

壳聚糖红外干燥特性及动力学模型研究

欧春艳¹, 杨磊¹, 李思东¹, 章超桦², 张强¹

(1. 广东海洋大学理学院, 湛江 524088; 2. 广东海洋大学食品科技学院, 湛江 524088)

摘 要: 干燥是壳聚糖制备过程中必不可少的工序, 会对能耗和产品理化性能产生重要的影响。为了寻找壳聚糖低耗高效干燥方法, 该文在红外干燥条件下, 对壳聚糖的干燥特性进行了研究。结果表明, 温度因素对壳聚糖的干燥速率影响较大, 随着温度的升高, 干燥速率增大, 而物料的粒度对干燥速率没有显著影响; 紫外可见分光光度仪、黏度法和 FTIR 的研究结果表明, 在 120℃ 的干燥条件下, 物料的脱乙酰度、分子量及分子结构没有显著变化; 对试验数据进行了拟合, 建立了薄层干燥动力学模型, 结果显示其吻合性较好。

关键词: 壳聚糖; 甲壳素; 红外光; 干燥特性; 动力学模型

中图分类号: TS201.7

文献标识码: A

文章编号: 1002-6819(2007)9-0091-04

欧春艳, 杨磊, 李思东, 等. 壳聚糖红外干燥特性及动力学模型研究[J]. 农业工程学报, 2007, 23(9): 91-94.

Ou Chunyan, Yang Lei, Li Sidong, et al. Drying characteristics of chitosan under infrared ray and its kinetics model[J].

Transactions of the CSAE, 2007, 23(9): 91-94. (in Chinese with English abstract)

0 引言

壳聚糖主要是由海产品虾和蟹加工后的废弃物——虾头和蟹壳经过酸脱钙和碱去除蛋白质后, 制成甲壳素, 甲壳素再在强碱条件下经过脱乙酰反应改性而成, 它是自然界中迄今为止所发现的唯一具有明显碱性, 带有正电荷、产量仅次于纤维素的天然多糖^[1-3]。壳聚糖具有特殊的化学结构和生物特性, 因此在许多工业、农业领域有着广泛的应用, 市场发展前景乐观^[4]。壳聚糖在制备过程中, 干燥是必不可少的工序。其工业上的干燥方式, 都是采用热风加热厢式干燥设备, 将物料置于众多的托盘上进行热风干燥。这种通过热空气将热能传递给物料, 再将物料所含的水分蒸发的干燥方式, 不但能耗高、干燥速率低、干燥时间长(达 2~2.5 h), 而且托盘表面与底部的物料温度差异较大, 容易造成表面物料干燥时间过长, 其质量受到较大影响。因此, 寻求低耗高效的干燥方式已经成为生产企业日益迫切的要求。近年来, 微波加热技术^[5,6]和红外干燥技术^[7,8]取得了较大进展, 应用于各种天然高分子材料干燥日益增多。胡思前^[9]的研究结果表明, 壳聚糖在微波加热条件下, 干燥时间仅为 21 min, 只有热风干燥所需时间的 1/10, 且产品性能基本不变; P. C. Srinivasa 等^[10]研究了壳聚糖膜在不同干燥条件下的膜性能, 结果表明, 红外干燥速率更快, 更有利于保持壳聚糖膜的性能。总的

来说, 有关壳聚糖干燥特性的研究报导不多, 有关颗粒状壳聚糖的红外干燥特性以及干燥因素对其理化性能的影响未见报道。本文重点研究颗粒状壳聚糖在红外干燥条件下的干燥特性, 探索干燥因素对其理化性能的影响规律, 建立其干燥动力学模型, 寻找颗粒状壳聚糖低耗高效的干燥方法, 这将为研发新型的生产干燥设备提供一种可能的途径和设计的基础数据。

1 试验方法

1.1 试验材料

壳聚糖(湛江新台兴海洋食品有限公司, 脱乙酰度 79.3%, 分子量为 9.04×10^5); NaOH 固体(AR)(广州化学试剂二厂); 乌氏粘度计(上海玻璃仪器一厂); UV-2102 PCS 型紫外可见分光光度仪(尤尼柯上海仪器有限公司); 红外光谱仪(美国 PE 公司 spectra one); 电子水分计(MOC-120H, 日本, 热源采用中波长红外线石英加热器, 中心波长 2.6 μm , 功率 625 W); KY-600A 型多功能食物搅拌机。

1.2 壳聚糖的干燥试验

1.2.1 壳聚糖的粉碎、过筛及保湿

将壳聚糖物料晾至易于粉碎的程度, 用粉碎机粉碎并过筛, 分别取粒度为 20 目、30 目、40 目的试样, 放在底部装水的干燥器内加盖保湿 36 h, 以使物料的含水率基本一致, 然后用密封袋密封备用。

1.2.2 干燥试验

分别将 20 目、30 目、40 目的粒度样品, 均匀放入内径为 38 mm 的干燥器中, 堆积高度 10 mm, 在 MOC-120H 型电子水分计中进行红外干燥试验, 干燥温度分别是 100℃、120℃、140℃, 每隔 30 s 记录湿基含水率。

收稿日期: 2006-11-13 修订日期: 2007-03-11

基金项目: 广东省科技计划重大项目(2003A2030504)

作者简介: 欧春艳(1976-), 女, 湖南邵阳人, 研究方向为高分子及其复合材料的结构与性能分析。湛江 广东海洋大学理学院, 524088. Email: oey545184@yahoo.com.cn

含湿量比的定义式为^[10]:

$$MR = \frac{X_{db} - X_e}{X_0 - X_e}$$

式中 X_{db} ——任意时间 t 的含水率; X_0 ——初始含水率; X_e ——平衡含水率,通常可以用干燥产品的最终含水率 X_f 代替,这样含湿量比可以修正为

$$MR = \frac{X_{db} - X_f}{X_0 - X_f}$$

1.3 脱乙酰度的测定

采用紫外法测定壳聚糖的脱乙酰度^[11,12]。

1.4 分子量的测定

采用乌氏黏度计测定壳聚糖的特性粘度,根据文献[13]方法,计算壳聚糖的分子量。

2 试验结果与讨论

2.1 壳聚糖干燥温度的确定

壳聚糖在空气中进行热降解时,80℃左右会失去结晶水和结合水,在280℃左右壳聚糖发生断裂降解^[14,15]。由于红外干燥的干燥机理不同,根据初步试验,本试验选取干燥温度为100℃、120℃、140℃。

2.2 干燥温度对物料干燥特性的影响

图1和图2表示壳聚糖过20目在不同的干燥温度时的干燥曲线和干燥速率曲线。

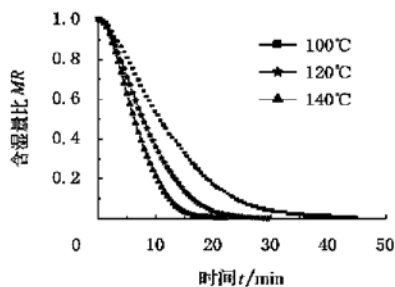


图1 不同温度时壳聚糖的干燥曲线

Fig. 1 Drying curves of chitosan at different temperatures

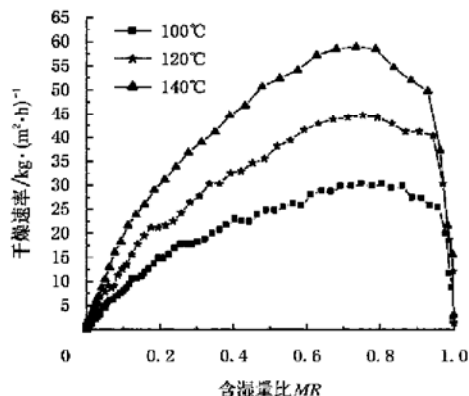


图2 不同温度时壳聚糖的干燥速率曲线

Fig. 2 Drying rate curves of chitosan at different temperatures

从图1和图2可知,含水率比与时间的关系呈现指数规律变化;干燥温度越高,干燥速率就越大,当温度为140℃时,在试验时观察到壳聚糖的表面出现轻微炭化现象,可能是壳聚糖出现了氧化降解,所以,选择120℃作为壳聚糖的干燥温度。

2.3 粒度对干燥速率的影响

图3和图4是粒度分别为20、30和40目,在120℃下的干燥曲线和干燥速率曲线。

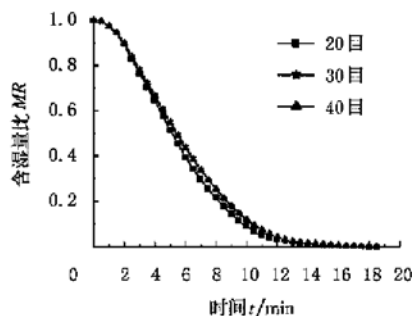


图3 不同粒度时(120℃)壳聚糖的干燥曲线

Fig. 3 Drying curves of chitosan at different granularities

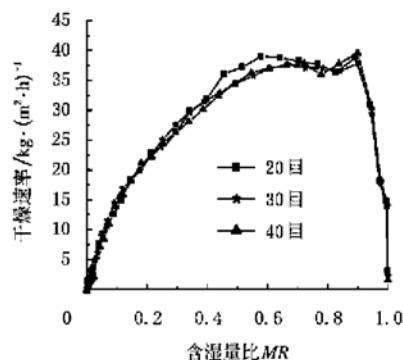


图4 不同粒度时壳聚糖的干燥速率曲线(120℃)

Fig. 4 Drying rate curves of chitosan at different granularities

从图3和图4可以看出,粒度对干燥速率没有显著影响。

2.4 脱乙酰度和分子量测定结果

将壳聚糖在120℃红外条件下干燥前后的脱乙酰度、分子量进行测定,结果如表1。

表1 壳聚糖在干燥前后的性能比较

Table 1 Comparison properties of chitosan before and after drying

		脱乙酰度/%	分子量
壳聚糖	干燥前	79.3	9.04×10^4
	干燥后	80.0	8.85×10^4

从表1可以看出,120℃红外加热干燥条件下,壳聚糖在干燥前后的脱乙酰度、特性黏度以及分子量基本不变。

2.5 傅立叶变换红外光谱(FTIR)分析

图5为壳聚糖在干燥前后的红外光谱图。分析结果表明,120℃红外加热干燥条件下,样品结构基本不变。

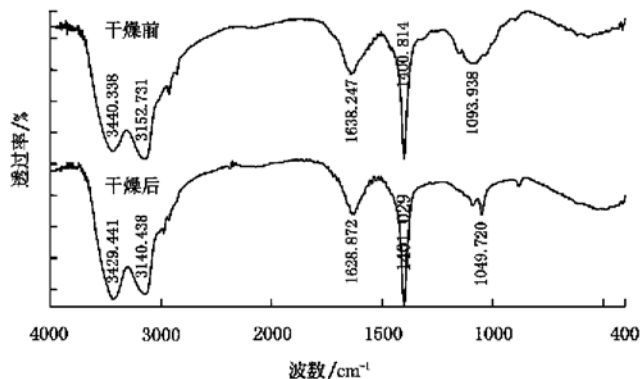


图5 壳聚糖在红外干燥前后的红外光谱图

Fig. 5 FTIR spectra of chitosan before and after infra-red drying

3 干燥动力学分析

3.1 干燥动力学的研究

根据图1和图3干燥曲线的形状特点,可以选择指数函数作为基函数。对于颗粒状的物料,通用性较好的指数干燥模型有以下3种^[16]:

$$\text{指数模型: } MR = \exp(-kt) \quad (1)$$

$$\text{单项扩散模型: } MR = A \exp(-Bt) \quad (2)$$

$$\text{page 方程: } MR = \exp(-Kt^N) \quad (3)$$

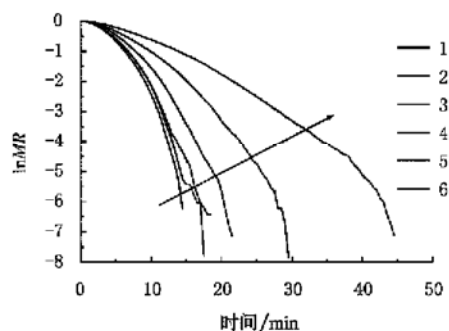
式中 t ——时间; k, A, B, K, N ——模型参数。

指数模型是单项扩散模型和 page 方程的特殊形式,所以用单项扩散模型和 page 方程两种数学模型来模拟壳聚糖的干燥过程。

分别对公式(2)和(3)取对数得:

$$\ln MR = -Bt + \ln A \quad (4)$$

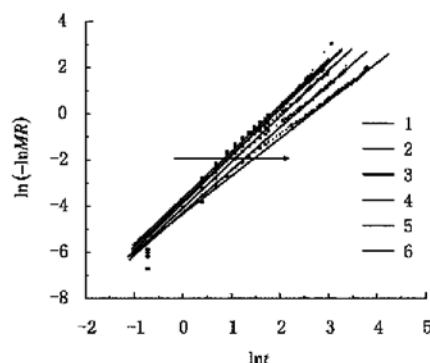
$$\ln(-\ln MR) = \ln K + N \ln t \quad (5)$$



1—120℃, 20目; 2—120℃, 30目; 3—120℃, 40目
4—140℃, 20目; 5—120℃, 20目; 6—100℃, 20目

图6 $\ln MR$ 与 t 的关系

Fig. 6 Relationship of $\ln MR$ and t



1—120℃, 20目; 2—120℃, 30目; 3—120℃, 40目
4—140℃, 20目; 5—120℃, 20目; 6—100℃, 20目

图7 $\ln(-\ln MR)$ 与 $\ln t$ 的关系

Fig. 7 Relationship between $\ln(-\ln MR)$ and $\ln t$

以 $\ln MR$ 对 t 作图,从图6可以看出, $\ln MR$ 与 t 呈现曲线关系,不符合要求,舍弃。以 $\ln(-\ln MR)$ 对 $\ln t$ 作图显直线如图7,经 Origin7.0 拟合可得以下方程:

20目, 120℃ 时:

$$\ln(-\ln MR) = -3.650 + 2.000 \ln t \quad (6)$$

30目, 120℃ 时:

$$\ln(-\ln MR) = -3.771 + 1.993 \ln t \quad (7)$$

40目, 120℃ 时:

$$\ln(-\ln MR) = -3.872 + 2.040 \ln t \quad (8)$$

20目, 100℃ 时:

$$\ln(-\ln MR) = -4.336 + 1.635 \ln t \quad (9)$$

20目, 120℃ 时:

$$\ln(-\ln MR) = -4.284 + 1.845 \ln t \quad (10)$$

20目, 140℃ 时:

$$\ln(-\ln MR) = -4.079 + 1.982 \ln t \quad (11)$$

由方程(6)~(11)可分别求出 K 和 N , 详细结果见表2。

表2 page 方程模型参数表

Table 2 Parameters of page model

序号	温度/℃	粒度/目	K	N	相关系数	P
1	120	20	0.02599	2.000	0.9986	< 0.0001
2	120	30	0.02303	1.993	0.9978	< 0.0001
3	120	40	0.02082	2.010	0.9940	< 0.0001
4	100	20	0.01309	1.635	0.9972	< 0.0001
5	120	20	0.01379	1.845	0.9932	< 0.0001
6	140	20	0.01692	1.982	0.9946	< 0.0001

从表2可看出,各组数据线性回归极其显著,相关系数 R 都在0.99以上, $P < 0.0001$, 故可选择 page 方程作为其动力学方程。从表2还可以看出,在不同的温度和粒度下, K 值和 N 值略有不同,但变化都不大,可以分别取其平均值 $K = 0.0189$ 和 $N = 1.9108$ 。

3.2 模型方程的验证

图 8 表示粒度为 20 目、加热温度为 120℃时的壳聚糖的试验值与预测值的结果比较。从图 8 可以看出, 其一致性较好, 因此, 可以用 page 方程来描述壳聚糖的干燥过程。

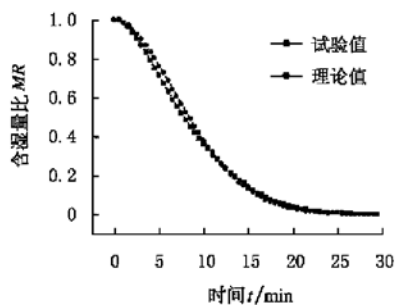


图 8 相同条件下试验值与预测值的比较

Fig. 8 Experimental values and predicted values of moisture rate under the same drying condition for chitosan

4 结 论

1) 壳聚糖的干燥曲线呈现出指数方程的曲线形式; 随着干燥温度的升高, 干燥速率增大; 干燥温度达到 140℃时, 壳聚糖会发生轻微炭化现象, 可能是壳聚糖出现了氧化降解, 所以选择红外干燥温度 120℃较合适。

2) 粒度对干燥速率没有显著影响。

3) 在 120℃红外干燥条件下, 壳聚糖的脱乙酰度、分子量及分子结构没有显著变化。

4) 在本试验条件下, 壳聚糖的红外薄层干燥模型可以用 page 方程 $MR = \exp(Kt^N)$ 描述。

[参 考 文 献]

- [1] Leyden Fernández, Leissy Gómez, Héctor L Ramírez, et al. Thermal stabilization of trypsin with glycol chitosan [J]. Journal of molecular catalysis. B, Enzymatic, 2005, 34 (1): 14– 17.
- [2] Akkus S, Cetinus H, N, oztop. Enzyme [J]. Microb Technol, 2003, 32: 889.
- [3] Spagna G, Barbagallo R N, Greco E, et al. Enzyme[J]. Microb Technol, 2002, 30: 80.
- [4] Kurita K. Chemistry and application of chitin and chitosan [J]. Polym Degrad Stab, 1998, 59(13): 117– 120.
- [5] 王绍林. 微波加热原理及其应用[J]. 物理, 1997, 26(4): 232 – 237.
- [6] 黄 鸣, 黎锡流, 李泽坤. 微波与远红外线加热在食品加工中的应用[J]. 广州食品工业科技, 2002, 18(2): 60– 63.
- [7] 王世林. 远红外加热技术的发展与现状[J]. 甘肃轻纺科技, 1997, 2: 32– 34.
- [8] 高 洁, 朱复华. 远红外加热技术应用于塑料土工格栅生产[J]. 工程塑料应用, 2000, 28(4): 16– 17.
- [9] 胡思前. 壳聚糖的微波干燥行为的研究[J]. 广东化工, 2003, 4: 12– 14.
- [10] Srinivasa P C, Ramesh M N, Kumar K R, et al. Properties of chitosan films prepared under different drying conditions[J]. Journal of Food Engineering, 2004, 63(1): 79– 85.
- [11] 蒋珍菊, 王周玉, 芮光伟, 等. 不同脱乙酰度壳聚糖的制备及动力学研究[J]. 西华大学学报(自然科学版), 2005, 24 (2): 13– 15.
- [12] 上官国莲, 张英慧, 董华强, 等. 壳聚糖的制备及降解工艺条件的选择[J]. 佛山科学技术学院学报(自然科学版), 2003, 21(3): 47– 49.
- [13] 王 伟, 薄淑琴, 秦 汶. 不同脱乙酰度壳聚糖 Mark-Houwink 方程的订定[J]. 中国科学(B 辑), 1990, 11: 1126 – 1131.
- [14] Fahd A. A. Tirkistani. Thermal analysis of chitosan modified by cyclic oxygenated compounds [J]. Polym Degrad and Stab, 1998, 61(4): 161– 164.
- [15] Qu X, Wirsén A, Albertsson A C. Effect of lactic/glycolic acid side chains on the thermal degradation kinetics of chitosan derivatives[J]. Polymer, 2000, 41(13): 4841– 4847.
- [16] 杨 磊, 何兰珍, 钟杰平, 等. TG/DTG 对小颗粒“胶乳法”氯化橡胶干燥动力学模型的研究[J]. 热带作物学报, 2002, 23(4): 24– 28.

Drying characteristics of chitosan under infrared ray and its kinetics model

Ou Chunyan¹, Yang Lei¹, Li Sidong¹, Zhang Chaohua², Zhang Qiang¹

(1. College of Science, Guangdong Ocean University, Zhanjiang 524088, China;

2. College of Food Science and Technology, Guangdong Ocean University, Zhanjiang 524088, China)

Abstract: Drying is the essential process in the preparation of chitosan and may have important effects on energy-consumption and its physical and chemical properties. In order to find low-energy-consumption and high-efficiency drying method, the drying characteristics of chitosan under infrared ray were studied. The results show that temperature has more noticeable influences on the drying rate of chitosan than granularity. With the increase of temperature, the drying rate increases. The results by ultraviolet radiation spectrum, viscosity and FTIR spectra show that the degree of deacetylation, molecular weight and molecular structure have few changes at 120℃ drying temperature. The drying kinetics model accurately describing the drying process was derived from the experimental data. The experiment curves agree well with those from the model.

Key words: chitosan; chitin; infrared ray; drying characteristics; kinetics model