

Katarzyna JABŁCZYŃSKA, Jakub M. GAC, Tomasz R. SOSNOWSKI

e-mail: k.jablczynska@ichip.pw.edu.pl

Katedra Inżynierii Procesów Zintegrowanych, Wydział Inżynierii Chemicznej i Procesowej, Politechnika Warszawska, Warszawa

## Modelowanie i doświadczalna analiza procesu powstawania agregatów cząstek podczas odparowania kropli monodispersyjnego koloidu

### Wstęp

Struktura materii w skali mikroskopowej ma olbrzymi wpływ na jej chemiczne i fizyczne właściwości. Mikronowe i submikronowe cząstki o z góry znanej, uporządkowanej budowie znajdują liczne zastosowania praktyczne. Cząstki nanostrukturalne, o określonej porowatości i rozkładzie wielkości porów, charakteryzujące się dużym rozwinięciem powierzchni, bądź też pełniące rolę nośników dla nanocząstek budulcowych mogą przykładowo być wykorzystane jako narzędzia kontrolowanego uwalniania leków [Tsapis, i in., 2002].

**Suszenie rozpyłowe** należy do najbardziej obiecujących metod otrzymywania cząstek o kontrolowanej morfologii z koloidalnych cząstek budulcowych [Nandiyanto i Okuyama, 2011].

Celem pracy była identyfikacja dominujących czynników wpływających na organizację pierwotnych cząstek koloidalnych wewnątrz agregatu (mikrocząstki nanostrukturalnej) powstałego w wyniku odparowania fazy ciekłej z kropli zawiesiny oraz stworzenie prostego modelu jej suszenia pozwalającego na przewidywanie struktury tego agregatu. W prezentowanej pracy przedstawiono wyniki symulacji oraz ich porównanie z charakterystycznymi rodzajami struktur tworzących się w procesie suszenia rozpyłowego, w którym prekursorem jest zawiesina cząstek stałych.

### Badania doświadczalne

**Cząstki.** Agregaty cząstek zostały wytworzone na drodze suszenia rozpyłowego przeprowadzonego za pomocą suszarki *Mini Spray Dryer B-290* (Büchi, Szwajcaria). W procesie tym prekursorami były zawiesina cząstek polistyrenu (*Latex monospher 1000*, Palas GmbH, Niemcy) o średnicy 1  $\mu\text{m}$  i koncentracji 1  $\text{mg}/\text{cm}^3$ , bądź zawiesina cząstek krzemionki o średnicy ok. 300 nm i koncentracji 30  $\text{mg}/\text{cm}^3$ , wytworzonych metodą *Stöbera i in.*, [1968]. W obu przypadkach cząstki posiadały rozkład zbliżony do monodispersyjnego. Prekursor pompowany był ze strumieniem 7  $\text{cm}^3/\text{min}$  do dwupłynowej dyszy pneumatycznej, gdzie następowała jego atomizacja przez przepływające koncentrycznie sprężone powietrze (strumień ok. 350  $\text{dm}^3/\text{h}$ ).

**Powietrze.** Strumień gorącego powietrza dostarczał energię wymaganą do odparowania wilgoci oraz transportował powstałe cząstki do wysokosprawnego cyklonu, w którym następowało wydzielanie proszku. Przepływ objętościowy gorącego powietrza przez suszarkę wynosił 16  $\text{m}^3/\text{h}$ , a jego temperatura na wlocie do komory suszenia wynosiła 220°C. Takie warunki miały zapewnić intensywne odparowanie rozpuszczalnika.

**Obserwacje.** Ze względu na bardzo małe ilości produkowanych proszków próbki były pobierane bezpośrednio na fragmenty taśmy węglowej przymocowanej we wnętrzu cyklonu, które następnie, po uprzednim napyleniu złotem za pomocą napyłarki *K550x Sputter Coater*, *Quorum Technologies* (Wielka Brytania), poddawane były obserwacji za pomocą skaningowego mikroskopu elektronowego (SEM) model *TM-1000* (Hitachi, Japonia).

Stosowana metoda rozpylania prekursora generuje krople o bardzo szerokim rozkładzie średnic, co prowadzi do powstawania bardzo zróżnicowanego produktu. W dalszej części pracy przedstawione zostaną zdjęcia wybranych, reprezentacyjnych struktur korespondujących z wynikami modelowania procesu suszenia kropli zawiesiny.

### Model matematyczny

Zastosowany model zakłada, że siłami dominującymi w układzie są oddziaływania krótkozasięgowe pomiędzy cząstkami, to jest siły wynikające z istnienia podwójnej warstwy elektrycznej oraz oddzia-

ływań *van der Waalsa*. W modelu założono również, że wszystkie cząstki są kuliste i mają tę samą średnicę. Siły pochodzące od podwójnej warstwy elektrycznej zostały opisane za pomocą potencjału [Senger i in., 1944]:

$$U_{dl} = 2\pi\epsilon_r\epsilon_0 R\psi_s^2 \ln[1 - \exp(-\kappa\delta)] \quad (1)$$

gdzie  $R$  oznacza promień pojedynczej cząstki,  $\psi_s$  – jej potencjał elektryczny (założono, że te wielkości są stałe dla wszystkich cząstek),  $\kappa$  – odwrotność długości *Debye'a*,  $\delta$  – odległość pomiędzy powierzchniami cząstek.

Siły *van der Waalsa* opisywane są przez potencjał jako [Parsegian, 2006]:

$$U_{vw} = -\frac{A_H R}{12\delta} \quad (2)$$

Dla cząstek na powierzchni kropli działa siła napięcia powierzchniowego, która nie pozwala im opuścić kropli. Siły kapilarne działające pomiędzy dwoma cząstkami na powierzchni kropli są natomiast w tym podejściu zaniedbane jako mniej istotne.

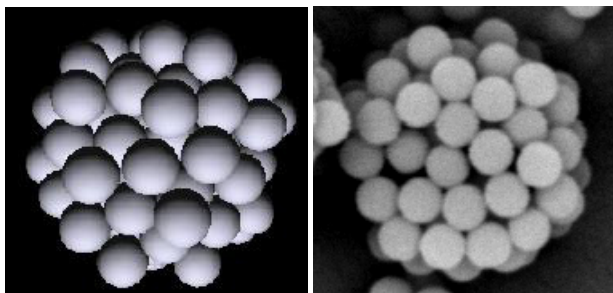
Cząstki zawieszone w kropli są traktowane jako twardy sfery, co oznacza, że gdy cząstki zbliżą się na odległość sumy promieni, odbiją się od siebie idealnie sprężysto i nie następuje ich deformacja. Szybkość parowania kropli modelowano jako zmianę promienia kropli o zadany procent w jednostce czasu.

Użyty w obliczeniach czas podawano w jednostkach umownych, gdyż celem modelu był raczej opis jakościowy, niż ilościowy dynamiki powstawania mikrocząstek oraz ich morfologii. Dlatego w dalszej części pracy podane są jedynie wzajemnie stosunki założonych czasów parowania kropli, a nie ich wartości.

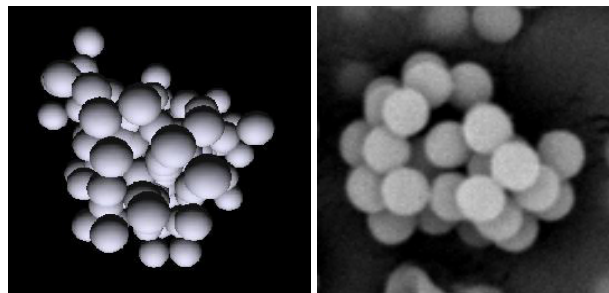
### Wyniki i dyskusja

Po odparowaniu rozpuszczalnika z kropli zawiesin powstają agregaty cząstek pierwotnych spajanych ze sobą siłami adhezji. Ze względu na polidispersyjność kropli, w proszkowym produkcie suszenia można znaleźć agregaty o różnej strukturze i rozmiarach, zależnych od początkowej wielkości kropli i czasu jej parowania, a także od wielkości zawieszonych początkowo w kropli cząstek stałych i ich mobilności. W suszonej kropli koloidu cząstki dążą do zajęcia położeń w pobliżu powierzchni kropli. Wynika to ze stosunkowo niewielkiej dyfuzyjności tych cząstek (w modelu została ona całkowicie pominięta), a także z odpychających oddziaływań elektrycznych pomiędzy cząstkami obdarzonymi jednoimiennym potencjałem. Ten ostatni efekt jest tym silniejszy, im bardziej zdejonizowane jest środowisko, w którym cząstki są zdyspergowane. Na rys. 1 przedstawiono widok, a na rys. 2 – przekrój agregatu powstającego, gdy czas suszenia jest wystarczająco długi i cząstki koloidalne, mimo cofania się powierzchni kropli w wyniku parowania rozpuszczalnika, zdążają się przeorganizować tak, że ostatecznie tworzą zwarty agregat o w przybliżeniu kulistym kształcie.

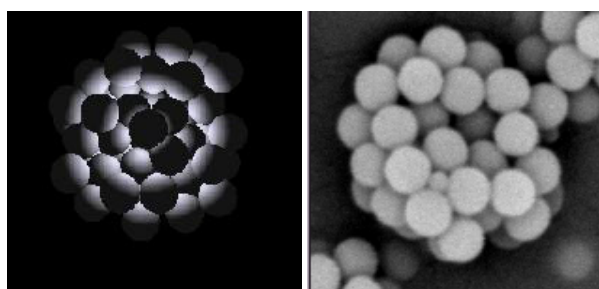
W przypadku, gdy czas suszenia i mobilność cząstek nie są wystarczające do ich reorganizacji w miarę kurczenia się kropli, cząstki zagęszczają się przy powierzchni tak silnie, że blokują się wzajemnie. W następnym etapie suszenia para wodna ucieka już przez pory pomiędzy cząstkami budulcowymi *skorupy*, pozostawiając puste wnętrza agregatu. Na rys. 3 po lewej stronie widoczny jest końcowy wynik modelowania procesu odparowania kropli zawiesiny, a po prawej – pusta w środku cząstka otrzymana w procesie suszenia rozpyłowego zawiesiny cząstek polistyrenu o średnicy 1  $\mu\text{m}$ . Omiawiany efekt tworzenia agregatu pustego w środku jest tym bardziej widoczny im mniejsze są cząstki prekursorowej zawiesiny (Rys. 4).



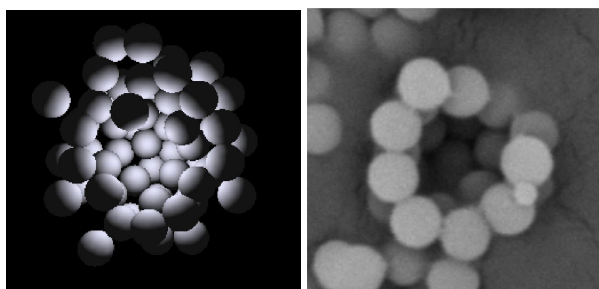
Rys. 1. Po lewej: przewidywany przez model widok w przybliżeniu sferycznej cząstki (wynik modelowania 120 cząstek pierwotnych o średnicy 0,8  $\mu\text{m}$ ). Czas parowania  $T_1$ . Po prawej: zdjęcie SEM sferycznego agregatu cząstek polistyrenu o średnicy 1  $\mu\text{m}$



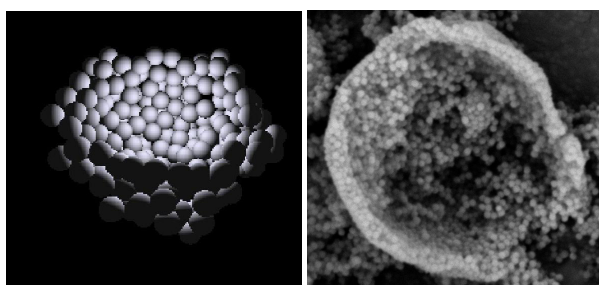
Rys. 5. Po lewej: przekrój przez cząstkę pustą w środku - wynik modelowania 120 cząstek pierwotnych o średnicy 0,8  $\mu\text{m}$ , czas parowania  $T_3 = T_1/2133$ . Po prawej: zdjęcie SEM nieregularnego agregatu cząstek polistyrenu o średnicy 1  $\mu\text{m}$



Rys. 2. Po lewej: przekrój przez cząstkę o zwartej strukturze - wynik modelowania 120 cząstek pierwotnych o średnicy 0,8  $\mu\text{m}$ . Czas parowania  $T_1$ . Po prawej: zdjęcie SEM fragmentu agregatu cząstek polistyrenu o średnicy 1  $\mu\text{m}$



Rys. 3. Po lewej: przekrój przez cząstkę pustą w środku - wynik modelowania 120 cząstek pierwotnych o średnicy 0,8  $\mu\text{m}$ , czas parowania  $T_2 = T_1/400$ . Po prawej: zdjęcie SEM fragmentu pustego w środku agregatu cząstek polistyrenu o średnicy 1  $\mu\text{m}$ .



Rys. 4. Po lewej: przekrój przez cząstkę pustą w środku - wynik modelowania 480 cząstek pierwotnych o średnicy 400 nm, czas parowania  $T_2 = T_1/400$ . Po prawej: zdjęcie SEM fragmentu pustego w środku agregatu cząstek krzemionki o średnicy 300 nm.

W sytuacji, gdy czas suszenia jest tak krótki, że cząstki wewnątrz kropli w trakcie ubytku parującego rozpuszczalnika nie zdążą przemieścić się do powierzchni międzyfazowej, powstały agregat ma nieregularny kształt. Na rys. 5 po lewej stronie widoczny jest wynik modelowania, w którym czas kurczenia się kropli zawiesiny był ponad pięciokrotnie krótszy niż w przypadku cząstki pokazanej na rys. 3.

Na rys. 5 po prawej stronie pokazano zdjęcie rzeczywistego nieregularnego agregatu mikronowych cząstek polistyrenu powstałego w procesie suszenia rozpyłowego przy wysokiej szybkości suszenia.

## Wnioski

Suszenie rozpyłowe koloidów zawierających cząstki mikronowe i submikronowe prowadzi do otrzymania niejednorodnego pod kątem rozmiaru i morfologii produktu, charakteryzującego się jednak pewnymi generalnymi cechami zależnymi od zastosowanych parametrów procesu.

Zarówno rezultaty eksperymentu, jak i wyniki obliczeń numerycznych pozwalają stwierdzić, że morfologia powstających cząstek silnie zależy od szybkości suszenia kropli, a mianowicie:

- gdy czas parowania rozpuszczalnika z kropli zawiesiny jest wystarczająco długi, znajdujące się w niej cząstki porządkują się w jak najbardziej korzystną pod względem energetycznym strukturę cząstek pustych w środku tzw. *hollow particles*, o wielkości zależnej od początkowej średnicy kropli;
- przy krótszych czasach suszenia otrzymuje się struktury kuliste o jednorodnym (w przybliżeniu) rozkładzie cząstek pierwotnych;
- dla najkrótszych czasów suszenia można zaobserwować powstawanie struktur w pełni nierównowagowych, tj. agregatów o kształcie dalekim od kulistego oraz nierównomiernym rozkładzie cząstek budulcowych.

W sposób jakościowy wyniki te pokrywają się rezultatami badań nad wpływem kinetyki suszenia na strukturę cząstek powstających z nanokoloidów [Jablczyńska i in. 2015].

## LITERATURA

- Jablczyńska K., Janczewska M., Kulikowska A., Sosnowski T.R (2015). Preparation and characterization of biocompatible polymer particles as potential nanocarriers for inhalation therapy. *Int J. Polymer Sci.* Article ID 763020. DOI:10.1155/2015/763020
- Nandiyanto A. B. D., Okuyama K. (2011). Progress in developing spray-drying methods for the production of controlled morphology particles: From the nanometer to submicrometer size ranges. *Adv. Powder Technol.*, 22, 1-19. DOI:10.1016/j.apt.2010.09.011
- Parsegian V.A., (2006). *Van der Waals forces*. Cambridge University Press, New York
- Senger B., Schaaf P., Bafaluy F.J., Cuisinier F.J.G., Talbot J., Voegel J.-C., (1994). Adhesion of hard spheres under the influence of double-layer, van der Waals, and gravitational potentials at a solid/liquid interface. *Proc. Nat. Acad. Sci. USA* 91, 3004-3008. DOI:10.1073/pnas.91.8.3004
- Stöber W., Fink A., Bohn E., (1968). Controlled growth of monodisperse silica spheres in the micron size range. *J. Colloid Interf. Sci.*, 26, 62-69. DOI: 10.1016/0021-9797(68)90272-5
- Tsapis N., Bennett D., Jackson B., Weitz D. A., Edwards D. A., (2002). Trojan particles: large porous carriers of nanoparticles for drug delivery. *Proc. Nat. Acad. Sci. USA* 99, 12001-20005, DOI: 10.1073/pnas.182233999

*Praca częściowo finansowana z projektu badawczego Narodowego Centrum Nauki nr 2014/13/N/ST8/01667.*