмалю в інертній атмосфері з різними співвідношеннями амілоза/амілопектин. Спостерігали дві температури розкладання, які описали розривом довгих ланцюгів полісахаридів та розкладанням кільця глюкози. Виконані ними розрахунки показали, що розкладання крохмалю з більшою кількістю амілопектину потребує більшої енергії активації. За даними авторів [10] в інтервалі 290–330°C енергія активації складає 66,5 кДж/моль для картопляного крохмалю і 167 кДж/моль для кукурудзяного крохмалю. Автори [9] провели аналогічні розрахунки для крохмалю солодкої картоплі і встановили, що енергія активації складає 174 кДж/моль. Таким чином, на відміну від даних авторів [5], дослідження авторів [6,9,10] свідчать, що закономірності процесів термічних перетворень крохмалів певною мірою залежать від ботанічного походження крохмалю, а значить і від їх молекулярного складу та структури.

В Україні декстрини виробляють з картопляного і кукурудзяного крохмалів. Ці крохмалі

відрізняються не тільки за будовою, формою та розмірами крохмальних гранул, але також і за молекулярно-масовим розподілом полімерів амілози і амілопектину [7]. Представляє інтерес порівняти кінетичні характеристики процесів термообробки цих крохмалів та вирішити питання, що більшою мірою впливає на процеси їх декстринізації – хімічний склад полісахаридів або їх ботанічне походження. Таким чином, метою досліджень було обрано визначення і порівняння кінетичних параметрів процесів дегідратації та декстринізації картопляного і кукурудзяного крохмалів.

#### *Експериментальна частина*

У експериментах використовували картопляний крохмаль вищого гатунку (ДСТУ 4286:2004) з масовою часткою вологи 16,8%, загальної золи 0,30% і вмістом амілози 21,4%. Кукурудзяний крохмаль також використовували вищого гатунку (ДСТУ 3976-2000) з масовою часткою вологи 13,5%, загальної золи 0,20% і вмістом амілози 24,3%.

Вміст амілози в крохмалях визначали за допомогою реакції з розчином йоду. Для підвищення розчинності йоду у розчині додавали йодид калію у мольному співвідношенні  $I_2/KI=0,2$ . Градувальні графіки будували при довжинах хвиль 610–680 нм з використанням стандартних розчинів амілози картоплі та крохмалю. Амілозу з крохмалів вилучали методом Мейєра: наважки крохмалів витримували у воді за температури 60–65°C впродовж 3-х годин з наступним центрифугуванням та осадженням розчиненої амілози 95% етиловим спиртом [11].

Процеси термообробки крохмалів досліджували методами термогравіметричного аналізу (ТГА) та диференціальної скануючої калориметрії (ДСК) з використанням термоаналізатору Q600 SDT (США). Вимірювання проводили зі швидкістю нагрівання 1°C/хв в потоці азоту 50 мл/хв. Зразки крохмалів перед дослідженнями піддавали дегідратації впродовж години за температури 25°C з використанням форвакуумного насосу. При реєстрації термограм в інтервалі 120–350°C зразки крохмалів попередньо піддали ізотермічній витримці за температури 120°C впродовж години.

Розрахунки енергій активації для процесів зменшення маси зразків крохмалів, що реєстрували на ТГ-кривих, проводили за формулою Горовиця-Мецгера:

$$\ln \ln \left( \frac{W_0 - W_k}{W - W_k} \right) = \frac{E_a \Theta}{RT_m^2}, \quad (1)$$

де  $W_0$  і  $W_k$  – початкова і кінцева маси зразка, відповідно;  $W$  – маса зразка при температурі  $T$ ;

$T_m$  – температура, при якій досягається максимальна швидкість зменшення маси зразка;  $\Theta$  – наведена температура ( $\Theta = T - T_m$ );  $E_a$  – умовна енергія активації.

### Результати та їх обговорення

На рис. 1–4 наведені отримані криві ТГА і ДСК для картопляного і кукурудзяного крохмалів. Для деталізації процесів вимірювання проводили окремо для двох температурних інтервалів 25–250 та 125–350°C.

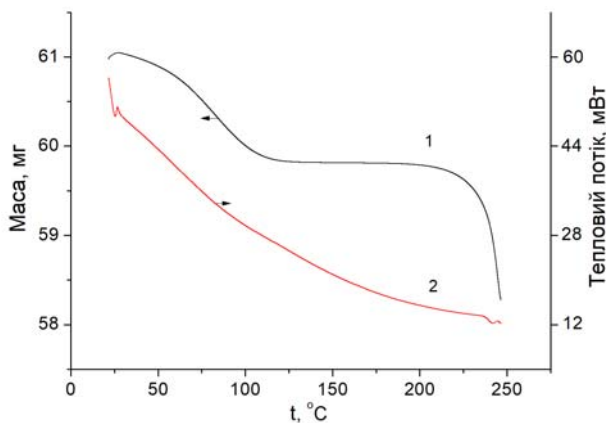


Рис. 1. Криві ТГА (1) та ДСК (2) для картопляного крохмалю при швидкості нагрівання 1°C/хв в інтервалі температур 25–250°C

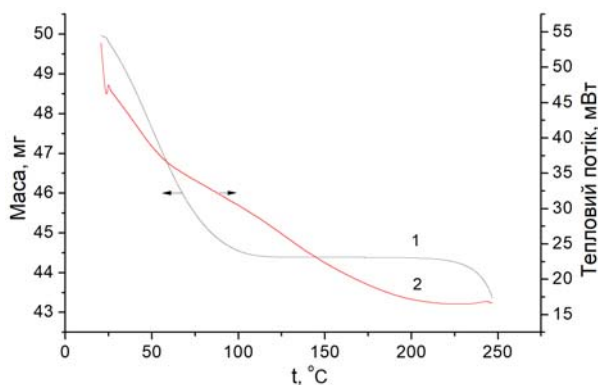


Рис. 2. Криві ТГА (1) та ДСК (2) для кукурудзяного крохмалю при швидкості нагрівання 1°C/хв в інтервалі температур 25–250°C

Як видно з рис. 1 і 2, обидва крохмалі характеризуються аналогічними ділянками втрати маси при нагріванні, які починаються одразу ж, коли температура лише підвищується, і закінчується приблизно при 120°C. Доведено, що ці ділянки обумовлені дегідратацією крохмалів і відсоток втрати маси в цій частині термограми залежить від вологості зразків крохмалю [9].

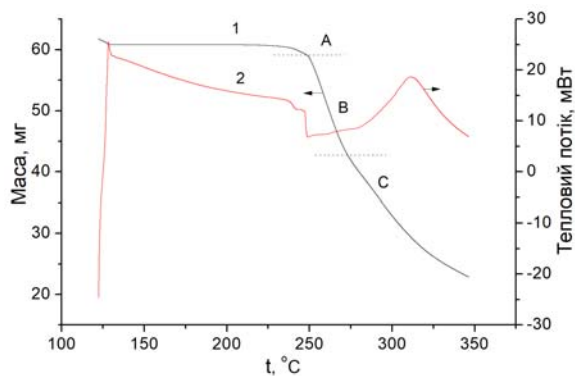


Рис. 3. Криві ТГА (1) та ДСК (2) для картопляного крохмалю при швидкості нагрівання 1°C/хв в інтервалі температур 125–350°C. (Тут і на рис. 4 літерами А, В і С позначені ділянки ТГ-кривих, що відрізняються швидкістю процесів деструкції крохмалів з утворенням летких продуктів реакції)

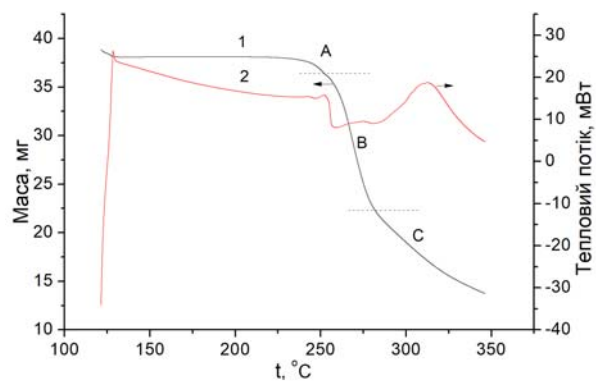


Рис. 4. Криві ТГА (1) та ДСК (2) для кукурудзяного крохмалю при швидкості нагрівання 1°C/хв в інтервалі температур 125–350°C

Подальше нагрівання крохмалів супроводжується повторним зменшенням маси (рис. 3 і 4), що пояснюється їх термічною деструкцією з виділенням води, оксидів карбону, ацетальдегіду, метану і фуранів [6]. Як правило, до цієї ділянки на ТГ-кривій відносять сукупність низки хімічних процесів (можливих перетворень полісахаридів [6]), однак при розрахунках кінетичних параметрів розглядають її як сумарний результат процес піролізу, усереднюючи його кінетичні характеристики.

Таке усереднення нам уявляється неправильним, оскільки за нашими даними стадію розкладання крохмалів в інтервалі температур 200–350°C слід розглядати, як сукупність трьох послідовних процесів. Справа у тому, що на диференціальних ТГ-кривих для обох крохмалів спостерігаються по три екстремуми (рис. 5 і 6). На ДСК-кривих обох крохмалів спостерігаються ендоефекти, які добре корелюють з положенням екстремумів на

ТГ-кривих. На рис. 3 і 4 такі ділянки ТГ-кривих позначені літерами А, В і С.

Як відомо, для процесів зменшення маси, швидкості яких підпорядковуються кінетичним рівнянням першого порядку, енергія активації може бути розрахована за формулою Горовиця-Мецгера (1). Це рівняння запропоновано для випадку, коли в процесі термічного перетворення втрачається лише частка від загальної маси реагенту, як, наприклад, при втраті води з гідратованої солі. В таких випадках мольні частки і/або загальна кількість молей речовини, що термічно перетворюється, залишаються постійними і процес можна описати кінетичним рівнянням першого порядку.

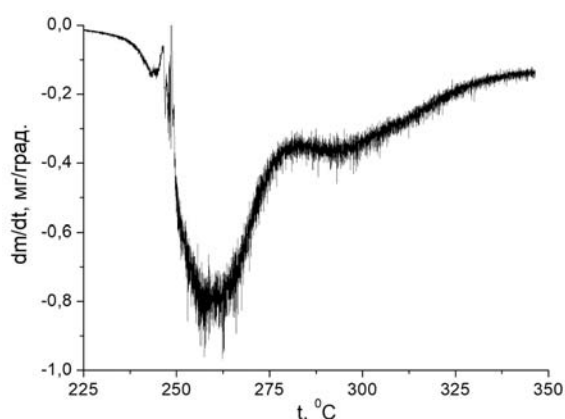


Рис. 5. Диференційна ТГ-крива для картопляного крохмалю в інтервалі 225–350°C

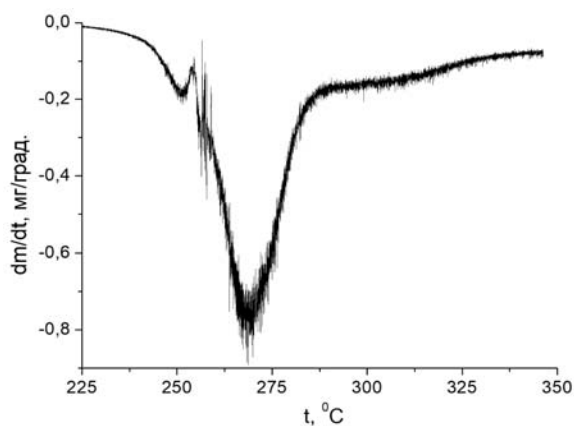


Рис. 6. Диференційна ТГ крива для кукурудзяного крохмалю в інтервалі 225–350°C

Результати обробки отриманих нами даних за рівнянням (1) надані на рис. 7 і 8. Встановлено, що для всіх досліджених ділянок ТГ-кривих зменшення маси крохмалів при оптимальному підборі величин  $W_0$  і  $W_k$  можна отримати лінійні

залежності в координатах формули Горовиця-Мецгера ( $R^2 > 0,99$ ). Оскільки ділянки А, В і С на рис. 5 частково перекриваються одна іншою, то значення  $T_m$  також частково варіювали до досягнення найкращої лінійної кореляції. Значення обраних  $T_m$ , як і результати розрахунків енергій активації досліджених ділянок термограм, що знайдені з тангенсів кутів нахилу отриманих прямих, наведено в табл. 1 і 2.

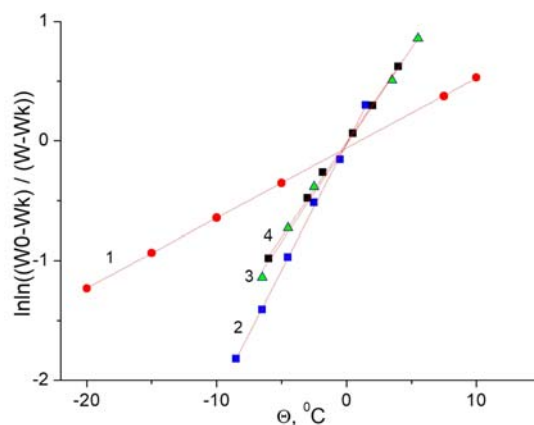


Рис. 7. Дані термогравіметричного аналізу в координатах рівняння Горовиця-Мецгера для картопляного крохмалю. Цифрами 1–4 позначені стадії процесу, зазначені в табл. 1

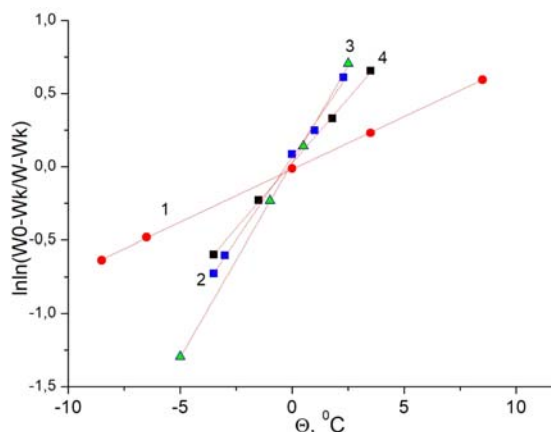


Рис. 8. Дані термогравіметричного аналізу в координатах рівняння Горовиця-Мецгера для кукурудзяного крохмалю. Цифрами 1–4 позначені стадії процесу, зазначені в табл. 2

В табл. 1 і 2 для порівняння також наведені дані про температури ендо- і екзоэффектів на кривих ДСК для досліджених зразків крохмалів. В інтервалі температур 25–250°C за обраних умов досліджень явні ендоефекти не спостерігаються (рис. 1 і 2), оскільки після попередньої дегідратації під ва-

куумом в зразках крохмалів залишається відносно мало води. Однак криві ДСК асиметричні, тобто їх можна розкласти на декілька окремих ділянок. Для більш детального аналізу нами було здійснено їх диференціювання. Результати диференціювання кривих ДСК наведено на рис. 9 і 10.

Встановлено, що на кривій  $d(\Delta Q)/dt=f(t)$  для картопляного крохмалю є два екстремуми (тобто ендоефекти) при 70 і 130°C. Для кукурудзяного крохмалю такі екстремуми розташовані при 40 і 130°C. Якщо ендоефекти при 40 і 70°C збігаються з ділянками зменшення маси, то екстремуми при 130°C не супроводжуються зменшенням маси зразків крохмалів. Їх наявність, на нашу думку, слід пояснити процесом топлення низькомолекулярної частини амілози крохмалів. Оскільки частка таких сполук відносно мала, то і поглинання тепла при такому фазовому переході «тверде тіло—рідина» настільки мале, що на кривих ДСК за обраних умов їх реєстрації ми не спостерігаємо явного ендоефекту.

Розрахунки енергій активації як для стадії дегідратації крохмалів (перша ділянка зменшення маси на ТГ-кривих), так і для наступних стадій деструкції крохмалів показали несподівано великі значення енергій активації. Відносно великі значення енергій активації процесів дегідратації

картопляного (60,6 кДж/моль) і кукурудзяного (63,1 кДж/моль) крохмалів можна пояснити тим, що молекули води у складі крохмалю одночасно пов'язані з полісахаридами кількома водневими зв'язками. Як відомо, для розриву одного водневого зв'язку потрібна енергія близько 21 кДж/моль, а одна молекула води може утворювати до чотирьох водневих зв'язків.

Слід відмітити, що за попередніми нашими повідомленнями [3] дослідження кукурудзяного крохмалю методом диференційного термічного аналізу показали, що при швидкості нагріву 1°C/хв ендоефект спостерігається за температури 80°C, а енергія активації процесу дегідратації складає 43,7 кДж/моль. Зразки крохмалю в тих експериментах не піддавали попередній дегідратації, і тому вони вміщували 13,5% гідратної та адсорбованої води. Залежність кінетичних параметрів процесу дегідратації крохмалю від вмісту води добре відома. Наприклад, за даними авторів [12–14], зі збільшенням вмісту вологи в крохмалях на їх термограмах в інтервалі 20–100°C спостерігається лише один ендотермічний пік приблизно при 75°C. Очевидно, при надлишку води в крохмалі її молекули не утворюють по декілька водневих зв'язків, тобто мають меншу енергію зв'язку з полісахаридами крохмалю.

Таблиця 1

**Результати розрахунків енергій активації процесів, що перебігають при термообробленні картопляного крохмалю, та температури їх екстремумів на кривих ДТГ і ДСК в інертному середовищі при швидкості нагріву 1°C/хв**

Інтервали температур, що використали для розрахунку $E_a$ , °C	$T_m$ , °C	$E_a$ , кДж/моль	Температури екстремумів на ДТГ-кривих, °C	Температури теплових ефектів, як екстремумів на ДСК-кривих, °C
60–90	80,0	60,6	82	70*
238–249	246,5	475	242 і 249	242 і 249
254–268	262,5	385	260	не встановлено
284–297	293,0	423	295	311

Примітка: \* – екстремум встановлено на кривій  $d(\Delta Q)/dt=f(t)$ .

Таблиця 2

**Результати розрахунків енергій активації процесів, що перебігають при термообробленні кукурудзяного крохмалю, та температури їх екстремумів на кривих ДТГ і ДСК в інертному середовищі при швидкості нагріву 1°C/хв**

Інтервали температур, що використали для розрахунку $E_a$ , °C	$T_m$ , °C	$E_a$ , кДж/моль	Температури екстремумів на ДТГ-кривих, °C	Температури теплових ефектів, як екстремумів на ДСК-кривих, °C
40–60	51,5	63,1	51,5	40*
240–258	253,0	520	251	247
260–273	268,0	404	270	не встановлено
284–299	293,5	473	310	311

Примітка: \* – екстремум встановлено на кривій  $d(\Delta Q)/dt=f(t)$ .

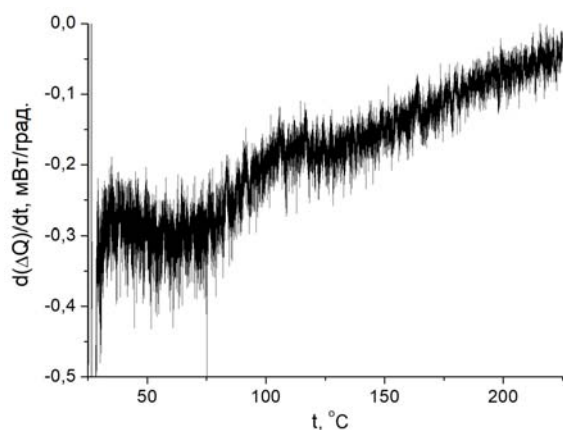


Рис. 9. Результати диференціювання термограм ДСК для картопляного крохмалю

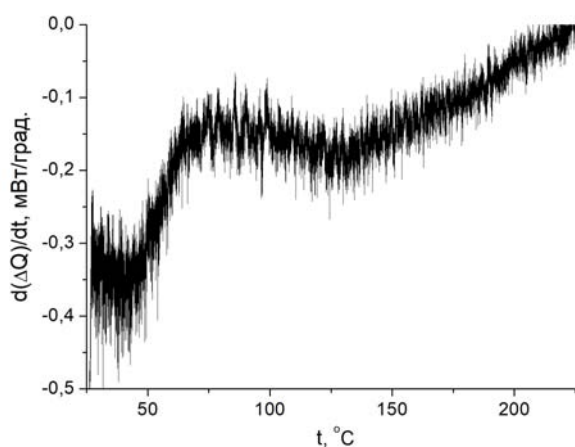


Рис. 10. Результати диференціювання термограм ДСК для кукурудзяного крохмалю

Відносно великі значення енергії активації процесів деструкції крохмалів також описані в літературі. Наприклад, за даними авторів [15] термограми крохмалів слід розкладати на сукупність ряду стадій, наявність яких обумовлена присутністю в гранулах крохмалів від одного до чотирьох напівкристалічних субкомпонентів, що характеризуються різною термостабільністю. За їх розрахунками для першого субкомпоненту значення енергії активації становить в середньому приблизно 300, для другого – 360, для третього – 550, а для четвертого – 700 кДж/моль. Автори ніяк не коментують такі високі значення енергії активації. Однак аналогічні закономірності добре відомі для процесів піролізу полімерів. Наприклад, енергія активації піролізу поліетилену залежить від його молекулярної маси і варіюється в інтервалі 250–290 кДж/моль.

Високі значення енергій активації також характерні для топохімічних реакцій за участю не-

органічних реагентів. Ці закономірності пояснюються тим, що величина енергії активації реакції в твердій фазі визначається, як мінімум, трьома процесами: локальним викривленням кристалічної решітки, дифузією часток реагентів і продуктів деструкції в місцях дефектів і елементарним актом хімічної взаємодії. Очевидно, що енергетичні витрати на перебудову кристалічної решітки і утворення в ній локальних деформацій можуть значно перевершувати витрати енергії на елементарний акт ефективного зіткнення молекул реагентів в газовій або рідкій фазі. З розглянутої точки зору можна вважати, що термічна деструкція полісахаридів, що знаходяться в твердому стані, також потребує затрат енергії на деформацію молекулярної структури гранул крохмалю.

На рис. 11 зіставлені розраховані нами значення енергій активації для процесів дегідратації та декстринізації картопляного і кукурудзяного крохмалів.

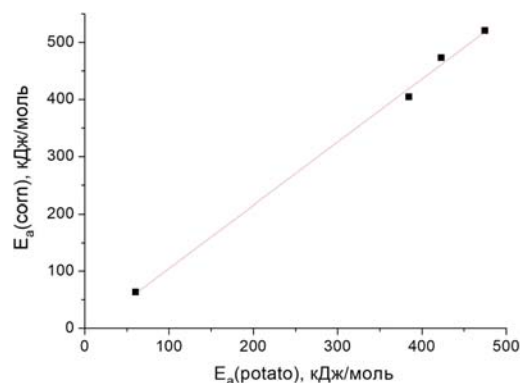


Рис. 11. Зіставлення значень енергій активації процесів дегідратації та деструкції для кукурудзяного і картопляного крохмалів

Спостережувана лінійна кореляція ( $R^2=0,9956$ ) свідчить, що процеси їх дегідратації та хімічних перетворень, що ініціюються з підвищенням температури, є, по суті, однотипними. Тому слід зробити висновок, що закономірності термооброблення крохмалів принципово не залежать від їх ботанічного походження, яке визначає такі параметри хімічного складу, як співвідношення амілоза/амілопектин, ступінь полімеризації та молекулярно-масовий розподіл макромолекул полісахаридів. Іншими словами, незалежно від будови полімерних ланцюгів полісахаридів в крохмальних гранулах їх дегідратація та термічна деструкція реалізується за однаковими закономірностями.

#### Висновки

Дослідження методами термічного аналізу показали, що обидва крохмалі характеризуються

аналогічними ділянками втрати маси при нагріванні та ефектами на кривих ДСК. Вперше показано, що в інтервалі температур 25–200°C окрім стадій дегідратації крохмалів (з ендоефектами при 40 і 70°C для кукурудзяного і картопляного крохмалів, відповідно) має місце процес з поглинанням тепла при 130°C, який не супроводжується зменшенням маси. Цей ендоефект, на нашу думку, пояснюється процесом топлення низькомолекулярної фракції амілози крохмалів. Оскільки частка таких сполук відносно мала, то і поглинання тепла при такому фазовому переході «тверде тіло–рідина» настільки мале, що на кривих ДСК за обраних умов їх реєстрації не спостерігається явного ендоефекту. Цей ендоефект вдалося визначити лише при диференціюванні кривих ДСК.

На відміну від літературних даних також встановлено, що стадію розкладання крохмалів в інтервалі температур 200–350°C слід розглядати як сукупність трьох послідовних процесів. На ДТГ-кривих для обох крохмалів спостерігаються по три екстремуми, які добре корелюють з ендоефектами на їх термограмах.

Результати розрахунків енергій активації для стадії дегідратації і декстринізації крохмалів показали несподівано великі значення енергій активації. Енергії активації процесів дегідратації попередньо зневоднених крохмалів на рівні 60 кДж/моль можна пояснити тим, що молекули води у складі крохмалів одночасно пов'язані з полісахаридами кількома водневими зв'язками. Для стадій деструкції крохмалів максимальні значення енергії активації в середньому досягають 400–500 кДж/моль. Такі значення енергії активації процесів деструкції крохмалів описані в літературі і пояснюються наявністю у їх складі низки напівкристалічних субкомпонентів, що характеризуються різною термостабільністю.

При співставленні значень енергій активації процесів дегідратації та декстринізації картопляного і кукурудзяного крохмалів вперше встановлена лінійна кореляція ( $R^2=0,9956$ ), що свідчить про однотипність таких процесів і їх незалежність від ботанічного походження крохмалів. Незалежно від будови полімерних ланцюгів полісахаридів в крохмальних гранулах їх дегідратація та термічна деструкція реалізується за однаковими законами.

## СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. *Adewale P., Yancheshmeh M.S., Lam E.* Starch modification for non-food, industrial applications: market

intelligence and critical review // *Carbohydr. Polym.* – 2022. – Vol.291. – Art. No. 119590.

2. *Hydrothermal leaching of amylose from native, oxidized and heat-treated starches / Nikolenko M.V., Myrhorodska-Terentieva V.D., Sakhno Yu., Jaisi D.P., Likoza B., Kostyniuk A.* // *Processes.* – 2023. – Vol.11. – No. 5. – Art. No. 1464.

3. *Механізм вилугування амілози з нативного і термооброблених крохмалів у гарячій надлишкової воді / Миргородська-Терентьєва В.Д., Ніколенко М.В., Коваленко І.Л., Авдієнко Т.М.* // *Питання хімії та хім. технол.* – 2023. – № 1. – P.73-81.

4. *Thermal degradation of biodegradable edible films based on xanthan and starches from different sources / Soares R.M.D., Lima A.M.F., Oliveira R.V.B., Pires A.T.N., Soldi V.* // *Polym. Degrad. Stab.* – 2005. – Vol.90. – P.449-454.

5. *Kinetics of thermal degradation applied to starches from different botanical origins by non-isothermal procedures / Guinesi L.S., da Roz A.L., Corradini E., Mattoso L.H.C., de M. Teixeira E., da S. Curvelo A.A.* // *Thermochim. Acta.* – 2006. – Vol.447. – P.190-196.

6. *Kinetics and mechanism of thermal decomposition of cornstarches with different amylose/amylopectin ratios / Liu X., Yu L., Xie F., Li M., Chen L., Liet X.* // *Starch–Starke.* – 2010. – Vol.62. – P.139-146.

7. *Thermal degradation and stability of starch under different processing conditions // Liu X., Wang Y., Yu L., Tong Z., Chen L., Liu H., Li X.* // *Starch–Starke.* – 2013. – Vol.65. – P.48-60.

8. *Thermal degradation of starch sources: green banana, potato, cassava, and corn – kinetic study by non-isothermal procedures / Pineda-Gomez P., Angel-Gil N.C., Valencia-Munoz C., Rosales-Rivera A., Rodriguez-Garcia M.E.* // *Starch–Starke.* – 2014. – Vol.66. – P.691-699.

9. *Thermal behavior of sweet potato starch by non-isothermal thermogravimetric analysis / Liu Y., Yang L., Ma C., Zhang Y.* // *Materials.* – 2019. – Vol.12. – Art. No. 699.

10. *Kinetics and thermodynamics of thermal degradation of different starches and estimation the OH group and H<sub>2</sub>O content on the surface by TG/DTG-DTA / Piglowska M., Kurc B., Rymaniak L., Lijewski P., Fuc P.* // *Polymers.* – 2020. – Vol.12. – No. 2. – Art. No. 357.

11. *A novel triple-wavelength colorimetric method for measuring amylase and amylopectin contents / Wang J., Li Y., Tian Y., Xu X., Ji X., Cao X., Jin Z.* // *Starch–Starke.* – 2010. – Vol.62. – P.508-516.

12. *Characterization of starch–water interactions and their effects on two key functional properties: starch gelatinization and retrogradation / Donmez D., Pinho L., Patel B., Desam P., Campanella O.* // *Curr. Opin. Food Sci.* – 2021. – Vol.39. – P.103-109.

13. *Li C., Gong B.* Insights into chain-length distributions of amylopectin and amylose molecules on the gelatinization property of rice starches // *Int. J. Biol. Macromol.* – 2020. – Vol.155. – P.721-729.

14. Side-chain liquid-crystalline model for starch / Waigh T., Kato K., Donald A., Gidley M., Clarke C., Riekel C. // *Starch–Starke*. – 2000. – Vol.52. – No. 12. – P.450-460.

15. Relations between starch fine molecular structures with gelatinization property under different moisture content / Li E., Cao P., Cao W., Li C. // *Carbohydr. Polym.* – 2022. – Vol.278. – Art. No. 118955.

Надійшла до редакції 31.05.2023

#### COMPARATIVE ANALYSIS OF THE KINETICS OF DEHYDRATION AND DEXTRINIZATION OF POTATO AND CORN STARCH

M.V. Nikolenko \*, V.D. Myrhorodska-Terentieva, O.Yu. Vashkevych

Ukrainian State University of Chemical Technology, Dnipro, Ukraine

\* e-mail: n\_nikolenko@ukr.net

In order to compare the kinetic characteristics of the heat treatment of starches and solve the question of what has a greater influence on the processes of their dextrinization, the chemical composition or their botanical origin, we carried out research by using methods of thermogravimetry and differential scanning calorimetry. It was shown for the first time that there is a process with heat absorption at 130°C in the temperature range of 25–200°C, in addition to the stages of dehydration of starches, which is not accompanied by a decrease in weight. This endoeffect is well explained by the melting process of the low-molecular amylose fraction of starches. In contrast to literature data, it was also established that the stage of starch decomposition in the temperature range of 200–350°C should be considered as a set of three consecutive processes. It was established that the activation energies of dehydration processes of pre-dehydrated starches are equal to 60 kJ mol<sup>-1</sup>. The average activation energy for the stages of destruction of starches is 400–500 kJ mol<sup>-1</sup>. Such values of the activation energy of starch destruction processes are explained by the presence in their composition of a number of semi-crystalline subcomponents characterized by different thermal stability. When comparing the values of the activation energies of the dehydration and dextrinization processes of the investigated starches, a linear correlation was established for the first time, which testifies to the uniformity of such processes and their independence from the botanical origin of the starches.

**Keywords:** differential scanning calorimetry; thermogravimetric analysis; activation energy; dehydration; dextrinization; Horowitz-Metzger equation.

#### REFERENCES

1. Adewale P, Yancheshmeh MS, Lam E. Starch modification for non-food, industrial applications: market intelligence and critical review. *Carbohydr Polym.* 2022; 291: 119590. doi: 10.1016/j.carbpol.2022.119590.

2. Nikolenko MV, Myrhorodska-Terentieva VD, Sakhno Y, Jaisi DP, Likozar B, Kostyniuk A. Hydrothermal leaching of amylose from native, oxidized and heat-treated starches. *Processes.* 2023; 11: 1464. doi: 10.3390/pr11051464.

3. Myrhorodska-Terentieva VD, Nikolenko MV, Kovalenko IL, Avdienko TM. Mekhanizm vilugovuvannya amilozy z natynogo i termoobroblenykh krokhmaliv u garyachii nadyshkovii vodi [The mechanism of amylose leaching from

native and heat-treated starches in hot excess water]. *Voprosy khimii i khimicheskoi tekhnologii.* 2023; (1): 73-81. (in Ukrainian). doi: 10.32434/0321-4095-2023-146-1-73-81.

4. Soares RMD, Lima AMF, Oliveira RVB, Pires ATN, Soldi V. Thermal degradation of biodegradable edible films based on xanthan and starches from different sources. *Polym Degrad Stab.* 2005; 90: 449-454. doi: 10.1016/j.polymdegradstab.2005.04.007.

5. Guinesi LS, da Roz AL, Corradini E, Mattoso LHC, Teixeira EM, Curvelo AA. Kinetics of thermal degradation applied to starches from different botanical origins by non-isothermal procedures. *Thermochim Acta.* 2006; 447: 190-196. doi: 10.1016/j.tca.2006.06.002.

6. Liu X, Yu L, Xie F, Li M, Chen L, Liet X. Kinetics and mechanism of thermal decomposition of cornstarches with different amylose/amylopectin ratios. *Starch.* 2010; 62: 139-146. doi: 10.1002/star.200900202.

7. Liu X, Wang Y, Yu L, Tong Z, Chen L, Liu H, et al. Thermal degradation and stability of starch under different processing conditions. *Starch.* 2013; 65: 48-60. doi: 10.1002/star.201200198.

8. Pineda-Gomez P, Angel-Gil NC, Valencia-Munoz C, Rosales-Rivera A, Rodriguez-Garcia ME. Thermal degradation of starch sources: green banana, potato, cassava, and corn – kinetic study by non-isothermal procedures. *Starch.* 2014; 66: 691-699. doi: 10.1002/star.201300210.

9. Liu Y, Yang L, Ma C, Zhang Y. Thermal behavior of sweet potato starch by non-isothermal thermogravimetric analysis. *Materials.* 2019; 12: 699. doi: 10.3390/ma12050699.

10. Piglowska M, Kurc B, Rymaniak L, Lijewski P, Fuc P. Kinetics and thermodynamics of thermal degradation of different starches and estimation of the OH group and H<sub>2</sub>O content on the surface by TG/DTG-DTA. *Polymers.* 2020; 12: 357. doi: 10.3390/polym12020357.

11. Wang J, Li Y, Tian Y, Xu X, Ji X, Cao X, et al. A novel triple-wavelength colorimetric method for measuring amylose and amylopectin contents. *Starch.* 2010; 62: 508-516. doi: 10.1002/star.200900242.

12. Donmez D, Pinho L, Patel B, Desam P, Campanella OH. Characterization of starch–water interactions and their effects on two key functional properties: starch gelatinization and retrogradation. *Curr Opin Food Sci.* 2021; 39: 103-109. doi: 10.1016/j.cofs.2020.12.018.

13. Li C, Gong B. Insights into chain-length distributions of amylopectin and amylose molecules on the gelatinization property of rice starches. *Int J Biol Macromol.* 2020; 155: 721-729. doi: 10.1016/j.ijbiomac.2020.04.006.

14. Waigh T, Kato KL, Donald AM, Gidley MJ, Clarke CJ, Riekel C. Side-chain liquid-crystalline model for starch. *Starch.* 2000; 52: 450-460. doi: 10.1002/1521-379X(200012)52:12<450::AID-STAR450>3.0.CO;2-5.

15. Li E, Cao P, Cao W, Li C. Relations between starch fine molecular structures with gelatinization property under different moisture content. *Carbohydr Polym.* 2022; 278: 118955. doi: 10.1016/j.carbpol.2021.118955.