ДЕРЖАВНИЙ ВИЩИЙ НАВЧАЛЬНИЙ ЗАКЛАД
«УКРАЇНСЬКИЙ ДЕРЖАВНИЙ ХІМІКО-ТЕХНОЛОГІЧНИЙ УНІВЕРСИТЕТ»
МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ

ДЕРЖАВНИЙ ВИЩИЙ НАВЧАЛЬНИЙ ЗАКЛАД
«УКРАЇНСЬКИЙ ДЕРЖАВНИЙ ХІМІКО-ТЕХНОЛОГІЧНИЙ УНІВЕРСИТЕТ»
МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ

Кваліфікаційна наукова
праця на правах рукопису

МИРГОРОДСЬКА-ТЕРЕНТЬЄВА ВІКТОРІЯ ДМИТРІВНА

УДК 664.161

ДИСЕРТАЦІЯ
ОДЕРЖАННЯ РОЗШИРЕНОГО АСОРТИМЕНТУ МОДИФІКОВАНИХ КРОХМАЛІВ МЕТОДОМ ТЕРМІЧНОЇ ОБРОБКИ

161 Хімічні технології та інженерія
16 Хімічна та біоінженерія

Подається на здобуття наукового ступеня доктора філософії.

Дисертація містить результати власних досліджень. Використання ідей, результатів і текстів інших авторів мають посилання на відповідне джерело

_____ В. Д. Миргородська-Терентьєва

Науковий керівник: Ніколенко Микола Васильович, доктор хімічних наук, професор

Дніпро – 2023

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 декстринізаці, 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 обгрунтування.

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 обгрунтування. 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 теромоаналізатору 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, Фурьє-ІЧ-спектроскопією, рентгенофазовим аналізом.

В результаті проведення мікроскопічних досліджень показано, що середній розмір частинок крохмалю після термічної обробки при 135°С 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 Фурьє-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 2θ = 10-20°, 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 вилуговування амілози з крохмалю. Встановлено, що кінетичні криві вилуговування амілози з крохмалю найкраще описуються рівнянням Крюгера-Циглера, що описує гетерогенні хімічні процеси із змінним у часі коефіцієнтом дифузії. В інтервалі температур 60-70°С уявна енергія активації процесу гідротермічного вилуговування амілози складає 193 кДж/моль для нативного крохмалю і 43-83 кДж/моль для термооброблених крохмалів. З подальшим підвищенням температури енергії активації знижуються до 22 кДж/моль для нативного і 13-14 кДж/моль для модифікованих крохмалів. Зроблено висновок, що таке зменшення енергії активації процесу гідротермічного вилуговування амілози в температурному інтервалі 70-80°С обумовлено переходом процесу з кінетичного в дифузійний режим. Вперше запропоновано розглядати вилуговування 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 вилуговування амілози з крохмалю за рахунок використання кислотного каталізатору. Встановлено, що з ростом кислотності розчинів клейстерів знижується енергія активації процесу вилуговування амілози (зі 185 кДж/моль при pH 5 до 22 кДж/моль при pH 3 за температур 60-70°С), 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 $с^{-1}$ 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°С) 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 Па·с), а найменшу – клейстер з окисненого крохмалю (0,23 Па·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 дільниці 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-хімічним показниками для використання у харчовій промисловості.

Ключові слова: полімер, полімерний матеріал, модифікований крохмаль, декстрини, фосфати кальцію, вилуговування, 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 2θ = 10-20°, 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.

.

СПИСОК ПУБЛІКАЦІЙ ЗДОБУВАЧА

1. Hydrothermal leaching of amylose from native, oxidized and heat-treated starche / M.V. Nikolenko, V.D. Myrhorodska-Terentieva, Yu. Sakhno, D.P. Jaisi, B. Likozar, A. Kostyniuk // *Processes.* – 2023. – Vol. *11(5).* – 1464. doi.org/10.3390/pr11051464.

(*Здобувачем досліджена кінетика гідротермічного вилуговування амілози з нативного та модифікованих крохмалів в ізотермічних умовах, проведено аналіз крохмалів методом тонкошарової хроматографії, проаналізовані результати досліджень крохмалів термічними методами аналізу, виконано критичний аналіз літературних джерел, прийнята участь у підготовці рукопису статті*, *перекладено рукопис на англійську мову*);

2. Pseudocatalytic acceleration of hydrothermal leaching of amylose from starch in acidic media / V.D. Myrhorodska-Terentieva, M.V. Nikolenko, I.V. Sknar, Ye.S. Osokin, O.V. Prylovskyi, O.V. Volnyanska, M.O. Mironyak // Voprosy khimii i khimicheskoi tekhnologii. – 2023. – Vol. 5. – C.89-97.

(*Здобувачем проведено дослідження впливу кислотності розчинів на кінетику вилуговування амілози, обрана модель гетерогенного процесу, проведені розрахунки енергії активації процесу гідротермічного вилуговування амілози*);

3. Вплив термічної обробки крохмалю на його кристалічну структуру та динамічну в’язкість крохмальних клейстерів / В.Д. Миргородська-Терентьєва, М.В. Ніколенко, К.О. Бухал, Т.М. Авдієнко // Питання хімії та хімічної технології. – 2023. – Vol. 2. – С. 108-116. doi.org/10.32434/0321-4095-2023-147-2-108-116.

(*Здобувачем виконано критичний аналіз літературних джерел щодо впливу термічної модифікації на властивості та структуру крохмалю, досліджено процеси декстринізації крохмалю методами термічними аналізу, проведено мікроскопічні дослідження зразків крохмалю та зроблено аналіз одержаних даних, проведено вимірювання динамічної в’язкості гарячих клейстерів*);

4. Механізм вилуговування амілози з нативного і термооброблених крохмалів у гарячій надлишковій воді / В. Д. Миргородська-Терентьєва, М.В. Ніколенко, І.Л. Коваленко, Т.М. Авдієнко // Питання хімії та хімічної технології. – 2023. – Vol. 1. – С. 73-81. doi.org/10.32434/0321-4095-2023-146-1-73-81.

(*Здобувачем проведено критичний аналіз науково-технічної літератури, виконано статистичну обробку кінетичних залежностей вилуговування амілози, досліджено кінетику процесів дегідратації нативних та модифікованих крохмалів*);

5. Очищення прекурсорів синтезу ортофосфатів кальцію методом співосадження / М.В. Ніколенко, К.В. Василенко, В.Д. Миргородська, В.П. Кришень, І.М. Рищенко // Питання хімії та хімічної технології. – 2021. – Vol. 2. – С. 81-89. doi.org/10.32434/0321-4095-2021-135-2-81-89.

(*Здобувачем прийнята участь в підготовці стандартних розчинів для проведення вольтамперометричних вимірювань; проведено статистичний аналіз результатів досліджень по співосадженню мікродомішок d-металів з ортофосфатами кальцію; прийнята участь у підготовці рукопису статті*);

6. Synthesis of Calcium Orthophosphates by Chemical Precipitation in Aqueous Solutions: The Effect of the Acidity, Ca/P Molar Ratio, and Temperature on the Phase Composition and Solubility of Precipitates / M.V. Nikolenko, K.V. Vasylenko, V.D.Myrhorodska, A. Kostyniuk, B. Likozar // *Processes.* – 2020. – Vol. *8(9).* – 1009. doi.org/10.3390/pr8091009.

(*Здобувачем підготовлені зразки ортофосфатів кальцію для проведення рентгенофазових досліджень; проведено аналіз дифрактограм фосфатів кальцію; прийнята участь у підготовці рукопису статті*);

7. Синтез ортофосфатів кальцію методом хімічного осадження: переоцінка добутків розчинності гідроксиапатитів / М.В. Ніколенко, К.В. Василенко, В.Д. Миргородська, І.М. Рищенко // Питання хімії та хімічної технології. – 2020. – Vol. 6. – С. 124-133. doi.org/10.32434/0321-4095-2020-133-6-124-133.

(*Здобувачем проаналізовані результати рентгенофазових досліджень осадів ортофосфатів кальцію; проведені розрахунки ізотерм розчинності відомих ортофосфатів кальцію; прийнята участь у підготовці рукопису статті*);

8. Миргородська В.Д., Авдієнко Т.М., Ніколенко М.В. Хроматографічний аналіз крохмалю та його похідних // Тези IV Міжнародної (XIV Українська) наукової конференції студентів, аспірантів і молодих учених «Хімічні проблеми сьогодення». – Вінниця: ТОВ "Нілан-ЛТД". – 2021. – С. 143.

(*Здобувачем виконано огляд науково-технічної літератури, проведено аналіз крохмалів методом тонкошарової хроматографії*);

9. Миргородська Вікторія, Авдієнко Тетяна, Ніколенко Микола Спекторофотометричне визначення складових крохмалю // Тези 86-ї Міжнародної наукової конференції молодих учених, аспірантів і студентів "Наукові здобутки молоді – вирішенню проблем харчування людства у XXI столітті". – К.: НУХТ. – 2020. – Ч.2. – С. 253.

(*Здобувачем виконано експериментальну частину досліджень та підготовано тези доповідей*);

10. Миргородська В.Д., Авдієнко Т.М., Ніколенко М.В. Дослідження кінетики процесу одержання декстрину // Тези Міжнародної науково-технічної онлайн конференції «Харчова хімія. Сучасні методи виробництва продуктів харчування, харчові добавки, пакувальні матеріали». – Львів: Нац. ун-т «Львівська політехніка». – 2020. – С. 17.

(*Здобувачем виконано експериментальну частину досліджень та проведено розрахунки кінетичних параметрів*);

11. Миргородська В.Д., Авдієнко Т.М., Ніколенко М.В. Вплив модифікуючих агентів на процес одержання кислотного декстрину // Тези IX Міжнародної науково-технічної конференції студентів, аспірантів та молодих вчених «Хімія та сучасні технології». – Дніпро. – УДХТУ. – 2019. – Том 2. – С. 86.

(*Здобувачем проведено аналіз науково-технічної літератури, розроблено методику експериментів та досліджено вплив модифікуючих агентів на процес декстринізації*);

12. Миргородська В.Д., Авдієнко Т.М., Ніколенко М.В. Моделювання хіміко – технологічного процесу одержання декстрину // Стаття у сьомій міжнародній науково-практичній конференції «Комп'ютерне моделювання в хімії та технологіях і системах сталого розвитку – КМХТ-2019. – Київ. – КПІ ім. І. Сікорського. – 2019. – С. 228-233.

(*Здобувачем виконано математичне моделювання досліджуваного процесу, виконано статистично-регресійний аналіз одержаної моделі та підготовано тези доповідей*);

13. Миргородська Вікторія, Авдієнко Тетяна, Ніколенко Микола. Обґрунтування вибору модифікуючого агента для одержання кислотного декстрину // Тези 85-ї Ювілейної Міжнародної наукової конференції молодих учених, аспірантів і студентів "Наукові здобутки молоді – вирішенню проблем харчування людства у XXI столітті". – К.: НУХТ. – 2019. – С. 230.

(*Здобувачем виконано експериментальну частину досліджень та підготовано тези доповідей*);

14. Дослідження факторів, що мають вплив на процес модифікації крохмалів / В.Д. Миргородська, С.С. Должиков, Т.М. Авдієнко, М.В. Ніколенко // Тези I Міжнародної (XI Української) наукової конференції студентів, аспірантів і молодих учених «Хімічні проблеми сьогодення». – Вінниця: ТОВ "Нілан-ЛТД". – 2018. – С. 252.

(*Здобувачем виконано пошук, систематизацію і огляд науково-технічної літератури за темою публікації*);

15. Myrhorodska Viktoriia, Avdienko Tatyana, Nikolenko Nikolai. Peculiarities of the Preparation of Acid Dextrin // Abstracts of reports EASTWEST Chemistry Conference. – Lviv. – 2018. – P. 168.

(*Здобувачем виконано експериментальну частину досліджень та переведено тези доповідей на англійську мову*);

16. Отримання модифікованих крохмалів та їх властивості / С.С. Должиков, В.Д. Миргородська, Т.М. Авдієнко, М.В. Ніколенко // Тези V Міжнародної науково – практичної конференції «Хімія, біо- і нанотехнології, екологія та економіка в харчовій та косметичній промисловості». – Харків: НТУ «Харківський політехнічний інститут». – 2017. – С. 211.

(*Здобувачем проведено виконано критичний аналіз науково-технічної літератури та розроблено методику модифікації крохмалів*).

ЗМІСТ

ВСТУП 22
РОЗДІЛ 1. ЛІТЕРАТУРНИЙ ОГЛЯД І ПОСТАНОВКА ЗАДАЧІ ДОСЛІДЖЕНЬ 29
1.1. Методи фізичної модифікації нативних крохмалів 29
1.2. Клейстеризація крохмалів та вилуговування амілози 37
1.3. Постановка мети і завдань досліджень 44
РОЗДІЛ 2. МЕТОДИКА ЕКСПЕРИМЕНТІВ 48
2.1. Вихідні речовини 48
2.2. Методи та методики проведення експериментів 48
2.2.1. Методики модифікації крохмалю способами термічної обробки, окиснення перманганатом калію і інкорпорації наночастками 49
2.2.2. Методика визначення вмісту амілози у крохмалях 50
2.2.3. Мікроскопічні дослідження 50
2.2.4. Методика кінетичних вимірювань 50
2.2.5. Хроматографічні дослідження 51
2.2.6. Термічні методи аналізу та дослідження ІЧ спектроскопії 53
2.2.7. Дослідження динамічної в’язкості клейстерів 54
2.2.8. Дослідження кінематичної в’язкості клейстерів 54
2.2.9. Рентгенофазовий аналіз 56
2.2.10. Визначання ступеня розчинності декстрину на суху речовину. 56
2.2.11. Методики визначення концентрації мікродомішок Cu(II), Cd(II), As(III) та Pb(II) методом інверсійної вольтамперометрії 57
2.2.12. Методика розрахунку ізотерм розчинності фосфатів кальцію 59
2.2.13. Статистичний аналіз 60

РОЗДІЛ 3. ДОСЛІДЖЕННЯ ПРОЦЕСІВ ТЕРМІЧНОЇ ОБРОБКИ КРОХМАЛІВ 62

3.1. Мікроскопічні дослідження впливу термічної обробки крохмалю на розміри його зерен. 63

3.2. Дослідження процесів дегідратації і декстринізації крохмалів методами термічного аналізу (картопляний і кукурудзяний в порівнянні). 68

3.3. Кінетика процесів дегідратації і декстринізації нативних крохмалів. 79

3.4. Дослідження процесів дегідратації і декстринізації крохмалів методом Фур'є-ІЧ-спектроскопії 90

3.5. Вплив термічної обробки крохмалю на його кристалічну структуру (дослідження процесу термічної модифікації крохмалів методом РФА) 116

РОЗДІЛ 4. ЗАКОНОМІРНОСТІ ПРОЦЕСУ ВИЛУГОВУВАННЯ АМІЛОЗИ З КРОХМАЛЮ ЯК ОСНОВНОЇ СТАДІЇ ПРОЦЕСУ КЛЕЙСТЕРИЗАЦІЇ 122

4.1. Кінетика гідротермічного вилуговування амілози з картопляного крохмалю. 122

4.2. Дослідження молекулярно-масового розподілу амілозних клейстерів крохмалів методом тонкошарової хроматографії 132

4.3. Вплив термічної обробки крохмалю на динамічну в’язкість крохмальних клейстерів. 136

4.4. Псевдокаталітичне прискорення гідротермічного вилуговування амілози з крохмалю в кислих середовищах. 142

РОЗДІЛ 5. ВПЛИВ ПОПЕРЕДНЬОЇ ОБРОБКИ, ЧАСУ І ТЕМПЕРАТУРИ НА ВЛАСТИВОСТІ ТЕРМІЧНО ОБРОБЛЕНИХ КРОХМАЛІВ 155

5.1. Залежність властивостей декстринів від тривалості та температури нагрівання крохмалів 156

5.2. Вплив добавок кислотного каталізатору на властивості декстринів 161

5.3. Модифікація крохмалю інкорпорацією наночастками ортофосфатів кальцію 164
5.4. Модифікація крохмалю шляхом низькотемпературної вакуумної дегідратації 172
РОЗДІЛ 6. РОЗРОБКА ТЕХНОЛОГІЧНОЇ СХЕМИ І ОЦІНКА ВИТРАТ НА ВИРОБНИЦТВО МОДИФІКОВАНИХ КРОХМАЛІВ 183
6.1. Основні стадії і технологічні схема одержання інкорпорованих декстринів 183
6.2. Матеріальні баланси. Витратні коефіцієнти по сировині і допоміжним матеріалам 188
6.3. Оцінка витрат по сировині на виробництво інкорпорованих декстринів 190
ВИСНОВКИ 193
СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ 195
ДОДАТОК А. Список публікацій за темою дисертації 213
ДОДАТОК Б. Акт випробувань від ТОВ «Корса» 216

ВСТУП

Актуальність теми.

Проведений аналіз науково-технічної літератури свідчить, що модифікація крохмалів є ефективним засобом для покращення їх фізико-хімічних та функціональних характеристик. Такі модифіковані крохмалі знайшли 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. Враховуючи багатогранні переваги модифікації крохмалю, вивчення і оптимізація цих методів до тепер є актуальним завданням досліджень у галузі хімічної технології.

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 отримувати декстрини з різними функціональними властивостями, тобто розширювати асортимент модифікованих крохмалів на ринку, підлаштовуючись під конкретні потреби користувачів. Однак, незважаючи на широке промислове виробництво і використання декстринів, теоретичне обґрунтування цього методу модифікації досі зістається недостатньо розкритим. Серед невивчених аспектів термообробки крохмалю можна виокремити наступні:

– вплив на властивості декстринів різних режимів термообробки (наприклад, відсутні математичні моделі впливу величини температури, часу теплової обробки та інших параметрів на структурні і фізико-хімічні властивості декстринів; не досліджені закономірності змін в'язкості їх клейстерів від умов термообробки);

- теоретичні закономірності процесів декстринізації, а також їх впливу на гелеутворюючі властивості декстринів (наприклад, досі зістаються дискусійними механізми процесів термічного перетворення і клейстеризації; не знайшов пояснення ефект зменшення енергії активації процесу вилуговування амілози з ростом температури);
- недостатній рівень прогнозування зміни функціональних властивостей крохмалю (наприклад, впливу термообробки на такі функціональні властивості крохмалів, як здатність до гелеутворення, в'язкість їх клейстерів, характеристик синерезису, стійкість до ретроградації тощо).

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

В Україні декстрини виробляють з картопляного і кукурудзяного крохмалів. Ці крохмалі відрізняються не тільки за формою та розмірами крохмальних гранул, але також і за молекулярно-масовим розподілом полімерів амілози і амілопектину. 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.

Як відомо, технічне застосування крохмалів пов'язане насамперед з їхньою властивістю утворювати клейстерні розчини. Тому також представляє теоретичний і практичний інтерес дослідити залежність характеристик клейстерних розчинів декстринів від умов їх термічної модифікації. Як свідчить аналіз сучасної науково-технічної літератури, кінетика та механізм процесів клейстеризації крохмалів досі зістається предметом інтенсивних досліджень.

Очевидно, що вирішення обговорених питань потребує проведення широкого кола теоретичних і експериментальних досліджень. Результати таких досліджень дозволять розробити нові способи одержання модифікованих крохмалів з різними функціональними властивостям.

Мета і завдання дослідження.

Метою дисертаційної роботи є встановлення фізико-хімічних закономірностей процесів термічної обробки нативного крохмалю, гідротермічного вилуговування амілози, впливу різних чинників на властивості декстринів та розробка на їх основі раціональних умов одержання розширеного асортименту модифікованих крохмалів.

Для досягнення поставленої мети необхідно вирішити наступні завдання:

1. Експериментально і теоретично дослідити закономірності процесу термообробки крохмалю;
2. Дослідити кінетику гідротермічного вилуговування амілози з крохмалю як основної стадії процесу клейстеризації;
3. Дослідити вплив попередньої обробки, часу і температури на властивості термічно оброблених крохмалів;
4. Розробити технологічну схему одержання модифікованих крохмалів і провести оцінку витрат на їх виробництво.

Об'єкт досліджень: процеси термічної обробки крохмалю, гідротермічного вилуговування амілози та модифікації крохмалів інкорпорацію наночастинками ортофосфатів кальцію.

Предмет досліджень: технологічні параметри процесів одержання розширеного асортименту модифікованих крохмалів методом термічної обробки.

Методи досліджень: термогравіметричні і дифферинціально-термічні дослідження, Фурьє-ІЧ-спектроскопія (дослідження процесів дегідратації та декстринізації крохмалю); кінетичні розрахунки та математичне моделювання (визначення фізико-хімічних умов процесів декстринізації та гідротермічного вилуговування амілози); квантово-хімічне моделювання (дослідження

механізму каталітичної дії іонів гідрогену); спектрофотометричний аналіз (визначення вмісту амілози у розчинах); потенціометричний аналіз (визначення кислотності клейстерів); тонкошарова хроматографія (порівняння молекулярно-масового розподілу зразків амілози до і після модифікації); віскозиметрія (вимірювання в'язкості клейстерів), сканувальна електронна мікроскопія (визначення розміру зерен крохмалю), рентгенофазовий аналіз (визначення фазового складу крохмалів); регресійно-статистичний метод (планування багатофакторного експерименту і дослідження математичної моделі процесу клейстеризації).

Зв'язок роботи з науковими планами, темами.

Дисертаційна робота виконана відповідно до планів науково-дослідних робіт Державного вищого навчального закладу "Український державний хіміко-технологічний університет" та держбюджетних науково-дослідних робіт Міністерства освіти і науки України: "Закономірності гомогенних і гетерогенних хімічних процесів та їх використання при розробці багатокомпонентних матеріалів і методів їх контролю" (2016-2020 р., державний реєстраційний номер 0116U001716), "Дослідження процесів синтезу, властивостей і аналізу харчових добавок, косметичних засобів та їх складових" (2021-2025 р., державний реєстраційний номер 0121U112071), "Експериментальні і теоретичні закономірності гетерогенних процесів синтезу функціональних фосфатних, гідроксидних та оксидних матеріалів" (2020-2022 р., державний реєстраційний номер 0120U101971).

Наукова новизна:

1. 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;

2. вперше доведено, що зменшення в 5-9 разів енергії активації процесу гідротермічного вилуговування амілози в температурному інтервалі 70-80°С обумовлено переходом процесу з кінетичного в дифузійний режим;
3. вперше встановлено, що з ростом кислотності розчинів знижується енергія активації процесу вилуговування амілози (зі 185 кДж/моль при pH 5 до 22 кДж/моль при pH 3 за температур 70-80°С), що обумовлено впливом іонів гідрогену на міцність водневих зв'язків;
4. 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.

Практичне значення одержаних результатів.

Проведені дослідження показали, що розширення асортименту модифікованих крохмалів можливе за рахунок варіювання тривалості і температури проведення термообробки нативних крохмалів, додавання кислот, вакуумної дегідратації крохмалів та інкорпорації до їх складу колоїдних частинок малорозчинних сполук. В якості малорозчинних сполук запропоновано використовувати фосфати кальцію, оскільки ці солі відносяться до харчових добавок і тому не перешкоджають використанню інкорпорованих декстринів у харчових технологіях. Встановлено, що насичення крохмалю фосфатами кальцію дозволяє зменшити температуру і час нагрівання крохмалів для досягнення необхідних показників в'язкості їх клейстерних розчинів. Інкорпоровані крохмалі представляють інтерес для використання в харчовій, текстильній, целюлозно-паперовій та інших промисловостях. Від ТОВ «Корса» (м. Дніпро) отримано акт випробувань (ДОДАТОК А), в якому підтверджується ефективність запропонованого способу синтезу інкорпорованого декстрину та його відповідність до вимог ДСТУ 4380:2005 за органолептичними і фізико-хімічним показниками для використання у харчовій промисловості.

Особистий внесок здобувача полягає в критичному аналізі та систематизації патентної та науково-технічної літератури, за темою дисертаційної роботи, плануванні та здійсненні експериментальних і теоретичних досліджень, виконанні необхідних розрахунків, обробці отриманих результатів та формулюванні висновків, підготовці доповідей та публікацій. Постановка задач дослідження, обговорення результатів і формулювання висновків, проведені спільно з науковим керівником д.х.н., проф. Ніколенком М. В.

Внесок співавторів спільних публікацій полягає в науковому керівництві, вибору методики експериментів та методик аналізів, проведенні експериментальних досліджень, обговоренні та підготовці публікацій за результатами досліджень.

Автор висловлює подяку к.т.н. А. Костинюку і проф. B. Likozar (Faculty of Chemistry and Chemical Technology, University of Ljubljana, Slovenia), к.х.н. Yu. Sakhno і проф. Deb P. Jaisi (Department of Plant and Soil Sciences, University of Delaware, Newark, USA) за можливість використання наукового обладнання, консультації і допомогу в підготовці публікацій.

Апробація результатів дисертації.

Матеріали дисертаційної роботи доповідалися і обговорювалися на V міжнародній науково – практичній конференції «Хімія, біо- і нанотехнології, екологія та економіка в харчовій та косметичній промисловості» (Харків, 2017 р.); EastWest Chemistry Conference (Львів, 2018 р.); I Міжнародній (XI Українській) науковій конференції студентів, аспірантів і молодих учених «Хімічні проблеми сьогодення» (Вінниця, 2018 р.); 85-ій Ювілейній Міжнародній науковій конференції молодих учених, аспірантів і студентів «Наукові здобутки молоді – вирішенню проблем харчування людства у XXI столітті» (Київ, 2019 р.); VII міжнародній науково-практичній конференції «Комп’ютерне моделювання в хімії та технологіях і системах сталого розвитку – КМХТ-2019» (Київ, 2019 р.); IX Міжнародній науково-технічній конференції студентів, аспірантів та молодих вчених «Хімія та сучасні технології» (Дніпро,

2019 р.); Міжнародній науково-технічній онлайн конференції «Харчова хімія. Сучасні методи виробництва продуктів харчування, харчові добавки, пакувальні матеріали» (Львів, 2020 р.); 86-ій Міжнародній науковій конференції молодих учених, аспірантів і студентів "Наукові здобутки молоді – вирішенню проблем харчування людства у XXI столітті" (Київ, 2020 р.); IV Міжнародній (XIV Українській) науковій конференції студентів, аспірантів і молодих учених «Хімічні проблеми сьогодення» (Вінниці, 2021 р.).

Публікації.

Наукові результати дисертації викладено у 16 друкованих роботах, серед них: 7 наукових статей (усі проіндексовано міжнародною наукометричною базою даних Scopus; 2 статті – опубліковані у закордонних періодичних виданнях); 9 тез та матеріалів доповідей наукових конференцій.

Структура і обсяг дисертації.

Дисертаційна робота складається із анотації на двох мовах, вступу, шести розділів, висновків, списку використаних джерел (142 найменування), двох додатків на 6 сторінках, містить 94 рисунок, 13 таблиць. Загальний обсяг дисертації – 218 сторінок.

РОЗДІЛ 1
ЛІТЕРАТУРНИЙ ОГЛЯД І ПОСТАНОВКА ЗАДАЧІ ДОСЛІДЖЕНЬ

1.1. Методи фізичної модифікації нативних крохмалів

Незважаючи на тривалу історію вивчення нативних та модифікованих крохмалів, досі їх дослідження не втрачають своєї актуальності насамперед через широке застосування крохмалю в харчових технологіях [1-4]. Також крохмалі часто використовують у целюлозно-паперовій та текстильній промисловості, будіндустрії, фармації, при виготовленні пакувальних матеріалів, одноразового посуду тощо [5].

Нативний крохмаль являє собою природний рослинний полімер, що складається з двох складових частин – амілози та амілопектину. Ці полімери організовані в цілий ряд структур: гранули (або зерна) крохмалю (<1-100 мкм), кільця росту (100-400 нм), блоклети (20-50 нм), кристалічні та аморфні ламелі (9-10 нм) [6-8]. Кільця росту складаються з блоклетів, які складаються з повторюваних аморфних і кристалічних ламелей. Кристалічні ламелі в основному складаються з бічних кластерів амілопектину, тоді як аморфні ламелі в основному складаються з точок розгалуження амілопектину [9].

Властивості нативних крохмалів досить часто не відповідають потребам різних видів промисловості. Основною проблемою при застосуванні крохмалю є ретроградація, тобто підвищення в'язкості при старінні водних розчинів, що відбувається внаслідок часткової кристалізації полімерних ланцюгів. Спрямована зміна властивостей нативних крохмалів дозволяє отримувати велику кількість модифікованих крохмалопродуктів [10-15]. Тому є необхідність в проведені модифікації крохмалів. Модифікація крохмалів змінює їх розчинність у холодній воді, в’язкість клейстерів, прозорість водних розчинів, здатність до кристалізації тощо. Модифікація крохмалів відбувається за допомогою фізичних, хімічних та мікробіологічних методів.

Методи фізичної модифікації мають найбільший потенціал, враховуючи їхню безпеку, екологічність та економічність, а також відсутність хімічних відходів. Їх поділяють на термічні і нетермічні. Методи нетермічної фізичної модифікації: мікронізація, нетермічна плазма, високий тиск, ультразвук, імпульсне електричне поле та γ-опромінення. Мікронізація – це метод, заснований на механічній силі для зменшення розміру частинок до мікронного діапазону [16].

В останні роки проводяться систематичні дослідження фізичних методів модифікації крохмалів. Наприклад, автори [17] пропонують використовувати термічно-вологу обробку крохмалів в поєднанні з високим тиском. Було показано, що така подвійна модифікація збільшує здатність крохмальних гранул до набухання та змінює ступінь кристалічності крохмалю.

Вплив тиску на крохмалі також дослідили автори [18]. Встановлено, що крохмалі після вологообробки під тиском мали нижчий вміст вологи. Крім того, спостерігалася більш широка температура переходу плавлення амілопектину з вищою кінцевою температурою та ентальпією плавлення у крохмалях оброблених вологою під тиском. Проведений аналіз також виявив, що вологообробка під тиском знизив розчинність та здатність до набухання крохмалю. У зв'язку з властивостями склеювання, вологообробка під тиском підвищила температуру склеювання, але зменшила пікову в’язкість, розпад, зниження та кінцеву в’язкість, що схоже на зшитий крохмаль. Недоліком вологообробки під тиском може бути недостатня ефективність модифікації для деяких типів крохмалю або недостатній вплив на певні властивості. Крім того, впровадження вологообробки під тиском на великому виробничому масштабі може бути складним завданням через потребу використання високотехнологічного обладнання та витрат на контрольовані умови, оскільки вологообробка під тиском вимагає контрольованого тиску та температури, а також правильного управління процесом заморожування та розморожування, щоб забезпечити правильну модифікацію крохмалю.

Автори [19] для модифікації картопляного крохмалю використали перегріту пару в інтервалі температур 100-160 °C. Метод перегрітої пари дозволяє регулювати ступінь руйнування молекулярних структур без впливу на зернисту структуру крохмалю. Показано, що ступінь набухання, розчинність, прозорість, пікова в'язкість і розпад крохмалю позитивно корелюють один з одним і піддаються значному зниженню під впливом обробки перегрітою парою, у той час як температура склеювання, кінцева в'язкість і зниження значно підвищуються. Однак при обробці крохмалю перегрітою парою може виникнути ризик перегріву, що може призвести до деградації структури крохмалю та погіршення його властивостей. А крім того є складність контролю параметрів обробки. Тобто, для ефективної модифікації крохмалю перегрітою парою необхідно ретельно контролювати температуру, тиск і час обробки, що може бути складним завданням. Також основною проблемою таких способів модифікації є те, що вони підходять лише для деяких видів крохмалю (наприклад, картопляного), тобто не можуть бути універсальним інструментом модифікації.

Автори [20] дослідили вплив гідротермальної модифікації на молекулярну структуру та фізико-хімічні властивості крохмалю звичайної кукурудзи. Результати дослідження показали, що гідротермальна модифікація має значний вплив на молекулярну структуру та фізико-хімічні властивості крохмалю. Показано, що одинарна гідротермальна обробка призводить до зміни молекулярної структури крохмалю, а саме зменшення середньої молекулярної маси та розміру частинок, що впливає на його розчинність та гелювання. Подвійна гідротермальна модифікація також впливає на структуру крохмалю, але має інший характер. Після подвійної модифікації збільшується розмір частинок крохмалю та його здатність зберігати воду.

Одним з недостатньо вивчених методів модифікацій крохмалю є його заморожування. Автори [21, 22] проводили заморожування крохмалів в рідкому азоті. Встановлено, що найбільш виражені зміни після декількох циклів заморожування/розморожування спостерігаються на поверхні гранул, а

саме – їх поверхня виглядала гладкою та полірованою після першого етапу заморожування. Однак подальший цикл заморожування/розморожування спричинив збільшення шорсткості їх поверхні, а вже після п'ятого заморожування можна було спостерігати добре впорядковану мікроструктуру поверхні з чіткими прямими ланцюжками дрібних частинок діаметром близько 30 нм. Процес заморожування/розморожування також вплинув на характеристики гелеутворення, розчинність у воді та водоутримувальну здатність, але не змінив характеристики розгалуження досліджуваних гранул крохмалю. Процес заморожування та розморожування може потребувати більше часу та ресурсів для досягнення бажаної модифікації, а крім того властивості одержаного модифікованого крохмалю можуть бути менш контрольованими, оскільки процес заморожування та розморожування може бути непередбачуваним.

В наш час проводяться дослідження модифікації крохмалів за допомогою ультразвуку та різних видів опромінювання. Наприклад, авторам [23] за допомогою ультразвукової обробки крохмалю вдалось змінити розмір його гранул з 1000-1500 до 40-80 нм. Серед недоліків такого модифікуванння слід відмітити, що ультразвукова обробка може призвести до неоднорідної модифікації крохмалю, що знизить ступінь відтворюваності характеристик цільового продукту. Авторами [24] досліджено вплив ультрафіолетового опромінення типу UV-B на структурні та функціональні властивості кукурудзяного та картопляного крохмалю. Виявлено, що опромінення суттєво не вплинуло на функціональні властивості крохмалів.

Автори [25] проводили фізичну модифікацію крохмалю за допомогою опромінення електронним променем та обробки вологою при підвищених температурах. Дослідження продемонструвало, що напівкристалічна структура, морфологічні особливості та термічні властивості крохмалю залишаються подібними, але опромінення електронним пучком збільшиує ступінь розгалуження крохмалю при високій дозі опромінення. Обробка вологою при підвищених температурах збільшила на 3,9-5,4% ступінь

кристалічності крохмалю, однак це не вплинуло на температуру початку клейстеризації, її пікової температури та ентальпії.

Вивченням і порівнянням впливу опромінення електронним променем та рентгенівським променем на картопляний крохмаль займались автори [26]. Встановлено, що обробка електронним променем і рентгенівським випромінюванням збільшує вміст амілози в крохмалі. При невеликих дозах опромінення морфологія поверхні крохмалю залишалася незмінною, проте зі збільшенням доз гранули крохмалю починали агрегуватися. Усі зразки крохмалів зменшили кристалічність, в'язкість і здатність до набухання, але підвищили властивості розчинності та стабільності. Вплив електронного променю та рентгенівського випромінювання на крохмаль мав подібну тенденцію, проте електронний промінь меншою мірою руйнував кристалічність крохмалю, збільшуючи термічну стабільність та стабільність при заморожуванні-відтаванні.

Найпоширенішим методом фізичної модифікації крохмалів є їх термічна модифікація. Цей спосіб відомий як декстринізація, а продукти цієї модифікації називаються декстрини. Декстрини зареєстровані як харчова добавка Е1400 і використовуються для загущення багатьох харчових продуктів. Також їх застосовують для приготування клеючих засобів у легкій промисловості. За хімічним складом декстрини – це суміші лінійних та розгалужених полі- та олігосахаридів з молекулярними масами від 2000 до 30000. В якості домішок декстрини містять залишки нерозщепленого крохмалю, а також ді- та моносахариди. Зменшена молекулярна маса декстринів дозволяє одержувати крохмальні клейстери високої концентрації та низької в'язкості з підвищеною плівкоутворюючою здатністю. Очевидно, що варіювання умов процесу декстринізації крохмалів (а саме: температури, тривалості термообробки, гідромодуля, застосування каталізаторів, ступеню початкової вологості) в тій чи іншій мірі впливає на хімічний склад декстринів, що зрештою визначає властивості їх клейстерних розчинів. Декстрини одержують з кукурудзи, картоплі, пшениці, рису, тапіоку та гороху [27].

Декстринізацію проводять переважно в присутності невеликих кількостей каталізаторів, при різних температурах і з різним часом реакції. Залежно від каталізатора декстрини підрозділяються на:

- кислотний декстрин, який одержують з використанням кислоти як каталізатора;
- лужний декстрин, який одержують з використанням лугів в якості каталізатора;
- сольовий декстрин, який одержують за участю солей сильних кислот і слабких основ;
- галунний декстрин, який одержують з використанням алюмінієво–калієвих галунів.

Залежно від кольору розрізняють: білі декстрини, що одержують шляхом розщеплення вологого крохмалю, та жовті («палені») декстрини, що являють собою порошки жовто-коричневого кольору, одержані шляхом нагрівання сухого крохмалю [28]. Слід відмітити, що вплив води на властивості декстринів (отже і на механізм процесів декстринізації) є емпіричним фактом, що до тепер так і не знайшов загально прийнятого теоретичного пояснення. Виділяють дві основні реакції, що відбуваються під час декстринізації – це розщеплення глікозидного зв’язку (гідроліз або деполімеризація) та утворення глікозидного зв’язку (реполімеризація). Участь молекул води у цих реакціях, як правило, не розглядається [29].

Вважається, що на першому етапі нагрівання крохмалю (до 130 °С) відбувається просте висушування з втратою всієї капілярної і частини зв'язаної вологи. Декстринізація крохмалю починається при температурі близько 130 °С і залишковому вмісті вологи не більше 3%. Подальше підвищення температури призводить до прискорення розщеплення полісахаридних молекул, необоротного відділення води, зміни структури вуглеводів. Поряд з декстринами утворюються також леткі речовини (вуглекислий газ, окис вуглецю, пари води та ін.). Як правило, вважається, що у початковий період процесу переважає реакція розщеплення полісахаридів, а зі збільшенням

тривалості декстринізації відбувається прискорення процесу реполімеризації полісахаридів. Однак такі висновки представляються мало обґрунтованими, оскільки реполімеризація полісахаридів (тобто процес зшивання макромолекул) не може сприяти підвищенню розчинності декстринів зі збільшенням тривалості їх нагрівання.

Виготовлення декстрину може здійснюватися різними способами. Одним зі способів є одержання декстрину з використанням різних солей [30]. У вихідний крохмаль або крахмалевмісну сировину при перемішуванні вводять кислоту в кількості 0,03-0,06% до сухих речовин, при цьому в крохмаль вводять також солі алюмінію (алюмінієво–калієві галуни, сірчанокислий або хлористий алюміній) в кількості, що забезпечує досягнення в суміші pH 2-3. Витрата солей в цьому випадку становить 0,5-3,0% по відношенню до сухих речовин оброблюваного матеріалу. Приготовану суміш піддають термічній обробці при 120-200°С одночасно з екструзією маси зі швидкістю зсуву 200-1500 $с^{-1}$. Оброблюваний матеріал екструдують як через отвори круглої форми, так і через щілинні отвори. Термічну обробку здійснюють як на екструдерах, так і на вальцьових сушарках. Готовий продукт подрібнюють і просівають через сито з отворами 0,25х0,25 мм, після чого упаковують.

Ще одним розповсюдженим способом одержання крохмалю є поєднання екструзії з термообробкою [31, 32]. Кукурудзяний або картопляний крохмаль попередньо заливають теплим (30-40°С) 0,3-0,7%-вим водним розчином крохмального клейстеру або желатину. При цьому на одну вагову частину крохмалю припадає 20-50 частин розчину клейстеру або желатину. Утворений розчин безперервно перемішують протягом 5-7 хв. Потім відстоюють 10-15 хв і зливають надлишок води. Набряклий крохмаль подають в екструдер, де проводять екструзію при 50-60 °С, число обертів шнека 50 $хв^{-1}$, діаметр вихідного отвору 3,5 мм. Одержаний крохмаль–екструдат піддають вторинному нагріванню, використовуючи в якості джерела тепла ІЧ-випромінювач. Для цього крохмаль-екструдат поміщають на піддон шаром з

товщиною в одну гранулу і обробляють ІЧ-випромінюванням з довжиною хвилі 0,8-1,2 мкм і щільністю потоку 20-22 кВт/м^2 впродовж 60-70 с за температур 150-180°С. Далі крохмаль-екструдат піддають дробленню до необхідного розміру [33].

При виробництві кислотних декстринів підкислення сухого крохмалю здійснюють, зазвичай, за допомогою леткої кислоти [34-37]. Введення кислоти дозволяє істотно прискорити процес декстринізації. При підкисленні прагнуть рівномірно розподілити кислоту в крохмалі, тому застосовують форсунки розпилення кислоти над перемішуваним крохмалем. При виробництві різних за властивостями декстринів витрачають різний об’єм кислоти при однаковій її концентрації 23%(мас). Підкислений крохмаль витримують в апаратах протягом 12-24 год. Після відлежування крохмаль попередньо підсушують до вологості 3%, а потім здійснюють декстринізацію. Термічне оброблення крохмалю виконують в декстринізаторах безперервної дії або періодичної дії. При цьому крохмаль нагрівають і витримують визначений час за температур 125-180°С, що забезпечує необхідний ступінь розщеплення крохмалю.

Цікаво відмітити, що нещодавно авторами [38] було досліджено процес термічної обробки крохмалю з використанням методу омічного нагрівання, тобто нагрівання за рахунок проходження електричного струму через шар крохмалю. Результати показали, що високі температури, досягнуті під час омічного нагрівання, призводять до часткової клейстеризації крохмалю і посиленого набухання гранул. Однак переваги такого способу нагрівання представляються сумнівними. Очевидно, що з причини нерівномірного нагрівання забезпечити відтворюваність властивостей таких декстринів доволі проблематично.

Отже, аналіз літературних даних показує, що існуючі методи фізичної модифікації крохмалів мають як переваги, так і недоліки. Насамперед, фізичні методи модифікації крохмалів є доволі енергозатратними. Тому дослідники продовжують вдосконалювати і розвивати ці методи модифікації крохмалю, оскільки їм властивий широкий спектр переваг:

1. Ефективність та простота: процес здійснюють без застосування складного обладнання або спеціальних реагентів, що забезпечує ефективність та простоту процесу;
2. Безпечність та екологічність: термічна модифікація не потребує хімічних реагентів або розчинників, тому її можна вважати більш безпечним і екологічним методом модифікації крохмалю;
3. Широкий спектр застосувань: термічна модифікація може змінювати різні властивості крохмалю, такі як термостабільність, здатність до набухання, характеристики клейстерів та ін.
4. Швидкість процесу: термічну обробку можна легко проводити як безперервний процес, що підвищує ефективність виробництва.

1.2. Клейстеризація крохмалів та вилуговування амілози

Технічне застосування крохмалів пов'язане з їхньою властивістю утворювати клейстерні розчини. Розрізняють різні способи клейстеризації крохмалів – хімічні (обробкою розчинами лугів, хлоридів кальцію або магнію), механічний та гідротермічний. Гідротермічна клейстеризація крохмалю являє собою ендотермічний процес руйнування крохмальних гранул у водному розчині з утворенням гідрогелю внаслідок підвищення температури. З точки зору хімії високомолекулярних сполук механізм цього багатостадійного та багатофакторного процесу визначається хімічним складом природних полімерів амілози та амілопектину. Насамперед йдеться про наявність у них великої кількості ОН-груп, які беруть участь в утворенні водневих зв'язків як між молекулами полімерів, так і з водою. Сьогодні загальноприйнято розглядати клейстеризацію у вигляді сукупності таких стадій, як насичення аморфних частин крохмальних гранул водою з руйнуванням водневих зв'язків між макромолекулами біополімерів, збільшення об'єму (набухання) гранул до розриву їх зовнішньої оболонки (мембрани) внаслідок підвищення

осмотичного тиску, вилуговування амілози з гранул у водневий розчин, утворення золю та його перехід у гель [9, 39-43].

Вилуговування (екстракція, вилучення) амілози являє собою, по суті, процес її відокремлення від амілопектину. Як відомо, ці біополімери значно відрізняються один від одного будовою, розмірами і, відповідно, молярними масами. Амілоза є майже лінійним полімером глюкози, на відміну від розгалужених макромолекул амілопектину. Доведено, що у повністю клейстеризованій дисперсії крохмалю амілоза відіграє головну роль у процесі гелеутворення [44]. Формування мережі з макромолекул амілози починається майже одночасно з початком клейстеризації крохмалю [45]. Вважається, що у гелях, що утворюються, пов'язані водневими зв'язками молекули амілози можна розглядати у формі циліндроподібних утворень, які утворюють фрактальні структури [46].

Така велика кількість факторів, що впливають на процес екстракції амілози, говорить про складність цього процесу та необхідність стандартизації умов його експериментального дослідження.

Розрізняють два способи гідротермічної клейстеризації: *in vitro* – клейстеризація з використанням чистого крохмалю та *in situ* – з використанням цільного зерна. У разі клейстеризації *in vitro* між гранулами крохмалю та молекулами води відсутній фізичний бар'єр, і крохмаль легко доступний для води. При клейстеризації *in situ* гранули крохмалю іммобілізуються у матриці зерна, яка утворює фізичний бар'єр між молекулами води та гранулами крохмалю. Вода повинна подолати опір на поверхні ядра та всередині ядра, а потім може зустрітися з гранулами крохмалю для реакції [47]. Дослідження клейстеризації обома способами мають не тільки теоретичний інтерес, але й важливі для практичного застосування. Процеси гідротермічного вилуговування амілози з крохмалю методом *in vitro* досліджували у роботах [48-51].

Відділення амілози від амілопектину методом водного вилуговування проводять нагріванням суспензії крохмалю в надлишку води до температури

трохи вище температури клейстеризації, щоб не порушити цілісність гранул. Зі зростанням температури рухливість молекул амілози в аморфних областях гранул збільшується і вона починає вимиватися з гранул. Амілопектін поводиться інакше. Його кристали плавляться в процесі нагрівання, але залишаються в ядрі залишків гранул. Такі умови як температура, концентрація, ботаніче джерело крохмалю та ступінь плавлення кристалів амілози можуть впливати на властивості вилугуваної амілози, наприклад, на довжину ланцюга, чистоту та ступінь полідисперсності. Амілоза може бути вилучена центрифугуванням або виділена з розчину осадженням при додаванні гідрофобного агенту, який утворює комплекси включення [52].

Автори [51, 53, 54] пропонують проводити вилуговування амілози не водою, а розчинами лугів або хлориду кальцію. Вивільнену амілозу відокремлювали і очищали методом перекристалізації н-бутанолом [55].

У літературі розглядається ряд факторів, що впливають на процеси екстракції амілози з гранул крохмалю: ультразвук [56, 57], присутність полісахаридів, білків, пектину, цукрів та солі [48, 58-61], вміст амілози в гранулах [62], розмір гранул крохмалю [63], швидкість нагрівання крохмалю у воді [50], ступінь плавлення кристалів крохмалю [48], вміст вологи [42]. Така велика кількість факторів, що впливають на процес вилуговування амілози, говорить про складність цього процесу та необхідність стандартизації умов його експериментального дослідження.

Оскільки клейстеризація протікає з поглинанням тепла, ці процеси неодноразово досліджували термічними методами з метою виявлення її механізмів та зв'язку з природою крохмалів. Дослідження клейстеризації крохмалів в умовах обмеженого вмісту вологи (не більше 1,5-кратного надлишку води) методом диференційної скануючої калориметрії (ДСК) показали, що досить часто термограми мають асиметричну форму [64].

Вплив вмісту вологи на процес клейстеризації крохмалю також досліджували автори [65]. При високому вмісті води (> 65%) спостерігається лише один ендоефект на термограмах ДСК. Однак при зменшенні кількості

води (35-65%) на ендотермі з'являється плече при більш високих температурах. Подальше зниження рівня води (<35%) призводить до того, що на ендотермі залишається один пік при високій температурі [66].

Автори [67] запропонували розкладати такі асиметричні піки на сукупність симетричних піків (гауссіан), наявність яких вони пояснюють присутністю в гранулах нативних крохмалів від 1 до 4-х субкомпонентів напівкристалічних ламелів, що характеризуються різною термостабільністю. Ними були вивчені зразки дев'яти крохмалів різного рослинного походження та для кожного виявленого субкомпоненту були розраховані кінетичні параметри процесу клейстеризації – енергія активації, передекспоненційний множник та порядок реакції. Було знайдено, що крохмалі пшениці, воскоподібної кукурудзи та саго є однокомпонентними (їх термограми симетричні). Асиметричність термограм клейстеризації крохмалів бобів, гороху, кукурудзи, тапіоки та картоплі добре описується наявністю двох субкомпонентів з різною термостабільністю. Для крохмалю Gelose80 (кукурудзяний крохмаль з високим вмістом амілози) було встановлений найбільш складний механізм клейстеризації, що включає чотири субкомпоненти кристалічної структури.

За даними авторів [67] для клейстерізації першого субкомпонента крохмалів значення енергії активації, що спостерігається [1], становить в середньому приблизно 300, для другого – 360, для третього – 550 та для четвертого – 700 кДж/моль. Автори ніяк не коментують такі високі значення енергії активації.

Зі збільшенням вмісту вологи (більше 60%) на термограмах всіх крохмалів спостерігається лише один ендотермічний пік приблизно при 75°C

---

[1] При аналізі даних авторів [67] ряд результатів нами не було враховано через їхню суперечливість. Наприклад, випадки меншого значення енергії активації процесу клейстеризації для другої субкомпоненти в порівнянні з енергією активації клейстеризації першої субкомпоненти крохмалю немає фізичного сенсу, тому що першим повинен протікати процес із меншою енергією активації.

[39, 68, 69]. Таке нівелювання «тонкої структури» термограм ДСК можна пояснити значною роллю води в процесі гідротермічної обробки крохмалю, хімізм якої можна розглядати як руйнування водневих зв'язків у подвійних спіралях амілози. Очевидно, надлишок води інтенсивніше розпоряджає структуру крохмалю, зближуючи швидкості цього процесу як у аморфній, так і у кристалічній частинах крохмальних гранул.

До аналогічного висновку прийшли і автори [39], вказуючи, що надлишок води сприяє швидкому просочуванню водою насамперед усіх аморфних ділянок у структурі гранул крохмалю. Результати їх досліджень підтверджують, що вміст води у зразку крохмалю змінює розташування та тип ендотермічних ефектів, які спостерігаються у ДСК. Зі зниженням вмісту вологи площа першої ендотерми зменшується, а друга ендотерма зміщується у бік більш високих температур.

Автори [39] запропонували гідротермічну обробку крохмалю в залежності від вмісту води описувати двома термінами: клейстеризація (вміст води більше 60% за масою) та плавлення (вміст води менше 60%). Відмінною ознакою для цих процесів є те, що температура клейстеризації не залежить від вмісту води, а температура плавлення, навпаки, сильно залежить від вмісту води: що менше води, то вища температура плавлення.

Для пояснення таких закономірностей автори [66, 70-73] використовували модель рідкокристалічного полімеру з бічним ланцюгом. Відповідно до цієї моделі, клейстеризація починається з дисоціації та розкручування подвійних спіралей амілози з бічними ланцюгами амілопектину, за якою слідує перехід «спіраль → клубок».

Кінетику процесів вилуговування та клейстеризації крохмалів за останні 50 років неодноразово досліджували. Наприклад, автори [47] досліджували кінетику клейстеризації *in situ* та *in vitro* крохмалів твердої та м'якої пшениці при варінні у воді в інтервалі температур 60-100°C. Було знайдено, що клейстеризація крахмалю в обох випадках слідувала кінетиці реакції першого порядку. Для клейстеризації *in vitro* середня (тобто, для всього вивченого

температурного інтервалу) енергія активації (Еа) склала 76 кДж/моль. Клейстеризація *in situ* характеризувалася середньою енергією активації 108 кДж/моль. На нашу думку, таке усереднення значень *Еа* не можна визнати коректним. Наприклад, ці ж автори розглянули можливість опису експериментальних даних для клейстеризації *in situ* двома значеннями *Еа:* 137 кДж/моль при температурі нижче 75°С та 79 кДж/моль при температурі вище 75°С. Було висловлено припущення, що раптове зменшення значення *Еа* вище 75°С вказує на деякі структурні зміни в зернах пшениці, що призводять до більш високої швидкості перенесення води, порівняно зі швидкістю процесу клейстеризації. Проте причини зміни співвідношення швидкостей цих процесів не зрозумілі і не коментуються.

Аналогічні результати опубліковано авторами [74]. Вони показали, що якщо експериментальні дані по кінетиці клейстеризації описувати в координатах рівняння Ареніуса однією лінійною кореляцією, то з коефіцієнтом кореляції R^2 = 0,76 виходить значення *Еа* близько 26 кДж/моль. Проте, якщо експериментальні точки описати двома лінійними кореляціями (з коефіцієнтами кореляцій більше 0,9), то виходять різні Еа для різних температур: до 79°С *Еа* = 144 кДж/моль, вище 79°С *Еа* = 14 кДж/моль. Вочевидь, що у першому варіанті апроксимації даних із настільки малим значенням коефіцієнта кореляції знайдене значення *Еа* немає ніякого фізичного сенсу.

Ідея описувати кінетику клейстеризації двома енергіями активації вперше була висловлена авторами [75]. Ці автори виявили, що значення *Еа* для клейстеризації білого рису вище та нижче 75 °С складають 83 и 37 кДж/моль відповідно. Ефект залежності *Еа* процесу клейстеризації від температури спостерігали також і багато інших авторів. Наприклад, для клейстеризації *in situ* Еа знижується з 78 до 44 кДж/моль при температурі вище 85°С при клейстеризації крохмалю коричневого рису [76], з 187 до 99 кДж/моль вище 85°С при клейстеризації рисового крохмалю [77], від 40 до 20 кДж/моль вище 60°С при клейстеризації соєвого крохмалю [78], від 111 до 45 кДж/моль вище

80°C при клейстеризації кукурудзяного крохмалю [79]. Для клейстеризації *in vitro* екстрагованих крохмалів знайдені наступні значення енергій активації: 234 кДж/моль для інтервалу температур 67-86°C [80], 110 кДж/моль для інтервалу 53-65°C [81], 42 кДж/моль для інтервалу 73-92°C [83].

Ряд авторів ефект зміни *Ea* в процесі клейстеризації вище певної температури обговорюють у термінах деякої «точки розриву» у кінетиці процесу – так званої критичної температурної точки фазового переходу «тверде тіло – рідина», яка ділить процес клейстеризації на дві стадії: набухання аморфної частини та руйнування кристалічної частини гранул крохмалю [76, 83-86]. По суті, передбачається, що спочатку клейстеризація відбувається по аморфних ділянках, а після «точки розриву» – по кристалічним. Проте для всіх вивчених крохмалів *Ea* спочатку вище, а потім після досягнення температури «точки розриву» її величина різко зменшується. Очевидно, що аморфні утворення в гранулах крохмалю легше «зруйнувати», ніж кристалічні, тобто, з точки зору послідовного розчинення аморфних та кристалічних частин гранули, має спостерігатися зворотна залежність – спочатку *Ea* менше, а потім більше. Таким чином, уявлення про «точку розриву» в кінетиці процесу не дозволяє пояснити закономірності, які спостерігаються. На нашу думку, уявлення про критичну температурну точки фазового переходу є правомірним лише для цільних гранул. Річ у тім, що при виділенні крохмалю із рослинної сировини частина гранул руйнується. Очевидно, що для зруйнованих гранул стадія їх набухання значно прискорюється, що пояснює спостережуване зниження температури початку клейстеризації. Ця закономірність добре підтверджується відомими фактами можливості часткової клейстеризації крохмалю при температурах нижче за «точку розриву» [85].

Енергію активації клейстеризації визначали також автори [87], які запропонували розглядати процес клейстеризації як хімічну реакцію зі ступеневою залежністю її швидкості від концентрації крохмалю. В рівнянні Ареніуса вони використовували не константи швидкості клейстеризації

крохмалю, а відношення швидкості зміни реологічного параметра (модуля еластичності) розчину клейстеру до величини цього параметра. Однак відомо, що такий модуль не залежить лінійно від концентрації полімеру в розчині, що вносить помилку в результати розрахунку енергій активації.

Автори [67] зазначають, що більшість вивчених ними крохмалів в умовах обмеженого вмісту води показали порядок реакції клейстеризації близький до 2,5. Це відрізняється від клейстеризації крохмалю в ізотермічних умовах при надлишку води, яка відповідає кінетиці першого порядку [42, 47, 89]. Автори [74] показали, що величина Еа залежить від вибору виду кінетичного рівняння. Усі протестовані авторами моделі (Кіссінджера, Мела-Джонсона-Аврамі, двух- та трьох- вимірної дифузії) давали різні значення Еа: при $t < 79{,}5°C$ Еа = 144-230 кДж/моль, при $t > 79{,}5°C$ Еа = 14-30 кДж/моль. На нашу думку, вибір кінетичної моделі повинен бути не формальним (наприклад, за величиною коефіцієнта кореляції), а ґрунтуватися на фізичному сенсі аналізованого процесу.

Таким чином, кінетика та механізм процесів клейстеризації крохмалів та вилуговування амілози з крохмальних гранул досі є предметом інтенсивних досліджень. Дивно, що ефект залежності енергії активації цих процесів від температури досі не знайшов свого пояснення, навіть незважаючи на детальні дослідження молекулярної структури біополімерів амілопектину та амілози та їх міжмолекулярних взаємодій [89-91].

1.3. Постановка мети і завдань досліджень

Проведений аналіз науково-технічної літератури свідчить, що модифікація крохмалів є ефективним засобом для покращення їх фізико-хімічних та функціональних характеристик. Такі модифіковані крохмалі знайшли 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. Враховуючи багатогранні переваги модифікації крохмалю, вивчення і оптимізація цих методів до тепер є актуальним завданням досліджень у галузі хімічної технології.

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 отримувати декстрини з різними функціональними властивостями, тобто розширювати асортимент модифікованих крохмалів на ринку, підлаштовуючись під конкретні потреби користувачів. Однак, незважаючи на широке промислове виробництво і використання декстринів, теоретичне обґрунтування цього методу модифікації досі зістається недостатньо розкритим. Серед невивчених аспектів термообробки крохмалю можна виокремити наступні:

1. Вплив на властивості декстринів різних режимів термообробки (наприклад, відсутні математичні моделі впливу величини температури, часу теплової обробки та інших параметрів на структурні і фізико-хімічні властивості декстринів; не досліджені закономірності змін в'язкості їх клейстерів від умов термообробки);
2. Теоретичні закономірності процесів декстринізації, а також їх впливу на гелеутворюючі властивості декстринів (наприклад, досі зістаються дискусійними механізми процесів термічного перетворення і клейстеризації; не знайшов пояснення ефект зменшення енергії активації процесу вилуговування амілози з ростом температури);
3. Недостатній рівень прогнозування зміни функціональних властивостей крохмалю (наприклад, впливу термообробки на такі функціональні властивості крохмалів, як здатність до гелеутворення, в'язкість їх клейстерів, характеристик синерезису, стійкість до ретроградації тощо).

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

В Україні декстрини виробляють з картопляного і кукурудзяного крохмалів. Ці крохмалі відрізняються не тільки за формою та розмірами крохмальних гранул, але також і за молекулярно-масовим розподілом полімерів амілози і амілопектину. 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.

Як відомо, технічне застосування крохмалів пов'язане насамперед з їхньою властивістю утворювати клейстерні розчини. Тому також представляє теоретичний і практичний інтерес дослідити залежність характеристик клейстерних розчинів декстринів від умов їх термічної модифікації. Як свідчить аналіз сучасної науково-технічної літератури, кінетика та механізм процесів клейстеризації крохмалів досі зістається предметом інтенсивних досліджень.

Ще одним цікавим питанням є вплив кислот на процес вилуговування амілози з крохмалю. Кислоти часто використовують як каталізатор у виробництві декстринів кислоти. Вважається, що іони гідрогену сприяють руйнуванню асоціативних зв'язків між макромолекулами полісахаридів та розриву їх α-D-(1,4)- і α-D-(1,6)-зв’язків. Можна припустити, що послаблення і розрив асоціативних зв'язків між макромолекулами крохмалю буде сприяти процесу вилуговування амілози, але спрогнозувати за яких значень pH та в якій мірі прискориться цей процес не представляється можливим. Дослідження таких процесів можуть бути важливими для розробки нових

методів одержання високоякісної амілози способом її гідротермічного вилуговування.

Очевидно, що вирішення обговорених питань потребує проведення широкого кола теоретичних і експериментальних досліджень. Результати таких досліджень дозволять розробити нові способи одержання модифікованих крохмалів з різними функціональними властивостям.

Таким чином, мета роботи полягала у встановлені фізико-хімічних закономірностей процесів термічної обробки нативного крохмалю, гідротермічного вилуговування амілози, впливу різних чинників на властивості декстринів та розробленні на їх основі раціональних умов одержання розширеного асортименту модифікованих крохмалів.

Для досягнення поставленої мети необхідно вирішити наступні завдання:

1. Експериментально і теоретично дослідити закономірності процесу термообробки крохмалю;
2. Дослідити кінетику гідротермічного вилуговування амілози з крохмалю як основної стадії процесу клейстеризації;
3. Дослідити вплив попередньої обробки, часу і температури на властивості термічно оброблених крохмалів;
4. Розробити технологічну схему одержання модифікованих крохмалів і провести оцінку витрат на їх виробництво.

РОЗДІЛ 2
МЕТОДИКА ЕКСПЕРИМЕНТІВ

2.1. Вихідні речовини

У експериментах використовували картопляний і кукурудзяний крохмалі вищого ґатунку. Картопляний крохмаль (ДСТУ 4286:2004 [92]) характеризувався масовою часткою вологи 16,8%, загальної золи 0,30% і вмістом амілози 21,4%. Кукурудзяний крохмаль (ДСТУ 3976-2000 [93]) характеризувався масовою часткою вологи 13,5%, загальної золи 0,20% і вмістом амілози 24,3%. Для нейтралізації 100 г сухих крохмалів витрачалось не більш 8,5 $см^3$ 0,10 М розчину гідроксиду натрію.

В експериментальних дослідженнях також використовували наступні речовини (кваліфікації х.ч. або ч.д.а.): хлорид кальцію, хлорид калію, гідроксид натрію, розчини ортофосфатної кислоти, сульфатної кислоти, хлоридної кислоти, нітратної кислоти, гідроксиду амонію, йоду (в розчині KI), органічні розчинники для хроматографії, стандартний розчин арсену(III), сульфат купруму, сульфат плюмбуму, сульфат кадмію, нітрат меркурію(II) та тетрахлороаурат(III) гідрогену.

2.2. Методи та методики проведення експериментів

При реалізації експериментів застосовували стандартні та загальноприйняті методи оцінки властивостей нативних та модифікованих крохмалів: мікроскопічний, термічний аналіз, метод Фур'є-ІЧ-спектроскопії, хроматографічні дослідження, вимірювання кінематичної та динамічної в’язкостей розчинів, рентгенофазовий та статистичний аналізи.

Окрім відомих методик були розроблені нові методики для досліджень кінетики вилуговування амілози з гранул крохмалів в ізотермічних умовах та модифікації крохмалів шляхом інкорпорації наночасток малорозчинних

сполук. Проведені розрахунки термодинамічних ізотерм розчинності фосфатів кальцію в залежності від pH розчинів. Аналітичні вимірювання проводили методами інверсійної вольтамперометрії, потенціометричного і фотометричного аналізу.

2.2.1. Методики модифікації крохмалю способами термічної обробки, окиснення перманганатом калію і інкорпорації наночастками

Термічну обробку (декстринізацію) нативного крохмалю проводили без та з додаванням кислот і солей, як каталізатору, шляхом одностадійного сухого нагрівання крохмального порошку при температурі 135 °С протягом 2,5 та 5 год. При використанні каталізатору наважку крохмалю змішували з 5 мл концентрованої хлоридної кислоти, витримували 6 год при періодичному струшуванні в закритому посуді, а потім піддавали термообробці за температури 135°С впродовж 1 години. Крохмаль викладали тонким шаром у сушильній шафі нагрівання проводили зі швидкістю 10°С/хв.

Для одержання окисненого крохмалю до 30 г крохмалю додавали 150 мл дистильованої води та 10 мл розчину концентрованої хлоридної кислоти. Суспензію перемішували, нагрівали до 35-40°С, додавали 30 мл 0,15% розчину $KMnO_4$ і витримували при періодичному перемішуванні 30 хв на водяній бані за температури 35- 40°С. Після окиснення крохмальне молоко фільтрували на воронці Бюхнера під вакуумом, промивали для нейтралізації карбонатом натрію і надлишком дистильованої води та висушували при кімнатній температурі до одержання крохмалю з масовою часткою вологи 20%.

Методика модифікації крохмалю інкорпорацією наночасток ортофосфату кальцію полягала у наступному: до 20 г крохмалю додавали 100 мл розчину $CaCl_2$ з заданим pH 3,5 або 7,5. Потім суспензію витримували при перемішуванні 6 годин. Після цього суспензію фільтрували через воронку Бюхнера і швидко промивали надлишком води, щоб видалити залишки солі з поверхні гранул крохмалю. Далі осад поміщали в 100 мл 0,1 М розчину H_3PO_4,

який нейтралізували аміаком до pH 3,5 або 7,5. Потім отриману суспензію залишили ще на 6 годин, після чого відфільтрували через воронку Бюхнера, промивали водою, висушували і піддавали термообробці впродовж 2 годин за температур 40-180 ºС.

2.2.2. Методика визначення вмісту амілози у крохмалях

Вміст амілози в полімерних матеріалах визначали за допомогою реакції з розчином йоду. Для підвищення розчинності йоду у розчини додавали йодид калію у мольному співвідношенні J_2/KJ = 0,2. Градуювальні 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 °С впродовж 3-х годин з наступним центрифугуванням та осадженням розчиненої амілози 95% етиловим спиртом [94].

2.2.3. Мікроскопічні дослідження

Дослідження по мікроскопії проводили з використанням оптичного мікроскопа NU-2 (CarlZeiss, Єна, Німеччина) і скануючого електронного мікроскопа JEOL JSM-6510 (JEOL, Токіо, Японія). Зразки крохмалю досліджували при збільшенні від 300 до 850 разів.

2.2.4. Методика кінетичних вимірювань

Для дослідження кінетики вилуговування амілози у круглодонну колбу з лопатевою мішалкою наливали 400,0 мл дистильованої води. Колбу розміщували в термостаті та нагрівали до заданої температури в інтервалі 62-90°С. Потім в розчин при постійному перемішуванні (не менш 150 об/хв) додавали наважку крохмалю масою 4,00 г і періодично відбирали у

центрифужні пробірки по 1,5-2 мл розчину суспензії. Пробірки з розчинами одразу ж розміщували у холодній воді для зупинки процесу клейстеризації, потім піддавали центрифугуванню впродовж 5 хв. при 3000 об/хв. Далі з кожної пробірки відбирали аліквоти прозорих розчинів об'ємом 1,00 мл, переносили їх у мірні колби на 100,0 мл, додавали 0,5 мл 5%-го розчину йоду (приготовленому у 20%-му розчині KI), доводили до мітки дистильованою водою і добре перемішували. Вимірювання світлопоглинання розчинів проводили через 30 хв. за допомогою спектрофотометру СФ-46 при довжині хвилі 610 нм. З метою визначення максимального (рівноважного) насичення розчину амілозою крохмальну суспензію продовжували витримувати у круглодонній колбі за тих же температур впродовж 6 год., потім відбирали аліквоти розчину та вимірювали світлопоглинання розчину амілози з йодом за описаною вище методикою.

Ступінь екстракції амілози розраховували за даними трьох паралельних вимірювань як відношення поточних величин світлопоглинання її розчинів з йодом до його максимального значення для даних умов ізотермічного експерименту. Обрані умови експерименту дозволяли одержувати розчини амілози в концентраціях, які не виходили за межі лінійної залежності світлопоглинання її комплексів з йодом від концентрації: 0-2,2 мг/мл.

Для проведення дослідження використовували наступні буферні розчини: pH 5,0 – суміш 0,05 М розчину калію гідрофталата з натрієм гідроксидом; pH 4,0 – 0,05 М розчин калію гідрофталата; pH 3,6 – насичений розчин калію гідротартрата; pH 3,0 – суміш 0,05 М розчину калію гідрофталату з хлоридною кислотою.

2.2.5. Хроматографічні дослідження

Для порівняння молекулярно-масового розподілу досліджуваних зразків амілози використовували метод тонкошарової хроматографії (ТШХ). На фільтрувальний папір високої щільності (чорна або синя стрічка) розміром

10x10 см наносили підготовлені розчини амілози за допомогою мікропіпеток з капілярним кінцем. Розміри плям не перевищували 3 мм у діаметрі. Після висушування на повітрі при кімнатній температурі пластинку поміщали в горизонтальну хроматографічну камеру з розчинником (40% розчин етилового спирту), закривали кришкою і насичували парами протягом однієї години. Стартовий край паперу занурювали у рухому фазу і очікували проходження її фронту на відстань до 0,5 см протилежного краю паперу. Потім платівку висушували і оббризкували розведеним розчином йоду.

Вибір фільтрувального паперу як нерухомої фази обумовлений тим, що промислові хроматографічні пластини для ТШХ готуються з використанням крохмалів як зв'язуючого компонента і тому при їх використанні не можна застосовувати йод для візуалізації плям амілози. Річ в тому, що йод реагує не тільки з амілозою розчину, що досліджується, але і з крохмалем у нерухомій фазі.

Аналіз хроматографічних плям амілози з йодом проводили методом колориметрії, який базується на розрахунку колірних характеристик досліджуваного об'єкта. Оскільки колір описується трьома основними характеристиками – насиченістю, яскравістю і тоном, то його можна численно характеризувати координатами у тривимірному просторі. В системі CIELab кожний колір описано трьома числами: L, a та b. L – освітленість, яка є сукупністю яскравості та інтенсивності і змінюється від 0 до 100, тобто від самого темного до самого світлого кольору, a і b – координати, які позначають положення кольору в діапазоні від зеленого до червоного та від синього до жовтого.

Для визначення колірних координат хроматографічні плями сканували на сканері Epson. Використовували програмне забезпечення з налаштуваннями за замовчуванням і роздільною здатністю сканування 300 dpi. Файл зберігали у форматі TIFF (24bit) без стиснення. У графічному редакторі Gimp зображення плями розділяли на окремі смуги шириною 1 піксель,

виконували операцію усереднення вздовж кожного ряду зображення і проводили вимірювання значень колірних координат L, a і b.

Аналіз отриманих даних про забарвлення амілозних комплексів йоду показав, що найбільш інформативним являються не самі координати кольору, які монотонно змінюються вздовж плями з невеликими вигинами або сходинками, а похідні функцій кольорометричних функцій у напрямку переміщення фронту рухомої фази. Прикладом часто використовуваної у хімічному аналізі кольорометричної функції є функція повної колірної відмінності (ΔE), яка є відстанню між двома точками в колірному просторі і визначається за формулою:

$$\triangle E = \sqrt{(\triangle L)^2 + (\triangle a)^2 + (\triangle b)^2} \quad (2.1)$$

В розрахунках ΔE зміни L, a та b визначали для двох сусідніх однопіксельних рядів: $\Delta L = L_{n+1} - L_n$, $\Delta a = a_{n+1} - a_n$, $\Delta b = b_{n+1} - b_n$, де n – номер ряду висотою один піксель на хроматографічній плямі.

2.2.6. Термічні методи аналізу та дослідження ІЧ спектроскопії

Термічний аналіз крохмалю під час термообробки проводили за допомогою SDT Q600. Параметри печі STD встановлювали наступним чином: дегідратація при постійній температурі 50°C протягом 30 хв з наступним нагріванням крупиці 1°C/хв до 250°C. Термогравіметричний (ТГ) та диференційно скануючий калориметричний (ДСК) аналізи проводили в атмосфері N2 при швидкості потоку 50 мл/хв.

Спектри ІЧ-Фур'є були зібрані на ІЧ-Фур'є-спектрометрі Nicolet 380, який використовується з коміркою з ослабленим повним відбиттям (ATR) одноразового відбиття - Golden Gate з твердим алмазом типу IIa, що дозволяє збирати спектри в діапазоні температур 25-250°C. Щоб віднести інтенсивність до тієї самої оптичної щільності, було прийнято динамометричний обмежувач

комірки ATR, щоб гарантувати, що тиск, прикладений до кристала алмазу через зразок, був однаковим під час кожного вимірювання. ІЧ спектри крохмалів записували при нагріванні зразків від 50 до 250 °С зі швидкістю нагріву 4 °С/хв. Зразки крохмалю попередньо ліофілізували протягом 12 разів за допомогою сублімаційної сушарки.

2.2.7. Дослідження динамічної в'язкості клейстерів

Вимірювання динамічної в'язкості проводили на ротаційному віскозиметрі Rheotest RV2.1 (Німеччина). Виходячи з літературних даних про в'язкість систем, що вивчаються, для вимірювань була обрана коаксіальна циліндрична система з наступними параметрами вимірювальної комірки: область допустимих значень швидкості зсуву від 0,1667 до 1458 с $^{-1}$, напруги зсуву від 12 до 1000 Па, значень в'язкості до 104 Па·с, об'єм заповнення 17 мл, похибка вимірів ±3%.

Для одержання клейстерних розчинів зразки крохмалів у вигляді 3,8% мас. водної суспензії піддавали нагріванню на водяній бані при температурі 80°С протягом 30 хвилин для вилуговування амілози. Потім суспензії центрифугували, відокремлювали від осадів крохмалю для одержання амілозних клейстерів (тобто клейстерів без амілопектину та включень оболонок крохмальних гранул) і переносили на 30 хв на водяну баню з температурою 80°С. Порцію розчинів клейстерів поміщали у вимірювальну комірку реометра і по досягненню температури 70°С проводили вимірювання в'язкості. Досліди повторювали по 2-3 рази для перевірки відтворюваності результатів.

2.2.8. Дослідження кінематичної в'язкості клейстерів

Кінематична в'язкість (ν) – це співвідношення коефіцієнта динамічної в'язкості рідини до її густини:

$$\nu = \frac{\eta}{\rho} \tag{2.2}$$

де η – динамічна в’язкість, ρ – густина рідини.

У системі СІ ця величина виражаєтьс у $м^2/с$, а системі СГС — у стоксах (Ст), чи сантистоксах (сСт):

$$1\ Ст = 100\ сСт \tag{2.3}$$

$$1\ сСт = 1\ мм^2/с = 10^{-6}\ м^2/с \tag{2.4}$$

Кінематична в’язкість у рідин демонструє, наскільки легко здатна текти ця речовина. У практичному застосуванні це пов'язано з тим, наскільки густий продукт. На цей показник температура впливає трохи менше, ніж на абсолютну в’язкість, адже тепло також зменшує і густину (при нагріванні молекули зміщуються один від одного).

На практиці кінематична та динамічна в’язкість використовується при гідравлічних розрахунках трубопроводів, зокрема, для визначення числа Рейнольдса.

Класичні методи вимірювання в’язкості включають, наприклад, вимірювання часу витікання заданого об’єму через калібрований отвір під дією сили тяжіння. Прилад для вимірювання в’язкості називається віскозиметром.

Віскозиметри бувають: капілярними, ротаційними, з падаючою кулькою та інших типів.

У дослідженнях ми використовували віскозиметр Оствальда. Він є капілярним віскозиметром.

Принцип дії капілярних віскозиметрів ґрунтується на підрахунку часу протікання заданого об’єму рідини через вузький отвір або трубку при заданій різниці тисків. Найчастіше рідина з резервуару витікає під дією власної ваги,

в такому випадку в’язкість пропорційна різниці тисків між рідиною, що витікає з капіляра та рідиною на тому ж рівні, що витікає з дуже товстої трубки.

Якщо рух рідини у пристрої здійснюється лише під дією ваги (наприклад, у віскозиметрі Уббелоде), то при використанні капілярного віскозиметра визначається кінематична (а не динамічна) в'язкість. За допомогою капілярного віскозиметра вимірюють в'язкості від 10 мкПа·с (для газів) до 10 кПа·с. Використовують віскозиметри ASTM D 445.

2.2.9. Рентгенофазовий аналіз

Рентгенофазовий аналіз проводили на дифрактометрі ДРОН-2 в монохроматичному випромінюванні Co-$K_{\alpha 1}$. Для ідентифікації фазового складу з бази даних PCPDFWIN дифрактограми були перераховані на випромінювання Cu-$K_{\alpha 1}$. Для ідентифікації фазового складу по базі даних PCPDFWIN дифрактограми перебудовували на Cu-$K_{\alpha 1}$ випромінювання.

Ступінь кристалічності (X_C), що відповідає частці кристалічної фази в досліджуваному об'ємі, оцінювали за співвідношенням:

$$\mathrm{B}_{002}\sqrt[3]{X_C} = K \qquad (2.5)$$

де K – константа, яка дорівнює 0,24 для дуже великої кількості різних гідроксиапатитових порошків, а B_{002} – ширина (002) рефлексу на половині його висоти.

2.2.10. Визначання ступеня розчинності декстрину на суху речовину.

Визначання ступеню розчинності декстринів було проведено шляхом вимірювання відносної густини розчинів за ДСТУ 4643:2006 [95]. Метод полягає у розчиненні наважки декстрину у дистильованій воді і визначанні кількості декстрину, який перейшов у розчин за температури 20°С.

Приготування розчину декстрину відбувалось наступним чином: 25 г декстрину, зваженого на лабораторних вагах, обережно переносили у порцелянову ступку, доливали 100 $см^3$ дистильованої води і ретельно розтирали декстрин з водою до повного зникнення грудочок. Отриману суміш обережно через скляну воронку переливали у мірну колбу місткістю 250 $см^3$, ступку і воронку ретельно обполіскували і всі промивні води зливали у колбу. Мірну колбу доливали водою до мітки, ретельно збовтували весь її вміст і залишали до повного відстоювання. Відстояну рідину обережно зливали в чистий сухий стакан або колбу та визначали її відносну густину.

Для визначання густини розчину пікнометр спочатку треба висушити у сушильній шафі, а потім охолодити в ексикаторі. Послідовно зважували масу порожнього сухого пікнометру, масу наповненого дистильованою водою і наповненого досліджуваним розчином.

Відносну густину розчину d визначали за формулою:

$$d = \frac{(m_2 - m)}{(m_1 - m)} \tag{2.6}$$

де m – маса порожнього пікнометра, г; m_1 – маса пікнометра з дистильованої водою, г; m_2 – маса пікнометра з досліджуваним розчином декстрину, г.

2.2.11. Методики визначення концентрації мікродомішок Cu(II), Cd(II), As(III) та Pb(II) методом інверсійної вольтамперометрії

З метою синтезу інкорпорованого декстрину з добавками харчових ортофосфатів кальцію буди проведені дослідження з доочищення солей кальцію та ортофосфатної кислоти від токсичних мікродомішок Cu(II), Cd(II), As(III) та Pb(II). Визначення концентрації цих солей проводили методом інверсійної вольтамперометрії. Стандартизовані розчини солей металів готували наступним чином. З наважок відповідних солей Cu(II), Cd(II) та Pb(II)

готовили по одному літру розчинів з концентрацією 1,00 мг/см^3 (основний розчин) в розрахунку на їх масу. Розчини арсену(III) готували із стандартного зразка з концентрацією 0,10 мг/см^3. Основні розчин при приготуванні підкислювали додаванням 1 см^3 перегнаної хлоридної кислоти і зберігали не більше 10 днів. Робочі розчини готували перед їх використанням у дослідах шляхом послідовного розведення:

- Робочий розчин I: 10,00 см^3 основного розчину розбавляли до 1000 см^3 дистильованою водою; 1,00 см^3 містить 10,0 мкг елементу;
- Робочий розчин II: 10,00 см^3 робочого розчину I розбавляли до 100,0 см^3 дистильованою водою; 1,00 см^3 містить 1,00 мкг елементу;
- Робочий розчин III: 10,00 см^3 робочого розчину II розбавляли до 100,0 см^3 дистильованою водою; 1,00 см^3 містить 0,100 мкг елементу.

Аналіз вмісту Cu(II), Cd(II), As(III) та Pb(II) проводили методом інверсійної вольтамперометрії з використанням полярографа ПУ-1 з триелектродною коміркою (робочий електрод – срібний амальгований або платиновий, хлорсрібний електрод порівняння і платиновий допоміжний макроелектрод).

Відібрані порції розчинів в закритих пробірках піддавали центрифугуванню (3000 об/хв протягом 2-3 хв), потім їх аліквоти по 10,00 см^3 переносили в мірні колби на 50,00 см^3, додавали по 0,5 мл 1% розчину $Hg(NO_3)_2$ для визначення Cu(II), Cd(II) або Pb(II) і доводили до мітки 0,1 М розчином HCl. Для визначення As(III) замість солі ртуті в колбу додавали 5 мл 0,1% розчину $HAuCl_4$, оскільки арсен не утворює амальгаму з ртуттю.

Перед вимірюваннями проводили підготовку поверхонь мікроелектродів: срібного для визначення Cu(II), Cd(II) та Pb(II) і платинового для визначення As(III). Електроди занурювали в HNO_3 (конц.) на 1-2 с, потім протягом 2-5 хв витримували в 0,1 М HNO_3 і промивали бідистилятом. Срібний мікроелектрод занурювали у ртуть на 30 с, потім надлишок ртуті знімали фільтрувальним папіром та переносили у бідистилят на 1-2 год.

Поверхню платинового мікроелектрода електрохімічно модифікували протягом 10 с при потенціалі +1,7 В.

Вимірювання вмісту Cu(II), Cd(II) та Pb(II) розпочинали з електрохімічного очищення індикаторного електрода при потенціалі +0,1 В протягом 10 с, потім проводили накопичення металів на поверхні електроду при потенціалі катодного виділення -1,2 В протягом 180 с при перемішуванні магнітною мішалкою. Далі перемішування припиняли і через 30 с проводили анодне розчинення в межах від -1,2 до -0,1 В.

Вимірювання вмісту As(III) розпочинали з електрохімічного очищення індикаторного електрода при потенціалі +0,8 В протягом 10 с, потім проводили накопичення арсену на поверхні електрода при потенціалі -0,7 В протягом 35 с. Далі перемішування припиняли і через 10 с проводили анодне розчинення в межах від -0,7 до +0,8 В.

Кожен зразок був проаналізований у трьох паралельних дослідженнях. Вимірювання інверсійних піків повторювали не менш 7 разів. У процесі аналізу експериментальних даних використовували статистичну обробку результатів (n = 7, P = 0,95, відносна похибка вимірювань – 7-9%).

Скляний посуд і піпетки для аналізу промивали в розчині «хромової суміші», потім багаторазово обполіскували водою і тричі бідистильованою водою. Безпосередньо перед використанням посуд промивали розчином азотної кислоти і ретельно обполіскували бідистилятом.

2.2.12. Методика розрахунку ізотерм розчинності фосфатів кальцію

Розчинність осадів фосфатів кальцію розраховували за формулою для добутку розчинності. Наприклад, для гідроксиапатиту кальцію $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$:

$$K_S = [Ca^{2+}]^{10}[PO_4^{3-}]^6[OH^-]^2 = (10\beta_0 S)^{10}(6\alpha_3 S)^6(S + C_{OH})^2, \qquad (2.7)$$

де S – розчинність, моль/л; α_i та β_i – частки аніонів та катіонів осаду з урахуванням реакцій дисоціації кислоти (K_1, K_2, K_3) і констант стійкості гідроксокомплексів катіона (K_1^*, K_2^*):

$$\alpha_3 = \frac{K_1 K_2 K_3}{[\mathrm{H}^+]^3 + [\mathrm{H}^+]^2 K_1 + [\mathrm{H}^+] K_1 K_2 + K_1 K_2 K_3}, \tag{2.8}$$

$$\beta_0 = \frac{1}{1 + [\mathrm{OH}^-] K_1^* + [\mathrm{OH}^-]^2 K_1^* K_2^*}. \tag{2.9}$$

В розрахунках використовували наступні значення добутків розчинності (в скобках вказані від'ємні логарифми їх значень): $Ca(H_2PO_4)_2 \cdot 2H_2O$ (1,14), $CaHPO_4 \cdot 2H_2O$ (6,59), $CaHPO_4$ (6,90), $Ca_8(HPO_4)_2(PO_4)_4$ (96,6) та $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$ (155).

2.2.13. Статистичний аналіз

Відтворюваність усіх вимірювань перевіряли за допомогою паралельних експериментів.

В якості оцінки розкиду даних щодо середнього було використано дисперсію S^2 (2.10) і стандартне відхилення (абсолютне S *(2.11)* і відносне S_r*(2.12)*):

$$S^2 = \frac{\sum_{i=1}^{n} (x_i - \bar{x})^2}{n-1}, \tag{2.10}$$

$$S = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^{n} (x_s - x_{cp})^2}{n-1}}, \tag{2.11}$$

$$S_r = \frac{S_x}{\bar{x}} \cdot 100\%. \tag{2.12}$$

Для оцінки похибки вимірювання розраховували стандартне відхилення середнього результату та імовірну помилку:

$$S_{\bar{x}} = \frac{S_x}{\sqrt{n}}, \tag{2.13}$$

$$\delta = S_{\bar{x}} * t_{P,f}, \tag{2.14}$$

де $t_{P;f}$ – коефіцієнт Стьюдента. Його значення залежить від кількості проведених визначень n, числа ступенів свободи f та вибраної ступені ймовірності (зазвичай обирають $P = 0{,}95$).

Грубі помилкові результати були відхилені шляхом виконання Q-тесту з довірчим рівнем 90%. Довірчий інтервал розраховували з довірчою ймовірністю 95%. Відносне стандартне відхилення вимірювань ступеня вилуговування амілози не перевищувало 2 %.

РОЗДІЛ 3
ДОСЛІДЖЕННЯ ПРОЦЕСІВ ТЕРМІЧНОЇ ОБРОБКИ КРОХМАЛІВ

На першому етапі досліджень нами було поставлено завдання експериментально і теоретично дослідити закономірності процесу термообробки крохмалю. Річ в тому, що розуміння властивостей крохмалів та механізмів процесів їх перетворень під час термічної обробки є важливим для покращення технологічних процесів та розробки нових модифікацій декстринів. На нашу думку, представляє інтерес дослідити закономірності цих процесів сучасними фізичними методами дослідження – мікроскопічним методом, термічними методами аналізу, ІЧ-спектроскопією та рентгенофазовим аналізом.

Як відомо, мікроскопічні дослідження дозволяють дослідити зміни у розмірах зерен крохмалю після їх термообробки. Це важливо, оскільки розмір зерен може впливати на кінетику розчинення крохмалю, його клейстеризації, а також на текстурні характеристики розчинів, що одержуються.

За допомогою термічного аналізу можливо досліджувати процеси дегідратації і декстринізації крохмалю та визначати температурні режими і ступінь перетворення, яким піддається крохмаль під час обробки.

В аналізі органічних сполук і матеріалів (в тому числі і крохмалів) широко використовують Фурьє-ІЧ-спектроскопію. Встановлення волнових чисел характеристичних смуг поглинання атомних груп та їх інтенсивностей дозволяє отримати інформацію як про будову сполук, так і про компонентний склад речовин, що досліджують.

Аналіз літературних даних свідчить, що дослідження крохмалів методом рентгенофазового аналізу є доволі перспективним заданням, оскільки цей метод дозволяє визначати ступеню кристалічності крохмалів та спостерігати вплив на неї умов модифікації. Наприклад авторами [96] показано, що навіть в процесі ферментативної модифікації крохмалів підвищується ступінь їх кристалічності та змінюється співвідношення поліморфних форм А і В.

Представляє інтерес дослідити такі закономірності і для декстринів. Нажаль, дослідженням закономірностей впливу термообробки крохмалів на їх кристалічну структуру приділено відносно мало уваги, що можна пояснити складністю дифракційної картини через високий вміст аморфної складової у структурі крохмалю.

3.1. Мікроскопічні дослідження впливу термічної обробки крохмалю на розміри його зерен.

Для вивчення впливу процесу термообробки на розміри гранул крохмалю, нами були проведені мікроскопічні дослідження полімерного матеріалу. Як відомо, гранули крохмалю мають різну форму та їх розміри варіюють від субмікронних до 100 мкм залежно від ботанічного джерела крохмалю [16]. На рис.3.1-3.3 представлені фотографії порошків нативного крохмалю. На рис. 3.4-3.7 представлені фотографії порошків термооброблених крохмалів. Як видно з наведених фотографій, зразки, що досліджувались, містять не тільки цілісні гранули різного розміру округлої форми, але також і частково зруйновані гранули з безліччю дрібніших осколків.

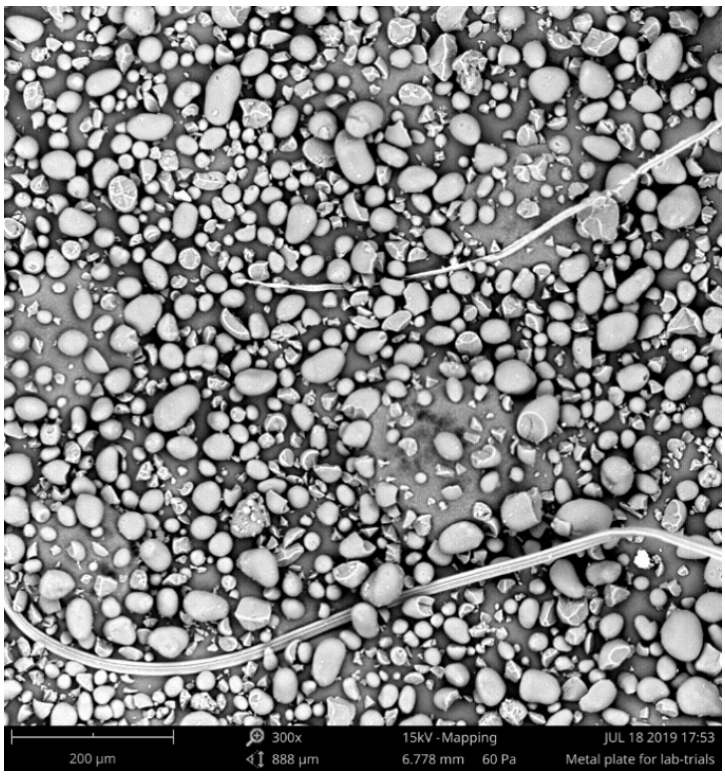


Рисунок 3.1 – Мікрофотографія зразка нативного крохмалю у масштабі 1:300.

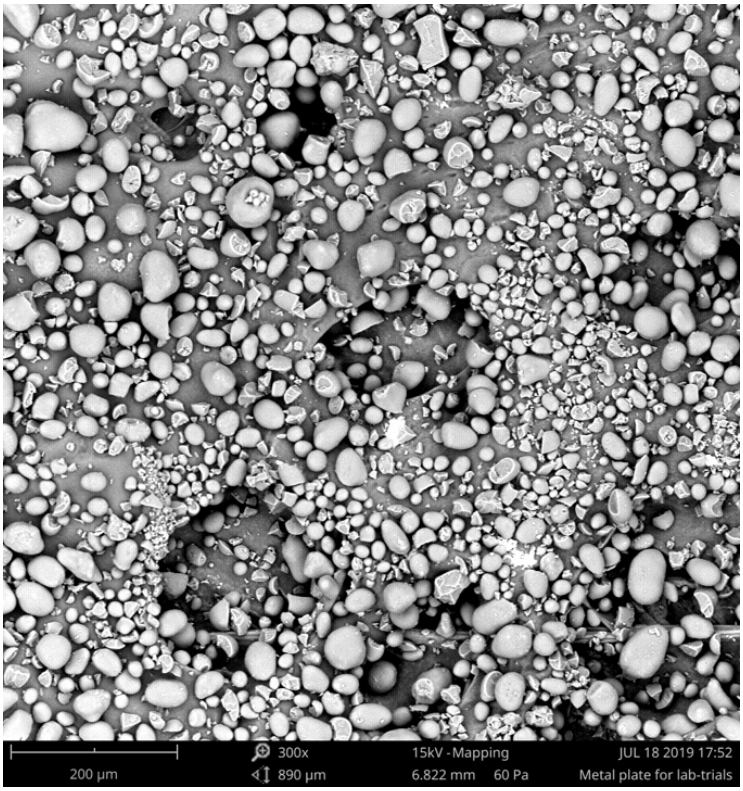


Рисунок 3.2 – Мікрофотографія іншого зразка нативного крохмалю у масштабі 1:300.

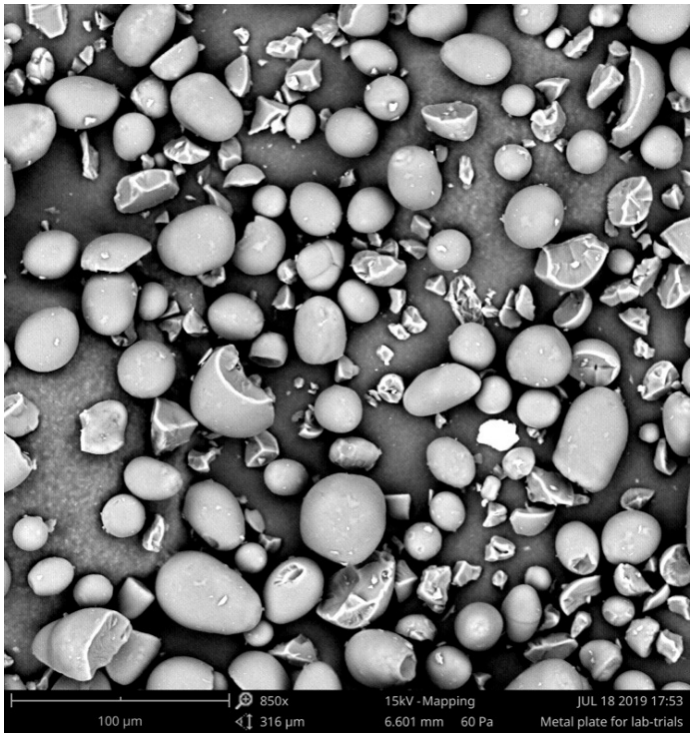


Рисунок 3.3 – Мікрофотографія нативного картопляного крохмалю у масштабі 1:850.

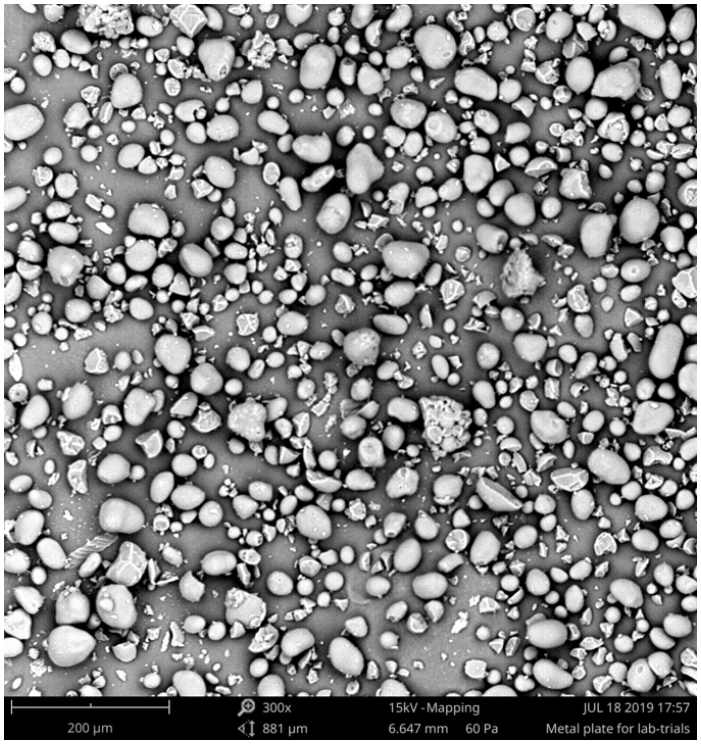


Рисунок 3.4 – Мікрофотографія зразка термообробленого крохмалю у масштабі 1:300.

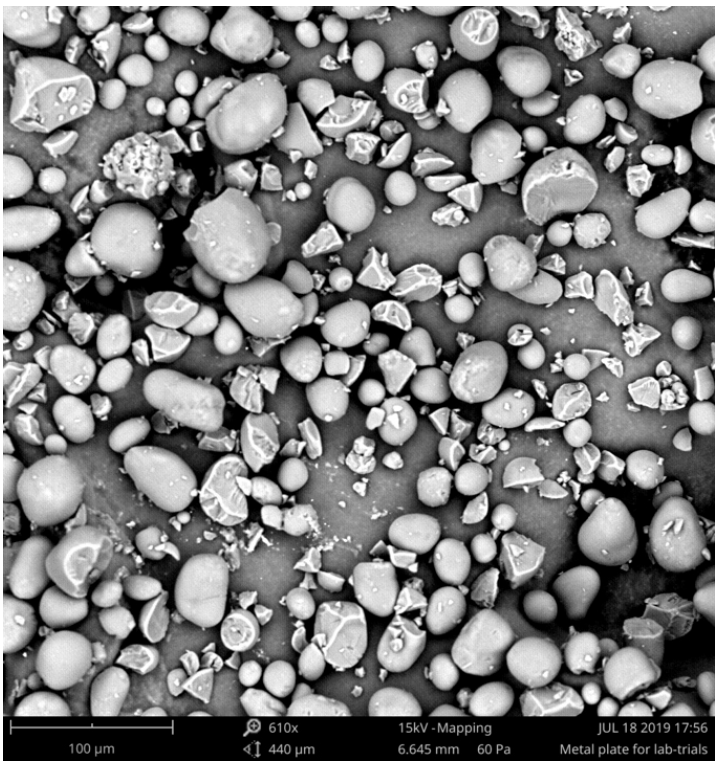


Рисунок 3.5 – Мікрофотографія зразка термообробленого крохмалю у масштабі 1:610.

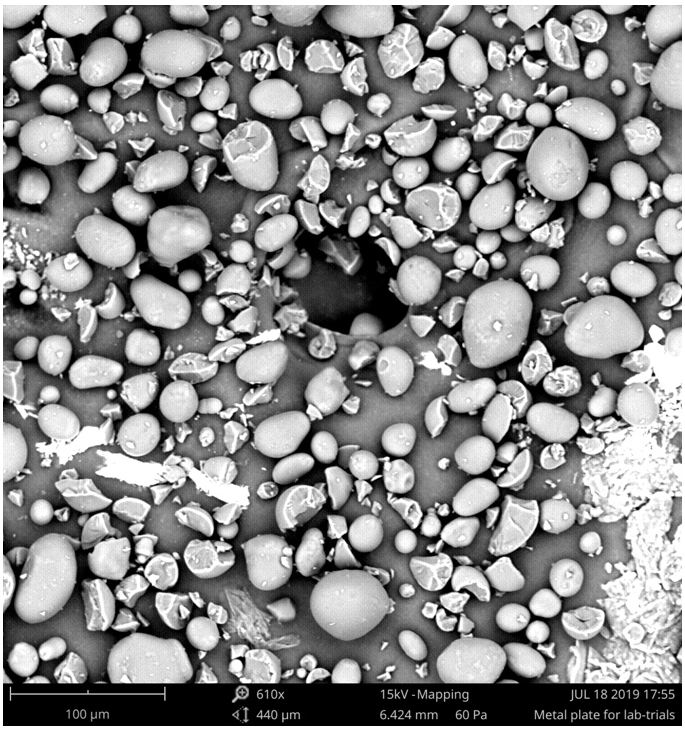


Рисунок 3.6 – Мікрофотографія іншого зразка термообробленого крохмалю у масштабі 1:610.

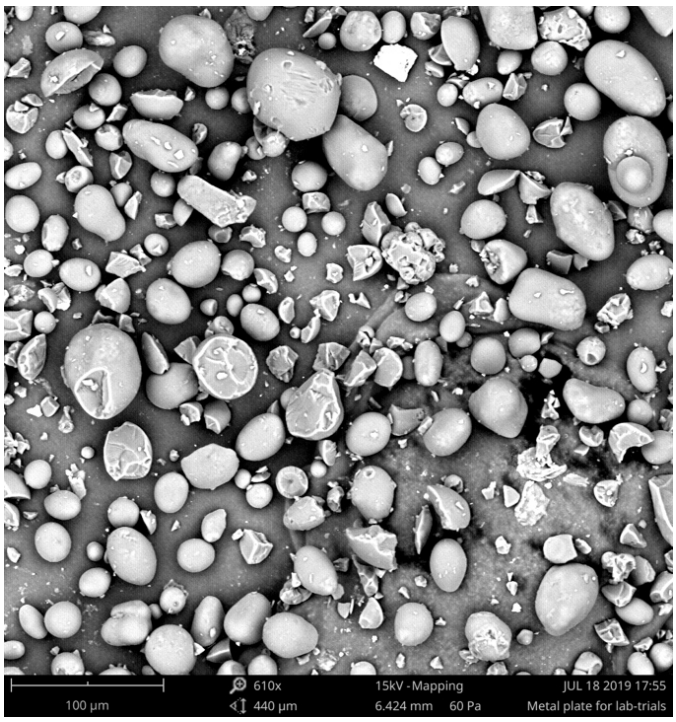


Рисунок 3.7 – Мікрофотографія ще одного зразка термообробленого крохмалю у масштабі 1:610.

На рис.3.8 наведені розрахункові криві розподілу частинок крохмалю за розмірами. У розрахунках використовували фотографії зразків, що представлені на рис.3.3 і 3.5. Враховували як цілісні, так і зруйновані гранули у діапазоні від 5 до 70 мкм. Діаметр часток визначали як найбільший їх розмір. Результати підрахунків кількості частинок на мікрофотографіях були апроксимовані гаусовими функціями. Згідно з цими апроксимаціями, найбільш ймовірний розмір частинок вивченого зразка нативного крохмалю становив 24,4 мкм з напівшириною розподілу кривої Гауса 25,1 мкм. Після термообробки крохмалю протягом однієї години при 135°С максимум кривої розподілу змістився до 21,7 мкм, а півширина кривої зменшилася до 21,3 мкм.

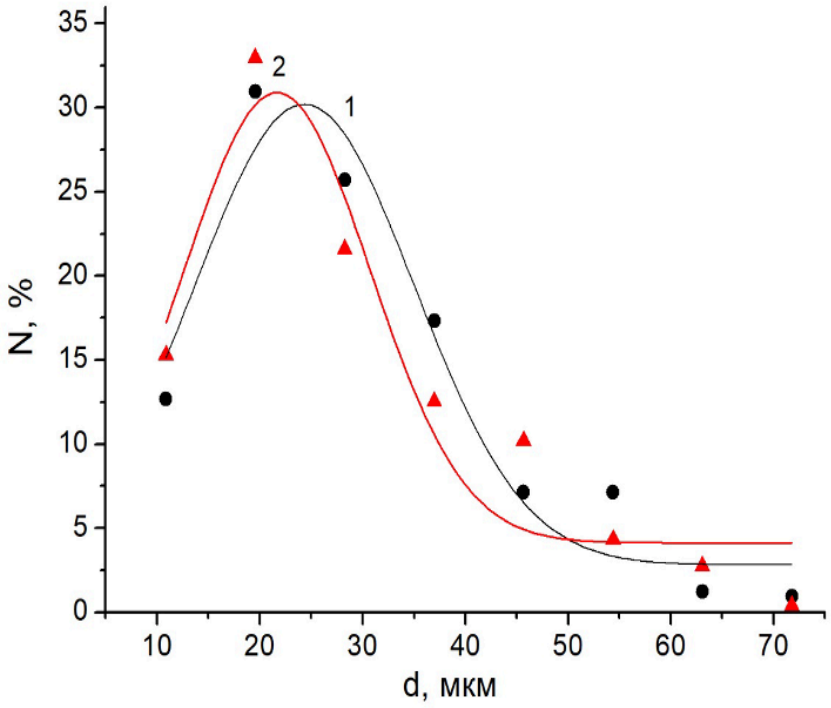


Рисунок 3.8 – Розподіл гранул за розмірами для нативного (чорні маркери, крива 1) та термообробленого (червоні маркери, крива 2) крохмалів.

Зменшення розмірів частинок крохмалю після його термообробки добре пояснюється їх дегідратацією та зміною ступеню упаковки макромолекул біополімеру внаслідок їх можливої деструкції та реполімеризації. Проте якісно вигляд крохмальних частинок після термообробки не змінився. Таким чином, обидва зразки крохмалю характеризуються однаковою морфологією і до них можна застосовувати однакові моделі процесу вилуговування амілози.

3.2. Дослідження процесів дегідратації і декстринізації крохмалів методами термічного аналізу (картопляний і кукурудзяний в порівнянні).

Процеси декстринізації крохмалю неодноразово вивчали термічними методами аналізу [5, 39, 68-70, 94, 97-108].

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 °С. Цілком очевидно, що відсоток втрати маси в цій частині термограми залежить від вологості зразків крохмалю [102]. Як правило, вважається, що процес дегідратації не впливає на термічне розкладання крохмалю, оскільки вся вода випаровується до початку його розкладання [99,100].

Друга стадія зменшення маси на ТГ кривих, яку автори [103] називають головною стадією розкладання крохмалю, починається при 200°С і закінчується приблизно при 350 °С. Повідомляється, що при термічному розкладанні крохмалю на цій стадії виділяється вода, вуглекислий газ, монооксид вуглецю, ацетальдегід, метан, фуран і 2-метилфуран. Можливі хімічні шляхи перетворення крохмалю представлені на рис.3.9 за даними авторів [99]. 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, присутності каталізатору тощо.

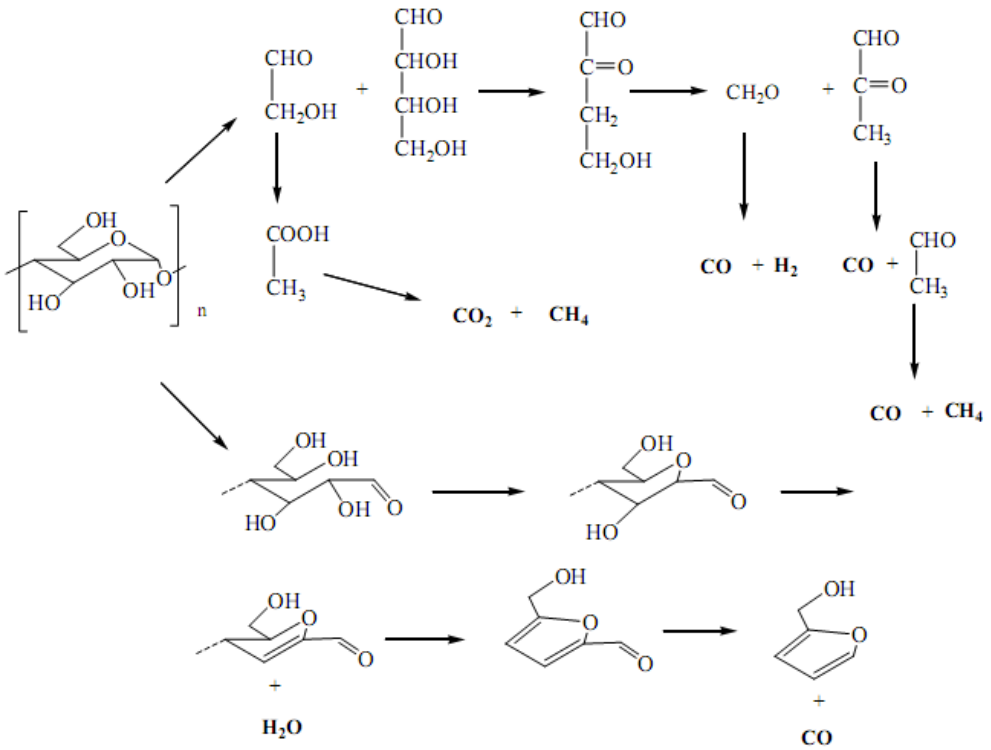


Рисунок 3.9 – Можливі хімічні шляхи перетворення крохмалю [97].

Одним із основних питань, що постають при досліджені процесів термообробки крохмалів, є питання про зв'язок між їх складом і термічними властивостями. Кінетику термічної деградації крохмалів з різним ботанічним походженням досліджували автори [98]. 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 маніоки. 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 [99] 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. Проведені ними розрахунки показали, що розкладання крохмалю з більшою кількістю амілопектину потребує більшої енергії активації.

За даними авторів [103] в інтервалі 290-330 °С енергія активації складає 66,5 кДж/моль для картопляного крохмалю і 167 кДж/моль для кукурудзяного крохмалю. Автори [102] провели аналогічні розрахунки для крохмалю солодкої картоплі і встановили, що енергія активації складає 174 кДж/моль. Таким чином, на відміну від даних авторів [98] дослідження авторів [99,102,103] свідчать, що закономірності процесів термічних перетворень крохмалів певною мірою залежать від ботанічного походження крохмалю, а значить і від їх молекулярного складу та структури.

На рис.3.10-3.13 представлені отримані термограми для картопляного і кукурудзяного крохмалів. Для деталізації процесів вимірювання проводили окремо для двох температурних інтервалів 25-250 та 125-350 °С.

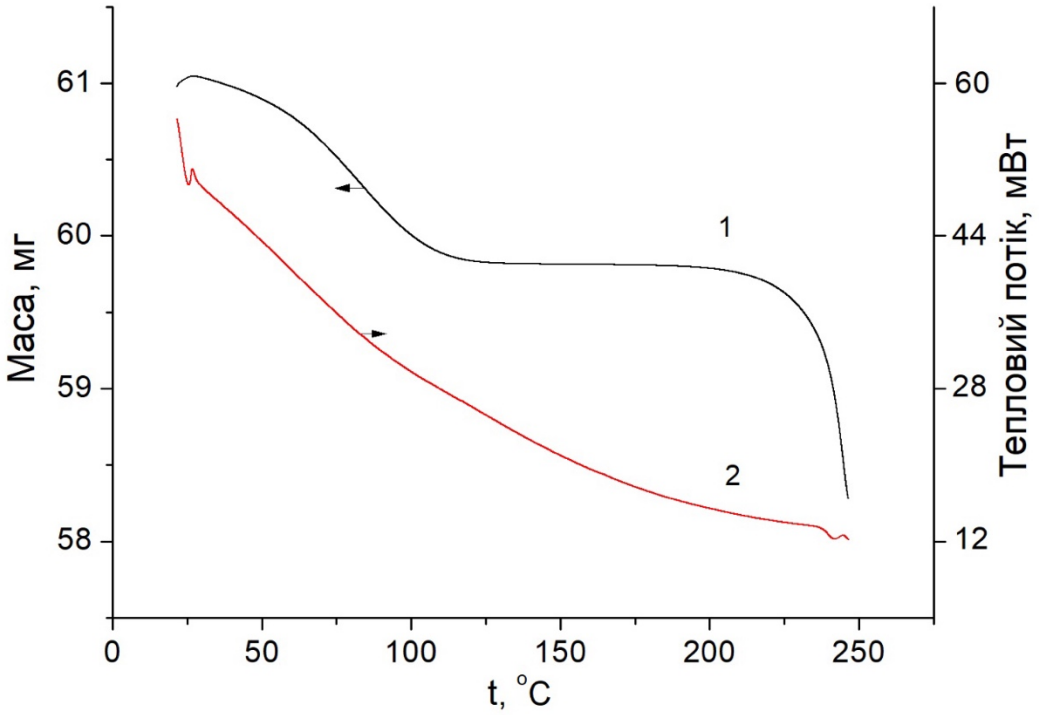


Рисунок 3.10 – Криві ТГА (1) та ДСК (2) для картопляного крохмалю при швидкості нагрівання 1 °С/хв в інтервалі температур 25-250 °С.

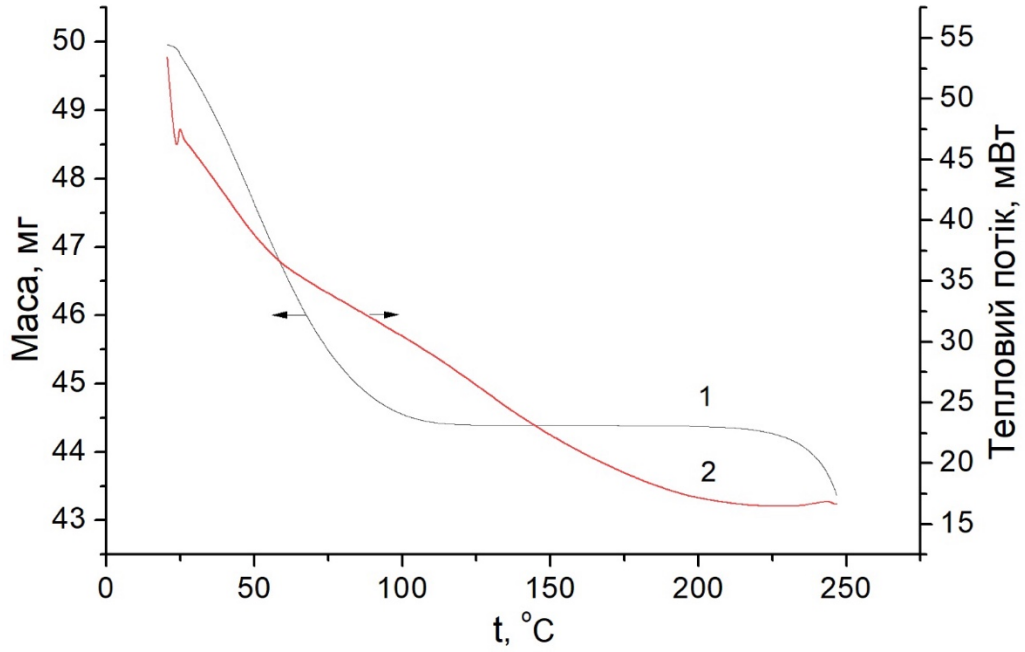


Рисунок 3.11 – Криві ТГА (1) та ДСК (2) для кукурудзяного крохмалю при швидкості нагрівання 1 °С/хв в інтервалі температур 25-250 °С.

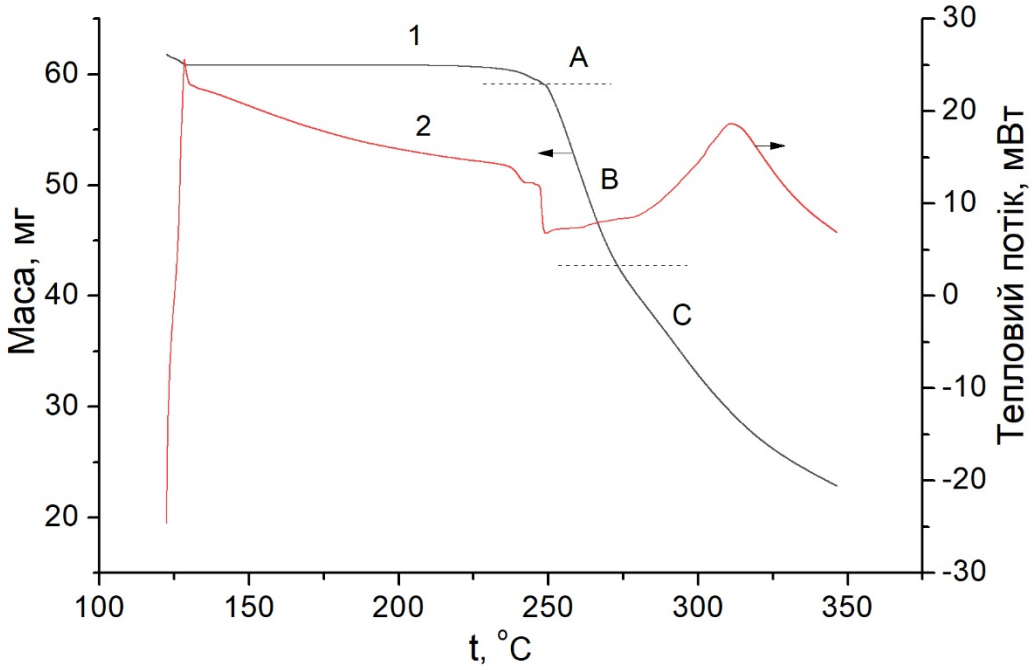


Рисунок 3.12 – Криві ТГА (1) та ДСК (2) для картопляного крохмалю при швидкості нагрівання 1 °С/хв в інтервалі температур 125-350 °С. (Тут і на рис.3.13 літерами А, В і С позначені ділянки ТГ-кривих, що відрізняються швидкістю процесів деструкції крохмалів з утворенням летких продуктів реакцій).

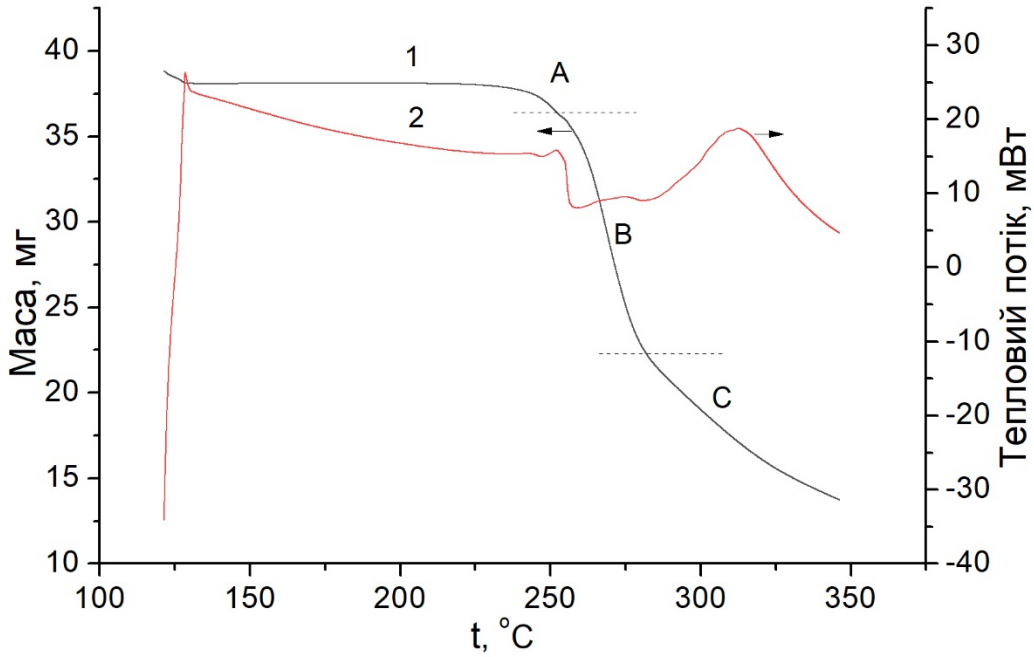


Рисунок 3.13 – Криві ТГА (1) та ДСК (2) для кукурудзяного крохмалю при швидкості нагрівання 1 °С/хв в інтервалі температур 125-350 °С.

Як видно з рис.3.10 і 3.11, обидва крохмалі характеризуються аналогічними ділянками втрати маси при нагріванні, які починаються одразу ж, коли температура лише підвищується, і закінчується приблизно при 120 °С. Доведено, що ці ділянки обумовлені дегідратацією крохмалів і відсоток втрати маси в цій частині термограми залежить від вологості зразків крохмалю [102]. Подальше нагрівання крохмалів супроводжується повторним зменшенням маси (рис.3.12 і 3.13), що пояснюється їх термічною деструкцією з виділенням води, оксидів карбону, ацетальдегіду, метану і фуранів [99]. Як правило, до цієї ділянки на ТГ-кривій відносять сукупність низки хімічних процесів (див. схему можливих перетворень полісахаридів на рис.1), однак при розрахунках кінетичних параметрів розглядають її як сумарний результат процес піролізу, усереднюючи його кінетичні характеристики.

Таке усереднення нам представляється неправильним, оскільки за нашими даним стадію розкладання крохмалів в інтервалі температур 200-350 °С слід розглядати, як сукупність трьох послідовних процесів. Річ в тому, що на диференційних ТГ-кривих для обох крохмалів спостерігаються по три екстремуми (рис.3.14 і 3.15). На ДСК-кривих обох крохмалів спостерігаються ендоефекти, які добре корелюють з положенням екстремумів на ТГ-кривих. На рис.3.12 і 3.13 такі ділянки ТГ-кривих позначені літерами А, В і С.

В табл.3.1 наведені дані про температури ендо- і екзоефектів на кривих ДСК для досліджених зразків крохмалів.

Таблиця 3.1 – Температури ендо- і екзоефектів на кривих ДСК для картопляного і кукурудзяного крохмалів.

	Картопляний крохмаль	Кукурудзяний крохмаль
Температури ендоефекту, °С	70* (дегідратація); 130 (процес топлення низькомолекулярної фракції амілози); 242,4 (деструкція); 249,2 (деструкція)	40* (дегідратація); 130 (процес топлення низькомолекулярної фракції амілози); 247,4 (деструкція); 258,8 (деструкція)
Температура екзоефекту, °С	311,0 (деструкція)	311,0 (деструкція)

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

В інтервалі температур 25-250 °С за обраних умов досліджень явні ендоефекти не спостерігаються (рис.3.14), оскільки після попередньої дегідратації під вакуумом 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 проведено їх диференціювання. Результати диференціювання кривих ДСК представлено на рис.3.15 і 3.16.

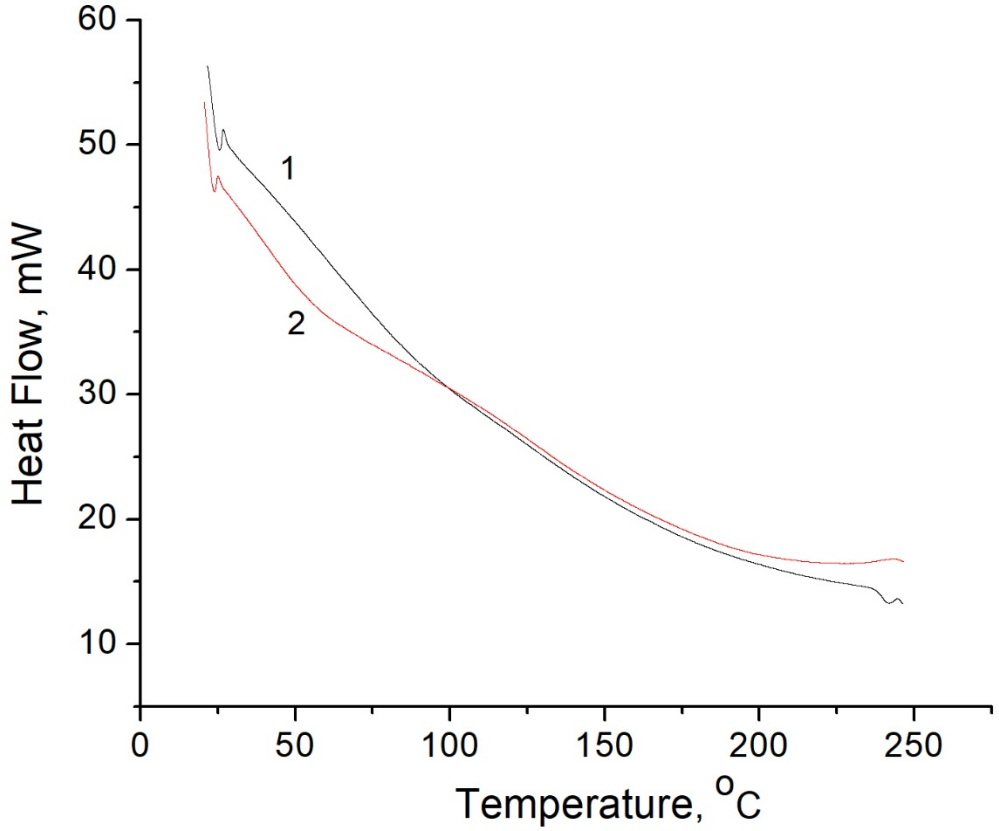


Рисунок 3.14 – Термограми ДСК для картопляного (1) і кукурудзяного (2) крохмалів в інтервалі 25-250 °С.

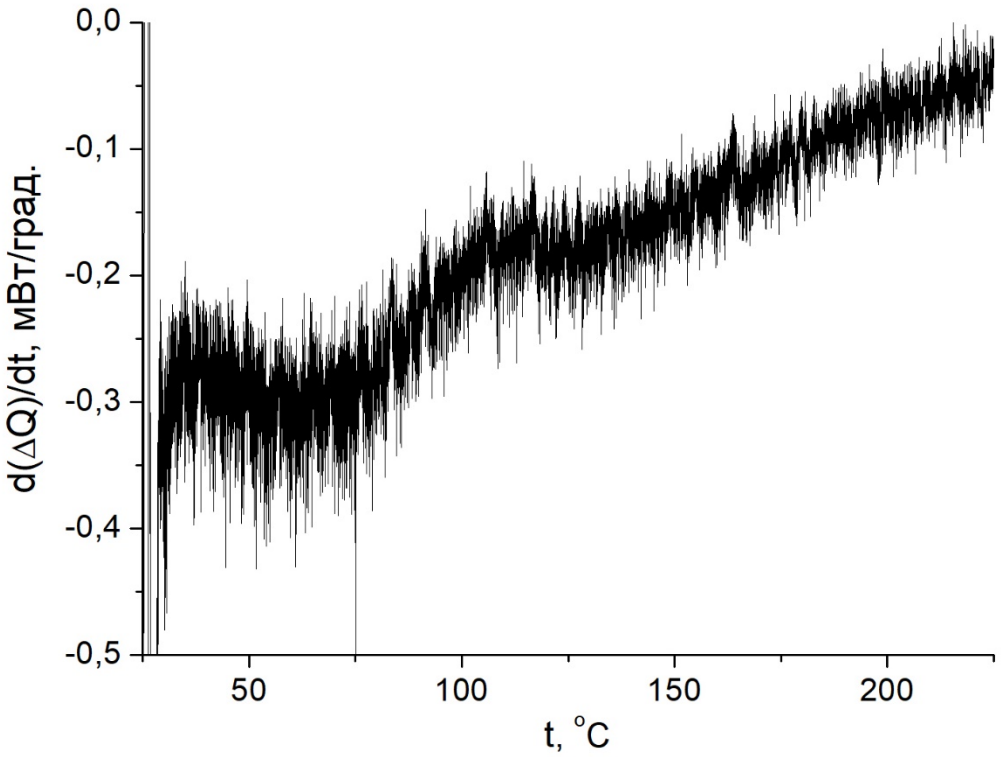


Рисунок 3.15 – Результати диференціювання термограм ДСК для картопляного крохмалю.

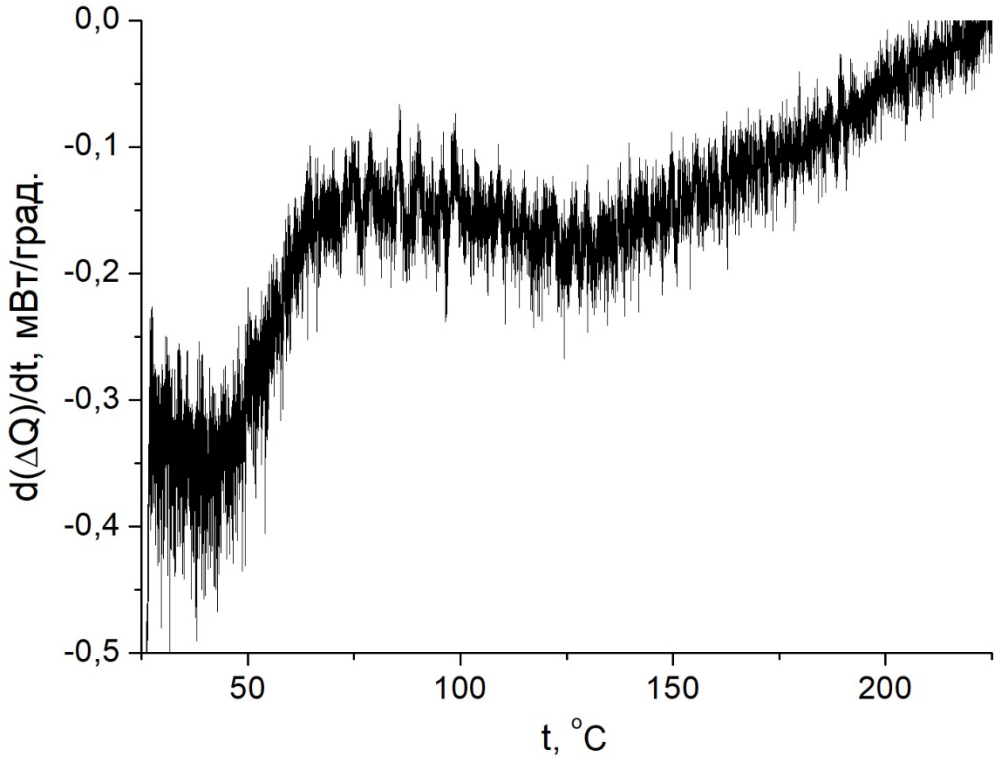


Рисунок 3.16 – Результати диференціювання термограм ДСК для кукурудзяного крохмалю.

Результати диференціювання показали, що на кривій $d(\Delta Q)/dt = f(t)$ для картопляного крохмалю є два екстремуми (тобто ендоефекти) при 70 і 130°С. Для кукурудзяного крохмалю такі екстремуми розташовані при 40 і 130 °С. Якщо ендоефекти при 40 і 70 °С співпадають з ділянками зменшення маси, то екстремуми при 130°С 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» на стільке мале, що на кривих ДСК за обраних умов їх реєстрації ми не спостерігаємо явного ендоефекту.

Ендоефекти в інтервалі температур 25-250 °С були досліджені нами також методом диференційного термічного аналізу (ДТА) при різних швидкостях нагріву в інтервалі 1-20 °С/хв. На рис.3.17 представлено приклад отриманих даних для кукурудзяного крохмалю.

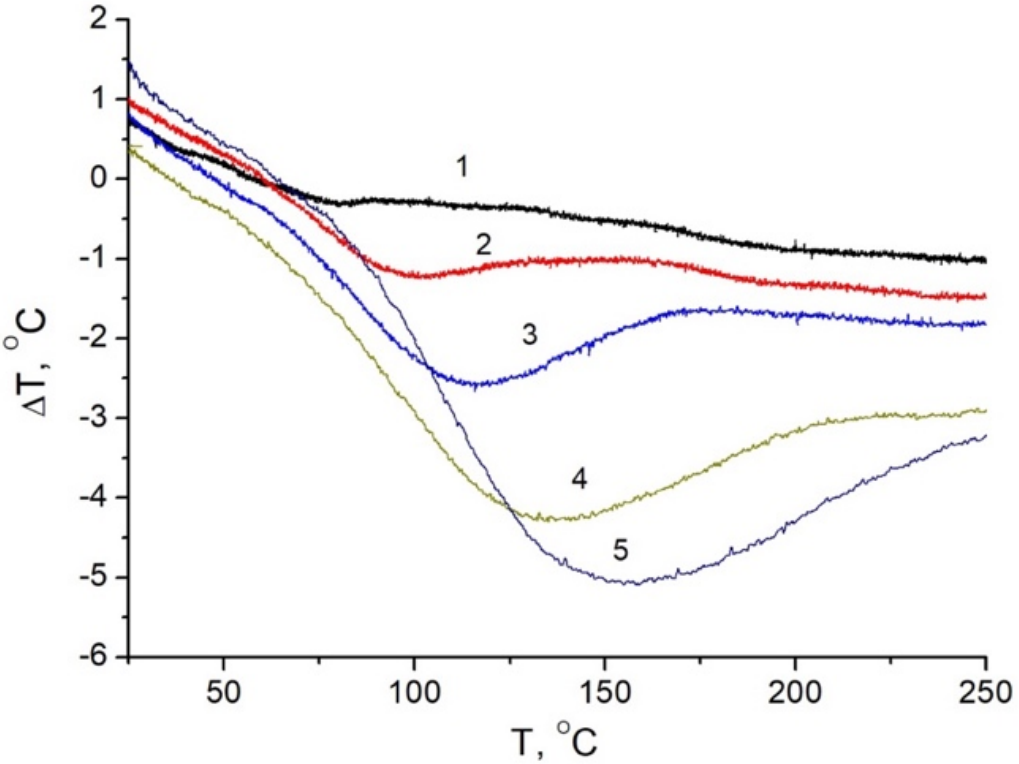


Рисунок 3.17 – Криві ДТА нативного крахмалю для швидкостей нагріву 1 (1), 2,5 (2), 5 (3), 10 (4) та 20 (5) °С/хв.

Відповідно до рис.3.17, на кривих ДТА спостерігаються ендоефекти з мінімумами температур: ~80°С при швидкості нагріву 1°С/хв., 100°С при швидкості 2,5°С/хв., 117°С при швидкості 5°С/хв., 135°С при швидкості 10°С/хв. та 155°С при швидкості 20°С/хв.

Як відомо, величини температур в максимумах ДТА-кривих, визначені при різних швидкостях нагріву зразків, пов'язані рівнянням Кісінджера:

$$\ln \frac{F}{T_m^2} = K - \frac{E_a}{RT_m} \tag{3.1}$$

де F – швидкість нагріву, T_m – температура в піку ендотермічного ефекту, К – константа для даного зразку, що включає порядок реакції та величину ступеня перетворення в момент максимальної швидкості процесу.

На рис.3.18 показані результати обробки даних рис.3.17 у координатах рівняння Кіссінджера. Ендоефект при швидкості нагріву 1°С/хв. добре підкоряється лінійній залежності в разі його локації при 80°С. З кута нахилу прямої рис.3.18 знайдено, що уявна енергія активації процесу дегідратації кукурудзяного крохмалю становить 43,7 кДж/моль.

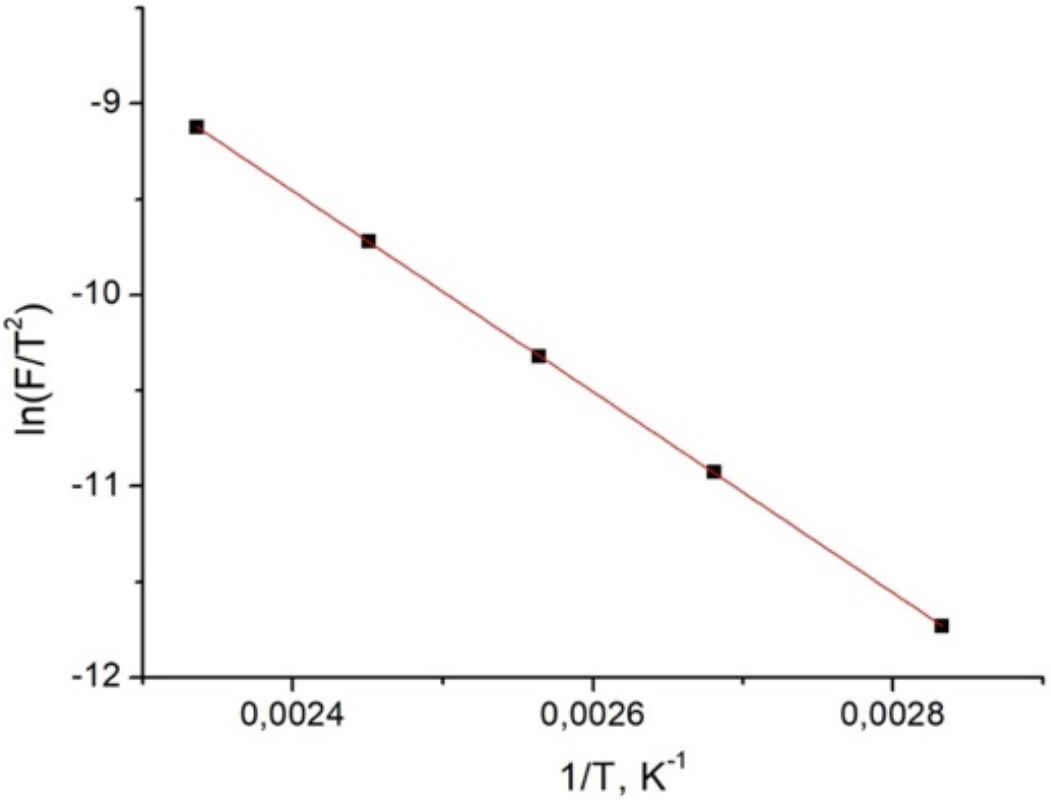


Рисунок 3.18 – Результати перетворення ДТА-кривих в координатах рівняння Кіссінджера.

Слід відмітити, що дослідження процесу дегідратації кукурудзяного крохмалю методом ДТА при різних швидкостях нагріву показали дещо інші результати, ніж дослідження методом ДСК: ендоефект спостерігається не при 80, а при 40 °С. Відмінність цих досліджень полягає в ступені гідратації крохмалю. Зразки крохмалю в експериментах методом ДТА не піддавали попередній дегідратації і тому вони вміщували 13,5 % гідратної та адсорбованої води. Слід відмітити, що залежність кінетичних параметрів процесу дегідратації крохмалю від вмісту води добре відома. Наприклад, за даними авторів [39, 69, 70], зі збільшенням вмісту вологи в крохмалях на їх термограмах в інтервалі 20-100 °С спостерігається лише один ендотермічний пік приблизно при 75°С. Очевидно, при надлишку води її молекули не утворюють по декілька водневих зав’язків, тобто мають меншу енергію зв’язку з полісахаридами крохмалю.

Представляє інтерес вирішити питання про те, що більшою мірою впливає на процеси декстринізації крохмалів – хімічний склад полісахаридів або їх ботанічне походження. Тому було поставлене завдання визначити і порівняти кінетичні параметрі процесів дегідратації та декстринізації картопляного і кукурудзяного крохмалів.

3.3. Кінетика процесів дегідратації і декстринізації нативних крохмалів.

В попередньому розділі описано результати досліджень методами термічного аналізу процесів, що мають місце при термічній модифікації крохмалів. Як відомо, криві термогравіметричного (ТГ) аналізу можна використати для обчислення кінетичних параметрів процесу, якщо він протікає із зміною маси зразка, що досліджується. На кривих ТГ крохмалів є такі ділянки, що пояснюються видаленням води і ряду летких сполук, які утворюються при деструкції полісахаридів крохмалю. Тому було поставлено завдання більш детально проаналізувати отримані ТГ-криві і обчислити значення енергій активації процесів. Як відомо, за величиною енергії активації можна судити про механізм процесів та визначати стадії, що лімітують їх швидкості.

На рис.3.19, 3.21 і 3.23 представлені отримані термогравіметричні дані для картопляного і кукурудзяного крохмалів. Для деталізації процесів вимірювання проводили окремо для двох температурних інтервалів 25-250 та 120-350°С. Термічний аналіз проводили за допомогою SDT Q600. Параметри печі STD були встановлені наступним чином: дегідратація при постійній температурі 25°С впродовж 30 хв. з подальшим нагріванням в атмосфері N_2 зі швидкістю 1°С/хв до 250°С. При реєстрації термограм в інтервалі 120-350°С зразки крохмалів попередньо піддали ізотермічній витримці за температури 120°С впродовж години, а потім проводили вимірювання зі швидкістю 1°С/хв.

На рис. 3.20, 3.21, 3.24 і 3.25 представлені результати диференціювання ТГ-кривих з метою визначення значень температур, при яких досягається максимальна швидкість втрати маси зразків крохмалів.

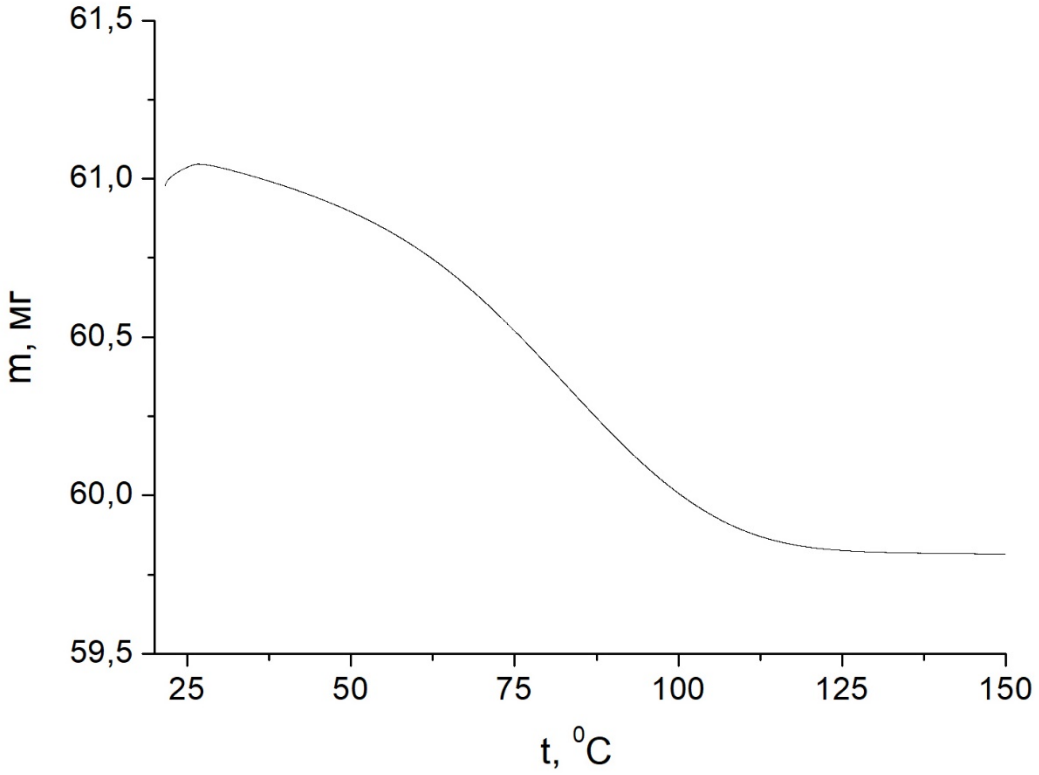


Рисунок 3.19 – Крива ТГА для картопляного крохмалю при швидкості нагрівання 1 °С/хв в інтервалі температур 25-150 °С.

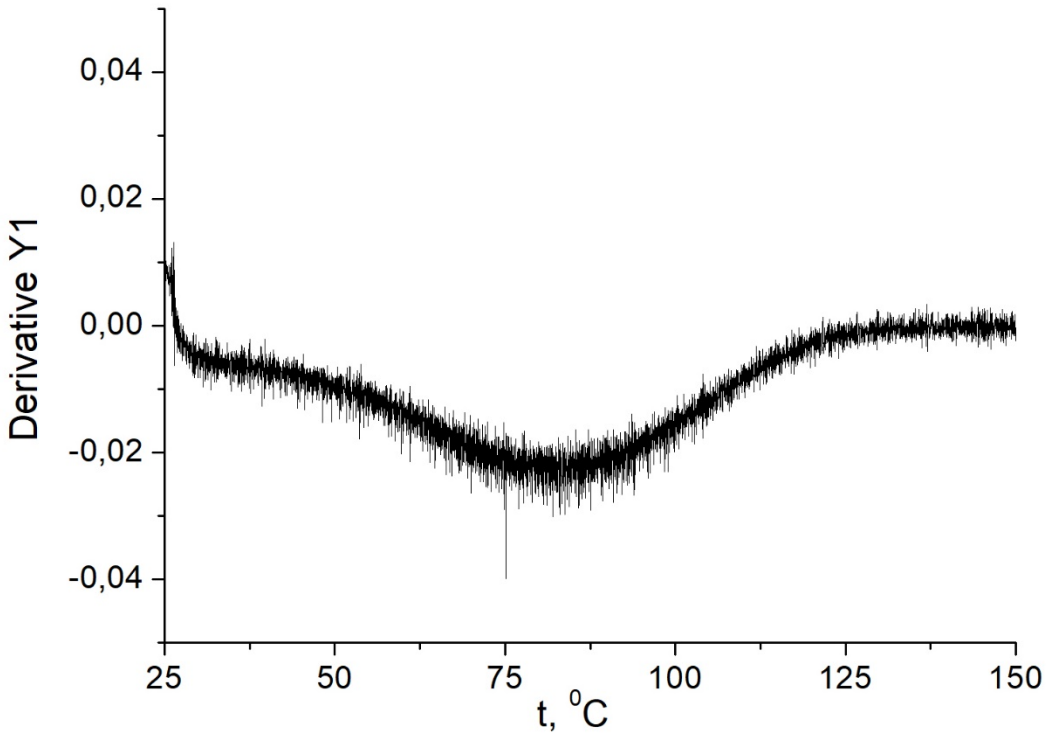


Рисунок 3.20 – Диференційна ТГ-крива для картопляного крохмалю в інтервалі температур 25-150 °С.

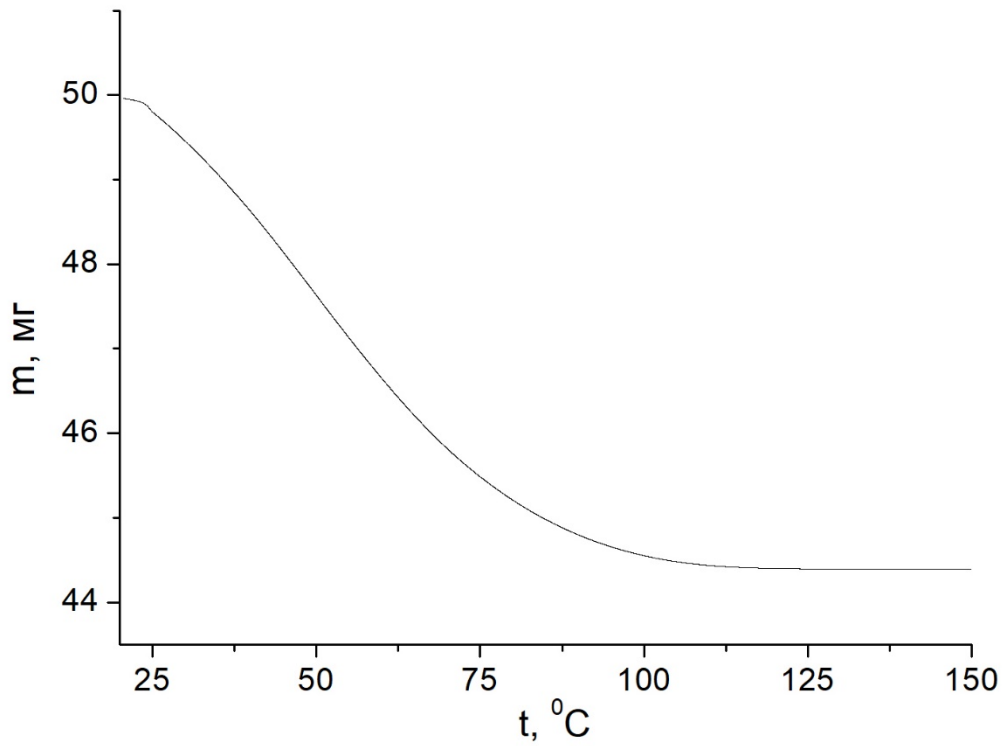


Рисунок 3.21 – ТГ-крива для кукурудзяного крохмалю при швидкості нагрівання 1 °С/хв в інтервалі температур 25-150 °С.

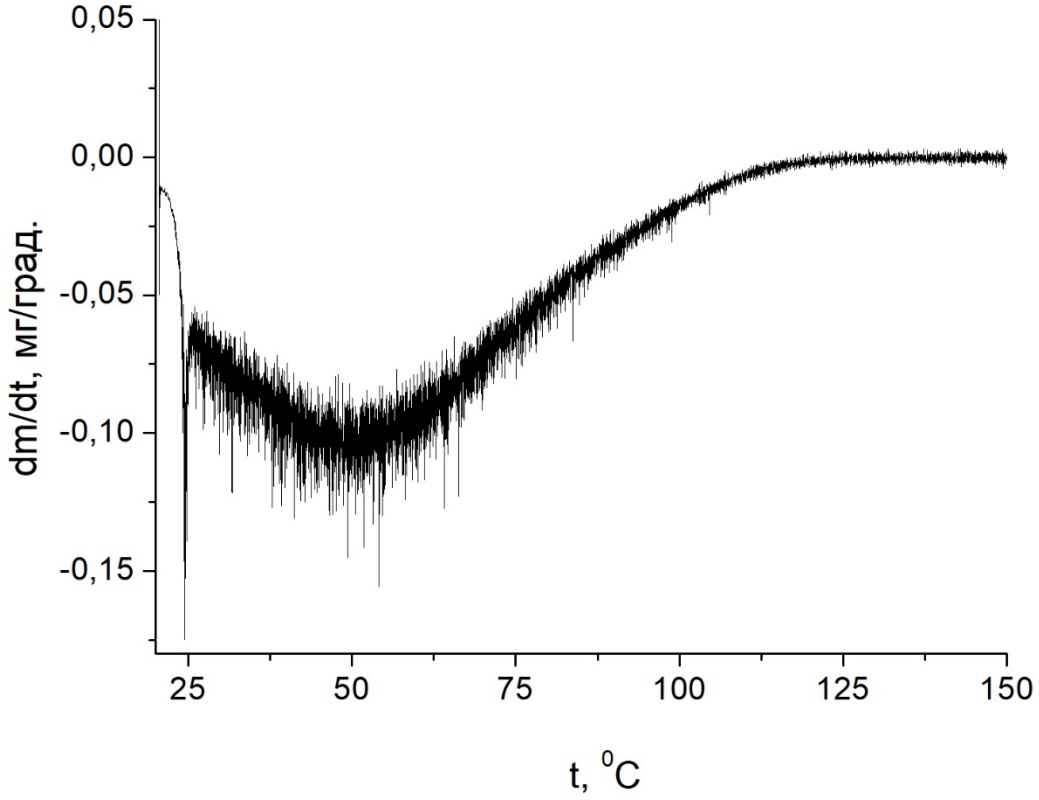


Рисунок 3.22 – Диференційна ТГ-крива для кукурудзяного крохмалю в інтервалі температур 25-150 °С.

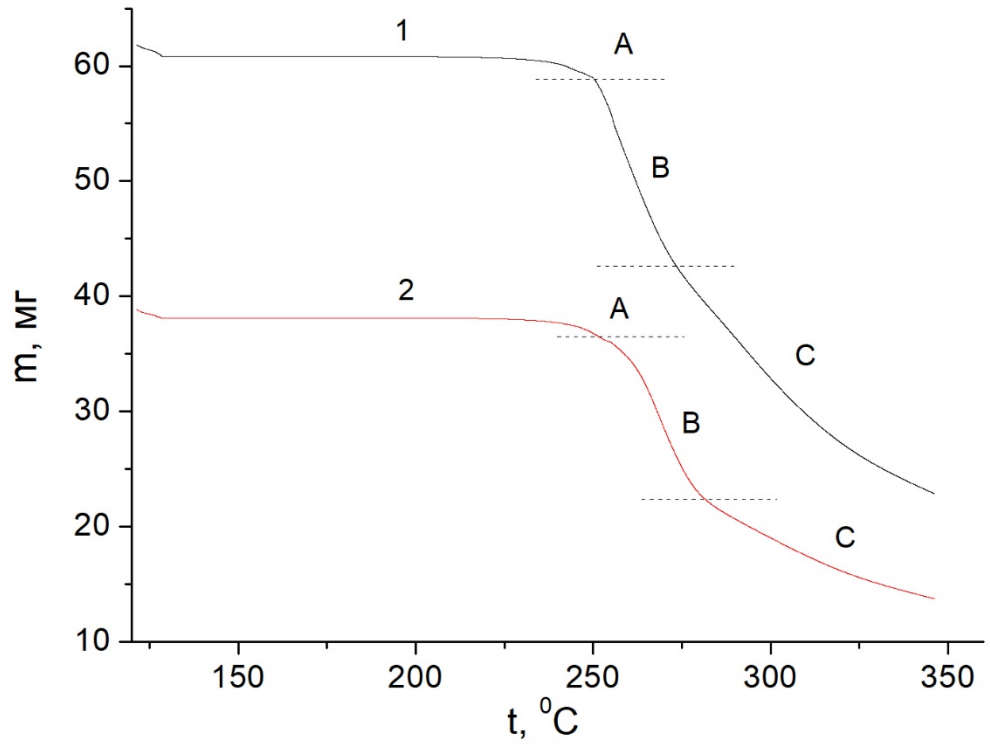


Рисунок 3.23 – ТГ-криві для картопляного (1) і кукурудзяного (2) крохмалів в інтервалі 125-350 °С. (Літерами А, В і С позначені різні ділянки

ТГ-кривих, що відрізняються швидкістю процесів деструкції крохмалів з утворенням летких продуктів реакцій).

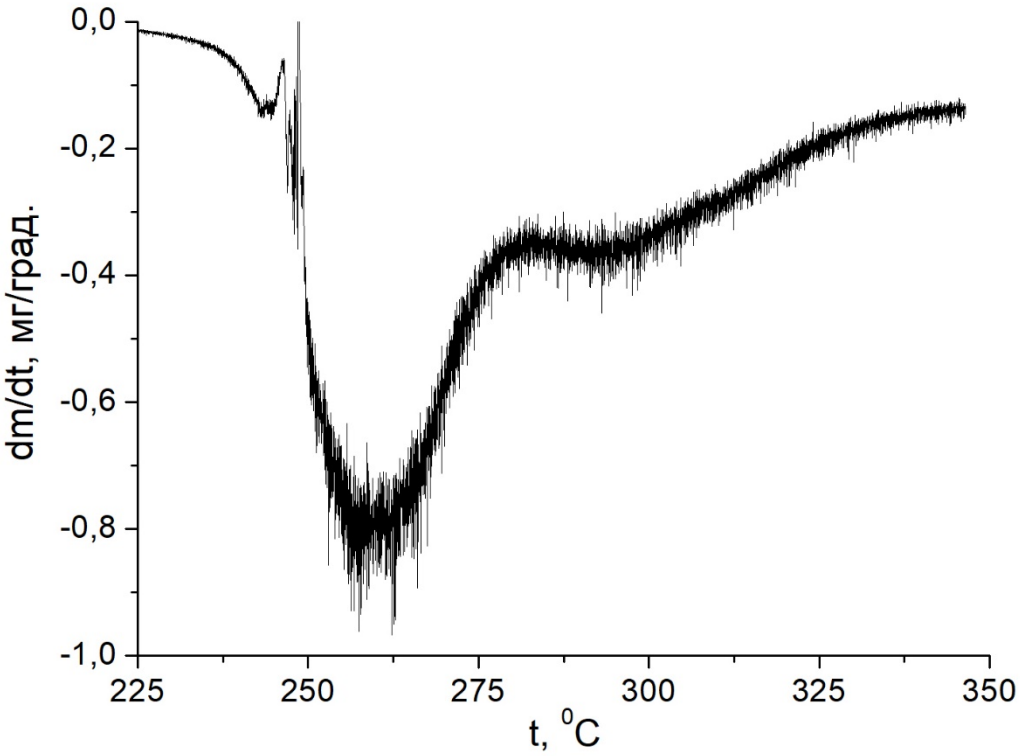


Рисунок 3.24 – Диференційна ТГ-крива для картопляного крохмалю в інтервалі температур 225-350 °С.

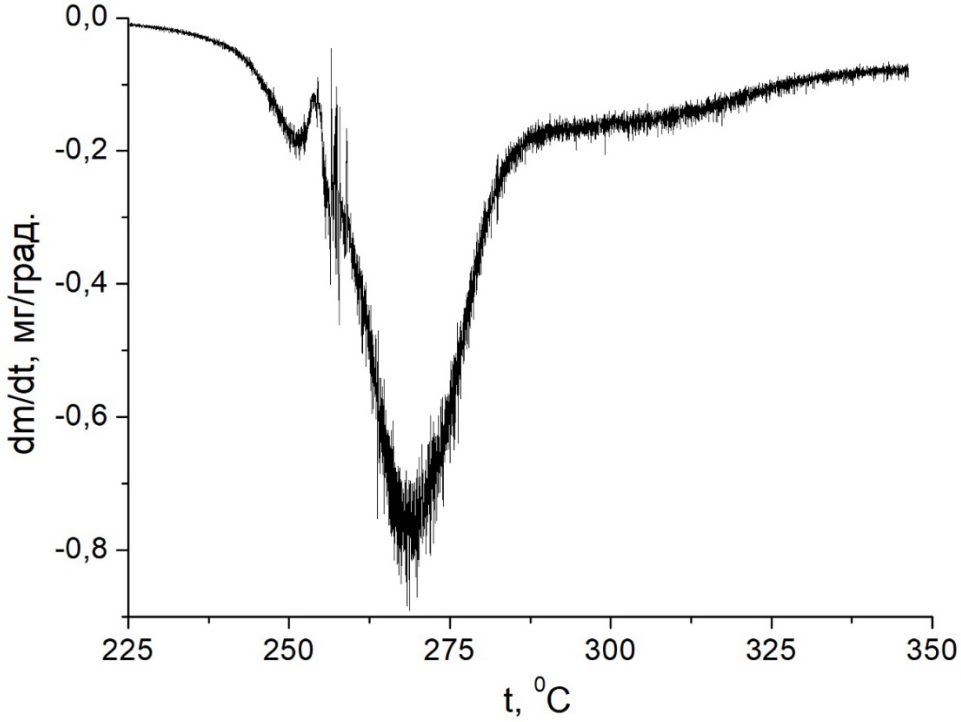


Рисунок 3.25 – Диференційна ТГ-крива для кукурудзяного крохмалю в інтервалі температур 225-350 °С.

Як видно з рис.3.19, 3.21 і 3.23, обидва крохмалі характеризуються аналогічними ділянками втрати маси при нагрівання. Початковою стадією є дегідратація, яка починається одразу ж, коли температура лише підвищується, і закінчується приблизно при 120 °С.

Подальше нагрівання полімерних матеріалів супроводжується повторним зменшенням маси, що починається при 200°С і закінчується приблизно при 350°С. Цю ділянку пояснюють термічною деструкцією крохмалів з виділенням води, оксидів карбону, ацетальдегіду, метану і фуранів. Як правило, до цієї ділянки на ТГ-кривій відносять сукупність низки хімічних процесів (рис. 3.9), однак при розрахунках кінетичних параметрів розглядають її як сумарний результат процес піролізу, усереднюючи його кінетичні характеристики.

Таке усереднення нам представляється неправильним, оскільки за нашими даними (рис.3.23) стадію розкладання крохмалів в інтервалі температур 200-350°С слід розглядати, як сукупність трьох послідовних процесів. Річ в тому, що на диференційних ТГ-кривих для обох крохмалів спостерігаються по три екстремуми (рис.3.24 і 3.25). На ДСК-кривих обох крохмалів спостерігаються ендоефекти, які добре корелюють з положенням екстремумів на ТГ-кривих. На рис.3.23 такі ділянки ТГ-кривих позначені літерами А, В і С.

Як відомо, для процесів зменшення маси, швидкості яких підпорядковуються кінетичним рівнянням першого (або псевдопершого) порядку, енергія активації може бути розрахована за формулою Горовиця-Мецгера:

$$\ln\ln\left(\frac{W_0 - W_k}{W - W_k}\right) = \frac{E_a \Theta}{R T_m^2}, \qquad (3.2)$$

де W_0 і W_k – початкова і кінцева маси зразка; W – маса зразка при температурі T; T_m – температура, при якій досягається максимальна швидкість зменшення маси зразка; Θ – наведена температура ($\Theta = T - T_m$); Еа – умовна енергія активації.

Це рівняння запропоновано Горовицем і Мецгером [111] 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.

Результати обробки експериментальних даних рис. 3.19, 3.20 і 3.23 за рівнянням (3.2) представлені на рис.3.26 і 3.27. 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. Оскільки ділянки А, В і С на рис.3.23 частково перекриваються одна іншою, то значення T_m також частково варіювали до досягнення найкращої лінійної кореляції. З цієї причини значення T_m у ряді випадків декілька відрізняються від значень температур екстремумів на кривих диференціювання термограм, що показані на рис. 3.20, 3.22, 3.24 і 3.25. Значення обраних T_m, як і результати розрахунків енергій активації досліджених ділянок термограм, що знайдені з тангенсів кутів нахилу отриманих прямих, представлено в табл.3.2 і 3.3.

В табл.3.2 і 3.3 для порівняння також наведені дані про температури ендо- і екзоефектів на кривих диференційної скануючої калориметрії (ДСК) для досліджених зразків крохмалів.

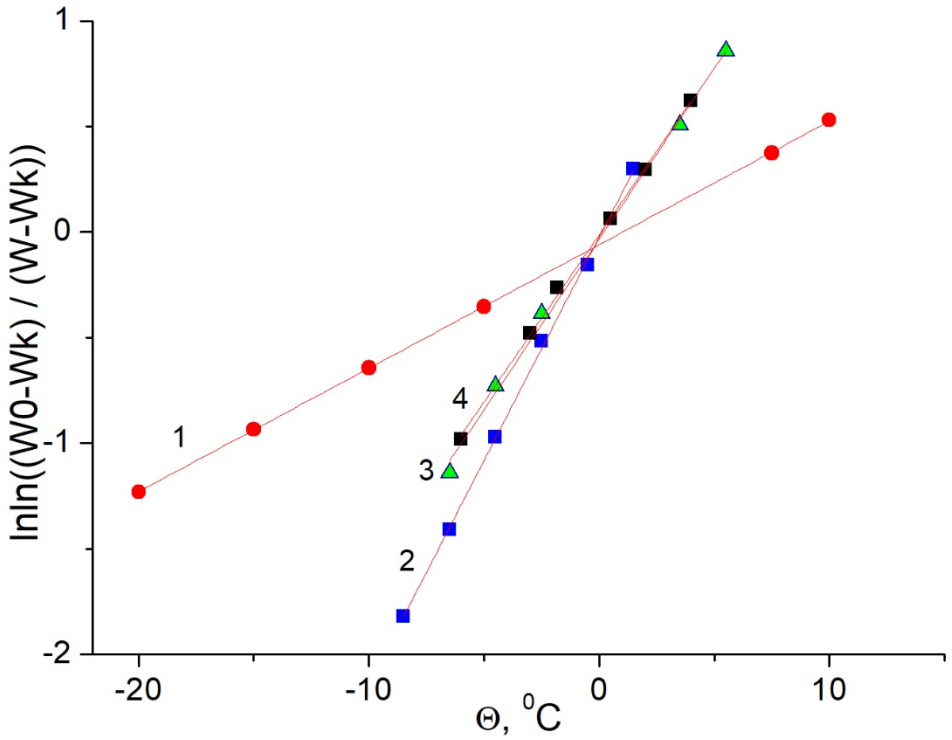


Рисунок 3.26 – Дані термогравіметричного аналізу в координатах рівняння Горовиця-Мецгера для картопляного крохмалю. Цифрами 1-4 позначені стадії процесу, зазначені в табл.1.

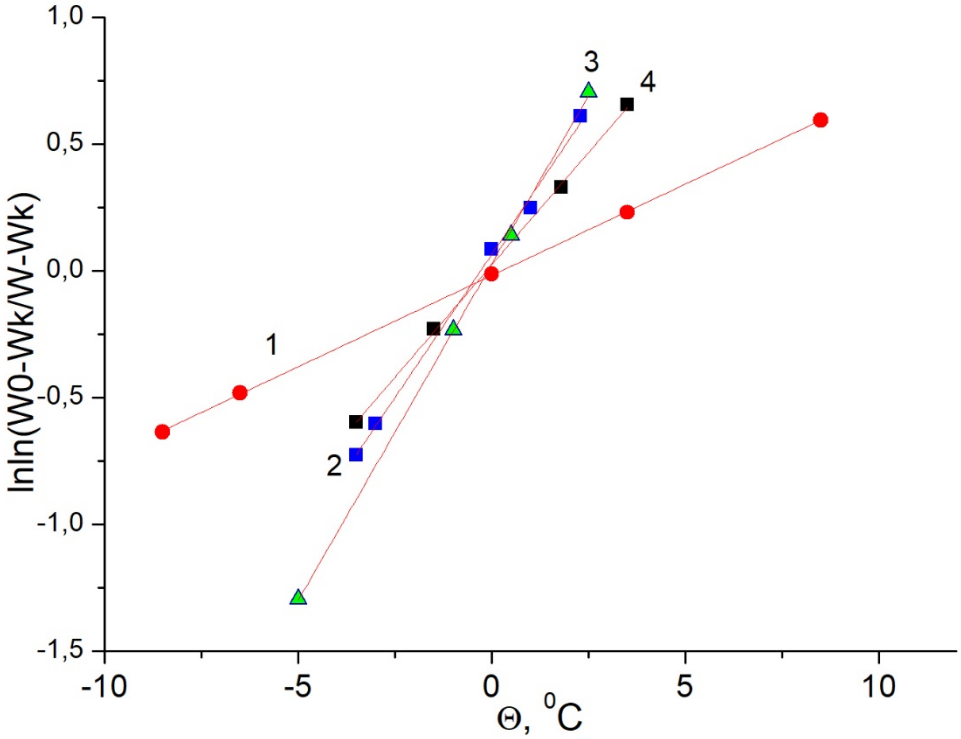


Рисунок 3.27 – Дані термогравіметричного аналізу в координатах рівняння Горовиця-Мецгера для кукурудзяного крохмалю. Цифрами 1-4 позначені стадії процесу, зазначені в табл.2.

Таблиця 3.2 – Результати розрахунків енергій активації процесів, що протікають при термообробці картопляного крохмалю, та температури їх екстремумів на кривих ДТГ і ДСК в інертному середовищі при швидкості нагріву 1 °С/хв.

№	Інтервали температур на ТГ-кривій, що використали для розрахунку Еа	T_m, °С	E_a, кДж/моль	Температури екстремумів на ДТГ-кривих, °С	Температури теплових ефектів, як екстремумів на ДСК-кривих $\Delta Q = f(t)$, °С
1	60 - 90	80,0	60,6	82	70*
2	238 - 248	246,5	475	242 і 249	242 і 249
3	254 - 268	262,5	385	260	не встановлено
4	284 - 297	293,0	423	295	311

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

Таблиця 3.3 – Результати розрахунків енергій активації процесів, що протікають при термообробці кукурудзяного крохмалю, та температури їх екстремумів на кривих ДТГ і ДСК в інертному середовищі при швидкості нагріву 1 °С/хв.

№	Інтервали температур на ТГ-кривій, що використали для розрахунку Еа	T_m, °С	E_a, кДж/моль	Температури екстремумів на ДТГ-кривих, °С	Температури теплових ефектів, як екстремумів на ДСК-кривих $\Delta Q = f(t)$, °С
1	2	3	4	5	6
1	40 - 60	51,5	63,1	51,5	40*
2	240 - 258	253,0	520	251	247

Продовження таблиці 3.3

1	2	3	4	5	6
3	260 - 273	268,0	404	270	не встановлено
4	284 - 299	293,5	473	310	311

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

Результати розрахунків 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 енергії активації процесів дегідратації картопляного (60,6 кДж/моль) і кукурудзяного (63,1 кДж/моль) крохмалів можна пояснити тим, що молекули води у складі крохмаліі 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 4-х водневих зав’язків.

Відносно великі значення енергії активації процесів деструкції [2] крохмалів також описані в літературі. Наприклад, за даними авторів [68] термограми крохмалів слід розкладати на сукупність ряду стадій, наявність яких обумовлена присутністю в гранулах крохмалів від 1 до 4-х напівкристалічних субкомпонентів, що характеризуються різною термостабільністю. За їх розрахунками для першого субкомпоненту значення енергії активації становить приблизно 300, для другого – 360, для третього – 550, а для четвертого – 700 кДж/моль. Автори ніяк не коментують такі високі значення енергії активації. Зазначимо також для прикладу, що енергія активації піролізу поліетилену залежить від його молекулярної маси і варіюється в інтервалі 250-290 кДж/моль [111]. Тобто великі значення енергій

[2] Оскільки дослідження проводили в інертній атмосфері, то процеси окиснення не реалізуються. Зменшення маси крохмалів можна пояснювати тільки розривом хімічних зав’язків і відщепленням фрагментів макромолекул полісахаридів.

активації процесів деструкції і піролізу полімерів є достовірно встановленим фактом. Високі значення енергій активації також добре відомі для топохімічних (твердофазних) реакцій. 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 про ймовірний механізм топохімічного перетворення можна вважати, що термічна деструкція полісахаридів, що знаходяться в твердому стані, також потребує деформації молекулярної структури гранул крохмалю.

На рис.3.28 зіставлені розраховані нами значення енергій активації для картопляного і кукурудзяного крохмалів. Спостережувана лінійна кореляція (R^2 = 0,9956) свідчить, що процеси їх дегідратації та хімічних перетворень при нагріванні в інертній атмосфері є, по суті, однотипними. Тому слід зробити висновок, що закономірності термообробки 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.

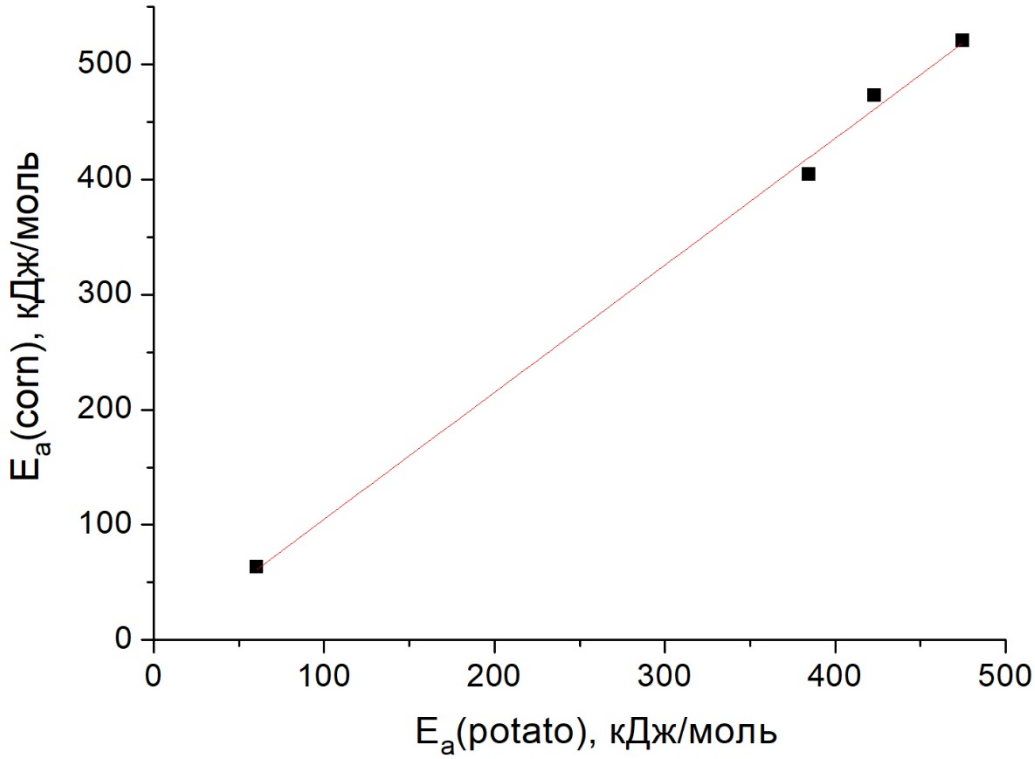


Рисунок 3.28 – Зіставлення значень енергій активацій процесів дегідратації та деструкції для картопляного і кукурудзяного крохмалів.

Представляє інтерес дослідити процеси термообробки крохмалів методом інфрачервоної спектроскопії. Цей метод дозволяє ідентифікувати молекули води в крохмалях, а також спостерігати за структурними змінами крохмалів у процесі їх деструкції.

3.4. Дослідження процесів дегідратації і декстринізації крохмалів методом Фур'є-ІЧ-спектроскопії

Важливим методом для аналізу структури крохмалів та їх хімічного складу є метод Фур'є-ІЧ-спектроскопії. Цей метод надає змогу отримати інформацію про молекулярну структуру, функціональні групи та хімічний склад крохмалів. Він дозволяє визначити зміни у вібраційних характеристиках молекул, що пов'язані з їхньою структурою, конформацією та зв'язками, що

відіграють важливу роль у властивостях крохмалів. При використанні даного методу можна помітити до яких змін приводить та чи інша модифікація.

На рис.3.29 та 3.30 представлені ІЧ спектри кукурудзяного та картопляного крохмалів, зареєстровані в процесі нагрівання їх зразків з 50 до 250°С. Швидкість нагріву становила 4°С/хв. Використовували інфрачервоний спектрометр з перетворенням Фур'є, що дозволяло практично миттєво реєструвати спектри при постійній температурі в процесі нагрівання зразків. Зразки крохмалів попередньо витримували 12 годин при кімнатній температурі у вакуумі (використовували ліофілізатор із залишковим вакуумом 10^{-2} мм рт. ст.).

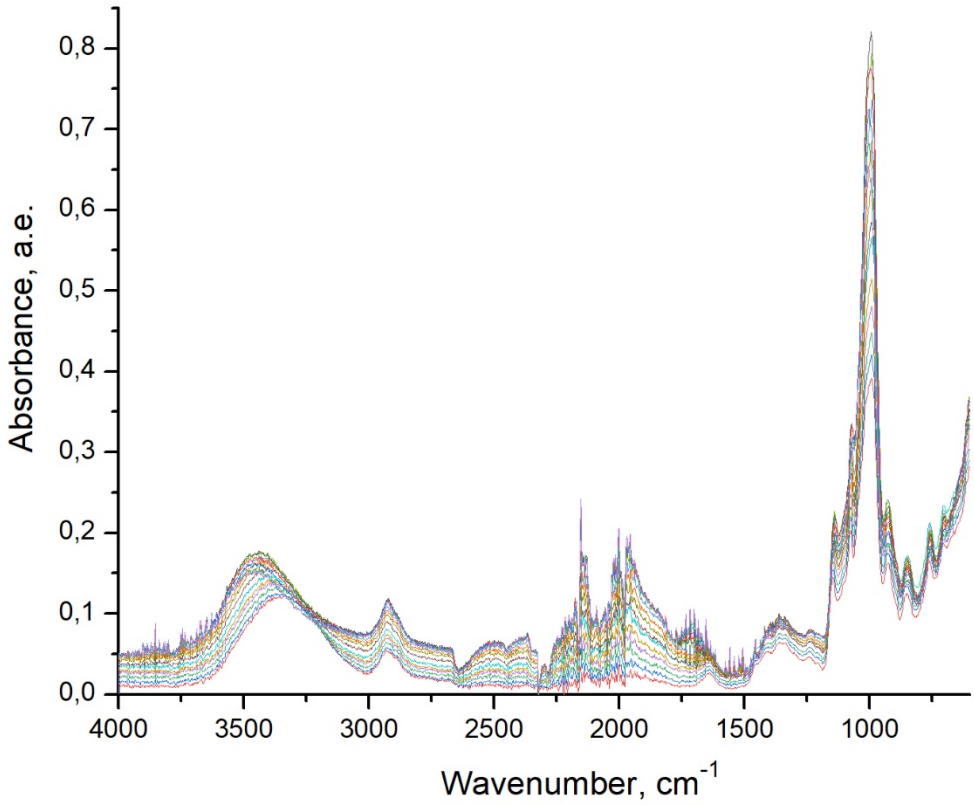


Рисунок 3.29 – Кукурудзяний крохмаль (нижня крива для 50°С, верхня – для 250°С).

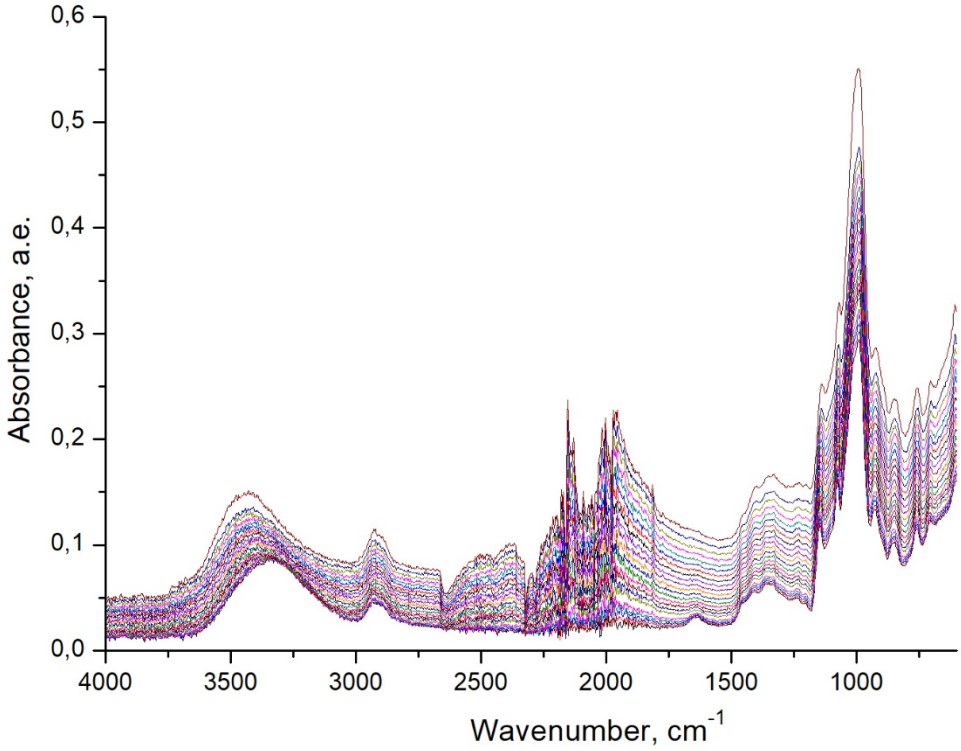


Рисунок 3.30 – Картопляний крохмаль (нижня крива для 50°С, верхня – для 250°С).

Як відомо, в ІЧ спектрах вода представлена трьома типами коливань – симетричними та асиметричними коливаннями атомів по зв'язку О-Н (з хвильовими числами при ~3700 та ~3600 см$^{-1}$, відповідно) та коливанням атомів водню зі зміною кута ∠НОН (~1600 см$^{-1}$), які називаються «ножичними» коливаннями. Оскільки коливання атомів по зв'язку О-Н також характерні і для ОН-груп, то широка смуга в ІЧ спектрах крохмалів при 4000-3000 см$^{-1}$ характеризує коливання як молекул води, так і гідроксильних груп у складі полімерів амілози і амілопектину. Очевидно, що відсутність смуги поглинання при ~1600 см$^{-1}$ в ІЧ спектрі дозволяє однозначно судити про відсутність води в об'єкті, що досліджується.

На рис.3.31-3.34 показані фрагменти ІЧ спектрів крохмалів для більшої деталізації даних. Як очевидно з цих малюнків, інтенсивності спектрів закономірно збільшуються зі зростанням температури. При цьому максимуми смуг в інтервалі 3800-3000 см$^{-1}$, обумовлених коливаннями атомів у зв'язках О-Н, зі зростанням температури монотонно зміщуються у бік збільшення

хвильових чисел (рис.3.31 та 3.34), тоді як пік для води при 1645 $см^{-1}$ не змінює свого положення по осі частот (рис.3.32 та 3.34). У зв'язку з цим логічно припустити, що зміщення максимумів смуг, що спостерігається, в інтервалі 3800-3000 $см^{-1}$ свідчить про зміну характеристик О-Н зв'язків саме гідроксильних груп крохмалю в результаті його термообробки. Така зміна міцності міжатомних зв'язків гідроксильних груп свідчить про зміни у структурі полімерів крохмалю та їх поляризаційного впливу на гідроксильні групи.

Відповідно до рис.3.32, для кукурудзяного крохмалю, починаючи з температури 130°С, в області смуги 1645 $см^{-1}$ з'являються нові смуги поглинання, природу яких можна пояснити деструкцією біополімерів. Накладання смуг продуктів розкладання не дозволяють судити про характер зміни інтенсивності піку 1645 $см^{-1}$ (і, відповідно, вміст води) з подальшим зростанням температури. Для картопляного крохмалю інтенсивність піку води при 1645 $см^{-1}$ поступово зменшується (рис.3.34), що свідчить про випаровування води з досліджуваного зразка зі зростанням температури. Слід зазначити, що термодеструкція також спостерігається і для картопляного крохмалю (про це свідчать піки в інтервалі 2200-2000 $см^{-1}$ на кривих при температурах вище 130°С), але продукти розкладання відрізняються від таких у кукурудзяному крохмалі. Для них в області 1645 $см^{-1}$ відсутні смуги поглинання, що можна пояснити різним складом крохмалів, що розглядаються: якщо в картопляному крохмалі відносно багато амілози, то в кукурудзяному крохмалі амілози на порядок менше. Лінійна та розгалужена будова полімерів амілози та амілопектину обумовлює, мабуть, різні домінуючі напрямки їхньої термодеструкції.

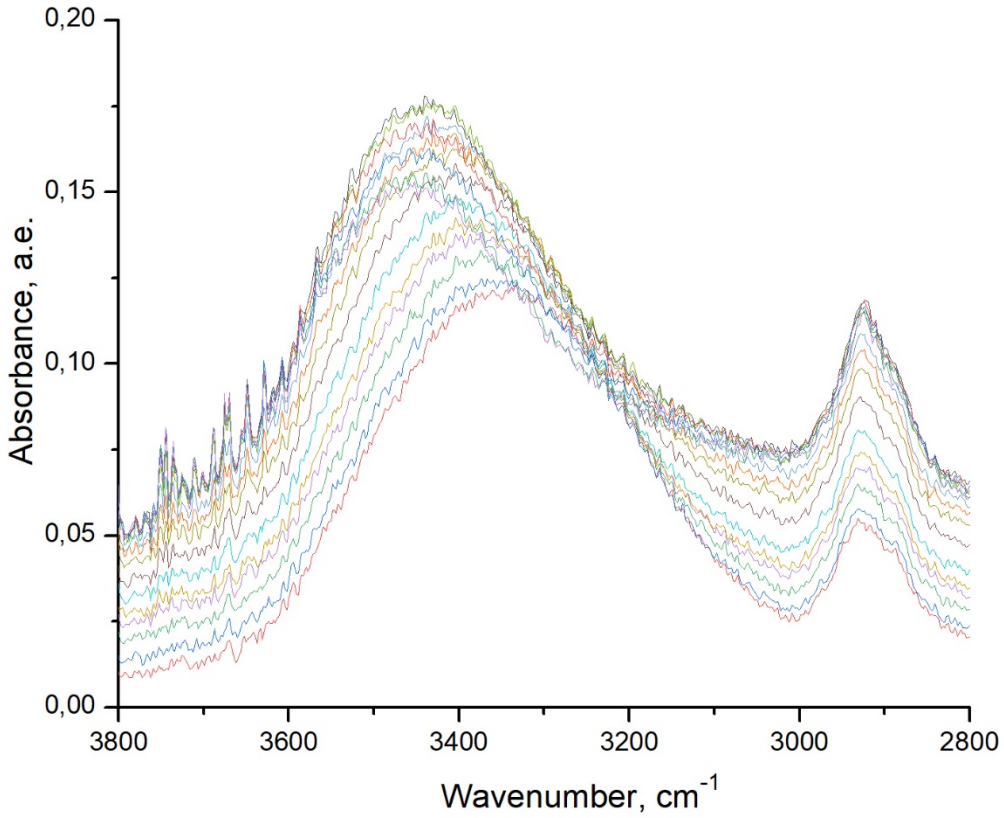


Рисунок 3.31 – Фрагмент спектру – Кукурудзяний крохмаль (нижня крива для 50°C, верхня – для 250°C).

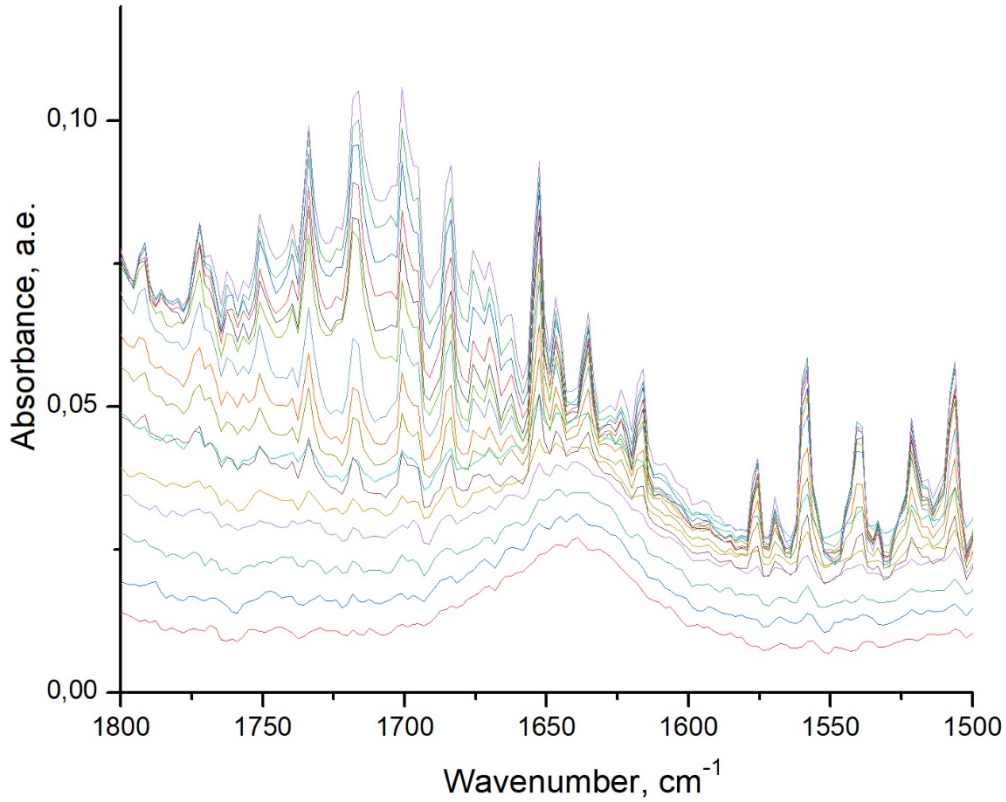


Рисунок 3.32 – Фрагмент спектру – Кукурудзяний крохмаль (нижня крива для 50°C, верхня – для 250°C).

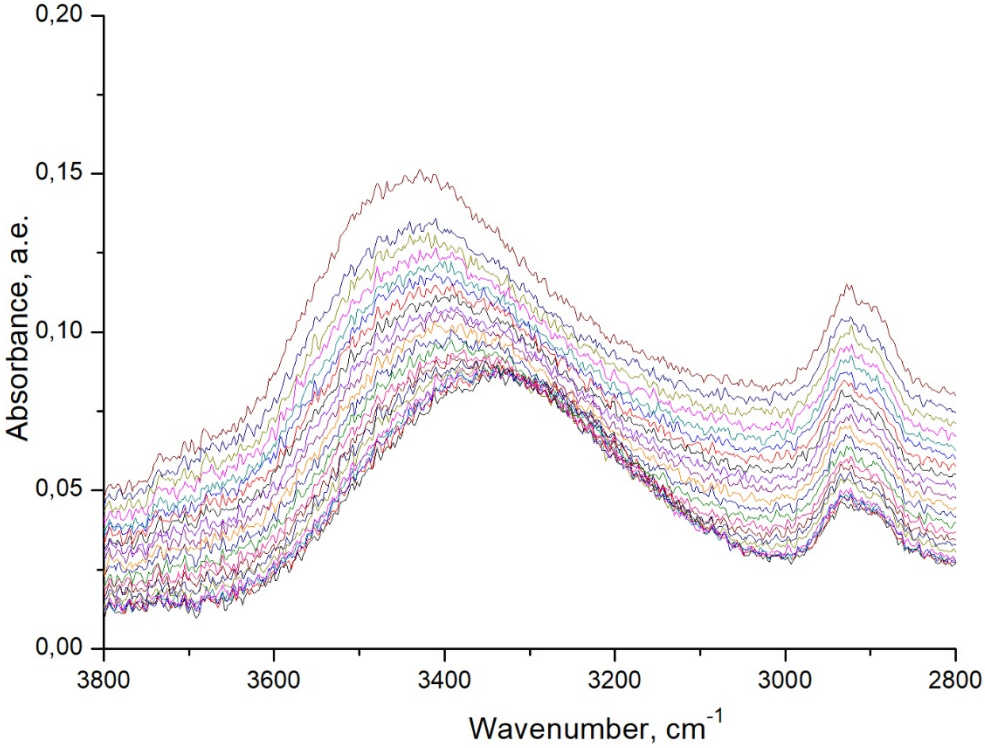


Рисунок 3.33 – Фрагмент спектру – Картопляний крохмаль (нижня крива для 50°C, верхня – для 250°C).

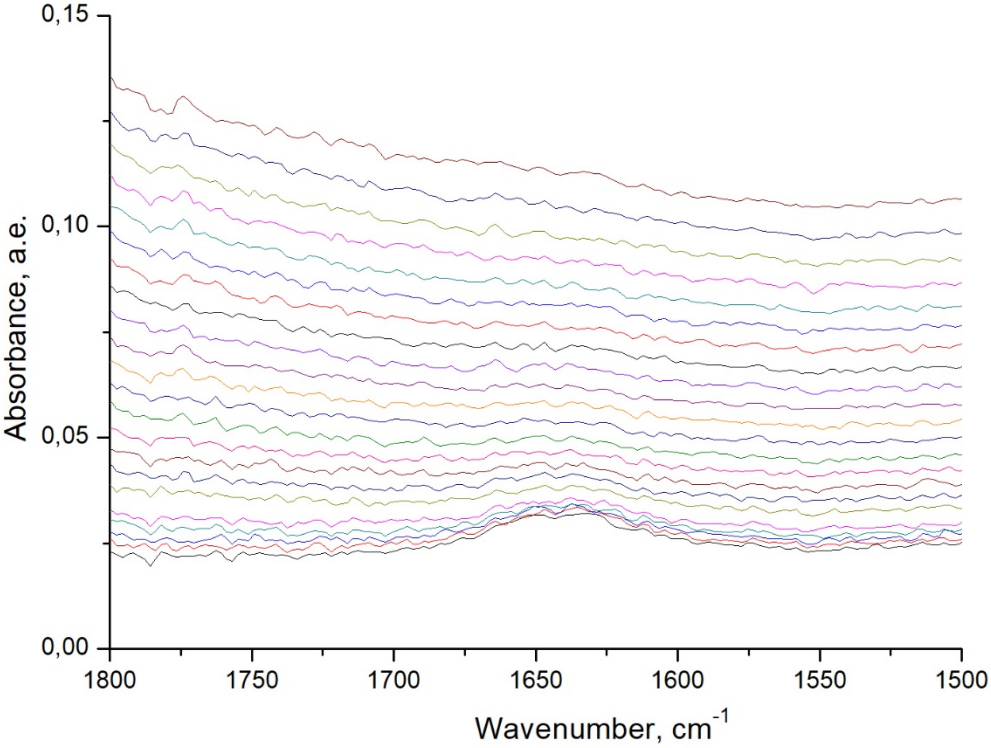


Рисунок 3.34 – Фрагмент спектру – Картопляний крохмаль (нижня крива для 50°C, верхня – для 250°C).

При аналізі ІЧ спектрів привертає увагу закономірність, що положення максимумів смуги поглинання при 2929 см$^{-1}$ залишаються постійними (рис.3.31 і 3.34). Згідно з довідковими даними, смуга при 2929 см$^{-1}$ характеризує коливання атомів зв'язку С-Н, яка становить основу вуглецевого каркасу амілози і амілопектину. Незмінність положення цієї смуги поглинання зі зростанням температури дозволяє використовувати її для оцінки впливу температури на інтенсивність спектральних полос, так як зі зростанням температури закономірно збільшуються інтенсивності всіх смуг поглинання. На рис.3.35 показано зміну інтенсивності смуги поглинання при 2929 см$^{-1}$ для кукурудзяного крохмалю в процесі його термообробки. Монотонне зростання інтенсивності закінчується при досягненні 200°С. Зіставляючи ці дані з результатами досліджень декстринізації крохмалів методом ДСК, слід зазначити, що при нагріванні вище 200°С спостерігаються нові ендоефекти, пов'язані з більш глибокою деструкцією крохмалю, що стосується не тільки ОН-групи, але й СН-зв'язку полімерів амілози та амілопектину.

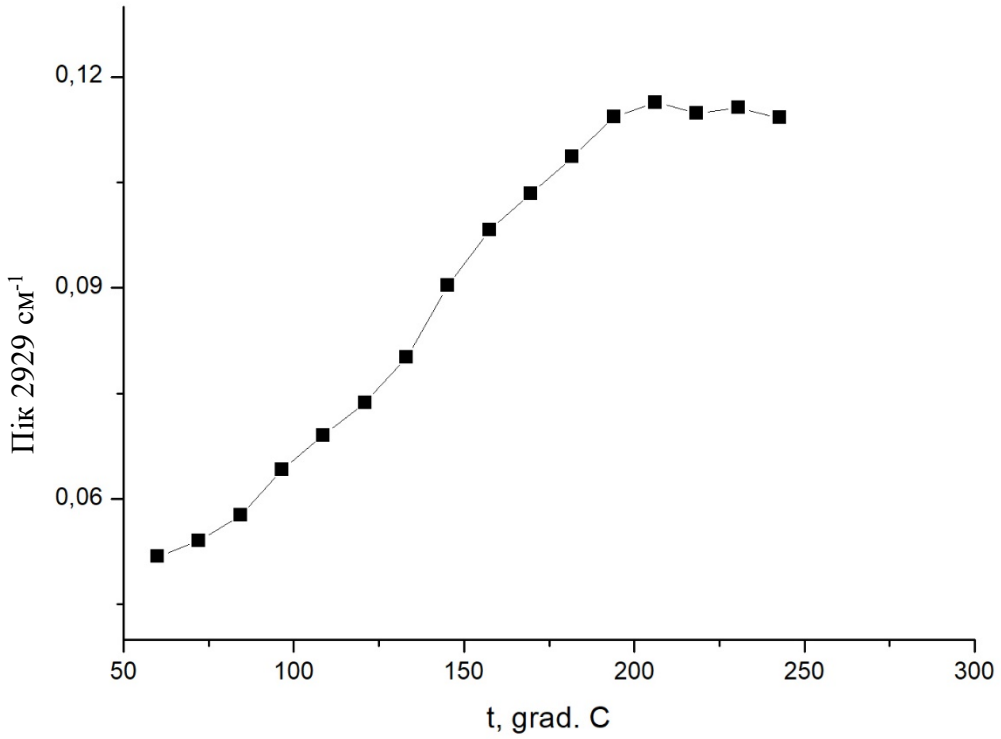


Рисунок 3.35 – Зміна інтенсивності смуги поглинання при 2929 см$^{-1}$ для кукурудзяного крохмалю в процесі його термообробки.

На рис.3.36 зіставлені інтенсивності смуг поглинання в ІЧ спектрі кукурудзяного крохмалю при 3800-3000 і 1656 см$^{-1}$ (3). Так само як і для аналогічної залежності для смуги з максимумом при 2929 см$^{-1}$, спостерігається монотонне збільшення інтенсивностей смуг. Якщо на кривій для СН-зв'язків спостерігається плато, починаючи з температури 200°С, то крива для ОН-груп проходить через максимум. Невеликий екстремум спостерігається також і на кривій для смуги при 1645 см$^{-1}$, але, на відміну від інших кривих, він розташований при 130°С.

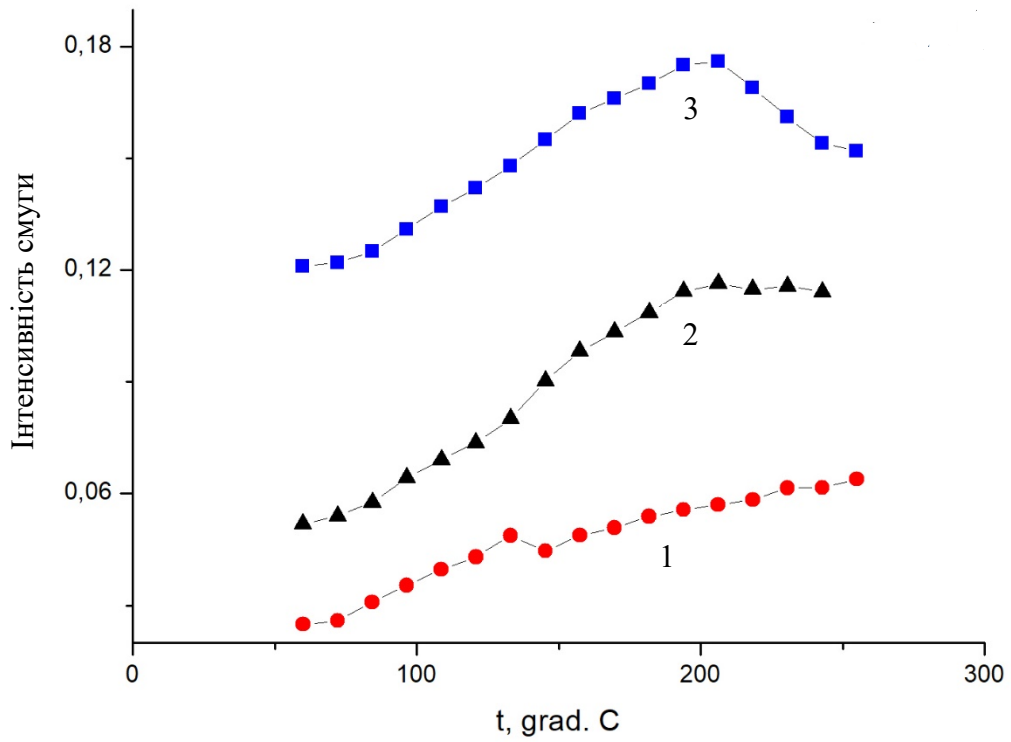


Рисунок 3.36 – Зміна інтенсивності максимумів смуг поглинання ОН-груп при 3800-3000 см$^{-1}$(1), СН-зв'язків при 2929 см$^{-1}$(2) та ОН-зв'язків при 1656 см$^{-1}$(3) для кукурудзяного крохмалю у процесі його термообробки.

Результати розрахунків диференційних кривих, які дозволяють розглядати ефекти у змінах ІЧ спектрів без впливу температури, представлені на рис.3.37 та 3.38. Оскільки крива для смуги 2929 см$^{-1}$ розташована вище, ніж крива для смуги 1656 см$^{-1}$, для більш наочного порівняння використовували коефіцієнт 0,48, що дозволяє поєднати початкові ділянки обох кривих. На

рис.3.37 показаний результат такого поєднання і диференційна крива, отримана відніманням від верхньої кривої для 1656 см$^{-1}$ фонової кривої для 2929 см$^{-1}$.

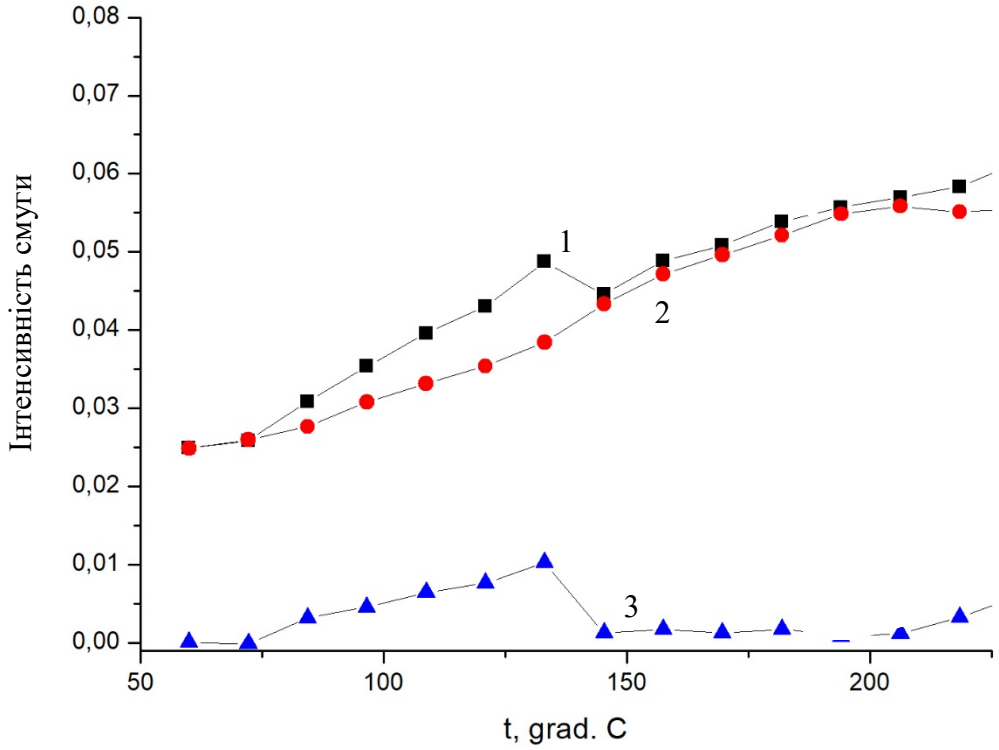


Рисунок 3.37 – Зіставлення інтенсивностей максимумів смуг поглинання ОН-зв'язків при 1656 см$^{-1}$(1) та СН-зв'язків при 2929 см$^{-1}$(2) для кукурудзяного крохмалю в процесі його термообробки; 3 – диференційна крива.

Як зазначалося вище, коливання при 1645 см$^{-1}$ характеризують симетричний «ножичний» рух атомів водню лише у молекулі води. Приймаючи можливість цієї смуги поглинання основного закону світлопоглинання, слід зробити висновок, що вміст води в досліджуваному зразку крохмалю в інтервалі температур 60-133°С монотонно збільшується. Оскільки, згідно з даними ТГ, крохмаль інтенсивно втрачає воду під час нагрівання, тобто, частка води зменшується, то збільшення вмісту води в крохмалі слід пояснити перебігом реакції конденсації (1) між ОН-груп макромолекул вуглеводів. Очевидно, після досягнення 130°С реакція (3.1) закінчується, оскільки прореагували всі доступні для такої взаємодії ОН-групи.

$$R_1–OH + R_2–OH \rightarrow R_1–O–R_2 + H_2O\uparrow, \quad (3.1)$$

де R_1 та R_2 – поряд розташовані полісахариди в крохмальних гранулах.

Відповідно до рис.3.37, якийсь залишковий вміст води при температурах вище 150°С спостерігається, але він постійний й настільки незначний, що можна пояснити недосконалістю методики вибору фонової лінії. Монотонне зростання вмісту води в крохмалі в міру його нагрівання аж до 133°С свідчить, що реакція конденсації протікає розтягнуто по мірі нагрівання крохмалю. Цей висновок добре пояснює факт відсутності реакції (3.1) явних ендоефектів на ДСК кривих.

На рис.3.38 представлена диференційна крива для максимумів смуги при 3800-3000 см$^{-1}$. Монотонне зменшення інтенсивності піку в цій області хвильових чисел свідчить про безперервний спад вмісту води та ОН-груп, що добре узгоджується з розглянутим вище механізмом процесу дегідратації крохмалю внаслідок його сушіння та реакції конденсації.

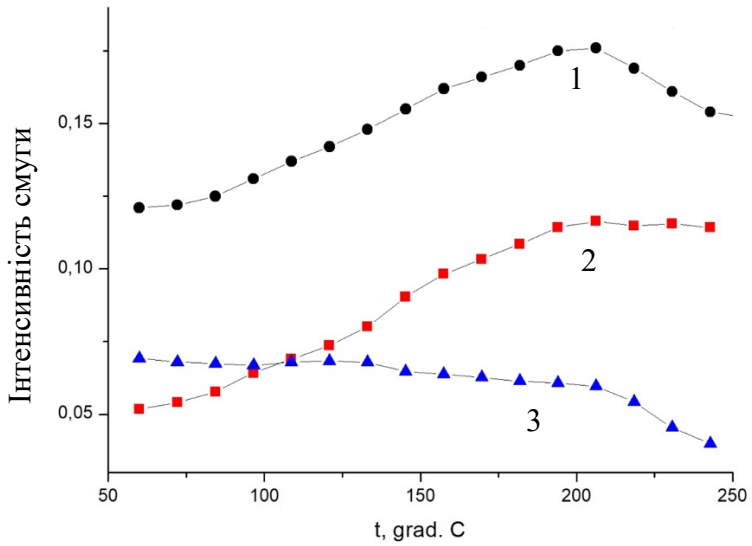


Рисунок 3.38 – Зіставлення інтенсивностей максимумів смуг поглинання при 3800-3000 см$^{-1}$ (1) і СН-зв'язків при 2929 см$^{-1}$ (2) для кукурудзяного крохмалю в процесі його термообробки; 3 – диференційна крива.

Однак при розгляді диференційної кривої у більшому масштабі спостерігається відхилення від монотонного зниження інтенсивності смуги 3800-3000 см$^{-1}$ в інтервалі температур 100-150°С (рис.3.39). Порівняння двох диференційних кривих для смуг 3800-3000 см$^{-1}$ і 1656 см$^{-1}$ показує, що максимуми, які спостерігаються на диференційних кривих добре корелюють, що дозволяє пояснювати їх однаковими причинами: виділенням води за реакцією (1) з паралельним зниженням вмісту ОН-груп вуглеводів крохмалю.

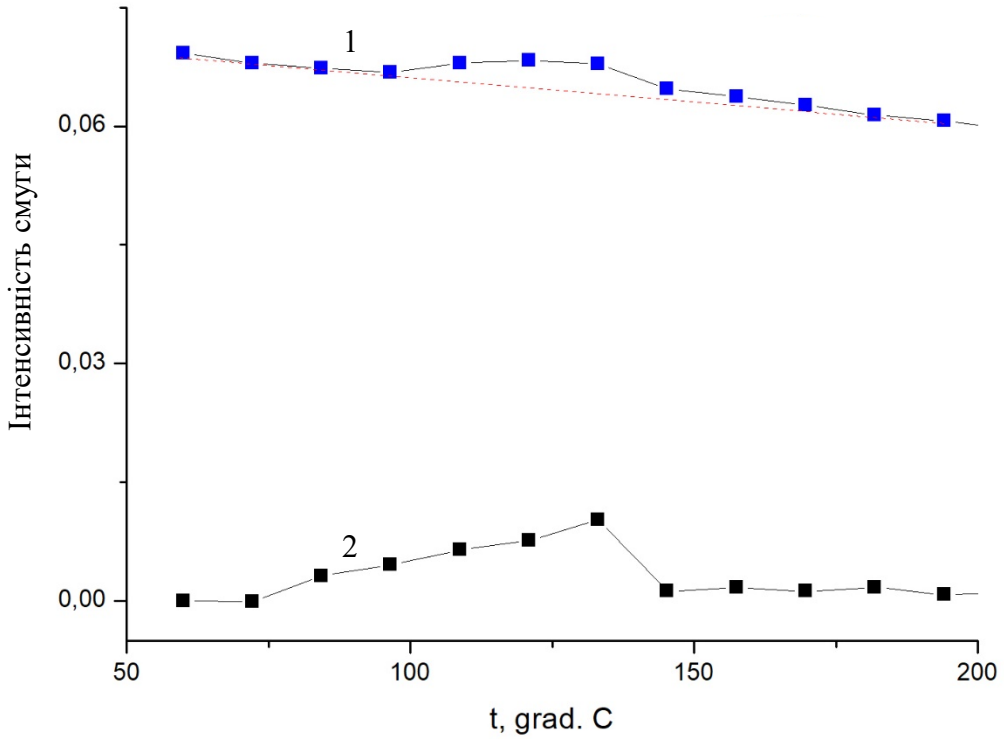


Рисунок 3.39 – Зіставлення диференційних кривих для максимумів смуг поглинання при 3800-3000 см$^{-1}$(1) та 1656 см$^{-1}$(2) для кукурудзяного крохмалю в процесі його термообробки.

Розглянемо аналогічні дані для картопляного крохмалю. На рис.3.40 (крива 2) показано вплив температури на інтенсивність смуги поглинання з максимумом при 2920 см$^{-1}$, яка обумовлена коливаннями атомів С-Н зв'язків. На відміну від кукурудзяного крохмалю, монотонне зростання інтенсивності цієї смуги поглинання не закінчується при досягненні 200°С, а продовжується

до 250°С. Аналогічне монотонне збільшення інтенсивності смуг спостерігається і для максимумів смуги поглинання при 3800-3000 см$^{-1}$ (рис.3.40, крива 1). Диференційна крива показує, що зі зростанням температури інтенсивності смуги поглинання при 3800-3000 см$^{-1}$ спочатку монотонно зменшуються, а по досягненню температури 140°С далі практично не змінюються.

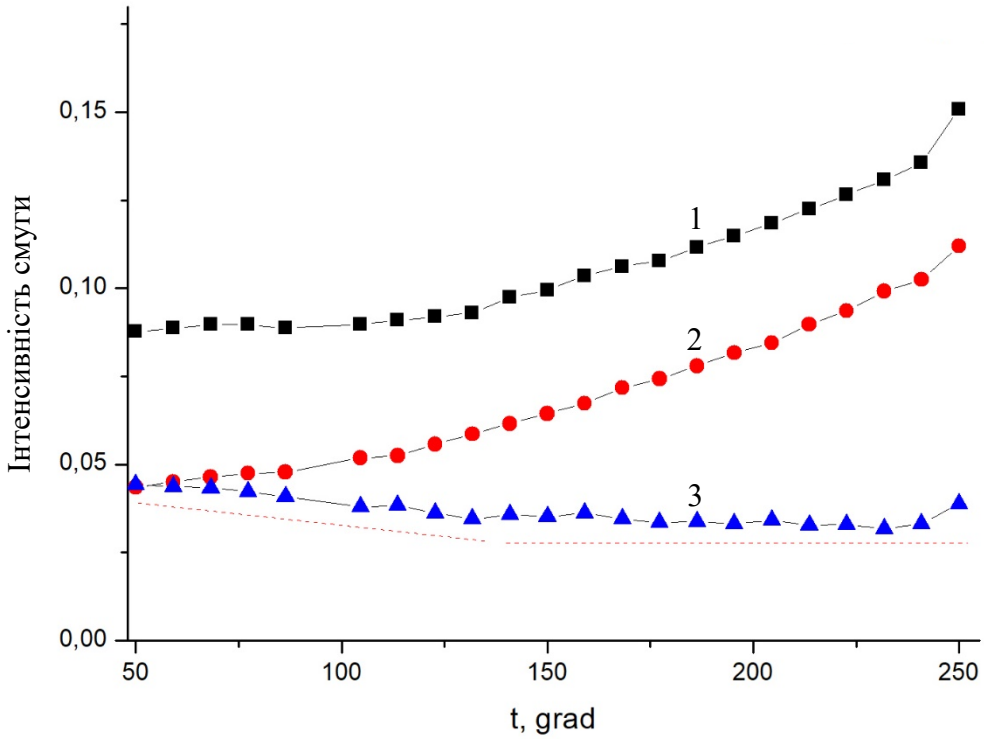


Рисунок 3.40 – Зіставлення інтенсивностей максимумів смуг поглинання при 3800-3000 см$^{-1}$ (1) і СН-зв'язків при 2929 см$^{-1}$ (2) для картопляного крохмалю в процесі його термообробки; 3 – диференційна крива.

Аналогічний результат спостерігається і для смуги поглинання з піком 1645 см$^{-1}$, яка характеризує вміст води (рис.3.34). Розгляд цих смуг поглинання щодо їх «базових ліній» (тобто з використанням процедури аналізу ІЧ спектрів, які називаються «baseline correction») показує, що інтенсивність цих піків, а значить і вміст води, швидко зменшується зі зростанням температури. Синхронне зменшення інтенсивностей смуг поглинання як при 3800-3000 см$^{-1}$, так і при 1645 см$^{-1}$ дозволяє зробити висновок, що зі зростанням температури

зменшується не тільки вміст води, а й кількість ОН-груп амілози та амілопектину.

Таким чином, результати вивчення ІЧ спектрів обох крохмалів (кукурудзяного та картопляного) показують, що зі зростанням температури зменшується вміст води та гідроксильних груп амілози та амілопектину. Однак присутність води в крохмалі реєструється аж до температур 140-150°С. Її поява за таких температур добре пояснюється реакцією конденсації (3.1). Той факт, що взаємодія між ОН-групами не відбивається на ДСК-кривих у вигляді явного ендоефекту свідчить про те, що в реакцію (3.1) не вступають одночасно всі ОН-групи макромолекул, а тільки ті, які в даний момент термообробки стерично доступні для такої взаємодії. Утворення ефірних зв'язків та тепловий рух макромолекул призводить до зміни їх конфігурації та появи нових додаткових «реакційноздатних» ОН-груп, які набувають можливості реагувати за реакцією (3.1). Таким чином, реакція (3.1) протікає у відносно широкому інтервалі температур і її ендоефект виявляється «розмазаним» на кривих ДСК.

Слід зазначити, що присутність води в крохмалях до температур 140-150°С також можна пояснити повільною дифузією залишкової води в твердій фазі крохмалів, в той час як ІЧ спектри реєстрували в умовах відносно швидкого нагріву (~4°С/хв). На підтримку цієї гіпотези відзначимо, що видалення води з крохмалів не реєструється на ТГ-кривих після температур 110-120°С (рис.3.10 і 3.11). Це зрозуміло з погляду малої швидкості їх нагрівання (1°С/хв): більша частина молекул води встигає дифундувати до поверхні крохмальних гранул і випаруватися вже за 100°С. Однак така гіпотеза не пояснює відсутність ендоефекту реакції конденсації ОН-груп. Ендоефекти, які спостерігаються на кривих ДСК на рис.3.12 і 3.13 при більш високих температурах (242 і 249°С для картопляного крохмалю та 247 і 259°С для кукурудзяного крохмалю) хоча і супроводжуються зменшенням мас крохмалів, але ці процеси обумовлені їх деструкцією, що підтверджують ІЧ спектри за таких температур.

Ми розглянули можливість підтвердження протікання реакції конденсації (1) у широкому інтервалі температур на підставі аналізу змін смуг поглинання води та гідроксильних груп амілози та амілопектину. Однак у реакції (1) є ще один продукт ефірний зв'язок С-О-С. Очевидно, що при декстринізації крохмалів перебіг реакції конденсації гідроксильних груп має збільшувати вміст у зразку зв'язків С-О-С, а отже, повинні збільшуватися інтенсивності смуг поглинання, зумовлені коливаннями атомів в ефірних зв'язках.

Як відомо, асиметричні валентні коливання С-О-С в ІЧ спектрах зазвичай розташовані в діапазоні 1310-1000 $см^{-1}$ та їх частоти можуть змінюватись в залежності від навколишніх атомів, що надають або відтягують електронну щільність з атомів вуглецю. Симетричні валентні коливання С-О-С зазвичай розташовані в діапазоні 1055-870 $см^{-1}$. В ІЧ спектрах вивчених нами крохмалів в діапазоні хвильових чисел для асиметричних валентних коливань С-О-С ми спостерігаємо два піки: при 1145 і 1076 $см^{-1}$, а в діапазоні 1055-870 $см^{-1}$ присутні піки: 1013, 990, 928 та 850 $см^{-1}$ (рис.3.41 та 3.42).

Багатокомпонентність коливальних мод С-О-С зв'язків ускладнює їх аналіз і в літературі зустрічаються різні думки щодо віднесення смуг поглинання в ІЧ спектрах крохмалів. Наприклад, повідомлялося, що смуги з піком при 1145 $см^{-1}$ відносяться до коливань С-С зв'язків крохмалів [113]. Автори [114] піддали крохмаль лужному гідролізу і простежили як змінюється положення піку при 1145 $см^{-1}$. Було зроблено висновок, що крохмаль гідролізує по ацетильними зв'язками, а смуга при 1145 $см^{-1}$ в основному пов'язана з коливаннями С-О-С зв'язків переплетених макромолекул амілози.

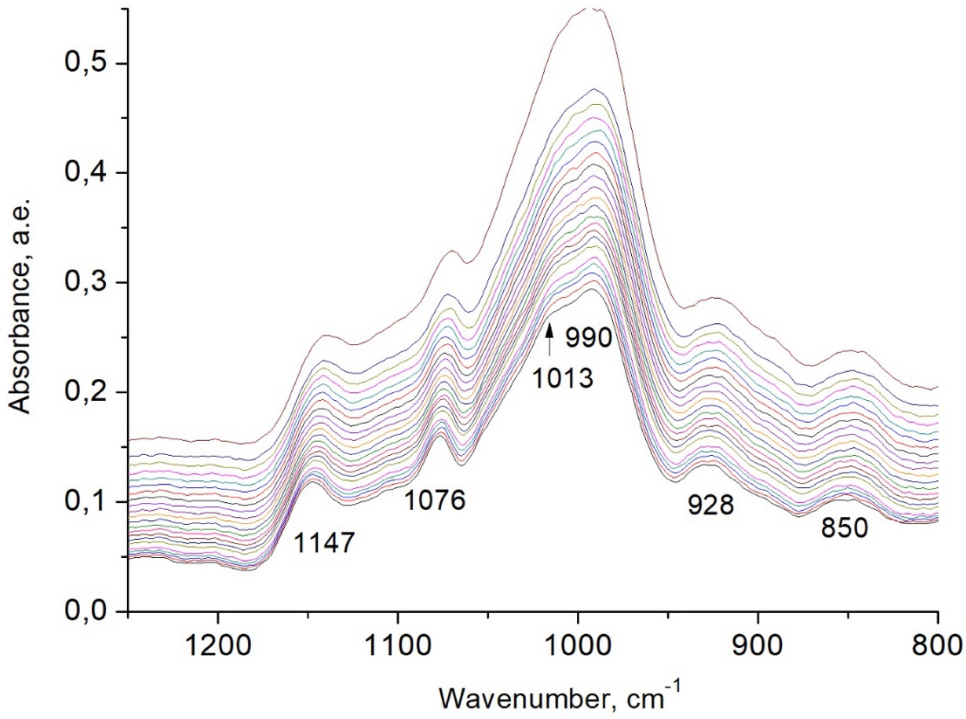


Рисунок 3.41 – Фрагмент ІЧ спектру картопляного крохмалю для діапазону 1250-800 см$^{-1}$ в інтервалі температур 60-255°С (нижня крива – 60°С, верхня крива – 255°С).

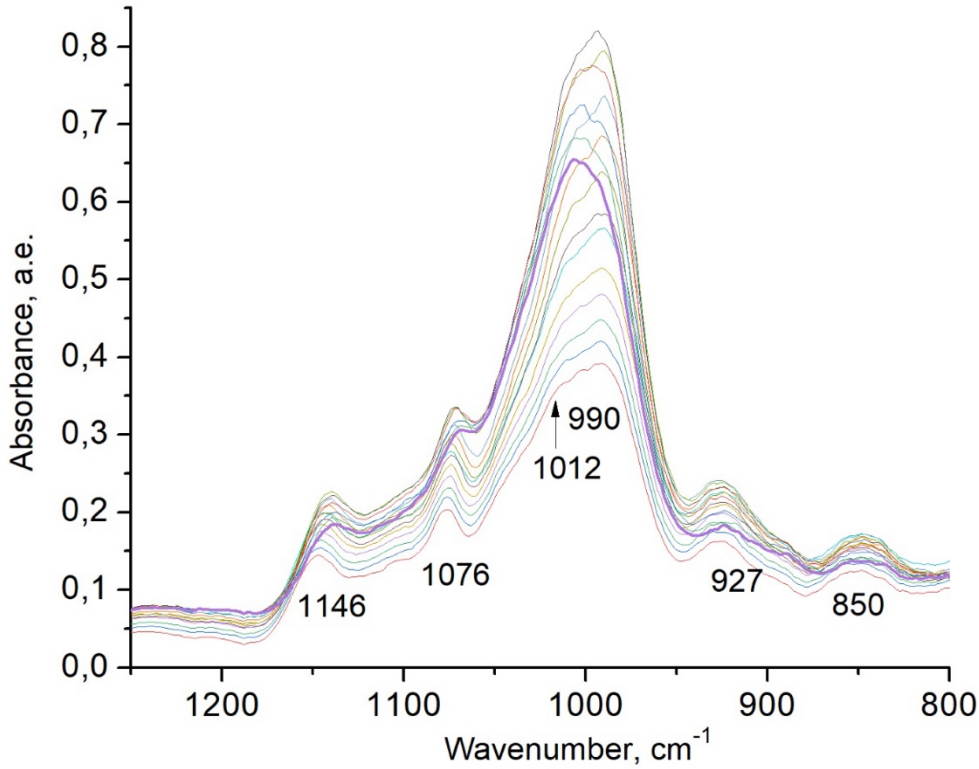


Рисунок 3.42 – Фрагмент ІЧ спектру кукурудзяного крохмалю в діапазоні 1250-800 см$^{-1}$ в інтервалі температур 60-255°С (нижня крива – 60°С, верхня крива – 194°С, жирна лінія – 255°С).

Порівняння ІЧ спектрів кукурудзяного та картопляного крохмалів показує, що в кукурудзяному крохмалі структурні перетворення починаються вже при температурі 190°С: порушується монотонність зростання інтенсивностей смуг поглинання зі зростанням температури (рис.3.42), з'являються нові смуги поглинання (рис.3.32). Наприклад, на рис.3.40 та 3.41 представлені в укрупненому масштабі фрагменти ІЧ спектрів кукурудзяного та картопляного крохмалів для діапазону 1200-1100 см$^{-1}$, що демонструють різний характер впливу температури на структури крохмалів. Як зазначалося вище, ці закономірності можна пояснити відмінністю у співвідношенні «амілоза/амілопектин» для досліджуваних крохмалів і припущенням, що лінійна будова полімерів амілози та розгалужена структура амілопектину обумовлюють різні домінуючі напрямки їх термодеструкції.

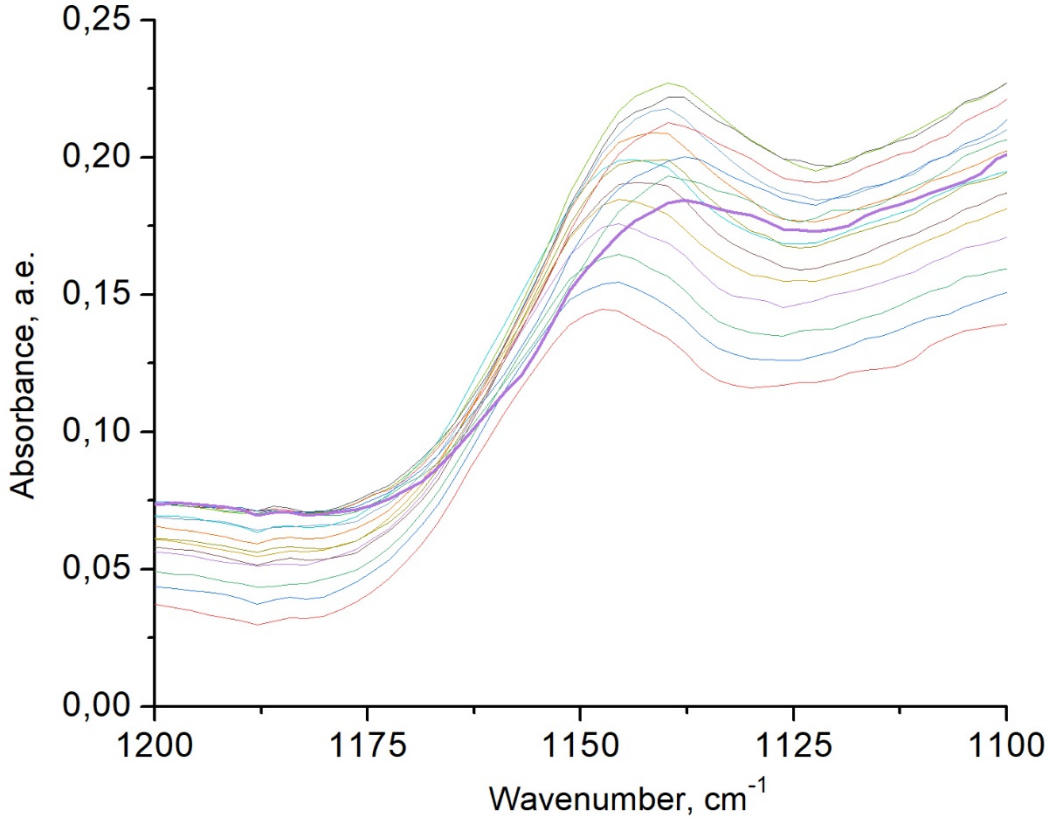


Рисунок 3.43 – Фрагмент ІЧ спектру кукурудзяного крохмалю для смуги поглинання при 1145 см$^{-1}$ в інтервалі температур 60-255°С (нижня крива – 60°С, верхня крива – 194°С, жирна лінія – 255°С).

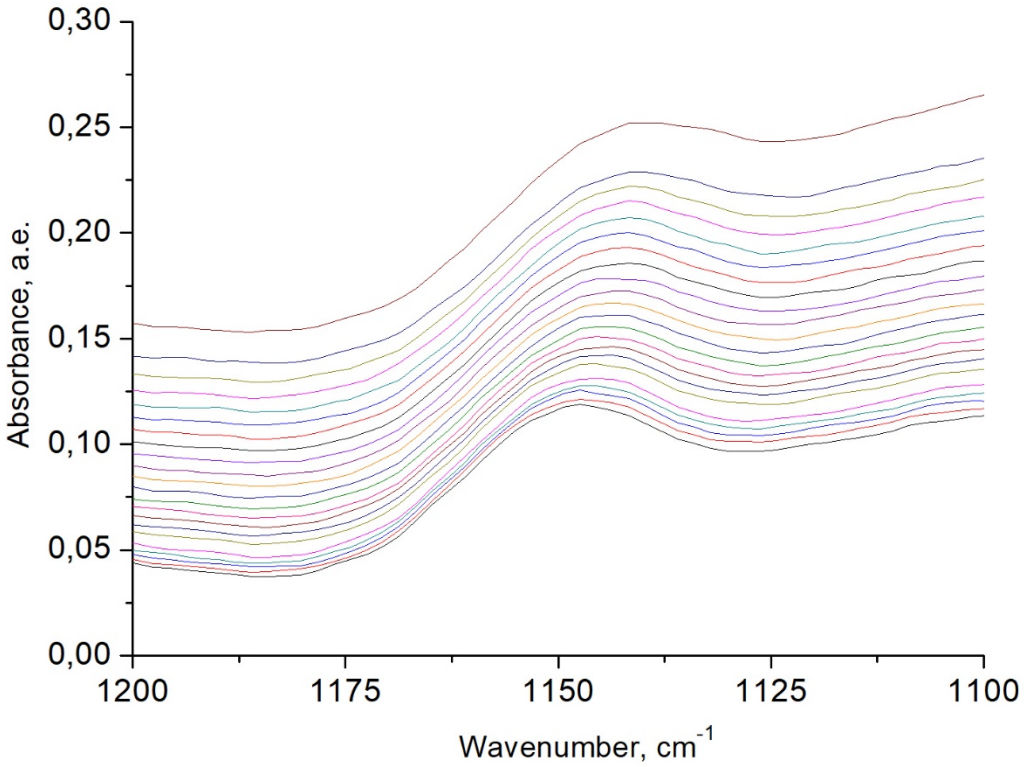


Рисунок 3.44 – Фрагмент ІЧ спектру картопляного крохмалю для смуги поглинання ефірного зв'язку С-О-С в інтервалі температур 50-250°С (нижня крива – 50°С, верхня крива – 250°С).

Закономірності зміни частот коливань С-О-С зв'язків крохмалів у процесі їх декстринізації представлені нами на рис.3.44 та 3.45, на яких розглянуто зміни інтенсивностей смуги поглинання при 1145 $см^{-1}$ як функції температури нагрівання зразка. Встановлено, що інтенсивність смуги поглинання при 1145 $см^{-1}$ кукурудзяного крохмалю збільшується до температури 135°С, що добре пояснюється перебігом реакції конденсації ОН-груп з утворенням ефірного зв'язку. Ці дані про зростання інтенсивності смуги поглинання при 1145 $см^{-1}$ корелюють з даними про зростання інтенсивності максимумів смуг поглинання ОН-зв'язків при 1656 $см^{-1}$, що характеризують вміст води в крохмалі. Вище було зроблено висновок, що після досягнення 130°С реакція (1) закінчується, оскільки прореагували всі стерично доступні для такої взаємодії ОН-групи. Подальші ефекти на залежність, що розглядається, свідчать про структурні перетворення крохмалю.

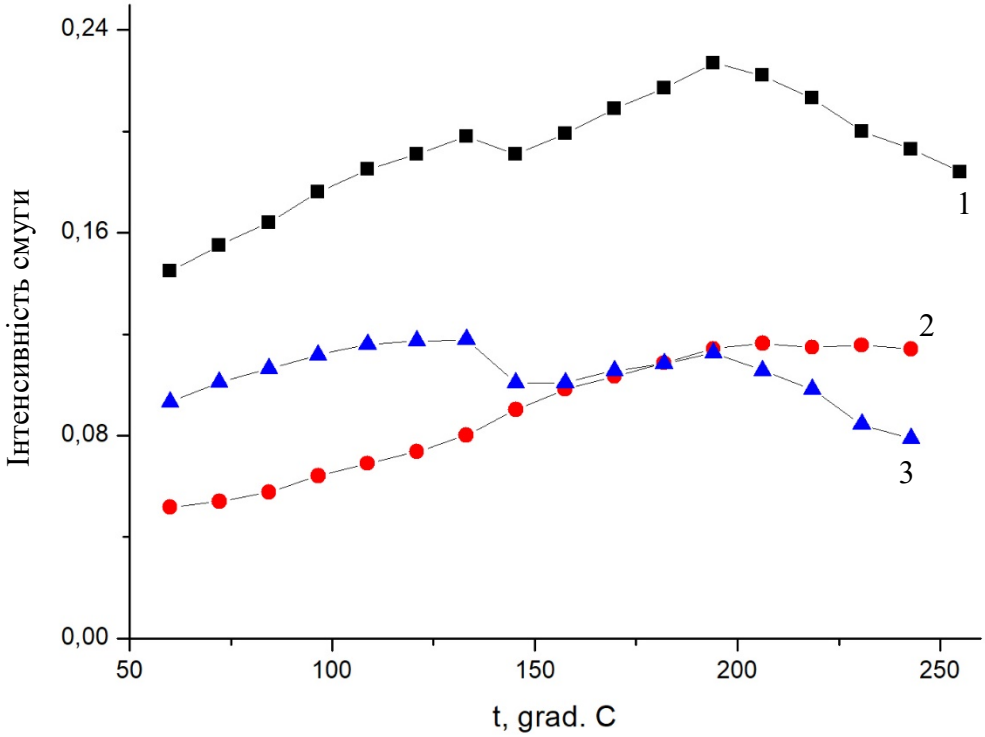


Рисунок 3.44 – Зіставлення інтенсивностей максимумів смуг поглинання при 1145 см$^{-1}$, (1) і СН-зв'язків при 2929 см$^{-1}$ (2) для його термообробки; 3 – диференційна крива.

На відміну від кукурудзяного крохмалю в ІЧ спектрах картопляного крохмалю спостерігається безперервне зростання інтенсивності смуги поглинання з максимумом при 1145 см$^{-1}$ до температури 200°С (рис.3.44 і 3.45). Диференційна крива, отримана відніманням кривих температурної залежності інтенсивностей максимумів смуг С-О-С та С-Н зв'язків, також показує монотонний ріст (з невеликою зміною кута нахилу при 140°С). Збільшення інтенсивності смуги при 1145 см$^{-1}$ свідчить про зростання вмісту ефірних зв'язків в інтервалі температур 50-250°С, тобто, слід зробити висновок, що реакція конденсації ОН-груп протікає в усьому інтервалі. Факт відсутності води в крохмалі при температурах вище 150°С, мабуть, обумовлений її невеликою кількістю і високою швидкістю випаровування.

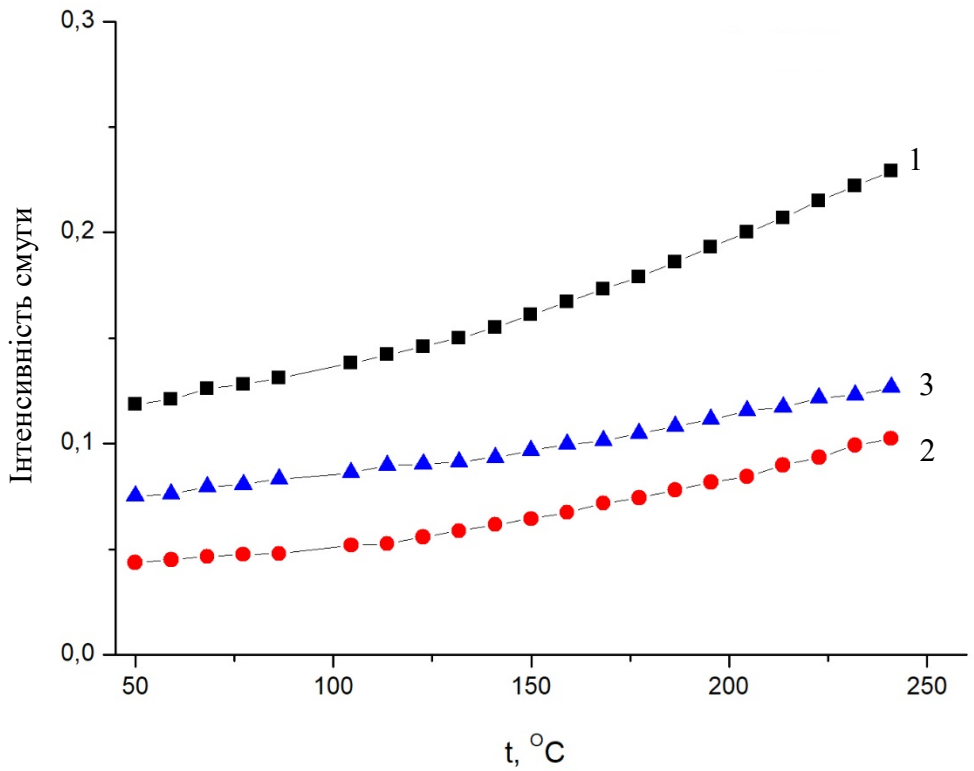


Рисунок 3.45 – Зіставлення інтенсивностей максимумів смуг поглинання при 1145 см$^{-1}$ (1) і СН-зв'язків при 2929 см$^{-1}$ (2) для картопляного крохмалю в процесі його термообробки; 3 – диференційна крива.

Висновки про можливість протікання реакції конденсації гідроксильних груп амілози та амілопектину при температурах нижче 100°С є досить незвичайними. Тому були проведені експерименти з вивчення ІЧ спектрів у процесі нагрівання максимально дегідратованих крохмалів. Справа в тому, що на фоні процесу видалення води з крохмалів при температурах 50-100°С не помітно утворення нової води за реакцією (1). На нашу думку, виявити в крохмалях воду, що утворилася по реакції конденсації, можна у разі дослідження ІЧ спектрів крохмалів, у яких повністю видалена вода. З метою максимальної дегідратації зразки крохмалів витримували у вакуумі із залишковим тиском не вище 10^{-5} мм рт. ст. протягом 12 годин при температурі 50°С (вище температуру не піднімали, щоб уникнути початку процесу клейстеризації всередині крохмальних гранул). Вакуум створювали турбомолекулярним насосом у парі з форвакуумним насосом.

На рис.3.46 та 3.47 представлені ІЧ спектри дегідратованих кукурудзяного та картопляного крохмалів у діапазоні температур 50-250°С. Як видно з представлених рисунків (а також рис.3.48 і 3.49) в ІЧ спектрах досліджуваних крохмалів повністю відсутні піки при 1645 см$^{-1}$, що говорить про повну дегідратацію.

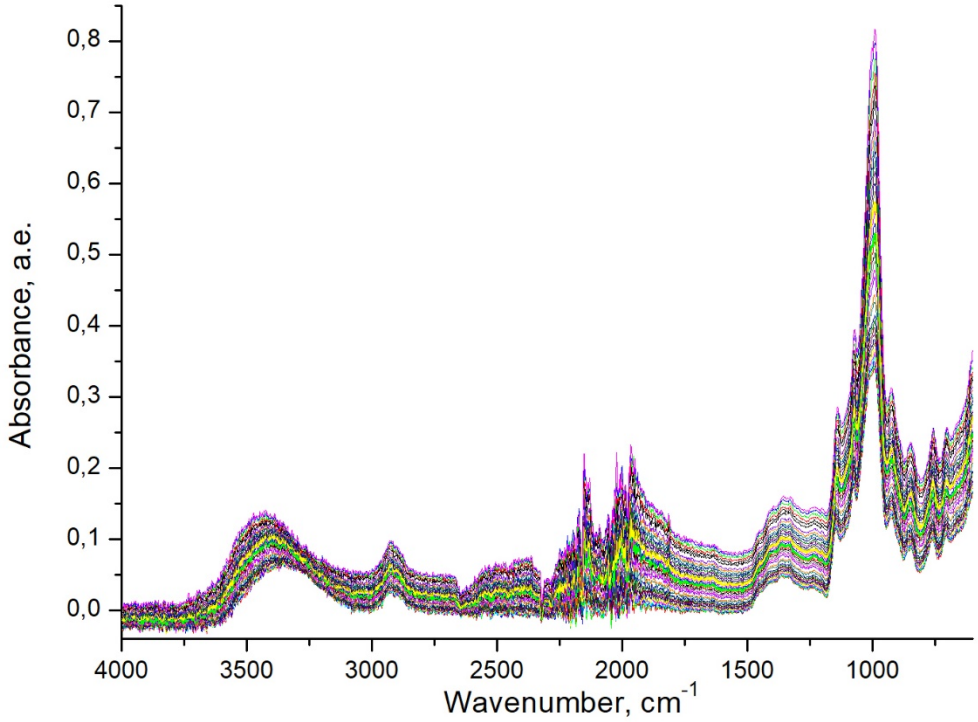


Рисунок 3.46 – ІЧ спектри для дегідратованого кукурудзяного крохмалю (нижня крива для 50°С, верхня – для 250°С).

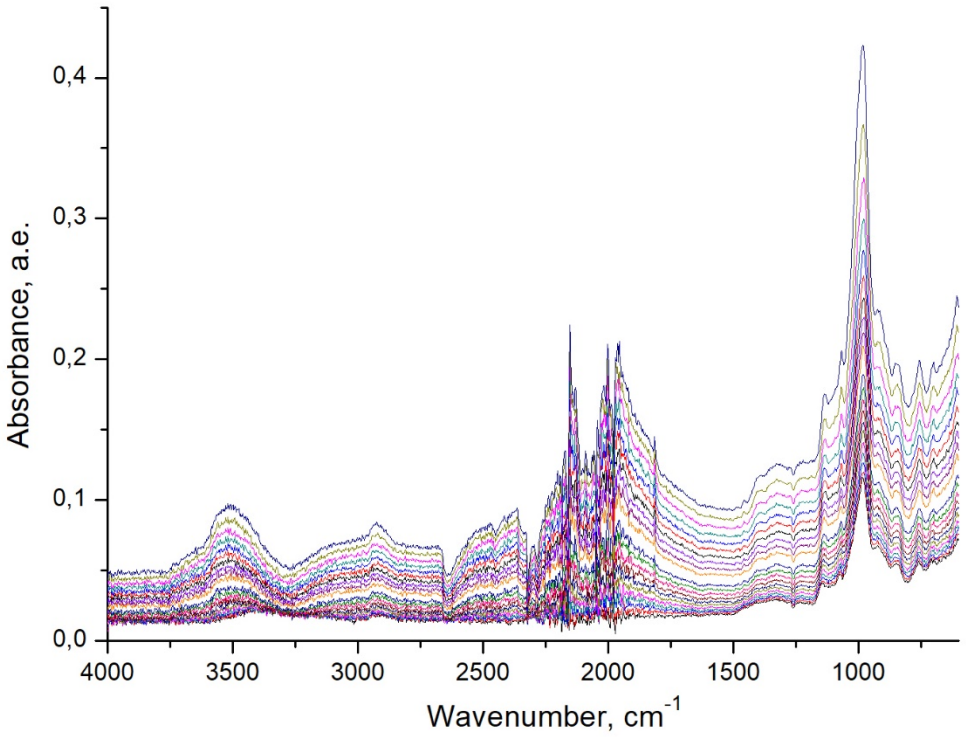


Рисунок 3.47 – ІЧ спектри для дегідратованого картопляного крохмалю (нижня крива для 50°С, верхня – для 250°С).

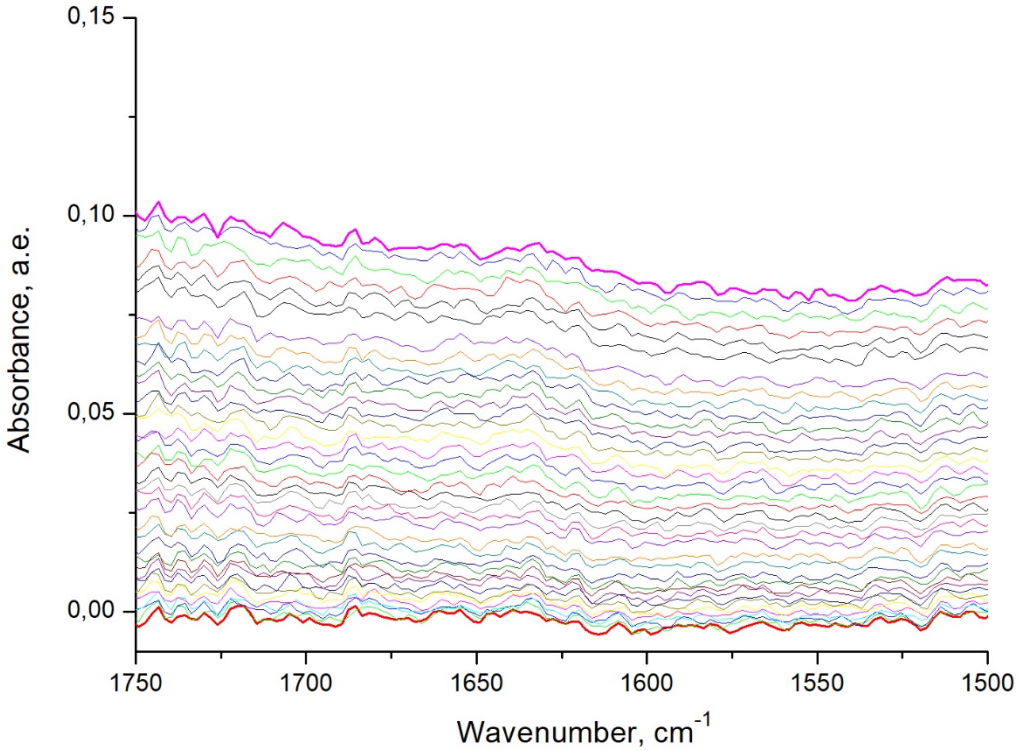


Рисунок 3.48 – Фрагмент спектру – ІЧ спектр для дегідратованого кукурудзяного крохмалю (нижня крива для 50°С, верхня – для 250°С).

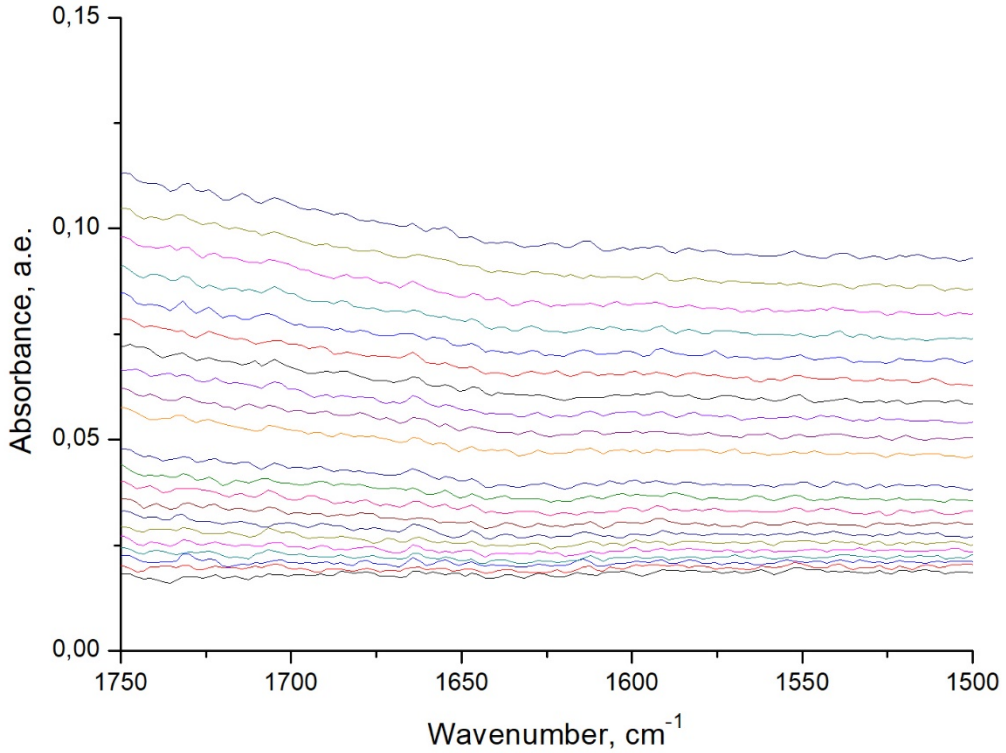


Рисунок 3.49 – Фрагмент спектра – ІЧ спектр для дегідратованого картопляного крохмалю (нижня крива для 50°С, верхня – для 250°С).

Для кращої деталізації даних на рис.3.50 та 3.51 представлені фрагменти ІЧ спектрів для вивчених крохмалів в інтервалі хвильових чисел 3800-3200 $см^{-1}$. У зв'язку з повною відсутністю в крохмалях води ця смуга поглинання характеризує вміст лише ОН-груп амілози та амілопектину. З порівняння спектрів випливає, що термообробка кукурудзяного та картопляного крохмалів по-різному впливає їх склади. У випадку кукурудзяного крохмалю зі зростанням температури смуга в інтервалі 3800-3200 $см^{-1}$ монотонно збільшує свою інтенсивність і зміщується у бік збільшення хвильових чисел. Така сама тенденція спостерігається і для картопляного крохмалю, але лише до температури 160°С. При подальшому нагріванні крохмалю закономірно зростає інтенсивність смуги поглинання ОН-груп, але її максимум не зміщується вздовж осі хвильових чисел (рис.3.51).

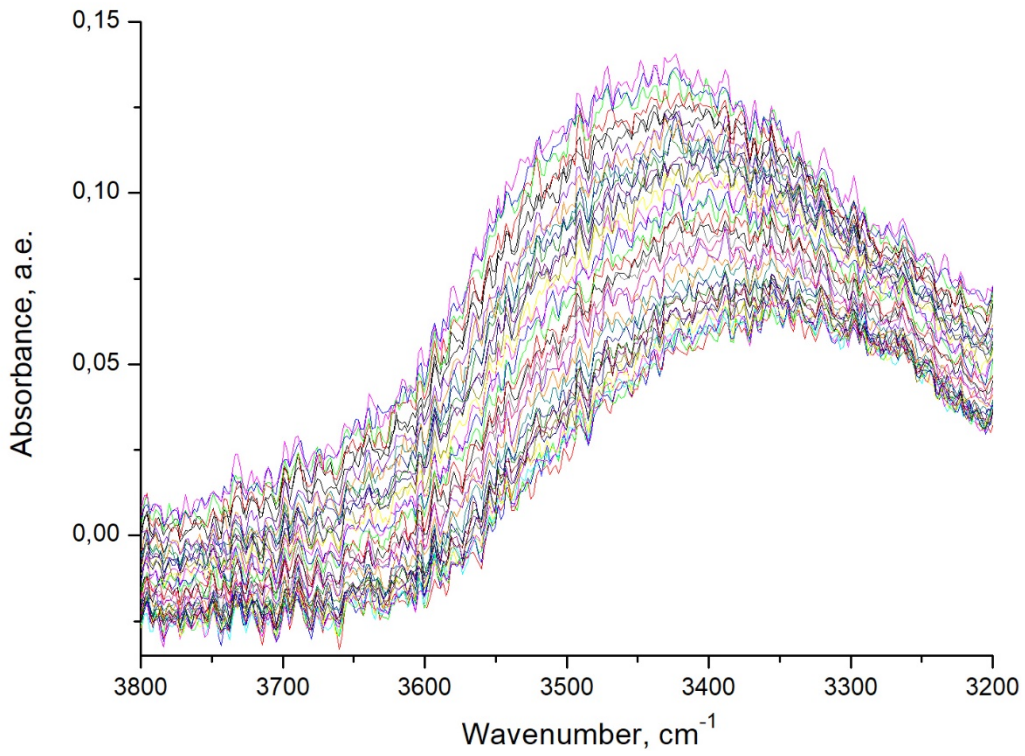


Рисунок 3.50 – ІЧ спектр дегідратованого кукурудзяного крохмалю.

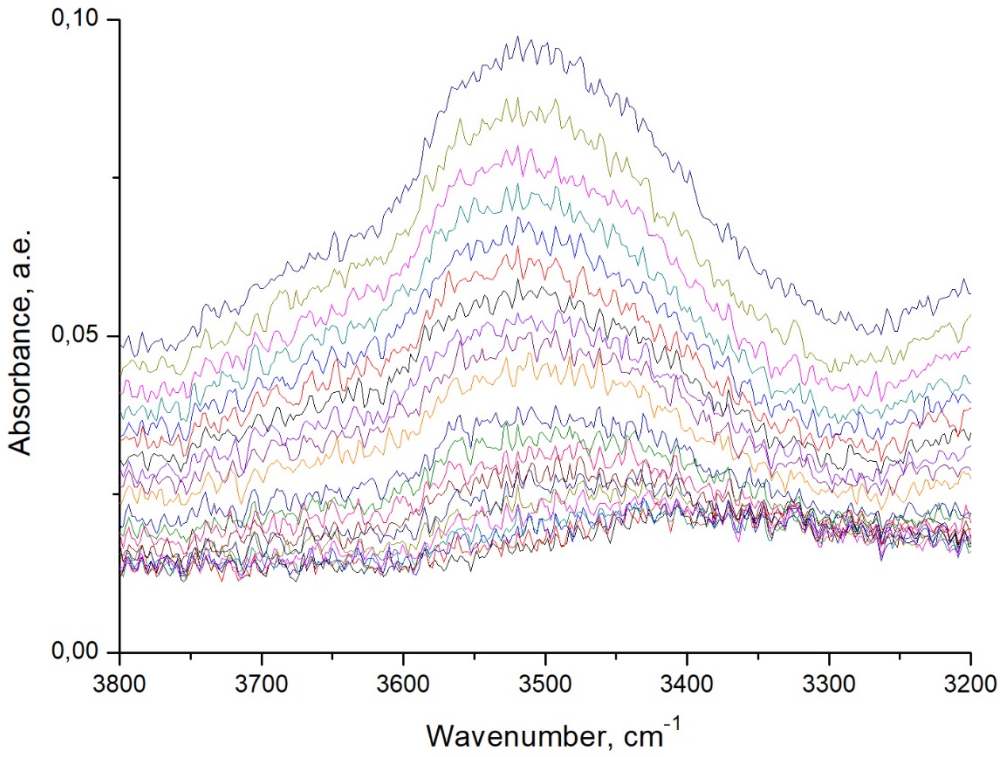


Рисунок 3.51 – ІЧ спектр дегідратованого картопляного крохмалю.

На рис.3.51 показано зміну інтенсивності смуги поглинання при 4000-3000 см$^{-1}$ для кукурудзяного дегідратованого крохмалю в процесі його

термообробки. Диференційна крива (як різниця інтенсивності в максимумі смуги при 4000-3000 см$^{-1}$ та інтенсивності фонової лінії) практично лінійна. Це означає, що число ОН-груп в інтервалі 50-250°С не змінюється, тобто, реакція їхньої конденсації не протікає. Цей факт можна пояснити тим, що вже на стадії дегідратації при температурі 50°С всі ОН-групи макромолекул вуглеводів, які були розташовані поруч і пов'язані, мабуть, водневими зв'язками, вступили в реакцію конденсації. Очевидно, що безперервне видалення води з крохмалю в умовах вакууму сприяло зміщенню рівноваги реакції (1) у бік її продуктів за принципом Ле Шательє-Брауна.

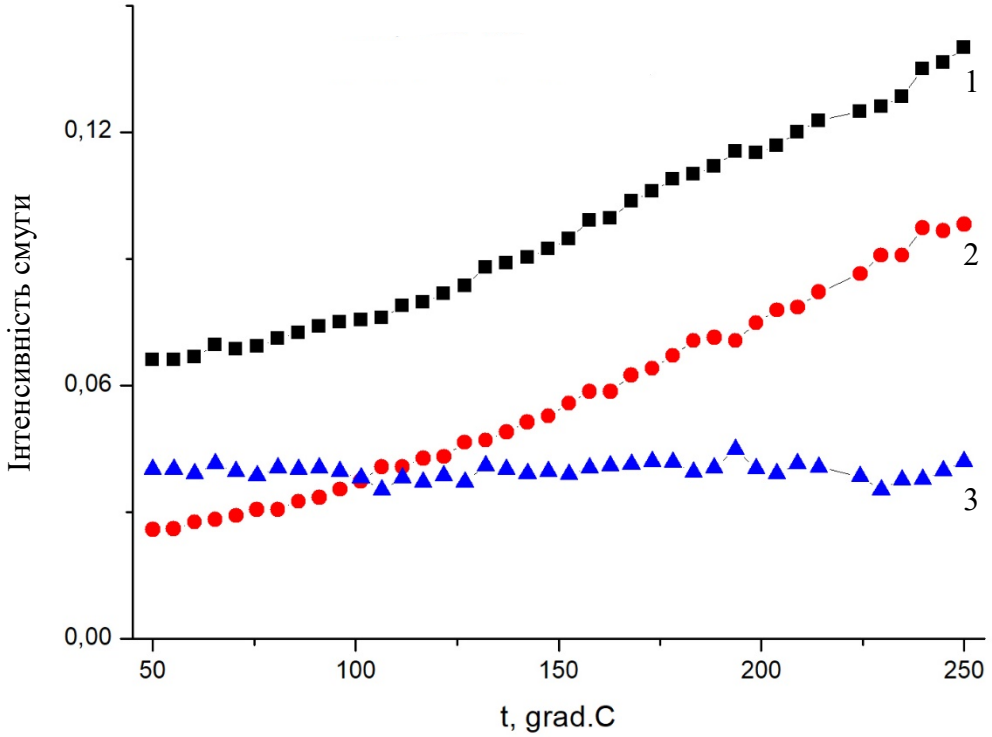


Рисунок 3.51 – Зміна інтенсивності максимумів смуг поглинання ОН-груп при 3800-3000 см$^{-1}$ (1), СН-зв'язків при 2929 см$^{-1}$ (2) та диференційна крива (3) для дегідратованого кукурудзяного крохмалю в процесі термообробки.

На рис.3.53 представлені дані ІЧ спектрів зміни інтенсивності смуги поглинання при 4000-3000 см$^{-1}$ для дегідратованого картопляного крохмалю в процесі його термообробки. Якщо в дегідратованому кукурудзяному крохмалі

число ОН-груп зі зростанням температури не змінюється в діапазоні температур 50-250°С, то для картопляного крохмалю така закономірність спостерігається тільки до 160°С. Очевидно, у процесі вакуумної дегідратації відбулася конденсація переважної частини гідроксильних груп крохмалів. Залишкові ОН-групи макромолекул вуглеводів розташовані на великих відстанях один від одного, не пов'язані водневими зв'язками і тому не реакційноздатні.

З подальшим підвищенням температури на рис.3.52 спостерігається порівняно невелике зростання інтенсивності смуги поглинання за 4000-3000 $см^{-1}$. Слід звернути увагу, що починаючи з цієї ж температури 160°С, пік цієї смуги поглинання не зміщується по осі хвильових чисел зі зростанням температури (рис.3.51), що свідчить про повне руйнування водневих зв'язків між макромолекулами крохмалю. Очевидно, що при температурах вище 160°С змінюється оточення ОН-груп у гранулах крохмалю, що зумовлює зміну функціональної залежності від температури коефіцієнта екстинкції в основному законі світлопоглинання. Тому зростання інтенсивності смуги поглинання при 4000-3000 $см^{-1}$ не відображає збільшення числа ОН-груп, а пов'язаний з недосконалістю використовуваного нами алгоритму обліку температурної залежності спектрів поглинання за інтенсивністю смуг поглинання СН-зв'язків при 2920 $см^{-1}$.

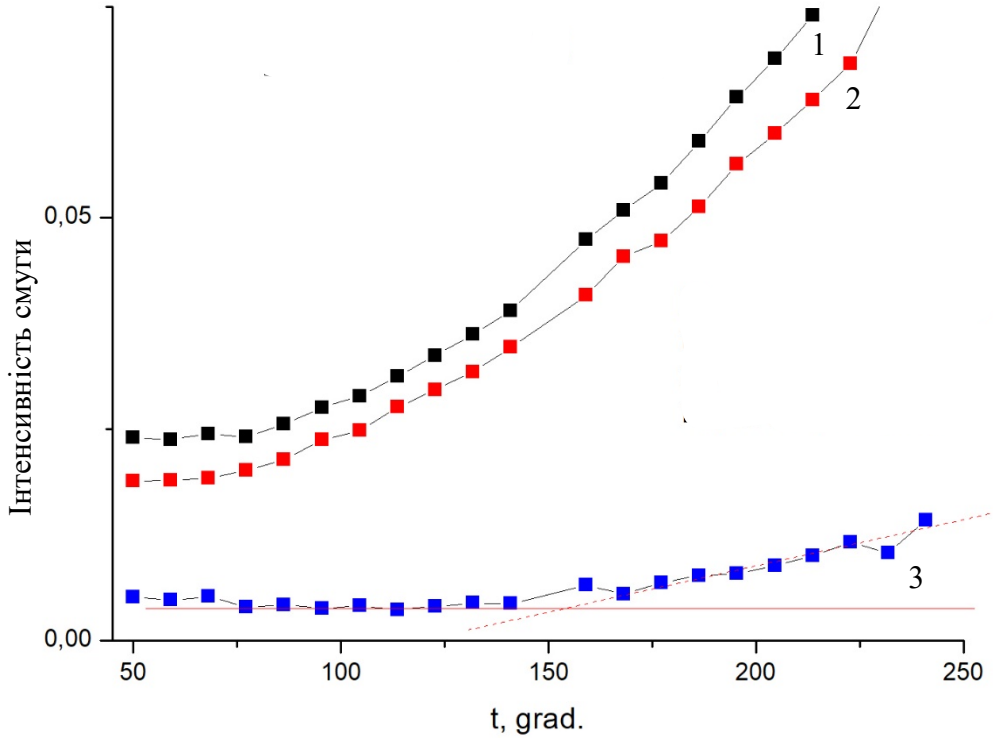


Рисунок 3.53 – Зміна інтенсивності максимумів смуг поглинання ОН-груп при 3800-3000 см$^{-1}$ (1), СН-зв'язків при 2929 см$^{-1}$ (2) та диференційна крива (3) для дегідратованого картопляного крохмалю в процесі його термообробки.

Таким чином, проведені дослідження показали, що декстринізація дегідратованих у вакуумі крохмалів у відсутності кислотних каталізаторів і при відносно низьких температурах (50-130°С) призводить не до розщеплення макромолекул амілози та амілопектину на менші фрагменти (з утворенням олігомерів, три-, ди- та мономерів глюкози, як це прийнято вважати), а до їх «зшивання» за рахунок конденсації поряд розташованих гідроксильних груп з утворенням ефірного зв'язку С-О-С. Примітним є той факт, що така зшивка макромолекул нативного крохмалю відбувається без застосування додаткових хімічних реагентів, а за рахунок видалення води з крохмальних гранул. Реакція конденсації «розмазана» у широкому температурному інтервалі у зв'язку з поступовим залученням у взаємодію нових (раніше не доступних) гідроксильних груп через конформаційні зміни макромолекул амілози та

амілопектину. Разом з тим, при температурах вище 150°С паралельно з конденсацією гідроксильних груп протікають процеси деструкції макромолекул вуглеводів, що зумовлює зростання розчинності крохмалів у холодній воді.

3.5. Вплив термічної обробки крохмалю на його кристалічну структуру (дослідження процесу термічної модифікації крохмалів методом РФА)

Для оцінки характеру змін у кристалічній структурі крохмалю внаслідок його термічної обробки можна використовувати метод рентгенофазового аналізу. На рис.3.54 показані фрагменти дифрактограм нативного картопляного крохмалю та декстрину, одержаного з цього крохмалю шляхом нагрівання при 135°С. Пунктиром окреслено область рентгенограми нативного крохмалю, що обумовлена його аморфною частиною. Інтенсивність рефлексів дифрактограми декстрину більша в порівнянні з дифратограмою нативного крохмалю, що пояснюється зростанням ступеню його кристалічності.

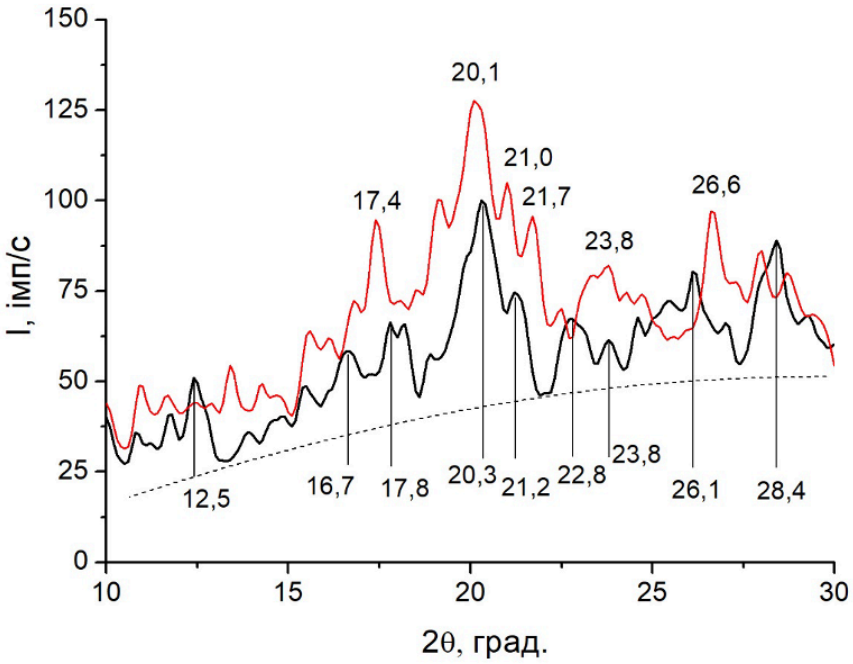


Рисунок 3.54 – Дифрактограми нативного картопляного крохмалю (нижня крива) та після його термообробки при 135°С (верхня крива).

Як відомо [96], для картопляного крохмалю характерна рентгенограма В-типу з основними рефлексами при 15, 17, 20, 22 та 24 град. (2θ). Одержані нами дані підтверджують ці дані (рис.3.54, нижня крива). Проте присутність додаткових відносно інтенсивних рефлексів говорить про присутність у досліджуваному зразку не тільки поліморф В-типу, а й поліморф А-типу. Для декстрину спостерігається не тільки зростання інтенсивності рефлексів, а й їхнє зміщення по осі 2θ. Очевидно, що аналіз дифрактограм крохмалю ускладнений через високу частку аморфної складової у структурах амілопектину та амілози. На нашу думку, зміни в кристалічній структурі крохмалю після його модифікації зручно виявляти за допомогою диференційних дифрактограм, порівнюючи дифрактограми до та після модифікуючої обробки одного і того ж зразку.

На рис.3.55 показаний приклад диференційної дифрактограми для термообробленого при 135°С крохмалю. Відхилення інтенсивності рефлексів від нуля на диференційному графіку мають переважно невиражений характер «шуму» (хаотичних відхилень у більший і менший бік), що зумовлено аморфним характером більшої частини крохмалю. Разом з тим, на диференційній дифрактограмі термообробленого крохмалю в області 10-20 град. спостерігаються зростання інтенсивностей рефлексів, що можна пояснити переорієнтацією кристалітів та збільшенням ступеню упорядкованості макромолекул амілози та амілопектину під час нагрівання.

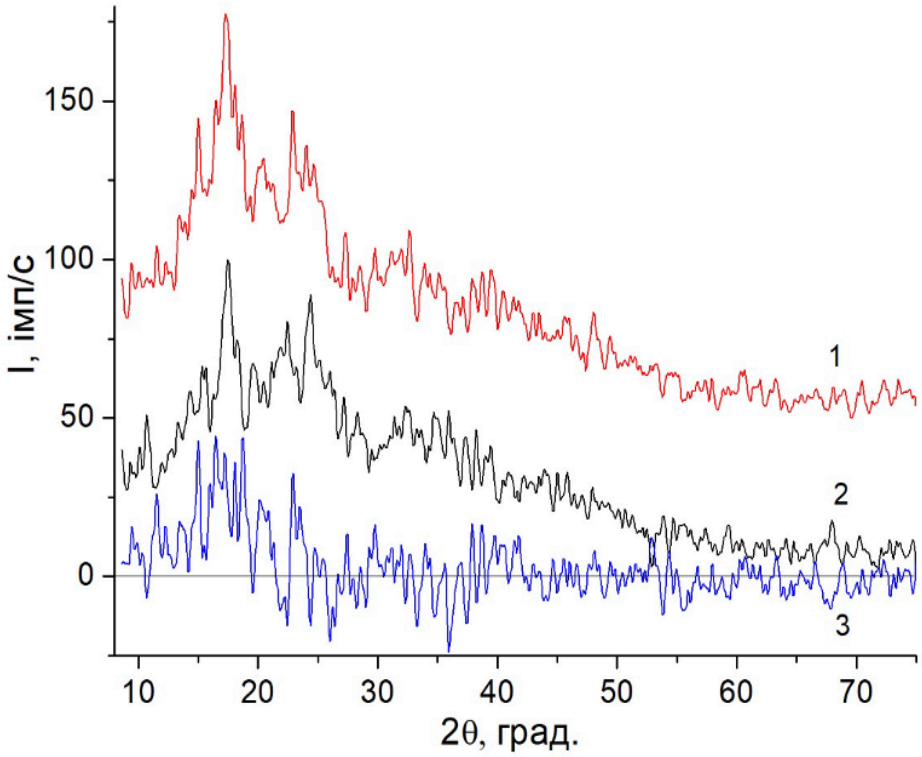


Рисунок 3.55 – Дифрактограми нативного картопляного крохмалю до (2) і після (1) його термообробки при 135°С (верхня крива зміщена вгору на 50 імп/с). У нижній частині малюнка показано диференційну дифрактограму (3).

Очевидно, що внаслідок термічної обробки зміни кристалічної структури можливі у всьому об'ємі гранул, включно із оболонкою. Можна припустити, що зміни в кристалічній структурі модифікованих крохмалів будуть істотно впливати на реологічні характеристики їх клейстерних розчинів.

На рисунку 3.56 показані дифрактограми нативного картопляного крохмалю та модифікованого крохмалю окисненням перманганатом калію. Після окиснення кристалічна структура майже не змінилась: основні піки не змістились, хоча відбулась незначна зміна відношення їх інтенсивностей. При цьому є одна особливість – при 30-40°С зникли піки (зображення диференційної кривої на рис.3.57), що слідує пояснити частковою зміною структури крохмалю.

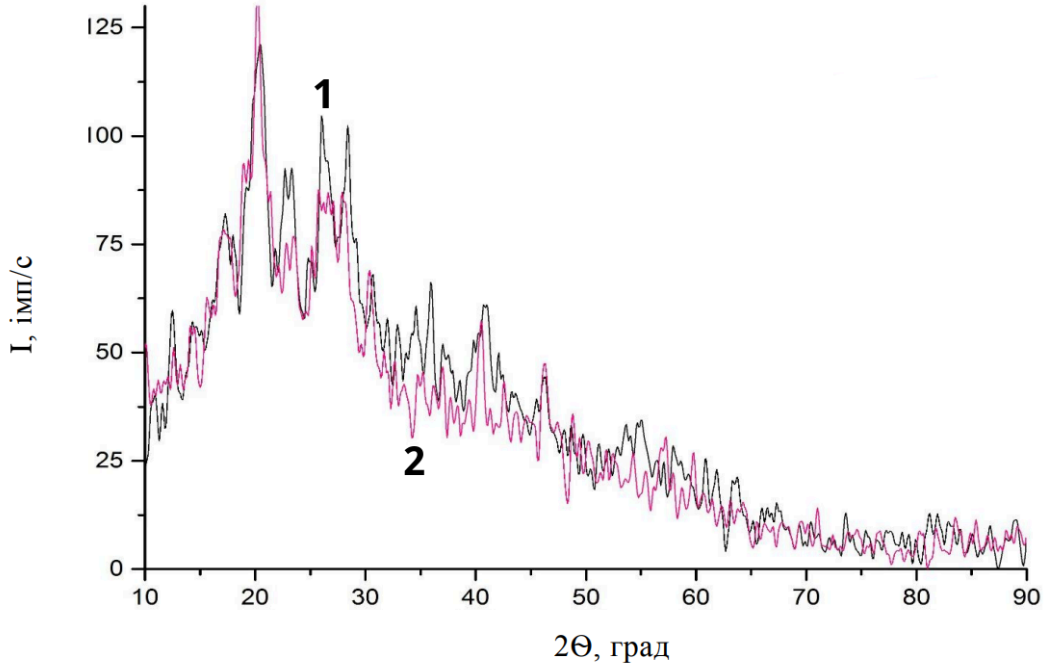


Рисунок 3.56 –Дифрактограми нативного картопляного крохмалю до (1) і після проведення окиснення (2).

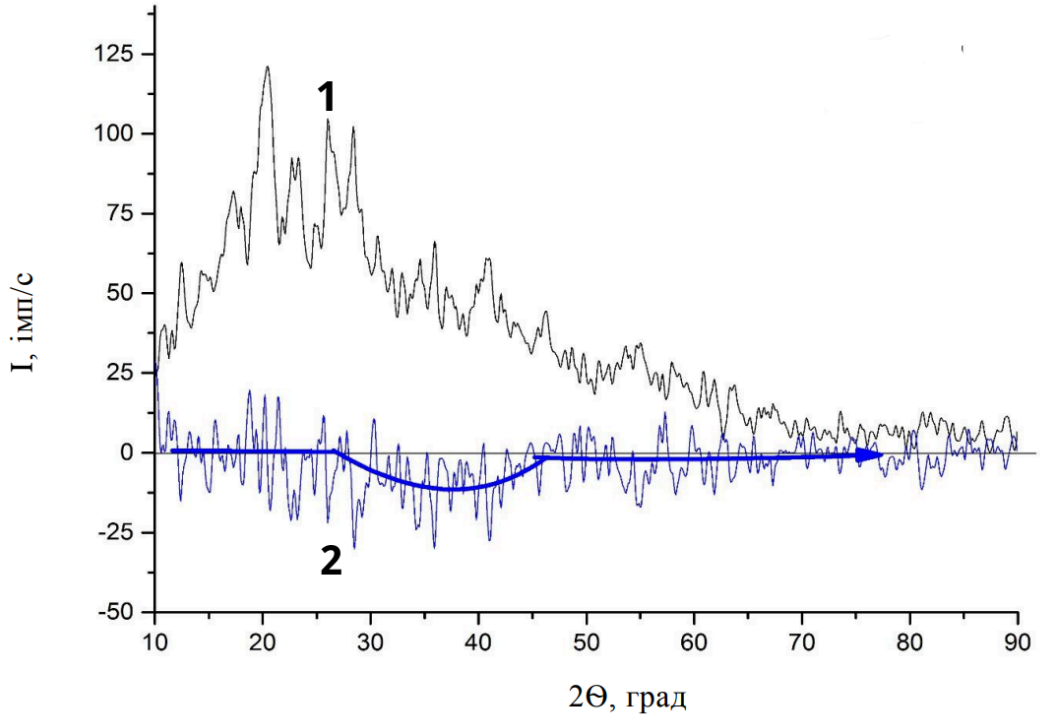


Рисунок 3.57 –Диференційна крива нативного картопляного крохмалю до (1) і після проведення окиснення (2).

Диференційна крива в області 10-30°С майже на нулі, що говорить про незмінність кристалічної структури зразка після обробки нативного крохмалю окисником перманганатом калію (0,15%). Проте, існує невеликий «провал» в області 30-40°С. Таку зміну дифрактограми слід пояснити деградацією деяких ділянок кристалічної структури, для яких міжплощинна відстань відносна мала. Аналіз дифрактограм крохмалю говорить про те, що ступінь кристалічності в цілому змінюється за рахунок розриву існуючих зв'язків і утворення нових в процесі модифікації.

Розглянуті в цьому розділі дані дозволяють зробити наступні висновки і узагальнення [115-119, 134]:

- мікроскопічні дослідження свідчать, що середній розмір частинок крохмалю після термічної обробки при 135°С 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;
- методом диференційної скануючої калориметрії виявлено неописаний в літературі ендоефект при 130 °С, який не супроводжується зменшенням маси крохмалів і який не виявляється на звичайних кривих ДСК, але помітний при їх повторному диференціюванні. Таке поглинання тепла без зміни маси можна пояснити топленням низькомолекулярних фракцій амілози;
- дослідження методом ІЧ-спектроскопії показали, що конденсація гідроксильних груп полісахаридів відбувається в широкому температурному діапазоні і не виявляється окремими ендоефектами на кривих ДСК;
- зміни в кристалічній структурі крохмалю після його модифікації запропоновано виявляти за допомогою диференційних дифрактограм. Встановлено, що на диференційній дифрактограмі термооброблено за

температури 135 °С крохмалю в області 2θ = 10-20° спостерігаються зростання інтенсивностей рефлексів, що можна пояснити переорієнтацією кристалітів та збільшенням ступеню упорядкованості макромолекул амілози та амілопектину під час нагрівання. Для крохмалю, що модифіковано способом окиснення, таке зростання інтенсивностей рефлексів не встановлене;

- розрахунки за формулою Горовиця-Мецгера показали несподівано великі значення енергій активації для стадій дегідратації і декстринізації попередньо зневоднених крохмалів – близько 60 і 400-500 кДж/моль відповідно. Це можна пояснити тим, що в таких крохмалях залишкові молекули води одночасно пов'язані з полісахаридами кількома водневими зв'язками, а макромолекули амілози сформовані у низку напівкристалічних субкомпонентів, що характеризуються різною термостабільністю;
- 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.

РОЗДІЛ 4
ЗАКОНОМІРНОСТІ ПРОЦЕСУ ВИЛУГОВУВАННЯ АМІЛОЗИ З КРОХМАЛЮ ЯК ОСНОВНОЇ СТАДІЇ ПРОЦЕСУ КЛЕЙСТЕРИЗАЦІЇ

З метою визначення оптимізуючих параметрів процесу гідротермічного вилуговування (екстракції, вилучення) амілози з нативних і термооброблених крохмалів нами було поставлено завдання дослідити кінетику цих процесів в ізотермічних умовах. У цьому розділі окрім даних кінетичних вимірювань будуть розглянуті питання молекулярно-масового розподілу макромолекул в амілозних клейстерах та впливу умов термічної обробки крохмалю на динамічну в'язкість клейстерів. Також будуть наведені результати досліджень по вивченню можливості прискорення гідротермічного вилуговування амілози з крохмалю за рахунок використання кислотного каталізатору.

4.1. Кінетика гідротермічного вилуговування амілози з картопляного крохмалю.

Кінетика та механізм процесів клейстеризації крохмалів та вилуговування амілози з крохмальних гранул є предметом інтенсивних досліджень, оскільки питання оптимізуючих параметрів процесу гідротермічного вилуговування амілози залишається актуальним.

У всіх експериментах з гідротермічного вилуговування крохмалів спостерігали закономірне збільшення кількості амілози в розчині в міру збільшення тривалості вилуговування. Графіки мають вигляд опуклих кривих, що прагнуть до насичення зі збільшенням часу вилуговування (рис. 4.1–4.4).
У припущенні, що процес екстракції амілози має дифузійний характер, для аналізу експериментальних результатів використовували 12 кінетичних рівнянь, які застосовуються для опису дифузійних процесів у системах «тверде тіло – рідина»: одно- та двовимірної дифузії, Яндера, «анти-Яндера»,

Крюгера-Циглера, Гінстлінга-Броунштейна, Журавльова-Лесохіна-Темпельмана, та ін [120].

Статистична обробка кінетичних залежностей *X(t)* у координатах цих рівнянь за дисперсійним відношенням Фішера на рівні значущості 0,05 показала, що гіпотеза лінійністі може бути прийняти для всіх моделей, які розглядаються, однак коефіцієнти кореляції при апроксимації експериментальних даних суттєво відрізняються. Найкращі результати ($R^2 >$ 0,99) одержані при описані кінетичних даних рівнянням Крюгера–Циглера:

$$klnt = (1 - (1 - X)^{\frac{1}{3}})^2 \quad (4.1)$$

де X – ступінь вилучення амілози; k – спостережувана константа швидкості процесу; t – час ізотермічної витримки.

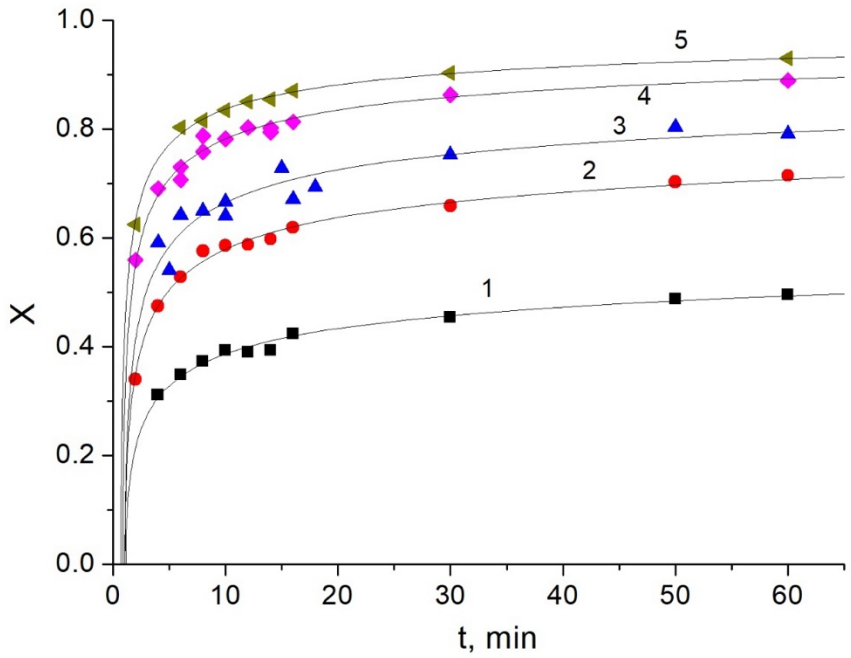


Рисунок 4.1 – Кінетичні дані гідротермічного вилуговування амілози з нативного крохмалю за температури 62 (1), 66 (2), 69 (3), 80 (4) і 90 °C (5).

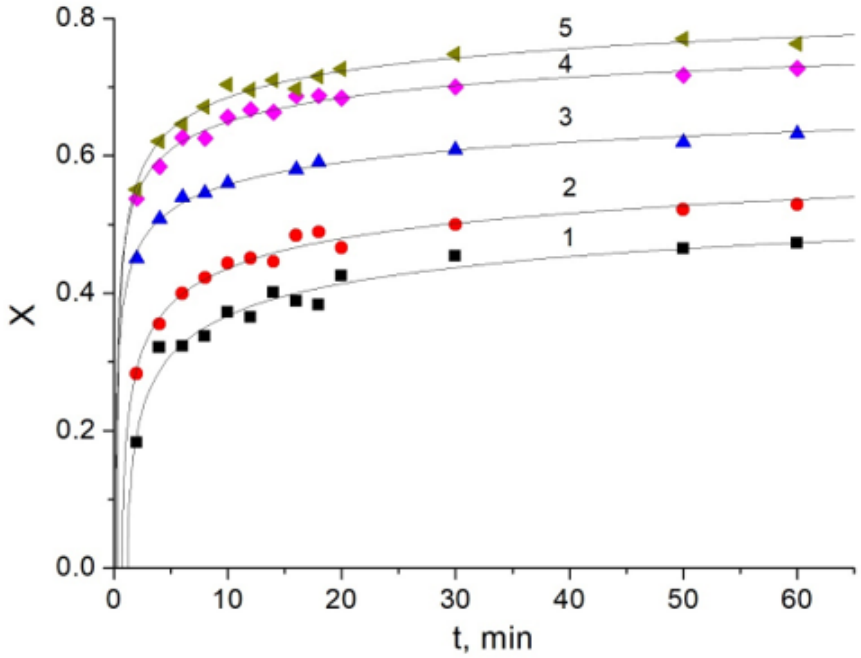


Рисунок 4.2 – Кінетичні дані гідротермічного вилуговування амілози з термічно обробленого крохмалю протягом 2,5 год за температури 62 (1), 66 (2), 69 (3), 80 (4) і 90 °C (5).

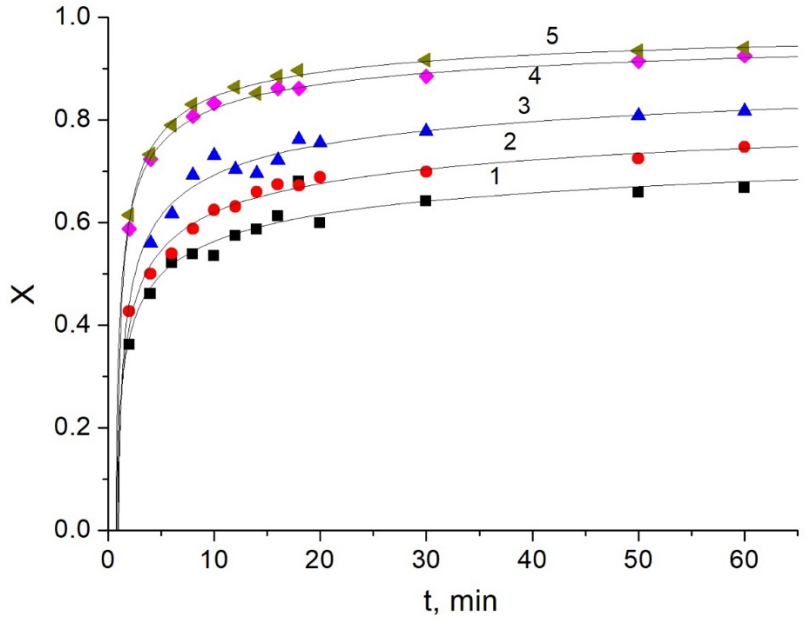


Рисунок 4.3 – Кінетичні дані гідротермічного вилуговування амілози з термічно обробленого крохмалю протягом 5 год за температури 62 (1), 66 (2), 69 (3), 80 (4) і 90 °C (5).

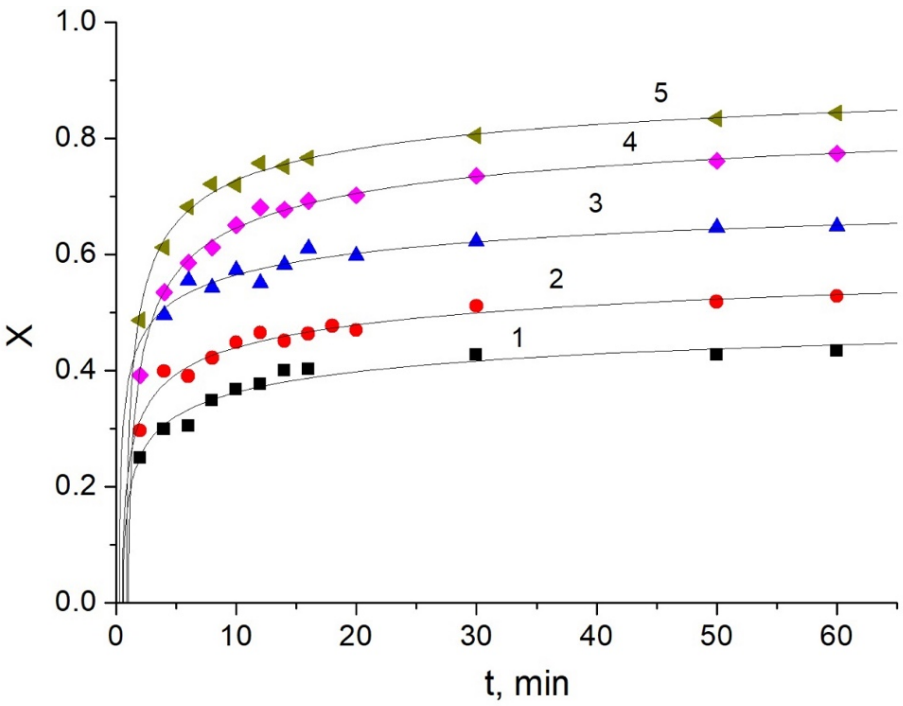


Рисунок 4.4 – Кінетичні дані гідротермічного вилуговування амілози з окисненого крохмалю за температури 62 (1), 66 (2), 69 (3), 80 (4) і 90 °C (5).

Як відомо, модель Крюгера–Циглера розглядає гетерогенний хімічний процес між твердим реагентом А та розчинним реагентом В, що призводить до утворення твердого продукту реакції АВ. В апроксимації цієї моделі для сферичної частинки твердого реагенту з ефективним радіусом r_0 за час t внаслідок хімічної реакції утвориться шар продукту реакції товщиною *z :*

$$r = r_0 - z \tag{4.2}$$

де r_0 - початковий радіус; z – товщина шару продукту реакції; *r* – радіус твердої частинки в певний момент часу *t* .

Ступінь перетворення твердого реагенту (1– *X*) можна виразити через відношення його об’ємів у момент часу *t* і до початку перетворення:

$$(1 - X) = \frac{\left(\frac{4}{3}\right)\pi(r_0 - z)^3}{\left(\frac{4}{3}\right)\pi(r_0)^3} = \frac{(r_0 - z)^3}{(r_0)^3} \tag{4.3}$$

З цього рівняння випливає, що:

$$z = r_0(1 - (1 - X)^{\frac{1}{3}}) \tag{4.4}$$

Крюгер і Циглер запропонували розглядати гетерогенний хімічний процес зі змінним коефіцієнтом дифузії частинок реагенту, що транспортуються через шар продукту реакції:

$$D = \frac{k_1}{t} \tag{4.5}$$

Використовуючи модель Яндера, яка постулює параболічний закон залежності від часу поступового зростання шару продукту реакції, вони представили швидкість зміни товщини шару продукту реакції у такому вигляді:

$$\frac{dz}{dt} = \frac{DV_m C_0}{z} = \frac{k_1 V_m C_0}{tz} \tag{4.6}$$

де D – коефіцієнт дифузії; V_m – молярний об'єм продукту реакції; C_0 – концентрація розчинного реагенту на поверхні.

Після розділення змінних та інтегрування цього рівняння:

$$\int zdz = \int V_m C_0 k_1 \frac{dt}{t} \tag{4.7}$$

Ми отримуємо:

$$z^2 = 2V_m C_0 k_1 lnt \tag{4.8}$$

Об’єднаємо рівняння (4.4) і (4.8):

$$r_0^2(1-(1-X)^{1/3})^2 = 2V_m C_0 k_1 lnt \quad (4.9)$$

Для спрощення виразу позначимо добуток постійних значень як константу k і отримаємо рівняння Крюгера–Циглера:

$$klnt = (1-(1-X)^{1/3})^2 \quad (4.10)$$

Тому принципова відмінність моделі Крюгера–Циглера від інших моделей гетерогенних хімічних процесів полягає в тому, що коефіцієнт дифузії частинок, що переносяться, розглядається не постійною, а змінною величиною, яка обернено пропорційна часу. Що стосується процесу вилуговування амілози, коли не йдеться про хімічну реакцію між реагентами, що знаходяться в розчині та в твердій фазі гранул крохмалю, використання моделей гетерогенних хімічних процесів може виявитися сумнівним. Але якщо врахувати, що вилуговування амілози неможливе без попередньої гідратації її макромолекул (так звана стадія набухання гранул), то модель гетерогенної реакції може бути застосована і до крохмальних гранул: молекули води з рідкої фази дифундують усередину твердих гранул, а утворення або руйнування водневих зв'язків за участю молекул води може бути аналогом хімічної взаємодії між водою та амілозою. Оскільки гідратація зовнішніх шарів крохмальних гранул змінює архітектуру їх міжмолекулярних зв’язків, то мінливість коефіцієнта дифузії молекул води як реагенту в цій моделі цілком зрозуміла. Припущення Крюгера та Циглера, що коефіцієнт дифузії може бути обернено пропорційним часу в цьому випадку добре виконується: чим більше час гідратації, тим товщий шар гідратованих молекул і тим менший коефіцієнт дифузії.

Тангенси кутів нахилу отриманих прямих в координатах рівняння Крюгера–Циглера дозволили визначити константи швидкості, за якими було побудовано графіки в координатах рівняння Ареніуса та розраховано енергії

активації досліджуваних процесів (рис. 4.5). Встановлено, що графіки в координатах lnk, 1/*T* мають форму опуклих кривих, які добре відомі в теорії гетерогенних хімічних процесів і свідчать про залежність енергії активації від температури реалізації процесу: при відносно низьких температурах процес протікає в кінетичному режимі з лімітувальною стадією хімічної реакції на межі розділу фаз, а при відносно високих температурах процес переходить в дифузійний режим, оскільки швидкість хімічної реакції зі зростанням температури різко збільшується і лімітувальною стадією процесу стає процес дифузії реагентів (або продуктів реакції).

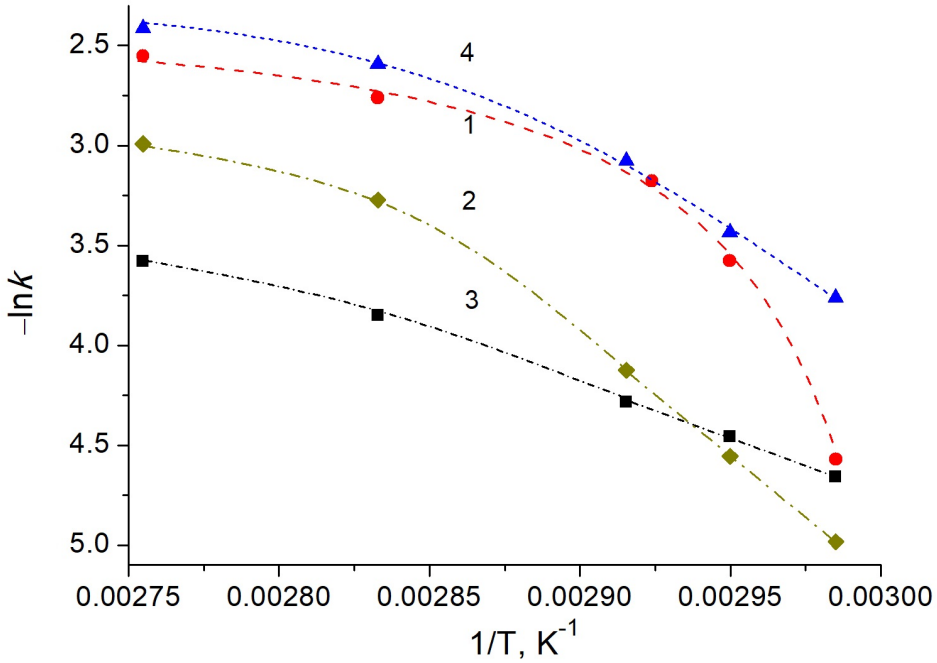


Рисунок 4.5 – Порівняння констант швидкості процесу вилуговування амілози за різних температур в координатах рівняння Ареніуса з нативного (1), окисненого (2) і термообробленого крохмалів при 135 °С протягом 2,5 (3) та 5 (4) годин.

Розрахунки для нативного крохмалю за даними рис. 4.5 показали, що в інтервалі 62–70 °С енергія активації процесу вилуговування амілози становить 192,3 кДж/моль, а при температурі 80–90 °С вона знижується до 22 кДж/моль. Ці значення E_a добре підтверджують відомі літературні дані для різних видів

крохмалів. Наприклад, Spigno та De Faveri [74] показують, що значення E_a при t < 79,5 °C становлять 144–230 кДж/моль, а при t >79,5 °C вони зменшуються до 14–30 кДж/моль. У цій та багатьох інших роботах залежності lnk, 1/T апроксимували двома прямими, а їх перетин розглядали як певну характеристичну точку процесу клейстеризації. Однак ця точка не є точкою «зламу» на кривій в координатах рівняння Ареніуса, оскільки перехід від кінетичного режиму до дифузійного відбувається не стрибкоподібно, а поступово через так званий перехідний режим хімічного процесу. Основною проблемою при поясненні ефекту залежності енергії активації процесу вилуговування амілози від температури є високе значення E_a при низьких температурах. Якщо значення енергії активації на рівні 14-30 кДж/моль можна безсумнівно віднести до процесу дифузії, то значення E_a понад сотні кДж/моль можуть бути зрозумілими, лише за умови, що вони характеризують хімічну взаємодію.

На нашу думку, вихід із цього парадоксу можливий за допомогою уявлення про численні водневі зв’язки між макромолекулами амілози. Якщо для розриву одного водневого зв'язку, наприклад, у димері води потрібна енергія порядку 21 кДж/моль, то для десяти таких зв'язків між ОН-групами макромолекул амілози енергія розриву повинна бути на рівні 200 кДж/моль. Оскільки водневі зв'язки відіграють основну роль при кристалізації амілози та амілопектину, слід зробити висновок, що вони мають відігравати головну роль і у руйнуванні крохмальних гранул в процесі вилуговування амілози. Тому вилуговування амілози можна розглядати як гетерогенний псевдохімічний процес, який може протікати як у кінетичному, так і в дифузійному режимах. Роль реагентів у такій моделі гетерогенного процесу «тверде-рідина» виконують амілоза (твердий реагент) і вода (реагент з рідкої фази), а саму реакцію слід зобразити схемою:

$$[A]_2 + nH_2O \rightarrow 2A \cdot \frac{n}{2} H_2O \qquad (4.11)$$

де $[A]_2$ – димер амілози, в якому макромолекули зв’язані водневими зв’язками; $A \cdot \frac{n}{2} H_2O$ – роз'єднані гідратовані молекули амілози.

Модифікація крохмалю термічною обробкою та окисненням також призвела до зміни енергії активації процесу вилуговування амілози при його перебігу в кінетичному режимі в інтервалі температур 62–70 °С: 102,5 кДж/моль для окисненого крохмалю, 44,7 кДж/моль і 82,5 кДж/моль для термооброблених крохмалів при температурі 135 °С протягом 2,5 і 5 год відповідно. За високих температур, коли процес здійснюється в дифузійному режимі, зміни енергії активації порівняно з нативним крохмалем не такі значні: 22,0 кДж/моль для нативного крохмалю, 18,7 кДж/моль для окисненого, 16,2 і 18,9 кДж/моль для термічно оброблених крохмалів протягом 2,5 і 5 год відповідно.

Слід зазначити, що для модифікованих крохмалів змінилися не лише значення енергій активації, але й значення констант швидкості (рис. 4.5). Відповідно до рівняння Ареніуса, зменшення константи швидкості може бути викликано зміною значень як енергії активації, так і передекспоненціального фактора k_0 (який є характеристикою загальної кількості реагуючих атомів або молекул на одиницю часу за умови, що $E_a = 0$). Розрахунки показали, що зі зменшенням значень енергії активації процесу вилуговування амілози зменшуються і значення k_0. Рис. 4.6 ілюструє вплив часу термообробки крохмалю на константи швидкості процесу вилуговування амілози в кінетичному та дифузійному режимах. Спостережуване зниження k і подальше його підвищення можна пояснити зміною розміру молекул амілози в результаті термічної обробки крохмалю. Як відомо, процес термічного перетворення крохмалів зазвичай розглядають як поєднання двох протилежних процесів: полімеризації та деполімеризації крохмальних біополімерів. Ймовірно, на початку термічної обробки переважає процес полімеризації, що сприяє зменшенню кількості макромолекул амілози, зміні їх

конфігурації і, як наслідок, викликає зменшення передекспоненціального коефіцієнта k_0 і константи швидкості. У міру продовження термічної обробки починає переважати процес деполімеризації, що призводить до зменшення розмірів макромолекул і, відповідно, до збільшення передекспоненціального фактора та константи швидкості процесу вилуговування амілози.

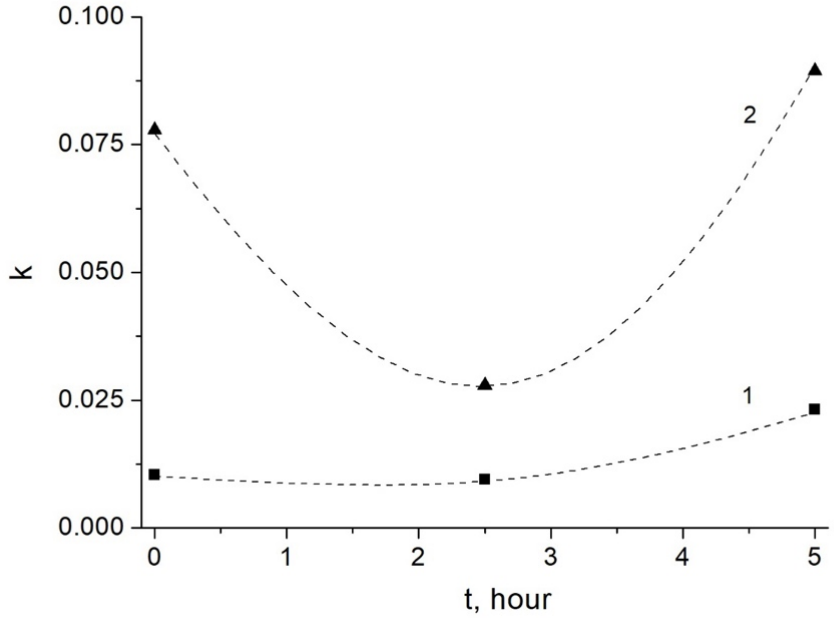


Рисунок 4.6 – Вплив часу термічної обробки крохмалю (при 135 °С) на величину констант швидкості процесу вилуговування амілози при температурі 62 (1) і 90 °С (2).

Модифікація крохмалю окисненням також призвела до зменшення майже вдвічі енергії активації процесу вилуговування амілози при його перебігу в кінетичному режимі в інтервалі температур 62–70 °С. Як відомо, при окисненні крохмалю можливе руйнування його макромолекул, а також часткове окиснення спиртових і альдегідних груп з утворенням карбонільних і карбоксильних груп. Однак слід враховувати, що при окисненні крохмалю перманганат-іонами нижче температури клейстеризації (тобто без руйнування гранул крохмалю) ці процеси відбуваються переважно на поверхні гранул і прилеглій до неї зоні, оскільки проникнення відносно великих іонів перманганату всередину гранули малоймовірно. З цієї точки зору зниження енергії активації процесу вилуговування амілози з крохмалю з модифікованим

поверхневим (переважно амілопектиновим) шаром гранул залишається неясним явищем. На нашу думку, вирішення цієї суперечності можливе, якщо врахувати, що окиснення перманганату відбувається в кислому середовищі. Добавки соляної кислоти підвищують окисно-відновний потенціал перманганату, але, разом з тим, паралельно відбувається процес кислотного гідролізу крохмалю, під час якого відбувається часткове руйнування його макромолекул. Іони водню легко проникають всередину гранул разом з молекулами води під час гідратації крохмалю і сприяють процесу часткового руйнування макромолекул амілози і тим самим викликають зниження енергії активації процесу вилуговування. Таким чином, окиснений перманганатом крохмаль правильніше розглядати як двічі модифікований крохмаль, підданий кислотному гідролізу у внутрішній частині гранул і окисненню в їх поверхневому шарі.

4.2. Дослідження молекулярно-масового розподілу амілозних клейстерів крохмалів методом тонкошарової хроматографії

Зміни енергій активації процесу гідротермічного вилуговування амілози з модифікованих крохмалів нами пояснюються зміною розмірів макромолекул амілози. Свідченням таких змін можуть бути дані про молекулярно-масовий розподіл отриманих зразків амілози. Розділяти амілозу на окремі фракції за молярною масою зручно хроматографічним методом, оскільки рух однотипних макромолекул полімеру в потоці елюенту в першу чергу контролюється їх молярною масою [121, 122].

Для порівняння молекулярно-масового розподілу отриманих зразків амілози використовували метод тонкошарової хроматографії. Проведено досліди з вибору елюенту та умов поділу амілози на окремі фракції. Фракціонувати амілозу не вдалося жодним із розчинників, що використовуються в хроматографії, — після її проявлення йодом на папері спостерігалася лише одна пляма, яка залишалася майже на лінії старту. У той

же час, після сканування цих плям і перегляду їх у збільшеному вигляді на моніторі комп'ютера, виявлено нерівномірний розподіл їх кольору в напрямку руху елюенту, що добре пояснюється вибірковим рухом макромолекул амілози за рахунок різниці їх молярних мас. Тому відскановане фото хроматографічної плями було оброблено в графічному редакторі для визначення координат кольору в системі CIELab та побудови профілю зміни кольору в напрямку руху фронту елюенту.

Аналіз отриманих даних про забарвлення амілозо-йодних комплексів показав, що найбільш інформативними є не самі координати кольору, які монотонно змінюються вздовж плями з невеликими вигинами або кроками, а похідні від функцій колориметрів у напрямку рух фронту рухомої фази. Прикладом колориметричної функції, яка часто використовується в хімічному аналізі, є функція загальної різниці кольорів (ΔE), яка є відстанню між двома точками в колірному просторі та визначається за формулою:

$$\Delta E = \sqrt{(\Delta L)^2 + (\Delta a)^2 + (\Delta b)^2} \qquad (4.12)$$

На рис.4.7 наведені приклади зміни значень сумарної кольорової різниці хроматографічних плям амілози з йодом у напрямку від нижньої межі до верхньої. У розрахунках ΔE зміна L , a і $б$ визначався для двох суміжних однопіксельних рядів:

$$\Delta L = L_{n+1} - L_n \qquad (4.13)$$

$$\Delta a = a_{n+1} - a_n \qquad (4.14)$$

$$\Delta b = b_{n+1} - b_n \qquad (4.15)$$

де n — рядок номер один піксель висотою на хроматографічній плямі.

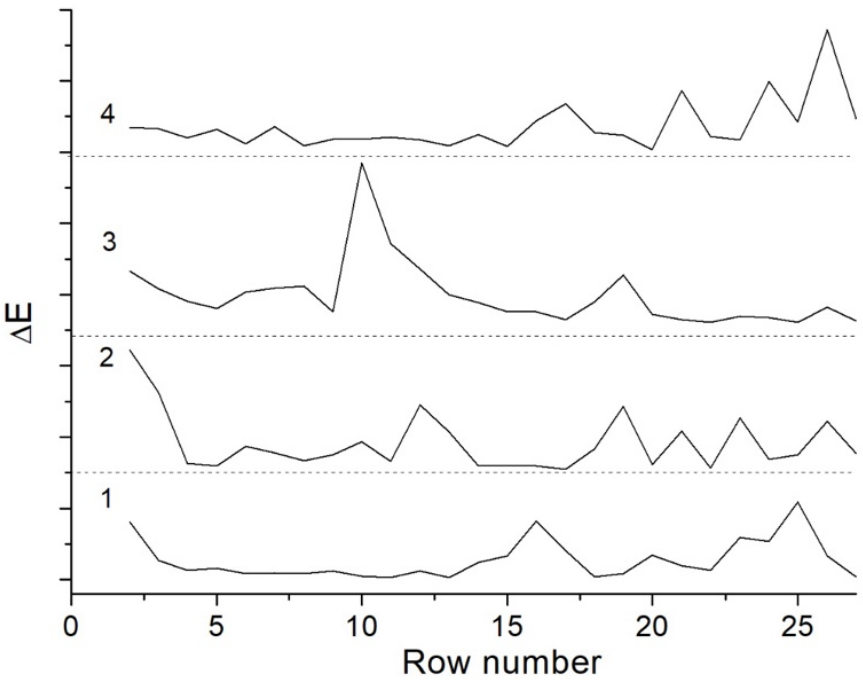


Рисунок 4.7 – Зміна величин сумарної кольорової різниці (ΔE) хроматографічних плям амілози з йодом у напрямку від нижньої межі плями до її верхньої межі: 1 — амілоза з нативного крохмалю; 2 — амілоза з термічно обробленого крохмалю протягом 2,5 год; 3 — амілоза з термічно обробленого крохмалю протягом 5 год; 4 — амілоза з окисненого крохмалю. (Нульові лінії для верхніх кривих зміщені по осі ΔE вгору).

Оскільки величина повної кольорової різниці пропорційна інтенсивності забарвлення, а отже, вмісту забарвленої сполуки, то максимуми на кривих рис. 4.7 характеризують розподіл макромолекул амілози в хроматографічній плямі вздовж руху фронту рухомої фази. Очевидно, що макромолекули з більшою молярною масою повинні рухатися повільніше, ніж макромолекули менших розмірів. Наприклад, для амілози, екстрагованої з нативного крохмалю, графік ΔE (n) показує наявність у розчині не менше чотирьох яскраво виражених фракцій, які концентрувалися біля нижньої межі плями ($n < 3$), в її середній частині (n = 15–16) та його верхню межу (n = 20–25).

Ці дані добре корелюють з даними Li та ін. [121], який вивчав розподіл ланцюгів амілози нативного крохмалю за допомогою високоефективної аніонообмінної хроматографії. На представленій хроматограмі чітко видно

чотири піки, які автори описали як фракції амілози зі ступенем полімеризації 6, 12, 24 і 36. Чотири піки на хроматограмі також зареєстровані Zhang та ін. [122] при дослідженні розчинів нативних крохмальних клейстерів методом ексклюзійної хроматографії.

З порівняння профілів повної колірної різниці хроматографічних плям у напрямку руху фронту елюенту для амілози з нативного та термічно обробленого крохмалів випливає, що молекулярно-масовий розподіл якісно змінюється: після термічної обробки на 2,5 год зникають фракції з найбільшою (n < 3) і середньою (n = 15–16) молярними масами. Очевидно, ці макромолекули руйнуються, що призводить до появи нових фракцій амілози: при n = 3, 12 та в інтервалі 19–24. Збільшення тривалості термічної обробки крохмалю характеризується потовщенням макромолекул амілози (що добре пояснюється процесом реполімеризації) — на кривій $\Delta E\ (n)$ піки розташовані при менших значеннях « n » порівняно з кривою за 2,5 год термічної обробки: n < 5, 10 і 19.

Для окисненого крохмалю профіль загальної різниці кольорів хроматографічних плям також сильно відрізняється від профілю $\Delta E\ (n)$ для природного крохмалю. Ця відмінність підтверджує зроблений вище висновок про кислотний гідроліз крохмалю при обробці його сумішшю $KMnO_4$ і HCl. Іони водню легко проникають у гранули крохмалю і сприяють процесу руйнування макромолекул амілози на більш дрібні фрагменти, збільшуючи ступінь її полідисперсності (найбільші піки $\Delta E\ (\ n\ )$ розташовані при n = 17, 21, 24 і 26).

Очевидно, що амілози з різним молекулярно-масовим розподілом їх макромолекул повинні вилуговуватися по-різному, що відображається на кінетичних параметрах цих процесів і добре пояснює встановлені вище закономірності. Значення енергій активації для кінетичного режиму гідротермічного вилуговування амілози змінюються в такому порядку: нативний крохмаль >окиснений крохмаль >термічно оброблений крохмаль 5 год >термічно оброблений крохмаль 2,5 год. У такій же послідовності

зменшується вміст високомолекулярних фракцій амілози, про що свідчать результати дослідження профілів повної кольорової різниці хроматографічних плям амілози з йодом у напрямку руху фронту елюенту.

4.3. Вплив термічної обробки крохмалю на динамічну в’язкість крохмальних клейстерів.

Термічне оброблення (декстринізацію) нативного крохмалю проводили без додавання та з додаванням хлоридної кислоти, як каталізатору, способом одностадійного нагрівання порошку крохмалю за температури 135°С впродовж 2,5 та 5 годин. При використанні каталізатору наважку крохмалю змішували з 5 мл концентрованої хлоридної кислоти, витримували 6 годин при періодичному струшуванні в закритому посуді, а потім піддавали термообробці за температури 135°С впродовж 1 години.

Крохмаль викладали тонким шаром у сушильній шафі і нагрівання проводили зі швидкістю 10°С/хв, оскільки в попередніх дослідженнях було знайдено, що за таких умов досягається ендоефект (максимум поглинання тепла) на ДТА-кривій саме при 135°С. Після охолодження зразки термообробленого крохмалю промивали невеликою кількістю дистильованої води на воронці Бюхнера під вакуумом та висушували при кімнатній температурі.

Вимірювання реологічних характеристик клейстерів можна розглядати як один із способів оцінки ефективності модифікації крохмалів. Для підтвердження цього висновку були проведені вимірювання динамічної в'язкості клейстерних розчинів, виготовлених з нативного та термооброблених полімерів.

Як відомо, крохмальні суспензії у певному інтервалі температур (зазвичай від 55 до 80°С) перетворюються на клейстери і швидко збільшують свою в'язкість. Доведено, що їх в'язкість обумовлена не стільки присутністю набряклих крохмальних гранул, скільки здатністю розчинених у воді

полісахаридів утворювати тривимірну сітку, яка утримує більше води, ніж крохмальні зерна. Існує думка, що цією здатністю найбільше володіє амілоза. Незважаючи на те, що вона становить меншу частину крохмального зерна, саме її макромолекули визначають в'язкість клейстерів.

Для виготовлення «амілозного» клейстера, тобто клейстеру без амілопектину та включень оболонок (так званих мішечків) крохмальних гранул, наважки крохмалів у кількості 4 г на 100 мл води піддавали нагріванню на водяній бані до температури 80°С протягом 30 хвилин. Отримані розчини використовували для вимірювання динамічної в'язкості.

На рис.4.8 представлені результати вимірювання динамічної в'язкості клейстерів за допомогою ротаційного віскозиметра за температури розчинів 70°С. Встановлено, що залежності динамічної в'язкості (η) від швидкості зсуву (γ) розчинів клейстерів мають вигляд кривих з екстремумом: спочатку в'язкість швидко збільшується з підвищенням величини γ, а потім при швидкостях зсуву 9-12 $с^{-1}$ починає плавно знижуватися.

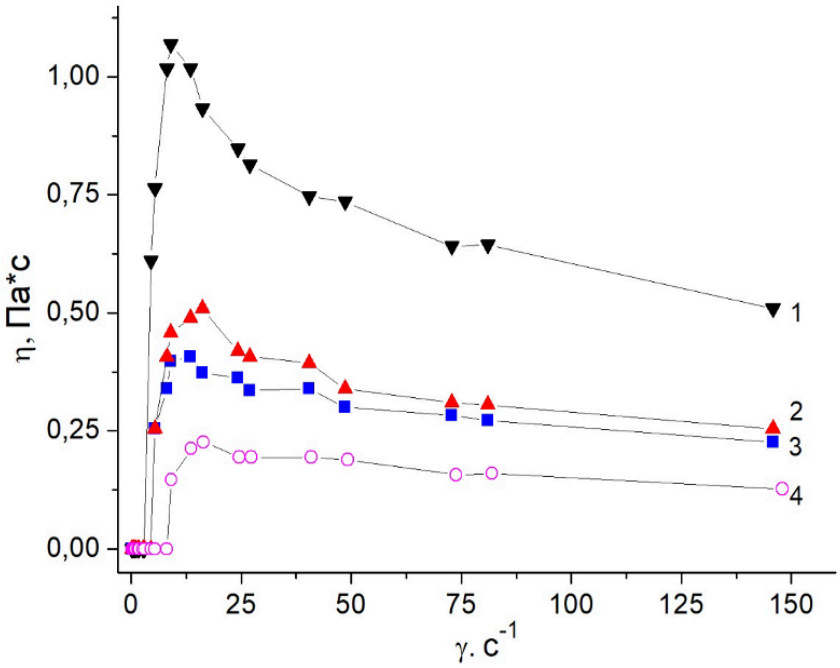


Рисунок 4.8 – Криві стаціонарної течії гарячих клейстерів (3,8% мас., 70°С) з термообробленого крохмалю без каталізатора впродовж 2,5 (1) і 5 годин (2), нативного крохмалю (3) та термообробленого крохмалю с каталізатором впродовж 1 години (4).

Як видно з представлених даних, криві стаціонарної течії досліджених зразків клейстерів 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 Па·с), а найменшу – клейстер з термообробленого крохмалю з використанням каталізатора (0,23 Па·с.).

Пояснення цих закономірностей можливе з точки зору того, що при нагріванні крохмалю вище ста градусів спостерігається явище спікання його гранул, що обумовлено їх дегідратацією. Паралельно з фізичним видаленням води з гранул протікають процеси хімічної дегідратації, коли, наприклад, з двох ОН-груп поряд розташованих молекул амілози утворюється ефірний зв'язок –О– і відщеплюється молекула води. В результаті такої взаємодії збільшується ступінь полімеризації амілози та зменшується її молярна концентрація в об’ємі гранули (за рахунок зростання молекулярної маси).

Очевидно, що зростання ступеня полімеризації полімеру має обумовлювати підвищення в'язкості розчинів. Непропорційну зміну в'язкості клейстерів, виготовлених з термічно оброблених крохмалів протягом 2,5 та 5 годин можна пояснити різним ступенем перебігу процесів деструкції макромолекул та їх зшивання (реполімеризації), а також характером їх структурних змін. Наприклад, з лінійних молекул амілози після процесів розщеплення та зшивання можуть утворюватися розгалужені молекули, а їх вплив на в'язкість розчинів може змінюватися непередбачувано внаслідок порушення структури міжмолекулярних зв'язків в об'ємі розчину при утворенні гелю.

При аналізі кривих течії структурованих розчинів загальноприйнято представляти результати вимірів у логарифмічних координатах. У логарифмічних координатах дані рис.4.8 мають вигляд кривих з максимумом (рис.4.9). Цікаво відзначити, що якщо для кривих у координатах $\eta(\gamma)$ розташування їх екстремумів по осі швидкості зсуву не корелює з

величинами швидкості зсуву, то на графіках у координатах lnη(lnγ) добре видно, що величини швидкості зсуву, при яких змінюється режим течії, корелюють з в'язкістю розчинів (показано пунктиром на рис.4.9): чим нижча величина в'язкості, тим при більшій швидкості зсуву досягається максимум на кривих течії. Такий ефект пояснюється тим, що розкид експериментальних точок легше усереднювати плавною кривою в координатах lnη(lnγ), ніж кривою з різким екстремумом в координатах η(γ).

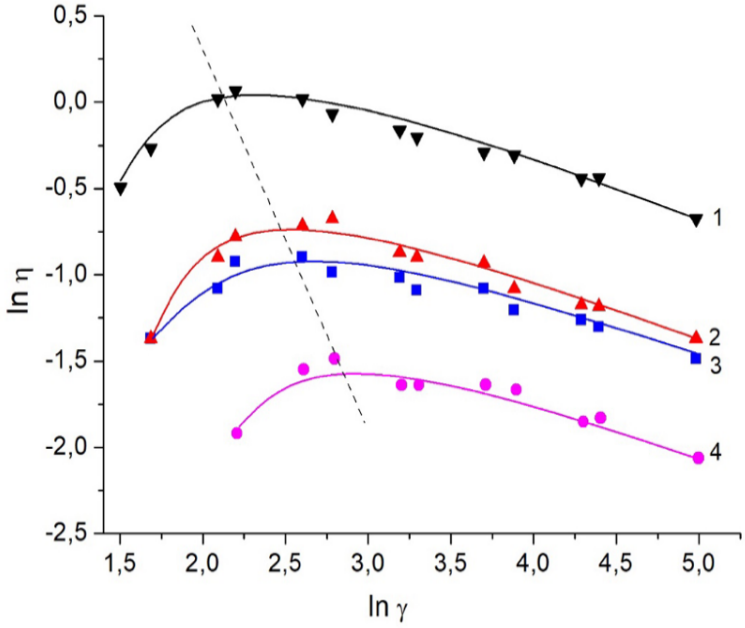


Рисунок 4.9 – Криві стаціонарної течії у подвійних логарифмічних координатах для гарячих клейстерів (3,8% мас., 70°C) з термообробленого крохмалю впродовж 2,5 (1) і 5 годин (2), з нативного крохмалю (3) і термообробленого крохмалю с каталізатором впродовж 1 години (4).

Аналогічні результати були отримані іншими авторами, наприклад [123, 124]. Всі крохмальні клейстери, як правило, демонструють розрідження у широкому діапазоні швидкостей зсуву. Цей ефект добре відомий і пояснюється тим, що зі зростанням швидкості зсуву конформація полімерного ланцюга в розчині змінюється від її нормального стану, в результаті чого заплутані полімерні сегменти поступово розкриваються. Це зменшує взаємодію між сегментами, що зумовлює зниження в'язкості.

Разом з тим, при низьких швидкостях зсуву (0,1-1 c^{-1}) на кривих течії в логарифмічних координатах, одержаних при збільшенні швидкості зсуву, автори [74] спостерігали невелике загущення розчинів, яке потім переходило до короткого ньютонівського плато. На нашу думку, таке плато в даному випадку не має відношення до ньютонівського режиму течії, а є результатом логарифмування кривих течії, що призводить до непропорційних змін масштабу по осі $\ln\gamma$. Насправді, в нелогарифмічних координатах на кривих течії таке плато відсутнє. Також слід зазначити, що при вимірюванні в'язкості у зворотному напрямі, тобто починаючи з великих швидкостей зсуву та поступово їх зменшуючи, автори [124] ефект максимуму на кривих течії не спостерігали. Це явище гістерезису динамічної в'язкості добре пояснюється «інерційністю» розчинів полімерів, що свідчить про нерівноважну природу досліджуваного явища.

Режим течії, при якому в'язкість розчину збільшується зі зростанням швидкості зсуву, відомий як дилатантна течія. Це досить рідкісне явище немає достатнього теоретичного пояснення. Аналіз літератури показує, що багато авторів показують криві течії для розчинів клейстерів тільки з моменту зменшення в'язкості на кривих стаціонарного перебігу, ігноруючи невелику дилатантну ділянку. Очевидно, це пов'язано з тим, що в даний час не існує загальноприйнятої точки зору на природу неньютонівської поведінки полімерних розчинів. Наприклад, найбільш поширене явище зсувного розрідження (що описує спадаючі ділянки на кривих рис.4.8 і 4.9) пояснюється десятками різних моделей. При цьому найбільшого поширення набули емпіричні рівняння з трьома і більш підгінними коефіцієнтами, а рівняння, досить строго отримані з мікрореологічної моделі, виявилися придатними тільки для малої кількості систем. Жодна з відомих реологічних моделей не описує адекватно експериментальні дані для досить великої кількості систем [125].

На думку авторів [125], дилатантна поведінка не являється самостійним режимом течії, а являє собою поступовий перехід між двома режимами течії у

сусідніх інтервалах швидкостей зсуву. Вважається, що основною причиною неньютонівського перебігу є одночасне руйнування та формування агрегатів макромолекул у процесі перемішування рідини. Збільшення розмірів агрегатів призводить до збільшення в'язкості системи. Якщо агрегатів макромолекул у системі немає, то перебіг є ньютонівським. Також в'язкість не змінюється зі збільшенням швидкості зсуву, якщо середній розмір агрегатів часток залишається постійним.

Перехід між різними режимами течії відбувається на певному інтервалі швидкостей зсуву, що визначається природою полімеру. З викладеної точки зору криві течії на рис.4.8 та 4.9 слід пояснити переходом від ньютонівського режиму течії через дилатантні ділянки до псевдопластичної течії клейстерних розчинів. На нашу думку, існування дилатантного режиму течії для клейстерних розчинів добре підтверджується фактом кореляції між положенням екстремуму в'язкості на кривих перебігу та швидкістю зсуву (див. пунктирну лінію на рис.4.9).

Також слід враховувати, що хоча амілоза і являє собою лінійний полісахарид глюкози, але у водних розчинах цей полімер самоорганізується у форму клубків і спіралей, що складаються з однієї або двох макромолекул. Це доведено, як експериментально методом ЯМР розчинів, так і методом комп'ютерного моделювання [90]. Очевидно, що міцність таких агрегатів залежить від розмірів макромолекул, їх розгалуженості внаслідок термічної реполімеризації і прийнятої ними конформації.

Проведені дослідження показують, що зміни в кристалічній структурі крохмалів обумовлюють зміни властивостей їх клейстерних розчинів. Відповідно даним авторів [122], які досліджували вплив розподілу молекул крохмалю за довжинами ланцюгів на реологічні властивості крохмальних клейстерів, чим менший ступінь полімеризації біополімерів амілози та амілопектину, тим менша в'язкість клейстеру за інших рівних умов (концентрації, температури, швидкості зсуву тощо). Тому відмінності у в'язкості вивчених нами клейстерів, можна інтерпретувати як збільшення

ступеню полімеризації макромолекул амілози у напрямку: термооброблений крохмаль в присутності каталізатору (25 кДж/моль), нативний крохмаль (22 кДж/моль), термооброблений крохмаль без використання каталізатору впродовж 5 годин (14 кДж/моль) та термооброблений крохмаль без використання каталізатору впродовж 2,5 годин (13 кДж/моль).

4.4. Псевдокаталітичне прискорення гідротермічного вилуговування амілози з крохмалю в кислих середовищах.

У всіх експериментах з гідротермічного вилуговування крохмалів в розчинах з pH 3-5 спостерігали закономірне збільшення ступеню вилуговування амілози при збільшення тривалості вилуговування. Також, як і при вилуговуванні амілози з водних розчинів, графіки залежностей $X(t)$ мають вигляд опуклих кривих, які прагнуть насичення зі зростанням часу вилуговування.

Оскільки, при дослідженні екстракції амілози з водних розчинів нами було проведено аналіз відомих кінетичних рівнянь, які застосовуються для опису процесів у системах «тверде тіло – рідина», при проведенні дослідження гідротермічного вилуговування крохмалів в розчинах з pH 3-5 також проводили аналіз за допомогою рівняння Крюгера-Циглера. На рис.4.10-4.15 представлені результати кінетичних вимірювань в координатах цього рівняння. Як видно з представлених рисунків, експериментальні залежності $X(t)$ добре лінеаризуються в обраних координатах.

Принципова відмінність цієї моделі Крюгера-Циглера від інших моделей гетерогенних хімічних процесів полягає в тому, що коефіцієнт дифузії іонів або молекул, що переносяться, розглядається не постійною, а змінною величиною, яка обернено пропорційна часу. Оскільки гідратація зовнішніх шарів крохмальних гранул змінює архітектуру їх міжмолекулярних зв'язків, то мінливість коефіцієнта дифузії молекул води як реагенту в цій моделі цілком зрозуміла. Припущення Крюгера і Циглера, що коефіцієнт

дифузії може бути обернено пропорційним часу в цьому випадку добре виконується: чим більше час гідратації, тим товщий шар гідратованих макромолекул і тим менший коефіцієнт дифузії.

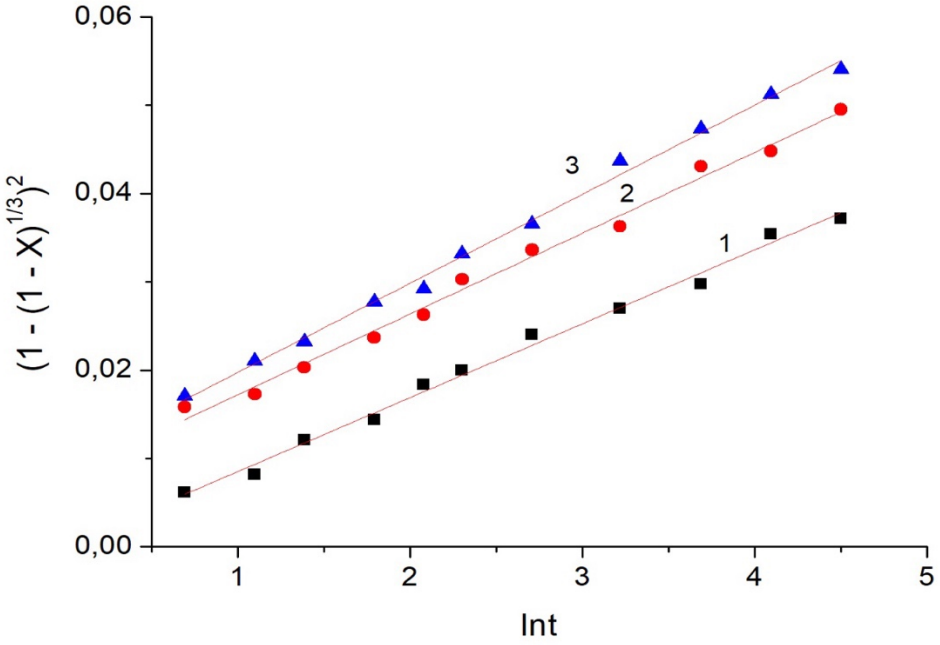


Рисунок 4.10 – Залежності ступеню вилуговування амілози з крохмалю в буферному розчині з pH 3,0 від часу ізотермічної витримки при температурах 62 (1), 66 (2) і 69°C (3) в координатах рівняння Крюгера-Циглера.

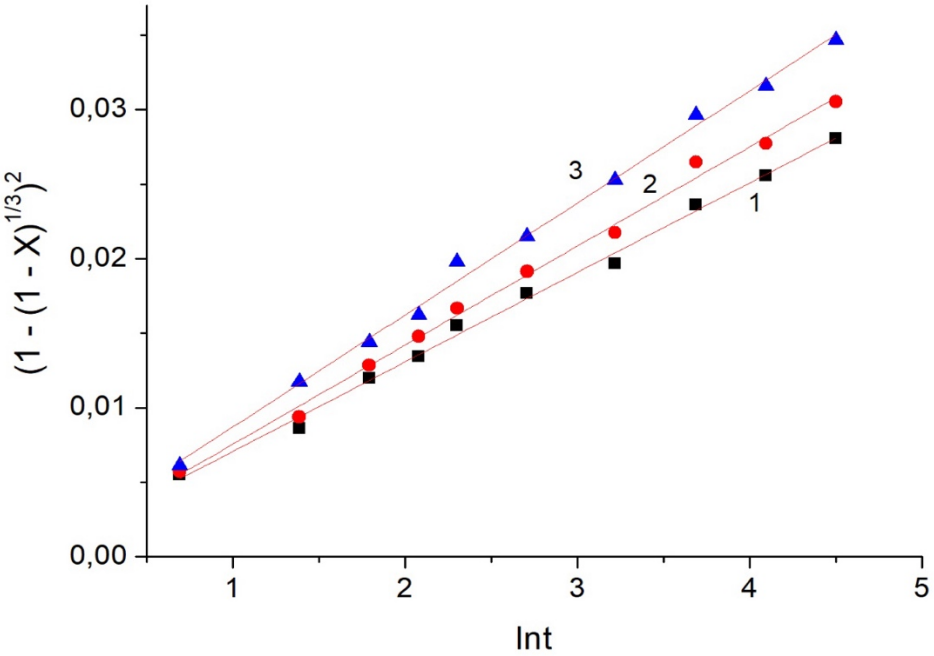


Рисунок 4.11 – Залежності ступеню вилуговування амілози з крохмалю в буферному розчині з pH 3,3 від часу ізотермічної витримки при температурах 62 (1), 66 (2) і 70°C (3) в координатах рівняння Крюгера-Циглера.

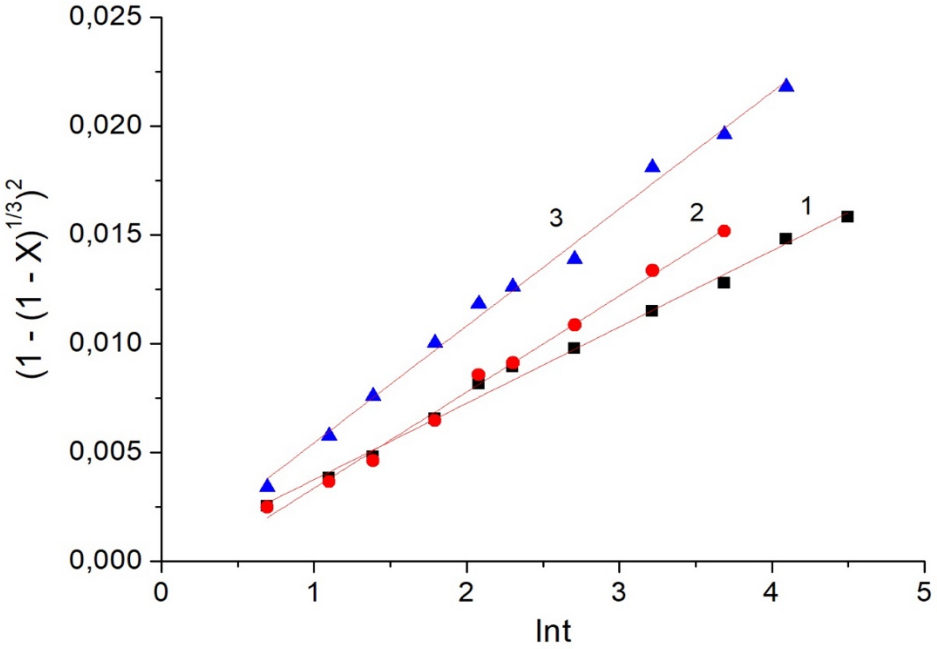


Рисунок 4.13 – Залежності ступеню вилуговування амілози з крохмалю в буферному розчині з pH 3,6 від часу ізотермічної витримки при температурах 62 (1), 66 (2) і 70°C (3) в координатах рівняння Крюгера-Циглера.

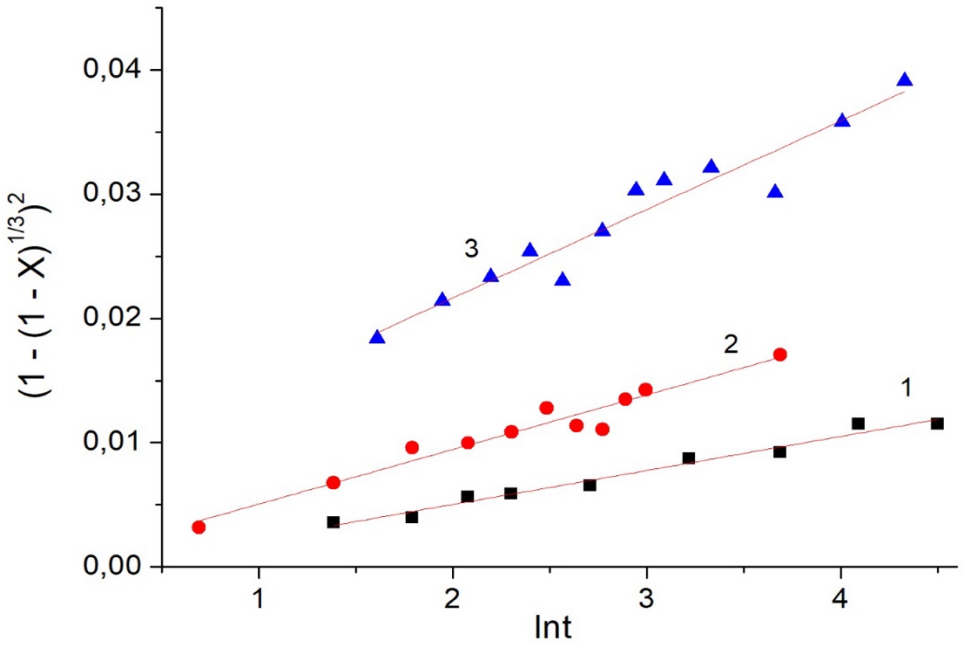


Рисунок 4.14 – Залежність ступеню вилуговування амілози в буферному розчині з pH 4,0 від часу ізотермічної витримки при температурах 62 (1), 66 (2) і 70°C (3) в координатах рівняння Крюгера-Циглера.

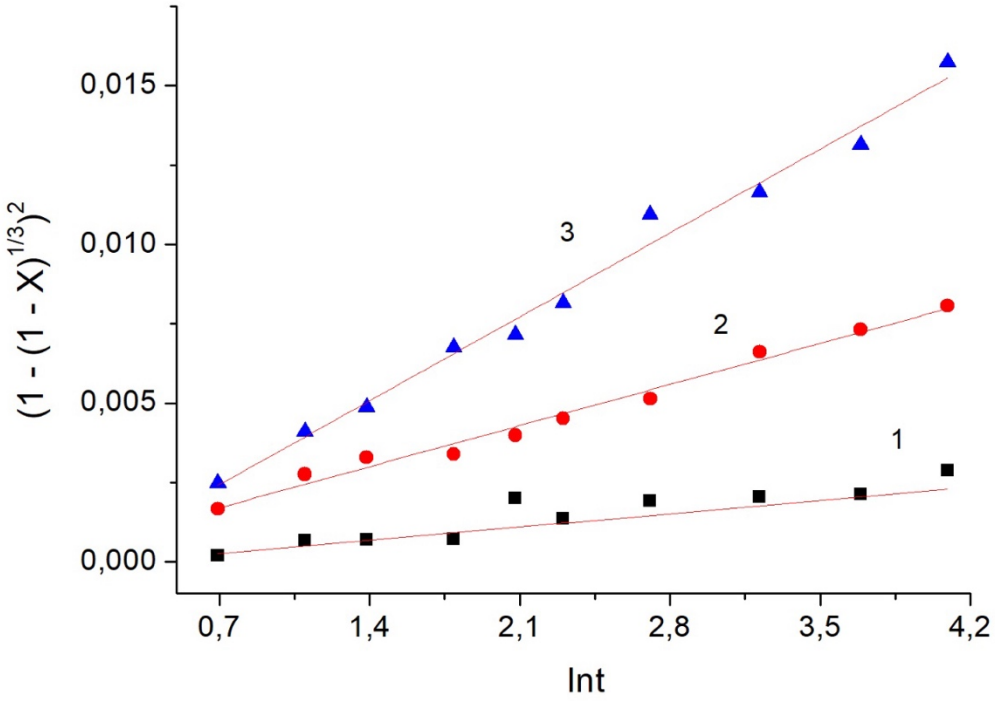


Рисунок 4.15 – Залежність ступеню вилуговування амілози в буферному розчині з pH 5,0 від часу ізотермічної витримки при температурах 62 (1), 66 (2) і 70°C (3) в координатах рівняння Крюгера-Циглера.

З тангенсів кутів нахилу прямих на рис.4.10-4.15 були розраховані константи швидкості процесу вилуговування амілози за різних температур. Результати зіставлення розрахованих констант швидкості з температурами в координатах рівняння Ареніуса (рис.4.16) дозволили визначити енергії активації досліджених процесів. Результати розрахунків констант швидкостей та енергій активації представлено в табл.4.1.

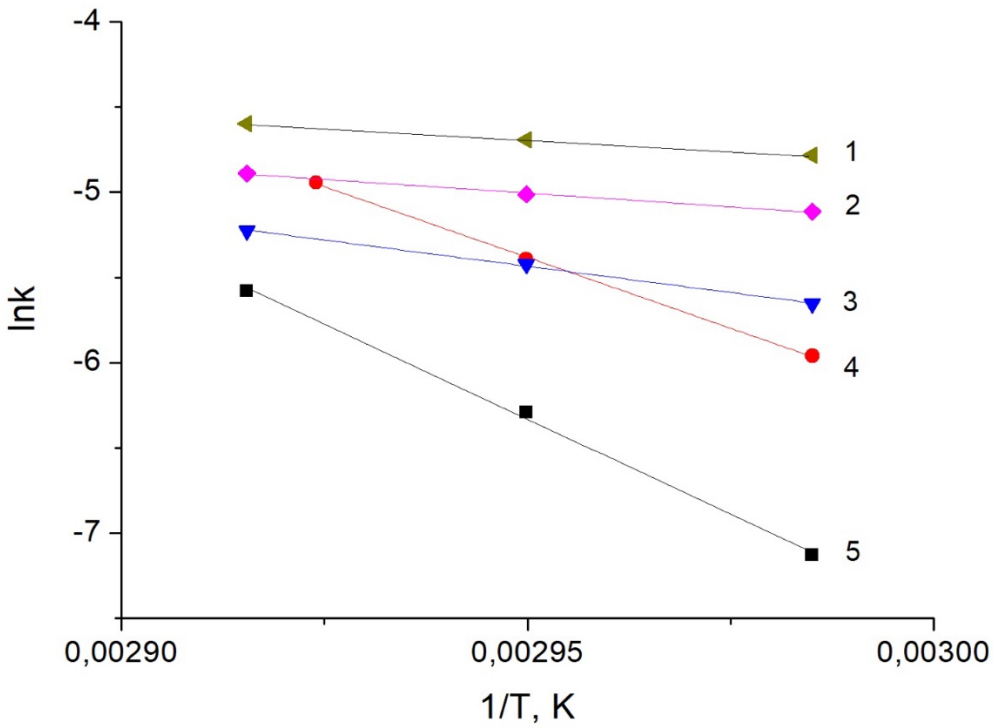


Рисунок 4.16 – Зіставлення констант швидкості процесу вилуговування амілози з крохмалю в буферних розчинах з pH 3,0 (1), 3,3 (2), 3,6 (3), 4,0 (4) та 5,0 (5) в інтервалі температур 62-70 °С в координатах рівняння Ареніуса.

Таблиця 4.1 – Константи швидкості рівняння Крюгера-Циглера за різних pH і температур та енергія активації процесу вилуговування амілози з картопляного крохмалю в інтервалі 62-70°С.

pH	t,°C	–ln*k*	E_a, кДж/моль
1	2	3	4
3,0	62 66 69	4,783 4,694 4,597	22,2
3,3	62 66 69	5,114 5,013 4,890	26,8

Продовження таблиці 4.1

1	2	3	4
3,6	62 66 70	5,655 5,424 5,227	51,1
4,0	62 66 70	5,960 5,393 4,943	138,1
5,0	62 66 70	7,131 6,293 5,581	185,2

З отриманих даних насамперед відмітимо складний характер залежності констант швидкості від pH розчинів, в яких проводили вилуговування: якщо їх значення закономірно зменшуються з підвищенням pH середовища за температур менших 66°C, то для більших температур ця послідовність порушується. Очевидно, що це обумовлено різким зменшенням енергій активації процесу екстракції, значення яких закономірно зростають з ростом pH.

В координатах залежності енергій активації від концентрації іонів гідрогену (рис.4.17) вплив кислотності середовища на E_a можна описати двома лінійними ділянками на графіку. В інтервалі pH від 5 до 3,6 енергія активації процесу вилуговування амілози з крохмалю лінійно зменшується зі зростанням концентрації іонів гідрогену. Потім на ділянці pH3,3-3,6 спостерігається різка зміна кута нахилу залежності $E_a(C_{H^+})$.

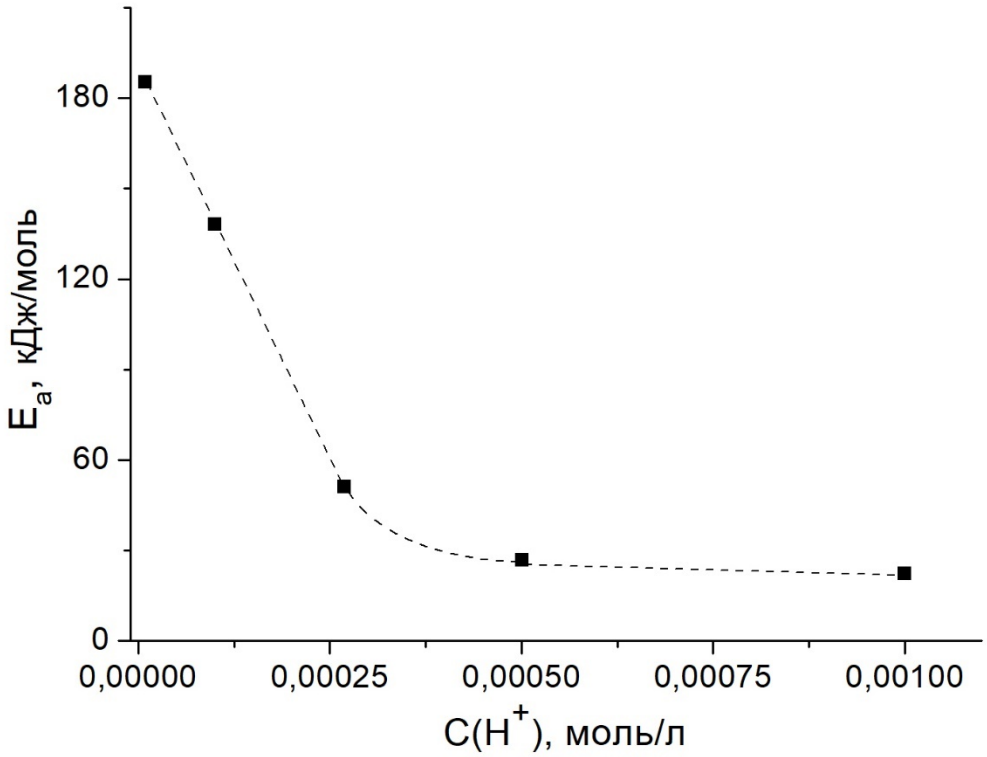


Рисунок 4.17 – Залежність енергії активації процесу вилуговування амілози з картопляного крохмалю від концентрації іонів гідрогену для інтервалу температур 62-70°С.

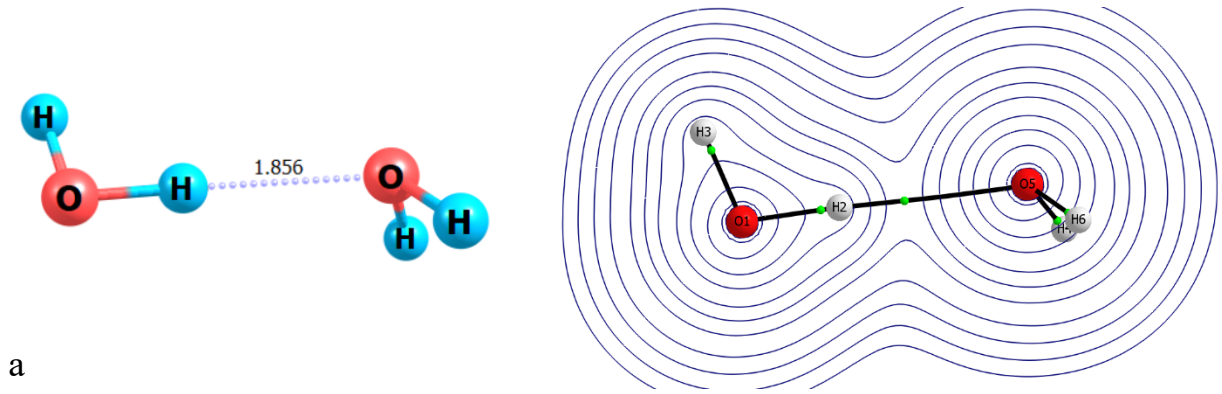
На нашу думку, такий характер залежності енергії активації від кислотності розчинів можна пояснити впливом іонів гідрогену на силу міжмолекулярних зв'язків амілози, а саме на міцність водневих зв’язків між їх ОН-групами. Наприклад, за даними авторів [126] сила міжмолекулярних зв'язків амілози добре корелює з величиною об'ємної щільності водневих зв’язків, що доступні до утворення. Очевидно, з ростом концентрації іонів гідрогену зростає доля протонованих атомів оксигену в ОН-групах полімерів крохмалю і пропорційно зменшується міцність водневих зв’язків. Після насичення протонами такий вплив повинен зменшитись, що пояснює другу ділянку на рис. 4.17. Для підтвердження гіпотези про вплив протонів на міцність водневого зв’язку нами було проведено квантово-хімічне моделювання.

Квантово-хімічне моделювання проводили за допомогою програми Gaussian 09 з використанням базисного набору 6-311++G(2d, 2p) [127]. Був

використаний DFT метод розрахунку з гібридним функціоналом B3LYP. Сольватаційні ефекти були враховані за допомогою двох моделей: поляризаційного континууму PCM [128] та універсальної моделі сольватації на основі електронної густини SMD [129]. За допомогою програм AIM2000 та AIMALL проводили топологічний аналіз функцій розподілу електронної густини за методом QTAIM. Енергію зв'язування водневого зв'язку розраховували за даними авторів [130]. Результати розрахунків представлено в табл.4.2 та на рис.4.18 і 4.19.

Таблиця 4.2 – Значення енергій зв'язування та густини потенціальної енергії у критичній точці (3;-1) для димерів [$H_2O\cdots H_2O$] і [$H_2O\cdots H_3O^+$].

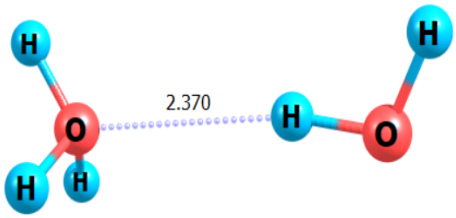
Димер	E_b , кДж/моль		$V(r_{CP})$ кДж/моль на атомну одиницю об'єму	
	PCM	SMD	PCM	SMD
[$H_2O\cdots H_2O$]	-28,16	-30,24	-0,021452	-0,023033
[$H_2O\cdots H_3O^+$]	–	-6,60	–	-0,005025



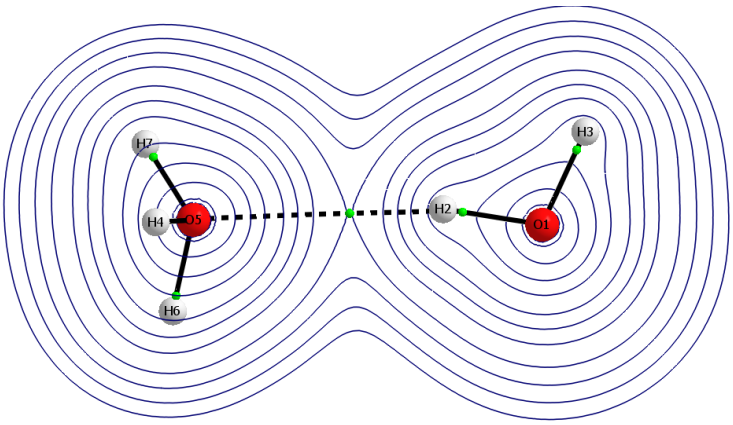
а

б

Рис. 4.18 – Результати розрахунків рівноважного стану для димеру [$H_2O\cdots H_2O$]: а- оптимізована 3d-модель, б- молекулярний граф з поверхнею густини потенціальної енергії у площині H3-O1-H2-O5.



а



б

Рис. 4.19 – Результати розрахунків рівноважного стану для димеру [$H_2O\cdots H_3O^+$]: а- оптимізована 3d-модель, б- молекулярний граф з поверхнею густини потенціальної енергії у площині H3-O1-H2-O5.

Розрахунки показали, що в димері [$H_2O\cdots H_2O$] енергія зв’язування для водневого зв’язку за двома поляризаційними методами PCM та SMD складає досить близькі значення: -28,16 та -30,24 кДж/моль, відповідно. Для порівняння: енергія зв’язування для димеру [$H_2O\cdots H_2O$] у вакуумі (тобто без врахування ефектів сольватації) складає -22,63 кДж/моль. На площині густини потенціальної енергії H3-O1-H2-O5 встановлена міжмолекулярна критична точка (3;-1), де градієнти електронної густини ρ(r) дорівнюють нулю (показано зеленим кольором на рисунках). Рівноважна довжина водневого зв’язку для димеру [$H_2O\cdots H_2O$] склала 1,856 Å.

Для димеру [$H_2O\cdots H_3O^+$] значення енергії зв'язування для водневого зв'язку за методом SMD склало -6,60 кДж/моль з довжиною зв’язку 2,370 Å (рис. 4.19). В наближенні моделі поляризаційного континууму PCM утворення водневого зв’язку не встановлено: на площині густини потенціальної енергії H3-O1-H2-O5 мінімум не зафіксовано. Розрахунки в вакуумі також показали неможливість утворення водневого зв’язку у димері [$H_2O\cdots H_3O^+$]. Розрахунки з використанням універсальної моделі сольватації SMD показали, що приєднання протону до молекули води призводить до зниження негативного ефективного заряду на атомі оксигену, що бере участь в утворені водневого

зв'язку, з -0,626 до -0,142 од. зар. е. Також важливо відмітити, що у димері [$H_2O\cdots H_3O^+$] спостерігається порушення лінійності серед атомів -O···H-O- та збільшується довжина водневого зв’язку. Всі ці зміни в електронній будові димеру води після приєднання протону призводять до зменшення значення енергії зв'язування водневого зв'язку в 4,6 рази.

Як відомо, водневий зв'язок можна розглядати різновидом ковалентного зв'язку, оскільки його утворення супроводжується перерозподілом електронної щільності і може призвести до якісних змін структури молекул, що взаємодіють. В теперішній час вважається, що опис водневого зв'язку в рамках методу МО є найбільш сприятливим наближенням. Для спрощення моделі ми розглядали димер води до і після приєднання протону. Розрахунки показали, що протонізація молекули води призводить до зниження ефективного заряду на атомі оксигену з -0,626 до -0,142 од. зар. е. При цьому порушується лінійність водневого зв’язку вздовж атомів -O···H-O-, рівноважна довжина водневого зв'язку збільшується з 1,856 до 2,370 Å, а енергія зв'язування зменшується в 4,6 рази. Таким чином, проведене моделювання показує, що закономірності рис.4.19 можна пояснити зменшенням енергії водневих зв'язків з ростом концентрації іонів гідрогену. Очевидно, при насиченні крохмальних гранул протонами подальше підвищення їх концентрації вже не впливає настільки ефективно на міцність водневих зв'язків і на кривій $E_a(C_{H^+})$ ми спостерігаємо зменшення швидкості зміни енергії активації при pH < 3,6.

Слід відмітити, що зниження енергії активації процесу вилуговування амілози при зменшені pH розчину можна пояснити не тільки зміною міцності міжмолекулярних водневих зав’язків, але і можливістю поступового гідролізу амілози та амілопектину, тобто розпадом їх макромолекул на менші фрагменти внаслідок розриву -C-O-C- зав’язків:

$$R_1\text{-O-}R_2 + H_3O^+ \rightarrow R_1\text{-OH} + \text{HO-}R_2 + H^+ \qquad (4.16)$$

де R_i – фрагменти макромолекул амілози або амілопектину.

Оскільки в таких реакціях іони гідрогену не витрачаються, то їх вважають каталізатором. Олігосахариди, що утворюються за такою реакцією, поділяють на редукуючі (відновлюючі) і нередукуючі (невідновлюючі). Річ в тому, що під час гідролізу крохмалю у місцях розриву макромолекул утворюються редукувальні кінці – відкрита форма глюкози з вільною реакційноздатною альдегідною групою. Тому в промислових умовах гідроліз крохмалю характеризують зміною, так званого, редукувального індексу. Нами були проведені дослідження вмісту редукуючих речовин у розчинах амілози, що отримували при вилуговуванні у буферних розчинах. Аналіз проводили методом потенціометричного титрування з використанням титрованих розчинів йоду та тіосульфату натрію. Було знайдено, що в розчині амілози, що одержали при вилуговуванні з 1,00 г крохмалю у 100 мл буферного розчину з pH 3,0 за температури 70 град. впродовж 60 хв., вміст редукуючих речовин складає $3{,}8 \cdot 10^{-5}$ моль. На нашу думку, відносно невеликий вміст редукуючих речовин в кислих розчинах амілози може свідчити не тільки про її частковий гідроліз, але й підвищену ймовірність розкриття глюкозних циклів на кінцях макромолекул амілози. Тому можливість перебігу гідролізу крохмалю в умовах нашого експерименту також було перевірено шляхом визначення зміни маси його наважок при обробці їх буферними розчинами за температури 50°C, тобто до початку процесу клейстеризації. Дослідження показали, що зміни у масах наважок крохмалю у дослідах з дистильованою водою і розчинами з pH 3,0 і 4,0 є однаковими і становлять 16,75%. Аналогічне зменшення маси на 16,75% спостерігали при висушуванні крохмалю за тих же температур, що вказує на зменшення маси внаслідок його дегідратації. Отже, в умовах проведених експериментів при pH 3-4 утворення водорозчинних олігомерів крохмалю нами не підтверджено, що дозволяє зробити висновок про відсутність гідролізу за обраних експериментальних умов. Таким чином, слід зробити висновок, що встановлені закономірності зменшення енергії активації зі зменшенням pH розчину не пов’язані з частковим гідролізом

крохмалю, а є результатом впливу іонів гідрогену на міцність водневого зв’язку.

Розглянуті в цьому розділі закономірності процесу вилуговування амілози з крохмалю дозволяють зробити наступні висновки і узагальнення [119, 131-135]:

- кінетичні криві для процесу гідротермічного вилуговування амілози з крохмалю найкраще описуються рівнянням Крюгера-Циглера, що описує гетерогенні хімічні процеси із змінним у часі коефіцієнтом дифузії;
- в інтервалі температур 60-70°С уявна енергія активації процесу гідротермічного вилуговування амілози складає 193 кДж/моль для нативного крохмалю і 43-83 кДж/моль для термооброблених крохмалів. З подальшим підвищенням температури енергії активації знижуються до 22 кДж/моль для нативного і 13-14 кДж/моль для модифікованих крохмалів;
- вилуговування амілози можна розглядати як гетерогений псевдохімічний процес, в котрому у якості хімічної реакції виступає процес розриву численних водневих зв'язків між макромолекулами амілози. З цієї точки зору зміна енергії активації з ростом температури пояснюється переходом процесу вилуговування з кінетичного в дифузійний режим;
- з ростом кислотності розчинів клейстерів знижується енергія активації процесу вилуговування амілози (зі 185 кДж/моль при pH 5 до 22 кДж/моль при pH 3 за температур 60-70°С), що обумовлено впливом іонів гідрогену на міцність водневих зв’язків. 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. Запропоновано поділяти термічно оброблені крохмалі на дві окремі групи – з підвищеним та зі зниженим ступенем полімеризації амілози;
- вимірювання динамічної в'язкості клейстерів показали, що з ростом швидкості зсуву в'язкість клейстерів спочатку швидко збільшується, а потім при швидкостях 9-12 $с^{-1}$ 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°С) 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 Па·с), а найменшу – клейстер з окисненого крохмалю (0,23 Па·с).

РОЗДІЛ 5
ВПЛИВ ПОПЕРЕДНЬОЇ ОБРОБКИ, ЧАСУ І ТЕМПЕРАТУРИ НА ВЛАСТИВОСТІ ТЕРМІЧНО ОБРОБЛЕНИХ КРОХМАЛІВ

Дослідження кінематичної в'язкості розчинів клейстерів, що одержуються із модифікованих крохмалів в стандартизованих умовах, нами розглядається як спосіб оцінки зміни ступеню полімерізації амілозної фракції крохмалів в залежності від умов їх модифікування – попередньої хімічної обробки, часу і температури термообробки. Очевидно, що порівняння в'язкості розчинів клейстерів для нативного і модифікованих крохмалі потребує стандартизації процесу їх гідротермічної клейстеризації, тобто проведення процесу в однакових умовах.

Як відомо [44], у клейстерізації крохмалю головну роль відіграє амілоза. Показано, що формування в розчинах мережі з її макромолекул починається майже одночасно з початком клейстеризації крохмалю [45]. Тому для порівняння властивостей клейстерів нами була обрана методика одержання саме «амілозних» клейстерів, тобто клейстерів без амілопектину та включень оболонок (так званих мішечків) крохмальних гранул.

Методика одержання «амілозних» клейстерів полягала в наступному: до 100 мл дистильованої води, нагрітої в термостаті до 70 °С, додавали при перемішуванні 1,00 г крохмалю. Суспензію витримували одну годину при перемішуванні, а потім охолоджували до кімнатної температури і відстоювали. Розчин над осадом використовували для вимірювання кінематичної в'язкості за допомогою капілярного віскозиметру Оствальда. Вимірювання в'язкості проводили не менш 5 разів, розраховували середнє значення, довірчий інтервал і відносне стандартне відхилення. Його величина для всіх проведених вимірювань не перевищувала 2%.

Вимірювання показали, що кінематична в'язкість 1,0 % клейстеру нативного картопляного крохмалю, який не піддавали додатковій

термообробці, за обраних умов його одержання (m/V = 10 г/л, 70°С, 60 хв.) складає 8,7±0,8 мм^2/с.

5.1. Залежність властивостей декстринів від тривалості та температури нагрівання крохмалів

Зразки нативного картопляного крохмалю викладали тонким шаром у сушильній шафі і проводили нагрівання зі швидкістю 10°С/хв. до заданої температури в інтервалі 40-180 °С. Полімерний матеріал витримували в сушильній шафі впродовж 2,5 і 5 годин. З отриманих зразків готували розчини клейстерів та вимірювали їх кінематичні в'язкості. Одержані результати наведені в табл. 5.1 і на рис.5.1.

Таблиця 5.1 – Кінематична в'язкість розчинів клейстерів, що одержані із термооброблених крохмалів впродовж 2,5 і 5 годин. (n = 5; P = 0,95).

Температура, °С	Кінематична в'язкість розчинів, мм^2/с	
	Час термообробки 2,5 год.	Час термообробки 5 год.
40	22,0 ± 1,0	15,3 ± 0,7
50	23,3 ± 0,6	15,3 ± 0,8
60	18,8 ± 0,5	11,9 ± 0,3
80	15,9 ± 0,5	9,3 ± 0,8
100	14,7 ± 0,4	9,0± 0,3
120	12,3 ± 0,8	7,6 ± 0,5
135	8,4 ± 0,6	5,3 ± 0,7
145	4,5 ± 0,5	2,8 ± 0,8
160	2,1 ± 0,1	1,4 ± 0,1
180	1,2 ± 0,1	1,2 ± 0,1

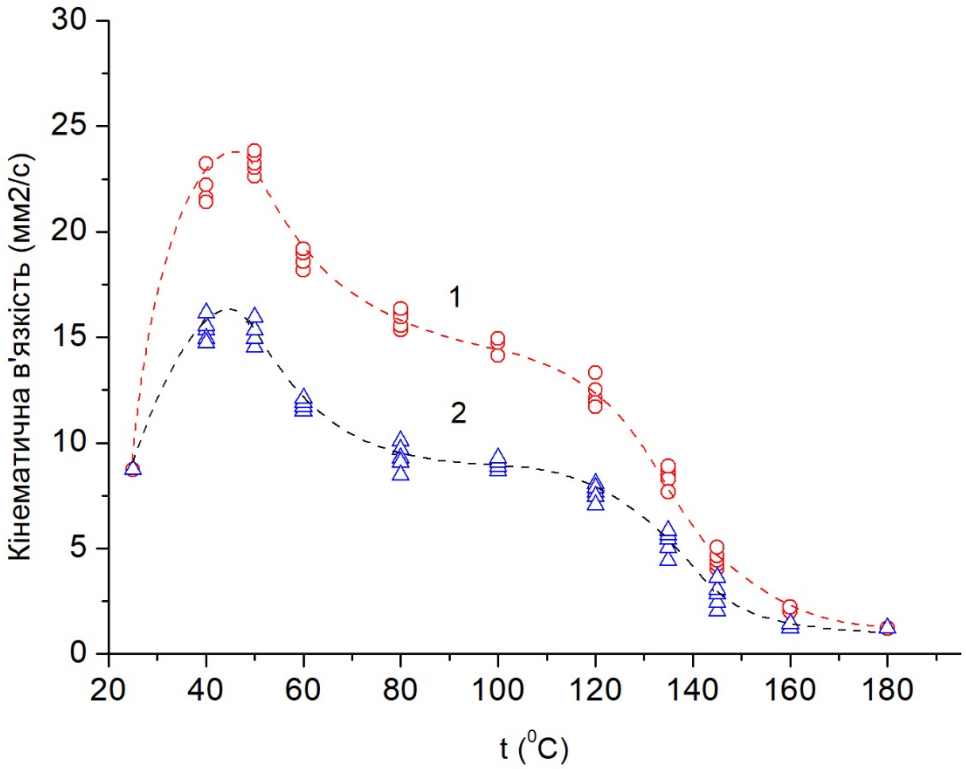


Рисунок 5.1 – Кінематична в’язкість клейстерів, що одержані із термооброблених крохмалів при їх нагріванні впродовж 2,5 (1) і 5 годин (2), в залежності від температури нагрівання.

Як видно з отриманих даних, в’язкості розчинів амілозних клейстерів для термічно оброблених крохмалів спочатку зростають, а потім експоненціально зменшуються, при чому по досягненню температури 120 °С розпочинається другий етап такого зменшення з іншими кінетичними параметрами.

Спостережуване збільшення кінематичної в’язкості клейстерів можна пояснити збільшенням розмірів молекул амілози при нагріванні крохмалю до 50°С. Як відомо, при нагріванні крохмалів мають місце два протилежних процеси: полімеризації та деполімеризації макромолекул крохмалю. Очевидно, на початкових етапах термообробки переважає процес зшивання макромолекул. Чим більше розміри макромолекул, тим більше може створюватись водневих зв'язків між ними, тим більше буде в’язкість

клейстерних розчинів. Подальше нагрівання крохмалю прискорює процеси розщеплення його макромолекул. Зменшення їх розмірів призводить до зменшення кількості водневих зв’язків між ними та обумовлює зменшення в’язкості клейстерів.

Ефект зміни швидкості процесу розщеплення макромолекул крохмалю для крохмалів, що піддали нагріву вище 120 °С, можна пояснити результатами досліджень крохмалів методом ІЧ спектроскопії. У розділі 3.4 при вивчені ІЧ-спектрів крохмалів у процесі їх термообробки було встановлено, що із зростанням температури крім процесу видалення «зв'язаної» води аж до температури 130 °С протікає процес конденсації ОН-груп амілози та амілопектину. Після того, як прореагували всі доступні для такої взаємодії ОН-групи, процес зшивання макромолекул неможливий і, отже, при подальшому нагріванні в гранулах крохмалю протікають процеси деполімеризації і руйнування мономерних ланок цих полімерів – глюкози.

Очевидно, що в температурному інтервалі 50-120°С окрім процесів розщеплення реалізуються і процеси часткової конденсації макромолекул. Подальше нагрівання обумовлює повне витрачання стерично доступних до взаємодії гідроксильних груп і тому в об’ємі крохмалю протікають лише процеси деполімеризації. Також слід враховувати і ймовірність протікання процесів деструкції глюкозних циклів з утворенням, наприклад, ацетальдегіду, метану, фуранів тощо.

Варіювання часу термообробки показало, що кінематична в’язкість клейстерів змінюється не лише із зміною температури декстринізації, але і тривалості цього процесу. Цікаво, що термообробка впродовж 2,5 годин дозволяє отримувати більш в’язкі розчини клейстерів, ніж аналогічне нагрівання впродовж 5 год. Цю закономірність можна пояснити тим, що після тривалої термообробки зростає доля низькомолекулярних олігомерів амілози, а це значимо впливає на процес гелеутворення.

Як відомо, продукти розщеплення амілози і амілопектину на відміну від самих полісахаридів добре розчиняються навіть у холодній воді. На рис.5.2

представлені дані по розчинності декстринів у холодній воді (20 °С) в залежності від температури і часу їх термообробки. Визначання ступеню розчинності декстринів проводили шляхом вимірювання відносної густини розчинів за ДСТУ 4643:2006 [95].

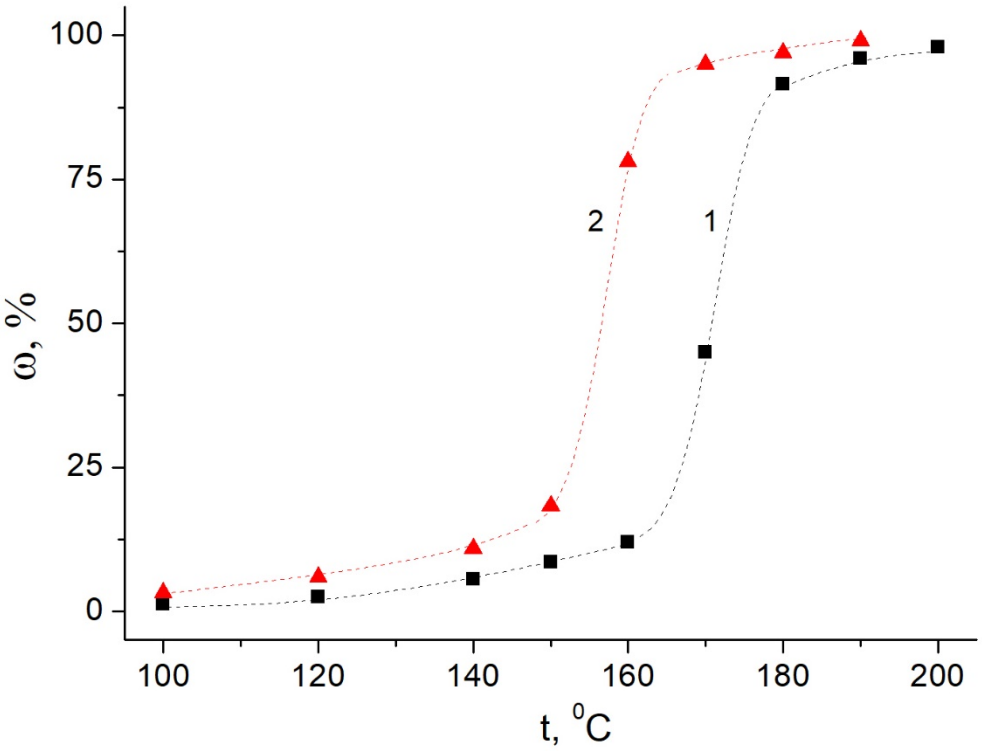


Рисунок 5.2 – Розчинність декстринів у холодній у воді (в % на суху вагу) в залежності від температури термообробки картопляного крохмалю впродовж 2,5 (1) і 5 годин (2).

Відповідно до даних рис.5.2, для декстринів картопляного крохмалю спостерігається монотонне збільшення розчинності за температур 150 і 160 °С відповідно для зразків, що нагрівали впродовж 2,5 і 5 годин. Далі розчинності для обох зразків експоненційно зростають і за температури 180 °С досягають значення 90%. При подальшому підвищенні температури зростання розчинності швидко знижуються. Слід відмітити, що аналіз кривих розчинності декстринів у більшому масштабі (рис.5.3) свідчить, що швидкість процесу декстринізації значимо змінюється також в інтервалі температур 120-

140 °С. В літературі цей температурний інтервал при декстринізації крохмалю зовсім не розглядається, оскільки немає очевидних пояснень для процесів, що спричиняють зміни швидкості утворення водорозчинних сполук.

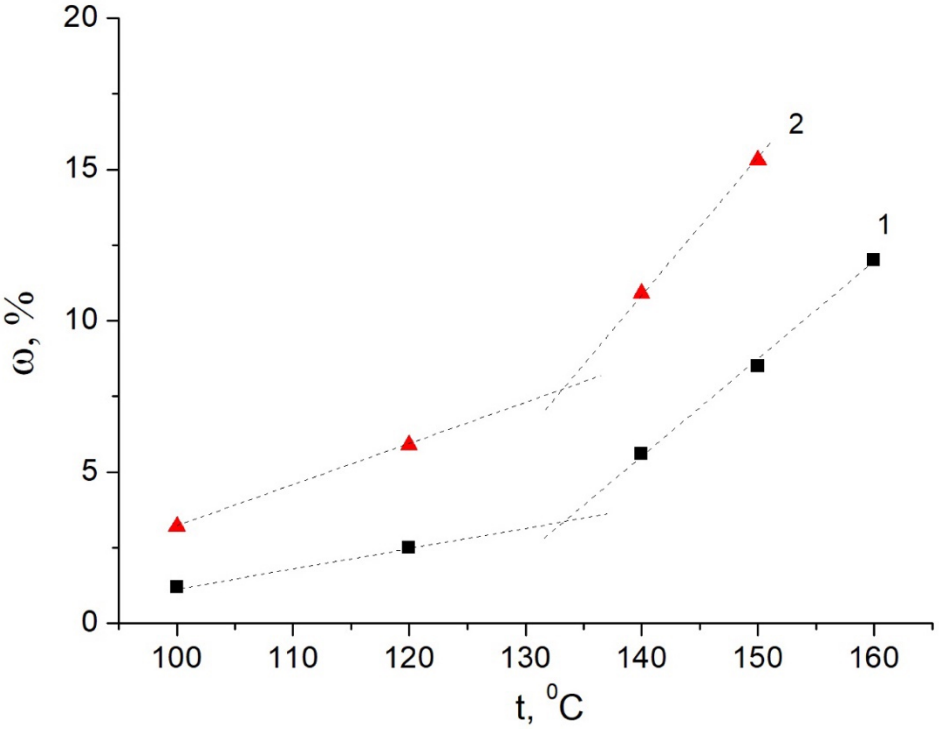


Рисунок 5.3 – Фрагмент рис.5.2 для залежності розчинність декстринів у холодній у воді (в % на суху вагу) від температури термообробки картопляного крохмалю впродовж 2,5 (1) і 5 годин (2).

Наші дослідження дозволяють надати логічне пояснення для таких процесів, оскільки спостережувана на рис.5.3 закономірність добре корелює з ходом кривої в’язкості на рис.1 в інтервалі температур 120-140 °С та даними спектроскопічних досліджень (див. розділ 3.4). ІЧ спектри крохмалю свідчать про припинення процесів конденсації ОН-груп по досягненню температури 130 °С. Однак відповідно даним рис.5.1 за обраних нами умов декстринізації зразків крохмалю таке явище спостерігається вже за температури 120 °С. Незначні розходження в значеннях цих температур добре пояснюються різною швидкістю нагрівання зразків крохмалів в різних експериментах, що добре описується рівнянням Кісінджера.

5.2. Вплив добавок кислотного каталізатору на властивості декстринів

Відомо, що декстринізацію крохмалю методом термообробки проводять, як правило, в присутності летких кислот в кількості 0,03-0,06% до сухих речовин, що забезпечує досягнення в суміші pH 2-3. Представляє інтерес продемонструвати вплив кислотності на ступінь розщеплення крохмалю під час його декстринізації. Для забезпечення рівномірного змішування крохмалю з кислотою готували водні розчини з різними значеннями pH, вносили наважку крохмалю і проводили настоювання впродовж тривалого періоду часу. Методика такої модифікації крохмалю полягала в наступному: 20 г крохмалю + 100 мл розчину з pH 3-7; суспензію витримували за кімнатної температури при перемішуванні 6 годин і фільтрували через воронку Бюхнера; осад висушували за кімнатної температури і піддавали термообробці впродовж 2 годин при температурах 40-180 ºС. Результати вимірювань кінематичної в'язкості розчинів клейстерів наведені в табл. 5.2 і на рис.5.4.

Таблиця 5.2 – Кінематична в'язкість розчинів клейстерів, що одержані із термооброблених крохмалів після витримування в розчинах з pH 3-7 впродовж 6 год. (n = 5; P = 0,95).

Температура, °С	Час термообробки, год.	Кінематична в'язкість розчинів, мм^2/с		
		pH 3,0	pH 5,0	pH 7,0
1	2	3	4	5
40	2	23,2 ± 0,6	24,9 ± 0,5	32,8 ± 0,6
50	2	28,8 ± 0,5	32,7 ± 0,7	38,9 ± 0,3
60	2	29,6 ± 0,6	34,7 ± 0,5	38,6 ± 0,4
80	2	21,7 ± 0,5	26,8 ± 0,4	29,5 ± 1,0
100	2	12,6 ± 0,8	15,6 ± 1,3	18,9 ± 1,3

Продовження таблиці 5.2.

1	2	3	4	5
120	2	4,9 ± 1,0	9,2 ± 1,0	13,2 ± 1,3
135	2	2,5 ± 0,5	6,8 ± 1,0	9,5 ± 0,2
180	2	1,00 ± 0,02	1,0 ± 0,03	1,0 ± 0,02

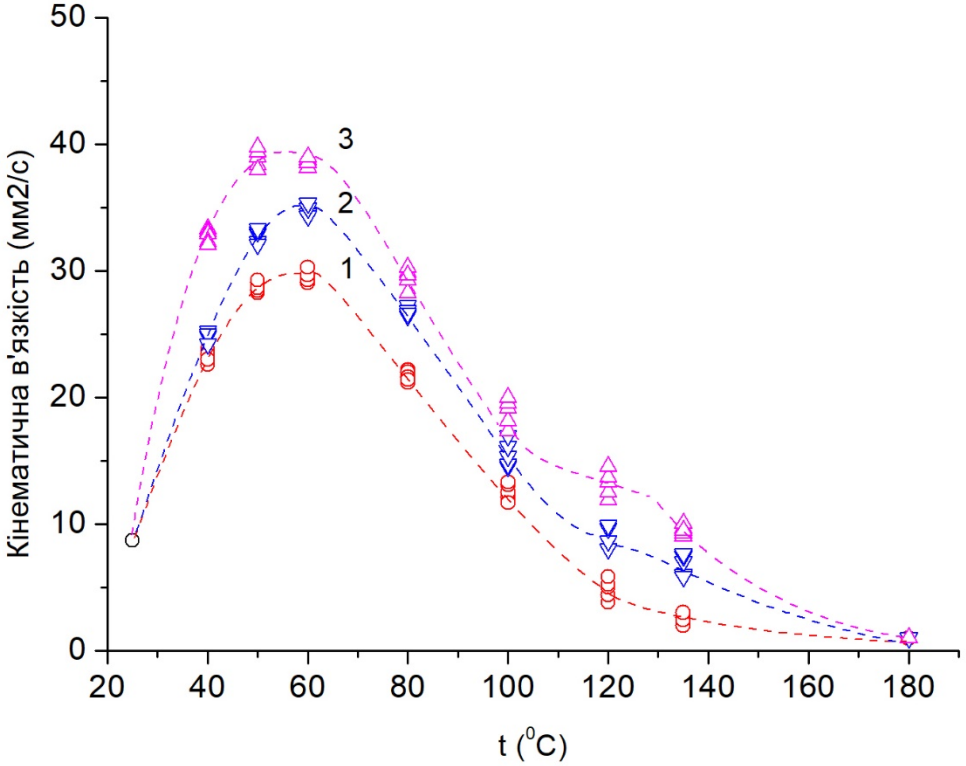


Рисунок 5.4 – Кінематична в’язкість клейстерів, що одержані із термооброблених крохмалів після їх попереднього настоювання в розчинах з pH 3,0 (1), 5,0 (2) і 7,0 (3), в залежності від температури нагрівання.

Як видно з рис.5.4, зменшення кислотності розчинів при настоюванні крохмалю перед його декстринізацією призводить до змін характеру залежності кінематичної в’язкості клейстерів від температури термообробки крохмалю. Очевидно, що зменшення концентрації іонів гідрогену у крохмалі призводить до зміни швидкостей процесів полімеризації та деполімеризації його макромолекул під час термообробки. Загальноприйнято вважати, що обробка крохмалю кислотами пришвидшує гідроліз полісахаридів в процесі

декстринізації з причини того, що іони гідрогену є каталізатором цього процесу. І ця точка зору добре пояснює хід кривої 1 на рис.5.4: в'язкість клейстеру у максимумі кривої в 1,3 рази менше в порівнянні з кривою 3 (для pH 7) і з підвищенням температури в'язкість практично монотонно зменшується, що є результатом збільшення у крохмалі концентрації розщеплених полісахаридів. Справді, чим менше ступінь полімеризації полісахаридів, тим менше утворюється міжмолекулярних водневих зв'язків при утворені гелевих структур.

На відміну від залежності в'язкості клейстерів з крохмалю, що піддавали декстринізації в присутності кислоти, на кривих 2 і 3 на рис.5.4 спостерігаються явні зміни в інтервалі температур 120-140 °C, що обумовлені змінами в структурі макромолекул амілози. Ці криві схожі на криві, що представлені на рис.5.1, і, як описано вище, добре пояснюються протіканням процесу конденсації OH-груп полісахаридів, що були зв'язані водневими зв'язками. Як показано в розділі 4.4, іони гідрогену зменшують міцність міжмолекулярних водневих зв'язків амілози. За даними квантово-хімічного моделювання протонізація OH-груп полімерів крохмалю призводить до зниження ефективного заряду на атомах оксигену, порушує лінійність водневого зв'язку вздовж атомів -O···H-O- та збільшує довжину водневого зв'язку. Всі ці чинники призводять до зменшення енергії зв'язування між макромолекулами амілози. Тому на кривій в'язкості клейстерів з крохмалю, що піддавали декстринізації після настоювання в розчині з pH 3, в інтервалі 120-140 °C ніякі зміни в швидкості декстринізації не спостерігаються.

Порівняння даних рис.5.1 і рис.5.4 свідчить про цікавий факт: насичення крохмалю водою перед декстринізацією призводить до отримання більш в'язких клейстерів (40 мм^2/с проти 24 мм^2/с у максимумах кривих в'язкості), ніж при використанні більш сухих крохмалів. При проведенні експериментів в розділі 5.1 використовували картопляний крохмаль з масовою часткою вологи 16,8%. Очевидно, настоювання крохмалю у водних розчинах (тобто збільшення масової частки вологи не менш ніж у 2 рази) сприяє збільшенню

швидкості конденсації ОН-групп макромолекул амілози з причини підвищення ступеню їх рухливості в присутності надлишку молекул води, яка забеспечує стеричну доступність ОН-груп до їх взаємодії з утворенням ефірного зв’язку.

5.3. Модифікація крохмалю інкорпорацією наночастками ортофосфатів кальцію

Проведені нами дослідження показують, що властивості декстринів визначаються співвідношенням швидкостей процесів зшивання та розщеплення макромолекул полісахаридів. На нашу думку, одним із способів перешкодити зшиванню макромолекул є додавання в крохмаль наночасток інертних реагентів. Можна очікувати, що інкорпорація наночасток у полімерний матеріал зможе блокувати зближення макромолекул та їх хімічне об’єднання за рахунок конденсації ОН-груп. Очевидно, що такі наночастки можна включати до об’єму крохмальних гранул в результаті синтезу малорозчинних сполук способом послідовного настоювання крохмалю в розчинах відповідних реагентів. Серед малорозчинних сполук ми обрали фосфати кальцію. Ці солі відносяться до харчових добавок і тому не будуть перешкоджати використанню інкорпорованих декстринів у харчових технологіях. Припускали, що нанорозмірні добавки солей ортофосфатів кальцію змінять шлях хімічних перетворень крохмалю при його декстринізації, а при клейстеризації крохмалю залишатимуться в колоїдному стані і будуть впливати на такі фізико-хімічні властивості крохмального клейстеру, як в'язкість, щільність, стійкість до синерезису тощо.

Способи синтезу ортофосфатів кальцію методом хімічного осадження із розчинів добре відомі. Достовірно доведено, що можливе утворення восьми індивідуальних ортофосфатів кальцію з молярним співвідношенням Ca/P в діапазоні від 0,5 до 1,67: $Ca(H_2PO_4)_2 \cdot H_2O$, $Ca(H_2PO_4)_2$, $CaHPO_4 \cdot 2H_2O$, $CaHPO_4$, α-$Ca_3(PO_4)_2$, β-$Ca_3(PO_4)_2$, $Ca_8(HPO_4)_2(PO_4)_4 \cdot 5H_2O$ та $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$.

Додатково в якості індивідуальних сполук розглядають фосфати змінного складу: аморфний фосфат кальцію $Ca_xH_y(PO_4)_z \cdot nH_2O$ (Ca/P = 1,2-2,2) і Ca-дефіцитний гідроксиапатит $Ca_{10-x}(HPO_4)_x(PO_4)_{6-x}(OH)_{2-x}$ (Ca/P = 1,50-1,67). Слід відмітити, що трикальцієвий фосфат $Ca_3(PO_4)_2$ з водних розчинів не осаджується. Цю сполуку одержують термічною обробкою сумішей прекурсорів кальцію і фосфору із співвідношенням Ca/P = 1,5 за температур вищих 800°C. Цей фосфат стабільний за кімнатних температур, але у водних розчинах піддається гідролізу, що свідчить про його метастабільний характер. З метою дослідження фазового складу і ступеню кристалічності нами були одержані осади ортофосфатів кальцію при різних умовах синтезу.

Встановлено, що в кислих та нейтральних розчинах (pH 3-7) осади $CaHPO_4 \cdot 2H_2O$ і $CaHPO_4$ утворюються в кристалічному стані з самого початку хімічного осадження навіть без додаткової термообробки. Ступінь їх кристалічності варіюється в інтервалі 17-35%. Показано, що при 30°C хімічно осаджується $CaHPO_4 \cdot 2H_2O$, а при 50°C – безводний $CaHPO_4$. В лужних розчинах (pH 8-10) ортофосфати кальцію хімічно осаджуються лише у ренгеноаморфному стані, що пояснюється високим ступенем пересичення розчинів і, відповідно, високою швидкістю хімічного осадження порівняно з швидкістю хімічного осадження в кислих середовищах. Зроблено висновок, що вихідне мольне співвідношення Ca/P не визначає склад осадів фосфатів кальцію. Відмінності слід очікувати лише на рівні домішок, оскільки величина співосадження тих чи інших іонів залежить від їх концентрації у розчині і порядку змішування розчинів прекурсорів синтезу.

Вплив кислотності на склад осадів ортофосфатів кальцію можна проілюструвати їх ізотермами розчинності. На рис.5.5 показані розраховані нами ізотерми розчинності для $Ca(H_2PO_4)_2 \cdot H_2O$, $CaHPO_4 \cdot 2H_2O$, $CaHPO_4$, $Ca_8(HPO_4)_2(PO_4)_4 \cdot 5H_2O$ і $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$ при стехіометричних співвідношеннях Ca/P. Розрахунки показали, що гідроксоапатит є найбільш стабільною фазою у всьому діапазоні pH. Всі інші ортофосфати є

метастабільними, тобто в розчинах вони повинні самовільно трансформуються у найменш розчинний гідроксоапатит $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$.

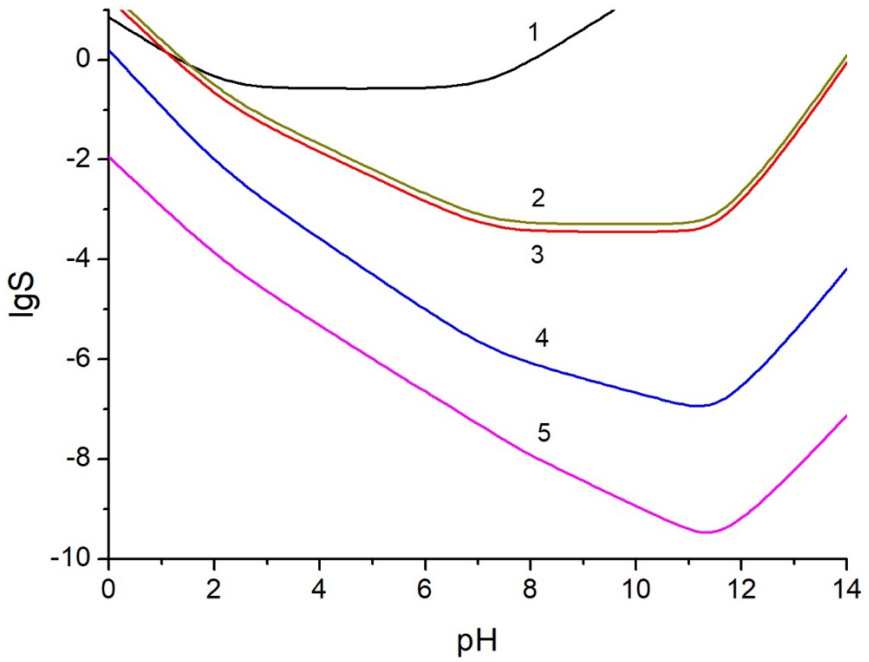


Рисунок 5.5 – Термодинамічні ізотерми розчинності $Ca(H_2PO_4)_2 \cdot H_2O$ (1), $CaHPO_4 \cdot 2H_2O$ (2), $CaHPO_4$ (3), $Ca_8(HPO_4)_2(PO_4)_4 \cdot 5H_2O$ (4) і $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$ (5) при стехіометричних співвідношеннях Ca/P.

Як відомо, перетворення метастабільних фаз в менш розчинні можна розглядати як кінетично загальмовані процеси через існування енергетичного бар'єру для трансформації їх кристалічних граток. Очевидно, що для подолання цього активаційного бар'єру необхідно підвищення температури. Для підтвердження цього висновку нами були проведені експерименти з хімічного осадження ортофосфатів при різних pH та при сталому молярному співвідношенні Ca/P = 1,5. Встановлено, що у всьому діапазоні pH 4-10 за температури 20°C осаджується лише одна метастабільна форма – гідрофосфат кальцію $CaHPO_4 \cdot 2H_2O$ із співвідношенням Ca/P = 1. Тільки після ізотермічної витримки отриманих осадів при 250°C в матковому розчині гідрофосфат кальцію повністю дегідратується і частково переходить у більш стабільну форму – гідроксоапатит.

Аналогічні дослідження були проведені нами для ортофосфатів кальцію, що синтезували в «матриці» крохмальних гранул. Методика модифікації крохмалю інкорпорацією наночасток ортофосфату кальцію: 20 г крохмалю + 100 мл розчину $CaCl_2$ з pH 3,5 або 7,5; суспензію витримували при перемішуванні 6 годин, фільтрували через воронку Бюхнера і швидко промивали надлишком води, щоб видалити залишки солі з поверхні гранул крохмалю. Далі осад поміщали в 100 мл 0,1 М розчину H_3PO_4, який нейтралізували аміаком до pH 3,5 або 7,5, залишили ще на 6 годин, після чого відфільтрували через воронку Бюхнера, промивали водою, висушували і піддавали термообробці впродовж 2 годин за температур 40-180 ºС.

В якості прекурсорів синтезу ортофосфатів кальцію використовували розчини $CaCl_2$ і H_3PO_4 кваліфікації х.ч. («Реахім»). З метою синтезу інкорпорованого декстрину з добавками харчових ортофосфатів кальцію були проведені дослідження з доочищення солей кальцію та ортофосфатної кислоти від токсичних мікродомішок Cu(II), Cd(II), As(III) та Pb(II) методом співосадження з осадами фосфатів кальцію. Показано, що для очистки розчину $CaCl_2$ слід додати в нього не менше 15 г H_3PO_4 на 1 $дм^3$ розчину і шляхом нейтралізації аміаком довести значення його pH до 2,5-3,0 од. Для видалення домішок токсичних металів з розчину ортофосфатної кислоти рекомендовано проводити співосадження у два етапи: спочатку при pH = 6,0-6,5 видалити іони Cd(II), Cu(II) і Pb(II), на що буде потрібно не менш 4 г $CaCl_2$ на 1 $дм^3$ кислоти, а потім при pH = 8,0-8,25 видалити залишки арсену, на що знадобиться не менш 13 г $CaCl_2$ на 1 $дм^3$ розчину.

На рис.5.6 представлена дифрактограми декстрину та інкорпорованого декстрину добавками ортофосфату кальцію, що були одержані в результаті термообробки зразків крохмалю впродовж 2 годин за температури 120 °С. Перед нагрівом зразки крохмалю настоювали 6 годин у розчині хлоридної кислоти при pH 3,5. Для одержання інкорпорованого декстрину крохмаль послідовно настоювали у розчинах $CaCl_2$ та $NH_4H_2PO_4$ також при pH 3,5.

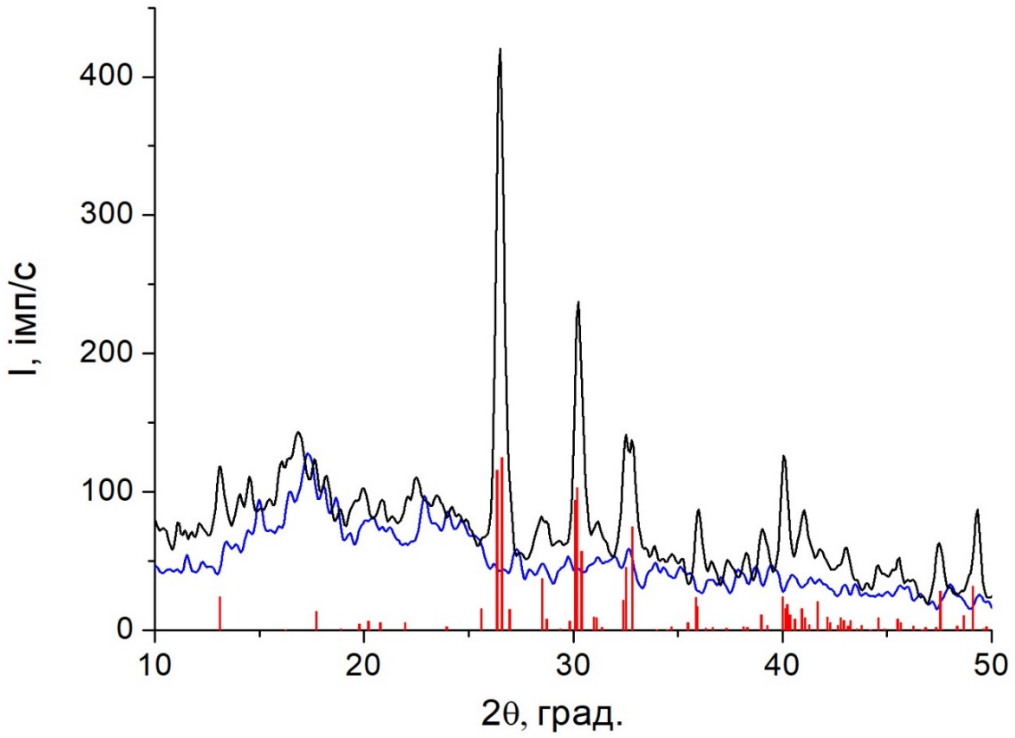


Рисунок 5.6 – Дифрактограми декстрину (синя крива) та інкорпорованого декстрину добавками ортофосфату кальцію (чорна крива). Червоними рисками показані рефлекси безводного $CaHPO_4$ за довідковими даними (PCPDFWIN № 77-0128).

Рентгенофазові дослідження показали, що інкорпорований фосфатами кальцію декстрин вміщує тільки одну їх фазу – кристалічний гідрофосфат кальцію $CaHPO_4$. Основні рефлекси на його дифрактограмі повністю відповідають довідковим даним про рефлекси солі $CaHPO_4$. Відповідно ізотермам розчинності (рис.5.5), при pH 3,5 можна було б очікувати утворення осаду $Ca(H_2PO_4)_2 \cdot H_2O$. Очевидно, за обраних умов синтезу ця фаза трансформувалася у більш стабільну сполуку $CaHPO_4$, оскільки ізотерма її розчинності знаходиться нижче, ніж ізотерма розчинності осаду $Ca(H_2PO_4)_2 \cdot H_2O$.

Аналогічні дослідження при насиченні крохмалю солями кальцію і ортофосфатної кислоти при pH 7,5 показали наявність на дифрактограммі лише рефлексів безводного $CaHPO_4$. Присутність інших менш розчинних осадів фосфатів кальцію не встановлено.

Результати вимірювань кінематичної в’язкості розчинів клейстерів, що отримані з підготовлених зразків інкорпорованих декстринів, наведені в табл. 5.3 і на рис.5.7

Таблиця 5.3 – Кінематична в’язкість розчинів амілозних клейстерів, що одержані із термооброблених крохмалів після їх обробки 0,5 та 1,0 М розчинами солей кальцію та ортофосфатної кислоти. (n = 5; P = 0,95).

Температура, °С	Час термообробки, год.	Кінематична в’язкість розчинів, мм^2/с			
		0,5 М розчин $CaCl_2$		1,0 М розчин $CaCl_2$	
		pH 3,5	pH 7,5	pH 3,5	pH 7,5
40	2	11,8 ± 0,3	6,7 ± 0,4	9,9 ± 0,4	4,3 ± 0,3
50	2	10,3 ± 0,8	4,6 ± 0,8	8,2 ± 0,3	3,4 ± 0,3
60	2	8,8 ± 0,6	3,5 ± 0,4	7,5 ± 0,4	2,5 ± 0,1
80	2	7,9 ± 0,4	2,9 ± 0,3	6,9 ± 0,3	-
100	2	7,3 ± 0,4	-	6,4 ± 0,3	2,1 ± 0,3
120	2	6,4 ± 0,4	2,2 ± 0,2	5,7 ± 0,2	1,7 ± 0,2
135	2	5,8 ± 0,3	1,7 ± 0,2	4,8 ± 0,2	-
160	2	-	-	2,5 ± 0,5	-
180	2	1,0 ± 0,03	1,0 ± 0,02	1,0 ± 0,02	1,0 ± 0,02

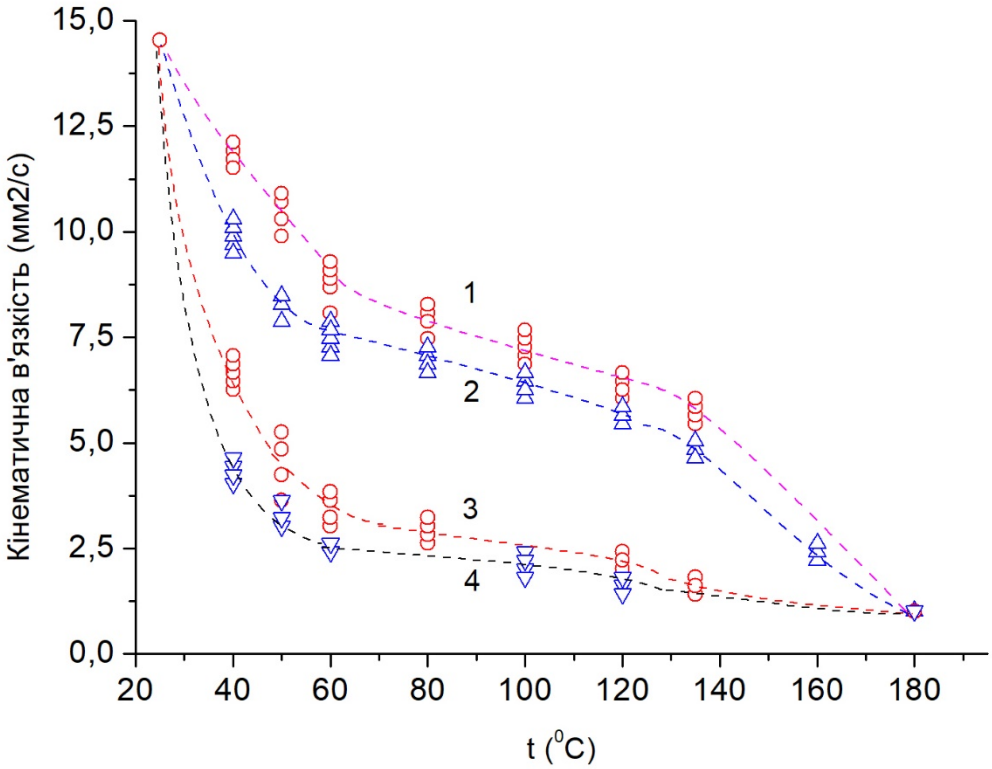


Рисунок 5.7 – Кінематична в’язкість клейстерів, що одержані із термооброблених крохмалів після їх настоюванні у розчинах солей кальцію та ортофосатної кислоти, в залежності від температури нагрівання. (1- 0,5 М $CaCl_2$, pH 3,5; 2- 1,0 М $CaCl_2$, pH 3,5; 3- 0,5 М $CaCl_2$, pH 7,5; 4- 1,0 М $CaCl_2$, pH 7,5).

Отримані дані дозволяють зробити висновок, що інкорпорація крохмалю наночастками ортофосфатів кальцію перешкоджає зшиванню полісахаридів при термообробці, що відображається у зменшенні в’язкості клейстерів (рис.5.7). Чим більше фосфатів кальцію у інкорпорованому декстрині, тим менше в’язкість його клейстерних розчинів. Цей висновок добре ілюструється графіком в координатах «в’язкість – C($CaCl_2$)», що показано на рис.5.8.

На відміну від кривих в’язкості клейстерів декстринів, що представлені на рис.5.1 і 5.4, на кривих в’язкості інкорпорованих крохмалів відсутні екстремуми. Однак форми кривих експоненціального зменшення в’язкості по досягненню температури 120 °С також змінюються, що свідчить про вклад в процес декстринізації стадії конденсації гідроксильних груп крохмалю.

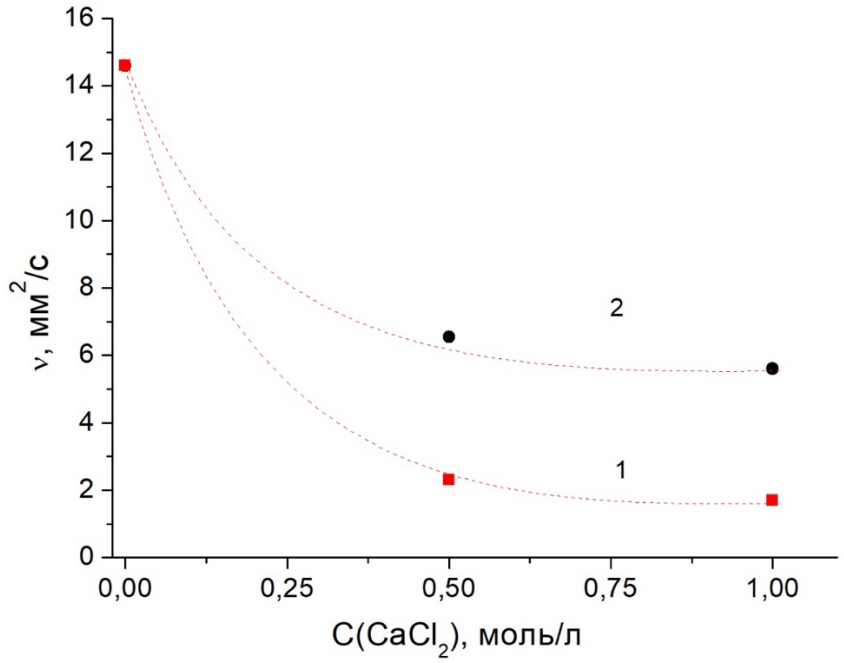


Рисунок 5.8 – Залежність кінематичної в’язкості розчинів клейстерів декстринів від концентрації розчинів $CaCl_2$, що використовували для насичення крохмалю іонами кальцію при pH 7 (1) і 3,5 (2). Декстринізацію проводили за температури 120 °C впродовж 2 год.

Криві 1 і 2 на рис.5.7 показують вплив на в’язкість клейстерів одночасно двох факторів – добавок наночасток ортофосфату кальцію та добавок кислоти, оскільки настоювання і синтез ортофосфату кальцію проводили при pH 3,5. На перший погляд можна зробити висновок, що інкорпорація крохмалю за таких умов призводить до меншого розщеплення полісахаридів при його термообробці. Однак вище було показано, що додавання кислоти до крохмалю сприяє ефективному розщепленню полісахаридів в процесі його термообробки, що, відповідно, обумовлює значне зменшення в’язкості клейстерів. Тому дані, що показані на кривих 1 і 2 на рис.5.7 та на кривій 2 рис.5.8, можна описати «специфічним» впливом часток ортофосфату кальцію на в’язкість клейстерів. Ця специфічність обумовлена самим процесом їх синтезу в об’ємі крохмальних гранул. Оскільки при додаванні фосфат-іонів до насиченого кальцієм крохмалю реакція утворення ортофосфатів кальцію проходить практично миттєво, то можна вважати, що частинки осаду фосфату кальцію

утворюються навколо макромолекул крохмалю, захоплюючи їх до свого складу. При сушінні і наступній декстринізації осад ортофосфату кальцію зневоднюється і ще більше стискається навколо полімерних ланцюгів крохмалю. Внаслідок цього під час одержання крохмальних клейстерів наночастки ортофосфатів кальцію не відокремлюються від макромолекул крохмалю. Це призводить до утворення більш гілястих структур полімерів (макромолекули полісахаридів механічно зв'язані одна з одною), що закономірно підвищує в'язкість розчинів.

Отже, кислотність розчинів при синтезі фосфатів кальцію в середовищі крохмальних гранул має значний вплив на в'язкості крохмальних розчинів. Синтез наночасток фосфатної солі при pH 7,5 дозволяє пришвидшити декстринізацію крохмалю в порівнянні з синтезом при pH 3,5 (рис.5.7). Також можливо, що це обумовлено різним ступенем кристалічності часток фосфатів кальцію. Як відмічалося вище, в кислому середовищі утворюються кристалічні осади з більшим розміром часток, ніж при pH 7,5. В слаболужному середовищі утворюються аморфні фосфати кальцію з меншим розміром часток і з деякою нестехіометричністю їх складу, оскільки в процесі хімічного осадження одночасно приймають участь іони HPO_4^{2-} та PO_4^{3-}. Розміри інкорпорованих часток повинні впливати на процеси «зшивання» лінійних макромолекул амілози у розгалужені структурні форми.

Таким чином, насичення крохмалю наночастками фосфатів кальцію, по суті, пришвидшує процеси його декстринізації, що дозволяє зменшити температуру і час нагрівання крохмалю для досягнення порівняльних показників по в'язкості клейстерних розчинів.

5.4. Модифікація крохмалю шляхом низькотемпературної вакуумної дегідратації

Дослідження крохмалю методами термічного аналізу та Фур'є-ІЧ-спектроскопії під час його нагрівання (див. розділи 3.3 та 3.4) показали, що

декстринізація попередньо дегідратованих у вакуумі крохмалів у відсутності кислотних каталізаторів і за відносно низьких температур (50-130°С) призводить не до розщеплення макромолекул амілози та амілопектину на менші фрагменти з утворенням їх олігомерів, а до їх зшивання за рахунок конденсації поряд розташованих гідроксильних груп з утворенням ефірного зв'язку С-О-С. Слід відмітити, що така зшивка макромолекул відбувається без застосування додаткових хімічних реагентів. Реакція конденсації «розмазана» у широкому температурному інтервалі у зв'язку з поступовим залученням у взаємодію нових (раніше не доступних) гідроксильних груп через конформаційні зміни макромолекул амілози та амілопектину. Разом з тим, за температур вище 150°С паралельно з конденсацією гідроксильних груп протікають процеси деструкції, що зумовлює зростання розчинності декстринів у холодній воді.

Ще нещодавно, стверджували, що «продовжується пошук методів фізичної модифікації, які являються «більш екологічними», та «більш природніми», в порівнянні з хімічними модифікаціями. Але сьогодні ще так і не знайдено економічно вигідної заміни хімічній модифікації, яка буде відповідати всім вимогам харчових технологій кінця 1990-х р. Вихід був знайдений в 1996 р., коли ця стаття ще була на стадії друку. Це справжня революція в технологіях крахмалів – пропонувати виробникам «термічно оброблені» або «функціональні нативні крахмали», нові в цій області терміни з повною стійкістю в технологічному циклі, притаманому хімічно модифікованим крохмалям, але які поки класифікуються як «нативні». Обробка є в більшій мірі фізичною, ніж хімічною модифікацією, а технологія запатентована. Ці функціонально нативні крахмали зберігають при декларуванні на етикетці назву «крохмаль», що дозволяє уникнути плутанини з назвою «модифікований крохмаль».

На нашу думку, модифікація крохмалю шляхом низькотемпературної вакуумної дегідратації дозволить одержувати аналогічні «функціонально нативні» крохмалі. Щоб підтвердити цей висновок були проведені

дослідження з модифікації крохмалю шляхом його низькотемпературної вакуумної дегідратації і вивчені властивості їх клейстерних розчинів. Методика експериментів полягала у наступному: зразки нативного картопляного крохмалю поміщали у колбу для вакуумування, приєднували її до вакуумного насосу і розміщували у колбонагрівачі. Крохмалі під вакуумом (0,06-0,08 МПа) і за заданою температурою витримували впродовж 6 годин. З отриманих зразків готували розчини клейстерів за стандартизованою методикою та вимірювали їх кінематичні в'язкості. Одержані результати наведені в табл. 5.4 і на рис.5.9.

Таблиця 5.4 – Кінематична в'язкість розчинів клейстерів, що одержані із термооброблених крохмалів впродовж 5 годин з вакуумної дегідратацією і без неї (n = 5; P = 0,95).

Температура, °С	Кінематична в'язкість розчинів, мм^2/с	
	Термообробка в умовах вакууму	Термообробка без вакууму
40	20,6 ± 0,4	15,3 ± 0,7
50	20,8 ± 0,4	15,3 ± 0,8
60	20,1 ± 0,3	11,9 ± 0,3
80	-	9,3 ± 0,8
90	16,4 ± 0,3	-
100	-	9,0 ± 0,3
120	10,7 ± 0,4	7,6 ± 0,5
135	-	5,3 ± 0,7
145	-	2,8 ± 0,8
160	4,4 ± 0,3	1,4 ± 0,1
180	2,0 ± 0,2	1,2 ± 0,1

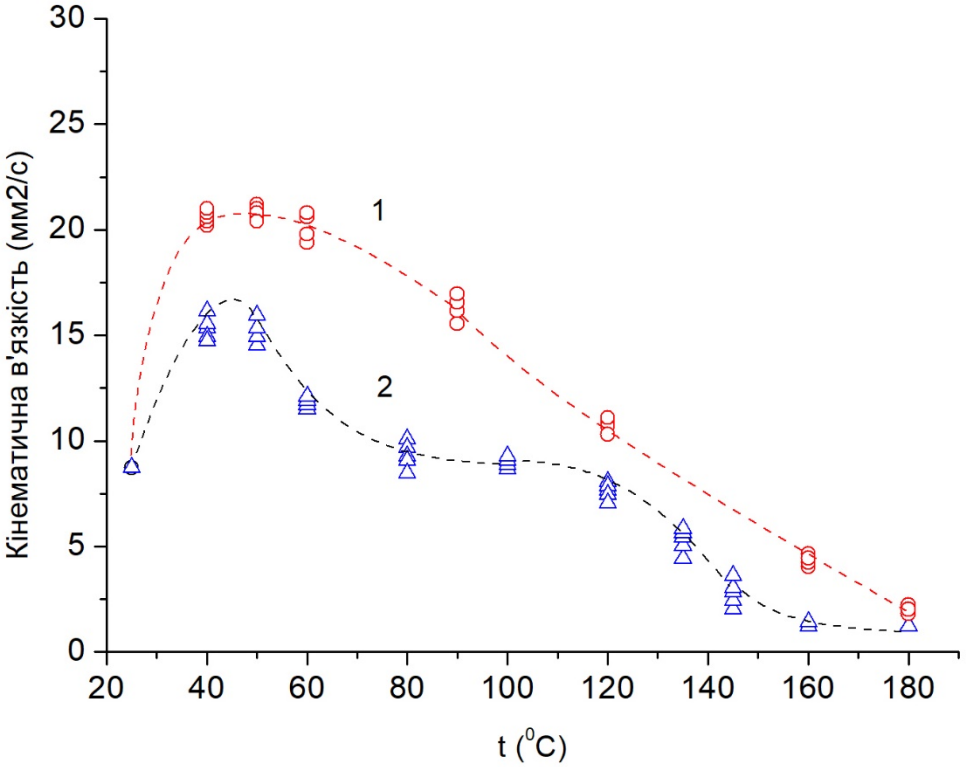


Рисунок 5.9 – Кінематична в’язкість клейстерів, що одержані із термооброблених крохмалів при їх нагріванні з вакуумною дегідратацією (1) і без неї (2), в залежності від температури нагрівання.

Відповідно до даних рис.5.9, крохмалі після вакуумної сушки утворюють клейстери з підвищеною в’язкістю ніж звичайні крохмалі, які за ДСТУ можуть вміщувати до 20% зв’язаної води у своєму складі. Ця закономірність добре відповідає результатам досліджень процесу декстринізації методом ІЧ спектроскопії. Монотонне зменшення в’язкості клейстерів дегідратованого крохмалю в температурному інтервалі 60-180 °С свідчить про закінчення процесу конденсації стерично доступних ОН-груп крохмалю на стадії сушки.

На рис.5.10 для порівняння представлені криві в’язкості клейстерів двох зразків крохмалів: крохмалю, що піддавали вакуумній дегідратації, і крохмалю, який перед термообробкою витримували в кислому водному розчині.

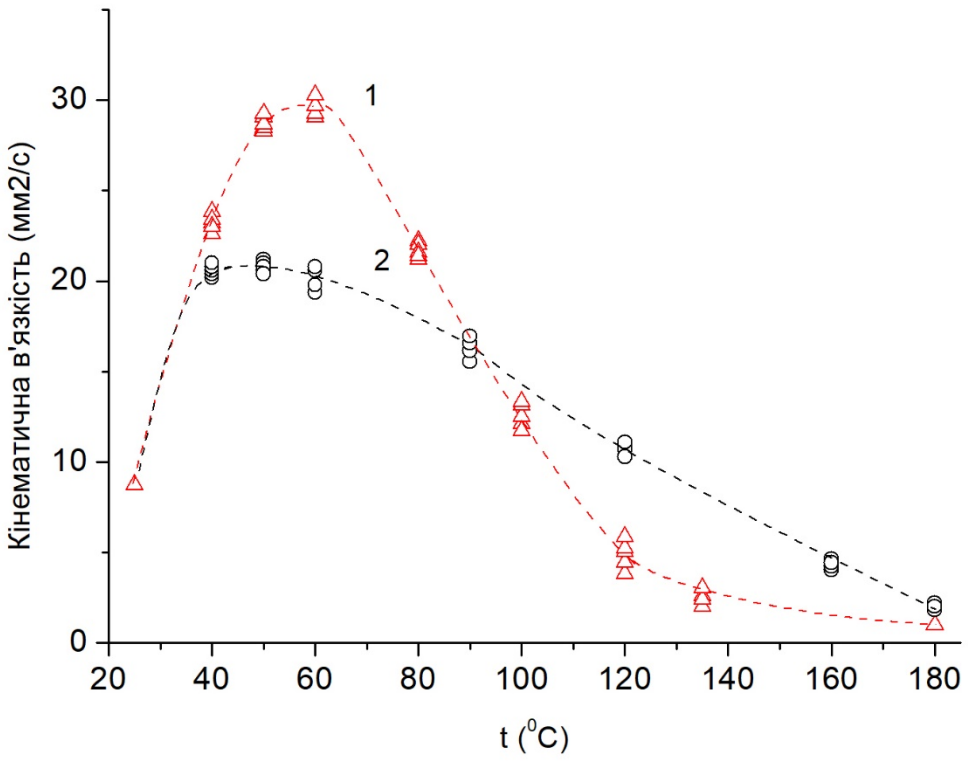


Рисунок 5.10 – Порівняння залежностей кінематичної в’язкості клейстерів від температури нагрівання крохмалів: 1- крохмаль перед термообробкою витримували 6 год. в розчині з pH 3,0; 2- крохмаль піддавали вакуумній дегідратації впродовж 6 годин.

Як видно з рис.5.10, вакуумна дегідратація та настоювання в кислому розчині по-різному впливають на кінетику процесів декстринізації крохмалів. Присутність іонів гідрогену в крохмалі під час його термообробки обумовлює експоненціальний характер зменшення в’язкості розчинів клейстеру в інтервалі 60-180 °С (крива 1 на рис.5.10). Крохмалі після термообробки в вакуумі утворюють клейстери, в’язкість котрих в інтервалі 60-180 °С зменшується практично лінійно (крива 2 на рис.5.10).

Очевидно, що такі відмінності свідчать про різну кінетику необоротних твердофазних реакцій деполімеризації крохмалю: нульового порядку для крохмалю, що нагрівали в умовах вакууму, та першого порядку для крохмалю, що був попередньо насичений іонами гідрогену. В першому випадку

швидкість процесу розкладання сахаридів постійна і не залежить від концентрації полімерних ланцюгів амілози:

$$C = C_0 - kt \quad (5.1)$$

У другому випадку навпаки – щвидкість такого процесу пропорційна поточній концентрації макромолекул амілози:

$$C = C_0 \exp(-kt) \quad (5.2)$$

Отже, очевидна домінуюча роль домішок води в об’ємі гранул крохмалю для механізму його декстринізації. Без участі води розрив молекул амілози може бути гомолітичним (з утворенням радикалів) та гетеролітичним (з утворенням іонів). В присутності відповідного надлишку води радікали або іони при розриві молекул амілози не утворюються, оскільки молекула води «заблоковує» такі високореакційні центри за рахунок утворення структур RH та ROH (де R – фрагмент полімеру).

Оскільки, перебіг хіміко-технологічних процесів, в більшості випадків, відбувається в досить складних умовах, які визначаються одночасним впливом багатьох факторів, то для визначення оптимальних умов кінематичної в’язкості, використовували метод повнофакторного експерименту (ПФЕ), вибравши, в якості параметра оптимізації кінематичну в’язкість. Як фактори, що впливають на процес, були обрані: x_1 – час проведення модифікації; x_2 – температура. У табл.5.5 наведені рівні факторів і інтервали варіювання.

Таблиця 5.5 – Рівні факторів і інтервали варіювання

Фактор	*Нижній рівень*	*Високий рівень*
Час	3,0	6,0
Температура	60,0	90,0

Таблиця 5.6 – Матриця планування повного факторного експерименту типу 2^2 кінематичної в'язкості та результати вимірювання

Час, год	*Температура, °С*	*Кінематична в'язкість, мм²/с*
3,0	60,0	30,3
3,0	90,0	22,8
6,0	60,0	20,1
6,0	90,0	16,4

Визначення рівняння регресії, статистичний та дисперсійний аналіз виконувалися в програмному комплексі Statgraphics Centurion.

На підставі отриманих даних, визначили математичну модель процесу в формі рівняння регресії для двухфакторного експерименту, базуючись на кодованих (рівн. 5.3) та реальних змінних (рівн.5.4):

$$y = 22{,}4 - 4{,}15 * x_1 - 2{,}8 * x_2 + 0{,}95 * x_1 * x_2 \quad (5.3)$$

де y – кінематична в'язкість, x_1 – час, x_2 – температура .

$$y = 63{,}1 - 5{,}93 * \tau - 0{,}377 * t + 0{,}0422 * \tau * t \quad (5.4)$$

де y – кінематична в'язкість, τ– час, t – температура.

Статистичний аналіз рівняння регресії показав, що рівняння адекватне, а це підтверджує доцільність зміни параметрів при модифікації для підвищення або зниження кінематичної в'язкості.

Усі змінні параметри: час модифікації, температура проведення модифікації, а також взаємодії факторів були значущими на основі значення Р більше ніж 0,05, як показано на рис. 5.11 (Стовпчики виходять за вертикальну лінію значущості).

Було виявлено, що більшість даних лежать уздовж прямої лінії, як це спостерігалося на графіку нормальної ймовірності в'язкості, показаному на рис.5.12(а). Це вказує на те, що вибрані умови моделі є лише значущими факторами, а помилки розподілено нормально. Добре підігнану регресію, розсіяну вздовж прямої лінії, можна побачити на графіку прогнозованих значень (розрахованих програмним забезпеченням) порівняно зі спостережуваними (експериментальними) значеннями, показаним на рис. 5.12(б). Це підтвердило, що модель дуже добре призначена та адекватна.

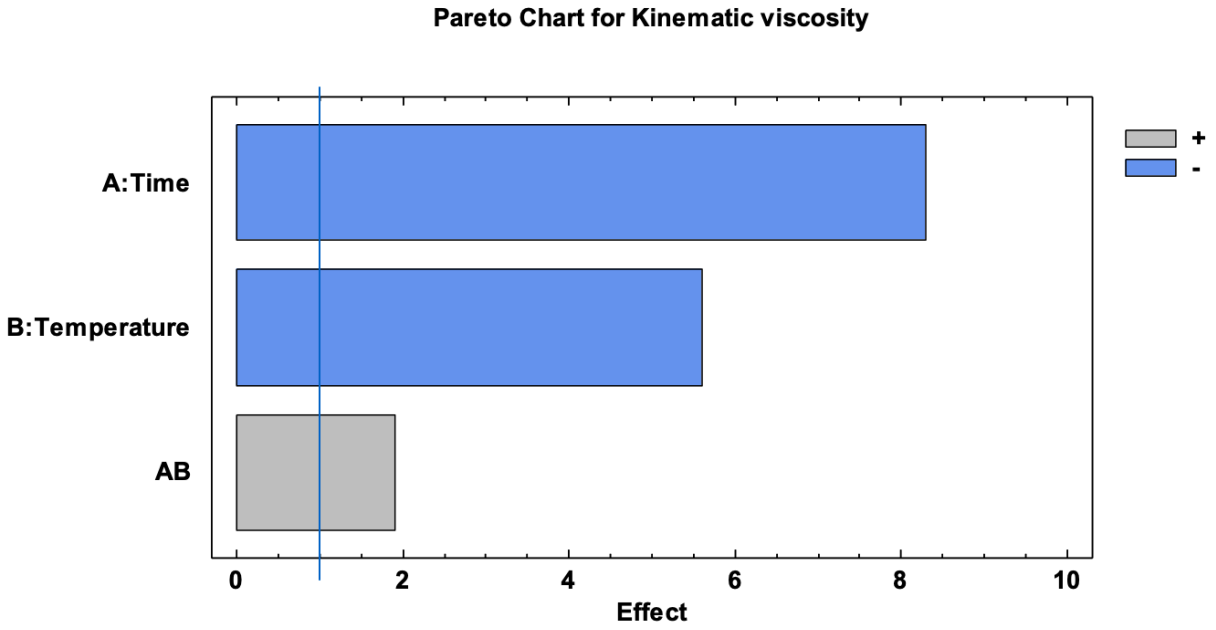
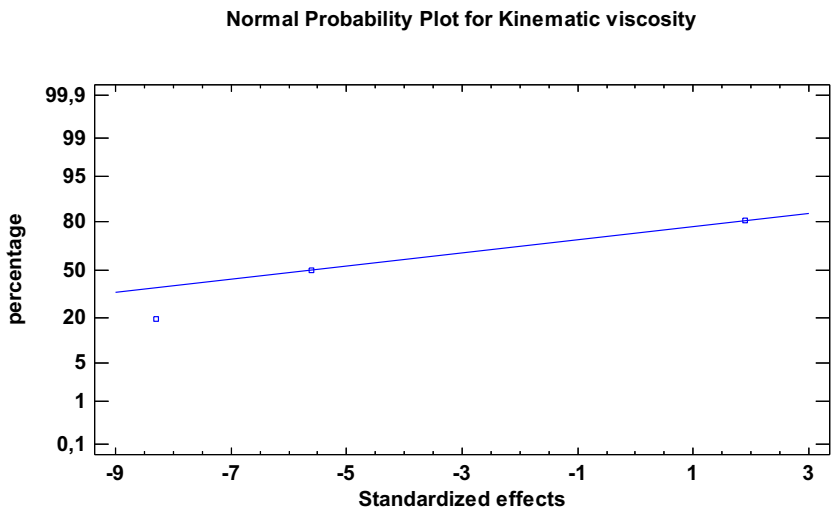
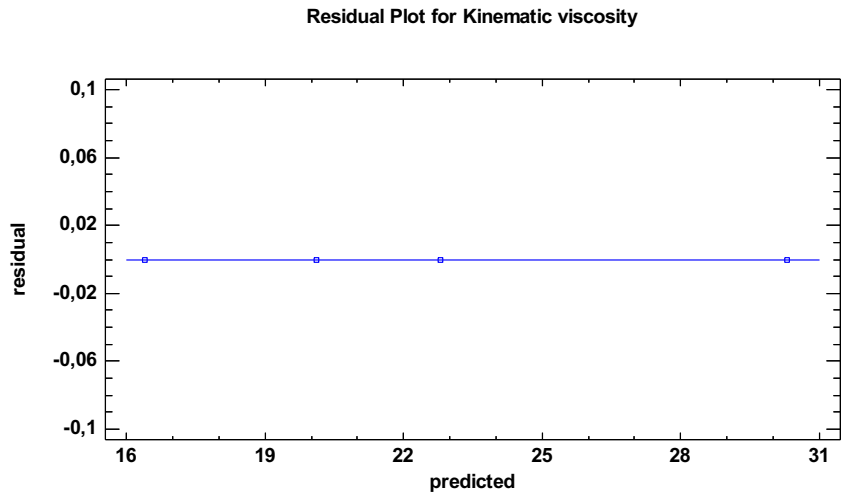


Рисунок 5.11 – Аналіз впливу двох незалежних факторів та їх взаємодії.



а



б

Рисунок 5.12 – Графік нормальної ймовірності в’язкості (а) і прогнозований графік (б).

Регресійний аналіз рівняння математичного опису кінематичної в’язкості показує, що найбільший вплив на процес має τ: при збільшенні цього фактору, зменшується значення «у», тобто зменшується кінематична в’язкість. Згідно з рівнянням регресії синергії факторів немає, оскільки, як ми бачимо з рівняння регресії знак при коефіцієнтах «τ» та «t» однаковий і є від’ємним, а коефіцієнт при τt має додатнє значення, тобто при одночасному збільшені часу та температури в’язкість буде зростати, а не зменшуватись, як у випадку збільшення кожного фактору окремо.

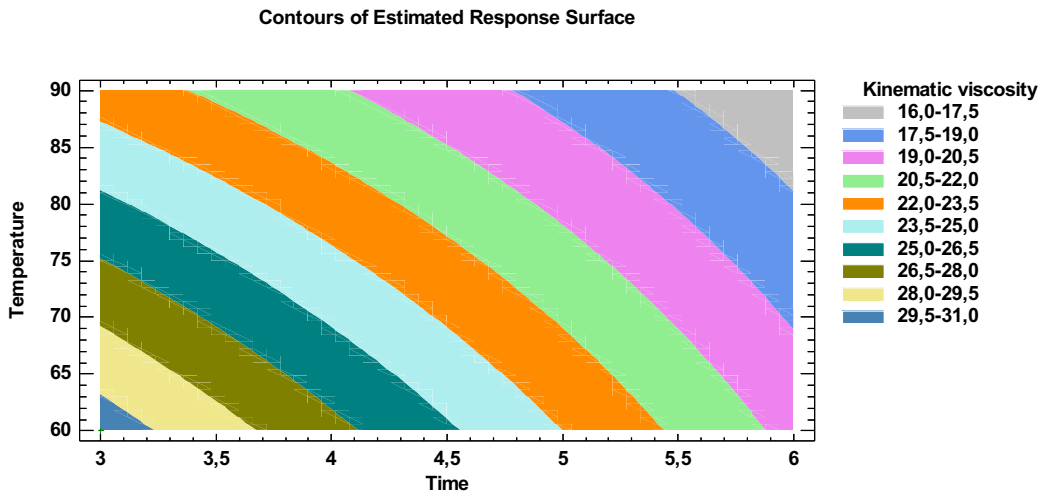


Рисунок 5.13 – Графічна інтерпретація рівняння регресії двофакторного експерименту. Кольорові області на графіку – двовимірна проекція тривимірної поверхні відгуку. В якості координат, зазначені фактори, що впливають на процес; функція відгуку – кінематична в’язкість.

Розглянуті в цьому розділі дані дозволяють зробити наступні висновки і узагальнення [116, 136-141]:

- термічно оброблені крохмалі слід поділяти на дві окремі групи – з підвищеним та зі зниженим ступенем полімеризації амілози. Наприклад, термообробка крохмалю впродовж 2,5 годин дозволяє отримувати декстрини, що утворюють більш в’язкі розчини клейстерів (з кінематичною в’язкістю 12-22 мм^2/с для 1% розчинів), ніж аналогічна термообробка впродовж 5 годин (кінематична в’язкість знижується до 8-15 мм^2/с);
- попереднє насичення крохмалю водою змінює співвідношення швидкостей процесів де- і реполімеризації полісахаридів в процесі декстринізації крохмалю: чим більше води в крохмалі, тим більш в’язкі клейстери утворюються за інших рівних умов;
- попереднє насичення крохмалю хлоридною кислотою також змінює співвідношення швидкостей процесів де- і реполімеризації полісахаридів в процесі декстринізації крохмалю: кислотні декстрини утворюють менш в’язкі клейстери за інших рівних умов;

- інкорпорація крохмалю наночастками ортофосфатів кальцію перешкоджає зшиванню полісахаридів при термообробці, що відображається у зменшенні в’язкості клейстерів: чим більше фосфатів кальцію у інкорпорованому декстрині, тим менше в’язкість його клейстерних розчинів;
- попередня низькотемпературна вакуумна дегідратація крохмалю сприяє зшиванню макромолекул полісахаридів за участю їх гідроксильних груп, що дозволяє одержувати декстрини з підвищеною молекулярною масою амілози без застосування додаткових хімічних реагентів.

РОЗДІЛ 6
РОЗРОБКА ТЕХНОЛОГІЧНОЇ СХЕМИ І ОЦІНКА ВИТРАТ НА ВИРОБНИЦТВО МОДИФІКОВАНИХ КРОХМАЛІВ

6.1. Основні стадії і технологічні схема одержання інкорпорованих декстринів

На підставі проведених дослідів нами запропонована технологічна схема виробничої дільниці для одержання інкорпорованих декстринів, що пропонується впровадити на підприємствах з виробництва крохмалю. В якості сировини нами запропоновано використовувати 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.

Основні стадії технологічного процесу:

1. Підготовка розчинів вихідних солей кальцію та фосфатів;
2. Насичення крохмалю іонами кальцію;
3. Промивання крохмалю від надлишку солі кальцію;
4. Обробка крохмалю розчином солі ортофосфатної кислоти (хімічна реакція з утворенням фосфатів кальцію в зернах крохмалю);
5. Промивання осаду крохмалю від надлишку солі ортофосфатної кислоти;
6. Сушка та декстринізація інкорпорованого крохмалю;
7. Швидке охолодження гарячого декстрину;
8. Просіювання декстрину та його пакування;
9. Очищення промивних розчинів і одержання фосфатів кальцію.

На рис. 6.1 представлено технологічну схему виробничої дільниці для одержання інкорпорованих декстринів.

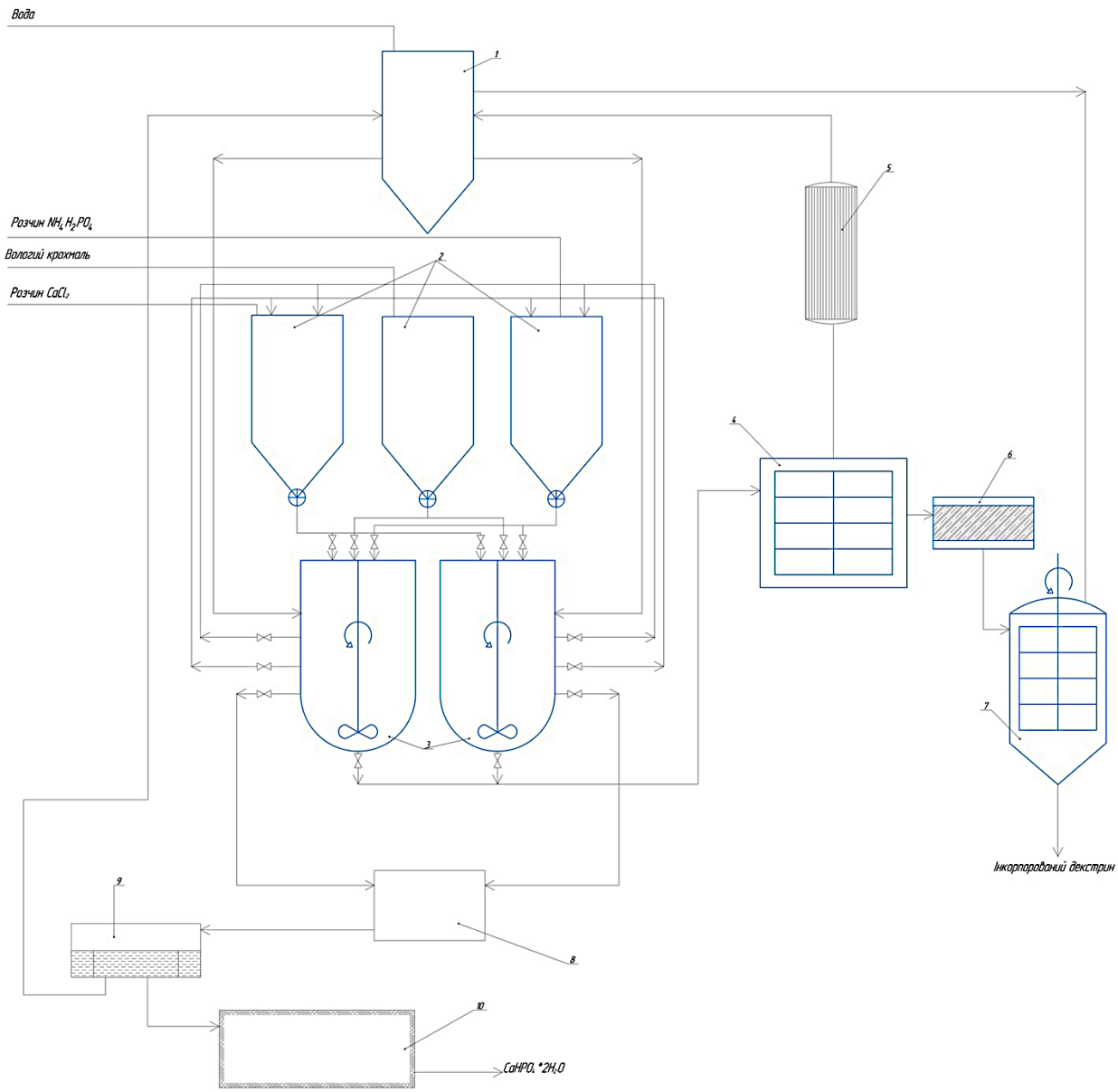


Рисунок 6.1 – Технологічна схема виробничої дільниці одержання інкорпорованих наночастками фосфатів кальцію декстринів: 1 – ємність для промивних розчинів, 2 – бункер-дозатор, 3 – круглодонна ємність з мішалкою, 4 – декстринізатор бесперервної дії, 5 – холодильник, 6 – довгі шнеки для охолодження, 7 – охолоджувач, в ньому також проводять кондиціювання крохмалю за вмістом води, 8 – ємність-відстійник для фосфатів кальцію, 9 – фільтр, 10 – сушарка для фосфатів кальцію.

1. Підготовка розчинів вихідних солей кальцію та фосфатів.

Для одержання інкорпорованого декстрину крохмаль послідовно обробляють 0,5 М розчинами солей кальцію та ортофосфатної кислоти.

Наприклад, можливо використовувати такі солі, як хлорид кальцію та гідро- або дигідрофосфати амонію. В залежності від складу солей ортофосфатної кислоти отримують розчини з різними значеннями pH. Вибір pH розчинів в інтервалі 3-7 од. дозволяє керувати властивостями декстринів (наприклад, в'язкістю їх клейстерів, як показано в розділі 5).

У процесі підготовки розчинів солей використовують очищену від органічних домішок воду середньої або меншою жорсткості. Таку ж воду використовують для промивки крохмалю після їх обробки розчинами солей.

2. Насичення нативного картопляного крохмалю іонами кальцію.

На цій стадії у ємність з мішалкою (3) з бункера-дозатора (2) додається $CaCl_2$. Оскільки потрібно щоб було насичення хлоридом кальцію всього крохмалю, а не тільки верхнього шару, насичення проводять при постійному перемішуванні крохмальної суспензії впродовж 2-х годин.

Для забезпечення безперервної роботи декстринізатора використовують дві ємності з мішалкою (3), в яких по черзі проводиться інкорпорація крохмалю наночастками фосфатів кальцію.

3. Промивання осаду крохмалю від солі кальцію.

Після насичення крохмалю іонами кальцію перемішування суспензії припиняють. Чекають осадження крохмалю і декантують розчин солі кальцію з ємності (3) в бункер-дозатор для $CaCl_2$ (2). До осаду крохмалю додають надлишок холодної води, перемішують суспензію впродовж 5-10 хв. і повторюють операцію декантації розчину. Промивну воду направляють до ємності (8).

4. Обробка крохмалю розчином солі ортофосфатної кислоти (хімічна реакція з утворенням фосфатів кальцію в зернах крохмалю).

Після промивання крохмалю від надлишку солі кальцію в ємності з мішалкою (3) додається розчин солі ортофосфатної кислоти з бункера-дозатора (2). Суспензію перемішують впродовж 2-х години. За цей час в зернах крохмалю утворюються наночастки фосфату кальцію, оскільки

фосфат-іони дифундують в зерна крохмалю і реагують там з іонами кальцію, яким були насичені зерна на попередній стадії. Приклад хімічної реакції:

$$Ca^{2+} + H_2PO_4^- = CaHPO_4 + H^+ \quad (6.1)$$

Іони гідрогену зістаються в зернах крохмалю і сприяють його декстринізації в ролі каталізатора процесу. Якщо на цій стадії використати гідрофосфат амонію, то у крохмалі будуть відсутні вільні іони гідрогену:

$$Ca^{2+} + HPO_4^{2-} = CaHPO_4 \quad (6.2)$$

Очевидно, що процес декстринізації в такому випадку буде протікати з меншою швидкістю, що призведе до зміни ступеню перетворення крохмалю за обраних умов.

5. Промивання осаду крохмалю від надлишку солі ортофосфатної кислоти.

Перемішування суспензії припиняють. Чекають осадження крохмалю і декантують розчин фосфатної солі з ємності (3) в її бункер-дозатор (2). До осаду крохмалю додають надлишок холодної води, перемішують суспензію впродовж 5-10 хв. і повторюють операцію декантації розчину. Промивну воду направляють до ємності (8).

6. Сушка та декстринізація інкорпорованого крохмалю.

Теплова обробка інкорпорованого фосфатами кальцію крохмалю протікає в два етапи. На першому здійснюється попереднє підсушування крохмалю до залишкової вологості 2-3%. Температура нагрівання крохмалю при цьому, особливо в початковий період, не вище 110 °С. На другому етапі при температурі вище 125 °С відбувається декстринізація крохмалю. Для проведення термічної обробки може бути використано різне устаткування, у нашому випадку використовується декстринізатор безперервної дії (4).

При проведенні підсушування і декстринізації крохмалю безперервним методом обидві операції здійснюють в парових барабанних апаратах

безперервної дії. Для глибокого підсушування крохмалю, що забезпечує зменшення вмісту вологи з 20 до 2-3%, крохмаль обробляють в барабанній сушарці, оснащеної пучком обертових парових труб (частота обертання 10 об/хв), розташованих усередині нерухомого барабана. Температура нагрівання крохмалю в сушарці регулюється температурою пари, використовуваної для висушування крохмалю, яка може коливатися від 130 до 180 °С. Потім пари води направляють через холодильник (5) у ємність для промивних розчинів (1).

Після закінчення реакції декстринізації декстрин набуває необхідну розчинність і клеючу здатність. Його швидко вивантажують в охолоджувач.

7. Швидке охолодження гарячого декстрину.

Охолодження необхідне для попередження подальшого потемніння декстрину і збереження необхідних його властивостей. На першому етапі охолодження проводять до температури нижче 100 °С. Для охолодження декстрину використовують довгі (до 15 м) шнеки, що мають сорочку, куди подають холодну воду. Гарячий декстрин направляють в перемішувач з водяною сорочкою. Після декстринізації вміст вологи в декстрині становить 0,5-0,6%. Він гігроскопічний і швидко набирає вологу з повітря, збільшуючи при цьому свій об’єм. Тому відповідно до вимог стандарту декстрин зволожують до вмісту вологи 5%. Зволоження декстрину проводиться у перемішувачі за допомогою тонкорозпиленої води зі змішувача. Пульверизатори, що подають в апарат тонкорозпилену воду, встановлюють безпосередньо над мішалкою для рівномірного розпилення у всьому об’ємі апарата.

8. Просіювання декстрину та його пакування.

Для видалення з декстрину великих домішок використовують бурат. Декстрин спочатку просівають через латунне плетене сито М 60. Остаточне виділення крупки з декстрину виробляють шляхом просіювання через капроновое сито. Суміш крохмалю і декстрину, уловлюваних в пастках над декстринового апаратами, використовують для обмазки бавовняних мішків з

готовою продукцією з метою зменшення розпилу декстрину при транспортуванні

Готовий декстрин упаковують в чисті і сухі чотирьохшарові паперові непросочені мішки по 30-40 кг. Мішки з декстрином зашивають машинним способом, зав'язування мішків не допускається. Зберігають декстрин в добре провітрюваних складах, недоступних для проникнення вологи. Відносна вологість повітря в складах, де зберігається декстрин, не повинна перевищувати 75%.

9. Очищення промивних розчинів і одержання фосфатів кальцію.

Змішування ємності (8) промивних вод зі стадій 3 і 5 призведе до утворення осаду $CaHPO_4 \cdot 2H_2O$. Одержану суспензію фільтруюють на фільтрі (9), розчин направляють в ємність (1), що забезпечує рецикл промивних розчинів. Осад фосфату кальцію з фільтру переносять в сушарку (10) і упаковують для подальшого використання в якості фосфатного добрива.

6.2. Матеріальні баланси. Витратні коефіцієнти по сировині і допоміжним матеріалам

Для розрахунку матеріального балансу виробництва інкорпорованого декстрину необхідно скласти стехіометрію хімічних перетворень, на яких базується процес виробництва та вихід продукту на кожній стадії.

Для зручності розрахунків приведено блок-схему витрат на виробництві декстрину (рис.6.2).

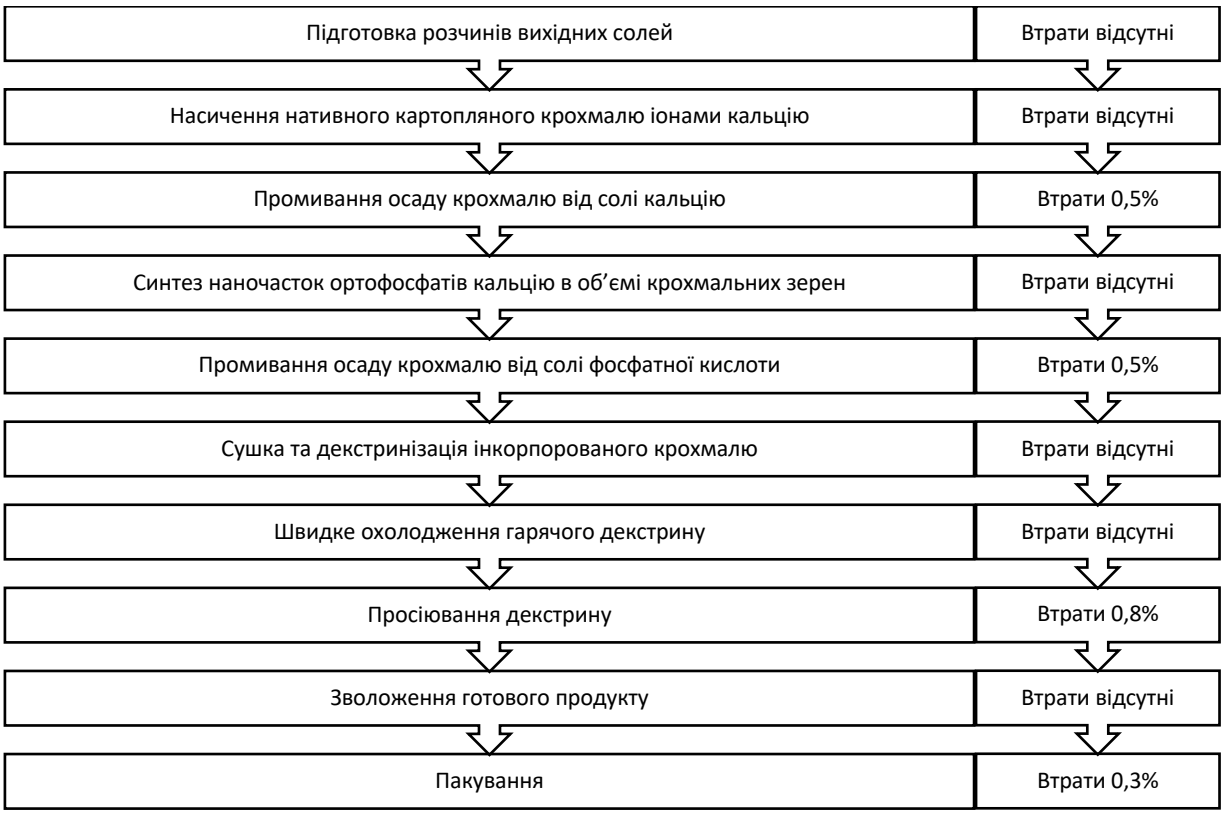


Рисунок 6.2 – Блок-схема витрат при виробництві інкорпорованого декстрину.

Розрахунок матеріального балансу виробництва модифікованого крохмалю:

1. Втрати при промиванні осаду крохмалю від солі кальцію складають 0,5%:

$$m_{втрат} = 1000 \cdot 0{,}005 = 5{,}0 \text{ кг}$$

$$m_{завантаження} = 1000 + 5{,}0 = 1005{,}0 \text{ кг}$$

2. Втрати при промивання осаду крохмалю від солі фосфатної кислоти складають 0,5%:

$$m_{втрат} = 1005{,}0 \cdot 0{,}005 = 5{,}025 \text{ кг}$$

$$m_{завантаження} = 1005{,}0 + 5{,}025 = 1010{,}025 \text{ кг}$$

3. Втрати при просіюванні складають 0,8%:

$$m_{втрат} = 1010{,}025 \cdot 0{,}008 = 8{,}08 \text{ кг}$$

$$m_{завантаження} = 1010{,}025 + 8{,}08 = 1018{,}11 \text{ кг}$$

4. Втрати при пакуванні складають 0,3%:

$$m_{втрат} = 1018,11 \cdot 0,003 = 3,05 \text{ кг}$$

$$m_{завантаження} = 1018,11 + 3,05 = 1021,16 \text{ кг}$$

Зведений матеріальний баланс наведено у таблиці 6.1.

Таблиця 6.1 – Матеріальний баланс

Прихід	Сухий крохмаль	1021,16 кг	100 %
Вихід	Інкорпорований декстрин	1000 кг	97,93 %
Втрати		21,16 кг	2,07 %

Таким чином, втрати на виробництві під час модифікації крохмалю не перевищують 2,1%.

6.3. Оцінка витрат по сировині на виробництво інкорпорованих декстринів

Для порівняння питомих витрат на виробництво інкорпорованих декстринів було проведено розрахунки на 1000 кг готової продукції. Результати розрахунків за собівартістю представлені в табл. 6.2.

Таблиця 6.2 – Результати розрахунків питомих витрат на виробництво інкорпорованих декстринів

Речовини	Маса, кг	Вартість, грн/кг	Ціна, грн
1	2	3	4
1. Вологий крохмаль до його сушки на виробництві (маса вказана без врахування води у крохмалі)	1000,0	15	15 000

Продовження таблиці 6.2.

1	2	3	4
2. $CaCl_2 \cdot 6H2O$ (сіль використана для інкорпорації крохмалю)	30,0	10	300
3. $NH_4H_2PO_4$ (сіль використана для інкорпорації крохмалю)	20,0	10	200
		Всього	15 500

Таким чином, вартість інкорпорованого декстрину складає 15,50 тис. грн за 1000 кг. В цінах на друге півріччя 2023 р. вартість, наприклад, кислотних декстринів складає 32,36 тис. грн, а галунних декстринів – 34,80 тис. грн за 1000 кг. Таким чином, витрати на реагенти, що використовуються для інкорпорації декстрину, незначно підвищують його вартість і в порівнянні, наприклад, з галунним декстрином різниця в сумарній вартості крохмалю і неорганічного модифікатору складає 55,5% на користь інкорпорованого фосфатами кальцію декстрину.

Згідно табл.6.2, витрати на реагенти при модифікації крохмалю не перевищують 3,2%, що є економічно вигідним при виробництві. Крім того, в процесі одержання інкорпорованого декстрину утворюється побічний продукт $CaHPO_4 \cdot 2H_2O$, який можна продавати, а відповідно це є додатковим прибутком для підприємства при виробництві інкорпорованих декстринів.

Розглянуті в цьому розділі дані дозволяють зробити наступні висновки і узагальнення [139, 142]:

- розроблено технологічну схему виробничої дільниці для одержання інкорпорованих декстринів, що пропонується впроваджувати на підприємствах з виробництва крохмалю;

- запропонований нами спосіб одержання інкорпорованого декстрину є економічно вигідним, оскільки згідно розрахованих даних витрати на реагенти при модифікації крохмалю не перевищують 3,2%.

ВИСНОВКИ

1. 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.
2. Дослідження термічними методами аналізу і методом Фурьє-ІЧ-спектроскопії показали, що реакція зшивання полісахаридів внаслідок конденсації їх гідроксильних груп відбувається в широкому температурному діапазоні і не виявляється окремими ендоефектами на кривих диференційної скануючої калориметрії.
3. Доказано, що кінетичні параметри процесів дегідратації і декстринізації крохмалів не залежать від їх ботанічного походження (а саме морфології і розміру крохмальних зерен), співвідношення амілоза/амілопектин та ступеню полімеризації полісахаридів у крохмалях.
4. Встановлено, що попередня низькотемпературна вакуумна дегідратація крохмалю сприяє зшиванню макромолекул полісахаридів, що дозволяє одержувати модифіковані крохмалі з підвищеною молекулярною масою амілози без застосування додаткових хімічних реагентів.
5. Запропоновано термічно оброблені крохмалі поділяти на дві окремі групи – з підвищеним та зі зниженим ступенем полімеризації амілози. Наприклад, термообробка крохмалю впродовж 2,5 годин дозволяє одержувати декстрини, що утворюють більш в’язкі розчини клейстерів (з кінематичною в’язкістю 12-22 мм^2/с для 1% розчинів), ніж

аналогічна термообробка впродовж 5 годин (кінематична в’язкість знижується до 8-15 мм^2/с).

6. Встановлено, що кінетика процесу гідротермічного вилуговування амілози з крохмалю найкраще описуються рівнянням Крюгера-Циглера, що описує гетерогенні хімічні процеси із змінним у часі коефіцієнтом дифузії. Вперше запропоновано розглядати вилуговування амілози як гетерогений псевдохімічний процес, в якому у якості хімічної реакції виступає процес розриву численних водневих зв'язків між макромолекулами амілози.
7. Встановлено, що в інтервалі температур 60-70°С уявна енергія активації процесу гідротермічного вилуговування амілози складає 193 кДж/моль для нативного крохмалю і 43-83 кДж/моль для термооброблених крохмалів. З подальшим підвищенням температури енергії активації знижуються до 22 кДж/моль для нативного і 13-14 кДж/моль для модифікованих крохмалів. Вперше доведено, що таке зменшення енергії активації процесу гідротермічного вилуговування амілози обумовлено переходом процесу з кінетичного в дифузійний режим.
8. Вперше встановлено, що з ростом кислотності розчинів знижується енергія активації процесу вилуговування амілози (зі 185 кДж/моль при pH 5 до 22 кДж/моль при pH 3 за температур 60-70 °С), що обумовлено впливом іонів гідрогену на міцність водневих зв’язків. Зроблено висновок, що процес гідротермічного вилуговування амілози з крохмалю можна інтенсифікувати в результаті його проведення в кислих середовищах без додаткового нагрівання крохмальних суспензій.
9. В результаті проведених досліджень запропоновано технологічну схему виробничої дільниці для одержання інкорпорованих декстринів, що пропонується впроваджувати на підприємствах з виробництва крохмалю.

СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

1. Apriyanto A., Compart J., Fettke J. A review of starch, a unique biopolymer – Structure, metabolism and in planta modifications // Plant Science. – 2022. – Vol. 318. – 111223. doi.org/10.1016/j.plantsci.2022.111223
2. Current trends in the preparation, characterization and applications of oat starch – A review / P. Kaur, K. Kaur, S.J. Basha, J.F. Kennedy // International Journal of Biological Macromolecules. – 2022. – Vol. 212. – P.172-181. doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2022.05.117.
3. Fan Y., Picchioni F. Modification of starch: A review on the application of “green” solvents and controlled functionalization // Carbohydrate Polymers. – 2020. – Vol. 241. – 116350. doi.org/10.1016/j.carbpol.2020.116350.
4. Physical, thermal, mechanical, antimicrobial and physicochemical properties of starch based film containing aloe vera: a review / N.H.M. Nizam, N.F.M. Rawi, S.F.M. Ramle et al. // Journal of Materials Research and Technology. – 2021. – Vol. 15. – P.1572-1589. doi.org/10.1016/j.jmrt.2021.08.138.
5. Adewale, P., Yancheshmeh M.S., Lam E. Starch modification for non-food, industrial applications: Market intelligence and critical review // Carbohydrate Polymers. – 2022. – № Vol. 291. – 119590. doi.org/10.1016/j.carbpol.2022.119590.
6. Han Z., Shi R., Sun D.W. Effects of novel physical processing techniques on the multi-structures of starch // Trends in Food Science & Technology. – 2020. – Vol. 97. – P.126-135. doi.org/10.1016/j.tifs.2020.01.006.
7. Xie F., Halley P.J., Avérous L. Rheology to understand and optimize processibility, structures and properties of starch polymeric materials // Progress in Polymer Science. – 2012. – Vol. 37 (4). – P.595-623. doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2011.07.002.
8. Pérez S., Bertoft E. The molecular structures of starch components and their contribution to the architecture of starch granules: a comprehensive review //

Starch Biosynthesis Nutrition Biomedical. – 2010. – Vol. 62 (8). – P.389-420. doi.org/10.1002/star.201000013.

9. Chemistry, structure, functionality and applications of rice starch / L. Amagliani, J. O'Regan, A. Kelly, J. O'Mahony // Journal of Cereal Science. – 2016. – Vol. 70. – P.291–300. doi.org/10.1016/j.jcs.2016.06.014.
10. BeMiller J.N, Huber K.C. Physical modification of food starch functionalities // Annual Review of Food Science and Technology. – 2015. – Vol. 6. – P.19-69. doi.org/10.1146/annurev-food-022814-015552.
11. Microbial Starch-Converting Enzymes: Recent Insights and Perspectives / M. Miao, B. Jiang, Z. Jin et al. // Comprehensive Reviews in Food Science and Food Safety. – 2018. – Vol. 17 (5). – P.1238-1260. doi.org/10.1111/1541-4337.12381.
12. Kelly R.M., Dijkhuizen L., Leemhuis H. Starch and α-glucan acting enzymes, modulating their properties by directed evolution // Journal of Biotechnology. – 2009. – Vol. 140 (3-4). – P.184-193. doi.org/10.1016/j.jbiotec.2009.01.020.
13. Miao M., Jiang B., Zhang T. Effect of pullulanase debranching and recrystallization on structure and digestibility of waxy maize starch // Carbohydrate Polymers. – 2009. – Vol. 76 (2). – P.214-221. doi.org/10.1016/j.carbpol.2008.10.007.
14. Properties and applications of starch-converting enzymes of the alpha-amylase family / M. van der Maarel, B. van der Veen, J. Uitdehaag et al. // Journal of Biotechnology. – 2002. – Vol. 94 (2). – P.137-155. doi.org/10.1016/S0168-1656(01)00407-2.
15. Kou T., Gao Q. A study on the thermal stability of amylose-amylopectin and amylopectin-amylopectin in cross-linked starches through iodine binding capacity // Food Hydrocolloids. – 2019. – Vol. 88. – P.86-91. doi.org/10.1016/j.foodhyd.2018.09.028.
16. Nonthermal physical modification of starch: An overview of recent research into structure and property alterations / Z. Wu, D. Qiao, S. Zhao et al. //

International Journal of Biological Macromolecules. – 2022. – Vol. 203. – P.153-175. doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2022.01.103.

17. Dual modification of potato starch: Effects of heat-moisture and high pressure treatments on starch structure and functionalities / R. Colussi, D. Kringel, L. Kaur et al. // Food Chemistry. – 2020. – Vol. 318. – 126475. doi.org/10.1016/j.foodchem.2020.126475.
18. Kim H., Ye S., Baik M. Pressure moisture treatment (PMT) of starch, a new physical modification method // Food Hydrocolloids. – 2023. – Vol. 134. – 108051. doi.org/10.1016/j.foodhyd.2022.108051.
19. Modification of potato starch by using superheated steam / H. Xiuting, G. Baozhong, L. Chengmei et al. // Carbohydrate Polymers. – 2018. – Vol. 198. – P.375-384. doi.org/10.1016/j.carbpol.2018.06.110.
20. Chung H.J., Hoover R., Liu Q. The impact of single and dual hydrothermal modifications on the molecular structure and physicochemical properties of normal corn starch // International Journal of Biological Macromolecules. – 2009. – Vol. 44 (2). – P.203-210. doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2008.12.007.
21. Modification of granular potato starch by multiple deep-freezing and thawing / J. Szymońska, F. Krok, E. Komorowska-Czepirska, K. Rębilas // Carbohydrate Polymers. – 2003. – Vol. 52 (1). – P.1–10. doi.org/10.1016/S0144-8617(02)00263-1.
22. Effect of thermal modifications of potato starch on its selected properties / A. Gryszkin, T. Zięba, M.Kapelko, A. Buczek // Food Hydrocolloids. – 2014. – Vol. 40. – P. 122-127. doi.org/10.1016/j.foodhyd.2014.02.010.
23. Ultrasound assisted acid hydrolyzed structure modification and loading of antioxidants on potato starch nanoparticles / S. Shabana, R. Prasansha, I. Kalinina et al. // Ultrasonics Sonochemistry. – 2019. – Vol. 51. – P. 444-450. doi.org/10.1016/j.ultsonch.2018.07.023.
24. The effect of UV-B irradiation on structural and functional properties of corn and potato starches and their components / M. Kurdziel, M. Łabanowska, S.

Pietrzyk et al. // Carbohydrate Polymers. – 2022. – Vol. 289. – 119439. doi.org/10.1016/j.carbpol.2022.119439.

25. Physical modification of high amylose starch using electron beam irradiation and heat moisture treatment: The effect on multi-scale structure and in vitro digestibility / H.-T. Li, W. Zhang, Y. Chen et al. // Food Chemistry. – 2022. – Vol. 424. – 136344. doi.org/10.1016/j.foodchem.2023.136344.
26. Comparative investigation of the effects of electron beam and X-ray irradiation on potato starch: Structure and functional properties / X. Lei, J. Yu, Y. Hu et al. // International Journal of Biological Macromolecules. – 2023. – Vol. 236. – 123909. doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2023.123909.
27. Химия и технология крахмала: промышленные вопросы [Текст] / пер. с англ. Н.Н. Трегубов. – М.: Пищевая промышленность, 1975. – 360 с.
28. BeMiller J.N. Dextrins // Encyclopedia of Food Sciences and Nutrition (Second Edition). – Academic Press, 2003. – P.1773–1775. doi.org/10.1016/B0-12-227055-X/00331-X.
29. Stephen A. M., Phillips G. O., Williams P. A. Modified Starches // Food polysaccharides and their applications Second edition. – CRC Press. – 2006. – P. 92-99.
30. Пат. 1367412 СССР, МПК С08В 30/18. Способ получения декстрина [Текст] / Жушман А.И., Коптелова Е.К., Найденов А.Н., Карпов В.Г., Попова Н.М., Бакулина Л.Ф., Скотаренко А.К., Мирошников В.Я. – № 3989123/13; заявл. 12.12.1985; опубл. 20.01.1998.
31. Ashogbon A.O. Dual modification of various starches: Synthesis, properties and applications // Food Chemistry. – 2021. – Vol. 342. – 128325. doi.org/10.1016/j.foodchem.2020.128325.
32. Physicochemical and structural properties of pregelatinized starch prepared by improved extrusion cooking technology / Y. Liu, J. Chen, S. Luo et al. // Carbohydrate Polymers. – 2017. – Vol. 175. – P. 265-272. doi.org/10.1016/j.carbpol.2017.07.084.

33. Exploration of physicochemical properties and molecular interactions between cellulose and high-amylose cornstarch during extrusion processing / P. Ek, B.-J. Gu, S. R. Saunders et al. // Current Research in Food Science. – 2021. – Vol. 4. – P. 588-597. doi.org/10.1016/j.crfs.2021.07.001.
34. Філінська Т.Г. Харчові полісахариди. Виробництво, властивості, використання. – Дніпро: ДВНЗ УДХТУ. – 2017. – 253 с.
35. Жушман А.И. История и современные тенденции исследований в области модифицированых крахмалов // Пищевая промышленность. – 2003. – Vol. 8. – С.18-20.
36. Sancho-Madriz M.F. Reservation of food // Encyclopedia of Food Sciences and Nutrition (Second Edition). – Academic Press. – 2003. – P. 4766–4772. doi.org/10.1016/B0-12-227055-X/00968-8.
37. Ramesh M.N. Sterilization of foods // Encyclopedia of Food Sciences and Nutrition (Second Edition). – Academic Press, 2003. – P.5593-5603. doi.org/10.1016/B0-12-227055-X/01148-2.
38. High amylose starch thermally processed by ohmic heating: Electrical, thermal, and microstructural characterization / F.G. Castro-Campos, E. Morales-Sánchez, Á.H. Cabrera-Ramírez et al. // Innovative Food Science & Emerging Technologies. – 2023. – Vol. 87. – 103417. doi.org/10.1016/j.ifset.2023.103417.
39. Characterization of starch–water interactions and their effects on two key functional properties: starch gelatinization and retrogradation / D. Donmez, L. Pinho, B. Patel et al. // Current Opinion in Food Science. – 2021. – Vol. 39. – P.103-109. doi.org/10.1016/j.cofs.2020.12.018.
40. Majzoobi M., Farahnaky A. Granular cold-water swelling starch; properties, preparation and applications, a review // Food Hydrocolloids. – 2021. – Vol. 111. – 106393. doi.org/10.1016/j.foodhyd.2020.106393.
41. Impact on various properties of native starch after synthesis of starch nanoparticles: A review / P. Chavan, A. Sinhmar, M. Nehra et al. // Food

Chemistry. – 2021. – Vol. 364. – 130416. doi.org/10.1016/j.foodchem.2021.130416

42. Li C. Recent progress in understanding starch gelatinization - An important property determining food quality // Carbohydrate Polymers. – 2022. – Vol. 293. – 119735. doi.org/10.1016/j.carbpol.2022.119735.
43. Renzetti S., van den Hoek I., van der Sman R. // Mechanisms controlling wheat starch gelatinization and pasting behaviour in presence of sugars and sugar replacers: Role of hydrogen bonding and plasticizer molar volume // Food Hydrocolloids. – 2021. – Vol. 119. – 106880. doi.org/10.3390/foods10102311.
44. The roles of amylose and amylopectin in the gelation and retrogradation of starch / M.J. Miles, V.J. Morris, P.D. Orford, S.G. Ring // Carbohydrate Research. – 1985. – Vol. 135 (2). – P.271-281. doi.org/10.1016/S0008-6215(00)90778-X.
45. In situ SAXS under shear unveils the gelation of aqueous starch suspensions and the impact of added amylose-lipid complexes / J.A. Putseys, C.J. Gommes, P. Van Puyvelde et al. // Carbohydrate Polymers. – 2011. – Vol. 84 (3). – P.1141-1150. doi.org/10.1016/j.carbpol.2011.01.003.
46. Gelatinization of Starch in Excess Water: Beyond the Melting of Lamellar Crystallites. A Combined Wide- and Small-Angle X-ray Scattering Study / R. Vermeylen, V. Derycke, J.A. Delcour et al. // Biomacromolecules. – 2006. – Vol. 7 (9). – P.2624-2630. doi.org/10.1021/bm060252d.
47. Turhan M., Gunasekaran S. Kinetics of in situ and in vitro gelatinization of hard and soft wheat starches during cooking in water. // Journal of Food Engineering. – 2002. – Vol. 52 (1). – P.1-7. doi.org/10.1016/S0260-8774(01)00058-9.
48. The extent of maize starch crystal melting as a critical factor in the isolation of amylose via aqueous leaching / A. Doblado-Maldonado, S. Gomand, B. Goderis, J. Delcour // Food Hydrocolloids. – 2016. – Vol. 61. – P.36-47. doi.org/10.1016/j.foodhyd.2016.04.044.

49. A response surface analysis of the aqueous leaching of amylose from maize starch / A. Doblado-Maldonado, F. Janssen, S. Gomand et al. // Food Hydrocolloids. – 2017. – Vol. 63. – P.265-272. doi.org/10.1016/j.foodhyd.2016.09.006.
50. Palav T., Seetharaman K. Mechanism of starch gelatinization and polymer leaching during microwave heating // Carbohydrate Polymers. – 2006. – Vol. 65 (3). – P.364-370. doi.org/10.1016/j.carbpol.2006.01.024.
51. A new separation approach of amylose fraction from gelatinized high amylose corn starch / Y. Zhu, B. Cui, C. Yuan et al. // Food Hydrocolloids. – 2022. – Vol. 131. – 107759. doi.org/10.1016/j.foodhyd.2022.107759.
52. Amylolysis of amylopectin and amylose isolated from wheat, triticale, corn and barley starches / S. Naguleswaran, T. Vasanthan, R. Hoover, D. Bressler // Food Hydrocolloids. – 2014. – Vol. 35. – P.686-693. doi.org/10.1016/j.foodhyd.2013.08.018.
53. High amylose wheat and maize starches have distinctly different granule organization and annealing behaviour: A key role for chain mobility / H. Li, S. Dhital, B. Flanagan et al. // Food Hydrocolloids. – 2020. – Vol. 105. – 105820. doi.org/10.1016/j.foodhyd.2020.105820.
54. Structural disorganization and chain aggregation of high-amylose starch in different chloride salt solutions / Y. Li, P. Liu, C. Ma et al. // ACS Sustainable Chemistry & Engineering. – 2020. – Vol. 8 (12). – P.4838-4847. doi.org/10.1021/acssuschemeng.9b07726.
55. Determination of molecular weight and structure characterization of canna amylose purified using the method of n-Butanol recrystallization / H. Shi, Y. Yin, X. Hu, S. Jiao // Advanced Materials Research. – 2012. – Vol. 554-556. – P.1216-1222. doi.org/10.4028/www.scientific.net/AMR.554-556.1216.
56. Extraction of high-amylose starch from Radix Puerariae using high-intensity low-frequency ultrasound / Y. Li, Z. Wu, N. Wan et al. // Ultrasonics Sonochemistry. – 2019. – Vol. 59. – 104710. doi.org/10.1016/j.ultsonch.2019.104710.

57. Production of glutinous rice flour from broken rice via ultrasonic assisted extraction of amylose / Y. Setyawati, S. Ahsan, L. Ong et al. // Food Chemistry. – 2016. – Vol. 203. – P.158-164. doi.org/10.1016/j.foodchem.2016.02.068.
58. Interaction between potato starch and Tremella fuciformis polysaccharide / F. Yang, Q. Du, T. Miao et al. // Food Hydrocolloids. – 2022. – Vol. 127. – 107509. doi.org/10.1016/j.foodhyd.2022.107509.
59. Understanding the interaction between wheat starch and Mesona chinensis polysaccharide / A. Yuris, K. Goh, A. Hardacre, L. Matia-Merino // LWT - Food Science and Technology. – 2017. – Vol. 84. – P.212-221. doi.org/10.1016/j.lwt.2017.05.066.
60. Removal of starch granule associated proteins alters the physicochemical properties of annealed rice starches / L. Sun, Z. Xu, L. Song et al. // International Journal of Biological Macromolecules. – 2021. – Vol. 185. – P.412-418. doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2021.06.082.
61. Pectin adsorption onto and penetration into starch granules and the effect on the gelatinization process and rheological properties / R. Chen, P. Williams, J. Shu et al. // Food Hydrocolloids. – 2022. – Vol. 129. – 107618. doi.org/10.1016/j.foodhyd.2022.107618.
62. Impact of water extractable arabinoxylan with different molecular weight on the gelatinization and retrogradation behavior of wheat starch / C. Hou, X. Zhao, M. Tian et al. // Food Chemistry. – 2020. – Vol. 318. – 126477. doi.org/10.1016/j.foodchem.2020.126477.
63. Gelling of amaranth and achira starch blends in excess and limited water / H. Fonseca-Florido, C. Gomez-Aldapa, G. Velazquez et al. // LWT - Food Science and Technology. – 2017. – Vol. 81. – P.265-273. doi.org/10.1016/j.lwt.2017.03.061.
64. New insight into starch retrogradation: The effect of short-range molecular order in gelatinized starch / S. Huang, C. Chao, J. Yu et al. // Food Chemistry. – 2021. – Vol. 120. – 106921. doi.org/10.1016/j.foodhyd.2021.106921.

65. The impact of wheat (Triticum aestivum L.) bran on wheat starch gelatinization: A differential scanning calorimetry study / Y. De Bondta, I. Liberloo, C. Roye et al. // Carbohydrate Polymers. – 2020. – Vol. 241. – 116262. doi.org/10.1016/j.carbpol.2020.116262.
66. The phase transformations in starch during gelatinisation: A liquid crystalline approach / T. Waigh, M. Gidley, B. Komanshek, A. Donald // Carbohydrate Research. – 2000. – Vol. 328 (2). – P.165-176. doi.org/10.1016/S0008-6215(00)00098-7.
67. Li C., Hu Y. A kinetics-based decomposition approach to reveal the nature of starch asymmetric gelatinization thermograms at non-isothermal conditions // Food Chemistry. – 2021. – Vol. 344. – 128697. doi.org/10.1016/j.foodchem.2020.128697.
68. Relations between starch fine molecular structures with gelatinization property under different moisture content / E. Li, P. Cao, W. Cao, C. Li // Food Chemistry. – 2022. – Vol. 278. – 118955. doi.org/10.1016/j.carbpol.2021.118955.
69. Li C., Gong B. Insights into chain-length distributions of amylopectin and amylose molecules on the gelatinization property of rice starches // International Journal of Biological Macromolecules. – 2020. – Vol. 155. – P.721-729. doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2020.04.006.
70. Side-chain liquid-crystalline model for starch / T. Waigh, K. Kato, A. Donald et al. // Starch-Stärke. – 2000. – Vol. 52(12). – P.450-460. doi.org/10.1002/1521-379X(200012)52:12<450::AID-STAR450>3.0.CO;2-5.
71. Analysis of the native structure of starch granules with X-ray microfocus diffraction / T. Waigh, I. Hopkinson, A. Donald et al. // Macromolecules. – 1997. – Vol. 30 (13). – P.3813-3820. doi.org/10.1021/ma970075w.
72. Analysis of the native structure of starch granules with small angle X-ray microfocus scattering / T. Waigh, A. Donald, F. Heidelbach et al. //

Biopolymers. – 1999. – Vol. 49. – P.91-105. doi.org/10.1002/(SICI)1097-0282(199901)49:1<91::AID-BIP9>3.0.CO;2-9.

73. Chiral side-chain liquid-crystalline polymeric properties of starch / T. Waigh, P. Perry, C. Riekel et al. // Macromolecules. – 1998. – Vol. 31 (22). – P.7980-7984. doi.org/10.1021/ma971859c.
74. Spigno G., De Faveri D. Gelatinization kinetics of rice starch studied by non-isothermal calorimetric technique: influence of extraction method, water concentration and heating rate // Journal of Food Engineering. – 2004. – Vol. 62(4). – P.337-344. doi.org/10.1016/S0260-8774(03)00248-6.
75. Kinetic studies on cooking of rice / K. Suzuki, K. Kubota, M. Omich, H. Hosaka // Journal of Food Science. – 1976. – Vol. 41. – P.1180-1185. doi.org/10.1111/j.1365-2621.1976.tb14412.x.
76. Bakshi A., Singh R. Kinetics of water diffusion and starch gelatinization during rice parboiling // Journal of Food Science. – 1980. – Vol. 45. – P.1387-1392. doi.org/10.1111/j.1365-2621.1980.tb06561.x.
77. Birch G., Priestley R. Degree of gelatinization of cooked rice // Starch. – 1973. – Vol. 25 (3). – P.98-100. doi.org/10.1002/star.19730250308.
78. Kubota K. Studies on the soaking and cooking rate equations of soybean // Journal of Faculty of Applied and Biological Sciences. – 1979. – Vol. 18. – P.1-9. doi.org/10.15027/41410.
79. Kinetics of water diffusion and starch gelatinization during corn nixtamalization / E. Cabrera, J. Pineda, C. Duran De Bazua et al. // In B. M. McKenna (Ed.), Engineering and food. – 1984. – Vol. 1. – P.117-125.
80. Okechukwu P., Rao M. Kinetics of cowpea starch gelatinization based on granule swelling // Starch. – 1997. – Vol. 48 (2). – P.43-47. doi.org/10.1002/star.19960480203.
81. Shiotsubo T. Starch gelatinization at different temperatures as measured by enzymatic digestion method // Agricultural Biology and Chemistry. – 1983. – Vol. 47 (11). – P.2421-2425. doi.org/10.1080/00021369.1983.10865974.

82. Studies on the gelatinization rate of rice and potato starches / K. Kubota, Y. Hosokawa, K. Suzuki, H. Hosaka // Journal of Food Science. – 1979. – Vol. 44 (5). – P.1394-1397. doi.org/10.1111/j.1365-2621.1979.tb06446.x.
83. Effect of storage temperature on rice thermal properties / Z. Zhou, K. Robards, S. Helliwell, C. Blanchard // Food Research International. – 2010. – Vol. 43 (3). – P.709-715. doi.org/10.1016/j.foodres.2009.11.002.
84. Calzetta Resio A., Suarez C. Gelatinization kinetics of amaranth starch // International Journal of Food Science and Technology. – 2001. – Vol. 36 (4). – P.441-448. doi.org/10.1046/j.1365-2621.2001.00478.x.
85. Ojeda C., Tolaba M., Suarez C. Modeling starch gelatinization kinetics of milled rice flour // Cereal Chemistry. – 2000. – Vol. 77 (2). – P.145-147. doi.org/10.1094/CCHEM.2000.77.2.145.
86. Yeh A., Li J. Kinetics of phase transition of native, cross-linked and hydroxipropilated rice starches // Starch. – 1996. – Vol. 48 (1). – P.17-21. doi.org/10.1002/star.19960480106.
87. Ahmed J. Rheometric non-isothermal gelatinization kinetics of mung bean starch slurry: Effect of salt and sugar – Part 1. // Journal of Food Engineering. – 2012. – Vol. 109 (2). – P.321-328. doi.org/10.1016/j.jfoodeng.2011.08.014.
88. Lund D., Wirakartakusumah M. // A model for starch gelatinization phenomena // Engineering and food. – 1984. – Vol. 1. – P.425-432.
89. Crystal structure of A-amylose: a revisit from synchrotron microdiffraction analysis of single crystals / D. Popov, A. Buléon, M. Burghammer et al. // Macromolecules. – 2009. – Vol. 42 (4). – P.1167-1174. doi.org/10.1021/ma801789j.
90. Sattelle B., Almond A. Microsecond kinetics in model single- and double-stranded amylose polymers // Physical Chemistry Chemical Physics. – 2014. – Vol. 16. – P.8119-8126. doi.org/10.1039/c4cp00570h.
91. The effects of molecular fine structure on rice starch granule gelatinization dynamics as investigated by in situ small-angle X-ray scattering / J. Xu, Z. Li,

Y. Zhong et al. // Food Hydrocolloids. – 2021. – Vol. 121. – 107014. doi.org/10.1016/j.foodhyd.2021.107014.

92. ДСТУ 4286:2004. Крохмаль картопляний. Технічні умови. Технічні умови. – Введ. 01.07. 2005. – К.: Держспоживстандарт. – 2004. – 10 с.

93. ДСТУ 3976–2000. Крохмаль кукурудзяний сухий. Технічні умови. – Введ. 01.01.2001. –К.: Держспоживстандарт. – 2000. – 10 с.

94. A novel triple-wavelength colorimetric method for measuring amylase and amylopectin contents / J. Wang, Y. Li, Y. Tian et al. // Starch–Stärke. – 2010. – Vol. 62 (10). – P. 508-516. doi.org/10.1002/star.200900242.

95. ДСТУ 4643:2006. Декстрини. Технічні умови. – Введ. 01.07.2007. –К.: Держспоживстандарт. – 2006. – 12 с.

96. Changes in crystal structure of chickpea starch samples during processing treatments: An X-ray diffraction and starch moisture analysis study / Y. Sun, H. Ye, B. Hu et al. // Carbohydrate Polymers. – 2015. – V. 121. – P.169-174. doi.org/10.1016/j.carbpol.2014.12.048.

97. Thermal degradation of biodegradable edible films based on xanthan and starches from different sources / R.M.D. Soares, A.M.F. Lima, R.V.B. Oliveira et al. // Polymer Degradation and Stability. – 2005. – Vol. 90(3). – P. 449-454. doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2005.04.007

98. Kinetics of thermal degradation applied to starches from different botanical origins by non-isothermal procedures / L.S. Guinesi, A.L. da Roz, E. Corradini et al. // Thermochimica Acta. – 2006. – Vol. 447(2). – P. 190-196. doi.org/10.1016/j.tca.2006.06.002.

99. Kinetics and mechanism of thermal decomposition of cornstarches with different amylose/amylopectin ratios / X. Liu, L. Yu, F. Xie et al. // Starch–Stärke. – 2010. – Vol. 62(3-4). – P. 139-146. doi.org/10.1002/star.200900202.

100. Thermal degradation and stability of starch under different processing conditions / X. Liu, Y. Wang, L. Yu et al. // Starch–Stärke. – 2012. – Vol. 65(1-2). – P. 48-60. doi.org/10.1002/star.201200198.

101. Thermal degradation of starch sources: Green banana, potato, cassava, and corn - kinetic study by non-isothermal procedures / P. Pineda-Gómez, N.C. Angel-Gil, C. Valencia-Muñoz et al. // Starch–Stärke. – 2014. – Vol. 66(7-8). – P. 691-699. doi.org/10.1002/star.201300210.

102. Thermal behavior of sweet potato starch by non-isothermal thermogravimetric analysis / Y. Liu, L. Yang, C. Ma, Y. Zhang // Materials. – 2019. – Vol. 12(5). – 699. doi.org/10.3390/ma12050699.

103. Kinetics and thermodynamics of thermal degradation of different starches and estimation the OH group and H_2O content on the surface by TG/DTG-DTA / M. Pigłowska, B. Kurc, Ł. Rymaniak et al. // Polymers. – 2020. – Vol. 12(2). – 357. doi.org/10.3390/polym12020357.

104. Soliman A.A.A., EI-Shinnawy N.A., Mobarak F. Thermal behaviour of starch and oxidized starch // Thermochimica Acta. – 1997. – Vol. 296(1-2). – P. 149–153. doi.org/10.1016/S0040-6031(97)00040-3.

105. Aggarwal P., Dollimore D. A thermal analysis investigation of partially hydrolyzed starch // Thermochimica Acta. – 1998. – Vol. 319(1-2). – P. 17–25. doi.org/10.1016/S0040-6031(98)00355-4.

106. Aggarwal P., Dollimore D. The effect of chemical modification on starch studied using thermal analysis // Thermochimica Acta. – 1998. – Vol. 324(1-2). – P. 1–8. doi.org/10.1016/S0040-6031(98)00517-6.

107. O'Connell C. The effects of methylparaben on the gelatinization and thermal decomposition of corn starch // Thermochimica Acta. – 1999. – Vol. 340–341. – P. 183–194. doi.org/10.1016/S0040-6031(99)00263-4.

108. Smkovic I., Jakabb E. Thermogravimetry/mass spectrometry study of weakly basic starch-based ion exchanger // Carbohydrate Polymers. – 2001. – Vol. 45(1). – P. 53–59. doi.org/10.1016/S0144-8617(00)00230-7.

109. Characterization of starch–water interactions and their effects on two key functional properties: starch gelatinization and retrogradation / D. Donmez, L. Pinho, B. Patel et al. // Current Opinion in Food Science. – 2021. – Vol. 39. – P. 103-109. doi.org/10.1016/j.cofs.2020.12.018

110. Side-chain liquid-crystalline model for starch / T. Waigh, K. Kato, A. Donald et al. // Starch – Stärke. – 2000. – Vol. 52 (12). – P.450-460. doi.org/10.1002/1521-379X(200012)52:12<450::AID-STAR450>3.0.CO;2-5.

111. Horowitz H.H., Metzger G. A new analysis of thermogravimetric traces // Analytical Chemistry. – 1963. – Vol. 35(10). – 1464-1468. doi.org/10.1021/ac60203a013.

112. Relations between starch fine molecular structures with gelatinization property under different moisture content / E. Li, P. Cao, W. Cao, C. Li // Food Chemistry. – 2022. – Vol. 278. – 118955. doi.org/10.1016/j.carbpol.2021.118955.

113. Kizil R., Irudayaraj J., Seetharaman K. Characterization of Irradiated Starches by Using FT-Raman and FTIR Spectroscopy // Journal of Agricultural and Food Chemistry. – 2002. – Vol. 50(14). – 3912–3918. doi.org/10.1021/jf011652p.

114. Evaluation of the phase composition of amylose by FTIR and isothermal immersion heats / P. Bernazzani, V.K. Peyyavula, S. Agarwal, R.K. Tatikonda // Polymer. – 2008. – Vol. 49(19). – P. 4150-4158. doi.org/10.1016/j.polymer.2008.07.022.

115. Myrhorodska V., Avdienko T., Nikolenko N. Peculiarities of the Preparation of Acid Dextrin // Abstracts of reports EASTWEST Chemistry Conference. – Lviv. – 2018. – P. 168.

116. Отримання модифікованих крохмалів та їх властивості / С.С. Должиков, В.Д. Миргородська, Т.М. Авдієнко, М.В. Ніколенко // Тези V Міжнародної науково – практичної конференції «Хімія, біо- і нанотехнології, екологія та економіка в харчовій та косметичній промисловості». – Харків: НТУ «Харківський політехнічний інститут». – 2017. – С. 211.

117. Вплив термічної обробки крохмалю на його кристалічну структуру та динамічну в’язкість крохмальних клейстерів / В.Д.

Миргородська-Терентьєва, М.В. Ніколенко, К.О. Бухал, Т.М. Авдієнко // Питання хімії та хімічної технології. – 2023. – Vol. 2. – С. 108-116. doi.org/10.32434/0321-4095-2023-147-2-108-116.

118. Hydrothermal leaching of amylose from native, oxidized and heat-treated starche / M.V. Nikolenko, V.D. Myrhorodska-Terentieva, Yu. Sakhno et al. // Processes. – 2023. – Vol. 11(5). – 1464. doi.org/10.3390/pr11051464.

119. Механізм вилуговування амілози з нативного і термооброблених крохмалів у гарячій надлишковій воді / В.Д. Миргородська-Терентьєва, М.В. Ніколенко, І.Л. Коваленко, Т.М. Авдієнко // Питання хімії та хімічної технології. – 2023. – Vol. 1. – С. 73-81. doi.org/10.32434/0321-4095-2023-146-1-73-81.

120. Dickinson C.F., Heal G.R. Solid–liquid diffusion controlled rate equations // Thermochimica Acta. – 1999. – Vol. 340–341. – P. 89–103. doi.org/10.1016/S0040-6031(99)00256-7.

121. Li H., Li J., Guo L. Rheological and pasting characteristics of wheat starch modified with sequential triple enzymes // Carbohydrate Polymers. – 2020. – Vol. 230. – 115667. doi.org/10.1016/j.carbpol.2019.115667.

122. The effects of the chain-length distributions of starch molecules on rheological and thermal properties of wheat flour paste // Z. Zhang, E. Li, X. Fan et al. // Food Hydrocolloids. – 2020. – Vol. 101. – 105563. doi.org/10.1016/j.foodhyd.2019.105563.

123. Rheological nature and dropping performance of sweet potato starch dough as influenced by the binder pastes / Y. Wang, F. Ye, J. Liu et al. // Food Hydrocolloids. – 2018. – Vol. 85. – P. 39-50. doi.org/10.1016/j.foodhyd.2018.07.001.

124. Rheological and textural insights into the blending of sweet potato and cassava starches: In hot and cooled pastes as well as in fresh and dried gels / S. Li, F. Ye, Y. Zhou et al. // Food Hydrocolloids. – 2019. – Vol. 89. – P. 901-911. doi.org/10.1016/j.foodhyd.2018.11.041.

125. Матвеенко В.Н., Кирсанов Е.А. Структурное обоснование неньютоновского течения // Вестн. Моск. ун-та. – 2017. – Vol. 2. – С.59-82.

126. Van der Sman R.G.M., Mauer L.J. Starch gelatinization temperature in sugar and polyol solutions explained by hydrogen bond density // Food Hydrocolloids. – 2019. – Vol. 94. – P. 371-380. doi.org/10.1016/j.foodhyd.2019.03.034.

127. A new basis set exchange: An open, up-to-date resource for the molecular sciences community / B.P. Pritchard, D. Altarawy, B. Didier et al. // Journal of Chemical Information and Modeling. – 2019. – Vol. 59(11). – 4814-4820. doi.org/10.1021/acs.jcim.9b00725.

128. Tomasi J., Mennucci B., Camm R. Quantum mechanical continuum solvation models // Chemical Reviews. – 2005. – Vol. 105(8). – 2999-3094. doi.org/10.1021/cr9904009.

129. Marenich A.V., Cramer C.J., Truhlar D.G. Universal solvation model based on solute electron density and on a continuum model of the solvent defined by the bulk dielectric constant and atomic surface tensions // The Journal of Physical Chemistry B. – 2009. – Vol. 113(18). – 6378-6396. doi.org/10.1021/jp810292n.

130. Espinosa E., Molins E., Lecomte C. Hydrogen bond strengths revealed by topological analyses of experimentally observed electron densities // Chemical Physics Letters. – 1998. – Vol. 285(3-4). – P.170-173. doi.org/10.1016/S0009-2614(98)00036-0.

131. Hydrothermal Leaching of Amylose from Native, Oxidized and Heat-Treated Starches // M. V. Nikolenko, V. D. Myrhorodska-Terentieva, Y. Sakhno et al. // Processes. – 2023. – Vol. 11(5). – 1464. doi.org/10.3390/pr11051464.

132. Pseudocatalytic acceleration of hydrothermal leaching of amylose from starch in acidic media / V.D. Myrhorodska-Terentieva, M.V. Nikolenko, I.V.

Sknar, Ye.S. Osokin, O.V. Prylovskyi, O.V. Volnyanska, M.O. Mironyak // Voprosy khimii i khimicheskoi tekhnologii. – 2023. – Vol. 5. – С. 89-97.

133. Миргородська В.Д., Авдієнко Т.М., Ніколенко М.В. Хроматографічний аналіз крохмалю та його похідних // Тези IV Міжнародної (XIV Українська) наукової конференції студентів, аспірантів і молодих учених «Хімічні проблеми сьогодення». – Вінниця: ТОВ "Нілан-ЛТД". – 2021. – С. 143.

134. Миргородська В., Авдієнко Т., Ніколенко М. Спектрофотометричне визначення складових крохмалю // Тези 86-ї Міжнародної наукової конференції молодих учених, аспірантів і студентів "Наукові здобутки молоді – вирішенню проблем харчування людства у XXI столітті". – К.: НУХТ. – 2020. – Ч.2. – С. 253.

135. Миргородська В.Д., Авдієнко Т.М., Ніколенко М.В. Дослідження кінетики процесу одержання декстрину // Тези Міжнародної науково-технічної онлайн конференції «Харчова хімія. Сучасні методи виробництва продуктів харчування, харчові добавки, пакувальні матеріали». – Львів: Нац. ун-т «Львівська політехніка». – 2020. – С. 17.

136. Synthesis of Calcium Orthophosphates by Chemical Precipitation in Aqueous Solutions: The Effect of the Acidity, Ca/P Molar Ratio, and Temperature on the Phase Composition and Solubility of Precipitates / M.V. Nikolenko, K.V. Vasylenko, V.D.Myrhorodska et al. // Processes. – 2020. – Vol. 8 (9). – 1009. doi.org/10.3390/pr8091009.

137. Синтез ортофосфатів кальцію методом хімічного осадження: переоцінка добутків розчинності гідроксиапатитів / М.В. Ніколенко, К.В. Василенко, В.Д. Миргородська, І.М. Рищенко // Питання хімії та хімічної технології. – 2020. – Vol. 6. – С. 124-133. doi.org/10.32434/0321-4095-2020-133-6-124-133.

138. Очищення прекурсорів синтезу ортофосфатів кальцію методом співосадження / М.В. Ніколенко, К.В. Василенко, В.Д. Миргородська та

ін. // Питання хімії та хімічної технології. – 2021. – Vol. 2. – С. 81-89. doi.org/10.32434/0321-4095-2021-135-2-81-89.

139. Миргородська Вікторія, Авдієнко Тетяна, Ніколенко Микола. Обґрунтування вибору модифікуючого агента для одержання кислотного декстрину // Тези 85-ї Ювілейної Міжнародної наукової конференції молодих учених, аспірантів і студентів "Наукові здобутки молоді – вирішенню проблем харчування людства у XXI столітті". – К.: НУХТ. – 2019. – С. 230.

140. Миргородська В.Д., Авдієнко Т.М., Ніколенко М.В. Моделювання хіміко – технологічного процесу одержання декстрину // Стаття у сьомій міжнародній науково-практичній конференції «Комп'ютерне моделювання в хімії та технологіях і системах сталого розвитку – КМХТ-2019. – Київ. – КПІ ім. І. Сікорського. – 2019. – С. 228-233.

141. Дослідження факторів, що мають вплив на процес модифікації крохмалів / В.Д. Миргородська, С.С. Должиков, Т.М. Авдієнко, М.В. Ніколенко // Тези І Міжнародної (XI Української) наукової конференції студентів, аспірантів і молодих учених «Хімічні проблеми сьогодення». – Вінниця: ТОВ "Нілан-ЛТД". – 2018. – С. 252.

142. Миргородська В.Д., Авдієнко Т.М., Ніколенко М.В. Вплив модифікуючих агентів на процес одержання кислотного декстрину // IX Міжнародна науково-технічна конференція студентів, аспірантів та молодих вчених «Хімія та сучасні технології»: Тези допов. – Дніпро. – УДХТУ. – 2019. – Том 2. – С.86.

ДОДАТОК А

Список публікацій за темою дисертації

1. Hydrothermal leaching of amylose from native, oxidized and heat-treated starche / M.V. Nikolenko, V.D. Myrhorodska-Terentieva, Yu. Sakhno, D.P. Jaisi, B. Likozar, A. Kostyniuk // *Processes.* – 2023. – Vol. *11(5).* – 1464. doi.org/10.3390/pr11051464.
2. Pseudocatalytic acceleration of hydrothermal leaching of amylose from starch in acidic media / V.D. Myrhorodska-Terentieva, M.V. Nikolenko, I.V. Sknar, Ye.S. Osokin, O.V. Prylovskyi, O.V. Volnyanska, M.O. Mironyak // Voprosy khimii i khimicheskoi tekhnologii. – 2023. – Vol. 5. – C.89-97.
3. Вплив термічної обробки крохмалю на його кристалічну структуру та динамічну в'язкість крохмальних клейстерів / В.Д. Миргородська-Терентьєва, М.В. Ніколенко, К.О. Бухал, Т.М. Авдієнко // Питання хімії та хімічної технології. – 2023. – Vol. 2. – С. 108-116. doi.org/10.32434/0321-4095-2023-147-2-108-116.
4. Механізм вилуговування амілози з нативного і термооброблених крохмалів у гарячій надлишковій воді / В. Д. Миргородська-Терентьєва, М.В. Ніколенко, І.Л. Коваленко, Т.М. Авдієнко // Питання хімії та хімічної технології. – 2023. – Vol. 1. – С. 73-81. doi.org/10.32434/0321-4095-2023-146-1-73-81.
5. Очищення прекурсорів синтезу ортофосфатів кальцію методом співосадження / М.В. Ніколенко, К.В. Василенко, В.Д. Миргородська, В.П. Кришень, І.М. Рищенко // Питання хімії та хімічної технології. – 2021. – Vol. 2. – С. 81-89. doi.org/10.32434/0321-4095-2021-135-2-81-89.
6. Synthesis of Calcium Orthophosphates by Chemical Precipitation in Aqueous Solutions: The Effect of the Acidity, Ca/P Molar Ratio, and Temperature on the Phase Composition and Solubility of Precipitates / M.V. Nikolenko, K.V. Vasylenko, V.D.Myrhorodska, A. Kostyniuk, B.

Likozar // *Processes.* – 2020. – Vol. *8(9).* – 1009. doi.org/10.3390/pr8091009.

7. Синтез ортофосфатів кальцію методом хімічного осадження: переоцінка добутків розчинності гідроксиапатитів / М.В. Ніколенко, К.В. Василенко, В.Д. Миргородська, І.М. Рищенко // Питання хімії та хімічної технології. – 2020. – Vol. 6. – С. 124-133. doi.org/10.32434/0321-4095-2020-133-6-124-133.
8. Миргородська В.Д., Авдієнко Т.М., Ніколенко М.В. Хроматографічний аналіз крохмалю та його похідних // Тези IV Міжнародної (XIV Українська) наукової конференції студентів, аспірантів і молодих учених «Хімічні проблеми сьогодення». – Вінниця: ТОВ "Нілан-ЛТД". – 2021. – С. 143.
9. Миргородська Вікторія, Авдієнко Тетяна, Ніколенко Микола Спекторофотометричне визначення складових крохмалю // Тези 86-ї Міжнародної наукової конференції молодих учених, аспірантів і студентів "Наукові здобутки молоді – вирішенню проблем харчування людства у XXI столітті". – К.: НУХТ. – 2020. – Ч.2. – С. 253.
10. Миргородська В.Д., Авдієнко Т.М., Ніколенко М.В. Дослідження кінетики процесу одержання декстрину // Тези Міжнародної науково-технічної онлайн конференції «Харчова хімія. Сучасні методи виробництва продуктів харчування, харчові добавки, пакувальні матеріали». – Львів: Нац. ун-т «Львівська політехніка». – 2020. – С. 17.
11. Миргородська В.Д., Авдієнко Т.М., Ніколенко М.В. Вплив модифікуючих агентів на процес одержання кислотного декстрину // Тези IX Міжнародної науково-технічної конференції студентів, аспірантів та молодих вчених «Хімія та сучасні технології». – Дніпро. – УДХТУ. – 2019. – Том 2. – С. 86.

12. Миргородська В.Д., Авдієнко Т.М., Ніколенко М.В. Моделювання хіміко – технологічного процесу одержання декстрину // Стаття у сьомій міжнародній науково-практичній конференції «Комп'ютерне моделювання в хімії та технологіях і системах сталого розвитку – КМХТ-2019. – Київ. – КПІ ім. І. Сікорського. – 2019. – С. 228-233.
13. Миргородська Вікторія, Авдієнко Тетяна, Ніколенко Микола. Обґрунтування вибору модифікуючого агента для одержання кислотного декстрину // Тези 85-ї Ювілейної Міжнародної наукової конференції молодих учених, аспірантів і студентів "Наукові здобутки молоді – вирішенню проблем харчування людства у XXI столітті". – К.: НУХТ. – 2019. – С. 230.
14. Дослідження факторів, що мають вплив на процес модифікації крохмалів / В.Д. Миргородська, С.С. Должиков, Т.М. Авдієнко, М.В. Ніколенко // Тези I Міжнародної (XI Української) наукової конференції студентів, аспірантів і молодих учених «Хімічні проблеми сьогодення». – Вінниця: ТОВ "Нілан-ЛТД". – 2018. – С. 252.
15. Myrhorodska Viktoriia, Avdienko Tatyana, Nikolenko Nikolai. Peculiarities of the Preparation of Acid Dextrin // Abstracts of reports EASTWEST Chemistry Conference. – Lviv. – 2018. – P. 168.
16. Отримання модифікованих крохмалів та їх властивості / С.С. Должиков, В.Д. Миргородська, Т.М. Авдієнко, М.В. Ніколенко // Тези V Міжнародної науково – практичної конференції «Хімія, біо- і нанотехнології, екологія та економіка в харчовій та косметичній промисловості». – Харків: НТУ «Харківський політехнічний інститут». – 2017. – С. 211.

ДОДАТОК Б

Акт випробувань від ТОВ «Корса»

«ЗАТВЕРДЖУЮ»
Директор ВТЛ ТОВ «Корса»

Гайова О.О

4 липня 2023 р.

Акт
випробувань способу синтезу інкорпорованого декстрину

Метою випробувань було підтвердження можливості одержання нового типу модифікованого крохмалю, а саме декстрину, що інкорпоровано наночастками фосфатів кальцію. Відомо, що властивості декстринів визначаються співвідношенням швидкостей процесів зшивання та розщеплення макромолекул полісахаридів, що мають місце під час термообробки крохмалю. У ДВНЗ «Український державний хіміко-технологічний університет» запропоновано новий вид модифікації декстринів шляхом інкорпорації (тобто включення до складу) наночасток інертних реагентів. Встановлено, що наночастки інертних реагентів перешкоджають зближенню макромолекул полісахаридів та їх хімічному об'єднанню за рахунок конденсації гідроксильних груп. В якості інкорпорованих малорозчинних сполук запропоновано використовувати фосфати кальцію, оскільки ці солі відносяться до харчових добавок і тому не перешкоджають використанню інкорпорованих декстринів у харчових технологіях. При клейстеризації інкорпорованих крохмалів наночастки залишаються в колоїдному стані і впливають на такі фізико-хімічні властивості крохмального клейстеру, як в'язкість, щільність, стійкість до синерезису тощо.

Спосіб одержання інкорпорованого декстрину полягає у синтезі наночасток фосфатів кальцію безпосередньо у середовищі крохмальних гранул. На першому етапі синтезу проводиться послідовне настоювання нативного крохмалю у розчинах хлориду кальцію і ортофосфатної кислоти. Потім крохмаль промивають, висушують та піддають термообробці в інтервалі температур 50-180°С.

В умовах ТОВ «Корса» (м. Дніпро) було проведено випробування запропонованого в ДВНЗ УДХТУ способу синтезу інкорпорованого фосфатами кальцію декстрину.

Методика синтезу інкорпорованого фосфатами кальцію декстрину: за кімнатної температури до 1,0 кг картопляного крохмалю додавали 5 л розчину хлориду кальцію з масовою концентрацією 5,5 %. Суспензію витримували при періодичному перемішуванні 6 годин. Потім розчин зливали, крохмаль промивали водою способом декантації і додавали 5 л розчину ортофосфорної кислоти з концентрацією 1 %, який нейтралізували аміаком до pH 3-3,5. Оброблений крохмаль промивали водою, висушували, розділяли на 5 частин і піддавали термообробці у сушильній шафі впродовж 2 годин за температур 50, 60, 80, 100 і 120 °С.

У випробуваннях використовували картопляний крохмаль вищого ґатунку (ДСТУ 4286:2004) з масовою часткою вологи 19,9% і загальної золи 0,30%. Для порівняння властивостей синтезованих інкорпорованих декстринів були проведені вимірювання кінематичних в'язкостей їх клейстерних розчинів.

Методика одержання клейстерів для проведення вимірювань в'язкості: до 100 мл дистильованої води, нагрітої до 70 °С, додавали при перемішуванні 1,00 г крохмалю. Суспензію витримували одну годину на водяній бані при перемішуванні, а потім охолоджували до кімнатної температури і відстоювали. Розчин над осадом використовували для вимірювання кінематичної в'язкості за допомогою капілярного віскозиметру Оствальда.

Для документів

ЗГІДНО З ОРИГІНАЛОМ
Вчений секретар
ВДНЗ УДХТУ Лариса Руднєва

Результати вимірювань кінематичної в'язкості розчинів клейстерів, що отримані з підготовлених зразків інкорпорованих декстринів та вихідного картопляного крохмалю, наведені в табл. 1.

Таблиця 1. – Кінематична в'язкість розчинів клейстерів, що одержані із термооброблених інкорпорованого і нативного крохмалів. (n = 5; P = 0,95).

Температура, °С	Кінематична в'язкість 1% клейстерів інкорпорованих декстринів, мм²/с	Кінематична в'язкість 1% клейстерів нативного крохмалю, мм²/с
50	10,1 ± 0,9	23,3 ± 0,6
60	8,9 ± 0,6	18,8 ± 0,5
80	7,5 ± 0,5	15,9 ± 0,5
100	7,0 ± 0,4	14,7 ± 0,4
120	6,4 ± 0,4	12,3 ± 0,8

Дані табл. 1 показують, що інкорпорація крохмалю ортофосфатами кальцію сприяє розщепленню полісахаридів при термообробці, що відображається у зменшенні в'язкості їх клейстерних розчинів в порівнянні з клейстерами нативного крохмалю.

У табл. 2 представлено матеріальний баланс процесу синтезу інкорпорованих декстринів. Нев'язка балансу в 1,5% пояснюється випаровуванням води при висушуванні крохмалю.

Таблиця 2. – Матеріальний баланс процесу синтезу інкорпорованих декстринів.

Надходження		Витрата	
Речовини	m, кг	Речовина	m, кг
1. Крохмаль	1,0	1. Крохмаль	0,98
2. $CaCl_2$ (5,5 % розчин)	5,2	2. Розчин $CaCl_2$	4,8
3. H_3PO_4 (1 % розчин)	5,0	3. Розчин суміші $NH_4H_2PO_4$ та H_3PO_4	4,9
4. NH_3 (25 % розчин)	0,3	4. Розчин після промивання крохмалю	3,6
5. Вода для промивання	3,0		
Всього	14,5	Всього	14,28

В табл.3 наведені результати дослідження синтезованих декстринів за їх відповідністю ДСТУ 4380:2005 по органолептичним та фізико-хімічним показникам для використання у харчовій промисловості.

Таблиця 3 – Органолептичні та фізико-хімічні показники декстринів.

Назва показника	Характеристика	Показники зразків Інкорпорованого декстрину
Зовнішній вигляд	Однорідний порошок	Відповідає нормам
Колір	Білий, палевий чи жовтий	Білий
Запах	Властивий крохмалю (без стороннього запаху)	Властивий крохмалю
Масова частка вологи	10,0-14,0	10,1-13,9
Величина pH	5,0-8,0	6,5
Здатність набухати, см³/г	2,5	2,5

Міністерство освіти і науки України Державний вищий навчальний заклад Українська державна академія хіміко-технологічних досліджень
Для документів
ЗГІДНО З ОРИГІНАЛОМ
Вчений секретар ДНДІ ОУКТУ

В ході проведених випробувань встановлено, що одержані зразки інкорпорованих декстринів відповідають нормам ДСТУ 4380:2005.

Від ДВНЗ УДХТУ:

Завідувач кафедри АХ і ХТХД та КЗ

_____ проф. Ніколенко М.В.

Аспірантка кафедри АХ і ХТХД та КЗ

_____ Миргородська-Терентьєва В.Д.

Від ТОВ «Корса»:

Інженер ВТЛ ТОВ «КОРСА»

_____ Кайгородцева О.А.

Для документів

ЗГІДНО З ОРИГІНАЛОМ

Вчений секретар

УДХТУ Марина Рудкова