

Научная статья

УДК 664.667: 664.236

<https://doi.org/10.37493/2307-910X.2024.3.10>



Анализ кинетики процесса обезвоживания пектиновых полимерных пленок с целью оценки их сорбционных свойств

Владимир Владимирович Стрельченко¹, Альберт Хамед-Харисович Нугманов^{2*},
Игорь Юрьевич Алексанян³, Андрей Викторович Хадаев⁴,
Ильмира Руслановна Муханбетова⁵

^{1, 2, 3, 4, 5} Астраханский государственный технический университет, г. Астрахань, Россия

² Российский государственный аграрный университет – МСХА имени К.А.Тимирязева

¹ volde25@mail.ru

² albert909@yandex.ru

³ 160819060igor@gmail.com

⁵ <https://orcid.org/0009-0007-6667-9190>

* Автор, ответственный за переписку: Альберт Хамед-Харисович Нугманов, albert909@yandex.ru

Аннотация. Биополимерные пленки на основе пектина вызвали значительный интерес благодаря их потенциалу в качестве экологически чистой альтернативы традиционным пластикам, полученным из нефти. В работе осуществлено определение сорбционных параметров пленочных материалов, опираясь на изучение кинетических закономерностей удаления влаги из них и даны рекомендательные предложения по перспективе исследования и реализации оригинальных биоразлагаемых полимерных материалов для упаковки пищевых продуктов. Инфракрасная сушка является одним из эффективных методов удаления влаги из полимерных пленок, используемых в пищевой и упаковочной промышленности, она обеспечивает быстрое и равномерное высушивание материалов при минимальных энергозатратах.

Ключевые слова: пищевая промышленность, сорбционные свойства, кинетические кривые, пектиновые пленки, радиационная сушка, влажность, глицерин, целлюлоза, лимонная кислота

Для цитирования: Стрельченко В. В., Нугманов А. Х.-Х., Алексанян И. Ю., Хадаев А. В., Муханбетова И. Р. Анализ кинетики процесса обезвоживания пектиновых полимерных пленок с целью оценки их сорбционных свойств // Современная наука и инновации. 2024. № 3. С. 105-113. <https://doi.org/10.37493/2307-910X.2024.3.10>

Research article

Analysis of the kinetics of water loss in pectin-based polymer films to evaluate their sorption properties

Vladimir V. Strelchenko¹, Albert H.-Kh. Nugmanov^{2*},
Igor Yu. Aleksanyan³, Andrey V. Khadaev⁴, Ilmira R. Mukhanbetova⁵

^{1, 2, 3, 4, 5} Astrakhan State Technical University, Astrakhan, Russia

² Russian State Agrarian University - Moscow Timiryazev Agricultural Academy

¹ volde25@mail.ru

² albert909@yandex.ru

³ 160819060igor@gmail.com

⁵ <https://orcid.org/0009-0007-6667-9190>

* Corresponding author: Albert H.-Kh. Nugmanov, albert909@yandex.ru

Abstract. Pectin-based biopolymer films have attracted considerable interest due to their potential as an environmentally friendly alternative to traditional petroleum-derived plastics. The paper describes the determination of the sorption parameters of film materials based on the study of kinetic patterns of moisture removal from them and provides recommendations on the prospects for research and implementation of original biodegradable polymer materials for food packaging. Infrared drying is one of the effective methods for removing moisture from polymer films used in the food and packaging industries; it ensures rapid and uniform drying of materials with minimal energy consumption.

Keywords: food industry, sorption properties, kinetic curves, pectin films, radiation drying, humidity, glycerin, cellulose, citric acid

For citation: Strelchenko VV, Nugmanov AH-Kh, Khadaev AV, Mukhanbetova IR. Analysis of the kinetics of water loss in pectin-based polymer films to evaluate their sorption properties. Modern Science and Innovations. 2024;(3):105-113. (In Russ.). <https://doi.org/10.37493/2307-910X.2024.3.10>

Введение. В настоящее время все большую актуальность приобретает решение задач по созданию и выработке пищевых упаковок при выполнении современных требований пищевой индустрии. Особое внимание к биоразлагаемой упаковке обусловлено целесообразностью уменьшения негативного эффекта от влияния на внешнюю среду не утилизированного и не подверженного деградации пластика на базе нефтепродуктов, выработка которого и накопление пластиковых отходов материалов permanently повышаются [1, 2, 3]. Несмотря на большую стоимость альтернативных биоразлагаемых упаковочных материалов и необходимость использования для их выработки передовых технологий, первоочередность заботы об экологической безопасности в будущем не вызывает сомнений. Ингредиенты, обуславливающие биоразложение, целесообразно извлекать из возобновляемых доступных натуральных материалов при их низкой стоимости [3, 4, 5].

К таким субстанциям можно причислить полисахариды (табл. 1), однако при их соответствии обозначенным требованиям, их параметры и потребительский спрос обусловлены типом полисахарида и ингредиентным составом полимерного комплекса. Поэтому ареал биоразлагаемых упаковок постоянно расширяется [6, 7, 8].

Таблица 1 – Позитивные и негативные стороны полисахаридов как основы биоразлагаемой субстанции / Table 1 – Positive and negative aspects of polysaccharides as the basis of a biodegradable substance

Полисахариды	Преимущества	
	Общие	Индивидуальные
Целлюлоза	разлагаемый микроорганизмами; не токсичен; из возобновляемых ресурсов.	прозрачный; термопластичный; устойчивость к жирам и маслам.
Крахмал		прозрачный; съедобный; термопластичный; ретроградные хорошие газонепроницаемые свойства.
Хитин/Хитозан		антимикробные; барьер для газов; биосовместимость; высокая водо- и паропроницаемость.
Пектин		съедобный; применим в пищевой промышленности; хорошая газопроницаемость.
Пуллулан		прозрачный; съедобный; стойкость к маслам и смазкам; хорошая газоизоляция.
Альгинат		соли растворимы в воде; применим в пищевой промышленности;
Каррагинан		удерживает текстуру; сохраняет аромат; гибкий в использовании
Полисахариды	Недостатки	
	Общие	Индивидуальные
Целлюлоза	сравнительно низкие механические свойства; высокая стоимость	отсутствие антимикробной/антиоксидантной активности; плохая водо/пароизоляция.
Крахмал		плохие водозащитные свойства; чувствителен к влаге.
Хитин/Хитозан		особенности производства.
Пектин		отсутствие антибактериальной активности; плохие водозащитные свойства.

Пулулан		особенности производства.
Альгинат		плохая водонепроницаемость; ломкий.
Каррагинан		хрупкий; ковкий; плохая водонепроницаемость; продуктивность зависит от площади произрастания водорослей.

Источник: [3]

Source: [3]

Анализ данных, представленных в таблице 1, показывает, что биополимерные пленки, полученные из природных ресурсов, предлагают многообещающее решение благодаря их биоразлагаемости и потенциалу для промышленного производства. В условиях Астраханского региона наиболее привлекательным полисахаридом является пектин, обнаруженный в стенках растительных клеток тыквы, к тому же, пектин является особенно привлекательным биополимером для производства пленок благодаря своей пленкообразующей способности, отсутствия токсичности и распространенности. Общеизвестно, что пектиновые пленки находят широкое применение в пищевой промышленности и медицине благодаря их биоразлагаемости и биологической совместимости, однако для снижения их себестоимости при производстве важно понимать их поведение при сушке, являющимся самым энергоемким процессом в технологии их выработки. В данной работе исследованы кинетические закономерности инфракрасной сушки пектиновых пленок с различными добавками.

Целью данного исследования является оценка сорбционных свойств пяти образцов природных полимеров на основе тыквенного пектина с разным составом, включая контрольный и модифицированные образцы с добавлением глицерина, целлюлозы и лимонной кислоты, сделанная по результатам анализа кинетических кривых процесса их радиационного обезвоживания, а компоновка рекомендательных предложений по перспективам решения поставленных задач в биологическом, пищевом и экологическом ракурсах.

Материалы и методы исследований. В качестве объекта исследования использовалась биополимерная плёнка, полученная из пектина тыквы. Пектин тыквы был получен методом спиртового осаждения из мякоти этого сырьевого материала, для чего мякоть тыквы измельчали, гомогенизировали и экстрагировали водой при нагревании. Выработанный и отфильтрованный экстракт подвергали осаждению спиртом и высушивали. Пектиновый раствор 4 мас. % вырабатывали из порошкового пектинового комплекса в деионизированной водной среде при 80°C и непрерывном перемешивании. Далее в него вливали глицерин и лимонную кислоту или добавляли микроцеллюлозу в разных долях (2 мас. % в расчете на массу сухого пектина для 2, 3 и 4 образца и 1 мас. % в расчете на массу сухого пектина для 5 образца). Смесь перемешивали еще 30 минут для обеспечения гомогенной дисперсии.

В данном исследовании применялся термогравиметрический метод, при котором регистрируется изменение массы навески образца при постоянстве температуры (T). Он базируется на выявлении интенсивности сушки навески при неизменной T в рамках 100...105 °C для пищевых материалов [9, 10]. Данный способ стандартизирован для нахождения влажности (W), а данный температурный диапазон выбран, поскольку в его основе лежит высушивание образца до постоянной массы, при которой сухой остов навески еще некоторое время не вступает в окислительную реакцию с кислородом, что позволяет с хорошей точностью оценить процент удаленной влаги из объекта исследования. Более высокие температуры ускоряют процесс окисления, и образец имея остаточную влажность, может просто сгореть, а влага испариться, при более низких температурах максимально возможное удаление влаги из образца практически невозможно, ввиду обнуления движущей силы влагопереноса, т.е. достижения в навески равновесной влажности.

Процесс испарения свободной и связанной влаги из пектиновой пленки включает

начальную стадию быстрого удаления свободной влаги, за которой следует медленная стадия удаления связанной влаги. Свободная влага в биополимерных пленках относится к воде, которая не связана химически и может легко испаряться. Важность понимания свободной влаги заключается в её влиянии на процесс сушки и конечные свойства пленки. Свободная влага в биополимерных пленках играет ключевую роль в их механических свойствах и стабильности. Вода действует как пластификатор, увеличивая гибкость и растяжимость пленки, но одновременно снижая её механическую прочность и барьерные свойства. Связанная влага удерживается в структуре пектина и требует больше энергии для испарения.

Кривые сушки вещества демонстрируют изменение массы образца по мере испарения влаги. Кривая состоит из двух основных фаз: фаза постоянной скорости сушки и фаза замедленной скорости сушки. Эти кривые помогают определить, какое количество влаги испаряется и с какой скоростью, что важно для оптимизации процесса сушки. Процесс сушки проводился при постоянной температуре и фиксированных временных интервалах. Влажность (W , %) и масса (m , г) образцов измерялись через каждые 2 минуты. Скорость сушки (dw/dt) рассчитывалась по изменению влажности во времени. Следует отметить, что при рациональных и контролируемых условиях обезвоживания, реализуемых в специально предназначенных для этих целей влагомеров, граница между областью постоянной скорости высушивания и областью, где эта скорость снижается, характеризует связанную влагу.

В опытных сериях применяли измеритель W MX-50, который функционирует по принципу термогравиметрии при обезвоживании навески радиационными излучателями для нахождения W (в %), а также доли иных соединений, определяемых путем расчета разницы масс влажной и высушенной навески [10]. Предварительное удаление влаги из объекта исследования показало, что средняя влажность объектов исследования составляет от 94 до 98%.

Результаты исследований и их обсуждение. Для оптимизации процесса сушки используются различные методы, включая инфракрасную сушку, вакуумную сушку и сушку при повышенных температурах. Эти методы позволяют ускорить процесс испарения и снизить остаточное содержание влаги в пленках, что улучшает их механические свойства и устойчивость к биодegradации. Из навесок биополимеров удаляли влагу традиционным методом, применяя прибор MX-50, при 105 °C для выявления кинетических закономерностей операции сушки, что даст возможность определить ее рациональные режимные параметры, опираясь на информацию о долях влаги в свободном и связанном состоянии в образце.

Кривые сушки пектиновых пленок показывают изменение массы пленки по мере испарения влаги. На первом этапе при интенсивном парообразовании кривая обезвоживания обладает крутым наклоном. Далее при удалении влаги в связанном состоянии интенсивность влагоудаления уменьшается, и кривая становится более пологой. На рисунке 1 показаны опытные кривые обезвоживания, полученные, опираясь на варьирование массы навески при сушке. Из них вытекает то, что операция сушки длится примерно 20 минут до итоговой W : у образца №4 от 12% для пектиновой пленки с добавлением лимонной кислоты и до 25% для образца №2 с использованием глицерина.

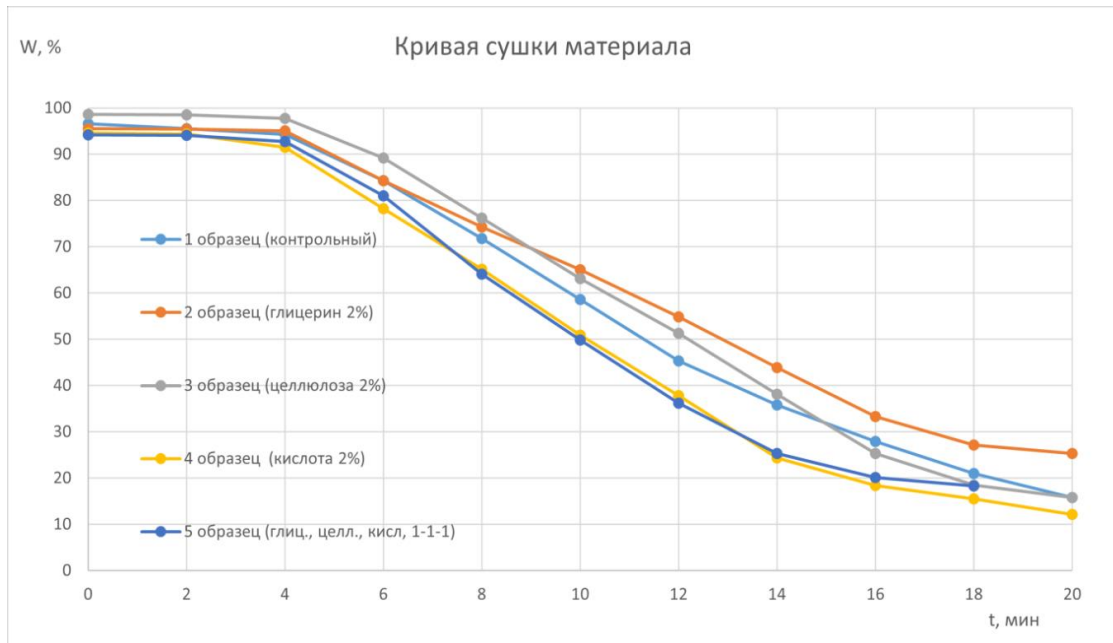


Рисунок 1 – Кривая обезвоживания контрольного и опытных образцов / Figure 1 – The dehydration curve of the control and experimental samples

Выявление механизма внутреннего влагопереноса при обезвоживании биополимеров осуществлялось, опираясь на его кинетические закономерности варьирования интенсивности процесса в зависимости от W , которые математически аппроксимированы после дифференцирования кривых влагоудаления [11, 12].

На рисунке 2 показаны кривые скорости обезвоживания изучаемых, включая контрольную, навесок.

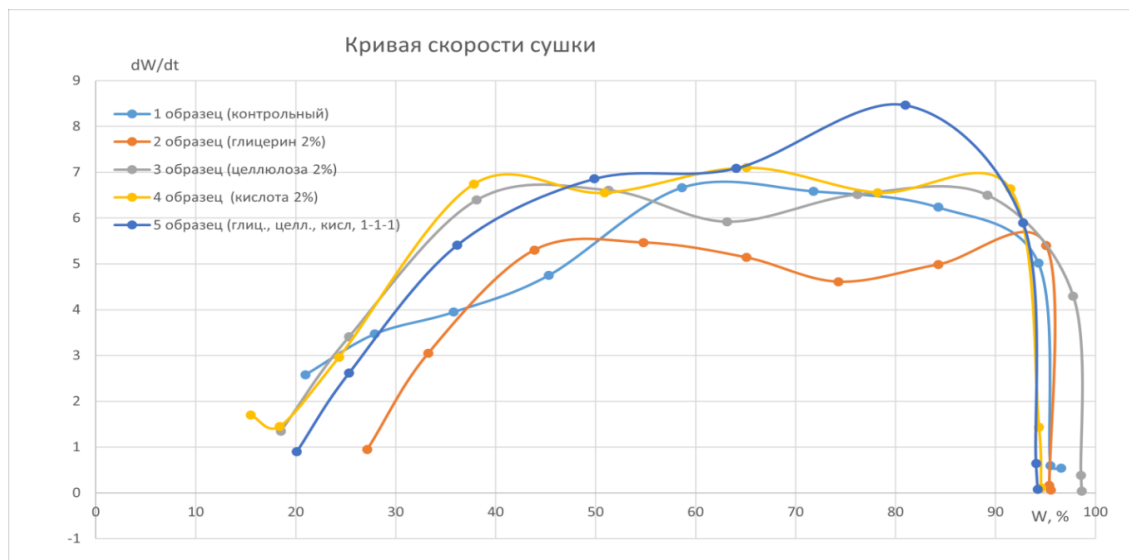


Рисунок 2 – Кривая кинетики обезвоживания контрольного и опытных образцов / Figure 2 – The kinetics curve of dehydration of control and experimental samples

Анализ полученных данных приводит к выводу о том, что на кинетических кривых присутствуют 3 зоны, исключая образец №5, которые соответствуют прогреванию образца до T испарения, низменной интенсивности обезвоживания, отведению влаги в связанном состоянии, что не входит в конфликт с теорией влагоудаления [11, 12, 13, 14, 15].

В целом можно отметить, что контрольный образец показывает равномерное

снижение влажности с течением времени. Добавление глицерина приводит к более медленной начальной сушке, но скорость сушки увеличивается в средние временные интервалы, что объясняется его пластифицирующими свойствами. Добавление целлюлозы улучшает структурную стабильность пленки, что приводит к уменьшению скорости сушки на начальных этапах, но способствует более равномерному и предсказуемому высушиванию на поздних этапах. Лимонная кислота снижает pH пленки, что может способствовать более быстрой диффузии влаги и увеличению скорости сушки в начале процесса. Комплексный образец показывает комбинацию эффектов всех добавок, что делает процесс сушки более сложным, что наглядно показывает характер этой кривой на рисунке 2.

Систематизируя результаты проведенных опытных серий, показанных на рисунке 2, можно сделать вывод о том, что интенсивность высушивания резко повышается до пика W равной 90%, исключая навеску №5, у которой экстремум наблюдается при $W = 80\%$, по причине ее прогрева до T испарения, а далее интенсивность практически стабилизируется до точки перегиба при $W = 40\%$. Впоследствии интенсивность падает, что обусловлено усилением связи влаги с сухим скелетом. На рисунке показаны указанные стадии сушки

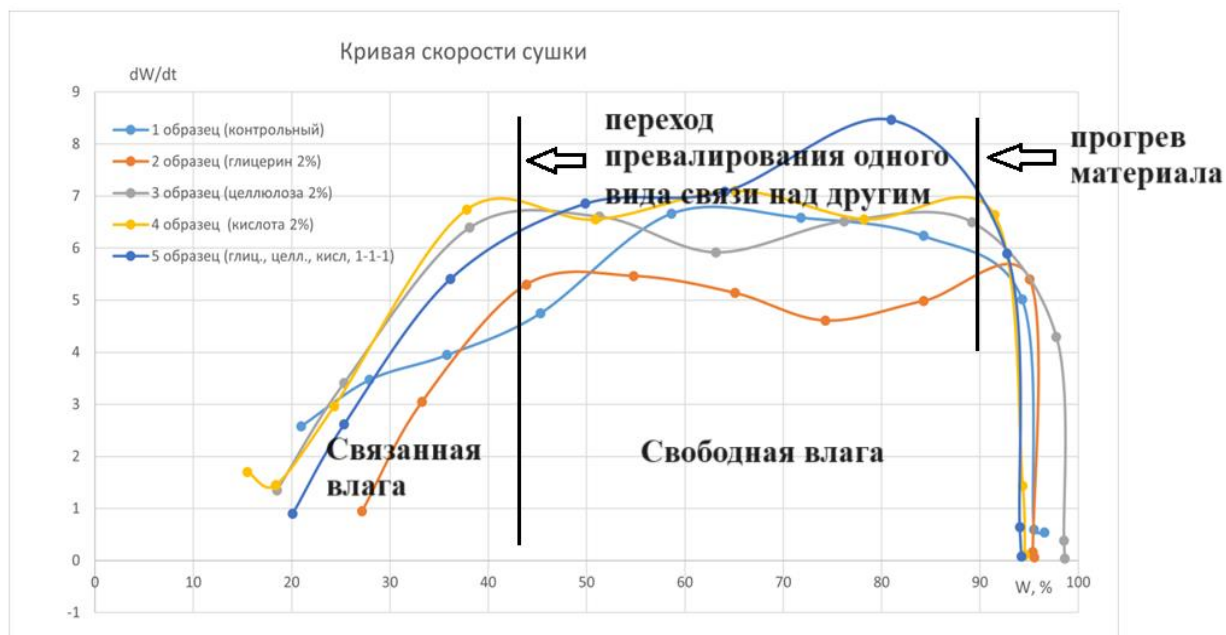


Рисунок 3 – Кривая кинетики обезвоживания контрольного и опытных образцов / Figure 3 – The kinetics curve of dehydration of control and experimental samples

На рисунке 3 четко проступают границы изменения интенсивности обезвоживания по причине смены преобладания вида и энергии связи сухих веществ с водой в навесках, причем участок удаления влаги в свободном состоянии более пологий по отношению к участку отведения влаги в связанном состоянии. Таким образом, при общей W изучаемых навесок в 94...98%, учитывая вид навески, доли влаги в свободном и связанном состоянии находятся в соотношении 58% к 42%.

Заключение. В статье проведен комплексный анализ кинетики процесса обезвоживания пектиновых полимерных пленок с применением различных добавок, таких как глицерин, целлюлоза и лимонная кислота.

Анализ кривых сушки показывает, что добавление глицерина, целлюлозы и лимонной кислоты влияет на кривые сушки и конечные свойства пленок. Глицерин увеличивает гибкость, целлюлоза улучшает механическую прочность, а лимонная кислота усиливает межмолекулярные взаимодействия. Контрольный образец показал равномерное

снижение влажности с течением времени, тогда как образцы с добавками продемонстрировали изменения в кинетике сушки в зависимости от типа добавок.

Итак, с приемлемой погрешностью, можно считать, что при общей W изучаемых навесок в 94...98%, учитывая вид навески, доли влаги в свободном и связанном состоянии находятся в соотношении 58% к 42%, что обуславливает малую интенсивность обезвоживания при «бережных» режимах данной операции в традиционном исполнении, что предопределяет осуществление исследований по изысканию рациональных интенсивных способов влагоудаления из биополимерных упаковочных пленок, имеющих высокую потребность для освобождения окружающей среды от загрязняющего ее пластика.

ЛИТЕРАТУРА

1. Chawla S. et. al. Environmental impacts of post-consumer plastic wastes: Treatment technologies towards eco-sustainability and circular economy // *Chemosphere*. 2022. Vol. 308. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2022.135867>
2. Soulestin J. et. al. Bioplastics based nanocomposites for packaging applications // *Handbook of bioplastics and biocomposites engineering applications*. 2011. Vol. 24. P. 76–119.
3. Aleksanyan K. V. Polysaccharides for biodegradable packaging materials: Past, present, and future (Brief Review) // *Polymers*. 2023. Vol. 15. No. 2. P. 450–451.
4. Никулина М. А. Совершенствование процесса инфракрасной сушки пищевой съедобной пленки: специальность 05.18.12 «Процессы и аппараты пищевых производств»: диссертация на соискание ученой степени кандидата технических наук / Никулина Мария Александровна, 2018. 228 с.
5. Мещерякова Г. С. Совершенствование процессов в технологии пектиносодержащего полимерного покрытия из арбузного сырья: специальность 4.3.3 «Пищевые системы»: диссертация на соискание ученой степени кандидата технических наук / Мещерякова Галина Сергеевна, 2022. 179 с.
6. Ren W., Qiang T., Chen L. Recyclable and biodegradable pectin-based film with high mechanical strength // *Food Hydrocolloids*. 2022. Vol. 129. <https://doi.org/10.1016/j.foodhyd.2022.107643>
7. Mellinas C. et al. Recent trends in the use of pectin from agro-waste residues as a natural-based biopolymer for food packaging applications // *Materials*. 2020. Vol. 13. No. 3. P. 670–673.
8. Xie Q. et al. Effect of curcumin addition on the properties of biodegradable pectin/chitosan films // *Molecules*. 2021. Vol. 26. No. 8. P. 2152.
9. Медведевских М. Ю. и др. Определение влажности пищевых продуктов с помощью инфракрасных термогравиметрических влагомеров // *Технологии производства и хранения материальных ценностей для государственных нужд*. 2017. С. 262.
10. Сергеева А. С., Московкин Д. Л. Применение инфракрасных термогравиметрических влагомеров для измерения влажности пищевых продуктов // *Пищевая промышленность*. 2013. №. 10. С. 14–16.
11. Алексанян И. Ю., Буйнов А. А. Высокоинтенсивная сушка пищевых продуктов. Пено-сушка. Теория. Практика. Моделирование: монография. Астрахань: АГТУ, 2004. 380 с.
12. Гинзбург А. С. Основы теории и техники сушки пищевых продуктов. М.: Пищевая промышленность, 1975. 527 с.
13. Лыков А. В. Сушка в химической промышленности. М.: Химия. 1970. 499 с.
14. Филоненко Г. К., Гришин М. А., Гольденберг Я. М., Коссек В. К. Сушка пищевых растительных материалов. Изд. «Пищевая промышленность», 1971. 440 с.
15. Лыков А. В. Тепло- и массообмен в процессах сушки. М.: Гостоптехиздат, 1956. 464 с.

REFERENCES

1. Chawla S et al. Environmental impacts of post-consumer plastic wastes: Treatment technologies towards eco-sustainability and circular economy. *Chemosphere*. 2022. Vol. 308. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2022.135867>
2. Soulestin J et al. Bioplastics based nanocomposites for packaging applications. *Handbook of bioplastics and biocomposites engineering applications*. 2011;24:76-119.
3. Aleksanyan KV. Polysaccharides for biodegradable packaging materials: past, present, and future (Brief Review). *Polymers*. 2023;15(2):450-451.
4. Nikulina MA. Improving the process of infrared drying of edible food film: specialty 05.18.12 "Processes and equipment for food production": dissertation for the degree of candidate of technical sciences. Nikulina Maria Aleksandrovna; 2018. 228 p. (In Russ.).
5. Meshcheryakova GS. Improving processes in the technology of pectin-containing polymer coating from watermelon raw materials: specialty 4.3.3 "Food systems": dissertation for the degree of candidate of technical sciences. Meshcheryakova Galina Sergeevna, 2022. 179 p. (In Russ.).
6. Ren W, Qiang T, Chen L. Recyclable and biodegradable pectin-based film with high mechanical strength. *Food Hydrocolloids*. 2022;129. <https://doi.org/10.1016/j.foodhyd.2022.107643>
7. Mellinas C et. al. Recent trends in the use of pectin from agro-waste residues as a natural-based biopolymer for food packaging applications. *Materials*. 2020;13(3):670-673.
8. Xie Q et. al. Effect of curcumin addition on the properties of biodegradable pectin/chitosan films. *Molecules*. 2021;26(8):2152.
9. Medvedevskikh MYu et. al. Determination of food moisture content using infrared thermogravimetric moisture meters. *Technologies for the production and storage of material assets for state needs*. 2017. P. 262. (In Russ.).
10. Sergeeva AS, Moskovkin DL. Application of infrared thermogravimetric moisture meters for measuring moisture content of food products. *Food processing Industry*. 2013;10:14-16. (In Russ.).
11. Aleksanyan IYu. High-intensity drying of food products. Foam drying. Theory. Practice. Modeling: monograph. Astrakhan: ASTU; 2004. 380 p. (In Russ.).
12. Ginzburg AS. Fundamentals of the theory and technology of drying food products. Moscow: Pishchevaya promyshlennost; 1975. 527 p. (In Russ.).
13. Lykov AV. Drying in the chemical industry. Moscow: Khimiya. 1970. 499 p. (In Russ.).
14. Filonenko GK, Grishin MA, Gol'denberg YaM, Kossek VK. Drying of food plant materials. Publishing House Pishchevaya promyshlennost; 1971. 440 p. (In Russ.).
15. Lykov AV. Heat and mass transfer in drying processes. Moscow: Gostoptekhizdat; 1956. 464 p. (In Russ.).

ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

Владимир Владимирович Стрельченко – аспирант, Астраханский государственный технический университет, volde25@mail.ru

Альберт Хамед-Харисович Нугманов – доктор технических наук, профессор Астраханский государственный технический университет; Российский государственный аграрный университет – МСХА имени К.А.Тимирязева, albert909@yandex.ru

Игорь Юрьевич Алексанян – доктор технических наук, профессор, аспирант, Астраханский государственный технический университет, 160819060igor@gmail.com

Андрей Викторович Хадаев – аспирант, Астраханский государственный технический университет

Ильмира Руслановна Муханбетова – аспирант, Астраханский государственный технический университет, <https://orcid.org/0009-0007-6667-9190>

Вклад авторов: все авторы внесли равный вклад в подготовку публикации.

Конфликт интересов: авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

Статья поступила в редакцию: 15.08.2024;
одобрена после рецензирования: 14.09.2024;
принята к публикации: 12.10.2024.

INFORMATION ABOUT THE AUTHORS

Vladimir V. Strelchenko – Postgraduate Student, Astrakhan State Technical University,
volde25@mail.ru

Albert H.-Kh. Nugmanov – Dr. Sci. (Techn.), Professor, Astrakhan State Technical University, Russian State Agrarian University - Moscow Timiryazev Agricultural Academy,
albert909@yandex.ru

Igor Yu. Aleksanyan – Dr. Sci. (Techn.), Professor, Postgraduate Student, Astrakhan State Technical University, 160819060igor@gmail.com

Andrey V. Khadaev – Postgraduate Student, Astrakhan State Technical University,

Ilmira R. Mukhanbetova – Postgraduate Student, Astrakhan State Technical University,
<https://orcid.org/0009-0007-6667-9190>

Contribution of the authors: the authors contributed equally to this article.

Conflict of interest: the authors declare no conflicts of interests.

The article was submitted: 15.08.2024;
approved after reviewing: 14.09.2024;
accepted for publication: 12.10.2024.