

Technologia chemiczna - surowce

Ćwiczenie 36

Izolacja i modyfikacja skrobi

Celem ćwiczenia jest izolacja skrobi z ziemniaków oraz jej modyfikacja kwasem monochlorooctowym, z wytworzeniem karboksymetyloskrobi.

Materiały i odczynniki:

- 3 duże ziemniaki,
- 5 g skrobi ziemniaczanej („studencka” lub spożywcza),
- kwas monochlorooctowy,
- wodorotlenek sodu,
- alkohol izopropylowy,
- lodowaty kwas octowy,
- 0,2 M roztwór NaOH,
- 0,05 M roztwór HCl,
- r-r fenoloftaleiny.

Wykonanie ćwiczenia:

Izolacja skrobi z ziemniaków

Obrane i umyte ziemniaki (3 sztuki) utrzeć na miazgę, zważyć, a następnie dodać wodę, w ilości równej masie startych ziemniaków. Całość wymieszać, a następnie przesączyć całość na sitku, odciskając wodę od stałej masy. Przesącz, zawierający wyodrębnioną skrobię rozcieńczyć 2-3 krotnie wodą, wymieszać, a następnie po dokładnym odstaniu skrobi wodę zdekantować. Skrobię przemywać kilkakrotnie, aż do momentu uzyskania czystej skrobi (brak zmętnienia wody nad skrobią). Odmytą skrobię zawiesić w etanolu, przesączyć na lejku Büchnera i po wysuszeniu na powietrzu zważyć.

Modyfikacja skrobi z ziemniaków – otrzymywanie karboksymetyloskrobi

Do kolbki okrągłodennej, zaopatrzonej w silne mieszadło magnetyczne odważyć 5 g skrobi, dodać 10 ml alkoholu izopropylowego (Uwaga 1) oraz 1,69 g stałego wodorotlenku sodu (Uwaga 2). Proces alkalizacji prowadzić przez 20-60 min. (np. 20, **40**, lub 60 min.) w

temperaturze 25-35°C (np. 25, 30 lub 35°C).

W tym czasie w zlewce odważyć 3,84 g kwasu chlorooctowego (CAA) (Uwaga 3), rozpuścić w 7 ml alkoholu izopropylowego (Uwaga 1) i dodać małymi porcjami 1,66 g stałego NaOH (Uwaga 4). Reakcję prowadzić aż do momentu uzyskania mlecznej, homogenicznej masy. Powstały chlorooctan sodu przesączyć, a następnie stały wprowadzić do wytworzonej wcześniej alkaliskrobi. Powstałą gęstą zawiesinę można rozcieńczyć przesączem, otrzymanym po odfiltrowaniu chlorooctanu sodu. Reakcję eteryfikacji prowadzić przez 60-120 min., w temperaturze 35-55°C (warunki ustala prowadzący ćwiczenia, Tabela 1). Po zakończeniu reakcji mieszaninę reakcyjną chłodzi się i sączy na lejku ze spiekem szklanym. Powstały produkt przenieść do kolbki 50 ml ze szlifem, zalać 10-15 ml kwasu octowego, ustawić na wytrząsarce do następnych zajęć. Na następnych zajęciach przesączyć osad, a następnie kilkakrotnie przemyć metanolem do zaniku zapachu kwasu octowego. Produkt wysuszyć i oznaczyć stopień podstawienia skrobi grupami $-\text{CH}_2\text{COONa}$.

Tabela 1. Zmienne parametry procesu eteryfikacji.

Temperatura, °C	Czas eteryfikacji, min.				
35			60	90	120
45	30	45	60	90	120
55	30	45	60	90	120

Uwagi:

1. Jako rozpuszczalnik reakcji można użyć: absolutny etanol, butanol, a także mieszaninę alkohol izopropylowy:woda w stosunku objętościowym 90:10.
2. W podanych warunkach $n_{\text{NaOH}}:n_{\text{AGU}}=1,35$. Reakcję alkilowania można prowadzić przy stosunku $n_{\text{NaOH}}:n_{\text{AGU}}=1,2\div 4$.

AGU – jednostka anhydroglukozowa (anhydroglucose unit) ($M = 162.15 \text{ g/mol}$); w cząsteczce glukozy, która pozostaje w biopolimerowej strukturze skrobi są trzy pozycje, do których poprzez eteryfikację mogą być wprowadzone ugrupowania hydrofilowe.

3. W podanych warunkach $n_{\text{CAA}}:n_{\text{AGU}}=1,3$. Reakcję eteryfikacji alkilowania można prowadzić przy stosunku $n_{\text{CAA}}:n_{\text{AGU}}=0,7\div 2$.
4. Przy syntezie chlorooctanu sodu stosuje się 1,02-1,5 ekwiwalentu NaOH w stosunku do kwasu monochlorooctowego.

Oznaczanie wilgotności skrobi

Próbkę ok. 5 g, zważoną z dokładnością 0,1 mg wstawić do suszarki nagrzanej do temperatury 90-100°C. Próbkę ogrzewać, aż do momentu uzyskania stałej suchej masy.

Oznaczanie stopnia podstawienia grupami -CH₂COONa (DS)

Próbkę ok. 0,5 g wysuszonej karboksymetyloskrobi (zważoną z dokładnością 0,1 mg) rozpuścić w 20 ml 0,2 M NaOH i 50 ml demineralizowanej wody. Całość przenieść ilościowo do kolby miarowej, o poj. 100 ml i uzupełnić wodą do kreski. Z tak przygotowanego roztworu pobrać do kolbki stożkowej 25 ml, rozcieńczyć 50-100 ml wody. Nadmiar NaOH miareczkować 0,05 M roztworem HCl, używając fenoloftaleinę jako wskaźnik. Pomiar wykonać dla 3 próbek. Wykonać również ślepą próbę. Ilość **DS** obliczyć ze wzoru:

$$DS = \frac{162 \cdot n_{COOH}}{m_{ds} - 58 \cdot n_{COOH}}$$

gdzie:

162 – masa molowa jednostek anhydroglukozowych (AGU), g/mol,

58 – zwiększenie masy, dla każdej podstawionej grupy karboksymetylowej w skrobi, g/mol

$$m_{ds} = \left(1 - \frac{w_{wody}}{100}\right) \cdot m_s$$

$$n_{COOH} = (V_0 - V) \cdot C_{HCl} \cdot 4$$

gdzie:

m_s – masa próbki karboksymetyloskrobi, g

w_{wody} – zawartość wody, %

V_0 – objętość roztworu HCl zużyta do miareczkowania ślepej próbki, w ml

V – objętość roztworu HCl zużyta do miareczkowania badanej próbki, w ml

C_{HCl} – stężenie roztworu HCl, w mol/dm³

4 – stosunek całkowitej ilości roztworu (100 ml) i objętości wziętej do miareczkowania (25 ml)

Sprawozdanie powinno zawierać:

- Krótki wstęp literaturowy.
- Schemat reakcji wraz z rysunkiem zestawu (zestawów) wykorzystywanego przy wykonywaniu ćwiczenia.
- Opis wykonania ćwiczenia z uwagami i spostrzeżeniami.
- Obliczenia wilgotności, DS, n_{NaOH} całkowite: n_{AGU}
- Podsumowanie i wnioski.

Zagadnienia:

1. Surowce naturalne – wiadomości ogólne.
2. Skrobia – występowanie, wyodrębnianie i modyfikacja chemiczna.
3. Zastosowanie skrobi modyfikowanej i niemodyfikowanej.

Instrukcję opracowano na podstawie:

1. Y. Bi, M. Liu, L. Wu, D. Cui, Synthesis of carboxymethyl potato starch and comparison of optimal reaction conditions from different sources, *Polym. Adv. Technol.* 2008, 19, 1185–1192.
2. Ž. Stojanović, K. Jeremić, S. Jovanović, M. D. Lechner, A Comparison of some methods for the determination of the degree of substitution of carboxymethyl starch, *Starch/Stärke* 2005, 57, 79–83.