

WPŁYW PARAMETRÓW ROZDRABNIANIA NA WIELKOŚĆ CZĄSTEK CELULOZY

Ewa Jakubczyk

*Katedra Inżynierii Żywności i Organizacji Produkcji,
Szkoła Główna Gospodarstwa Wiejskiego w Warszawie*

An-I Yeh

Graduate Institute of Food Science and Technology, National Taiwan University

Streszczenie. Celem pracy było określenie wpływu stężenia zawiesiny celulozowej, jak i czasu rozdrabniania na wielkość cząstek celulozy po rozdrobnieniu. Zawiesinę celulozy w wodzie o stężeniach 1, 5 i 7% rozdrabniano za pomocą młyna kulowego w czasie 60, 120 i 180 minut. Wyznaczono rozkłady granulometryczne i średnice cząstek celulozy. Wraz z wydłużaniem czasu rozdrabniania obserwowano redukcję wymiarów cząstek celulozy, ale wielkość cząstek zależna była od stężenia początkowego zawiesiny. Im mniejsze było stężenie celulozy w zawieszynie wodnej, tym rozmiar cząstek po rozdrobnieniu był mniejszy a rozkład wielkości cząstek węższy.

Słowa kluczowe: celuloza, mielenie kulowe, wielkość cząstek, rozdrabnianie

Wstęp

Nanocząstki stały się obiektem zainteresowania zarówno badaczy jak i przemysłu ze względu na ich szczególne właściwości fizykochemiczne. Nanocząstki charakteryzują się dużą powierzchnią właściwą, wysoką reaktywnością chemiczną, jak również mają interesujące właściwości optyczne, elektryczne i magnetyczne [Bilgili i in. 2006].

Nanotechnologia dotyczy struktur fizycznych i biologicznych, których rozmiar jest często mniejszy od 100 nm, co ma istotny wpływ na ich unikalne właściwości. W badaniach żywności materiały rozdrobnione o wymiarach poniżej 1000 nm traktuje się jak nanocząstki.

Produkcja nowych nanomateriałów może być prowadzona dwoma technikami; jedna polega na redukcji wymiarów cząstek poprzez rozdrabnianie, a druga na budowaniu nowych struktur w oparciu o istniejące nanocząstki. Komercyjna produkcja nanomateriałów zasadniczo wymaga stosowania technologii redukcji wielkości cząstek. W tej technice konieczna jest kontrola stopnia rozdrobnienia, gdyż wpływa on na końcowe cechy materiałów [Sanguansri, Augustin 2006].

Rozdrobnienie ciał stałych do nanocząstek wpływa na zwiększenie dostępności do substancji bioaktywnych. Zastosowanie nanomielenia umożliwia uzyskanie materiałów charakteryzujących się nowymi właściwościami reologicznymi czy termofizycznymi.

Celuloza jest jednym z bardziej dostępnych i tanich polimerów organicznych. Jednocześnie celuloza ma ogromny potencjał jako nanomateriał, gdyż redukcja wymiarów celulozy do skali nano daje możliwość uzyskania materiałów o właściwościach samoorganizujących się [Wegner, Jones 2006].

Celem pracy jest określenie wpływu stężenia zawiesiny celulozowej, jak i czasu mielenia na wielkość cząstek po rozdrobnieniu i ich rozkłady granulometryczne.

Metodyka pracy

Materiałem badawczym była zawiesina celulozowa. Celulozę mikrokrystaliczną w postaci proszku (Avicel, Fluka) rozprowadzano w wodzie destylowanej w temperaturze pokojowej. Zawiesinę przygotowano dodając do 400 ml wody 4, 20 i 28 g celulozy, dzięki czemu uzyskano zawiesinę o stężeniach 1, 5 i 7%. Rozdrabnianie prowadzono przy zastosowaniu młyna kulowego MiniPur (NETZSCH Feinmahltechnik GmbH). Złoże kulowe stanowiły kule z tlenku cyrkonu o średnicy 0,8 mm. Zawiesinę rozdrabniano ze stałą prędkością 3600 obr·min⁻¹. Materiał poddano mieleniu w czasie 60, 120 i 180 minut. Rozdrobniony materiał poddano rozcieńczeniu, a następnie badano za pomocą analizatora cząstek Microtrac model NPA150 (Microtrac, Inc, USA). Oprogramowanie Microtrac FLEX Software umożliwiło wyznaczenie objętościowego rozkładu wielkości cząstek oraz wyznaczenie parametrów charakteryzujących rozmiar materiału:

MV- średnia arytmetyczna średnica rozkładu objętościowego, reprezentująca środek ciężkości rozkładu, [μm],

$$MV = \frac{\sum V_i d_i}{\sum V_i} \quad (1)$$

gdzie:

- V – udział objętościowy w klasie wymiarowej, [%];
- d – rozmiar reprezentowany przez średnicę cząstki (środek klasy wymiarowej), [μm];
- i – indeks danej frakcji w populacji cząstek.

MN- średnia ilościowa średnica określająca populację cząstek, [μm].

$$MN = \frac{\sum (V_i d_i^2)}{\sum (V_i d_i^3)} \quad (2)$$

SD - graficzne odchylenie standardowe, charakteryzuje szerokość badanego rozkładu wielkości cząstek, jest połową różnicy między średnicami stanowiącymi 84 i 16% rozkładu skumulowanego, [μm].

D50 - mediana, średnica cząstek wyznaczająca dokładnie 50% rozkładu, [μm].

Metodyka rozdrabniania materiałów biologicznych do rozmiarów nano została opracowana na podstawie badań w laboratorium Graduate Institute of Food Science and Technology, National Taiwan University.

Omówienie wyników badań

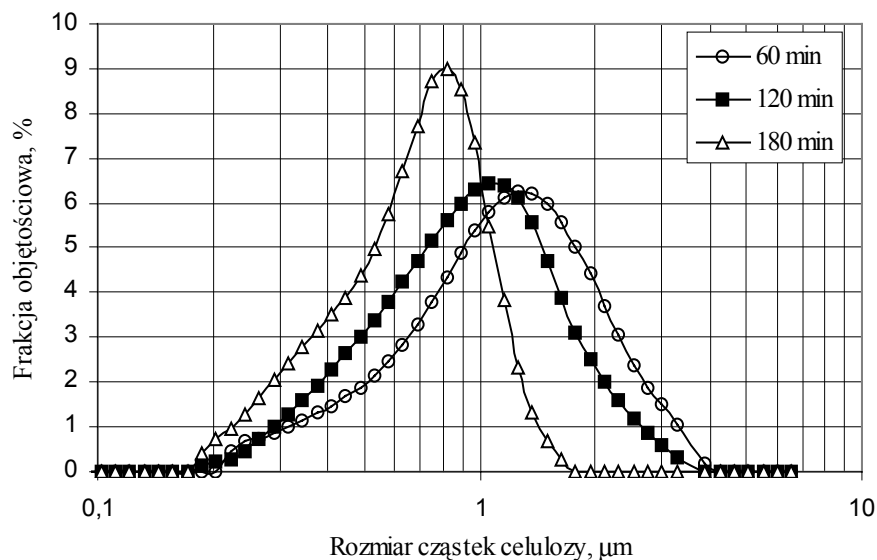
Celuloza jest nierozpuszczalna w wodzie i szybko w niej sedymentuje, po rozdrobieniu w młynie kulowym uzyskano materiał o konsystencji żelu, który był stabilny i ulegał synerezie dopiero po kilku dniach przechowywania.

Na podstawie analizy rozmiarów cząstek wyznaczono rozkład ich wielkości w zależności od stężenia zawiesiny oraz parametrów rozdrabniania. Zbadano również początkowy rozkład wielkości cząstek celulozy przed rozdrobieniem, który charakteryzował się pojedynczym pikiem dla cząstek o średnicy - 30 μm . W rozkładzie pojawiały się cząstki o średnicy od 2 do 80 μm .

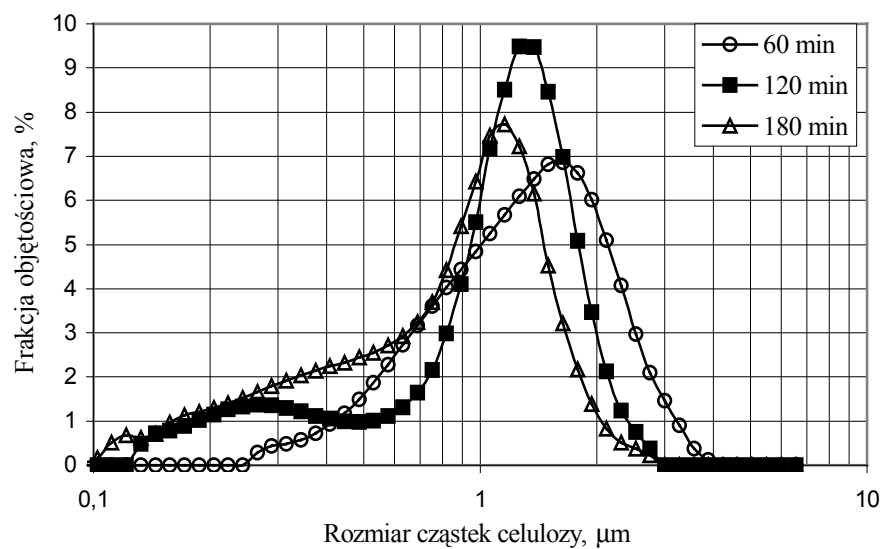
Na rysunku 1 zaprezentowano rozkłady uzyskane po 60, 120 i 180 minutach rozdrabniania zawiesiny o stężeniu celulozy - 1%. Rozdrabnianie wpływa na uzyskanie cząstek o znacznie zredukowanych wymiarach, których wielkość nie przekracza 10 μm . Rozkłady wielkości cząstek przesuwają się w kierunku mniejszych wartości. Wraz z wydłużaniem czasu rozdrabniania wielkość cząstek maleje i zwiększa się udział cząstek małych. Po 180 minutach rozdrabniania pik rozkładu wielkości przesuwa się w kierunku cząstek o rozmiarach poniżej 0,9 μm . Rozkład granulometryczny po 180 minutach rozdrabniania jest węższy od uzyskanego po 120 minutach, co świadczy o większej jednorodności materiału poddanego dłuższemu mieleniu. Jednocześnie zwiększa się udział objętościowy cząstek dla pików rozkładu, który rośnie do 9% po 180 minutach rozdrabniania. Bel Fadhel i Frances [2001] badali proces mielenia zawiesiny gipsytu w młynie kulowym i stwierdzili, że wraz z wydłużaniem czasu mielenia rozkłady przesuwały się w kierunku drobnych cząstek. Na początku mielenia następowała gwałtowna redukcja wielkości cząstek, po czym proces przebiegał z mniejszą prędkością i wymiar materiału zmniejszał się wolniej.

Proces rozdrabniania zawiesiny z 5% udziałem celulozy charakteryzował się podobną tendencją, jaką obserwowano przy mniejszym stężeniu celulozy, rozkłady wielkości przesuwały się w kierunku mniejszych cząstek (rys. 2), aczkolwiek obserwowano istotne różnice w wielkości uzyskanych cząstek. Po 180 minutach rozdrabniania pik rozkładu charakteryzował cząstki o rozmiarach powyżej 1 μm . Różnice w przebiegu rozkładów między 120 a 180 minutą procesu rozdrabniania zawiesiny o stężeniu 5% nie były tak istotne, jak w przypadku zawiesiny o mniejszym stężeniu celulozy.

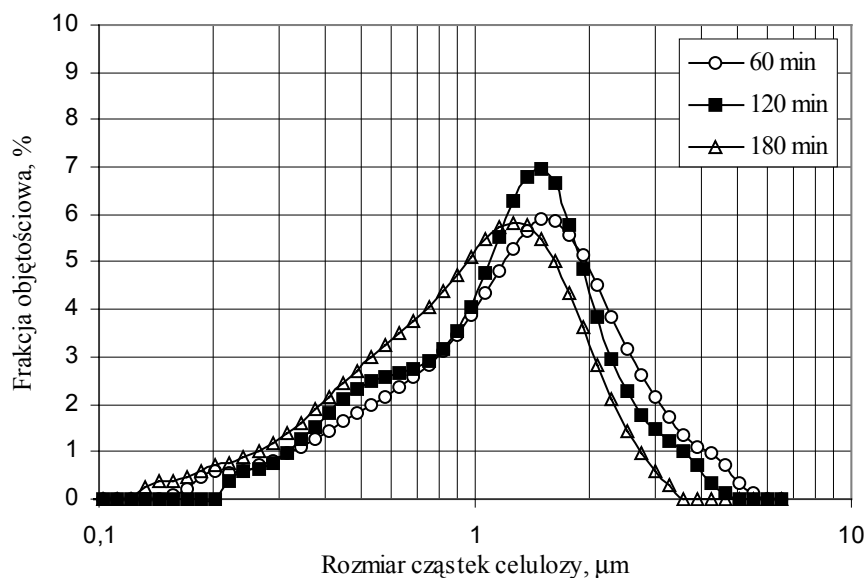
Rozdrabnianie zawiesiny z 7% dodatkiem celulozy prowadziło do otrzymania cząstek o wymiarach większych od tych, jakie uzyskano w zawiesinach o stężeniach celulozy 1 i 5% (tab. 1). Szerokość rozkładów granulometrycznych po 60, 120 i 180 minutach rozdrabniania 7% zawiesiny była zbliżona (rys. 3). Porównując wartości maksymalne rozkładów to odpowiadające im wielkości cząstek ulegały zmniejszeniu o 13% przy wydłużeniu czasu rozdrabniania z 60 do 180 minut. Mingzhao i in. [2006] podkreślają, iż wzrost udziału części stałych w zawiesinie związany jest ze wzrostem lepkości i zmniejszeniem prawdopodobieństwa kontaktu pomiędzy złożem kulowym, a rozdrabnianymi cząstkami, co jest przyczyną szerokiego rozkładu wielkości i uzyskaniem cząstek o większym rozmiarze.



Rys. 1. Wpływ czasu rozdrabniania 1% zawiesiny celulozy w wodzie na rozkład wielkości cząstek
Fig. 1. The effect of grinding time of 1% cellulose-water suspension on the particle size distribution



Rys. 2. Wpływ czasu rozdrabniania 5% zawiesiny celulozy w wodzie na rozkład wielkości cząstek
Fig. 2. The effect of grinding time of 5% cellulose-water suspension on the particle size distribution



Rys. 3. Wpływ czasu rozdrabniania 7% zawiesiny celulozy w wodzie na rozkład wielkości cząstek
 Fig. 3. The effect of grinding time of 7% cellulose-water suspension on the particle size distribution

Tabela 1. Parametry wielkości cząstek po rozdrobnieniu w zależności od stężenia celulozy i czasu rozdrabniania

Table 1. Parameters of particle size after grinding related to concentration of cellulose and grinding time

Stężenie zawiesiny i czas mielenia	MV [μm]	MN [μm]	SD [μm]	D50 [μm]
1%, 60 min	1,229	0,418	0,648	1,120
1%, 120 min	1,008	0,414	0,504	0,911
1%, 180 min	0,677	0,352	0,284	0,670
5%, 60 min	1,337	0,551	0,648	1,259
5%, 120 min	1,088	0,219	0,564	1,127
5%, 180 min	0,862	0,188	0,500	0,868
7%, 60 min	1,431	0,327	0,828	1,279
7%, 120 min	1,296	0,420	0,693	1,208
7%, 180 min	1,045	0,270	0,597	0,963

Źródło: obliczenia własne autora

Na podstawie wyników rozkładu wielkości cząstek wyznaczono parametry charakteryzujące ich rozmiar. Średnica MV jest silnie zależna od natężenia dużych cząstek (tab. 1).

Największą średnicą MV charakteryzowały się cząstki pochodzące z rozdrabnianej 60 minut zawiesiny o stężeniu 7% celulozy. Zmniejszenie stężenia celulozy w zawieszynie z 7 do 1% wpływało na redukcję średnicy cząstek o 15% po 60 minutach rozdrabniania. Wartość średniej MN jest w dużym stopniu zależna od obecności małych cząstek w rozkładzie, stąd uzyskane średnie mają mniejsze wartości. Przy stężeniu 1% różnice w średnicach MN nie są duże, wynikać to może z większej homogeniczności rozdrobnionego materiału. Wraz ze wzrostem stężenia rośnie prawdopodobieństwo kontaktu cząstek i większych naprężeń, ale przy zbyt dużym stężeniu zawieszyna może być zbyt lepka, co utrudnia proces rozdrabniania.

O szerokości rozkładu świadczy wartość SD, im mniejsza jest wartość tego parametru tym rozkład wielkości jest mniejszy i rozdrobniony materiał jest w większym stopniu jednorodny. Najwyższy rozkład reprezentuje 1% zawieszyna celulozy rozdrabniana 180 minut. Wartość D50 wyznacza dokładnie 50% rozkładu i jest istotnie zależna od czasu rozdrabniania. Wraz z wydłużaniem czasu rozdrabniania wartość parametru maleje. Wpływ stężenia na wartość mediany (D50) nie był tak znaczący, analiza statystyczna wykazała, iż po 60 minutach rozdrabniania nie stwierdzono istotnego wpływu stężenia celulozy na wartość D50.

Wnioski

1. Wraz z wydłużaniem czasu rozdrabniania dochodzi do redukcji wymiarów, ale stopień zmniejszenia średnicy cząstek jest zależy od stężenia początkowego zawieszyny.
2. Najmniejszy rozmiar cząstek o średnicy D50 wynoszącej 0,670 μm otrzymano dla zawieszyny o stężeniu 1% celulozy po 180 minutach mielenia. Mała koncentracja cząstek celulozy w tej zawieszynie umożliwiła jednorodne rozdrobnienie materiału, o czym świadczy wąski przedział granulometryczny. Duże stężenie cząstek może wpływać na utrudniony przepływ lepkiej zawieszyny i utrudniać kontakt cząstek celulozy ze złożem kulowym w wyniku, czego średnica D50 po 180 min mielenia jest nieznacznie mniejsza od 1 μm .
3. Mimo, iż stężenie 1% gwarantuje najmniejszy rozmiar cząstek, to zużycie energii może być większe, gdyż cząstki nie zawsze mogą zetknąć się ze złożem. Zwiększenie stężenia do 5% gwarantuje nieznacznie większe wymiary materiału, ale i prawdopodobieństwo częstszych zderzeń cząstek, co wpływać może na redukcję energii rozdrabniania. Uzyskane wyniki wskazują na konieczność kontynuowania badań zużycia energii rozdrabniania w celu pełnej oceny procesu.

Bibliografia

- Bel Fadhel H., Frances C.** 2001. Wet batch grinding of alumina hydrate in stirred bead mill. *Powder Technology*. 119(2-3). s. 257-268.
- Bilgili E., Hamey R., Scarlett B.** 2006. Nano-milling of pigment agglomerates using a wet stirred media mill: Elucidation of the kinetics and breakage mechanisms. *Chemical Engineering Science*. 61(1). s. 149-157.

- Mingzhao He, Yanmin W., Forssberg E.** 2006. Parameter effects on wet ultrafine grinding of limestone through slurry rheology in stirred media mill. *Powder Technology*. 161(1). s. 10-21.
- Sanguansri P., Augustin M.A.** 2006. Nanoscale materials development - a food industry perspective. *Trends in Food Science and Technology*. 17(10). s. 547-556.
- Wegner T.H., Jones P.E.** 2006. Advancing cellulose-based nanotechnology. *Cellulose*. 13(2). s. 115-118.

THE EFFECT OF GRINDING PARAMETERS ON PARTICLE SIZE OF CELLULOSE

Abstract. The aim of his study was to analyse the influence of the grinding time and concentration of cellulose- water suspension during grinding on the size distribution of ground material. The experimental material was a cellulose suspension in solid concentration 1, 5 and 7% in aqueous dispersion. Grinding experiment was performed in ball mill at times 60, 120, 180 minutes. The volume particle size distribution measurements were performed and the mean particle size of cellulose after grinding was calculated. The longer grinding gave a reduction of particle size but the average diameter depended on concentration of cellulose suspension. The lower solid content the smaller particles were produced during grinding. The more uniform particle size and a narrow particle size distribution were the results of low concentration of suspension during grinding.

Key words: cellulose, ball milling, particle size, grinding

Adres do korespondencji:

Ewa Jakubczyk; e-mail: ewa_jakubczyk@sggw.pl
Katedra Inżynierii Żywności i Organizacji Produkcji
Szkoła Główna Gospodarstwa Wiejskiego w Warszawie
ul. Nowoursynowska 159C
02-767 Warszawa