

PŘÍRODNÍ POLYMERY

Polysacharidy II škrob

**VÝROBA &
MODIFIKACE**

RNDr. Ladislav Pospíšil, CSc.



Emil Votoček

Emil Votoček

Narození	<u>5. října 1872</u> <u>Hostinné,</u>
Úmrtí	<u>11. října 1950</u> (ve věku 78 let) <u>Praha,</u>
Povolání	<u>chemik</u> , <u>hudební skladatel</u> a pedagog

Zakladatel chemie cukrů v České republice

Emil Votoček (5. října 1872 Hostinné – 11. října 1950 Praha) byl jeden z nejvýznamnějších českých chemiků. Jeho specializací byla organická chemie, konkrétně **monosacharidy**, ale byl i spoluautorem českého chemického názvosloví a byl významně pedagogicky činný. Kromě toho byl i hudebním skladatelem a hudebním teoretikem. Významné jsou jeho učebnice chemie a mnohojazyčné slovníky – chemické i hudební.

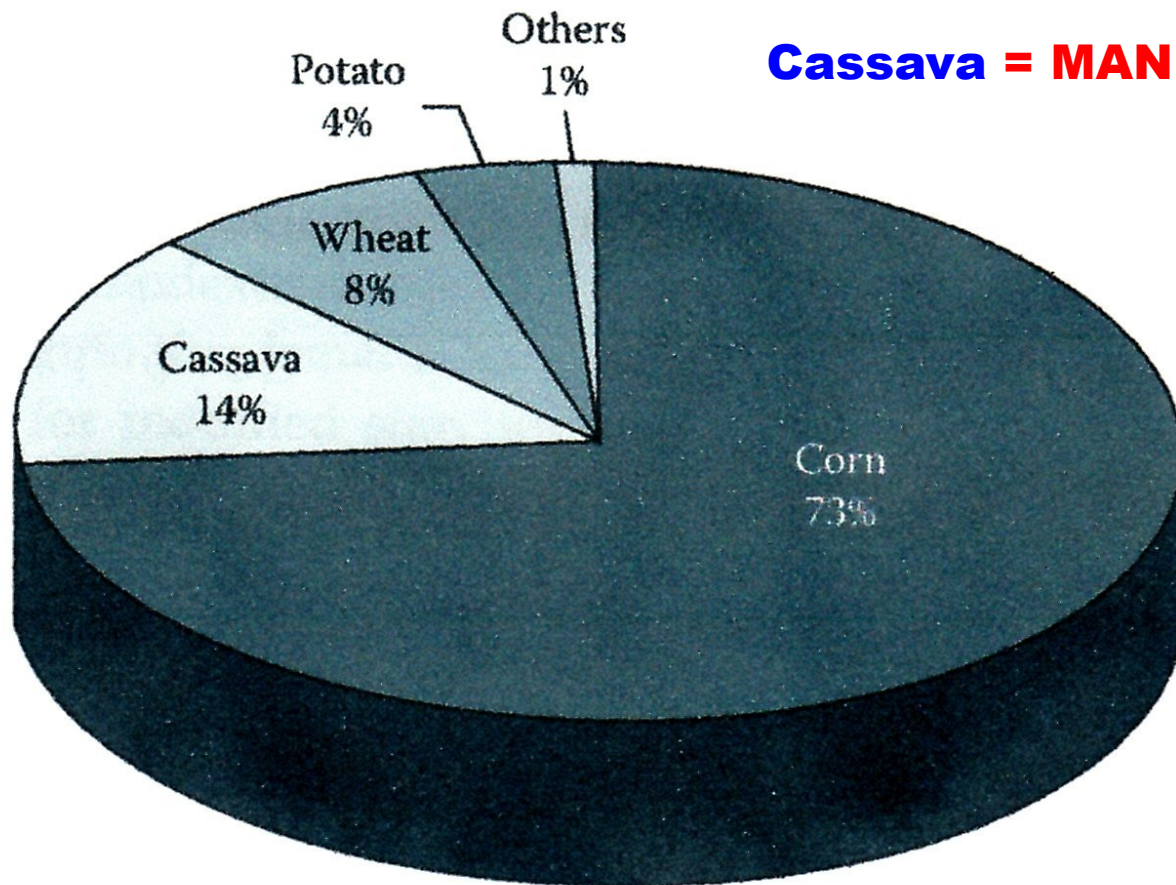
Narodil se v rodině velkoobchodníka s papírem. Přes přání otce nešel studovat obchodní akademii, ale studoval nejprve pražskou techniku, poté dva roky barvířskou školu ve francouzském Mulhouse a pak několik měsíců **chemii cukrů v Göttingenu**. V roce 1895 se stal asistentem na pražské technice, v roce 1905 docentem a od roku 1907 do roku 1939 (kdy nacisté uzavřeli české vysoké školy) byl profesorem experimentální anorganické a organické chemie. V době svého působení v Mulhouse vytvořil po něm pojmenované Votočkovu činidlo. Společně s A. Sommerem Bařkem se podílel na tvorbě českého chemického názvosloví. Sepsal *Šestijazyčný chemický slovník*, učebnice *Chemie anorganická* a *Chemie organická*, které byly používány řadu desetiletí. **Složil také asi 70 hudebních děl**

LITERATURA KNIHY 2

- **Modifikované škroby, dextriny a lepidla**
 - **ISBN: 80-03-00554-X**
- **Modifikované škroby (Kodet J., Štěrba S., Šlechta L.)**
 - **ISBN nemá, je to příručka pro pracovníky škrobáren**

Výroba a použití škrobů (data z roku 1991 & 2011)

- Světová výroba(1991): 22 milionů tun
- **Světová výroba(2011): 70 milionů tun**
- **Kukuřičný škrob: 15 milionů tun**
- **Nejvýznamnější plodiny pro výrobu škrobů: kukuřice, brambory, rýže, maniok**
- **Největší výrobci škrobů: USA (kukuřice), státy bývalého SSSR, Nizozemsko, Německo, Polsko (brambory)**
- **Použití pro výživu: cca. 70 %**
- **Modifikované škroby: cca. 5 milionů tun**



Cassava = MANIOK český

Figure 1.3 Starch production according to botanic sources. Source: Röper and Elvers (2008).

Wheat = PŠENICE český

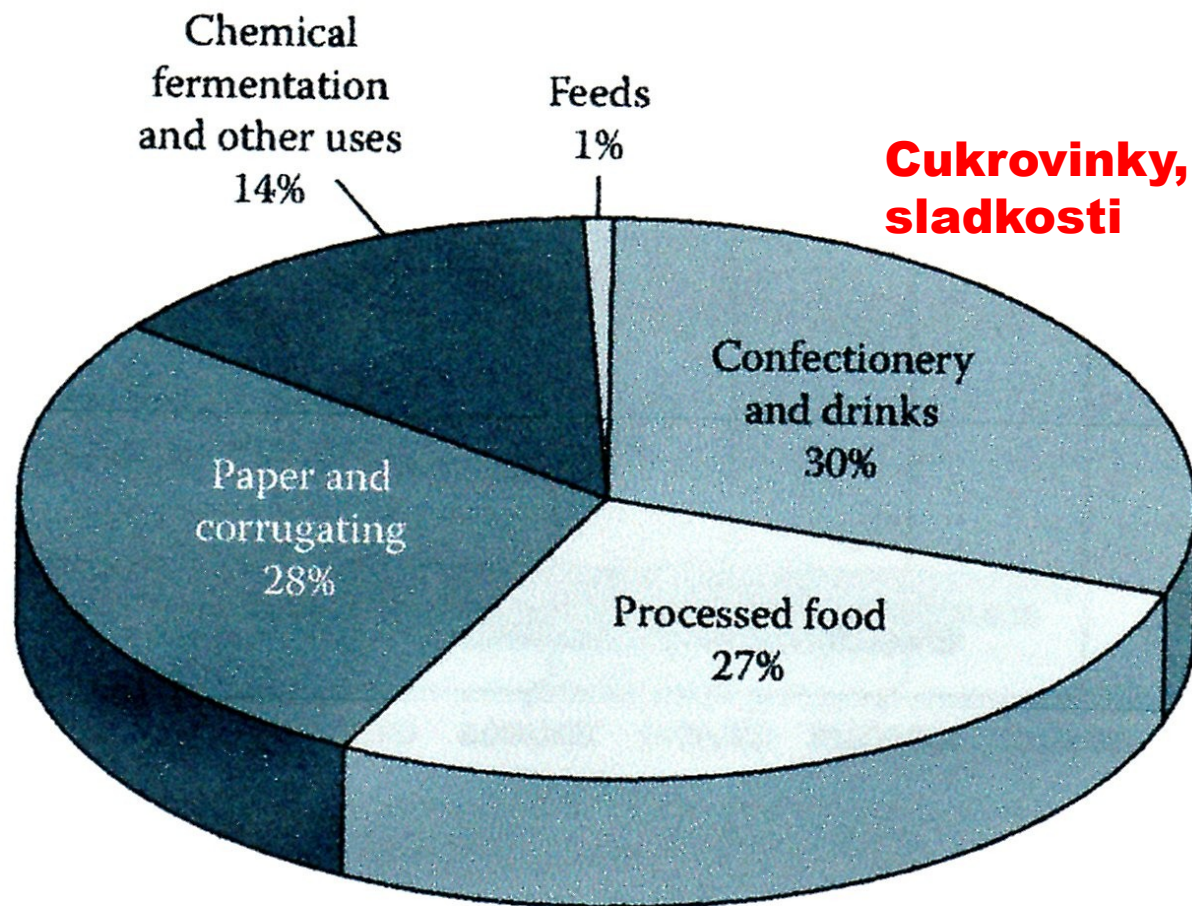


Figure 1.5 Use of starches and their derivatives by European industries. Source: Röper and Elvers (2008).

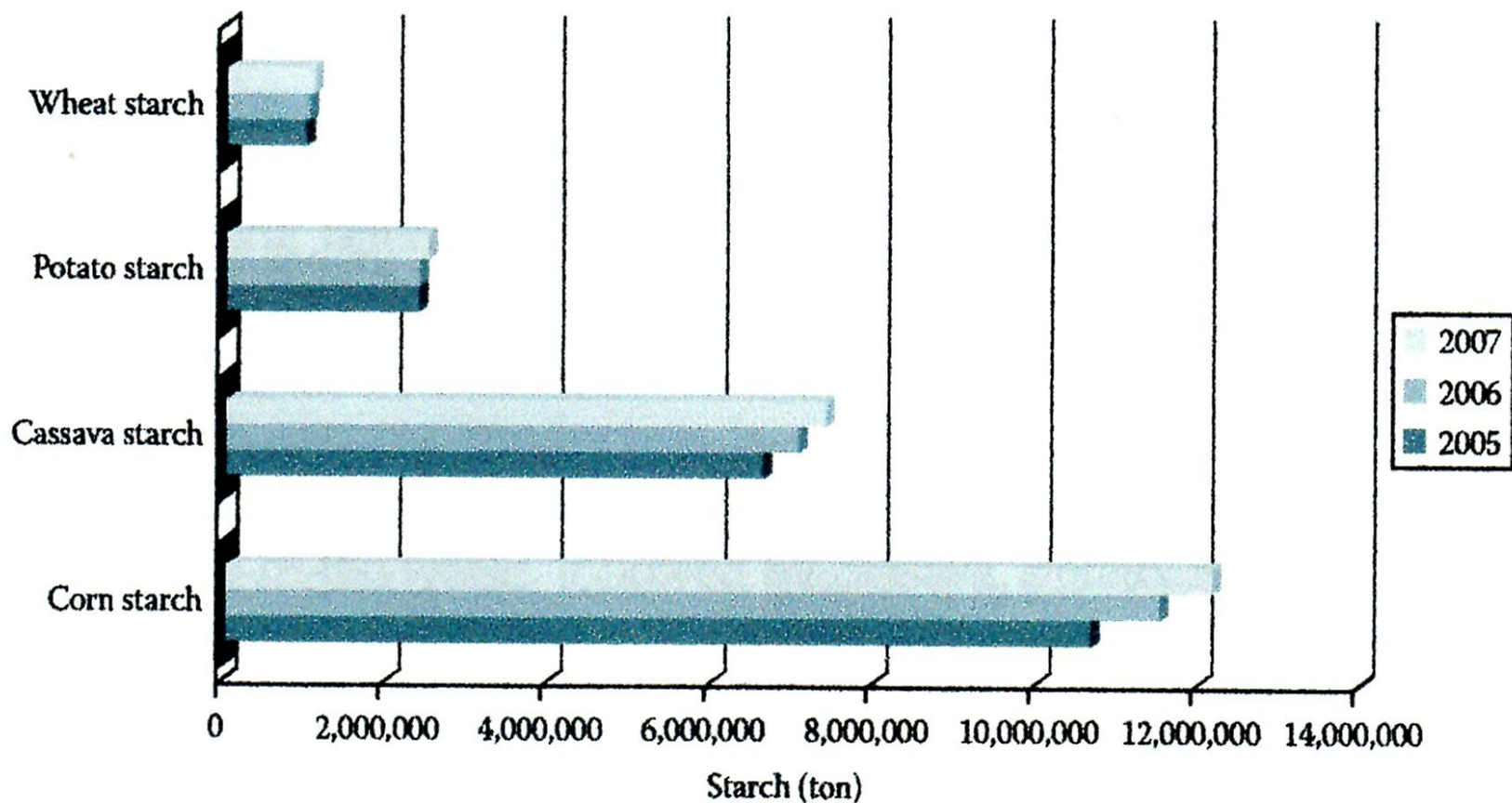


Figure 1.4 Amounts of starches used as food ingredients, dextrins, paper coatings, and adhesives between 2005 and 2007. Source: LCM (2008).

Výroba škrobu z brambor 1

- Brambory obsahují 14 – 21 % hmot. škrobu, což není mnoho
- Z 1 ha lze získat průměrně 4 t škrobu
- Spotřeba vody je vysoká, 3,5 – 8 m³/t brambor, ale moderní postupy jsou nižší
- Sušina škrobu je cca. 84 % hmot.
- Ostatní složky jsou:

P ₂ O ₅	0,176 %	K ₂ O	0,018 %
SiO ₂	0,069 %	Na ₂ O	0,008 %
SO ₃	0,008 %	Fe ₂ O ₃	stopy
CaO	0,059 %	dusíkaté látky	0,011 %
Mg	0,001 %	lipidy	0,040 %

Brambory se transportují plavením vodou, proto recyklace vody přes usazovák hlíny a písku

Drť se nazývá **TŘENKA**

Další mletí > **PŘESTRUHOVÁNÍ**

PLODOVÁ VODA

KOAGULACE bílkovin

ZDRTKY

Malozrný škrob

Obr. 18. Klasická bramborová škrobárna
 1 — skládka brambor, 2 — pračka, 3 — sedimentace kalů, 4 — pásová váha, 5 — zásobník brambor, 6 — struhák, 7 — odstředivka, 8 — vypírače, 9 — přestruhovák, 10 — zdrtkolis, 11 — odstředivka, 12 — síto, 13 — rafinace (hydrocyklóny), 14 — filtr, 15 — přehříváč, 16 — odstředivka, 17 — válcová sušárna; A — škrob, B — zdrtky, C — čistá voda, D — odpadní voda, E — suchá bílkovina, F — tekuté krmivo

OD ŠKROBU K ETHANOLU

• ŠKROB

– ENZYMY z obilného sladu

- jednoduché cukry

– ENZYMY z kvasinek

»» ETHANOL

OD ŠKROBU K POLYETHYLENU

- **ŠKROB**

- ENZYMY z obilného sladu

- jednoduché cukry

- ENZYMY z kvasinek

- » ETHANOL

- » ETHYLEN

- » POLYETHYLENU

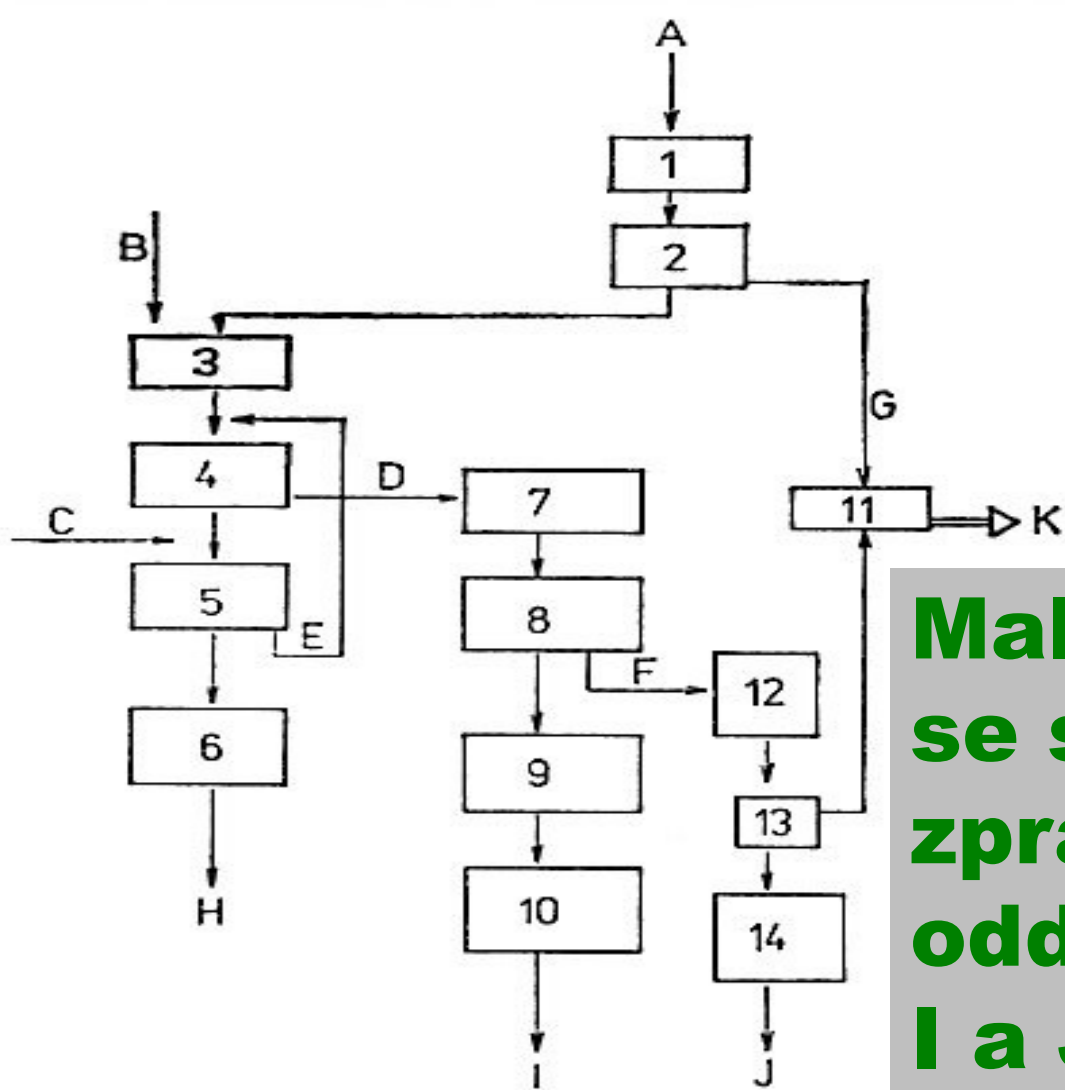
Výroba škrobu z brambor 2

- **Bramborová škrobárna se obvykle kombinuje s lihovarem**
- **LIHOVARNICKÉ SUROVINY (v tomto případě):**
 - **Jemná frakce škrobu získaná tzv. RAFINACÍ ŠKROBU**
 - **Buněčná šťáva získaná při odstředování škrobu**
 - **Bramborové zdrtky - po očištění a nastrouhání brambor se vypírá škrob pomocí vody. Po oddělení škrobových zrn od ostatní hmoty zůstávají jako krmné zbytky bramborové zdrtky**

Výroba škrobu z pšenice

- Pšeničná mouka obsahuje cca. 68 % hmot. škrobu, což je mnoho
- Z 1 ha lze získat průměrně 4 t škrobu, tedy cca. tolik co u brambor
- Lze ale využít i škrob B a odpadní bílkovinu (lepek)
- Spotřeba vody je u nových technologiích 3,5 m³/t mouky
- Sušina škrobu je cca. 84 % hmot.

**Nic zde
nepřijde
nazmar!**



**Malá zrna B škrobu
se separují a
zpracovávají v
oddělených větvích
I a J**

Obr. 19. Technologie pšeničné škrobárny Raisio Process

1 – mlýn, 2 – vysévače, 3 – směšovací zařízení, 4, 5 – odlučovač, 6 – odparka, 7 – směšovač, 8 – odsávač vody, 9 – sušárna, 10 – mlýn, 11 – směšovač krmiva, 12 – hydrolyzní reaktor, 13 – koagulace proteinu, 14 – odparka; A – pšenice, B – voda, C – voda, D – mouka, E – vratný proud vody, F – škrob B, G – otruby, H – škrob A, I – vitální lepek, J – BC-protein, K – krmivo

Výroba škrobu z kukuřice

- Kukuřičné zrno pro výrobu škrobu má toto složení: **Běžné odrůdy, ne speciální vyšlechtěné na**

voda	18,50 %	vláknina	2,40 %
škrob	55,50 %	popeloviny	1,50 %
proteiny	8,20 %	pentosany	5,10 %
tuk (olej)	3,00 %	nestanovené	5,80 %

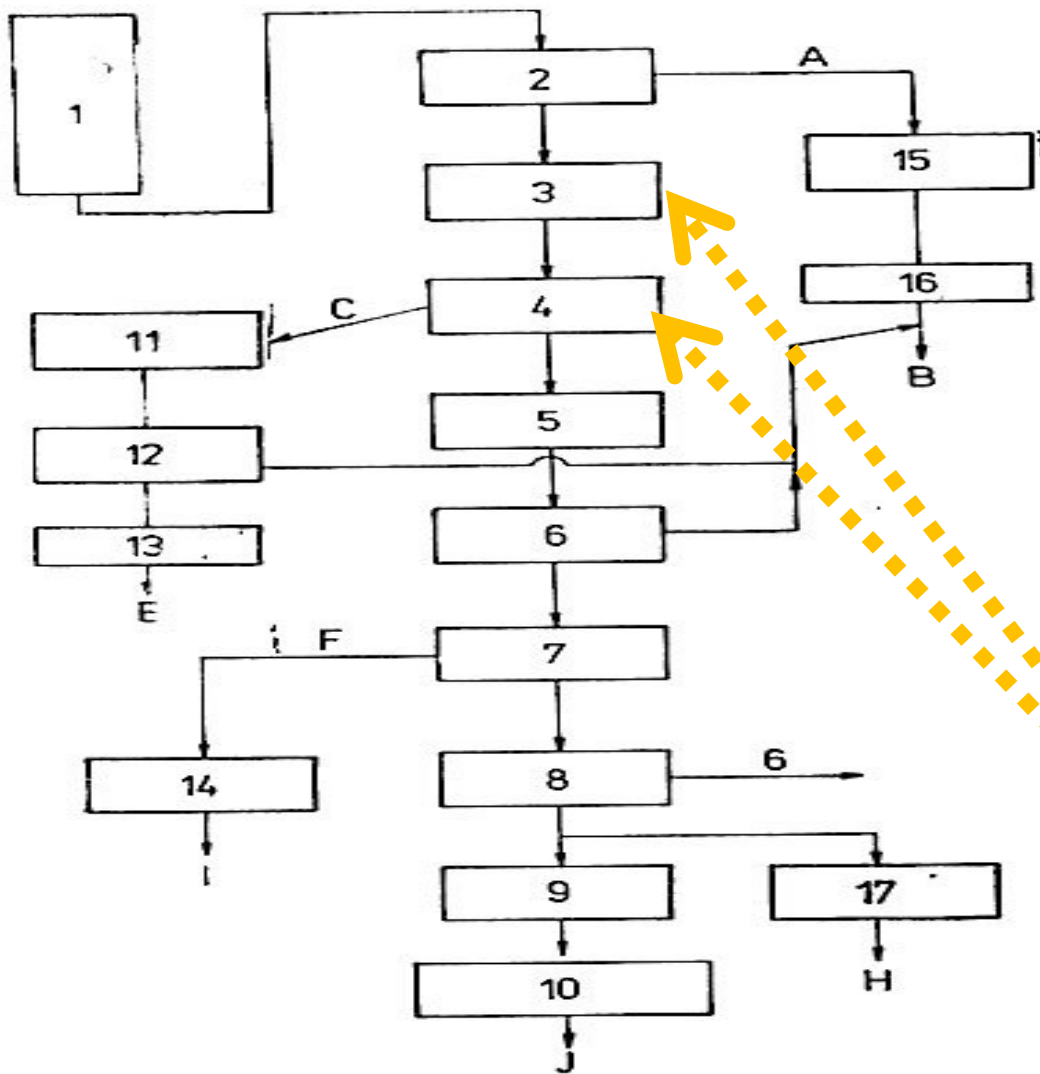
Byly vyšlechtěny odrůdy obsahují buď převážně **AMYLÓZU** nebo převážně **AMYLOPEKTIN**

Špičkové odrůdy mají v zrna až 90 % hmot.

škrobu

Spotřebu vody na 1 t zrna **NEVÍM**

Sušina škrobu je cca. 84 % hmot.



**Podobné
jako výroba
z pšenice, až
namáčení**

**Nic zde
nepřijde
nazmar!**

**Kvůli tuku v
klíčcích, který
by žluknul**

Obr. 20. Technologie výroby kukuřičného škrobu

1 — kukuřičné silo, 2 — máčecí tanky, 3 — odkličovací drtic, 4 — oddělení klíčků, 5 — jemné mletí, 6 — separace vlákniny, 7 — separace kapalného podílu, 8 — rafinace škrobu, 9 — filtrace, sušení, 10 — škrobové silo, 11 — praní a sušení klíčků, 12 — extrakce oleje, 13 — rafinace oleje, 14, 15 — odparka, 16 — sušení, 17 — zásobník; A — máčecí voda, B — krmivo, C — klíčky, D — vláknina, E — kukuřičný olej, F — glutenová voda, G — odpadní voda, H — škrobová suspenze na modifikace nebo na sirup, I — kukuřičný výluh, J — škrob

Výrobky ze škrobu pro potravinářství

- **Cukrovinky, džemy a marmelády, nápoje, pečivo atd.**
- **Mléčné výrobky, masné výrobky, polévky, omáčky, salátové dresinky atd.**
- **Zmrzliny, kojenecká výživa, cukrovinky**

Výrobky ze škrobu pro průmysl

PAPÍRENSKÝ PRŮMYSL

- **KLÍŽENÍ VNITŘNÍ VE HMOTĚ, POVRCHOVÉ KLÍŽENÍ, NATÍRÁNÍ PAPÍRU**

TEXTILNÍ PRŮMYSL

- **ŠLICHTOVÁNÍ, TISK, KONEČNÉ ÚPRAVY**

LEPENÍ

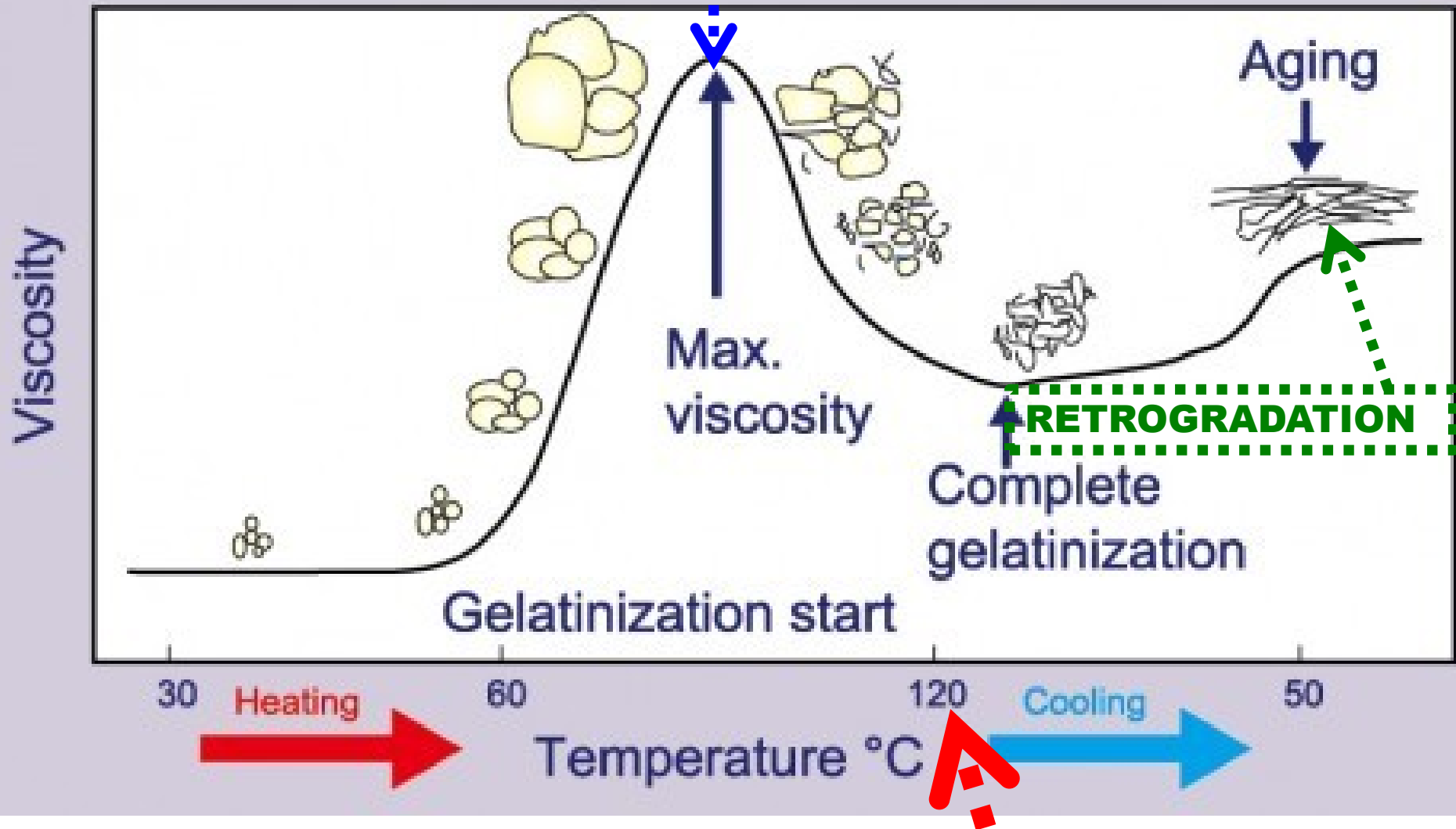
- **LEPENKA, VLNITÝ PAPÍR, VÍCEVRSTVÉ PYTLE, LAMINOVÁNÍ,**

Chování škrobového mazu ve vodě

- **Snižování teploty:** postupné obnovování vodíkových můstků, hlavně u **AMYLÓZY**, **škrob s vysokým podílem AMYLOPEKTINU (VĚTVENÁ MAKROMOLEKULA)** má **menší tendenci k RETROGRADACI**
- **U nízkých koncentrací do cca. 3 %** vypadávání z roztoku ve formě vloček
- **U vyšších koncentrací vznik GELU** s vysokou viskozitou
- Tento proces se nazývá **RETROGRADACE** a lze ho omezit přidavkem glukózy, tuků, NaNO_3

Křivka MAZOVATĚNÍ škrobu ve vodě 5

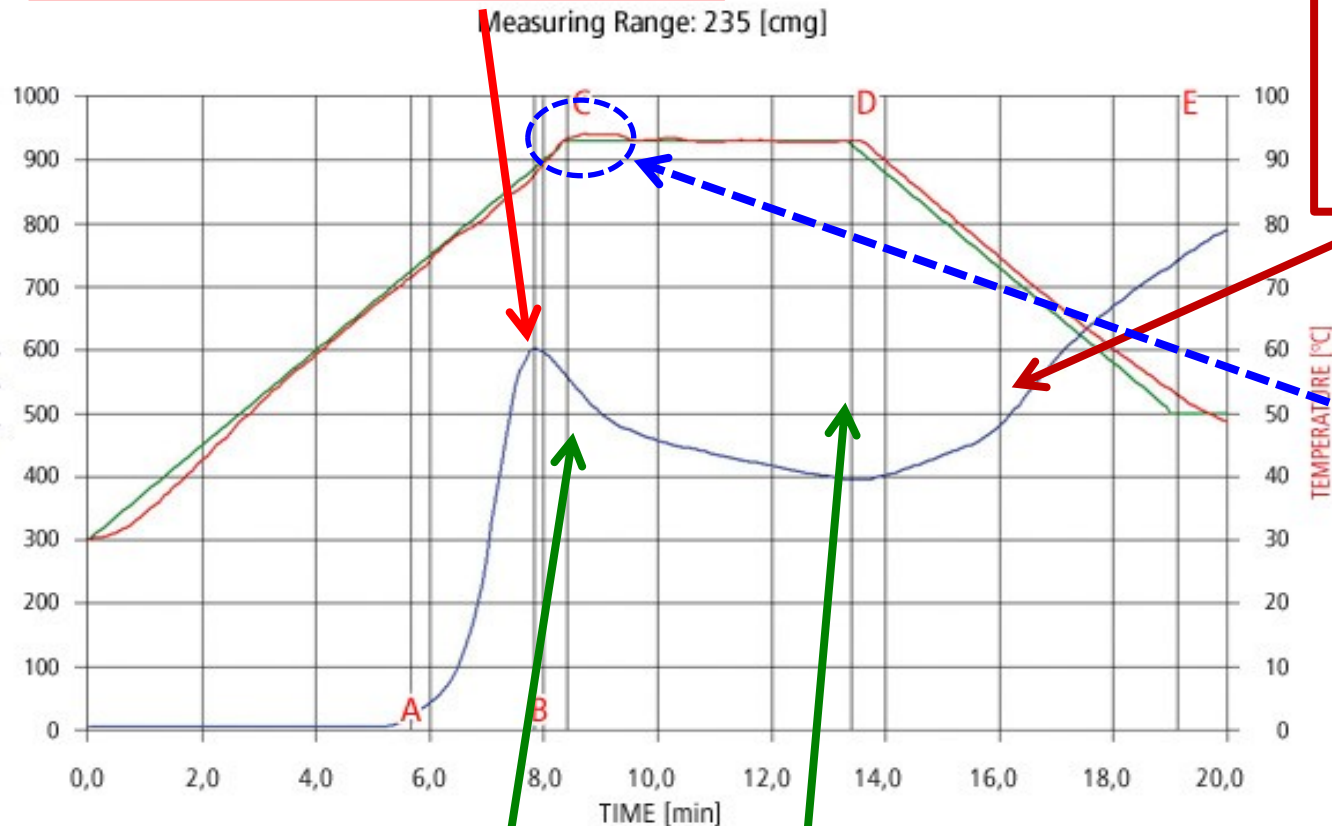
BOD MAZOVATĚNÍ ŠKROBU



Toto musí být tlaková voda nebo něco s b.v. nad 100 °C!

Křivky MAZOVATĚNÍ škrobu ve vodě 3

BOD MAZOVATĚNÍ ŠKROBU



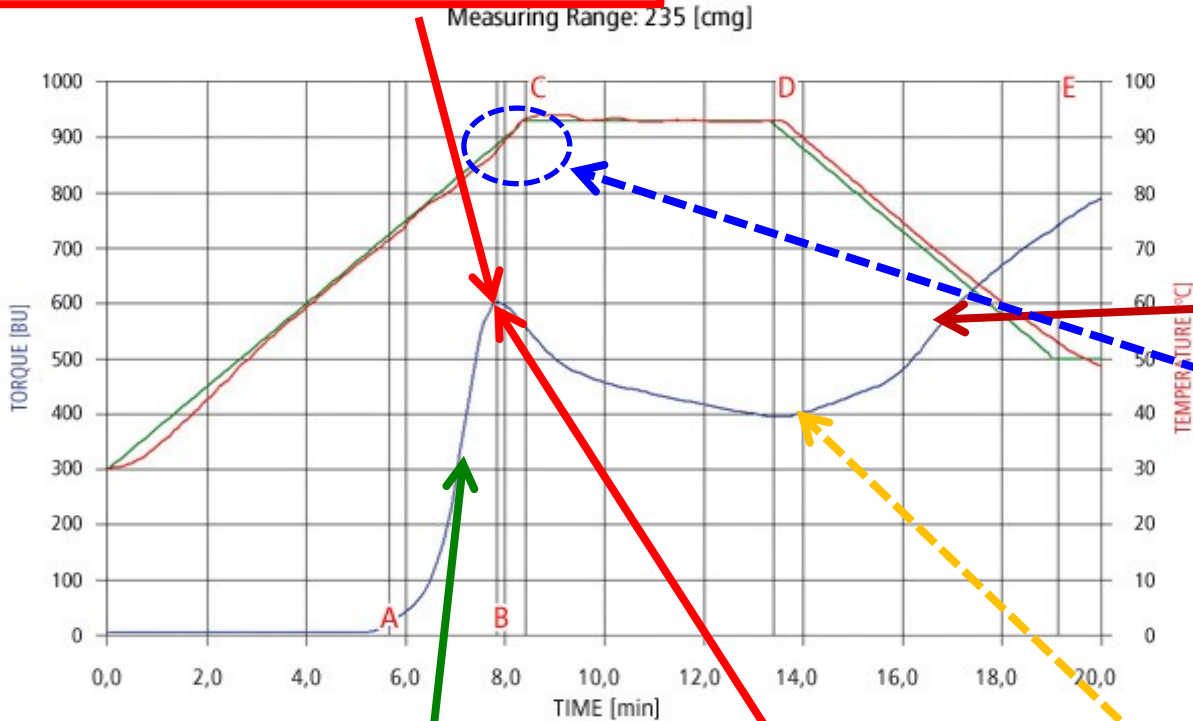
RETROGRADACE
= zvyšování viskozity
se snižující se teplotou
> **VZNIK GELU**

**SETRVAČNOST PŘI
VYPNUTÍ NÁRŮSTU
TEPLOTY A
PŘEPNUTÍ NA
KONSTANTNÍ
TEPLOTU**

**Všimněte si PRŮBĚHU
TEPLOTY MĚŘENÍ a bodů jejich
změn!**

Křivky MAZOVATĚNÍ škrobu ve vodě 4

BOD MAZOVATĚNÍ ŠKROBU



RETROGRADACE
= zvyšování
viskozity se
snižující se
teplotou >
VZNIK GELU

SETRVAČNOST PŘI
VYPNUTÍ NÁRŮSTU
TEPLOTY A
PŘEPNUTÍ NA
KONSTANTNÍ
TEPLOTU

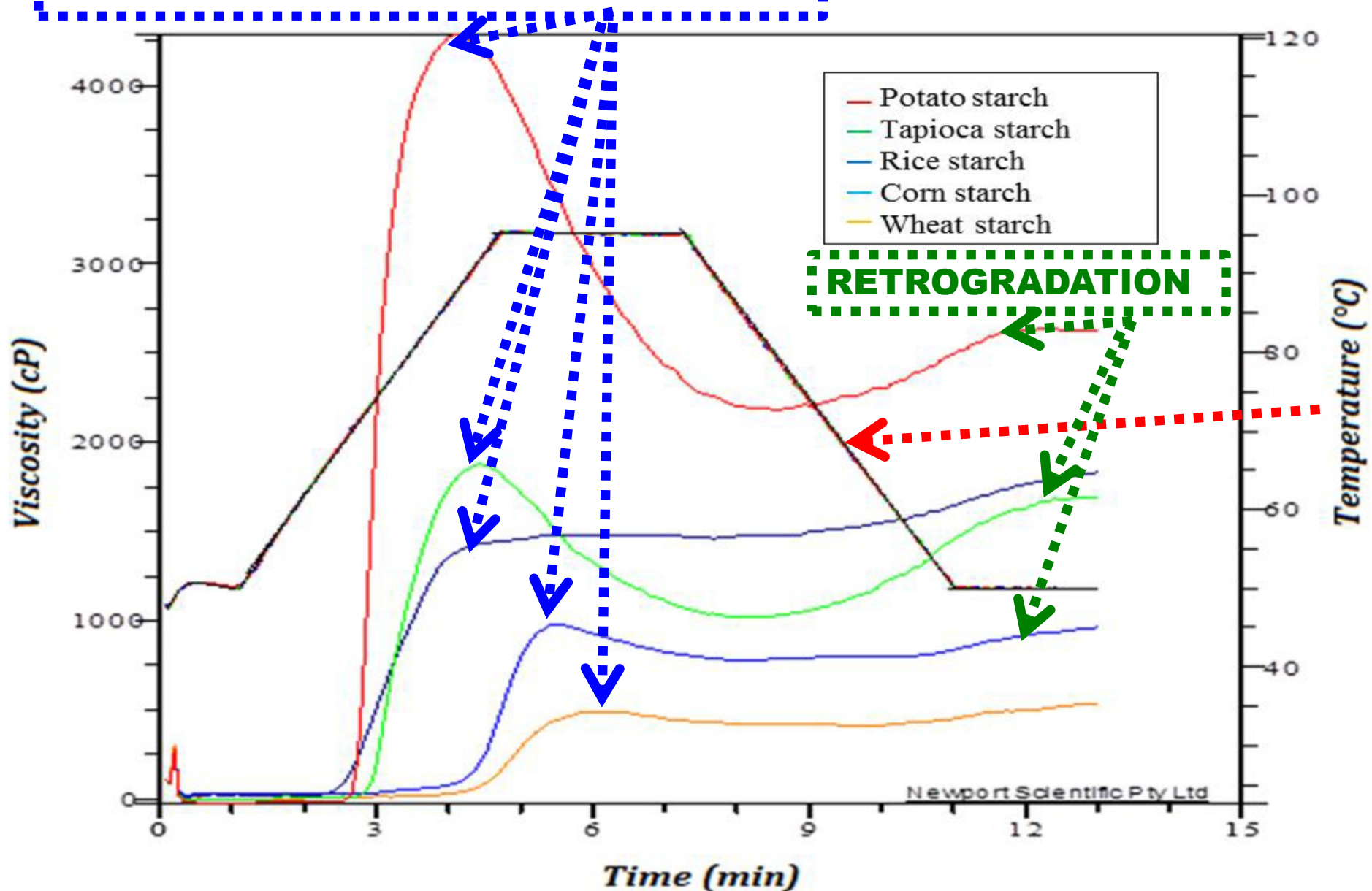
Postupné rozpouštění
kratších řetězců a jejich
difúze do vody +
BOBTNÁNÍ ZRN >>>
ZVYŠOVÁNÍ VISKOZITY

Rozpad vodíkových
můstků mezi řetězci
škrobu a hydratace
celého zrna,
POSTUPNĚ >>> SOL

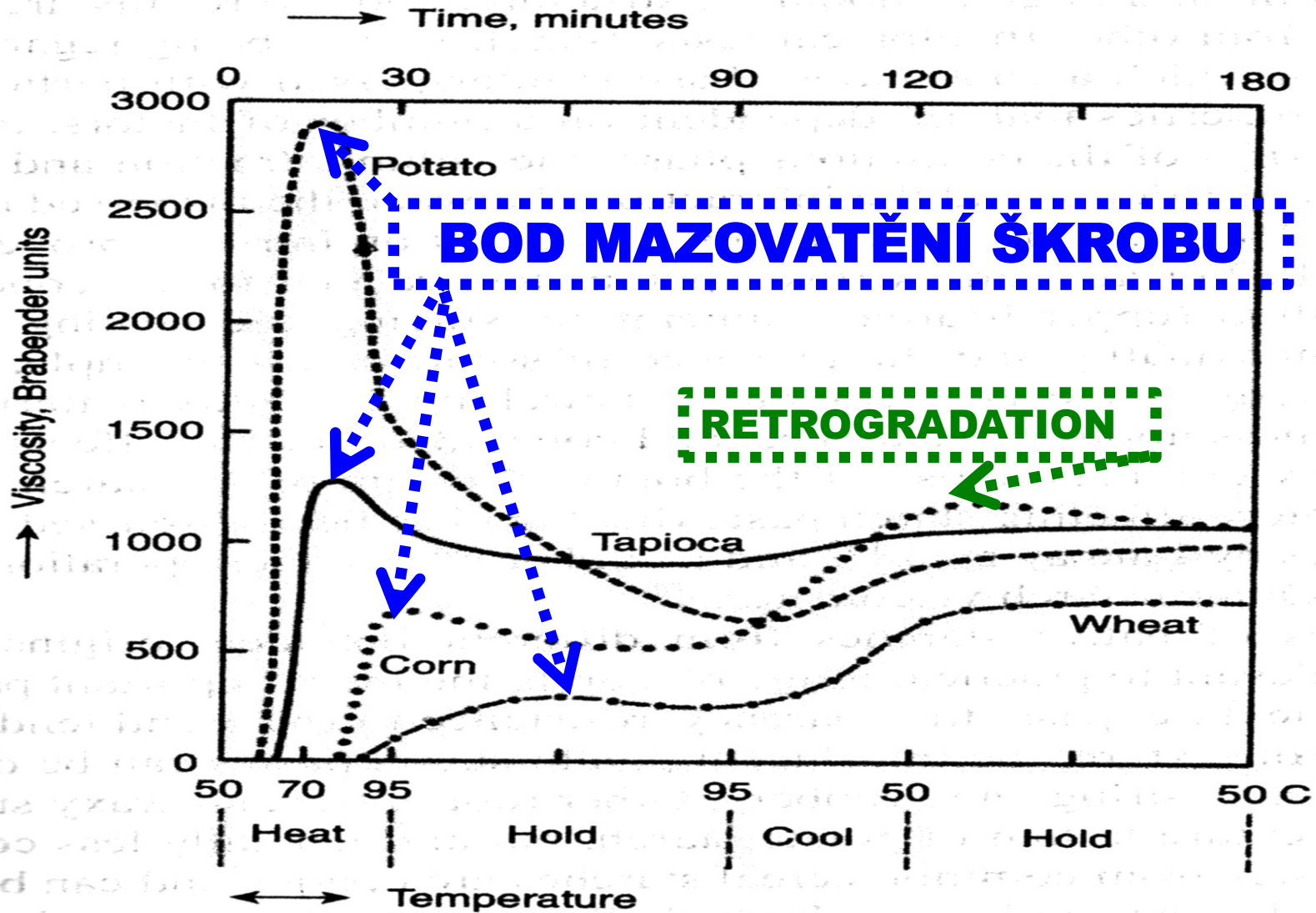
Uvolňování
zbytku menších
hydratovaných
útvárů >>> **SOL**

Křivka MAZOVATĚNÍ škrobu ve vodě 6

BOD MAZOVATĚNÍ ŠKROBU



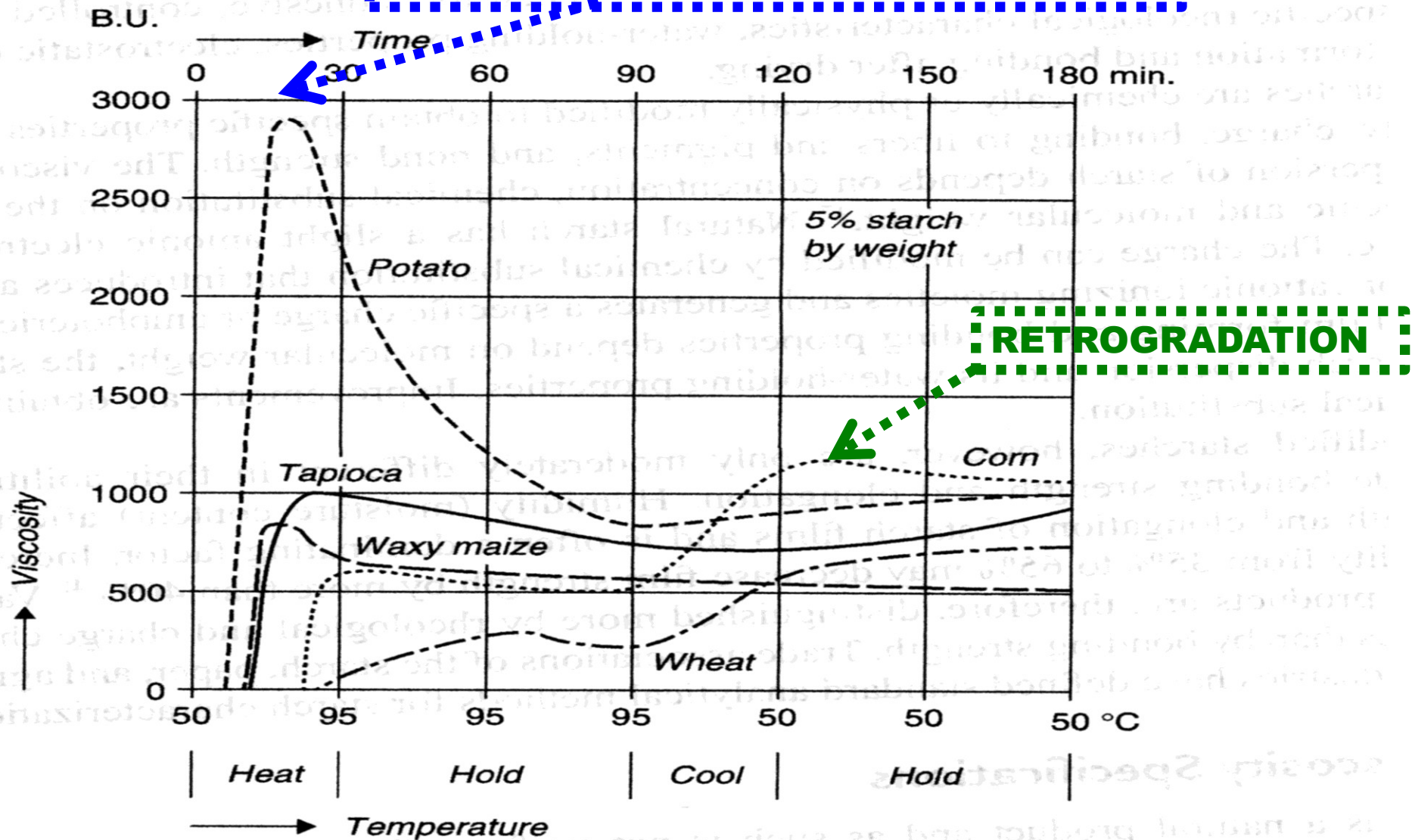
Křivka MAZOVATĚNÍ škrobu ve vodě 7



Typical Brabender viscosity curves of 8% granular suspensions of common starches.¹

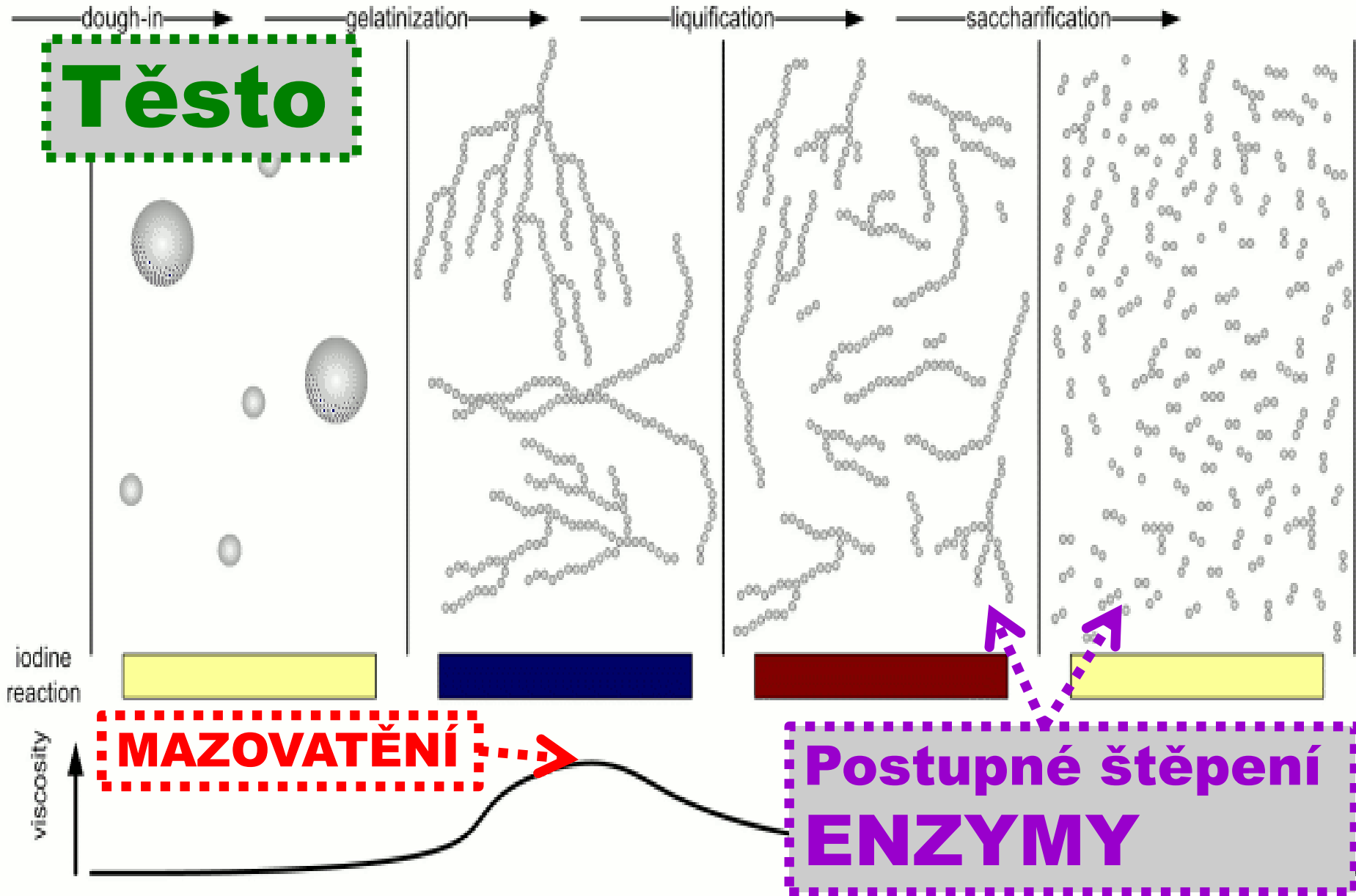
Křivka MAZOVATĚNÍ škrobu ve vodě 8

BOD MAZOVATĚNÍ ŠKROBU



Brabender ViscoAmylograph traces for commercial starches (5% starch by weight in water).

MAZOVATĚNÍ škrobu v TĚSTĚ 9



Křivka MAZOVATĚNÍ škrobu ve vodě 11

BOD MAZOVATĚNÍ ŠKROBU

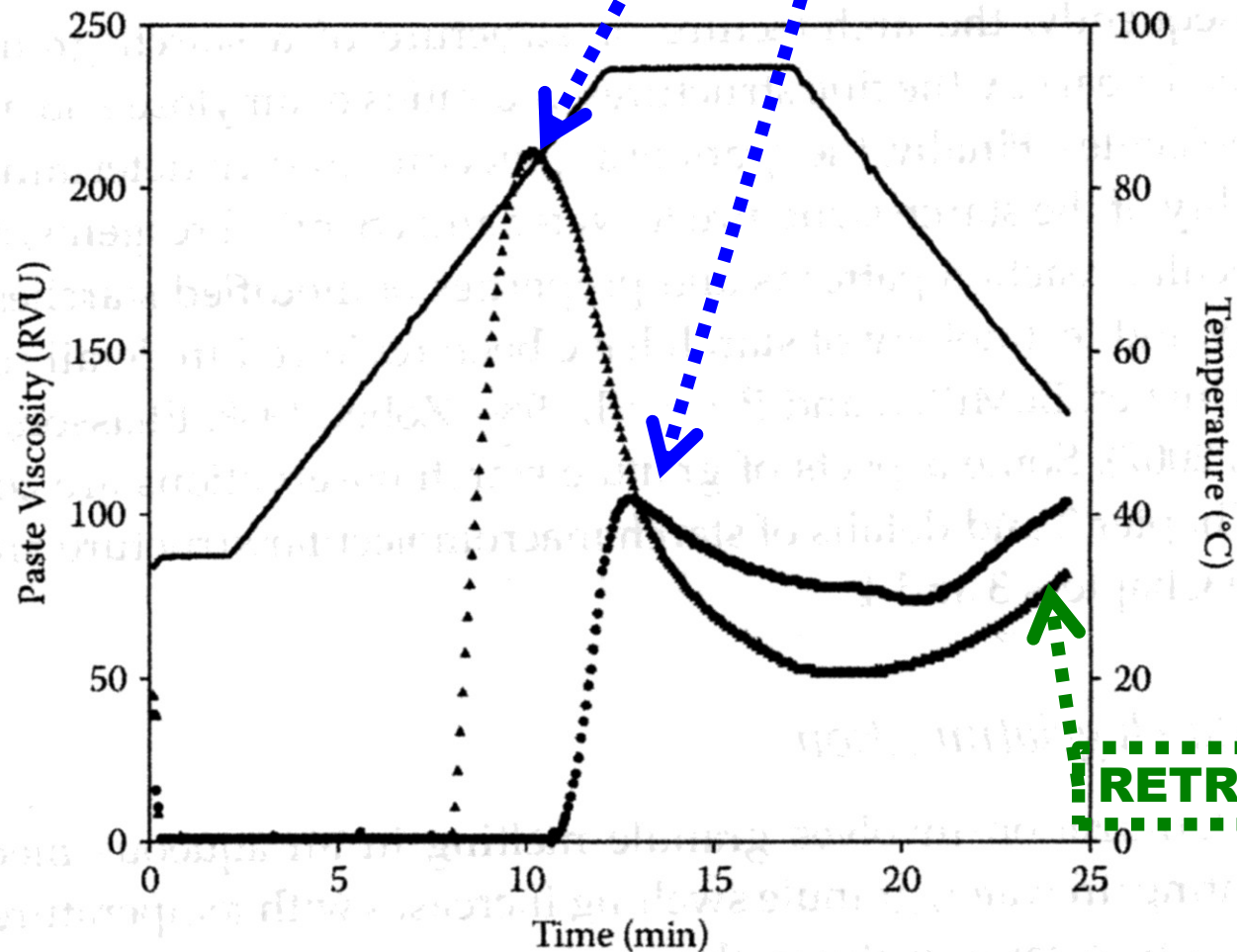
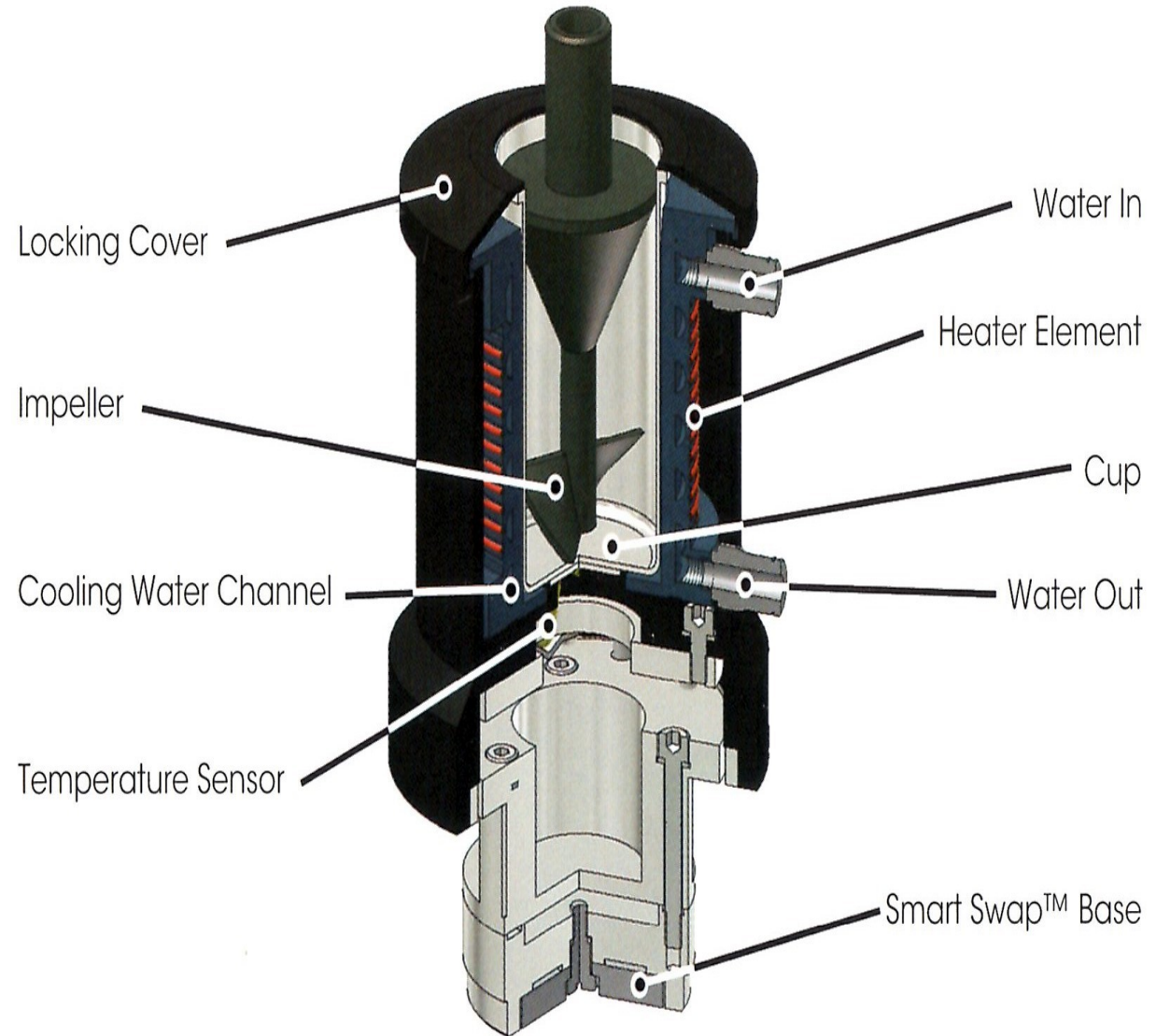


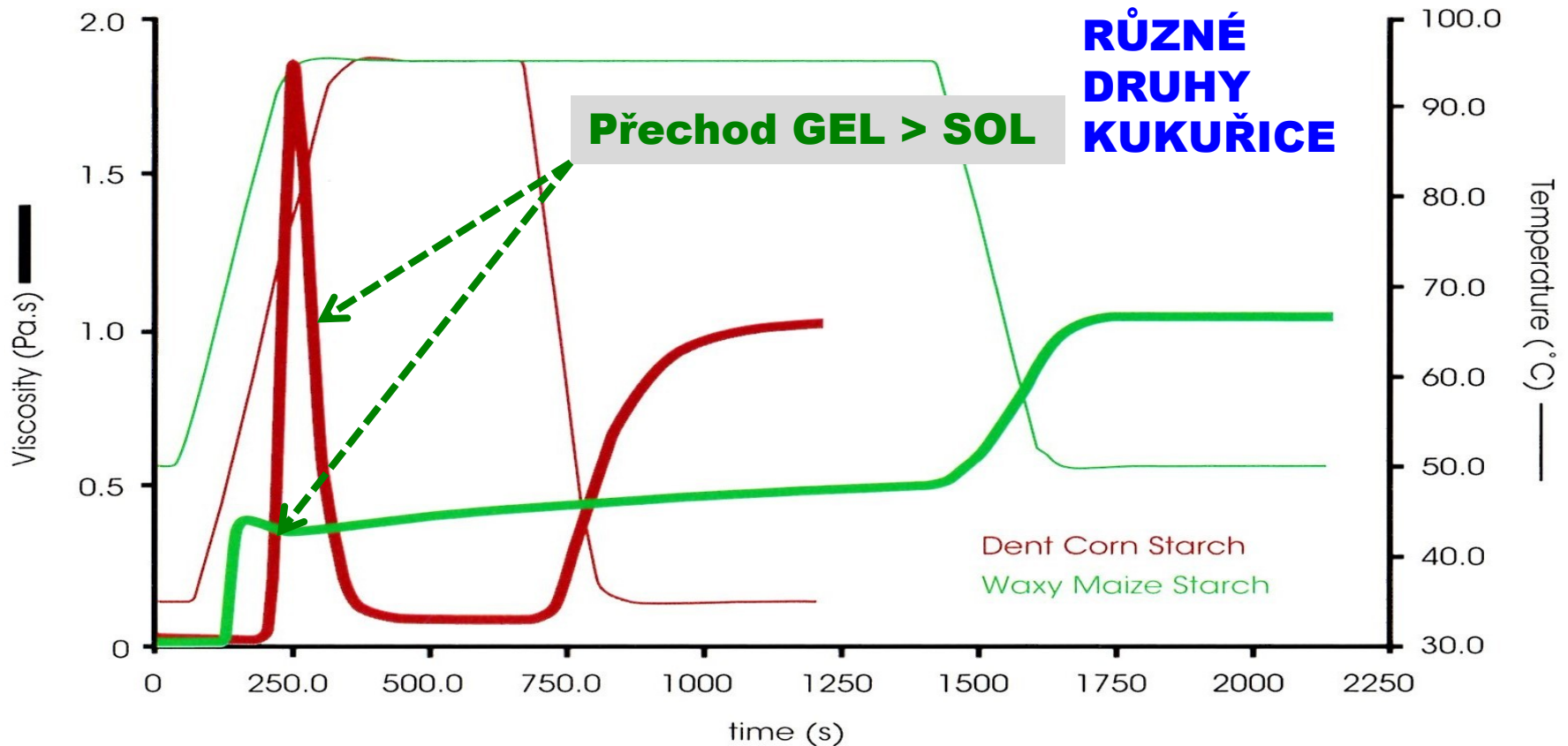
Figure 1.2 Pasting profiles of cassava (▲) and corn (●) starches, under temperature (–) changes.

Jiný typ viskozimetru na měření bodu mazovatění škrobu 1



Jiný typ viskozimetru na měření bodu mazovatění škrobu 2

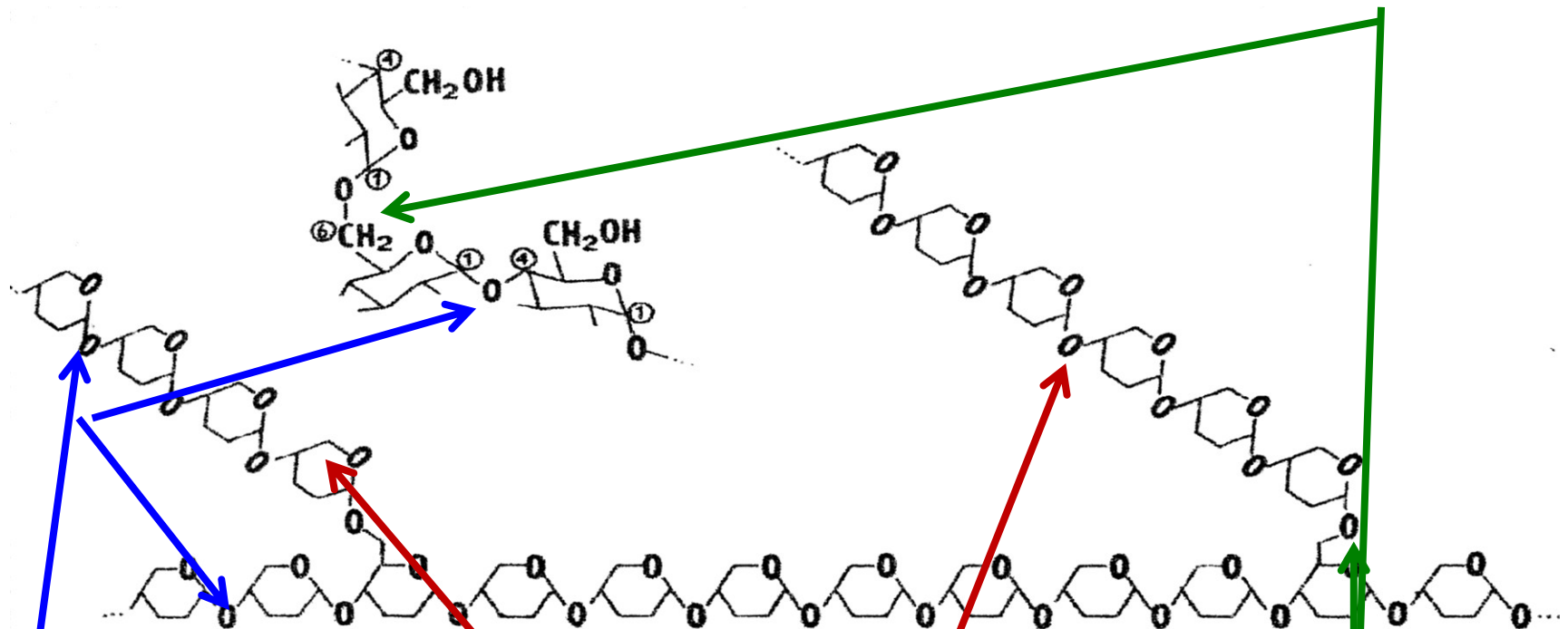
Two Scans each of Dent Corn and Waxy Maize Starch



VISKOZITA UDÁNA V JEDNOTKÁCH SI!

Proč modifikujeme škrob

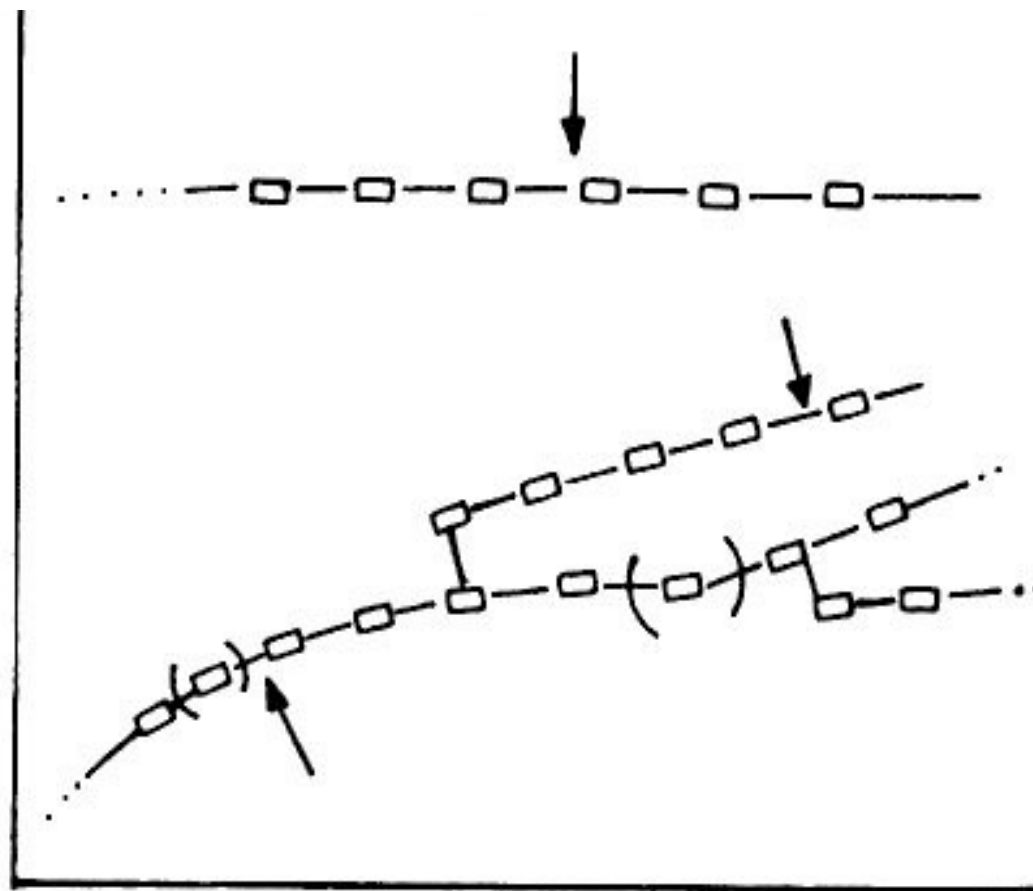
- **Vysoká viskozita i při nízkých koncentracích**
- **Nízká dispergovatelnost a rozpustnost škrobových zrn**
- **Silná tendence vytvářet tuhý, trojrozměrně provázaný gel (někdy je toto ale výhodné > PUDINK)**



AMYLOPEKTIN

- **NEVYTVÁŘÍ ŠROUBOVICI neboli HELIX**
- **Vazba 1 → 6 přes -OH a přes -CH₂OH v místě rozvětvení**
- **Vazba 1 → 4 přes -OH v hlavním i bočních řetězcích**
- **15 – 25 jednotek ve větvích**

Postupy ENZYMATICKÉ modifikace škrobu



**PRUDKÝ
POKLES
VISKOZITY
ROZTOKU
(MAZU)**

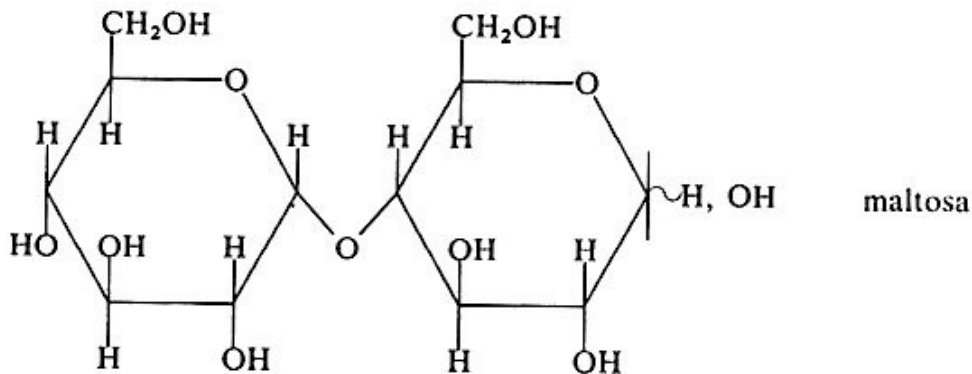
Obr. 13. Štěpení škrobu

amylázou

ENZYM

Postupy ENZYMATICKÉ modifikace škrobu

Štěpení na **MALTÓZU** enzymy α a β **AMYLÓZAMI**

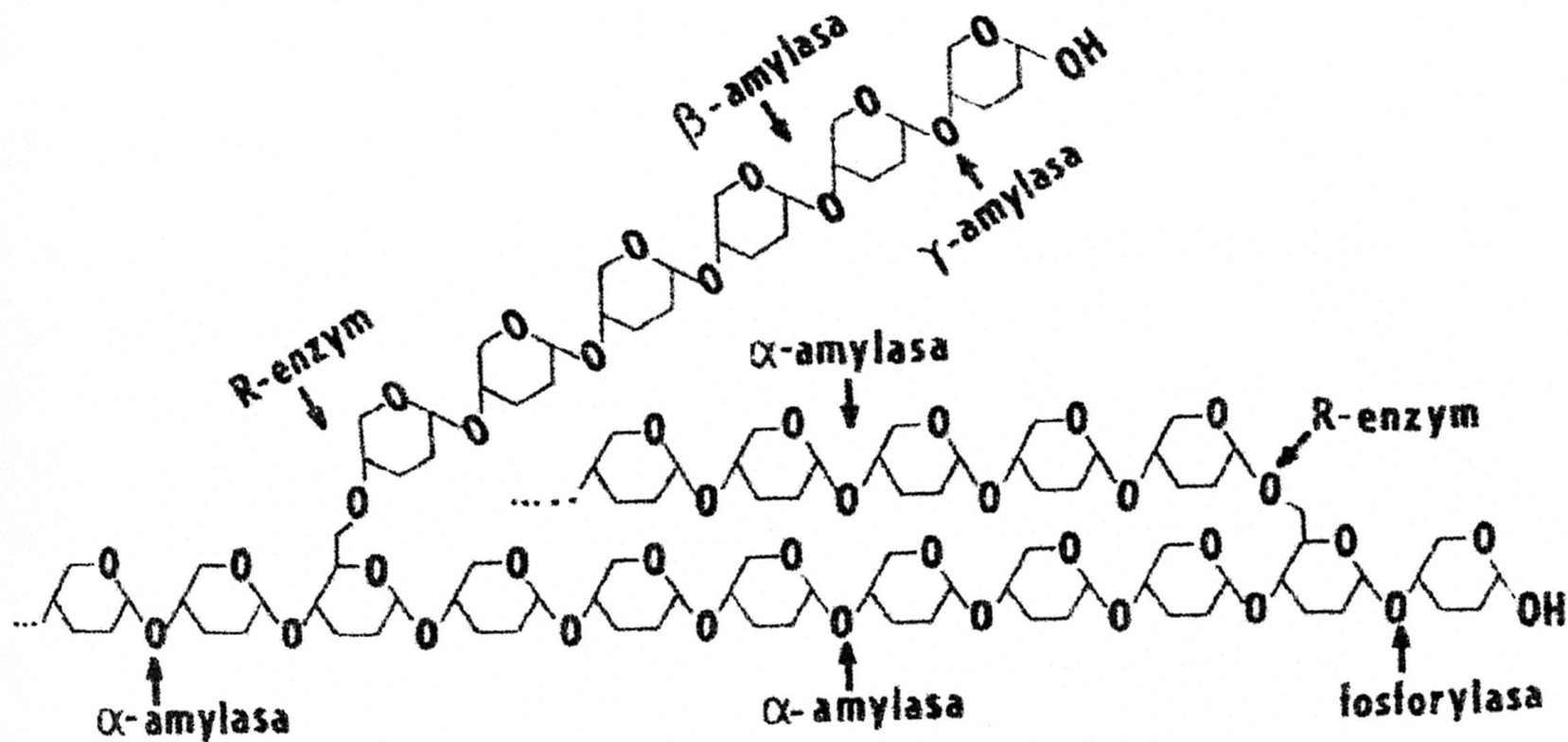


MALTÓZU lze dále rozštěpit
enzymem **MALTÁZOU** na
GLUKÓZU

Podle stupně
konverze
dělíme

produkty na:

1. **Kapalné
sirupy**
2. **Sušené
nebo
zahuštěné
sirupy**
3. **Glukózu**

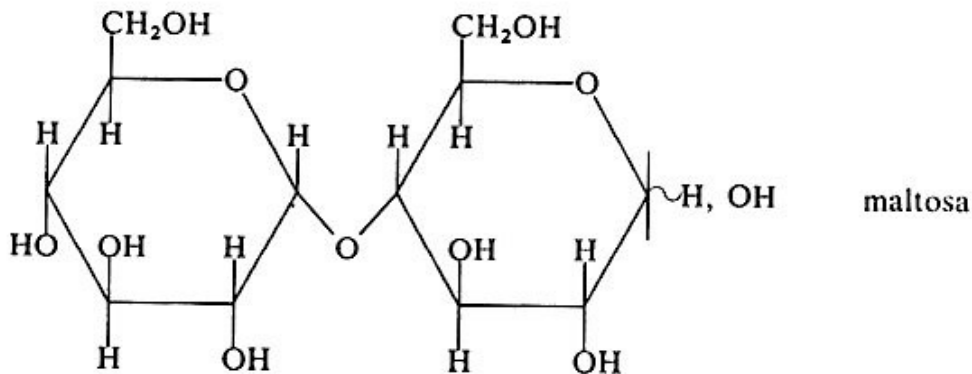


Obr. 5.3

Schema štěpení amylosy a amylopektinu jednotlivými enzymy

Postupy **HYDROLYTICKÉ** modifikace škrobu

Katalýza pomocí HCl nebo H₂SO₄ s
neutralizací na konci procesu

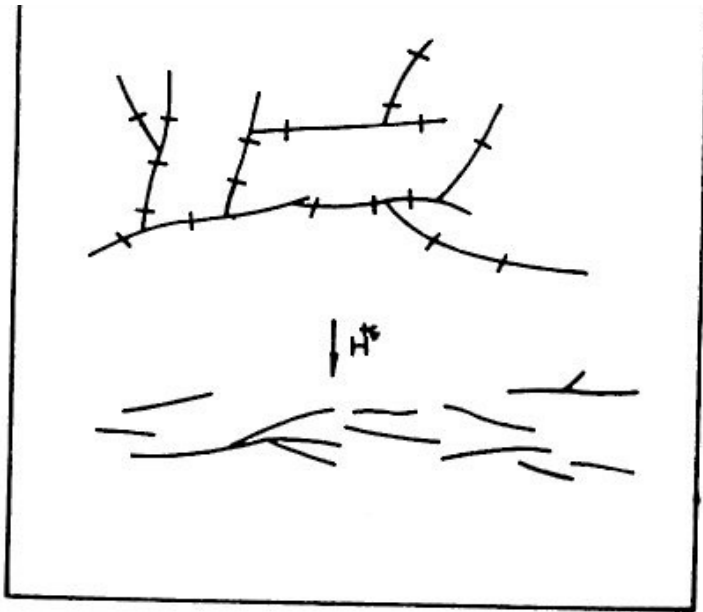


Lze kombinovat s
enzymatickým procesem a
dostat se na **GLUKÓZU**

Podle stupně
konverze
dělíme
produkty na:

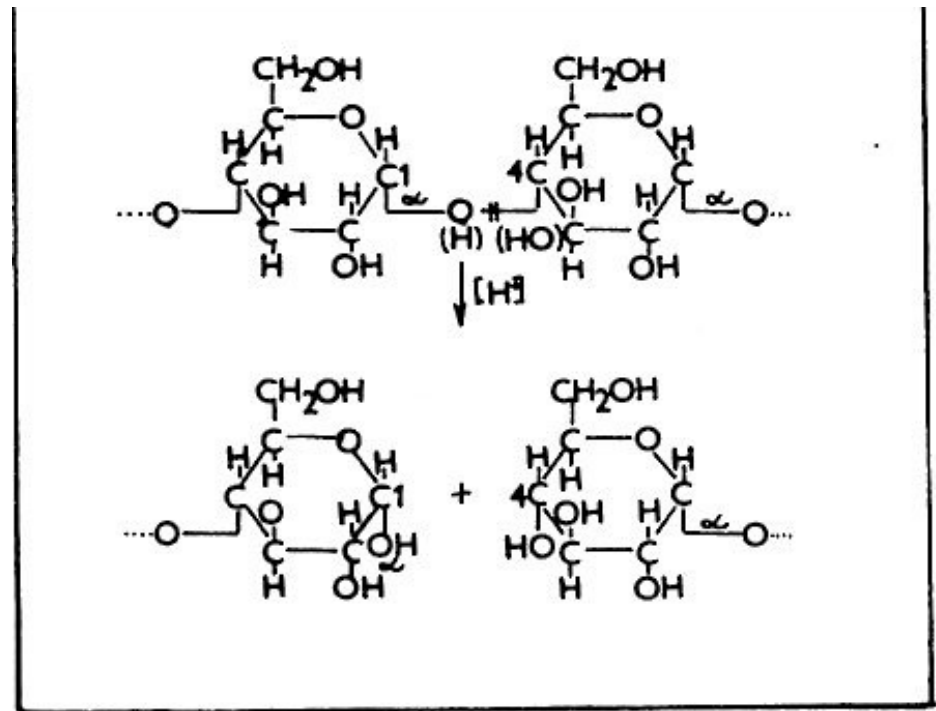
1. **Kapalné
sirupy**
2. **Sušené
nebo
zahuštěné
sirupy**
3. **Glukózu**

Postupy **HYDROLYTICKÉ** modifikace škrobu



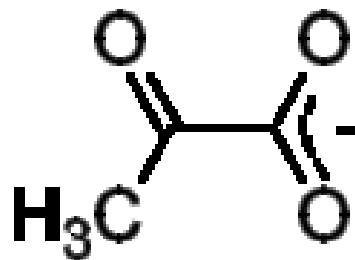
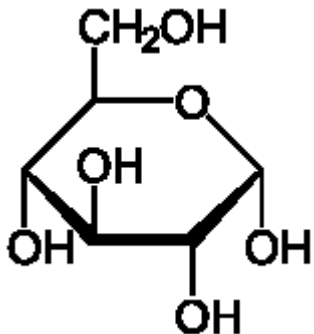
Obr. 12. Štěpení amylopektinu chemickou katalýzou

Nejsou informace o tom, zda proces probíhá náhodně či zda je některé místo v řetězci při hydrolýze preferováno

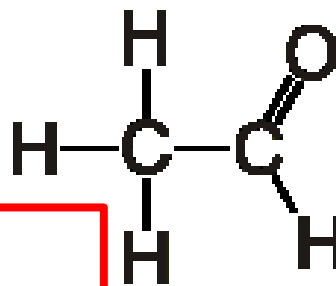


Obr. 11. Štěpení škrobu protonovou katalýzou

ENZYMATICKÉ VYUŽITÍ GLUKÓZY



Pyruvát konjugovaná báze
od kyseliny pyrohroznové



Vodka (RUSKY)

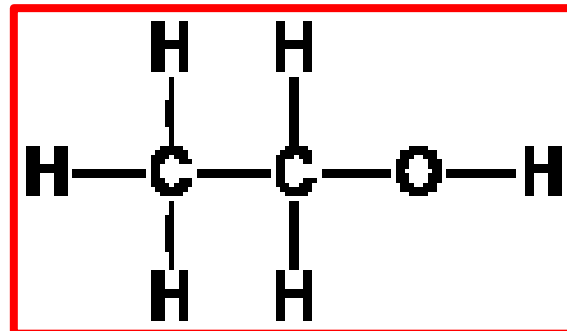
Gorilka (UKRAJINSKY)

Schnaps (NĚMECKY)

Prostějovská starorežná (ŽITNÁ)

Whisky (ANGLICKY)

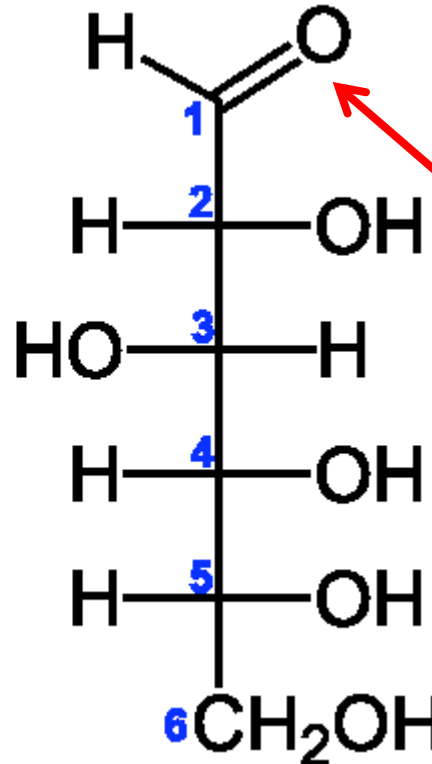
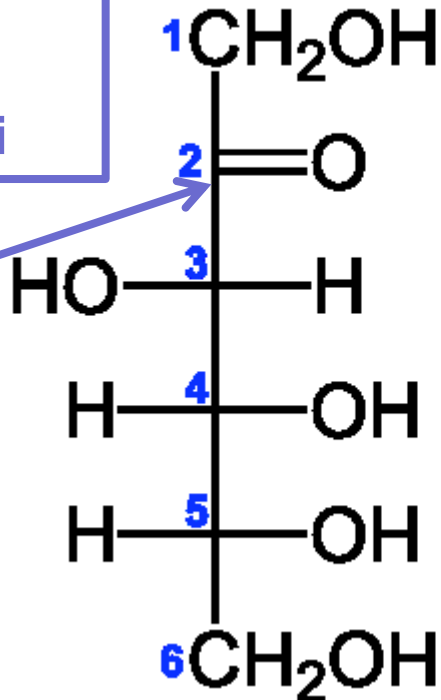
Bramborový líh > TUZEMSKÝ RUM



ENZYMATICKÁ (Xylose isomerase) izomerizace **GLUKÓZY** na **FRUKTÓZU**

Fruktóza je asi o
1/5 sladší než
GLUKÓZA
Vyskytuje se
hlavně v ovoci

FRUKTÓZU
(KETÓZA)

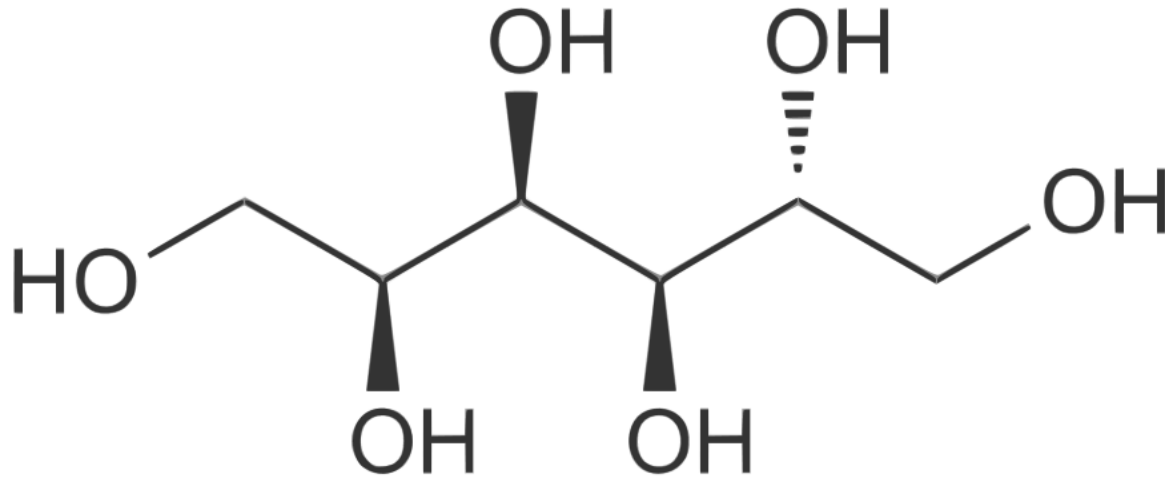


GLUKÓZY
(ALDÓZA)

D-xylose aldose-ketose-isomerase

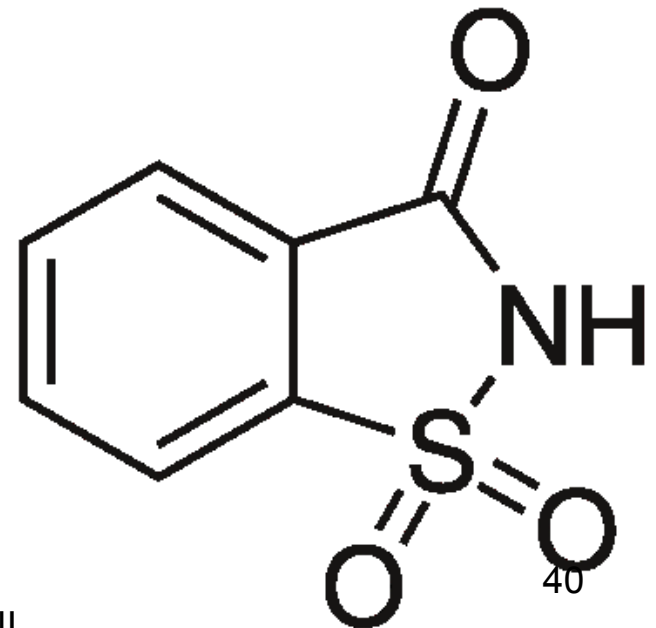
Sorbitol **NENÍ** sacharin!

Sorbitol



Ani jedna z těchto
látek **NENÍ**
klasifikována jako
RAKOVINOTVORNÁ

Sacharin



OBEČNÉ ROZDĚLENÍ REAKCÍ POLYMERŮ

- **POLYMERANALOGICKÉ**
 - Nedochází ZÁMĚRNĚ ke štěpení hlavního řetězce
- **DESTRUKČNÍ (ŠTĚPÍCÍ ŘETĚZEC)**
 - Dochází ZÁMĚRNĚ ke štěpení hlavního řetězce

U POLYSACHARIDŮ jsou obvyklé oba typy reakcí

PŘEHLED modifikace škrobu

- **Enzymatický**
- **Termický**
- **Chemický**
 - **Hydrolýza**
 - **Oxidace**
 - **Esterifikace (několik variant)**
 - **Xantace**
 - **Karbamace**
 - **Škrobové étery**
- **Sít'ování**
- **Roubování**

POUŽITÍ ŠROBU 1

Vlastnost škrobu	Průmyslové odvětví
Zvyšování viskozity	Potravinářský průmysl
Tvorba gelu	
Vaznost vody	
Adhesivní vlastnosti	Výroba papíru
Tvorba filmů	Textilní průmysl
Schopnost odbourání	Výroba biodegradabilních produktů
Tvorba ochranných koloidů	Výroba polymerních disperzí

POUŽITÍ ŠROBU 2

Přehledné zpracování škrobu

ŠKROB ROSTLINNÝ

(bramborový, pšeničný, kukuřičný, rýžový, ječmenný)

hydrolýza

škrobový cukr (glukosa)

karamel

dextriny

rozpustný škrob

**PO ŠTĚPENÍ
NA CUKRY**

CHEMIE

líh

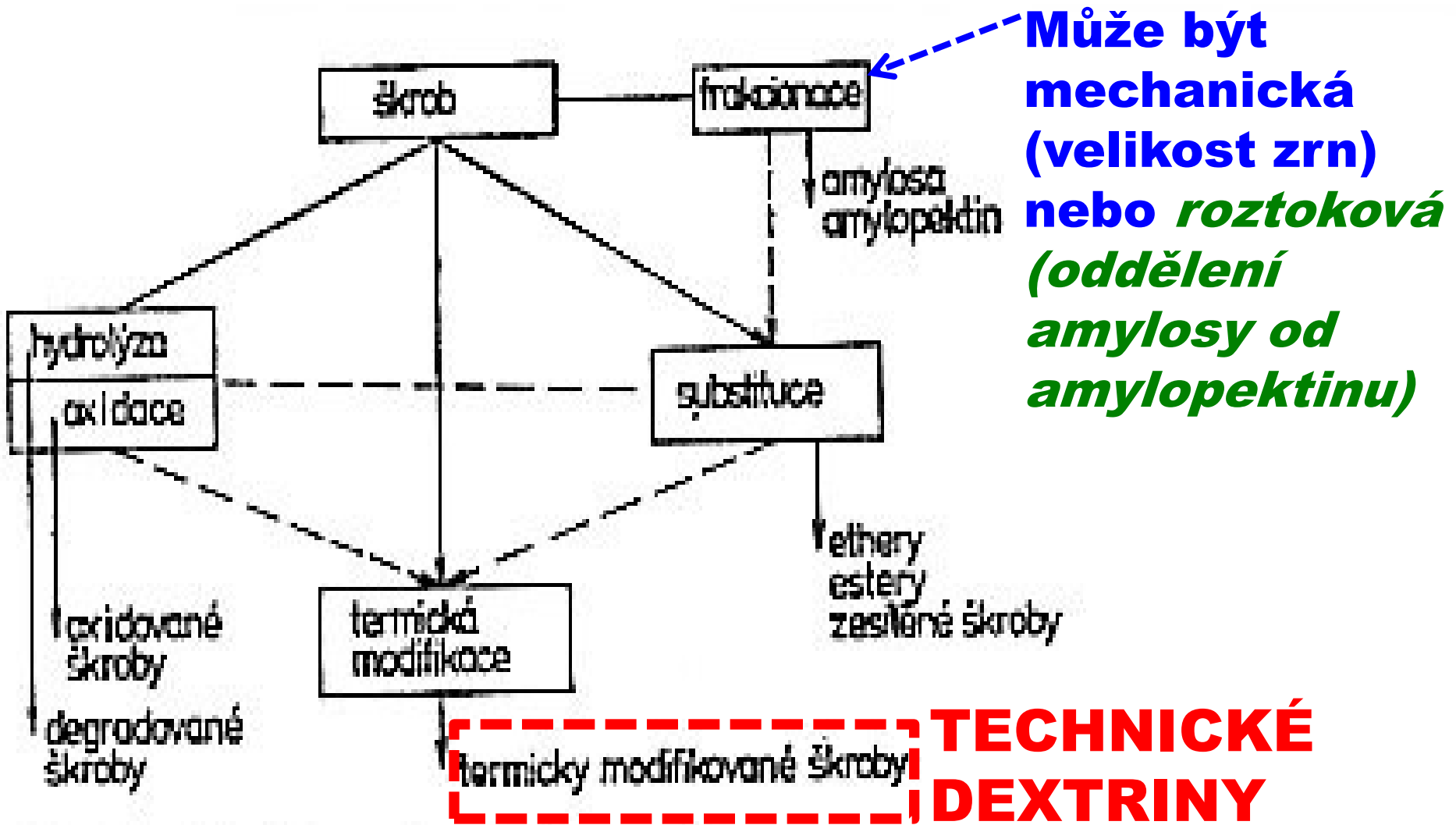
kys. mléčná, citronová

BIOTECHNOLOGIE

pivo

kyselina octová

MODIFIKACE ŠKROBU 1



Obr. 25. Členění technologie modifikovaných škrobů podle chemických souvislostí

MODIFIKACE ŠKROBU 2



Obr. 26. Základní schéma modifikací škrobu

MODIFIKACE ŠKROBU 3

PREFEROVÁNO

I. *Chemická modifikace ve vodné suspenzi*

- hydrolyzované škroby
- oxidované škroby
- škrobové othery
- škrobové estery
- zesítené škroby

II. *Chemická modifikace v roztoku škrobu*

- hydrolyzované škroby
- oxidované škroby
- škrobové ethery

III. *Chemická modifikace škrobu suspendovaného v organickém rozpouštědle*

- škrobové ethery
- škrobové estery

IV. *Termochemická modifikace na suché cestě*

- odbourané škroby
- oxidované škroby
- škrobové estery
- zesítené škroby

V. *Termická modifikace v přítomnosti vody*

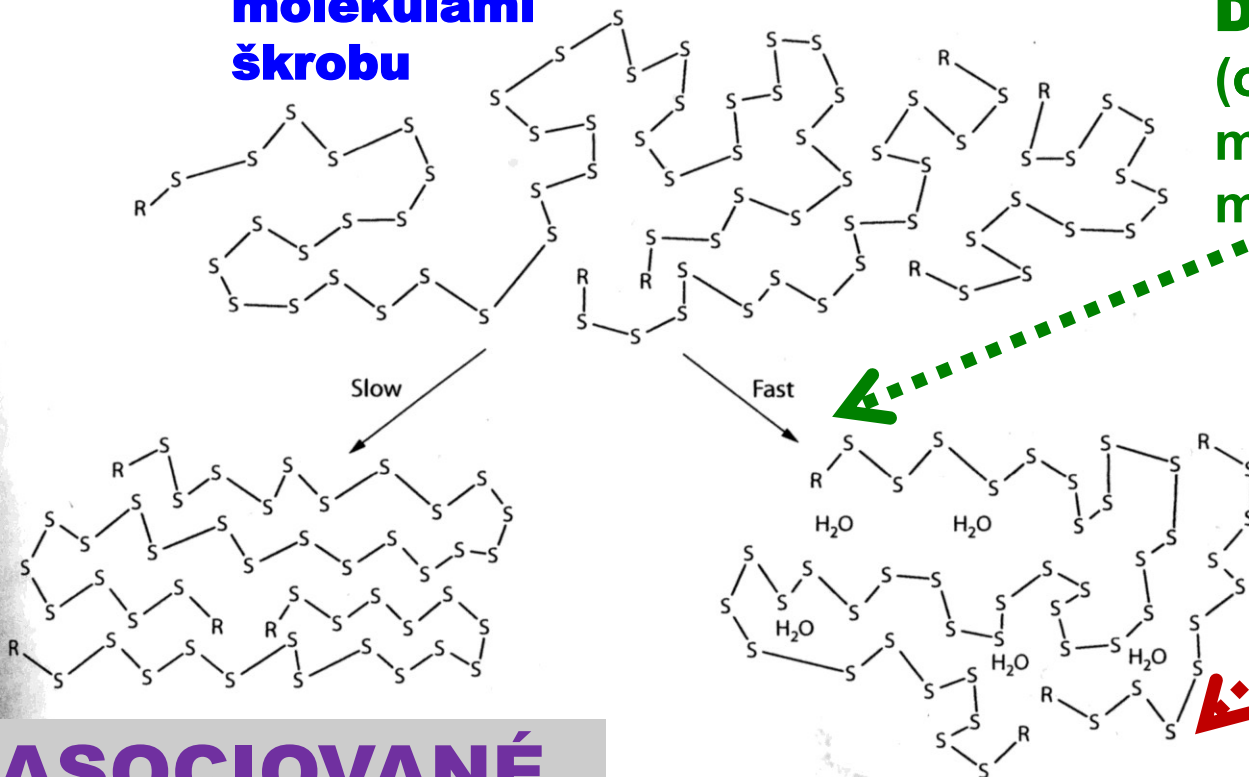
Termická modifikace škrobu 1

- Nános škrobové suspenze na vyhřívaný válec
- Vznik mazu a rozrušení vodíkových můstků mezi molekulami škrobu
- Voda se **ČÁSTEČNĚ** tak rychle odsuší, že nestačí dojít ke vzniku (obnovení) vodíkových můstků mezi molekulami škrobu
- Suchý škrob je složený z neasociovaných molekul, ale část molekul vody tam zůstane
- Snadná rozpustnost i ve studené vodě

Termická modifikace škrobu 2

Vznik mazu
a rozrušení
vodíkových
můstků mezi
molekulami
škrobu

Voda se tak rychle
odsuší, že **NESTAČÍ**
DOJÍT ke vzniku
(obnovení) vodíkových
můstků mezi
molekulami **ŠKROBU**



Suchý škrob
složený z
NEASOCIOVANÝCH
MOLEKUL a proto
může být rychleji
znovu dispergován
ve vodě

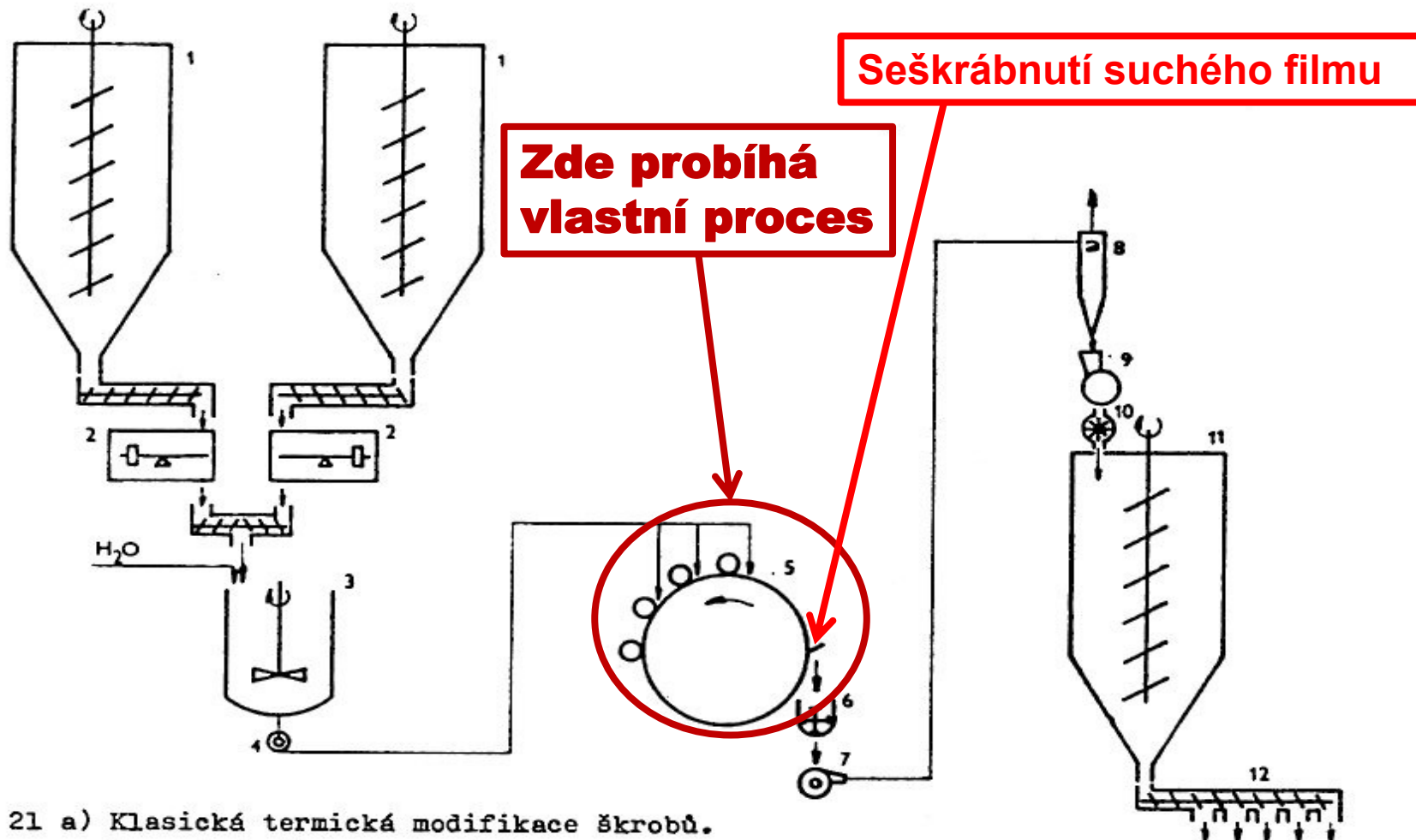
ASOCIOVANÉ
MOLEKULY ŠKROBU

aqueous solution as a function of cooling rate.

RF MU 6_II 2019

Rapid cooling of starch allows some inter- and intrachain hydrogen bonding, but also allows water molecules to be captured within the precipitating starch allowing it to be more easily redispersed.

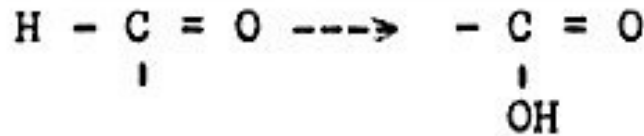
Termická modifikace škrobu 3



Obr. 21 a) Klasická termická modifikace škrobů.

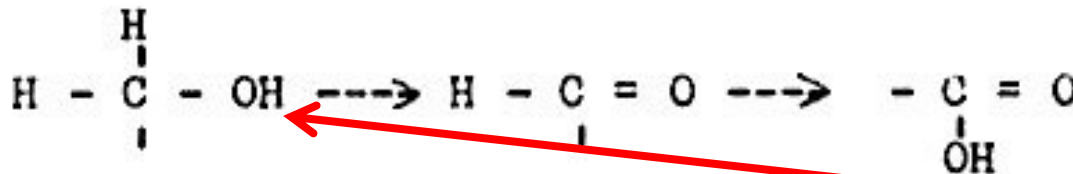
1 - zásobníky na suchý škrob; 2 - průtočná váha; 3 - míchačka; 4 - dávkovací čerpadlo; 5 - sušicí válec; 6 - předrtič; 7 - ventilátor; 8 - cyklón; 9 - úderový mlyn; 10 - turniket; 11 - zásobník na suchý výrobek

NESELEKTIVNÍ Oxidace škrobu



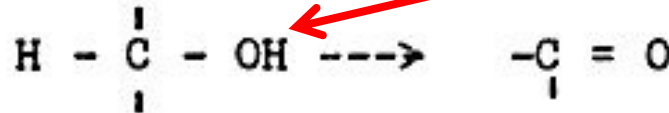
Oxidace aldehydových skupin na karboxylové

Oxidace
KARBONYLU v
otevřené formě
glukózy

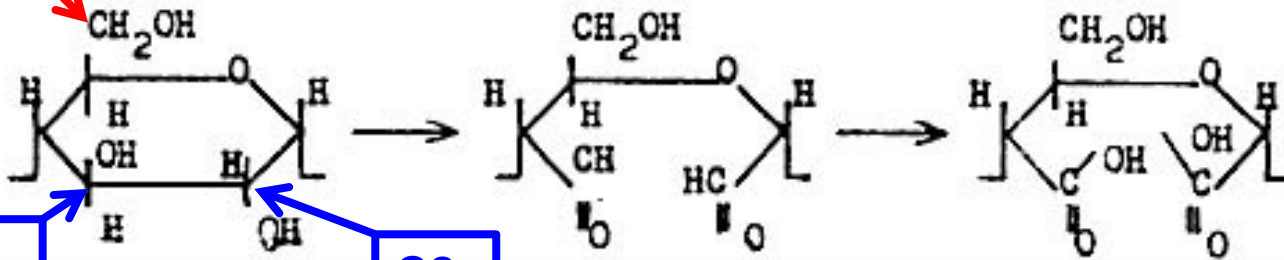


Oxidace primárních alkoholických skupin

Oxidace - OH v
CYKLICKÉ formě
glukózy



C6 Oxidace sekundárních alkoholických skupin



Oxidace v
CYKLICKÉ formě
glukózy
otevřením mezi
C2 a C3

Oxidace škrobu

- Nejdůležitější z modifikačních reakcí
- **CÍLE JSOU:**
 - **Stabilita roztoků (odolnost proti RETROGRADACI)**
 - **nižší viskozita roztoků**
- Může probíhat v oblasti nízkých nebo vyšších pH
- Nejdůležitější je **oxidace chlornanem sodným** v oblasti pH cca. 8 – 9 (mírně zásadité prostředí)

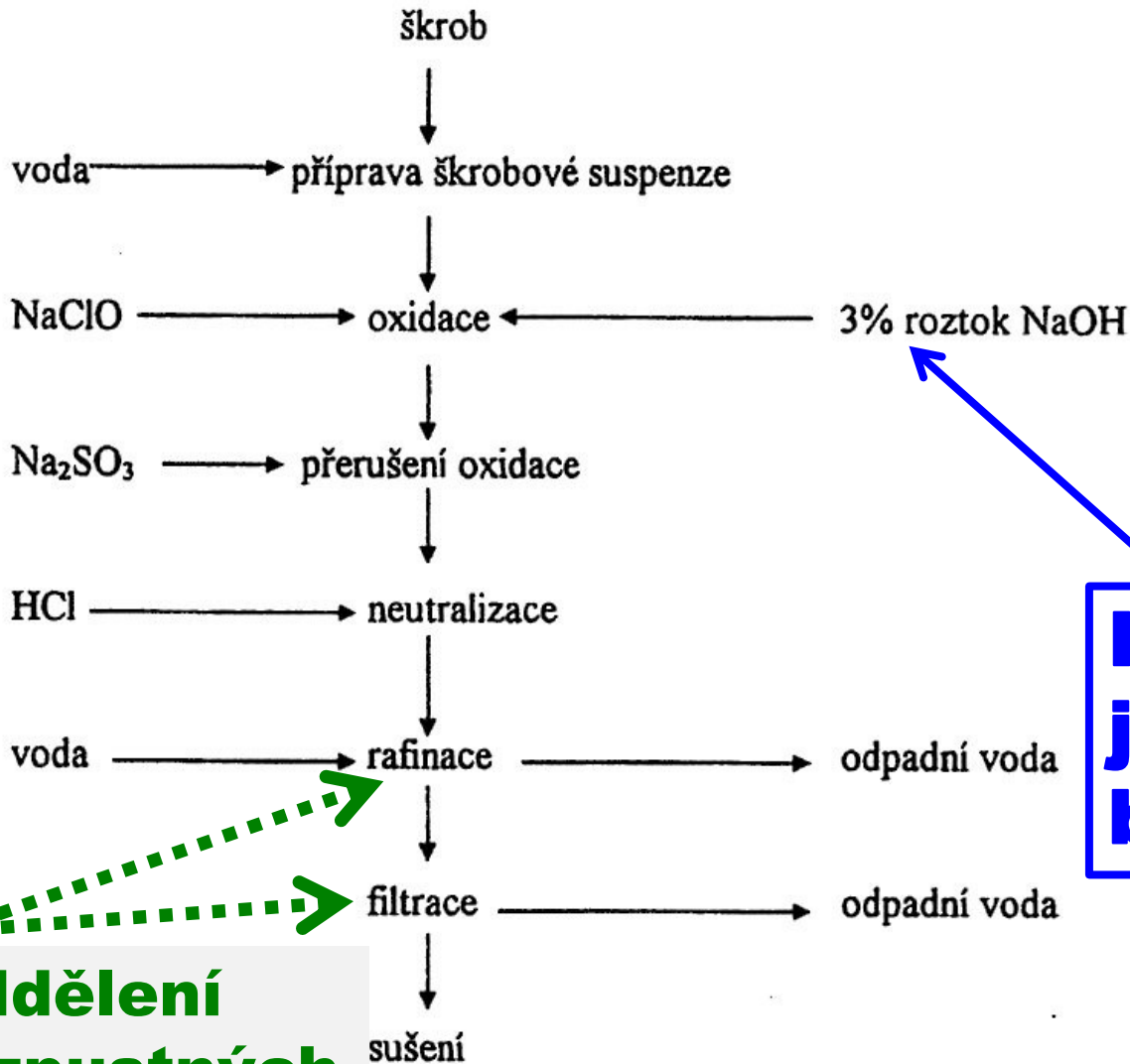
Oxidace škrobu - SHRNUTÍ

- Vyšší míra oxidace > vyšší je i míra štěpení řetězců > nižší viskozita
- Vyšší je míra štěpení řetězců > NIŽŠÍ POJIVÁ SCHOPNOST
- Vyšší míra oxidace > vyšší disperzní stabilita, tj. nižší sklon k RETROGRADACI
- Pro heterogenní reakci jsou vhodné škroby s velkým počtem kapilár > vyšší povrch

Používají se hlavně **bramborové škroby**
(*kapilarita zrna*), s malým sklonem k
RETROGRADACI

NEPOUŽÍVAJÍ SE: OBILNÉ ŠKROBY,
protože mají vyšší sklon k **RETROGRADACI**

NESELEKTIVNÍ Oxidace škrobu - schéma



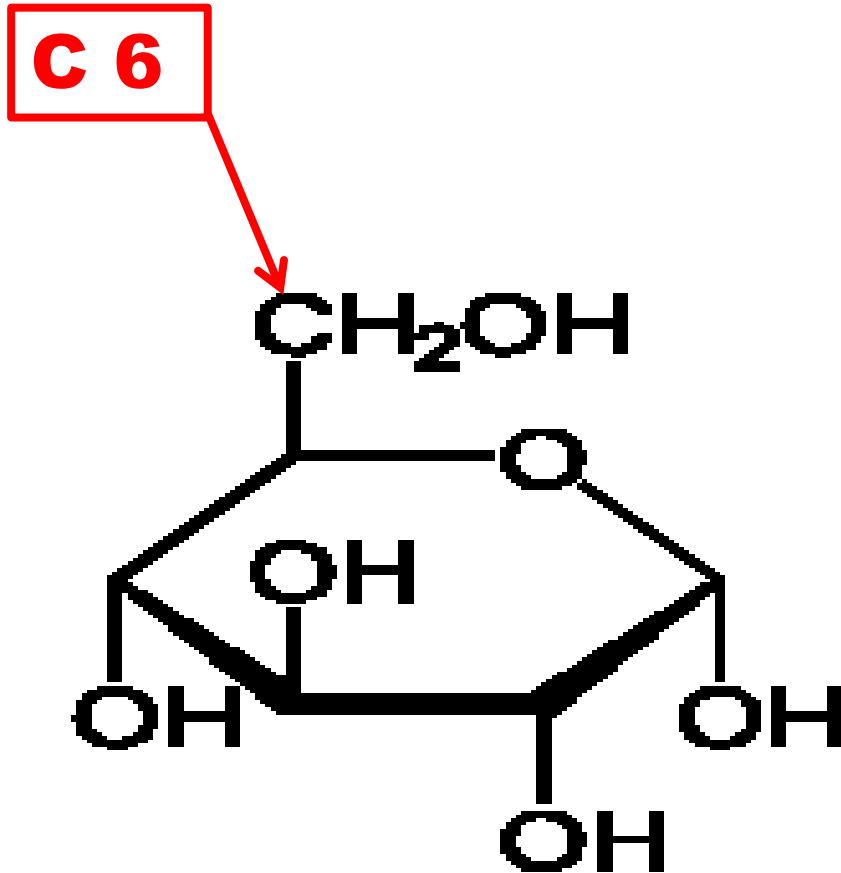
TYPICKÁ RECEPURA

- pH = 8 – 9
- Teplota = 35 – 43 °C
- reakční doba = 2 – 8 hodin
- aktivní chlór (NaClO) = 3 – 45 g/kg škrobu

Nastavení pH a jeho udržování během oxidace

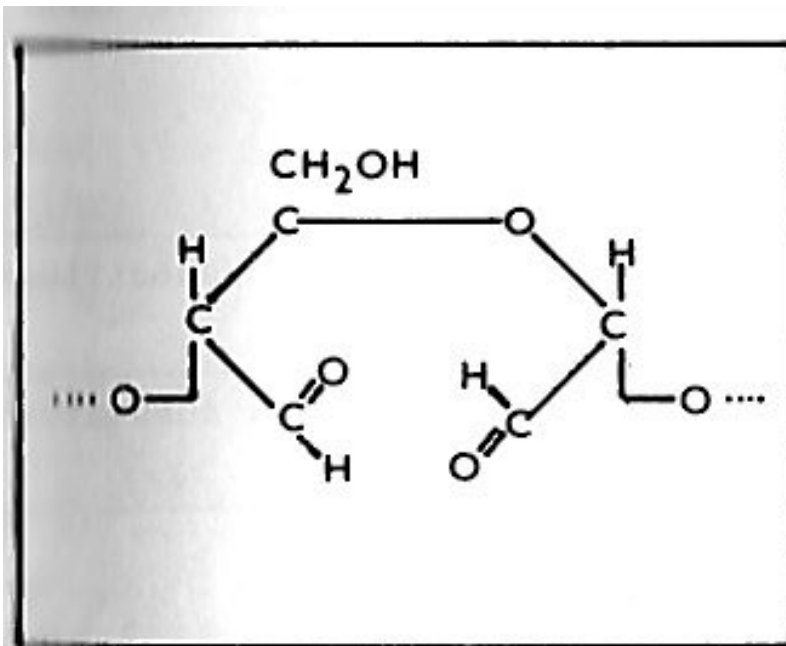
Oddělení rozpustných látek

SELEKTIVNÍ Oxidace škrobu na C 6 z -OH na -COOH pomocí HNO₃



Při takové oxidaci
se nemění
polymerační
stupeň > přeměna
polymeranalogická

SELEKTIVNÍ Oxidace škrobu na dialdehyd škrobu

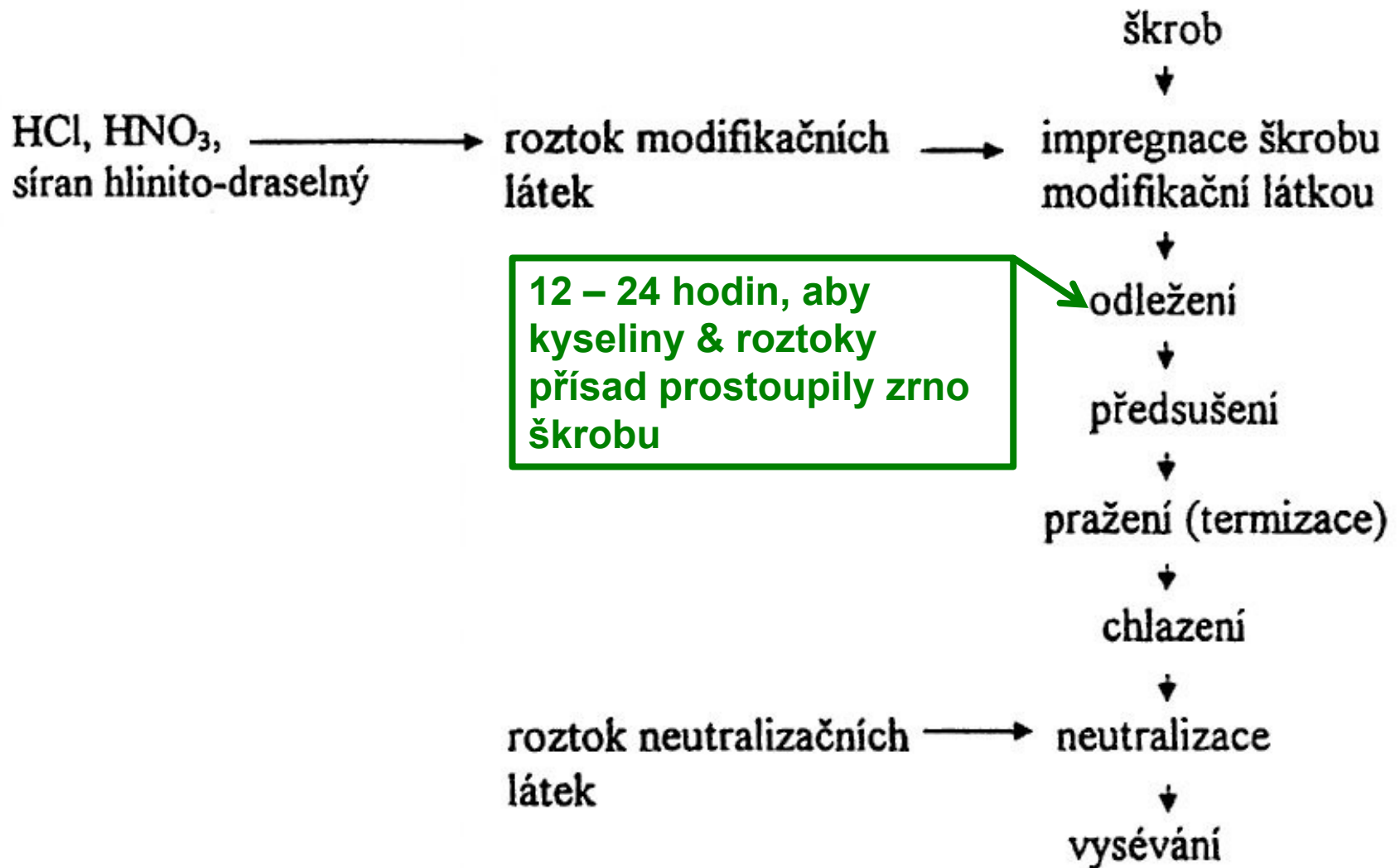


Obr. 14. Dialdehydový škrob

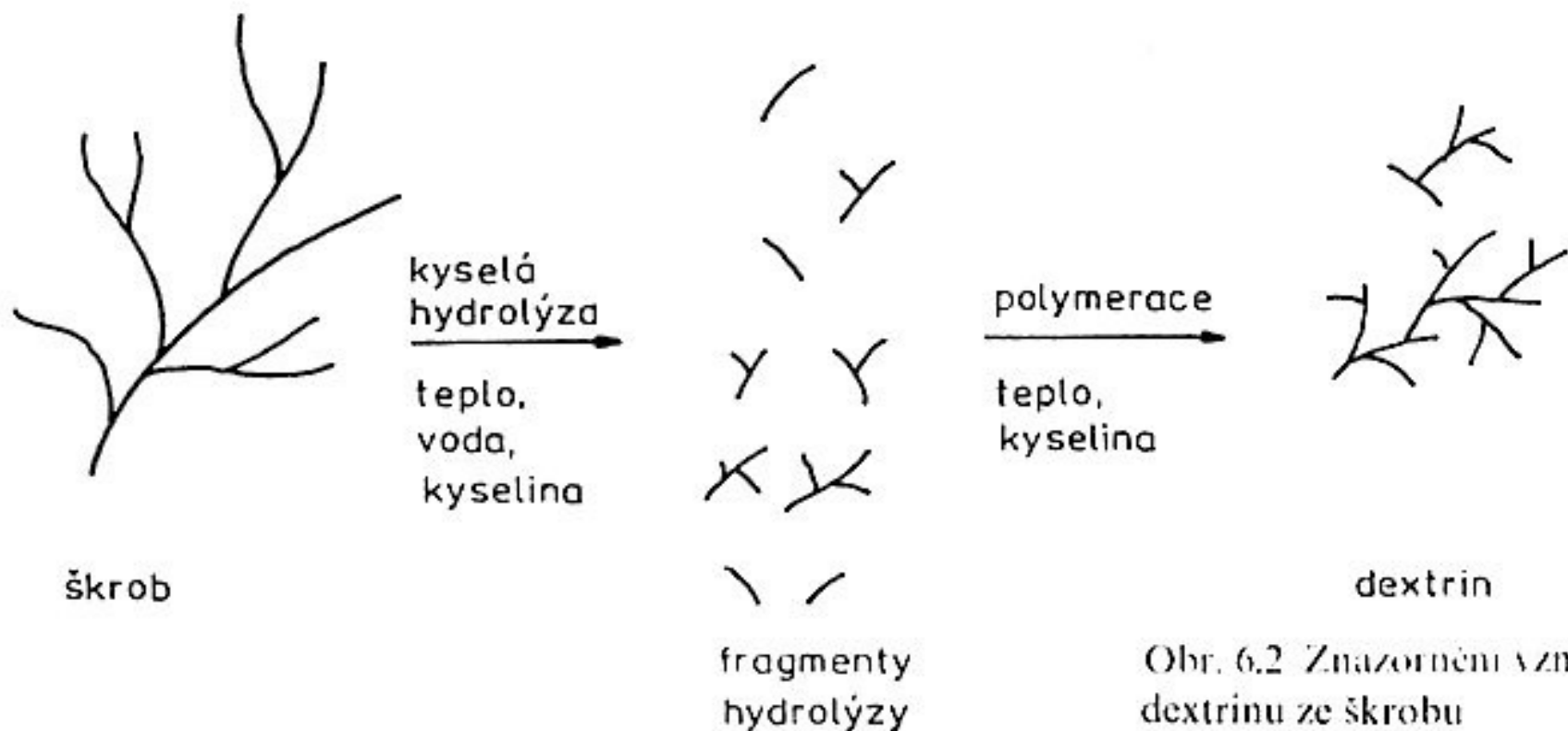
V praxi se oxidace škrobu kyselinou jodistou provádí ve speciálním uspořádání tak, že se vznikající kyselina jodičná regeneruje elektrolytickou reoxidací.

V IDEÁLNÍM
PŘÍPADĚ JE
MAKROMOLEKULA
ZACHOVÁNA

VÝROBA DEXTRINŮ 1



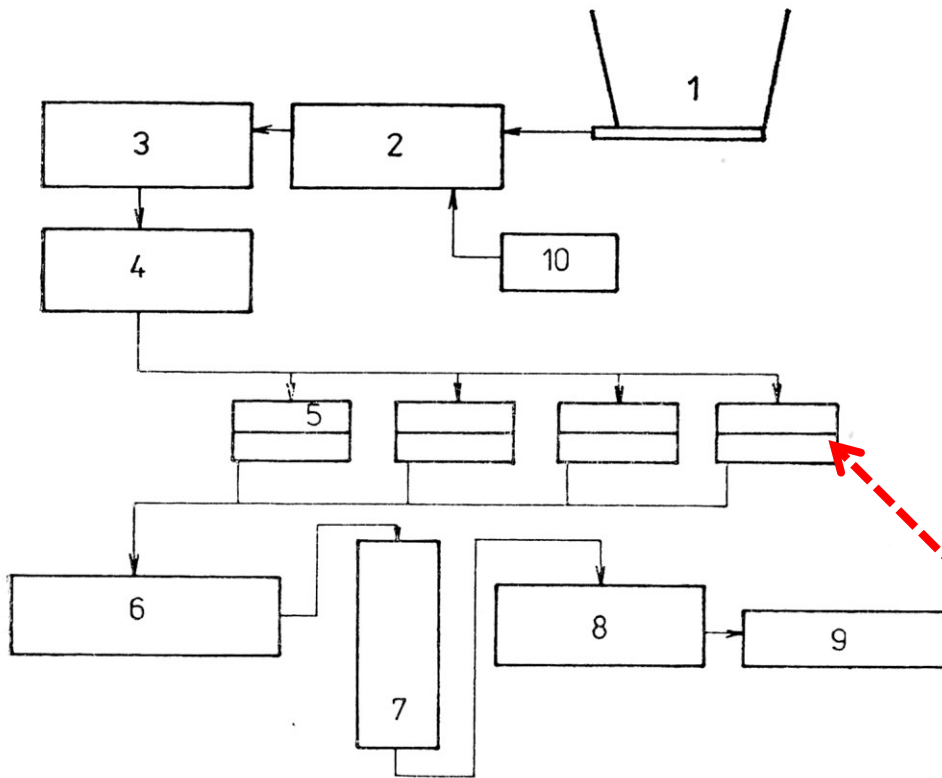
VÝROBA DEXTRINŮ 2



Obr. 6.2 Znamení vzniku dextrinu ze škrobu

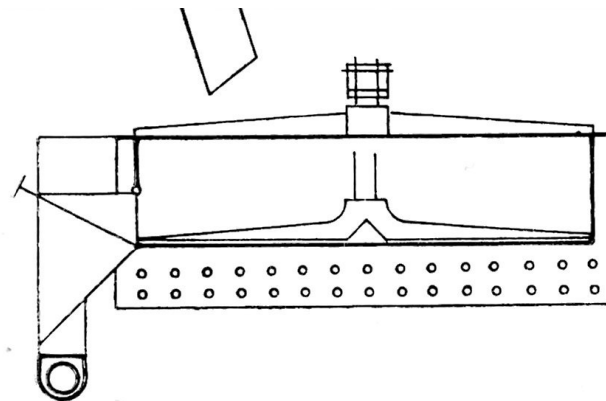
**Je to vlastně HYDROLÝZA ŠKROBU následovaná
POLYMERACÍ (KOMBINACÍ) FRAGMENTŮ**

VÝROBA DEXTRINU



Obr. 68. Schéma klasické dextringy

1 — zásobník nativního škrobu, 2 — nakyselování, 3 — odležení nakyseleného škrobu, 4 — předsoušení, 5 — pánve, 6 — chladič dextringy, 7 — vlhčicí věž, 8 — homogenizace a vysévání, 9 — balení dextringy a expedice, 10 — zásobník roztoku kyseliny nebo kamence



Obr. 69. Klasická dextringační pánve vyhřívána plynem

06112019

PŘ

Tabulka 34. Základní charakteristika technických dextransů

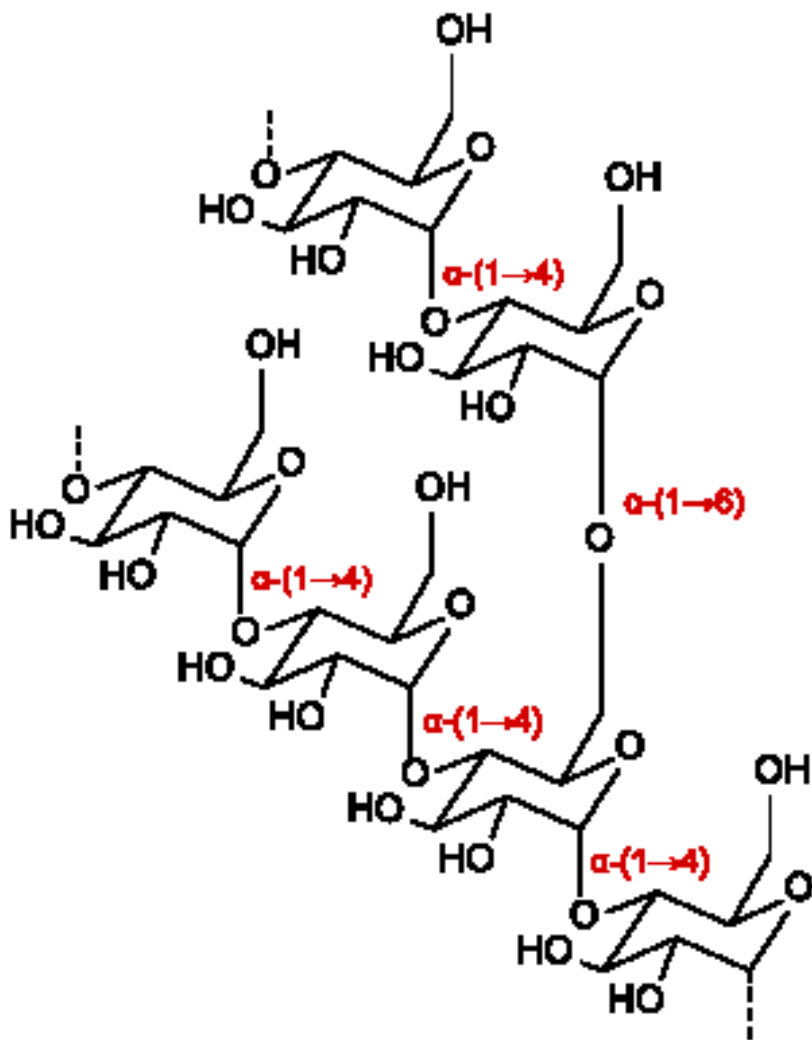
Charakteristika	Škrob	Dextriny			
		bílé	světle žluté	žluté	žlutohnědé
Přibližné podmínky výroby	—	$t = 135\text{ °C}$ 0,05—0,15 % HCl	$t = 150\text{ °C}$ 0,05—0,15 % HCl	$t = 165\text{ °C}$ 0,05—0,15 % HCl	$t = 180\text{ °C}$ 0,05—0,15 % HCl
Relativní molekulová hmotnost, přibližně	amylosa 30—160 amylopektin 100—1 000 (. 10 ³)	20—30 . 10 ³	15 000—2 000	8 000—3 000	2 000
Rozpuštěnost ve studené vodě	0	30—70 %	asi 95 %	asi 97 %	98—99 %
DE	0	2—3 %	2—5 %	2—8 %	2—5 %
Barva komplexu s jodem	modrá	modrofialová	červenofialová	červená	nebarví se
Viskozita	— — — — → klesající tendence — — — — →				

Pozn. t je teplota pražení

DE – Dextrose Equivalent = GLUKOZOVÝ EKVIVALENT = % hm. redukujících sacharidů v sušině dextransu
ŠKROB SAMOTNÝ NENÍ REDUKUJÍCÍ SACHARID

STRUKTURA DEXTRINŮ

Proces
DEXTRINACE
nastává i při
pečení např.
chleba a je to
ona hnědá
kůrka



VLASTNOSTI DEXTRINŮ & DALŠÍ TYPY DEXTRINŮ

- Barva od bílé přes žlutou po hnědou
- Většinou zcela rozpustné ve vodě

Energetické gely a tyčinky

DALŠÍ TYPY DEXTRINŮ

Maltodextrin

is a shortchain starch sugar used as a food additive. It is produced also by enzymatic hydrolysis from gelled starch and is usually found as a creamy-white hygroscopic spraydried powder. Maltodextrin is easily digestible, being absorbed as rapidly as glucose, and might either be moderately sweet or have hardly any flavor at all.

Cyclodextrin

The cyclical dextrans are known as cyclodextrins. They are formed by enzymatic degradation of starch by certain bacteria, for example, *Bacillus macerans*. *Cyclodextrins have toroidal structures formed by 6-8 glucose residues.*

POUŽITÍ DEXTRINŮ

Yellow dextrans

- **water-soluble glues in remoistable envelope adhesives and paper tubes,**
- **in the mining industry as additives in froth flotation, in the foundry industry as green strength additives in**
- **sand casting, as printing thickener for batik resist dyeing, and as binders in gouache paint.**

White dextrans

- **a crispness enhancer for food processing, in food batters, coatings, and glazes, (E number 1400)**
- **a textile finishing and coating agent to increase weight and stiffness of textile fabrics**
- **a thickening and binding agent in pharmaceuticals and paper coatings.**
- **As pyrotechnic binder and fuel, they are added to fireworks and sparklers, allowing them to solidify as pellets or "stars."**
- **Due to the rebranching, dextrans are less digestible; indigestible dextrin are developed as soluble fiber supplements for food products.**

Maltodextrin v tuzemsku

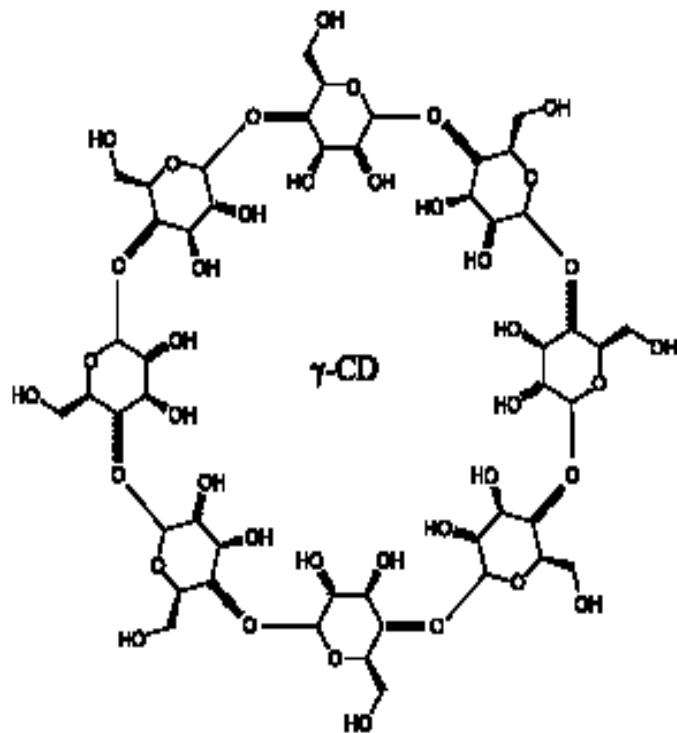
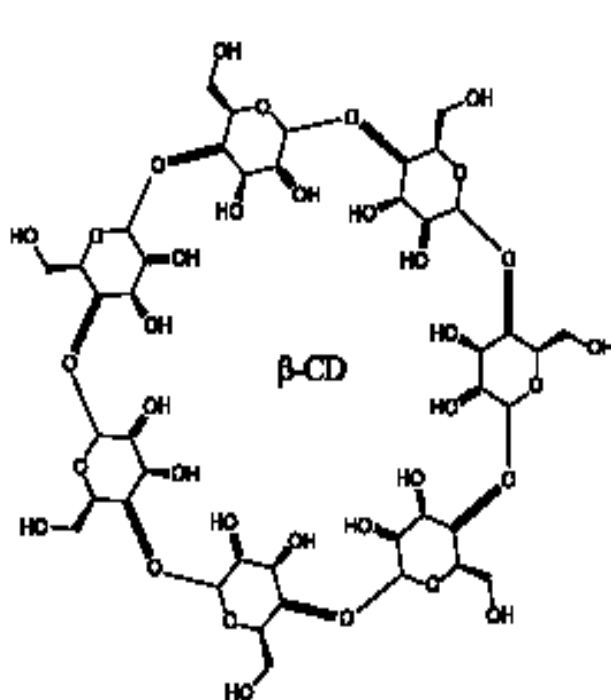
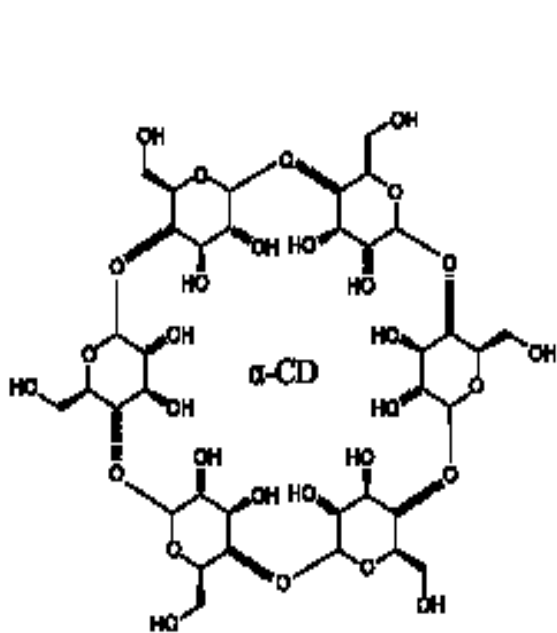
Jako složku energetických gelů pro sportovce to vyvinul

ing. Josef KODET, CSc.

Testovali to na hokejstech Kladna

CYKLODEXTRINY

V molekule CYKLODEXTRINU může být absorbován ethanol (alkohol) a tak vzniká „alkohol v prášku“, který ve vodě uvolní alkohol

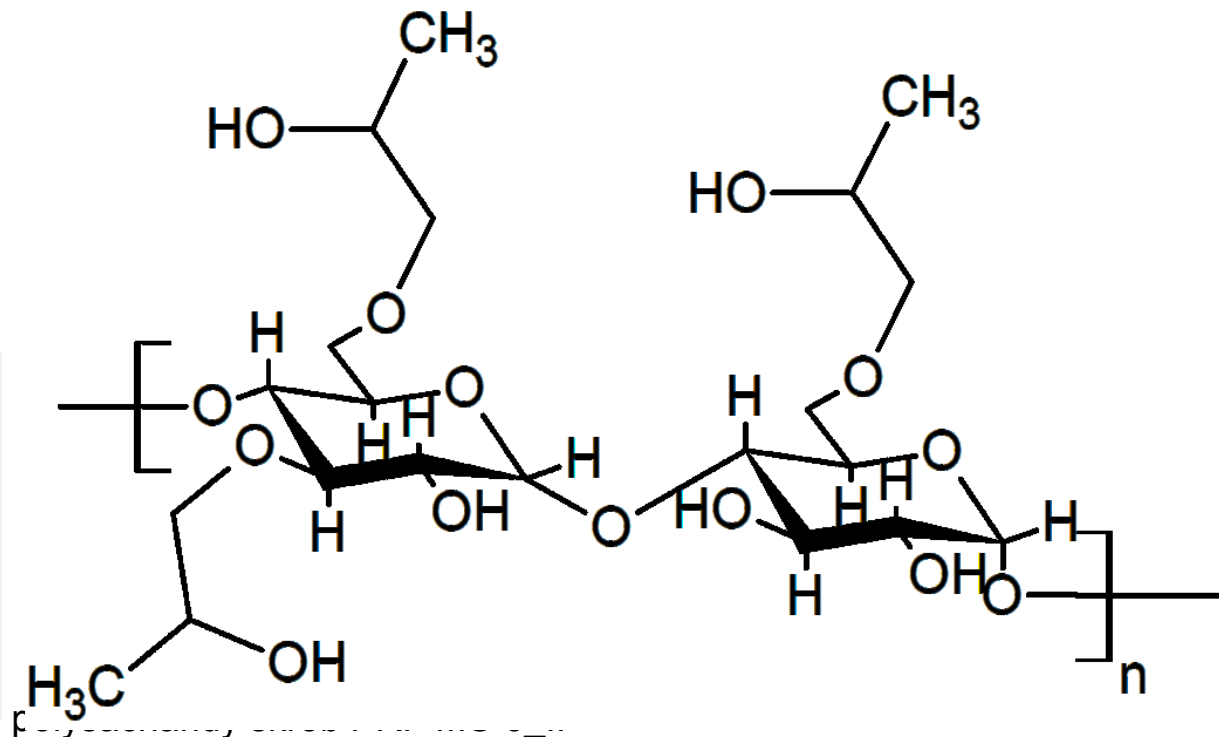


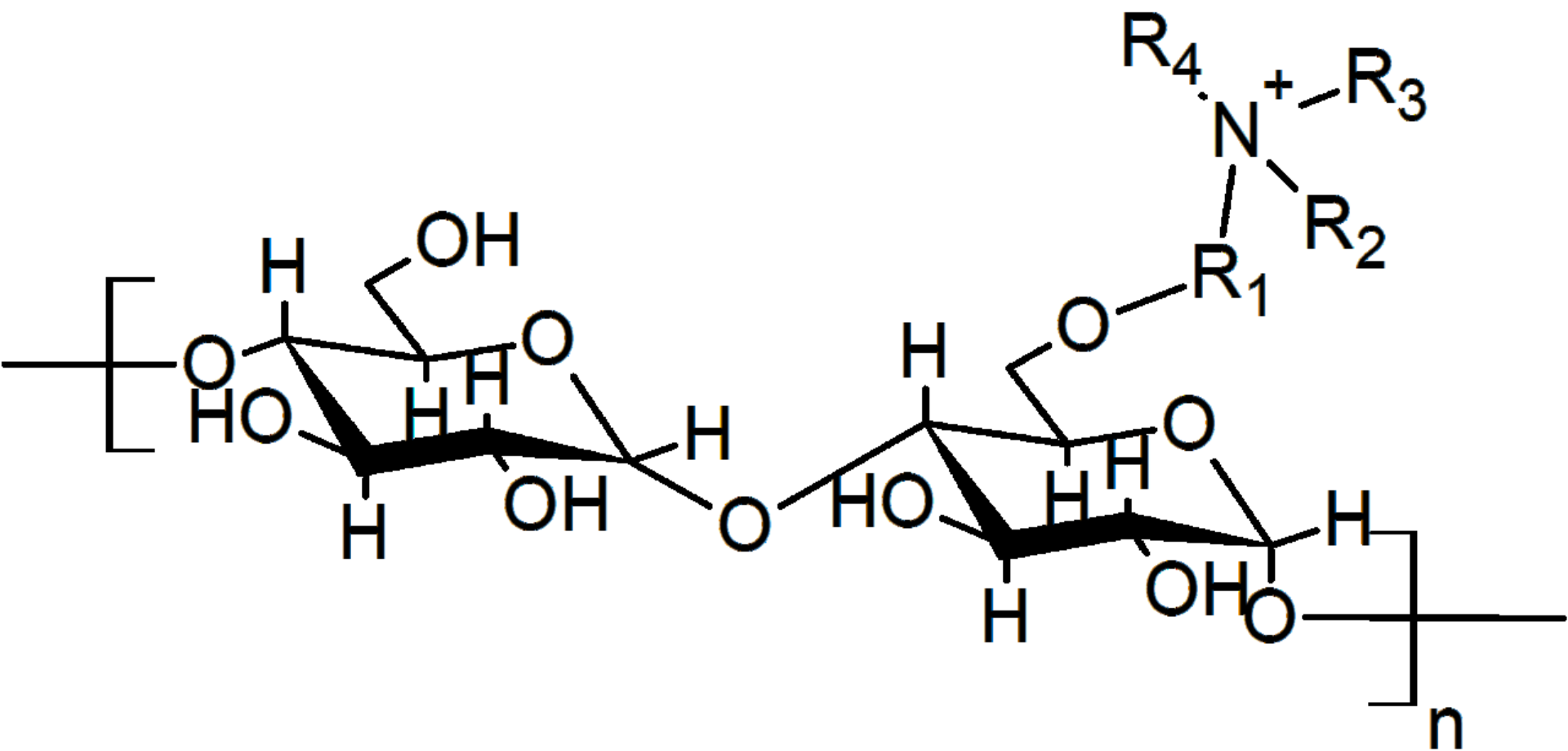
DEXTRINY - SHRNU TÍ

- **PATR N Ě nejrozšířenější produkt modifikace škrobu**
- **Hluboká chemická přeměna škrobu**
- **Široká škála typů a použití**
- **Dobře propracované kontinuální i diskontinuální technologie**
- **Proces je používáný již minimálně od 19. století**

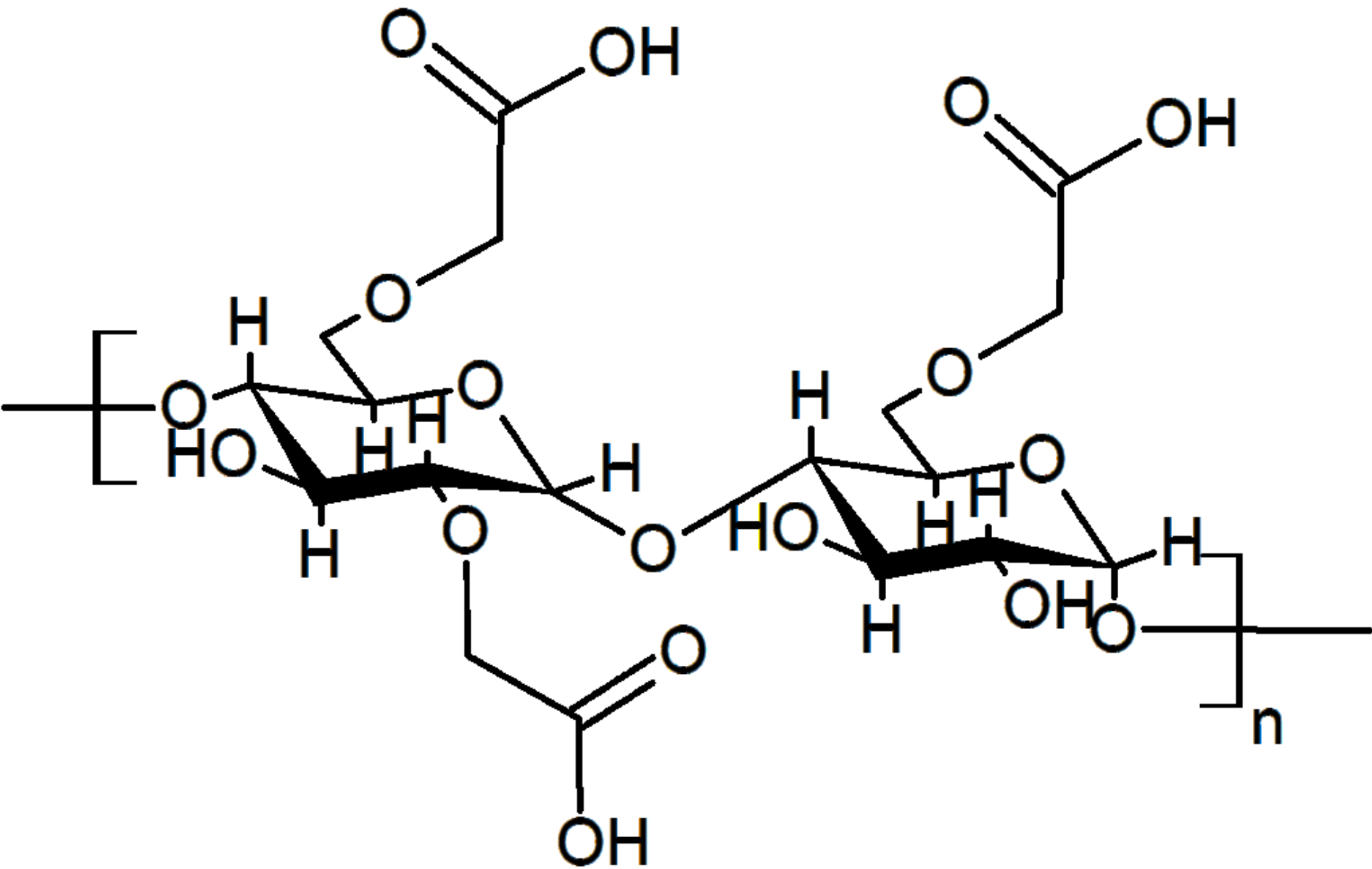
ACETÁT ŠKROBU

**HYDROXY
PROPYL
ŠKROB**



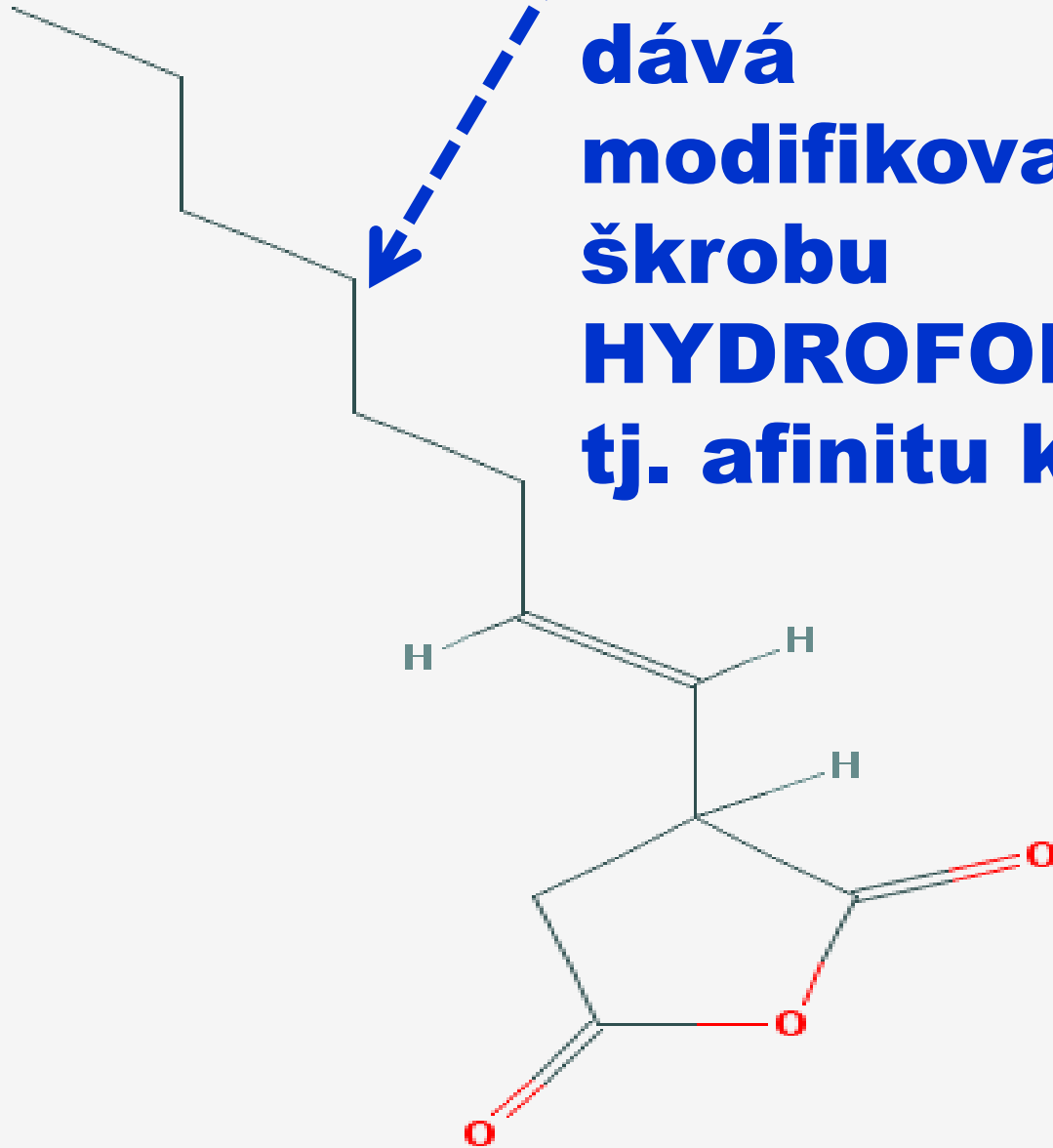


KATIONICKÝ ŠKROB

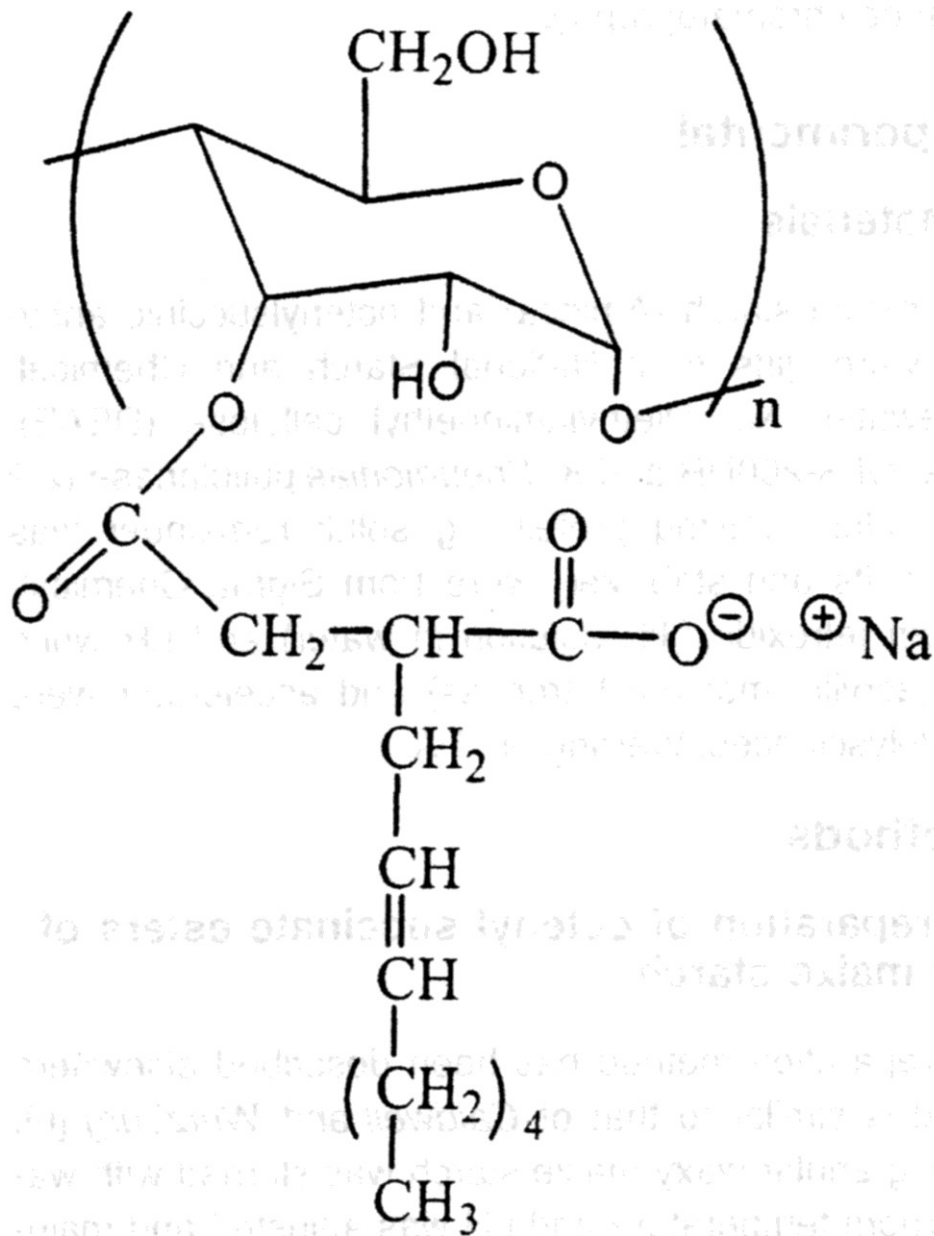


KARBOXYMETHYL ŠKROB

**OKTENYL pak
dává
modifikovanému
škrobu
HYDROFOBICITU,
tj. afinitu k tukům**



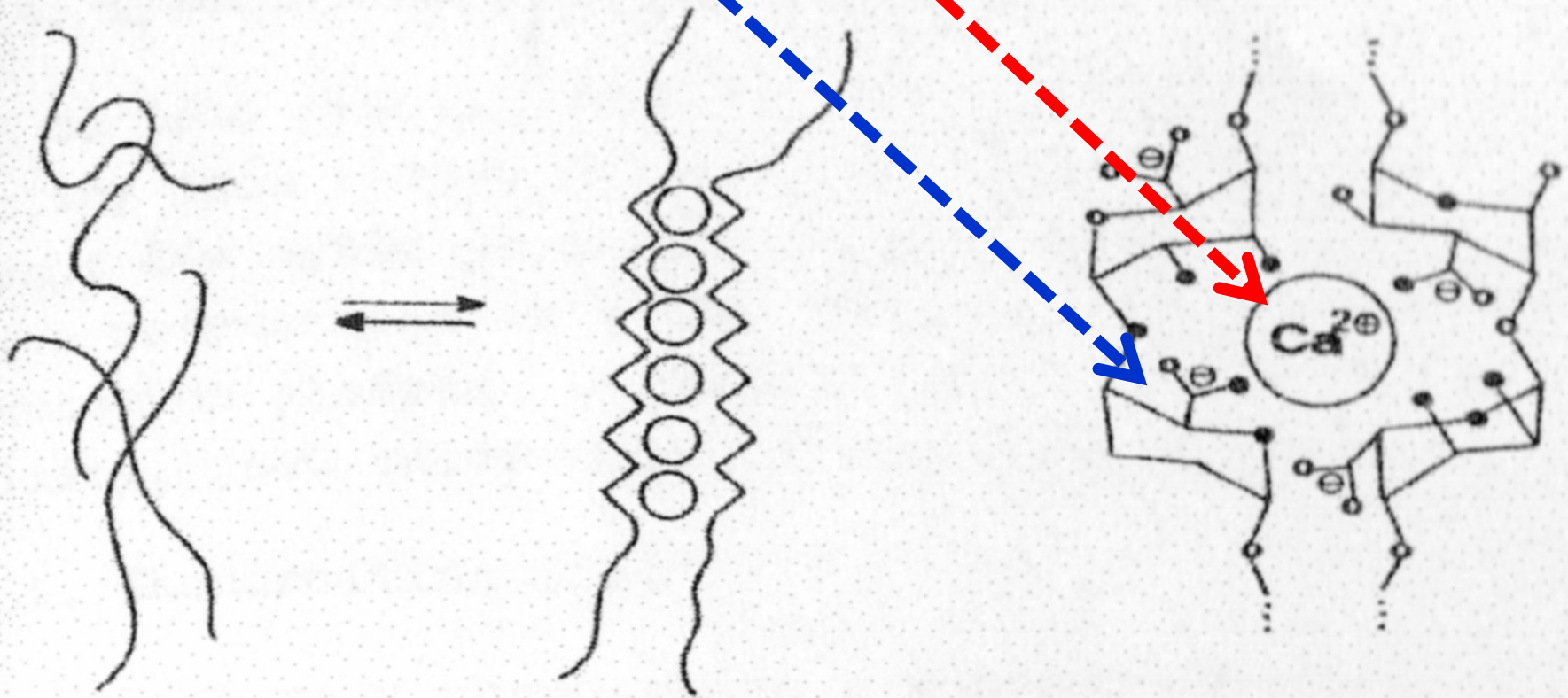
oktenyl anhydrid kyseliny jantarové



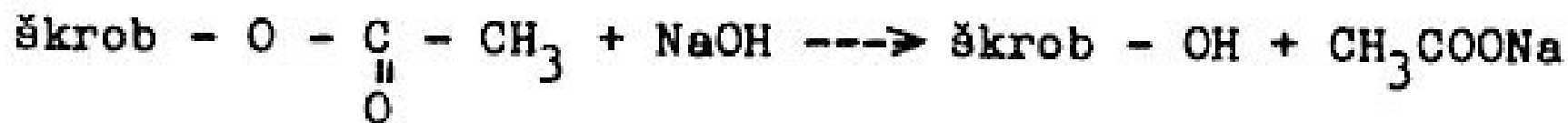
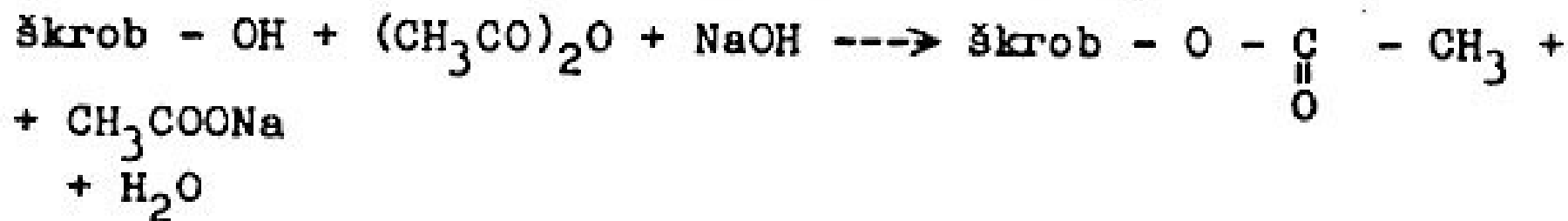
Sít'ování škrobu
pak jde přes
kationt Me^{+2} ,
která interaguje
se dvěma $-COO^-$
skupinami dvou
makromolekul
škrobu

ŠKROB substituovaný oktenyl

Sít'ování škrobu pak jde přes kationt Ca^{+2} , která interaguje se dvěma $-COO^-$ skupinami dvou makromolekul škrobu



Acetylace škrobu



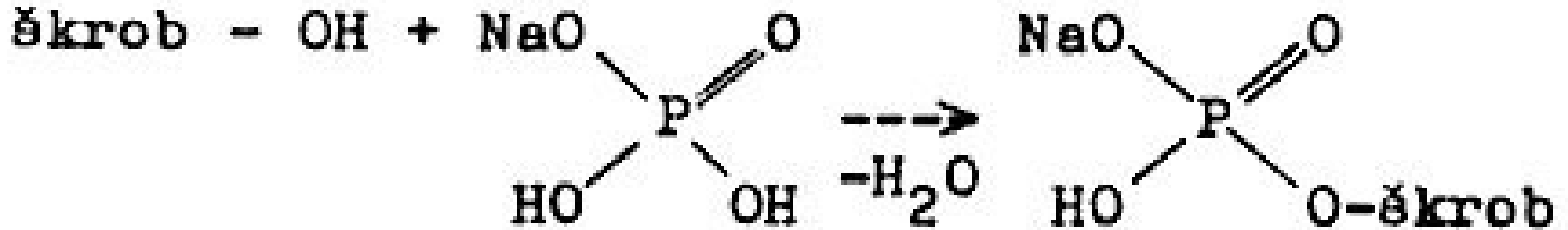
**Vedlejší reakce
snižující výtěžek**

Monofosfát škrobu

Škrobový monofosfát

Zde je použit fosforečnan
MONOSODNÝ!

Škrobový monofosfát vzniká reakcí:



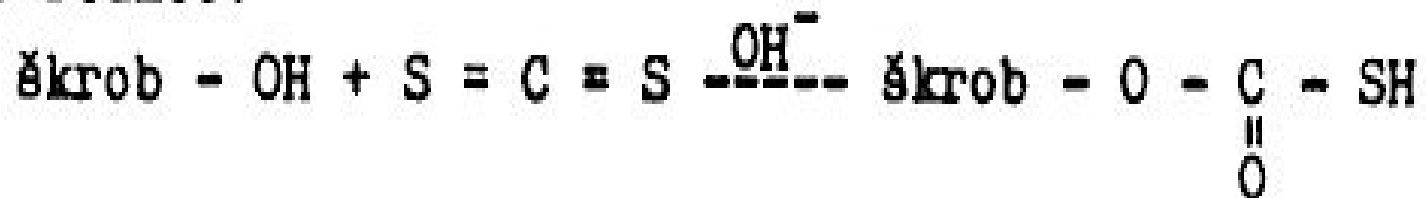
- **Výsledkem je ANIONICKÝ ŠKROB s NÍZKÝM STUPNĚM SUBSTITUCE (0,02 – 0,1 g substitučního činidla na 1000 g suchého škrobu), což stačí na dobrou rozpustnost zastudena**
- **Souběžně může probíhat SESÍŤOVÁNÍ ŠKROBU, kde je ale vysoký STUPEŇ SUBSTITUCE (0,1 – 0,2 g substitučního činidla na 1000 g suchého škrobu), někdy až nad 1 (kukuřičné škroby nebotnající ani varem ve vodě**

Xantát škrobu

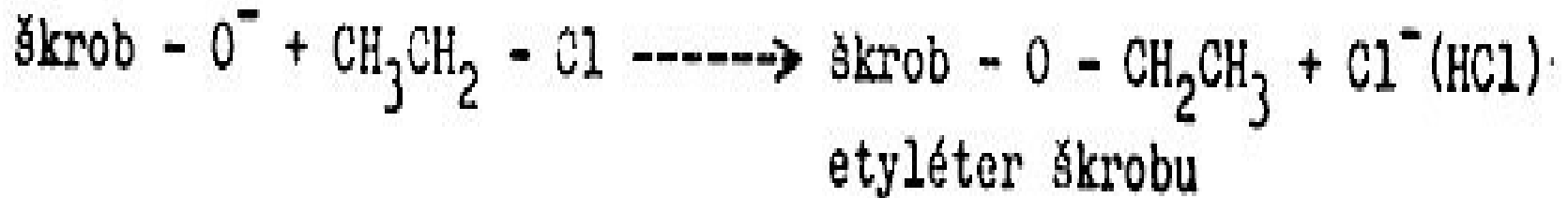
Škrobový xantát

Škrobový xantát vzniká reakcí mezi škrobem a sirouhlíkem

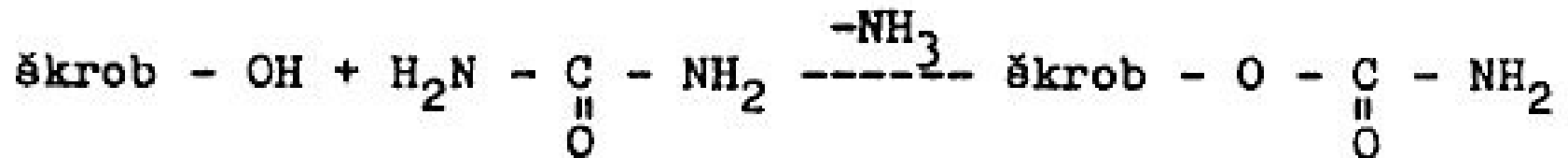
podle reakce:



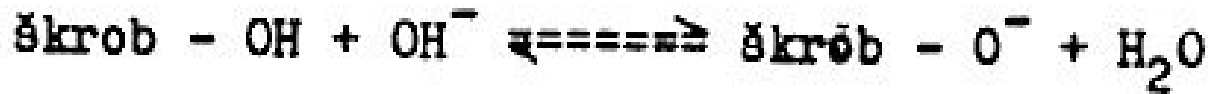
Alkylétery škrobu



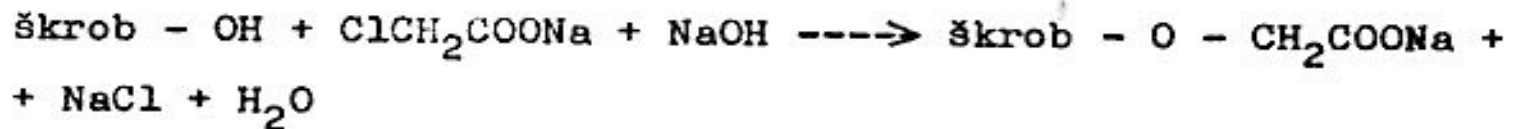
Karbamát škrobu



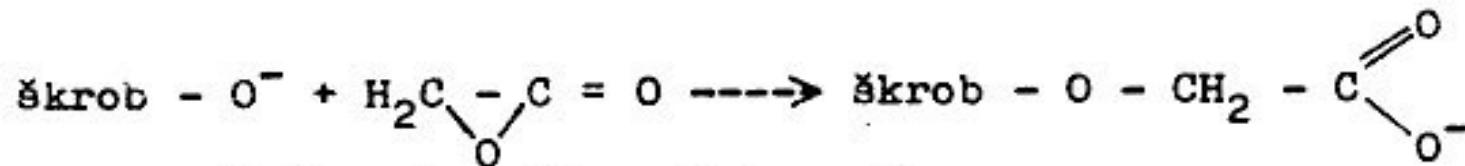
Hydroxymetyléter škrobu



Karboxymetyléter škrobu

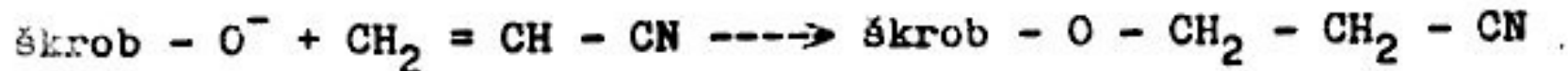


Mechanismus této reakce vystihuje rovnice:

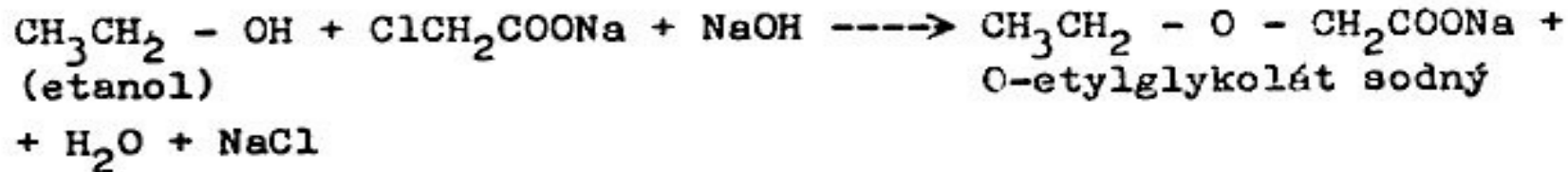


lakton kyseliny glykonové

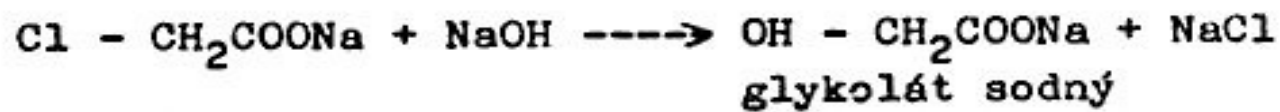
Kyanoéter škrobu



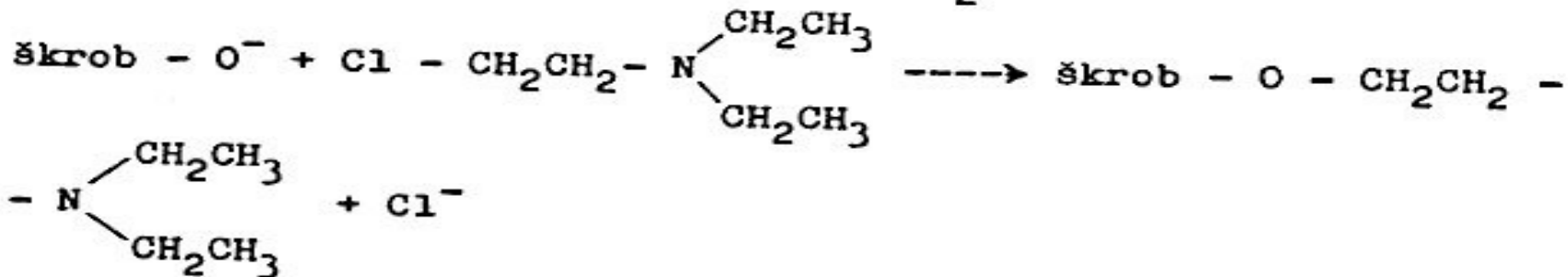
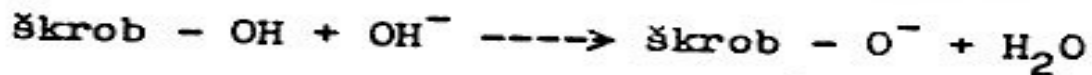
Karboxymetyléter škrobu – reakce v ethanolu



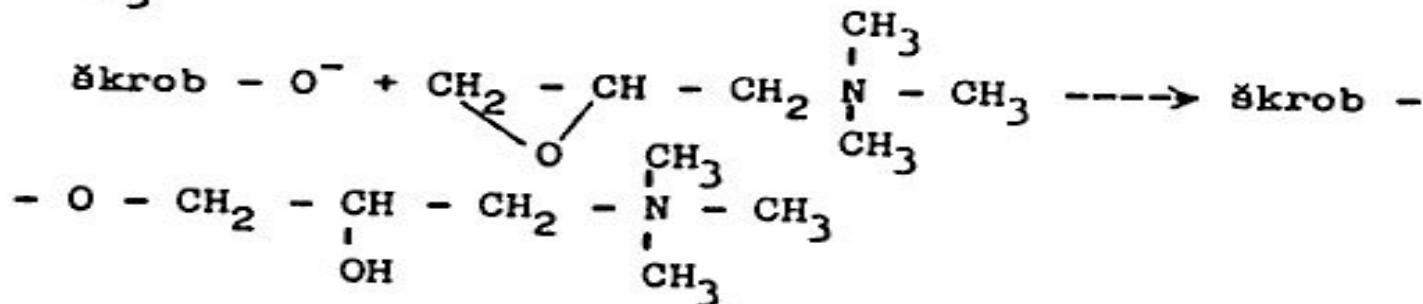
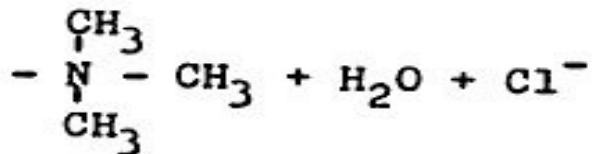
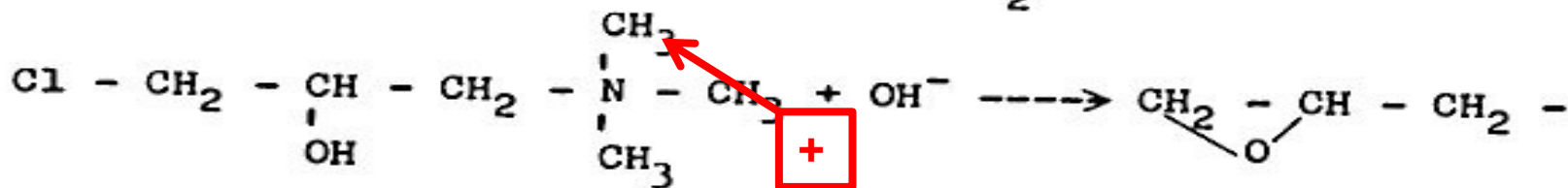
Tyto reakce spolu s další snižuje výtěžek éterifikace:



Kationtové škroby 1



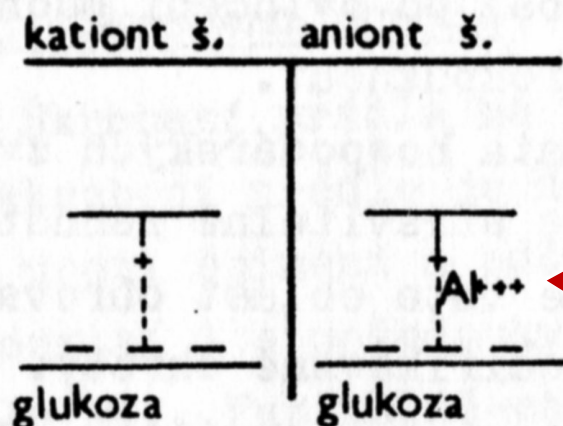
Kvartérní derivát škrobu vzniká reakcí mezi škrobem a halogenderivátem kvartérní amoniové zásady:



Kationtové škroby 2 - VÝROBA PAPIŘU

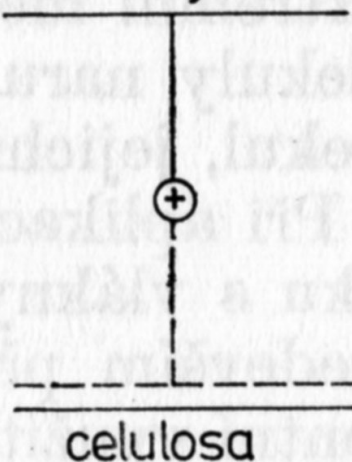
Přídavek **KATIONICKÉHO ŠKROBU** zlepšuje retenci tzv. **NULITNÍCH VLÁKEN**, která pocházejí jak ze sběrového papíru, tak z odpadu při výrobě

ANIONTOVÝ ŠKROB potřebuje k účinku kationt Al^{+++} , obvykle z **$KAl(SO_4)_4$ (kamenec hlinitodraselný)**

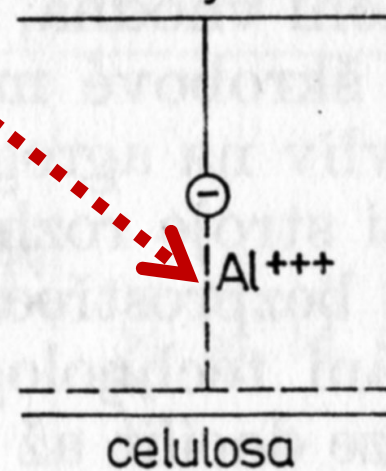


Z CELULÓZY!

kationický škrob

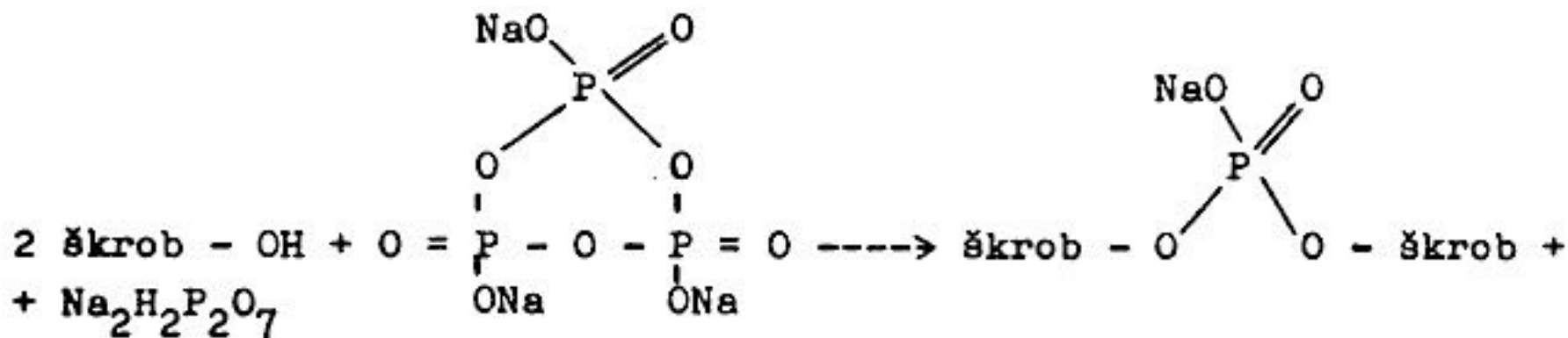


anionický škrob

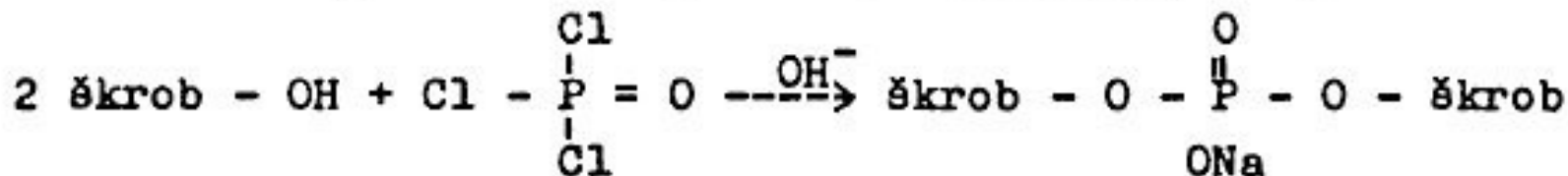


Obr. 50. Schéma působení ionogenních derivátů škrobu

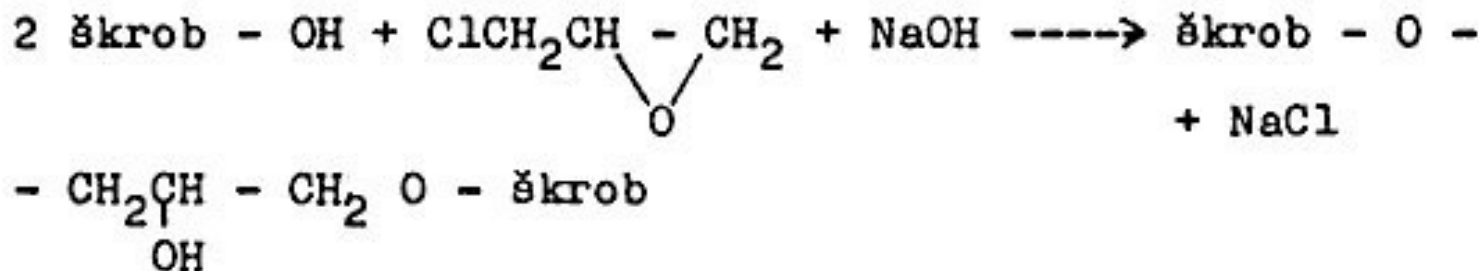
Sesít'ované škroby 1



Škrobový difosfát také může vzniknout reakcí:

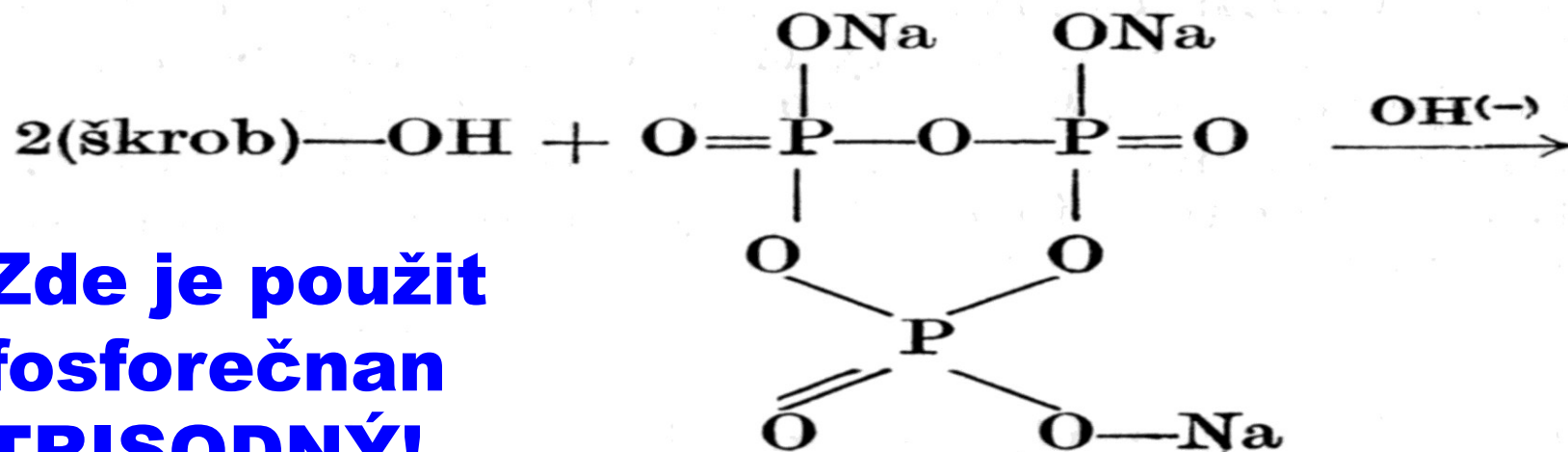


Škrobový diéter vytváří např. tato reakce mezi škrobem a epichlorhydrinem v alkalickém prostředí:

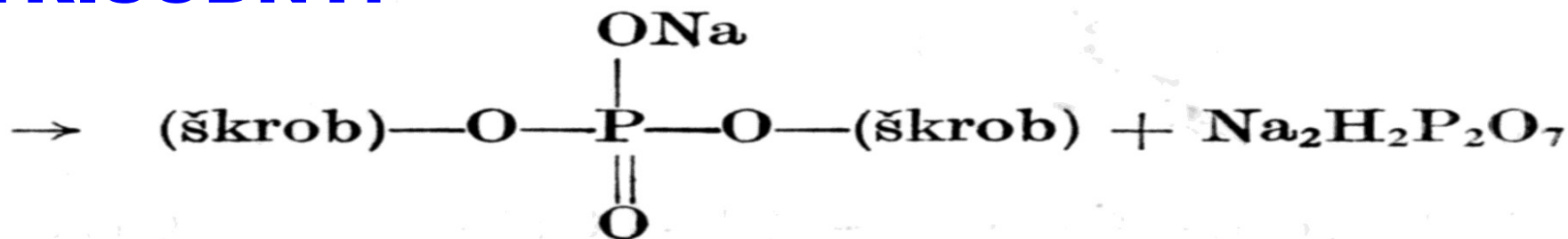


Sesít'ované škroby 2

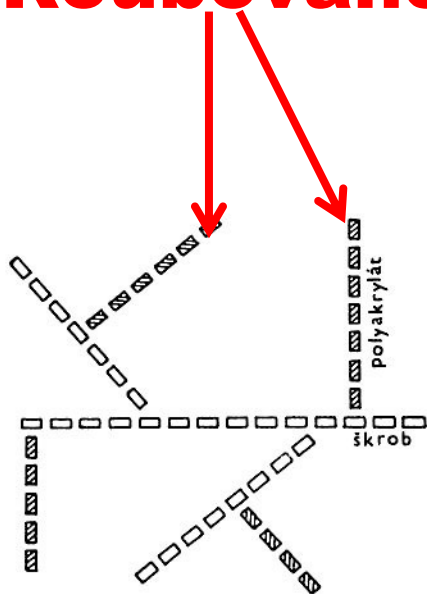
- **Sesít'ované škroby mají VYSOKÝ STUPEŇ SUBSTITUCE** někdy až nad 1 (kukuřičné škroby nebotnající ani varem ve vodě) > zasypávací prášky
- Souběžně může probíhat **ANIONIZACE ŠKROBU**, kde je ale **NÍZKÝ STUPEŇ SUBSTITUCE** (0,02 – 0,1 g substitučního činidla na 1000 g suchého škrobu),



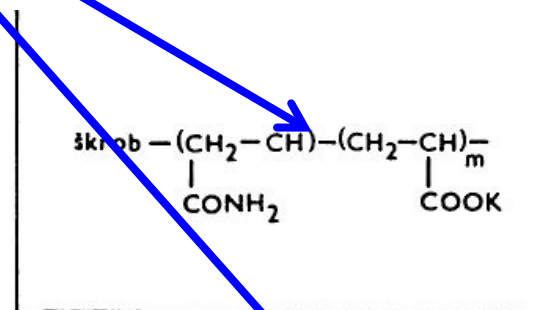
**Zde je použit
fosforečnan
TRISODNÝ!**



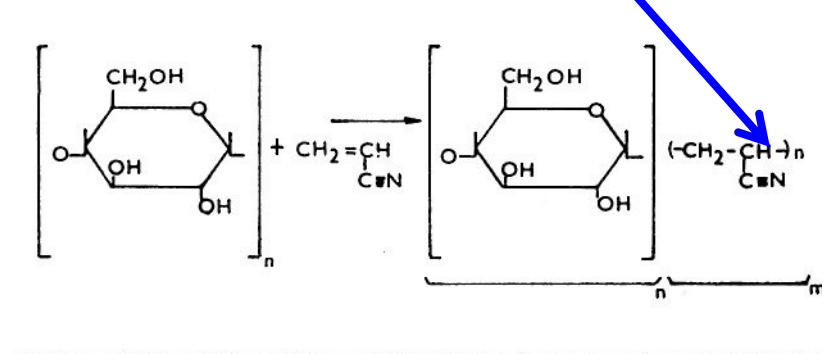
Roubované & blokové kopolymery škrobů



Obr. 16. Schéma roubovaného kopolymeru



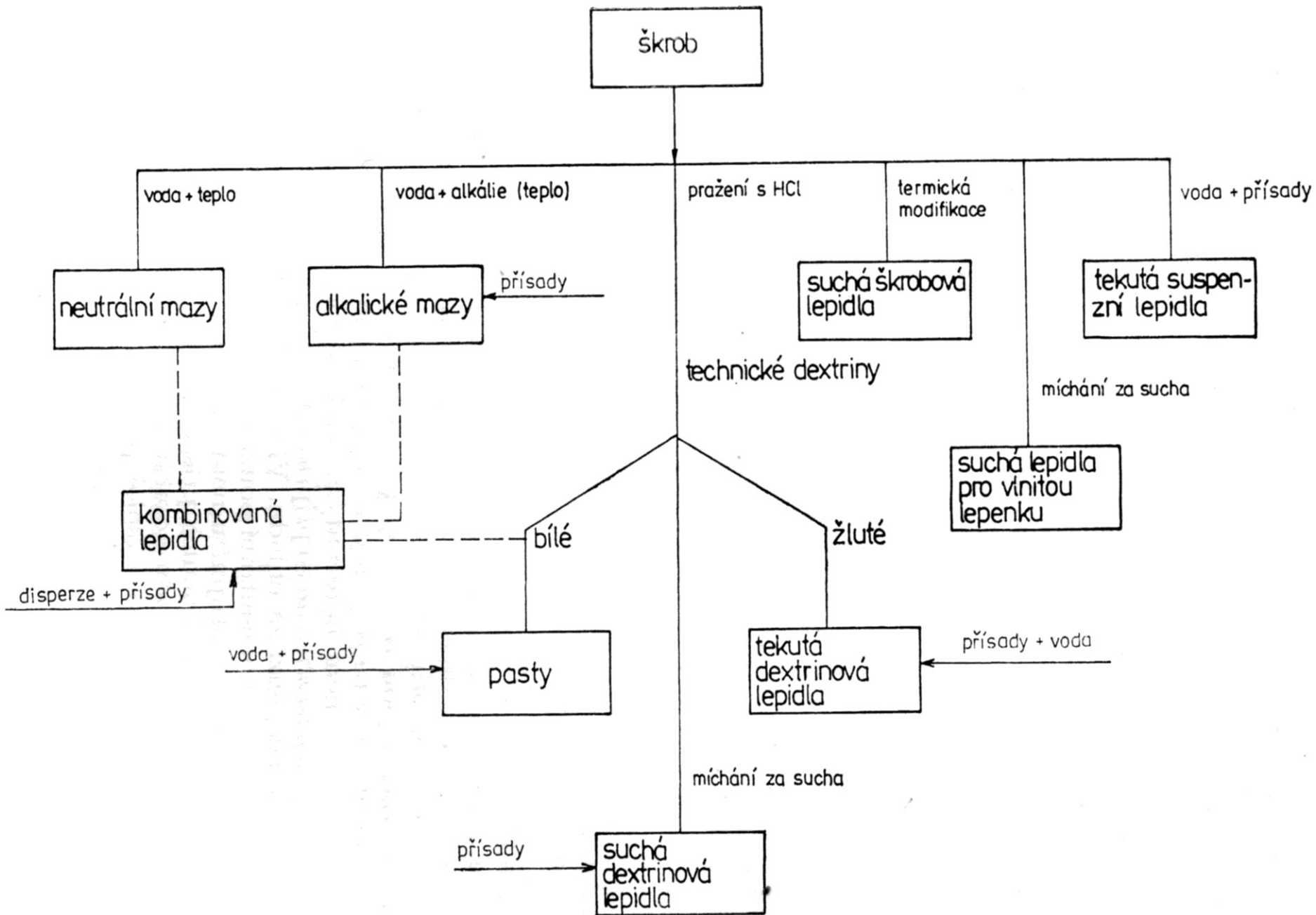
Obr. 18. Produkt "Super-Slurper"



Obr. 17. Schéma roubování škrobu

Použití modifikovaných škrobů

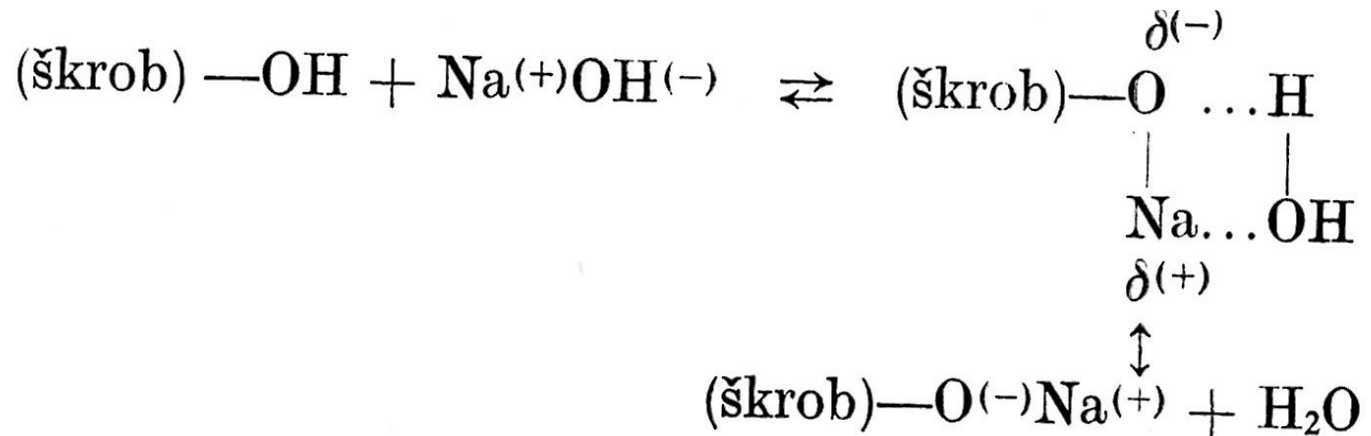
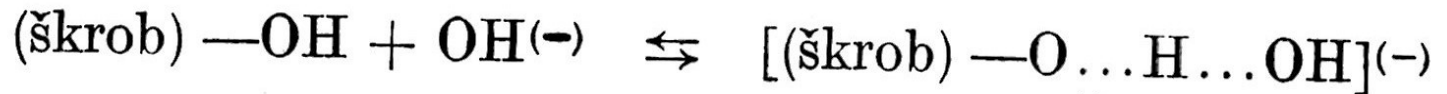
- **Výroba a úpravy papíru**
- **Potraviny**
- **Textilní průmysl**
- **Lepidla**
- **Farmacie**
- **Flokulanty při čištění vod**
- **.....**



Obr. 75. Schéma výroby různých typů lepidel ze škrobu

Lepidla ze škrobů

Všeobecného zvýšení reaktivity v nukleofilních substitucích se dosahuje aktivací škrobu působením alkálií za tvorby alkalické soli, resp. reaktivního aniontu škrobu, někdy formulovaného jako komplex škrobu s alkálií.



VYRÁBÍME LEPIDLO ZE ŠKROBU

Asi 20 g škrobu rozmícháme s 50 ml vody studené a vleje-
me do 200 ml vařící vody, v níž jsme rozpustili 5 g louhu
sodného, a vaříme za stálého míchání. Když škrob zhoustne
a zprůsvitní, je lepidlo hotové. Aby nezplesnivělo, přidáme
3–4 kapky formalinu.

**Obvykle se PRŮMYSLOVĚ používá směs
bramborového a kukuřičného škrobu**

**Výrobu dextrinů asi dám do
laborek**

**Výrobu ŠKROBOVÉHO
LEPIDLA asi také dám do
laborek**

Příklad technologie výrobku ze škrobu

ŠKROB NA PRÁDLO

Nativní škrob se musí vařit a proto jsou používány
MODIFIKOVANÉ ŠKROBY

škrob bramborový suchý	Modřidlo, pro potlačení žlutého odstínu	1 000 kg
borax		40 kg
síran sodný kalcinovaný		50 kg
polyethylenoxidový vosk		1 kg
ultramarin a aróma		× ×

BORAX – rozrušuje vodíkové můstky mezi makromolekulami a tak zvyšuje rozpustnost zastudena, vytváří **DIESTER ŠKROBU**

Na₂SO₄ – zvyšuje rozpustnost

PEO (polyethylenový oxidovaný) vosk – proti shlukování při rozpouštění, regulace lepivosti při žehlení

Může se přidat i **PARAFÍNOVÝ VOSK** > regulace lepivosti při žehlení

Ve studené vodě se rozpustí navážený borax a síran sodný. Do roztoku se suspenduje škrob tak, aby celková sušina směsi nepřesáhla 25 % hmotnosti. Do suspenze se dávkuje rozpuštěný vosk. Směs se napouští na sušicí válec a zpracovává obvyklým způsobem.

HEREROGENNÍ REAKCE > PROČ???

Parametry postupu

škrob : borax : síran	100 : 4 : 5
vosk	0,5 %/škrob
tlak na válci	0,6 MPa

Parametry výrobku

Běžná sušina škrobu

sušina v % nejméně

pH

chování ve studené vodě

velikost částic

použitelnost

86
9 - 11
během 20 min. přechází
v homogenní, čirý, na-
modralý roztok, disperzně
stabilní 25 h
propad sítem (0,25 mm) - 90 %
škrobení prádla v průmyslu
i domácnosti

BORAX – rozrušuje vodíkové můstky mezi makromolekulami a tak zvyšuje rozpustnost zastudena, vytváří **DIESTER ŠKROBU**

BORAX se proto přidává do lepidla při výrobě VLNITÉ LEPENKY

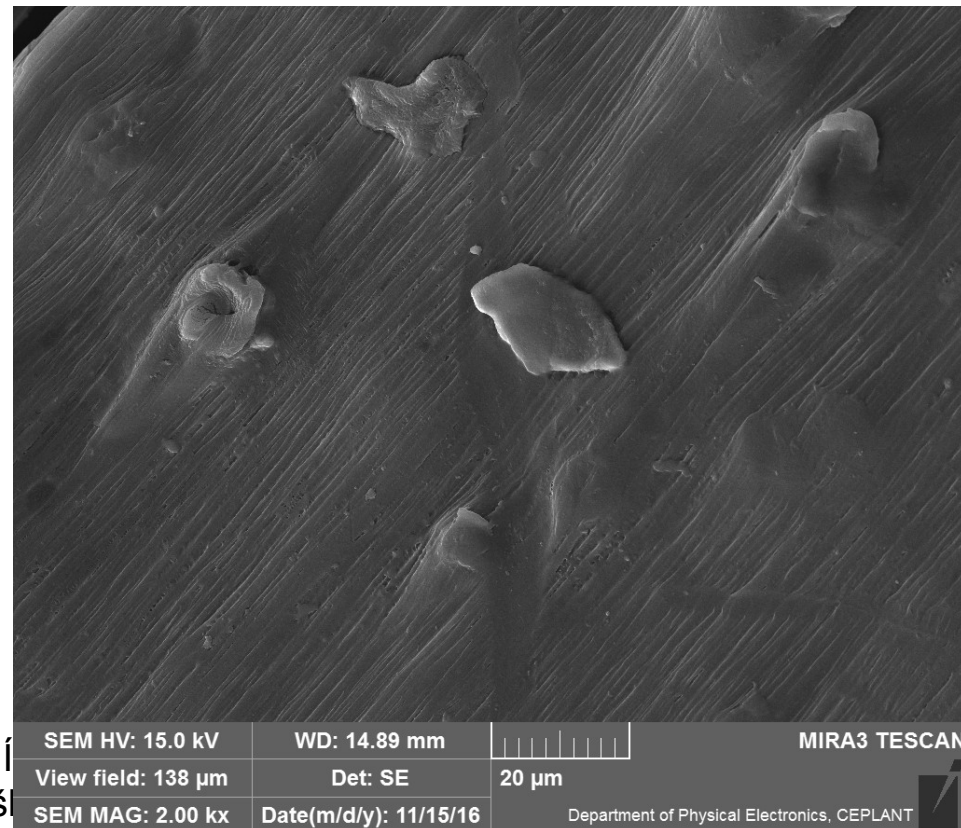
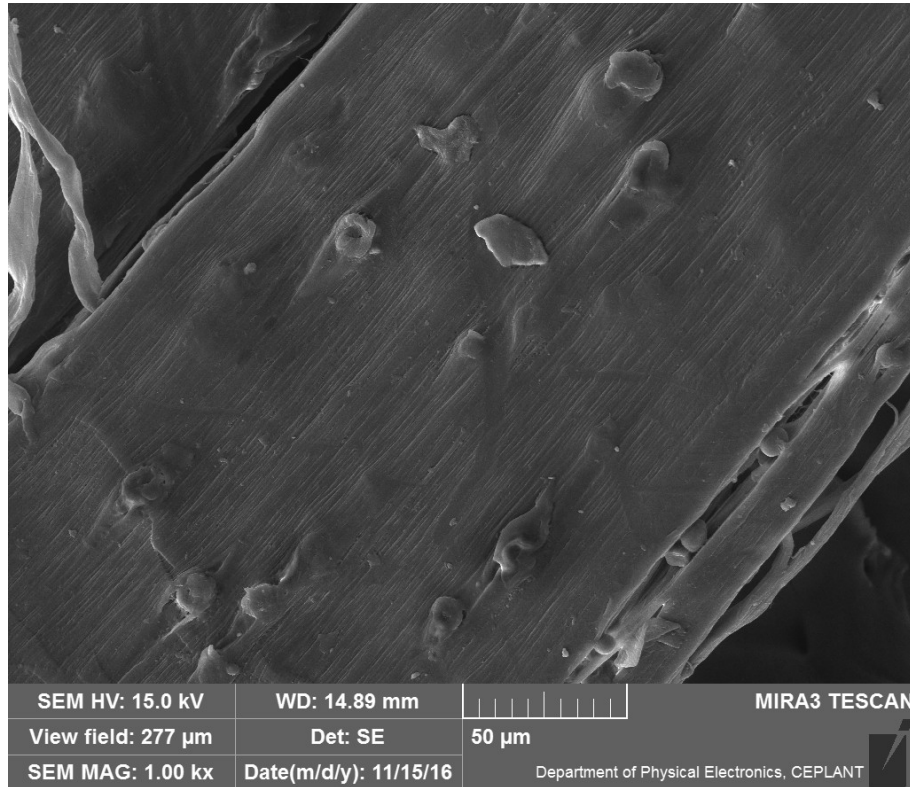
ŠKROBY JAKO BIODEGRADABILNÍ ADITIVA DO SYNTETICKÝCH TERMOPLASTŮ

- VĚTŠINOU NUTNO „POPOHNAT“
termooxidací

Co jsem dělal já

- **LDPE fólie (až 40 % škrobu
kukuřičného) – vzorek nemůžu najít**
- **Části brokového střeliva**
- **Vlákná - vzorek**

Polypropylénová vlákna s kukuřičným škrobem 1



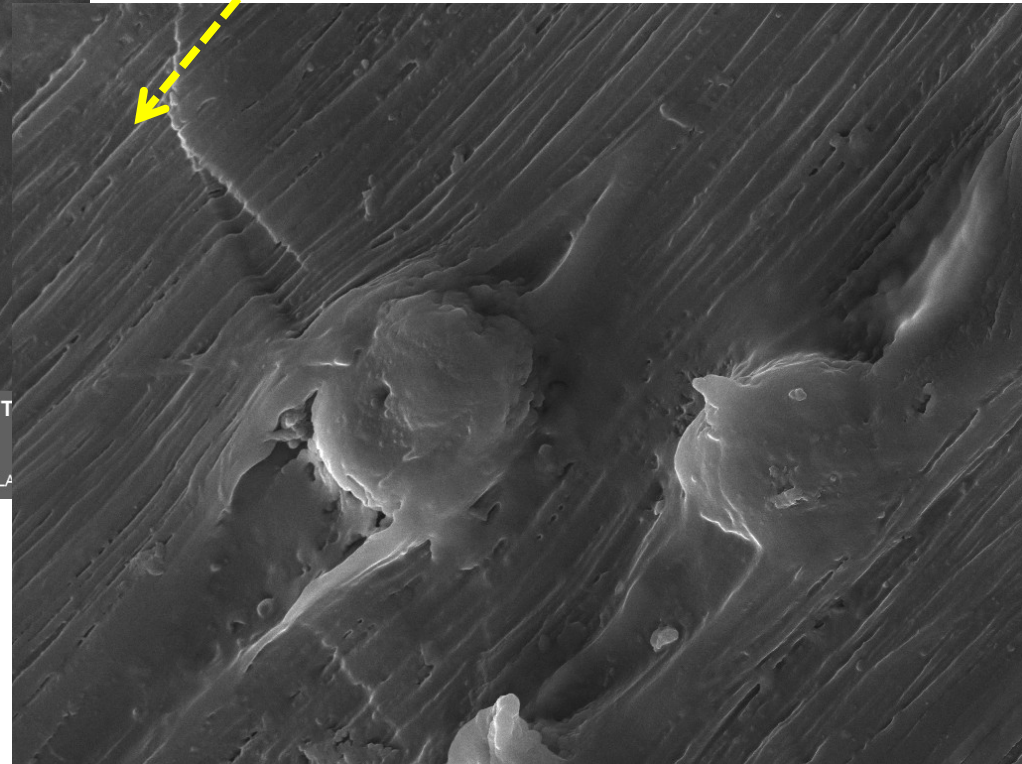
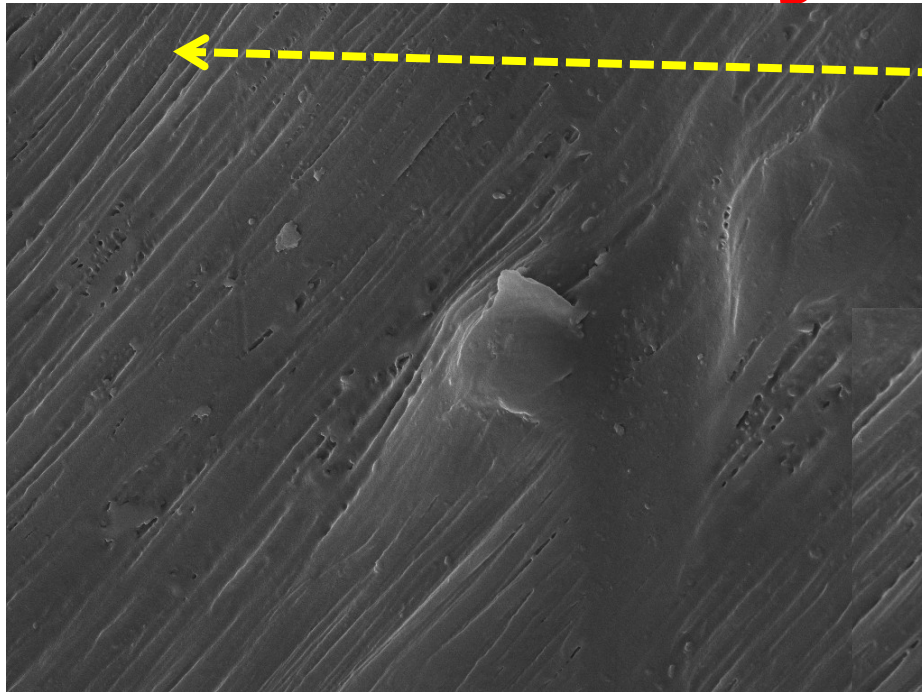
06112019

PŘÍRODNÍ
polysacharidy š

2019

Polypropylénová vlákna s kukuřičným škrobem 1

**FIBRILACE
PP vlákna**



SEM HV: 15.0 kV	WD: 14.89 mm		MIRA3 T
View field: 55.4 μm	Det: SE	10 μm	
SEM MAG: 5.00 kx	Date(m/d/y): 11/15/16	Department of Physical Electronics, CEPLA	

SEM HV: 15.0 kV	WD: 14.89 mm		MIRA3 TESCAN
View field: 55.4 μm	Det: SE	10 μm	
SEM MAG: 5.00 kx	Date(m/d/y): 11/15/16	Department of Physical Electronics, CEPLANT	

06112019

PŘÍRO
polysacharid

2019

Škrob v práci konzervátora a restaurátora

Typ škrobu nebo jeho derivátu	Fyzikální forma	Použití	poznámka
Nativní škrob	Maz	Rentoaláž	Přídavek formalínu proti napadení plísněmi Emulgace s balzámy > vyšší lepivost
Dextrin	Roztok	Lepidlo na papír a knihy (UMĚLÁ KLOVATINA)	Křehké filmy > MĚKČENÍ GLYCERINEM NEBO MEDEM
Dextrin	Roztok	Pojivo barev	
Nativní škrob 06112019	Maz	Pojivo barev (kvaš, tempera)	Přídavek formalínu proti napadení plísněmi