UNIWERSYTET WARMIŃSKO-MAZURSKI
W OLSZTYNIE
WYDZIAŁ NAUKI O ŻYWNOŚCI

MGR INŻ. PAWEŁ BANASZCZYK

ZDOLNOŚĆ ODTWARZANIA SPOŻYWCZYCH STRUKTUR EMULSYJNYCH PO ROZTWORZENIU W WODZIE PREPARATÓW SUSZONYCH ROZPRYSKOWO

THE ABILITY TO RECONSTITUTE FOOD EMULSION STRUCTURES AFTER DISSOLVING SPRAY-DRIED PREPARATIONS IN WATER

Praca doktorska
Doctoral thesis

Praca wykonana w Katedrze
Inżynierii, Aparatury Procesowej
i Biotechnologii Żywności

Promotor:
Prof. dr hab. inż. Lidia Zander
Promotor pomocniczy:
Dr hab. inż. Fabian Dajnowiec

Recenzenci:
Prof. dr hab. inż. Adam Figiel
Instytut Inżynierii Rolniczej
UP we Wrocławiu
Prof. dr hab. inż. Andrzej Lenart
Katedra Inżynierii Żywności
i Organizacji Produkcji SGGW
w Warszawie

Olsztyn, 2023

SPIS TREŚCI

1. STRESZCZENIE 4
2. WYKAZ SYMBOLI 6
3. WSTĘP 7
4. PRZEGLĄD LITERATURY 9
   4.1 Charakterystyka oleju z nasion wiesiołka 9
   4.2 Wytwarzanie emulsji typu o/w metodą membranową 10
   4.3 Systemy emulgowania membranowego 19
   4.4 Kapsułkowanie metodą suszenia rozpryskowego 21
   4.5 Morfologia kapsułek wytwarzanych metodą suszenia rozpryskowego 23
   4.6 Składniki fazy ciągłej emulsji 26
   4.7 Efektywność kapsułkowania i znaczenie tłuszczu powierzchniowego 29
   4.8 Odtwarzanie emulsji z proszku 30
5. CEL PRACY 32
6. MATERIAŁ I METODY BADAWCZE 33
   6.1 Materiał badawczy 33
   6.2 Napięcie powierzchniowe 33
   6.3 Oznaczenie pojemności emulgacyjnej dyspersji WPC 33
   6.4 Wyznaczanie wartości ciśnienia krytycznego oleju tłoczonego przez membranę 34
   6.5 Charakterystyka hydrodynamiczna stanowiska badawczego 36
   6.6 Dynamiczny współczynnik lepkości 36
   6.7 Ocena stabilności emulsji 36
   6.8 Analiza wielkości cząstek w układach rozproszonych i proszkach 38
   6.9 Mikroskopowa analiza struktury próbek emulsji i proszków 39
   6.10 Charakterystyka proszku mikrokapsułek oleju z wiesiołka 39
   6.11 Efektywność mikrokapsułkowania 40
   6.12 Odtwarzanie emulsji z proszku 41
   6.13 Metody obliczeniowe 41
   6.14 Przebieg części doświadczalnej 41
   6.15 Stanowisko doświadczalne do emulgacji membranowej 45
   6.16 Suszarnia rozpryskowa 48
7. WYNIKI EKSPERYMENTÓW I ICH ANALIZA 51

7.1 Etap 1- charakterystyka fazy ciągłej emulsji 51
7.1.1 Napięcie powierzchniowe – wpływ koncentracji WPC i pH dyspersji 51
7.1.2 Rozkład wielkości cząstek w dyspersji białek WPC 54
7.1.3 Pojemność emulgacyjna wodnych dyspersji WPC 61
7.1.4 Krytyczne ciśnienie permeacji oleju 64
7.1.5 Stabilność emulsji otrzymywanych w skali laboratoryjnej 68
7.2 Etap 2 - Charakterystyka emulsji otrzymywanych metodą emulgacji membranowej 71
7.2.1 Stabilność emulsji 71
7.2.2 Struktura emulsji przed suszeniem rozpryskowym 76
7.3 Etap 3 - Wytwarzanie mikrokapsułek OLW i ich właściwości 84
7.3.1 Ogólna charakterystyka mikrokapsułek 84
7.3.2 Rozkłady wielkości cząstek proszku 87
7.3.3 Struktura mikrokapsułek 91
7.3.4 Mikrostruktura emulsji powstałych z roztworzenia proszku mikrokapsułek 96
8. PODSUMOWANIE 106
9. WNIOSKI 108
10. LITERATURA 109

1. Streszczenie

Celem pracy było porównanie struktury emulsji powstałej w wyniku rehydratacji mikrokapsułek otrzymanych metodą suszenia rozpyłowego ze strukturą emulsji poddanej suszeniu rozpyłowemu. Pierwotne emulsje o/w, stabilizowane dyspersją białek serwatki (WPC 80) zawierającą jako fazę olejową olej z wiesiołka (OLW) sporządzano metodą membranową.

Na wstępie badań ustalono stopień uwodnienia proszku WPC oraz warunki homogenizacji ciśnieniowej otrzymanej dyspersji. Ze względu na napięcie powierzchniowe, powierzchnię właściwą cząsteczek białka oraz zdolność emulgowania w stosunku do OLW jako optymalne, wstępne przygotowanie fazy wodnej wybrano roztwarzanie WPC w temperaturze pokojowej przy pH = 8,0 oraz hydratację przez 15 min, a następnie homogenizację pod ciśnieniem 25 MPa. Skład emulsji określono w wyniku eksperymentów modelowych przeprowadzonych z użyciem urządzenia typu rotor-stator przy szybkości ścinania porównywalnej z występującą na ściance membrany. Najważniejszym kryterium jakościowym emulsji była jej stabilność w ciągu 4 godzin wyrażona wskaźnikiem stabilności k_{240}. Emulsję zawierającą 30% suchej masy, zawierającej 16,6% proszku WPC 80, 75,1% maltodekstryny i 8,3% OLW, stosowano we wszystkich kolejnych doświadczeniach.

Do produkcji emulsji o/w zaprojektowano i zmontowano eksperymentalne stanowisko umożliwiające zwiększenie skali układu w przyszłości. Pierwotną emulsję o/w poddawaną suszeniu rozpryskowemu wytwarzano stosując asymetryczną, ceramiczną membranę mikrofiltracyjną o nominalnej średnicy porów 0,8 μm. Jako fazę wodną w cyrkulacji stosowano uwodnioną dyspersję białek serwatkowych w charakterze emulgatora wraz z maltodekstryną jako składnikiem węglowodanowym. Warunki pracy układu – tj.: spadek ciśnienia cieczy przepływającej z wydajnością $1{,}9 \cdot 10^{-4}$ m^3/s (700 dm^3/h), równy 70 kPa oraz ciśnienie krytyczne (30 kPa), niezbędne do wymuszenia przepływu oleju do krążącej emulsji, określono doświadczalnie.

Rozkład wielkości cząstek (PSD) zarówno w emulsjach, jak i proszkach mikrokapsułek ujawniał złożoną, polidyspersyjną strukturę analizowanych produktów. W każdym przypadku wypadkowa krzywa PSD składała się z trzech krzywych PSD reprezentujących frakcje o różnym zakresie wielkości cząstek. Dodatkowo przeprowadzony eksperyment wykazał, że podczas rozpylania emulsji krople oleju i ich agregaty ulegały rozrywaniu. Regenerowane emulsje zawierały prawie 3-krotnie mniejsze krople oleju niż przed suszeniem. PSD emulsji otrzymanej po rozpyleniu w suszarni bez przepływu powietrza oraz emulsji regenerowanej z mikrokapsułek były porównywalne. Stwierdzono, że struktura emulsji regenerowanej proszku suszonego rozpyłowo, odzwierciedla strukturę emulsji powstającej w komorze suszarni w trakcie procesu suszenia.

Słowa kluczowe: emulsja, emulgowanie membranowe, suszenie rozpryskowe

Abstract

This thesis was aimed to compare the emulsion structure resulting from rehydration of microcapsules obtained by spray drying with the structure of emulsion subjected to spray drying. The primary o/w emulsions, stabilized with whey proteins (WPC 80) dispersion containing an *evening primrose oil* (OLW) as the oil phase were prepared by the membrane method.

At the beginning of the research, the degree of hydration of the WPC powder and the conditions of pressure homogenization of the obtained dispersion were determined. Due to the surface tension, the specific surface of the protein molecules and the emulsification capacity in relation to the OLW, the optimal initial purification of the water phase was dissolution of WPC at room temperature and pH = 8.0 and hydration for 15 min, followed by homogenization under a pressure of 25 MPa.

The composition of the emulsions was determined as a result of model experiments carried out using a rotor-stator device at the shear rate comparable with the one existing at the membrane wall. The most important quality criterion of the emulsion was its stability within 4 hours expressed by the stability index k_{240}. Emulsion composed of 30% w/w dry solids, consisting of 16,6% WPC 80 powder, 75,1% of maltodextrin and 8,3% OLW, was utilized for all subsequent experiments.

To produce o/w emulsions, an experimental unit enabling scaling-up of the system in the future, was designed and assembled. The primary o/w emulsion to be subjected to spray drying was produced using an asymmetric, ceramic microfiltration membrane with a nominal pore diameter of 0.8 μm. As a circulating water phase, consisting of the hydrated dispersion of whey proteins as an emulsifier and maltodextrin as a carbohydrate component, was used. The operating conditions of the system - i.e.: pressure drop of the liquid flowing with a capacity of $1.9 \cdot 10^{-4}$ m^3/s (700 dm^3/h), equal to 70 kPa, and critical pressure (30 kPa), necessary to force the oil into the circulating emulsion, were determined experimentally.

Particle size distribution (PSD) both in the emulsions and in the microcapsule powders revealed a complex, polydisperse structure of the analysed products. In every case the resultant PSD curve was composed of 3 PSDs curves representing fractions of different range of particle sizes. The regenerated emulsions contained distinctly smaller oil droplets than those before drying. The additional experiment showed that when the emulsion was sprayed, the oil droplets were broken and became smaller. The regenerated emulsions contained almost 3 times smaller drops of oil than liquid before drying. The PSDs of the emulsion obtained after spraying in the dryer without air flow and the emulsion regenerated from microcapsules powder become comparable. It was found that the structure of the emulsion regenerated from the spray-dried powder reflects the structure of the emulsion being formed in the drying chamber during the drying process.

Key words: emulsion, membrane emulsification, spray drying

2. Wykaz symboli

d	-	średnica wewnętrzna kanału membrany (m)
d_m	-	średni rozmiar porów membrany (μm)
$d_{(0.1)}$	-	średnica cząstek stanowiących do 10% objętości badanej próbki (μm)
$d_{(0.5)}$	-	przeciętna średnica cząstek w badanym materiale, mediana (μm)
$d_{(0.9)}$	-	średnica cząstek stanowiących do 90% objętości badanej próbki (μm)
$d_{(32)}$	-	średnica Sautera, średni rozmiar cząstek mierzony na podstawie ich powierzchni (μm)
$d_{(43)}$	-	średnica de Brouckera, średni rozmiar cząstek mierzony na podstawie ich objętości (μm)
EC	-	pojemność emulgacyjna (g_{OLW}/g_{WPC})
EE	-	efektywność mikrokapsułkowania (%)
E_{n+1}	-	masa rozpuszczalnika w każdym stopniu ekstrakcji (g)
F	-	ilość tłuszczu całkowitego lub powierzchniowego (%)
k_{240}	-	indeks stabilności emulsji (-)
MD	-	maltodekstryna niskoscukrzona
m_p	-	masa próbki proszku użytego do ekstrakcji (g)
N	-	krotność wartości cisnienia krytycznego (-)
OLW	-	olej z nasion wiesiołka (*Oleum Oenotherae*)
p	-	ciśnienie wtłaczania oleju (kPa)
p_{HMG}	-	ciśnienie homogenizacji (MPa)
p_{KR}	-	ciśnienie krytyczne (Pa)
p_1	-	ciśnienie na wejściu do modułu (MPa)
p_2	-	ciśnienie na wyjściu z modułu (MPa)
Re	-	liczba Reynoldsa (-)
s	-	szerokość szczeliny pomiędzy rotorem a statorem (m)
$Span$	-	rozpiętość rozkładu wielkości cząstek
SSA	-	Powierzchnia właściwa próbki w odniesieniu do jednostki masy (m^2/g)
t		temperatura (ºC)
T_C	-	tłuszcz całkowity/ masa całkowita OLW w proszku (g)
T_P	-	tłuszcz powierzchniowy/ masa OLW obecnego na powierzchni mikrokapsułek (g)
U	-	średni strumień objętości oleju (m^3/s)
v	-	prędkość liniowa cyrkulującej cieczy (m/s)
v_r	-	prędkość obwodowa na krańcach rotora (m/s)
WPC	-	koncentrat białek serwatkowych w proszku WPC-80
x	-	koncentracja składnika - ułamek masowy
x	-	zmienna x=log(100 d_i) w analizach dekonwolucji krzywych rozkładu wielkości cząstek w emulsjach i mikrokapsułek
γ_{ow}	-	napięcie międzyfazowe (mN/m)
η	-	współczynnik lepkości dynamicznej cyrkulującej fazy (Pas)
κ_{240}	-	wartość konduktywności górnej warstwy próbki emulsji po upływie 240 minut (mS/m)
κ_0	-	wartość konduktywności górnej warstwy próbki emulsji w momencie rozpoczęcia pomiaru (mS/m)
λ	-	współczynnik tarcia
ρ	-	gęstość cyrkulującej cieczy (kg/m^3)
σ	-	napięcie powierzchniowe (mN/m)
τ	-	naprężenie ścinające (Pa)
$\varnothing$	-	kąt zwilżania membrany przez substancję dyspergowaną (rad)
$\dot{\gamma}$	-	szybkość ścinania (s^{-1})

3. Wstęp

Postępująca industrializacja niektórych rejonów naszego świata zmienia nie tylko otaczające nas środowisko, ale również nasze życie (Kopeć i Michalski 2003). Średnie życie ludzkie wydłuża się i jest nas coraz więcej. Proces adaptacyjny do nowych warunków nie przebiega jednak tak szybko, jak zmiany wywołane naszym postępowaniem. Wytwarzamy wokół siebie środowisko, w którym nie jesteśmy gotowi funkcjonować. Efektem ubocznym tego zjawiska jest coraz częstsze występowanie różnych zaburzeń, nazywanych „chorobami cywilizacyjnymi" (Tomaszewska i wsp. 2014). Pod koniec XX wieku pojawił się w przestrzeni publicznej termin: żywność funkcjonalna. W swym znaczeniu definiuje on produkty żywnościowe, których skład jest zaprojektowany tak, aby wspomagały organizm w utrzymaniu prawidłowego stanu fizycznego i psychicznego, co ma zapobiegać chorobom cywilizacyjnym (Kudełka i Łobaza 2007, Drobnica i wsp. 2007). Żywność funkcjonalna zawiera w swoim składzie substancje, które wpływają na jej aktywność biologiczną. Można wymienić tu miedzy innymi: błonnik pokarmowy, oligosacharydy, wielonienasycone kwasy tłuszczowe (WNKT), białka (w tym peptydy i aminokwasy), witaminy, składniki mineralne, probiotyki, fosfolipidy, itp. Do żywności funkcjonalnej zalicza się produkty wzbogacane, niskoenergetyczne, wysokobłonnikowe, żywność dla osób w specyficznych stanach fizjologicznych np.: dla alergików, diabetyków, niemowląt, kobiet w ciąży itp., żywność zmniejszającą ryzyko chorób niezakaźnych (np. niskocholesterolowa, o obniżonej zawartości sodu, probiotyczna), czy żywność dla sportowców (Świderski i wsp. 2001). Żywność funkcjonalna staje się pomocna w walce ze schorzeniami dietozależnymi, w tym np.: z chorobami układu krążenia lub otyłością, w których znaczną rolę odgrywa ilość oraz jakość spożywanego tłuszczu (Sadowska i wsp. 2015). Obecność tłuszczu w diecie jest ważna nie tylko jako źródło energii dla organizmu, czy droga podania leku, ale również jako sposób regulacji odczucia sytości. Tłuszcz w formie emulsyjnej jest przedmiotem badań w zakresie opracowania strategii walki z problemem otyłości. Niektóre układy emulsyjne mogą przechodzić praktycznie nie strawione przez żołądek aż do jelita krętego, co na skutek hormonalnego sprzężenia zwrotnego potęguje uczucie sytości. Stąd, dostarczenie tłuszczu do jelita krętego jest postrzegane jako potencjalny mechanizm regulacji spożycia żywności (Golding i Wooster 2010). Wyniki badań mechanizmu trawienia układów emulsyjnych, które mogą dostarczać oleje w postaci kropel o rozmiarach poniżej 1 μm, sugerują, że taki

produkt może być stosowany jako źródło tłuszczu dla pacjentów dotkniętych niewydolnością trzustki. Na skutek odciążenia układu trawiennego emulgowaniem oraz dużym rozwinięciem powierzchni podatnej na działanie enzymów trzustkowych staje się możliwe przyswajanie tłuszczu z przewodu pokarmowego (Armand i wsp. 1999).

Układy emulsyjne odtwarzane z proszków mogą spełniać w szerokim zakresie cechy żywności lub składnika funkcjonalnego. Są to tzw. suche emulsje, w postaci mikrokapsułek, które w kontakcie z wodą powinny odtwarzać pierwotną strukturę emulsji (Domian 2011). W tej postaci możliwe jest wprowadzanie do żywności dowolnego oleju. Taki zabieg wydaje się prostym sposobem na wzbogacanie produktów spożywczych w glicerydy lub w leki o właściwościach lipofilnych. Struktura mikrokapsułki w wyniku uwodnienia i rozproszenia w przewodzie pokarmowym pozwala odtworzyć pierwotną strukturę emulsji i uwolnić składnik aktywny do otoczenia (Liu i wsp. 2016, Borel i wsp. 1996, Porter i wsp. 2007). Wytworzenie mikrokapsułek wymaga jednak odpowiedniego zaprojektowania składu emulsji (Golding i wsp. 2011). Trzeba również przeanalizować poszczególne etapy procesu mikrokapsułkowania i określić wzajemne relacje pomiędzy parametrami procesowymi i właściwościami produktu końcowego. Prowadzenie badań naukowych nad takimi systemami emulsyjnymi jest potrzebne w doskonaleniu różnych form żywności funkcjonalnej.

4. Przegląd literatury

4.1 Charakterystyka oleju z nasion wiesiołka

Ważna grupę składników żywności funkcjonalnej stanowią niezbędne nienasycone kwasy tłuszczowe (NNKT). Są to związki, które nie mogą być syntetyzowane w organizmie człowieka i muszą być dostarczane wraz z pożywieniem. Należą do nich: kwas linolowy (LA), α-linolenowy (ALA), γ—linolenowy (GLA), arachidonowy (AA), elkozapentaenowy (EPA) i dokozaheksaenowy (DHA). Podstawowym źródłem kwasów NNKT są ryby oceaniczne i oleje roślinne. W surowcu pochodzenia morskiego występuje stosunkowo niewiele kwasu GLA w porównaniu do materiału roślinnego. Kwas GLA, dzięki przemianie do prostaglandyny E1 (PGE 1) ma działanie przeciwzapalne, przeciwzakrzepowe, antyproliferacyjne oraz obniżające poziom lipidów w surowicy krwi. Jego obecność w mleku ludzkim znacznie wspomaga prawidłowy rozwój mózgu dziecka. Dieta wzbogacona w GLA może być przeznaczona dla pacjentów cierpiących np.: na przewlekłe zapalenie błony żołądka, zespół neurorozwojowych zaburzeń psychicznych (ADHD), astmy, wrzodziejącego zapalenia jelita grubego, choroby oczu, problemy skórne (w tym atopowe zapalenie skóry AZS) lub inne (Wydro 2015, Białek i Rutkowska 2015).

Według Guil-Guerreroa i wsp. (2001) znanych jest bardzo dużo roślin, które mogą być potencjalnym źródłem kwasu GLA. Ogólnie dostępną rośliną jest wiesiołek dwuletni (*Oenothera biennis*). Zawartość GLA w oleju wytłoczonym z jego nasion mieści się w granicach 8-10% (Timoszczuk i wsp. 2018). Oprócz nasion wiesiołka cennymi źródłami tego kwasu są oleje z nasion takich roślin, jak: ogórecznik lekarski (*Borago officinalis*) - 20-30% GLA (Asadi-Samani i wsp. 2014) lub czarna porzeczka (*Ribes nigrum*) - 13-15% GLA (Larmo i wsp. 2011). Również olej z nasion żmijowca zwyczajnego (*Echium vulgare*), pospolitego chwastu o niebieskich kwiatach, zawiera 10-11% GLA (Król i Kowalski 2004). Dane literaturowe wskazują, że najbogatszym źródłem kwasu γ-linolenowego są hodowlane algi (*Spirulina platensis*), z oleju których można uzyskać ponad 30% tego kwasu (Ronda i Lele 2008). Wprowadzenie do żywności dodatków zawierających oleje roślinne bogate w kwas GLA może wykreować osobną gamę funkcjonalnych produktów spożywczych, dedykowanych określonej grupie odbiorców, w tym również do osób przewlekle chorych.

Olej wiesiołkowy zawiera w swoim składzie ponad 50% wielonienasyconych kwasów tłuszczowych (Christie 1999). Zaliczany jest on do grupy tzw. olejów schnących, czyli olejów szczególnie wrażliwych na działanie tlenu. Wprowadzenie tego oleju bezpośrednio do żywności może skutkować nie tylko pogorszeniem cech organoleptycznych, ale również uniemożliwiać jej przetwarzanie i przechowywanie. W krytycznej sytuacji może powstawać produkt niezdatny do spożycia lub wręcz trujący (Kubow 1992, Dąbrowska i wsp. 2015). W celu odseparowania oleju od wpływu otoczenia, zwłaszcza tlenu, z powodzeniem stosuje się proces mikrokapsułkowania. Efektem procesu jest wytworzenie wokół kropel oleju bariery ochronnej, która jednocześnie maskuje jego smak i zapach. Ponadto ciekłej postaci oleju można nadać formę proszku. Ułatwia to m. in. jego dozowanie i przechowywanie. Dodatek oleju w takiej formie nie pogarsza także cech organoleptycznych produktu końcowego (Gallardo i wsp. 2013, Amr i wsp. 2016, Ruiz i wsp. 2017). Mikrokapsułkowanie oleju metodą suszenia rozpryskowego jest procesem kilkuetapowym, składającym się głównie z wytworzenia układu emulsyjnego typu o/w oraz jego konwersji do postaci sypkiej (Vega i Ross 2006, Deng i wsp. 2014, Hui i wsp. 2014, Noshad i wsp.2015, Li i wsp. 2015, Kalkan i wsp. 2017).

Mikrokapsułkowane oleje roślinne mogą być składnikiem spożywczych produktów typu instant, które przed bezpośrednim spożyciem roztwarza się w wodzie. Pożądane jest wówczas, by możliwe było ponowne wytworzenie stabilnego układu emulsyjnego.

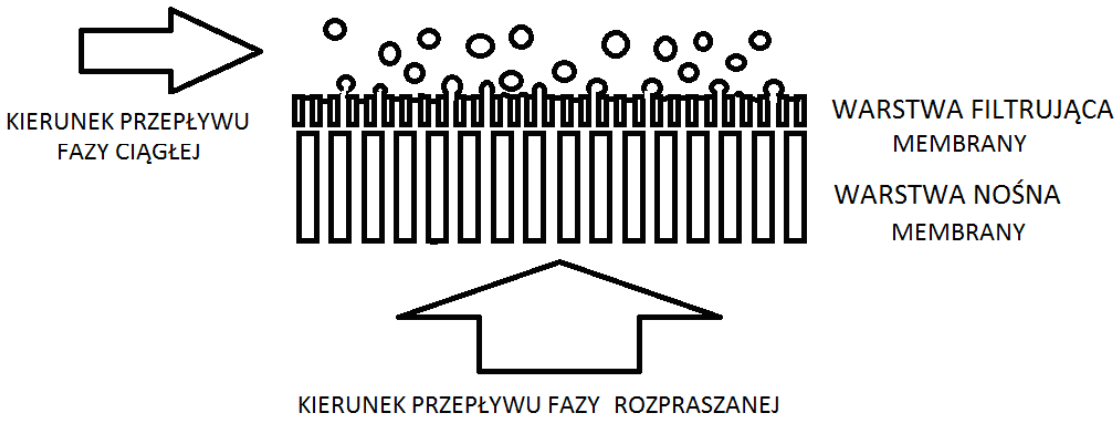
4.2 Wytwarzanie emulsji typu o/w metodą membranową

Wytwarzanie emulsji typu o/w z wykorzystaniem popularnych urządzeń takich jak ciśnieniowe homogenizatory jedno i wielo stopniowe, układy rotor-stator, czy wysokoobrotowe mieszadła ma bardzo szerokie zastosowanie w przemyśle. Wspólną cechą układów emulsyjnych wytwarzanych za ich pomocą jest szeroki rozkład wielkości kropel fazy rozproszonej. Stosując wymienione urządzenia trudno jest otrzymać układy monodyspersyjne (Floury i wsp. 2000). Szansą na uzyskanie wąskiego monodyspersyjnego rozkładu wielkości kropel emulsyjnych mogą być alternatywne sposoby dyspergowania wykorzystujące na przykład membrany (Gijsbertsen-Abrahamse i wsp. 2004, Yuan i Williams. 2005, Vladisavljevic i Schubert 2003). Konwencjonalne metody wytwarzania układów dyspersyjnych są bardziej energochłonne w stosunku do membranowych technik emulgacyjnych, chociaż

gwarantują wysoką wydajność. Również zwiększenie skali procesu produkcyjnego z wykorzystaniem membran nie sprawia większych problemów, ponieważ instalacje do emulgowania membranowego można rozbudowywać modułowo (Williams i wsp. 1998, Charcosset 2009, Vladisavljevic i Williams 2005).

Metoda wytwarzania układów emulsyjnych z wykorzystaniem porowatych membran została po raz pierwszy zaproponowana w 1987 roku przez japońskiego badacza Tadao Nakashimę. Nakashima wraz ze swoim zespołem opracował i opatentował proces produkcji porowatego szkła metodą inwersji fazowej, które zastosowano jako materiał membrany (Nakashima i wsp. 1987). Takie szkło znane jest w literaturze jako Shirasu Porous Glass (SPG). Charakterystyczną cechą membrany wykonanej z takiego szkła jest wąski zakres średnic porów. Późniejszy patent tego samego zespołu opisuje proces wytwarzania emulsji z zastosowaniem membran SPG (Nakashima i wsp. 1994). W opisie patentu, jak również w innych publikacjach można znaleźć obszerne wskazówki odnośnie prowadzenia procesu emulgowania membranowego (Nakashima i wsp. 2011).

Idea procesu emulgowania membranowego polega na tym, że fazę rozpraszaną (w tej pracy olejową) przetłacza się przez porowatą membranę do strumienia fazy ciągłej. Porowata struktura membrany pozwala rozdzielić strumień fazy olejowej na poszczególne kapilary. Na końcu każdej kapilary po stronie fazy ciągłej formowane są kropelki fazy rozpraszanej. Ścinanie wywołane przez przepływającą stycznie do powierzchni membrany fazę ciągłą zrywa je tworząc w efekcie układ dwufazowy (Rys.1.).



Rys. 1. Zasada procesu emulgowania membranowego z wykorzystaniem membrany asymetrycznej (na podstawie Schroeder i Schubert 1999)

Wynikowy rozmiar kropel fazy zdyspergowanej jest regulowany głównie poprzez dobór odpowiedniej wielkości porów membrany. Technika ta jest szczególnie atrakcyjna ze względu na jej prostotę, niską energochłonność, małe zapotrzebowanie na emulgatory. Jej zaletą jest możliwość wytwarzania układów emulsyjnych o wąskim rozkładzie wielkości kropelek fazy rozproszonej (Joscelyne i Trägårdh 2000).

Mechanizm powstawania kropelek oleju w trakcie emulgowania membranowego jest odmienny od dyspergowania cieczy innymi technikami. Składa się on z dwóch etapów: wzrostu kropelek na końcach porów i odrywania się kropelek od wierzchołka porów wraz z przejściem do strumienia fazy dyspergującej (Charcosset 2009). W chwili opuszczania porów kropla fazy olejowej ma tendencję do tworzenia kulistego kształtu na skutek oddziaływania napięcia międzyfazowego. Jednocześnie ulega ona odkształceniom w zależności od prędkości przepływu fazy ciągłej oraz kąta zwilżania pomiędzy kroplą a powierzchnią membrany. Na ostateczną wielkość kropli ma wpływ nie tylko rozkład wielkości porów w membranie i lepkość fazy olejowej, lecz także zjawisko koalescencji kropel zarówno występujące przy powierzchni membrany, jak i w fazie dyspergującej (Korisa i wsp. 2004, Vladisavljevic i wsp. 2004).

Zjawisko koalescencji występujące przy powierzchni membrany można zredukować poprzez jej wstępne zwilżenie fazą dyspergującą przed podaniem fazy olejowej. Adsorpcja cząsteczek emulgatora na powierzchni membrany i wewnątrz porów zapobiega łączeniu się kropel oleju opuszczających sąsiadujące kapilary. Zabieg ten powoduje zwiększenie kąta zwilżania membrany przez fazę olejową. Jeżeli pory membrany zostaną zwilżone przez fazę rozpraszaną w emulsji mogą się pojawić względnie duże krople. Dlatego też do wytwarzania emulsji o/w najlepiej stosować membrany hydrofilowe (Katoh i wsp. 1995).

W procesie emulgowania membranowego przepływ fazy olejowej przez pory membrany następuje po pokonaniu ciśnienia krytycznego p_{KR}. Ciśnienie krytyczne jest zdefiniowane jako minimalne ciśnienie transmembranowe wymagane do wprowadzania cieczy w proces formowania fazy rozproszonej w ciągłej fazie ciekłej, przez porowatą membranę. Ciśnienie krytyczne zdefiniowane jest następującym równaniem [1] (Nakashima i wsp. 1994):

$$p_{KR} = \frac{4\gamma_{ow}\cos\phi}{d_m} \quad [1]$$

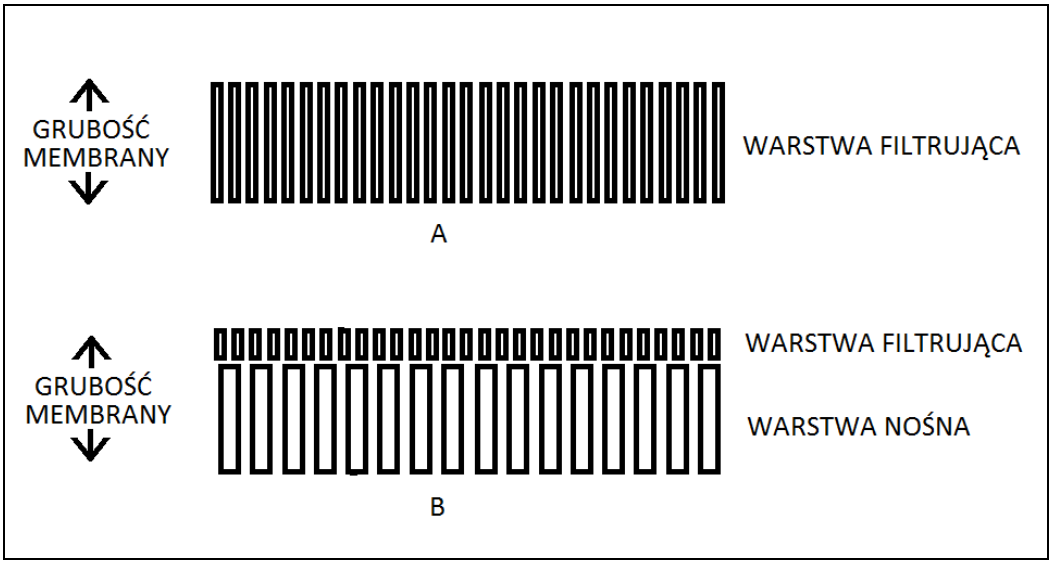
gdzie:

γ_{ow} - napięcie międzyfazowe (mN/m),
$ø$ - kąt zwilżania membrany przez substancję dyspergowaną (rad),
d_m - średni rozmiar porów membrany (μm),
p_{KR} - wartość ciśnienia krytycznego (Pa).

Z zapisu równania [1] wynika, że wartość ciśnienia krytycznego zależy od napięcia międzyfazowego, średnicy porów membrany oraz kąta zwilżania, jaki tworzy się pomiędzy kroplą oleju a powierzchnią membrany. Wartość napięcia międzyfazowego można regulować poprzez odpowiednią koncentrację emulgatora w składzie emulsji lub temperaturę procesu emulgowania. Efekt procesu emulgowania ocenia się na podstawie rozkładu wielkości kropel fazy zdyspergowanej w układzie emulsyjnym. Nakashima oraz inni badacze (Yuyama i wsp. 2000, Katoh i wsp. 1996) wskazują na możliwość występowania liniowej zależności między rozmiarem kropel a średnicą porów membrany użytej w procesie. Przyjmuje się, że prawidłowość ta zachodzi, gdy podczas wtłaczania fazy olejowej nie przekraczamy 10-krotności wartości ciśnienia krytycznego oraz gdy pory w membranie mieszczą się w bardzo wąskim zakresie średnic. Zdarza się, że przy określonych wartościach ciśnienia wtłaczania i naprężenia stycznego faza dyspergowana nie wytworzy pojedynczej kropli na końcu mikrokanalika, lecz wypływa w sposób ciągły (Vladisavljevic i wsp. 2007). Pośredni wpływ na wielkość kropelek emulsji może mieć też grubość membrany, ponieważ od niej zależy prędkość przepływu fazy dyspergowanej przez membranę. Zastosowanie membrany o mniejszej grubości pozwala na zwiększenie strumienia oleju przy tej samej różnicy ciśnień, przez co zwiększa się szybkość powstawania kropel (Peng i Williams 1998).

W procesach emulgowania membranowego można stosować dwa rodzaje membran: membrany symetryczne (rys. 2A) i asymetryczne (rys. 2B). W przypadku membran symetrycznych cała grubość membrany stanowi przegrodę filtrującą a jej mikrostruktura w każdym punkcie jest podobna. Natomiast membrany asymetryczne cechują się bardziej złożoną strukturą, w której możemy wyróżnić cienką warstwę

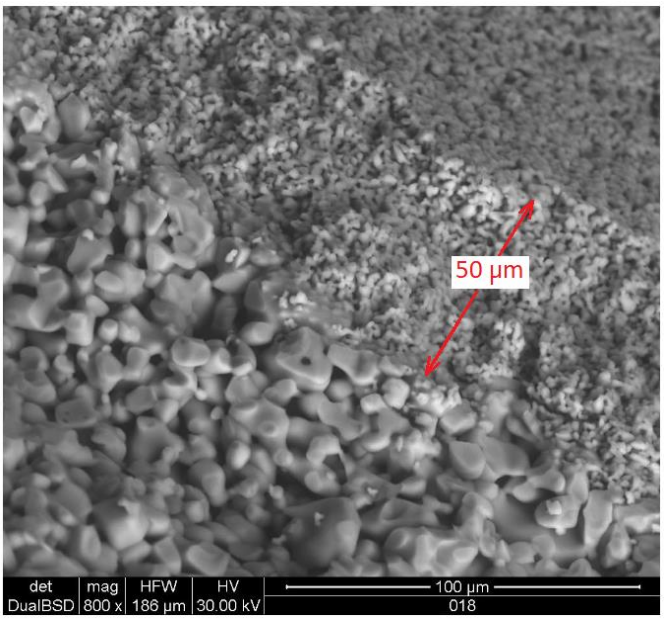
filtrującą osadzoną na dużo grubszej warstwie nośnej, która spełnia rolę rusztowania dla warstwy filtrującej. Membrany ceramiczne muszą posiadać odpowiednią wytrzymałość mechaniczną, która głównie jest efektem jej grubości. Mikrokanały warstwy nośnej membran asymetrycznych mają dużo większe średnice niż w warstwie filtrującej, przy czym pory warstwy filtrującej bezpośrednio kształtują mikrostrukturę emulsji. Sumaryczny opór przepływu, jaki stawia membrana asymetryczna dla przepływającego oleju jest mniejszy niż w przypadku membran symetrycznych przy tej samej grubości. W efekcie tego przepływ oleju z tą samą wydajnością przez membranę asymetryczną można wywołać przy mniejszym ciśnieniu transmembranowym niż przez membranę symetryczną (Kukizaki i Goto 2007).



Rys. 2. Przekrój poprzeczny membrany A - symetrycznej, B - asymetrycznej (na podstawie Rautenbach 1996)

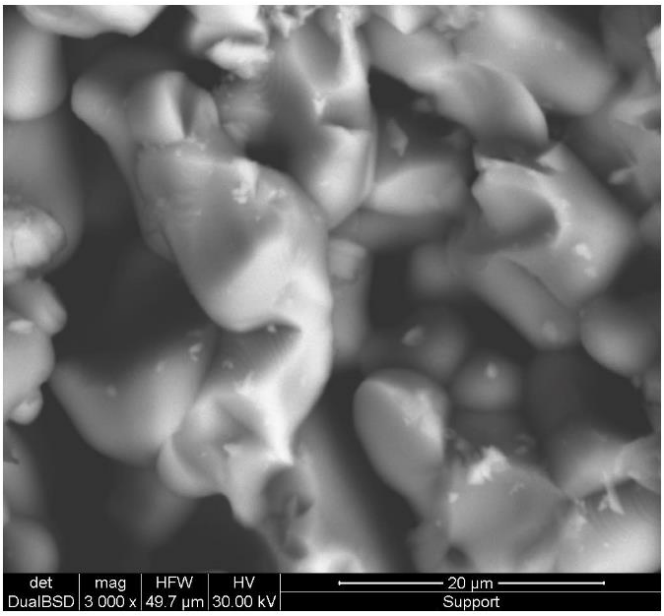
Powszechnie stosowane w skali laboratoryjnej membrany SPG posiadają takie zalety jak: wąski rozkład wielkości porów, cylindryczny kształt porów, szerokie spektrum oferowanej wielkości porów (0,1-20 μm) oraz wysoką porowatość (50-60%). Zastosowanie takich membran na przemysłową skale, może być trudne chociażby z uwagi na ich wysoką cenę oraz małą powierzchnię pojedynczej membrany (www.spg-techno.co.jp). Emulgowanie membranowe na skalę przemysłową można jednak prowadzić stosując asymetryczne membrany ceramiczne, wykonane z takich materiałów, jak: tlenek glinu, tlenek cyrkonu, tlenek tytanu lub ich mieszanin (Schröder i Schubert 1999, Joscelyne i Trägårdh 1999).

Tlenkowe, asymetryczne membrany ceramiczne są wytwarzane techniką wypalania. W pierwszym etapie produkcji z materiału ceramicznego formowany jest stelaż membrany, na który następnie po wysuszeniu i wypaleniu zostaje naniesiona ceramiczna warstwa filtrująca. Całość następnie wypala się ponownie (Amin i wsp. 2016). Na mikrofotografii (rys. 3.) przedstawiono strukturę membrany asymetrycznej stosowanej w niniejszej pracy.



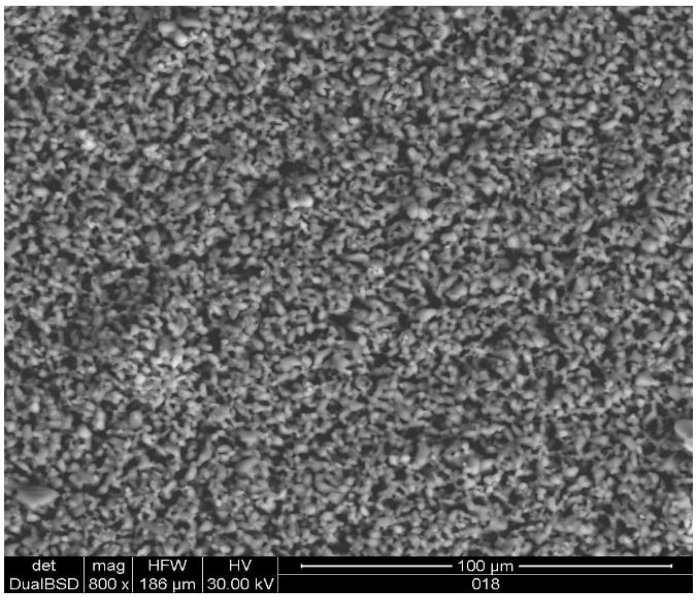
Rys. 3. Mikrostruktura membrany ceramicznej z tlenku glinu i tlenku cyrkonu. Grubość warstwy filtrującej - 50µm (materiał własny)

Wyraźnie jest widoczna granica pomiędzy stelażem membrany a warstwą filtrującą. Stelaż membrany (rys. 4.) złożony jest z ziaren o dużo większej średnicy niż te w warstwie filtrującej. Tworzą one luźną strukturę i charakteryzują się nieregularnym kształtem.



Rys. 4. Mikrostruktura warstwy nośnej membrany ceramicznej z tlenku glinu i tlenku cyrkonu (materiał własny)

Warstwa filtrująca osadzona na stelażu (rys. 5.), złożona jest z cząstek o ostrych krawędziach. Kształt i sposób ich upakowania na powierzchni uniemożliwiają obserwację porów oraz oszacowanie wzajemnych odległości pomiędzy nimi.



Rys. 5. Mikrostruktura warstwy filtrującej membrany ceramicznej z tlenku glinu i tlenku cyrkonu o nominalnej średnicy porów równej 0,8 µm (materiał własny)

Układy emulsyjne o wąskim rozkładzie wielkości kropel powstają, gdy rozkład wielkości porów warstwy filtrującej membrany jest wystarczająco wąski (Charcosset 2009, Vladisavljevic i wsp. 2012). Według publikowanych danych zbyt duża porowatość powierzchni membrany sprzyja koalescencji kropel oleju powstających w sąsiadujących porach. W efekcie tego powstaje emulsja o szerokim rozkładzie wielkości kropel, mimo tego że do emulgowania zastosowano membranę o regularnych porach (Kobayashi i wsp. 2002, Christov i wsp. 2002).

Oprócz odpowiedniego doboru membrany struktura powstałej emulsji jest również efektem działania sił ścinających generowanych przez cyrkulującą fazę dyspergującą. Strumień cyrkulującej cieczy zrywa krople oleju pojawiające się na powierzchni membrany. Ze zmianą prędkości przepływu fazy ciągłej, zmienia się także wartość naprężenia stycznego τ działającego na kropelki tworzącej się fazy rozproszonej. Naprężenie to zależy od szybkości ścinania $\dot{\gamma}$, która może być wyrażona wzorem [2] (Ruiz-Viera i wsp.2006):

$$\dot{\gamma} = \frac{8v}{d} \qquad [2]$$

gdzie:

$\dot{\gamma}$ – szybkość ścinania przy powierzchni membrany (s^{-1}),

v – prędkość liniowa cyrkulującej cieczy (m/s),

d – średnica wewnętrzna kanału membrany (m).

Wówczas naprężenie styczne τ powodujące odrywanie kropel oleju od powierzchni membrany jest proporcjonalne do szybkości ścinania:

$$\tau = \eta \cdot \dot{\gamma} \qquad [3]$$

gdzie:

τ – naprężenie ścinające (Pa),

η – współczynnik lepkości dynamicznej cyrkulującej fazy (Pas).

Równanie [2] wykorzystywane jest do określenia średniej szybkości ścinania, występującej w kanale o przekroju kołowym przy zachowaniu uwarstwionego

przepływu cieczy. Równanie to można również zastosować w przypadku ruchu burzliwego, zakładając, że w warstwie przepływającego płynu tuż przy powierzchni membrany zachodzi silne tłumienie burzliwości przepływu (Piron i wsp. 1995). Innym sposobem określenia naprężenia ścinającego τ przy powierzchni membrany jest wykorzystanie wzoru [4], który uwzględnia charakter przepływu fazy dyspergującej (Koris i wsp. 2011). Naprężenie ścinające τ przy wewnętrznej powierzchni cylindrycznego kanału może być wyrażone wzorem:

$$\tau = \frac{\lambda \rho v^2}{2} \qquad [4]$$

gdzie:

λ – bezwymiarowy współczynnik tarcia (przy przepływie laminarnym stosuje się $\lambda=64/\mathrm{Re}$, przy burzliwym $\lambda=0{,}3164/(\mathrm{Re}^{0,25})$),

ρ – gęstość cyrkulującej cieczy (kg/m^3),

v – prędkość liniowa cyrkulującej cieczy (m/s).

Liczba Reynoldsa wyrażona jest jako:

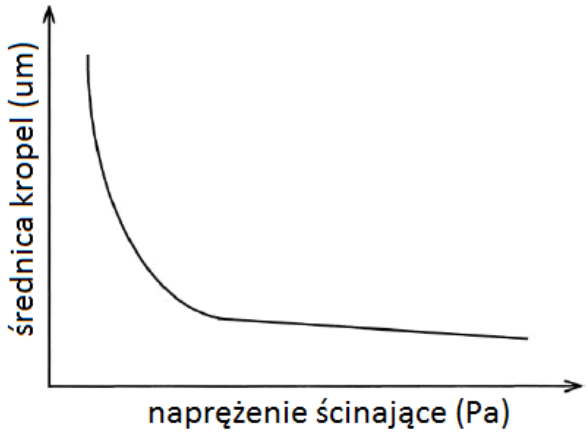
$$\mathrm{Re} = \frac{v d \rho}{\eta} \qquad [5]$$

gdzie:

η – dynamiczny współczynnik lepkości cyrkulującej cieczy (Pas),

d – średnica wewnętrzna kanału membrany (m).

Charakter relacji pomiędzy średnicą powstających kropel oleju a wielkością działających naprężeń przy powierzchni membrany ilustruje rys.6.



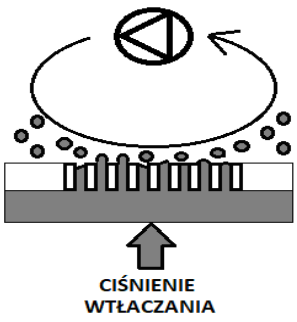
Rys. 6. Zależność między rozmiarem kropel w emulsji typu o/w a naprężeniem ścinającym podczas emulgowania membranowego (wg Joscelyne i Tragardh 1999)

Na podstawie wykresu - rys. 6. można stwierdzić, że istnieje pewna graniczna wartość naprężenia ścinającego, przy którym powstaje układ dyspersyjny. Według Vladisavljevica i wsp. (2007) inicjacja procesu odrywania się kropel od powierzchni membrany zachodzi przy wartości naprężenia ścinającego powyżej 10 Pa. Ponadto nie ma prostej relacji pomiędzy wzrostem wartości τ a redukcją średnic powstających kropel. Zwiększanie wartości τ powyżej pewnych wartości granicznych nie wykazuje znacznego wpływu na rozmiar powstających kropel oleju w emulsji. Wytwarzanie kropel oleju o małych średnicach w emulsji powoduje, że całkowita powierzchnia fazy rozproszonej jest na tyle duża, że następuje wzrost lepkości powstającego układu dyspersyjnego (Asano i Sotoyama 1999). Prędkość przepływu strumienia fazy dyspergującej przez kanał membrany jest zależna od współczynnika lepkości dynamicznej cyrkulującego medium. W konsekwencji wysoka lepkość cyrkulującego medium sprzyja powstawaniu dużych kropel w emulsji w stosunku do średnicy porów w membranie (Charcosset i wsp. 2004).

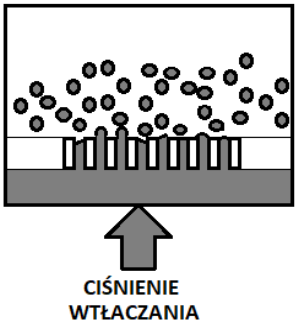
4.3 Systemy emulgowania membranowego

Według licznych publikacji dotyczących procesu emulgowania membranowego badania prowadzone są na stanowiskach opierających się o cztery rozwiązania konstrukcyjne. Trzy spośród nich posiadają nieruchomą przegrodę porowatą. Należą tu: system przepływu krzyżowego (*ang. cross-flow*) – rys. 7 A, system wtłaczania statycznego (*ang. dead – end*) – rys. 7 B oraz system z mieszadłem generującym naprężenia ścinające – rys. 7 C. Czwarte rozwiązanie konstrukcyjne wykorzystuje

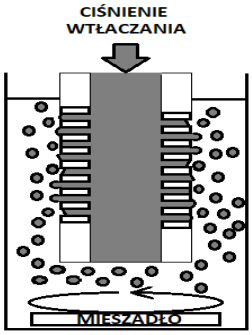
membranę ruchomą, drgającą lub wirującą wokół własnej osi – rys. 7 D) (Vladisavljevic i Williams 2014).



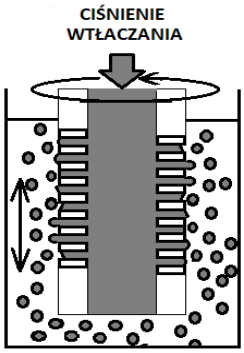
A – system przepływu krzyżowego



B – system przepływu statycznego



C – system wykorzystujący mieszadło



D – system z membraną wirującą lub drgającą

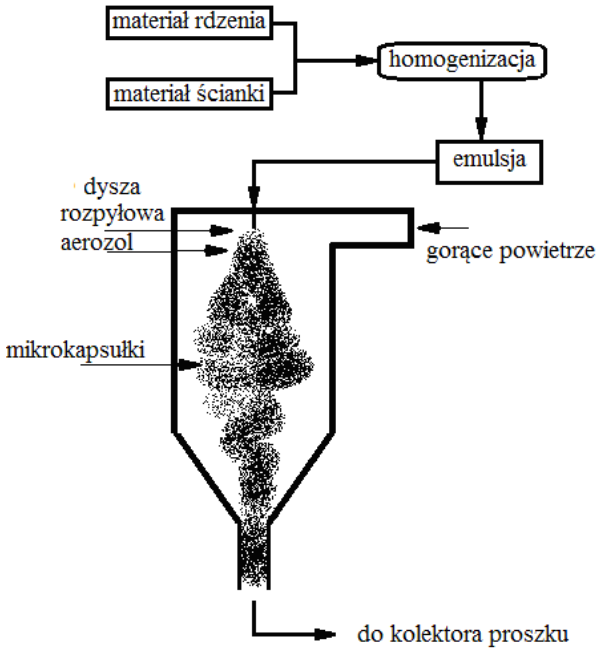
Rys. 7. Systemy membranowe stosowane w procesie emulgowania membranowego (na podstawie: Vladisavljevic i Williams 2006 oraz Yuan i Williams 2014)

Proces emulgowania opierający się na prostym systemie statycznym polega na przetłaczaniu fazy dyspergowanej przez membranę do nieruchomej fazy dyspergującej. Krople fazy dyspergowanej, pojawiające się po stronie ośrodka rozpraszającego, samorzutnie odrywają się od powierzchni membrany tworząc emulsję. Siła odrywająca krople fazy dyspergowanej od powierzchni membrany powstaje dzięki różnicy gęstości obu faz. Ponadto w przypadku, gdy odległość pomiędzy sąsiadującymi ze sobą porami membrany jest mniejsza niż promień powstającej kropli przed jej oderwaniem, istnieje duże prawdopodobieństwo, że sąsiadujące krople ulegną koalescencji. W efekcie na powierzchni membrany może nawet powstawać film fazy rozpraszanej. W celu ograniczenia tego zjawiska stosuje się cyrkulację fazy dyspergującej, która z upływem czasu zamienia się w cyrkulację układu emulsyjnego jeśli instalacja pracuje w trybie wsadowym. Przykładami takich rozwiązań są dynamiczne systemy emulgowania prowadzone w przepływie krzyżowym oraz układy z mieszadłem. W procesie

z przepływem krzyżowym cyrkulację fazy dyspergującej wywołuje działanie pompy obiegowej, a w systemie z mieszadłem - mieszadło.

4.4 Kapsułkowanie metodą suszenia rozpryskowego

Technologia mikrokapsułkowania olejów polega na wytworzeniu wokół kropelki oleju otoczki, złożonej z substancji hydrofilowych lub ich mieszanin, które zabezpieczają rdzeń hydrofobowy przed wpływem środowiska zewnętrznego. Suszenie rozpryskowe jest powszechnie dostępną metodą kapsułkowania, którą można zastosować na skalę przemysłową. Proces ten charakteryzuje się stosunkowo niskimi kosztami wytwarzania produktu względem innych metod kapsulacji (Mortaza i wsp. 2012). Suszenie rozpryskowe jest najczęściej stosowana metodą w celu kapsulacji olejów w przemyśle spożywczym (Bakry i wsp. 2016). Bardzo popularne jest kapsułkowanie olejów w matrycach białkowo-sacharydowych (Ashokkumar i wsp. 2018, Gharsallaoui i wsp. 2007, Mohammad i wsp. 2015). Proces kapsułkowania z wykorzystaniem suszenia rozpryskowego obejmuje dwa etapy. W pierwszym etapie składnik hydrofobowy (np. olej), stanowiący rdzeń kapsułki, rozpraszany jest w roztworze materiału matrycy do postaci emulsji, a w drugim emulsję poddaje się procesowi suszenia rozpryskowego – rys. 8.



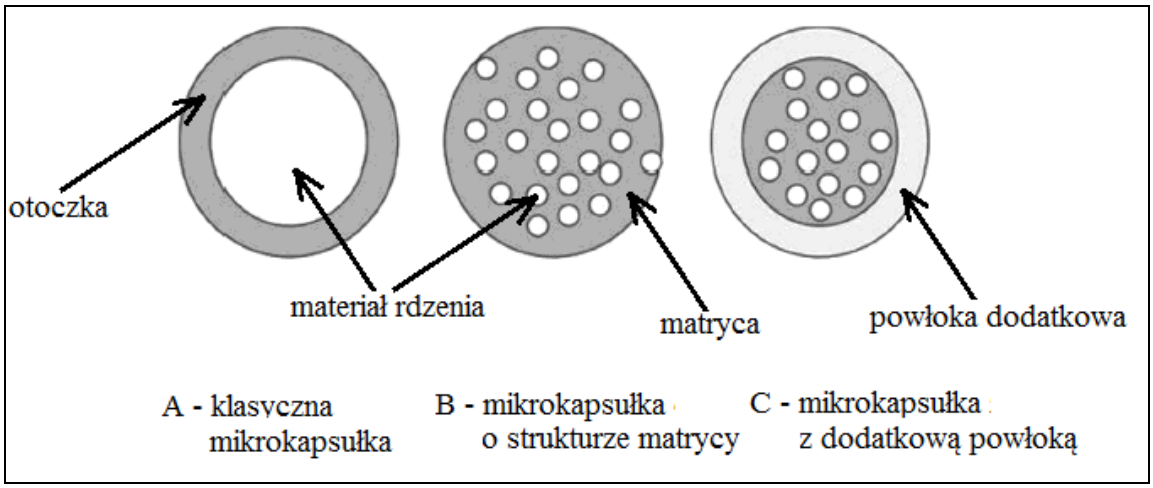
Rys. 8. Schemat procesu kapsułkowania metodą suszenia rozpryskowego (na podstawie Bakry i wsp. 2016)

Suszenie rozpryskowe prowadzone jest w komorach suszarniczych, przeważnie pracujących w układzie współprądowym. W takim układzie gorące powietrze i kropelki cieczy wprowadzane są do komory suszenia w tym samym miejscu i przemieszczają się w tym samym kierunku. Zaletą takiego prowadzenia procesu suszenia jest unikanie przegrzania kropel/cząstek, ponieważ nie osiągają one temperatury wyższej od temperatury powietrza wylotowego. W komorze suszenia gorące powietrze oraz rozpylony surowiec przepływają w sposób ciągły. Rozpylenie surowca ma na celu zwiększenie jego powierzchni parowania, co przyspiesza proces suszenia i powoduje prawie natychmiastowe przekształcenie kropel cieczy w cząstki proszku (Gharsallaoui 2007, Encina i wsp. 2016, Mortaza i wsp. 2012). Temperatura powietrza wlotowego, a co za tym idzie szybkość wymiany ciepła i masy pomiędzy kropelkami emulsji a powietrzem, jest jednym wielu z parametrów mających wpływ na stopień zamknięcia rdzenia (Ashokkumar i wsp. 2018, Kima i wsp. 2009).

W konstrukcyjnych rozwiązaniach wież suszarniczych stosuje się dwa sposoby rozpylania cieczy w komorze suszarni: dyskowy lub dyszowy (ciśnieniowy i pneumatyczny). W przypadkach rozpylania emulsji charakteryzujących się szerokim rozkładem kropel fazy hydrofobowej podczas rozpylania może zachodzić wtórna homogenizacja wywołana siłami ścinania na dysku lub w dyszy. Skutkować to może redukcją średnic kropel tłuszczu w emulsji i pogorszeniem stopnia zakapsułkowania, gdy obecny w cieczy emulgator nie nadąża pokrywać zwiększającej się powierzchni międzyfazowej (Soottitantawat i wsp. 2003). Zjawisko to zachodzi, gdy atomizacji poddaje się emulsję o stosunkowo dużych kroplach fazy rozproszonej ($d_{0,5}$ ≈1μm). Jeżeli rozpylaniu poddaje się emulsje o małych kroplach fazy tłuszczowej ($d_{0,5}$ ≈0,1μm), zjawisko wtórnej homogenizacji praktycznie nie występuje, niezależnie od sposobu rozpylania. Na rozmiar kropel jaki otrzymamy przez rozpylenie cieczy za pomocą dysku obrotowego, mają wpływ takie wielkości jak: strumień objętościowy cieczy dopływającej do dysku, jego prędkość obrotowa oraz średnica. Do istotnych parametrów fizycznych nadawy należą: lepkość, gęstość oraz napięcie powierzchniowe (Ahmed i Youssef 2012, Huang i Mujumdar 2011). W przypadku stosowania do rozpylania układu dyszowego dodatkowo trzeba uwzględnić również takie parametry procesowe jak: stosunek strumieni cieczy do gazu pędnego oraz kąt rozpylenia nadawy w komorze suszarni (Juslin i wsp. 1995, Krawczyk i wsp. 2016).

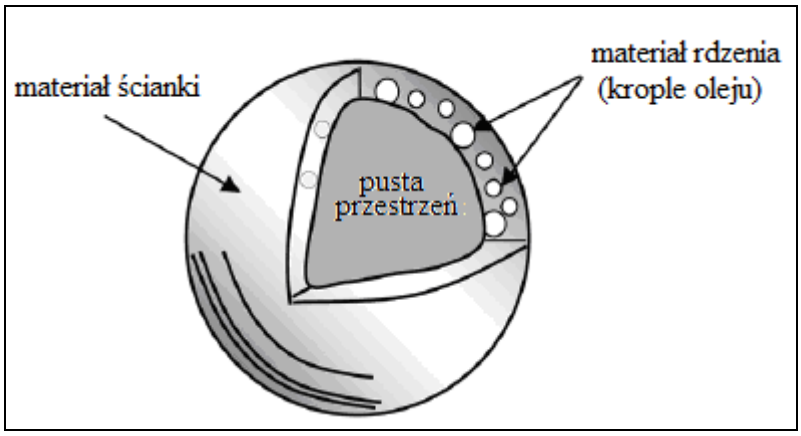
4.5 Morfologia kapsułek wytwarzanych metodą suszenia rozpryskowego

Ze względu na wielkość kapsułek formowanych różnymi metodami rozróżnia się: makrokapsułki (>5000μm), mikrokapsułki (1-5000μm) oraz nanokapsułki (<1 μm) (Jafari i wsp. 2008). Pod względem mikrostruktury wyróżnia się dwa rodzaje mikrokapsułek: z pojedynczym rdzeniem (kapsułka właściwa) oraz z rdzeniem rozproszonym (matryca). W procesie suszenia rozpryskowego nie otrzymuje się mikrokapsułek z pojedynczym rdzeniem (rys. 9 A), tylko matrycę, w której zawieszone są drobne elementy rdzenia (rys. 9 B). Nierównomierna grubość otoczki wokół rdzenia sprawia, że zabezpieczenie go przed wpływem środowiska nie jest pełne. W celu poprawy stopnia zamknięcia, mikrokapsułki można powlekać dodatkową barierą ochronną (rys. 9 C).



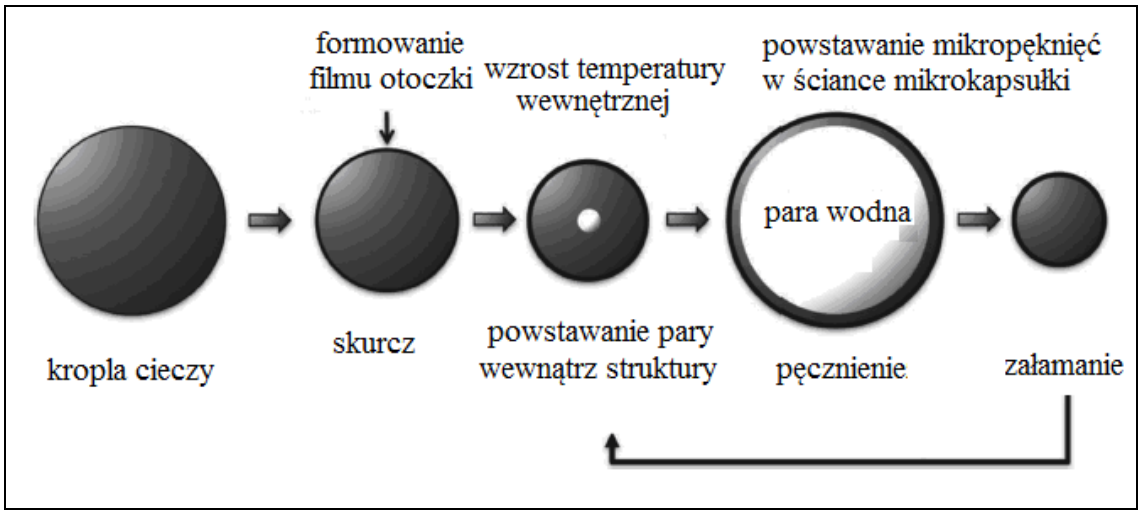
Rys. 9. Mikrostruktura kapsułek (na podstawie Ray i wsp. 2016)

Wyniki badań Jafari i wsp. (2008) wskazują, że podczas suszenia rozpryskowego powstają na ogół mikrokapsułki o kształcie sferycznym lub zbliżonym do sferycznego. Krople oleju tworzące rdzeń są rozproszone w zestalonym materiale matrycy przeważnie blisko powierzchni kapsułki. Natomiast centralna część kapsułki jest pusta (rys. 10).



Rys. 10. Schemat mikrokapsułki uzyskiwanej na drodze suszenia rozpryskowego emulsji typu o/w (na podstawie Jafari i wsp. 2008)

W trakcie rozpylania emulsji podczas suszenia składniki fazy dyspergującej, zwłaszcza emulgator, częściowo migrują z wnętrza kropli do jej powierzchni, gromadząc się na granicy faz woda-powietrze. Dlatego też pojawiają się różnice stężeń wewnątrz kropli emulsji poddawanej suszeniu i w powstającej otoczce kapsułki. Wynika stąd, że ważne jest odpowiednie dobranie ilości emulgatora tak, aby z jednej strony wytworzyć stabilny układ emulsyjny, a z drugiej, żeby starczyło go jeszcze na pokrycie powierzchni na granicy kropla-powietrze (Faldt i Bergenstahl 1996). Na rysunku 11 przedstawiono schematycznie zachowanie się kropli cieczy podczas suszenia w strumieniu gorącego powietrza.



Rys. 11. Zachowanie się kropli nadawy w trakcie suszenia rozpryskowego (na podstawie Drusch i Diekmann 2015)

W pierwszym etapie suszenia następuje bardzo szybkie odparowywanie wody z powierzchni kropli emulsji. Powstaje wówczas półprzepuszczalna błona otoczki, a jednocześnie średnica cząstki ulega redukcji. Powstały na powierzchni film utrudnia migrację pary wodnej z głębszych warstw kapsułki do otoczenia, co przyczynia się do wzrostu temperatury w jej wnętrzu. Pozostała w strukturze resztka wody ulega dalszemu parowaniu i zwiększaniu objętości, co wywołuje pęcznienie kapsułki i rozszczelnienie otaczającego ją filmu. Powstająca para wodna może wówczas wydostać się na zewnątrz, a struktura kapsułki ulega zapadnięciu. Kształt i ostateczna struktura kapsułki zależy w dużej mierze od szybkości tego procesu, ale również od zdolności przepuszczania pary przez materiał powłoki (Drusch i Diekmann 2015).

Rodzaj materiału otoczki lub matrycy hydrofobowego rdzenia mikrokapsułki wpływa bezpośrednio na efektywność kapsułkowania. Materiał ten powinny charakteryzować następujące właściwości: mała lepkość przy w dużym stężeniu, zdolność emulgowania materiału rdzenia, obojętność wobec materiału rdzenia, zdolność utrzymania rdzenia w swej strukturze oraz zdolność do uwalniania materiału rdzenia lub zapewnienia jego aktywności w określonych warunkach otoczenia (Desai i Park 2005**)**. Ponadto składniki matryc przeznaczone do mikrokapsułkowania olejów powinny cechować się właściwościami filmotwórczymi, dobrą rozpuszczalnością w wodzie oraz łatwością suszenia, w tym także niską higroskopijnością oraz niską ceną i dobrą dostępnością (Bae i Lee 2008, Kagami i wsp. 2003, Jafari i wsp. 2008). Przytoczone wymagania w dużym stopniu spełniają układy zawierające w składzie białka i węglowodany, zwłaszcza maltodekstryny. Należą one do popularnych materiałów powłokotwórczych szeroko stosowanych w procesach mikrokapsułkowania. Białka spełniają zazwyczaj rolę emulgatora, natomiast maltodekstryny stanowią strukturotwórczą substancję uszczelniającą (Li i wsp. 2017, Laohasongkrama i wsp.2011). Stopień zamknięcia fazy olejowej w matrycy kapsułki jest także pochodną kompozycji emulsji, czyli wzajemnego ilościowego stosunku poszczególnych składników matrycy względem siebie, jak również względem materiału rdzenia (Botrel i wsp. 2014, Mortaza i wsp. 2012, Śliwiński i wsp. 2003). Przyjmuje się**,** że w kompozycji suchej masy emulsji poddawanej procesowi suszenia rozpyłowego najbardziej korzystnym stosunkiem masowym rdzenia do materiału ścianki może być 1:4 (Ray i wsp. 2016, Touré i wsp. 2011, Carneiro i wsp. 2013). Jednakże proporcje białka do maltodekstryny w składzie emulsji należy dobierać doświadczalnie dla każdego materiału rdzenia biorąc pod uwagę stopień zamknięcia substancji czynnej.

Przykładowe kompozycje składu suchej masy emulsji zawierające maltodekstrynę (MD), białka serwatkowe (WPC-koncentrat białek serwatkowych, WPI-izolat białek serwatkowych) oraz wzajemne stosunki tych składników przytoczono w tabeli.1.

Tab. 1. Przykładowe kompozycje suchej masy emulsji zawierającej białka serwatkowe i maltodekstryny poddawanej procesowi suszenia rozpryskowego

Składnik rdzenia	Stosunek masowy składników matrycy suchej masy emulsji			Stosunek rdzenia do materiału otoczki	Efektywność kapsulacji (%)	Sucha masa emulsji (% mas.)	Źródło
	MD	WPI	WPC		EE		
olej imbirowy	1	1		1 do 4	99,36	25	Touré i wsp. (2011)
d-limonen	3		1	1 do 4	83,9	50	Jafari i wsp. (2007)
olej lniany	1		3	1 do 4	65	30	Carneiro i wsp. (2013)
olej avocado	0	1		0,5 do 1	59,62	30	Bae i Lee (2008)
	1	9		0,56 do 1	59,52		
	1	1		1 do 1	44,52		
	9	1		1 do 5	66,18		
olej kminkowy	0		1	1 do 3	78,81	35	Bylaitë (2001)
	9		1	1 do 3	85,53		

Dane literaturowe (Mortaza i wsp. 2012, Shamaei i wsp. 2017) dotyczące kapsułkowania olejów roślinnych w matrycach białkowo-polisacharydowych wskazują, że istnieje istotny związek pomiędzy stopniem zakapsułkowania a rozmiarem kropel oleju w emulsji poddawanej suszeniu. Z reguły efektywność kapsulacji jest odwrotnie proporcjonalna do przeciętnego rozmiaru kropel oleju w emulsji.

4.6 Składniki fazy ciągłej emulsji

Maltodekstryny powstają w wyniku częściowego zhydrolizowania skrobi w obecności kwasów lub enzymów. Cechą rozróżniającą poszczególne rodzaje maltodekstryn jest ich stopień scukrzenia. Jest to miara stopnia hydrolizy polimeru skrobiowego określana jako równoważnik glukozowy (DE). Równoważnik DE wyraża procentową zawartość cukrów redukujących (zwykle glukozy) na jednostkę suchej masy produktu. Maltodekstrynami nazywamy hydrolizaty skrobiowe o DE w granicach 3 – 20. Hydrolizaty o DE większym niż 20 nazywane są syropami glukozowymi (Udomrati i wsp. 2015). Przyjmuje się, że dla skrobi równoważnik DE w przybliżeniu równy jest zero, natomiast po pełnej hydrolizie skrobi do glukozy DE wynosi 100.

Maltodekstryny mają dobre właściwości powłokotwórcze, dlatego są chętnie wykorzystywane w kształtowaniu ścian i matryc mikrokapsułek. Roztwory wodne maltodekstryn cechują się małą lepkością przy wysokim stężeniu, ale nie wykazują właściwości powierzchniowych, dlatego też stosowane są przeważnie w połączeniu z substancją emulgującą (Madene i wsp. 2006). Według Campeloa i wsp. (2017) w matrycach zawierających preparaty białkowe w charakterze emulgatora, efektywność kapsulacji hydrofobowego materiału rdzenia rośnie wraz z wartością równoważnika glukozowego zastosowanego polisacharydu.

Maltodekstryny o różnej długości łańcucha, a tym samym różnym równoważniku glukozowym, wykazują zróżnicowane właściwości fizyczne w zależności od temperatury (Saavedra-Leos i wsp. 2017). Jedną z takich wielkości jest temperatura przemiany szklistej (t_g). Temperatura ta dotyczy powstawania struktur amorficznych w żywności na skutek bardzo szybkiego usunięcia wody na przykład podczas suszenia rozpryskowego. Postać amorficzna może występować zarówno jako bardzo lepkie szkło, jak i bardziej cieczopodobna struktura gumiasta. Przejście ze stanu szklistego do stanu gumiastego zachodzi w określonym zakresie temperatur. Przemiana szklista jest przemianą fazową drugiego rodzaju, zależną od czasu, temperatury i wilgotności. W literaturze temperatura przemiany szklistej podawana jest jako temperatura początkowa (t_g onset) lub środkowa (t_g midpoint) zakresu temperatur przemiany szklistej. Koncepcja przemiany szklistej zakłada, że produkt spożywczy jest najbardziej stabilny poniżej temperatury przemiany szklistej (t_g). Obniżenie stabilności produktu spożywczego występuje powyżej temperatury przemiany szklistej produktu z szybkością zależną od jego aktualnej temperatury (Górska i wsp. 2015, Pałacha i Sitkiewicz 2008). W przypadku maltodekstryn wartość temperatury przemiany szklistej jest odwrotnie proporcjonalna do równoważnika glukozowego (Pycia i wsp. 2016, Castro 2015). Zastosowanie maltodekstryn o wysokim DE ogranicza destrukcyjny wpływ powstającego wewnątrz kapsułki pęcherza pary wodnej na strukturę mikrosfery. Powstają wtedy kapsułki pozbawione widocznych zniszczeń mikroprzestrzeni zawierających olej, co redukuje jego obecność na powierzchni kapsułki. W praktyce kształt powstałej mikrokapsułki odbiega jednak od kulistego i są one podatne na odkształcenia mechaniczne oraz wzajemne sklejanie się ziaren proszku. To w znacznym stopniu pogarsza jakość końcową produktu (Ghani i wsp. 2017). Maltodekstryny o niskim równoważniku glukozowym mają wolniejsze tempo suszenia jednak szybciej wytwarzają powłokę szklistą niż te o wysokiej wartości DE (Werner

i wsp. 2007, Bhusari 2014, Premia i Sharma 2017). Stosowanie ich jako materiał strukturotwórczy skutkuje powstawaniem kapsułek pustych w środku lub rozsadzonych poprzez powstający w trakcie suszenia pęcherz pary wodnej (Ghani i wsp. 2017).

W kompozycji matrycy kapsułki materiał strukturotwórczy stosuje się wraz z emulgatorem. Razem z maltodekstrynami w charakterze emulgatorów emulsji typu o/w często stosowane są białka serwatkowe. W procesach mikrokapsułkowania białka serwatkowe mogą być stosowane jako samodzielny materiał emulgujący i strukturotwórczy jednak struktura matrycy białkowej powstającej w wyniku suszenia może być zbyt porowata, aby zapobiec wypłynięciu oleju na powierzchnię kapsułki. Efektywność kapsulacji jest niska nawet przy zastosowaniu procesu homogenizacji i rozbiciu kropel fazy tłuszczowej do średnicy poniżej mikrometra (Hogan i wsp. 2001). Koncentraty białek serwatkowych (*ang. Whey Protein Concentrate* WPC) oferowane są na rynku w postaci proszku najczęściej uzyskiwanego w wyniku suszenia rozpryskowego. Skład najpowszechniejszych preparatów zestawiono w tabeli 2.

Tab. 2. Skład chemiczny handlowych preparatów koncentratów białek serwatkowych (WPC)

Składnik w 100g produktu	WPC 50	WPC 75	WPC 80
białko	51,5	76,5	77,3
popiół	5,2	3,5	2,78
tłuszcz	4,4	4,5	5,46
laktoza	33,1	11,5	-
zawartość wody	1,8	4	4,26
Źródło	Rosenberg i Young (1993)		atest Polmlek

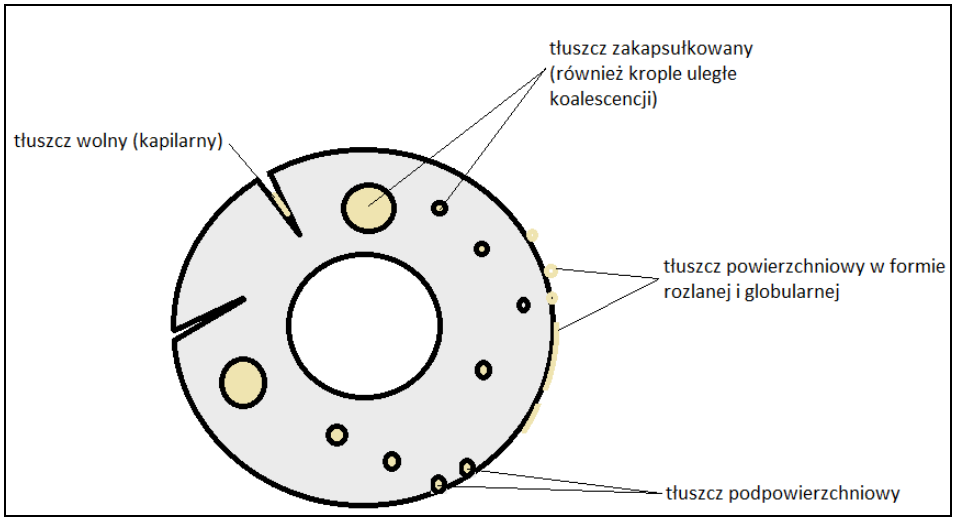
W przypadku użycia koncentratów białka w postaci proszku (WPC) do stabilizacji układów emulsyjnych nie można uniknąć wprowadzenia do układu dyspersyjnego niewielkich ilości laktozy, soli jak również tłuszczu mlekowego (Rosenberg i Young 1993).

Przed wykorzystaniem w celu stabilizacji układów emulsyjnych koncentraty białek serwatkowych należy poddawać procesowi uwadniania. Proces ten na ogół realizuje się w warunkach chłodniczych od kilku do kilkunastu godzin. Na rozpuszczalność białek ma wpływ m. in. temperatura oraz pH środowiska. Najmniejsza rozpuszczalność występuje w pobliżu punktu izoelektrycznego, w którym preparat wykazuje najsłabsze właściwości emulgujące (Chanamai i McClements 2002, Pelegrine

i Gasparetto 2005, Fachin i Viotto 2005**)**. Istotnym wyznacznikiem przydatności preparatu białkowego jako składnika kompozycji emulsji jest jego aktywność i pojemność emulgacyjna. Aktywność emulgacyjna określa zdolność białka do szybkiego adsorbowania się na granicy faz woda - olej podczas tworzenia emulsji oraz zapobiegania rozdzielaniu się układu na skutek flokulacji i koalescencji (Webb i wsp. 2002). Pojemność emulgacyjna określa jaka ilość oleju może być zemulgowana przez porcję preparatu białkowego. Obie wielkości są zależne od koncentracji emulgatora w dyspersji (Zayas i Lin 1989, Dickinson 2009). Badania prowadzone w zakresie określenia właściwości emulgacyjnych białek serwatkowych wskazują, że ich pojemność emulgacyjna jest ściśle powiązana z odczynem środowiska oraz obecnością soli. Najmniejszą pojemność emulgującą białka serwatkowe wykazują zakresie pH 3-5 (El-Desoki 2009, Ghanimah i Ibrahim 2018).

4.7 Efektywność kapsułkowania i znaczenie tłuszczu powierzchniowego

W procesie kapsułkowania hydrofobowych składników żywności głównym parametrem jakościowym, opisującym końcowy produkt jest efektywność kapsułkowania (*EE*). Wielkość ta opisuje ilość składnika hydrofobowego, jaka została zakapsułkowana w matrycy kapsułki w odniesieniu do ilości składnika w pierwotnej emulsji lub ogólnie w proszku (Frascareli i wsp. 2012). Hydrofobowy materiał rdzenia rozproszony w przestrzeni kapsułki, można podzielić na cztery frakcje. Wyróżnia się: wolny tłuszcz powierzchniowy, tłuszcz podpowierzchniowy, kapilarny oraz tłuszcz pochodzący z wnętrza cząstek, czyli zakapsułkowany (rys. 12.) (Vignolles i wsp. 2007).



Rys.12. Rozmieszczenie poszczególnych frakcji tłuszczu/rdzenia hydrofobowego w przestrzeni mikrokapsułki (na podstawie Vignolles i wsp. 2007)

Pod względem właściwości użytkowych mikrokapsułek najistotniejszą cechą jest obecność tłuszczu powierzchniowego jako frakcja, nie zabezpieczona przed wpływem czynników otoczenia. Metodami ekstrakcyjnymi możliwe jest określenie udziałów poszczególnych frakcji tłuszczu występujących w strukturze mikrokapsułek (Kima i wsp. 2005). Obecność tłuszczu powierzchniowego oraz wzajemne proporcje między jego rodzajami występującego w przestrzeni mikrokapsułek mają wpływ na proces odtwarzania pierwotnej struktury emulsji w trakcie jej rekonstytucji (Vega i Ross 2006).

4.8 Odtwarzanie emulsji z proszku

Odtwarzanie emulsji z proszku (rekonstytucja) jest procesem złożonym. Wyróżniamy następujące etapy: zwilżanie powierzchni ziaren proszku, migracja wody do wnętrza cząstek proszku, opadanie proszku w wodzie, rozpraszanie i rozpuszczanie struktury proszku. W procesie rekonstytucji emulsji z proszku ważne są warunki uwadniania, w tym temperatura procesu, czas i sposób mieszania (Domian 2011). W przypadkach kapsulacji oleju w matrycach zawierających maltodekstrynę i białka serwatkowe, obecność tłuszczu powierzchniowego chroni kapsułkę przed penetracją wody do ich wnętrza. Przekłada się to na pogorszenie zwilżalności proszku i możliwości szybkiego odtworzenia pierwotnej struktury emulsji. Poza tym na proces rekonstytukcji wpływa obecność białka na powierzchni kapsułki. Białka serwatkowe są

uważane za trudno zwilżalne ze względu na efekt pęcznienia w kontakcie z wodą. Jeżeli na powierzchni kapsułki znajduje się zbyt dużo białka, zjawisko pęcznienia utrudnia penetrację wody do jej wnętrza i rozpuszczanie składników matrycy (Gaiani i wsp. 2009).

Emulsja odtworzona w wyniku uwodnienia proszku może wykazywać odstępstwa pod względem mikrostruktury od tej przed suszeniem. Głównym parametrem, na jaki zwraca się uwagę a analizach procesu odtwarzania emulsji, jest wielkość kropel fazy zdyspergowanej w obu emulsjach (Dolloa i wsp. 2003, Christensen i wsp. 2001, Pedersen i wsp. 1998). Proszki wytworzone z emulsji cechujących się większą średnicą kropel fazy tłuszczowej ($d_{(0,5)}$ powyżej 1μm) po roztworzeniu w wodzie mogą tworzyć emulsje, w których przeciętny rozmiar kropel może być większy nawet kilkukrotnie względem emulsji pierwotnej. Ponadto charakter rozkładu wielkości kropel ulega zmianie z monodyspersyjnego na polidyspersyjny (Hogan i wsp. 2001, Drapała i wsp. 2017). Według cytowanych autorów przyczyną tego zjawiska jest koalescencja kropel tłuszczu podczas odtwarzania emulsji. Istotnym czynnikiem jest tutaj również rodzaj emulgatora, jaki zastosowano w pierwotnym układzie dyspersyjnym oraz stopień zakapsułkowania rdzenia (Avramenko i wsp. 2016).

5. Cel pracy

Celem pracy było przeprowadzenie weryfikacji hipotezy badawczej, że w wyniku roztworzenia proszku mikrokapsułek oleju wiesiołkowego otrzymanych w efekcie suszenia rozpryskowego układów emulsyjnych typu o/w następuje odtworzenie mikrostruktury emulsji pierwotnej. Zdecydowano, że do wytwarzania emulsji zostanie zastosowana technika membranowa.

Jako zadania szczegółowe przyjęto:

- Określenie wpływu najważniejszych zmiennych procesowych na mikrostrukturę i funkcjonalne właściwości fazy ciągłej emulsji;
- Dobór składu emulsji oleju z wiesiołka pod względem stabilności układu;
- Zaprojektowanie, zbudowanie i określenie parametrów eksploatacyjnych stanowiska doświadczalnego do wytwarzania emulsji metodą membranową;
- Dokonanie oceny struktury emulsji otrzymanych metodą membranową przed suszeniem rozpryskowym;
- Przeprowadzenie procesu suszenia rozpryskowego i ocenę struktury otrzymanych mikrokapsułek oleju z nasion wiesiołka w postaci proszku;
- Porównanie rozkładów wielkości cząstek w emulsjach odtworzonych z proszku z emulsjami poddawanymi suszeniu.

6. Materiał i metody badawcze

6.1 Materiał badawczy

Do przeprowadzenia doświadczeń zastosowano następujące materiały:

- MD - maltodekstryna niskoscukrzona ze skrobi ziemniaczanej w postaci proszku, o równoważniku glukozowym DE = 11,4. Producent PEPEES Łomża. Sucha masa proszku 96,2 % ± 0,12, zawartość węglowodanów 94g / 100g,
- WPC - koncentrat białek serwatkowych w proszku WPC-80. Producent Polmlek Lidzbark Warmiński. Sucha masa 98% ± 0,011,
- OLW- olej z nasion wiesiołka (*Oleum Oenotherae*) tłoczony na zimno. Producent Zielony Nurt,
- wodorotlenek sodu. Producent POCH S.A.

W procesie emulgowania membranowego zastosowano jednokanałową asymetryczną membranę ceramiczną INSIDE CéRAM™ o nominalnej średnicy porów 0,8 μm, średnicy zewnętrznej 0,01 m oraz długości 0,3 m. Producent TAMI INDUSTRIES.

6.2 Napięcie powierzchniowe

Wyznaczenie wartości napięcia powierzchniowego dyspersji wodnych WPC przeprowadzono metodą tensjometryczną za pomocą aparatu TSD Digital Tensiometer SER. NO. 140976 Gibertini. Pomiary wykonano dla dyspersji o ułamkach masowych WPC w granicach 0-0,1 w temperaturze 20°C przy pH 6,5, 7,0 i 8,0. Do wyznaczenia pH mieszanin zastosowano pH-metr ELMETRON CPC 401 z elektrodą EPC-1. Za wynik końcowy przyjmowano średnią arytmetyczną z trzech pomiarów wartości napięcia powierzchniowego wykonanych dla każdej próbki dyspersji.

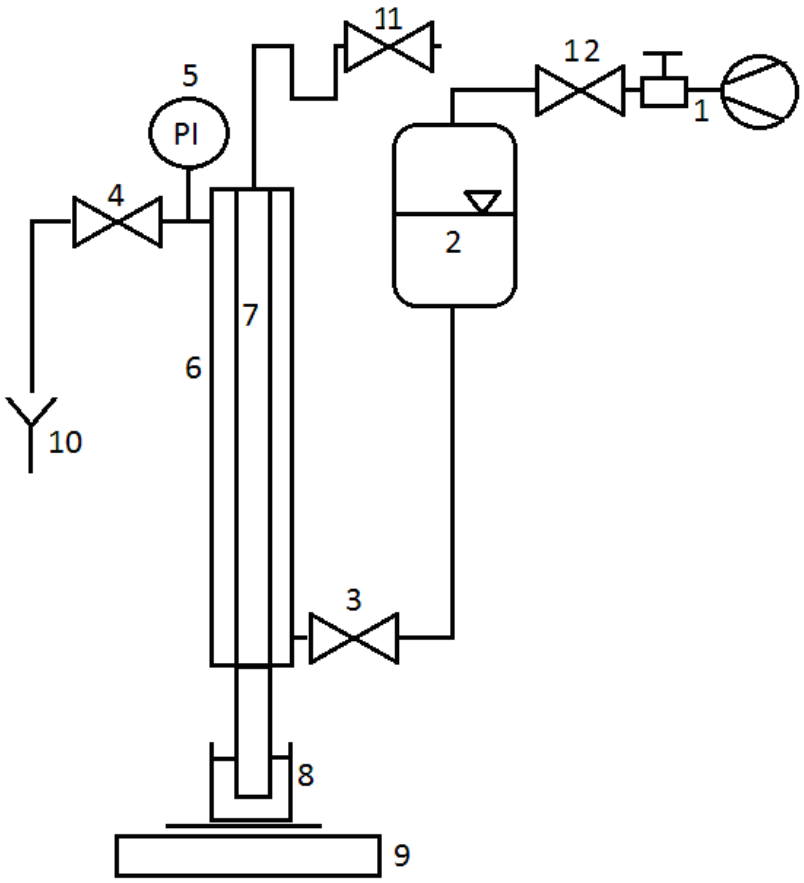
6.3 Oznaczenie pojemności emulgacyjnej dyspersji WPC

Pojemność emulgacyjną wodnej zawiesiny WPC w stosunku do OLW wyznaczano metodą konduktometryczną (Rutkowski i Kozłowska 1981, Kato i wsp. 1985). Oznaczenia prowadzono w jednakowej temperaturze 20˚C ±1˚C. Dla każdej próbki ułamek masowy emulgatora WPC w fazie wodnej wynosił 0,01, a pH 6,5, 7,0 lub 8,0. Wyznaczenie wartości pojemności emulgacyjnej WPC w stosunku do OLW wykonywano w następujący sposób: uwadnianą przez 15 minut zawiesinę WPC po korekcie wartości pH poddano procesowi homogenizacji przy ciśnieniu 12,5 MPa lub

25 MPa w temperaturze 25˚C ± 1˚C. Do 100g tak przygotowanej dyspersji stopniowo dodawano po 1g OLW jednocześnie homogenizując przez 60 s za pomocą homogenizatora Unidrive X1000D (Ingenieurburo CAT M. Zipperer GmbH) z głowicą homogenizującą T 10 typu rotor-stator. Po każdej dodanej porcji OLW i czasie homogenizacji dokonywano pomiaru przewodności elektrycznej próbki. Przyjęto, że gwałtowny spadek przewodności elektrycznej emulsji jest efektem zmiany typu emulsji z o/w w w/o i oznacza brak dalszej możliwości emulgowania tłuszczu przez daną ilość WPC. Pojemność emulgującą wyrażono w gramach oleju na gram preparatu WPC. Za wynik końcowy wartości pojemności emulgacyjnej przyjęto średnią wartość arytmetyczną z trzech powtórzeń dla każdej próbki.

6.4 Wyznaczanie wartości ciśnienia krytycznego oleju tłoczonego przez membranę

Wartość ciśnienia krytycznego w prowadzonych eksperymentach określano metodą bezpośrednią w warunkach statycznych, bez cyrkulującej cieczy. W celu uwzględnienia wpływu obecności środka powierzchniowo czynnego, membranę zwilżano od wewnętrznej strony dyspersją WPC. Ciśnienie krytyczne wyznaczono jako ciśnienie po stronie fazy olejowej, przy którym zatrzymuje się jej permeacja przez membranę ceramiczną. Eksperyment przeprowadzono na stanowisku badawczym przedstawionym schematycznie na rysunku 13.



Rys. 13. Schemat stanowiska badawczego do wyznaczania wartości ciśnienia krytycznego metodą bezpośrednią: 1- kompresor wyposażony w reduktor ciśnienia, 2- zbiornik OLW, 3, 4, 11, 12-zawory odcinające, 5- manometr, 6- korpus modułu membranowego, 7-membrana ceramiczna, 8-pojemnik z dyspersją WPC, 9-waga (d=0,01g), 10- drenaż

Wyznaczanie wartości ciśnienia krytycznego OLW przez membranę ceramiczną, zwilżoną dyspersją WPC, dokonano na podstawie wskazań manometru 5. W celu przeprowadzenia eksperymentu sporządzano wstępnie dyspersję WPC o ułamku masowym równym 0,05. Próbki przygotowywano poprzez roztworzenie WPC w wodzie, uwadnianie przez 15 minut z jednoczesną korektą pH na jednym z trzech poziomów: 6,5, 7,0 lub 8,0 oraz homogenizację przy ciśnieniu 25 MPa lub 12,5 MPa w temperaturze pokojowej. Przygotowaną próbką powlekano od wewnątrz membranę zamontowaną w module membranowym. Następnie całkowicie zalewano olejem wolną przestrzeń pomiędzy membraną a korpusem modułu oraz zwiększano ciśnienie w zbiorniku 2 do momentu wywołania permeacji oleju przez membranę. Następnie zamykano zawór 12 i obserwowano manometr 5 do momentu ustabilizowania się jego wskazań. Przyjmowano, że wartością ciśnienia krytycznego była średnia arytmetyczna

wartość ciśnienia wyznaczona z trzech powtórzeń eksperymentu dla każdej próbki dyspersji WPC.

6.5 Charakterystyka hydrodynamiczna stanowiska badawczego

Wyznaczone wartości ciśnienia krytycznego przy jakim rozpoczyna się permeacja OLW przez membranę w warunkach statycznych, należy odnieść do warunków ciśnieniowych panujących podczas procesu emulgowania. W tym celu określono wartości ciśnień występujące przed i za modułem membranowym w funkcji prędkości przepływu fazy ciągłej. Obliczono również wartości szybkości ścinania oraz wartości naprężeń stycznych w module membranowym przy odpowiadających im objętościowych strumieniach przepływu fazy ciągłej. Wartość szybkości ścinania obliczano z równania [2].

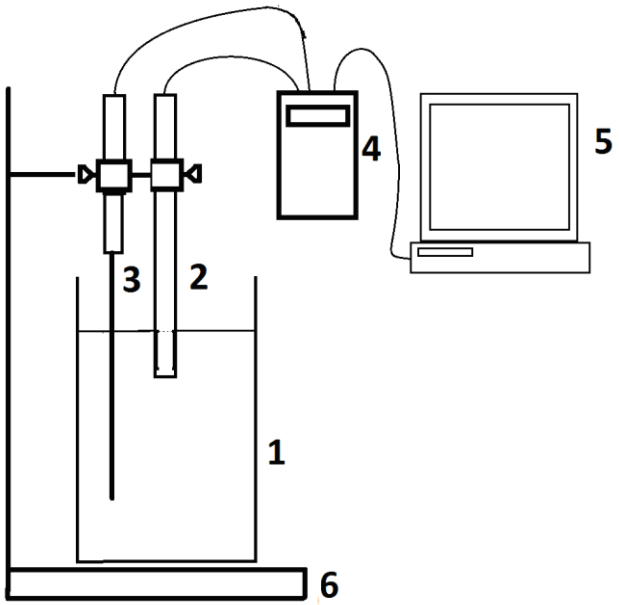
6.6 Dynamiczny współczynnik lepkości

Właściwości reologiczne emulsji przed suszeniem określano stosując reometr Rheolab QC firmy Anton Paar wyposażony w zestaw cylindrów współosiowych (CC 27d/D = 0,026657/0,04m). W celu wyznaczenia krzywej płynięcia emulsji dokonano pomiaru naprężenia stycznego przy zmieniających się szybkościach ścinania w zakresie od 0 do 300 s^{-1}, w temperaturach 20°C, 35°C i 50°C. Krzywe płynięcia opisywano równaniem Newtona w celu wyznaczenia wartości współczynnika lepkości dynamicznej η.

6.7 Ocena stabilności emulsji

W procesie mikrokapsułkowania składników hydrofobowych metodą suszenia rozpryskowego etapem pośrednim jest wytworzenie stabilnego, nierozwarstwiającego się układu emulsyjnego. Założeniem eksperymentu badającego stabilność próbek emulsji była niezmienna w czasie przewodność elektryczna próbki emulsji w jej całej objętości. Przyjęto założenie że, wydzielająca się na skutek różnicy gęstości pomiędzy fazami, faza olejowa z emulsji będzie zmniejszała przewodnictwo elektryczne, mierzone w górnej warstwie próbki (Bury wsp. 1995, Al-Malah i wsp. 2000). Stabilność próbek emulsji określano za pomocą układu pomiarowego przedstawionego schematycznie na rys.14. Odgazowaną próbkę emulsji w ilości 100 cm^3 umieszczano w naczynku pomiarowym o wymiarach $d_{wew.}$ = 0,04 m, h = 0,08 m. W trakcie pomiaru

rejestrowano równocześnie temperaturę i przewodność próbki w jej górnej warstwie za pomocą programu do transmisji danych CX 400/CX 500 v.5.0.



Rys. 14. Schemat układu do oznaczania stabilności emulsji: 1- naczynie szklane o pojemności 100cm^3, 2- elektroda konduktometryczna EC-60, 3- czujnik temperatury, 4- konduktometr ELMETRON CPC 411, 5- komputer rejestrujący odczyt przewodności, 6- statyw.

Pomiary konduktywności elektrycznej próbki rejestrowano co 60 sekund przez 4,5 h w temperaturze 23,2 ± 1,3˚C. Stabilność próbek określano odnosząc wartość końcowej konduktywności elektrycznej, po czasie 240 minut do jej wartości początkowej
i oznaczano jako indeks stabilności k_{240}. Indeks k_{240} obliczono posługując się następującą zależnością [6]:

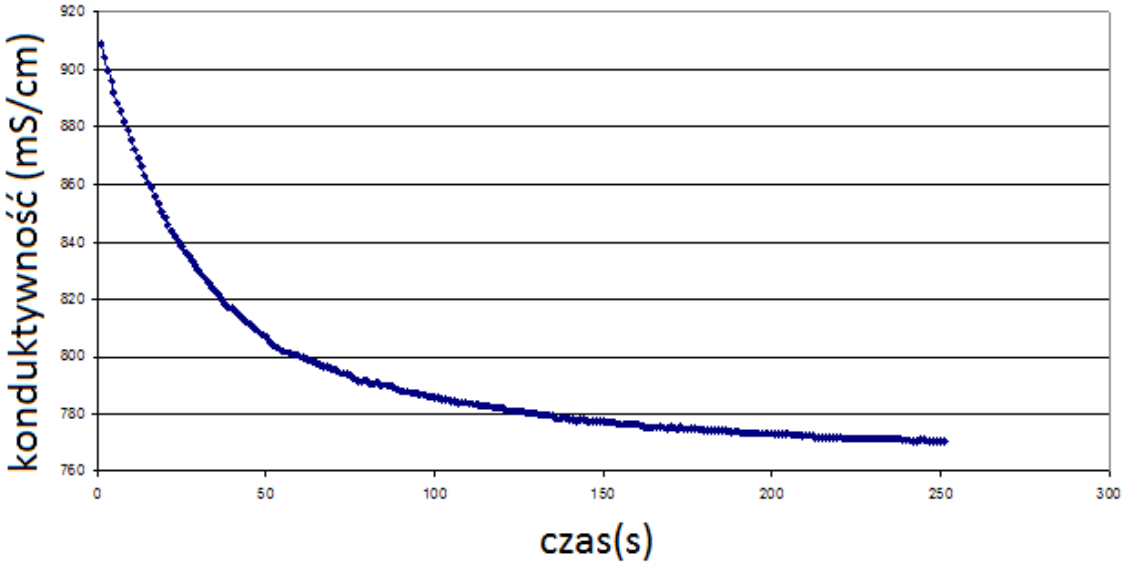
$$k_{240} = \frac{\kappa_{240}}{\kappa_0} \times 100\% \qquad [6]$$

gdzie:

κ_{240}- wartość konduktywności elektrycznej w górnej warstwie próbki emulsji po czasie 240 minut (mS cm^{-1}),

κ_0- wartość konduktywności elektrycznej w górnej warstwie próbki emulsji w momencie rozpoczęcia pomiaru (mS cm^{-1}).

Na rys. 15 przedstawiono przykład ilustrujący charakter zmian konduktywności elektrycznej próbki emulsji w czasie pomiaru.



Rys. 15. Zmiany konduktywności elektrycznej próbki podczas testu stabilności próbki emulsji wytworzonej w temperaturze 35ºC i 10-krotnej wartości ciśnienia krytycznego

W obliczeniach indeksu stabilności k_{240} odrzucano pierwsze 10 zarejestrowanych wskazań konduktometru.

6.8 Analiza wielkości cząstek w układach rozproszonych i proszkach

W celu analizy wielkości cząstek otrzymanych na poszczególnych etapach doświadczeń w dyspersjach oraz proszkach, stosowano pomiary metodą dyfrakcji laserowej za pomocą aparatu Mastersizer 2000 (Firmy Malvern Instruments Ltd.). Pomiary rozkładów wielkości cząstek w fazie ciągłej, emulsji i redyspergowanej emulsji prowadzono w środowisku wodnym. Rozkłady wielkości cząstek proszków oceniano po zdyspergowaniu próbki proszku w alkoholu izopropylowym. Za pomocą oprogramowania urządzenia wyznaczano następujące parametry:

- $d_{(0.1)}$ - średnica cząstek stanowiących do 10% objętości badanej próbki, (µm)
- $d_{(0.5)}$ - przeciętna średnica cząstek w badanym materiale, mediana, (µm)
- $d_{(0.9)}$ - średnica cząstek stanowiących do 90% objętości badanej probki, (µm)
- $d_{(32)}$ - średnica Sautera, średni rozmiar cząstek mierzony na podstawie ich powierzchni i objętości, (µm)

- $d_{(43)}$ - średnica de Brouckera, średni rozmiar cząstek mierzony na podstawie ich objętości (μm)
- SSA- pole powierzchni próbki w odniesieniu do jej masy (m^2/g),
- *Span*- rozpiętość rozkładu wielkości cząstek, wyrażany równaniem [7]:

$$Span = \frac{d_{(0.9)} - d_{(0.1)}}{d_{(0.5)}} \qquad [7]$$

Na podstawie uzyskanych wyników oceniano wpływ parametrów procesowych na rozkłady wielkości cząstek w układach rozproszonych i mikrokapsułek w proszkach.

6.9 Mikroskopowa analiza struktury próbek emulsji i proszków

Oceny mikrostruktury emulsji dokonywano na podstawie zdjęć próbek emulsji zarejestrowanych z mikroskopu optycznego Delta Optical Genetic AV wyposażonego w kamerę HDCE-50 B oraz oprogramowanie rejestrujące obraz. Oceny wewnętrznej struktury proszków dokonywano na podstawie zarejestrowanych obrazów wykonanych przy pomocy skaningowego mikroskopu elektronowego (SEM) Quanta 200 firmy FEI. Analizę struktury wewnętrznej kapsułek przeprowadzono przy wykorzystaniu mikroskopu biologicznego ST 111 wyposażonego w kamerę cyfrową Nikon DS Fi1.

6.10 Charakterystyka proszku mikrokapsułek oleju z wiesiołka

Określenie zawartości tłuszczu powierzchniowego i całkowitego w proszkach wykonano metodą wielostopniowej ekstrakcji rozpuszczalnikiem organicznym (Folch i wsp. 1957). W procesie oznaczania zawartości tłuszczu całkowitego w próbach proszków, ekstrahentem była mieszanina chloroform-metanol w stosunku objętościowym 2:1. Ekstrakcję na każdym stopniu prowadzono przez 20 minut w temperaturze pokojowej przy ciągłym mieszaniu. Tłuszcz powierzchniowy ekstrahowano n-heksanem. Ekstrakcje na każdym stopniu prowadzono przez 5 minut w temperaturze pokojowej. Masa próbek proszków użytych w oznaczeniu wynosiła 5,0 g ± 0,2 g, natomiast masa rozpuszczalnika 20 ± 0,2 g na każdym stopniu. Rafinat i ekstrakt rozdzielano przy użyciu wirówki laboratoryjnej MPW-350R przy częstości obrotów 4500 min^{-1} w czasie 15 min. Ilość tłuszczu wyekstrahowanego z próbek proszków określano oznaczając suchą masę poszczególnych ekstraktów w temperaturze

105˚C za pomocą wagosuszarki MAX 60/WM firmy RADWAG. Liczba stopni ekstrakcji była uzależniona od wyniku analizy zawartości suchej masy ekstraktów z poszczególnych stopni. W przypadku, gdy sucha masa badanego ekstraktu była poza zakresem pomiarowym urządzenia, uznawano liczbę stopni za wystarczającą i w obliczeniach nie uwzględniano tej porcji rozpuszczalnika. Za wynik końcowy zawartości tłuszczu w ekstrakcie przyjmowano średnią arytmetyczną wartość suchej masy z trzech powtórzeń wykonanych dla ekstraktów uzyskanych w każdym stopniu. Zawartość tłuszczu całkowitego i powierzchniowego obliczano na podstawie bilansu masowego procesu ekstrakcji wyrażonego wzorem [8]:

$$F = \frac{\sum E_{n+1} y_{n+1}}{m_p} \times 100 \qquad [8]$$

gdzie:

F - ilość tłuszczu całkowitego lub powierzchniowego (%),

E_{n+1} - masa rozpuszczalnika w każdym stopniu ekstrakcji (g),

y_{n+1} - ułamek masowy tłuszczu w ekstrakcie w każdym stopniu (-),

m_p - masa próbki proszku użytego do ekstrakcji (g).

6.11 Efektywność mikrokapsułkowania

W celu określenia wpływu parametrów emulgowania membranowego na jakość otrzymanych mikrokapsułek oznaczano w nich zawartość powierzchniowego i całkowitego OLW oraz obliczano efektywność mikrokapsułkowania (*EE*) OLW w matrycy kapsułki według następującego wzoru [9] (Jafari i wsp. 2007, Tonon i wsp. 2011, Toure i wsp. 2011, Anwar i Kunz 2011):

$$EE = \frac{\left(T_C - T_P\right)}{T_C} \times 100 \qquad (\%) \qquad [9]$$

gdzie:

EE – efektywność mikrokapsułkowania (%),

T_C – tłuszcz całkowity (g),

T_P – tłuszcz powierzchniowy (g).

6.12 Odtwarzanie emulsji z proszku

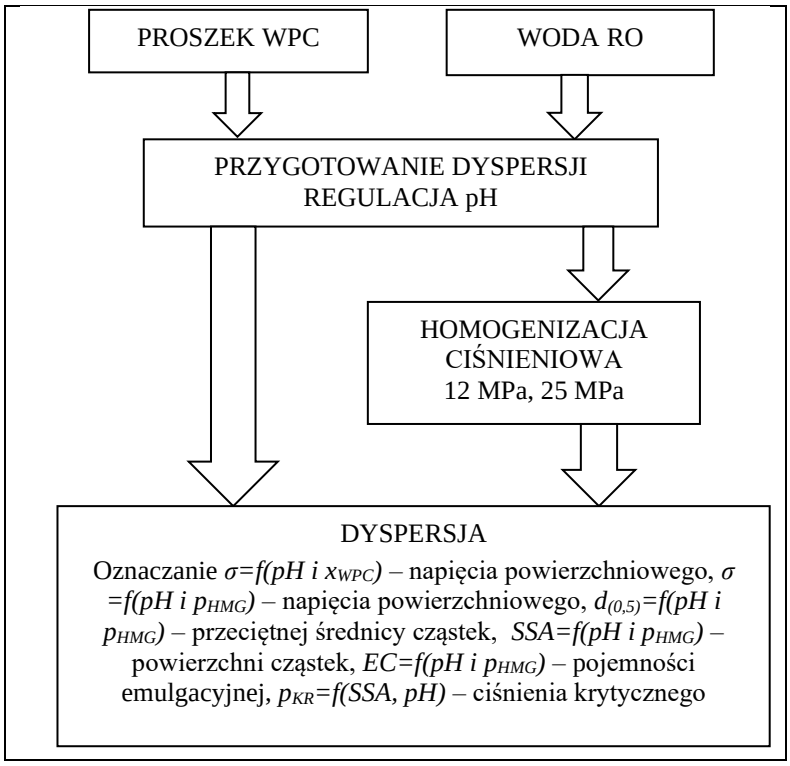
Mikrokapsułki OLW otrzymywane podczas suszenia rozpryskowego próbek emulsji uwadniano ponownie 24 h po procesie suszenia. Roztwarzanie proszku prowadzono w wodzie w temperaturze 20 ºC przy ciągłym mieszaniu. Sucha masa emulsji wynosiła 30%. W tak uzyskanych próbkach badano rozkłady wielkości kropel OLW oraz wyznaczano wartość indeksu stabilności k_{240}.

6.13 Metody obliczeniowe

W trakcie analizy wyników przeprowadzonych eksperymentów wykorzystano oprogramowanie pakietu MS Office Excel 2010, programy Statistica PL (StatSoft® V.12) i PeakFit v.2.01 (Jandel Scientific). Dane pochodzące ze wskazań konduktometrów rejestrowano za pomocą oprogramowania dołączonego do konduktometru ELMETRON CPC 411.

6.14 Przebieg części doświadczalnej

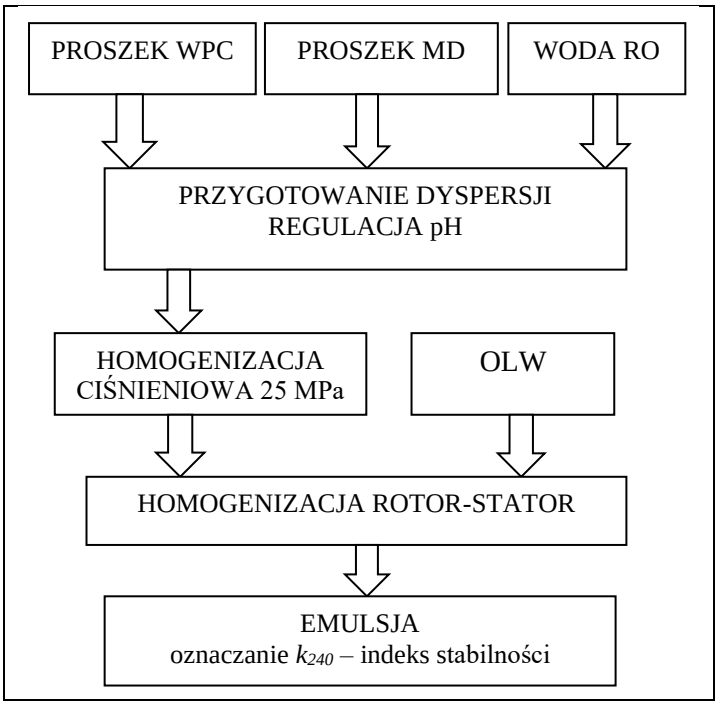
Badania procesu kapsułkowania oleju z nasion wiesiołka podzielono na 3 etapy. W pierwszym etapie, przedstawionym schematycznie na rys. 16, określono optymalne warunki przygotowania dyspersji WPC będącego składnikiem fazy ciągłej układu emulsyjnego. Proces przygotowania WPC obejmował kolejno: dyspergowanie proszku w wodzie, korektę pH powstałej zawiesiny, hydratację przez określony czas oraz homogenizację ciśnieniową w celu rozwinięcia powierzchni drobin WPC w powstałej dyspersji. Podczas pierwszego etapu analizowano wpływ czasu uwadniania WPC, pH środowiska i ciśnienia homogenizacji na rozkład wielkości cząstek białka i powierzchnię właściwą SSA w fazie wodnej oraz oznaczano wartość napięcia powierzchniowego powstałych układów.



Rys. 16. Schemat blokowy przebiegu doświadczeń w pierwszym etapie badań

W tym celu sporządzano wodne dyspersje WPC, w których białko ulegało hydratacji. Dokonywano również korekty pH powstałej dyspersji. Sporządzano układ w ilości 2,0 kg, o ułamku masowym WPC równym 0,05. Uwadnianie prowadzono w temperaturze pokojowej przez 15 min lub 24 h przy ciągłym mieszaniu w zbiorniku o pojemności 3 dm^3 przy stałej prędkości obrotowej mieszadła zębatego, wynoszącej 750 min^{-1}. Po tym czasie wodną dyspersję poddawano procesowi homogenizacji ciśnieniowej w laboratoryjnym homogenizatorze „Panda" firmy Niro Soavi. Proces homogenizacji prowadzono na jednym z dwóch poziomów wartości ciśnienia 25 MPa i 12,5 MPa w temperaturze 22 ± 2 ºC. W tak przygotowanych zawiesinach WPC określano rozkłady wielkości cząstek metodą dyfrakcji laserowej z wykorzystaniem aparatu Masersizer 2000 (Malvern Instruments Ltd.) oraz wartość napięcia powierzchniowego za pomocą aparatu TSD Digital Tensiometer SER. NO. 140976 Gibertini. Dla porównania rozkładów wielkości cząstek i napięcia powierzchniowego wykonano próby odniesienia bez korekty pH i procesu homogenizacji.

W drugim etapie badań wyznaczono optymalne parametry wytwarzania emulsji OLW za pomocą homogenizatora Unidrive X1000D (Ingenieurburo CAT M. Zipperer GmbH) z głowicą homogenizującą T 10 typu rotor-stator. Schemat postępowania w tym etapie przedstawiono na rys.17.



Rys. 17. Schemat blokowy przebiegu doświadczeń w drugim etapie badań

Analizowano wpływ takich wielkości jak: stosunek WPC do OLW, pH fazy ciągłej emulsji, szybkości ścinania generowanej przez głowicę homogenizatora oraz temperatury procesu na indeks stabilności k_{240} powstałej emulsji. Indeks stabilności k_{240} określano metodą konduktometryczną. Szybkość ścinania w głowicy homogenizatora typu rotor-stator obliczano z równania [10] (Paul i wsp. 2003):

$$\dot{\gamma} = \frac{v_r}{s} \qquad [10]$$

gdzie:

$\dot{\gamma}$ - szybkość ścinania (s^{-1}),

v_r - prędkość liniowa punktu na powierzchni rotora (m/s),

s - szerokość szczeliny pomiędzy rotorem a statorem (m).

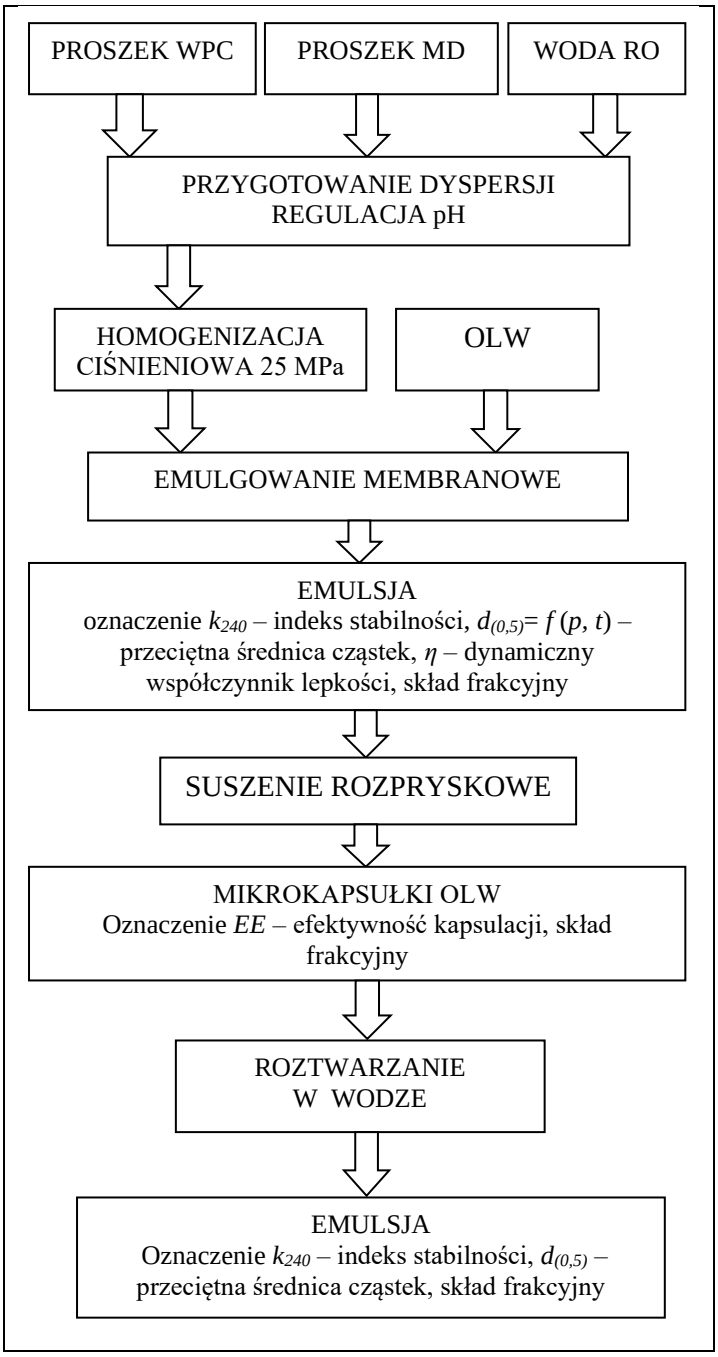
Podczas wyznaczania odpowiednich warunków emulgowania założonymi zmiennymi niezależnymi były: proporcja OLW do WPC, temperatura oraz szybkość ścinania w głowicy homogenizatora. Natomiast zmienną zależną był indeks stabilności k_{240} otrzymanej emulsji. Poziomy zmiennych przedstawiono w tabeli 3.

Tab. 3. Zestawienie parametrów wejściowych dla procesu emulgowania w skali laboratoryjnej

Temperatura t (°C)	Masowy stosunek OLW/WPC (kg/kg)	Szybkość ścinania $\dot{\gamma}$ (s^{-1})
20	0,5	3930
35	1	x
50	1,5	7860

Proces emulgowania pojedynczej próbki prowadzono przez 300 s. Zawiesinę WPC przygotowywano stosując optymalne parametry, określone w pierwszym etapie doświadczeń. Do dyspersji WPC dodawano maltodekstrynę (MD) a następnie po jej rozpuszczeniu – olej OLW. Następnie mieszaninę przy wykorzystaniu łaźni wodnej doprowadzano do założonej temperatury i homogenizowano za pomocą urządzenia typu rotor-stator. Homogenizację prowadzono przy szybkościach ścinania na jednym z dwóch poziomów: 3930 s^{-1} lub 7860 s^{-1}. Wartości te odpowiadały szybkościom ścinania, jakie można wygenerować na stanowisku membranowym podczas emulgowania OLW przy objętościowym przepływie fazy ciągłej równym 350 dm^3/h i 700 dm^3/h. Po procesie emulgowania próbki doprowadzano do temperatury 20°C, przelewano do kolby próżniowej i odgazowywano przez obniżenie ciśnienia. Następnie przelewano próbkę do naczynka pomiarowego w celu wyznaczenia wartości indeksu stabilności k_{240}.

W trzecim etapie prowadzono proces emulgacji membranowej OLW, suszenie rozpryskowe otrzymanych emulsji i jej odtwarzanie w wodzie z powstałego proszku zgodnie ze schematem przedstawionym na rys. 18.

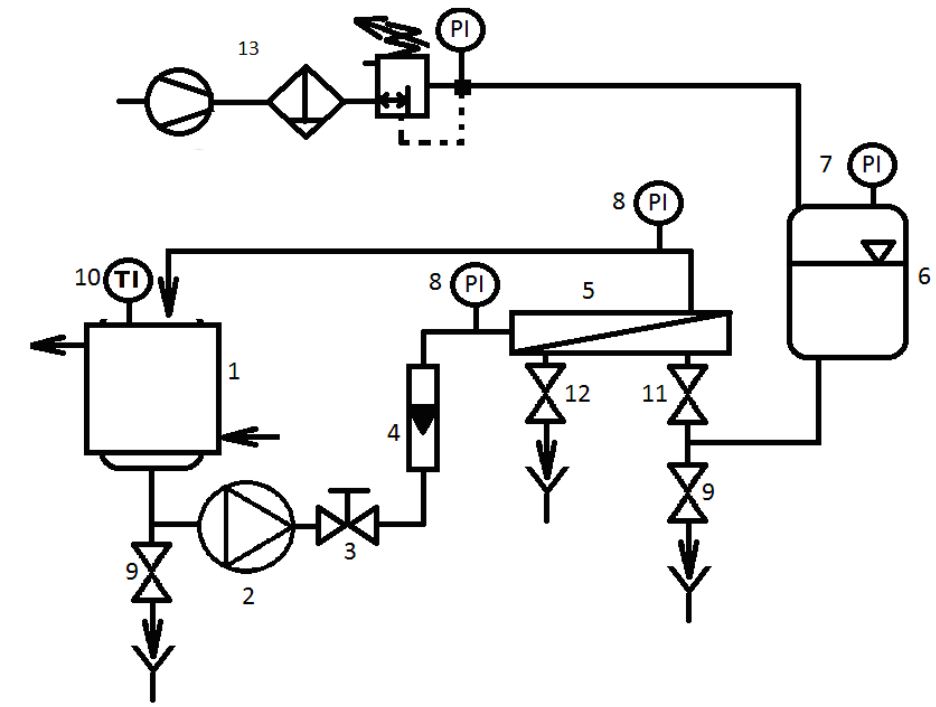


Rys. 18. Schemat blokowy przebiegu doświadczeń w trzecim etapie badań

W każdym wariancie doświadczenia wytwarzano emulsje w ilości 3 kg.

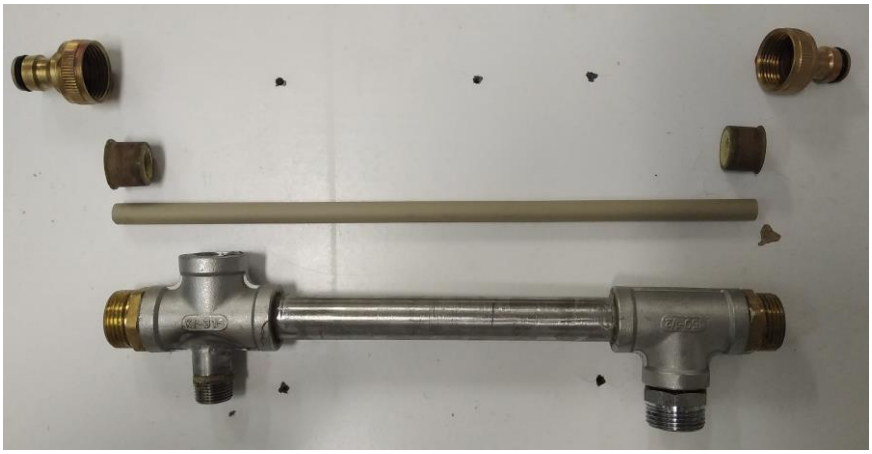
6.15 Stanowisko doświadczalne do emulgacji membranowej

Emulsje OLW wytwarzano stosując asymetryczną membranę ceramiczną firmy TAMI Industries zamontowaną w module membranowym znajdującym się na stanowisku doświadczalnym. Główne elementy stanowiska przedstawiono na rys.19.



Rys. 19. Schemat stanowiska do wytwarzania układów emulsyjnych metodą emulgowania membranowego: 1- zbiornik z płaszczem, 2- pompa cyrkulacyjna, 3- zawór regulacyjny, 4- rotametr, 5- moduł membranowy, 6- zbiornik ciśnieniowy, 7 i 8- manometry, 9- zawór drenażowy, 10- termometr, 11,12- zawory odcinające, 13- kompresor z reduktorem ciśnienia

Podczas procesu emulgowania membranowego fazę ciągłą i powstającą emulsję przetłaczano wewnętrznym kanałem membrany zamontowanej w korpusie ze stali nierdzewnej (Rys. 20.).



Rys. 20. Membrana ceramiczna wraz z korpusem i uszczelnieniem.

Wyznaczone wartości ciśnienia krytycznego należało odnieść do warunków ciśnieniowych panujących podczas procesu emulgowania. W tym celu określono wartości ciśnień występujące przed i za modułem membranowym w funkcji prędkości przepływu fazy ciągłej i odpowiadające im wartości szybkości ścinania przy powierzchni membrany. Charakterystykę hydrodynamiczną stanowiska przedstawiono w tabeli 4:

Tab. 4. Parametry pracy membranowego stanowiska doświadczalnego

Prędkość liniowa przepływu fazy ciągłej/emulsji v (m/s)	Ciśnienie na wejściu do modułu p_1 (MPa)	Ciśnienie na wyjściu z modułu p_2 (MPa)	Szybkość ścinania w module membranowym $\dot{\gamma}$ (s^{-1})
1,96	0,05	0,02	2619,8
2,95	0,07	0,05	3929,8
3,93	0,1	0,06	5239,7
4,91	0,14	0,09	6549,6
5,89	0,18	0,11	7859,5
6,88	0,22	0,14	9169,4
7,86	0,24	0,17	10479,3

Fazę olejową OLW przetłaczano przez ściankę membrany przy ciśnieniu roboczym będącym wielokrotnością uprzednio wyznaczonej wartości ciśnienia krytycznego. Proces emulgowania membranowego przy założonych parametrach powtarzano dwukrotnie przyjmując jako zmienne niezależne: temperaturę procesu emulgowania, ciśnienie wtłaczania OLW (rozumiane jako krotność wartości ciśnienia krytycznego). Zmiennymi zależnymi były: indeks stabilności k_{240} oraz średnica Sautera $d_{(32)}$ otrzymanych kropel OLW emulsji. Doświadczenia prowadzono przy zachowaniu stałej szybkości ścinania przy powierzchni membrany $\dot{\gamma}$ = 7860 s^{-1}, odpowiadającej strumieniowi objętościowemu cieczy $\dot{V}$ = 1,67·10 $^{-4}$ m^3/s, przy średniej prędkości przepływu v = 5,89 m/s. Plan doświadczenia wygenerowano za pomocą programu Statistica PL (StatSoft® V.12), a poziomy zmiennych niezależnych przedstawiono w tabeli 5.

Tab. 5. Wejściowe zmienne niezależne w eksperymentach podczas emulgowania membranowego

Temperatura	Ciśnienie wtłaczania OLW
t (°C)	*N* p_{KR}*(-)*
35	2
20	2
35	6
50	6
50	10
35	10
20	10
20	6
50	2

6.16 Suszarnia rozpryskowa

Otrzymane w procesie emulgowania emulsje OLW poddawano następnie mikrokapsułkowaniu metodą suszenia rozpryskowego. Do tego celu wykorzystywano suszarnię rozpryskową (rys. 21.) , będącą na wyposażeniu Katedry Inżynierii, Aparatury Procesowej Biotechnologii Żywności UWM w Olsztynie.



Rys. 21. Suszarnicza wieża rozpryskowa (producent Zahn u. Co. Niemcy)

Wymiary części cylindrycznej komory suszarniczej: średnica wewnętrzna - 1,5 m, wysokość 1,5 m, wysokość części stożkowej 1,5 m.

Komora suszarni jest wyposażona w rotacyjny mechanizm rozpryskowy (rys.22.). Średnica dysku mechanizmu równa jest 0,2 m, natomiast jego znamionowa częstość obrotów wynosi 14700 min^{-1}.



Rys. 22. Rotacyjny mechanizm rozpryskowy w doświadczalnej suszarni rozpryskowej

Separacja proszku od zużytego powietrza i jego odbiór odbywała się w cyklonie wyposażonym w kolektor proszku (rys. 23.)



Rys. 23. Cyklon wieży suszarniczej wraz z kolektorem proszku

Urządzenie pozwala prowadzić proces suszenia rozpryskowego z wydajnością odparowania wody do 20 kg/h. Górna wartość temperatury powietrza wlotowego przy której można prowadzić proces suszenia wynosi 145 ºC.

Następnie mikrokapsułki OLW otrzymane podczas suszenia rozpryskowego regenerowanego w wodzie w temperaturze 20 ± 2°C 24 h po suszeniu. Proces roztwarzania mikrokapsułek prowadzono przy ciągłym mieszaniu, przy czym odtwarzane emulsje posiadały zawartość suchej masy równą suchej masie emulsji przed suszeniem, czyli 30% mas. W uzyskanych próbkach emulsji badano rozkłady wielkości kropel OLW oraz wyznaczano wartość indeksu stabilności k_{240}.

7. Wyniki eksperymentów i ich analiza

7.1 Etap 1- charakterystyka fazy ciągłej emulsji

Ważnym czynnikiem jakości produktu wieloskładnikowego jest jego struktura, o której decydują właściwości strukturalne poszczególnych faz i składników (Lu i wsp. 2019). Prawidłowość ta jest słuszna zwłaszcza dla produktów spożywczych, przy czym w szczególności odnosi się ona do postaci konsumpcyjnej, która może być różna od postaci handlowej. Na przykład produkty kupowane w postaci proszku najczęściej są spożywane po roztworzeniu w wodzie, dlatego warunkiem decydującym o jego akceptacji może być struktura odtworzonego układu emulsyjnego sprzed suszenia.
Na etapie przygotowania fazy ciągłej emulsji skoncentrowano uwagę na określeniu fizykochemicznych i funkcjonalnych właściwości dyspersji białek serwatkowych WPC w wodzie. Używany w doświadczeniach proszek WPC-80 produkowany jest w wyniku suszenia rozpryskowego. Już w 1973 roku badania Morr i wsp. (1973) wykazały, że takie preparaty białkowe mogą zawierać nawet do 50% białka zdenaturowanego termicznie, które uwadnia się słabiej niż białko natywne (Heino i wsp. 2007). Podniesienie wartości pH powyżej 7,0 sprawia, że białka cieplnie zdenaturowane ulegają solubilizacji, co powoduje poprawę ich właściwości emulgujących (El-Salam i wsp. 2009, Demetriades i wsp. 1997). Obserwacje cytowanych autorów sprawiły, że na wstępie zwrócono uwagę na zmiany napięcia powierzchniowego σ dyspersji wodnej białek WPC przy zmianach pH w zakresie 6,5 ÷ 8,0.

7.1.1 Napięcie powierzchniowe – wpływ koncentracji WPC i pH dyspersji

Wartości napięcia powierzchniowego σ wodnych dyspersji białka serwatkowego cechowały się zmiennością w zależności od przyjętych parametrów dyspersji. W tabeli 6 zestawiono średnie wartości wyznaczanej wielkości.

Tab. 6. Napięcie powierzchniowe wodnych dyspersji białek serwatkowych w zależności od pH i koncentracji proszku WPC

Koncentracja x_{WPC}	pH		
	6,5	7,0	8,0
0,0125	66,93 ± 0,04	65,37± 0,03	64,23± 0,05
0,025	60,74± 0,02	59,34± 0,07	58,35± 0,04
0,050	55,12± 0,05	54,16± 0,05	53,53± 0,07
0,100	54,79± 0,01	53,24± 0,02	52,86 ± 0,09

Układ danych: średnia ± odch. standardowe

Napięcie powierzchniowe analizowanych dyspersji WPC σ mieściło się w zakresie 52,68 ÷ 66,93 mN/m przy średniej 58,19 mN/m. Najwyższe napięcie powierzchniowe posiadały układy o najniższej zawartości białka i dolnej wartości pH. Pomimo stosunkowo niewysokiej zmienności danych liczbowych wyrażającej się współczynnikiem zmienności równym 8,48% wpływ obu rozpatrywanych zmiennych niezależnych – tj. koncentracji proszku WPC i pH układu okazał się statystycznie istotny na poziomie $p \leq 0,05$. W tabeli 7 zamieszczono wyniki analizy wariancji danych zawartych w tab. 6 .

Tab. 7. Wyniki analizy wariancji (ANOVA) zmienności napięcia powierzchniowego dyspersji białek WPC w wodzie

Źródło zmienności	Suma kwadratów SS	Stopnie swobody	Średni kwadrat MS	Test F	Poziom istotności p
Wyraz wolny	121912,0	1	121912,0*	54929752	0,000000
Odczyn pH (x)	29,2	2	14,6*	6585	0,000000
Koncentracja $x_{WPC}(y)$	822,4	3	274,1*	123515	0,000000
Interakcja pH × x_{WPC}	1,2	6	0,2*	91	0,000000
Błąd	0,1	24	0,0		

** czynnik istotny na poziomie $p \leq 0,05$*

Wyniki obliczeń dowodzą, że czynnikiem decydującym o wartości napięcia powierzchniowego układu stanowiącego fazę wodną docelowej emulsji jest koncentracja białek. Wpływ pH w rozpatrywanym zakresie był słabszy, chociaż statystycznie istotny. Charakter tej zależności przybliżono modelem regresyjnym:

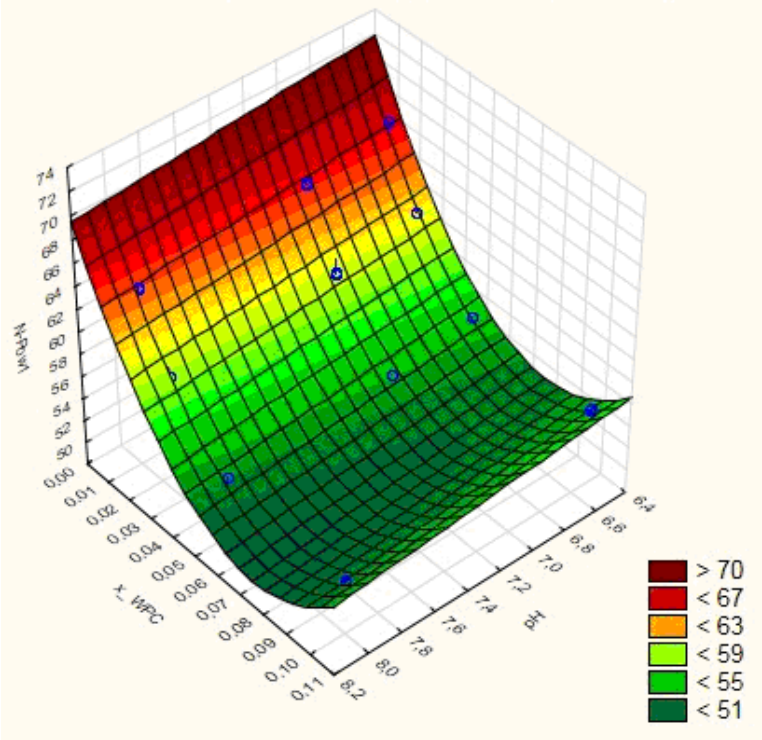
$$\sigma = 80{,}5188 - 1{,}35296\,x - 506{,}16y + 3342{,}1y^2 \qquad [10]$$

gdzie:

x- pH układu,

y- koncentracja WPC w dyspersji.

Równanie [10] tłumaczy ponad 98 % (R^2 = 0,984) zmienności napięcia powierzchniowego σ zmianami pH i koncentracji proszku WPC w dyspersji. Na rys. 24 przedstawiono graficznie powierzchnię odpowiedzi, która wyraża dopasowanie równania [10] do danych empirycznych. Wykres jednoznacznie ilustruje zmniejszanie się napięcia powierzchniowego układu ze wzrostem udziału białka i wartości pH dyspersji, przy czym wpływ koncentracji białka jest dominujący. Dowodem tego jest stromizna pochylenia powierzchni odpowiedzi i wyniki obliczeń zawarte w tab. 7.



Rys. 24. Powierzchnia odpowiedzi dla zależności między napięciem powierzchniowym dyspersji WPC a pH i koncentracją proszku x_{WPC} w dyspersji

Krzywizna powierzchni odpowiedzi wykazuje, że przy ułamku masowym białka w dyspersji poniżej 0,05 charakter zmian napięcia powierzchniowego wraz ze wzrostem stężenia WPC zmienia się i następuje tendencja do zwiększania się wartości σ. Przyjęto

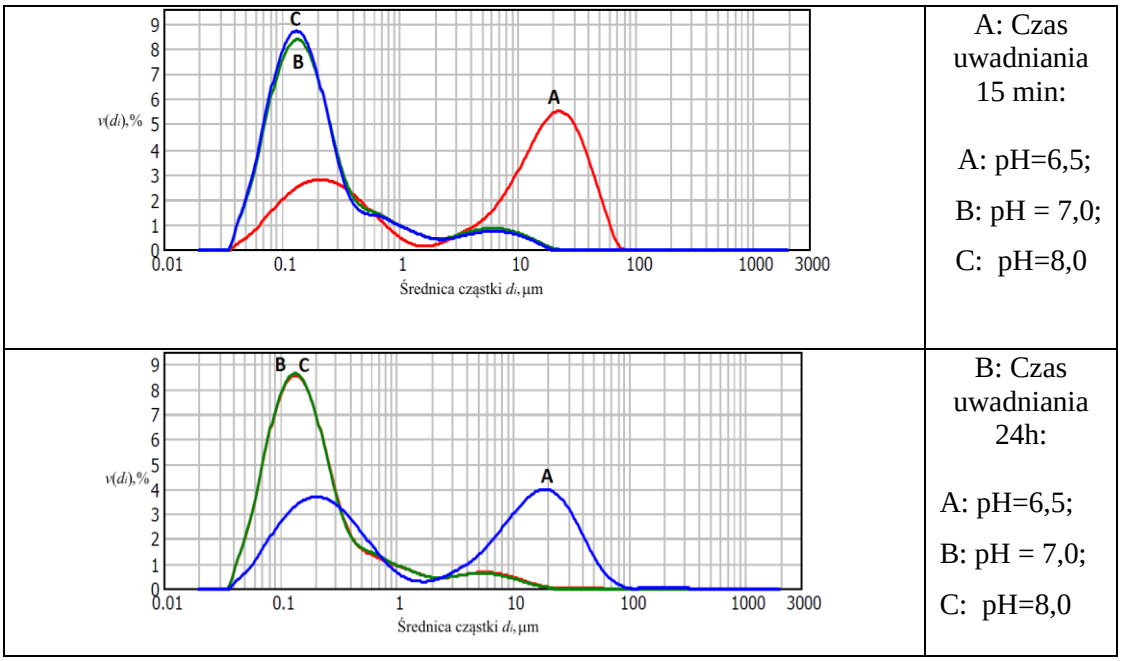
zatem, że przy ułamku masowym WPC na poziomie 0,05 osiągana jest krytyczna wartość koncentracji i dalsze zwiększanie ilości białka w dyspersji nie wpływa już na obniżenie wartości napięcia powierzchniowego. Wyniki przeprowadzonych doświadczeń są zgodne z danymi zawartymi w pracy Gonzales-Tello i wsp. (2009), którzy również badali właściwości powierzchniowe roztworów wodnych preparatów białkowych. W dalszych eksperymentach, w których dyspersja białek WPC miała pełnić rolę emulgatora, stosowano układ o ułamku masowym białka WPC równym 0,05.

7.1.2 Rozkład wielkości cząstek w dyspersji białek WPC

Podczas wytwarzania emulsji typu o/w stabilizowanych białkami szczególnie istotną rolę odgrywa proces uwadniania dyspersji proszków suszonych rozpryskowo powodujący rozwinięcie powierzchni właściwej cząstek zdolnych do adsorpcji na powierzchni kropel oleju. Jeżeli białko ma pełnić rolę czynnika emulgującego pożądane jest otrzymanie układu koloidalnego o jak najmniejszych cząstkach białek (Taha i wsp. 2020).

W literaturze opisane są różne programy temperaturowo – czasowe tej operacji. Praktykuje się wielogodzinną hydratację preparatów proszkowych od 4 do12 h w temperaturze 4ºC (Li i wsp. 2017, Turasan i wsp. 2015, Huynh i wsp. 2008), ale również w temperaturze 20ºC (Britten i Giroux 1991). Celem hydratacji białka jest osiągnięcie jak największego stopnia dyspersji cząstek protein w układzie.

Zmiany napięcia powierzchniowego były prawdopodobnie wyrazem zmian strukturalnych w dyspersjach WPC zachodzących w różnych warunkach. Z tego powodu dokonano analizy rozkładów wielkości cząstek wodnych dyspersji białek o ułamku masowym x_{WPC} = 0,05, w wyniku której stwierdzono, że dyspersje te charakteryzuje szeroki rozkład wielkości cząstek, obejmujący przedział od 0,035 do 79,433 μm. Na rys. 25 przedstawiono wykresy rozkładów wielkości cząstek dla dyspersji WPC o ułamku masowym x_{WPC} = 0,05, uwadnianych w ciągu 15 minut i 24 h przy różnym pH. Uwadnianie prowadzono w warunkach ciągłego mieszania mieszadłem zębatym przy zachowaniu stałej częstości obrotowej wynoszącej 500 min^{-1}.



Rys. 25. Rozkłady wielkości cząstek dyspersji WPC po 15 minutach i 24 godzinach hydratacji przy różnym pH

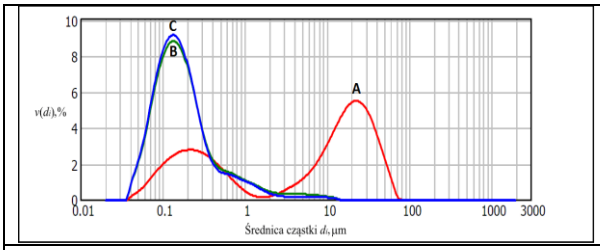
Zarówno po 15 minutach, jak i po 24 godzinach uwadniania w pH=6,5 charakter rozkładu wielkości cząstek w dyspersji WPC był bimodalny. W obu przypadkach stwierdzano występowanie dwóch frakcji w przedziałach rozmiarów cząstek 0,04 µm ÷ 1,6 µm oraz 1,9 µm ÷ 80 µm. Podwyższenie wartości pH spowodowało znaczną redukcję przeciętnej średnicy cząstek (tabela 8). We wszystkich dyspersjach o pH 7,0 i 8,0 bez względu na czas uwadniania rozkład wielkości cząstek WPC ujawnia jedną dominującą frakcję w przedziale średnic cząstek 0,0035 µm - 1,6 µm. Wydłużenie czasu uwadniania WPC nie miało więc wpływu na zmniejszenie rozmiarów cząstek fazy rozproszonej.

Właściwości funkcjonalne wodnych dyspersji białek można poprawić poprzez zastosowanie obróbki mechanicznej stosując proces TMA (*Tribomechanical Micronization and Activation*), np. z wykorzystaniem mikronizatora tarczowego (Herceg i wsp. 2002, 2005). Wykazano, że poprzez działanie sił ścinających na dyspersje bialek można uzyskać poprawę ich właściwości funkcjonalnych, w tym emulgujących. W niniejszej pracy dyspersję białek serwatkowych poddawano intensywnemu ścinaniu w procesie homogenizacji ciśnieniowej w połączeniu z korektą pH. Uzyskane wartości przeciętnej średnicy cząstek $d_{(0,5)}$ podano w tabeli 8.

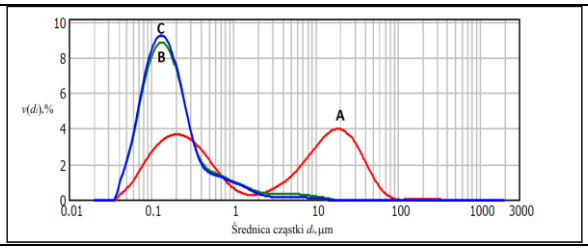
Tab. 8. Zmiany przeciętnej stopnia dyspersji cząstek WPC po procesach uwadniania i homogenizacji

pH dyspersji	Czas uwadniania	Ciśnienie homogenizacji (MPa)	Średnica $d_{(0,5)}$ (μm)	Powierzchnia właściwa *SSA* (m^2/g)	*Span* (-)	Redukcja średnicy cząstek $d_{(0,5)}$ po homogenizacji (%)
6,5	15 min	brak	9,741	13,7	3,656	–
		12,5	0,156	44,9	4,036	98,40
		25	0,151	46,5	3,334	98,45
	24 h	brak	1,882	42,7	8,049	–
		12,5	0,155	46,0	3,977	91,76
		25	0,149	47,4	3,251	92,08
7,0	15 min	brak	0,164	44,2	6,549	–
		12,5	0,152	46,7	3,786	7,32
		25	0,147	48,3	2,878	10,37
	24 h	brak	0,159	20,7	15,738	–
		12,5	0,152	45,2	4,062	4,40
		25	0,150	46,7	3,133	5,66
8,0	15 min	brak	0,157	31,5	5,487	–
		12,5	0,149	46,1	3,589	5,10
		25	0,144	47,8	3,121	8,28
	24 h	brak	0,160	40,9	5,878	–
		12,5	0,150	46,6	3,747	6,25
		25	0,147	48,1	2,903	8,13

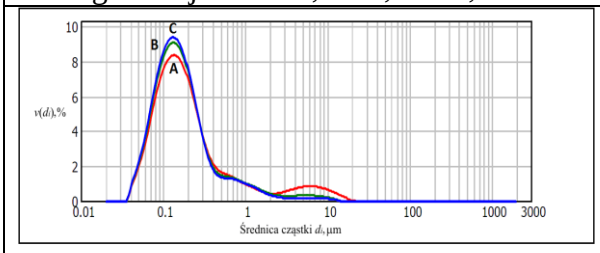
Przeprowadzona obróbka mechaniczno-chemiczna miała korzystny wpływ na charakter rozkładu wielkości cząstek białka w wodnych dyspersjach WPC. W przypadku dyspersji o pH=6,5 uwadnianych przez 15 minut (Rys. 26 A) rozkład wielkości cząstek wyraźnie ulegał zawężeniu, a silnie zaznaczony przed homogenizacją udział cząstek gruboziarnistych niemal zanikał, zbliżając profil do rozkładu monomodalnego. Przeciętna średnica rozmiaru cząstek $d_{(0,5)}$ została zredukowana o 98,40% po procesie homogenizacji przy ciśnieniu 12,5 MPa i o 98,45% przy 25 MPa. W przypadku dyspersji o pH=6,5 uwadnianych przez 24 godziny (Rys. 26 B) wpływ procesu homogenizacji na charakter rozkładu wielkości cząstek był podobny. Ich przeciętna średnica $d_{(0,5)}$ ulegała zmniejszeniu o 91,76 % po homogenizacji przy 12,5 MPa i o 92,08 % w 25 MPa. Cytowani wyżej Herceg i wsp. (2004) poddawali obróbce TMA dyspersje WPC bez korekty pH, w wyniku czego osiągnięto redukcję przeciętnego rozmiaru cząstek $d_{(0,5)}$ o około 70% (z 59,73 μm do 17,93 μm), ale cząstki te były większe o rząd wielkości od uzyskanych w tej pracy.



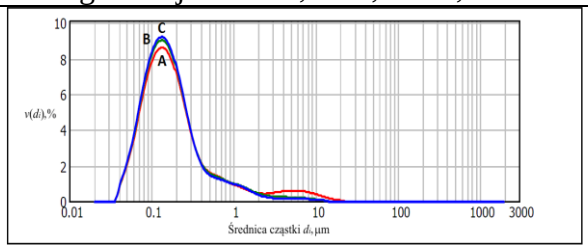
A: Czas uwadniania: 15 min, pH 6,5, homogenizacja:A-brak,B-12,5MPa, C-25MPa



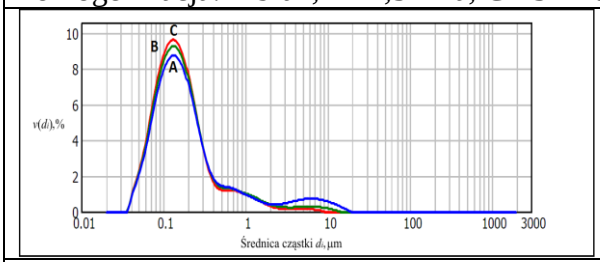
B: Czas uwadniania: 24h, pH 6,5, homogenizacja:A-brak,B-12,5MPa, C-25MPa



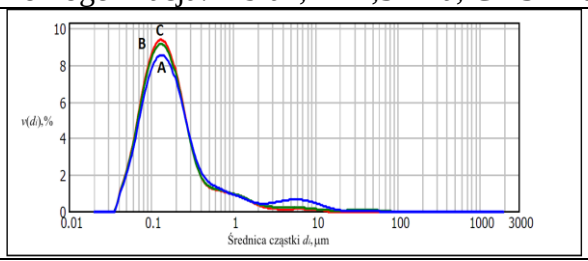
C: Czas uwadniania: 15 min, pH 7,0, homogenizacja:A-brak,B-12,5MPa, C-25MPa



D: Czas uwadniania: 24h, pH 7,0, homogenizacja:A-brak,B-12,5MPa, C-25MPa



E Czas uwadniania: 15 min, pH 8,0, homogenizacja:A-brak,B-12,5MPa, C-25MPa



F: Czas uwadniania: 24h, pH 8,0, homogenizacja:A-brak,B-12,5MPa, C-25MPa

Rys. 26. Rozkłady wielkości cząstek WPC w wodnych dyspersjach w zależności od pH i ciśnienia homogenizacji

Wyniki wpływu homogenizacji ciśnieniowej na profil rozkładu średnic białek serwatkowych są zbieżne z obserwacjami zespołu Yan i wsp. (2017), którzy badali wpływ homogenizacji ciśnieniowej w zakresie ciśnień od 25 do 100 MPa na dyspersje WPC. W przeprowadzonych doświadczeniach niezależnie od czasu hydratacji i procesu homogenizacji w badanych dyspersjach WPC o pH = 7,0 – 8,0 dominowała jedna frakcja cząstek drobnoziarnistych. Nie stwierdzono tak wyraźnego wpływu procesu homogenizacji na wielkość cząstek WPC i charakter rozkładu ich wielkości (rys.26 - C, D, E, F). Przeciętny rozmiar cząstek wyrażony jako $d_{(0.5)}$ ulegał redukcji średnio od 4% do 11% (Tab. 8). W przeprowadzonych badaniach stwierdzono, że proces homogenizacji powodował zmniejszenie wielkości cząstek białka oraz obniżenie wartości napięcia powierzchniowego obrabianej dyspersji. Wyniki pomiarów napięcia powierzchniowego próbek przedstawiono w tabeli 9.

Tab. 9. Zmiany wartości napięcia powierzchniowego dyspersji WPC po procesach uwadniania w czasie 15 minut i homogenizacji

pH	Ciśnienie homogenizacji (MPa)	$d_{(0,5)}$ średnie (μm)	Wartość napięcia powierzchniowego (mN/m)
6,5	brak	9,741± 0,083	55,13±0,012
	12,5	0,155±0,002	54,48±0,012
	25	0,150±0,006	54,47±0,006
7	brak	0,157±0,011	54,13±0,021
	12,5	0,158±0,006	53,85±0,032
	25	0,146±0,001	53,84±0,006
8	brak	0,157±0,001	53,51±0,012
	12,5	0,148±0,001	53,22±0,006
	25	0,144±0,001	53,21±0,015

Wydaje się, że cząstki preparatu WPC 80 obecne w dyspersjach są bardzo podatne na obróbkę mechaniczną. Można więc kształtować ich właściwości funkcjonalne poprzez redukcję wymiarów cząstek białka niskim nakładem energetycznym. Podobnie jak u Saito i wsp. (2006), zaobserwowano występowanie powiązania pomiędzy przeciętnym rozmiarem cząstek białka a wartością napięcia powierzchniowego dyspersji. W przeprowadzonych doświadczeniach dyspersje o pH 6,5 przed procesem homogenizacji cechowały się obecnością cząstek białek o największym rozmiarze spośród badanych. Po 15 minutach uwadniania średnia średnica cząstek WPC $d_{(0,5)}$ w dyspersji wynosiła 9,752 μm. Napięcie powierzchniowe tego układu wynosiło 55,1 mN/m. Zmiana pH dyspersji podczas procesu uwadniania, prowadzonego w ten sam sposób, powodowała rozpadanie się aglomeratów cząstek białkowych i wyraźne zmniejszenie przeciętnej wartości średnicy cząstek w dyspersji. Przeciętny rozmiar $d_{(0,5)}$ cząstek WPC dla dyspersji o pH 7,0 wynosił 0,164 μm i 0,157 μm przy pH 8,0 (Tab. 9.). Napięcie powierzchniowe obu układów wynosiło odpowiednio: 54,2 mN/m i 53,5 mN/m. Mikronizacja cząstek białek metodą homogenizacji ciśnieniowej powodowała więc obniżanie się napięcia powierzchniowego dyspersji, ale wpływ ciśnienia w zakresie 12,5 – 25,0 MPa był słaby. Siłę powiązania między parametrami procesowymi (wartością pH i ciśnieniem homogenizacji p_{HMG}) a analizowanymi wielkościami fizykochemicznymi

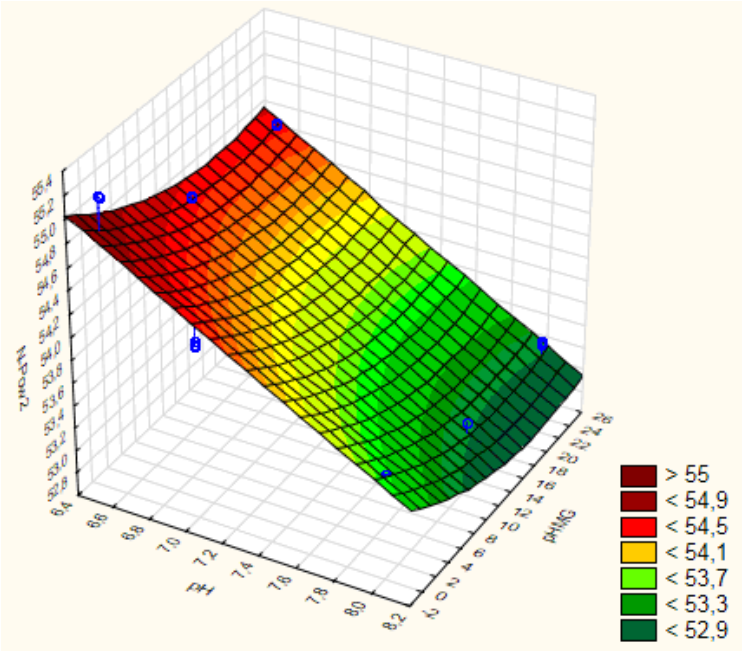
charakteryzującymi dyspersje WPC oddają wartości współczynników korelacji, zamieszczone w tabeli 10.

Tab. 10. Macierz korelacji między pH, ciśnieniem homogenizacji p_{HMG} i wielkością $d_{(0,5)}$ a napięciem powierzchniowym σ

Zmienna	Średnia	s(x)	pH	p_{HMG}	σ	$d_{(0,5)}$
pH	7,167	0,635	1,000	0,000	-0,910*	-0,378
p_{HMG}	12,500	10,401	0,000	1,000	-0,282	-0,434*
σ	53,983	0,615	-0,910*	-0,282	1,000	0,674*
$d_{(0,5)}$	1,218	3,071	-0,378	-0,434*	0,674*	1,000

** oznaczono korelacje istotne na poziomie p = 0,05*

Przytoczone w tab. 10 dane liczbowe jednoznacznie wskazują na niemal funkcyjną zależność między napięciem powierzchniowym i pH dyspersji (r = -0,910) – wzrost pH dyspersji pociągał za sobą duży spadek napięcia powierzchniowego σ, zwłaszcza w przedziale pH 6,5 – 7,0. Zależność wartości napięcia powierzchniowego wodnej dyspersji WPC od pH i ciśnienia homogenizacji przedstawiono na rys. 27.



Rys. 27. Zależność napięcia powierzchniowego wodnej dyspersji WPC od pH i ciśnienia homogenizacji

Powiązanie tych zmiennych bardzo dobrze oddaje poniższe równanie regresji [11], któremu odpowiada współczynnik korelacji wielokrotnej R = 0,965. Oznacza to, że

poza regresją pozostaje zaledwie 7% ogólnej zmienności napięcia powierzchniowego wyrażanej sumą kwadratów odchyleń od średniej.

$$\sigma = 60{,}5713 - 0{,}880952x - 0{,}0484y + 0{,}00126933y^2 \quad [11]$$

gdzie:

x - pH układu,

y - ciśnienie homogenizacji.

Ciśnienie homogenizacji wywierało zdecydowanie słabszy wpływ na obie rozpatrywane zmienne, przy czym wzrost ciśnienia homogenizacji zawsze pociągał za sobą zmniejszanie się przeciętnej wielkości cząstek $d_{(0.5)}$ (tab. 9) i jednocześnie spadek napięcia powierzchniowego σ. Obie te wielkości są wzajemnie skorelowane (r = 0,674 – tab. 10) i należy oczekiwać, że każda operacja procesowa prowadząca do zmniejszenia wielkości cząstek białkowych w dyspersji będzie powodować obniżanie się napięcia powierzchniowego fazy wodnej, co jest szczególnie pożądane w procesach powstawania emulsji (Amine i wsp. 2014). Redukcja wielkości cząstek WPC w wyniku procesu homogenizacji zawiesiny o skorygowanym pH ma bezpośredni wpływ na łączną powierzchnię właściwą cząstek. Uzyskane w wyniku przeprowadzonych eksperymentów wartości powierzchni właściwej cząstek i szerokości ich rozkładu *Span* w analizowanych dyspersjach WPC w zależności od pH, czasu uwadniania w 20°C i ciśnienia homogenizacji zawarte są w tab. 11. Okazało się, że powierzchnia właściwa cząstek (*SSA*) i szerokość rozkładu ich wielkości *Span* nie zależą od pH układu, ani od czasu uwadniania w przedziale od 15 min do 24 h. Występuje natomiast istotna korelacja obu zmiennych z ciśnieniem homogenizacji, przy czym obie rozpatrywane zmienne zależne są wzajemnie skorelowane. Jest to zrozumiałe, gdyż rozpad agregatów cząstek w wyniku homogenizacji prowadzi do zawężenia rozkładu i zwiększenia powierzchni właściwej cząstek białkowych.

Tab. 11. Macierz korelacji między wielkościami charakteryzującymi stopień dyspersji cząstek białek w fazie wodnej a pH, czasem uwadniania i ciśnieniem homogenizacji układu

Zmienna	pH	Czas uwadniania	p_{HMG}	*SSA*	*Span*
pH	1,000	-0,000	-0,000	0,375	-0,173
Czas uwadniania	-0,000	1,000	0,000	-0,039	0,152
p_{HMG}	-0,000	0,000	1,000	0,648*	-0,612*
SSA	0,375	-0,039	0,648*	1,000	-0,550*
Span	-0,173	0,152	-0,612*	-0,550*	1,000

** oznaczono korelacje istotne na poziomie p < 0,05*

W efekcie homogenizacji dyspersji o pH = 8,0 uwadnianej przez 15 min przy ciśnieniu 25 MPa uzyskano cząstki WPC o powierzchni właściwej 48,1 m^2/g. Homogenizacja tej samej dyspersji uwadnianej przez 24 godziny powodowała rozwinięcie powierzchni właściwej cząstek WPC do 48,3 m^2/g, czyli przy 96-krotnym wydłużeniu czasu uwadniania uzyskano zwiększenie powierzchni właściwej zaledwie o około 0,41%. Z punktu widzenia prowadzenia produkcji na skalę przemysłową tak znaczne wydłużenie czasu hydratacji białka może być więc niecelowe i kłopotliwe. Dla porównania powierzchnia właściwa cząstek WPC w dyspersji, która nie była poddawana korekcji pH oraz homogenizacji wynosiła 13,7 m^2/g po 15 minutach i 20,7 m^2/g po 24 godzinach uwadniania. Przy tym samym nakładzie czasu uzyskano zwiększenie powierzchni właściwej cząstek WPC tylko o 33,81%.

7.1.3 Pojemność emulgacyjna wodnych dyspersji WPC

Obok wysokiej wartości odżywczej białek serwatkowych dla inżyniera produktu istotne znaczenie mają również ich właściwości strukturotwórcze, do których należy m.in. zdolność stabilizowania układów emulsyjnych (McSweeney 2008). Ważną wielkością określającą właściwości powierzchniowe emulgatora jest pojemność emulgacyjna rozumiana jako maksymalna ilość oleju, która poddaje się zemulgowaniu przez roztwór/dyspersję wodną emulgatora do momentu wystąpienia zjawiska „załamania" emulsji (McClements 1999).

Czynniki wywierające wpływ na właściwości emulgujące dyspersji białek serwatkowych były przedmiotem badań szeregu autorów (Kreśić i wsp. 2006, Fachin i Viotto 2005, Dissanayake i Vasiljevic 2009, Cheng-Mei i wsp. 2011, Galazka i wsp.

2000). Wykazano, że właściwości emulgujące zarówno wodnych dyspersji białek serwatkowych regenerowanych z proszków WPC, jak i płynnych koncentratów bezpośrednio po ultrafiltracji mogą zależeć od pH środowiska oraz obróbki termiczno-ciśnieniowej.

Wobec powyższego eksperymentalnie wyznaczono pojemność emulgacyjną wodnych dyspersji proszku WPC 80 o koncentracji x= 0,05, poddawanych uwadnianiu przy różnych wartościach pH, a ponadto homogenizowanych przy 12,5 i 25 MPa. Otrzymane wyniki zestawiono w tabeli 12. Podane dane liczbowe dowodzą, że pojemność emulgacyjna dyspersji zwiększała się ze wzrostem pH układu, przy czym w każdej serii doświadczeń układ nie poddawany homogenizacji wykazywał najmniejszą zdolność wiązania oleju.

Tab. 12. Pojemność emulgacyjna (*EC*) 5% dyspersji WPC w temp. 20°C wobec oleju z wiesiołka (OLW) w zależności od pH i homogenizacji układu

pH	Homogenizacja przy ciśnieniu p_{HMG} (MPa)		
	0	12,5	25
	EC (g $_{OLW}$/g $_{WPC}$)		
6,5	75,53±0,95	84,68±0,87	98,60±0,20
7	81,40±0,98	92,26±0,25	115,85±0,43
8	109,82±0,64	122,01±0,55	145,85±0,75

Model regresyjny opisujący powierzchnię odpowiedzi zależności pojemności emulgacyjnej wodnej dyspersji WPC od ciśnienia homogenizacji i pH wyraża się równaniem [12],

$$EC = - 77{,}173 + 23{,}025\text{pH} - 0{,}940p_{HMG} + 0{,}305\text{pH}p_{HMG} \qquad [12]$$

które wyjaśnia około 98% (R^2 =0,978) ogólnej zmienności doświadczalnie wyznaczonej pojemności emulgacyjnej układu. Równanie [12] może więc być wykorzystywane do przewidywania pojemności emulgacyjnej dyspersji WPC i projektowania składu emulsji. W tabeli 13 zamieszczono wyniki oceny istotności parametrów tego równania. Wynika stąd, że decydującym czynnikiem wpływającym na analizowaną zmienną zależną jest wielkość pH w procesie uwadniania proszku, a wpływ homogenizacji

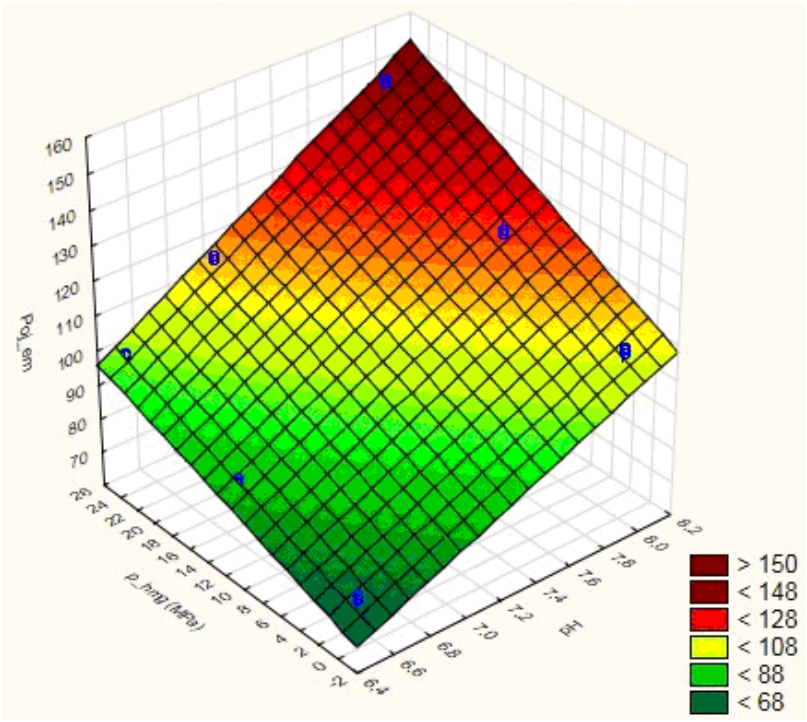
dyspersji jest istotny tylko we współdziałaniu obu rozpatrywanych zmiennych niezależnych.

Tab. 13. Ocena istotności parametrów równania 12

	Model: $v_3 = b_0+b_1 \cdot v_1+b_2 \cdot v_2+b_3 \cdot v_1 \cdot v_2$			
Współczynnik	Ocena	Błąd	Wartość t	p
b_0	-77,713*	11,978*	-6,488*	0,000001
b_1	23,025*	1,665*	13,829*	0,000000
b_2	-0,940	0,7427	-1,267	0,218
b_3	0,305*	0,103*	2,958*	0,007048

v_1 = pH, v_2 =p_{HMG} (MPa), v_3 = *EC*; b_i – współczynniki regresji, p- poziom istotności

Powierzchnię odpowiedzi zmian pojemności emulgacyjnej w zależności od pH układu i ciśnienia homogenizacji przedstawia rys. 28. Wykres ten jednoznacznie dowodzi, że w przeprowadzonych eksperymentach największą zdolność emulgowania oleju OLW posiadały dyspersje WPC (x = 0,05) uwadniane w środowisku alkalicznym i poddawane homogenizacji przy ciśnieniu 25 MPa.



Rys. 28. Zależność pojemności emulgacyjnej dyspersji wodnej WPC (x = 0,05) od ciśnienia homogenizacji p_{HMG} i pH dyspersji

Na podstawie statystycznej analizy wyników eksperymentów i układu powierzchni odpowiedzi (Rys. 28) za najbardziej korzystne warunki emulgowania oleju z wiesiołka w dyspersjach białek serwatkowych przyjęto następujące parametry procesowe:
- koncentracja proszku WPC *x = 0,05;*
- uwadnianie proszku WPC 80 przez 15 min przy pH 8,0;
- homogenizacja ciśnieniowa dyspersji przy ciśnieniu 25 MPa.

7.1.4 Krytyczne ciśnienie permeacji oleju

W procesie emulgowania membranowego bardzo ważnym parametrem procesowym jest ciśnienie przetłaczania fazy olejowej przez membranę. W celu prawidłowego doboru jego wartości roboczej potrzebna jest znajomość jego części składowej, tzw. ciśnienia krytycznego. Jest to minimalne ciśnienie po stronie fazy olejowej, przy którym zaczyna się proces permeacji oleju przez membranę. Procesy zachodzące na granicy przy powierzchni membrany będącej w kontakcie z dyspersją białek są dość złożone. Na przykładzie białka BSA wykazano, że proces adsorpcji białka na powierzchni porowatych membran szklanych SPG (*Shirasu porous glass*) jest zależny od pH (Velasco i wsp. 2003). Przy pH poniżej punktu izoelektrycznego białko i membrana posiadają ładunki przeciwne i białko jest przyciągane elektrostatycznie do powierzchni membrany, co powoduje bardzo szybką jego adsorpcję na powierzchni membrany. W punkcie izoelektrycznym oraz powyżej niego takiego zjawiska nie zaobserwowano. Z kolei Ricq i wsp. (1996) wykazali, że w przypadku membran tlenkowych adsorpcja białek WPC zachodzi na wewnętrznej powierzchni membrany i porów niezależnie od pH środowiska. W odróżnieniu od membran szklanych membrany tlenkowe są amfoteryczne. Na ich powierzchni pojawia się ładunek dodatni (pH < 7) lub ujemny (pH > 7) w zależności od pH przepływającej dyspersji. Skutkiem adsorpcji białek może być zmniejszenie wewnętrznej średnicy porów membrany i w rezultacie strumień cieczy przetłaczanej przez membranę przy określonej wartości ciśnienia transmembranowego ulega zmniejszeniu (Surh i wsp. 2008). Wobec powyższego uznano, że istotnym zadaniem staje się dla każdego układu eksperymentalnego wyznaczenie wartości tzw. ciśnienia krytycznego p_{KR}.

Wyniki dotychczas przeprowadzonych badań, wskazują na to, że cząstki obecne w wodnej dyspersji białka WPC o ułamku masowym x = 0,05 w różnym stopniu mogą adsorbować się na powierzchni membrany. Pośrednią miarą intensywności adsorpcji była wartość ciśnienia krytycznego konieczna do zapoczątkowania procesu permeacji

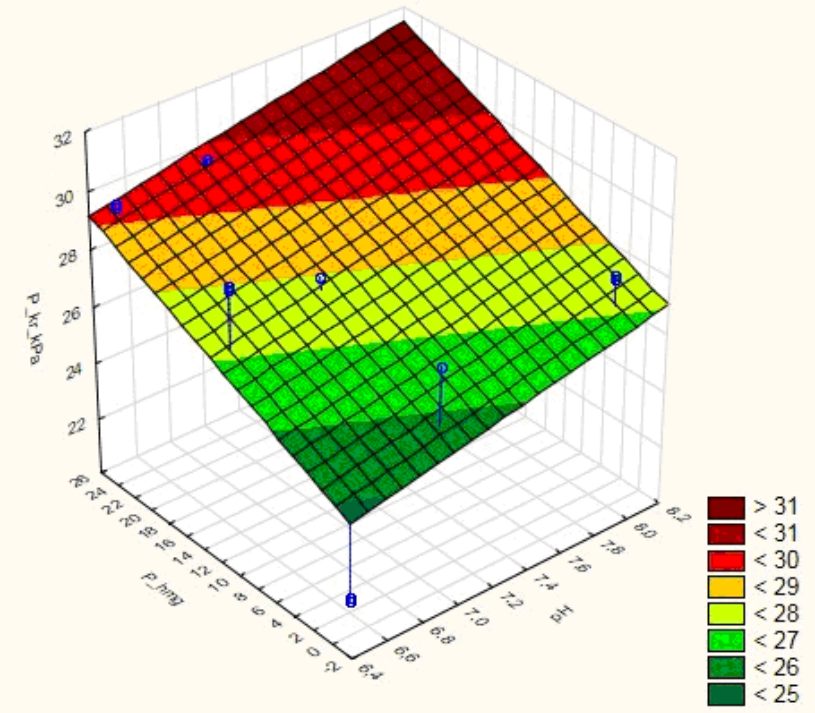
OLW przez membranę zwilżoną dyspersją WPC. Jak wykazano w rozdziale 7.1.1., wielkość cząstek WPC w dyspersji jest odwrotnie proporcjonalna do pH dyspersji i ciśnienia homogenizacji. W konsekwencji cząstki WPC o mniejszej średnicy silniej adsorbowały się do powierzchni membrany i wewnętrznej powierzchni porów zmniejszając ich średnicę. Skutkowało to wzrostem oporu przepływu dla oleju, co generowało potrzebę wywołania większego ciśnienia po stronie oleju w celu utrzymania jego stałego strumienia objętościowego przez membranę. Wyniki pomiarów doświadczalnie określonego ciśnienia krytycznego zestawiono w tabeli 14.

Tab. 14. Ciśnienie krytyczne przetłaczania oleju z wiesiołka (OLW) przez membranę ceramiczną o nominalnej średnicy porów 0,8 μm w zależności od pH i homogenizacji układu

pH	Homogenizacja przy ciśnieniu p_{HMG} (MPa)		
	0	12,5	25
	Ciśnienie krytyczne p_{KR} (kPa)		
6,5	21,23 ± 0,08	29,22 ± 0,08	29,44 ± 0,08
7,0	27,81 ± 0,00	28,21 ± 0,00	29,71± 0,00
8,0	28,16± 0,08	28,43± 0,08	29,93± 0,00

W przeprowadzonych doświadczeniach wielkością odniesienia było ciśnienie krytyczne OLW wyznaczone dla membrany zwilżonej wodą RO, wynoszące 14,09±0,50 kPa. W każdym wariancie eksperymentu przetłaczanie oleju z wiesiołka przez membranę zwilżoną dyspersją białek wymagało zastosowania ciśnienia większego od 14 kPa.

Wpływ pH układu i ciśnienia homogenizacji (p_{HMG}) na krytyczne ciśnienie przetłaczania (p_{KR}) oleju przez membranę zilustrowano na rys. 29.

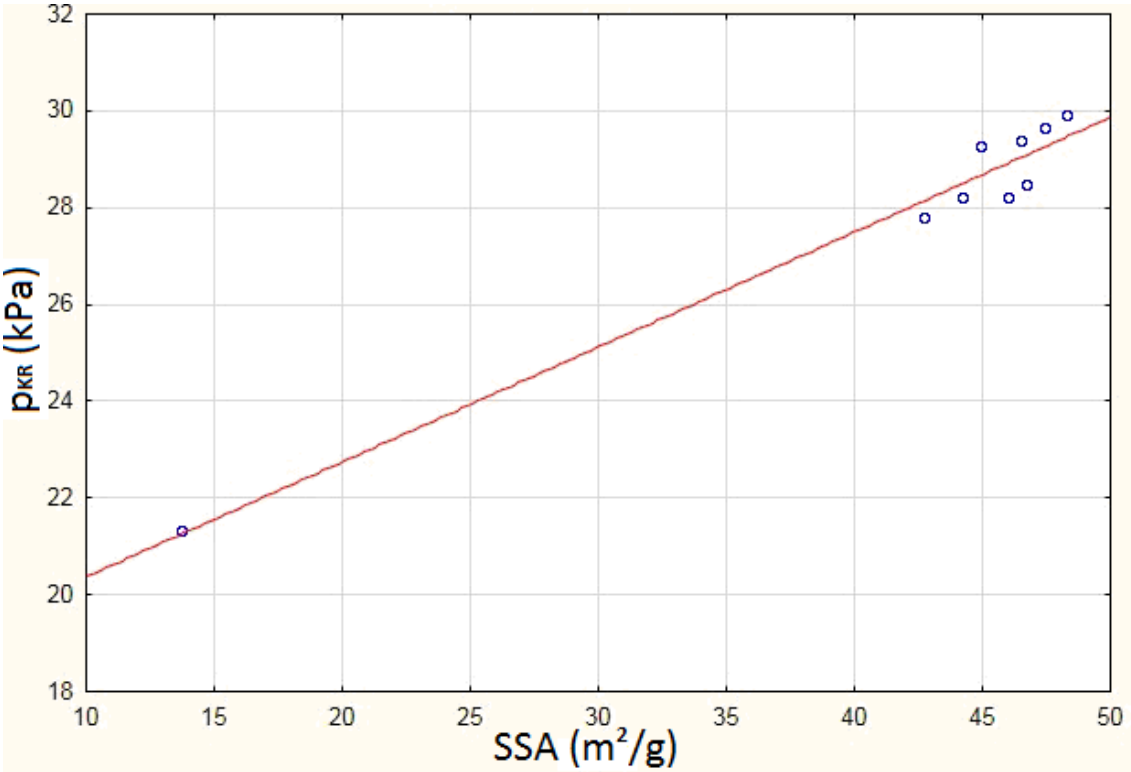


Rys. 29. Zależność ciśnienia krytycznego przetłaczania OLW od pH dyspersji i powierzchni właściwej cząstek WPC

Przedstawioną powierzchnię odpowiedzi (rys. 29.) opisuje równanie regresji wielokrotnej:

$$p_{KR} = 16{,}728 + 1{,}299\text{pH} + 0{,}158p_{HMG} \qquad [13]$$

Równanie [13] wyjaśnia około 55% (R^2 = 0,547) zmienności p_{KR}, ale poza regresją pozostaje około 45% ogólnej sumy kwadratów odchyleń od średniej. Można przypuszczać, że krytyczne ciśnienie przetłaczania oleju należy powiązać nie tylko z czynnikami procesowymi (pH i ciśnieniem homogenizacji dyspersji białek p_{HMG}), lecz także ze strukturą układu zwilżającego pory membrany. Za wyróżnik charakteryzujący strukturę dyspersji WPC przyjęto powierzchnię właściwą *SSA*, wyznaczoną wraz z analizami rozkładów wielkości cząstek (Rozdz. 7.1.2., tab. 8). Na rys. 30 przedstawiono zależność pomiędzy wartością ciśnienia krytycznego p_{KR} oleju OLW dla membrany ceramicznej o nominalnej średnicy porów 0,8 µm a powierzchnią właściwą *SSA* cząstek WPC w dyspersji, którą reprezentuje równanie [14].



Rys. 30. Zależność między krytycznym ciśnieniem oleju (OLW) a powierzchnią właściwą cząstek białkowych zaadsorbowanych na powierzchni membrany

$$p_{KR} = 17{,}9982 + 0{,}237395\ SSA \qquad [14]$$

Równaniu [14] odpowiada współczynnik korelacji liniowej r = 0,982, co wskazuje na funkcyjną zależność między rozpatrywanymi zmiennymi.

Jak wykazano w rozdziale 7.1.2. ustawienie odczynu wodnej dyspersji WPC na poziomie pH = 8,0 podczas hydratacji WPC oraz zastosowanie ciśnienia homogenizacji 25 MPa skutkowało otrzymaniem najmniejszych cząstek białka w układzie charakteryzujących się największą powierzchnią właściwą *SSA*. Jednocześnie, przy zachowaniu tych parametrów procesowych dyspersja wykazywała największą pojemność emulgacyjną w stosunku do OLW. Pomimo tego, że wielkość ciśnienia krytycznego w trakcie przetłaczania OLW przez membranę zwilżoną tak spreparowaną dyspersją była największa w badanym zakresie, to uznano że właściwości układu dyspersyjnego (x_{WPC} = 0,05; pH = 8; p_{HMG} = 25 MPa) są odpowiednie do prowadzenia dalszych eksperymentów związanych z wytwarzaniem emulsji metodą membranową.

7.1.5 Stabilność emulsji otrzymywanych w skali laboratoryjnej

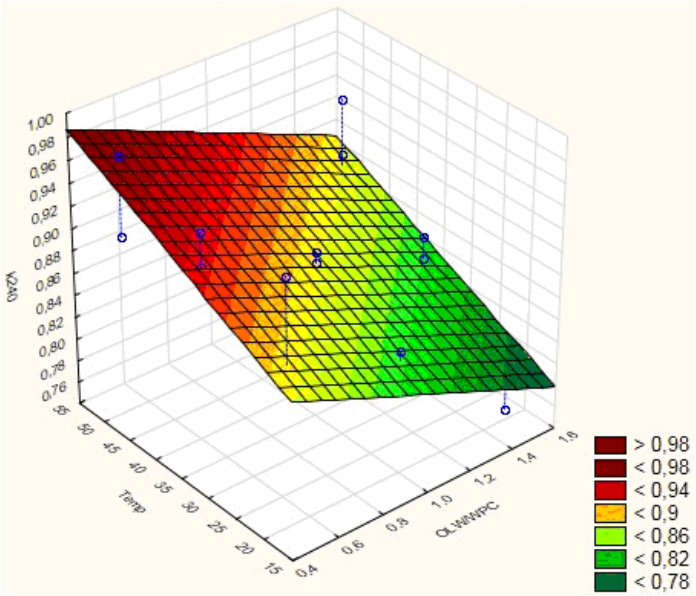
W kolejnym etapie realizacji eksperymentalnej części pracy dokonano oceny stabilności układów emulsyjnych typu o/w, stanowiących półprodukt przed operacją suszenia rozpryskowego w procesie mikrokapsułkowania olejów. Termodynamiczna niestabilność emulsji jest ich nieodłączną cechą, ponieważ mamy do czynienia z układem dwóch wzajemnie nierozpuszczalnych cieczy z graniczną warstwą czynnika emulgującego na powierzchni każdej kropli fazy rozproszonej. Najczęściej spotykanym przejawem niestabilności emulsji jest oddzielanie się fazy rozproszonej będące skutkiem różnicy gęstości faz. Szybkość samorzutnej separacji faz emulsji, zachodzącej np. w warunkach grawitacyjnych może służyć jako miara jej stabilności. W stabilnych emulsjach separacja faz zachodzi bardzo powoli (Latreille i Paquin, 1990, McClements 1999). W procesach mikrokapsułkowania olejów stabilność układów emulsyjnych ma bezpośrednie przełożenie na cechy jakościowe wytwarzanych mikrokapsułek (Madene i wsp. 2006, Bae i Lee 2008).

W przeprowadzonych doświadczeniach omawianego etapu pracy emulsje otrzymywano poprzez intensywne mieszanie za pomocą homogenizatora typu rotor-stator oleju OLW z wodnymi dyspersjami WPC i maltodekstryny MD. Dane procesowe i skład suchej masy emulsji podano w tabeli 15.

Tab. 15. Skład suchej masy emulsji i warunki ich sporządzania w badaniach stabilności

Udział MD (x_{MD})	Udział OLW (x_{OLW})	Udział WPC (x_{WPC})	Stosunek OLW/WPC	Szybkość ścinania $\dot{\gamma}$ (s^{-1})	Temperatura t (^oC)
0,225	0,025	0,05	0,5	3930	20
0,2	0,05	0,05	1	-	35
0,175	0,075	0,05	1,5	7860	50

Na rys. 31. przedstawiono zależność pomiędzy indeksem stabilności emulsji k_{240} a temperaturą procesu homogenizacji oraz stosunkiem OLW/WPC.



Rys. 31. Wpływ warunków procesu homogenizacji na indeks stabilności emulsji k_{240}

Indeks stabilności posiadał wartości najbliższe jedności przy najniższej koncentracji oleju OLW, a proces homogenizacji był prowadzony w najwyższej temperaturze w badanym przedziale. Stosunek OLW/WPC w tym przypadku wynosił 0,5, a temperatura homogenizacji 50ºC. Przy zachowaniu tych warunków wartość indeksu k_{240} wynosiła 0,97, co oznacza bardzo stabilną emulsję, której struktura nie powinna ulegać zmianom podczas przechowywania między operacjami emulgowania i suszenia rozpryskowego.

Analiza korelacji - regresji wykazała, że na poziomie istotności $p<0,05$, szybkość ścinania nie wpływała w sposób istotny na wielkość indeksu stabilności k_{240} układu emulsyjnego. Wyniki obliczeń statystycznych przedstawiono w tabeli 16.

Tab. 16. Macierz korelacji między indeksem stabilności k_{240} emulsji a szybkością ścinania podczas emulgacji, temperaturą cieczy i proporcją mas oleju OLW do białka WPC

Zmienna	Szybkość ścinania $\dot{\gamma}$ (s^{-1})	Stosunek OLW/WPC	Temperatura t (^oC)	k_{240}
Szybkość ścinania $\dot{\gamma}$ (s^{-1})	1,000	0,000	0,000	0,327
Stosunek OLW/WPC	0,000	1,000	0,000	-0,601*
Temperatura t (^oC)	0,000	0,000	1,000	0,566*
k_{240}	0,327	-0,601*	0,566*	1,000

** oznacza korelacje istotne na poziomie p < 0.05*

Istotnymi czynnikami mającymi wpływ na wartość indeksu stabilności k_{240} emulsji okazały się: proporcja OLW/WPC w dyspersji oraz temperatura prowadzenia procesu emulgacji. Korelacja proporcji OLW/WPC z indeksem k_{240} jest ujemna, co oznacza, że współczynnik k_{240} osiąga wartości najbardziej zbliżone do jedności w emulsjach o najniższej zawartości oleju OLW w badanym zakresie. Dodatnia korelacja pomiędzy indeksem stabilności k_{240} a temperaturą oznacza, że wyższa temperatura podczas homogenizacji sprzyja otrzymywaniu emulsji o większej stabilności. Podobne były obserwacje autorów pracy Moreira i wsp. (2019).

Na podstawie otrzymanych wyników zdecydowano, że w procesach emulgowania membranowego zostanie zachowana proporcja OLW/WPC = 0,5 oraz wartość szybkości ścinania bliska 7859,50 s^{-1}. Ostateczny skład emulsji, którą wytwarzano u układzie membranowym był następujący: $x_{OLW} - 0{,}025$, $x_{WPC} - 0{,}05$, $x_{MD} - 0{,}225$ i $x_{woda} - 0{,}700$. Z uwagi na odmienny mechanizm emulgacji występujący podczas dyspergowania oleju za pomocą urządzenia typu rotor-stator i w układzie membranowym, w planie dalszych doświadczeń uwzględniono zachowanie trzech dotychczas stosowanych poziomów temperatur.

7.2 Etap 2 - Charakterystyka emulsji otrzymywanych metodą emulgacji membranowej

7.2.1 Stabilność emulsji

W odróżnieniu od metod klasycznych w procesach emulgowania membranowego prowadzonego w przepływie krzyżowym powstająca kropla fazy olejowej pojawia się tylko raz w polu działania sił ścinających. Ma to miejsce w przymembranowej strefie wzrostu, czyli w miejscu, gdzie kropla fazy rozproszonej opuszcza kapilarę i jest porywana przez cyrkulującą ciecz. W przeprowadzonych doświadczeniach zastosowano parametry procesowe ustalone podczas sporządzania charakterystyki stanowiska doświadczalnego (rozdz. 6.4 i 6.5) dla przepływu wodnej dyspersji WPC o koncentracji x = 0,05 i pH 8,0 oraz homogenizowanej przy ciśnieniu 25 MPa. W tych warunkach strumień objętościowy przepływu fazy ciągłej/emulsji utrzymywano na stałym poziomie równym $(1{,}94 \pm 0{,}03) \cdot 10^{-4}$ m^3/s (700 dm^3/h), zachowując stały spadek ciśnienia cieczy 70 kPa w module membranowym przy ciśnieniu na wejściu do modułu równym 180 kPa. Ciśnienie wtłaczania fazy olejowej (OLW) określano jako wielokrotność wyznaczonej uprzednio wartości ciśnienia krytycznego przyjęto na poziomie 30 kPa (tab. 14, rozdz. 7.1.4) powyżej 180 kPa na wlocie do modułu membranowego, niezbędnego do utrzymania stałego rozkładu ciśnień w module. Zastosowane w tym etapie krotności (N) ciśnienia krytycznego wynosiły: 2, 6 i 10, którym odpowiadały następujące ciśnienia wtłaczania oleju: 240 kPa, 360 kPa oraz 480 kPa.

Procesy emulgowania membranowego przeprowadzono w dwóch seriach doświadczeń. W pierwszej z nich, obejmującej 9 eksperymentów (nr 1.1 ÷ 1.9), oceniono stabilność uzyskiwanych emulsji oraz sporządzono charakterystyki rozkładów wielkości kropel fazy rozproszonej. Na podstawie uzyskanych wyników dokonano wyboru układów emulsyjnych przeznaczonych do suszenia rozpyłowego. Głównym kryterium oceny jakości emulsji był indeks stabilności k_{240}, gdyż przyjęto, że struktura emulsji powinna być stabilna przez cały czas trwania suszenia. W drugiej serii eksperymentów stwierdzono, że w tych samych warunkach procesowych wydajności przepływu oleju przez pory membrany są powtarzalne. Oznacza to, że nie występowało nieodwracalne zanieczyszczanie membrany. Po dokonaniu analizy wyników pierwszej serii suszeniu rozpyłowemu poddano emulsje uzyskane w drugiej serii eksperymentów (nr 2.1÷2.6), w której zrezygnowano z wytwarzania układów emulsyjnych

wytwarzanych przy 10-krotnej wartości ciśnienia krytycznego, tj. przy 480 kPa. Emulsje otrzymywane w tych warunkach cechowały się najniższym indeksem stabilności k_{240} prawdopodobnie wskutek koalescencji kropel powstających przy większym strumieniu przepływu oleju przez membranę. Parametry emulgowania oraz wyznaczone wartości indeksu stabilności k_{240} obydwu serii przedstawiono w tabeli 17.

Tab. 17. Zmienne procesowe emulgowania membranowego

N p_{KR}	Ciśnienie wtłaczania oleju p (kPa)	Nr eksperymentu	Temperatura t (ºC)	Średni strumień objętości oleju $10^2 \cdot U$ (cm^3/s)	Indeks stabilności k_{240}
2	240	1.1	20,00±1,38	4,75	0,94
		1.2	35,00±0,61	4,85	0,93
		1.3	50,00±2,10	8,25	0,91
6	360	1.4	20,00±1,46	14,73	0,92
		1.5	35,00±0,80	18,59	0,93
		1.6	50,00±2,82	25,70	0,93
10	480	1.7	20,00±1,19	18,90	0,88
		1.8	35,00±0,28	26,43	0,87
		1.9	50,00±1,73	41,14	0,85
2	240	2.1	20,00±1,09	4,73	0,93
		2.2	35,00±0,62	4,89	0,91
		2.3	50,00±0,54	8,36	0,89
6	360	2.4	20,00±2,04	14,89	0,91
		2.5	35,00±0,38	18,98	0,92
		2.6	50,00±1,86	23,93	0,89
10	480	-	nd*	nd*	nd*

* nie dotyczy- emulsje nie były poddawane procesowi suszenia rozpyłowego

W celu dokonania oceny powiązania indeksu stabilności k_{240} otrzymanych emulsji z ciśnieniem wtłaczania oleju i temperaturą układu przeprowadzono analizę korelacji rang Spearmana (r_S) pomiędzy rozpatrywanymi zmiennymi. Wyniki obliczeń przedstawiono w tabeli 18.

Tab. 18. Współczynniki korelacji rang Spearmana r_S analizowanych wielkości

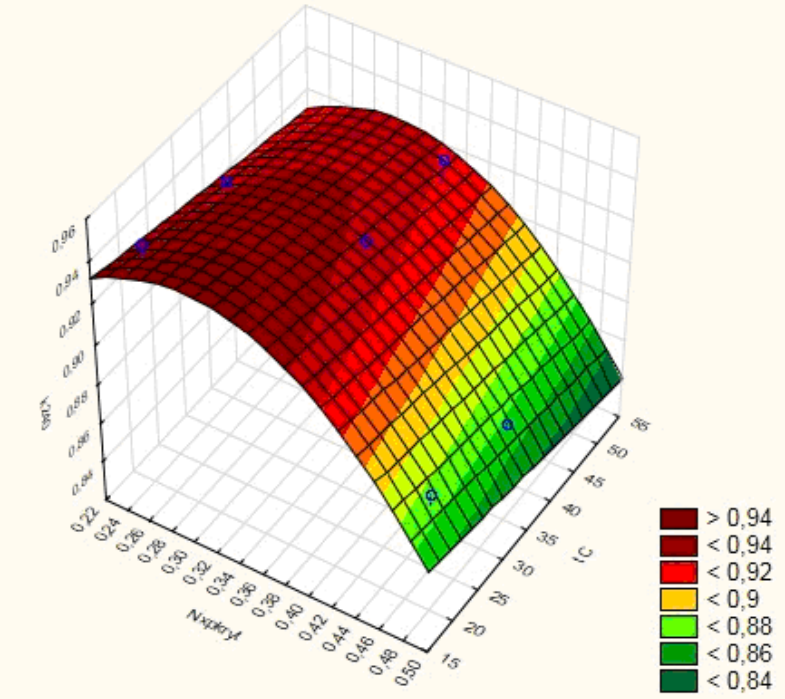
Zmienna	Ciśnienie wtłaczania oleju p (kPa)	Temperatura t (ºC)	Indeks stabilności k_{240}
Ciśnienie wtłaczania oleju p (kPa)	1,000	0,000	-0,688*
Temperatura t (ºC)	0,000	1,000	-0,518*
Indeks stabilności k_{240}	-0,688*	-0,518*	1,000

** korelacja istotna na poziomie p = 0,05*

Obliczenia wykazały, że stabilność emulsji zależała zarówno od temperatury układu *t*, jak i ciśnienia wtłaczania oleju *p*. Obie analizowane wielkości ujemnie korelują z indeksem stabilności k_{240} i są statystycznie istotne. Oznacza to, że w procesie emulgowania membranowego bardziej stabilne emulsje otrzymywano przy najniższych poziomach parametrów procesu dyspergowania oleju. Wprawdzie siłę powiązania wielkości k_{240} ze zmiennymi wejściowymi należy uznać za umiarkowaną, gdyż współczynniki r_S są mniejsze od 0,7, ale zależność między analizowanymi zmiennymi może być nieliniowa. Dalsza analiza wyników omawianego eksperymentu wykazała, że wpływ ciśnienia wtłaczania oleju *p* oraz temperatury *t* cyrkulującego układu na indeks stabilności emulsji k_{240} otrzymanych metodą dyspergowania przez membranę ceramiczną dobrze opisuje równanie regresji drugiego stopnia:

$$k_{240} = 0{,}766+1{,}250p-2{,}083p^2-5{,}56\cdot10^{-4}t \qquad [15]$$

Równaniu [15] odpowiada współczynnik determinacji R^2 równy 0,929 (R = 0,964), co oznacza, że przytoczona zależność tłumaczy prawie 93% całkowitej zmienności indeksu stabilności emulsji wyrażonej sumą kwadratów odchyleń od średniej ze zbioru danych zawartych w tab. 18. Z równania [15] wynika też, że stabilność emulsji dyspergowanej przez membranę jest zależna przede wszystkim od wydajności przepływu oleju (U) będącej bezpośrednią funkcją ciśnienia wtłaczania. Zależność indeksu k_{240} od parametrów procesu emulgacji membranowej zilustrowano na rys. 32.



Rys. 32. Wpływ ciśnienia wtłaczania oleju i temperatury układu na indeks stabilności emulsji otrzymanych metodą membranową

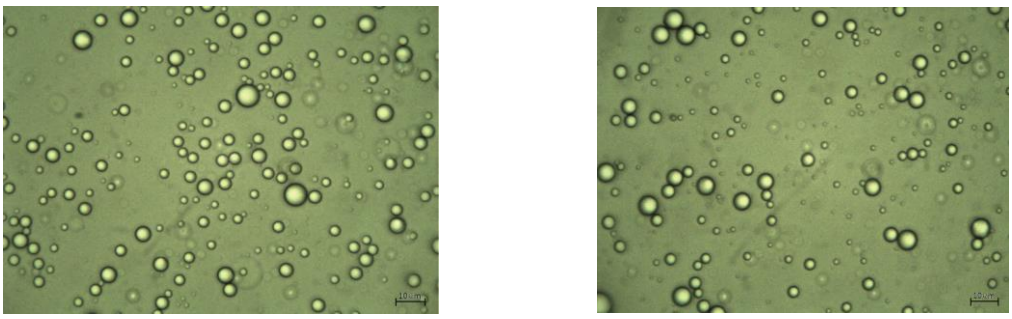
W odróżnieniu od wyników oceny stabilności emulsji otrzymywanej w skali laboratoryjnej przy użyciu homogenizatora wysokoobrotowego (rozdz. 7.1.5.) podnoszenie temperatury układu nie sprzyjało poprawie stabilności emulsji wytwarzanej techniką membranową. Przyczyną jest prawdopodobnie odmienny mechanizm dyspergowania fazy rozproszonej i formowania kropel oleju. W przypadku emulgowania okresowego homogenizatorem typu rotor-stator dwufazowa mieszanina cyrkulująca w naczyniu wielokrotnie przepływa przez obszar głowicy ścinającej, gdzie panują największe szybkości ścinania (Błasiński i Kuncewicz 1981, Lebon i wsp. 2020, Maa i wsp. 1996). To sprawia, że w obszarze mieszadła następuje intensywne rozdrabnianie kropel oleju. Z kolei podczas emulgacji membranowej większa lepkość układu przy niższej temperaturze sprawia, że przy powierzchni membrany naprężenia ścinające są większe, co sprzyja odrywaniu kropel i prawdopodobnie utrudnia ich koalescencję w miejscu wypływu oleju z porów (Moreira i wsp. 2019).

Emulgowanie membranowe realizowane w niniejszej pracy prowadzono okresowo w warunkach ciągłej cyrkulacji układu przez moduł do momentu, gdy cała porcja oleju (80 cm^3) została przetłoczona i zdyspergowana przez membranę ceramiczną. W takiej sytuacji z postępem procesu zawieszone w emulsji krople fazy olejowej, na powierzchni których adsorbowały się cząstki emulgatora, mogły zderzać

się z nowo powstającymi kropelkami przy powierzchni membrany. W wyniku takich zderzeń otoczka emulgatora może odkształcać się lub ulegać przerwaniu, w efekcie czego prawdopodobne jest pojawienie się deficytu emulgatora na powierzchni międzyfazowej i kropelki fazy dyspergowanej ulegają wtórnej koalescencji (Joscelyne i Trägårdh 1999, Schroeder i Schubert 1999).

Białko jest rodzajem emulgatora, który stosunkowo powoli adsorbuje się na powierzchni międzyfazowej, a warstwa emulgatora na powierzchni kropli oleju jest wrażliwa na działanie sił mechanicznych (Schroën i wsp. 2020). Właściwość ta została również wykazana w pracach Berot i wsp. (2003) oraz Lloyd i wsp. (2015), w których stwierdzono, że emulgatory chemiczne, jak np. SDS, Tween-20, czy Brij-97, pozwalają na uzyskiwanie zdecydowanie mniejszych kropel oleju w emulsjach otrzymywanych metodą membranową niż białka. Jest prawdopodobne, że opisane zjawiska mogły również zachodzić podczas przeprowadzonych procesów emulgacji membranowej OLW, co mogło mieć wpływ na kształtowanie się struktury otrzymywanych emulsji i ich właściwości.

Stabilność emulsji jest związana z wielkością kropel fazy zdyspergowanej (Traynor i wsp. 2013). Dlatego też uznano, że zasadne będzie przeprowadzenie analizy stopnia dyspersji oleju w emulsjach. Na rys. 33 pokazano przykładowe zdjęcia mikroskopowe układów emulsyjnych otrzymanych w niniejszej pracy metodą membranową.



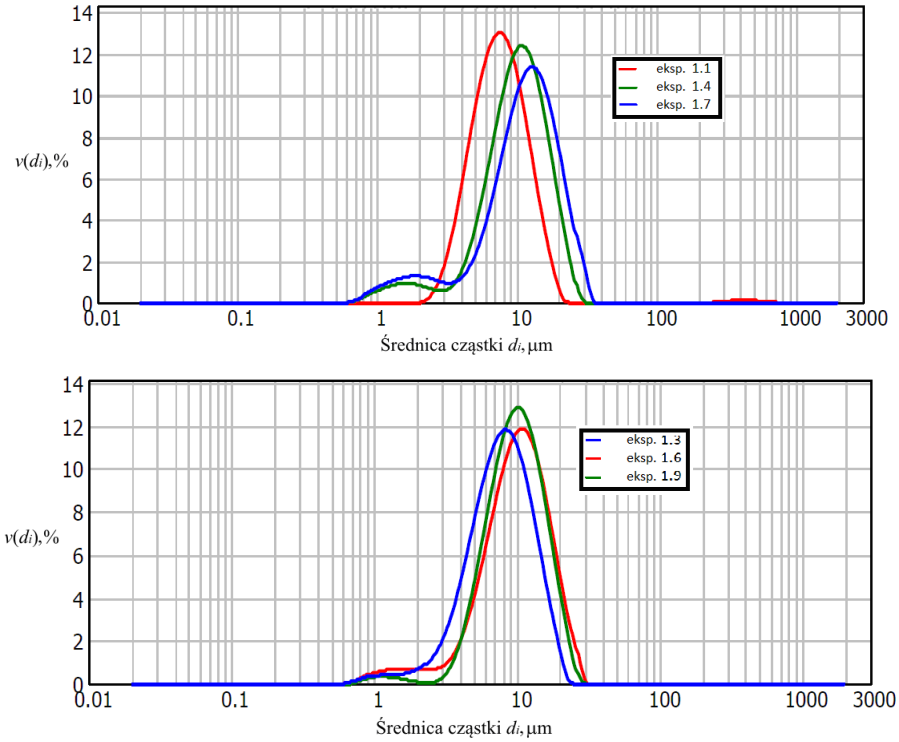
A B

Rys. 33. Mikrostruktura przykładowych próbek emulsji otrzymanych metodą membranową przy różnych ciśnieniach wtłaczania oleju: A) eksperyment 1.1 p = 240 kPa (2× p_{KR}), t = 20°C; B) wariant 1.4, p = 360 kPa (6×p_{KR}), t = 20°C. Mikroskop optyczny, obiektyw 40×

Dostrzegalne jest zróżnicowanie średnic kropel oleju z wiesiołka (OLW) rozproszonych w ośrodku ciągłym emulsji i skłonność do lekkiej flokulacji prowadzącej do powstawania skupisk złożonych z trzech do pięciu kropel. Na rys. 33A liczba małych kropel jest wyraźnie większa niż na rys. 33B, dlatego należy oczekiwać zmian w strukturze i rozkładach wielkości kropel w emulsjach otrzymywanych przy różnych parametrach procesu emulgacji. Zaobserwowano, że w omawianych doświadczeniach średnica kropel fazy olejowej w emulsjach wytwarzanych metodą membranową zależała głównie od szybkości podawania oleju do modułu membranowego, o czym decydowało zastosowane ciśnienie transmembranowe.

7.2.2 Struktura emulsji przed suszeniem rozpryskowym

Na rys. 34 A i B przedstawiono rozkłady wielkości kropel fazy zdyspergowanej w próbkach emulsji wytwarzanych w pierwszej serii eksperymentów w temperaturze 20˚C i 50˚C przy ciśnieniach wtłaczania oleju równych 240, 360, 480 kPa (czyli 2-, 6- i 10-krotności wartości ciśnienia krytycznego – tab. 17).



Rys. 34. Rozkład wielkości kropel emulsji otrzymanych metodą membranową w temperaturze A) 20˚C i B) 50˚C

W tabeli 19 podano charakterystyczne parametry rozkładów wielkości cząstek uzyskane w obu seriach emulgowania.

Tab. 19. Parametry krzywych rozkładu wielkości cząstek w emulsjach przed suszeniem rozpryskowym

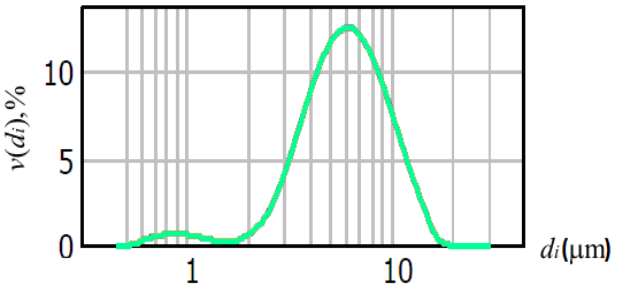
Nr eksperymentu	Charakterystyczna średnica cząstek d_i (μm)					Szerokość rozkładu *Span*
	$d_{(0,1)}$	$d_{(0,5)}$	$d_{(0,9)}$	$d_{(32)}$	$d_{(43)}$	
A. Seria 1.						
1.1	4,189	7,469	13,163	6,783	9,941	1,201
1.2	3,959	7,53	13,511	6,253	8,189	1,268
1.3	3,746	7,787	14,164	6,119	8,427	1,338
1.4	4,666	10,124	17,86	7,029	10,723	1,303
1.5	2,33	8,81	17,691	5,34	9,571	1,744
1.6	4,569	10,047	18,219	7,163	10,776	1,359
1.7	3,595	11,541	21,239	6,915	12,217	1,529
1.8	2,534	9,516	19,384	5,66	10,405	1,771
1.9	5,272	9,821	17,19	8,068	10,584	1,213
min (y)	2,330	7,469	13,163	5,340	8,189	1,201
max (y)	5,272	11,541	21,239	8,068	12,217	1,771
$\bar{y}$	3,873	9,183	16,936	6,592	10,093	1,414
s(y)	0,965	1,391	2,768	0,837	1,245	0,217
v(y) %	24,9	15,1	16,3	12,7	12,3	15,4
B. Seria 2.						
2.1	4,038	8,203	14,99	6,474	8,919	1,336
2.2	3,407	6,644	12,279	5,363	7,296	1,335
2.3	3,14	5,978	10,711	4,746	6,478	1,266
2.4	1,262	5,774	12,739	3,174	6,536	1,988
2.5	4,059	7,86	14,343	6,392	8,592	1,308
2.6	3,866	7,043	12,749	6,346	7,759	1,261
min (y)	1,262	5,774	10,711	3,174	6,478	1,261
max (y)	4,059	8,203	14,990	6,474	8,919	1,988
$\bar{y}$	3,295	6,917	12,969	5,416	7,597	1,416
s(y)	1,061	0,982	1,526	1,297	1,023	0,282
v(y) %	32,2	14,2	11,8	24,0	13,5	19,9

Wykresy reprezentujące rozkłady wielkości kropel fazy olejowej w poszczególnych próbkach emulsji ilustrują wpływ zróżnicowania parametrów procesu na szerokość rozkładu i przesuwanie się krzywych w kierunku większych kropel ze wzrostem ciśnienia wtłaczania oleju (OLW). W każdym przypadku rozkład wielkości kropel był niesymetryczny i bimodalny, co sugeruje bardziej złożoną strukturę analizowanego układu emulsyjnego niż ujawnia to mikrofotografia. Widoczne jest to szczególnie na rys. 34 A, na którym przedstawiono wykresy rozkładów wielkości kropel fazy olejowej w emulsjach wytwarzanych w temperaturze 20˚C. Zestawiono tu rozkłady wielkości kropel w emulsjach otrzymanych przy trzech poziomach ciśnienia wtłaczania oleju (240, 360 i 480 kPa). Ze wzrostem ciśnienia wzrasta udział

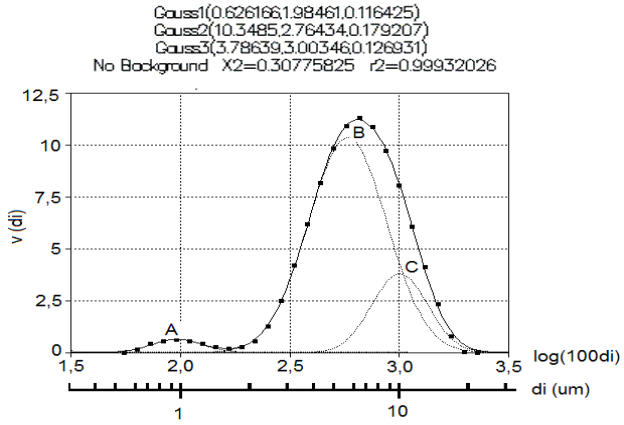
objętościowy frakcji cząstek wielkości rzędu 1 μm oraz następuje przesunięcie parametrów głównej frakcji w kierunku większych wartości średnicy cząstek / kropli emulsji.

W celu identyfikacji parametrów rozkładów poszczególnych frakcji cząstek w analizowanych układach dane wyjściowe będące podstawą sporządzenia tab. 10 oraz wykresów na rys. 34 A i B poddano dekonwolucji, czyli „rozplątaniu" poszczególnych krzywych z wykorzystaniem narzędzia programowego PeakFit 2.0. Analizę tę przeprowadzono w celu zbadania możliwości występowania tzw. pików ukrytych oraz wyizolowania frakcji składających się na populację cząstek w badanych próbkach emulsji i wykrywanych przez układ pomiarowy aparatu *Mastersizer* 2000. Taki sam sposób interpretacji złożonych przebiegów krzywych spektralnych wykorzystano też do interpretacji zmian strukturalnych w białkach serwatkowych w pracy Lee i wsp. (2007).

Na rys. 35. przedstawiono przykładowy wykres rozkładu wielkości cząstek w emulsji otrzymywany metodą dyfrakcji światła lasera bezpośrednio z aparatu *Mastersizer* (Rys. 35A) oraz wynik jego „rozplątania" z ukazaniem frakcji ukrytych składających się na wykres sumaryczny (Rys. 35B). W celu dokonania tej analizy zamiast wielkości cząstki d_i (μm) jako zmienną niezależną wprowadzano do obliczeń liczbę odpowiadającą wartości log(100 d_i). Było to podyktowane ograniczeniami obliczeniowymi oprogramowania i szerokim zakresem zmian wielkości cząstek d_i w emulsjach obejmującym przedział od około 50 nm do około 40 μm. Obliczenia wykonano przy założeniu normalnego rozkładu zmiennej x dla każdej wyodrębnionej frakcji cząstek.



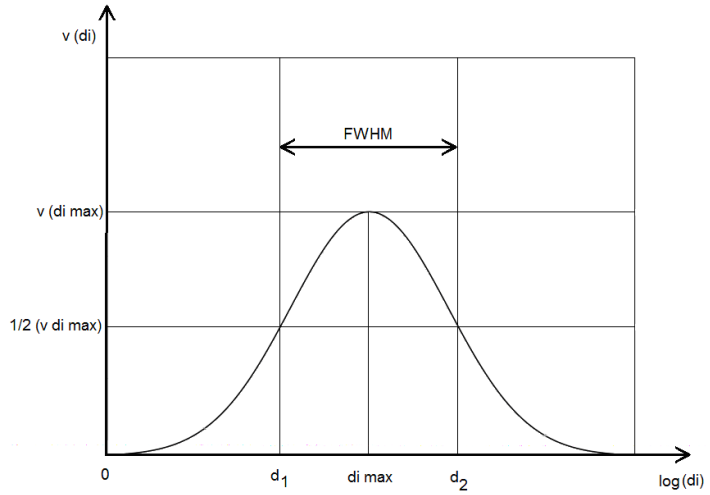
A



B

Rys. 35. Przykład otrzymywanej bezpośrednio z aparatu *Mastersizer* krzywej rozkładu wielkości cząstek w emulsji (A) i wynik analizy wyodrębnienia pików ukrytych (B) – eksperyment nr 2.3 (Tab. 18) , emulgacja t = 50°C, p = 240 kPa; krzywa z punktami odpowiada przebiegowi krzywej na rys. 35A

Liczbę i charakterystykę wykrytych frakcji cząstek w próbkach emulsji poddawanych suszeniu zestawiono w tabeli 20. Znaczenie symboli zastosowanych w tab. 20 i następnych objaśnia przykład opisu danych poszczególnych frakcji przedstawiony na rys. 36.



Rys. 36. Schemat interpretacji parametrów krzywej rozkładu udziału objętościowego cząstek we frakcjach wyodrębnionych w strukturze emulsji

W analizowanych rozkładach wielkości cząstek w emulsjach wyodrębniono 3 frakcje składające się na każdą krzywą sumaryczną pokazaną przykładowo na rys. 35. Do przyjęcia takiej interpretacji struktury uzyskanych emulsji upoważnia bardzo dobre odwzorowanie przebiegu krzywych empirycznych za pomocą układu trzech wzajemnie zazębiających się krzywych rozkładu normalnego wielkości cząstek identyfikowanych przez układ pomiarowy aparatu. Osiągnięto przy tym wysokie wartości współczynników determinacji R^2 mieszczących się w przedziale od 0,997 do 1,000 (tab. 20).

Tab. 20. Parametry krzywych rozkładu wielkości cząstek w emulsjach przed suszeniem w rozbiciu na frakcje

Nr wariantu	Frakcja *A*			Frakcja *B*			Frakcja *C*			R^2
	$v(d_i)^{max}$	d_i^{max} (μm)	Δd_i (μm)	$v(d_i)^{max}$	d_i^{max} (μm)	Δd_i (μm)	$v(d_i)^{max}$	d_i^{max} (μm)	Δd_i (μm)	
2.1.	0,30	1,91	3,84	9,10	7,86	8,65	4,02	20,55	15,57	0,999
2.2.	0,43	0,97	0,58	9,66	6,33	6,88	3,77	11,31	8,51	0,999
2.3.	0,63	0,97	0,62	10,35	5,81	5,87	3,79	10,08	7,02	0,999
2.4.	1,64	1,12	1,51	6,99	6,17	8,25	2,75	11,85	10,10	0,997
2.5.	0,34	1,02	0,61	9,47	7,39	7,99	4,15	12,94	9,78	0,999
2.6.	-	-	-	9,82	6,41	6,54	4,66	11,52	8,66	0,999
min (*y*)	0,30	0,97	0,58	6,99	5,81	5,87	2,75	10,08	7,02	-
max (*y*)	1,64	1,91	3,84	10,35	7,86	8,65	4,15	20,55	15,57	-
$\bar{y}$	0,75	1,20	1,43	9,11	6,71	7,53	3,69	13,35	9,94	-
s(*y*)	0,61	0,40	1,40	1,27	0,87	1,14	0,55	4,16	2,96	-
v(*y*) %	81,5	33,6	98,0	13,9	12,9	15,1	15,0	31,1	29,8	-

Oznaczenia:
d_i^{max} – średnica cząstki w maksimum piku, (μm); $v(d_i)^{max}$ – udział objętościowy cząstek o średnicy d_i^{max}; Δd_i – szerokość rozkładu (μm);
min (y)- wartość minimalna, max (y) - wartość maksymalna, $\bar{y}$ – średnia arytmetyczna, s(y) – odchylenie standardowe, v(y) % - współczynnik zmienności; R^2- Ocena dopasowania rozkładu

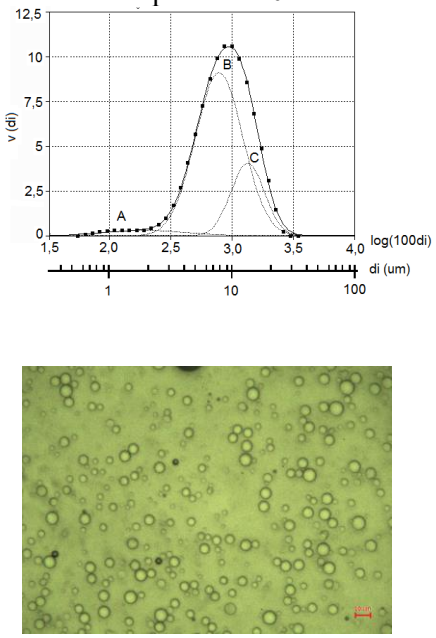
We wszystkich analizowanych wariantach emulgowania stwierdzono obecność frakcji *A* zawierającej cząstki o wielkości modalnej od 0,97 do 1,91 μm w serii 2.1.-2.5. W krzywej rozkładu wielkości cząstek w emulsji uzyskanej przy najwyższym ciśnieniu wtłaczania oleju (360 kPa) i najwyższej temperaturze (50°C) cyrkulującego układu dyspersyjnego wyodrębnienie frakcji najdrobniejszych cząstek (*A*) nie było możliwe.

Frakcja ta charakteryzuje się stosunkowo dużą zmiennością parametrów rozkładu (tab. 11). Można przypuszczać, że na frakcję *A* oprócz drobnych kropel oleju składają się również cząstki białka, które nie uległy adsorpcji na powierzchni międzyfazowej i w nadmiarze pozostają w układzie koloidalnym fazy ciągłej emulsji. Rozmiary cząstek tej frakcji są porównywalne z wielkościami cząstek białkowych obecnych w dyspersjach wodnych WPC stwierdzonych w rozdz. 7.1.2. – rys. 25. Na podkreślenie zasługuje znaczna szerokość rozkładu Δd_i wielkości cząstek w tej frakcji i stosunkowo niski ich udział objętościowy $v(d_i^{max})$ od 0,30 do 1,64%. Jako miarę szerokości rozkładu przyjęto różnicę $(d_2 - d_1)$ – rys. 33 – obliczaną na podstawie wielkości FWHM (ang. *Full Width at Half Maximum*) zależnej od oszacowania odchylenia standardowego dla każdej krzywej Gaussa. Wzrost maksymalnej wartości udziału objętościowego $v(d_i^{max})$ cząstek o średnicy d_i^{max} frakcji *A* ze wzrostem temperatury może mieć związek ze zwiększeniem wydajności przepływu oleju przez najmniejsze pory w membranie w wyniku spadku lepkości i powstawanie większej liczby bardzo małych kropel w emulsji. Nie można wykluczyć zatem, że na frakcję *A* cząstek w emulsjach składają się zarówno koloidalne cząstki białka, jak i bardzo małe krople zdyspergowanego oleju (OLW) o rozmiarach mniejszych od zdolności rozdzielczej mikroskopu optycznego.

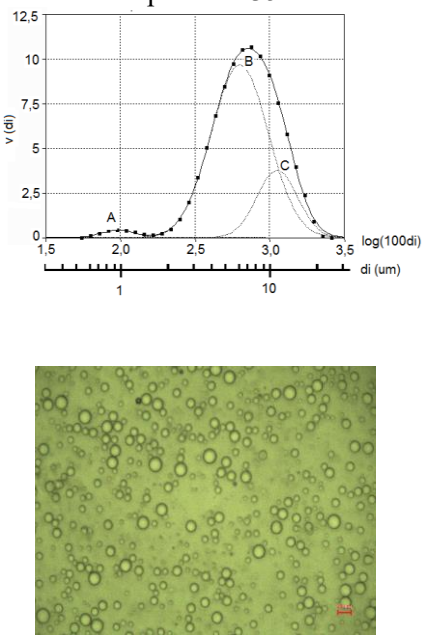
Na rys. 37 pokazano strukturę mikroskopową emulsji sporządzonych techniką membranową w serii doświadczeń nr 2.1 ÷ 2.6 i odpowiadające fotografiom wykresy rozkładów wielkości cząstek/kropel oleju w emulsjach po analizie dekonwolucji. Uwidoczniono tu wpływ obu rozpatrywanych w tej pracy czynników procesowych emulgowania – tzn. ciśnienia wtłaczania oleju OLW i temperatury układu w cyrkulacji. Praktycznie wszystkie krople emulsji widoczne na zdjęciach z procesów prowadzonych w temperaturze 20°C przy ciśnieniu 240 kPa są mniejsze od 10 μm, a duże elementy o średnicy powyżej 10 μm wykrywane w instrumentalnej analizie rozkładów wielkości cząstek należy raczej przypisać obecności skupisk kropel w wyniku lekkiej flokulacji. Zjawisko flokulacji jest szczególnie widoczne na zdjęciu mikroskopowym emulsji uzyskiwanej w temperaturze 50°C.

Ciśnienie wtłaczania oleju p = 240 kPa

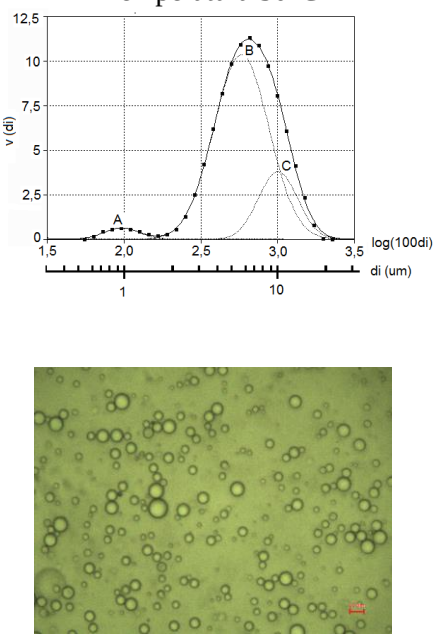
Temperatura 20°C



Temperatura 35°C

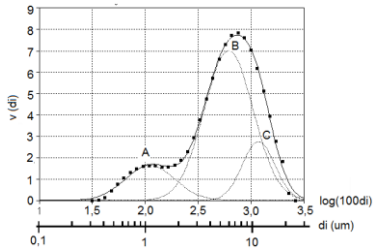


Temperatura 50°C

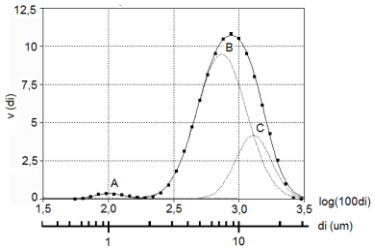


Ciśnienie wtłaczania oleju p = 360 kPa

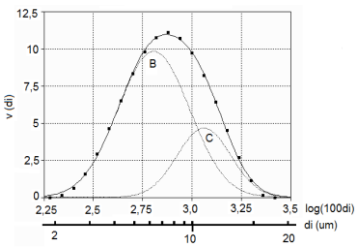
Temperatura 20°C

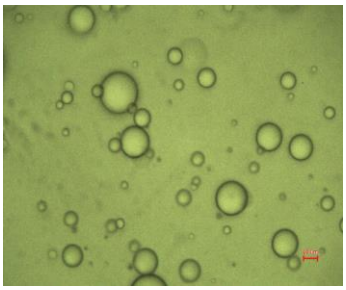


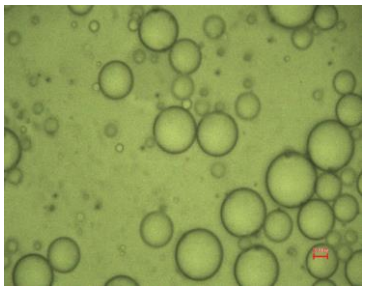
Temperatura 35°C

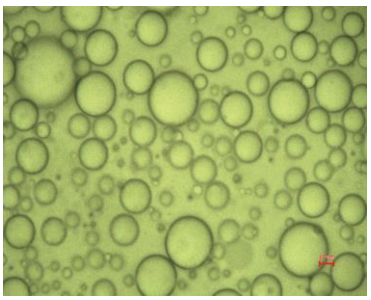


Temperatura 50°C









Rys. 37. Mikroskopowa struktura i rozkłady wielkości cząstek w emulsjach przed suszeniem w zależności od ciśnienia wtłaczania oleju i temperatury układu podczas emulgacji membranowej. Mikroskop optyczny, obiektyw 40x.

Podwyższenie ciśnienia wtłaczania oleju podczas emulgacji do 360 kPa powodowało nie tylko zwiększenie strumienia fazy rozproszonej (Tab. 17), lecz także

odmienną strukturę otrzymywanej emulsji – rys. 37. Jest to skutek spadku lepkości oleju oraz napięcia powierzchniowego układu ze wzrostem temperatury (rozdz. 7.1.1.). Czynniki te najprawdopodobniej powodują też uaktywnianie się najmniejszych porów membranie, co z jednej strony prowadzi do powstawania większej liczby małych kropel oleju, z drugiej zaś jest prawdopodobna ich koalescencja i tworzenie się dużych kropel w warstwie przymembranowej wskutek małych odległości między sąsiadującymi krańcami porów. Zjawiska takie zostały zaobserwowane również przez innych autorów prowadzących badania różnych aspektów otrzymywania układów emulsyjnych za pomocą membran ceramicznych (Laouini i wsp. 2012, Lepercq-Bost i wsp. 2010, Zanatta i wsp. 2017).

Pod względem udziału objętościowego cząstek we wszystkich analizowanych emulsjach dominuje frakcja *B.* – rys. 37. Z porównania danych liczbowych (tab.20) z wielkością kropel widocznych na obrazach mikroskopowych wynika, że frakcję tą tworzą krople oleju wiesiołka (OLW) o przeciętnej średnicy od 5,8 do 7,9 μm. Przeciętna średnica kropel tej frakcji odpowiada wielkości $d_{(0.5)}$ dla emulsji serii nr 2.1-2.6 (tab. 19). Różnica między średnimi dla obu zbiorów danych jest statystycznie nieistotna na poziomie p = 0.05. Frakcję *C* obejmującą obiekty, których mediana mieści się w przedziale 10 – 20 μm, tworzą duże krople oleju powstające w wyniku koalescencji zachodzącej prawdopodobnie przy powierzchni membrany, jak i flokuły złożone z kilku mniejszych kropel. W pomiarach wielkości cząstek w układach dyspersyjnych takie obiekty są identyfikowane jako kule o równoważnej średnicy.

W strukturze asymetrycznej membrany ceramicznej pory nie mają regularnych kształtów i nie leżą one w stałej odległości od siebie. Zwiększanie strumienia fazy olejowej powoduje, że nowo powstające krople oleju w środowisku fazy ciągłej przy blisko sąsiadujących ze sobą porach ulegają koalescencji. Wyznaczone w toku badań wartości ciśnienia krytycznego wskazują tylko wartość ciśnienia transmembranowego, przy którym zaczyna się permeacja oleju przez strukturę membrany. Nie jest jednak możliwe określenie średnicy porów uczestniczących w tym transporcie. Nominalna wielkość porów w membranie stosowanej w doświadczeniach określona przez producenta jako 0,8 μm oznacza tylko, że podczas permeacji membrana jest zdolna do zatrzymywania na swej powierzchni 90% cząstek o tym rozmiarze i większych. Z kolei wzrost temperatury powoduje obniżenie lepkości wtłaczanej fazy olejowej, co również powoduje aktywację porów o mniejszej średnicy, które generują powstawanie kropel

OLW o mniejszej średnicy. Operując tymi dwiema wielkościami procesu emulgacji można wpływać bezpośrednio na strumień tłoczonego oleju przez membranę oraz morfologię powstającej emulsji.

7.3 Etap 3 - Wytwarzanie mikrokapsułek OLW i ich właściwości

7.3.1 Ogólna charakterystyka mikrokapsułek

Emulsje otrzymywane metodą membranową w warunkach podanych w tab. 17. (doświadczenia nr 2.1-2.6) posiadały taki sam skład chemiczny suchej masy i były kierowane do suszarni rozpryskowej bezpośrednio po zakończeniu procesu dyspergowania celem uzyskania mikrokapsułek. Skład ten ustalono na podstawie wstępnych eksperymentów, które opisano w rozdz. 7.2. przy założeniu osiągnięcia możliwie jak najwyższej wartości indeksu stabilności emulsji k_{240}. W konsekwencji suszeniu poddawano emulsje o następującym składzie: x_{OLW} – 0,025, x_{WPC} – 0,05, x_{MD} – 0,225 i x_{woda} – 0,700, które zostały otrzymane przy ciśnieniu wtłaczania oleju 240 i 360 kPa w temperaturach 20, 35 i 50 °C. Zastosowano najniższy udział oleju z wiesiołka (OLW) w emulsjach spośród wstępnie rozpatrywanych. Wybór ten był zgodny z wnioskami wynikającymi z pracy Tonon i wsp. (2011). Proces suszenia prowadzono w warunkach podanych w tabeli 21. Wynika stąd, że we wszystkich doświadczeniach utrzymano stabilny rozkład temperatur w komorze suszarni, podczas gdy zmienność temperatury i lepkości emulsji poddawanej suszeniu oraz masowego strumienia nadawy wynikała z warunków emulgowania OLW i konieczności utrzymania niskiej końcowej zawartości wody w proszku.

Tab. 21. Parametry procesów metodą emulgacji membranowej

Warunki emulgowania		Nr eksperymentu	Temperatura (°C)				Strumień masowy nadawy	Dynamiczny współczynnik lepkości
t (°C)	*p* (kPa)		emulsji	wlot powietrza do komory	wylot powietrza z komory	wewnątrz komory	10^2 (kg/s)	η (mPa s)
20	240	3.1	22,3	123,6	84,9	70,0	0,338	12,3
35		3.2	33,2	119,0	82,6	72,8	0,472	8,8
50		3.3	45,3	127,6	90,0	71,5	0,529	6,7
20	360	3.4	23,1	126,6	88,5	68,1	0,324	12,8
35		3.5	33,8	119,0	82,1	70,1	0,546	10,8
50		3.6	47,1	128,0	82,4	68,3	0,669	5,4
		Min y	22,3	119,0	82,1	68,1	0,324	5,4
		Max y	47,1	128,0	90,0	72,8	0,669	12,8
		$\bar{y}$	34,1	124,0	85,1	70,1	0,480	9,5
		s(y)	10,5	4,1	3,4	1,8	0,1	3,0
		v(y)%	30,9	3,3	4,0	2,6	27,5	32,1

Produkt otrzymany w wyniku suszenia miał postać białego, pylistego proszku o zawartości wody 4,25-4,84 %. Za najważniejszy wyróżnik jakości otrzymanych mikrokapsułek przyjęto stopień zamknięcia fazy olejowej w matrycy polisacharydowo-białkowej. Wyniki analiz zawartości oleju OLW w masie proszku i na powierzchni mikrokapsułek oraz ocenę efektywności mikrokapsułkowania oleju (*EE)* podano w tabeli 22.

Tab. 22. Zawartość oleju całkowitego i powierzchniowego w mikrokapsułkach oraz efektywność mikrokapsułkowania

Warunki emulgowania		Nr eksperymentu	Udział oleju w proszku (% mas.)		Efektywność mikro-kapsułkowania *EE* (%)
t (°C)	*p* (kPa)		całkowity	powierzchniowy	
20	240	3.1	8,75	3,11	64,45
35		3.2	8,31	3,33	59,94
50		3.3	8,06	3,37	58,14
20	360	3.4	8,61	3,08	64,24
35		3.5	8,76	3,66	58,18
50		3.6	8,67	3,94	54,56
		Min *y*	8,06	3,08	54,56
		Max *y*	8,76	3,94	64,45
		$\bar{y}$	8,53	3,42	59,92
		s(*y*)	0,28	0,33	3,85
		v(*y*) %	3,30	9,74	6,43

Otrzymane wyniki dowodzą, że im wyższa była temperatura układu podczas emulgowania tym mniejsza była skuteczność zamknięcia oleju w uzyskiwanym proszku. Wartości wskaźnika *EE* dla mikrokapsułek powstałych z emulsji otrzymywanych w temperaturze 20ºC wynosiły średnio 64,35%, w temperaturze 35ºC – 59,06%. Natomiast dla emulsji o temperaturze 50ºC efektywność mikrokapsułkowania okazała się najmniejsza i wynosiła średnio 56,35%. Analiza korelacji – regresji wykazała, że efektywność zamykania oleju w mikrokapsułkach może mieć związek ze wskaźnikiem stabilności emulsji k_{240} (tab. 23).

Tab. 23. Korelacja efektywności mikrokapsułkowania *EE* z indeksem stabilności emulsji

Zmienna	Efektywność mikrokapsułkowania *EE* (%)	Indeks stabilności emulsji k_{240}
Efektywność mikrokapsułkowania *EE* (%)	1,000	0,838*
Indeks stabilności emulsji k_{240}	0,838*	1,000

** czynnik istotny na poziomie p<0,05*

Pośrednie znaczenie ma też temperatura emulgowania, ponieważ, jak wykazano w rozdz. 7.2.2, indeks stabilności emulsji zależy od temperatury układu podczas operacji emulgowania. Wynika stąd, że ze wzrostem temperatury podczas emulgowania

i podawania układu do suszenia należy oczekiwać spadku efektywności mikrokapsułkowania oleju. Przy wyższych wartościach wskaźnika stabilności prawdopodobne jest zamknięcie większej ilości oleju w matrycy mikrokapsułki. Otrzymane wyniki wskazują, że w procesach mikrokapsułkowania metodą suszenia rozpryskowego dla skuteczności zamknięcia oleju duże znaczenie może mieć nie tylko temperatura podawanej emulsji, lecz także rozkład temperatur wewnątrz komory suszarni. Z prac Jafari i wsp. (2008) oraz Paramita i wsp. (2010) wynika, że w tym przypadku istotną rolę odgrywa lepkość emulsji oraz szybkość tworzenia się zwartej otoczki materiału matrycy na powierzchni kropel cieczy na skutek odparowywania z niej wody.

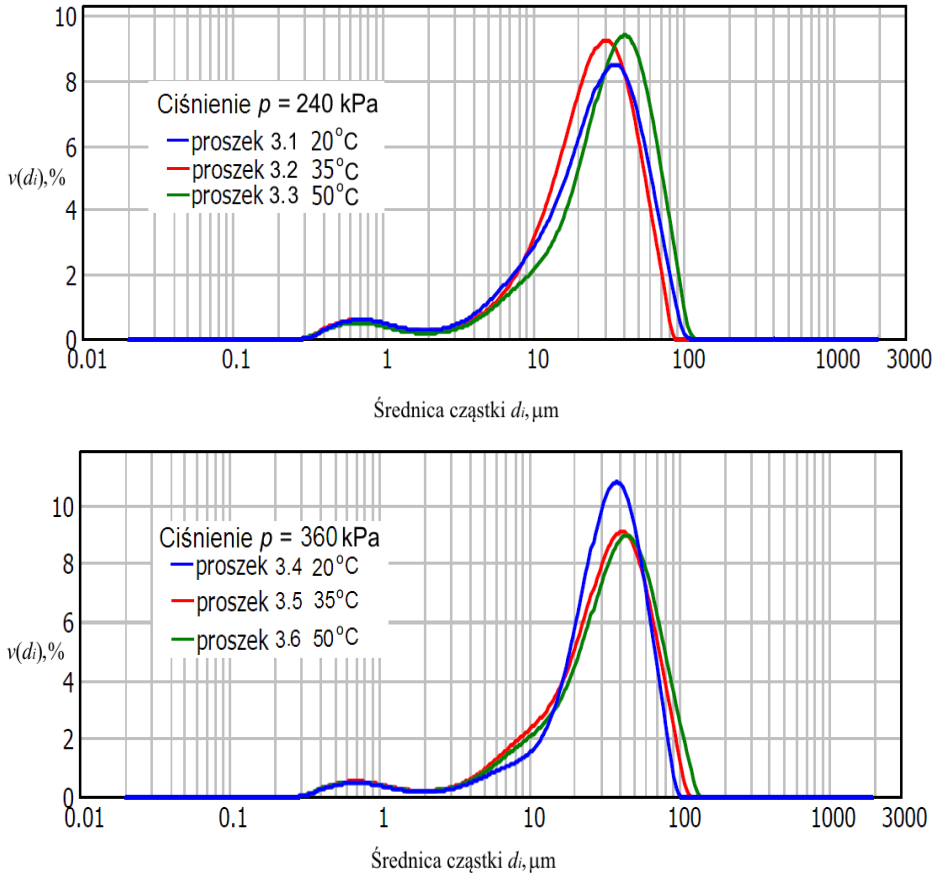
7.3.2 Rozkłady wielkości cząstek proszku

W wyniku suszenia rozpryskowego próbek emulsji otrzymano kuliste mikrokapsułki o średniej średnicy $d_{0,5}$ wynoszącą 30,78 μm ± 4,05, co w porównaniu do rozmiarów innych kapsułek otrzymanych z tej suszarni w wyniku suszenia emulsji o podobnym składzie suchej masy (Zander i wsp.: projekt nr N N312 214539, Warechowski i wsp. 2015) należy przyjąć jako cechę charakterystyczną urządzenia. W tab. 24 zestawiono charakterystyczne wartości parametrów krzywych rozkładów wielkości cząstek proszków zdyspergowanych w alkoholu izopropylowym.

Tab. 24. Parametry krzywych rozkładu wielkości mikrokapsułek OLW suszonych rozpryskowo

Nr eksperymentu	Charakterystyczna średnica cząstek (μm)					Szerokość rozkładu *Span*
	$d_{(0,1)}$	$d_{(0,5)}$	$d_{(0,9)}$	$d_{(32)}$	$d_{(43)}$	
3.1	6,211	27,153	60,818	8,510	51,042	2,011
3.2	6,740	24,624	51,074	8,238	27,066	1,800
3.3	7,974	32,514	66,689	9,916	35,356	1,806
3.4	7,365	32,300	67,695	9,560	35,324	1,868
3.5	9,563	32,553	61,170	10,623	34,391	1,585
3.6	7,961	35,530	75,878	10,092	39,303	1,912
Min y	6,21	24,62	51,07	8,24	27,07	1,59
Max y	9,56	35,53	75,88	10,62	51,04	2,01
$\bar{y}$	7,64	30,78	63,89	9,49	37,08	1,83
s(y)	1,17	4,05	8,33	0,93	7,92	0,14
v(y) %	15,3	13,2	13,0	9,8	21,4	7,8

Krzywe rozkładów wielkości cząstek mikrokapsułek OLW otrzymane w wyniku suszenia rozpryskowego emulsji serii 3.1 – 3.6 wskazywały na złożoność struktury analizowanego materiału. W większości rozpatrywanych krzywych rozkłady wielkości mikrokapsułek można było ocenić jako bimodalne – rys. 38.



Rys. 38. Rozkłady wielkości mikrokapsułek OLW zdyspergowanych w izopropanolu otrzymane metodą dyfrakcji laserowej

Wyniki zilustrowane na rys. 38 poddano szczegółowej analizie w celu uzyskania charakterystycznych danych dotyczących poszczególnych frakcji proszku. Wyniki dekonwolucji krzywych rozkładów wielkości cząstek proszków zebrano w tabeli 25.

Tab. 25. Parametry krzywych rozkładu wielkości mikrokapsułek OLW w rozbiciu na frakcje

Nr ekspery-mentu	Frakcja *A*			Frakcja *B*			Frakcja *C*			R^2
	$v(d_i)^{max}$ %	d_i^{max} (μm)	Δd_i (μm)	$v(d_i)^{max}$ %	d_i^{max} (μm)	Δdi (μm)	$v(d_i)^{max}$ %	d_i^{max} (μm)	Δd_i (μm)	
3.1.	0,30	0,99	1,46	9,10	16,71	33,02	4,02	40,21	46,67	0,996
3.2.	0,43	0,81	0,87	9,66	17,76	30,05	3,77	46,63	44,95	0,995
3.3.	0,63	0,97	1,69	10,35	18,52	25,89	3,79	37,19	34,00	0,996
3.4.	1,64	0,87	1,12	6,99	17,68	27,31	2,75	41,03	37,94	0,994
3.5.	0,34	0,80	0,88	9,47	18,24	30,03	4,15	45,58	43,85	0,995
3.6.	6,97	0,80	0,85	8,43	18,36	32,47	2,02	50,31	51,28	0,997
Min *y*	0,30	0,80	0,85	6,99	16,71	25,89	2,02	37,19	34,00	
Max *y*	1,64	0,99	1,69	10,35	18,52	33,02	4,15	50,31	51,28	
$\bar{y}$	0,67	0,87	1,15	9,00	17,88	29,79	3,41	43,49	43,11	
s(*y*)	0,56	0,08	0,36	1,17	0,66	2,80	0,84	4,84	6,21	
v(*y*) %	83,68	9,72	31,04	13,01	3,70	9,39	24,73	11,13	14,41	

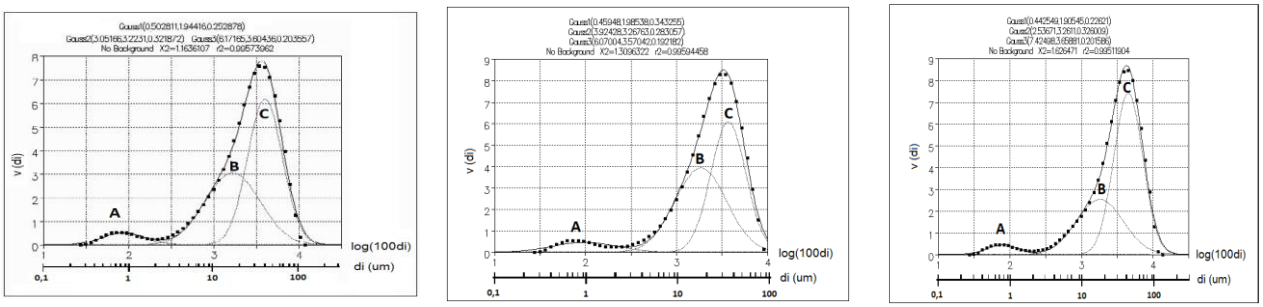
Oznaczenia:
d_i^{max} – średnica cząstki w maksimum piku (Δm); $v(d_i)^{max}$ – udział objętościowy cząstek o średnicy d_i^{max} (%); Δd_i – szerokość rozkładu (μm);

min (y)- wartość minimalna; max (y) - wartość maksymalna; $\bar{y}$ – średnia arytmetyczna; s(y) – odchylenie standardowe; v(y) % - współczynnik zmienności; R^2- ocena dopasowania rozkładu

W każdym przypadku proszki zawierały wyraźnie wyodrębnioną frakcję drobnoziarnistą (*A*), o zróżnicowanej wysokości piku i jego szerokości. Ilościowy udział tej frakcji, która obejmuje przedział wielkości cząstek proszku d_i^{max} od 0,80 do 0,97 μm, jest stosunkowo niewielki wobec powierzchni głównego piku krzywej rozkładu (tab. 25., rys. 39.). Zakres wymiarów cząstek tej frakcji wskazuje, że tworzą ją ziarna uzyskane w wyniku suszenia roztworu maltodekstryny i dyspersji białka niezaadsorbowanego na powierzchni kropel oleju, które były większe niż cząstki składające się na frakcję *A*.

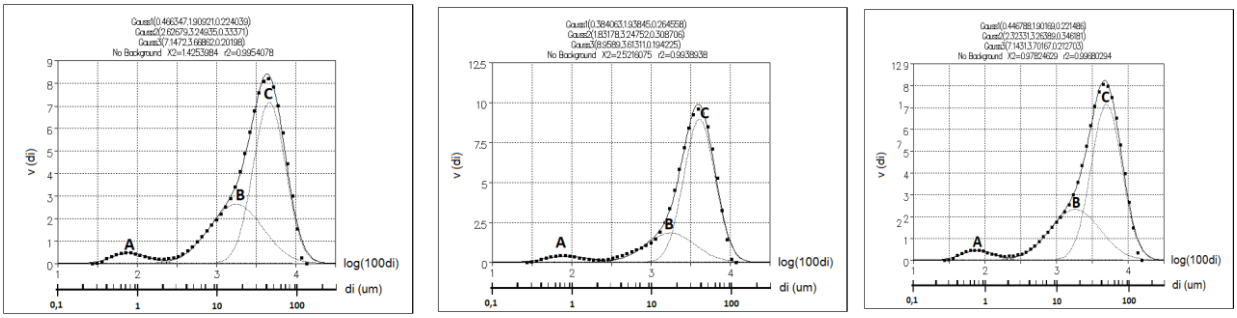
Ciśnienie wtłaczania oleju p = 240 kPa

Temperatura 20°C | Temperatura 35°C | Temperatura 50°C



Ciśnienie wtłaczania oleju p = 360 kPa

Temperatura 20°C | Temperatura 35°C | Temperatura 50°C



Rys. 39. Rozkłady wielkości mikrokapsułek OLW po suszeniu rozpyłowym emulsji otrzymanych przy ciśnieniu wtłaczania oleju 240 i 360 kPa wraz z ukazaniem tzw. pików ukrytych reprezentujących składowe frakcje proszków

Dominującą masę cząstek proszku tworzyły dwie frakcje (*B*) i (*C*), przy czym wykresy krzywych rozkładów obu tych frakcji częściowo nakładały się. Szerokość rozkładów poszczególnych frakcji zwiększała się ze wzrostem wielkości cząstek. Średnice cząstek d_i^{max} odpowiadające maksymalnym wartościom udziałów objętościowych $v(d_i^{max})$ charakteryzuje stosunkowo niski współczynnik zmienności, co może wskazywać na powtarzalną strukturę proszków otrzymywanych w wyniku suszenia emulsji pomimo zróżnicowanej temperatury i lepkości. Z porównania danych liczbowych zawartych w tab. 24 i 25 wynika, że charakterystyczną wielkość mikrokapsułek suszonych rozpyłowo najlepiej określa mediana $d_{(0,5)}$ reprezentująca w przybliżeniu wypadkową średnicę cząstek należących do frakcji *B* i *C* proszku, podczas gdy średnica $d_{(32)}$ wydaje się wielkością zaniżoną w stosunku do rzeczywistych wymiarów mikrokapsułek poprzez uwzględnienie parametrów frakcji *A*, podobnie jak średnica $d_{(43)}$.

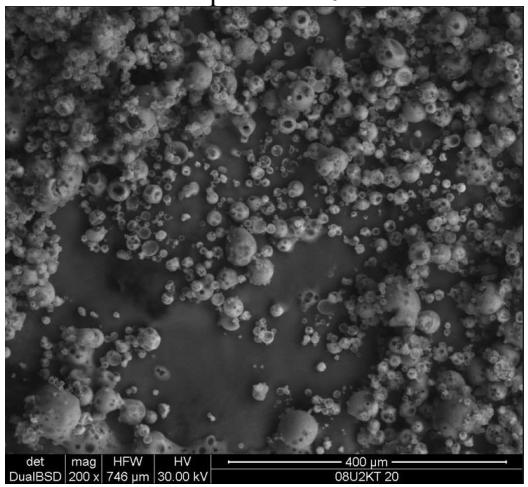
Ilościowe różnice wielkości poszczególnych frakcji związane z temperaturą rozpylanej nadawy mogły być skutkiem zjawisk towarzyszących procesowi atomizacji cieczy o zróżnicowanych właściwościach fizykochemicznych. Rozpylanie emulsji przez mechanizm dyskowy suszarni polega na mechanicznym rozrywaniu strug cieczy na pojedyncze krople. Powstające w ten sposób krople nie posiadają jednakowej średnicy. Struga emulsji rozpada się nierównomiernie i zazwyczaj oprócz głównej kropli powstają też krople o dużo mniejszych średnicach, zwane satelitami. Według Ghorbanhosseini i wsp. (2017) na liczbę i wielkość powstających satelitów mają wpływ zarówno fizykochemiczne właściwości rozpylanej cieczy (gęstość, dynamiczny współczynnik lepkości, napięcie powierzchniowe), jak i warunki przebiegu procesu suszenia (strumień objętościowy nadawy, częstość obrotów dysku). Efekt powstawania aerozolu o nierównomiernym rozkładzie wielkości kropel przekłada się bezpośrednio na rozkład wielkości cząstek powstającego proszku (Gaonkar i wsp. 2014).

7.3.3 Struktura mikrokapsułek

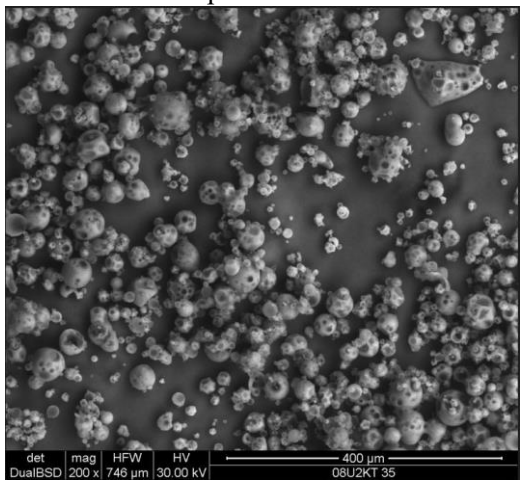
Strukturę mikrokapsułek oceniano na podstawie mikrofotografii otrzymanych za pomocą mikroskopu elektronowego i optycznego. Na rysunku 40 zestawiono mikrofotografie analizowanych wyżej mikrokapsułek otrzymanych za pomocą elektronowego mikroskopu skaningowego. Widoczne jest, że ziarna proszku posiadały kształt zbliżony do kulistego z lekkimi wgłębieniami. Nie dostrzega się uszkodzeń powierzchni cząstek ani nieregularnych fragmentów, które mogłyby wskazywać na uszkodzenia fizyczne. Na tej podstawie można więc przyjąć, że zastosowane parametry suszenia oraz skład emulsji pozwalały zapewnić właściwą szybkość odparowywania wody z kropel rozpylonej emulsji bez ryzyka powodowania nieciągłości powłoki cząstek np. wskutek jej rozerwania przez zbyt szybko powstającą par

Ciśnienie wtłaczania oleju p = 240 kPa

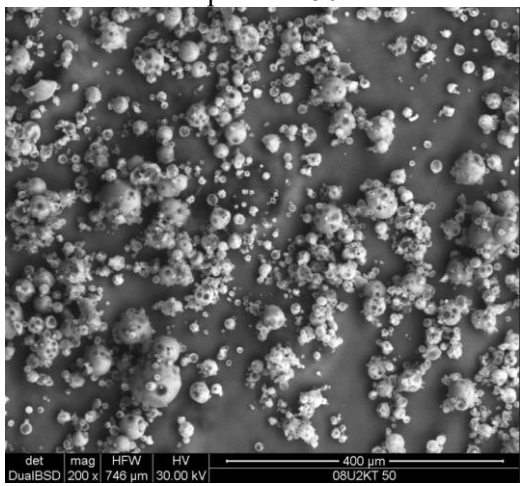
Temperatura 20°C



Temperatura 35°C

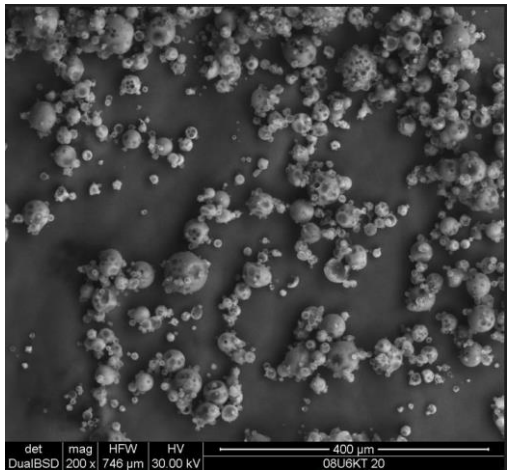


Temperatura 50°C

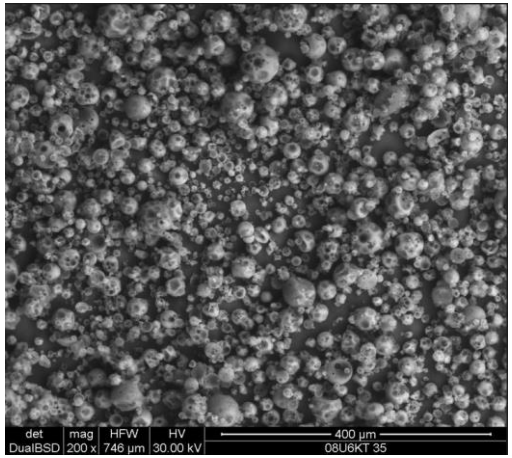


Ciśnienie wtłaczania oleju p = 360 kPa

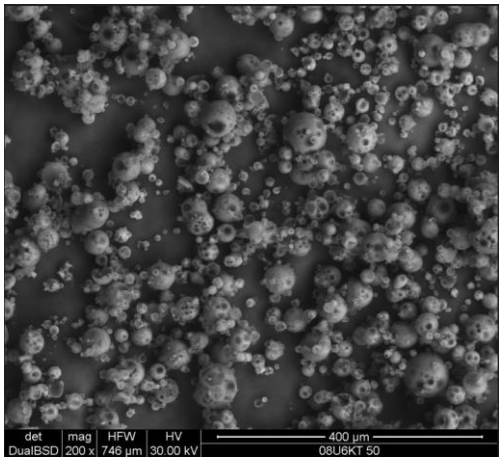
Temperatura 20°C



Temperatura 35°C

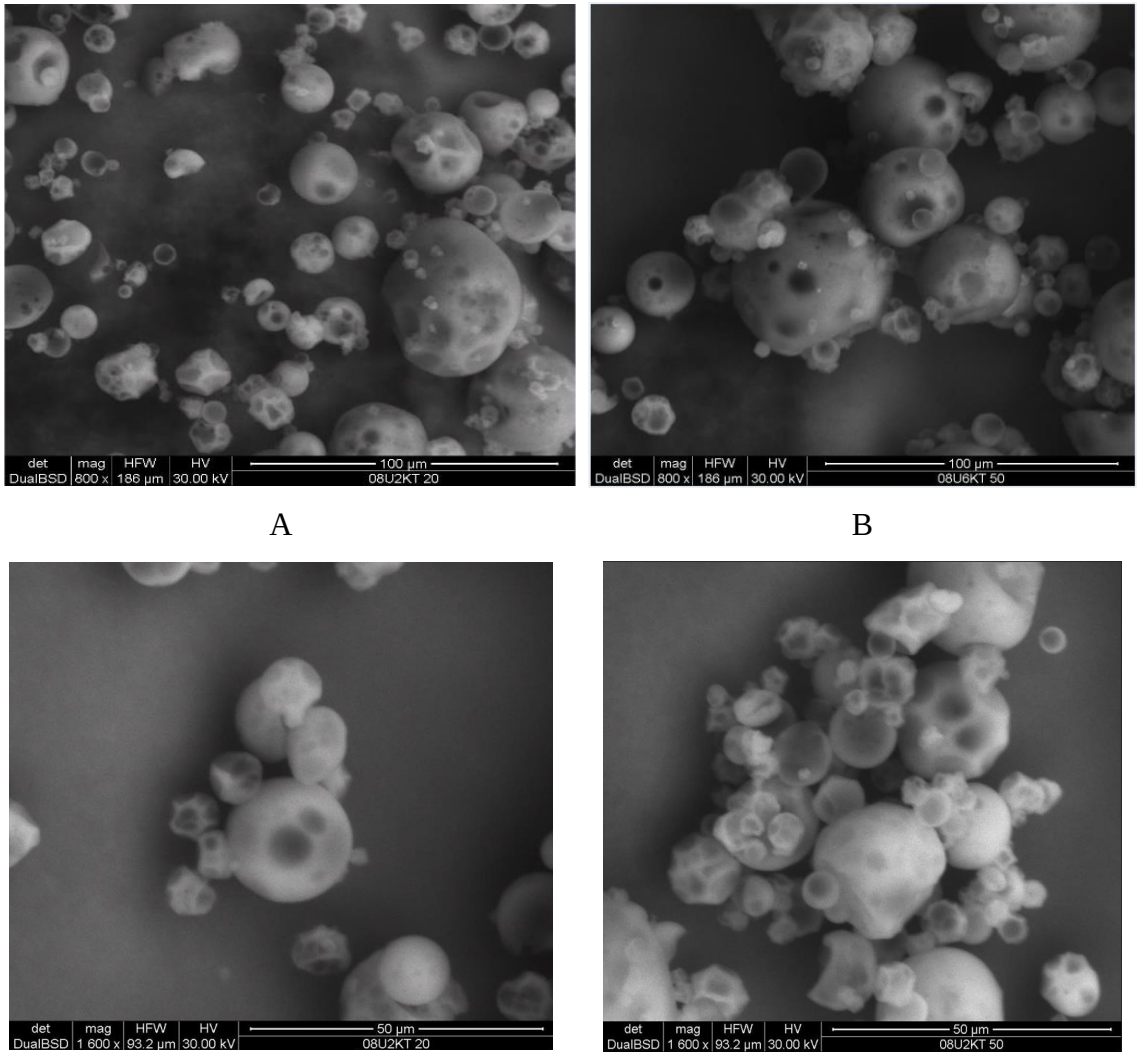


Temperatura 50°C



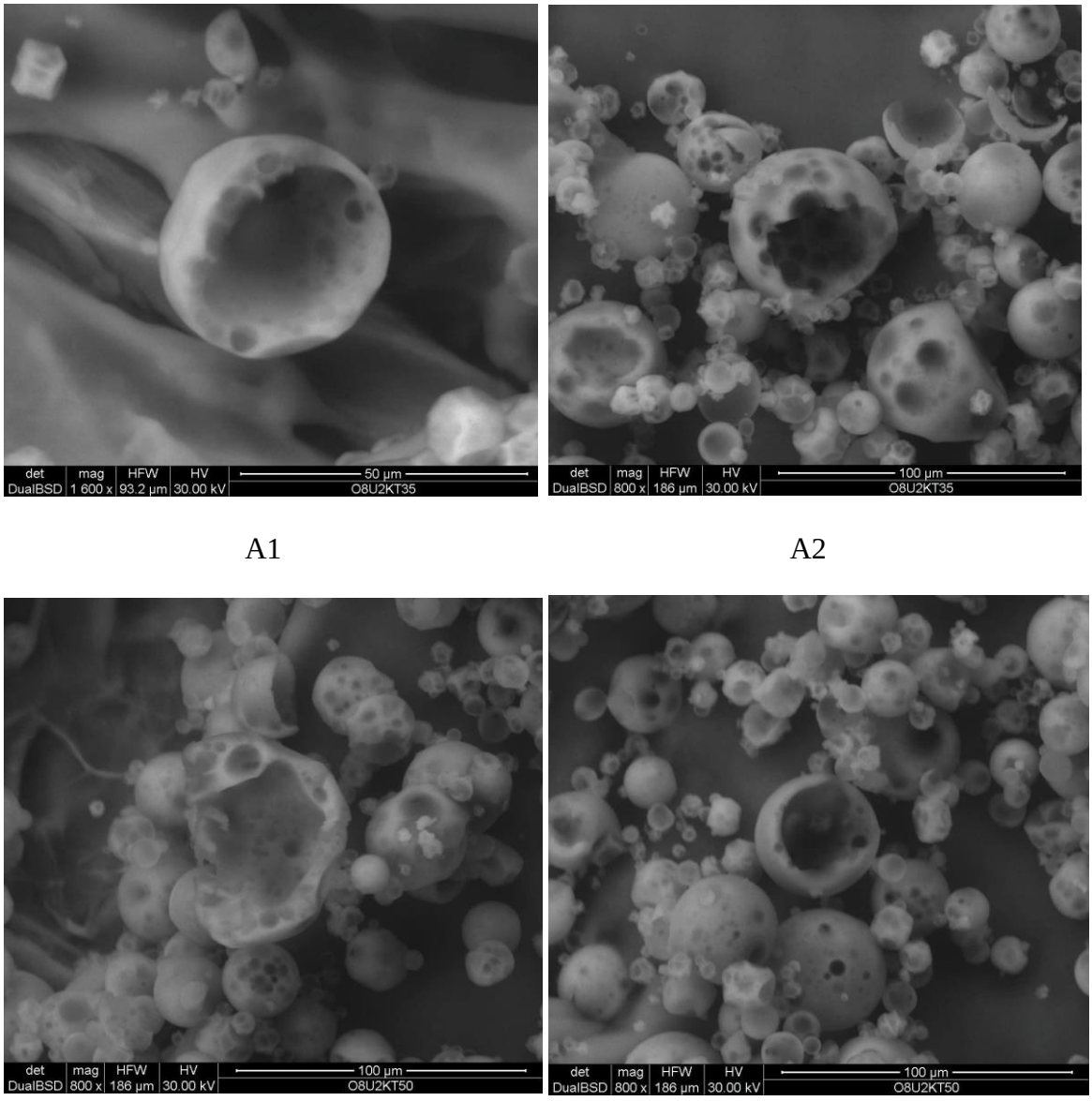
Rys. 40. Mikroskopowa struktura mikrokapsułek przy powiększeniu 200× (mikroskop elektronowy) z uwzględnieniem warunków emulgowania oleju

Fotografie powierzchni kapsułek wykonane przy powiększeniu 800 i 1600x (rys.41) ujawniają, że pomimo zachowania ciągłości powierzchni poszczególnych cząstek w niektórych przypadkach jest ona pofałdowana z licznymi zagłębieniami. Powstawanie lokalnych depresji powierzchni cząstek proszku tłumaczone jest tym, że niektóre cząstki podczas suszenia mogą ulegać przegrzaniu i gwałtownemu ochłodzeniu (Rezende i wsp. 2018, Obon i wsp. 2009). W niektórych przypadkach nieregularną powierzchnię mikrokapsułek przypisuje się jednak zbyt niskiej szybkości suszenia (Ré i wsp. 1998).



Rys. 41. Obrazy mikroskopowe mikrokapsułek OLW z emulsji uzyskanych w temperaturze 20°C (A, C) i 50°C (B, D) przy ciśnieniu wtłaczania oleju 240 kPa; mikroskop elektronowy, powiększenie 800× i 1600×

W celu oceny wewnętrznej struktury mikrokapsułek poddano je mechanicznemu uszkodzeniu poprzez rozcieranie próbki proszku w moździerzu. Obraz mikroskopowy powstałych w ten sposób preparatów przedstawiono na rysunku 42.



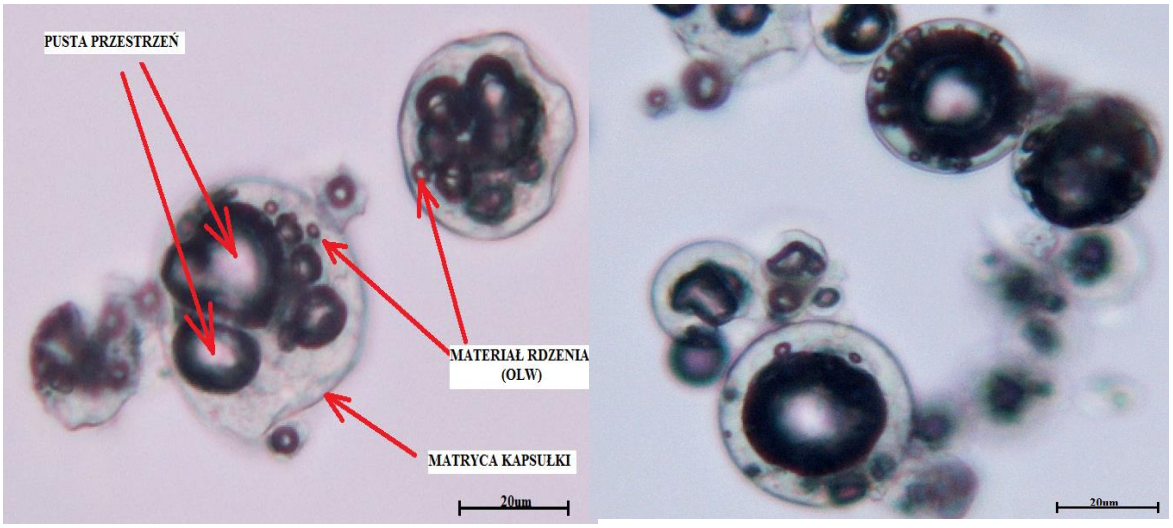
A1 A2

B1 B2

Rys. 42. Fotografie mikroskopowe mechanicznie uszkodzonych mikrokapsułek w próbkach proszków powiększenie 1600× (A1) i 800× (A2, B1, B2)

Z fotografii wynika, że wewnątrz kapsułek występują puste przestrzenie. Nie dostrzega się struktury klasycznej matrycy, w której krople rdzenia (oleju) są równomiernie rozmieszczone w zestalonym materiale ścianki. Dodatkowo wykonane pod mikroskopem optycznym fotografie drobin proszku nasyconego gliceryną,

przedstawione na rys. 43, potwierdzają przypuszczenie, że wewnętrzna pusta przestrzeń kapsułek nie zawiera kropel oleju (OLW). Są one zdyspergowane z materiale matrycy w otoczce ziaren proszku.



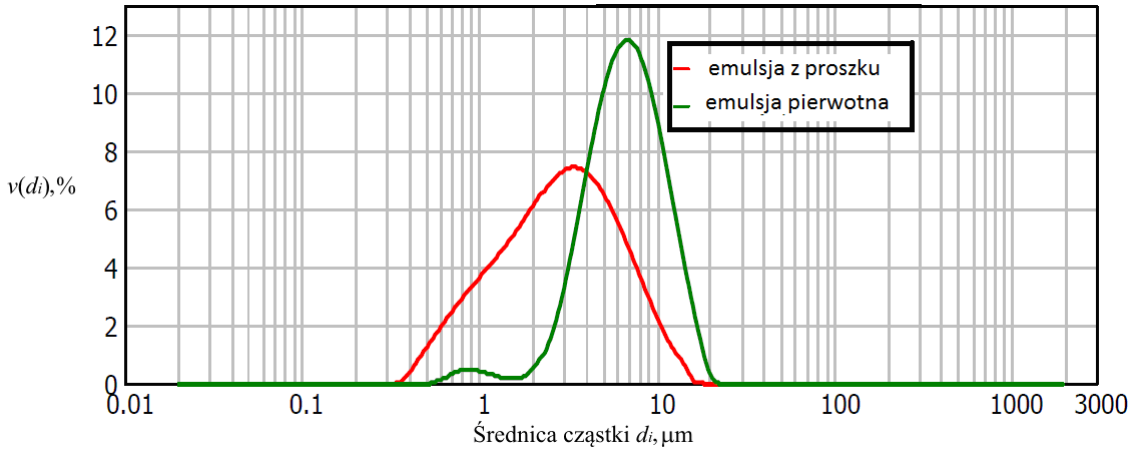
A B

Rys. 43. Fotografie mikroskopowe mikrokapsułek OLW w próbkach proszku otrzymanego z emulsji wytworzonych w temperaturze 20°C: A - przy ciśnieniu p = 240 kPa (eksperyment 2.1) i B - przy ciśnieniu p = 360 kPa (eksperyment 2.4). Mikroskop optyczny, powiększenie obiektywu 40×, preparaty nasycone gliceryną

Powstawanie kapsułek o bardzo zbliżonej strukturze wewnętrznej opisano w pracach Ghani i wsp. (2017) oraz Drusch i Berg (2008). Autorzy cytowanych prac zaobserwowali, że struktura wewnętrzna mikrokapsułek z maltodekstryną w matrycy zależy od ekwiwalentu dekstrozowego (DE) użytego składnika strukturotwórczego. Kapsułki zawierające maltodekstrynę o wysokim stopniu scukrzenia (np. DE = 25), cechują się strukturą wewnętrzną zbliżoną do klasycznej matrycy opisywanej przez Ray i wsp. 2016, natomiast kapsułki, w których wykorzystano maltodekstrynę o niskim DE (DE = 11) były puste w środku. W doświadczeniach przeprowadzonych w niniejszej pracy jako główny składnik budulcowy matrycy mikrokapsułek zastosowano maltodekstrynę niskoscukrzoną (DE = 11,4 wg danych producenta). Tak więc obecność pustych przestrzeni wewnątrz otrzymanych mikrokapsułek zdaje się potwierdzać prawdopodobieństwo występowania związku pomiędzy stopniem scukrzenia używanej w recepturze maltodekstryny a strukturą wewnętrzną mikrokapsułek powstających w wyniku suszenia rozpryskowego emulsji.

7.3.4 Mikrostruktura emulsji powstałych z roztworzenia proszku mikrokapsułek

Zazwyczaj proszki mikrokapsułkowanych olejów bioaktywnych są konsumowane w postaci roztworzonej w wodzie lub stanowią komponenty układów wieloskładnikowych, które ostatecznie też poddawane są zdyspergowaniu w wodzie (Corrêa-Filho i wsp. 2019). W niniejszej pracy mikrokapsułki oleju z wiesiołka otrzymane w wyniku suszenia rozpryskowego emulsji otrzymanych w drugiej serii emulgowania membranowego roztwarzano w wodzie dejonizowanej w celu otrzymania emulsji, które poddawano analizom celem oceny ich struktury. Na rys. 44 jako przykład przedstawiono rozkłady wielkości kropel fazy zdyspergowanej w próbkach emulsji otrzymanych w temperaturze 35ºC przy ciśnieniu wtłaczania oleju p = 240 kPa przed i po suszeniu rozpryskowym.



Rys. 44. Rozkłady wielkości kropel OLW w próbkach emulsji przed suszeniem (eksperyment nr 2.2) i po regeneracji (eksperyment nr 4.2)

Widoczne jest, że po roztworzeniu proszku nr 4.2 w wodzie krzywa rozkładu wielkości kropel OLW w powstałej emulsji uległa przesunięciu w kierunku zwiększenia udziału cząstek o mniejszych średnicach kosztem cząstek głównej frakcji przy jednoczesnym zwiększeniu szerokości rozkładu. Przy wizualnej ocenie przebiegu krzywej nie można też wyodrębnić frakcji drobnoziarnistej występującej we wszystkich emulsjach przed suszeniem, jednak udział drobnych cząstek jest wyraźnie większy. Może to oznaczać, że struktura emulsji z uwadnianych proszków mikrokapsułek OLW powstałych z emulsji wytwarzanych metodą membranową jest różna od struktury materiału poddawanego suszeniu. Wynika stąd, że w trakcie suszenia rozpryskowego

występuje dodatkowy czynnik wpływający na rozkład wielkości kropel suszonej emulsji. Podobne obserwacje poczynili Consoli wsp. (2020).

Podczas przepływu cieczy przez kanały dysku rozpyłowego suszarni wobec dużej prędkości obwodowej jest ona poddawana działaniu dużego przyspieszenia i silnych naprężeń ścinających. Należy przypuszczać, że podczas rozpylania cieczy w komorze suszarni duże krople oleju ulegają rozdrobnieniu a skupiska małych kropel się rozpadają. Ogólne zmniejszenie wielkości kropel emulsji podczas suszenia wystąpiło we wszystkich rozpatrywanych wariantach warunków procesu emulgowania membranowego. Świadczą o tym parametry rozkładów wielkości cząstek podane w tabeli 26.

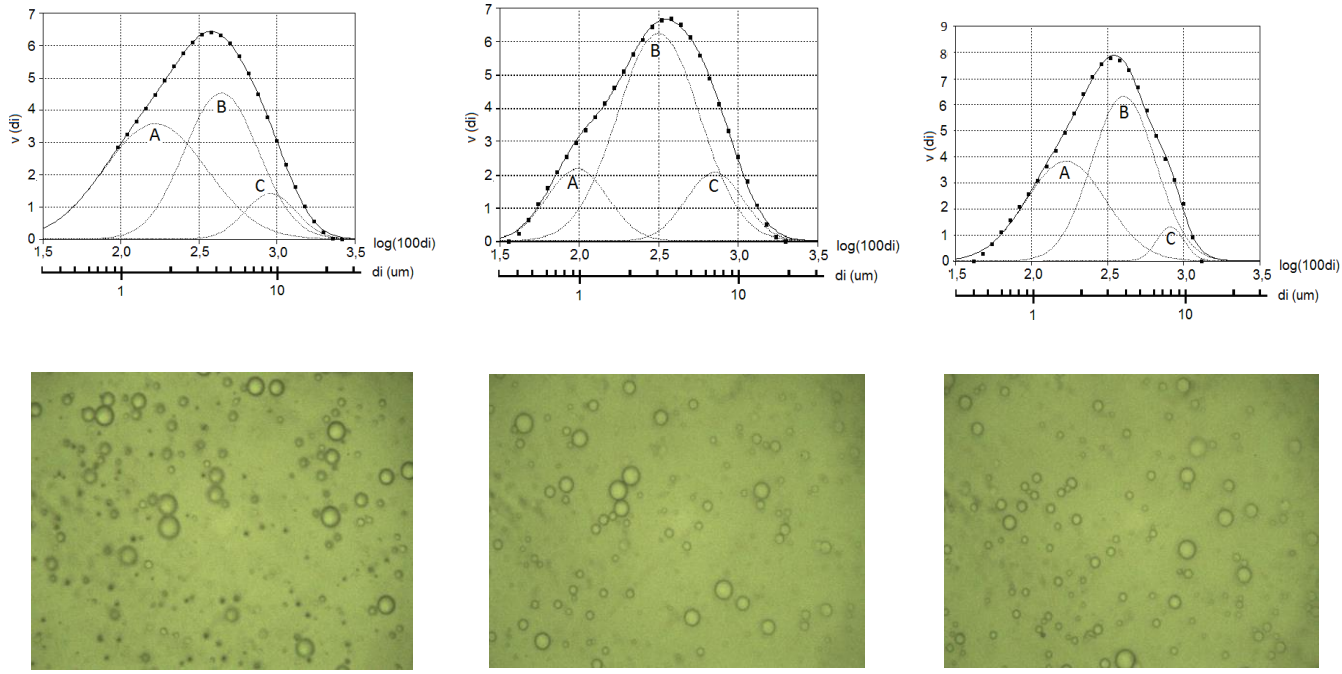
Tab. 26. Parametry krzywych rozkładu wielkości cząstek w emulsjach odtwarzanych z mikrokapsułek OLW

Nr eksperymentu	Charakterystyczna średnica cząstek					Szerokość rozkładu *Span*
	$d_{(0,1)}$	$d_{(0,5)}$	$d_{(0,9)}$	$d_{(32)}$	$d_{(43)}$	
4.1	0,962	3,071	8,255	2,140	3,961	2,375
4.2	0,900	2,882	7,418	1,995	3,620	2,261
4.3	1,034	2,855	6,443	2,125	3,359	1,895
4.4	0,108	0,480	4,371	0,278	1,532	8,882
4.5	0,798	2,665	7,159	1,789	3,407	2,387
4.6	0,801	2,335	6,532	1,727	3,101	2,454
Min y	0,108	0,480	4,371	0,278	1,532	1,581
Max y	1,034	3,071	8,255	2,140	3,961	5,511
$\bar{y}$	0,760	2,391	6,729	1,665	3,176	2,532
s(y)	0,375	1,078	1,469	0,788	0,949	1,670
v(y) %	49,3	45,1	21,8	47,3	29,9	65,9

W stosunku do średniej wielkości kropel emulsji przed suszeniem wynoszącej $d_{(0,5)}$ = 9,185 μm w pierwszej serii eksperymentów nr 1.1÷1.9 i $d_{(0,5)}$ = 6,917 μm w drugiej (nry 2.1÷2.6) – tab. 19 – średnia wartość $d_{(0,5)}$ = 2,391 μm cząstek/kropel w emulsjach OLW otrzymanych z proszku była niemal 3-krotnie mniejsza (tab. 26). W rezultacie profile krzywych rozkładu również ulegały istotnej zmianie i przesunięciu w kierunku niższych wartości średnic cząstek. Mikroskopowy obraz tych emulsji (rys. 45) nawet w wizualnej ocenie ukazywał strukturę różną od emulsji podawanej do komory suszarni (rys. 37), zwłaszcza krople fazy OLW były wyraźnie mniejsze niż przed procesem suszenia rozpyłowego.

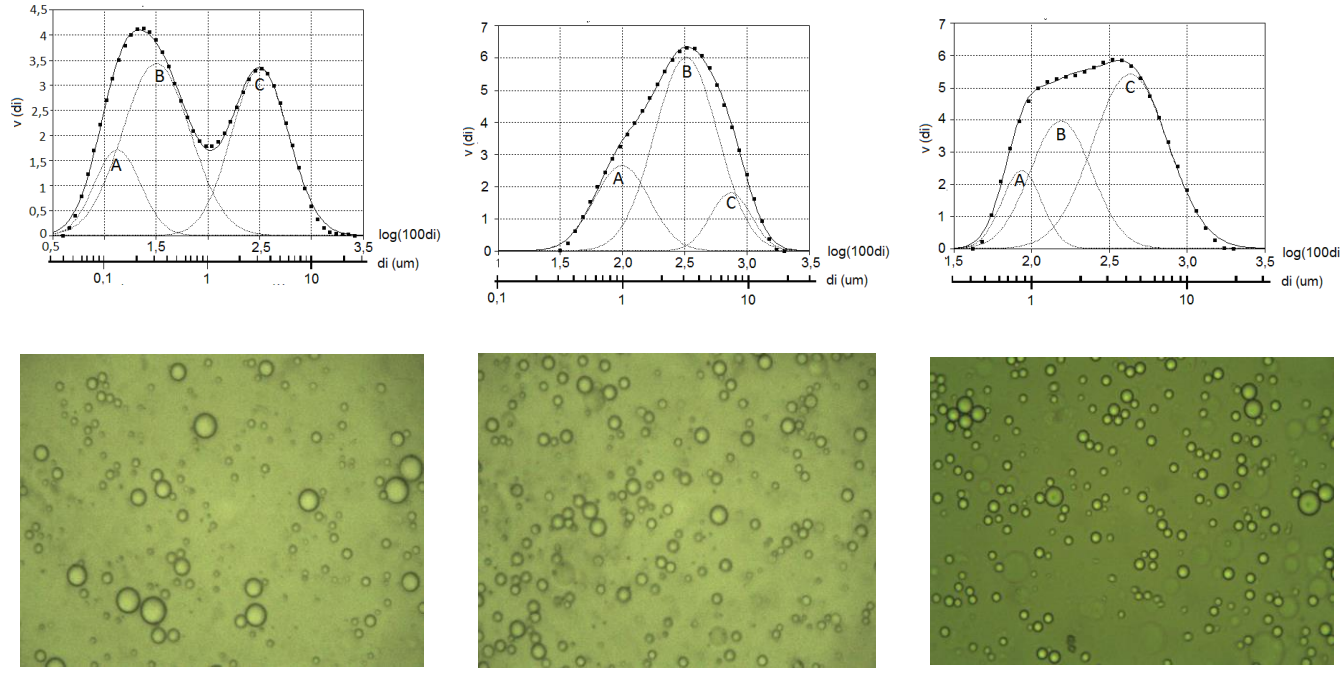
Ciśnienie wtłaczania oleju podczas emulgacji p = 240 kPa

Temperatura 20°C | Temperatura 35°C | Temperatura 50°C



Ciśnienie wtłaczania oleju podczas emulgacji p = 360 kPa

Temperatura 20°C | Temperatura 35°C | Temperatura 50°C



Rys. 45. Mikroskopowa struktura i rozkłady wielkości cząstek w odtwarzanych emulsjach w zależności od ciśnienia wtłaczania oleju i temperatury podczas emulgacji membranowej (zdjęcia z mikroskopu optycznego przy powiększeniu obiektywu 40 ×)

Zaobserwowane różnice w mikrostrukturze pomiędzy poszczególnymi emulsjami potwierdzają też wyniki analiz rozkładów wielkości kropel zestawione w tabeli 27. Dekonwolucja krzywych wykazała, że w każdym analizowanym wariancie eksperymentu na wypadkowy rozkład wielkości cząstek składały się 3 frakcje kropel oleju OLW (*A*, *B*, *C*). Szczegółową charakterystykę parametrów rozkładów poszczególnych frakcji w emulsjach odtwarzanych z proszku zamieszczono w tab. 29.

Tab. 27. Skład frakcyjny emulsji odtwarzanych z proszku mikrokapsułek OLW

Nr eksperymentu	Frakcja *A*			Frakcja *B*			Frakcja *C*			R^2
	$v(d_i)^{max}$	d_i^{max} (μm)	Δd_i (μm)	$v(d_i)^{max}$	d_i^{max} (μm)	Δdi (μm)	$v(d_i)^{max}$	d_i^{max} (μm)	Δd_i (μm)	
4.1.	3,568	1,666	6,831	9,105	4,416	5,048	4,017	9,114	7,047	1,000
4.2.	1,704	0,134	0,595	6,989	0,318	0,525	2,748	3,194	4,340	0,998
4.3.	2,166	0,974	5,112	9,655	3,161	3,997	3,765	7,116	6,071	0,999
4.4.	2,647	0,989	5,242	9,469	3,252	4,024	4,151	7,439	5,726	0,998
4.5.	3,818	1,691	5,605	10,349	4,040	4,030	3,786	8,203	3,427	0,997
4.6.	2,417	0,865	1,788	8,427	1,546	1,451	2,017	4,315	5,035	0,998
min (*y*)	1,704	0,134	0,595	6,989	0,318	0,525	2,017	3,194	3,427	-
max (*y*)	3,818	1,691	6,831	10,349	4,416	5,048	4,151	9,114	7,047	-
$\bar{y}$	2,720	1,053	4,195	8,999	2,789	3,179	3,414	6,563	5,274	-
s(*y*)	0,820	0,578	2,434	1,170	1,563	1,768	0,844	2,310	1,290	-
v(*y*) %	30,1	54,9	58,0	13,0	56,0	55,6	24,7	35,2	24,5	-

Oznaczenia:

d_i^{max} – średnica cząstki w maksimum piku, (μm); $v(d_i)^{max}$ – udział objętościowy cząstek o średnicy d_i^{max}; Δd_i – szerokość rozkładu (μm);

min (y)- wartość minimalna, max (y) - wartość maksymalna, $\bar{y}$ – średnia arytmetyczna, s(y) – odchylenie standardowe, v(y) % - współczynnik zmienności; R^2- Ocena dopasowania rozkładu

Z porównania danych zawartych w tab. 20 i 27 wynika, że we wszystkich przypadkach średni udział objętościowy cząstek $v(d_i)^{max}$ frakcji *A* w emulsjach po regeneracji był większy niż bezpośrednio po procesie emulgowania przy nieznacznym zmniejszeniu średnicy d_i^{max} w maksimum piku i wyraźnym zwiększeniu szerokości rozkładu Δd_i. Z kolei w porównaniu z emulsjami pierwotnymi frakcje *B* i *C* w emulsjach odtwarzanych charakteryzowały się mniejszymi wartościami średnich średnic d_i^{max} i szerokości rozkładów Δd_i.

Redukcja przeciętnego rozmiaru kropel w emulsjach OLW przez rotacyjny mechanizm rozpyłowy wieży suszarniczej miała wpływ na stabilność emulsji odtwarzanych z proszku. Wszystkie odtworzone emulsje cechowały się większym indeksem stabilności niż emulsje poddawane suszeniu. Różnica ta jest jednak stosunkowo niewielka i statystycznie nieistotna. Wartości indeksów stabilności próbek emulsji pierwotnych i odtwarzanych podano w tab. 28.

Tab. 28. Indeks stabilności k_{240} emulsji przed suszeniem i odtwarzanych z proszku mikrokapsułek OLW

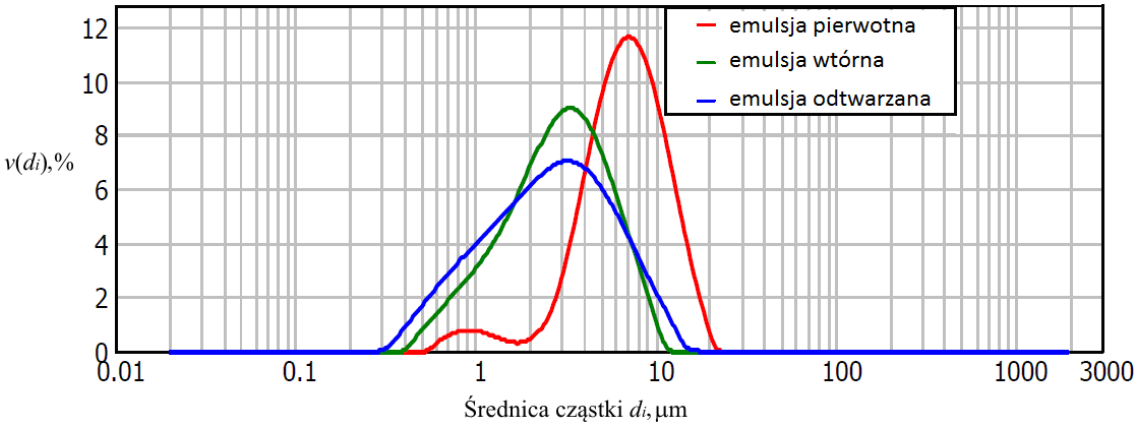
Emulsja przed suszeniem		Emulsja regenerowana	
Nr eksperymentu	k_{240}	Nr eksperymentu	k_{240}
2.1.	0,93	4.1.	0,95
2.2.	0,91	4.2.	0,97
2.3.	0,89	4.3.	0,91
2.4.	0,91	4.4.	0,93
2.5.	0,92	4.5.	0,95
2.6.	0,89	4.6.	0,91

Otrzymane wyniki wskazują, że podczas suszenia rozpryskowego struktura emulsji zmienia się. Prawdopodobnie podczas przepływu cieczy przez dysk rozpyłowy następuje rozrywanie dużych kropel oleju i rozbijanie sflokulowanych skupisk, gdyż przy częstości obrotów 14700 min^{-1} (245 s^{-1}) i średnicy dysku równej 0,200 m, prędkość obwodowa wynosi 154 m/s. Oznacza to, że ciecz poddawana jest dużemu przyspieszeniu i działaniu sił ścinających, skutkiem czego może następować zmniejszenie przeciętnej wielkości kropel oleju w emulsji.

Zjawisko wtórnej homogenizacji emulsji zachodzące w trakcie jej atomizacji przez mechanizmy dyspergujące emulsje poddawane suszeniu rozpryskowemu było też przedmiotem badań Munoz-Ibanez i wsp. (2015). Cytowani autorzy wykazali na przykładzie monodyspersyjnych emulsji typu o/w, że rozdrabnianie kropel fazy

rozproszonej podczas suszenia nie występuje dopiero w przypadkach rozpylania emulsji o wielkości kropel oleju poniżej 1 μm. Przeciętny rozmiar głównych frakcji próbek emulsji poddawanych rozpylaniu w komorze suszarni w doświadczeniach opisywanych w niniejszej pracy mieścił się w granicach 6,61-9,50 μm. Przeciętne średnice kropel są więc około 6,6-9,5 razy większe niż w wynikach cytowanej pracy, zatem wystąpienie zjawiska wtórnej homogenizacji podczas ich rozpylania za pomocą dysku wieży suszarniczej jest nieuniknione.

Celem potwierdzenia słuszności takiej interpretacji przeprowadzono dodatkowy eksperyment polegający na poddaniu emulsji rozpylaniu przez dysk obrotowy w komorze suszarni bez przepływu powietrza i ocenie struktury emulsji zebranej w dolnej części komory. Wykorzystano tu emulsje otrzymane w temperaturze 20 i 35 °C przy ciśnieniu 240 kPa (nr eksperymentu 2.1 i 2.2 – tab. 17) oraz 360 kPa (eksperymenty 2.4 i 2.5 – tab. 17). Otrzymane rezultaty wariantu 2.1 i 2.2 ilustruje rys. 46.



Rys. 46. Rozkłady wielkości kropel OLW w próbkach tej samej emulsji przed suszeniem (eksp. nr 2.5), po rozpyleniu (eksp. nr 5.5) i po odtworzeniu z proszku mikrokapsułek w wodzie (eksp. nr 4.5) (emulsja otrzymana w temperaturze 35 °C przy ciśnieniu wtłaczania OLW 360 kPa)

Profile rozkładów wielkości cząstek zarówno emulsji odtworzonej z proszku (nr 4.5), jak i bezpośrednio po rozpyleniu w komorze suszarni (eksp. nr 5.5) zdecydowanie różnią się od profilu emulsji przed suszeniem (eksp. nr 2.5). Obie krzywe charakteryzujące emulsje, które „przeszły” przez dysk rozpyłowy są przesunięte w kierunku mniejszych rozmiarów cząstek w stosunku do emulsji poddawanej suszeniu.

Szczegóły parametrów rozkładów wielkości cząstek/kropel oleju w emulsjach poddanych rozpylaniu w komorze suszarni podano w tabeli 28.

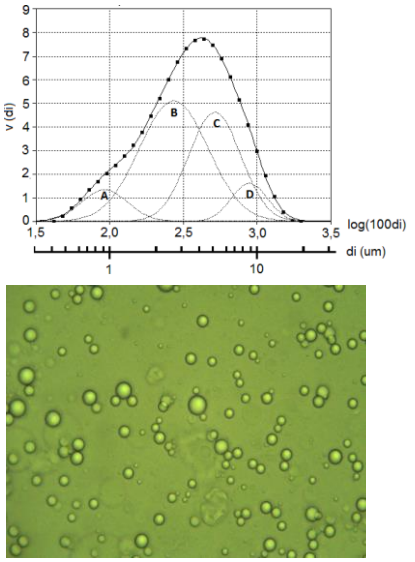
Tab. 28. Parametry krzywych rozkładu wielkości cząstek w emulsjach poddanych rozpylaniu w komorze suszarni

Nr eksperymentu	Charakterystyczna średnica cząstek (μm)					Szerokość rozkładu *Span*
	$d_{(0,1)}$	$d_{(0,5)}$	$d_{(0,9)}$	$d_{(32)}$	$d_{(43)}$	
5.1	1,136	3,400	7,653	2,408	3,975	1,917
5.2	1,314	3,473	7,220	2,609	3,940	1,700
5.4	1,075	2,966	6,420	2,1490	3,409	1,802
5.5	1,052	2,939	6,408	2,162	3,388	1,822
Min y	1,052	2,939	6,408	2,149	3,388	1,700
Max y	1,314	3,473	7,653	2,609	3,975	1,917
$\bar{y}$	1,144	3,195	6,925	2,332	3,678	1,810
s(y)	0,119	0,281	0,616	0,220	0,323	0,089
v(y) %	10,4	8,8	8,9	9,4	8,8	4,9

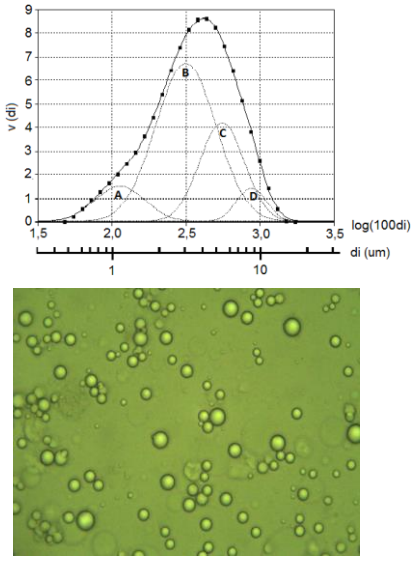
Monomodalne w ocenie wizualnej rozkłady wielkości kropel w emulsjach poddanych mechanicznemu oddziaływaniu dysku rozpyłowego posiadały jednak bardziej złożoną strukturę niż emulsje kierowane do suszenia. Wskazują na to wyniki identyfikacji pików ukrytych zilustrowane na rysunku 47.

Ciśnienie wtłaczania oleju podczas emulgacji p = 240 kPa

Temperatura 20°C

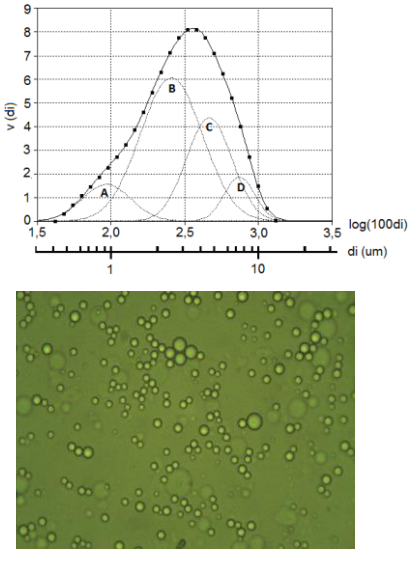


Temperatura 35°C

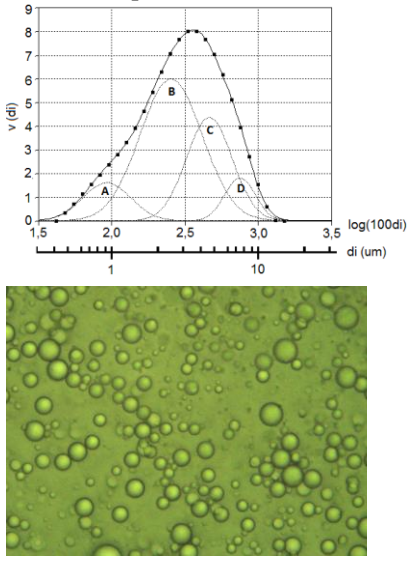


Ciśnienie wtłaczania oleju podczas emulgacji p = 360 kPa

Temperatura 20°C



Temperatura 35°C



Rys. 47. Mikroskopowa struktura i rozkłady wielkości cząstek w emulsjach rozpylanych bez suszenia w zależności od ciśnienia wtłaczania oleju i temperatury układu podczas emulgacji membranowej (zdjęcia z mikroskopu optycznego przy powiększeniu obiektywu 40×)

We wszystkich analizowanych przypadkach na wypadkowy profil rozkładu cząstek w emulsjach poddawanych rozpylaniu za pomocą dysku w suszarni składały się 4 frakcje zmiennej $x = \log(100\ d_i)$ o rozkładzie normalnym. Szczegółową charakterystykę wyodrębnionych frakcji wielkości cząstek/kropel oleju w emulsjach rozpylanych zebrano w tab. 29.

Tab. 29. Parametry krzywych rozkładu wielkości frakcji cząstek w emulsjach poddawanych rozpylaniu w komorze suszarni

Nr eksperymentu	Frakcja *A*			Frakcja *B*			Frakcja *C*			Frakcja *D*			Ocena dopasowania rozkładu R^2
	$v(d_i)^{max}$ (%)	d_i^{max} (µm)	Szerokość rozkładu Δd_i (µm)	$v(d_i)^{max}$ (%)	d_i^{max} (µm)	Szerokość rozkładu Δd_i (µm)	$v(d_i)^{max}$ (%)	d_i^{max} (µm)	Szerokość rozkładu Δd_i (µm)	$v(d_i)^{max}$ (%)	d_i^{max} (µm)	Szerokość rozkładu Δd_i (µm)	
5.1.	1,33	0,93	0,68	5,09	2,73	3,06	4,61	5,18	4,32	1,60	8,89	5,05	1,000
2.2.	1,55	0,94	0,73	6,05	2,57	2,59	4,35	4,64	3,37	1,86	7,45	3,58	1,000
5.4.	1,52	1,13	0,90	6,70	3,16	3,08	4,19	5,55	3,91	1,42	8,78	4,12	1,000
5.5.	1,61	0,93	0,71	5,98	2,55	2,58	4,36	4,64	3,40	1,80	7,51	3,66	0,999
min (*y*)	1,33	0,93	0,68	5,09	2,55	2,58	4,19	4,64	3,37	1,42	7,45	3,58	-
max (*y*)	1,61	1,13	0,90	6,70	3,16	3,08	4,61	5,55	4,32	1,86	8,89	5,05	-
$\bar{y}$	1,50	0,98	0,76	5,95	2,75	2,83	4,37	5,00	3,75	1,67	8,16	4,10	-
s(*y*)	0,12	0,10	0,10	0,66	0,29	0,28	0,17	0,44	0,45	0,20	0,78	0,68	-
v(*y*) %	8,1	10,4	13,2	11,1	10,4	9,9	3,9	8,9	12,0	12,1	9,6	16,5	-

Oznaczenia:

d_i^{max} – średnica cząstki w maksimum piku, (µm); $v(d_i)^{max}$ – udział objętościowy cząstek o średnicy d_i^{max} (%); Δd_i – szerokość rozkładu (µm);

min (y)- wartość minimalna, max (y) - wartość maksymalna, $\bar{y}$ – średnia arytmetyczna, s(y) – odchylenie standardowe, v(y) % - współczynnik zmienności

Wartości parametrów krzywych rozkładu wielkości cząstek w emulsjach poddawanych rozpylaniu wyróżniają się znacznie lepszą powtarzalnością w stosunku do emulsji odtwarzanych z proszku i bezpośrednio po emulgacji membranowej. Świadczą o tym relatywnie niskie współczynniki zmienności $v(y)$ %.

Otrzymane wyniki eksperymentów dowodzą, że emulsje odtwarzane z proszku w większym stopniu odtwarzają strukturę emulsji kształtowanej podczas rozpylania cieczy w komorze suszarni niż emulsje podawane do suszenia.

8. Podsumowanie

Przeprowadzone eksperymenty i analiza uzyskanych wyników wykazały, że przy użyciu ceramicznej membrany mikrofiltracyjnej o nominalnej wielkości porów 0,8 μm możliwe jest uzyskiwanie stabilnych emulsji typu o/w zawierających białka serwatkowe w charakterze emulgatora. Proces emulgowania powinien być poprzedzony przygotowaniem koloidalnej dyspersji białek koncentratu WPC 80 odtwarzanej z proszku suszonego rozpryskowo, wymagającym: regulacji pH do poziomu 8,0, uwadniania w temperaturze 20°C przez co najmniej 15 min i poddania homogenizacji ciśnieniowej przy 25 MPa. Najkorzystniejszy ze względu na stabilność układu okazał się skład emulsji: $x_{OLW} - 0{,}025$, $x_{WPC} - 0{,}05$, $x_{MD} - 0{,}225$ i $x_{woda} - 0{,}700$, w którym zachowano proporcję między koncentracją oleju z wiesiołka i preparatu WPC w emulsji, jak 1:2.

Stanowisko doświadczalne do prowadzenia procesu emulgowania membranowego zaprojektowano i wykonano we własnym zakresie na podstawie danych literaturowych i wcześniejszych doświadczeń. Wykazano, że prowadzenie procesu emulgacji za pomocą membrany ceramicznej wymaga poznania tzw. krytycznego ciśnienia wtłaczania oleju i uwzględnienia spadku ciśnienia w układzie podczas przepływu emulsji. Wielkość kropel oleju w emulsji zależała od temperatury procesu i ciśnienia wtłaczania oleju. Wzrost obu tych wielkości okazał się niekorzystny, gdyż prowadził do powstawania dużych kropel oleju.

Struktura emulsji otrzymanych metodą membranową była różna od oczekiwanego układu monodyspersyjnego. W rozkładach wielkości kropel w emulsjach można było wyodrębnić trzy frakcje cząstek o różnych zakresach wielkości częściowo zazębiających się.

Mikrokapsułki otrzymywane metodą suszenia rozpryskowego emulsji zawierały 55 – 65% oleju zamkniętego w strukturze cząstek proszku, przy czym efektywność kapsulacji OLW korelowała z indeksem stabilności suszonej emulsji. Na bimodalny rozkład wielkości cząstek emulsji w proszku składała się drobnoziarnista frakcja (*A*) suszu substancji rozpuszczonych w fazie wodnej i dwie frakcje cząstek mikrokapsułek – średnio- (*B*) i gruboziarnista (*C*).

Emulsje odtwarzane z proszku mikrokapsułek posiadały strukturę zdecydowanie różniącą się od struktury emulsji poddawanej suszeniu. Stwierdzano większy udział frakcji o mniejszych rozmiarach i wyraźne przesunięcie całych krzywych rozkładu

wielkości cząstek w kierunku mniejszych wielkości cząstek, których średnia przeciętna średnica $d_{(0.5)}$ = 2,4 μm była prawie trzykrotnie mniejsza od odpowiadającej wielkości $d_{(0.5)}$ = 6,9 μm dla emulsji przed suszeniem. Niekontrolowane rozdrabnianie kropel oleju emulsji podczas suszenia mogło być skutkiem procesów zachodzących podczas rozpylania cieczy w komorze suszarni, co potwierdził wynik dodatkowego eksperymentu polegającego na poddaniu emulsji rozpylaniu bez następującego potem suszenia.

9. Wnioski

1. Najlepsze właściwości emulgujące białek serwatkowych wykazywały dyspersje WPC 80 uwadniane co najmniej przez 15 min przy pH 8,0 i następnie poddawane homogenizacji przy ciśnieniu 25 MPa.
2. Za najbardziej korzystny skład fazy wodnej emulsji oleju z nasion wiesiołka, stabilizowanej białkami serwatkowymi uznano układ o składzie: $x_{OLW} - 0{,}025$, $x_{WPC} - 0{,}05$, $x_{MD} - 0{,}225$ i $x_{woda} - 0{,}700$.
3. Ceramiczne membrany mikrofiltracyjne mogą być stosowane do wytwarzania spożywczych emulsji typu o/w.
4. Stabilność emulsji otrzymywanych metodą membranową jest związana z ciśnieniem wtłaczania oleju, które powinno być możliwie jak najniższe.
5. Przeciętna średnica głównej frakcji kropel oleju w emulsjach spożywczych wytwarzanych metodą membranową w przepływie krzyżowym jest dużo większa od nominalnej średnicy porów w membranie.
6. Emulsje otrzymywane metodą membranową posiadają złożoną, polidyspersyjną strukturę, obejmującą co najmniej 3 frakcje o różnym zakresie wielkości cząstek.
7. Struktura emulsji odtwarzanych z mikrokapsułek w proszku odpowiada strukturze emulsji opuszczającej dysk rozpryskowy i może być różna od struktury emulsji dopływającej do suszarni.

10. Literatura

1. Ahmed M., Youssef M. S. 2012. *Characteristics of mean droplet size produced by spinning disk atomizers*. Journal of Fluids Engineering, 134: 071103-1-9.
2. Al-Malah K.I., Azzam M.O.J., Omari R.M. 2000. *Emulsifying properties of BSA in different vegetable oil emulsions using conductivity technique*. Food Hydrocolloids 14, (5): 485–490.
3. Amin S. K., Abdallah H. A. M., Roushdy M. H., El-Sherbiny S. A. 2016. *An overview of production and development of ceramic membrane*s. International Journal of Applied Engineering Research, 11, (12): 7708-7721.
4. Amine C., Dreher J., Helgason T., Tadros T. 2014. *Investigation of emulsifying properties and emulsion stability of plant and milk proteins using interfacial tension and interfacial elasticity*. Food Hydrocolloids, 39: 180–186.
5. Amr E., Kalemba D., Adamiec J., Piątkowski M. 2016. *Microencapsulation of Nigella sativa oleoresin by spray drying for food and nutraceutical applications*. Food Chemistry, 204: 326-333.
6. Anwar S. H., Kunz B. 2011. *The influence of drying methods on the stabilization of fish oil microcapsules: Comparison of spray granulation, spray drying, and freeze drying.* Journal of Food Engineering, 105: 367–378.
7. Armand M., Pasquier B., André M., Borel P., Senat. M, Peyrot J., Salducci J., Portugal H., Jaussan V., Lairon D. 1999. *Digestion and absorption of 2 fat emulsions with different droplet sizes in the human digestive tract*. American Journal of Clinical Nutrition., 70: 1096–1106.
8. Asadi-Samani M., Bahmani M., Rafieian-Kopaei M. 2014. *The chemical composition, botanical characteristics and biological activities of Borago officinalis: a review.* Asian Pacific Journal of Tropical Medicine 7, (1): 22-28.
9. Asano Y., Sotoyama K. 1999. *Viscosity change in oil/water food emulsions prepared using a membrane emulsification system*. Food Chemistry, 66: 327-331.
10. Ashokkumar C., Murugan B., Baskaran D., Veerapandian V., Karthiayani A. 2018. *Effect of wall materials and inlet air temperatures on physical properties of microencapsulated of olive oil powder,* International Journal of Current Microbiology and Applied Sciences, 5: 2391-2402.
11. Avramenko N.A., Chang C., Low N. H., Nickerson M. T. 2016. *Encapsulation of flaxseed oil within native and modified protein-based microcapsules*. Food Research International, 81: 17–24.
12. Bae K., Lee, S. J. 2008. *Microencapsulation of avocado oil by spray drying using whey protein and maltodextrin.* Journal of Microencapsulation, 25: 549–560.
13. Bakry A. M., Abbas S., Ali B., Majeed H., Abouelwafa M. Y., Mousa A., Liang L. 2016. *Microencapsulation of oils: a comprehensive review of benefits, techniques,and applications.* Compr Rev Food Sci Food Saf , 15, (1): 143-182.
14. Berot S., Giraudet S., Riaublanc A., Anton M., Popineau Y. 2003. *Key factors in membrane emulsification*. Chemical Engineering Research and Design, 81 A: 1077–1082.
15. Bhusari S.N., Muzaffar K, Kumar P. 2014. *Effect of carrier agents on physical and microstructural properties of spray dried tamarind pulp powder*. Powder Technol., 266: 354–364.
16. Białek M., Rutkowska J. 2015. *Znaczenie kwasu γ-linolenowego w profilaktyce i terapii.* Postępy Higieny i Medycyny Doświadczalnej, 69: 892-904.

17. Błasiński H., Kuncewicz C. 1981. *Prędkość obwodowa cieczy w mieszalniku – rozszerzony model wiru centralnego.* 2 Ogólnopolskie Seminarium „Mieszanie", Kraków: 1 – 4.
18. Borel P., Grolier P., Armand M., Partier A., Lafont H., Lairon D., Azaisbraesco V. 1996. *Carotenoids in biological emulsions: solubility, surface-to-core distribution, and release from lipid droplets*. Journal of Lipid Research, 37: 250–61.
19. Botrel D.A., Barros Fernandes R.V, Borges S.V., Yoshida M.I. 2014. *Influence of wall matrix systems on the properties of spray-dried microparticles containing fish oil.* Food Research International, 62: 344–352.
20. Britten M., Giroux I. H. 1991. *Emulsifying properties of whey protein and casein composite blends*, Journal of Dairy Science, 74, (10): 3318-3325.
21. Bury M., Gerhards J., Emi W., Stamm A. 1995. *Application of a new method based on conductivity measurements to determine the creaming stability of o/w emulsions*. International Journal of Pharmaceutics, 124, 183.
22. Bylaitë E., Venskutonis P. R., Matdtierienë R. 2001. *Properties of caraway (Carum carvi L.) essential oil encapsulated into milk protein-based matrices.* European Food Research and Technology, 212: 661–670.
23. Campeloa P. H., Carmoa E. L., Domingues Z. R., Yoshidac M. I., Ferrazc V. P., Barros Fernandesa R. V., Alvarenga Botrela D., Borges S. V. 2017. *Effect of dextrose equivalent on physical and chemical properties of lime essential oil microparticles.* Industrial Crops and Products, 102: 105–114.
24. Carneiro H.C.F., Tonon R.V. Grosso C.R.F., Hubinger M.D. 2013. *Encapsulation efficiency and oxidative stability of flaxseed oil microencapsulated by spray drying using different combinations of wall materials*. Journal of Food Engineering, 115: 443‑451.
25. Castro M.R., Barragan H.B.E., Yanez F.J. 2015. *Use of gelatin-maltodextrin composite as an encapsulation support for clarified juice from purple cactus pear (Opuntia stricta)*. LWT - Food Science and Technology, 62: 242–248.
26. Chanamai R., McClements D. J. 2002. *Comparison of gum arabic, modified starch and whey protein isolate as emulsifiers: Influence of pH, CaCl2 and temperature*. Journal of Food Science, 67, (1):120-125.
27. Charcosset C. 2009. *Preparation of emulsions and particles by membrane emulsification for the food processing industry*. Journal of Food Engineering, 92: 241–249.
28. Charcosset C., Limayem I., Fessi H. 2004. *The membrane emulsification process-a review*. Journal of Chemical Technology and Biotechnology., 79: 209–218.
29. Cheng-Mei L., Jun-Zhen Z., Wei L., Zong-Cai T., Jie W., Xiao-Fei C., Xin-Yun S. 2011. *Relationship between functional properties and aggregation changes of whey protein induced by high pressure microfluidization*. Journal of Food Science, 76, (4): E341-7.
30. Christensen K.L., Pedersen G.P., Kristensen H.G. 2001. *Technical optimisation of redispersible dry emulsions*. International Journal of Pharmaceutics, 212: 195–202.
31. Christie W. W. 1999. *The analysis of evening primrose oil*. Industrial Crops and Products, 10, (2): 73-83.
32. Christov N.C., Ganchev D.N., Vassileva N.D., Denkov N.D., Danov K.D., Kralchevsky P.A. 2002. *Capillary mechanisms in membrane emulsification: oil-in-water emulsions stabilized by Tween 20 and milk proteins*. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 209: 83-104.

33. Consoli L., Dupas Hubinger M., Dragosavac M. M. 2020. *Encapsulation of resveratrol using Maillard conjugates and membrane emulsification,* Food Research International 137,109357.
34. Corrêa-Filho L. C, , Margarida Moldão-Martins M., Alves V. D. 2019. *Advances in the application of microcapsules as carriers of functional compounds for food products*, Applied Science, 9, 571.
35. Dąbrowska M., Zielińska A., Nowak I. 2015. *Produkty utleniania lipidów jako potencjalny problem zdrowotny oraz analityczny*. Chemik, 69, (2): 89–94.
36. Demetriades K., Coupland J., McClements D.J. 1997. *Physical Properties of Whey Protein Stabilized Emulsions as Related to pH and NaCl*. Journal of Food Science, 62: 342-347.
37. Deng X., Chen Z., Huang Q., Fu X., Tang C. 2014. *Spray drying microencapsulation of β‐carotene by soy protein isolate and/or OSA‐modified starch*. Journal of Applied Polymer Science, 131, 40399.
38. Desai, K.G.H., Park H. J. 2005. *Encapsulation of witamin C in tripolyphosphate cross-linked chitosan microspheres by spray drying*. Journal of Microencapsulation, 22: 179–192.
39. Dickinson E. 2009. *Hydrocolloids and emulsion stability*, W: *Handbook of Hydrocolloids (Second Edition)*, Woodhead Publishing, Cambridge, 23-49.
40. Dissanayake M., Vasiljevic T. 2009. *Functional properties of whey proteins affected by heat treatment and hydrodynamic high-pressure*. Journal of Dairy Science, 92, (4): 1387-1397.
41. Dolloa G., Le Correa P., Guerina A., Chevannea F, Burgotb J. L., Leverg R. 2003. *Spray-dried redispersible oil-in-water emulsion to improve oral bioavailability of poorly soluble drugs.* European Journal of Pharmaceutical Sciences, 19: 273–280.
42. Domian E. 2011. *Charakterystyka suszonych rozpyłowo emulsji stabilizowanych białkami mleka*. Żywność. Nauka. Technologia. Jakość, 6, (79): 5 – 23.
43. Drapała K.P., Auty M.A.E., O'Mahony J. A. 2017. *Influence of emulsifier type on the spray-drying properties of model infant formula emulsions*. Food Hydrocolloids, 69: 56-66.
44. Drobnica L., Cebulak T., Pieczona W. 2007. *Żywienie a chroniczne choroby niezakaźne w opinii konsumentów żywności niekonwencjonalnej*. Żywność. Nauka. Technologia. Jakość, 6, (55): 315-326.
45. Drusch S., Berg S. 2008. *Extractable oil in microcapsules prepared by spray-drying: localisation, determination and impact on oxidative stability*. Food Chemistry, 109: 17–24.
46. Drusch S., Diekmann S. 2015. *Microencapsulation by spray drying. Handbook of Encapsulation and Controlled Release*, CRC Press.
47. El-Desoki W.I. 2009. *Influence of acidity and sodium chloride on the function properties of whey protein powder*. World Journal of Dairy and Food Sciences, 4, (2): 150-153.
48. El-Salam M.H., El-Shibiny S., Aida S. 2009. *Factors affecting the functional properties of whey protein products: a review*. Food Reviews International, 25, (3): 251-270.
49. Encina C., Vergara C., Jimenez B., Oyarzún-Ampuero F., Robert P. 2016. *Conventional spray-drying and future trends for the microencapsulation of fish oil.* Trends in Food Science and Technology, 56: 46-60.
50. Fachin L., Viotto W. H, 2005. *Effect of pH and heat treatment of cheese whey on solubility and emulsifying properties of whey protein concentrate produced by ultrafiltration,* International Dairy Journal, 15: 325‐332.

51. Faldt P., Bergenstahl B. 1996. *Spray-dried whey protein lactose/soybean oil emulsions. Redispersability, wettability and particle structure*. Food Hydrocolloids, 4: 431-439.
52. Floury U. J., Desrumaux A., Lardieres J. 2000. *Effect of high-pressure homogenization on droplet size distributions and rheological properties of model oil-in-water emulsions*. Innovative Food Science and Emerging Technologies, 1: 127-134.
53. Folch J., Lees M., Sloane S. G. H. 1957. *A simple method for the isolation and purification of total lipids from animal tissues*. Journal of Biological Chemistry, 226, (1): 497–509.
54. Frascareli E.C., Silvaa V.M., Tonon R.V., Hubinger M.D. 2012. *Effect of process conditions on the microencapsulation of coffee oil by spray drying.* Food and Bioproducts Processing, 90: 413–424.
55. Gaiani C., Scher J., Schuck P., Desobry S., Banon S. 2009. *Use of a turbidity sensor to determine dairy powder rehydration properties*. Powder Technology, 190, (1): 2-5.
56. Galazka V. B., Dickinson E., Ledward D. A. 2000. *Influence of high pressure processing on protein solutions and emulsions*. Current Opinion in Colloid and Interface Science, 5: 182-187.
57. Gallardo G., Guida L., Martinez V., Lopez M. C., Bernhardt D., Blasco R., Pedroza-Islas R., Hermida L. G. 2013. *Microencapsulation of linseed oil by spray drying for functional food application.* Food Research International, 52: 473–482.
58. Gaonkar G. A., Vasisht N, Khare R. A., Sobel R. 2014. *Microencapsulation in the Food Industry A Practical Implementation Guide*, Elsevier.
59. Ghani A. A., Adachi S., Shiga H., Neoh T. L., Adachi S., Yoshii H. 2017. *Effect of different dextrose equivalents of maltodextrin on oxidation stability in encapsulated fish oil by spray drying.* Bioscience, Biotechnology and Biochemistry, 81, (4): 705-711.
60. Ghanimah M. A., Ibrahim E. I. 2018. *Effect of pH, carbohydrates, and NaCl on functional properties of whey proteins*. Journal of Sustainable Agricultural Sciences., 44, (2): 93–99.
61. Gharsallaoui A., Roudaut G. I., Chambin O., Voilley A., Saurel R. 2007. *Applications of spray-drying in microencapsulation of ford ingredients: an overview*. Food Research International, 40: 1107–1121.
62. Ghorbanhosseini M., Rezayat S., Farshchi M. 2017. *Fundamental analysis of liquid breakup mechanism in a rotary atomizer with square discharge orifice*. 28th Conference on Liquid Atomization and Spray Systems, 6-8 September 2017, Valencia, Spain.
63. Gijsbertsen-Abrahamse A. J., Padt A.,Boom R. 2004. *Status of cross-flow membrane emulsification and outlook for industrial application*. Journal of Membrane Science, 230: 149–159.
64. Golding M., Wooster T. J. 2010. *The influence of emulsion structure and stability on lipid digestion.* Current Opinion in Colloid and Interface Science, 15: 90–101.
65. Golding M., Wooster T. J., Day L., Xu M., Lundin L., Keogh J., Clinton P. 2011. *Impact of gastric structuring on the lipolysis of emulsified lipids*. Soft Matter, 7: 3513-3523.
66. Gonzales-Tello, P., Fernando C., Guadix E. M., German L., Moreno P. 2009. *Density, viscosity and surface tension of whey protein concentrate solutions*. Journal of Food Process Engineering, 32: 235 – 247.
67. Górska A., Ostrowska-Ligęza E., Wirkowska-Wojdyła M., Bryś J. 2015. *Wpływ dodatku układu laktoza-maltodekstryna na własciwości termiczne i funkcjonalne kompleksów β-laktoglobuliny z palmitynianem retinylu*. Żywność. Nauka. Technologia. Jakość, 3, (100): 190 – 202.

68. Guil-Guerreroa J. L., García Maratab F.F., Giménez Giméneza A. 2001. *Fatty acid profiles from forty-nine plant species that are potential new sources of γ-linolenic acid.* Journal of the American Oil Chemists Society, 78: 677-684.
69. Heino T A., Uusi-Rauva J., Rantamaki R P., Tossavainen O., 2007, *Functional properties of native and cheese whey protein concentrate powders*. International Journal of Dairy Technology, 60, (4): 241-308.
70. Herceg Z., Leleas V., Brnćić M., Tripalo B., Jeźek D. 2004. *Tribomechanical micronization and activation of whey protein concentrate and zeolite*. Sadhana, 29, (1): 13–26.
71. Herceg Z., Leleas V., Kreśić G. 2005. *Influence of tribomechanical micronization on the physical and functional properties of whey proteins*. International Journal of Dairy Technology, 58, (4): 225-232.
72. Herceg Z., Leleas V., Śkreblin M. 2002. *Rheological properties of tribomechanically treated whey proteins*. Food Technology and Biotechnology, 40, (2): 145–155.
73. Hogan S. A, McNamee B.F., O'Riordan E.D., O'Sullivan M. 2001. *Microencapsulating properties of whey protein concentrate 75*. Journal of Food Science, 66, (5): 675-680.
74. Huang L.X., Mujumdar A.S. 2011. *The effect of rotary disk atomizer rpm on particle size distribution in a semi-industrial spray dryer*. Drying Technology, 26: 13-19.
75. Hui H., Shuxian H., Laihao L., Xianqing Y., Jianwei C.,Wanling L., Ya W. 2014. *Influence of emulsion composition and spray-drying conditions on microencapsulation of tilapia oil*. Journal of Food Science and Technology, 51(9): 2148-2154.
76. Huynh T.V, Caffin N., Dykes G.A., Bhandari B. 2008. *Optimization of the microencapsulation of lemon myrtle oil using response surface methodology*. Drying Technology, 26, (3): 357-368.
77. Jafari S. M., He Y., Bhandari B. 2007. *Encapsulation of nanoparticles of d-Limonene by spray drying: role of emulsifiers and emulsifying techniques*. Drying Technology, 25: 1079–1089.
78. Jafari S.M., Assadpoor E., He Y., Bhandari B. 2008. *Encapsulation efficiency of food flavours and oils during spray drying.* Drying Technology, 26, (7): 816-835.
79. Joscelyne S. M., Tragardh G. 1999. *Food emulsions using membrane emulsification: conditions for producing small droplets.* Journal of Food Engineering, 39: 59-64.
80. Joscelyne S.M., Tragardh G. 2000. *Membrane emulsification - a literature review*. Journal of Membrane Science, 169: 107–117.
81. Juslin L., Antikainen O., Merkku P., Yliruusi J. 1995. *Effect of three independent variables on droplet size distribution and spray angle from a pneumatic nozzle*. International Journal of Pharmaceutics, 123, (2): 247-256.
82. Kagami Y., Sugimura S., Fujishima N., Matsuda K., Kometani T., Matsumura Y. 2003. *Oxidative stability, structure, and physical characteristics of microcapsules formed by spray drying of fish oil with protein and dextrin wall materials*. Journal of Food Science, 68: 2248–2255.
83. Kalkan F., Vanga S.K., Murugesan R., Orsat V., Raghavan V. 2017. *Microencapsulation of hazelnut oil through spray drying*. Drying Technology, 35, (5): 527-533.
84. Kato A., Fujishige T., Matsudomi N., Kobayashi K. 1985. *Determination of emulsifying properties of some proteins by conductivity measurements*. Journal of Food Science, 50: 56-58.
85. Katoh R., Asano Y., Furuya A, Tomita M. 1995. *Conditions for preparation of O/W food emulsions using a membrane emulsification system*. Nippon Shokuhin Kagaku Kogaki Kaishi, 42, (8): 548–555.

86. Katoh R., Asano Y., Furuya A., Sotoyama K., Tomita M. 1996. *Preparation of food emulsions using a membrane emulsification system*. Journal of Membrane Science, 113, (1): 131-135.
87. Kima E. H. J., Chena X. D., Pearce D. 2005. *Melting characteristics of fat present on the surface of industrial spray-dried dairy powders*. Colloids and Surfaces B: Biointerfaces, 42, (1): 1-8.
88. Kima E. H. J., Chena X. D., Pearce D. 2009. *Surface composition of industrial spray-dried milk powders. Effects of spray drying conditions on the surface composition.* Journal of Food Engineering, 94: 169‑181.
89. Kobayashi M., Nakajima K., Chun K., Kikuchi Y., Fujita H. 2002. *Silicon array of elongated through holes for monodisperse emulsion droplets*. American Institute of Chemical Engineers Journal., 48, 1639.
90. Kopeć K., Michalski T. 2003. P*ropozycja systemowego nauczania o środowisku życia człowieka*. W: M. Śmigielska, J. Słodczyk (red.), *Edukacja geograficzno - przyrodnicza w dobie globalizacji i integracji europejskiej*. Polskie Towarzystwo Geograficzne, Uniwersytet Opolski, Opole, 67-72.
91. Korisa A., Piacentinia E., Vataib G., Bekassy-Molnarb E., Drioli E., Giornoa L. 2011. *Investigation on the effects of a mechanical shear-stress modification method during cross-flow membrane emulsification.* Journal of Membrane Science, 371: 28–36.
92. Krawczyk P., Badyda K., Młynarz S. 2016. *Effect of the air to water ratio on the performance of interial mixing two-fluid atomizer*. Chemical and Process Engineering, 37, (4): 461-471.
93. Krešic G., Melas V., Herceg Z., Režek A., 2006. *Effects of high pressure on functionality of whey protein concentrate and whey protein isolate*. Le Lait, 86 (4): 303-315.
94. Król B., Kowalski R. 2004, *Zawartość kwasów tłuszczowych oleju żmijowca (Echium ssp. L.) – potencjalnego surowca w profilaktyce, terapii i żywieniu*. Żywienie Człowieka i Metabolizm, 31, (2): 166-171.
95. Kubow S. 1992. *Routes of formation and toxic consequences of lipid oxidation products in foods*. Free Radical Biology and Medicine, 12: 63-81.
96. Kudełka W., Łobaza D. 2007. *Charakterystyka żywności funkcjonalnej*. Zeszyty Naukowe Akademii Ekonomicznej w Krakowie, 743: 91-120.
97. Kukizaki M., Goto M. 2007. *Preparation and characterization of a new asymmetric type of Shirasu porous glass (SPG) membrane used for membrane emulsification.* Journal of Membrane Science, 299: 190–199.
98. Laohasongkrama K., Mahamaktudsanee T., Procedia S. C. 2011. *Microencapsulation of Macadamia oil by spray drying*. Food Science, 1: 1660 – 1665.
99. Laouini A., Fessi H, Charcosset C. 2012. *Membrane emulsification: A promising alternative for vitamin E encapsulation within nano-emulsion.* Journal of Membrane Science, 423–424, 85-96.
100. Larmo P., Ulvinen T., Määttä P., Vesa-Pekka J. 2011. *CO_2 - extracted blackcurrant seed oil for well-being of the skin.* Innovations in Food Technology, 68-69.
101. Latreille, B., Paquin P. R. ,1990. *Evaluation of Emulsion Stability by Centrifugation with Conductivity Measurements*. Journal of Food Science, 55: 1666-1668.
102. Lebon, G.S.B., Lazaro-Nebreda, J., Patel, J.B. et al. 2020. *Numerical assessment of in-line rotor–stator mixers in high-shear melt conditioning (HSMC). technology*. Journal of Metals, 72: 4092–4100.
103. Lee S-H., Leferve T., Subirade M., Paquin P. 2007. *Changes and roles of secondary structures of whey protein for the formation of protein membrane at soy oil/water*

interface under high-pressure homogenization. Journal of Agricultural and Food Chemistry. 2007, (55): 10924–10931
104. Lepercq-Bost E., Marie-Laurence G., Arsène I., Christophe A. 2010. *Estimating the risk of coalescence in membrane emulsification*. Journal of Membrane Science, 357: 36-46.
105. Li J., Xiong S., Wang F., Regenstein J. M., Liu R. 2015. *Optimization of microencapsulation of fish oil with gum arabic/casein/beta‐cyclodextrin mixtures by spray drying.* Journal of Food Science, 80, (7): 1445-1452.
106. Li R., Roos Y., H., Miao S. 2017. *Characterization of mechanical and encapsulation properties of lactose/maltodextrin/WPI matrix*. Food Hydrocolloids, 63: 149-159.
107. Liu D., Parker H. L., Curcic J., Kozerke S., Steingoetter A. 2016. *Emulsion stability modulates gastric secretion and its mixing with emulsified fat in healthy adults in a randomized magnetic resonance imaging study.* Journal of Nutrition Methodology and Mathematical Modeling, 146: 2158–2164.
108. Lloyd D. M., Norton I. T., Spyropoulos F. 2015. *Process optimisation of rotating membrane emulsification through the study of surfactant dispersions*. Journal of Food Engineering, 166: 316-324.
109. Lu, Y., Mao, L., Hou, Z., Song M, Yanxiang G,. 2019. *Development of emulsion gels for the delivery of functional food ingredients: from structure to functionality*. Food Engineering Reviews ,11, (4): 245–258
110. Maa Y-F., Hsu C. 1996. *Liquid-liquid emulsification by rotor/stator homogenization.* Journal of Controlled Release, 38, (2-3): 219-228.
111. Madene A., Jacquot M., Scher J., Desobry S. 2006. *Flavour encapsulation and controlled release– a review*. International Journal of Food Science and Technology, 41: 1–21.
112. McClements D.J. 1999. *Food emulsions: Principles, practice and techniques*. First ed. Boca Raton: CRC Press.
113. McSweeney S. L., Healy R., Mulvihill D. M., 2008, *Effect of lecithin and monoglycerides on the heat stability of a model infant formula emulsion*, Food Hydrocolloids, 22, (5): 888-898.
114. Mohammad N., Mohebbat M., Arash K., Fakhri S. 2015. *Microencapsulation of vanilin by spray drying using soy protein isolate–maltodextrin as wall material*. Flavour and Fragrance Journal, 30, (5): 387-391.
115. Moreira J.B., Goulrate P.G., Morais M.G., Costa M. G. 2019. *Preparation of beta-carotene nanoemulsion and evaluation of stability at a long storage period*. Food Science and Technology, 39, (3): 599-604.
116. Morr, C.V., Swenson, P.E., Richter,R.L. 1973. *Functional characteristics of whey protein concentrates*. Journal of Food Science, 38: 324-330.
117. Mortaza A., Hossien M., Ashkan M., Shahin R. 2012. T*he correlation of wall material composition with flow characteristics and encapsulation behavior of fish oil emulsion.* Food Research International, 49: 379–388.
118. Mortaza A., Hossien M., Shahin R., Ashkan M. 2012. *Energy and exergy analyses of the spray-drying process of fish oil microencapsulation*. Biosystems Engineering, 111.
119. Munoz-Ibanez M., Azagoh C., Nath Dubey B., Dumoulin E., Turchiuli C. 2015. *Changes in oil-in-water emulsion size distribution during the atomization step in spray-drying encapsulation*. Journal of Food Engineering, 167: 122‑132.
120. Nakashima T., Shimizu M., Kawano M. 1987. U.S. Pat. No. 4657875.
121. Nakashima T., Shimizu M., Kukizaki M. 1994. U.S. Pat. No. 5326484.
122. Nakashima T., Shimizu M., Kukizaki M. 2011. *Particle control of emulsion by membrane emulsification and its applications*. Journal of Membrane Science, 371: 28–36.

123. Noshad, M., Mohebbi, M., Koocheki, A., and Shahidi, F. 2015. *Microencapsulation of vanillin by spray drying using soy protein isolate–maltodextrin as wall material*. Flavour and Fragrance Journal, 30: 387– 391.
124. Obon J.M., Castellar M.R, Alacid M., Fernández-López J.A. 2009, *Production of a red–purple food colorant from Opuntia stricta fruits by spray drying and its application in food model systems*. Journal of Food Engineering, 90, (4): 471-479,
125. Pałacha Z., Sitkiewicz I. 2008. *Temperatura przemiany szkliste j– parametr stabilności żywnoś*ci. Przemysł Spożywczy, 9.
126. Paramita, V., Iida, K., Yoshii H., Furuta T. 2010. *Effect of feed liquid temperature on the structural morphologies of d‐limonene microencapsulated powder and its preservation*. Journal of Food Science, 75: E39-E45.
127. Paul E. L., Atiemo-Obeng V. A., Kresta S. M. 2003. *Handbook of industrial mixing: science and practice.* Hoboken. New Jersey.
128. Pedersen G.P., Faldt P., Bergenstahl B., Kristensen H.G. 1998. *Solid state characterisation of a dry emulsion: a potential drug delivery system*. International Journal of Pharmaceutics, 171: 257–270.
129. Pelegrine D.H.G., Gasparetto C.A. 2005. *Whey proteins solubility as function of temperature and pH*. LWT-Food science and Technology, 38: 77–80
130. Peng S. J., Williams R. A. 1998. *Controlled production of emulsions using a crossflow membrane. Part I: Droplet formation from a single pore*. Chemical Engineering Research and Design, 76, (8): 894-901
131. Piron E., René F., Latrille E. 1995. *A crossllow microfiltration model based on integration of the mass transport equation*, Journal of Membrane Science, 108: 57-70.
132. Porter C. J. H., Trevaskis N. L., Charman W. N. 2007. *Lipids and lipid-based formulations: Optimizing the oral delivery of lipophilic drugs*. Nature Reviews Drug Discovery, 6, (3): 231-248.
133. Premia M., Sharma H. K. 2017. *Effect of different combinations of maltodextrin, gum arabic and whey protein concentrate on the encapsulation behavior and oxidative stability of spray dried drumstick (Moringa oleifera) oil*. International Journal of Biological Macromolecules, 105: 1232–1240.
134. Pycia K., Juszczak L., Gałkowska D., Witczak M., Jaworska G. 2016. *Maltodextrins from chemically modified starches. Selected physicochemical properties.* Carbohydrate Polymers, 146: 301–309.
135. Rautenbach R. 1996. *Procesy membranowe*, Wydawnictwo Naukowo-Techniczne, Warszawa.
136. Ray S., Raychaudhuri U., Chakraborty R. 2016. *An overview of encapsulation of active compounds used in food products by drying technology*. Food Bioscience, 13: 76–83.
137. Ré, M.I. 1998. *Microencapsulation by spray drying*. Drying Technology, 16, (6): 1195–1236.
138. Rezende Y. R. R. S., Nogueira J. P., Narain N. 2018. *Microencapsulation of extracts of bioactive compounds obtained from acerola (Malpighia emarginata DC) pulp and residue by spray and freeze drying: Chemical, morphological and chemometric characterization.* Food Chemistry, 254: 281 –291.
139. Ricq L., A. Reggiani J. C., Zaragoza-Piqueras S., Pagetti J., Georges Daufin G. 1996. *Effects of proteins on electrokinetic properties of inorganic membranes during ultra- and micro-filtration*. Journal of Membrane Science, 114.
140. Ronda R.R., Lele S.S. 2008. *Culture conditions stimulating high γ-linolenic acid accumulation by Spirulina platensis.* Brazilian Journal of Microbiology, 39: 693-697.

141. Rosenberg M., Young S. L. 1993. *Whey proteins as microencapsulating agents. Microencapsulation of anhydrous milkfat-structure evaluation.* Food Structure, 12: 31-41.
142. Ruiz J. C., Vazquez E., Campos M. 2017. *Encapsulation of vegetable oils as source of omega-3 fatty acids for enriched functional foods*. Critical Reviews in Food Science and Nutrition, 57, (7): 1423-1434.
143. Ruiz-Viera M.J., Delgado M.A., Franco J.M., Gallegos C. 2006. *Evaluation of wall slip effects in the lubricating grease/air two-phase flow along pipelines*. Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics, 139, (3): 190-196.
144. Rutkowski A., Kozłowska H. 1981. *Preparaty żywnościowe z białka roślinnego*, Wydawnictwo Naukowo-Techniczne, Warszawa.
145. Saavedra-Leos Z., Leyva-Porras C., Araujo-Díaz S. B., Toxqui-Terán A., Borrás-Enríquez A. J. 2017. *Technological application of maltodextrins according to the degree of polymerization*. Molecules, 20: 21067–21081.
146. Sadowska A., Rakowska R., Świderski F. 2015. *Projektowanie żywności funkcjonalnej zmniejszającej ryzyko wybranych chorób cywilizacyjnych. Część I. Charakterystyka żywności zmniejszającej ryzyko wybranych dietozależnych chorób cywilizacyjnych*. Postępy Techniki Przetwórstwa Spożywczego, 2: 92-96
147. Saito M., Yin L. Y., Kobayashi I., Nakajima M. 2006. *Comparison of stability of bovine serum albumin-stabilized emulsions prepared by microchannel emulsification and homogenization.* Food Hydrocolloids, 20: 1020–1028.
148. Schroeder V., Schubert H. 1999. *Production of emulsions using microporous, ceramic membranes.* Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 152: 103–109.
149. Schroën, K., de Ruiter, J., Berton-Carabin, C., 2020, *The importance of interfacial tension in emulsification: connecting scaling relations used in large scale preparation with microfluidic measurement methods*. Chem Engineering, 4, (4): 63.
150. Shamaei S.,Seiedlou S.S., Aghbashlo M., Evangelos T. E., Kharaghani A. 2017. *Microencapsulation of walnut oil by spray drying: Effects of wall material and drying conditions on physicochemical properties of microcapsules*. Innovative Food Science and Emerging Technologies, 39: 101–112.
151. Soottitantawat H., Yoshii T., Furuta M., Ohkawara M., Linko P. 2003. *Microencapsulation by spray drying: influence of emulsion size on the retention of volatile compounds.* Journal of Food Science, 68, (7): 2256-2262.
152. *SPG Technology*. http://www.spg-techno.co.jp/english/ (dostęp 19 września 2019 r.)
153. Surh J., Leong Y. G., Vladisavljevic G. T. 2008. *On the preparation of lecithin-stabilized oil-in-water emulsions by multi-stage premix membrane emulsification.* Journal of Food Engineering, 89: 164‑170.
154. Śliwiński E.L., Lavrijsen B.W.M., Vollenbroek J.M., Stege H.J., Boekel M.A.J.S, Wouters J.T.M. 2003. *Effects of spray drying on physicochemical properties of milk protein-stabilised emulsions*. Colloids and Surfaces B: Biointerfaces, 31: 219-229.
155. Świderski F., Waszkiewicz-Robak B., Hoffmann M. 2001. *Żywność funkcjonalna - implikacje żywieniowe*. Żywność, 4, (29): 133-150.
156. Taha A, Eman A., Amr I., Muthupandian M., Xu X., Pan S., Hu H. 2020. *Ultrasonic emulsification: An overview on the preparation of different emulsifiers-stabilized emulsions.* Trends in Food Science and Technology, 105: 363-377
157. Timoszuk M., Bielawska K., Skrzydlewska E. 2018. *Evening primrose (Oenothera biennis) biological activity dependent on chemical composition*. Antioxidants, 7, (8): 108.

158. Tomaszewska M., Bilska B., Grzesińska W., Przybylski W. 2014. *Żywność funkcjonalna jako możliwość rozwoju polskich firm spożywczych*. Roczniki Naukowe, XVI, 3.
159. Tonon R. V., Grosso C. R.F., Hubinger M.D. 2011. *Influence of emulsion composition and inlet air temperature on the microencapsulation of flaxseed oil by spray drying.* Food Research International, 44: 282–289.
160. Touré A., Lu H. B., Zhang X., Xueming X. 2011. *Microencapsulation of ginger oil in 18 DE maltodextrin/whey protein isolate*. Journal of Herbs, Spices and Medicinal Plants, 17, (2): 183-195.
161. Traynor M. P., Burke R., Frias J. M., Gaston E., Barry-Ryan C. 2013. *Formation and stability of an oil in water emulsion containing lecithin, xanthan gum and sunflower oil.* International Food Research Journal, 20, (5): 2173-2181.
162. Turasan H., Serpil S., Gulum S. 2015. *Encapsulation of rosemary essential oil.* LWT - Food Science and Technology, 64, 10.
163. Udomrati S., Gohtani S. 2015. *Tapioca maltodextrin fatty acid ester as a potential stabilizer for Tween 80-stabilized oil-in-water emulsions*. Food Hydrocoll., 44: 23–31.
164. Vega, C., Roos, Y. H. 2006. *Spray-dried dairy and dairy-like emulsions – compositional considerations.* Journal of Dairy Science 89: 383–401.
165. Velasco C., Ouammou M., Calvo J. I., Hernández A. 2003. *Protein fouling in microfiltration: deposition mechanism as a function of pressure for different pH.* Journal of Colloid and Interface Science, 266, (1): 148-152.
166. Vignolles M. L., Jeantet R., Lopez C., Schuck P. 2007. *Free fat, surface fat and dairy powders: interactions between process and product- a review.* Le Lait, INRA, Editions, 87, (3): 187-236.
167. Vladisavljevic G. T., Kobayashi I., Nakajima M., Williams R. A., Shimizu M. Nakashima T. 2007. *Shirasu Porous Glass membrane emulsification: characterisation of membrane structure by high-resolution X-ray microtomography and microscopic observation of droplet formation in real time*. Journal of Membrane Science, 302, (1-2): 243 – 253.
168. Vladisavljevic G. T., Kobayashi I., Nakijama M. 2012. *Production of uniform droplets using membrane, microchannel and microfluidic emulsification devices*. Microfluidics and Nanofluidics, 13, (1): 151-178.
169. Vladisavljevic G. T., Schubert H. 2003. *Preparation of emulsions with a narrow particle size distribution using microporous α-alumina membranes*. Journal of Dispersion Science and Technology, 24, (6): 811 – 819.
170. Vladisavljevic G. T., Williams R. A. 2006. *Manufacture of large uniform droplets using rotating membrane emulsification*. Journal of Colloid and Interface Science, 299: 396–402.
171. Vladisavljevic G.T., Lambrich U., Nakijama M., Schubert H. 2004. *Production of O/W emulsions using SPG membranes, ceramic-aluminium oxide membranes, microfluidizer and a silikon microchannel plate- a comparative study.* Journal of Colloid and Interface Science, 277: 456–463.
172. Vladisavljevic G.T., Williams R. A. 2005. *Recent developments in manufacturing emulsions and particulate products using membranes*. Advances in Colloid and Interface Science, 113: 1 – 20.
173. Warechowski J. Zander L., Banaszczyk P., Biegaj M., Dajnowiec F., Brandt W. 2015. *Struktura mikrokapsułek olejów roślinnych suszonych rozpryskowo i poddawanych aglomeracji fluidalnej*, Inżynieria i Aparatura Chemiczna, 54, (4): 209-210.

174. Webb M., Naeem H., Schmidt K. 2002. *Food protein functionality in a liquid system: A comparison of deamidated wheat protein with dairy and soy proteins*. Journal of Food Science, 67: 2869-2902.
175. Werner S. R. L., Jones J. R., Paterson A. H. J. 2007. *Stickiness of maltodextrins using probe tack test during in-situ drying*. Journal of Food Engineering, 80: 859–868.
176. Williams R.A., Peng S.J., Wheeler D.A., Morley N.C., Taylor D., Whalley M., Houldsworth D.W. 1998. *Controlled Production of Emulsions Using a Crossflow Membrane: Part II: Industrial Scale Manufacture*, Chemical Engineering Research and Design, 76, (8): 902-910.
177. Wydro D. 2015. *Kwas gamma-linolenowy (GLA) - suplement niezbędny*. Academy of Aesthetic and Anti-Aging Medicine, 1: 56–66.
178. Yan B., Park S. H., Balasubramaniam V. M. 2017. *Influence of high pressure homogenization with and without lecithin on particle size and physicochemical properties of whey protein-based emulsions.* Journal of Food Process Engineering, 40, (6).
179. Yuan Q., Williams R. A. 2005. *Cross flow and stirred membrane emulsification Precision emulsification for droplet and capsule production*. Advanced Powder Technology, 25: 122–135.
180. Yuan Q., Williams R. A. 2014. *Precision emulsification for droplet and capsule production.* Advanced Powder Technology, 25, (1): 122–135.
181. Yuyama H., Watanabe T., Ma G.H., Nagai M., Omi S. 2000. *Preparation and analysis of uniform emulsion droplets using SPG membrane emulsification technique*. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects 168: 159–174.
182. Zanatta V., Rezzadori K., Penha F.M., Zin G., Lemos-Senna E., Petrus J. C. C., Luccio M.D. 2017. *Stability of oil-in-water emulsions produced by membrane emulsification with microporous ceramic membranes*. Journal of Food Engineering, 195: 73-84.
183. Zander L., Zadernowski R., Dajnowiec F., Kubiak A., Warechowski J., Czaplicki S., Banaszczyk P., Brandt W., 2014. *Sprawozdanie merytoryczne projektu własnego nr N N312214539. Kształtowanie mikrostruktury i fizycznych właściwości mikrokapsułek bioolejów roślinnych*.
184. Zayas J. F., Lin C. S. 1989. *Emulsifying properties of corn germ proteins*. Cereal Chemistry, 66, (4): 263-267.