УДК 66.047

ВПЛИВ МАЛЬТОДЕКСТРИНУ ЯК СТРУКТУРУЮЧОЇ ДОБАВКИ НА ПРОЦЕС СУШІННЯ КРАПЕЛЬ ЕМУЛЬСІЙ З ФОСФОЛІПІДНИМИ НАНОСТРУКТУРАМИ

Турчина Т.Я., канд. техн. наук, Жукотський Е.К., Авдєєва Л.Ю., докт. техн. наук,
Макаренко А.А., канд. техн. наук

Інститут технічної теплофізики НАН України, вул. Желябова, 2а, Київ, 03680, Україна

<https://doi.org/10.31472/ihe.4.2018.03>

Вивчено вплив мальтодекстрину як структуруючої добавки на процес сушіння крапель емульсій з фосфоліпідними наноструктурами та фізичний стан висушених часток.

Изучено влияние мальтодекстрина как структурирующей добавки на процесс сушки капель эмульсий с фосфолипидными наноструктурами и физическое состояние высушенных частиц.

The influence of maltodextrin as a structural additive on the process of drying droplets of emulsions with phospholipid nanostructures and physical state of dried particles was studied.

Бібл. 9, рис. 3.

Ключові слова: сушіння, крапля, термограма, кінограма, емульсія фосфоліпідів, мальтодекстрин, термопластичність.

C – вміст сухих речовин;

T – температура;

t – час;

δ – діаметр краплі;

кр.2 – друга критична крапка;

кр.3 – третя критична крапка.

Нижні індекси:

п – теплоносій - повітря;

дос – досушування;

к – крапля;

кін – кінцевий;

кірк – кіркоутворення;

о – вихідний, початковий;

заг – загальний.

Створення прогресивних технологій виробництва сухої форми продуктів та препаратів з фосфоліпідними наноструктурами методом розпилювального сушіння є на сьогодні **актуальним**, оскільки дисперсні наноматеріали як засоби локальної доставки біологічно активних речовин та лікувальних препаратів поступово стають незамінними для фармацевтики, медицини, косметології та ін. галузей промисловості.

Емульсії з фосфоліпідними наноструктурами, отримані після ДІВЕ-обробки у роторно-пульсаційному апараті, представляють собою складні гетерогенні дисперсні системи [1-3], які при сушінні проявляють термопластичні та адгезійні властивості. Частинки дисперсної фази цих систем мають розмір від 10 нм до 1,0 мкм і володіють надзвичайно великою сумарною площею поверхні. Інтенсивний розвиток площі поверхні обумовлює додаткові особливості утвореної дисперсної системи. Їх сушіння методом розпилювання призводить до відкладень в сушильній камері, високим втратам продукту і низькій якості порошку. Покращити умови сушіння таких матеріалів можливо за рахунок використання структуруючих добавок [4-7].

Для таких складних матеріалів як емульсії з фосфоліпідними наноструктурами забезпечення максимальної ефективності процесу розпилювального сушіння та високої якості порошкового продукту можливе за умов, коли:

- в момент відриву від кромки дискового розпилювача крапля набуває сферичної форми;
- на її поверхні в процесі зневоднення утворюється кірочка з достатньо міцною та паропровідною структурою, здатною забезпечити не тільки миттєве її висушування, а й збереження її сферичної форми при сепарації, вивантаженні та пакуванні;
- внутрішня її структура набуває максимальної щільності, монолітності, що сприяє збільшенню насипної густини і, за рахунок цього, покращенню сипкотності порошку і своєчасному видаленню його з зони термічної дії в камері.

Дослідження процесу сушіння на системі “крапля – парогазове середовище” з приділенням особливої уваги морфології висушених часток та їх фізичному стану, у т.ч. наявності термопластичних і адгезійних властивостей, дозволяють вирішити питання складних реологічних властивостей матеріалу як об’єкту розпилювального сушіння та визначити шляхи покращення його структуроутворюючих та вологopровідних властивостей при зневодненні та структурно-механічних характеристик порошку.

Відомі дані про ефективність використання різних структуруючих добавок (глюкози, соєвого ізоляту, гідролізованого білку та ін.) при отриманні сухих препаратів з ліпідними наноструктурами [5-7]. Досліджені авторами добавки по різному проявили себе

при сушінні емульсій фосфоліпідів, що вимагає продовження досліджень для виявлення більш ефективної для даної дисперсної системи структуроутворюючої добавки. Важливим питанням також є визначення ролі внесених добавок в процесах структуроутворення і зміну властивостей матеріалів як об'єктів розпилювального сушіння [8].

Мета роботи полягала у дослідженні впливу мальтодекстрину на процес сушіння крапель емульсій фосфоліпідів (лецитину) та міцнісні властивості висушених частинок для підвищення структуроутворюючих властивостей складної гетерогенної системи при розпилювальному сушінні і визначення раціональних теплотехнологічних параметрів для одержання порошкової форми препаратів із заданими характеристиками.

В дослідженнях використовувались емульсії фосфоліпідів (далі ЕФЛ) з мальтодекстрином з вмістом сухих речовин від 10% до 40% у різному співвідношенні лецитину та мальтодекстрину.

На рис. 1 представлені термограми сушіння крапель емульсій фосфоліпідів з мальтодекстрином у співвідношенні складових як 1:1 і вмістом сухих речовин $C_o = 10\%, 20\%$ та 40% .

Як видно (рис.1), термограми мають характер, притаманний багатьом колоїдним системам: миттєвий набір температури краплі з перших секунд її прогрівання до температури кипіння розчинника (води) $\sim 100^\circ\text{C}$ (до крапки кр.2), виражена стадія кипіння (поміж критичними крапками кр.2-кр.3) розчину (води) під утвореною поверхневою кірочкою і надто тривала стадія досушування до виходу температури краплі на температуру теплоносія ($T_k = T_n$).

За результатами обробки термограм (рис. 1) були побудовані графічні залежності темпу прогрівання крапель у стадіях кіркуттворення $(dT/d\tau)_{\text{кірк}} = f(T_n)$ та досушування $(dT/d\tau)_{\text{дос}} = f(T_n)$, відносної тривалості їх сушіння до критичних крапок: кр.2 – $\tau_{\text{кр.2}}/\tau_{\text{заг}} = f(T_n)$; кр.3 – $\tau_{\text{кр.3}}/\tau_{\text{заг}} = f(T_n)$; відносної тривалості стадії кипіння – $\tau_{\text{кр.2-3}}/\tau_{\text{заг}} = f(T_n)$ та стадії досушування – $\tau_v/\tau_{\text{заг}} = f(T_n)$.

Аналіз отриманих кінетичних залежностей показав, що збільшення температури сушіння і вмісту сухих речовин призводить до прискорення темпу прогрівання крапель ЕФЛ у стадії кіркуттворення (рис. 2, а) у 2...3 рази та зниження темпу прогрівання у стадії досушування у 1,3...2,0 рази.

За таких умов для ЕФЛ з $C_o \leq 20\%$ відбувається скорочення відносної тривалості стадії кіркуттворення на $\sim 20\%$, в той час, як для $C_o = 40\%$ відносна тривалість цієї стадії незалежно від температури залишається величиною постійною і становить $\leq 0,2$.

В стадії кипіння спостерігалась постійність значень відносної тривалості $\tau_{\text{кр.2-3}}/\tau_{\text{заг}}$ для ЕФЛ з $C_o = 10\%$ та 40% : незалежно від температури теплоносія вони складали в межах 0,2 і $\leq 0,1$ відповідно. Для ЕФЛ з

Рис. 1. Термограми сушіння крапель емульсій фосфоліпідів з мальтодекстрином при співвідношенні 1:1 і C_o :

а) 10 %; б) 20 %; в) 40 % при T_n : 1 – 140°C ; 2 – 160°C ; 3 – 180°C .

$C=20\%$ при збільшенні температури теплоносія від 140°C до 180°C спостерігається скорочення відносної тривалості стадії кипіння у 2 рази.

В результаті при збільшенні вмісту сухих речовин у ЕФЛ від 10% до 20 % відносна тривалість сушіння крапель до крапки кр.3 $\tau_{\text{кр.3}}/\tau_{\text{заг}}$ (рис. 2, б) при $T_{\text{н}}=160^{\circ}\text{C}$ скорочується у 1,5 рази, а при $T_{\text{н}}=180^{\circ}\text{C}$ – у 2,7 рази. Збільшення вмісту сухих речовин до 40 % сприяє зменшенню значень $\tau_{\text{кр.3}}/\tau_{\text{заг}}$ і складає $\geq 0,2$, за рахунок чого відбувається значне подовження відносної тривалості стадії досушування $\tau_{\text{в}}/\tau_{\text{заг}}$, яка становить $\sim 0,8$, що є надто високим показником, характерним для складних колоїдних систем. Така тривала стадія досушування свідчить про низьку інтенсивність процесу вологопереносу крізь поверхневу кірочку висушуваної краплі на завершальній стадії досушування і вірогідність утримання всередині висушуваної частки залишків водної пари, що побічно підтверджується дослідження фізичного стану висушених часток.

Аналіз графічних залежностей $\tau_{\text{заг}}=f(C_0)$, представлених на рис. 2 (в), показав, що при збільшенні вмісту сухих речовин у ЕФЛ від 10% до 40% відбувається скорочення загального часу сушіння при температурах теплоносія 140°C та 160°C (криві 1 та 2), при цьому показники кривої 2 ($T_{\text{н}}=160^{\circ}\text{C}$) нижчі за показники кривої 1 на $\sim 20\%$. При $T_{\text{н}}=180^{\circ}\text{C}$ скорочення загального часу сушіння відбувається при збільшенні вмісту сухих речовин від 10% до 20 %, а при $C_0 > 20\%$ загальний час сушіння крапель є величиною постійною $\tau_{\text{заг}}=\text{const}$ (крива 3). Виходячи з аналізу кривих 2 і 3 (рис.2,б), збільшення температури сушіння від 160°C до 180°C сприяє скороченню часу сушіння на 25...30%.

На рис. 3 представлені фотографії початкових крапель (δ_0) та кінцевих часток ($\delta_{\text{кін}}$), висушених при температурах теплоносія 140, 160 та 180°C . Як видно, усі

висушені частки були тонкостінними, роздутими з формами, близькими до сферичної, і розмірами більшими за початкові ($\delta_{\text{кін}} \geq \delta_0$).

При обстеженні фізичного стану висушених часток за допомогою спеціального тонкого металевого зонду, було встановлено, що незалежно від температури сушіння та вмісту сухих речовин частки в потоці високотемпературного теплоносія перебували у м'якому і пружньо-пластичному стані, легко деформувались при натисканні, проте адгезійних властивостей не проявляли. Слід зауважити, що схильність часток до деформації при механічних навантаженнях, які відбуваються у процесі сепарації, вивантаженні порошку з сушильної камери, пакуванні і зберіганні, призводить до негативних наслідків – злежуваності порошку, грудкування і погіршенню структурно-механічних властивостей.

Частки, отримані з ЕФЛ з $C_0=40\%$ при $T_{\text{н}}=180^{\circ}\text{C}$, у потоці високотемпературного теплоносія перебували у в'язко-пластичному стані, що, як показала відеозйомка процесу сушіння, свідчить про збільшення вірогідності адгезійних явищ в камері розпилювальної сушарки.

В охолодженому стані частки з ЕФЛ з $C_0=10\%$, висушені при температурі $T_{\text{н}}=160^{\circ}\text{C}$, були сухими та крихкими (тонкі стінки розсипались при торканні), а висушені при температурі $T_{\text{н}}=180^{\circ}\text{C}$ – зберігали м'який та пружньо-пластичний стан. Частки з ЕФЛ з $C_0 \geq 20\%$, висушені при температурі $T_{\text{н}}=160...180^{\circ}\text{C}$, після охолодження ставали сухими, твердими, міцними і не піддавались ні деформації, ні руйнуванню.

При збільшенні вмісту мальтодекстрину у 20%-вій ЕФЛ (при співвідношенні як 1:3) при температурі сушіння 160°C , як показали дослідження, спостерігається тенденція до збільшення відносної тривалості сушіння до крапки кр.3, за умов скорочення стадії кипіння $\tau_{\text{кр.2-3}}/\tau_{\text{заг}}$ у 2 рази, і, відповідно, скорочення тривалості

Рис. 2. Графічні залежності процесу сушіння крапель ЕФЛ:

а) $(dT/dt)_{\text{кр,к}} = f(T_{\text{н}})$ і б) $\tau_{\text{кр.3}}/\tau_{\text{заг}} = f(T_{\text{н}})$, з вмістом сухих речовин $C_0 = 1 - 10\%$; 2 – 20%; 3 – 40%;

в) $\tau_{\text{заг}} = f(C_0)$, при температурі сушіння: 1 – 140°C ; 2 – 160°C ; 3 – 180°C .

Рис. 3. Фотографії початкових (δ_0) та кінцевих ($\delta_{\text{кін}}$) крапель ЕФЛ з мальтодекстрином з вмістом сухих речовин C_0 : 1 – 10%; 2 – 20%; 3 – 40% в процесі сушіння при температурі теплоносія T_n : а) 160°C; б) 180°C.

стадії досушування на ~20%, при цьому загальний час сушіння скорочувався на 12%. Це свідчить про те, що умови висушування крапель цієї емульсії, виходячи з наведених даних, поліпшуються на відміну від умов протікання процесу при $T_n=180^\circ\text{C}$: стадія досушування скорочується лише на 7%, при малій тривалості стадії кипіння загальний час сушіння крапель навіть збільшується на 15%, що доводить недоцільність сушіння даної ЕФЛ при $T_n=180^\circ\text{C}$.

Зменшення вмісту мальтодекстрину у ЕФЛ ($C_0=15\%$ при співвідношенні лецитину та мальтодекстрину як 2:1) сприяє скороченню загального часу сушіння крапель при $T_n=160\text{--}180^\circ\text{C}$ десь на 10%. Однак, це досягається за умов подовження стадії досушування майже на 30%, що свідчить про збільшення вірогідності отримання на розпилювальній сушарці порошку з підвищеною вологістю і можливими відкладеннями порошку на стінках камери.

Таким чином, для отримання порошку з низькою вологістю доцільно на розпилювальну сушарку подавати емульсію фосфоліпідів з $C_0=20\text{--}30\%$ і співвідношенням складових як 1:1, а для закріплення структури та форми висушених часток, за рахунок чого покращуються структурно-механічні характеристики порошку, сепарацію та вивантаження порошку з камери здійснювати в охолодженому стані.

Дослідно-промислова апробація процесу розпилювального сушіння на розпилювальній сушарці РЦ-1,3 продуктивністю 10 кг/год по випареній волозі підтвердила доцільність напрацьованих у ході проведених досліджень рекомендацій. З великої серії проведених дослідів на розпилювальній сушарці найбільший вихід порошку з найкращими характеристиками був отриманий при сушінні ЕФЛ з $C_0=25\%$ при співвідношенні лецитину та мальтодекстрину 1:1 [9].

Висновки

Дослідження показали, що застосування мальтодекстрину сприяє покращенню умов структурування

поверхневої кірочки, яка формується в процесі зневоднення крапель, що забезпечує підвищення вологопровідних властивостей матеріалу при сушінні, в результаті чого при підвищенні температури сушіння до 180°C час сушіння крапель емульсій з фосфоліпідними наноструктурами скорочується на 25...30%.

Експериментально встановлено, що для отримання на розпилювальній сушарці порошкової форми препаратів та продуктів з ліпідними наноструктурами з низькою кінцевою вологістю з використанням мальтодекстрину як структуруючої добавки доцільно дотримуватись наступних рекомендацій:

- вміст сухих речовин в емульсії фосфоліпідів, що подається в сушарку, має складати $25\pm 5\%$;
- співвідношення лецитину та мальтодекстрин в емульсії має складати 1:1;
- для покращення структурно-механічних характеристик порошку і збереження біологічно активних речовин у висушеному продукті забезпечити охолодження порошку на виході з сушильної камери.

ЛІТЕРАТУРА

1. Долінський А.А., Шаркова Н.О., Авдєєва Л.Ю., Чуніхін О.Ю. Дослідження властивостей фосфоліпідних наноструктур, отриманих з використанням ефекту дискретно-імпульсного введення енергії / Доповіді НАН України. 2011. №2. С. 71-75.
2. Авдєєва Л.Ю. Енергоефективна технологія отримання фосфоліпідних наноструктур / Промышленная теплотехника, 2011. Т.33. №8. С.139-143.
3. Авдєєва Л.Ю., Кравченко С.І. Дослідження властивостей везикулярних фосфоліпідних наноструктур з біологічно активними речовинами / Наукові праці ОНАХТ, 2012, вип. 42. Т. 2. С.130-133.
4. Авдєєва Л.Ю., Жукотский Э.К., Турчина Т.Я., Костянець Л.А., Ткаченко А.В. Исследование кинетики сушки капель водных суспензий лецитина / Промышленная теплотехника, 2012. Т. 34, № 2. С. 54-58.

5. Авдеева Л.Ю., Жукотский Э.К., Турчина Т.Я., Костянец Л.А., Ткаченко А.В. Влияние углеводо- и белковосодержащих структурирующих добавок на кинетику сушки капель суспензий фосфолипидов и адгезионные свойства высушенных частиц / Промышленная теплотехника, 2012. Т. 34, № 4. С. 18-23.

6. Авдеева Л.Ю., Жукотский Э.К., Турчина Т.Я., Костянец Л.А., Ткаченко А.В. Влияние белка как структурирующей добавки на кинетику сушки капель суспензии фосфолипидов / Наукові праці ОНАХТ. Одеса, 2012. Вип. 41, Т. 1. С. 57-60.

7. Патент на винахід ІТТФ НАН України № 104400 / Спосіб одержання сухого ліпосомального препарату

/ Долінський А.А., Шаркова Н.О., Авдеева Л.Ю., Жукотський Е.К., Турчина Т.Я., Ткаченко О.В. Опубл. 27.01.2014. Бюл. № 2.

8. Турчина Т.Я., Жукотський Е.К. Дослідження впливу процесів структуроутворення на ефективність зневоднення складних колоїдних систем методом розпилювання / Промышленная теплотехника, 2014. Т. 36, № 5. С. 27-33.

9. Шаркова Н.О., Авдеева Л.Ю., Жукотський Е.К., Турчина Т.Я. Исследование и разработка технологии получения сухих липосомальных препаратов методом распылительной сушки / Промышленная теплотехника, 2013. Т. 35, № 7. С. 213-218.

INFLUENCE OF MALTODEXTRIN AS A STRUCTURAL ADDITIVE ON THE PROCESS OF DRYING DROPS OF PHOSPHOLIPID SUSPENSIONS

Turchina T.Y., Zhukotskiy E.K., Avdeeva L. Y., Makarenko A.A.

Institute of Engineering Thermophysics of the National Academy of Sciences of Ukraine, 2a Zhelyabova street, Kyiv, 03680, Ukraine

<https://doi.org/10.31472/ihe.4.2018.03>

Emulsions with phospholipid nanostructures are heterogeneous disperse systems, which, when dried, show thermoplastic and adhesion properties. Improvement of their structure-forming and conducting properties in spray drying requires the use of structuring additives.

The purpose of the work was to investigate the effect of maltodextrin on the process of heat transfer by drying single droplets of emulsions with phospholipid nanostructures in order to determine the rationale heat-engineering parameters of powder form production.

Emulsions with phospholipid nanostructures and maltodextrin in different proportions of solids from 10% to 40% were investigated on the system of "drop-vapor-gas medium" in the stream of heated heat-carrier. The processes of forming, structuring and deformation changes of droplets during drying, the manifestation of thermoplastic and adhesion properties of dried particles under the influence of high temperatures and cooling were studied.

It was established that with the content of dry matter

of 20-30% and the ratio of lecithin and malto-dextrin as 1:1, it is achieved by reducing the drying time of droplets of emulsions with phospholipid nanostructures by 25-30%, and the strengthening of the structure of dried particles is provided by cooling them.

References 9, figures 3.

Key words: drop, drying, thermogram, film, emulsion of phospholipids, maltodextrin, thermoplasticity.

1. Dolinsky AA, Sharkova N.O., Avdeyeva L.Yu., Chunikhin O.Yu. [Investigation of the properties of phospholipid nanostructures obtained using the effect of discretely pulsed energy input] / Dopovidi NAN Ukrainy [Report of the National Academy of Sciences of Ukraine]. 2011. №2. P. 71-75 (in Ukr)

2. Avdeyeva L.Yu. [Energy-efficient technology for the production of phospholipid nanostructures] / Prom. teplotekhnika [Industrial heat engineering], 2011. Т. 33. № 8. С. 139-143 (in Ukr)

3. Avdeyeva L.Yu., Kravchenko S.I. [Investigation of the properties of vesicular fosfolipid nanostructures with biologically active substances] / Naukovi pratsi [Scientific Works] ONAHT, 2012, Is. 42. Т. 2. P. 130-133 (in Ukr)

4. Avdeyeva L.Yu., Zhukotsky E.K., Turchina T.Ya., Konstantin L.A., Tkachenko A.V. [Investigation of kinetics of drying drops of aqueous suspensions of lecithin] / Promyshlennaya teplotekhnika [Industrial heat engineering], 2012. Vol. 34, No. 2. P. 54-58 (in Ukr)

5. Avdeyeva L.Yu., Zhukotsky E.K., Turchina T.Ya., Konstantin L.A., Tkachenko A.V. [Influence of carbohy-

drate and protein-containing structuring additives on kinetics of drying of drops of suspensions of phospholipids and adhesion properties of dried particles] / *Prom. teplotekhnika* [Industrial heat engineering], 2012. Vol. 34, No. 4. P. 18-23 (in Ukr)

6. *Avdeyeva L.Yu., Zhukotsky E.K., Turchina T.Ya., Kostianets L.A., Tkachenko A.V.* [The Influence of Protein as a Structural Additive on the Kinetics of Drying Drops of Phospholipid Suspension] // *Naukovi pratsi* [Scientific Works]. Odessa, 2012. Is. 41, T. 1. P.57-60 (in Ukr)

7. *Patent UA No. 104400* / [Method for obtaining a dry liposomal preparation] / Dolinsky AA, Sharkova N.O., Avdeyeva L.Yu., Zhukotsky E.K., Turchina T.Ya.,

Tkachenko O.N. Published on January 27, 2014. B. No. 2 (in Ukr)

8. *Turchina T.Ya., Zhukotsky E.K.* [Investigation of the influence of structuring processes on the efficiency of dewatering of complex colloidal systems by a method of sawing] / *Promyshlennaya teplotekhnika* [Industrial heat engineering], 2014. T.36, №5. P.27-33 (in Ukr)

9. *Sharkova N.O., Avdeyeva L.Yu., Zhukotsky E.K., Turchina T.Ya.* [Research and development of technology for the production of dry liposomal preparations by spray drying] / *Promyshlennaya teplotekhnika* [Industrial heat engineering], 2013. Vol. 35, No. 7. P. 213-218 (in Ukr)

Отримано 26.09.2018

Received 26.09.2018