

# Uticaj porekla skroba na reološka svojstva koncentrovanih rastvora skroba u vodi

Željko P. Stojanović<sup>1</sup>, Katarina B. Jeremić<sup>2</sup>, Slobodan M. Jovanović<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Institut za hemiju, tehnologiju i metalurgiju, Univerzitet u Beogradu, Beograd, Srbija

<sup>2</sup>Tehnološko-metalurški fakultet, Univerzitet u Beogradu, Beograd, Srbija

## Izvod

Reološka svojstva koncentrovanih rastvora skroba iz kukuruza i krompira u vodi su ispitivana pri temperaturi od 25 °C. Viskoznost,  $\eta$ , modul sačuvane,  $G'$  i izgubljene energije,  $G''$ , rastvora skroba iz kukuruza raste tokom vremena stajanja rastvora. Rastvor skroba iz kukuruza koncentracije veće od 4 % w/v nalazi se u stanju gela. Skrob iz krompira u stanju gela prelazi pri koncentraciji od 5 % w/v. Vrednosti stepena  $m$  ( $G'$  i  $G'' \propto \omega^m$ ) pri prelasku rastvora skroba iz krompira u gel stanje iznosi 0,414, što daje fraktalnu dimenziju skroba iz krompira od 2,10. Rastvorima skroba iz kukuruza je određen modul u platou. Sa porastom koncentracije, modul u platou viskoelastičnog ponašanja raste sa stepenom 4,36 što ukazuje da sa porastom koncentracije dolazi do izraženijeg nastajanja nadmolekulske strukture.

*Ključne reči:* rastvori skroba iz kukuruza i krompira; reološka merenja.

Dostupno na Internetu sa adrese časopisa: <http://www.ache.org.rs/HI/>

Skrob je smeša polisaharida – amiloze i amilopektina, sastavljenih od anhidroglukoznih jedinica. Na svakoj anhidroglukoznoj jedinici nalaze se po tri slobodne hidroksilne grupe (sem u tačkama grananja gde su prisutne dve). Amiloza je linearan lanac u kome su D-glukopiranoze povezane  $\alpha$ -(1-4) vezom, a u nekim amilozama uočeno je postojanje bočnih grana (9–20 grana po molekulu sa dužinom od 4 do 100 anhidroglukozidnih jedinica) [1,2]. Stepem grananja raste sa porastom molarne mase. Amilopektin je razgranati makromolekul velike molarne mase. Stepem grananja amilopektina je 4–5%. U osnovnom lancu D-glukopiranoze su povezane  $\alpha$ -(1-4) vezom. Grananje se ostvaruje kroz uspostavljanje  $\alpha$ -(1-6) veza. U većini slučajeva sadržaj amiloze u skrobu se kreće od 20 do 30 mas. %. Svojstva skroba zavise od odnosa amiloze i amilopektina, ali zavise i od ostalih komponenti koje se nalaze u granulama skroba, kao što su: fosfati, lipidi, fosfolipidi itd. Amilopektin kao osnovna komponenta skroba ima dominantan uticaj na svojstva skroba.

Prema poreklu skrob se deli na: skrob iz žitarica, skrob iz krtola i skrob iz korena. Druga podela skroba je zasnovana na tipu kristalne rešetke koju u granulama skroba gradi amilopektin, pa tako imamo: A, B i C tip skroba. Kristalne domene u granulama skroba formira amilopektin, dok se amiloza nalazi u amorfnim oblastima. Amilopektin A-tipa ima i duge i kratke bočne lance kraće nego što su kod amilopektina B-tipa, ali je udeo kratkih lanaca veći nego kod amilopektina B-tipa [1,3].

Od svih amilopektina B-tipa, amilopektin skroba iz krompira ima najmanji udeo najkraćih lanaca [3]. Dužina bočnih lanaca amilopektina utiče na klajsterizaciju, retrogradaciju i svojstva skroba u obliku paste. Relaciju između dužine bočnih grana i svojstava skroba izolovanog iz različitih biljnih vrsta je teško uspostaviti zbog same kompleksnosti skroba, kao i različitih metoda koje istraživači koriste.

U hladnoj vodi skrob bubri ali se ne rastvara. Tek na povišenim temperaturama dolazi do dezintegracije granula skroba tj. do rastvaranja. Prilikom dezintegracije granula skroba prvo dolazi do oslobađanja amorfnog amiloze koja gradi trodimenzionalnu mrežu van granula skroba i inhibira dalje bubrenje granula skroba. Pored amiloze, bubrenje inhibiraju i prisutni lipidi. Iako amiloza veoma malo doprinosi viskoznosti rastvora skroba nakon dezintegracije granula, viskoznost nakon hlađenja rastvora skroba raste sa porastom sadržaja amiloze, što je objašnjeno kristalizacijom amiloze i uspostavljanjem gel strukture [4]. Poznato je da u toku stajanja rastvora skroba dolazi do retrogradacije skroba. Prilikom retrogradacije skroba kratki spoljašnji bočni lanci amilopektina (oko 15 anhidroglukozidnih jedinica) brzo se transformišu iz klupka u strukturu heliksa asocijativom spoljašnjih kratkih lanaca i uspostavlja se kristalna struktura B-tipa [2,5], dok amiloza formira asocijate duplog heliksa [2]. Na retrogradaciju skroba utiče i prisustvo fosfata, lipida i fosfolipida. Na retrogradaciju (pogotovo amilopektina) utiču temperatura, koncentracija rastvora, pH rastvora i prisustvo nekih ingredijenata. Sa porastom koncentracije i smanjenjem temperature rastvora ubrzava se retrogradacija. Uočeno je da skrob iz žitarica retrogradira mnogo brže od skroba iz krtola što se pripisuje prisustvu fosfata u skrobu iz kr-

NAUČNI RAD

UDK 664.22/.25:66

Hem. Ind. 65 (6) 645–655 (2011)

doi: 10.2298/HEMIND110912075S

Prepiska: Ž. Stojanović, Institut za hemiju, tehnologiju i metalurgiju, Studentski trg 14–16, 11000 Beograd, Srbija.

E-pošta: zesto@tmf.bg.ac.rs

Rad primljen: 12. septembar, 2011

Rad prihvaćen: 27. septembar, 2011

tola koji sprečava pojavu retrogradacije, dok prisustvo lipida i fosfolipida u skrobu iz žitarica ubrzava retrogradaciju [3]. Pored toga, na retrogradaciju utiče i građa amilopektina, tj. sadržaj i dužina bočnih grana. Amilopektin A-tipa ima veće molarne mase i udeo A-lanaca u odnosu na B-tip [[1]]. Smatra se da je udeo A-lanaca odgovoran za mnogo bržu retrogradaciju B-tipa u odnosu na A-tip amilopektina. Sa druge strane, jako kratki lanci (stepena polimerizacije od 6–9) suzbijaju retrogradaciju skroba [6].

U ovom radu, ispitan je uticaj tipa skroba na reološka svojstva koncentrovanih rastvora skroba u vodi. Za ispitivanje su korišćena dva tipa skroba: skrob iz krompira i skrob iz kukuruza. Skrob iz krompira i kukuruza razlikuju se kako po veličini i obliku granula, tako i po sadržaju amiloze, tipu kristalne rešetke, strukturi amilopektina (broj grana, dužina grana), sadržaju fosfata, lipida i fosfolipida. Za oba tipa skroba ispitan je uticaj vremena i koncentracije rastvora na viskoznost rastvora pri temperaturi od 25 °C upotrebom rotacionog viskozimetra i oscilatornih merenja.

## EKSPERIMENTALNI DEO

### Materijal

Dva tipa skroba su korišćena za ispitivanje reoloških svojstava koncentrovanih rastvora skroba u vodi: kukuruzni skrob (25 mas.% amiloze, „Jabuka“ Starch Industry, Srbija) i skrob iz krompira (20 mas.% amiloze, CHP GmbH, Nemačka). Neposredno pre pripreme rastvora određivan je sadržaj vlage u skrobu. Sadržaj vlage je određivan upotrebom analizatora Sartorius MA40.

Rastvori skroba su pripremani tako što je skrob dis-

pergovan u bidestilovanoj vodi, a nakon toga je disperzija grejana na 115–120 °C 20 min uz mešanje pri brzini od 300 obrt/min.

### Reološka svojstva koncentrovanih rastvora skroba

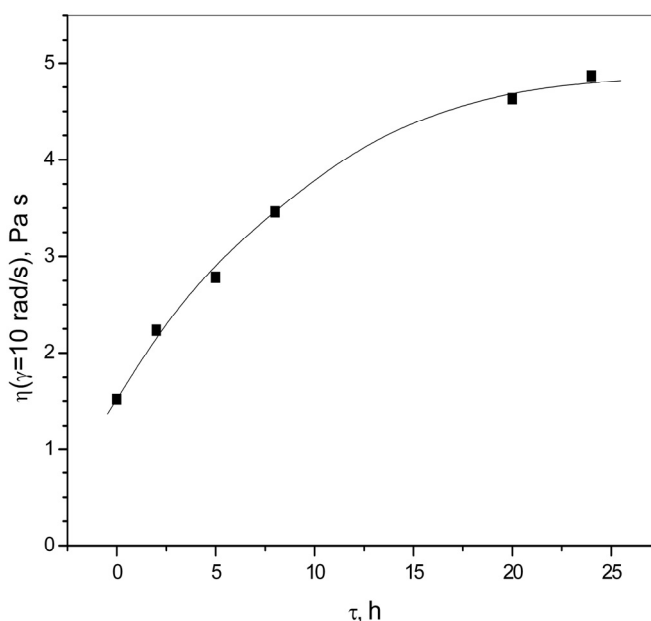
Za ispitivanje reoloških svojstava koncentrovanih rastvora korišćen je reometar Carri-Med CSL-100 (TA Instruments). Korišćena su dva merna sistema: konus-ploča i paralelne ploče, u zavisnosti od viskoznosti rastvora. Donja ploča je statična dok se gornji deo (konus ili ploča) rotira željenom brzinom pri čemu je ispitan fluid smešten između ova dva elementa. Pri upotrebi mernog sistema paralelnih ploča zazor između ploča je iznosio 2000 μm, dok je pri upotrebi mernog sistema konus-ploča zazor iznosio 54 μm. U oba slučaja prečnik gornjeg elementa je iznosio 4 cm.

Prilikom ispitivanja reoloških svojstava pod dejstvom oscilatornog delovanja sile, merenja su izvođena u oblasti linearne viskoelastičnosti, kao što je to u ranijem radu prikazano [7]. U ovoj oblasti su izmerene karakteristike nezavisne od primenjene deformacije. Frekvencija oscilovanja je varirana od 0,01 do 10 Hz.

## REZULTATI I DISKUSIJA

### Uticaj vremena stajanja na reološka svojstva koncentrovanih rastvora skroba

Poznato je da prilikom stajanja rastvora skroba dolazi do promene viskoznosti tokom vremena uzrokovane retrogradacijom skroba. Praćenje promene viskoznosti pri brzini smicanja od 10 rad/s tokom vremena je pokazalo da kod 5% rastvora skroba iz kukuruza dolazi do značajnog porasta viskoznosti (slika 1).



Slika 1. Zavisnost viskoznosti 5 mas.% rastvora kukuruznog skroba od vremena stajanja (brzina smicanja: 10 rad/s, temperatura: 25 °C).  
Figure 1. Viscosity of 5 mass % corn starch solution versus time at constant shear rate of 10 rad/s and at 25 °C.

U ispitivanom vremenskom intervalu viskoznost rastvora poraste za oko 3,2 puta. U prvih pet sati viskoznost poraste za oko 83%, dok je u poslednjih četiri sata ispitivanja porast vrednosti viskoznosti znatno manji i iznosi 5 do 6%. Viskoznost 5 mas.% rastvora skroba se približava asimptotskoj vrednosti sa porastom vremena stajanja. Kod uzorka skroba iz krompira nije uočena zavisnost viskoznosti od vremena stajanja uzorka što je u skladu sa zaključcima Vorwerga [8] da do porasta viskoznosti sa vremenom dolazi kod svih skrobova koji sadrže amilozu izuzev kod skroba iz krompira. Ovo je verovatno posledica visokog sadržaja fosfata u ovom tipu skroba koji inhibiraju retrogradaciju skroba [1,3].

Na slici 2 prikazan je uticaj frekvencije oscilovanja na moduo sačuvane i izgubljene energije 5 mas.% rastvora skroba iz kukuruza pri različitim vremenima stajanja rastvora skroba iz kukuruza.

Slično kao kod viskoznosti, sa produženjem vremena stajanja dolazi do porasta oba modula. U početku je porast modula izražen, da bi se u kasnijem periodu priraštaj modula sa vremenom stajanja smanjivao. Sa vremenom stajanja rastvora, pored promene vrednosti modula dolazi i do promene nagiba krivih zavisnosti modula od frekvencije. Nagib krive zavisnosti modula sačuvane energije od frekvencije opada od 0,081 do 0,070, dok nagib krive modula izgubljene energije opada od 0,424 do 0,155. Opadanje vrednosti nagiba ukazuje na jačanje strukture gela, što je posledica uspostavljanja većeg broja intermolekulskih interakcija tokom vremena.

### Uticaj tipa skroba na reološka svojstva koncentrovanih rastvora skroba

Na slici 3a prikazana je zavisnost viskoznosti rastvora skroba iz kukuruza i krompira (5 mas.%) od brzine smicanja pri temperaturi od 25 °C. Pri niskim brzinama smicanja viskoznost rastvora skroba iz krompira je manja od viskoznosti rastvora skroba iz kukuruza. Pri brzini smicanja od oko 25 rad/s viskoznosti rastvora dva tipa skroba su identične. Nagib krive zavisnosti viskoznosti od brzine smicanja (u log–log koordinatnom sistemu) kod kukuruznog skroba iznosi –0,838, a kod skroba iz krompira –0,538. Osvald de Veleov (Ostwald de Waele) model predviđa sledeću zavisnost napona smicanja  $\sigma$  od brzine smicanja  $\dot{\gamma}$  [9]:

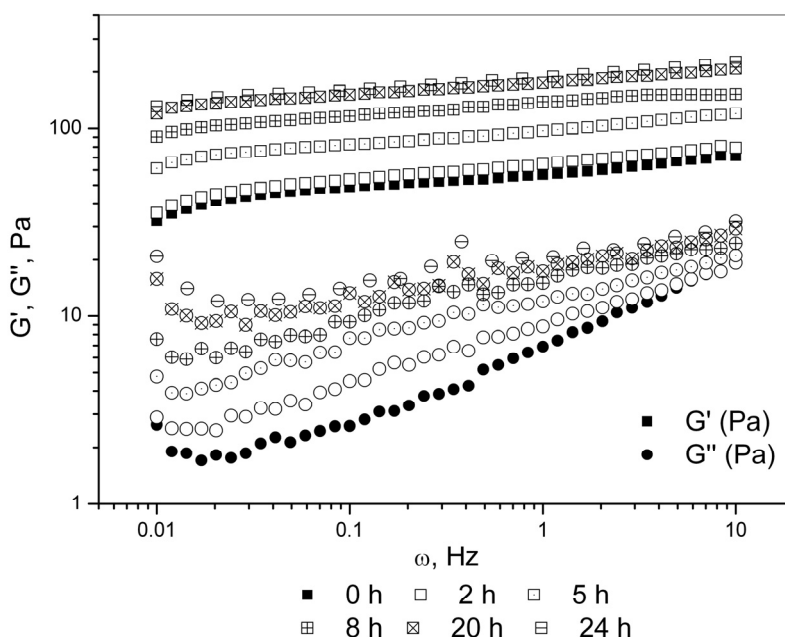
$$\sigma = k\dot{\gamma}^n \tag{1}$$

Otuda je viskoznost:

$$\eta = \frac{\sigma}{\dot{\gamma}} = k\dot{\gamma}^{n-1} \tag{2}$$

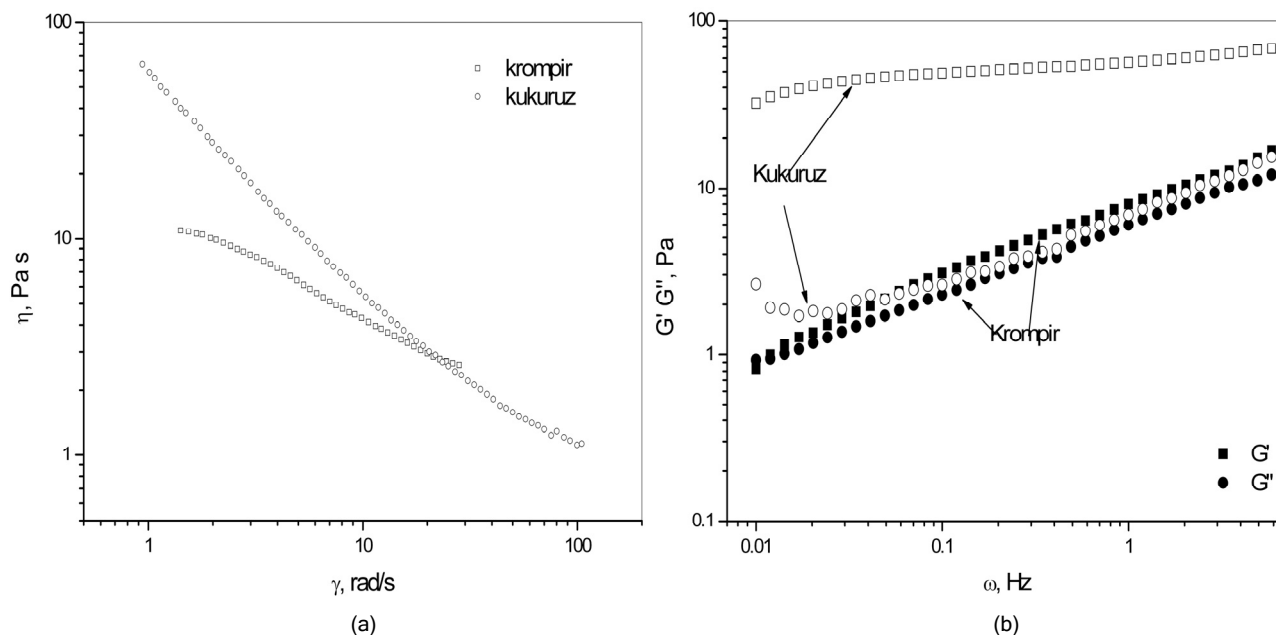
Parametar  $n$  predstavlja meru odstupanja od nju-tonovskog ponašanja i često se naziva nenjutnovski indeks tečenja. Vrednost  $n$  može biti od 0 do 1. Za nju-tonovske tečnosti ona je jednaka jedinici. Parametar  $n$  ima vrednost 0,16 za 5 mas.% rastvor skroba iz kukuruza i 0,46 za 5 mas.% rastvor skroba iz krompira, što znači da 5 mas.% rastvor skroba iz kukuruza ima izraženije pseudoplastično ponašanje.

Na slici 3b prikazan je uticaj frekvencije oscilovanja na moduo sačuvane i izgubljene energije ispitivanih ras-



Slika 2. Uticaj frekvencije oscilovanja na module sačuvane,  $G'$  ( $\square$ ) i izgubljene energije,  $G''$  ( $\circ$ ) 5 mas.% rastvora kukuruznog skroba u vodi pri temperaturi od 25 °C i različitim vremenima stajanja rastvora.

Figure 2. Influence of oscillation frequency on the storage,  $G'$  ( $\square$ ) and loss,  $G''$  ( $\circ$ ) modulus of 5 mass % corn starch aqueous solution at 25 °C and different time of solution ageing.



Slika 3. a) Krive tečenja 5 mas.% rastvora kukuruznog skroba i skroba iz krompira pri temperaturi od 25 °C i b) zavisnost modula sačuvane i izgubljene energije od frekvencije oscilovanja 5 mas.% rastvora skroba iz krompira i skroba iz kukuruza pri temperaturi od 25 °C.

Figure 3. a) Flow curves of 5 mass% corn and potato starch aqueous solution at 25 °C and b) dependence of the storage and loss modulus of 5 mass% potato and corn starch aqueous solution on frequency of oscillation at 25 °C.

tvora skroba. Vrednosti modula izgubljene energije rastvora dva tipa skroba su slične, ali je modul sačuvane energije za red veličine veći kod 5 mas.% rastvora skroba iz kukuruza u odnosu na skrob iz krompira. Ove razlike ukazuju na različito stanje u kome se rastvori nalaze. Veći modul sačuvane energije kod rastvora skroba iz kukuruza ukazuje na veću isprepletanost makromolekulskih lanaca, tj. pojavu fizičkog umreženja. Ove razlike u ponašanju rastvora dva različita tipa skroba su posledica različite strukture skroba. Skrob iz kukuruza i krompira se razlikuju: po molarnim masama amilopektina i amiloze, stepenu grananja amiloze i amilopektina, raspodeli dugih i kratkih bočnih grana u amilopektinu, i po količini prisutnih fosfata, lipida i fosfolipida. Amilopektin A-tipa (amilopektin iz kukuruza) ima i duge i kratke lance kraće nego što su kod amilopektina B-tipa (amilopektin iz krompira), ali je udeo kratkih lanaca veći nego kod amilopektina B-tipa [1,3]. Na retrogradaciju amilopektina najveći uticaj ima udeo kratkih lanaca, ali najkraći lanci inhibiraju retrogradaciju. Od svih amilopektina B-tipa, amilopektin skroba iz krompira ima najmanji udeo najkraćih lanaca [3] i amilozu sa najvećom molarnom masom [1] ali je retrogradacija očigledno inhibirana visokim sadržajem fosfata u ovom tipu skroba.

#### Uticaj koncentracije na reološka svojstva koncentrovanih rastvora skroba

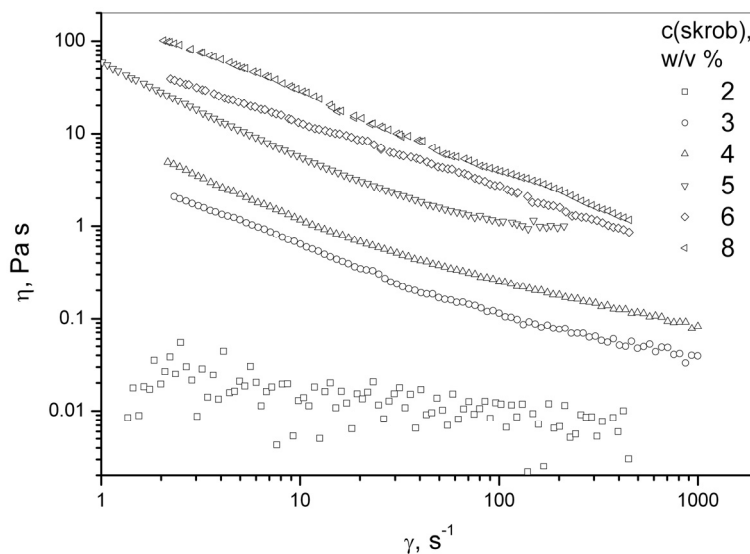
Radi ispitivanja uticaja koncentracije na viskoznost rastvora skroba, pripremani su rastvori kukuruznog

skroba i skroba iz krompira u kojima je koncentracija skroba iznosila 2, 3, 4, 5, 6 i 8 mas.%. Prilikom pripreme rastvora uočeno je da je rastvor kukuruznog skroba opalescentan dok je rastvor skroba iz krompira transparentan. Takođe, kod rastvora skroba iz krompira sa porastom koncentracije, ispitivanja pri većim brzinama smicanja nisu mogla biti izvedena jer je dolazilo do povlačenja rastvora uz osovinu i do „bežanja“ van geometrije za ispitivanje.

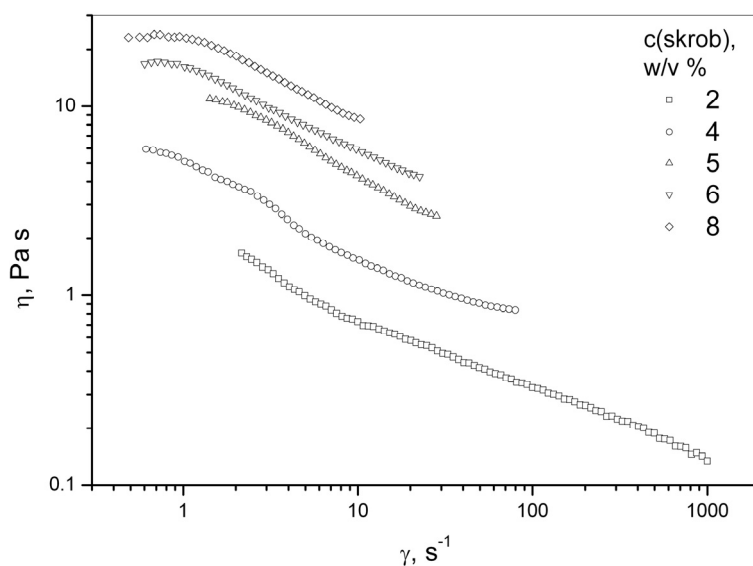
Na slici 4 je prikazana zavisnost viskoznosti rastvora skroba različite koncentracije od brzine smicanja. Uticaj koncentracije na viskoznost rastvora je daleko veći kod skroba iz kukuruza. U zavisnosti od koncentracije rastvora, viskoznost rastvora se kreće od 0,01 do 100 Pa s za skrob iz kukuruza i od 1 do 20 Pa s za skrob iz krompira. Viskoznost 2 mas.% rastvora skroba iz krompira je veća za red veličine od viskoznosti 2 mas.% rastvora skroba iz kukuruza, dok je viskoznost 8 mas. % rastvora skroba iz kukuruza veća za skoro red veličine od viskoznosti 8 mas.% rastvora skroba iz krompira.

Slično kao i kod viskoznosti, koncentracija rastvora ima daleko veći uticaj na modul sačuvane energije kod rastvora skroba iz kukuruza. Na slici 5 su prikazani rezultati dobijeni oscilatornim merenjem svojstava rastvora skroba iz krompira i kukuruza različitih koncentracija pri temperaturi od 25 °C.

Kod rastvora kukuruznog skroba pri svim koncentracijama modul sačuvane energije je za red veličine veći od modula izgubljene energije izuzev za 2 mas.% rastvor gde je modul sačuvane energije za oko red veličine



(a)

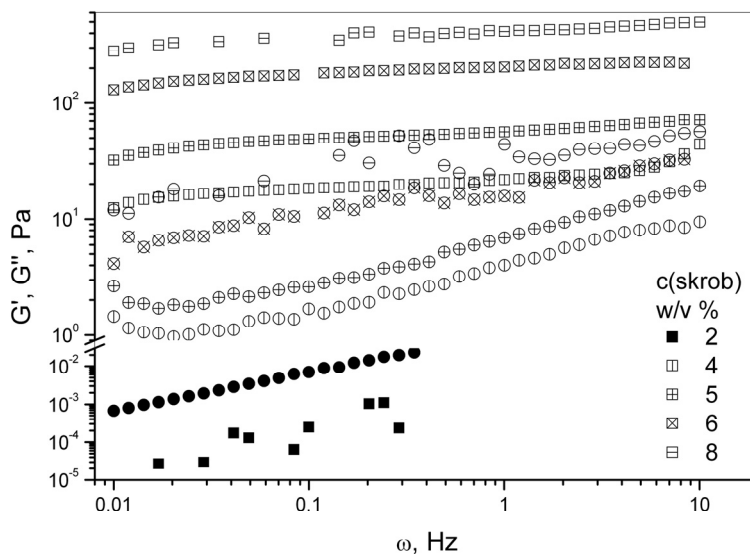


(b)

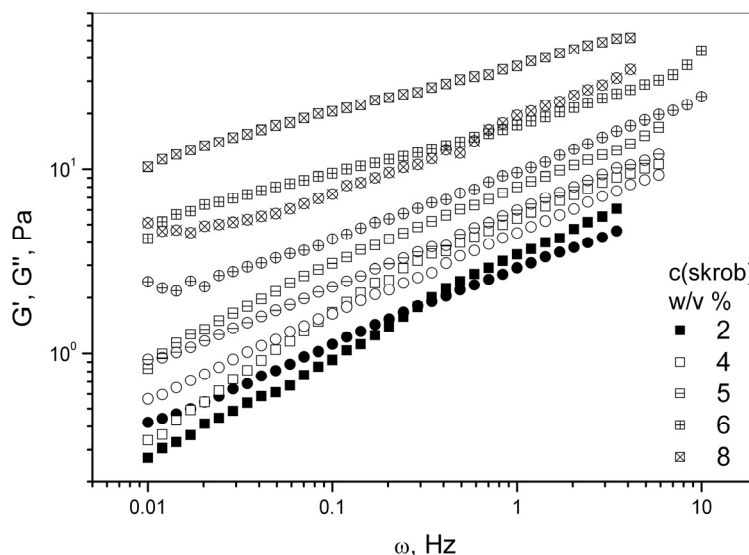
Slika 4. Uticaj koncentracije rastvora na krive tečenja rastvora a) kukuruznog skroba i b) skroba iz krompira pri 25 °C. Figure 4. Influence of solution concentration on the flow curves of a) corn starch and b) potato starch at 25 °C.

manji od modula izgubljene energije. Kod rastvora skroba iz krompira ponašanje je drugačije, tj. vrednosti modula sačuvane i izgubljene energije su približno slične pri svim koncentracijama. Kao i kod viskoznosti i ovde su moduli 2 mas.% rastvora skroba iz krompira veći nego u slučaju rastvora skroba iz kukuruza, da bi povećanjem koncentracije rastvora modul sačuvane energije bio znatno viši kod rastvora skroba iz kukuruza. Očigledno je da se međumolekulske interakcije kod skroba iz krompira uspostavljaju pri nižim koncentracijama, dok pri višim koncentracijama kod rastvora skroba iz kukuruza dolazi do nastajanja značajno jačih interakcija tj. većeg broja vodoničnih veza što je verovatno posledica veće sklonosti ka retrogradaciji. U odnosu na rastvore kukuruznog skroba kod rastvora skro-

ba iz krompira mnogo je dominantnije viskozno svojstvo u odnosu na elastično. Dok su kod rastvora skroba iz kukuruza pri svim koncentracijama skroba u vodi (izuzev 2 mas.%) vrednosti modula sačuvane energije veće od modula izgubljene energije, to su kod rastvora skroba iz krompira vrednosti ovih modula približno slične. Pri nižim koncentracijama rastvora skroba iz krompira (2, 4 i 5 mas.%) krive modula sačuvane i izgubljene energije od frekvencije se seku. Sa porastom koncentracije rastvora frekvencija pri kojoj dolazi do preseka ove dve krive se pomera ka nižim vrednostima tj. frekvencija ima vrednosti: 0,289 Hz za 2 mas.%, 0,1 Hz za 4 mas.%, i oko 0,012 Hz za 5 mas.%. Povećanjem koncentracije skroba iz krompira dobijaju se rastvori kod kojih je vrednost modula sačuvane energije iznad modula iz-



(a)



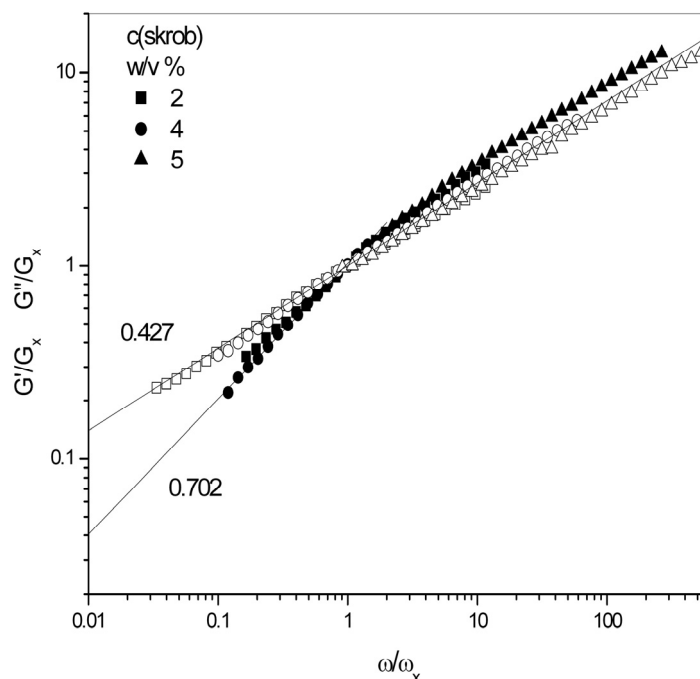
(b)

Slika 5. Uticaj frekvencije oscilovanja na module sačuvane ( $\square$ ) i izgubljene energije ( $\circ$ ) rastvora skroba iz a) kukuruza i b) krompira različitih koncentracija pri temperaturi od 25 °C.

Figure 5. Influence of frequency of oscillation on the storage ( $\square$ ) and loss ( $\circ$ ) modulus of a) corn and b) potato starch aqueous solution of different concentrations at 25 °C.

gubljene energije pri svim ispitivanim frekvencijama oscilovanja. Frekvencija oscilovanja,  $\omega_x$ , pri kojoj je  $G' = G'' = G_x$  je interesantna jer je povezana sa najdužim relaksacionim vremenom u makromolekulu,  $\tau_{max}$ . Ispod ove kritične frekvencije oscilovanja molekularni lanci se raspliću u toku delovanja deformacije i dominira plastična deformacija tj. tečenje, dok iznad ove frekvencije lanci ne mogu da se raspletu u toku kratkog perioda oscilovanja i formiraju privremenu mrežu [10]. Presek krivih modula sačuvane i izgubljene energije javlja se pri prelasku iz oblasti gumolikog ponašanja u oblast viskoznog tečenja. Modul elastičnosti u presečnoj tački iznosi: 1,80 Pa za 2 mas.%; 1,64 Pa za 4 mas.% i 0,95 Pa

za 5 mas.% rastvor skroba iz krompira. Najduže relaksaciono vreme zavisi od interakcija makromolekul–rastvarač, molarne mase, koncentracije i temperature [11] a odgovara recipročnoj vrednosti frekvencije oscilovanja izražene u rad/s. Izračunate vrednosti najdužeg relaksacionog vremena iznose: 0,55 s za 2 mas.%; 1,6 s za 4 mas.% i 13,3 s za 5 mas.% rastvor skroba iz krompira. Najduže relaksaciono vreme raste sa porastom koncentracije skroba. Postojanje presečne tačke omogućava formiranje master krive zavisnosti  $G'/G_x$ ,  $G''/G_x$  od  $\omega/\omega_x$  (slika 6). Nagib krivih modula sačuvane energije i izgubljene energije od frekvencije u oblasti viskoznog tečenja je daleko manji od onog koji predviđa



Slika 6. Master kriva zavisnosti redukovanog modula od redukovanog frekvencije oscilovanja (puni simboli –  $G'$ , prazni simboli –  $G''$ ).  
 Figure 6. Master curve of dependence of reduced moduli on reduced frequency of oscillation (filled symbols –  $G'$ , empty symbols –  $G''$ ).

teorija što je verovatno posledica polidisperznosti skroba iz krompira, a i malog opsega frekvencija u oblasti viskoznog tečenja. Vrednost nagiba iznad kritične frekvencije je približna vrednosti koju predviđa Rouzov model (0,5).

Pri koncentracijama iznad 5 mas.%, modul sačuvane energije ima u celom opsegu ispitivanja više vrednosti od modula izgubljene energije, a rastvori postepeno prelaze u oblast gumolikog ponašanja. Oblast gumolikog ponašanja karakteriše prisustvo umreženja. Kako u konkretnom slučaju ne postoji hemijsko umreženja, gumoliko ponašanje rastvora je posledica fizičkog umreženja. Vrednosti nagiba krive zavisnosti modula sačuvane energije manje od 0,1 i nagiba krive izgubljene energije u intervalu od 0,1 do 0,3 opisuju ponašanje „slabih“ gelova [12]. „Slabi“ gelovi imaju ponašanje identično „jakim“ gelovima pri malim deformacijama, ali sa porastom deformacije dolazi do pucanja trodimenzionalne mreže i nastanka malih klastera.

Vrednosti nagiba krive zavisnosti modula od frekvencije oscilovanja za rastvore skroba iz krompira i kukuruza različitih koncentracija prikazane su u tabeli 1. Sa porastom koncentracije rastvora nagib krivih opada. Opadanje nagiba krivih zavisnosti modula sačuvane energije od frekvencije oscilovanja je posledica porasta gustine preplitanja. Veliki makromolekulski lanci prisutni u rastvoru ne mogu da klize jedan preko drugog pošto je relaksaciono vreme ovih pokreta veće od frekvencije oscilovanja (vremena delovanja sile smicanja) pa makromolekuli stvaraju isprepletanu strukturu koja na kraju vodi do formiranja fizički umrežene strukture. Kod svih ispitivanih rastvora skroba iz krompira nagib modula sačuvane energije je veći od 0,1 i rastvor skroba iz krompira nalazi se u oblasti prelaska u gel stanje. Momenat nastajanja gel strukture se definiše kao tačka kada je [13]:

Tabela 1. Vrednosti nagiba krivih zavisnosti modula sačuvane i izgubljene energije rastvora skroba od frekvencije oscilovanja pri temperaturi od 25 °C

Table 1. Values of the slope of storage and loss moduli dependence on frequency of oscillation at 25 °C

Koncentracija, mas.%	Kukuruz		Krompir	
	$G' = f(\omega)$	$G'' = f(\omega)$	$G' = f(\omega)$	$G'' = f(\omega)$
2	1,135	1,017	0,542	0,419
4	0,088	0,398	0,545	0,443
5	0,084	0,407	0,443	0,414
6	0,066	0,252	0,272	0,369
8	0,064	0,181	0,256	0,406

$$G'(\omega) \propto G''(\omega) \propto \omega^m, \text{ gde je } 0 < m < 1 \quad (3)$$

ili

$$\frac{G''(\omega)}{G'(\omega)} = \tan \delta = \tan\left(m \frac{\pi}{2}\right) \quad (4)$$

Kao što se iz tabele 1 vidi, sa porastom koncentracije skroba iz krompira nagib krivih zavisnosti oba modula dostiže približno istu vrednost (0,443 za  $G'$  i 0,414 za  $G''$ ) pri koncentraciji od 5 mas.%. U ispitivanom opsegu frekvencija oscilovanja eksperimentalna vrednost  $\tan \delta = G''/G' \approx 0,76$  koliko se dobija i ukoliko se u jednačinu (5) uvrsti vrednost parametra  $m = 0,414$ . Ova vrednost je bliska vrednosti koju su Chambon i Winter [14] dobili za poli(dimetilsiloksan) (0,5) ili vrednosti dobijenoj za amilopektin u smeši DMSO i vode (0,56) [11]. Vrednosti parametra  $m$  za rastvor ksantana [15] su od 0,62 do 0,67. Prema perkolacionoj teoriji vrednost nagiba pri kojoj dolazi do uspostavljanja gel strukture je 0,73, dok Rouzov model koji pretpostavlja da ne postoje hidrodinamičke interakcije između polimernih klastera daje vrednost nagiba od 0,67 (2/3). Generalno, ne postoji univerzalna vrednost parametra  $m$  pri kojoj dolazi do prelaska u gel stanje, već je verovatno povezana sa specifičnom prirodom svakog sistema. Iz vrednosti koeficijenta  $m$  moguće je odrediti fraktalnu dimenziju,  $d_f$ , skroba iz krompira u vodi [16]:

$$m = \frac{d(d+2-2d_f)}{2(d+2-d_f)} \quad (5)$$

gde je  $d = 3$  za trodimenzionalni prostor. Koristeći vrednost  $m = 0,414$  dobija se fraktalna dimenzija 2,10. Teorija za formiranje gel strukture usled hemijske reakcije predviđa vrednost fraktalne dimenzije  $d_f = 2,5$ . Ova vrednost odgovara vrednosti fraktalnih dimenzija prilikom spore agregacije (2,0–2,2) [17].

Ponašanje rastvora skroba iz kukuruza je značajno drugačije. Nagib krive zavisnosti modula sačuvane energije od frekvencije je manji od 0,1 pri svim koncentracijama rastvora skroba iz kukuruza (izuzev 2 mas.%). Rosalina i Bhattacharya su, ispitujući ponašanje rastvora kukuruznog skroba u vodi, dobili nešto niže vrednosti nagiba što je verovatno posledica određenih razlika u sastavu i strukturi dva kukuruzna skroba [18]. Ovako nizak nagib uz postojanje izrazite elastičnosti ukazuje da se rastvori nalaze u oblasti gumolikog ponašanja. U

linearno viskoelastičnom opsegu parametri fizičkog umreženja se mogu odrediti iz vrednosti modula sačuvane energije u platou gumolikog ponašanja,  $G'_N$ , gustine,  $\rho_p$ , gasne konstante,  $R$ , temperature,  $T$ , i Avogadrovog broja,  $N_A$ . Molarna masa između dve tačke preplitanja može se izračunati iz sledeće jednačine:

$$M_e = \frac{\rho_p RT}{G'_N} \quad (6)$$

Gustina preplitanja,  $v_e$ , je:

$$v_e = \frac{G'_N N_A}{RT} \quad (7)$$

a rastojanje između dve tačke preplitanja,  $\xi$ , jednako je:

$$\xi = \frac{1}{\sqrt[3]{v_e}} \quad (8)$$

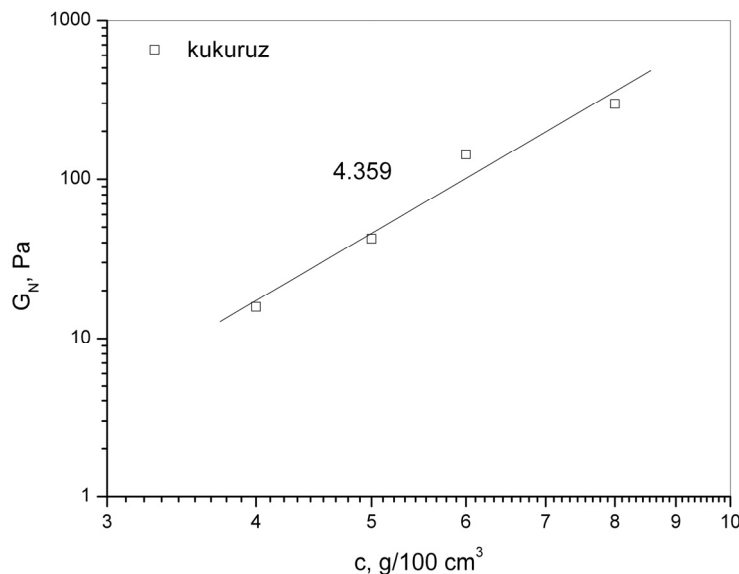
Za izračunavanje ovih vrednosti korišćene su vrednosti modula sačuvane energije pri frekvenciji na kojoj  $\tan \delta$  dostiže minimum [11,19]. Vrednosti modula sačuvane energije u platou gumolikog ponašanja, molarne mase između prepletaja, gustine prepletaja i rastojanja između tačaka preplitanja prikazane su u tabeli 2. Vrednosti modula elastičnosti u platou gumolikog ponašanja su nešto niže od vrednosti koje su dobijene od strane Rosalina i Bhattacharya [18]. Molarna masa između prepletaja varira od 620000 g/mol u 8 mas.% do 6030000 g/mol kod 4 mas.% kukuruznog skroba u vodi. Sa povećanjem koncentracije raste broj fizičkih umreženja, a opada rastojanje između tačaka umreženja.

Na slici 7 prikazana je zavisnost modula u platou gumolikog ponašanja od koncentracije rastvora skroba iz kukuruza u log–log koordinatnom sistemu. Sa porastom koncentracije rastvora, raste vrednost modula u platou gumolikog ponašanja. Nagib zavisnosti je oko 4,36, što ukazuje na značajan porast tačaka umreženja sa porastom koncentracije rastvora. Kod polimera u rastvoru kod kojih vrednost modula zavisi samo od prepletaja makromolekulskih lanaca (tj. ne dolazi do nastajanja nadmolekulskih struktura), modul u platou gumolikog ponašanja sa porastom koncentracije raste sa stepenom približno jednakim 2. Znatno veći nagib je verovatno posledica nastanka nadmolekulskih struktura tj. domena sa mikrogel oblastima. Ovo nije neuobičajeno ako se uzme u obzira da je retrogradacija skroba

Tabela 2. Parametri fizičkog umreženja rastvora kukuruznog skroba  
Table 2. Parameters of physical crosslinking of corn starch solutions

$c$ / mas.%	$\omega_x$ / Hz	$G'_N$ / Pa	$M_e \times 10^{-6}$ / g mol <sup>-1</sup>	$v_e \times 10^{22}$ / m <sup>-3</sup>	$\xi$ / nm
4	0,020	15,8	6,03	3,84	63,9
5	0,024	42,4	2,78	10,30	46,0
6	0,014	143,2	0,98	34,79	30,6
8	0,012	297,4	0,62	72,25	24,0





Slika 7. Uticaj koncentracije rastvora skroba iz kukuruza na vrednost modula u platou viskoelastičnog ponašanja.  
 Figure 7. Influence of concentration of corn starch solution on the values of modulus in the rubber plateau.

(tj. nastajanje kristalinične strukture) zavisna od koncentracije rastvora. Slična stepena zavisnost je dobijena za rastvore zvezdastih blok kopolimera poli(akrilna kiselina-co-stiren) gde je stepen iznosio 5,9 [20] ili kod triblokkopolimera poli(stiren-co-akrilna kiselina-co-stiren) gde je stepen iznosio 4,7 [21].

Zanimljivo je da se 2 mas.% rastvor kukuruznog skroba ponaša skoro kao njutnovska tečnost. To znači da su makromolekuli skroba dovoljno udaljeni da ne dolazi do jakih fizičkih umreženja, a eventualno formirane veze lako se raskidaju pod dejstvom mehaničkih sila i u ispitivanom opsegu frekvencija oscilovanja ne stižu da se u relativno kratkom vremenskom intervalu ponovo uspostave. Kako je vrednost  $[\eta] = 70,5$  (u 1 mas.% NaCl) [22], za 2 mas.% rastvor  $c[\eta] = 1,4$ . Očigledno je da do značajnijeg preplitanja lanaca dolazi kada je  $c[\eta]$  između 1,4 i 2,8. Do preplitanja dolazi iznad kritične koncentracije  $c^*$  koja je za fleksibilna klupka jednaka  $1/[\eta]$ , a za sferne čestice  $2,5/[\eta]$ . S obzirom na to da je skrob jako razgranat, očekivalo se da je kritična koncentracija kukuruznog skroba daleko iznad vrednosti koju poseduju fleksibilna klupka.

### ZAKLJUČAK

U ovom radu prikazani su rezultati dobijeni ispitivanjem reoloških svojstava koncentrovanih rastvora skroba iz kukuruza i krompira. Rastvori skroba iz krompira su transparentni, dok su rastvori skroba iz kukuruza opalescentni i imaju izraženije pseudoplastično ponašanje. Kod rastvora skroba iz kukuruza, za razliku od rastvora skroba iz krompira, izražen je porast viskoznosti sa vremenom stajanja, što je posledica retrogradacije skroba iz krompira. U svim ispitivanim rastvorima kukuruznog skroba (izuzev 2 mas.%) modul elastičnosti

je za red veličine veći od modula izgubljene energije, što je stanje koje karakteriše ponašanje slabih gelova. Ovim rastvorima određene su vrednosti modula u platou gumolikog ponašanja, a potom i vrednosti molarnih masa između tačaka preplitanja, rastojanje između prepletaja kao i gustina prepletaja. Sa porastom koncentracije rastvora molarna masa između prepletaja i rastojanje između prepletaja su opadale, dok je gustina prepletaja rasla. Kod rastvora skroba iz krompira modul sačuvane energije je veći od modula izgubljene energije pri koncentracijama rastvora većim od 5 mas.%. Ispod ove koncentracije vrednosti modula su približno slične, a sa promenom frekvencije oscilovanja postiže se određena frekvencija pri kojoj su vrednosti ova dva modula iste. Postojanje ove frekvencije oscilovanja ukazuje na to da se rastvor nalazi u oblasti prelaska iz gumolikog u oblast viskoznog tečenja. Vrednosti parametra  $m$  u zavisnosti  $G'$  i  $G'' \propto \omega^m$  su približno slične pri koncentraciji od 5 mas.%, što je koncentracija pri kojoj dolazi do pojave gel strukture. Dobijena vrednost parametra  $m$  (0,414) korišćena je za izračunavanje fraktalne dimenzije. Dobijena je vrednost fraktalne dimenzije od 2,10 što je u skladu sa ponašanjem razgranatih klastera. Razlike u ponašanju koncentrovanih rastvora dva tipa skroba verovatno su posledica strukture skroba koja se ogleda u različitoj gustini grananja i dužini bočnih grana amilopektina, kao i različitom sadržaju fosfata, fosfolipida i lipida.

### Zahvalnica

Autori se zahvaljuju Ministarstvu prosvete i nauke Republike Srbije za finansijsku podršku ovom radu u okviru projekata br. III43009 i 172062.

## LITERATURA

- [1] J. BeMiller, R. Whistler, *Starch: Chemistry and Technology*, Elsevier, Amsterdam, 2009
- [2] R. Hover, Composition, molecular structure and physico-chemical properties of tuber and root starches: a review, *Carbohydr. Polym.* **45** (2001) 253–267
- [3] J. Jane, Y.Y. Chen, L.F. Lee, A.E. McPherson, K.S. Wong, M. Radosavljevic, T. Kasemsuwan, Effects of amylopectin branch chain length and amylose content on the gelatinization and pasting properties of starch, *Cereal Chem.* **76** (1999) 629–637
- [4] C. Lii, M. Tsai, K. Tseng, Effect of amylose content on the rheological property of rice starch, *Cereal. Chem.* **73** (1996) 415–420
- [5] C.J.A.M. Keetels, G.T. Oostergetel, T. Van Vliet, Recrystallization of amylopectin in concentrated starch gels, *Carbohydr. Polym.* **30** (1996) 61–64
- [6] J.-H. Chung a, J.-A. Han b, B. Yoo, P.A. Seib, S.-T. Lim, Effects of molecular size and chain profile of waxy cereal amylopectins on paste rheology during retrogradation, *Carbohydr. Polym.* **71** (2008) 365–371
- [7] Ž. Stojanović, K. Jeremić, S. Jovanović, Reološka svojstva koncentrovanih rastvora karboksimetil skroba, *Hem. ind.* **57** (2003) 547–552
- [8] W. Vorweg, S. Radosta, Rheological investigation of starch polysaccharide gelation, *Macromol. Symp.* **99** (1995) 71–82
- [9] S. Jovanović, K. Jeremić, *Karakterisanje polimera, TMF*, Beograd, 2007
- [10] Y. Mo, T. Takaya, K. Nishinari, K. Kubota, A. Okamoto, Effects of sodium chloride, guanidine hydrochloride, and sucrose on the viscoelastic properties of sodium hyaluronate solutions, *Biopolymers* **50** (1999) 23–34
- [11] S. Dumitriu, *Polysaccharides: Structural Diversity and Functional Versatility*, Marcel Dekker, New York, 1998
- [12] S. Yoo, J. Jane, Molecular weights and gyration radii of amylopectins determined by high-performance size-exclusion chromatography equipped with multi-angle laser-light scattering and refractive index detectors, *Carbohydr. Polym.* **49** (2002) 307–314
- [13] S. Richter, V. Boyko, K. Schröter, Gelation Studies on a Radical Chain Cross-Linking Copolymerization Process: Comparison of the Critical Exponents Obtained by Dynamic Light Scattering and Rheology, *Macromol. Rapid Commun.* **25** (2004) 542–546
- [14] F. Chambon, H.H. Winter, Stopping of crosslinking reaction in a PDMS polymer at the gel point, *Polym. Bull.* **13** (1985) 499–503
- [15] S. Richter, V. Boyko, R. Matzker, K. Schröter, Gelation Studies: Comparison of the critical exponents obtained by dynamic light scattering and rheology, *Macromol. Rapid Commun.* **25** (2004) 1504–1509
- [16] M. Muthukumar, Screening Effect on Viscoelasticity near the Gel Point, *Macromolecules* **22** (1989) 4656–4658
- [17] J.W. Goodwin, R.W. Hughes, *Rheology for Chemists*, The Royal Society of Chemistry, Cambridge, 2008
- [18] I. Rosalina, M. Bhattacharya, Dynamic rheological measurement and analysis of starch gel, *Carbohydr. Polym.* **48** (2002) 191–202
- [19] I. Noda, Y. Takahashi, Viscoelastic properties of polyelectrolyte solutions, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **100** (1996) 696–702
- [20] S. Hietala, P. Mononen, S. Strandman, P. Jarvi, M. Torkkeli, K. Jankova, S. Hvilsted, H. Tenhu, Synthesis and rheological properties of an associative star polymer in aqueous solutions, *Polymer* **48** (2007) 4087–4096
- [21] C. Tsitsilianis, I. Iliopoulos, Viscoelastic properties of physical gels formed by associative telechelic polyelectrolytes in aqueous media, *Macromolecules* **35** (2002) 3662–3667
- [22] Ž. Stojanović, K. Jeremić, S. Jovanović, Synthesis of carboxymethyl starch, *Starch/Stärke* **52** (2000) 413–419.

**SUMMARY****INFLUENCE OF STARCH ORIGIN ON RHEOLOGICAL PROPERTIES OF CONCENTRATED AQUEOUS SOLUTIONS**Željko P. Stojanović<sup>1</sup>, Katarina B. Jeremić<sup>2</sup>, Slobodan M. Jovanović<sup>2</sup><sup>1</sup>*Institute for Chemistry, Technology and Metallurgy, University of Belgrade, Belgrade, Serbia*<sup>2</sup>*Faculty of Technology and Metallurgy, University of Belgrade, Belgrade, Serbia*

(Scientific paper)

The rheological properties of corn and potato starch concentrated aqueous solutions were investigated at 25 °C. The starches were previously dispersed in water and the solutions were obtained by heating of dispersions at 115–120 °C for 20 min. The solutions of potato starch were transparent, while the corn starch solutions were opalescent. The results of dynamic mechanical measurements showed that the values of viscosity  $\eta$ , storage modulus  $G'$ , and loss modulus  $G''$ , of the corn starch solutions increased with the storage time. This phenomenon was not observed for the potato starch solutions. It was assumed that the increase of  $\eta$ ,  $G'$  and  $G''$  is the result of starch solutions retrogradation. The potato starch solutions retrogradation did not occur probably because of the phosphates presence. The viscosity of 2 mass% corn starch solution was less than the viscosity of 2 mass% potato starch solution. By increasing the concentration of corn starch solution the gel with elastic behavior was formed. The corn starch solutions formed gels as early as at 4 mass% concentration, while potato starch solutions achieved the gel state at the concentration of 5 mass%. The value of exponent  $m$  ( $G'$  and  $G'' \propto \omega^m$ ) during the transition of potato starch solutions to gel is 0.414, which gives the fractal dimensions for corn starch of 2.10. The obtained value of fractal dimension corresponds to slow aggregation. The corn starch solutions with the starch concentrations higher than 4 mass% formed weak gels. For these solutions, the values of modulus in the rubber plateau were determined. It was found that the modulus in rubber plateau increased with the concentration by the exponent of 4.36. Such high exponent value was obtained in the case when the tridimensional network is formed, *i.e.*, when supermolecular structures like associates or crystal domains are formed.

*Keywords:* Corn and potato starch solutions • Rheological measurement