

УДК 001.891:65.011.56

## КАПСУЛЮВАННЯ ДИСПЕРСНИХ МАТЕРІАЛІВ ТА ЕКСТРАГУВАННЯ ЦІЛЬОВИХ КОМПОНЕНТІВ З КАПСУЛЬОВАНИХ ЧАСТИНОК

Гумницький Я.М., д-р. техн. наук, професор, Нагурський О.А., к.техн.наук, доцент  
Національний університет «Львівська політехніка», м.Львів

*Наведено основні проблеми та шляхи їх вирішення в галузі капсулювання дисперсних матеріалів в стані псевдозрідження та дифузійного вивільнення цільових компонентів із полімерних капсул*

*Basic problems and ways of their decision are resulted in industry of capsulated of dispersible materials in a state of pseudofluidizing and diffusive releaseng of target components from a polymeric capsules.*

**Ключові слова:** капсулювання, теплообмін, масообмін, гідродинаміка, псевдозрідження, дифузійне вивільнення

Постановка проблеми. Вперше желатинові капсули були запропоновані в 30-х роках минулого століття у Франції. Проте починаючи з другої половини ХХ ст. капсулювання розглядається як один із методів модифікування властивостей речовин різних галузей застосування [1-4]. Капсулювання - це нанесення невеликої кількості речовин на матеріали з отриманням капсул, що володіють заданими властивостями. Від інших видів упаковки капсулювання відрізняється тим, що при застосуванні оболонка капсули зазвичай використовується разом з вмістом (ядром). Оболонка захищає речовини, що знаходяться усередині капсул, від дії зовнішнього середовища, забезпечує точне дозування речовин, маскує їх запах, смак, колір, знижує летючість, токсичність, пожежонебезпеку і тому подібне. Розрізняють порожнисті (сфери), одно- і багатоядерні капсули, а також комбіновані, в яких речовина знаходиться в оболонці у вигляді капсул меншого розміру. Вміст речовини в капсулах складає 70-99 % по масі. Оболонка капсул може бути суцільною або складеною. За розмірами розрізняють макро- мікро- і нанокapsули. Перші мають розміри 0,5-5,0 мм і зазвичай використовуються поодиночі; розміри мікрокапсул коливаються від 1 до 1000 мкм, нанокapsул - від 50 до 200 нм. Як оболонку для макро- і мікрокапсул зазвичай використовують природні або синтетичні полімери, неорганічні матеріали та ін. Нанокapsула часто є макромолекулою полімеру, що створює сферу, усередині якої закапсульовано низкомолекулярну речовину.

Найбільше застосування капсулювання знайшло при виготовленні лікарських препаратів. Крім того, капсулювання використовують при виробництві добрив, інсектицидів, лакофарбних матеріалів, герметиків, миючих, вибілюючих і чистячих засобів, розчинників, самокопіюючого паперу, ароматизуючих харчових добавок і парфюмерно-косметичних засобів [4].

Широке застосування капсульованих речовин, які різняться за агрегатним станом, розмірами та ін. призвело до розробки значної кількості методів отримання таких речовин. До них належать: фізико-хімічні методи, які включають коацервацію, осадження нерозчинником, утворення нової фази при зміні температури, випаровування леткого розчинника, затвердіння розплавів в рідких середовищах, екстракційне зачеплення, висушування розпилюванням, фізичну адсорбцію; хімічні методи - утворення нової фази шляхом зшивання полімерів, поліконденсація і полімеризація; фізичні методи - напilenня у псевдозрідженому стані, екструзія, конденсація парів, дражування та подвійне пресування [3].

Капсулювання дисперсних матеріалів в стані псевдозрідження є роповсюдженим фізичним методом нанесення полімерних оболонок, який використовується в хімічній та суміжних галузях.

Метою процесу капсулювання є отримання дисперсних матеріалів покритих функціональною оболонкою, за допомогою якої вони набувають нових властивостей. Важливим аспектом в цьому питанні є максімально точне їх прогнозування, яке повністю залежить від параметрів покриття: фізико-хімічних характеристик плівкоутворювача та товщини оболонки. Функціональне призначення покриття є визначальним у виборі матеріалу плівкоутворювача із певними фізико-хімічними характеристиками. Так, капсулювання насіння сільськогосподарських культур здійснюється засобами агрохімічного захисту рослин та стимулювання їх росту. Основним показником якості тут є маса покриття на окремій насінині і в меншій мірі рівномірність оболонки на її поверхні. Це пояснюється тим, що після попадання насіння у ґрунт компоненти покриття переходять у ґрунтовий розчин, створюючи навколо нього сприятливі умови для вегетації.

Капсулювання гранульованих мінеральних добрив, хіміко-фармацевтичних препаратів проводиться з метою ізолювання поверхні частинок від негативної дії факторів середовища та сповільнення швидкості їх. Тому основним показником якісного покриття тут є рівномірно розподілена по всій поверхні частинки оболонка визначеної товщини.

Капсулювання твердих дисперсних матеріалів в стані псевдозрідження полягає у поступовому нашаруванні покриття на поверхні частинок, які підтримуються газовим потоком у завислому стані. В робочому об'ємі апарату відбувається взаємодія між частинками твердого матеріалу, диспергованої рідкої фази та газового потоку. Суть капсулювання у стані псевдозрідження полягає у циклічному здійсненні двох процесів:

- нанесення плівкоутворювача на поверхню частинки;
- затвердіння плівки.

Якість полімерної оболонки, крім фізико-хімічних властивостей плівкоутворюючих композицій, визначають в значній мірі гідродинамічні параметри процесу покриття, що формуються конструкцією апаратів, газорозподільних решіток, а також технологічними параметрами. Капсулювання у псевдо зрідженому шарі є складним гідродинамічним та тепломасообмінним процесом, дослідження якого вимагає визначення втрат напору на процес псевдозрідження, коефіцієнтів теплообміну і масообміну, кінетики нарощування полімерної оболонки.

Дослідження гідродинаміки псевдо зрідження дозволило встановити, що, на відміну від псевдо зрідження у системі тверде тіло - газ, де втрата напору  $\Delta P$  є сталою величиною на інтервалі швидкостей газу від початку псевдо зрідження до початку винесення, у випадку нанесення покриття і перетворення системи у трьохфазну значення  $\Delta P$  є величиною змінною та залежить як від швидкості газу, так і від витрати плівкоутворювача (рис. 1) [5].

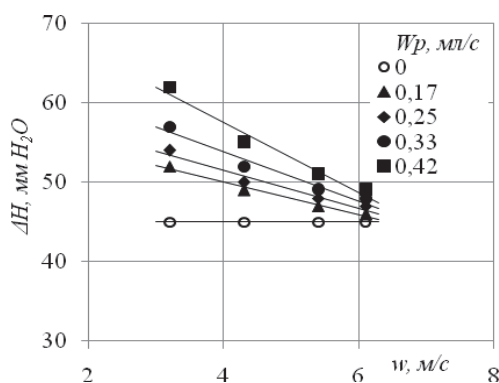


Рис. 1 – Залежність втрати напору  $\Delta H$  від швидкості газу  $w$  та витрати плівкоутворювача  $W_p$

Дослідження процесу теплообміну дозволило встановити зону найбільш інтенсивного теплообміну, яка припадає на нижню частину апарату, де зміна температури має найбільше значення (рис. 2)[5].

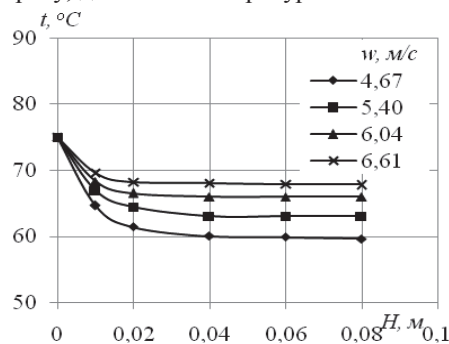


Рис. 2 – Розподіл температури повітря по висоті шару дисперсного матеріалу  $H$  в процесі капсулювання за різної швидкості повітря  $w$ , (м/с)

Експериментальні результати для зони теплообміну висотою  $H < 0,01$  м узагальнено критеріальною залежністю

$$Nu = 0,032Re^{0,8}Pr^{0,23}$$

Кількість випареного з поверхні розчинника  $W$  може бути розрахована згідно залежності

$$W = \frac{\beta F (p_s - p_r \frac{T_s}{T_r})}{1 + \frac{\beta F R T_k}{V_c}} \tau$$

де  $\beta$  — коефіцієнт масовіддачі;  $F$  – поверхня;  $p$  – тиск;  $T$  – температура;  $V_c$  – витрата газу.

Узагальнення процесів масообміну під час нанесення покриття на дисперсні матеріали представлено на рис.3, а критеріальна залежність має вид

$$Sh = 0,063Re^{0,8}Sc^{0,33}$$

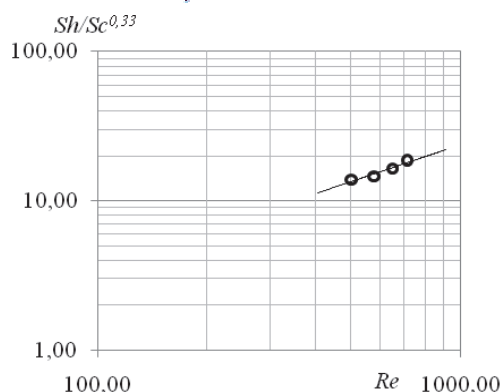


Рис. 3 – Узагальнення результатів масообміну під час процесу капсулювання

Очевидно, що обумовлені вище закономірності служать до визначення кінетики нарощування полімерної плівки на тверді частинки. На основі розв’язку системи рівнянь товщина плівки  $\delta$  у залежності від часу нанесення покриття  $\tau$  та тепломасообмінних умов визначається залежністю [6]

$$\delta = \frac{1}{2} d_o \left( \sqrt[3]{1 + \frac{Wc\rho_s}{M_s\rho_{pol}} \tau} - 1 \right)$$

Дифузійне вивільнення капсульованих речовин. Будь-яка речовина, поміщена у оболонку на етапі безпосереднього застосування за призначенням тим чи іншим чином повинна буде вивільнитися із покриття. Виділення вмісту з капсул здійснюється при руйнуванні оболонки різними способами або унаслідок дифузії речовин крізь оболонку, що особливо характерний для мікро- і нанокapsул. Руйнування оболонки призводить до практично миттєвого вивільнення капсульованої речовини у середовище її споживання.

Дифузія речовини через оболонку дозволяє проводити процес вилучення компонентів з капсули з певною інтенсивністю. Контрольоване вивільнення широко застосовується для хіміко-фармацевтичних препаратів, мінеральних добрив тощо. В такому випадку капсула окрім функцій ізолювання речовини від зовнішніх впливів виконує свою головну роль – сповільнення швидкості розчинення та подовження терміну дії капсульованої речовини. Цей ефект досягається за рахунок створення матеріалом оболонки додаткового опору масопередачі від поверхні розчинення в середовище розчинника, що знаходиться за межами капсули.

Масоперенос твердої фази через полімерну оболонку можна розділити на три стадії, що мають свої характерні особливості. Перша стадія процесу вивільнення починається з моменту попадання капсульованої частинки в розчинник і закінчується моментом появи на поверхні оболонки речовини, що екстрагується.

Після завершення просочування полімерної оболонки рідина контактує з твердою фазою і на внутрішній поверхні капсули утворюється насичений розчин екстрагованого компоненту. Виникаючі при цьому градієнти концентрації призводять до появи дифузійного переносу речовини через полімерну оболонку.

Таким чином, маємо тверду поверхню, в якій у напрямку, зворотному до потоку розчинника, проходить дифузія розчиненого компоненту. Приймаючи до уваги, що радіус полімерної оболонки набагато перевищує її товщину ( $R \gg \delta$ ), математично цю задачу можна сформулювати у вигляді диференціального рівняння молекулярної дифузії для речовин, обмежених з однієї сторони плоскою поверхнею.

Нами одержано теоретичні розв'язки для плоских поверхонь, а також для частинок кулястої форми, капсулювання яких є найбільш частим. На рис.4 наведено схему екстрагування з такої частинки, а одержане теоретичне рішення має вид [7]:

$$\left(1 + 2 \frac{Bi + 1}{Sh}\right) \left\{ \frac{k}{3a} \left[ \frac{1}{2} \ln \frac{(k + \varphi)^2 (k^2 - k + 1)}{(k^2 - k\varphi + \varphi^2)(k + 1)^2} + \sqrt{3} \operatorname{arctg} \frac{\sqrt{3}k(\varphi - 1)}{2(k^2 + \varphi) - k(\varphi + 1)} \right] \right\} - \frac{1}{3bk} \left[ \frac{1}{2} \ln \frac{(k^2 - k\varphi + \varphi^2)(k + 1)^2}{(k + \varphi)^2 (k^2 - k + 1)} + \sqrt{3} \operatorname{arctg} \frac{2k\sqrt{3}(\varphi - 1)}{(k\sqrt{3})^2 + (2\varphi - k)(2 - k)} \right] = 3Fo$$

$$De = \frac{3W}{4\pi R^2}; \quad \alpha = \frac{C_s}{\rho_s}; \quad r_1 = \frac{\delta}{D_2} + \frac{1}{\beta}; \quad a = \alpha - \frac{1}{m}(1 - \alpha); \quad b = \frac{1}{m}(1 - \alpha); \quad k = \sqrt[3]{\frac{r}{b}}; \quad Fo = \frac{\tau D_1}{R^2}; \quad Sh = \frac{\beta R}{D_1};$$

$$Bi = \frac{\beta R}{D_2}$$

$\rho_s$  – густина твердої фази, кг/м<sup>3</sup>;

$W$  – об'єм розчинника, м<sup>3</sup>;

$R$  – радіус твердої фази в початковий момент процесу, м;

$r$  – радіус твердої фази що розчиняється в будь-який момент процесу, м;

$C_s$  – концентрація насичення речовини на границі розчинення, кг/м<sup>3</sup>;

$\delta$  – товщина оболонки, м;

$D_1$  – коефіцієнт дифузії речовини в середині частинки, м<sup>2</sup>/с;

$D_2$  – коефіцієнт дифузії речовини в порах мембрани, м<sup>2</sup>/с;

$\beta$  – масовіддача компоненту від зовнішньої поверхні в середовище розчинника, м/с;

$\tau$  – час процесу, с.

Наведена залежність стосується нерозчинних полімерних оболонок. Порівняння теоретичних та експериментальних результатів для дисперсного матеріалу, капсульованих полімерною оболонкою, приведені на рис. 5.

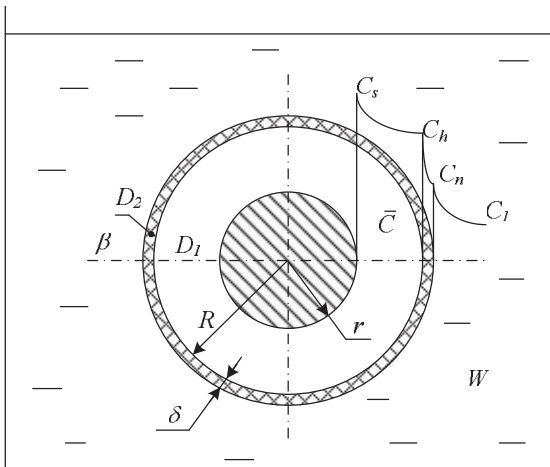


Рис. 4 – Схема вивільнення компонентів з капсульованої частинки кулястої форми

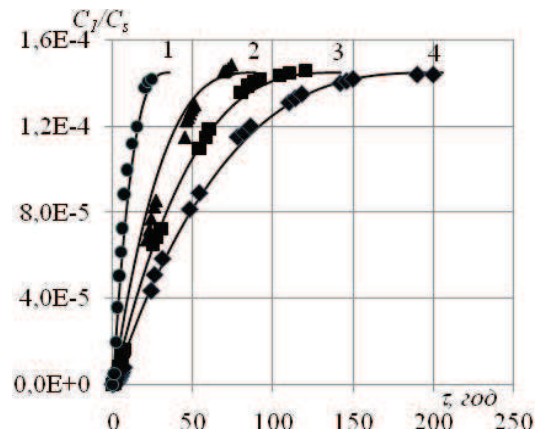


Рис.5 – Порівняння теоретичних (лінії) та експериментальних (точки) кінетики вивільнення компонентів з капсульованої нітрамофоски плівками різної товщини (мкм)

Нами теоретично та експериментально досліджено екстрагування з розчинних полімерних оболонок, кінетика яких ускладнюється змінним опором масоперенесенню через оболонку.

Висновки. Одержані результати використано у фармацевтичній та хімічній промисловості, охороні навколишнього середовища.

## Література

1. Литвинова Т. П., Грядунова Г. П., Давигора И. В., Медицинские капсулы. М, 1974.
2. Солодовник В. Д., Микрокапсулирование. М.: Химия, 1980. -216 с.
3. Gutcho M., Capsule technology and microencapsulation, L., 1972.
4. Афанасьев А.Г. Химия за рубежом // Применение микрокапсул: обзор с прим. – М.:Знание, 1985.-48 с.
5. Нагурський О.А. Гідродинаміка дисперсного шару в процесі зрошення рідиною. Експериментальне дослідження. Хімічна промисловість України № 2, Київ, 2011, с. 25-29.
6. Нагурський О.А., Гумницький Я.М. Математична модель теплообміну процесу капсулювання дисперсного матеріалу в стані псевдозрідження // Матеріали 2-ї міжнародної науково-практичної конференції «Комп'ютерне моделювання в хімії та технологіях і сталий розвиток», Київ, 2010, с. 200-202

УДК 664.854

## ДОСЛІДЖЕННЯ БІОЛОГІЧНО АКТИВНИХ РЕЧОВИН ПРИ КОНВЕКТИВНОМУ, КОНДУКТИВНОМУ І МІКРОХВИЛЬОВОМУ ЗНЕВОДНЕННІ СОРТІВ ГЛОДУ

<sup>1</sup>Дубковецький І.В., канд. техн. наук, <sup>1</sup>Малежик І.Ф., д-р техн. наук, <sup>2</sup>Євчук Я.В.

<sup>1</sup>Національний університет харчових технологій, м.Київ,

<sup>2</sup>Уманський національний університет садівництва, м.Умань

*Наведено результати зміни хімічного складу плодів глоду в процесі сушіння при різних параметрах.  
The results over of changes of chemical composition of garden-stuffs of hawthorn are brought in the process at different parameters.*

**Ключові слова:** конвективне, мікрохвильове і кондуктивне сушіння глоду, каротин, аскорбінова кислота та поліфенольні сполуки.

При розробці технологічного процесу виробництва сушених продуктів за допомогою різних методів зневоднення, перш за все необхідно встановити технологічні параметри та оптимальні режими процесу, при якому максимально зберігаються початкові смакові і поживні властивості вихідної сировини.

Малопоширена лікарська сировина, зокрема глід є перспективною для виробництва продуктів спеціального призначення з підвищеним вмістом біологічно активних речовин з що мають антиоксидантні властивості.

Мета нашої роботи полягала у розробці технологічного процесу виробництва сушених продуктів за допомогою різних методів зневоднення, перш за все необхідно встановити технологічні параметри та оптимальні режими процесу. Для сушених плодів глоду вирішальними показниками, які впливають на якісні показники готового продукту, являються такі біологічно активні речовини як вуглеводи, аскорбінова кислота, каротин, пектинові речовини та поліфенольні сполуки.

Вченими в галузі медицини доведено, що важливий патогенетичний фактор процесу старіння, мутагенезу, розвитку низки важких захворювань, залежить від надлишкового утворення в організмі активних форм кисню, який отримав назву оксидантного стресу. Для підтримання гомеостазу в клітинах і захисту біологічних систем важливі антиоксидантні системи захисту організму. Для нормалізації їх функції необхідно, щоб до організму надходив широкий набір біоантиоксидантів, що покращило б стан здоров'я населення [1].

Антиоксиданти – важливі компоненти харчування, які попереджують утворення вільних радикалів, зменшують їх дію, приймають участь в їх інактивації, сповільнюють загальні процеси старіння, попереджують розвиток хронічних захворювань. Встановлено [2], що найбільш ефективними є антиоксидантні комплекси природного походження, до яких відносять і глід.

Криві сушіння (рис. 1) характеризують зміну інтегрального вологовмісту  $W$  залежно від часу. Звідси видно, що із зростанням температури теплоносія тривалість процесу сушіння скорочується на незначну величину для досягнення кінцевої величини вологовмісту  $W_c = 31,6\%$ .

З рисунку видно, що період прогріву глоду, зі зростанням температури теплоносія з 60 до 100 °C відповідно зменшується з 50 до 5 хвилин. Період сталої швидкості сушіння спостерігається до першої критичної точки.