

## ВПЛИВ МЕХАНІЧНОЇ ДІЇ НА ФІЗИКО-ХІМІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ ОЛЕКЛЕЙСТЕРИЗОВАНОЇ КРОХМАЛЬНОЇ ДИСПЕРСІЇ

**Слободнюк Р.Є., спешукач**

*(Державний вищий навчальний заклад «Дніпропетровський технологіко-економічний коледж»)*

**Прасол Д.Ю., к.т.н., доцент**

*(Національний університет біоресурсів і природокористування України)*

*У статті розглянуті питання зміни фізико-хімічних властивостей оклеїстеризованої крохмальної дисперсії, гідроакустично обробленої в роторно-імпульсному апараті, з метою подальшого її використання, як стабілізатора структури, в технології десертної кулінарної продукції.*

**Постановка проблеми.** В технології десертної продукції емульсійного, драгле- та піно подібного типу використовується дорога сировина закордонна сировина. Тому розробка технологій десертної продукції на основі доступної вітчизняної сировини із заданими, стабільними під час зберігання показниками якості є актуальною та перспективною задачею. Для фізичної модифікації функціонально-технологічних властивостей полісахаридів використовують, як правило хімічну модифікацію яка декларується як безпечна для здоров'я людини. Гідроакустичну обробку в роторно-імпульсних апаратах для модифікування властивостей полісахаридів використовують дуже обмежено. Механічна ж модифікація полісахаридів у технології кулінарної продукції має значні переваги у порівнянні з хімічною модифікацією перш за все з точки зору безпечності кінцевого продукту. Роторні гідроакустичні апарати ефективно застосовуються для інтенсифікації гідромеханічних (диспергування [1, 2, 3, 4], емульгування [5]) і масообмінних, екстракції [6, 7], розчинення малорозчинних речовин [8]) процесів.

**Метою досліджень було визначення:**

- впливу на швидкість механодеструкції концентрації полімерів у розчині;
- впливу концентрації полісахариду в ОКД на швидкість

механодеструкції за зсувних навантажень.

**Результати дослідження.** Олеклейстеризовані крохмальні дисперсії (ОКД) в якості предметів інтенсивного механічного впливу мають ряд особливостей, пов'язаних з їх зернистою структурою, фракційним складом і вираженою аномалією в'язкості. Вони утворюються під час термічної обробки водних крохмальних суспензій і представляють собою мікрогетерогенні системи, в яких дисперсною фазою є набряклі крохмальні зерна, дисперговані у розчині водорозчинної фракції головним чином амілози. Діаметр гранично набухлих зерен кукурудзяного крохмалю становить 35...55 мкм. Цільовим процесом під час обробки ОКД в роторно-імпульсному апараті (PIA) є підвищення рівня їх дисперсності за рахунок механічного розщеплення набряклих крохмальних зерен (рис. 1, а) і пов'язане з цим збільшення вмісту водорозчинної фракції. Механічний спосіб розщеплення з використанням PIA дозволяє отримувати ОКД з розміром часток дисперсної фази порядку десятої частини мікрометра, що відкриває нові можливості для їх використання в технології десертної продукції в якості регулятора в'язкості, згущувача з низькою здатністю до ретроградації. Механічна обробка ОКД в PIA викликає різке зниження її в'язкості і оптичної густини, яке пов'язане з руйнуванням первинної структури крохмальних зерен. Руйнування структури, як під час гідроакустичних, так і за тільки ультразвукового впливу може відбуватися на двох рівнях.

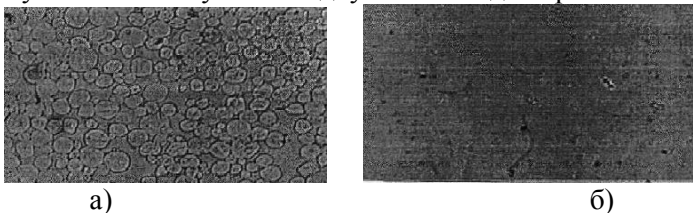


Рис. 1 - Мікрофотографії вихідної (а) і обробленої в PIA (б) 5 %-ї ОКД. (збільшення  $\times 160$ )

За слабого впливу, а саме, при градієнті швидкості зміни ( $\gamma < 4,5 \cdot 10^4 \text{ c}^{-1}$ , тривалість обробки  $< 4 \text{ c}$ ), що не досягає граничного значення виникнення кавітації, відбувається лише руйнація фізичної флукуаційної сітки крохмального гідрогелю, тобто розрив адгезійних контактів між зернами, що набрякли.

Під час цього спостерігається сильне, але значною мірою зворотне, зниження в'язкості.

Оборотність зниження в'язкості пов'язана з тим, що в оброблених (розріджених) РІА ОКД, що зберегли свою зернисту структуру, після витримки в стані спокою знову виникають адгезійні контакти між зернами.

На двофакторній діаграмі стану ОКД, представленій на рис. 2, область зворотного розрідження ОКД має позначення «1».

При досягненні граничної інтенсивності гідроакустичного впливу, що відповідає градієнтам швидкості зміни порядку  $2,5 \cdot 10^4 \text{ c}^{-1}$ , відбувається розщеплення крохмальних зерен на дрібні фрагменти, розмір яких, за нашими даними, в залежності від інтенсивності механічної обробки може становити від десятих часток мікрона до півтора мікрона (рис. 1, б). Розщеплення зерен супроводжується підвищенням вмісту водорозчинної фракції. На двофакторній діаграмі область 2 відповідає частково розщепленій ОКД в якій одночасно присутні дрібні фрагменти зруйнованих зерен і залишкові цілі зерна.

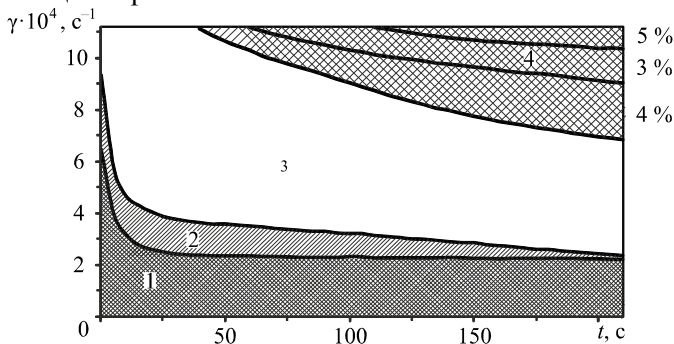


Рис. 2 - Вплив інтенсивності і тривалості обробки в РІА на стан ОКД. Незруйнована (1), частково зруйнована (2) повністю зруйнована вихідна структура (3) та зона утворення зародків твердої фази (4)

Область 3 на діаграмі відповідає повністю зруйнованій структурі ОКД. Ступінь розщеплення крохмальних зерен складає 100 %.

На рис. 3 представлені гістограми, що характеризують розподіл за розміром частинок дисперсної фази для вихідних ОКД (а) і ОКД оброблених в РІА протягом 4 с за градієнту швидкості зсуву  $10^5 \times \text{c}^{-1}$  (б). Як видно, під час обробки в РІА відбувається не тільки значне зменшення, але і відносне усереднення розміру часток в ОКД.

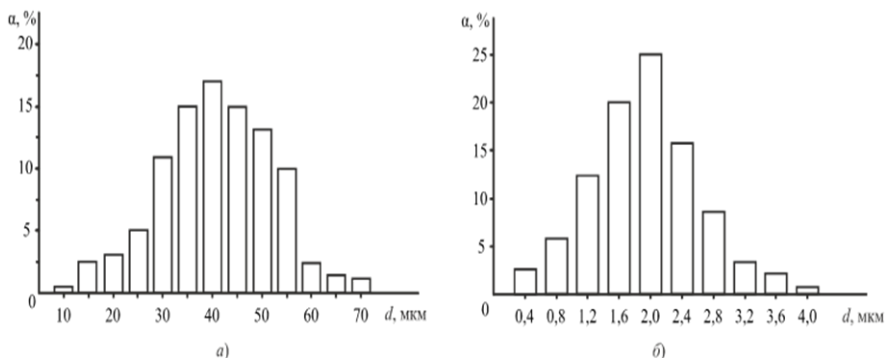


Рис. 3 - Гістограми розподілу частинок за розмірами  $d$  (мкм) ОКД ( $C = 5\%$ ): а – вихідного, б – обробленого в РІА

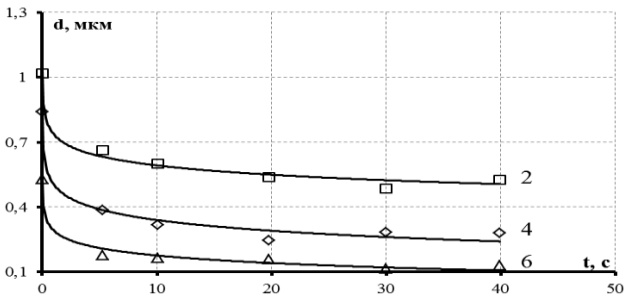
Так у ОКД до початку обробки розмір крохмальних зерен у 30...55 мкм складав  $81,3 \pm 0,15\%$ . Після обробки в РІА розмір крохмальних зерен становив 1,2...2,8 мкм. Їх загальна доля склала  $82,10 \pm 0,11\%$ . Тобто розмір зерен зменшився у 20...25 разів.

На рис. 4 представлено залежність середнього розміру колоїдних частинок (а) і відносна в'язкість 5 %-го ОКД (б) від тривалості механічної обробки, тобто в'язкість обробленої ОКД до необробленої в режимі рециклу за різних швидкостей зсуву. Видно, що розмір колоїдних частинок і в'язкість ОКД різко знижуються вже в перші секунди обробки, досягаючи деяких постійних значень. Різке зниження швидкості процесу до його повного припинення за досягнення певного кінцевого розміру часток (межа подрібнення) є характерною ознакою механічного диспергування. Граничне мінімальне значення в'язкості, а також час її досягнення закономірно знижується зі збільшенням інтенсивності обробки. За інтенсивності механічної обробки, що відповідає градієнту швидкості зсуву  $10^5 \times \text{с}^{-1}$ , мінімальна в'язкість досягається вже за один цикл обробки в РІА, тобто протягом десяти часток секунди, що відповідає часу перебування продукту в робочому вузлі РІА під час проточної обробки.

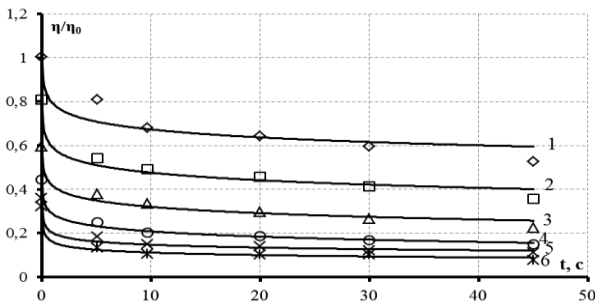
З отриманих даних видно, що в'язкість ОКД по відношенню до необробленого ОКД зі збільшенням швидкості зсуву з  $5,64 \cdot 10^4 \text{ с}^{-1}$  до  $11,28 \cdot 10^4 \text{ с}^{-1}$  зменшується в 1,9...4,2 рази.

Таке значне зниження в'язкості диктує необхідність проведення реологічних досліджень з визначення, чи зберігається ефективна в'язкість, тобто її залежність від дії зсувних навантажень,

в механічно зруйнованих ОКД. Про ступінь відхилення реологічних властивостей рідкої системи від таких для ньютонівських рідин можна судити за величиною відхилення положення кривих плинності для досліджених систем від горизонтального положення. Криві плинності, що представляють собою логарифмічні залежності ефективної в'язкості від напруги зсуву, для вихідних і оброблених в РІА ОКД, витриманих в стані спокою протягом 1 години, представлені на рис. 5. Як видно, помітне зниження аномалії в'язкості спостерігається лише для ОКД з концентрацією ( $C < 5\%$ ). Збереження аномалії в'язкості (ефективної в'язкості) в механічно зруйнованих ОКД пов'язано з тим, що вони так само як і вихідні ОКД є мікрогетерогенними системами.



а)



б)

Рис. 4 - Залежності середнього розміру  $d$  (мкм) колоїдних частинок (а) і відносній в'язкості  $\eta/\eta_0$  ОКД (б) ( $C = 5\%$ ) від тривалості механічної обробки  $t$  (с) при різних швидкостях зсуву  $\gamma$  ( $\times 10^4 \text{ c}^{-1}$ ): 1 – 5,64; 2 – 6,79; 3 – 7,89; 4 – 9,03; 5 – 10,15; 6 – 11,28.

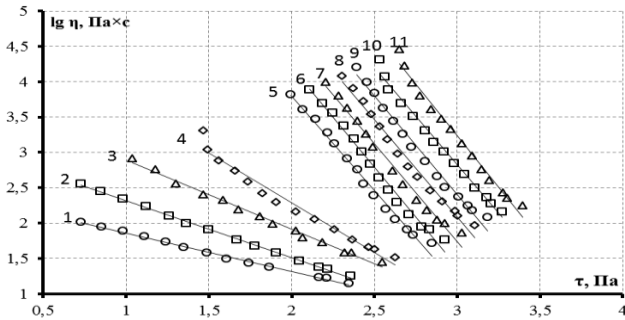


Рис. 5 - Криві текучості механічно оброблених ОКД різних концентрацій: 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11 – 4,0; 4,5; 5,0; 5,5; 6,0; 6,5; 7,0; 7,5; 8,0; 8,5; 9,0 відповідно

Під час охолодження і витримці системи в стані спокою утворюється фізична сітка за рахунок зчеплення між частинками.

Для визначення критичної концентрації крохмалю в ОКД, що відповідає початку утворення фізичної сітки гелю, побудовані залежності логарифму ефективної в'язкості від концентрації кукурудзяного крохмалю (рис. 6), що є графічною інтерпретацією рівняння Хувінка-Классенса.

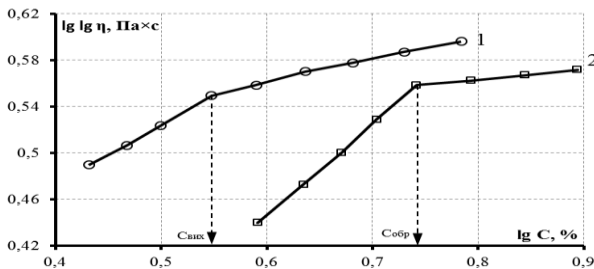


Рис. 6 - Залежності логарифму логарифма ефективної в'язкості від логарифма концентрації вихідної (1) і обробленої в РІА (2) ОКД.

Концентрація, що відповідає зламу на кривих, є критичною концентрацією драглеутворення. Згідно з отриманими експериментальними даними, механічна обробка призводить до зсуву положення зламу залежності логарифму логарифма ефективної в'язкості від логарифма концентрації в бік більших концентрацій (рис. 6, крива 2).

Це, ймовірно, пов'язано із збільшенням вмісту водорозчинної фракції в механічно оброблених ОКД, що веде до послаблення контактів між частинками дисперсної фази.

**Висновки.** Отже, характер змін для ОКД з різною концентрацією крохмалю мав суттєві відмінності. Так, за умови нижчої концентрації крохмалю в ОКД (3%) значення довжини поглинання після зниження на початку обробки і досягнення деякого постійного значення починало зменшуватися у разі збільшення терміну механообробки. Оптична густина ( $D$ ) 3% ОКД після зменшення на початку механовпливу (що зумовлював руйнування крохмальних зерен) знову почала зростати за умови збільшення терміну механічного впливу. Це, ймовірно, пов'язано з протіканням міжфазних перетворень ОКД під впливом тиску. Існують дані [9], що саме короткі ланцюги утворюють зародки твердої фази. Затьмарення викликане фазовим перетворенням, призводить до зменшення кількості коротких ланцюгів в амілозній фракції, за рахунок чого положення максимуму йодамілозних комплексів зміщується в область довших хвиль. ОКД з більш високою концентрацією крохмалю мають меншу схильність до фазових перетворень і під час тривалої обробки тиском різниця між максимальною довжиною хвиль монотонно знижується.

Одержані результати свідчать, що в області низьких концентрацій крохмалю основним чинником, що обумовлює деструкцію його макромолекул є кавітація. Під час обробки в РІА ОКД з концентрацією крохмалю, що перевищує критичну концентрацію (4 %), що відповідає утворенню флукуаційної фізичної сітки гелю вказує на те, що зі збільшенням в'язкості збільшується вклад зсувних властивостей в процес деструкції. Таким чином, встановлено, що за короточасного впливу на ОКД визначаючим чинником механодеструкції є механічні ефекти кавітації і високі зсувні напруження. Наведені результати експериментальних досліджень підтверджують, що обробка ОКД в РІА призводить до механодеструкції крохмальних зерен, що, ймовірно, змінюються термодинамічні, міжфазні властивості системи. Вплив на термодинамічну сумісність амілози, амілопектину дозволить регулювати ретроградацію крохмальних полісахаридів.

### Список літератури

1. Балабышко А.М. Гидродинамическое диспергирование [Текст] / А.М. Балабышко, А.И. Зимин, В.П. Ружицкий. – М.: Наука, 1998. – 306 с.
2. Новицкий Б.Г. Применение акустических колебаний в химико– технологических процессах [Текст] / Б.Г. Новицкий . – М.: Химия, 1983. – 192 с.
3. Балабудкин М.А. Исследование диспергирования и

гидродинамических явлений в РПА [Текст]: автореф. дис. канд. техн. наук. – Л: ЛТИ, 1969. -17 с.

4. Балабудкин М.А. Об эффективности роторно-пульсационных аппаратов при обработке эмульсионных систем [Текст] / М.А. Балабудкин, С.И. Голобородкин, Н.С. Шулаев // Теорет. основы хим. технологии. – 1990. – Т. 24. – № 4. – С. 502–508.

5. Балабудкин М.А. Роторно-пульсационные аппараты в химико-фармацевтической промышленности [Текст] / М.А. Балабудкин. – М.: Медицина, 1983. – 160 с.

6. Goodman A.N. Ultrasonics – effective additive [Text] / A.N. Goodman, P.N. Brannan // Prod. Finish. – 1977. – Vol. 30. – № 7. – P. 8–10.

7. Зимин А.И. Прикладная механика прерывистых течений [Текст] / А.И. Зимин. – М. : Фолиант, 1997. – 308 с.

8. Зимин А. И. Импульсная кавитация в роторном аппарате с модуляцией потока: закономерности возникновения и развития, применение в технологических процессах [Текст] / А.И. Зимин // Сб. трудов. М.:–Моск. инт хим. машинстр. – 1984. – С. 2–30.

9. Carbohydrate Chemistry for Food Scientists by Roy L. Whistler and James N. Be Miller, Eagah Press, USA. – 1997. – P. 459–500.

## **Аннотация**

### **ВЛИЯНИЕ МЕХАНИЧЕСКОГО ВОЗДЕЙСТВИЯ НА ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ОЛЕКЛЕЙСТЕРИЗОВАННОЙ КРАХМАЛЬНОЙ ДИСПЕРСИИ**

*В статье рассмотрены вопросы влияния механического воздействия методом гидроакустической обработки в роторно-импульсном аппарате на физико-химические свойства оклейстеризованной крахмальной дисперсии с целью дальнейшего её использования, как стабилизатора структуры, в технологии десертной кулинарной продукции.*

## **Abstract**

### **INFLUENCE MECHANICAL AFFECTING PHYSICAL AND CHEMICAL PROPERTIES OF THE STARCHED PASTE**

*In the article the questions influence mechanical influence the method of hydroacoustic treatment are considered in a rotor-impulsive vehicle on physical and chemical properties starched paste of the starched dispersion with the purpose her further use, as structure stabilization, in technology dessert culinary products.*