



УДК 633.112:66.047.755(088.8)

Исследование дегидратации тритикалевой муки методами термического анализа

Перегончая О.В., Тертычная Т.Н.

ФГОУ ВПО Воронежский государственный аграрный университет им. К.Д.Глинки, Воронеж

Поступила в редакцию 6.07.2010 г.

Аннотация

Исследован процесс термолиза тритикалевой муки сортов Привада и Тальва 100 в диапазоне температур от 40 до 300°C. Методом дифференциального термического анализа (ДТА) определены температурные характеристики и тепловые эффекты процессов, протекающих при термолизе. Проведен кинетический анализ термогравиметрических данных для процесса дегидратации образцов. Полученные результаты позволяют прогнозировать более прочное структурирование молекул воды и органических компонентов для тритикалевой муки из зерна сорта Привада, а также выделить два типа взаимодействий в структуре влаги, насыщающей муку.

Ключевые слова: термолиз, тритикалевая мука, дегидратация

The process of thermoliz triticale flour Privadas and Talvas 100 kinds has been studied in compass the temperature rande from 40 to 300°C. The method of differential thermal analisis (DTA) has defined the thermal characteristics and the heat effects the thermoliz process. The cinetical analysis of thermogram for degydration datas has been made. The results are predicting over the stronger structure of water molecules and organic components for triticale flour of Privadas kind and they also have made possible to show two types of interaction in stracture the water molecules in the flour.

Keywords: thermoliz, triticale flour, degydration

Введение

Сушка зерна является важнейшим этапом в процессах подготовки урожая к длительному хранению и переработке зерновых культур. В большинстве сушильных аппаратов температура сушильного агента и температура зерна могут существенно различаться. При средней температуре сушки 40.5°C возможно локальное повышение температуры зерен до 113 – 115°C. Перегрев снижает качество зерна, предназначенного для мукомольного производства. При тепловом воздействии зерновые культуры и продукты их переработки претерпевают значительные физико-химические изменения, связанные с испарением воды, разложением сахаров, клетчатки и других органических соединений. Для эффективной реализации процессов сушки зерна сортов тритикале необходимо изучить характер процессов, протекающих при термолизе продуктов переработки зерновой культуры – тритикале, а также оценить степень связанности сорбированной влаги. Методы термического анализа, такие как ДТА и термогравиметрический метод (ТГ), могут эффективно использоваться для получения информации о кинетике термолиза пищевых

продуктов [1, 2]. Однако, данных о применении методов термического анализа к продуктам переработки зерна тритикале в литературе мало. Целью данной работы является исследование дегидратации тритикалевой муки методами ДТА и ТГ.

Эксперимент

Объектом исследований являлась мука, полученная из зерна тритикале сортов Привада и Тальва 100. Исследование закономерностей теплового воздействия на объекты исследования осуществляли методом неізотермического анализа на синхронном термическом анализаторе STA 449 F1 Jupiter германской фирмы Netzsch [3]. Термолиз проводили в алюминиевых тиглях в атмосфере аргона с постоянной скоростью нагрева 5 град/мин, конечная температура – 300 °С, масса навесок – 10мг.

Обсуждение результатов

Метод ДТА позволяет установить температурные характеристики и величину изменения энтальпии процесса дегидратации муки в результате нагревания. Применяемые для количественной обработки термоаналитические кривые одновременно регистрируют изменения температуры, массы образца (кривые ТГ), скорости изменения температуры (кривые ДТА) и скорости изменения массы. В приборе STA 449 F1 Jupiter объединены высокоточные технические характеристики ДСК теплового потока и реализована новая система термонановесов (с цифровым разрешением 25 нг), что позволяет увеличить их разрешающую способность и снизить значение шума и дрейфа. С высокой точностью обнаруживаются даже самые небольшие фазовые превращения.

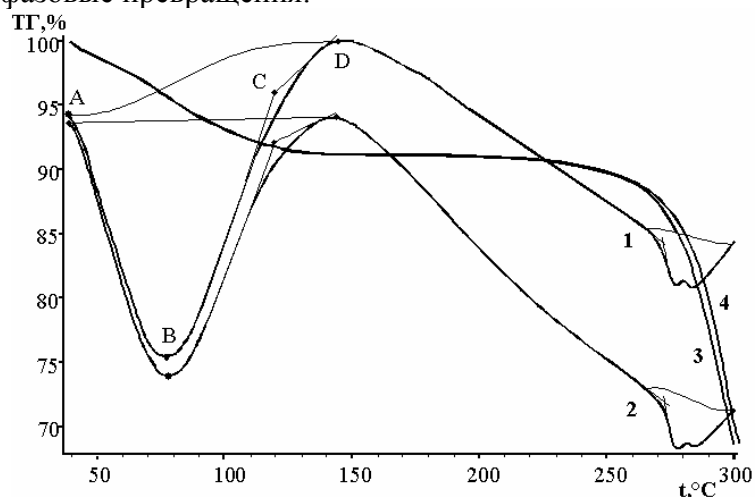


Рис. 1. Термоаналитические кривые ДТА (1, 2) и ТГ (3, 4) для образцов тритикалевой муки из зерна сорта Привада (1, 3) и Тальва 100 (2, 4), скорость нагрева 5 °С/мин

На рис. 1 представлены термоаналитические кривые ДТА и ТГ, полученные для различных сортов тритикалевой муки, которые отражают протекание эндотермического процесса в температурном интервале 40 – 140°С и начало эндоэффекта при 270°С (рис. 1, кр. 1, 2). Оба наблюдаемых эффекта сопровождаются потерей массы образца,

наблюдаемой на кривых ТГ, представляющих собой зависимость относительного изменения массы образца, выраженного в процентах, от его температуры (рис. 1, кр. 3, 4).

Первый минимум на кривых ДТА, наблюдаемый в температурном интервале от 40 до 140 °С, является результатом испарения воды, связанной с макромолекулами водородными связями [1, 2], а также частичной клейстеризации крахмала [1] и денатурации белков [6], входящих в состав тритикалевой муки. Для тритикалевой муки из зерна Тальва 100 температура начала первого теплового эффекта на 2.7°С ниже, чем для сорта Привада (табл. 1). По мере развития процесса температурные характеристики первого эндоэффекта для разных образцов муки выравниваются – температуры минимумов на кривых ДТА практически совпадают. Количество теплоты, поглощаемое 1 г образца, для сорта Привада больше, чем для сорта Тальва 100, что позволяет прогнозировать более прочное структурирование молекул воды и органических компонентов для тритикалевой муки из зерна сорта Привада. Термогравиметрические кривые для обоих образцов в данном температурном интервале совпадают, что свидетельствует об одинаковом влагосодержании муки – 8.6 %. Температурные характеристики и тепловые эффекты процесса термолитизации тритикалевой муки представлены в табл. 1.

Таблица 1. Тепловые характеристики процесса термолитизации тритикалевой муки

Сорт зерна	t_1 , °С		t_2 , °С		Q, Дж/г	
	I	II	I	II	I	II
Привада	43.6	271.9	77.5	284.5	-226.5	-18.0
Тальва 100	40.9	272.7	77.8	278.0	-205.0	-16.7

t_1 – температура начала теплового эффекта, t_2 – температура пика теплового эффекта, Q – тепловой эффект превращения, Дж/г; I – первый тепловой эндоэффект, II – второй тепловой эндоэффект

Второй минимум на кривых ДТА (рис. 1, кр. 1, 2), начинающийся при 270°С, также совпадает с потерей массы образца (рис. 1, кр. 3, 4) и, по-видимому, отражает происходящие в муке реакции внутри- и межмолекулярной дегидратации и декарбонирования органических компонентов [2, 6]. Температуры начала второго эндоэффекта для образцов практически совпадают. Тепловой эффект, рассчитанный по отношению к массе образца, не меняется, что говорит о близкой термической стойкости исследованных образцов тритикалевой муки. Наблюдаемые различия температур экстремумов на кривых ДТА, а также несовпадение кривых ТГ свидетельствуют о разном количественном содержании компонентов муки, подвергающихся термолитизации при температурах выше 270 °С.

Наибольший интерес при описании процессов протекающих во время сушки тритикалевой муки представляет температурный интервал от 40 до 140°С. Потеря массы образцов в этом температурном интервале происходит в результате удаления молекул воды, связанных с центрами гидратации органических молекул. Малая скорость нагрева образца, а также небольшой температурный интервал, в котором происходит дегидратация, позволяют применить для описания механизма этого процесса положения изотермической кинетики. Для оценки механизма и кинетических параметров процесса удаления воды из фазы исследованных образцов применяли метод, основанный на связи степени превращения вещества (α) и времени (τ). Величину α рассчитывали по кривым потери массы образца во времени (кривые ТГ на рисунке 1) как отношение количества удаленной при данной температуре воды к общему количеству сорбированного растворителя. При

определении количества ступеней процесса дегидратации, отличающихся природой лимитирующей стадии, строилась зависимость $-\lg \alpha$ от величины, обратной температуры ($1/T$), позволяющая определить количество воды, выделяющейся на каждой ступени дегидратации (рис. 2).

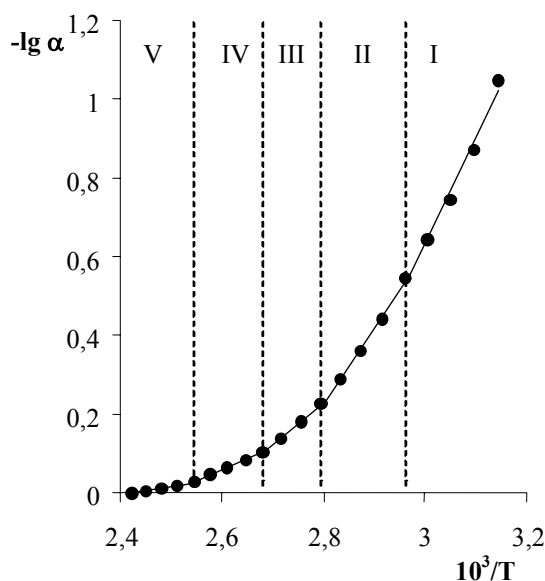


Рис. 2. Зависимость степени превращения (α) от температуры (T , К) для тритикалевой муки

Анализ зависимости, представленной на рисунке 2, показывает, что развитие процесса удаления воды из образцов тритикалевой муки происходит в пять ступеней.

Кинетическое описание процесса заключается в нахождении временной зависимости всего набора параметров, характеризующих систему. В случае твердофазных реакций, используют такие параметры как: температура, состав, размер частиц индивидуальных фаз, природа центров зародышеобразования, степень деформации кристаллитов и др. [4]. Как правило, вводимые упрощения позволяют ограничиваться использованием только температуры и степени превращения, которую нормируют таким образом, что на начальной стадии $\alpha=0$, а на конечной $\alpha=1$ [5]. В этом случае для скорости процесса (v) можно записать уравнение:

$$v = \frac{d\alpha}{d\tau} = k(T) \cdot f(\alpha) \quad (1)$$

где τ – время, $k(T)$ – температурная зависимость константы скорости, $f(\alpha)$ – модельная функция, вид которой определяют, основываясь на физических и геометрических представлениях о развитии границы реакции между исходным веществом и продуктом. Для $k(T)$ предполагается экспоненциальная форма зависимости:

$$k(T) = A e^{-E_a/RT} \quad (2)$$

где E_a – энергия активации; A – предэкспоненциальный множитель. Выразив скорость нагревания в виде $\phi = \frac{dT}{d\tau}$, уравнение (1) запишем в виде:

$$\frac{d\alpha}{f(\alpha)} = \left(\frac{A}{\phi} \right) e^{-\frac{E_a}{RT}} dT \quad (3)$$

Интегрирование и преобразование уравнения (3) дает возможность найти зависимость $\lg g(\alpha)$ от $1/T$ из экспериментальных данных, причем,

$$g(\alpha) = \int_0^{\alpha} \frac{d\alpha}{f(\alpha)}. \quad (4)$$

Эта зависимость может быть использована для определения механизма дегидратации. Вид функции $g(\alpha)$ зависит от механизма процесса и его лучше выбирать так, чтобы он соответствовал определенной физической модели. Использованные кинетические модели и соответствующий им вид функции $g(\alpha)$ взяты из монографии Шестака Я. [4]. Выбор кинетического уравнения для каждой ступени дегидратации в соответствии с наиболее вероятным механизмом процесса производился по методу Шатавы [4, 5]. Методом проб и ошибок проверяли линейность функции $\lg g(\alpha)$ от $1/T$ для выбранного кинетического механизма на отрезке линейности зависимости $-\lg \alpha$ от $1/T$.

Для каждого использованного кинетического уравнения получали значения $\text{tg } \varphi$ (φ - угол наклона прямой к оси абсцисс), $\lg A$ (отрезок, отсекаемый по оси ординат) и коэффициента корреляции для функции $g(\alpha)$ в области линейности. Из нескольких опробованных кинетических уравнений выбирали то, для которого коэффициент корреляции был максимален, а величина $\lg A$ удовлетворяла условию $4 \leq \lg A \leq 24$. Энергию активации каждой ступени дегидратации E_a , кДж/моль, рассчитывали, исходя из величин $\text{tg } \varphi$: $E_a = 2.3R \text{tg } \varphi - RT_{cp}$, где T_{cp} – средняя температура для данного интервала изменения α . В результате получали наиболее вероятный механизм протекания процесса и кинетические характеристики дегидратации муки на каждой ступени. Вид функции $g(\alpha)$ и значения эффективной энергии активации указаны в таблице 2.

Скорость дегидратации муки на первой и второй ступенях описывается кинетическим уравнением, соответствующем процессу диффузии молекул продукта через слой твердой фазы в условиях трехмерной симметрии при постоянной скорости зародышеобразования (табл. 2). Значение энергии активации для первой ступени соизмеримо с энергией разрыва водородных связей (~20 кДж/моль [7]), что позволяет предположить удаление из образца на данном этапе наиболее подвижных молекул воды, связанных между собой водородными связями [8], содержание которых в образце составляет 2.44 % (табл. 2).

Таблица 2. Кинетические параметры процесса дегидратации муки

Ступени	ΔT	$\Delta \alpha$	m	$g(\alpha)$	E_a	$\lg A$
I	40 – 65	0 – 0.28	2.44	$-\ln(1-\alpha)$	20.6	6.9
II	65 – 85	0.28 – 0.59	2.64	$-\ln(1-\alpha)$	36.1	6.5
III	85 – 100	0.59 – 0.78	1.65	$-\ln(1-\alpha)$	33.7	5.4
IV	100 – 120	0.78 – 0.94	1.32	$(1-(1-\alpha)^{1/3})^2$	37.6	5.6
V	120 – 140	0.94 – 1.0	0.53	$(1-(1-\alpha)^{1/3})^2$	37.5	5.4

ΔT – интервал температур, °C; $\Delta \alpha$ - интервал степени превращения; m – масса удаляемой воды на каждой ступени дегидратации, % от массы образца; $g(\alpha)$ – вид кинетического уравнения процесса; E_a – энергия активации, кДж/моль; A – предэкспоненциальный множитель в уравнении (2)

Протекание процесса в температурном интервале от 65 до 85°C характеризуется началом клейстеризации крахмала и денатурации белковых компонентов муки [6], сопровождающих удаление молекул воды прочно связанных с центрами гидратации крахмала и белковых образований, что отражается на увеличении энергии активации термолиза на второй ступени [8]. Масса воды удаляемой на данном этапе составляет 2.64% от массы образца.

Увеличение температуры образца до 100°C сопровождается полной клейстеризацией крахмала, в результате чего влага прочно связывается крахмальными зернами, масса удаляемого компонента уменьшается в 1.6 раз (табл. 2), а скорость дегидратации резко падает. Удаляемые из образца на третьей ступени молекулы воды составляют гидратную оболочку гидрофильных групп полимерных цепей крахмала и полипептидных цепей [9].

Дальнейшее повышение температуры характеризуется сменой механизма процесса. Четвертая и пятая ступени термолиза муки лимитируются трехмерной диффузией продуктов по модели Яндера, описывающей диффузию при условии мгновенного зародышеобразования, изотропной объемной диффузии продуктов и одинакового радиуса исходных сферических частиц (центров гидратации). По мере повышения температуры и продвижения реакционной поверхности вглубь мелкодисперсных частиц муки уменьшается количество сорбированного растворителя (табл. 2) и скорость дегидратации уменьшается. Практически одинаковое значение энергии активации, наблюдаемое на 2-5 ступенях дегидратации тритикалевой муки, позволяет предположить одинаковую степень ее связанности с центрами гидратации.

Полученные результаты позволяют выделить пять ступеней дегидратации тритикалевой муки в условиях постоянной скорости увеличения температуры. Сравнение величин эффективных энергий активации для ступеней процесса позволяет предположить два типа взаимодействий в структуре влаги, насыщающей муку: 1) «свободные» молекулы воды, образующие диполь-дипольные водородные связи по типу «вода-вода», локализованные вблизи гидрофобных участков полимерных цепей крахмала; 2) «связанные» молекулы воды, вступающие в ион-дипольные взаимодействия с центрами гидратации. Удаление свободной влаги из фазы тритикалевой муки происходит при нагреве до 65°C, дальнейшее повышение температуры приводит к нарушению гидратных оболочек активных центров гидратации, клейстеризации крахмала и денатурации белковых компонентов.

Работа выполнена при поддержке Российского Гуманитарного научного фонда (проект № 07-02-00368а).

Список литературы

1. Петюшев Н.Н. Дифференциально-термическая и термогравиметрическая оценка нативных и экструзионных картофельных крахмалов // Весті нацыянальнай акадэміі навук Беларусі. Серыя аграрных навук. 2005. №4. С. 114-119.
2. Асеева Р.М, Серков Б.Б., Сивенков А.Б., Сахаров А.М., Сахаров П.А., Ильин А.В. Термическое разложение модифицированных полисахаридов // Вестник академии государственной противопожарной службы. 2006. № 5. С. 62-70.
3. Синхронный термоанализатор STA 449 F1 Jupiter. Техническое описание, инструкция по эксплуатации, паспорт / Netzsch.
4. Шестак Я. Теория термического анализа / М.: Мир. 1987. 456 с.
5. Розовский А.Я. Кинетика топочимических реакций / М.: Химия. 1974. 256 с.

-
6. Первушин Д.И. Разработка технологии инновационных функциональных продуктов переработки ржи / Автореф. ... дис. канд.тех.наук. г.Улан-Удэ: Изд-во ВСГТУ. 2007. 20с.
 7. Диксон М., Уэбб Э. Ферменты / М.: Мир. 1982. 1118 с.
 8. Вода в пищевых продуктах / Под ред. Р.Б. Дакуорта. Пер. с англ. М.: Пищевая промышленность. 1986.
 9. Нечаев А.П. Пищевая химия / С.-Пб.: Гиорд. 2001. 581 с.
-

Перегончая Ольга Владимировна - к.х.н., доцент кафедры химии Воронежского госагроуниверситета. Служебный адрес: 394087 г. Воронеж, ул. Мичурина, д.1., раб. тел. (4732)537-678, дом. тел. (4732) 785-124

Тертычная Татьяна Николаевна - к.б.н., доцент кафедры технологий хранения, переработки и стандартизации с.-х. продукции Воронежского госагроуниверситета, Воронеж, тел. (4732) 537-488

Peregonchay Olga V. - the lecturer of department of chemistry, The Voronezh State Agricultural University, Voronezh, e-mail: ovp177@yandex.ru

Tertychnay Tatyana N. - the lecturer of department of techniques of storing and produce processing industry. Voronezh State Agricultural University, Voronezh