

SINTEZA I KARAKTERIZACIJA KATJONSKOG SKROBA ZA PRIMENU U TRETMANU OTPADNIH VODA

SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF CATIONIC STARCH FOR APPLICATION IN THE WASTEWATER TREATMENT

Nataša KARIĆ^{1*}, Tijana STANIŠIĆ¹, Maja ĐOLIĆ², Marija VUKČEVIĆ²,
Mirjana RISTIĆ², Aleksandra PERIĆ-GRUJIĆ², Aleksandar MARINKOVIĆ²,
Katarina TRIVUNAC²

¹ Inovacioni centar Tehnološko-metalurškog fakulteta u Beogradu, Beograd, Srbija,

² Tehnološko-metalurški fakultet, Univerzitet u Beogradu, Beograd, Srbija

<https://doi.org/10.24094/ptk.021.34.1.49>

Cilj rada bio je razvijanje jednostavnog i ekološki prihvatljivog načina pripreme katjonski modifikovanog skroba sa katjonskim reagensima, glicidiltrimetilamonijum hloridom (GTMAH) i betain hidrohloridom (BHH), bez upotrebe organskih rastvarača. Takođe, proučavani su i uslovi reakcije kao što su reakciona temperatura, koncentracija katjonskih reagenasa, prisustvo i koncentracija katalizatora i prirodnog plastifikatora u strukturi materijala. Strukturna karakterizacija katjonskih skrobova izvršena je upotrebom Furijeove infracrvene (FTIR) spektroskopije i skenirajuće elektronske mikroskopije (SEM). Svojstva materijala kao što su stepen katjonizacije, viskoznost, kapacitet bubrenja i rastvorljivost određena su prema standardnim metodama. Stepene katjonizacije pripremljenih katjonskih skrobova varirao je od 0,048-0,162 mmol g⁻¹ za uzorke sa GTMAH i od 0,032-0,156 mmol g⁻¹ za uzorke sa BHH. FTIR i SEM karakterizacija potvrdila je da je ugradnja katjonskog dela u strukturu skroba bila uspešna.

Ključne reči: katjonski skrob; glicidiltrimetilamonijum hlorid; betain hidrohlorid; proces bez upotrebe rastvarača.

In this study, a simple and eco-efficient way to prepare cationized modified starch with cationic reactants, such as glycidyltrimethylammonium chloride (GTMAC) and betaine hydrochloride (BHC), without using an organic solvents was developed. The processing conditions such as reaction temperature, concentration of cationic reagents, presence and concentration of catalyst and natural plasticizer within the material structure were also studied. The structure of cationic starch derivatives was characterized by using Fourier transform infrared (FTIR) spectroscopy and scanning electron microscopy (SEM). The properties of materials such as cationic degree, viscosity, swelling capacity, solubility and moisture content were determined according to standard methods. The degree of cationization of the prepared cationic starches varied from 0.048 to 0.162 mmol g⁻¹ for samples with GTMAC and from 0.032 to 0.156 mmol g⁻¹ for samples with BHC. The FTIR and SEM characterization showed that incorporation of a cationic moiety onto the backbone of the starch was successful.

Key words: cationic starch; glycidyltrimethylammonium chloride; betaine hydrochloride; solvent-free process

1 Uvod

Proizvodnja i potrošnja skroba u svetu u stalnom je porastu zahvaljujući pozitivnim rezultatima koji se ostvaruju dodavanjem skroba ili njegovih derivata pri proizvodnji različitih proizvoda. Priroda skroba, kao prirodnog polimera, ograničena je brojnim strukturnim karakteristikama, kao što su loša rastvorljivost u vodi na sobnoj temperaturi, laka retrogradacija, kao i tendencija želiranja pasti pored česte pojave sinereze [1]. Kako bi se poboljšali suštinski nedostaci skroba i proširile mogućnosti njegove primene u prehrambenoj i neprehrambenoj industriji, primenjuju se hemijski, fizički,

* Corresponding author, e-mail: nkaric@tmf.bg.ac.rs

enzimski i genetski postupci modifikacije skroba, kao i kombinacije navedenih postupaka [2-4]. Katjonski skrobovi nastaju reakcijom skroba sa reagensima koji sadrže amino, imino, amonijum, sulfonijum ili fosfonijum grupe, koje obezbeđuju neophodno pozitivno naelektrisanje finalnih proizvoda [5, 6]. Među različitim katjonskim grupama, tercijarna amino i kvaternarna amonijumova grupa imaju najveći komercijalni značaj [7]. Katjonski skrobovi uglavnom nalaze primenu u proizvodnji papira, u prečišćavanju otpadnih voda kao flokulanti ili adsorpcioni materijali, kao aditivi u proizvodnji tekstila, kozmetike, deterdženata i adhezivnih materijala [8].

Postoji nekoliko razvijenih metoda za katjonizaciju skroba, koje se uglavnom baziraju na eterifikaciji skroba sa 3-hloro-2-hidroksipropiltrimetilamonijum-hloridom [9, 10], ili 2,3-epoksipropiltrimetilamonijum-hloridom [11, 12] u prisustvu natrijum-hidroksida kao alkalnog katalizatora u vodenoj suspenziji, 1,4-dioksanu, etanol/voda rastvoru ili polusuvom sistemu. Takođe, ispitivana je i reakcija katjonizacije skroba sa betainil hloridom uz refluks sa 1,4-dioksanom i piridinom kao nukleofilnim katalizatorom [13].

Cilj ovog rada predstavlja razvijanje jednostavnog i efikasnog načina pripreme katjonskog skroba bez upotrebe organskih rastvarača, kako bi se smanjili štetni uticaji na životnu sredinu i zdravlje ljudi. Ispitivan je uticaj različitih reakcionih parametara kao što su temperatura, koncentracija katjonskih reagenasa (GTMAH/BHH), prisustvo i koncentracija katalizatora i prirodnog plastifikatora na stepen katjonizacije finalnih proizvoda. U sledećim istraživanjima planirano je ispitivanje dobijenih materijala u adsorpcionim i flokulacionim procesima, za uklanjanje anjonskih organskih i neorganskih zagađujućih materija iz vodenih rastvora.

2 Eksperimentalni deo

2.1 Priprema katjonskog skroba

Sinteza katjonskih skrobova izvršena je reakcijom pšeničnog skroba sa GTMAH i BHH, mešanjem reaktanata u tarioniku sa tučkom. U prvoj fazi, u odmerene količine skroba (10,0-20,0 g) sprej sistemom uvedeno je 6 mL zasićenog rastvora natrijum-hidroksida (NaOH) kao katalizatora za dalju reakciju sa GTMAH i 0,4 mL mlečne kiseline (MK) kao katalizatora za dalju reakciju sa BHH. Reakcione smeše su mešane na sobnoj temperaturi tokom 15 min. Nakon toga, u dobijene smeše skrob-katalizator, sprej sistemom uveden je rastvor katjonskog reagensa GTMAH/BHH (2,5-5,0 g/2,8-3,4 g) uz snažno mešanje tokom 60 min na 20 i 80 °C. Dobijeni vlažni materijali sušeni su na 80 °C tokom 30 min u sušnici. U poslednjoj fazi, dobijeni proizvodi su mehanički usitnjeni u tarioniku kako bi se dobili katjonski skrobovi u praškastom obliku. Takođe, u eksperimentima je ispitivan i uticaj prisustva prirodnog plastifikatora (ricinolna kiselina, RK) na svojstva katjonskih skrobova. U eksperimentima koji su izvedeni u prisustvu plastifikatora, 0,2-0,4 mL plastifikatora je mešano sa skrobom na sobnoj temperaturi tokom 15 min (pre dodavanja katalizatora), nakon čega je modifikacija nastavljena prema opisanoj proceduri. Količine korišćenih reaktanata u eksperimentima prikazane su u tabeli 1.

Tabela 1. Količine reaktanata korišćene u eksperimentima

Table 1. Quantities of reactants used in experiments

Eksperiment	Skrob, g	Katalizator, g	Plastifikator, mL	Katjonski reagens, g		T, °C
Eksp. 1	20	0,48	-	GTMAH	2,5	20
Eksp. 2	20	0,48	-	GTMAH	2,5	80
Eksp. 3	20	0,48	-	GTMAH	5,0	80
Eksp. 4	20	0,48	0,4	GTMAH	2,5	80
Eksp. 5	10	-	-	BHH	2,8	20
Eksp. 6	10	-	-	BHH	3,4	80
Eksp. 7	10	0,32	-	BHH	2,8	80
Eksp. 8	10	0,32	0,2	BHH	2,8	80

2.2 Fizičko-hemijska i strukturna karakterizacija

Stepen katjonizacije određen je volumetrijskom metodom (Mohr-ova metoda) prema prethodno objavljenom postupku [6] uz nekoliko manjih izmena. Sadržaj azota u uzorcima određen je nakon prečišćavanja uzoraka etanolom pomoću Buchner-ovog levka (2x70 % i 1x95 %). Uzorci su odmereni u erlenmajere zapremine 250 mL i dodato je 100 mL destilovane vode uz mešanje na mehaničkoj mešalici. Nakon toga, pH vrednosti rastvora podešene su na 6,5-7,2. Suspenzije su centrifugirane na 4000 obr/min tokom 10 min, a zatim je određen stepen katjonizacije za tečnu fazu. Kao titraciono sredstvo korišćen je rastvor srebro-nitrata, dok je kalijum-hromat služio kao indikator krajnje tačke titracije hloridnih jona. Krajnja tačka titracije određena je praćenjem promene boje rastvora iz žute u tamno crvenu. Stepen katjonizacije (SK) izražen u mmol g⁻¹ izračunat je pomoću jednačine (1):

$$SK = \frac{M_{AgNO_3} \times (V_{AgNO_3} - V_{0,AgNO_3})}{m_{ks}} \quad (1)$$

gde je: M_{AgNO_3} – molaritet srebro-nitrata, V_{AgNO_3} – zapremina rastvora srebro-nitrata utrošena za titraciju, $V_{0,AgNO_3}$ – zapremina rastvora srebro-nitrata utrošena za slepu probu i m_{ks} – masa uzorka.

Merenje viskoznosti 1,0 % rastvora uzorka izvršeno je pomoću kapilarnog viskozimetra (Cannon-Fenske viscometer) na 25 °C prema ranije opisanom postupku [14]. Dinamička viskoznost izračunata je prema jednačini (2):

$$\eta = K \times \rho \times t \quad (2)$$

gde je: η – dinamička viskoznost, K – konstanta Cannon-Fenske-ovog viskozimetra, ρ – gustina uzorka i t – vreme protoka rastvora uzorka kroz viskozimetar.

Kapacitet bubrenja (KB) i rastvorljivost (R) uzoraka određeni su prema postupcima opisanim u naučnom radu, autora Zhou i saradnika [15], korišćenjem jednačina (3) i (4):

$$KB = \frac{(W_2 - W_1)}{W_0} \quad (3)$$

$$R = \left(\frac{W_3}{W_3 + W_0} \right) \times 100\% \quad (4)$$

gde je: W_0 – masa taloga nakon sušenja, W_1 – težina bočice za centrifugiranje, W_2 – težina bočice za centrifugiranje i taloga nakon centrifugiranja, a W_3 - masa početnog uzorka.

Strukturna karakterizacija uzoraka izvršena je korišćenjem infracrvene spektroskopija sa Furi-jeovom transformacijom (eng. *Fourier-Transform Infrared Spectroscopy*, FTIR, tip instrumenta Nicolet iS10, Thermo Scientific), dok je morfologija uzoraka ispitana pomoću skenirajuće elektronske mikroskopije (eng. *Scanning Electron Microscopy*, SEM, tip instrumenta FE-SEM, TESCAN Mira3 XMU).

3 Rezultati i diskusija

Reakcija katjonizacije skroba sa GTMAH (Eksp. 1-4) izvedena je u alkalnoj sredini, zbog brze konverzije GTMAH u epoksidni oblik, nakon čega dolazi do reakcije između hidroksilnih grupa skroba i epoksidnog prstena GTMAH, pri čemu kao proizvod reakcije nastaje skrobni etar [16]. Katjonizacija sa BHH (Eksp. 5-8) izvršena je u prisustvu mlečne kiseline kao katalizatora reakcije, uz formiranje estarske veze između karboksilnih grupa BHH i hidroksilnih grupa skroba [17]. Rezultati određivanja stepena katjonizacije (SK), viskoznosti (η), kapaciteta bubrenja (KB) i rastvorljivosti (R) za katjonske skrobove prikazani su u tabeli 2.

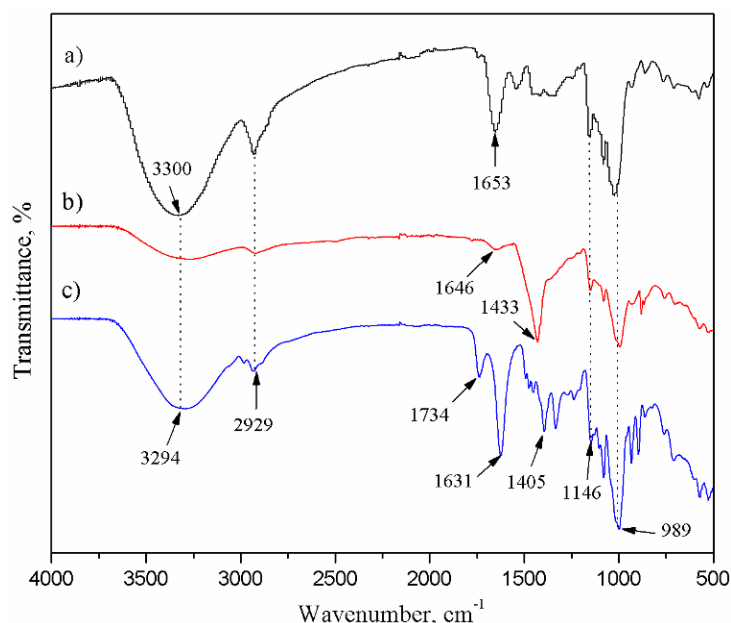
Ispitivani reakcioni uslovi, poput koncentracije katjonskog reagensa, prisustva i koncentracije katalizatora, prisustva plastifikatora tokom reakcije, kao i temperature, pokazali su značajne efekte na fizičko-hemijska svojstva finalnih proizvoda.

Vrednosti SK koje su određene za pripremljene uzorke bile su u intervalu od 0,048-0,162 mmol g⁻¹ za uzorke skrob/GTMAH i od 0,032-0,156 mmol g⁻¹ za uzorke skrob/BHH. Povećanje koncentracije katjionskog reagensa, prisustvo katalizatora i plastifikatora uticali su na povećanje SK. Takođe, utvrđeno je da je povišena temperatura doprinela povećanju SK, što može biti zbog brže difuzije katjionskog reagensa na višim temperaturama. Prisustvo plastifikatora tokom reakcije modifikacije rezultira boljom obradivošću skroba, koja olakšava kontakt skroba i katjionskih reagenasa tokom reakcije modifikacije. U tabeli 2 se nalaze i rezultati određivanja R, KB i η , na osnovu kojih se može zaključiti da je modifikacija skroba katjionskim reagensima uticala na povećanje rastvorljivosti i kapaciteta bubrenja, kao i na smanjenje viskoznosti u odnosu na nemodifikovani skrob.

Tabela 2. Rezultati određivanja SK, η , KB i R za katjionske skrobove
Table 2. Results of determination of DC, η , SW and S for cationic starches

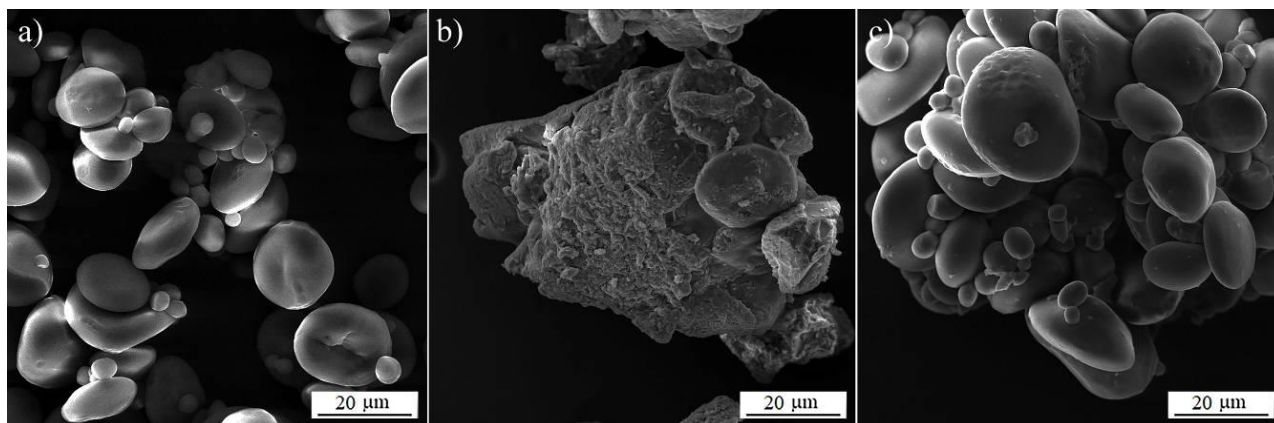
Eksperiment	SK, mmol g ⁻¹	η , Pa·s	KB	R, %
Nemodif. skrob	-	1,063	11,8	19,2
Eksp. 1	0,048	0,141	17,4	24,6
Eksp. 2	0,123	0,097	19,3	29,3
Eksp. 3	0,162	0,030	22,8	32,5
Eksp. 4	0,145	0,066	20,2	29,6
Eksp. 5	0,032	0,156	16,5	24,3
Eksp. 6	0,103	0,108	18,7	27,9
Eksp. 7	0,141	0,065	18,6	29,8
Eksp. 8	0,156	0,036	23,0	33,3

Na slici 1 prikazani su FTIR spektri nemodifikovanog skroba, katjionskih skrobova sa GTMAH (SK= 0,162; Eksp. 4) i BHH (SK= 0,156; Eksp. 8), dok su SEM mikrografije istih uzoraka prikazane na slici 2.



Slika 1. FTIR spektri: a) nemodifikovani skrob, b) Eksp. 3 i c) Eksp. 8
Figure 1. FTIR spectra of: a) native starch, b) Exp. 3 and c) Exp. 8

Široke apsorpcione trake na 3300 i 3294 cm^{-1} potiču od valencionih vibracija istezanja O-H grupe, dok apsorpcioni pikovi na 2929 cm^{-1} odgovaraju alifatskim C-H simetričnim i asimetričnim vibracijama metilenske grupe. Apsoptionske trake na 1653, 1646 i 1631 cm^{-1} pripisuju se molekulima vode, dok pikovi na talasnom broju 1146 cm^{-1} opisuju C-O-C istezanje (triplet skroba). Valencione vibracije istezanja $\text{CH}_2\text{-O-CH}_2$ grupa glukozidnih jedinica skroba pojavljuju se na 989 cm^{-1} . Pored karakterističnih pikova za strukturu skroba, pojavile su se i dodatne trake na 1433 i 1405 cm^{-1} na spektrima katjonskih skrobova (slika 1b i 1c), koji se mogu pripisati C-N isteznim vibracijama [10]. Novi apsorpcioni pik na 1734 cm^{-1} na FTIR spektrima katjonskih skrobova sa BHH (slika 1c) potiče od vibracija istezanja C=O estarske karbonilne grupe, što ukazuje na stvaranje estarskih veza između skroba i BHH. Dakle, prisustvo ovih dodatnih pikova u slučaju katjonskih skrobova u odnosu na čist skrob, potvrđuju uspešnu ugradnju katjonskih grupa u strukturu skroba.



Slika 2. SEM mikrografije: a) nemodifikovani skrob, b) Eksp. 3 i c) Eksp. 8
 Figure 2. SEM micrographs of: a) native starch, b) Exp. 3 i c) Exp. 8

Slika 2a pokazuje da su granule nemodifikovanog pšeničnog skroba sfernog ili ovalnog oblika, sa različitim rasporedom veličina granula. Površina granula je glatka, bez pora i pukotina. Primećuje se da je struktura skrobnih granula značajno promenjena nakon katjonizacije sa GTMAH, dok katjonizacija sa BHH nije značajno narušila strukturu skrobnih granula (slike 2b i 2c). Uvođenje segmenata plastifikatora, RA, u strukturu skroba dovodi do formiranja glatkog sloja na površini granula skroba zbog njihovog prekrivanja dugim i fleksibilnim ugljovodoničnim lancima koji su povezani kovalentnom vezom, što utiče na očuvanje strukture skrobnih granula tokom modifikacije (Eksp. 8, slika 2c). Sa slike 2b i 2c uočava se da reakcija katjonizacije nije dovela do potpune želatinizacije skrobnih granula, što bi mogao biti rezultat bezvodnih uslova reakcije [4]. U oba slučaja uočava se stvaranje aglomerata, koje je dominantnije u slučaju katjonizacije skroba sa GTMAH, u prisustvu NaOH kao katalizatora (slika 2b). Površina granula katjonskih skrobova postala je neravna, sa izbočinama i rupama, što može biti rezultat reakcionih uslova, kao što su temperatura i mehanički tretman (slike 2b i 2c). Prisustvo plastifikatora (RK) tokom reakcije modifikacije dovodi do raskidanja vodoničnih veza između molekula skroba i stvaranja novih ugljovodoničnih lanaca formiranjem kovalentnih veza (slika 2c). To ukazuje da mehanički tretman narušava stabilni kristalni domen amiloze, pružajući lak pristup plastifikatoru, koji poboljšava reaktivnost skroba, da bi reakcija katjonizacije bila uspešnija [18].

4 Zaključak

U ovom radu ispitivan je novi postupak eterifikacije/esterifikacije bez rastvarača za dobijanje katjonskog skroba sa GTMAH/BHH kao katjonskim reagensom. Katjonski skrobovi sa SK u rasponu od 0,048-0,162 mmol g^{-1} pripremljeni su reakcijom pšeničnog skroba sa GTMAH, dok je SK varirao od 0,032-0,156 mmol g^{-1} za katjonske skrobove dobijene esterifikacijom sa BHH. Rezultati fizičko-hemijske karakterizacije su pokazali da povećanje stepena katjonizacije dovodi do povećanja kapaciteta bubrenja i rastvorljivosti, dok se viskoznost smanjuje u poređenju sa vrednostima za nemodifi-

kovani skrob. U poređenju sa FTIR spektrom nemodifikovanog skroba, na spektrima katjonskih skrobova pojavljuju se dodatni apsorpcijski pikovi na 1405 i 1433 cm^{-1} koji potvrđuju uspešnu inkorporaciju katjonskih grupa u strukturu skroba. Morfološka karakterizacija je pokazala da katjonizacija utiče na poboljšanje fizičko-hemijskih svojstava modifikovanih skrobova bez potpunog narušavanja zrna-te strukture.

Zahvalnica

Istraživanje prikazano u radu finansirano je od strane Ministarstva prosvete, nauke i tehnološkog razvoja Republike Srbije (ugovor br. 451-03-9/2021-14/200135 i br. 451-03-9/2021-14/200287).

5 Reference

- [1] **Vanier, N. L., S. L. M. El Halal, A. R. G. Dias, E. D. R. Zavareze**, Molecular structure, functionality and applications of oxidized starches: A review. *Food Chemistry* (2017), 221, pp. 1546–1559.
- [2] **Sun, F., J. Liu, X. Liu, Y. Wang, K. Li, J. Chang, G. Yang, G. He**, Effect of the phytate and hydrogen peroxide chemical modifications on the physicochemical and functional properties of wheat starch. *Food Research International* (2017), pp. 1–13.
- [3] **Santos, T. P. R. D., C. M. L. Franco, M. M. Mischan, M. Leonel**, Improvement in spray-drying technology for preparation of pregelatinized cassava starch. *Food Science and Technology* (2019), 2061, pp. 939–946.
- [4] **Karić, N., J. Rusmirović, M. Đolić, T. Kovačević, L.J. Pecić, Ž. Radovanović, A. Marinković**, Preparation and properties of hydrogen peroxide oxidized starch for industrial use. *Hem. Ind.* (2020), 74, pp. 25–36.
- [5] **Haroon, M., L. Wang, H. Yu, N. M. Abbasi, Z. U. Abidin, M. Saleem, R. U. Khan, R. S. Ullah, Q. Chen, J. Wu**, Chemical modification of starch and its application as an adsorbent material. *RSC Advances* (2016), pp. 1–55.
- [6] **Lv, X., W. Song, Y. Ti, L. Qu, Z. Zhao, H. Zheng**, Gamma radiation-induced grafting of acrylamide and dimethyl diallyl ammonium chloride onto starch. *Carbohydrate Polymers* (2013), 92, pp. 388–393.
- [7] **Pal, S., D. Mal, R. P. Singh**, Cationic starch: an effective flocculating agent. *Carbohydrate Polymers* (2005), 59, pp. 417–423.
- [8] **Liu, J., R. Yang, F. Yang**, Effect of the Starch Source on the Performance of Cationic Starches having Similar Degree of Substitution for Papermaking using Deinked Pulp. *BioResources* (2015), 10, pp. 922–931.
- [9] **Liu, Q., J. Li, W. Xu**, Application of Cationic Starch with High Degree of Substitution in Packaging Paper from High Yield Pulp. *Scientific Research* (2010), pp. 35–38.
- [10] **Nasir, N. M., E. Abdulmalek, N. Zainuddin**, Preparation and Optimization of Water-Soluble Cationic Sago Starch with a High Degree of Substitution Using Response Surface Methodology. *Polymers* (2020), 12, pp. 1–13.
- [11] **Wang P. X., X. L. Wu, X. Dong-hua, X. Kun, T. Ying, D. Xi-bing, L. Wen-bo**, Preparation and characterization of cationic corn starch with a high degree of substitution in dioxane – THF – water media. *Carbohydrate Research* (2009), 344, pp. 851–855.
- [12] **Wu, H, Z. Liu, H. Yang, A. Li**, Evaluation of chain architectures and charge properties of various starch-based flocculants for flocculation of humic acid from water. *Water Research* (2016), 96, pp. 126–135.
- [13] **Granö, H., J. Yli-Kauhaluoma, T. Suortti, J. Käki, K. Nurmi**, Preparation of starch betainate: a novel cationic starch derivative. *Carbohydrate Polymers* (2000), 41, pp. 277–283.
- [14] **Harmonized Standards**, Methylcellulose, (2014), (<https://www.usp.org/sites/default/files/usp/document/harmonization/excipients/methylcellulose.pdf>)
- [15] **Zhou, J., J. Tong, X. Su, L. Ren**, Hydrophobic starch nanocrystals preparations through crosslinking modification using citric acid. *International Journal of Biological Macromolecules* (2016), 91, pp. 186–1193.
- [16] **Ayoub, A., F. Berzin, L. Tighzert, C. Bliard**, Study of the Thermoplastic Wheat Starch Cationisation Reaction under Molten Condition. *Starch/Stärke* (2004), 56, pp. 513–519.
- [17] **Ma, W., M. Meng, S. Yan, S. Zhang**, Salt-free Reactive Dyeing of Betaine-modified Cationic Cotton Fabrics with Enhanced Dye Fixation. *Energy, Resources and Environmental Technology* (2015), pp. 1–18.
- [18] **Junistia, L., A. K. Sugih, R. Manurung, F. Picchioni, L. P. B. M. Janssen, H. J. Heeres**, Synthesis of higher fatty acid starch esters using vinyl laurate and stearate as reactants. *Starch /Stärke* (2008), 60, pp. 667–675.