

АНОТАЦІЯ

Миргородська-Терентьєва В.Д. Одержання розширеного асортименту модифікованих крохмалів методом термічної обробки. – Кваліфікаційна наукова праця на правах рукопису.

Дисертація на здобуття наукового ступеня доктора філософії за спеціальністю «161 Хімічні технології та інженерія» (галузь знань «16 Хімічна та біоінженерія»). – Державний вищий навчальний заклад «Український державний хіміко-технологічний університет», Дніпро, 2023.

Крохмаль є важливою сировиною для різних галузей промисловості, зокрема хімічної та харчової промисловості, для виготовлення клеючих засобів в целюлозно-паперовій та текстильній промисловостях, будіндустрії, ливарному виробництві, фармації, при виготовленні пакувальних матеріалів, одноразового посуду тощо. Аналіз сучасних науково-технічних публікацій, що присвячені дослідженню крохмалів та процесів їх модифікації і виробництва, показав, що серед різноманітних методів модифікації крохмалів особливо привабливим є методи фізичної модифікації, а саме метод їх термічної обробки. Очевидною перевагою процесу термообробки є те, що простою зміною його умов можна одержувати декстрини з різними функціональними властивостями, тобто розширювати асортимент модифікованих крохмалів на ринку, підлаштовуючись під конкретні потреби користувачів. Однак, до тепер рівень прогнозування зміни властивостей крохмалів внаслідок їх термообробки залишається невисоким, що обумовлено недостатньою вивченістю механізмів процесів декстринізації, а саме, їх кінетичних параметрів та залежності швидкості процесів де- і реполімеризації полісахаридів від ступеню їх гідратації та присутності хімічних модифікаторів процесу.

Отже, незважаючи на певні досягнення в області практичного застосування термічної конверсії крохмалю, все ще залишається багато питань, які потребують додаткового дослідження та теоретичного обґрунтування. Тому дослідження процесів термічної модифікації крохмалів досі зістаються актуальними і перспективними для розширення асортименту модифікованих крохмалів.

Дисертаційна робота складається з вступу, літературного огляду, опису методики експериментів та трьох експериментальних розділів з питань досліджень процесів термічної обробки крохмалів, вилуговування амілози, впливу на властивості декстринів ряду чинників і розробки методики модифікування та її технологічної схеми.

У першому розділі наведено огляд літературних даних, у якому розглянуті останні досягнення в області вивчення процесів модифікацій крохмалю. Зроблено висновок, що незважаючи на певні досягнення в області практичного застосування термічної конверсії крохмалю, все ще залишається багато питань, які потребують додаткового дослідження та теоретичного обґрунтування. Тому метою дисертаційної роботи було обрано вивчення фізико-хімічних закономірностей процесів термічної обробки нативного крохмалю, гідротермічного вилуговування амілози, впливу різних чинників на властивості декстринів та розроблення на їх основі раціональних умов одержання розширеного асортименту модифікованих крохмалів. Для досягнення цієї мети були поставлені наступні завдання: дослідити закономірності процесу термообробки крохмалю; визначити кінетичну модель гідротермічного вилуговування амілози; дослідити вплив попередньої обробки, часу і температури на властивості термічно оброблених крохмалів; розробити технологічну схему одержання модифікованих крохмалів.

У другому розділі описані об'єкти і методи досліджень. Дослідження по мікроскопії проводили з використанням оптичного мікроскопа NU-2 і

скануючого електронного мікроскопа JEOL JSM-6510 (JEOL, Японія). Термічний аналіз крохмалю проводили за допомогою суміщеного ТГА/ДСК/ДТА термоаналізатору SDT Q600 (NF Instruments, США). Інфрачервоні спектри отримували на ІЧ-Фур'є-спектрометрі Nicolet 380 (Thermo Scientific, США). Вимірювання динамічної в'язкості проводили на ротаційному віскозиметрі Rheotest RV2.1 (Німеччина). Кінематичну в'язкість вимірювали за допомогою віскозиметра Оствальда. Рентгенофазовий аналіз проводили на дифрактометрі ДРОН-2 («Буревестник», СРСР).

У третьому розділі викладені результати досліджень закономірностей впливу термообробки на властивості крохмалів, їх молекулярний склад, а також на кристалічну структуру сучасними фізичними методами дослідження – мікроскопічним методом, термічними методами аналізу, Фур'є-ІЧ-спектроскопією, рентгенофазовим аналізом.

В результаті проведення мікроскопічних досліджень показано, що середній розмір частинок крохмалю після термічної обробки при 135°C зменшився з 24,4 мкм (з напівшириною кривої Гауса 25,1 мкм) до 21,7 мкм (з півшириною кривої розподілу 21,3 мкм). Таке зменшення розмірів частинок добре пояснюється їх дегідратацією та зміною ступеню упаковки макромолекул біополімерів внаслідок їх деструкції та реполімеризації.

Дослідження термічними методами аналізу і Фур'є-ІЧ-спектроскопії показали, що конденсація гідроксильних груп полісахаридів відбувається в широкому температурному діапазоні і не виявляється окремими ендоефектами на кривих ДСК. Доведено, що за низьких температур така конденсація ОН-груп превалює над процесами деполімеризації макромолекул полісахаридів. Вперше встановлена лінійна кореляція ($R^2 = 0,9956$) між значеннями енергій активації процесів дегідратації і декстринізації картопляного та кукурудзяного крохмалів, що свідчить про

незалежність таких процесів від ботанічного походження крохмалів, а саме від співвідношення амілоза/амілопектин та ступеню їх полімеризації.

Дослідження методом РФА показали, що в процесі термообробки крохмалю спостерігаються зростання інтенсивностей рефлексів в області $2\theta = 10-20^\circ$, що можна пояснити переорієнтацією кристалітів та збільшенням ступеню упорядкованості макромолекул амілози та амілопектину під час нагрівання.

У четвертому розділі викладені результати щодо вивчення закономірностей процесу ізотермічного вилугування амілози з крохмалю. Встановлено, що кінетичні криві вилугування амілози з крохмалю найкраще описуються рівнянням Крюгера-Циглера, що описує гетерогенні хімічні процеси із змінним у часі коефіцієнтом дифузії. В інтервалі температур $60-70^\circ\text{C}$ уявна енергія активації процесу гідротермічного вилугування амілози складає 193 кДж/моль для нативного крохмалю і $43-83\text{ кДж/моль}$ для термооброблених крохмалів. З подальшим підвищенням температури енергії активації знижуються до 22 кДж/моль для нативного і $13-14\text{ кДж/моль}$ для модифікованих крохмалів. Зроблено висновок, що таке зменшення енергії активації процесу гідротермічного вилугування амілози в температурному інтервалі $70-80^\circ\text{C}$ обумовлено переходом процесу з кінетичного в дифузійний режим. Вперше запропоновано розглядати вилугування амілози як гетерогенний псевдохімічний процес, в котрому у якості хімічної реакції виступає процес розриву численних водневих зв'язків між макромолекулами амілози.

У четвертому розділі також наведені результати досліджень по вивченню можливості прискорення гідротермічного вилугування амілози з крохмалю за рахунок використання кислотного каталізатору. Встановлено, що з ростом кислотності розчинів клейстерів знижується енергія активації процесу вилугування амілози (зі 185 кДж/моль при $\text{pH } 5$ до 22 кДж/моль при $\text{pH } 3$ за температур $60-70^\circ\text{C}$), що обумовлено впливом іонів гідрогену

на міцність водневих зв'язків. Механізм такого впливу вивчено методом квантово-хімічного моделювання. Запропоновано інтенсифікувати процес гідротермічного вилуговування амілози з крохмалю за рахунок використання кислих середовищ без додаткового нагрівання крохмальних суспензій.

Для аналізу молекулярно-масового розподілу амілозних клейстерів використовували тонкошарову хроматографію із скануванням хроматографічних плям та визначенням координат кольору в системі CIELab. Профілі зміни повної колірної відмінності хроматографічних плям в напрямку руху фронту елюенту дозволили охарактеризувати зміни молекулярної маси амілози після декстринізації крохмалю. Вперше запропоновано поділяти термічно оброблені крохмалі на дві окремі групи – з підвищеним та зі зниженим ступенем полімеризації амілози.

В розділі також описані результати досліджень впливу умов термічної обробки крохмалю на динамічну в'язкість клейстерів. Вимірювання динамічної в'язкості клейстерів показали, що з ростом швидкості зсуву в'язкість клейстерів спочатку швидко збільшується, а потім при швидкостях $9-12 \text{ c}^{-1}$ починає плавно знижуватися, що пояснюється переходом ньютонівського режиму течії до псевдопластичної течії. Показано, що криві стаціонарної течії досліджених зразків гарячих амілозних клейстерів (3,8% мас., 70°C) змінюються в залежності від умов модифікації крохмалів. Найбільшу в'язкість має клейстер, одержаний термообробкою крохмалю впродовж 2,5 год (максимальне значення в'язкості $1,07 \text{ Па}\cdot\text{с}$), а найменшу – клейстер з окисненого крохмалю ($0,23 \text{ Па}\cdot\text{с}$).

У п'ятому розділі викладені результати дослідження впливу попередньої обробки, часу і температури на властивості термічно оброблених крохмалів, а саме кінематичної в'язкості їх клейстерів. Вперше встановлена залежність ефективності і механізму декстринізації крохмалів

від ступеню їх гідратації: чим менше початковий вміст води в крохмалі, тим більше ступінь зшивання його полісахаридів в процесі термообробки. Зроблено висновок, що попереднє насичення крохмалю водою або попередня низькотемпературна вакуумна дегідратація крохмалю змінює співвідношення швидкостей процесів де- і реполімеризації полісахаридів в процесі їх термообробки, що дозволяє прогнозовано змінювати властивості цільового продукту виробництва без застосування додаткових хімічних реагентів. Вперше досліджено процес модифікації крохмалю інкорпорацією наночасток ортофосфатів кальцію. Встановлено, що така інкорпорація крохмалю дозволяє зменшити температуру і час нагрівання крохмалів для досягнення необхідних показників в'язкості їх клейстерних розчинів.

В шостому розділі описана технологічна схема виробничої ділянки для одержання інкорпорованих декстринів, що пропонується впровадити на підприємствах з виробництва крохмалю. В якості сировини нами запропоновано використовувати не висушений, а вологий крохмаль, що отримують на передостанній стадії його виробництва. Як відомо, після промивання крохмалю проводиться його низькотемпературна сушка, що є доволі тривалим та енергозатратним процесом. Очевидно, що використання вологого крохмалю сприятиме зниженню собівартості інкорпорованих декстринів. Крім того, встановлено, що запропонований нами спосіб одержання інкорпорованого декстрину є економічно вигідним, оскільки згідно розрахованих даних витрати на реагенти при модифікації крохмалю не перевищують 3,2%.

Таким чином, в результаті виконання дисертаційної роботи вирішено важливе науково-практичне завдання щодо одержання розширеного асортименту модифікованих крохмалів. Експериментально доведено, що основними чинниками, які дозволяють розширити асортимент декстринів за їх властивостями, є тривалість і температура термічної обробки,

початковий вміст у крохмалях води, низькотемпературна вакуумна дегідратація крохмалю та його обробка хімічними реагентами. Вперше запропоновано використовувати для модифікації крохмалів інкорпорацію наночастинками ортофосфатів кальцію. Від ТОВ «Корса» (м. Дніпро) отримано акт випробувань, в якому підтверджується ефективність запропонованого способу синтезу інкорпорованого декстрину та його відповідність до вимог ДСТУ 4380:2005 за органолептичними і фізико-хімічними показниками для використання у харчовій промисловості.

Ключові слова: полімер, полімерний матеріал, модифікований крохмаль, декстрини, фосфати кальцію, вилугування, екстракція, хімічне осадження, клейстеризація, кінетика, термічний аналіз, ІЧ-спектроскопія, віскозиметрія, рентгенофазовий аналіз.

ABSTRACT

Myrhorodska-Terentieva V.D. Obtaining an expanded range of modified starches by the method of heat treatment. – Qualifying scientific work, the manuscript.

Thesis for a PhD degree in specialty «161 Chemical Technology and Engineering» («16 Chemical and bioengineering»). – State Higher Education Institution «Ukrainian State University of Chemical Technology», Dnipro, 2023.

Starch is an important raw material for various of industry, in particular the chemical and food industries, for the production of adhesives in the pulp and paper industries, textile industries, building industry, foundry, pharmacy, in the production of packaging materials, disposable dishes, etc. The analysis of modern scientific and technical publications devoted to the study of starches and the processes of their modification and production showed that among the various methods of modification of starches, the methods of physical modification, namely the method of their heat treatment, are especially attractive. An obvious advantage of the heat treatment process is that by simply changing its conditions, it is possible to obtain dextrins with different functional properties, that is, to expand the range of modified starches on the market, adapting to the specific needs of users. However, until now, the level of predicting changes in the properties of starches as a result of their heat treatment remains low, which is due to the insufficient study of the mechanisms of dextrinization processes, namely, their kinetic parameters and the dependence of the rate of de- and repolymerization processes of polysaccharides on the degree of their hydration and the presence of chemical process modifiers.

Therefore, despite certain achievements in the field of practical application of thermal conversion of starch, there are still many questions that require additional research and theoretical justification. Therefore, studies of the

processes of thermal modification of starches still remain relevant and promising for expanding the range of modified starches.

The dissertation consists of an introduction, a literature review, a description of the experimental methodology, and three experimental sections on research into the processes of heat treatment of starches, amylose leaching, the influence of a number of factors on the properties of dextrins, and the development of the modification methodology and its technological scheme.

The first chapter provides a review of literature data, which reviews the latest advances in the study of starch modification processes. It was concluded that despite certain achievements in the field of practical application of thermal conversion of starch, there are still many questions that require additional research and theoretical justification. Therefore, the aim of the dissertation work was to study the physico-chemical regularities of the processes of heat treatment of native starch, hydrothermal leaching of amylose, the influence of various factors on the properties of dextrins, and to develop on their basis rational conditions for obtaining an expanded range of modified starches. To achieve this aim, the following tasks were set: to investigate the regularities of the starch heat treatment process; to determine the kinetic model of hydrothermal leaching of amylose; to investigate the influence of pre-treatment, time and temperature on the properties of heat-treated starches; to develop a technological scheme for obtaining modified starches.

The second chapter describes the objects and methods of research. Microscopy studies were performed using an optical microscope NU-2 and a scanning electron microscope JEOL JSM-6510 (JEOL, Japan). Thermal analysis of starch was performed using a combined TGA/DSC/DTA thermoanalyzer SDT Q600 (NF Instruments, USA). Infrared spectra were obtained on a Nicolet 380 FT-IR spectrometer (Thermo Scientific, USA). Dynamic viscosity was measured on a rotary viscometer Rheotest RV2.1 (Germany). Kinematic viscosity was

measured using an Ostwald viscometer. X-ray phase analysis was performed on a diffractometer DRON-2 (Burevestnyk, USSR).

In the third chapter, the results of studies of the regularities of the effect of heat treatment on the properties of starches, their molecular composition, as well as on the crystal structure using modern physical research methods - microscopic methods, thermal methods of analysis, FTIR spectroscopy, and X-ray phase analysis are presented.

As a result of conducting microscopic studies, it was shown that the average size of starch particles after heat treatment at 135°C decreased from 24.4 μm (with a half-width of the Gaussian curve of 25.1 μm) to 21.7 μm (with a half-width of the distribution curve of 21.3 μm). Such a decrease in the size of particles is well explained by their dehydration and a change in the degree of packing of macromolecules of biopolymers as a result of their destruction and repolymerization.

Research using thermal methods of analysis and FTIR-spectroscopy showed that the condensation of hydroxyl groups of polysaccharides occurs in a wide temperature range and is not manifested by separate endo-effects on DSC curves. It has been proven that at low temperatures such condensation of OH groups prevails over processes of depolymerization of polysaccharide macromolecules. For the first time, a linear correlation ($R^2 = 0.9956$) was established between the values of the activation energies of the processes of dehydration and dextrinization of potato and corn starch, which indicates the independence of such processes from the botanical origin of starches, namely from the ratio of amylose/amylopectin and the degree of their polymerization.

X-ray diffraction studies showed that in the process of heat treatment of starch, there is an increase in the intensity of reflexes in the region of $2\theta = 10\text{--}20^\circ$, which can be explained by the reorientation of crystallites and the increase in the degree of order of amylose and amylopectin macromolecules during heating.

The fourth chapter presents the results of studying the regularities of the process of isothermal leaching of amylose from starch. It was established that the kinetic curves of amylose leaching from starch are best described by the Kruger-Ziegler equation, which describes heterogeneous chemical processes with a time-varying diffusion coefficient. In the temperature range of 60-70°C, the imaginary activation energy of the process of hydrothermal leaching of amylose is 193 kJ/mol for native starch and 43-83 kJ/mol for heat-treated starches. With a further increase in temperature, the activation energy decreases to 22 kJ/mol for native and 13-14 kJ/mol for modified starches. It was concluded that such a decrease in the activation energy of the process of hydrothermal leaching of amylose in the temperature range of 70-80°C is due to the transition of the process from the kinetic to the diffusion mode. For the first time, it was proposed to consider amylose leaching as a heterogeneous pseudochemical process, in which the process of breaking numerous hydrogen bonds between amylose macromolecules acts as a chemical reaction.

The fourth chapter also presents the results of research on the possibility of accelerating the hydrothermal leaching of amylose from starch due to the use of an acid catalyst. It was established that with the increase in the acidity of paste solutions, the activation energy of the amylose leaching process decreases (from 185 kJ/mol at pH 5 to 22 kJ/mol at pH 3 at temperatures of 60-70°C), as the acidity of paste solutions increases, the activation energy of the amylose leaching process decreases (from 185 kJ/mol at pH 5 to 22 kJ/mol at pH 3 at temperatures of 60-70°C), which is due to the effect of hydrogen ions on the strength of hydrogen bonds. The mechanism of such influence was studied by the method of quantum-chemical modeling. It is proposed to intensify the process of hydrothermal leaching of amylose from starch due to the use of acidic environments without additional heating of starch suspensions.

To analyze the molecular mass distribution of amylose pastes, thin-layer chromatography with scanning of chromatographic spots and determination of

color coordinates in the CIELab system was used. Profiles of changes in the total color difference of chromatographic spots in the direction of movement of the eluent front made it possible to characterize changes in the molecular weight of amylose after starch dextrinization. For the first time, it was proposed to divide heat-treated starches into two separate groups - with an increased and with a reduced degree of amylose polymerization.

The section also describes the results of tracking the influence of thermal processing of starch on the dynamic viscosity of pastes. The study of the dynamic viscosity of the pastes showed that with increasing liquidity, the viscosity of the pastes initially increases, and then at a liquidity of 9-12 s⁻¹ it begins to gradually decrease, which is explained by the transition of tonal flow regime to pseudoplastic flow. It has been shown that the curves of the stationary flow of traces of hot amylose pastes (3.8% wt., 70°C) change depending on the modification of starches. The paste obtained by thermal treatment of starch for 2.5 hours has the highest viscosity (maximum viscosity value 1.07 Pa·s), and the paste made from oxidized starch (0.23 Pa·s) has the lowest.

The fifth chapter presents the results of the study of the influence of pretreatment, time, and temperature on the properties of heat-treated starches, namely, the kinematic viscosity of their pastes.

For the first time, the dependence of the efficiency and mechanism of starch dextrinization on the degree of their hydration was established: the lower the initial water content in starch, the greater the degree of cross-linking of its polysaccharides during heat treatment. It was concluded that the preliminary saturation of starch with water or the preliminary low-temperature vacuum dehydration of starch changes the rate ratio of the processes of de- and repolymerization of polysaccharides during their heat treatment, which allows predictably changing the properties of the target product of production without the use of additional chemical reagents. For the first time, the process of starch modification by incorporation of calcium orthophosphate nanoparticles was

investigated. It was established that such incorporation of starch allows to reduce the temperature and time of heating starches to achieve the required viscosity indicators of their paste solutions.

The sixth chapter describes the technological scheme of the production site for obtaining incorporated dextrins, which is proposed to be implemented at starch production enterprises. As a raw material, we suggest using not dried, but wet starch obtained at the penultimate stage of its production. As you know, after washing the starch, it is dried at low temperature, which is a rather long and energy-consuming process. It is obvious that the use of wet starch will help reduce the cost of incorporated dextrins. In addition, it was established that our proposed method of obtaining incorporated dextrin is economically beneficial, since according to the calculated data, the cost of reagents during starch modification does not exceed 3.2%.

Thus, as a result of the dissertation, an important scientific and practical task of obtaining an expanded assortment of modified starches was solved. It has been experimentally proven that the main factors that make it possible to expand the range of dextrins in terms of their properties are the duration and temperature of heat treatment, the initial content of water in starches, low-temperature vacuum dehydration of starch and its treatment with chemical reagents. For the first time, it was proposed to use the incorporation of calcium orthophosphate nanoparticles to modify starches. A test report was received from Korsa LLC (Dnipro), which confirms the effectiveness of the proposed method of synthesis of incorporated dextrin and its compliance with the requirements of DSTU 4380:2005 in terms of organoleptic and physicochemical indicators for use in the food industry.

Keywords: polymer, polymeric material, modified starch, dextrins, calcium phosphates, leaching, extraction, chemical precipitation, gelatinization, kinetics, thermal analysis, FTIR spectroscopy, viscometry, X-ray diffraction analysis.