

LIDIA ZANDER
 ZYGMUNT ZANDER
 JÓZEF WARECHOWSKI
 FABIAN DAJNOWIEC

Wydział Nauki o Żywności, Uniwersytet Warmińsko-Mazurski, Olsztyn

Mechaniczna degradacja karboksymetylocelulozy w procesie mieszania

Wprowadzenie

Hydrokoloidy są dodatkami do żywności najczęściej stosowanymi w celu kształtowania konsystencji charakterystycznej dla danego rodzaju produktu. Te wielkocząsteczkowe substancje wraz z produktem są poddawane różnym operacjom, w których występuje oddziaływanie naprężeń ścinających na strukturę cieczy [1]. Zmiany w układzie dyspersyjnym, przypisywane degradacji wewnętrznej struktury cieczy makroskopowo przejawiają się w zmianach ich właściwości reologicznych [2–4]. W literaturze znajdujemy szereg doniesień wykazujących degradację metylocelulozy w procesach dynamicznych, np. w wyniku homogenizacji ciśnieniowej [5], w reaktorze z wirującym dyskiem [6], czy podczas przepływów wiskozymetrycznych [7]. W cytowanych eksperymentach stwierdzano zmiany właściwości reologicznych i obniżanie się masy cząsteczkowej hydrokoloidu po ścinaniu. Dotychczas brak jest jednak publikacji na temat wpływu procesu mieszania na reologiczne i strukturalne właściwości roztworów hydrokoloidów. Celem niniejszej pracy było dokonanie oceny zmian reologicznych właściwości roztworu karboksymetylocelulozy i stopnia dyspersji cząstek koloidalnych w roztworze, zachodzących w wyniku procesu mieszania.

Część eksperymentalna

Roztwór karboksymetylocelulozy *Akucell AF 3275* (CMC) o stężeniu 1% poddawano mieszaniu stosując mieszadła, których charakterystykę zamieszczono w tablicy 1. Mieszanie prowadzono w zbiorniku cylindrycznym ($D = 0,230$ m, $V = 9,98$ dm³). Do napędu mieszadeł wykorzystano układ *IKA Eurostar Power control-visc* dokonując rejestracji chwilowych wartości częstości obrotów N i momentu skręcającego T w odstępach 1-sekundowych.

Przed mieszaniem sporządzano charakterystykę płynięcia roztworu i dokonywano analizy rozkładu wielkości cząstek submikronowych. Pomiary krzywych płynięcia wykonywano za pomocą reometru rotacyjnego *Haake Rheostress RS1* z układem cylindrów koncentrycznych DIN Z34 ($\kappa = 0,9219$) pracując w trybie CR (*Control Rate*) w zakresie szybkości ścinania 0–850 s⁻¹. Rozkład wielkości cząstek w roztworze oceniano na podstawie wyników pomiarów dynamicznego rozpraszania światła lasera (*Dynamic Light Scattering – DLS*) aparatem *Zetasizer Nano S* firmy *Malvern Instruments Inc.* Proces mieszania prowadzono przez 30 min., po czym ponownie sporządzano krzywe płynięcia i dokonywano analizy rozkładu wielkości cząstek.

Krzywe płynięcia roztworów CMC w zakresie szybkości ścinania $0 << 850$ s⁻¹ przybliżano modelem potęgowym *Ostwald-de Waele*

$$\tau = K\dot{\gamma}^n \quad (1)$$

przy czym wartości szybkości ścinania korygowano korzystając z zależności

$$\dot{\gamma}_i = \frac{1 - \kappa^2}{n(1 - \kappa^{2/n})} \dot{\gamma}_{iN} \quad (2)$$

z uwzględnieniem geometrii układu cylindrów pomiarowych κ i oszacowanych w pierwszym przybliżeniu wartości wskaźnika płynięcia n [8].

Tablica 1
 Charakterystyka mieszadeł i częstości obrotów stosowane podczas doświadczeń

Mieszadło	Opis	Średnica		Częstość obrotów N [s ⁻¹]
		d [mm]	d/D	
A	M. wstęgowe pojedyncze	200	0,87	1,0
				2,0
B	M. turbinowe <i>R1313</i> z pierścieniem i 3 łopatkami pochylonymi pod kątem 45°	70	0,30	8,33
				16,67
C	M. turbinowe tarczowe o 8 łopatkach prostych	60	0,26	8,33
				16,67
D	Tarczowe mieszadło dyspergujące <i>R1300</i>	80	0,35	8,33
				16,67

Do obliczeń średniej lepkości pozornej medium w mieszalniku

$$\eta_{ac} = K(BN)^{n-1} \quad (3)$$

wg założeń *Metznera-Otto* [9] przyjęto dla mieszadła wstęgowego stałą $B = 30$, zaś dla mieszadeł wysokoobrotowych $B = 4\pi$ na podstawie danych cytowanych w pracy [10].

Wyniki

W tablicy 2 zestawiono podstawowe dane dotyczące przeprowadzonych procesów mieszania. Podczas doświadczeń nie stwierdzano wyraźnych zmian momentu obrotowego. W pojedynczym eksperymencie współczynnik zmienności momentu nie przekraczał 3,65% przy braku jakiegokolwiek tendencji z upływem czasu procesu, dlatego fluktuacje mocy mieszania

w czasie uznano za nieistotne i w tabl. 2 zamieszczono wartości średnie. Zmiany liczby *Reynoldsa* przed (Re_0) i po procesie mieszania (Re_1) były skutkiem zmian lepkości roztworów. Wartości parametrów równania *Ostwalda-de Waele* (1) podano w tablicy 3.

Tablica 2

Warunki mieszania roztworów CMC

Mieszadło	N [s ⁻¹]	Kod doświadczenia	Liczba <i>Reynoldsa</i>		Moc mieszania	
			Re_0	Re_1	Ne	P/V [W/m ³]
A	1,00	A60	91,3	111,7	6,91	219,6
	2,00	A120	395,5	487,3	4,94	881,3
B	8,33	B500	358,2	445,8	9,37	924,2
	16,67	B1000	1194,1	1593,5	4,04	3380,7
C	8,33	C500	268,2	287,5	19,57	893,0
	16,67	C1000	901,3	1221,2	2,44	3122,5
D	8,33	D500	558,0	652,1	4,96	953,0
	16,67	D1000	1857,7	2302,7	1,89	2904,5

Po mieszanii lepkość każdego roztworu CMC była niższa niż przed eksperymentem. Zmiany te mogą świadczyć o naruszeniu początkowej struktury makromolekuł CMC w wyniku przepływu ścinającego rozwijanego w mieszalniku [1, 2, 4].

Przeprowadzone doświadczenia wskazują na związek między zmianami lepkości pozornej roztworów w wyniku mieszania i wielkością energii rozpraszanej w układzie przez mieszadło.

Tablica 3

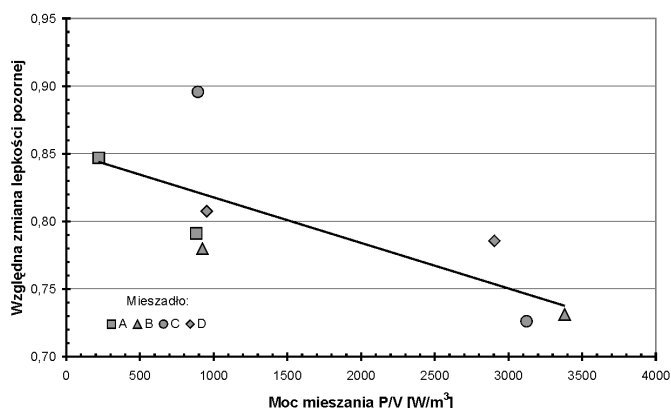
Krzywe płynięcia 1% roztworów CMC

Mieszadło	N [s ⁻¹]	Kod doświadczenia	Parametry równania (1)			
			K_0 [Pa s ⁿ]	n_0 [-]	K_1 [Pa s ⁿ]	n_1 [-]
A	1,00	A60	5,907	0,365	4,644	0,374
	2,00	A120	5,876	0,296	4,002	0,333
B	8,33	B500	6,107	0,359	4,358	0,379
	16,67	B1000	5,979	0,353	4,021	0,368
C	8,33	C500	5,820	0,364	4,622	0,390
	16,67	C1000	5,946	0,350	4,087	0,360
D	8,33	D500	5,911	0,336	4,017	0,373
	16,67	D1000	5,312	0,345	3,811	0,362

Im większa była jednostkowa moc mieszania P/V , tym silniejszy był spadek lepkości pozornej roztworu po mieszanii η_{ea1} w stosunku do lepkości η_{ea0} przed procesem (Rys. 1).

W próbkach roztworów zarówno przed, jak po mieszanii można było wyodrębnić dwie frakcje: I – cząstki o rozmiarach 8,5–147 nm i II – zawierającą cząstki w przedziale 156–897 nm. Podsumowanie wyników analizy rozkładów wielkości cząstek zawarto w tablicy 4. Po mieszanii prowadzonym za pomocą mieszadeł wysokoobrotowych obserwowano wzrost udziału cząstek frakcji I przy jednoczesnym braku zmian wymiaru przeciętnego.

Tendencje te są zgodne z danymi literaturowymi [7], gdzie również stwierdzano spadek lepkości pozornej roztworów po ścinaniu, ale zmiany masy molekularnej CMC były znikome. Wynika stąd, że konsystencja produktów stabilizowanych dodatkiem CMC może ulegać niezamierzonym zmianom zarówno jako skutek mieszania, jak i innych operacji dynamicz-



Rys. 1. Względna zmiana lepkości pozornej roztworu CMC przy średniej szybkości ścinania w mieszalniku w zależności od jednostkowej mocy mieszania (oznaczenia mieszadeł jak w tabl. 1)

nym, np. przepływu w rurach, wymiennikach ciepła, podczas pakowania itp.

Tablica 4

Wyniki analizy rozkładu wielkości cząstek w roztworach CMC po mieszanii

Kod doświadczenia	Frakcja I			Frakcja II		
	Przeciętna wielkość	Szerokość przedziału	Udział frakcji	Przeciętna wielkość	Szerokość przedziału	Udział frakcji
	Z_1 [nm]	ΔZ_1 [nm]	%	Z_2 [nm]	ΔZ_2 [nm]	%
0	55,8	4,9	18,7	516,7	175,1	80,3
A60	79,3	17,7	15,3	375,1	108,0	80,6
A120	66,7	16,1	31,8	377,2	115,9	65,2
B500	38,1	7,5	55,8	369,4	82,6	43,2
B1000	50,6	7,0	42,0	342,7	101,0	48,7
C500	48,5	9,6	32,3	341,6	63,3	66,7
C1000	67,1	7,1	48,2	335,9	133,0	49,3
D500	37,2	18,2	48,0	297,9	57,7	29,0
D1000	96,9	37,1	10,0	319,7	158,0	86,3

Oznaczenia

- B – stała w równaniu (3)
- d – średnica mieszadła, [m]
- $\dot{\gamma}$ – szybkość ścinania, [s⁻¹]
- D – średnica mieszalnika, [m]
- K – współczynnik konsystencji, [Pa · sⁿ]
- η_{ae} – lepkość pozorna przy średniej szybkości ścinania, [Pa · s]
- n – wskaźnik płynięcia, [-]
- N – częstość obrotów mieszadła, [s⁻¹]
- κ – stosunek promieni w układzie cylindrów koncentrycznych, [-]
- P – moc mieszania, [W]
- ρ – gęstość cieczy, [kg m⁻³]
- V – objętość cieczy w zbiorniku, [m³]
- τ – naprężenie styczne, [Pa]
- $Re = (Nd^2\rho)/\eta_{ae}$ – liczba *Reynoldsa*
- $Ne = P/(N^3 d^5 \rho)$ – liczba *Newtona*

Indeksy

- ae* – dotyczy wielkości zastępczej, średniej dla układu mieszalnik – mieszadło
N – dotyczy nominalnej szybkości ścinania (dla cieczy niutonowskiej)
 0 – stan początkowy (przed procesem mieszania)
 1 – stan końcowy (po procesie mieszania)

LITERATURA

1. *J. Ferguson, Z. Kemblowski*: Applied Fluid Rheology. Elsevier Appl. Sc., London – New York, 1991.

2. *H. Muenstedt, D. Auhl*: *J. Non-Newtonian Fluid Mech.*, **128**, 62 (2005).
 3. *P. Perona, R. Conti, S. Sordo*: *J. Food Eng.*, **52**, 397 (2002).
 4. *U. Teipel, L. Heyman, N. Aksel*: *Colloids and Surfaces A: Physicochem. and Eng. Aspects*, **193**, 35 (2001).
 5. *J. Floury, A. Desrumaux, M.A.V. Axelos, J. Legrand*: *Food Hydrocoll.*, **16**, 47 (2002).
 6. *G. Leneweit, D. Froese, K.G. Roesner, R. Koehler, A. Scheffler*: *Polymer Degrad. Stab.*, **70**, 283 (2000).
 7. *A.R. D'Almeida, M.L. Dias*: *Polymer Degrad. Stab.*, **56**, 331 (1997).
 8. *F. Rieger, L. Zander*: *Inż. Ap. Chem.*, **46**, nr 2, 6 (2007).
 9. *A.B. Metzner, R.E. Otto*: *AIChE J.*, **3**, nr 1, 3 (1957).
 10. *F. Stręk*: *Mieszanie i mieszalniki*. Warszawa WNT, 1981.

Jubileuszowa
X Ogólnokrajowa Konferencja Naukowa
POSTĘPY INŻYNIERII BIOREAKTOROWEJ

organizowana od 1983 roku

pod patronatem Komitetu Inżynierii Chemicznej i Procesowej PAN
 przez

Katedrę Inżynierii Bioprocessowej
 Wydziału Inżynierii Procesowej i Ochrony Środowiska
 Politechniki Łódzkiej

odbędzie się

2–4 września 2009

Tematyka Konferencji:

- Bioreaktory niekonwencjonalne i ich charakterystyka
- Zjawiska transportu pędu, ciepła i masy w bioreaktorach
- Kinetyka bioprocessów
- Dynamika i kontrola procesów w bioreaktorach
- Aparatura kontrolno-pomiarowa i metody analityczne w biotechnologii
- Problemy oczyszczania i rozdzielania produktów biotechnologii
- Zintegrowane procesy biosyntezy i separacji bioproduktów
- Zastosowanie procesów membranowych w biotechnologii
- Zastosowanie bioreaktorów z unieruchomionymi enzymami i komórkami
- Wykorzystanie bioreaktorów w procesach ochrony środowiska
- Inżynierskie problemy utylizacji ścieków oraz odpadów przemysłowych i rolnych
- Inżynieria metaboliczna
- Inżynieria komórki
- Biologia systemów

Konferencja odbywać się będzie w murach Zamku w Uniejowie. Staropolska gościnność zapewni uczestnikom komfortowe warunki obrad, okazję do zaprezentowania swoich osiągnięć, a także niezapomniane chwile spotkań towarzyskich poprzez odnowienie starych i nawiązanie nowych znajomości.

Informacje: <http://wipos.p.lodz.pl/pib/main>
 e-mail: pib@wipos.p.lodz.pl