

Cercetarea gradului de modificare chimică a unor amidonuri prin metoda amilografică

MIHAI LEONTE^{1*}, TRAIAN FLOREA²

¹Universitatea Bacău, Calea Mărăești, Nr. 157, 600115, Bacău, România

²Universitatea „Dunărea de Jos” Str. D. Omnească, Nr. 47, 800008, Galați, România

The amylographic behaviour for products like carboxymetil starch obtained in different reaction conditions was looked into. The procedure specific feature is the chemical modification that takes place in a heterogeneous medium though the reaction of the reactant starch particle in indestructible conditions.

Keywords: amylographic, carboxymetil starch, heterogeneous medium

Urmărirea gradului de transformare chimică a macromoleculilor poliglucanice și a structurii granulelor sub acțiunea agenților chimici și a condițiilor de mediu de reacție prin metoda grafică, a permis elucidarea unor procese și mecanisme de reacție pe care le redăm în lucrarea de față [1-7].

Materiale și metode de cercetare

S-a studiat comportarea amilografică a unor produse de tipul carboximetilamidon (CMA) obținute în diferite condiții de reacție.

Particularitatea procedurii constă în aceea că modificarea chimică se realizează în mediu heterogen prin atacul reactantului asupra granulei de amidon în condiții nedestructibile. Reacția de obținere a CMA decurge după schema din figura 1:

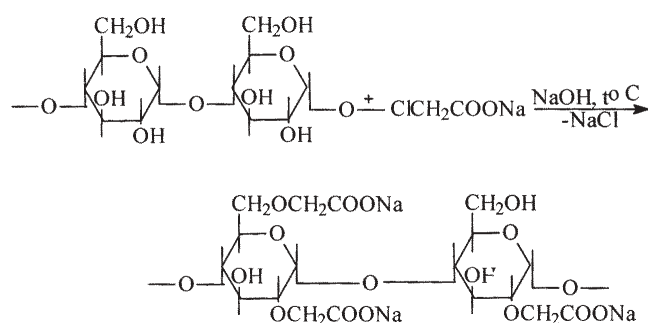


Fig. 1. Carboximetilamidon CMA

Amidonurile utilizate în sinteză au provenit de la Fabrica de amidon Tg. Secuiesc (simboluri I.C.T.-1 de cartofi și I.C.T. - 2 de porumb) și de la fabrica similară din Brăila (simboluri AB - 1, AB - 2, ambele amidon de porumb).

Viscozitatea s-a determinat la concentrația de 2% amidon în soluție de KOH 1 N cu viscosimetrul Hoppler, la 25°C.

Carboximetil amidonurile sintetizate au fost testate ca agenți de îngroșare (aglutinați) ai pastelor din imprimăria textilă și de aceea, capacitatea aglutinantă s-a raportat la un produs comercial consacrat pe piața mondială și anume Solvitose C-5 produs de firma Scholten-Olanda.

Gradul de gelificare a marilor și a probelor tratate chimic s-a cercetat cu amilografal Branbender modificat pentru a lucra cu și fără încălzire, curbele trasate la temperatura camerei au fost în general asemănătoare, prezentând doar în câteva cazuri creșteri de viscozitate, dar ne semnificative pentru studiul gelificării. De aceea probele s-au cercetat prin trasarea curbelor la cald. Temperatura inițială a suspensiei de amidon în apă distilată este 20°C. Încălzirea s-a făcut cu viteză constantă de 10°C în 3 min. Cantitatea de apă adăugată la formarea suspensiei s-a calculat în funcție de umiditatea probei analizate; amestecarea a durat 2 min și s-a făcut în vasul cu agitator din dotarea aparatului.

Deoarece unele probe ca CMA 1/9 și CMA 1/23 nu au putu fi studiate în concentrații mai mari de 6,66%, toate amilogramele, inclusiv la probele cu viscozitate mică în timpul încălzirii, s-au trasat la această concentrație.

Întreruperea înregistrării curbelor s-a făcut în funcție de comportarea gelului la temperaturi din ce în ce mai ridicate. Astfel, la cele cu viscozitate crescătoare, întreruperea înregistrării s-a făcut după ce s-a trecut prin maximum unei amilograme clasice, sau la fierberea gelului. La alte probe, la care viscozitatea a scăzut mai mult sau mai puțin uniform pe măsura creșterii temperaturii, înregistrarea s-a întrerupt în jur de 85°C, temperatură la care începe o accentuată hidroliză a gelului format.

Tabelul 1
PRINCIPALELE CARACTERISTICI ALE AMIDONURILOR UTILIZATE

Simbol	Proveniență	mg I ₂ /100 mg amidon	Umiditate	Aciditate	Pcte. negre	Visc. (cP)
ICT - 1	cartofi	20,8	11,5	1,12	3,0	98
ICT - 2	porumb	21,2	12,2	1,60	6,0	118
AB - 1	porumb	19,8	14,5	1,82	15,0	102
AB - 2	porumb	19,2	14,6	1,80	15,0	89

* Tel.: (+40) 0234 542411

Alte caracteristici fizico-chimice ale produ^oilor studiaⁱ s-au determinat dup^a metode din literatura de specialitate.

Rezultate ^oi discu^Ńii

În desf^aurarea cercet^arilor s-au urm^arit dou^a aspecte distincte, care concur^a la stabilirea unei tehnologii adecvate pentru ob^Ńinerea industrial^a a produ^oilor din clasa CMA:

- influen^Ńa naturii materiei prime asupra eficien^Ńei tratamentului chimic, respectiv efectul opera^Ńiiilor de sp^alare, uscare ^oi uneori de neutralizare, asupra comport^arii la dizolvare ^oi la prepararea pastelor de ^oalt^a viscozitate dar cu con^Ńinut redus de substan^Ńă uscat^a;

- efectul condi^Ńiiilor de reac^Ńie asupra gradului de transformare chimic^a ^oi dependen^Ńa dintre acest grad ^oi comportarea aglutinant^a a pastelor ob^Ńinute cu amidonuri modificate.

Pentru compararea din punct de vedere al valorii de ^Ńntrebu^Ńarea a CMA, caracteristicile fizice ^oi chimice au fost comparate cu cele ale unui produs consacrat ^oi anume Solvitose.

Produsul Solvitose C-5, luat ca etalon, prezint^a amilograma din figura 1, din care se observ^a un maxim de gelific^are de 600 U.B. ^Ńn jur de 35°C, deci dup^a 5 minute de la ^Ńnceperea ^Ńnregistr^arii adic^a dup^a o u^ooar^a ^Ńnc^alzire. Din acest motiv s-a examinat ^oi curba trasat^a la rece, constat^andu-se o ^Ńnt^aziere ^Ńn apari^Ńia maximului de 10 minute, fapt ce dovede^ote c^a viscozitatea nu a crescut at^Ńt datorit^a cre^oterii temperaturii c^ot ^oi datorit^a unei omogeniz^ari incomplete ^Ńn timpul scurt afectat (2 min).

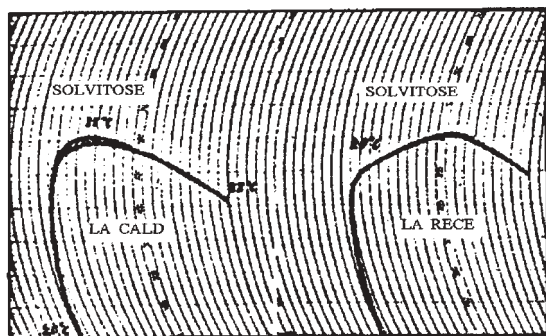


Fig. 2 Amilograma produsului Solvitose C-5 în apă distilată la cald ^oi la rece

Aceasta dovede^ote c^a produsul formeaz^a gel cu viscozitate maxim^a, deci randament optim de utilizare, dup^a omogenizare timp de 10 - 15 min la rece sau 5 - 7 min la 35°C cu cantitate necesar^a de ap^a.

O serie de sinteze de CMA s-a efectuat cu amidon ICT - 1 ^oi 2 a c^oror amilogram^a, comparativ cu cea a produsului sodat se redau ^Ńn figura 2.

Amilogramele arat^a o comportare similar^a, caracteristic^a amidonului ^Ńn stare nativ^a, adic^a gelifierea ^Ńncepe la 72 - 73°C ^oi atinge un maxim la 88 - 90°C, dup^a care viscozitatea scade datorit^a hidrolizei gelului format. Se constat^a c^a valoarea maximului de gelific^are este mai mare cu aproape 100 U.B. la proba de amidon de porumb, ceea ce-i confer^a un plus de calitate la utilizare ^Ńn sintez^a CMA.

Aceea^oi curb^a s-a ob^Ńinut ^oi la trasarea curbei amilografice a produsului sodat ICT - 1 - Na, cu deosebire c^a maximul de viscozitate este cu 50 U.B. mai ridicat ca la martorul ICT - 1, iar temperatura atins^a de gel ^Ńn acest punct este cu 5°C mai mic^a. Aceste dou^a date arat^a o foarte slab^a modificare a granulei ^oi structurii polimere a catenelor.

De aici s-a tras concluzia c^a etapa de sodare a amidonului ^Ńnaintea esterific^arii cu acid monoclor acetic

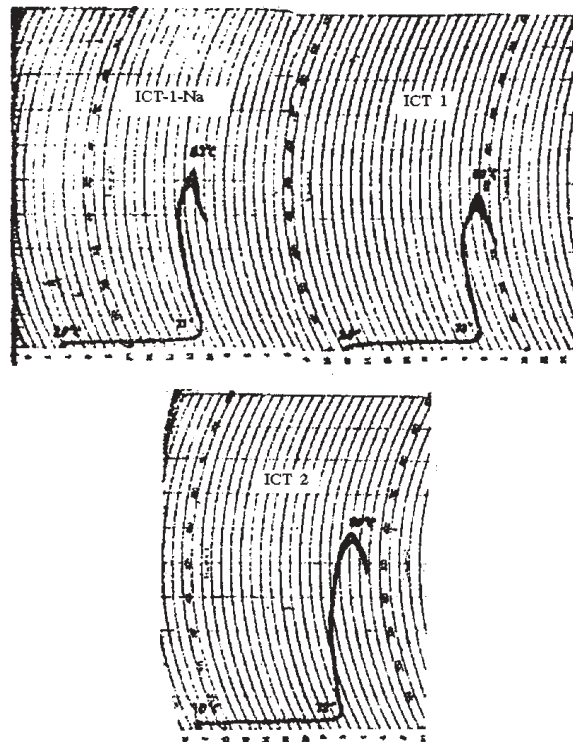


Fig. 3 Amilogramele amidonurilor ICT-1 ^oi 2, comparative cu cea a produsului sodat ICT - 1 - Na

este esen^Ńial^a ^oi c^a de eficien^Ńa reac^Ńiei de formare a centrelor AMID-O⁺Na⁺ va depinde direct gradul de substitu^Ńie, iar de modul de dezintegrare a granulei ^Ńn condi^Ńiiile sod^arii (temperatur^a, durat^a, rapoarte molare dintre reactan^Ńi etc) va depinde direct de uniformitatea reparti^Ńiei grupelor substituente pe catenele polimere.

Modificarea adecvat^a a condi^Ńiiilor de sodare a amidonului de plecare a permis ulterior ob^Ńinerea unei game largi de produ^oi CMA av^ond grade de substitu^Ńie de la 0,2-1,2 (maxim 3). O alt^a serie de sinteze s-a efectuat cu amidon AB - 1 ^oi 2 provenite de la Fabrica de amidon din Br^aila. Amilogramele trasate la studiul acestor dou^a probe sunt asem^ana^otoare cu celelalte probe martor amintite mai ^Ńnainte, ceea ce se observ^a ^oi din figura 3.

Cu toate asem^ana^oriile de comportament amilografic, dup^a tratamentul chimic adecvat, amidonurile au prezentat modific^ari profunde ^oi care se vor eviden^Ńia din diagramele figurilor 4 ^oi 5. Pentru o mai bun^a corelare a datelor amilografice cu caracterul chimic general al produ^oilor studiaⁱ, ^Ńn tabelul 2 se redau principalele caracteristici fizico-chimice ale CMA sintetizate din materiile prime indicate mai ^Ńnainte.

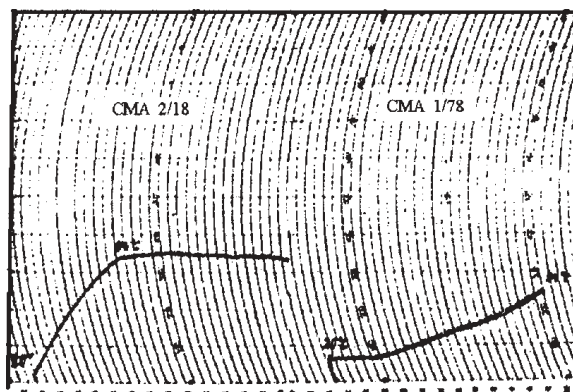


Fig. 4 Amilogramele amidonului de porumb AB-1 ^oi AB-2

Tabelul 2
PRINCIPALELE CARACTERISTICI FIZICO-CHIMICE ALE AMIDONURILOR MODIFICATE PRIN
ESTERIFICARE (CMA)

Nr. crt	Simbol	Amidon	(%) Substanță		Sodiu (%) Clor (%)			Grad subst.	
			Uscată	Activă	Total alc.	ionic	org.		
1.	Solvitose C5	Cartofi	88,2	87,4	5,64	-	-	-	0,45
2.	CMA 1/9	Porumb	91,8	89,9	5,98	-	4,28	0,61	0,56
3.	CMA 2/9	Cartofi	84,4	84,2	5,90	0,45	5,21	0,82	0,48
4.	CMA 1/23	Porumb	81,7	81,5	7,26	0,16	7,39	0,79	0,41
5.	CMA 2/23	Cartofi	82,5	82,1	6,95	0,06	6,12	0,61	0,52
6.	CMA 1/78	Cartofi	84,6	82,4	3,30	0,82	6,21	1,12	0,26
7.	CMA 2/78	Porumb	90,0	89,2	6,20	0,95	7,12	1,24	0,56

Probele CMA 1/78 și CMA 2/78 examinate comparativ, dovedesc o gelifiere parțială a granulelor de amidon, care se oglindește la CMA 1/78 în viscozitatea inițială uor crescută, iar la a doua în viscozitatea crescătoare în raport cu temperatura. La primul produs viscozitatea crește uniform de la 40 până la 96°C, când atinge un maxim la 54 - 60°C, după care rămâne constantă până la fierbere.

Comparativ cu Solvitose C-5, aceste probe au un maxim de gelifiere mult mai scăzut și anume CMA 1/78 are la 35°C o viscozitate de 70 U.B., iar a doua are la aceeași temperatură 300 U.B., ceea ce confirmă ipoteza că un grad de substituție mai ridicat favorizează o creștere mai accentuată a mărimilor viscozimetrice. În proba CMA 2/78 tratamentul chimic a fost mult mai eficace distrugând o bună parte din capacitatea de gelifiere a amidonului nativ.

De fapt rețeta de obținere a CMA 2/78 a fost verificată ca reproductibilitate pe o instalație pilot de laborator.

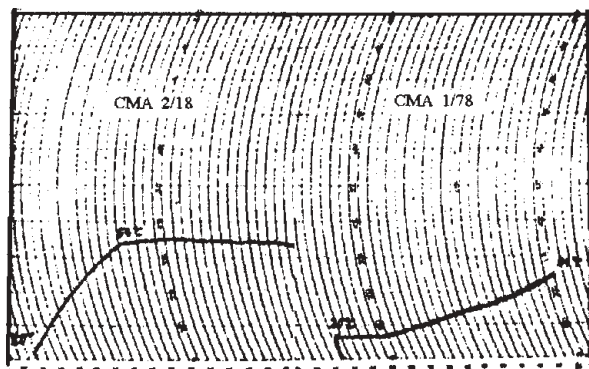


Fig. 5 Amilogrammele produselor CMA 1/78 și a CMA 2/78

În cazul experimentărilor de sinteză s-a urmărit, după un număr mare de încercări, obținerea unor produse similare Solvitose C-5, au fost CMA 1 și 2/9, respectiv CMA 1 și 2/23. Se pare că acest lucru s-a reușit în parte cu variantele 1/9 și 1/23. Amilogrammele probelor sunt redată în figura 5.

Proba CMA 2/23 are viscozitatea inițială de 200 U.B., iar la 87°C atinge un maxim de 400 U.B., pe când la CMA 2/9 modificarea chimică este mai uniformă și granula dezintegrată, deoarece chiar după omogenizare viscozitatea este de 420 U.B., valoare ce scade foarte puțin cu temperatura. Produsul CMA 1/9 s-a comportat cel mai bine, foarte aproape fiind și CMA 1/23. Viscozitatea Brabender a fost cu 250 unități mai mare la aceste probe ca la martorul Solvitose. Comportarea termică a fost de asemenea superioară martorului analizat.

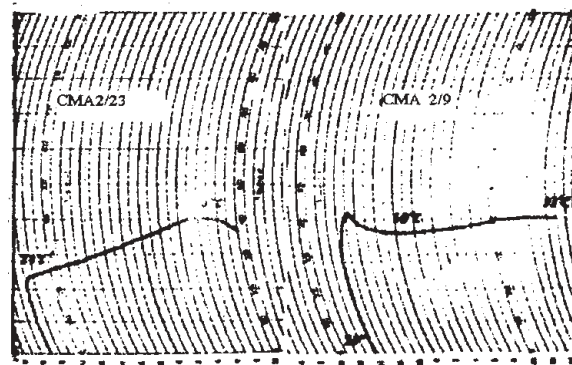
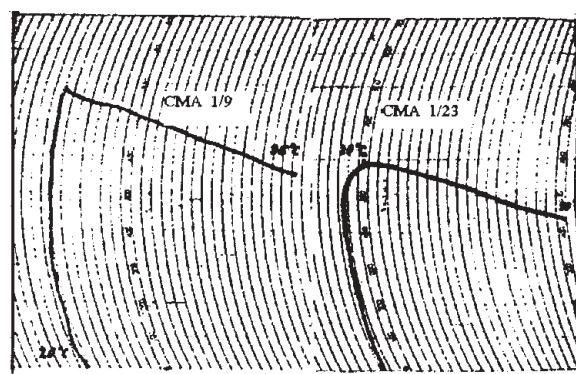


Fig. 6 Amilogrammele câtorva produse CMA similare cu Solvitose C-5

De fapt, s-a ajuns la astfel de rezultate după un număr mare de sinteze și analize, prin corelarea tuturor parametrilor ce concurează la desăvârșirea procesului chimic de transformare în serie polimer-analogă.

Concluzii

Caracterizarea fizico-chimică a produselor sintetizate și soluțiilor lor apoase a condus la stabilirea celor mai propice condiții de lucru în procesul de sinteză, în acest sens metoda amilografică, alături de alte metode viscozimetrice Hoppler, Ubbelohde, Brookfield etc., ne-a permis să urmărim comportarea complexă în timp, funcție de concentrație, temperatură și adaosuri de carboximetil amidon de diverse grade de substituție, umiditate și puritate.

În concluzie putem afirma că metoda amilografică a corespuns întru totul scopului propus în desfășurarea sintezei CMA.

Bibliografie

1. DAVIS, L., ROGERS, P., PEARCE J., PEIRIS, P., Biomass and Bioenergy, Evaluation of Zymomonas-based ethanol production from a hydrolysed waste starch stream, **30**, Tom 8-9, 2006, p. 809
2. YU, L., DEAN, K., LI, L., Progress in Polymer Science, Polymer blends and composites from renewable resources, **31**, Tom 6, 2006, p. 576
3. GREGOROVÁ, E., PABST, W., BOHAËENKO, I., Journal of the European Ceramic Society, Characterization of different starch types for their application in ceramic processing, **26**, Tom, 8, 2006, p. 1301-1309
4. LIU, Z., LIU, P. KENNEDY, J.F., Carbohydrate Polymers, The technology of molecular manipulation and modification assisted by microwaves as applied to starch granules, **61**, Tom 3, 2005, p. 374
- 5.*** Fabricarea, caracterizarea și condiționarea unor produse de amidon modificat și aplicațiile acestora, In: Food Manufact. Ingredients Survey, 2, 1970, p.23
6. FLOREA, T. STEJAR, V., In: Ind.U^ooară, 28,10,1977, p.438
7. FLOREA, T., Amidonuri modificate chimic, I.C.T., Buc. 1977

Întrat în redacție: 25.05.2007