
**НОВЫЕ ТЕХНОЛОГИИ
В МАШИНОСТРОЕНИИ**

УДК 54.03;54.05

**ПОЛУЧЕНИЕ НАНОЧАСТИЦ КРАХМАЛА
С ПОМОЩЬЮ ИНТЕНСИФИЦИРУЮЩИХ ВОЛНОВЫХ
РЕЗОНАНСНЫХ ВОЗДЕЙСТВИЙ****© 2022 г. С. Р. Ганиев¹, В. П. Касилов¹, О. Н. Кислогубова^{1,*},
О. А. Бутикова¹, Н. Е. Кочкина^{1,2}**¹*Институт машиноведения им. А.А. Благодрава РАН, Москва, Россия*²*Институт химии растворов им. Г.А. Крестова РАН, Иваново, Россия***e-mail: kobjakovinka@mail.ru*

Поступила в редакцию 30.08.2021 г.

После доработки 07.10.2021 г.

Принята к публикации 20.10.2021 г.

В настоящей статье наночастицы крахмала получены методом осаждения, интенсифицированным с помощью волновых резонансных воздействий. Образование наночастиц крахмала подтверждено данными динамического рассеяния света, сканирующей электронной микроскопии и рентгенофазового анализа. Показано, что сформированные наночастицы крахмала имеют сферическую форму и диаметр от 28 до 160 нм. Полученные результаты можно использовать при создании новых энерго- и ресурсосберегающих методов формирования функциональных наночастиц крахмала.

Ключевые слова: волновые воздействия, наночастицы крахмала, метод осаждения

DOI: 10.31857/S0235711922010035

Наночастицы крахмала (НЧК) представляют собой функциональный материал, для получения которого в качестве источника сырья используют экологически чистый, широкодоступный, биосовместимый и возобновляемый природный биополимер [1]. НЧК находят применение в пищевой промышленности в качестве стабилизаторов эмульсий [2, 3], для получения биоразлагаемых упаковочных материалов в качестве наполнителей [4], улучшающих их барьерные свойства, способность к биодegradации и физико-механические характеристики [5–8], в косметологии и медицине для повышения биодоступности слаборастворимых биологически активных веществ [9–12]. Функциональные свойства НЧК во многом определяются их размерами, которые в свою очередь существенно зависят от способа получения НЧК.

Существует ряд методов получения НЧК, которые подразделяются на подходы “top-down” и “bottom-up”. Технология “top-down” включает в себя различные способы расщепления крахмальных гранул, например, путем их кислотного, щелочного или ферментативного гидролиза, а также механоиницируемой деструкции. Наиболее распространенным способом получения НЧК является кислотный гидролиз, который заключается в двухстадийной обработке крахмала разбавленным раствором серной кислоты [13]. Метод требует больших временных затрат (до 40 суток) [14], обеспечивает низкий процент выхода получаемых наночастиц, а также оказывает негативное влияние на окружающую среду, поэтому имеет ограниченное практическое применение. Более экологически чистым способом получения НЧК является ферментативная дegradация крахмальных гранул. Процесс аналогичен кислотному гидро-

лизу, но имеет меньшую продолжительность и отсутствие высокоагрессивных сред. Одним из основных недостатков этого метода является получение наночастиц с широким распределением по размерам, а также использование дорогостоящих ферментных препаратов [15, 16].

Недорогими, простыми в реализации и пригодными для промышленного применения считаются физические методы получения наночастиц крахмала. Эти подходы являются альтернативным решением для сокращения процесса получения НЧК, увеличения выхода НЧК и исключения этапов их очистки от продуктов гидролиза, оказывающих негативное воздействие на окружающую среду. К таким методам относятся ультразвуковая обработка [17, 18], γ -излучение [19], высокоскоростное измельчение с помощью шаровой мельницы [20], методы гомогенизации под высоким давлением [21] и экструзии [22]. Однако, энергозатраты при измельчении частиц с помощью чисто механических воздействий резко возрастают с повышением дисперсности полученного продукта. Поэтому получение НЧК такими методами требует применения дорогостоящего энергоемкого оборудования.

Более высокая эффективность получения полисахаридных НЧК достигается при использовании подходов “bottom-up”. Эти подходы представляют собой щадящую химическую обработку гелей крахмала, для проведения которой не требуются токсичные растворители и дополнительные энергозатраты. К ним относятся метод микроэмульсий [23] и наноосаждения [24, 25].

Процесс наноосаждения впервые описан в работе [26] и основан на постепенном добавлении разбавленного раствора полимера к осадителю или наоборот, осадителя в раствор полимера при непрерывном перемешивании, в результате чего происходит образование наноразмерных частиц полимера. Для получения НЧК в качестве осадителя чаще всего используют этанол путем его медленного прикапывания в разбавленный раствор клейстеризованного крахмала при непрерывном механическом перемешивании. Данный способ позволяет осуществлять контроль за размером формируемых НЧК путем варьирования скорости перемешивания системы дисперсия крахмала/этанол [27, 28].

Повысить эффективность процесса получения НЧК с требуемыми характеристиками позволяет сочетание методов химических и физических воздействий [29]. В частности, авторами [30] показано, что совмещение наноосаждения с ультразвуковой обработкой при формировании НЧК позволяет существенно сократить количество используемого химического реагента-осадителя.

Цель работы заключалась в изучении возможности формирования НЧК методом осаждения с использованием осадителя – этилового спирта при наложении волновых воздействий.

Известно [31, 32], что волновые эффекты, проявляющиеся при сформированных за счет волновых воздействий режимах течений в обрабатываемых средах в волновых аппаратах и установках, существенно интенсифицируют процессы массопереноса в жидкофазных системах, способствуют увеличению площади контакта поверхностей фаз и их взаимному проникновению.

В статье впервые проведена оценка влияния волновой обработки (волнового перемешивания) на эффективность получения НЧК, их размер и морфологию.

Экспериментальная часть. В исследовании применяли картофельный крахмал (ГОСТ Р 53876-2010) и этиловый спирт марки (ГОСТ 33881-2016).

На первом этапе готовили клейстер крахмала (1 масс. %) путем смешения 0.3 г крахмала с 30 мл дистиллированной воды. Затем смесь догревали до 90°C и выдерживали при заданной температуре в течение 20 мин. По истечении этого времени смесь охлаждали до комнатной температуры и далее медленно (~1 мл в мин) прикапывали к ней этанол в соотношении 1:1 при непрерывном механическом перемешивании на разработанном в НЦ НВМТ РАН волновом смесителе ВМ-58 (рис. 1) с электромеха-



Рис. 1. Экспериментальная установка волнового смешивания VM-58.

ническим резонансным генератором колебаний [33, 34], который обеспечивал формирование в обрабатываемой среде значительных знакопеременных сдвиговых напряжений, создаваемых сочетанием волн сдвиговых деформаций с циркуляционным течением среды. Такая установка позволяет осуществлять процесс смешения в реакторах с различной геометрией в зависимости от поставленных задач и физических свойств обрабатываемой среды. Настоящий эксперимент проводился в расположенном под наклоном 45° рабочем реакторе с гладкими стенками в режиме вращения с наложением крутильных колебаний.

Режим волновой обработки был следующим: частота колебаний 63.54 Гц; амплитуда колебаний на границе формирования волны 5.5 мм; напряжение 120 В; ток 10.5 А; мощность 420 Вт; частота вращения рабочей емкости 1.56 Гц (46 об/мин). Для сравнения были получены образцы НЧК с использованием лабораторной лопастной мешалки ER 10 при скорости вращения 1000 об/мин. НЧК выделяли центрифугированием при 6000 об/мин в течение 10 мин. Образовавшийся супернатант удаляли, а наночастицы отделяли в виде осадка и сушили методом лиофилизации. Для этого образцы предварительно замораживали при температуре -45°C в течение 48 часов, а затем подвергали лиофильной сушке под давлением 6 Па и температуре -52°C в течение 48 часов.

Размер НЧК определяли методом динамического рассеяния света (ДРС) (длина волны излучения 633 нм) на приборе Zetasizer Nano ZS (Malvern Instruments Ltd, UK).

Морфологию образцов НЧК оценивали по фотографиям, полученным с помощью сканирующего электронного микроскопа (СЭМ) Quattro S (Thermo Fisher Scientific, Чехия).

Рентгенофазовый анализ (РФА) проводили на дифрактометре Bruker D2 Phaser (Bruker-AXS GmbH, Германия), с излучением $\text{CuK}\alpha_1$ ($\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$) при комнатной температуре ($23 \pm 1^\circ\text{C}$).

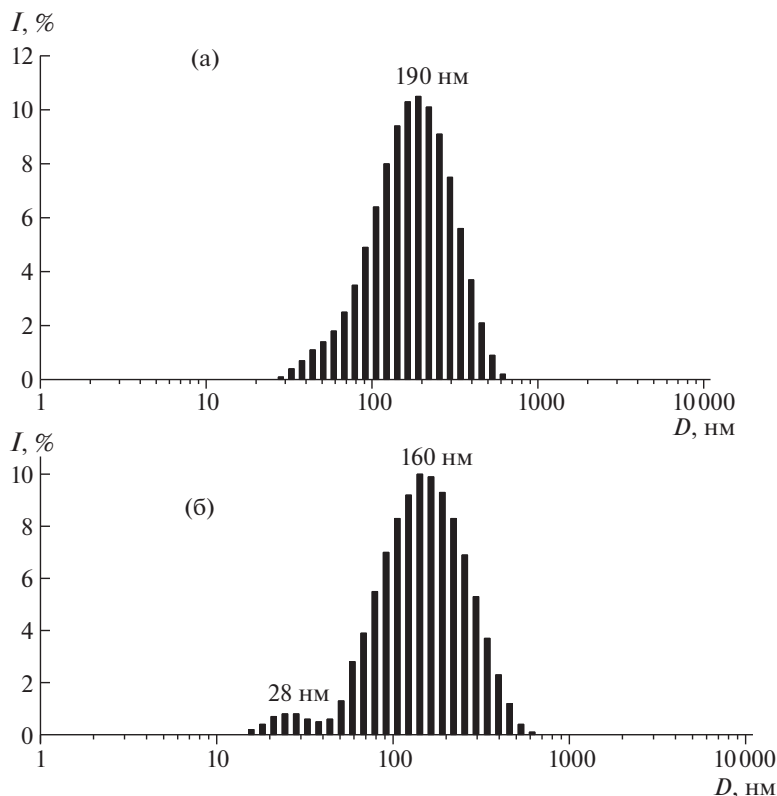


Рис. 2. Распределение по размерам НЧК, полученных традиционным способом с помощью лопастной мешалки (а) и с использованием волновых резонансных воздействий (б).

Обсуждение результатов. На рис. 2 представлены результаты исследования образцов НЧК методом ДРС.

Как видно, распределение по размерам НЧК, полученных методом осаждения с помощью механической мешалки ER 10 является мономодальным. Модальное значение диаметра НЧК составляет 190 нм (рис. 2а). Применение интенсифицирующих волновых воздействий на стадии прикапывания этанола к клейтеризованной крахмальной суспензии приводит к уменьшению размера формируемых НЧК. Рассматриваемый образец характеризуется бимодальным распределением по диаметрам частиц с модами соответствующими гидродинамическим диаметрам 28 и 160 нм (рис. 2б).

Фотографии НЧК, полученные методом СЭМ представлены на рис. 3. Они демонстрируют, что НЧК в обоих образцах имеют сферическую форму. Размеры НЧК, определенные по результатам СЭМ-анализа, хорошо согласуются с данными ДРС.

На рис. 4 показаны рентгенограммы полученных образцов НЧК. Диффрактограмма исходного крахмала (рис. 4, кривая 1) имеет набор пиков при углах $2\theta = 5.5^\circ, 15^\circ, 17^\circ$ и 22.3° [35, 36], характерных для кристаллической структуры (тип В) данного биополимера. Отличительными чертами рентгенограмм НЧК являются исчезновение максимумов при $2\theta = 5.5^\circ$ и 22.3° , а также существенное снижение интенсивности и уширение дифракционных пиков при $2\theta = 15^\circ$ и 17° (рис. 4, кривые 2, 3). Полученные

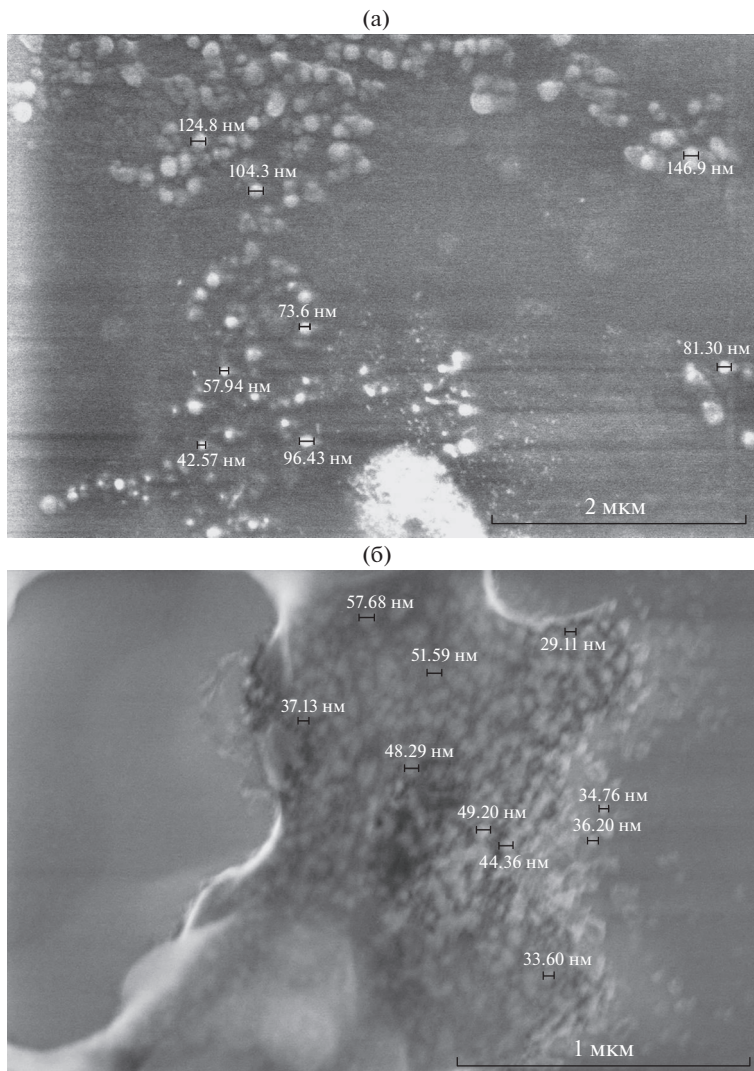


Рис. 3. Сканирующая электронная микроскопия образцов НЧК, полученных традиционным способом с помощью лопастной мешалки (а) и с использованием волновых резонансных воздействий (б).

результаты хорошо согласуются с данными рентгенофазового анализа НЧК, представленными в работах [37, 38].

Таким образом, в статье впервые показана возможность получения НЧК путем осаждения этанолом с использованием волновой технологии [32, 33]. Сформированные НЧК охарактеризованы методами ДРС, СЭМ и РФА. Установлено, что в результате использования волновых воздействий в ходе формирования НЧК наблюдается уменьшение размера последних в сравнении с НЧК, полученных путем непрерывного механического перемешивания системы крахмал/этанол с помощью лопастной мешалки. Представленные результаты являются отправной точкой разработки нового волново-

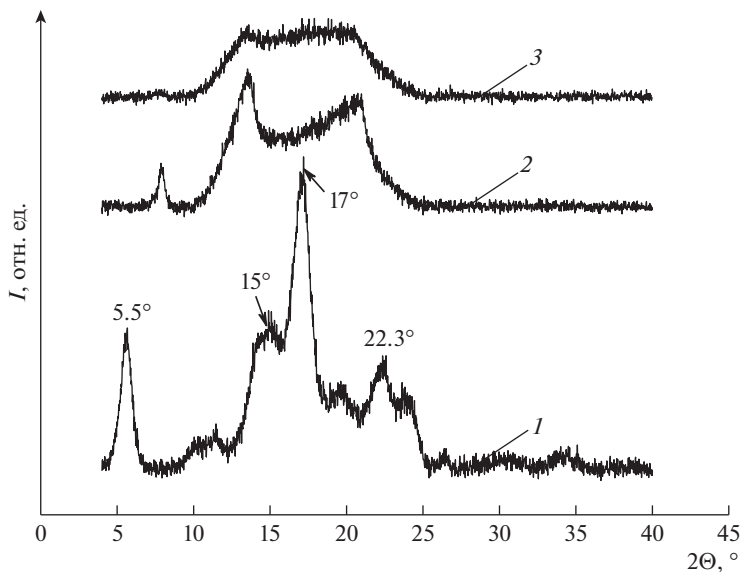


Рис. 4. Рентгенограммы картофельного крахмала (1) и НЧК, полученных традиционным способом с помощью лопастной мешалки (2) и с использованием волновых резонансных воздействий (3).

го высокоэффективного, ресурсо- и энергосберегающего способа получения НЧК, в том числе в промышленных масштабах.

БЛАГОДАРНОСТИ

Авторы выражают благодарность Центру коллективного пользования научным оборудованием "Верхневолжский региональный центр физико-химических исследований" за анализ образцов НЧК.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Rodrigues A., Emeje M.* Recent applications of starch derivatives in nanodrug delivery // *Carbohydr. Polym.* 2012. V. 87. P. 987.
2. *Lu X., Xiao J., Huang Q.* Pickering emulsions stabilized by media-milled starch particles // *Food Res. Int.* 2018. V. 105. P. 140.
3. *Shao P., Zhang H., Niu B. et al.* Physical stabilities of taro starch nanoparticles stabilized pickering emulsions and the potential application of encapsulated tea polyphenols // *Int. J. Biol. Macromol.* 2018. V. 118. P. 2032.
4. *Shi A., Wang L., Li D. et al.* Characterization of starch films containing starch nanoparticles: Part 1: Physical and mechanical properties // *Carbohydr. Polym.* 2013. V. 96. № 2. P. 593.
5. *Dai L., Qiu C., Xiong L. et al.* Characterisation of corn starch-based films reinforced with taro starch nanoparticles // *Food Chemistry.* 2015. V. 174. P. 82.
6. *Simi C.K., Abraham T.E.* Hydrophobic grafted and cross-linked starch nanoparticles for drug delivery // *Bioprocess and Biosystems Engineering.* 2007. V. 30. № 3. P. 173.

7. *Santana J.S., Costa K. de Carvalho, Rodrigues P.R. et al.* Morphological, barrier, and mechanical properties of cassava starch films reinforced with cellulose and starch nanoparticles // *J. Appl. Polym. Sci.* 2019. V. 136. P. 1.
8. *Oliveira A.V., da Silva A.P.M., Barros M.O. et al.* Nanocomposite films from mango kernel or corn starch with starch nanocrystals // *Starch/Staerke.* 2018. V. 70. P. 1.
9. *Caldonazo A., Almeida S.L., Bonetti A.F. et al.* Pharmaceutical applications of starch nanoparticles: A scoping review // *Int. J. Biol. Macromol.* 2021. V. 181. P. 697.
10. *Moorthy S.N., Rajasekharan K.N.* Preparation of cassava starch nanoparticles and their application as a carrier system for curcumin delivery // *Int. J. Nanotechnol. Appl.* 2011. V. 5. P. 193.
11. *Santander-Ortega M.J., Stauner T., Loretz B. et al.* Nanoparticles made from novel starch derivatives for transdermal drug delivery // *Journal of Controlled Release.* 2010. V. 141. P. 85.
12. *El-Feky G.S., El-Rafie M., El-Sheikh M. et al.* Utilization of crosslinked starch nanoparticles as a carrier for indomethacin and acyclovir drugs // *Journal of Nanomedicine & Nanotechnology.* 2015. № 6 (1). P. 1.
13. *Shahrodi N.S., Rahmat A.R., Arsad A.* Synthesis and characterisation of cassava starch nanocrystals by hydrolysis method // *Adv. Mater.* 2015. V. 1113. P. 446.
14. *Le Corre D., Bras J., Dufresne A.* Starch nanoparticles: A review // *Biomacromolecules.* 2010. V. 11. № 5. P. 1139.
15. *Le Corre D., Vahanian E., Dufresne A. et al.* Enzymatic pretreatment for preparing starch nanocrystals // *Biomacromolecules.* 2012. V. 13. № 1. P. 132.
16. *Lin X., Sun S., Wang B. et al.* Structural and physicochemical properties of lotus seed starch nanoparticles // *Int. J. Biol. Macromol.* 2020. V. 157. P. 240.
17. *Haaj S.B., Magnin A., Périer C. et al.* Starch nanoparticles formation via high power ultrasonication // *Carbohydr. Polym.* 2013. V. 92. № 2. P. 1625.
18. *Kim J., Han D., Kweon J. et al.* Effect of ultrasonic treatments on nanoparticle preparation of acid-hydrolyzed waxy maize starch // *Carbohydr. Polym.* 2013. V. 93. № 2. P. 582.
19. *Lamanna M., Morales N.J., Garcia N.L. et al.* Development and characterization of starch nanoparticles by gamma radiation: Potential application as starch matrix filler // *Carbohydr. Polym.* 2013. V. 97. № 1. P. 90.
20. *Chen C.J., Shen Y.C., Yeh A.I.* Physico-chemical characteristics of media-milled corn starch // *J. Agric. Food Chem.* 2010. V. 58. № 16. P. 9083.
21. *Liu D., Wu Q., Chen H. et al.* Transitional properties of starch colloid with particle size reduction from micro- to nanometer // *Journal of Colloid and Interface Science.* 2009. V. 339. № 1. P. 117.
22. *Song D., Thio Y.S., Deng Y.* Starch nanoparticle formation via reactive extrusion and related mechanism study // *Carbohydr. Polym.* 2011. V. 85. № 1. P. 208.
23. *Chin S.F., Azman A., Pang S.C.* Size controlled synthesis of starch nanoparticles by a microemulsion method // *Journal of Nanomaterials.* 2014. V. 2014. № 9. P. 9.
24. *Tan Y., Xu K., Li L. et al.* Fabrication of size-controlled starch-based nanospheres by nanoprecipitation // *ACS Applied Materials Interfaces.* 2009. V. 1. № 4. P. 956.
25. *Chin S.F., Pang S.C., Tay S.H.* Size controlled synthesis of starch nanoparticles by a simple nanoprecipitation method // *Carbohydr. Polym.* 2011. V. 86. № 4. P. 1817.
26. *Fessi H., Puisieux F., Devissaguet J.P. et al.* Nanocapsule formation by interfacial polymer deposition following solvent displacement // *Int. J. Pharm.* 1989. V. 55. № 1. P. R1.
27. *Qin Y., Liu C., Jiang S. et al.* Characterization of starch nanoparticles prepared by nanoprecipitation: influence of amylose content and starch type // *Ind. Crop. Prod.* 2016. V. 87. P. 182.
28. *Ge Sh., Xiong L., Li M. et al.* Characterizations of Pickering emulsions stabilized by starch nanoparticles: Influence of starch variety and particle size // *Food Chemistry.* 2017. V. 234. P. 339.
29. *Manal A.E.-S.* New technique in starch nanoparticles synthesis // *Carbohydr. Polym.* 2017. V. 176. P. 214.
30. *Hedayati S., Niakousari M., Mohsenpour Z.* Production of tapioca starch nanoparticles by nanoprecipitation-sonication treatment // *Int. J. Biol. Macromole.* 2020. V. 143. P. 136.
31. *Ганиев Р.Ф., Украинский Л.Е.* Нелинейная волновая механика и технологии. М.: Научно-издательский центр “Регулярная и хаотическая динамика”, 2008. 712 с.
32. *Ганиев Р.Ф., Ганиев С.Р., Касилов В.П., Пустовгар А.П.* Волновые технологии в инновационном машиностроении. М.: Институт компьютерных исследований, 2014. 106 с.

33. *Касилов В.П., Курмев Д.В.* Волновые технологические машины и аппараты с электромеханическими резонансными генераторами колебаний и волн. В книге: *Машины, технологии и материалы для современного машиностроения. Сборник тезисов конференции.* 2018. С. 76.
34. *Касилов В.П.* Электромеханические резонансные генераторы колебаний. Анализ рабочего процесса // *Проблемы машиностроения и надежности машин.* 2016. № 2. С. 33.
35. *Cheetham N.W.H., Tao L.* Variation in crystalline type with amylose content in maize starch granules: an X-ray powder diffraction study // *Carbohydr. Polym.* 1998. V. 36. P. 277.
36. *Jane J.-L., Wong K.-S., Andrew E.* Branch-structure difference in starches of A- and B-type X-ray patterns revealed by their naegeli dextrans // *Carbohydr. Res.* 1997. V. 300. № 3. P. 219.
37. *Wu J., Huang Y., Yao R. et al.* Preparation and characterization of starch nanoparticles from potato starch by combined solid-state acid-catalyzed hydrolysis and nanoprecipitation // *Starch/Stärke.* 2019. V. 71. P. 1900095.
38. *Kim H.Y., Lee J.H., Kim J.Y. et al.* Characterization of nanoparticles prepared by acid hydrolysis of various starches // *Starch/Stärke.* 2012. V. 64. P. 367.