

SZENT ISTVÁN EGYETEM

ÉLELMISZERTUDOMÁNYI KAR

**ÉLELMISZERIPARI EMULZIÓK MEMBRÁNTECHNIKAI
DISZPERGÁLÁSSAL TÖRTÉNŐ ELŐÁLLÍTÁSÁNAK
VIZSGÁLATA**

ALBERT KRISZTINA

Doktori (Ph.D.) értekezés

Készült:

Szent István Egyetem
Élelmiszertudományi Kar
Élelmiszeripari Műveletek és Gépek Tanszék

Budapest, 2018

A doktori iskola

Megnevezése: Élelmiszertudományi Doktori Iskola

Tudományága: Élelmiszertudományok

Vezetője: **Dr. Vatai Gyula**

Egyetemi tanár, DSc
Szent István Egyetem,
Élelmiszertudományi Kar,
Élelmiszeripari Műveletek és Gépek Tanszék

Témavezetők: **Dr. Koris András**

Egyetemi docens, PhD
Szent István Egyetem,
Élelmiszertudományi Kar,
Élelmiszeripari Műveletek és Gépek Tanszék

Dr. Vatai Gyula

Egyetemi tanár, DSc
Szent István Egyetem,
Élelmiszertudományi Kar,
Élelmiszeripari Műveletek és Gépek Tanszék

.....
Az iskolavezető jóváhagyása

.....
Témavezető jóváhagyása

.....
Témavezető jóváhagyása

BÍRÁLÓ BIZOTTSÁG:

Elnöke

Dr. Biacs Péter, DSc

Tagjai

Dr. Somogyi László, PhD

Dr. Kertész Szabolcs, PhD

Dr. Rektor Attila, PhD

Dr. Baranyai László, PhD

Opponensek

Dr. Domonkos Dávid, PhD

Badakné Dr. Kerti Katalin, PhD

Titkár

Molnár Máté András

TARTALOMJEGYZÉK

JELÖLÉSEK, RÖVIDÍTÉSEK JEGYZÉKE	3
1. BEVEZETÉS	5
1.1. A MEGOLDANDÓ FELADATOK ISMERTETÉSE	6
1.1.1. ME eljárás fejlesztése statikus keverővel ellátott csőmembrán alkalmazásával.....	6
1.1.2. Termékfejlesztési kísérletek ME eljárással.....	7
1.1.3. Membrántechnikán alapuló mikrokapszulázás elemzése	8
2. IRODALMI ÁTTEKINTÉS	9
2.1. ÉLELMISZERIPARI EMULZIÓK	9
2.2. MEMBRÁN EMULZIFIKÁLÁS (ME)	11
2.2.1. Membrán emulzifikálás alapjai	12
2.2.2. A membrán és a hagyományos emulzifikálás összehasonlítása.....	13
2.2.3. Membrán emulzifikálás fajtái.....	14
2.2.4. A membrán emulzifikálás folyamatát befolyásoló fő paraméterek	18
2.2.5. Felületaktív anyagok jelentősége emulziókészítés szempontjából	24
2.3. ME ELJÁRÁSOK FEJLESZTÉSE SZABADALMI ELEMZÉS RÉVÉN	25
2.3.1. ME eljárás fejlesztése statikus keverővel ellátott csőmembrán alkalmazásával.....	28
2.4. ME ELJÁRÁSOK LEHETSÉGES ALKALMAZÁSI TERÜLETEI AZ ÉLELMISZERIPARBAN.....	29
2.4.1. A termékek összetételével kapcsolatos betekintések	30
2.4.2. O/V emulziók ME módszerrel	32
2.4.3. V/O emulziók ME módszerrel	33
2.5. MIKROKAPSZULÁZÁS	34
2.5.1. A kapszulázás alapjai.....	34
2.5.2. Mikrokapszulázás az élelmiszeriparban	35
2.5.3. Membrántechnikán alapuló mikrokapszulázás	37
2.5.4. A kapszula hordozó anyagának megválasztása	37
3. ANYAG ÉS MÓDSZER	39
3.1. EMULZIÓ KÉSZÍTÉS ANYAGAI, ESZKÖZEI ÉS KÖRÜLMÉNYEI	39
3.1.1. Emulziók összetevői	39
3.1.2. Membrán emulzifikáló berendezés és az emulzió készítés körülményei	39
3.2. EMULZIÓK VIZSGÁLATÁNAK MÓDSZEREI, VIZSGÁLT MUTATÓI	43
3.2.1. Részecskeméret és eloszlás meghatározása.....	43
3.2.2. Részecskeméret eloszlást jellemző mutatók.....	45
3.3. ME ELJÁRÁS JELLEMZŐ MUTATÓI	46

3.4. ME ELJÁRÁS FEJLESZTÉSE STATIKUS KEVERŐVEL ELLÁTOTT CSÓMEMBRÁN ALKALMAZÁSÁVAL	48
3.4.1. A kísérletek során alkalmazott statikus keverők	48
3.4.2. ME eljárás statikus keverővel konfigurációban	48
3.4.3. Szivattyúzási energia számítások	49
3.5. TERMÉKFEJLESZTÉSI KÍSÉRLETEK ME ELJÁRÁSSAL	50
3.5.1. O/V típusú emulzió előállítás anyagai, módszerei	50
3.5.2. V/O típusú emulzió előállítás anyagai, módszerei	54
3.6. MEMBRÁNTECHNIKÁN ALAPULÓ MIKROKAPSZULÁZÁS VIZSGÁLATA.....	54
3.6.1. A kísérletek során alkalmazott anyagok, a mikrokapszula lehetséges falanyagai.....	55
3.6.2. Falanyagok vizsgálata, karakterizálása	55
3.6.3. Mikrokapszula kinyerési módszer tanulmányozása	57
4. EREDMÉNYEK	58
4.1. ME ELJÁRÁS FEJLESZTÉSE STATIKUS KEVERŐVEL ELLÁTOTT CSÓMEMBRÁN ALKALMAZÁSÁVAL	58
4.1.1. 500 nm pórusméretű membránnal végzett kísérletek.....	58
4.1.2. 1,4 µm pórusméretű membránnal végzett kísérletek.....	71
4.2. TERMÉKFEJLESZTÉSI KÍSÉRLETEK EREDMÉNYEI	73
4.2.1. Likörgyártás membrán emulzifikálással	73
4.2.2. Salátaöntet gyártás membrán emulzifikálással	78
4.3. MEMBRÁNTECHNIKÁN ALAPULÓ MIKROKAPSZULÁZÁS VIZSGÁLATA.....	79
4.3.1. Falanyagok vizsgálata, karakterizálása.....	79
4.3.2. Mikrokapszula előállítási kísérletek eredményei	86
4.3.3. Mikrokapszulák vizsgálata optikai mikroszkóppal	88
4.3.4. Mikrokapszulák kinyerésével kapcsolatos eredmények.....	89
4.4. ÚJ TUDOMÁNYOS EREDMÉNYEK – TÉZISEK	91
5. KÖVETKEZTETÉSEK, JAVASLATOK	93
6. ÖSSZEFOGLALÁS	94
7. SUMMARY	96
MELLÉKLETEK	98
M1. IRODALOMJEGYZÉK.....	98
KÖSZÖNETNYILVÁNÍTÁS.....	119

JELÖLÉSEK, RÖVIDÍTÉSEK JEGYZÉKE

<i>(NR)index</i>	statikus keverő alkalmazása nélkül (<i>No Reducer</i>)	-
<i>(R)index</i>	statikus keverő alkalmazásával (<i>Reducer</i>)	-
P_c	folytonos fázis nyomása (<i>continuous phase pressure</i>)	Pa
P_d	diszperz fázis nyomása (<i>disperse phase pressure</i>)	Pa
ΔP	csőmembrán hosszában fellépő nyomásesés	Pa
a	geometriai paraméter	m
A_m	membrán hasznos felülete	m^2
b	geometriai paraméter	m
<i>CMC</i>	kritikus micellaképződési koncentráció (<i>critical micelle concentration</i>)	-
<i>CP</i>	kapilláris vagy kritikus nyomás	Pa
d_d	keletkezett cseppek átlagos átmérője	m
<i>DDS</i>	gyógyszer-adagolási rendszerek (<i>drug delivery systems</i>)	-
D_e	egyenértékű átmérő	m
d_m	membrán átlagos pórusátmérője	m
E	fajlagos energiafogyasztás	$kWhm^{-3}$
<i>ER</i>	szivattyúzási energia megtakarítás	%
<i>GMD</i>	átlagos szemcseméret átmérő (<i>geometric mean diameter</i>)	m
<i>HLB</i>	hidrofil-lipofil egyensúly (<i>hydrophil-lipophil balance</i>)	-
<i>HPC</i>	hidroxipropil-cellulóz	-
$J_d I$	diszperz fázis fluxus növekedés	%
J_d	diszperz fázis fluxus (<i>disperse phase flux</i>)	$m^3 m^{-2} s^{-1}$

J_v	tiszta víz fluxus (<i>pure water flux</i>)	$Lm^{-2}h^{-1}$
k	geometriától függő korrekciós együttható	-
P	folyadék keringtetéséhez szükséges teljesítmény	W
PDI	polidiszperzitás index (<i>polydispersity index</i>)	-
Q_{rec}	recirkulációs térfogatáram	$m^3 s^{-1}$
R	csőmembrán sugara	m
R_m	membrán ellenállása	m^{-1}
TMP	transzmembrán nyomáskülönbség (<i>transmembrane pressure</i>)	Pa
γ	sebesség gradiens (<i>shear rate</i>)	s^{-1}
λ	súrlódási tényező	-
ρ	sűrűség	kgm^{-3}
τ	nyírófeszültség (<i>shear stress</i>)	Pa
CFD	számítógépes folyadékdinamika (<i>computational fluid dynamics</i>)	-
DF	hajtóerő (<i>driving force</i>)	-
DME	direkt vagy keresztáramú membrán emulzifikálás (<i>direct or cross-flow membrane emulsification</i>)	-
ME	membrán emulzifikálás (<i>membrane emulsification</i>)	-
PME	premix vagy előkevert membrán emulzifikálás	-
SOP	mérési sablon (<i>standard operation procedure</i>)	-
η	dinamikai viszkozitás	Pas

1. BEVEZETÉS

Az élelmiszeripar számottevő területén találkozhatunk emulziókkal. Gyártástechnológiájukat vizsgálva megannyi különböző ipari folyamatot le lehetünk fel, terméktől és gazdasági követelményektől függően. Általánosan az emulziók gyártása során, diszperz fázis egyenletes eloszlása történik diszperziós közegben, legtöbbször valamilyen mechanikai energia hatására. Az élelmiszeriparban széles körben elterjedt emulziógyártó berendezések rendszerint hagyományos módszereket alkalmaznak. Ilyen módszerek többek között a magas nyírófeszültséggel működő keverő és nagy nyomást alkalmazó homogénező berendezések. Azonban ezek a rendszerek nagy energiaigényűek, nagy nyírófeszültség éri a terméket, ami kedvezőtlen hatással lehet a hő-, és mechanikai hatásra érzékeny komponensekre. Ez a komponensek funkcionális tulajdonságainak elvesztéséhez vezethet, ami gyógyszer-, és élelmiszeripari termékek esetében elfogadhatatlan. Ráadásul a cseppméret és elosztás nehezen kontrollálható, így nehéz konzisztens minőséget fenntartani a különböző tételek között. Ezen problémák leküzdése végett egyre több figyelmet kapnak az új módszerek, mint például a membrántechnikán alapuló ún. membrán emulzifikálás, mely egy kiváló lehetőséget kínál emulzió cseppek létrehozására.

A membrán emulzifikálás (ME, membrane emulsification) egy új, egyszerű, emulziók gyártására alkalmas eljárás, amit mikroporozus membrán segítségével hajtanak végre. Egyik megvalósítási lehetősége keresztáramú kialakítással történik. Ebben az esetben a diszpergált cseppek eléréséhez a diszperz fázist nyomás hatására átkényszerítjük a membrán pórusain, aminek következtében cseppek jönnek létre a membrán felületén. A cseppek elnyíródnak a finom pórusú membrán felületével párhuzamosan haladó folytonos fázis áramlásának köszönhetően, leválnak a membrán felületéről, kialakítva így az emulgeált cseppeket.

A hagyományos turbulencia alapú módszerekkel szemben számos előnnyel rendelkezik. A leggyakrabban említettek: az alacsonyabb energiaigény, az egyszerű kivitel, a könnyű bővíthetőség, valamint alacsonyabbak a végterméket érő nyírásból adódó stresszhatások. A lokalizált nyírásnak és a geometriailag szabályozott cseppképződésnek köszönhetően jobban tudjuk irányítani a kialakuló mikrostruktúrát. A cseppek mérete széles tartományban pontosan szabályozható, szűk cseppméret eloszlás érhető el, amely kevesebb felületaktív anyag használatát teszi lehetővé.

Habár a membránemulzifikálás alapvető elveit már az 1990-es évek előtt szabadalmaztatták (NAKAJIMA 1998; SHIMIZU 1988 Japán), az 1990-es évek végéig alig találunk olyan szakirodalmi forrásokat, amelyek étkezési célra szánt emulziók vizsgálatával, vagy fejlesztésével foglalkoznának. Az 2000-es évekre új területek nyíltak meg a membrános eljárások fejlesztésében, így a membránemulzifikálás kutatása is új erőre kapott. Ettől az időszaktól kezdődően világszerte egyre több kutatócsoport fordította figyelmét a membránemulzifikálás alap- illetve alkalmazási területeinek kutatására a gyógyszeriparban, a kozmetikai cikkek gyártása során és nem utolsósorban az élelmiszeripar területén.

Munkám során magát a membrán emulzifikálás módszerét, megvalósítási lehetőségeit elemeztem. Elsősorban ezzel a módszerrel, kimondottan élelmiszeripari felhasználási céllal készített emulziók gyártásával kapcsolatos szakirodalmi kutatásokat végeztem, valamint saját kutatásaim is erre a területre koncentrálnak.

1.1. A MEGOLDANDÓ FELADATOK ISMERTETÉSE

Kísérleteimet három fő irányvonal mentén terveztem, amelyet a következő alfejezetekben mutatok be részletezve.

1.1.1. ME eljárás fejlesztése statikus keverővel ellátott csőmembrán alkalmazásával

A membrán emulzifikálás műveletét, több membránművelethez hasonlóan, statikus keverővel kombinálva, lehetőség nyílik az eljárás fejlesztésére. Különböző membránműveletek esetében, a statikus keverő alkalmazása, már számos esetben bizonyult hatékonynak. A módszer lényege, az áramlási paraméterek megváltoztatása a csőmembrán belsejébe helyezett terelőlemezekkel, a membrán mechanikus módosításával. Ennek a módszernek a lehetséges alkalmazásának a pontosabb felderítése érdekében, vizsgálatokat hajtottam végre két különböző pórusméretű membránt alkalmazva. Faktoriális kísérletterv alapján az emulzifikálás folyamatára jellemző diszperz fázis fluxus értékét, valamint az átlagos cseppátmérő értékét és a polidiszperzitás index értékét meghatározó modelleket állítottam fel.

Kapcsolódó feladatok pontokba szedve a következők:

- O/V típusú emulzió készítése ME eljárással, különböző pórusméretű membránokkal (1.4 μm , 500 nm):
- statikus keverő alkalmazásával, ill. statikus keverő alkalmazása nélkül,

- Műveleti paraméterek változtatásával a folyamatra gyakorolt hatások vizsgálata. A változtatott paraméterek a következők:
- hajtóerő (DF),
- nyírófeszültség (τ) (a membrán falánál).
- A vizsgált műveleti paramétereknek az emulzifikálás folyamatára kifejtett hatásának megállapítása,
- Optimális gyártási paraméterek meghatározása,
- A statikus keverő folyamatra, amellet a keletkező emulzió tulajdonságaira gyakorolt hatásának vizsgálata, az eljárás hatékonyságának elemzése,
- A folyamatot jellemző matematikai modell felállítása.

1.1.2. Termékfejlesztési kísérletek ME eljárással

A szakirodalomban gyakorlatilag nagyon kevés olyan publikációt lehet fellelni, ami kifejezetten ME eljárás alapuló, élelmiszeripari termékgyártást mutatna be. Ennek okán, termékfejlesztési kísérletek keretében élelmiszeripari emulziók ME eljárással történő gyártási módszerének kidolgozását tűztem ki célul. Mindenképp egy jól ismert, elterjedt, nem speciálisnak számító, egyszerűen a táplálkozásba építhető termék előállítás volt a cél. Minél kevesebb összetevőből álló termék létrehozására, könnyen beszerezhető alapanyagok felhasználására törekedtem. Két különböző típusú, egy olaj a vízben (O/V) valamint egy víz az olajban (V/O) típusú élelmiszeripari emulziót állítottunk elő, a módszer és a berendezés több beállításban történő tesztelése érdekében. További szempont volt, hogy a termékek előállításához minél kisebb mértékben legyen szükséges további kiegészítő művelet alkalmazása a membrán emulzifikáláson kívül. Lehetőséget adva így a hagyományos módon, keveréssel és a membrántechnikai diszpergálással készült termékek összehasonlítására. A két konkrét termék: egy hipoallergén (tejmentes) krémlikőralapként felhasználható, O/V típusú emulzió, a másik egy V/O típusú salátaöntet, olajba történő ecet diszpergálással (vinaigrette).

Kapcsolódó feladatok pontokba szedve a következők:

- Optimális gyártási paraméterek meghatározása (membrán pórusméret, hajtóerő, nyírófeszültség),
- Termékgyártás a meghatározott paraméterek alkalmazásával,
- A gyártott emulziók stabilitásának vizsgálata,
- Érzékszervi bírálatok lebonyolítása a termékek teszteléséhez,

- Krémlikőr esetén összehasonlító tesztelés egy a kereskedelmi forgalomban kapható és a ME eljárással készített likőr között,
- Salátaöntet esetén a ME eljárással gyártott készítmény és hagyományos módon, kézzel készített termék összehasonlítása.

1.1.3. Membrántechnikán alapuló mikrokapszulázás elemzése

Mikrokapszulázási kísérleteim a membrántechnikán alapuló mikrokapszula előállításra irányulnak. Célja a laboratóriumi körülmények közötti előállításához szükséges alapkutatás elvégzése. A mikrokapszula lehetséges falanyagainak elemzésétől kezdve, az ME eljárással történő előállításán keresztül, a létrejövő mikrokapszulák tanulmányozásával bezárólag.

Kapcsolódó feladatok pontokba szedve a következők:

- vízben oldott maltodextrin, hidroxipropil-cellulóz, burgonyakeményítő és kukoricakeményítő karakterizálása (részecskeméretének, molekulatömegének és zéta-potenciáljának meghatározása),
- keresztáramú membrán emulzifikáló berendezés tesztelése szilárd mikrokapszula prekursor előállításának érdekében,
- mikrokapszulák előállításának elemzése O/V és V/O rendszerekben
- felületaktív anyag alkalmazásával, ill. felületaktív anyag alkalmazása nélkül,
- mikrokapszula kinyerési módszer tanulmányozása,
- létrehozott mikrokapszulák vizsgálata.

2. IRODALMI ÁTTEKINTÉS

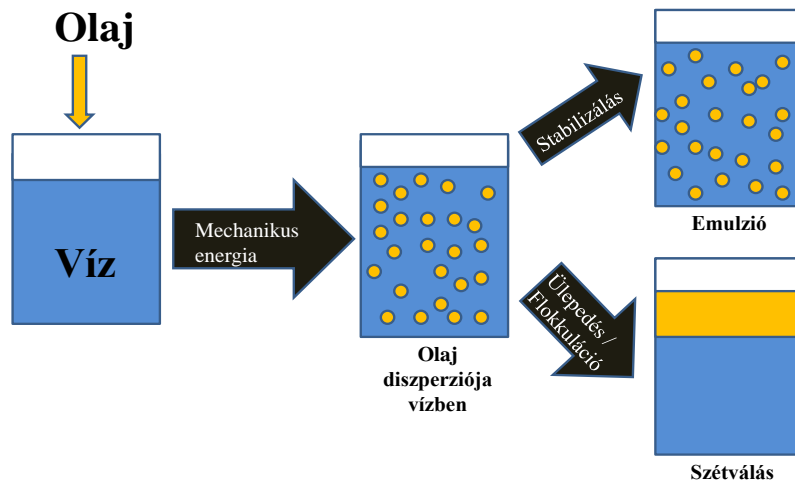
2. 1. ÉLELMISZERIPARI EMULZIÓK

A legtöbb élelmiszeripari termék (pékárúk, emulziók, fagyasztott termékek, stb.), ami elszórta különböző komponenseket tartalmaz, diszperz rendszer, az emulzió köztük a leggyakoribb (VAN DIJKE 2009). Az emulzió olyan szabad szemmel egyneműnek látszó, kolloid diszperz rendszer, amelyekben mind a diszpergált anyag, mind a diszperziós közeg folyékony halmazállapotú, és ezek egymásban nem, vagy csak korlátozottan oldódnak. Az egyik egy lipofil tulajdonságú olaj, a másik pedig egy hidrofil jellegű folyadék, általában víz. Attól függően, hogy a kettő közül melyik alkotja a külső folytonos fázist, illetve melyik a diszpergált közeg, létrejöhet olaj a vízben (O/V) vagy víz az olajban (V/O) típusú emulzió.

A tudomány mai állása szerint az anyagrendszereket fizikai-kémiai szempontból az Ostwald-féle diszperz rendszer elmélet szerint rendszerezik. A diszpergált részecske „d” átmérője alapján három csoportra osztják (SZÁNTÓ 1987):

- amikroszkópos (molekuláris, homogén) rendszerek $d < 1 \text{ nm}$
- kolloid (szubmikroszkópos) rendszerek $1 \text{ nm} < d < 500 \text{ nm}$
- durva diszperz (heterogén) rendszerek $d > 500 \text{ nm}$

Egy diszperz rendszer legalább két komponensből, „folytonos” (homogén) diszperziós közegből és diszpergált anyagból épül fel. Keletkezésekor a diszpergált anyagot valamilyen mechanikus energia hatására finoman szétosztják, diszpergálják a diszperziós közegben. Stabil diszperz rendszer esetében a diszpergált anyag homogéne oszlik el a diszperziós közegben. Ugyanakkor a részecskék érintkezése és adhéziója következtében, a rendszer aggregációra, ill. koagulációra hajlamos, melyet sűrűségtől függően, ülepedés (szedimentáció) vagy leföleződés (flokuláció) követ, ezáltal a diszperz rendszer megszűnik (1. ábra). Az egymásban diszpergálódó fázisok a megnövelt határfelület csökkentése céljából gyorsan rekombinálnak, azaz két nagyméretű fázissá állnak össze. Ahhoz, hogy stabil emulziót állítsunk elő, szükség van valamilyen felületaktív anyagra, amivel stabilizálni lehet az emulziót (BUDAI 2009). Stabilizálásra alkalmas segédanyagok a felületaktív anyagok (más néven tenzid, detergens, emulgeátor vagy stabilizátor) és az elektrolitok (BERECZ 1998).



1. ábra: Diszperz rendszerek: O/V emulzió

A diszperz rendszerek körébe számos jól ismert termék tartozik, melyekkel nap, mint nap találkozhatunk az élelmiszeriparban: tej, tejszín, majonéz, vaj, margarin, krémek, öntetek, krémlikőrök, fagyalt alapok és különféle kocsonyás-gélszerű anyagok (zselatin) stb. formájában. Az emulzió egyes esetekben a gyártás során előálló késztermék, pl. fogyasztási tej, vaj, stb. Más esetekben emulziót használnak fel valamely termék előállításához, ilyen pl. a majonézes saláta, a különböző salátaöntetek, a krémek, stb. (SHAW 1986; SZÁNTÓ 1987; CHARCOSSET 2009). A termékek előállításánál az emulzifikálás a következő hatással van az élelmiszer nyersanyagaira:

- általában a viszkozitás és textúra az, amely jelentős változást szenved,
- színben történő változás (pl. homogénezett tej fehérsége fokozódik),
- íz és aromaanyagok finomabb eloszlásban találhatóak a művelet után, így az érzékelés intenzitása nő (teltebb, lágyabb/selymesebb, harmonikusabb ízhatás)
- az emészthetősége a kezelt termékeknek javul, mivel a zsír és fehérje fázis finomabb eloszlású lesz,
- az eltarthatóság alakulása nem egyértelmű (BERECZ 1998).

Az élelmiszeriparon túl, számos iparágban találkozhatunk emulziókkal, ezek közül a legjelentősebbek a vegy- és a gépipar. Ezen iparágak számos területén használnak emulziókat, pl. kozmetikai-, gyógyszer-, fémmegmunkáló iparban, továbbá a mezőgazdaságban: a növényvédelem és az állattenyésztés területén. Az emulziók legáltalánosabb csoportosítás szerint megkülönböztetünk makroemulziókat, mikroemulziókat és nanoemulziókat (BECHER 2001):

A **makroemulziók** esetében az emulgeált fázis cseppmérete nagyobb, mint 10 μm . A makroemulziók termodinamikai szempontból nem egyensúlyi rendszerek, mert fázisai a koaleszcencia (összefolyás) következtében viszonylag könnyen és gyorsan szétválnak.

A **nanoemulziók** a két egymással nem vagy csak korlátozott mértékben elegyedő folyadék mellett felületaktív anyagot is tartalmaznak, amely elősegíti az emulzióképződést. A nanoemulziók esetében az emulgeált cseppek mindegyike kisebb 100 nm-nél, így nagymértékű kinetikai állandóságot mutatnak, és kevésbé hajlamosak szedimentációra. A nanométeres mérettartományra egyébként az elnevezés is utal, de előfordulnak miniemulzió, ultrafinom emulzió, homogén emulzió, vagy szubmikron emulzió néven is, amely elnevezések esetében az emulgeált cseppek dimenziója kevésbé egyértelmű (LAOUINI et al. 2012). Felhasználásukat tekintve szabályozott hatóanyag hordozó rendszerként nagy jövőt jósolnak ennek a típusnak.

A **mikroemulziókat** egy poláris folyadék (víz), egy vele nem elegyedő apoláros folyadék és felületaktív anyag alkotja. A tenzid molekula orientációja szerint O/V, és inverz micellás V/O típusú emulzió szintén létrejöhet. A makro- és nanoemulziókkal ellentétben a spontán létrejövő mikroemulziók már termodinamikailag egyensúlyi rendszerek, amelyek képződése legtöbbször segéd tenzidet (kotenizidet) igényel, amely a két fázis közötti folyadék-folyadék határfelületen megoszlik. A két tenzid által létrehozott adszorpciós réteg biztosítja a molekulák megfelelő orientációját, ezáltal pedig a mikroemulzió termodinamikai egyensúlyát. Mérettartománya 0,1-10 μm közötti. A mikroemulziók szintén jól alkalmazhatók a szabályozott hatóanyag hordozó rendszerekben.

2.2. MEMBRÁN EMULZIFIKÁLÁS (ME)

Emulziók előállítására számos módszer és elnevezés létezik. Utóbbiból az emulgeálás és az emulzifikálás kifejezés a legelterjedtebb. A magyar szakirodalmi forrásokban az emulgálás kifejezés az általános, de az idegen nyelvű szakirodalomban, a membrán alkalmazásával történő emulziókészítésnél, a membrán emulzifikálás szókapcsolat a használatos.

A membrán emulzifikálás egy új, egyszerű, cseppenként történő emulgeálási módszer, amit egy mikroporozus membrán segítségével hajtanak végre. NAKAJIMA és SHIMIZU szabadalmaztatta a direkt membrán emulzifikálási eljárást 1988-ban, majd 1996-ban SUZUKI a premix membrán emulzifikálási módszert (NAKAJIMA 1998, SHIMIZU 1988). A potenciális alkalmazások számos területén az utóbbi 15 évben kapott nagyobb figyelmet.

Azóta számos kísérleti tanulmány foglalkozik a témával, amelyek főként a folyamat paramétereire irányulnak, mint például a membrán típusa, az átlagos pórusméret, porozitás, az áramlási sebesség, a transzmembrán nyomáskülönbség és a hajtóerő (GIJSBERTSEN-ABRAHAMSE 2003).

2.2.1. Membrán emulzifikálás alapjai

A membrán emulzifikálás módszerével a különböző paraméterek gondos megválasztásával a membrán névleges pórusméretéhez viszonyítva, 2-10-szer nagyobb átmérőjű cseppekből álló emulzió nyerhető (JOSCELYNE et al. 2000). Az egyes gyártási paraméterek hatása ma már viszonylag jól ismert, különösen a keletkező emulzió minőségét befolyásoló tényezők. Az eddigi kutatások eredményesen térképezik fel a membrán pórusméretének, eloszlásának és átmérőjének (csőmembrán esetén) közvetlen hatását. A határfelületi feszültség és a fal mentén fellépő nyíróerő szintén fontos tényezők.

A membrán emulzifikálás technikáját vonzóvá teszi számos iparág számára az egyszerűsége, a potenciálisan alacsonyabb energiaigénye, a szűk méreteloszlással jellemezhető finom emulzió, amelyet kevesebb felületaktív anyag felhasználásával állítanak elő, mint a konvencionális módszerek esetében (KUKIZAKI et al. 2010). A rendszer egyaránt alkalmazható olaj-a vízben (O/V) és víz-az olajban (V/O) emulziók gyártására (JOSCELYNE et al. 2000). A kisebb nyíróerő lehetővé teszi a nyíróerőre érzékeny anyagok, mint a keményítő vagy a fehérje használatát is (VLADISAVLJEVIC et al. 2000; JOSCELYNE et al. 2000). A módszer leggyakrabban említett előnyei (KATOH et al. 1995):

- monodiszperz emulziót lehet vele előállítani,
- a membrán pórusok átmérőjének kiválasztásával a diszperz fázis cseppméretét a kívánt igényekhez lehet igazítani,
- stabil emulzió nyerhető még magas diszperz fázis koncentráció esetén is.

Membránt alkalmazva a technológia során kiküszöbölhetjük az emulziós cseppek véletlenszerű kialakulását, hiszen használatukkal minden egyes cseppet külön-külön egyesével hozunk létre. Habár a membrán emulzifikálás koncepciója több évtizede létezik, még nem sikerült teljes mértékben kiaknázni és felfedezni az általa nyújtott lehetőségeket. Ipari alkalmazásának bevezetésének egyik gyakran említett korlátozó tényezője: a diszpergált fázis membránon keresztüli alacsony fluxusa, különösen a kisebb, szubmikron méretű cseppek esetén (CHARCOSSET 2009; JOSCELYNE et al. 2000; SOTOYAMA et al 1999).

Ebből kifolyólag egyes vélemények alacsony teljesítményűnek találják nagyüzemi gyártáshoz az élelmiszeripar területén (GIJSBERTEN-ABRAHAMSE et al. 2004). Azonban kisebb mennyiségű, különálló összetevők előállítására kiválóan alkalmas, melyeknél fontos a cseppméret eloszlás (PAWLIK & NORTON 2012). Ide tartoznak az ún. egészségesebb élelmiszerek (SONG 2003), mint a csökkentett só és zsírtartalmú termékek vagy a gyógyszeripari készítmények (HIGASHI & SETOYUCHI 2000). A membrán emulzifikálás különösen alkalmas az efféle termékek gyártására, hiszen a keletkező cseppek nem deformálódnak a későbbiekben, és nincsenek kitéve nagy nyíró hatásoknak (HANCOCKS et al. 2013).

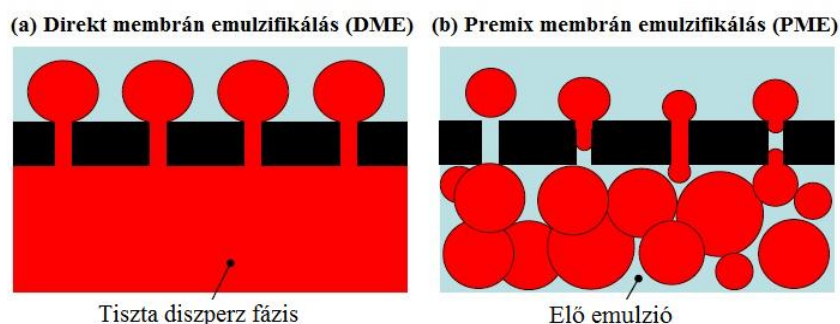
2.2.2. A membrán és a hagyományos emulzifikálás összehasonlítása

Összehasonlítva a membrán emulzifikálást a hagyományos emulziógyártás réshatás elvén működő és turbulencia alapú módszereivel, mint például a homogenizálás és a rotor-stator rendszerek, membrán emulzifikálással kevesebb energiára van szükség adott mérettartományú cseppek eléréshez. A hagyományos emulziógyártó berendezések nagy fajlagos energia bevittével oszlatják szét a cseppeket (KARBSTEIN & SCHUBERT 1998), ami az emulzió hőmérsékletének növekedéséhez vezet, mivel jelentős mennyiségű mechanikai energia hővé alakul a belső anyagsúrlódás következtében (MCCLEMENTS 2005). Emellett a konvencionális módszerekben közös, hogy a diszpergált anyag nagy nyíróerőnek van kitéve. A hagyományos emulziógyártó rendszerektől eltérően, a membrán emulzifikáló berendezések az enyhe nyíróerőnek köszönhetően állandó hőmérsékleten működnek. Magas emulzió kihozatal érhető el, mindeközben a gyártás során megőrizve a hő-és nyíróerőre érzékeny összetevők épségét (DRAGOSAVAC et al. 2012, SURH et al. 2007, VLADISAVLJEVIC & WILLIAMS 2008). Keresztáramú membrán emulzifikálás (DME) esetén a sebesség gradiens (γ) a membrán felületén $(1-10) \times 10^3 \text{ s}^{-1}$, de egységes méretű cseppeket lehet előállítani spontán cseppképződéssel, nyírás nélkül is, a kapilláris nyomás, vagy Laplace-nyomáskülönbség hatására (KOSVINTSEV et al. 2008, KUKIZAKI & GOTO 2009, KUKIZAKI 2009, MAAN et al. 2011). Premix emulzifikálás során a sebesség gradiens az SPG membrán pórusaiban $(1-10) \times 10^4 \text{ s}^{-1}$. Összehasonlításképpen, a nagy nyíróerőt alkalmazó keverős berendezések és kolloidmalmok esetében a sebesség gradiens mintegy 10^5 s^{-1} , mikrofluidizálók esetében meghaladhatja a 10^5 s^{-1} -t. Premix emulzifikálás során a bevitt energia egységnyi térfogata $0,05-5 \text{ kJ dm}^{-3}$, ami 1-2 nagyságrenddel kisebb, mint a nagy nyomású homogenizáló készülékek esetében ($3-20 \text{ kJ dm}^{-3}$) (VLADISAVLJEVIC 2015).

A hagyományos emulziógyártó berendezések esetében az energia bevitel térben nem egyenletesen oszlik meg. Például a rotor-stator rendszereknél a nyíróerő nagy a forgórész közvetlen közelségében, és kicsi az ún. „holt terekben”. Ez eredményezi a cseppek polidiszperzitását. A legtöbb ME rendszernél, pl. a keresztáramúnál, a nyíróerő egyenletesen oszlik a membrán felületén, a membrán falán lokalizált, nem pedig a fluidum főtömegének teljes térfogatában. CFD-szimuláció (Computational Fluid Dynamics, magyarul számítógépes folyadékdinamika) segítségével kimutatták, hogy egy horizontális oszcilláló membrán emulzifikálási rendszerben a sebesség gradiens elhanyagolhatóvá válik a membrán felületétől mindössze 0,5 mm sugárirányú távolságokban, viszont a membrán felületi sebesség gradiens $1,4 \times 10^3 \text{ s}^{-1}$ is lehet (SILVA et al. 2015). A lokalizált nyírásnak és a geometriailag szabályozott cseppképződésnek köszönhetően, a cseppek mérete széles tartományban pontosan szabályozható, és szűk cseppméret eloszlás érhető el. A ME során használt membránok beépíthetők különböző egyéb műveletet végző berendezésekbe, így integrált rendszereket hozva létre, amik lehetővé teszik az egyidejű cseppképződést és kémiai / biokémiai átalakítást vagy fizikai-kémiai átalakulást a kialakult cseppekben. A következő membrán emulzifikálással integrált rendszerekre volt már példa: folyadék-folyadék extrakció (CHENG et al. 2008, XU et al. 2005), kétfázisú enzimátikus átalakítás (LI & SAKAKI 2008, MAZZIE et al. 2010) pervaporáció (CHANG & HATTON 2012) és komplex koacerválás (PIACENTINI et al. 2013).

2.2.3. Membrán emulzifikálás fajtái

A membrán felhasználásával történő emulziókészítési technológiák két csoportra oszthatók: premix vagy előkevert (PME), ill. direkt vagy keresztáramú membrán emulzifikálásra (DME) (2. ábra).

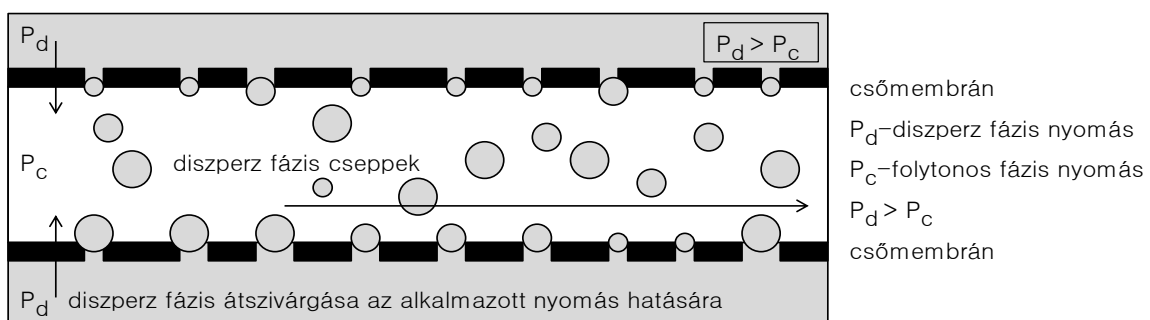


2. ábra: Direkt (a) és premix (b) membrán emulzifikálás sematikus ábrája

Membrán emulzifikálás során a diszperz fázis átjut a membrán pórusain a túloldalt található folytonos fázisba. Ahogy a diszperz fázis elhagyja a pórusokat és érintkezik a folytonos fázissal, emulziós cseppek alakulnak ki (NAKASHIMA et al. 2000). Ezek a cseppek spontán leszakadnak a pórusokról és belediszpergálódnak a folytonos fázisba (premix membrán emulzifikálás), vagy ezt a spontán folyamatot elősegíthetjük erőhatás kifejtésével is, a folytonos fázis keringtetése által kialakított nyíróerő növelésével (keresztáramú membrán emulzifikálás) (ZHU & BARROW 2005).

2.2.3.1. Direkt vagy keresztáramú membrán emulzifikálás

A membrán emulzifikálás egyik megvalósítási lehetősége keresztáramú kialakítással történik. Ebben az esetben a diszpergált cseppek eléréséhez a diszperz fázist nyomás hatására átkényszerítjük a membrán pórusain, ennek következtében cseppek jönnek létre a membrán felületén. Eközben, a finom pórusú membrán felületével párhuzamosan haladó folytonos fázis keresztáramú áramlásának köszönhetően a cseppek leválnak membrán felületéről (3. ábra). A keresztirányban áramló folytonos fázis leszakítja (elnyírja) a cseppeket és elszállítja őket a membrán felületéről (GIJSBERTSEN-ABRAHAMSE 2003).



3. ábra: ME eljárás vázlata

A keresztáramú membrán emulzifikálás 1988-as szabadalmaztatása óta számos eljárás létezik, amit a keresztáramú membrán emulzifikálás alá sorolunk. Főként olaj a vízben (O/V) emulziók készítésénél alkalmazzák. Ideális esetben a cseppméret szabályozható, elsősorban a membrán kiválasztásával, az áramlási sebességgel, ill. a transzmembrán nyomáskülönbséggel. A módszer számos előnnyel rendelkezik, mint az alacsony nyírófeszültség, az alacsony energiaigény, az egységes cseppméret, amely kevesebb felületaktív anyag használatát teszi lehetővé, valamint az egyszerű kivitel és a könnyű bővíthetőség (NAZIR et al. 2010). Több kutató csoport vizsgálta a különböző tényezők hatását a keresztáramú membrán emulzifikálás teljesítményére. A vizsgálatok jellemzően azt mutatják, 1-10 μ m átmérőjű cseppek és 0,01–0,1

$\text{m}^3\text{m}^{-2}\text{h}^{-1}$ diszperz fázis fluxus érhető el (GIJSBERTSEN-ABRAHAMSE 2003). A szakirodalom a keresztáramú emulzifikálás korlátozó tényezőjének a diszpergált fázis membránon keresztüli alacsony fluxusát említi, pl. SPG vagy kerámia membránok esetén, amelyek viszonylag nagy ellenállásúak, ezért recirkulációra van szükség, mely megnövelheti a diszperz fázis áramlását (NAZIR et al. 2010).

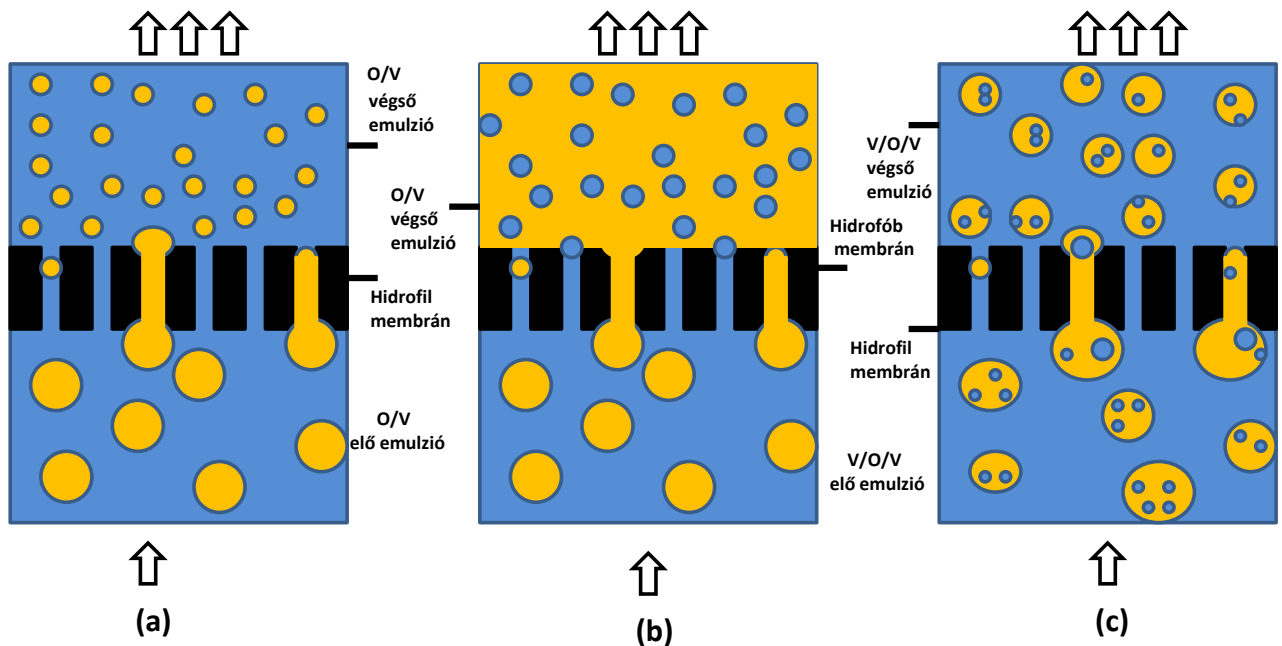
O/V emulziók előállításához hidrofil membránokat alkalmaznak, hogy a diszperz fázis ne nedvesítse a membránt, különben az olaj hozzátapadna a membránhoz, és nagyobb cseppek keletkeznének. V/O emulziók esetén pedig, hidrofób membránt használnak, aminek a gyártás során végig hidrofóbnek kell lennie, a felület aktív anyagok használata ellenére. Továbbá a membránok előnedvesítése is fontos szerepet játszik a későbbi cseppméret kialakulásában. Az olajjal való nedvesítés lecsökkenti a cseppek méretét a vízzel nedvesítéssel szemben. Ezen felül, a tapasztalatok a folyamat során a fluxus csökkenését mutatták, ami betudható a felület nedvesítés változásának. A felsoroltak miatt, a V/O emulziók előállítása lényegesen bonyolultabb folyamat, mint az O/V emulzióké (MOHANTY & PURKAIT 2011).

2.2.3.2. Premix vagy előkevert membrán emulzifikálás

A premix membrán emulzifikálás esetén durva, előkevert emulziót nyomtatnak át a membránon keresztül, hogy csökkentsék a cseppméretet a diszperz fázisban. Keresztáramú emulzifikálás esetén, mikor magasabb koncentráció elérése a cél, akkor a folytonos fázis állandó keringtetése, és akár a keringető szivattyú maga is csökkentheti a keletkező cseppek homogenitását. A premix emulzifikálás ezt a hatást kívánja kiküszöbölni. Ebben az esetben már meglévő emulziót diszpergálnak a folytonos fázisba. A transzmembrán nyomáskülönbség hatására a nagyobb cseppek kisebbekre szakadnak szét, ahogy átjutnak a membrán pórusain (MOHANTY & PURKAIT 2011). A premix emulzifikálást javarészt nem egy lépésből álló műveletként használják, hanem többszöri ismétléssel, így könnyebben elérhető a kívánt diszperzítás a végtermékben.

A keresztáramú emulzifikálással ellentétben a premix emulzifikálással nagy koncentrációjú diszpergált fázis frakció is előállítható, bár ebben az esetben a cseppek nem monodiszperz rendszert alkotnak, mint a keresztáramú emulzifikálás esetén, hanem a diszperz fázist különböző méretű részecskék képezik. A premix emulzifikálás a klasszikus emulzifikáló rendszerek módosított formája, mint például a magas nyomású homogenizálás. Ez a folyamat is egy durva, előkevert előemulzióval kezdődik, amit tovább finomítanak azáltal, hogy áthalad egy mikroporozus membránon. Legtöbb esetben az előemulzió folytonos fázisával nedvesített

membránt használnak, és az emulzió kisebb cseppekre válik szét (4.a. ábra). Előfordul, hogy a membrán diszperz fázissal nedvesített, ebben az esetben fázisok megfordulnak, ami nagyon nagy térfogatú diszperz fázis frakciókat eredményezhet (4.b. ábra). Meg kell említeni, hogy fázismegfordítás csak meghatározott termékek esetén lehetséges. Többszörös emulziók előállításánál is előszeretettel alkalmazzák ezt a módszert, mint előkészítő folyamat (4.c. ábra).



4. ábra: Előkevert, szakaszos membrán emulzifikálás sematikus ábrája

- (a) egyszerű emulzió fázismegfordítás nélkül;
- (b) egyszerű emulzió fázismegfordítással;
- (c) kettős emulzió (NAZIR et al. 2010)

Az előkevert emulzifikálás energiaköltségei viszonylag alacsonyak, mivel nincs szükség keresztirányú áramlásra. Nagy koncentrációja termékek előállításához a szükséges energia egy nagyságrenddel kisebb, mint a keresztáramú emulzifikálásnál. Azonban általában a kívánt emulzió nem készíthető el egyszakaszú művelettel, további homogenizálásra és ismétlődő ciklusokra van szükség. Ezt a műveletet általánosan ismételt vagy többlépcsős előkevert emulzifikálásnak nevezik, kedvezőbb kihozatal és szemcseméret eloszlás érhető el vele, azonban csak a teljes energia-bevitel megnövekedésével. Az előkevert membrán emulzifikálás hátránya a membrán eltömődés, ami komoly problémát okozhat a készítmény

komponenseitől függően a gyártás során (NAZIR et al. 2010). Ezzel a módszerrel kb. $10 \text{ m}^3 \text{ m}^{-2} \text{ h}^{-1}$ emulzifikációs fluxus érhető el $15 \times 10^5 \text{ Pa}$ nyomás mellett (SUZUKI et al. 1998).

2.2.4. A membrán emulzifikálás folyamatát befolyásoló fő paraméterek

A membrán emulzifikálás folyamatát számos tényező befolyásolja, például a membrán tulajdonságai, valamint az áramlási-, és a műveleti paraméterek. A részletes paramétereket az 5. számú ábra foglalja össze.

MEMBRÁN TULAJDONSÁGAI

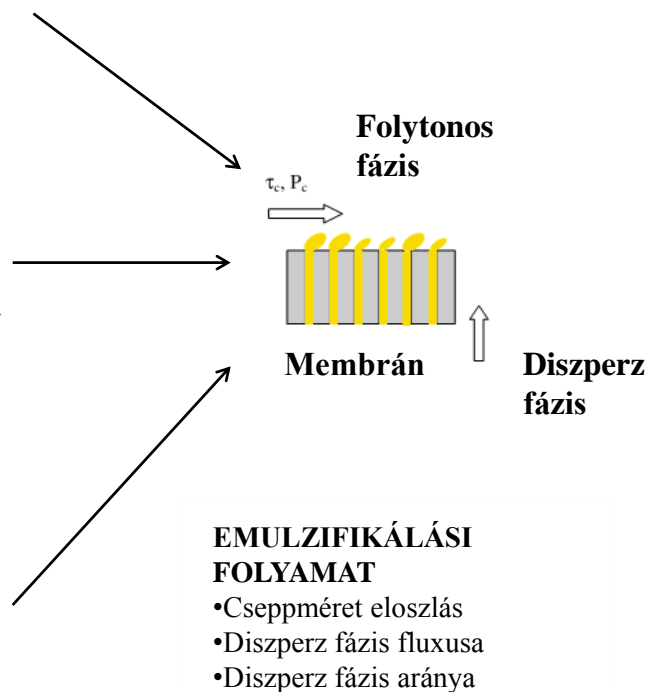
- Átlagos pórus méret, pórus méret eloszlás, pórus alak
- Aktív pórusok száma
- Porozitás
- Nedvesíthetőség
- Áteresztőképesség
- Felület mérete

ÁRAMLÁSI PARAMÉTEREK

- Határfelületi feszültség
- Emulgeálószer típusa és koncentrációja
- A folytonos és a diszperz fázis viszkozitás és sűrűsége

FOLYAMAT PARAMÉTEREI

- Nyírófeszültség a fal mentén
- Transzmembrán nyomáskülönbség
- A membrán modul kialakítása



5. ábra: A membrán emulzifikálás folyamatát befolyásoló fő paraméterek

(CHARCOSSET 2009)

CHARCOSSET (2009) összegzése alapján a membrán emulzifikálást számos paraméter befolyásolja, mint:

- a membrán paraméterei (átlagos pórusméret, pórusméret-eloszlás, pórus formája, aktív pórusok száma, porozitás, nedvesíthetőség, permeabilitás);
- fázis paraméterek (határfelületi feszültség, emulgeátor típusa és koncentrációja, a folytonos közeg és a diszperz fázis viszkozitása, ill. sűrűsége);
- és a műveleti paraméterek (nyíróerő, transzmembrán nyomáskülönbség, hőmérséklet, pH, membránmodul konfiguráció).

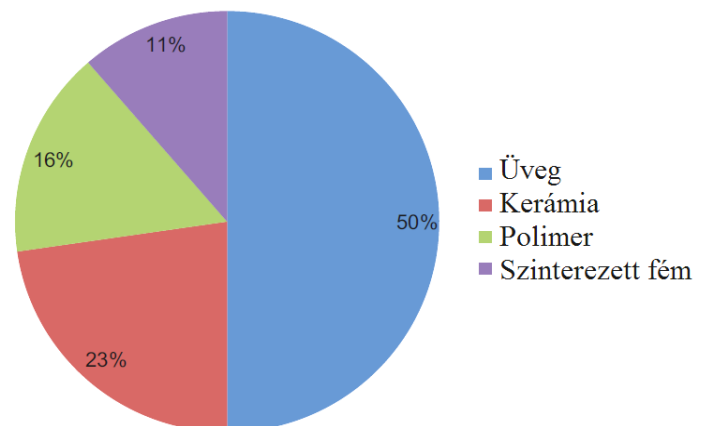
A felsorolt paraméterek befolyásolják az emulzifikálás folyamata során keletkező emulzió cseppméretét és eloszlását, diszperz fázis fluxusát és arányát. Ebben a fejezetben és alfejezeteiben azokat az alapvető tényezőket és feltételeket foglalom össze, melyek bemutatása elengedhetetlenül szükséges a membrán emulzifikálás műveletének tanulmányozásához.

2.2.4.1. Emulzifikáláshoz használt membránok jellemzői / tulajdonságai

Az emulziókészítéshez használt membránok a következő tulajdonságokkal kell, hogy rendelkezzenek:

- egységes pórusméret és eloszlás, valamint széleskörű rendelkezésre álló átlagos pórusméret,
- alacsony hidrodinamikusan ellenállás,
- nagy mechanikai szilárdság, valamint termikus és vegyi ellenálló képesség,
- szerves oldószerek elleni magas tolerancia, hogy termékgyártástól függően megfeleljen a különböző alkalmazásokhoz,
- a felhasználás módjának függvényében egyszerű a felület módosítása pl. nedvesítés, töltés, áteresztőképesség stb.,
- képes megtartani az állandó nedvesítést a folytonos fázissal miközben érintkezik a diszperz fázissal,
- alacsony gyártási költségek egységnyi membránfelületre (VLADISAVLJEVIC 2015).

A **membrán anyaga** jelentős hatással van a membrán emulzifikálásra, de a mai napig a hidrofil, Shirasu porózus üveg (SPG) membrán a leginkább alkalmazott membránfajta ebben az ágazatban (6. ábra). Emellett néhány szabadalom kerámia, szinterezett fém és polimer anyagokból készített membránok használatát említi (WILLIAMS 1999., KOSVINTSEV et al. 2006, WINDHAB et al. 2004). Az üveg mikroporózus membránokat, mint például a Shirasu Porous üveg (SPG), a membrán emulzifikálással egy időben mutatták be (NAKASHIMA et al. 1991). A kezdeti membrán emulzifikáló eljárások ilyenfajta membránokat alkalmaztak (NAKASHIMA et al. 2000). Azonban az ilyen típusú membránok kevésbé alkalmasak az élelmiszeripari felhasználásra (törékenyek, üvegszilánkok kerülhetnek a végtermékbe stb.), ezzel szemben hasznosak a kis mennyiségű drága termékek előállításánál, amikkel a gyógyszeriparban találkozhatunk (HIGASHI & SETOYUCHI 2000).



6. ábra: A membrán emulzifikáláshoz használt membránok anyagai (PIACENTINI 2014)

A kerámia membránokat elsősorban ultraszűrésre és mikroszűrésre használják. Általánosságban a gyártók titán, cirkónium és szilikát-oxidokat használnak kerámia membrán előállítására. Kémiaiilag ellenállóak, olyan magas hőmérsékleten is megtartják szerkezetüket, ahol a polimer membránok már nem képesek többé működni. Ezen tulajdonságoknak köszönhetően a kerámia membránokat széles körben használják a biotechnológia, az élelmiszer- és a gyógyszeripar területén. A kerámia membránok működési élettartalma körülbelül 10 év. Meleg vízzel és különböző vegyi anyagokkal tisztíthatóak, például lúggal (BAKER 2012; AITTOYAKI et al. 2002). A kereskedelmi forgalomban kapható mikroszűrők közül többfélét alkalmaztak már eredményesen emulziókészítéshez. A fellelhető membrán emulzifikálás témájú publikációk jelentős része az 1. táblázatban felsorolt anyagú membránok alkalmazásán alapul. A táblázat a teljesség igénye nélkül készült, a membrán emulzifikálás témakörével foglalkozó kutatók gyakran hivatkozott publikációi közül válogatva. A táblázatban megtalálható példák az alkalmazott membrán anyaga szerint vannak csoportosítva, aszerint, hogy O/V vagy V/O emulzió készítéséhez használták.

1. táblázat: Példák emulziókészítéshez használt membránok anyagaira, típus szerint

Emulzió típusa	Membrán anyaga	Forgalmazó	Hivatkozás
O/V	kerámia alumínium-oxid	Membraflow, Németország	SCHRODER et al. 1999
O/V	kerámia cirkónium-oxid	SCT, Franciaország	JOSCELYNE et al. 1999
O/V	polimer politetrafluoretilén (teflon)	Advantec Tokyo Ltd., Japán	SUZUKI et al. 1998
O/V	polimer politetrafluoretilén (teflon)	Advantec Tokyo Ltd., Japán	KANICHI et al. 2002
O/V	polimer politetrafluoretilén (teflon)	Goretex Co. Ltd., Japán	YAMAZAKI et al. 2002
V/O	polimer polipropilén	Microdyn module, Wuppertal, Németország	SOTOYAMA et al. 1999
V/O	üveg szilícium	Microdyn module, Wuppertal, Németország	FUCHIGAMI et al. 2000
V/O	üveg politetrafluoretilén (teflon)	Advantec Tokyo Ltd., Japán	SUZUKI et al. 1998
V/O	polimer politetrafluoretilén (teflon)	Goretex Co. Ltd., Japán	YAMAZAKI et al. 2003
V/O	polimer poliamid	Forschungsinstitut Berghof, Németország	GIORNO et al. 2003
V/O	polimer poliamid	Forschungsinstitut Berghof, Németország	GIORNO et al. 2005
V/O	üveg szilícium	saját készítésű	HOSOYA et al. 2005

A **membrán pórusmérete és eloszlása** a membrán emulzifikálás egyik kulcskérdése. Monodiszperz emulzió állítható elő, ha a membrán pórusméret eloszlása elég szűk (SCHERZE et al. 2005). Alapvető megállapítás, hogy a membrán pórusmérete összefüggésben van a készített emulzió cseppméretével és méreteloszlásával (valamint az emulzió fluxusával). Több kutatócsoport hajtott végre kísérleteket az összefüggés pontos, számszerűsített megfogalmazása érdekében. Számos szerző kimutatta, hogy a keletkezett cseppek átlagos átmérője (d_d), növekszik a membrán átlagos pórusátmérőjével (d_p). ZHOU és munkatársai premix membrán emulzifikálással, SPG és polietilén membránok segítségével készített agaróz szemcsék méretét és eloszlását tanulmányozták, és azt találták, hogy lineáris kapcsolat van az átlagos cseppátmérő és a membrán pórusmérete között (ZHOU et al. 2009). VLADISAVLJEVIC és munkatársai durva, V/O/V előemulzió, SPG membránon keresztüli átnyomásával V/O/V emulziót állítottak elő, és megállapították, hogy az átlagos külső cseppméret növekedett a membrán pórusméretével, ahogyan a korábban említett agaróz szemcsék esetében is (VLADISAVLJEVIC et al. 2006). A csepp és a pórusméret aránya csökkent a pórusméret növelésével és az áthaladások számával, 1,25-0,68 volt 5 szakasz után. Keresztáramú emulzifikálás esetén ez az érték függetlenül a pórusmérettől 3,46 volt, ami viszonylag magas érték.

Általánosan elmondható, hogy a tanulmányok gyakorlatilag lineáris kapcsolatról számolnak be a keletkezett cseppek átlagos átmérője (d_d) és a membrán átlagos pórusátmérője (d_p) között:

$$d_d = c * d_p \quad (1)$$

ahol c egy konstans (ZHOU et al. 2009). Nem SPG membránok esetében a „ c ” értéke nagyobb, jellemzően 3 és 50 közötti. SPG membránok esetén ez az érték tipikusan 2-10 (CHARCOSSET 2009).

A cseppméret eloszlás az emulzió számos fizikai-kémiai tulajdonságait befolyásolja. A cseppméret eloszlás a bakteriális növekedésre is hatással lehet. Ha a cseppek átmérője nagy, a baktériumok könnyebben szaporodnak, mint kisebb átmérőjű cseppek esetében, amellet a bakteriális növekedés mérséklődik a kisebb átmérőjű cseppek belsejében lévő tápanyagok hiánya miatt (CHARCOSSET 2009).

Emulziókészítés során a membrán további tulajdonságai és azok hatása már bonyolultabb és összetett kérdéskör. Ilyen paraméter például a **membrán porozitása**, ami meghatározza két szomszédos pórus közötti távolságot. Ez a távolság a kritikus pont annak biztosításában, hogy két szomszédos csepp ne jöjjön létre kellően szoros távolságban ahhoz, hogy kapcsolatba kerüljenek egymással, ami összeolvadáshoz vezethet (WILLIAMS et al. 1998). ABRAHAMSE és munkatársai kiszámították, hogy a maximális membrán porozitás 1,5% (0,015), ennél magasabb értéknél a szomszédos cseppek a találkozás következtében összeolvadhatnak. Azonban a kicsi porozitás negatív hatással van a termelékenységre, csökkenti a diszpergált fázis fluxusát (ABRAHAMSE et al. 2002). Továbbá EGIDI és munkatársai korai tanulmányaikban rámutattak, hogy keresztáramú membrán emulzifikálás esetén egy membrán porozitása lehet nagy, de attól még az aktív pórusok száma 10% alatt van (EGIDI et al. 2008).

ZHOU és munkatársai megfigyelték, hogy széles tartományban a pórusok méreteloszlása és nyílásuk alakja nem befolyásolja az emulzifikálási eredményeket. Premix emulzifikálás során valószínűsíthető, hogy a cseppek kialakítása a nagyobb pórusokban történik, ezek befolyásolják döntően a folyadék fluxust, valamint a cseppek méretét a kapott emulzióban. Ez egy különbség a keresztáramú emulzifikálással szemben, ahol a cseppképződés a membrán felszínén zajlik. Premix membrán emulzifikálás esetében vastagabb membránok használatával értek el egységesebb cseppméretű emulziót, újfent rámutatva, hogy a cseppképződés a

membrán belsejében történik. Premix emulzifikálásnál a legfontosabb, hogy az érintkezési szög a membrán felülete és a folytonos fázis között elég alacsonynak kell lennie a teljes nedvesítéshez, annak érdekében, hogy egységes méretű részecskéket kapjunk. Azok a membránok, amik nem teljesen nedvesítettek a folytonos fázissal, gyakran adnak nagy polidiszperzitású és nagyobb átlagos méretű szemcséket. Ahogy korábban említésre került, ha a membránt a diszperz fázissal nevesítjük, fázismegfordítás következhet be. A készítménytől függően ez az inverzió demulzifikáláshoz (emulzióbontás) vezethet, vagy bizonyos esetekben fázismegfordításhoz (NAZIR et al. 2010).

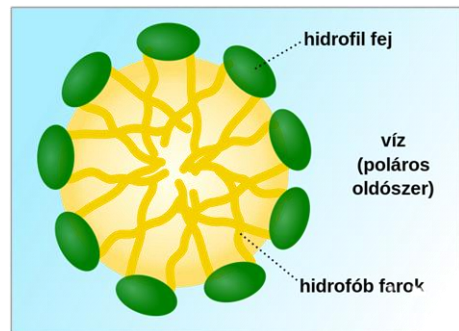
2.2.4.2. Műveleti paraméterek hatása a membrán emulzifikálásra

A **transzmembrán nyomáskülönbség**, amely közvetlen hatással van a diszpergált fázis fluxusára, alapvető paraméter a membrán emulzifikálás folyamatában. Darcy-törvénye szerint a transzmembrán nyomáskülönbség növelésével, a diszperz fázis membránon keresztüli fluxusa nő. Nagy fluxus esetén, a keletkező cseppek mérete és eloszlása általában nő, ennek oka a cseppek jelentősebb mérvű összeolvadása a membrán felületén. Ennek következtében a fluxus növelése, káros következménnyel lehet a keletkező emulzió cseppméret eloszlására. A transzmembrán nyomáskülönbség hatása a rendszer működési paramétereitől függ, mint például az áramlási sebesség vagy az alkalmazott felületaktív anyag (SCHRÖDER et al., 1998, SCHRÖDER & SCHUBERT et al., 1999; KATOH et al., 1996; SCHERZE et al., 1999; YUYAMA et al., 2000).

A folyamatot jellemző paraméter a **folytonos fázis keresztáramú áramlási sebessége**, vagyis a nyírófeszültség a fal mentén. A cseppek a membrán és a folytonos fázis határfelületén alakulnak ki, majd a nyíróerő hatására leválnak a folytonos fázisba. A különböző kutatási eredmények azt mutatják, hogy a keletkező cseppek mérete kisebb lesz, ha a fal mentén nő a nyíróerő, és hogy ez a hatás nagyobb kis nyírófeszültségek esetén (KATOH et al. 1996; WILLIAMS et al. 1998; JOSCELYNE & TRAGARDH 1999; SCHERZE e al. 1999; KOBAYASHI et al. 2002). A fal menti nyírófeszültség cseppméret csökkentő hatása függ a membrán pórusméretétől, hatékonyabb kisebb pórusméretű membránok esetében (SCHRÖDER et al. 1999).

2.2.5. Felületaktív anyagok jelentősége emulziókészítés szempontjából

A felületaktív anyagok a vizes közegben növelik az olyan hidrofób, apoláros anyagok oldhatóságát, melyek ennek hiányában szinte egyáltalán nem oldódnak. Ezt a folyamatot nevezik szolubilizációnak, amit MCBAIN definiált (BERECZ 1998; SZÁNTÓ 1987; MCBAIN 1913). Az emulziók stabilitását a felületaktív anyagok a



7. ábra: Az amfipatikus molekula hidrofil és hidrofób részei (MCBAIN 1913)

víz-olaj határfelületi feszültség csökkentésével segítik elő. Minden emulzió törekszik arra, hogy csökkentse a rendszer szabad energiáját, emiatt az emulzió koaleszkál, „megtörik” (ATKINS 2002). Az amfifilikus tulajdonsággal rendelkező tenzidek adszorpciójuk révén úgy rendeződnek, hogy a kialakuló határréteg átmenetet képez a két fázis között, ezzel mérsékelve, vagy megakadályozva a részecskék aggregálódását. A felületaktív anyagot amfifilikus (amfipatikus) tulajdonságú molekulák alkotják, melyek lehetővé teszik a mag-héj típusú micellák kialakulását. Az amfipatikus molekulán belül két eltérő természetű részt találunk: a nagyméretű apoláros láncot és az erősen poláris csoportot. MCBAIN mutatott rá arra, hogy a meghatározott „önszerveződés” eredményeként vizes közegben a molekula hidrofób (víztaszító) szénhidrogén-láncai néznek a micella belseje felé, míg a hidrofil (vízkedvelő) csoport a micella külső felületére kerül (MCBAIN 1913). A karakterisztikus határfelület az 7. ábrán látható. Manapság egyre változatosabb amfifilikus blokk kopolimereket állítanak elő, melyek mind kutatási célokra, mind gyakorlati felhasználásra alkalmasak (SZÖLLŐSI 2008). A micellák szerkezete önmagában is igen változatos lehet, hiszen lehetőség van akár többfázisú (O/V/O, V/O/V) rendszerek létrehozására is. Az amfifilikus molekulák önszerveződése révén változatos formák jönnek létre a molekulaszervezettől és a különböző fizikai paramétereiktől függően, ami a későbbiekben meghatározza a termékstabilitást. Micellákon kívül létrejöhetnek liposzómák (vezikulák), rétegek, hálózatok és pálcika alakú aggregátumok (rotaxánok) is. Mégis az esetek többségében a diszpergált anyagot az 8. ábrán illusztrált gömbbel modellezik. A micellaképződés függ a tenzid molekula típusától és koncentrációjától. Megállapítható, hogy a micellaképződés csak az adott tenzidre jellemző megfelelő koncentrációnál következik be. Ezt a tenzid koncentrációt nevezzük kritikus micellaképződési koncentrációnak (CMC). Kis koncentrációban a tenzid molekulák elkülönülten vannak jelen az oldatban (SZÖLLŐSI 2008). A felületaktív anyag hozzáadásával kialakuló micellák vizes közegben hidrofób „belső

térrel” rendelkeznek, ezáltal a hidrofób anyagok oldhatósága megnövekszik a vizes közegben. SZÖLLŐSI (2008) nyomán ez az „üreg” nagy jelentőséggel bír, mert ez a struktúra ideális mikrokozmoszt jelenthet a hidrofób anyagok számára pl. mikrokapszulázásnál, ezáltal bizonyos hatóanyagok szállítását is lehetővé teszi.

A felületaktív anyag megválasztásánál figyelembe kell venni a Bancroft-szabályt. A Bancroft-szabály szerint a két, egymással nem elegyedő folyadék közül az emulzióban az képezi a diszperziós közeget, amelyben az emulgeátor oldódik, vagy jobban oldódik. Ennek az az oka, hogy az emulgeálás munkája annál kisebb, minél folyamatosabb átmenetet biztosít az emulgeátor a közeg felé. Viszonylag hidrophil emulgeátor esetén tehát a vizes közegű, ellenkező esetben pedig az olaj közegű emulzió keletkezése a valószínűbb, mert ez jár kisebb energia befektetéssel, ugyanakkor ez jelenti a kisebb szabadenergiájú állapotot, tehát a nagyobb cseppstabilitást is (SZÁNTÓ 1987).

A tenzidek jellemzésére használják a HLB értéket. A HLB érték a hidrophil-lipofil egyensúlyt számszerűsíti: a hidrophil és a hidrofób részek molekulatömegének az aránya. Az emulziógyártás esetén alkalmazott nem-ionos tenzid hidrophilitását kifejező empirikus értékét a következő összefüggés adja meg, ahol a tört számlálójában a tenzid molekula hidrofób részének tömege, a nevezőjében a molekula teljes tömege található:

$$HLB = 20 \left(1 - \frac{M_L}{M_T}\right) \quad (2)$$

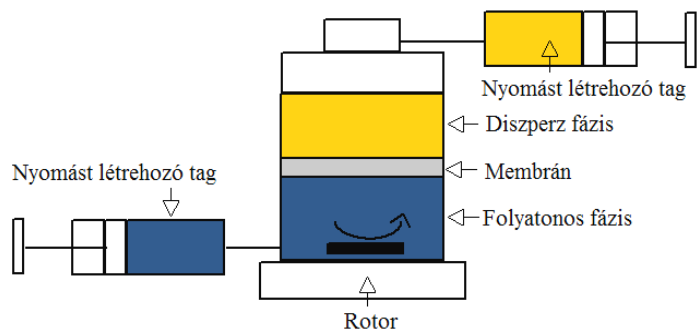
Nem-ionos tenzidek esetében a HLB érték 0,5-19,5 nagyságig terjedhet. Olajban jobban oldódnak a kisebb HLB értékűek, míg vízben a nagyobb HLB értékkel rendelkező tenzidek. Ha a HLB érték 3-8 nagyságig terjed, akkor V/O emulzióhoz használható, melyeknek HLB értéke 8 és 16 között van, azokat O/V emulziók kialakítására használhatják (SHAW 1986).

2.3. ME ELJÁRÁSOK FEJLESZTÉSE SZABADALMI ELEMZÉS RÉVÉN

A ME eljárás 1988-as szabadalmaztatása óta (NAKAJIMA 1998; SHIMIZU 1988 Japán) egyre nagyobb figyelmet kapott, mind tudományos és technológiai szempontból egyaránt. Ennek kapcsán több, különböző premix vagy keresztáramú membrán emulzifikáláshoz használatos készülékeket alakítottak ki, melyek lap vagy csőmembránok segítségével, szakaszos vagy folytonos módban üzemeltethető, emulziógyártásra alkalmas berendezések (RIBEIRO et al. 2010). GIORNO és munkatársai összegyűjtötték a ME eljárás kapcsán, az elmúlt körülbelül 25 évben a kutatásban és fejlesztésben született szabadalmakat. Ezen

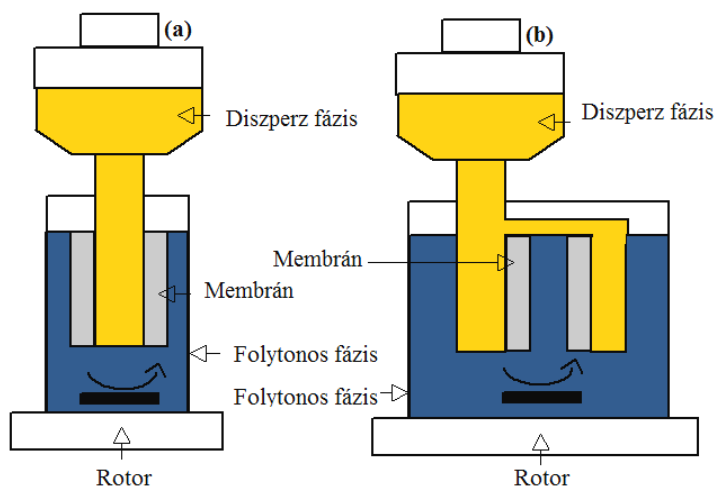
szabadalmak áttekintése igen hatékony módja, hogy felmérje egy fejlesztési szakaszban lévő technológia lehetséges alkalmazhatóságát és megjósolja a potenciális irányokat. Az elemzéshez összesen 103 db, 1988-2013 közötti időszakból származó szabadalmat használtak fel (GIORNO et al. 2009). A továbbiakban a főbb konstrukciókat (szakaszos és folytonos), majd az alfejezetben egy lehetséges új irányvonalat mutatok be: egy alternatív ME eljárást, statikus keverő alkalmazásával.

A szakaszos üzemű emulzifikáló berendezést egy emulgeáló tartály alkotja, ami ketté van osztva: egy kamrára a diszperz fázisnak és egy kamrára a folytonos fázisnak, egy lapmembránnal elválasztva (8. ábra). A diszperz fázis tartályrészben a folyadék nyomását valamilyen nyomást létrehozó gázforrással vagy alkatrészsel (pl. dugattyú) hozzák létre. A folytonos fázis kamrához csatlakozik egy nyomást létrehozó tag, a folytonos fázis bevezetése vagy az emulzió eltávolítása céljából. A folytonos fázist rotortal kevertetik az emulgeálás során.



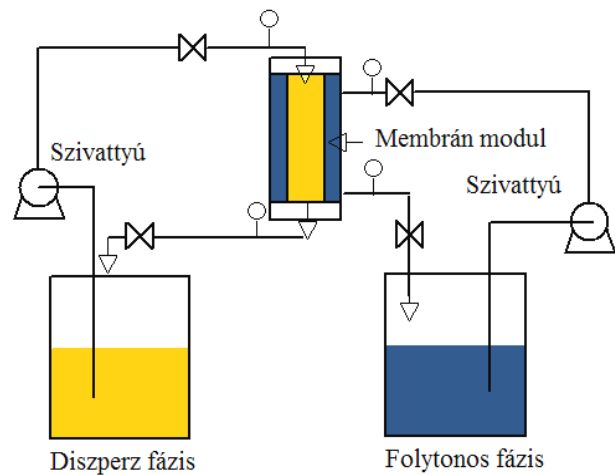
8. ábra: Membrán emulzifikáló berendezés (1)
(PIACENTINI et al. 2014)

Egy másik változat, amikor a készüléket egy bemező csőmembránnal szerelik fel, ebben az esetben két különböző konfiguráció is létezik. Az egyik konfiguráció, mikor a csőmembrán belseje diszperz fázissal van töltve, a külső rész pedig a folytonos fázissal (9.a. ábra). Nyomást hoznak létre a membrán belsejében, miközben a folytonos fázist rotortal kevertetik. A másik konfigurációban a csőmembrán külseje diszperz fázissal van töltve, a belső rész pedig a folytonos fázissal (9.b. ábra). A membránon kívülről befelé nyomást hoznak létre, közben rotortal segítségével a folytonos fázist kevertetik.



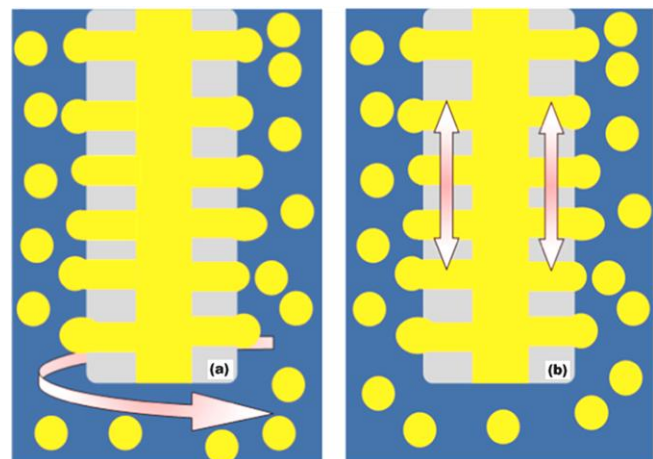
9. ábra: Membrán emulzifikáló berendezés (2a, 2b)
(PIACENTINI et al. 2014)

Egy tipikus folytonos üzemű emulzifikáló készülék a keresztáramú berendezés (10. ábra). A diszperz fázist a nyomás hatására rákényszerítik, hogy áthaladjon a membrán pórusain, míg a folytonos fázist egy szivattyú segítségével keringtetik a membrán külső oldalán.



10. ábra: Membrán emulzifikáló berendezés (3)
(PIACENTINI et al. 2014)

1989-ben, közvetlen a membrán emulzifikálási eljárás bemutatása után, egy úttörő szabadalom jelent meg a mozgó membránokkal kapcsolatban, amelyben a folyamat során a membránt ultrahangos sugárzásnak vetjük alá (CHARCOSSET 2012). 1999-ben WILLIAMS a forgó membránt; illetve 2006-ban KOSVITSEV és munkatársai a rezgő membránt szabadalmaztatták (WILLIAMS 1999., KOSVITSEV et al. 2006) (11.a.b. ábra) (PIACENTINI et al. 2013).

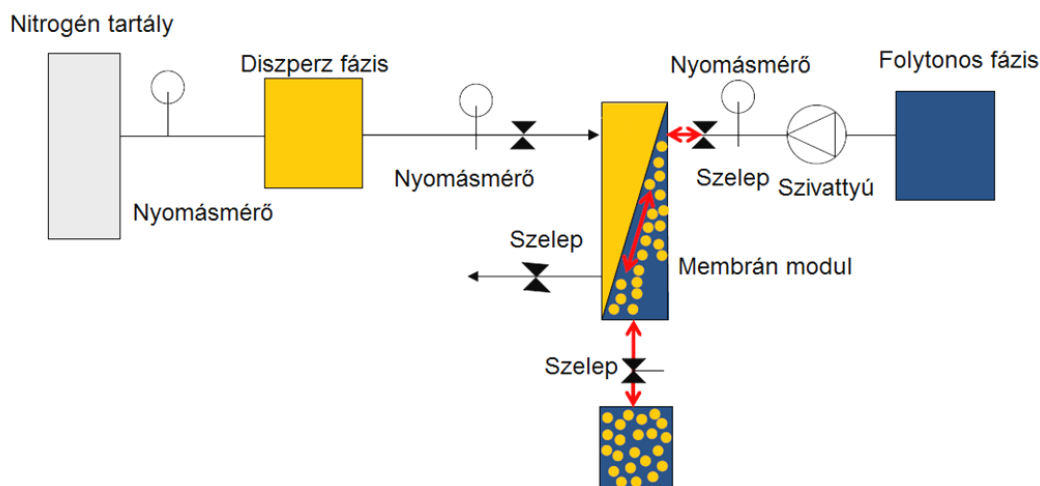


11. ábra: Forgó (a) és rezgő (b) membrán emulzifikáló berendezés (PIACENTINI et al. 2014)

A forgó membrán emulzifikáló berendezés számos előnnyel rendelkezik a korábbi módszerekkel szemben, mint például:

- a szabályozható cseppméret és cseppméret eloszlás,
- a folyadékfázis keringtetése következtében bekövetkezett cseppek károsodásának megelőzése (például szivattyúzás és szivattyú),
- reprodukálhatóság javítása a laboratóriumi méretekről nagyüzemi termelésre történő termelékenység fokozásnál,
- energiahasznosítás javítása,
- a gyártási költségek csökkentése (SERRA et al. 1999).

A közelmúltban egy új módszer került bemutatásra a magas koncentrációjú, egységes méretű részecskék károsodás nélküli gyártásával kapcsolatban. A módszer a mechanikai igénybevétel alkalmazásával valósul meg, a membránt tengelyirányban rázatják, miközben a folytonos fázist a csőmembrán üregében keringtetik (egyutas pulzáló membrán emulzifikáló berendezés) (12. ábra) (MUTSUHIRO et al. 1989). Az emulziót csak azután távolítják el, miután elérték a kívánt diszperz - folytonos fázis arányt. A rázatósi periódusban, az emulziót a csőmembrán üregében gyűjtik (szakaszos rendszerként üzemeltetve), szakaszonként egy tartályban szedik össze, anélkül, hogy keringtetnék a csővezetékben a betáplálási tartályhoz. Ezzel a módszerrel megelőzhető a szivattyúzás, és hosszú ideig tartó keringtetés következtében fellépő cseppek károsodása, ami a magas koncentráció eléréshez elengedhetetlen a hagyományos membrán emulzifikálási módszerrel. Stabil, diszperz fázist nagy mennyiségben tartalmazó (> 35%) emulzió gyártását teszi lehetővé.



12. ábra: Egyutas pulzáló membrán emulzifikáló berendezés (MUTSUHIRO et al. 1989)

2.3.1. ME eljárás fejlesztése statikus keverővel ellátott csőmembrán alkalmazásával

Az irodalomban fellelhető tanulmányokban arról számolnak be, hogy jó minőségű emulzió gyártásához, a folytonos fázist viszonylag nagy axiális keresztáramú sebességgel ($0,5 - 1,4 \text{ ms}^{-1}$) szükséges keringtetni, valamint a transzmembrán nyomáskülönbség és a kritikus nyomás arányát (hajtóerőt) megközelítően $1,1 - 1,2$ értéken szükséges tartani (VLADISAVLJEVIC et al. 2002, VLADISAVLJEVIC et al. 2004). A probléma ezekkel a gyártási paraméterekkel: az alacsony termelékenység (alacsony diszperz fázis fluxus), valamint a nagy áramlási sebességgel biztosított nyíróerő a membrán felülete mentén. Számos publikáció került bemutatásra, melyek segíthetnek a művelet gyártási paramétereinek

működésének mélyebb megértésében, így a további fejlesztési utak feltárásában (YASUNO et al. 2002; EGIDI et al. 2008; DRAGOSAVAC et al. 2008; GIORNO et al. 2005; KUKIZAKI 2009). Megoldást jelent a felsorolt problémákra egy alternatív módszer, aminek alkalmazásával alacsonyabb áramlási sebesség használatával is tudjuk biztosítani a szükséges nyíróerőt. Ezzel az egyszerű mechanikai eljárással lehetőség van, a nyíróerő növelésére a membrán felülete mentén az emulzifikálás során, miközben a nyíróerő alacsony értéken tartható a keringtetett részben. A módszer lényege az áramlási paraméterek megváltoztatása a csőmembrán belsejébe helyezett terelőlemezekkel, statikus keverő alkalmazásával. A terelőlemezek kialakítására vonatkozóan AHMAD és munkatársai megállapították, hogy a spirális terelőlemezek valószínűleg jobban teljesítenek, mint a rúd betétek. Utalva arra, hogy a spirális örvények nagyobb mértékben javítják a keverést a membrán felszínen kialakult határreteg és a fluidum főtömege között, mint egyszerűen turbulens áramlást generálva egy hengeres rúd behelyezésével (AHMAD et al. 2005).

A különböző membránműveletek esetében, a statikus keverő alkalmazása már több esetben bizonyult hatékonynak, példaként említve: olajos szennyvizek szétválasztásánál ultraszűrési folyamatok intenzifikálásánál (GÁSPÁR et al. 2011), keményítőipari szennyvizek mikroszűrésénél (SARANOVIC et al. 2011, SERES et al. 2010; SERES et al. 2012). Mindaddig több mint 100 közlemény jelent meg a Journal of Membrane Science folyóiratban, ami ilyen turbulens áramlást elősegítő távtartó elemek alkalmazásával foglalkozik (POPOVIC & WESSLING 2015). A membrán emulzifikálás műveletét, a felsorolt kutatásoknak megfelelően, statikus keverővel kombinálva, a membrán mechanikus módosításával, fejleszteni lehetne az eljárást. Ezáltal lehetővé téve kisebb cseppek kialakítását, szűkebb cseppméret eloszlással, valamint a termelékenység is növelhető a keletkező emulzió minőségének romlása nélkül (KORIS et al. 2011).

2.4. ME ELJÁRÁSOK LEHETSÉGES ALKALMAZÁSI TERÜLETEI AZ ÉLELMISZERIPARBAN

Az emulzióknak fontos szerepük van az élelmiszerek körében. Olaj a vízben emulziók például a különböző salátaöntetek, krémlikőrök és mesterséges tejkészítmények, valamint víz az olajban emulziók például a margarinkok és az alacsony zsírtartalmú vajkrémek (DALGLEISH et al. 2006). Mint emulziókészítési technológia, az elmúlt 25 évben nőtt meg az érdeklődés a membrán emulzifikálás iránt (CHARCOSSET 2009). A 90-es évek közepéből származó szakirodalmi források még csak várakozásokról számolnak be, hogy a membrán emulzifikálás

technológiáját alkalmazni fogják az élelmiszeripar területén. Az addigi tanulmányok néhány ásványi olajra, elsősorban kerozinra terjedtek ki, mint olaj fázis. Kevés tanulmány számolt be étkezési célra szánt emulziókról, az étkezési olajok és zsírok, ill. stabilizáló szerek területe még kutatásokat igényelt és még igényel jelenleg is. Úgy gondolják, hogy a diszpergált fázis alacsony fluxusa (alacsony termelékenység) korlátozhatja az ipari szinten történő alkalmazását ennek a módszernek. Ennek okán, számos tanulmány született a diszperz fázis fluxusának növelésére vonatkozóan (KATOH et al. 1995). Pár évvel később a tanulmányok már pozitív eredményekről számoltak be. 1998-ban WILLIAMS és munkatársai azt a megállapítást tették, hogy a membrán rendszerek különösen alkalmasak nagyüzemi termelésre, mert könnyen bővíthetők több membrán modul alkalmazásával. A membrán rendszerek reprodukálhatósága jó, és energiahasznosításuk hatékony (WILLIAMS et al. 1998).

Az élelmiszer emulziók a végső felhasználástól függően két csoportra oszthatók. Néhány emulzió már önmagában is végtermék, mint például a kávékrémesítők és a krémlikőrök, amelyek viszonylag egyszerű emulziók, és stabilak maradnak egészen az eltarthatósági idejük lejártáig. Emellett, az emulziók élelmiszerek alapanyagaként is szolgálnak, melyek az összetettebb szerkezetű termékek kialakításában vesznek részt. Ilyen összetettebb élelmiszerek lehetnek a joghurtok és egyéb gélesített rendszerek, amelyek hozzáadott emulziót tartalmaznak, amik kölcsönhatásba léphetnek más élelmiszer összetevőkkel, de nem destabilizálódhatnak. Az emulziócseppek új struktúrát kölcsönözhetnek a terméknek, pl. jégkrémek, ill. habosított termékek esetében, ahol az emulziók a végső termékszerkezet kialakításához szükséges összetevők (CHARCOSSET 2009).

2.4.1. A termékek összetételével kapcsolatos betekintések

A membrán emulzifikálást már széles körben alkalmazzák egységes méretű, lágy illetve kemény, gömb alakú részecskék gyártására, melyek mérete szabályozható a nm-től a μm tartományig. A 2. számú táblázatban a membrán emulzifikálással gyártott, élelmiszeripari emulziókra, a szakirodalomban leggyakrabban hivatkozott példákat soroltam fel, a teljesség igénye nélkül. A táblázat, hivatkozások szerint a következőket foglalja össze: felhasznált anyagok. Ezek általában a diszperz fázisban különböznek, a folytonos fázis leggyakrabban víz. További oszlopok: az emulzió típusa, a másodlagos reakció / folyamat, emellett a termék alkalmazási területe. Az adatok azt mutatják, hogy néhol valamely másodlagos, emulzifikálást követő reakció/folyamat útján, a módszer alkalmas különféle struktúrájú emulgeált részecskék

közvetlen és gyors előállítására. A membrán emulzifikálást önállóan vagy kombinációban alkalmazva egy másodlagos reakcióval, olyan terméket gyárthatunk, aminek rendkívül sokféle alkalmazása lehet. A teljesség igénye nélkül ezek közül emelem ki a legfontosabbakat, illetve az érdekesebb alkalmazási területeket. A másodlagos reakció/folyamat elsősorban mikrokapszulázott termékek esetében indokolt. Az említett módszerek a következők lehetnek: hűtés, lágyítás, polimerizáció, oldószer elpárologtatása, porlasztva szárítás, stb. A táblázatban látszik, hogy az alkalmazási területnél többször szerepel a hatóanyag felszabadulás. Ennek a felhasználásnak az élelmiszeripari besorolását a mikrokapszulázással gyártott, jelentős mennyiségű élelmiszeripari adalékanyag indokolja. Mikrokapszulázással szabályozott hatóanyagtranszport érhető el, ami változatos élelmiszeripari felhasználásra nyújt lehetőséget (2.5. fejezetben bővebben tárgyalva).

2. táblázat: Példák ME eljárással készített élelmiszeripari emulziókra, hivatkozás szerint

Alkalmazási terület	Felhasznált anyagok	Emulzió típusa	Másodlagos reakció / eljárás	Hivatkozás
aromaanyagok kapszulázása	növényi olaj	O/V/O	-	GAONKAR 1994
	növényi olaj	V/O	-	NOUSHIYOU & HASHITO 1996
	napraforgóolaj, tej	O/V	-	MUSCHIOLIK et al. 1997
élelmiszeripari emulzió	kukorica olaj	V/O, O/V	-	SUZUKI et al. 1998
	író, tej	O/V	-	SCHERZE et al. 1999
	növényi olaj, tej	O/V	-	JOSCELYNE & TRAGARDH 199
	szójaolaj, tojássárgája	V/O/V	-	MINE et al. 1999
	növényi olaj, tej	O/V	-	CHRISTOV et al. 2002
	növényi olaj	V/O	hűtés és lágyítás	KATOH et al. 1996
alacsony zsírtartalmú vajhelyettesítő	szuszpenzió	O/V/O	hűtés és lágyítás	NAKAJIMA et al. 2002
	funkcionális emulziók	funkcionális összetevők	O/V	-
tápitál	szójaolaj, ultratiszta víz (Milli-Q), β -karotin	O/V	-	NEVES et al. 2008
	étolaj, tej	O/V	-	GUTIERREZ et al. 2009
	dióolaj	O/V	-	JINGNAN & XIAORONG 2010
	ligetszépeolaj	O/V	-	KIM & CHEONG 2010
	lila perilla magolaj	O/V	-	ISODA et al. 2010
	lenmagolaj	O/V	-	JINGNAN & XIAORONG 2010
	napraforgóolaj, WPC (savófehérje koncentrá	O/V	-	VAN DIJKE et al. 2010
	szuszpenzió	O/V	-	NAKAJIMA et al. 1997
	szójaolaj, fiziológiás sóoldat	O/V	-	KOBAYASHI et al. 2001
	kitozán	V/O	polimerizáció	MA et al. 2003
szabályozott hatóanyag felszabadulás	növényi olaj	V/O/V	oldószer elpárologtatása	MA 2005
	pálmaolaj, benne oldott astaxanthin	O/V	-	RIBEIRO et al. 2005
	szójaolaj, ultratiszta víz (Milli-Q)	O/V	-	KOBAYASHI et al. 2008
	selyemhernyó báb olaj	O/V	-	JINGNAN & XIAORONG 2010
	cápmájolaj (szkvalén)	O/V	-	JINGNAN & XIAORONG 2010
	polivinil-pirrolidon (PVP)	V/O	porlasztva szárítás	CHOI et al. 2010
	liposzómák	V/O/V	hűtés	RUECKEL et al. 2010
	szójaolaj, ultratiszta víz (Milli-Q)	O/V	-	VLADISAVLJEVIC et al. 2000
	dokozahexaénsav (DHA) észter	O/V	-	DING et al. 2013

A 2. számú táblázatban felsorolt publikációkat szemügyre véve, a termékek körét vizsgálva látható, hogy a kutatások az általános élelmiszeripari emulziók gyártásán túl, az alacsony zsírtartalmú vajhelyettesítő készítmények és a funkcionális emulziók készítése felé irányulnak. Az egyik ilyen termék a tápitál, ami komplex membrántechnikai alkalmazási lehetőséget is kínál. A membránszűrően alapuló savóbesűrítési eljárást, a membrán

emulzifikálással kombinálva, lehetőség nyílik különböző étrendkiegészítők gyártására. Gyakorlati megközelítéssel, mikroszűréssel sűrített savókoncentrátumba, növényi olajat diszpergálva, lehetőség adódik különféle tápitalok gyártására.

2.4.2. O/V emulziók ME módszerrel

Olajcseppeket vizes folytonos fázisba diszpergálva, olaj a vízben emulziót kapunk. Ezek a legsokoldalúbb emulziók, melyekre számos példát találunk az élelmiszerek közt. Ilyen emulzió például a tej, a majonéz, a krémlikőrök, a salátaöntetek és a fagylaltok. Az ilyen típusú emulziók tulajdonságait leginkább a felhasznált felületaktív anyagok és a vizes fázis komponensei határozzák meg. RIBEIRO és munkatársai arról számoltak be, hogy az előkevert membrán emulzifikálás módszer ismételt alkalmazásával, astaxanthin tartalmú O/V emulzió gyártása eredményes volt (RIBEIRO et al. 2005). Az astaxanthin egy olyan természetben előforduló, zsírban oldódó színezőanyag, amelynek nagyon erős antioxidáns hatása van. Megtalálható algákban, élesztőben, lazacban, pisztrángxban, garnélarákban, homárban és néhány madár tollában (pl. flamingó). Az astaxanthin más karotinoidoktól eltérően nem alakul át a szervezetben A-vitaminná, és amíg az A-vitamin túlzott mennyiségben mérgező, az astaxanthin korlátlan mennyiségben fogyasztható. Az astaxanthin biológiai hasznosulása fizikai megjelenésétől függ, kristályos formában a legrosszabb. Ha az astaxanthin egy O/V emulzió diszperz olajos fázisában van oldva, akkor a biológiai hasznosulása sokkal kedvezőbb. Egyik módja annak, hogy tovább javítsák az astaxanthin felszívódását az az, hogy túltelített O/V emulzió készítenek belőle. Ez a karotinnal dúsított vízben diszpergált O/V emulzió számos élelmiszerben felhasználható, mint pl. narancslében és különböző tejtermékekben. Antioxidáns hozzáadásával, mint pl. a tokoferol, olyan O/V emulzió is készíthető, amelyben 3 hetes tárolási idő alatt sem következik be a karotinoidok lebomlása. Az azonban továbbra is fontos, hogy ezek a karotinnal dúsított emulziók ne érintkezzenek fényvel, ill. oxigénnel, mert az a karotinoidok erőteljes bomlását eredményezi.

RIBEIRO és munkatársai az emulzió előállításához a premix membrán emulzifikálás módszerét alkalmazták, melyet többször megismételtek a megfelelő termék kialakítása érdekében. Előemulziót készítettek, pálmaolajat és a benne oldott astaxanthint diszpergálták vízben. Az olajcseppeket két emulgeálószer kombinációjával stabilizálták. Az előemulziót háromszor vezették át a membránon 5 és 15 bar közötti nyomással, az emulziót 10-ről 40 m/m%-ra sűrítették. Végül arra a következtetésre jutottak, hogy további kísérletek szükségesek astaxanthinnal dúsított O/V emulziók ipari méretű gyártásához. A módszerrel

kapcsolatban megoldásra váró problémát jelent a membrán eltömődése, (a membrán felületén és a membrán pórusaiban) ill. a termelékenység növelése. A diszpergált fázis fluxusának növelésére új berendezések, pl. forgó vagy rezgő membránok tervezését, tesztelését javasolják (RIBEIRO et al. 2005). GUTIERREZ és munkatársai kutatásaik során O/V típusú emulzió gyártásával kísérleteztek élelmiszeripari felhasználási céllal (GUTIERREZ et al. 2009). Folytonos (vizes) fázisként tejet használtak, ebbe membrán emulzifikálással diszpergáltak különböző kereskedelmi forgalomban kapható olajokat. Kutatásuk egyik fő célja az volt, hogy megvizsgálják a tejben lévő fehérjék képesek-e stabilizálni az olajcseppeket egyéb felületaktív anyag hozzáadása nélkül. Általánosan elmondható, hogy az élelmiszeripar érdekelt az adalékanyagok használatának mérséklésében, mivel egy ilyen termék a fogyasztók körében jobban elfogadott, továbbá a gyártási költségek csökkenésével is jár. Tanulmányuk különböző étrendkiegészítők (például tápítal) gyártástechnológiájához nyújt számottevő adatokat. Eredményeik biztatóak, 30 m/m% olaj koncentrációjú, stabil emulziót sikerült előállítaniuk hozzáadott stabilizátor használata nélkül. A keletkezett emulziócseppek mérete 2-6-szorosa volt a használt membrán pórusméretéhez képest (4,8 μm).

2.4.3. V/O emulziók ME módszerrel

Víz az olajban emulziók esetében a diszpergált rész víz, a diszperziós közeg pedig az olaj. Az élelmiszerek között ezeket az emulziókat főként a margarinok és a vaj képviselik. Stabilitásukat jobban befolyásolja a zsír vagy az olaj tulajdonságai és a felhasznált felületaktív anyagok, mint a vizes fázis tulajdonságai. A közelmúltban a vaj és margarin kalóriatartalmának csökkentése stratégiai kérdéssé vált az élelmiszeriparban, mert egyre nő a piaci igény az egészséges élelmiszerek iránt. 1996-ban KATOH munkatársaival egy alacsony zsírtartalmú, 25 m/m%-os vajhelyettesítő készítmény gyártástechnológiájának kikísérletezésével foglalkoztak. Kimutatták, hogy ha az alkalmazott hidrofíll membránt előkezelték az olajos fázisba merítve, akkor a diszpergált fázis fluxusa 100-szorosára nőtt. Továbbá megállapították, hogy a membrán emulzifikálás alkalmas módszer V/O emulziók ipari mennyiségben történő gyártására (KATOH et al. 1996). KATOH és munkatársai által vizsgált alacsony zsírtartalmú vajhelyettesítő készítmény a mai modern, egészségtudatos társadalomban is nagy érdeklődésre tarthat számot. Mivel az egészségtudatos fogyasztók egészséges, mégis élvezetes finomságokat keresnek, fokozódik a kereslet az alacsony zsírtartalmú termékek iránt. Ez a készítmény a diszpergált olajrészecskéknek és könnyű, krémes állagának köszönhetően ízében hasonló élményt nyújthat, mint a magasabb

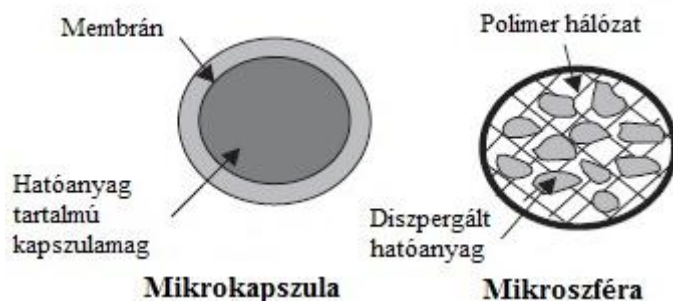
zsírtartalmú, hagyományos termékek. Mivel mind az olaj és a víz fázis egyaránt megtalálható a termékben, így tovább dúsítható vízben és akárcsak olajban oldódó vitaminokkal. Alacsony zsír és kalóriatartalmuknak köszönhetően csökkenti az elhízás, valamint a szív- és érrendszeri megbetegedések kockázatát. Később a Morinaga cég (Japán) e kísérletek alapján membrán emulzifikálással gyártott csökkentett zsírtartalmú terméket dobott a piacra (MOHANTY & PURKAIT 2011).

2.5. MIKROKAPSZULÁZÁS

2.5.1. A kapszulázás alapjai

A kapszulázás során egy anyagot vagy anyagkeveréket, egy másik anyaggal vagy rendszerrel vonunk be. A bezárt anyagot hatóanyagnak vagy maganyagnak nevezzük, míg a bevonó anyag a héj, fal, hordozó, bevonat vagy tok (MADENE et al. 2006). A mikrokapszulák 0,5-2000 µm átmérőjű, egy vagy több polimerből felépülő, áteresztő bevonattal ellátott rendszerek (MATHIOWITZ et al. 1999). A mikrokapszulázás előnyös tulajdonságai közé tartozik a növelt eltarthatóság, egyszerűen megoldható nyújtott hatóanyag-leadás, kellemetlen hatóanyagok, íz- és szag fedése, összeférhetetlen hatóanyagok, és/vagy segédanyagok elkülönítése, valamint relatív kevés segédanyag szükséges az előállításukhoz (RÁCZ & SELMECZI 2001).

A mikrokapszulázás története 1955-re vezethető vissza. Ekkor rukkolt elő a National Cash Register elnevezésű amerikai vállalat a nyomás érzékeny indigó nélküli másolópapírral, aminek a felső lapjának alját mikrokapszulákba zárt festék prekuzorral előkezelték. Íráskor a toll nyomásának hatására a mikrokapszulák összetörtek, és a színeképző anyag reakcióba lépett az alsó lap felszínét borító vegyszerrel. A reakció során színes anyag képződött, ennek következményeként pedig az alsó lapon is megjelent az írás (GREEN 1955; WHITE 1998). Ettől az időszaktól kezdődően világszerte egyre több kutatócsoport fordította figyelmét a mikrokapszulázás alap- illetve alkalmazási területeinek kutatására, és ez a tendencia azóta is töretlen. A kapszulázás technológiája ma már fejlett és előszeretettel használja számos iparág. Az utóbbi évek legfontosabb kutatási területe a gyógyszeripar. Az orvostudomány felismerte a kapszulázás jelentőségét, mert a korszerű gyógyszerhordozók révén (DDS, drug delivery systems) a hatóanyagok jóval alacsonyabb dózisban, ritkább adagolással közvetlen a célszervbe juttathatók, alkalmazásával szabályozott hatóanyagtranszport érhető el (KISS 2011; DOBRÁDI 2012).



13. ábra: Mikrokapszula és mikroszféra

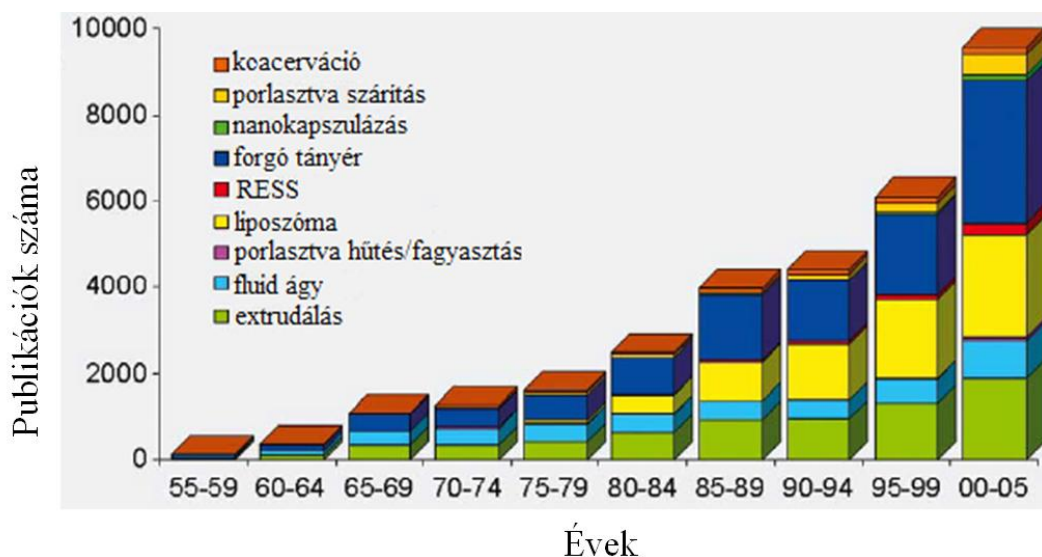
(MADENE et al. 2006)

(porózus vagy kompakt), ill. fizikai megjelenésű (amorf vagy kristályos szilárd halmazállapotú, gumyszerű vagy üveges mátrix) lehet. A szakirodalom szerint a valódi mikrokapszula mag-héj típusú, de gyakran a hatóanyag aggregátumok formájában ágyazódik a környező állományba, az ún. mátrixba, ekkor mikroszféra jön létre (13. ábra). A két típus közti különbség nem tisztázott, mert valójában mindkettő elégséges hatóanyag-felszabadulást eredményez.

2.5.2. Mikrokapszulázás az élelmiszeriparban

A mikrokapszulázás széles körben kerül alkalmazásra az élelmiszer-, kozmetikai-, mezőgazdasági- és gyógyszeripar területén egyaránt. Ízesítő anyagokat már az 1930-as, vitaminokat az 1940-es évek óta kapszuláznak, amelynek fő célja a vegyületek védelme és stabilitásuk megőrzése. A mikrokapszulázás alkalmazható különböző nyomelemekkel, vitaminokkal dúsított élelmiszer előállítására is (WILSON & SHAH 2007). A bezárt funkcionális összetevők lehetnek például, technológiai segédanyagok (kelesztő anyagok és enzimek), tartósítószer (savak és sók), vitaminok, ásványi anyagok, aromák (természetes és szintetikus) és fűszerek. A mikrokapszulázás megakadályozza (vagy minimalizálja) az aromaanyagok párolgását a feldolgozás, a szállítás, a tárolás és a főzés során. Az élelmiszeripar területén a kapszulázás alkalmazásában nagy potenciált fedeztek fel az elmúlt évtizedekben, ez a 14. ábrán látható diagram számaiban is megmutatkozik. Az 1950-es évek óta tartó exponenciális növekedés jól kivehető a tudományos és nem-tudományos publikációk számában. Az elmúlt évtizedekben a kutatók és technológusok érdeklődésének középpontjában a forgó tárcsás eljárás, az extrudálás és a liposzóma létrehozás állt.

A mikrokapszulázás egyik legjelentősebb területe az élelmiszeriparban az aromaanyagok kapszulázása. Az élelmiszerek egyik legértékesebb összetevői az aromák, melyek fontos szerepet játszanak a fogyasztói elégedettség szempontjából. Az aromák stabilitása szoros kapcsolatban áll az élelmiszer minőségével. A feldolgozási és tartósítási eljárások, a csomagolóanyagok, ill. más összetevőkkel való kölcsönhatások révén az aromaanyagok intenzitása lecsökken, ami az élelmiszer teljes ízének megváltozását okozhatja. Az aromák többsége érzékeny, illó komponens, melyek kis mennyisége is igen drága, így megtartásuk kiemelt szempont az élelmiszergyártásban (MADENE et al. 2006). Annak érdekében, hogy minimalizálják az aromák degradációját, ill. a feldolgozás és tárolás során történő elvesztését, előnyös az illóanyagokat felhasználás előtti kapszulázása. A mikrokapszulázott összetevő alkalmazása hatékonyabb a nem-kapszulázott összetevőnél. A kapszula tárolás során képes megtartani a termék aromáit, minimalizálja a nem-kívánatos kölcsönhatásokat, a párolgást, a migrációt, a diffúziós folyamatokat (pl.: oldószerét), ill. megvédi a fény által gerjesztett reakcióktól, az oxidációtól, ezáltal növeli a termék eltarthatósági idejét, és szabályozza a komponensek felszabadulását. Már kis mennyiségű aroma kapszulába zárása is jelentős hatással van a végtermék minőségére, árára, és nem utolsósorban, a fogyasztók elégedettségére.



14. ábra: A kapszulázási trendek változása az élelmiszeriparban 1995-2005 között
(GOUIN 2004)

A mikrokapszulák a szabályozott aroma-felszabadulás módszerével működnek, mellyel egy vagy több hatóanyag összetevő a kívánt helyen, a kívánt időben meghatározott arányban válik hozzáférhetővé (POTHAKAMURY et al. 1995). Az aromák kapszulázásánál a felszabadulás

meglehetősen összetett folyamat: függ az illó komponens mátrixból történő diffúziójától, a mikrokapszula típusától és geometriájától, a környezetbe való migrációtól, a víz befelé történő diffúziójától, ozmotikus erőktől, a mag-héj típus esetében a héj milyenségétől, esetleges sérüléseitől, stb. (GOUIN 2004). A felszabadulás arányát két tényező szabályozza: egyrészt az aroma komponensek illékonysága az adott élelmiszerben és a környező levegőben egyensúlyi körülmények között (termodinamikai tényező) és az anyagátadás a környező élelmiszerbe (kinetikai tényező).

2.5.3. Membrántechnikán alapuló mikrokapszulázás

A membrán emulzifikálás művelete mikrokapszulák megformálására is alkalmazható eljárás. A membrántechnikán alapuló kapszulázás alatt az olyan műveleteket értjük, ahol az emulzió készítése a már korábban bemutatott membrán emulzifikálás módszerével történik, és a kapszulák megformálásáért a membrán pórusai felelősek. Membrán emulzifikálással különböző típusú polimer mikroszférák és mikrokapszulák létrehozása lehetséges (CHU et al. 2003). Monodiszperz, monomert tartalmazó emulziót SPG membrán alkalmazásával akkor lehet előállítani, ha a membrán pórusmérete 1 μm -nél nagyobb. Ezáltal monodiszperz mag-héj típusú mikrokapszulák jönnek létre (KUKIZAKI et al. 2007). A membrán kontaktorral nanorészecskék és nanokapszulák előállítására nagyüzemi mértékben is lehetőség van (KHAYATA et al. 2012). A művelet a hagyományos O/V és V/O emulzió előállításához hasonlóan történik.

2.5.4. A kapszula hordozó anyagának kiválasztása

Rengeteg különböző anyagot alkalmaznak kapszulázásra. A felhasznált falanyagok kémiai természet szerint csoportosítva: szénhidrátok, fehérjék, gumik, cellulóz, zsírok. Mindegyik rendelkezik előnyökkel és hátrányokkal. Emiatt sok falanyag valójában összetett készítmény, és a fentiek valamilyen arányú keverékéből áll. A kapszula falanyagának kiválasztása egy sor tényezőtől függ: az elvárt termék követelményektől, a magába foglalt hatóanyag jellegétől, a kapszulázási módszertől, gazdasági viszonyoktól, stb.

A legtöbb, az élelmiszeriparban jelenleg is alkalmazott mikrokapszulázási eljárásához valamilyen biopolimert használnak fel, ami készülhet cukorból, keményítőből, gumiból, fehérjéből, műanyagból, dextrinből vagy alginátból. A liposzómák biopolimereként történő felhasználása nemrégiben kezdett teret hódítani (TAYLOR et al. 2005). A liposzómák gömb alakú részecskék, foszfolipidek alkotják, amelyek molekulájukban hidrofil és lipofil elemeket

egyaránt tartalmaznak. A liposzómák gyógyszer- és gyógyászati alkalmazásainak eredményessége okán, élelmiszerkutatók elkezdtek használni a liposzómákat, mint funkcionális komponensek célzott hordozóanyagait. Ilyen funkcionális komponensek például a fehérjék, az enzimek, vitaminok és aromaanyagok, melyek számos élelmiszeripari eljárásban felhasználnak. Mikrokapszulázással az élelmiszer-összetevők a lebomlás ellen stabilizálhatóak és a kórokozók elleni védelem is hatékonyabbá tehető.

3. ANYAG ÉS MÓDSZER

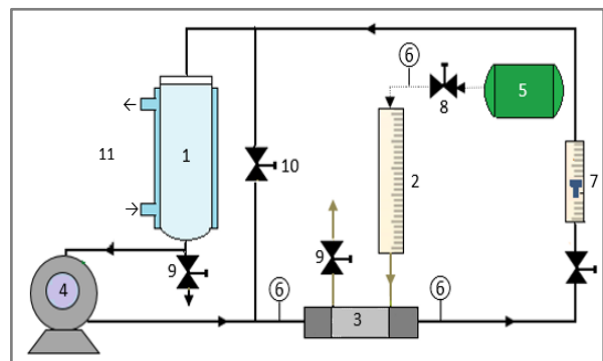
3.1. EMULZIÓ KÉSZÍTÉS ANYAGAI, ESZKÖZEI ÉS KÖRÜLMÉNYEI

3.1.1. Emulziók összetevői

Az emulziók készítéséhez növényi olajat, leggyakrabban hagyományos, kereskedelmi forgalomban kapható napraforgóolajat és desztillált vizet használtam fel. Az emulzifikálás elősegítésére Tween80 típusú felületaktív anyagot alkalmaztam (Sigma-Aldrich Kft., Budapest). A Tween80 egy mesterséges adalékanyag, melyet szorbitból, olajsavból és etilén-oxidból állítanak elő. HLB értéke 15. Az élelmiszeriparban E433 néven ismert, mint emulgeálószer. Napi maximum beviteli mennyisége $25 \text{ mg} \cdot \text{tkg}^{-1}$.

3.1.2. Membrán emulzifikáló berendezés és az emulzió készítés körülményei

Az emulziók előállítása az irodalmi áttekintés fejezetben (2.3) ismertett konstrukciók közül, a harmadikhoz (Membrán emulzifikáló berendezés (3), 10. ábra) nagyon hasonló kivitelű berendezésen valósult meg. A készülék folytonos üzemű, keresztáramú kialakítású berendezés, amelyet a 15. ábra illusztrál a főbb egységek megjelölésével. Gyakorlati alkalmazás szempontjából lett kialakítva, egyszerű kialakítású és hatékonyan alkalmazható.



15. ábra: Membrán emulzifikáló berendezés elvi kapcsolási vázlata (1. folytonos fázis tartály, 2. skálázott diszperz fázis tartály, 3. membrán modul, 4. keringető szivattyú, 5. kompresszor, 6. nyomásmérő, 7. rotaméter, 8. nyomás szabályzó, 9. leeresztő szelep, 10. szelep, 11. termosztát csatlakozás)

Működési elve a következő: a folytonos fázist az 1 L űrtartalmú üvegtartályból (1) keringető szivattyú (4) recirkuláltatja a membrán belső oldalán. A retentátum recirkulációs térfogatárama a rotaméterről (7) olvasható le. A membrán (3) bemeneti, ill. kimeneti oldalán

manométerek (6) jelzik a nyomást, ezek ismeretében a transzmembrán nyomáskülönbség (5) képlet alapján számolható. A diszperz fázis nyomását kompresszorral (5) előállított sűrített levegő biztosítja. A skálázott diszperz fázis tartályból (2) a diszpergálandó anyag a membrán külső oldalára érkezik, ehhez a nyomás szabályozószeleppel (8) állítható. A keletkező termék leeresztő szelepeken keresztül (9) távolítható el a rendszerből. A 11-es jelzés azt mutatja, hogy a folytonos közeg melegíthető a tartályhoz kapcsolt termosztát segítségével, de hideg víz keringtetése esetén lehetőség van a rendszer hűtésére is a melegedés elkerülése végett. Az 1-es tartályt a soron következő kísérlethez szükséges folytonos fázissal kell feltölteni, hogy a membrán felületét nedvesítse. A csőmembránhoz tartozik egy kör keresztmetszetű acéltok, ami a 16. ábrán látható. Ebbe kell behelyezni a membránt, majd a tömítések megfelelő beillesztésével, ill. három csavar segítségével mindkét végén rögzíteni. Az acéltok 1-1 tömítő gyűrű és bilincsek segítségével illeszkedik a berendezésbe.



16. ábra: Membrán és szerelvényei

3.1.2.1. A kísérletekben alkalmazott membránok

A kísérletek során 500 nm, 800 nm és 1,4 μm pórusátmérőjű SCHUMASIV kerámia csőmembránok (PALL Austria Filter GmbH) álltak rendelkezésemre. Aszimmetrikus szerkezetűek, aktív rétegük anyaga alumínium-oxid. Az alkalmazott membránok főbb tulajdonságait, mint például a pórusméret, a belső átmérő, a hossz és egyéb működési tartományok a 3. számú táblázatban ismertetem. A membránokat nem feltétlen a gyártó által forgalmazott modulok hosszában használtam fel, hanem az általam használt berendezéshez (3.1.2 fejezet) méretezve lettek méretre vágva.

3. táblázat: Az alkalmazott membránok paraméterei

Belső átmérő	Külső átmérő	Membrán hossz	Aktív szűrőfelület	Működési pH tartomány	Működési nyomás tartomány
$7 \cdot 10^{-3} \text{ m}$	$1 \cdot 10^{-2} \text{ m}$	$2,5 \cdot 10^{-1} \text{ m}$	$5 \cdot 10^{-3} \text{ m}^2$	0-14	0-5 bar

3.1.2.2. Tiszta víz fluxus

Mivel az emulzifikáló berendezés és a kerámia membrán tisztaságát, szennyeződésektől való mentességét mindössze feltételeztem, mielőtt bármilyen kísérletet véghezvittem volna, minden kísérletet az ionmentes ("tiszta") víz fluxusának mérésével kezdtem. A vízfluxus az új membrán átteresztőképességét jellemzi, valamint megmutatja, hogy a membrán használata utáni tisztítás megfelelően hatékony volt-e. Meghatározásához stopperrel mértem az adott térfogatú permeátum összegyűjtéséhez szükséges időt, és a membrán szűrőfelületének ismeretében ($A_m = 0,005 \text{ m}^2$) a (8) egyenlet alapján számítottam ki az értékét. A mérési eredményekből átlagot vontam és kiszámoltam az egyes nyomásértékekhez tartozó fluxust. A vízfluxus növelhető a (8) egyenlet szerint egyrészt a hajtóerő, vagyis a transzmembrán nyomáskülönbség emelésével, másrészt a víz viszkozitásának csökkentésével, ami a hőmérséklet növelésével érhető el. A vízfluxus mérése során a nyomást fokozatosan 0,5 barral növeltem, így rendre 1; 1,5; 2; 2,5; 3 bar voltak, és a mérést mindig szobahőmérsékleten végeztem. A víz térfogatáramot konstans $Q_{rec} = 100 \text{ L} \cdot \text{h}^{-1}$ -ra állítottam a rotaméter segítségével. A fluxus értékeket ezt követően Excel pontdiagramban a transzmembrán nyomáskülönbség függvényében ábrázoltam, majd a pontokra lineáris trendvonalat illesztettem, melynek kiindulási pontja az origó. A membrán akkor tekinthető tisztának, ha a korrelációs koefficiens $> 0,96$. Ha ennek nem felel meg, akkor újból el kell végezni a tisztítást a korábban említett procedúra szerint.

3.1.2.3. Kapilláris nyomás meghatározása

Az adott membrán kapilláris, vagy más néven kritikus nyomását kísérleti úton határoztam meg, a gyártó utasításait követve. A kapilláris nyomás annak a minimális nyomásnak felel meg, ami a diszpergált fázis permeációjához szükséges. A mérés megkezdése előtt

feltöltöttem a diszperz fázis mérőtartályt a diszperz fázissal, majd a kapilláris nyomásnál egy vélhetőleg nagyobb értékű nyomást állítottam be a nyomásszabályozó szelepen. Ezután a sűrített levegőt elzártam. A kapilláris nyomás meghatározásához nincs szükség a folytonos fázis keringtetésére, így a szivattyút használata nem indokolt a mérés során. A csapok kinyitása után a nyomás hatására az olajsztint elkezdett csökkenni a mérőtartályban. A nyomás ezután folyamatosan csökkent, mindaddig, amíg a folyamat le nem állt, vagyis az olajsztint megállt egy állandó értéknél. Ezt követően leolvastam a nyomásmérőről az aktuális nyomás (P_d) értékét, ami ilyen körülmények között a kapilláris nyomásnak (CP) felel meg. Ezt a mérést minden alkalmazott membrán esetében elvégeztem, mivel a kapilláris nyomás értéke egy nélkülözhetetlen mutató a kísérletek tervezéséhez.

3.1.2.4. A berendezés tisztítása

A membrán modul és az egész membrán emulzifikáló berendezés tisztításához citromsav monohidrát ($C_6H_8O_7 \cdot H_2O$, $M = 210,15 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$, Reanal Laborvegyszer Kft., Budapest) és Ultrasil P3-11 nevezetű membrántisztításhoz speciálisan alkalmazható mosószer (Ecolab-Hygiene Kft., Budapest) volt szükséges. Továbbá a membrán kondicionálására ultrahangos kezelést is alkalmaztam (3.1.2.5. fejezet). Az emulzifikáló berendezés tisztítását először túlnyomás alkalmazása nélkül, nagy térfogatárammal (kb. $150 \text{ L} \cdot \text{h}^{-1}$) végeztem $50 \text{ }^\circ\text{C}$ -on a termosztáttal beállítva. Tisztítás során ügyeltem arra, hogy permeáció (fluxus) ne jöjjön létre, mert a berendezésben előforduló szennyeződések a nyomás belekényszeríténé a membrán pórusaiba, ami a membrán eltömődését okozná. Ehelyett előnyös a rendszert több alkalommal, tiszta mosófolyadékkal, majd ioncserélt vízzel átöblíteni a tisztítószer maradványok eltávolítása céljából. A tisztítási procedúra a következő lépésekből állt:

1. ioncserélt vizes öblítés (15-20 perc)
2. mosás Ultrasil oldattal (~1% m/m) 1,5 órán át
3. ioncserélt vizes öblítés (15-20 perc)
4. mosás citromsav oldattal (~1% m/m) 1,5 órán át
5. ioncserélt vizes öblítés (15-20 perc)

3.1.2.5. Ultrahangos kondicionálás

A kerámia membrán tárolása során kiszárad a következő kísérletig. A száraz membránt alkalmazás előtt kondicionálni kell, hogy a pórusok a folytonos fázissal legyenek nedvesítve. Kondicionáláskor a membránt a folytonos fázis anyagával átítatva, hermetikusan lezárva, vákuumban, kb. -0,5 baron, ultrahanggal gerjesztett térben tartottam addig, amíg a légbuborékok felúsztak. Ennek az eljárásnak a célja, hogy eltávolítsa a membrán pórusaiba beférkőző levegőbuborékokat. Az ultrahangos kezelés addig tartott, amíg megközelítőleg az összes levegőbuborék eltávozott a membrán pórusaiból.



17. ábra: A membrán kondicionálás közben

3.1.2.6. Emulziók készítésének összetevői, körülményei

A laboratóriumi kísérleteket szobahőmérsékleten végeztem. Minden mérés kezdetén feltöltöttem a diszperz fázis mérőtartályt (20 ml) és a folytonos fázis tartályt (1000 ml) az adott kísérlet szerinti alapanyagokkal. Az emulziók gyártása során két elméleti paramétert változtattam: DF-hajtóerőt és a nyírófeszültséget a membrán falánál, ami gyakorlatban a diszperz fázis nyomása és a recirkulációs térfogatáram. Az emulziókészítés során vizsgáltam a diszperz fázis fluxust, ennek meghatározásához stopperórával mértem adott mennyiségű diszperz fázis fogyásának idejét a diszperz fázis mérőtartályból. A fluxus a mért idő és térfogat adatokból, a membrán felületének ismeretében (8) képlet segítségével meghatározható.

3.2. EMULZIÓK VIZSGÁLATÁNAK MÓDSZEREI, VIZSGÁLT MUTATÓI

3.2.1. Részecskeméret és eloszlás meghatározása

A részecskeméret messze a legfontosabb fizikai paramétere a részecskékből felépülő mintáknak, mint pl. az emulziók. A részecskeméret és eloszlás vizsgálata rutinszerű mérés, mert a gyártás kulcsfontosságú paramétere, azáltal, hogy közvetlenül befolyásolja az előállított termék anyagi tulajdonságait (pl. stabilitást stb.).

3.2.1.1. Fritsch Analysette 22 műszerrel

Egyes emulzió minták szemcseméretének és eloszlásának meghatározásához Fritsch Analysette 22 nedves diszpergáló egységgel rendelkező lézeres szemcseméret-elemzőt használtam. A lézerdiffrakciós elven működő szemcseméret-elemző alkalmas emulziók, szuszpenziók és aeroszolok szemcseméretének meghatározására.



18. ábra: A készülék fotója

Meghatározás menete: A napraforgóolaj- víz emulziót desztillált víz közegben mértem. A készülék diszperziós egysége 100 ml térfogatú, átlátszó üveg tartály, ami lehetővé teszi a minta mérés közbeni megfigyelését. A mérési és az öblítési fázis egy egykaros szeleppel (4/2-utas gömbcsap) szabályozható. A készülék ürítését egy centrifugális szivattyú végzi, ami kíméletesen szállítja a vizsgált mintát vagy az öblítővizet egy erre a célra elhelyezett tartályba. A vizsgálat során kis mennyiségű desztillált vizet keringtettem a diszperziós egységben és kalibráltam a berendezést. Majd pipettával a készített emulzióból annyi mennyiséget adagoltam az adagolónyílásba, amíg az abszorbancia elérte a 7-8 értéket. Minden minta között híg zsírdó oldattal átöblítettem át a berendezést, illetve 4-5 mintánként metanos mosást is beiktattam. Az emulzió mintáknak meghatároztam az átlagos szemcseméret átmérőjét μm -ben (GMD, geometric mean diameter) és a span értékét. A span értéke a szemcse méreteloszlásról ad információt (3.2.2. fejezet).

3.2.1.2. Malvern Zetasizer Nano ZS műszerrel

Egyes emulzió minták szemcseméretének és eloszlásának meghatározásához a szintén lézerdiffrakciós elven működő Zetasizer Nano ZS műszert használtam. Elsősorban részecskeméret, kolloidok és nanorészecskék zéta-potenciáljának, azonkívül a minta viszkozitásának és viszkoelasztikus paramétereinek ismeretében reológiai tulajdonságok meghatározására alkalmas. Alkalmazott fényforrása 633 nm-es hullámhosszú He-Ne lézer.



19. ábra: A készülék fotója

Meghatározás menete: A részecskeméret meghatározás minta-előkészítést nem igényelt. Az emulziómintáknak az átlagos részecskeméretét nm-ben és a polidiszperzitás indexét (PDI) határoztam meg. A PDI értéke a szemcse méreteloszlásról ad információt (3.2.2. fejezet). A küveták közül az eldobható polisztirol cellát (DTS0012) alkalmaztam erre a feladatra. A mérések standardizálására egy ún. mérési sablon (Standard Operation Procedure -SOP) szerint mértem a mintákat, amely előre meghatározza az összes mérési beállítást. Ezeket az előre meghatározott mérési beállításokat a mérendő anyag, vagyis a napraforgóolaj (abszorpció = 0,001, RI (refraktív index) = 1,46) és a diszperziós közeg, vagyis a víz (RI = 1,33) tulajdonságai szerint állítottam be. A mérések több almérésből (run) állnak, ami lehetővé teszi az adatok szűrését. Az adatgyűjtés végén valamennyi almérés minőségét kiértékeli a szoftver. Az almérések száma szabadon választható, minél több, annál pontosabb eredményre számíthatunk.

3.2.1.3. Mikroszkópos vizsgálat

Az emulzióminták és mikrokapszulák megjelenését, valamint méretét Delta Optical Genetic Pro Bino típusú optikai mikroszkóppal vizsgáltam. A mikroszkóp beépített digitális videokamerával rendelkezik és USB porton keresztül csatlakoztatva alkalmas a megfigyelt mintákról készített képek számítógépes feldolgozására, bemutatására. A minták 40-, 100-, 400-, és 1000-szeres nagyítására ad lehetőséget.

3.2.2. Részecskeméret eloszlást jellemző mutatók

A span érték az emulziók cseppméretének eloszlásáról ad információt. Meghatározása Fritsch Analysette 22 műszerrel történt. Az értéket úgy kapjuk meg, ha kivonjuk a méreteloszlás azon pontjából, amibe a mintában lévő összes anyagmennyiség 90% -a esik, a méreteloszlás azon pontját, amibe a mintában lévő összes anyagmennyiség 10%-a esik, majd a kapott értéket elosztjuk a méreteloszlás azon pontjával, amibe a mintában lévő összes anyagmennyiség 50%-a esik:

$$span = \frac{d_{90}-d_{10}}{d_{50}} \quad [-] \quad (3)$$

A span érték minél nagyobb, annál szélesebb a részecskék méreteloszlása, annál polidiszperzebb a rendszer.

A polidiszperzitás index (PDI) olyan dimenziómentes szám, ami ugyancsak a részecskeméret eloszlást jellemzi. Egy adott emulzióminta méretszóródásának,

polidiszperzitásának fokát jellemzi. Meghatározása Malvern Zetasizer műszerrel történt. Mértékét a PCS/QELS (Photon Correlation Spectroscopy/Quasi-Elastic Light Scattering) analizátor adja meg. A műszer 0-1 között állapítja meg a PDI mértékét. Kis PDI érték reprezentálja a rendszer monodiszperzitását. Ha $PDI > 0,4$, a rendszert polidiszperznek tekintjük.

Ha azt feltételezzük, hogy a mintánk részecskéi normális eloszlást követnek (vagy közelítik azt) akkor, a polidiszperzitás index a következő (8) képlet alapján határozható meg:

$$PDI = \frac{\sigma^2}{Z_D^2} \quad [-] \quad (4)$$

ahol σ a tapasztalati szórás, Z_D pedig az átlagos részecskeátmérőt jelöli (ARZENSEK 2010).

3.3. ME ELJÁRÁS JELLEMZŐ MUTATÓI

Ebben az alfejezetben azokat az alapvető műszaki fogalmakat foglalom össze, melyek bemutatása elengedhetetlenül szükséges a membrán emulzifikálás műveletének tanulmányozásához.

A keresztáramú membrán emulzifikálás transzmembrán nyomáskülönbség alkalmazásával valósítható meg. A transzmembrán nyomáskülönbség (TMP) hatására a diszperz fázis részecskéi a folytonos fázisba diszpergálódnak a membrán pórusain keresztül. TMP-t úgy definiáljuk, mint a diszperz fázis és a folytonos fázis nyomás átlagának különbsége:

$$TMP = P_d - \frac{P_{c.be} + P_{c.ki}}{2} \quad [\text{Pa}] \quad (5)$$

ahol P_d a diszperz fázis nyomása a membrán külső felületén, $P_{c.be}$ és $P_{c.ki}$ az áramló folytonos fázis nyomása a csőmembrán elején és végén.

A kapilláris nyomás (CP), vagy kritikus nyomás egyenértékű azzal a minimális nyomásértékkel, amely szükséges a diszperz fázis membránon történő átjutásához:

$$CP = \frac{4 * \gamma_{ow} * \cos\phi}{d_p} \quad [\text{Pa}] \quad (6)$$

CP függ, az O/V határfelületi feszültségétől (γ_{ow}), a diszpergált fázis és a folytonos fázissal nedvesített membrán felülete által bezárt szögtől (ϕ) és a membrán átlagos pórusátmérőjétől

(d_p). A kapilláris nyomás inkább a membránt, mintsem a membránnal történő emulziógyártási folyamatot jellemzi. A különböző membránok kapilláris nyomását kísérleti úton határoztam meg (3.1.2.3. fejezet).

A membrán emulzifikálás nyomás gradiens által irányított művelet, hajtóerő alatt (DF) a transzmembrán nyomáskülönbség (TMP) és a kapilláris nyomás (CP) arányát értjük:

$$DF = \frac{TMP}{CP} \quad [-] \quad (7)$$

A membrán emulzifikálás termelékenységét jellemző mutatója a diszperz fázis fluxus (J_d), ami a membrán egységnyi felületén egységnyi idő alatt átáramló diszperz fázis mennyisége:

$$J_d = \frac{dV}{A_m dt} = \frac{TMP}{\mu_d * R_m} \quad [m^3 m^{-2} h^{-1}] \quad (8)$$

ahol V a permeált anyagmennyiség, A_m a membrán felülete, valamint t a permeációhoz szükséges idő. Ezzel mérjük a döntően nyomáskülönbség hatására létrejövő, membránon keresztüli anyagtranszportot. A diszperz fázis fluxus (J_d) nő a membrán pórusátmérőjének és/vagy a transzmembrán nyomáskülönbség (TMP) növelésével. Darcy törvénye szerint meghatározható a transzmembrán nyomáskülönbség (TMP), a diszperz fázis dinamikai viszkozitása (η_d [Pas]), valamint a tiszta membrán ellenállása (R_m [m^{-1}]) függvényében (SCHRÖDER & SCHUBERT et al., 1999). A membrán képezte ellenállás kísérleti úton meghatározható a tiszta víz fluxusának mérésével (JOKIC et al. 2010):

$$\eta_d * J_v = \frac{1}{R_m} * TMP \quad (9)$$

Az emulzifikálást megelőzően a tisztítást követően mért tiszta víz fluxusának (J_v) és a dinamikai viszkozitásnak a szorzatát a transzmembrán nyomáskülönbség függvényében ábrázolva a pontokra illesztett, origóból induló félegyenes meredekségének reciproka lesz a membrán ellenállása, mely ellenállás egy konstans érték.

A csőmembrán belső felülete mentén fellépő nyírófeszültség (τ) kiszámítható a (10) képlet segítségével:

$$\tau = k * \frac{\lambda * \rho * v^2}{2} \quad [Pa] \quad (10)$$

ahol λ a súrlódási tényező (lamináris esetben $\lambda=16/Re$), ρ a folytonos fázis sűrűsége (kgm^{-3}), v az axiális sebesség (ms^{-1}). A k konstans egy a geometriától függő korrekciós együttható, üres kör keresztmetszetű csőmembrán esetén értéke 1.

3.4. ME ELJÁRÁS FEJLESZTÉSE STATIKUS KEVERŐVEL ELLÁTOTT CSŐMEMBRÁN ALKALMAZÁSÁVAL

Az eljárás fejlesztése érdekében kísérleteket végeztem az áramlási paraméterek megváltoztatásával, a membrán mechanikus módosítása révén. Spirális terelőlemezeknek a csőmembrán belsejébe helyezésével, alacsonyabb áramlási sebesség alkalmazásával is tudjuk biztosítani a szükséges nyíróerőt a membrán fala mentén az emulzifikálás során. Ezzel az egyszerű eljárással lehetőség van a nyíróerő növelésére a membrán felülete mentén, mindeközben alacsony értéken tartható a keringtetett részben.

3.4.1. A kísérletek során alkalmazott statikus keverők

A kísérletek során két különböző, egyedileg gyártott statikus keverőnek az alkalmazását vizsgáltam. A kettős spirál alakú szűkítők szélessége 6,35 mm (a csőmembrán belső átmérője, aminek a belsejébe helyezzük, 7 mm), vastagságuk 1 mm, a menetemelkedésük 6 mm ill. 10 mm. A szűkítők hossza megegyezik a membrán hosszával.



20. ábra: Az alkalmazott statikus keverők

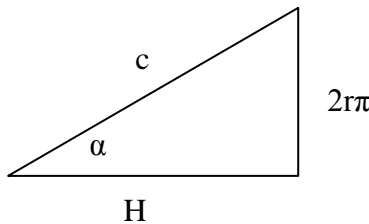
3.4.2. ME eljárás statikus keverővel konfigurációban

A statikus keverő és a keverő nélküli eljárások összehasonlításához a továbbiakban bemutatott képleteket alkalmaztam GÁSPÁR (2017) munkája alapján:

A csőmembrán belső felülete mentén fellépő nyírófeszültség a statikus keverő alkalmazása következtében megnő. A k korrekciós együttható ebben az esetben a (11) képlet alapján változik:

$$k = \frac{R \cdot \pi + a + b}{[R \cdot \pi + z(a + b)]} \quad (11)$$

ahol a és b a szűkítő geometriai paraméterei esetében (a = 0,00635 m, b= 0,001 m), R a csőmembrán sugara (R= 0,0035 m). A z arány a (12) képlet alapján számítható:

$$z = \frac{H}{c} \quad (12)$$


ahol a c és H (menetemelkedés) a szűkítő geometriai paraméterei.

Az egyenértékű átmérő szűkítőt alkalmazva a (13) képlet szerint számolható:

$$D_e = 4 \frac{R^2 \pi - a \cdot b}{2R\pi + 2(a + b)} \quad [m] \quad (13)$$

A diszperz fázis fluxus növekedés (J_{dI}) megmutatja, hogy a hagyományos üzemmódhoz képest a statikus keverő beépítésével hogyan változik a membránon áthaladó diszperz fázis mennyisége. Amennyiben értéke pozitív, abban az esetben a fluxus nőtt.

$$J_{dI} = \frac{J_{d,R} - J_{d,NR}}{J_{d,NR}} \times 100 \quad [\%] \quad (14)$$

ahol $J_{d,R}$ a diszperz fázis fluxusa statikus keverő alkalmazásával [$m^3 m^{-2} s^{-1}$], $J_{d,NR}$ a diszperz fázis fluxusa statikus keverő nélkül [$m^3 m^{-2} s^{-1}$].

3.4.3. Szivattyúzási energia számítások

A statikus keverők alkalmazásának hatékonyságát a fajlagos szivattyúzási energiafelhasználás által határoztam meg. Gazdasági szempontból a fajlagos energiafelhasználás az egyik legfontosabb paraméter, ami definíció szerint az egységnyi térfogatú diszpergált permeátum létrehozásához szükséges energia. A felhasznált energia, P [W] kifejezhető a térfogatáram,

Q_{rec} [m^3s^{-1}] és a csőmembrán hosszában fellépő nyomásesés, ΔP [Pa] szorzataként (JOKIC et al. 2010):

$$P = Q_{rec} \cdot \Delta P \text{ [W]} \quad (15)$$

Az egy köbméter diszperz fázis nyeréséhez szükséges szivattyúzási energiaszükséglet (E) meghatározható a mérési adatok alapján a (16) egyenlet segítségével:

$$E = \frac{P}{J_d \cdot A_M} \text{ [kWhm}^{-3}\text{]} \quad (16)$$

ahol, E a fajlagos energiafogyasztás [$kWhm^{-3}$], A a membrán hasznos felülete [m^2], P a diszperz fázis és az emulzió keringtetéshez szükséges teljesítmény [W], J_d a diszperz fázis fluxus [$m^3m^{-2}s^{-1}$].

Kiszámítva az energia megtakarítást (ER) [%] jól látható, hogy végső soron gazdaságosabb lett-e a művelet vagy sem. Amennyiben ER pozitív, akkor energiát takarítunk meg a statikus keverővel:

$$ER = \frac{E_{NR} - E_R}{E_{NR}} \times 100 \text{ [%]} \quad (17)$$

ahol E_{NR} a fajlagos energiafogyasztás statikus keverő nélkül és E_R a statikus keverővel végzett mérések esetében [Jm^{-3}].

3.5. TERMÉKFEJLESZTÉSI KÍSÉRLETEK ME ELJÁRÁSSAL

Termékfejlesztési kísérletek keretében, két különböző típusú, élelmiszeripari emulzió gyártási módszerének kidolgozásához végeztem kísérleteket, ME eljárással. Az egyik konkrét termék egy hipoallergén (tejmentes) krémlikóralapként felhasználható, O/V típusú emulzió. A másik termék egy V/O típusú salátaöntet, olajba történő ecet diszpergálással készült.

3.5.1. O/V típusú emulzió előállítás anyagai, módszerei

3.5.1.1. Az emulzió (likóralap) és a likőr összetevői

A likőralapként készített emulzió elkészítéséhez három fő alapanyagot használtam. Kereskedelmi forgalomba kapható mogyoróolajat (SPAR), abszolút alkoholt (REANAL puriss) és desztillált vizet. Desztillált vízből és alkoholból készített 10% V/V-os oldat töltötte be a folytonos fázis szerepét. Ebbe az elegybe történt a mogyoróolaj diszpergálása, membrán segítségével. A likőr elkészítéséhez továbbá a Maxaroma „Tejszínes Mogyoró” fantázianevű aromáját, 1. Magyar Cukormanufaktúra Kft. xilitjét (nyírfacukor), illetve emulgeálószerként a Silanus Kft. (Kerepes) által forgalmazott szójalecitint használtam. A xilit energiatartalma 100 g / 837 kJ / 200 kcal, míg a szacharózé 100 g / 1674 kJ / 400 kcal így a terméket a későbbiekben jogosan illeti a csökkentett energiatartalmú jelző.



21 ábra: A likőr alapanyagai

3.5.1.2. Az emulzió és a likőrgyártás körülményei

A laboratóriumi kísérleteket szobahőmérsékleten végeztem. Kidolgoztam és végrehajtottam egy 3^p típusú teljes faktoros kísérlettervet az optimális gyártási paraméterek meghatározásához. Minden mérés megkezdése előtt feltöltöttem a diszperz fázis mérőtartályt mogyoróolajjal (~30 ml), a folytonos fázis tartályt pedig 10% V/V-os alkohol desztillált víz eleggyel (~1000 ml). Az emulziók gyártása során két paramétert változtattam: a diszperz fázis nyomását (DF-hajtóerőt) és a recirkulációs térfogatáramot (nyírófeszültséget a membrán falánál). A nyírófeszültséget 3 különböző értéken vizsgáltam, 0; 0,9 és 1,8-as Pa τ érték mellett. A hajtóerőt pedig 2; 3 és 4-es érték mellett. A fluxus meghatározásához stopperórával mértem 1 ml mogyoróolaj fogyásának idejét a diszperz fázis mérőtartályában, majd képlettel (8) kiszámoltam az értékét. Ezt követően a kísérlettervek segítségével meghatározott optimális gyártási paramétereken ($\tau = 1,8$ Pa, DF = 4) történt a termékgyártás.

3.5.1.3. Termékfejlesztés, végleges recept kialakítása

Mogyorókrémlikőr gyártástechnológiájának kidolgozásához a kísérleteket a termék receptjének összeállításával kezdtem. A végső recept kialakítása során, változtattam az emulgeálószer (Tween 80, lecitin, tojássárgája por, glicerin) annak mennyiségét valamint az aroma mennyiségét. Egy kezdeti receptet, lépésenként, a levont tapasztalatok alapján

fejlesztve alakult ki a végleges recept. A mintákat egyszerű mágneses keverő segítségével, kis mennyiségben készítettem el.



22. ábra: Végleges recept kialakítása

A kezdeti recept az alábbi összetevőkből állt: 98 ml desztillált víz, 50 ml mogyoróolaj, 30 ml xilit, 20 ml 100%-os etil-alkohol és 2 ml aroma. Az első receptnél azt tapasztaltam, hogy az emulzió felettebb könnyedén szétválik így felületaktív anyag hozzáadásával végeztem a kísérleteket a következőekben.

2. recept: 98 ml desztillált víz, 50 ml mogyoróolaj, 30 ml xilit, 20 ml 100%-os etil-alkohol, **2,5 ml aroma** és **2 ml Tween80** emulgeálószer. Az érzékszervi tulajdonságokat nagyban lerontotta a Tween használata, amit a némileg több aroma használata sem egyensúlyozott.

3. recept: 98 ml desztillált víz, 50 ml mogyoróolaj, 30 ml xilit, 20 ml 100%-os etil-alkohol, **2 ml aroma** és **1 ml Tween80** emulgeálószer. Ebben a receptben megfelezttem a mennyiségét az emulgeálószernek, de az 1 ml Tween is soknak bizonyult, így elvettem, mint lehetséges stabilizátort.

4. recept: 98 ml desztillált víz, 50 ml mogyoróolaj, 30 ml xilit, 20 ml 100%-os etil-alkohol, **2 ml aroma** és **2 ml lecitin**. Másik stabilizátorként a lecitin merült fel, mint lehetőség. A lecitin nem okozott érzékszervi problémákat így a további fejlesztés során megtartottam.

5. recept: 98 ml desztillált víz, 50 ml mogyoróolaj, 30 ml xilit, 20 ml 100%-os etil-alkohol, **2 ml aroma** és **4 ml lecitin**. Az előzőhöz képest kétszeresére növeltem a lecitin mennyiségét. A stabilitás növekedett, de sajnos nem volt teljes mértékben kielégítő.

6. recept: 98 ml desztillált víz, 50 ml mogyoróolaj, 30 ml xilit, 20 ml 100%-os etil-alkohol, 2 ml aroma, 4 ml lecitin és **1 g tojássárgája por**. Végeztem kísérleteket tojássárgája por hozzáadásával, 1 gramm mennyiséggel, viszont nem értem el vele jelentős hatást a stabilitást illetően.

7. recept: 98 ml desztillált víz, 50 ml mogyoróolaj, 30 ml xilit, 20 ml 100%-os etil-alkohol, 2 ml aroma, 4 ml lecitin és **2 g tojássárgája por**.

8. recept: **92 ml desztillált víz, 55 ml mogyoróolaj**, 30 ml xilit, 20 ml 100%-os etil-alkohol, **3 ml aroma**, 4 ml lecitin és **3 g tojássárgája por**. A tojássárgája port három recepten keresztül vizsgáltam, de nem mutatkozott meg a stabilitásban jelentős hatás és a termék ízét is jelentősen megváltoztatta. A mogyoró jelleg eltűnt a tojás mellett. Valamint növeltem az aroma és az olaj mennyiségét a víz rovására, így némileg testesebb lett a likőr jellege.

9. recept: 92 ml desztillált víz, 55 ml mogyoróolaj, 30 ml xilit, 20 ml 100%-os etil-alkohol, 3 ml aroma, 4 ml lecitin, 3 g tojássárgája por és **3 ml glicerin**. Felmerült lehetőségként a glicerin, mint emulgeálószer, de sajnos a Tweenhez hasonlóan rossz ízt kölcsönzött a terméknek, így ezt is kénytelen voltam elvetni.

4. táblázat: A végső recept (9. recept)

Mennyiség (ml)	Összetevő
20	alkohol
55	mogyoróolaj
92	desztillált víz
30	xilit
3	aroma
4	lecitin

A végső receptet a 4. táblázat tartalmazza, amelynek arányait figyelembe véve készítettem el a végterméket az érzékszervi teszthez, mely során tesztnek vettem alá egy a piacon lévő prémiumkategóriás likőrrel (Baileys mogyorólikőr) szemben.

3.5.2. V/O típusú emulzió előállítás anyagai, módszerei

Termékfejlesztési kísérletek másik felében egy V/O típusú emulzió gyártástechnológiájának kidolgozásához végeztem kísérleteket. A céltermék vinaigrette néven ismert, a francia konyhában közkedvelt salátaöntet, ecet és étkezési olaj 1:3 arányú keveréke.

3.5.2.1. Az emulzió (vinaigrette) összetevői

Az emulziókészítés során kereskedelmi forgalomban kapható fehérborecet (6%) és napraforgó-olívaolaj keveréket (Floriol Mediterrán, 90% napraforgóolaj és 10% olívaolaj, Bunge Zrt.) használtam fel. Az olajkeverék töltötte be a folytonos fázis szerepét, diszperz fázisként borcetből (985 ml) és emulgeálószerből (15 ml, Tween80) készült 1,5 m/m%-os keveréket használtam.

3.5.2.2. Emulziógyártás körülményei

Az optimális gyártási paraméterek meghatározásához 2^p és 3^p teljes faktoros kísérleti tervet alkalmaztam, a StatSoft STATISTICA nevű szoftvere segítségével. A kísérleteket két különböző pórusméretű (800 nm és 1,4 μm) kerámia csőmembránnal hajtottam végre különböző hajtóerő és nyírófeszültség értékek mellett. Az optimális gyártási paraméterek (membrán pórusméret, hajtóerő, nyírófeszültség) meghatározását követően, a termékgyártás ezeken a meghatározott paramétereken (800 nm, 7,67 [-], 19 Pa) történt. A folytonos fázis térfogatárama 40 Lh^{-1} , a diszperz fázis nyomása 2,3 bar volt. A termékgyártást érzékszervi bírálat követte, a ME eljárással gyártott készítmény és a hagyományos módon, kézi habverővel készített termék összehasonlítása érdekében.

3.6. MEMBRÁNTECHNIKÁN ALAPULÓ MIKROKAPSZULÁZÁS VIZSGÁLATA

A következő alfejezetekben ismertetem azokat az anyagokat és módszereket, amelyek a membrán emulzifikáláson alapuló mikrokapszula előállításra irányulnak. Laboratóriumi körülmények közötti előállításához szükséges módszereket kívánom bemutatni, a mikrokapszula előállításának alapjául szolgáló emulziógyártáson keresztül, a mikrokapszula lehetséges falanyagainak elemzésétől kezdve. Ezek alapvető anyagait és eszközeit már a 3.1-es fejezetben ismertettem, az esetleges eltéréseket ezen alfejezeteken belül mutatom be.

3.6.1. A kísérletek során alkalmazott anyagok, a mikrokapszula lehetséges falanyagai

Az emulziók előállítása a 3.1.2. alfejezetben bemutatott laboratóriumi membrán emulzifikáló berendezésen valósult meg. Az emulziógyártáshoz hagyományos, kereskedelmi forgalomban kapható napraforgó olajat (Bunge Zrt., Budapest) és vizet használtam fel. A mikrokapszulák megformázásának elemzéséhez víz-az-olajban és olaj-a-vízben típusú emulziót is előállítottam, felületaktív anyag alkalmazásával, ill. felületaktív anyag alkalmazása nélkül.

A mikrokapszula falanyagaként maltodextrint (DE= 16,5-19,5), hidroxipropil-cellulózt (HPC) (Sigma-Aldrich, Budapest), kereskedelmi forgalomban kapható kukoricakeményítőt (Böller Kft., Pápa) és burgonyakeményítőt (Hun-Trade Kft, Budapest) vizsgáltam. A kísérleteim során használt keményítők étkezési keményítők, ezért nem kémiai tisztaságúak.

3.6.2. Falanyagok vizsgálata, karakterizálása

Annak eldöntésére, hogy az általam használt berendezéshez és membránhoz a rendelkezésre álló alapanyagok közül melyik a legalkalmasabb arra, hogy a mikrokapszulák falanyagát képezze, a következő méréseket végeztem el Zetasizer Nano ZS típusú műszer alkalmazásával. A vizsgálathoz a szénhidrátok felhasználásával vizes oldatokat állítottam elő és a továbbiakban ezeket vizsgáltam. Külön-külön ioncserélt vízben oldottam fel rendre a maltodextrint, a hidroxipropil-cellulózt, a burgonyakeményítőt és a kukoricakeményítőt. A keményítők és a maltodextrin 1 m/m%-os vizes oldatait mágneses keverővel 15 percig homogenizáltam. Meghatároztam a minták részecskeméretét, molekulatömegét és zéta-potenciálját. A részecskeméret meghatározása a 3.2.1.2. alfejezetben ismertetett módszerrel történt.

3.6.2.1. Zéta-potenciál meghatározása

A zéta-potenciál egy olyan paraméter, amely megmutatja a részecskék között jelenlévő elektrosztatikus taszítás vagy vonzás nagyságát. Utal a diszpergált részecskék aggregálódási képességére, ami szignifikáns hatással van a közeg stabilitására. Ha a részecskének túl negatív vagy túl pozitív a zéta-potenciálja, taszítják egymást, ezért nincs hajlam a flokkulációra. Ha a részecskének alacsony a zéta-potenciál értéke, nincs olyan erő, ami megakadályozná a részecskék aggregálódását. A szakirodalom szerint akkor tekinthető ténylegesen stabilnak az oldat, ha -30 mV-nál negatívabb vagy +30 mV-nál pozitívabb a zéta-potenciál értéke. A zéta-potenciál koncentrációfüggő mennyiség. TANTRA és munkatársai (2010) bizonyos anyagokra meghatározta azt a koncentráció tartományt, amelyen belül a részecske

koncentráció nincs hatással a zéta-potenciálra. Eredményeik szerint a stabilitás vizsgálatánál a maximum 0,1%-os koncentráció a megengedett. A rendszer alsó korlátja, ami függ a tanulmányozott minta természetétől, 0,1-0,001 % között mozog. Ennek megfelelően a szénhidrát szuszpenziókat változó koncentrációban vizsgáltam.

Meghatározás menete: Az elemzésnél először megadtam a szoftver számára a mérendő minta alkotóinak fizikai paramétereit, mint a refraktív indexet és az abszorpciós tényezőt, a különböző algoritmusok számításához. A zéta-potenciál méréshez eldobható hajlított kapilláris csöves küvettát (DTS1060) alkalmaztam. A vizsgált oldatot a speciális, polisztirol alapanyagú, két elektródot tartalmazó küvettába adagoltam ügyelve arra, hogy az elektródákra ne kerüljön nedvesség. A cellákat légbuborékok kialakulása nélkül töltöttem fel az elektróda felső részéig, majd ledugóztam. A lézerefény a hőkapcsoló lemezekbe vájt apró nyílásokon át képes megvilágítani a mintát, és itt méri a két elektróda közötti elektroforetikus mobilitást. A méréseket 25 °C-on végeztem, az egyensúlyi állapotbeállítás ideje 120 másodperc volt. Jellemzően 10 almérést tartalmazott egy-egy méréssorozat. Az algoritmus megválasztásánál a Smoluchowski-modellt választottam a végeredmény kiszámításához. A fényszórás intenzitás adat, amit a műszer beütésszámban ($\text{kilocounts} \cdot \text{sec}^{-1}$, kcps) mér. Ez azonos a fotonok darab számával, ami másodpercenként a detektorhoz ér. A fáziseltolódás pedig a zéta-potenciál mérés során megmutatja a részecskék által szórt fény fázisa és a referencia sugár fázisa között lévő különbséget.

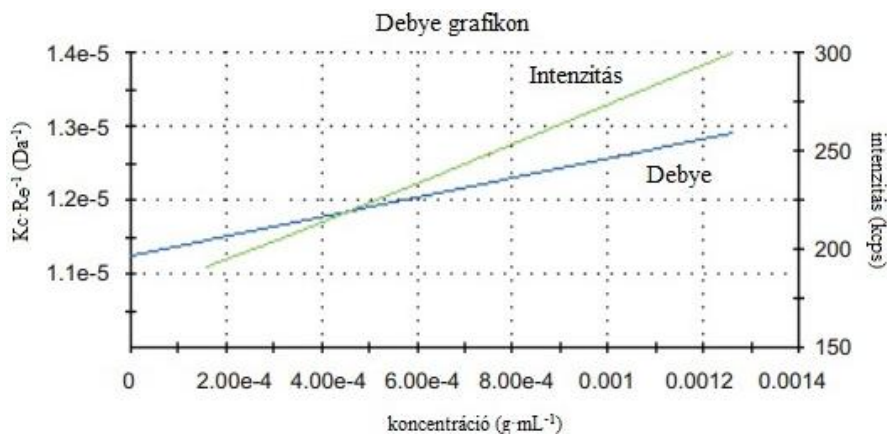
3.6.2.2. Molekulatömeg meghatározása

Annak eldöntésére, hogy a lehetséges falanyag képes-e méretéből adódóan átjutni a membrán pórusain, nem biztos, hogy elegendő információ számunkra a molekulaméret. Ellenben szükséges az adott anyag molekulamérete. Ugyanis egyes membránok (UF) esetében a visszatartott molekulatömeget, Da-ban és nem, mint membrán pórusméretet, μm -ben adják meg. A molekulatömeg mérése a klasszikus, avagy statikus fényszórás elvére épül. Statikus fényszórás esetében a fényforrás által gerjesztett fénysugár az útjába kerülő molekulákon szétszóródik. A fényszórás intenzitását egy érzékeny detektor időátlag szerint méri egy bizonyos szórási szögben. A szórt fény intenzitása függ a molekula polarizálhatóságától, a polarizálhatóság pedig arányos a molekulatömegével. A mérés kalibrációt nem igényel.

Meghatározás menete: A molekulatömeg meghatározás egy szakaszos, batch módszer, ahol egy sorozat intenzitásmérésre volt szükség. A mérés kezdetén a műszer először megméri a

háttérfény szintjét (dark count). Majd a standard cella szórás intenzitás mérése következik. Az én standardom a tiszta oldószer, vagyis az ioncserélt víz volt, így azt mértem. Majd következtek az előre elkészített különböző koncentrációjú minta intenzitások meghatározása. A mérés előírás szerint 3-5 minta koncentrációt igényelt és ajánlott volt $0,25-1 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ koncentrációk között végezni a mérést. A molekulatömeg méréséhez egy másik cellatípust alkalmaztam. Ez egy üveg cella volt, négyzetes nyílással (PCS1115).

A fényszórási méréseknél $Kc\cdot R_{\theta}^{-1}$ értéket határozzuk meg különböző koncentrációknál és szögeknel, ahol a K egy rendszerállandó, ami az oldószertől, a λ hullámhossztól, és a θ beesési szögtől függ. A c a polimer koncentrációja, R_{θ} , a Rayleigh arány, a szórt fény intenzitása és a beeső fény intenzitása közti arány. Sorrendben behelyeztem a különböző koncentrációjú mintákat. Az utolsó koncentráció intenzitásának megmérést követően végeredményként egy Debye grafikont kaptam. A mérési eredményeket Debye grafikonon ábrázolva $Kc\cdot R_{\theta}^{-1}$ függvényében, a kapott meredekség, $1\cdot\overline{M}_w^{-1}$, amiből már számolható a \overline{M}_w molekulatömeg.



23. ábra: A Debye grafikon

3.6.3. Mikrokapszula kinyerési módszer tanulmányozása

Az O/V emulziók víztartalmának eltávolítására, figyelembe véve a tanszéki laboratórium eszközparkját, a rotációs vákuum bepárlás alkalmazása volt kézenfekvő. Vákuum jelenlétében az emulzió víztartalmát könnyen el tudjuk gőzölgötetni, majd lepárolni. A vákuumbepárlást rotadeszt berendezéssel végeztem, melynek során az O/V emulzióból 100 mL-t töltöttem a rotadeszt bepárló lombikjába. Bekapcsoltam a vákuumot létrehozó szivattyút, és beállítottam -0,5 barra. A vízfürdő hőmérsékletét ennek megfelelően szabályoztam $84-86 \text{ }^{\circ}\text{C}$ között. A hűtés a berendezés működtetése közben folyamatos volt.

4. EREDMÉNYEK

4.1. ME ELJÁRÁS FEJLESZTÉSE STATIKUS KEVERŐVEL ELLÁTOTT CSŐMEMBRÁN ALKALMAZÁSÁVAL

A membrán emulzifikálás műveletének fejlesztése érdekében kísérleteimben az eljárást statikus keverővel kombináltam. A módszer alkalmazhatóságának felderítése érdekében végzett vizsgálatok eredményeit az eljárás hatékonyságának elemzésén keresztül a következő alfejezetben mutatom be.

4.1.1. 500 nm pórusméretű membránnal végzett kísérletek

A kísérletek során alkalmazott 0,5 μm pórusátmérőjű membrán kapilláris nyomása (CP) (vagy kritikus nyomása) napraforgóolajjal végzett kísérletek alapján 30 kPa-nak bizonyult, a 3.1.2.3. fejezetben ismertetett eljárással történő meghatározással. Ennek az értéknek a felhasználásával kalkulálható a különböző kísérletek során alkalmazott hajtóerő (DF) (7. képlet). A készített emulziók végső olajkoncentrációja 2 m/m% volt.

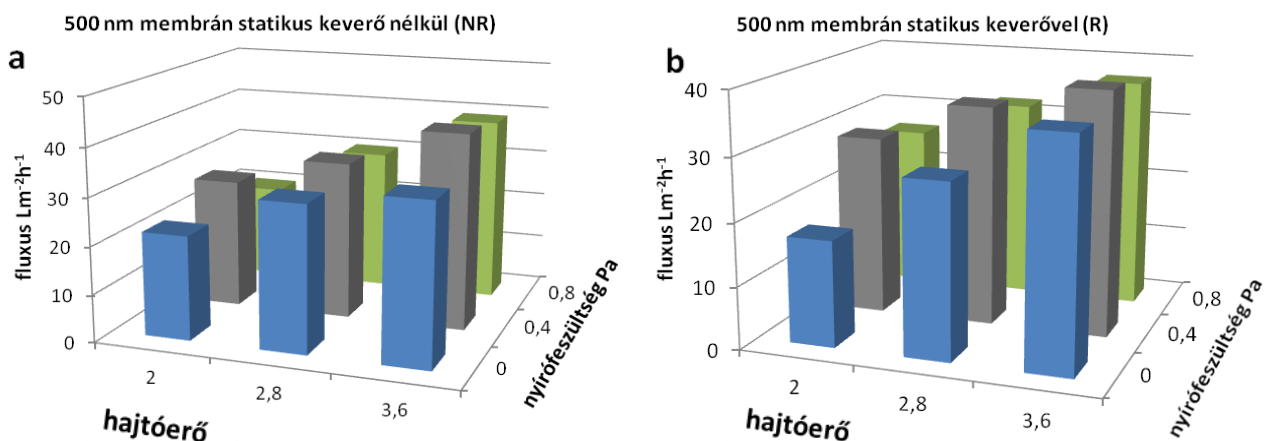
4.1.1.1. Statikus keverő alkalmazásával és alkalmazása nélkül kapott kísérleti eredmények összehasonlítása

Az emulziókészítés során a térfogatáramot 0, 50 és 100 Lh^{-1} értékre állítottam be amikor nem használtam a statikus keverőt. Ennek megfelelően statikus keverő alkalmazásánál ezek az értékek 0, 46 és 93 Lh^{-1} voltak, annak érdekében, hogy tartani tudjam ugyanazon nyírófeszültségeket, vagyis 0; 0,4; 0,8 Pa-t mindegyik kísérletsorozatnál. Ettől ellenkezőleg, mivel a szűkítő nem befolyásolja a hajtóerőt, az alkalmazott hajtóerők azonosak voltak mindegyik esetben, statikus keverő alkalmazásával és alkalmazása nélkül egyaránt. A faktoriális kísérleti terv szerint végrehajtott laboratóriumi mérések eredményei 5. számú táblázatban láthatóak.

5. táblázat: A kísérletterv, a mérési paraméterek és a mért jellemzők értékei

Független változók		Mérési eredmények statikus keverő alkalmazása nélkül			Mérési eredmények statikus keverővel kombinálva		
Hajtóerő	Nyírófeszültség Pa	Diszperz fázis fluxus $\text{Lm}^{-2}\text{h}^{-1}$	Átlagos cseppátmérő nm	PDI	Diszperz fázis fluxus $\text{Lm}^{-2}\text{h}^{-1}$	Átlagos cseppátmérő nm	PDI
2	0	21,85	4343	0,279	16,96	1010	0,154
2,8	0	30,64	4361	0,178	27,68	4572	0,34
3,6	0	33,52	3839	0,142	36,11	3297	0,356
2	0,4	27,25	3714	0,288	28,80	4019	0,232
2,8	0,4	33,16	4718	0,17	35,14	4466	0,192
3,6	0,4	41,18	4628	0,321	38,95	3719	0,248
2	0,8	20,02	3309	1	26,21	3440	0,538
2,8	0,8	30,06	3565	0,831	32,00	3477	0,161
3,6	0,8	38,95	3954	0,231	36,94	3306	0,192
2,8	0,4	35,14	4871	0,177	36,94	4032	0,252
2,8	0,4	33,52	4118	0,201	35,14	4545	0,292

Az azonos működési paramétereken (hajtóerő és nyírófeszültség) mért diszperz fázis fluxus eredmények ($\text{Lm}^{-2}\text{h}^{-1}$) a 24. ábrán vannak feltüntetve, statikus keverő alkalmazása nélkül (a) és statikus keverővel kombinálva (b).

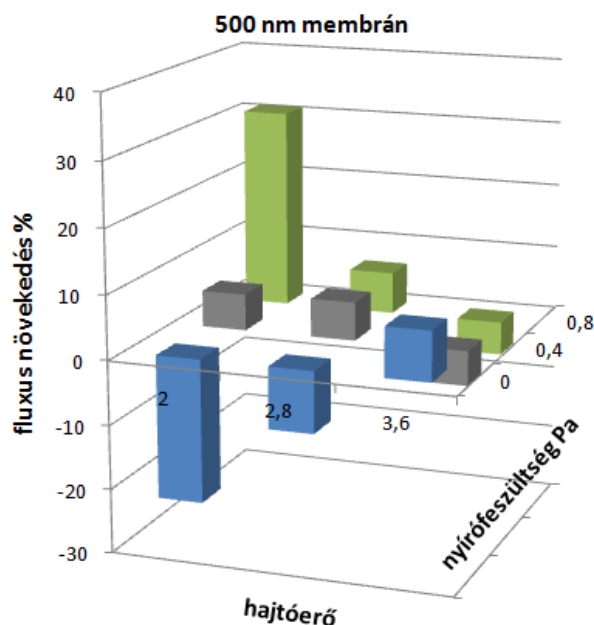


24. ábra: Diszperz fázis fluxus eredmények ($\text{Lm}^{-2}\text{s}^{-1}$) azonos működési paramétereken (hajtóerő és nyírófeszültség) statikus keverő alkalmazása nélkül (a) és statikus keverővel kombinálva (b)

A kísérleteket annak elemzésére végeztem, hogy a statikus keverő által generált nyírófeszültség hogyan befolyásolja a diszperz fázis fluxusát a hagyományos (szűkítő nélküli) üzemmóddhoz képest. A fluxus közel azonos volt hagyományos üzemmódban és a statikus keverővel felszerelt esetben minden hajtóerő és nyírófeszültség esetén. Úgy tűnik, hogy nincs jelentős különbség abban, hogy a folyamathoz szükséges nyírófeszültséget milyen módon közöljük az emulziókészítés során. Közel lineáris kapcsolat figyelhető meg a fluxus és a

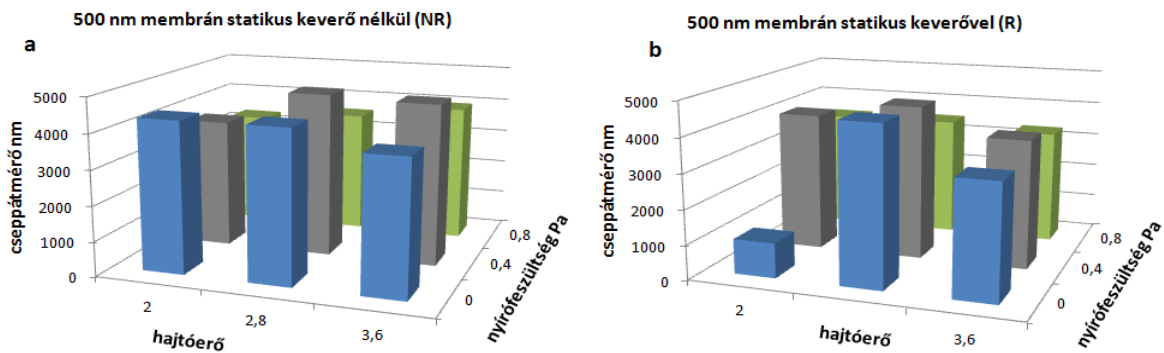
hajtóerő között, a 24. ábráról adott fluxus eléréshez szükséges hajtóerőre lehet következtetni különböző nyírófeszültségek esetén, 500 nm pórusméretű membránt alkalmazva. Megállapíthatjuk, hogy a hajtóerő növelésével a fluxus nőtt, míg a nyírófeszültség kevésbé van hatással a fluxusra. A legnagyobb fluxus értékeket akkor kaptam, amikor a nyírófeszültség közepes volt ($\tau = 0,4$ Pa).

A diszperz fázis fluxus növekedés (%) (14)-es képlet alkalmazásával számszerűsíthető és összehasonlítható a fluxus változása hagyományos üzemmódban és statikus keverőt alkalmazva. A 25. ábrán jól látható, hogy a statikus keverő beépítése 9 esetből 5 esetben okozott fluxus növekedést. 4 esetben a fluxust egy kicsit kisebbnek találtam a statikus keverő jelenlétében, összehasonlítva azon fluxus eredményekkel, amiket statikus keverő alkalmazása nélkül kaptam.



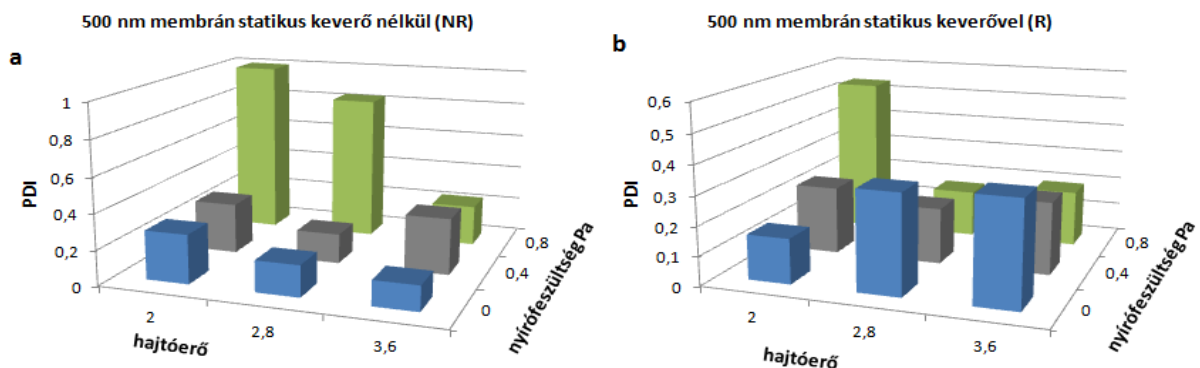
25. ábra: Diszperz fázis fluxus növekedés (%) a hajtóerő és a nyírófeszültség függvényében

Az átlagos cseppátmérőre kapott eredmények (nm) a 26. ábrán láthatóak statikus keverő alkalmazása nélkül (a) és statikus keverővel kombinálva (b). A legtöbb esetben (9-ből 6-ban) az átlagos cseppátmérő nagyobbak bizonyult statikus keverő alkalmazása nélkül (NR), mint statikus keverőt alkalmazva (R). A legnagyobb hajtóerő esetén, a cseppek átlagos mérete kisebb volt szűkítőt alkalmazva minden nyírófeszültség esetében. Minimális, közepes és maximális nyírófeszültségek esetén ugyanez a mechanizmus figyelhető meg; 3 esetből 2-szer. Ebből arra lehet következtetni, hogy az átlagos cseppátmérő kisebbnek bizonyult statikus keverő alkalmazásával.



26. ábra: Átlagos cseppátmérő eredmények (nm) azonos működési paramétereken (hajtóerő és nyírófeszültség) statikus keverő alkalmazása nélkül (a) és statikus keverővel kombinálva (b)

A statikus keverő alkalmazásával és alkalmazása nélkül készített emulziók polidiszperzitás indexének mérési eredményei (PDI) a 27. ábrán láthatóak. Látható, hogy legtöbb esetben, a PDI értéke jobbnak bizonyult statikus keverő alkalmazásakor, kivéve, amikor nyírófeszültség minimális volt. A legjobb PDI értékeket akkor kaptam eredményül, amikor közepes nyírófeszültséget statikus keverővel kombinálva alkalmaztam. A diagramból megfigyelhető, hogy nagyobb nyírófeszültséget alkalmazva, statikus keverő használatával jobb minőségű (kisebb PDI) emulziót kaptam.



27. ábra: PDI eredmények azonos működési paramétereken (hajtóerő és nyírófeszültség) statikus keverő alkalmazása nélkül (a) és statikus keverővel kombinálva (b)

4.1.1.2. A folyamatot jellemző matematikai modell felállítása

A kísérletek célja a vizsgált műveleti paraméterek az emulzifikálás folyamatára kifejtett hatásának megállapítása, a folyamatot jellemző empirikus matematikai modell felállítása volt. A méréseket 3^p típusú teljes faktoros kísérletterv alapján végeztem, a StatSoft STATISTICA nevű szoftvere segítségével. A kísérletterv felállítása előtt számos előzetes mérést hajtottam végre a berendezés korlátainak feltárására, a kísérleti terv pontjait ennek alapján választottam ki. A mérések során változtatott elméleti paraméterek a hajtóerő (DF) (gyakorlatban a

diszperz fázis nyomása) és a nyírófeszültség (τ) (gyakorlatban a térfogatáram) voltak, ezek hatását vizsgáltam a diszperz fázis fluxusára, az átlagos cseppátmérőre és a PDI értékére.

6. táblázat: A függő és független változók

A független változók:	A függő változók:
hajtóerő (Driving Force)	diszperz fázis fluxus
nyírófeszültség (τ , Shear Stress)	átlagos cseppátmérő
	polidiszperzítási index (PDI)

A kísérletet a centrumponthoz (DF = 2,8 és $\tau = 0,4$ Pa) kétszer ismételték. A változók és a vizsgált tartományok a 6-7. táblázatban láthatóak.

7. táblázat: Független változók vizsgált tartománya

Független változók	Kód	Min. érték (-1)	Centrumpont (0)	Max. érték (+1)
hajtóerő	x_1	2	2,8	3,6
nyírófeszültség, Pa	x_2	0	0,4	0,8

Az áramlási sebességet a csőmembránban $0,35 \text{ ms}^{-1}$ és $0,7 \text{ ms}^{-1}$ között változtattam szivattyú segítségével, 50 Lh^{-1} és 100 Lh^{-1} recirkulációs térfogatáram beállításával. Ennek megfelelően a (10) egyenlet segítségével számolt nyírófeszültség $0,4 \text{ Pa}$ és $0,8 \text{ Pa}$ között változott. Ugyanakkora nyírófeszültséget statikus keverővel kombinálva 46 Lh^{-1} és 93 Lh^{-1} recirkulációs térfogatárammal értem el. A 2 és 3,6-os hajtóerő értékeknek megfelelően, a diszperz fázis nyomását 1 bar és $1,8 \text{ bar}$ között változtattam.

8. táblázat: A kísérletterv, a mérési paraméterek és a mért jellemzők értékei

Független változók		Mérési eredmények statikus keverő alkalmazása nélkül			Mérési eredmények statikus keverővel kombinálva		
Hajtóerő	Nyírófeszültség Pa	Diszperz fázis fluxus $\text{Lm}^{-2}\text{s}^{-1}$	Átlagos cseppátmérő nm	PDI	Diszperz fázis fluxus $\text{Lm}^{-2}\text{s}^{-1}$	Átlagos cseppátmérő nm	PDI
2	0	6,07E-03	4343	0,279	4,71E-03	1010	0,154
2,8	0	8,51E-03	4361	0,178	7,69E-03	4572	0,34
3,6	0	9,31E-03	3839	0,142	1,00E-02	3297	0,356
2	0,4	7,57E-03	3714	0,288	8,00E-03	4019	0,232
2,8	0,4	9,21E-03	4718	0,17	9,76E-03	4466	0,192
3,6	0,4	1,14E-02	4628	0,321	1,08E-02	3719	0,248
2	0,8	5,56E-03	3309	1	7,28E-03	3440	0,538
2,8	0,8	8,35E-03	3565	0,831	8,89E-03	3477	0,161
3,6	0,8	1,08E-02	3954	0,231	1,03E-02	3306	0,192
2,8	0,4	9,76E-03	4871	0,177	1,03E-02	4032	0,252
2,8	0,4	9,31E-03	4118	0,201	9,76E-03	4545	0,292

Modellállítás során, az ismeretlen optimalizálandó függvényt egy viszonylag egyszerű függvénnyel helyettesítjük. A kísérletterv útján viszonylag kevés számú méréssel jól közelíthető az ismeretlen célfüggvény. Az előzőekben bemutatott kísérletterv szerint végrehajtottam a laboratóriumi méréseket, statikus keverő alkalmazásával és alkalmazása nélkül egyaránt (emulziókészítés és szemcseméret analízis), majd kiértékeltem a kapott adatokat.

Effect Estimates; Var.: fluxus Lm ⁻² s ⁻¹ ; R-sqr=,9824; Adj.: ,96481 (3**(2-0) full factorial design, 1 block , 9 runs (Spreadsheet1) in 500NR) 2 3-level factors, 1 Blocks, 11 Runs; MS Residual=,0000001 DV: fluxus Lm ⁻² s ⁻¹											
Factor	Effect	Std.Err.	t(5)	p	-95, % Cnf.Limit	+95, % Cnf.Limit	Coeff.	Std.Err. Coeff.	-95, % Cnf.Limit	+95, % Cnf.Limit	
Mean/Interc.	0,008535	0,000106	80,24513	0,000000	0,008262	0,008809	0,008535	0,000106	0,008262	0,008809	
(1)hajtóerő(L)	0,004123	0,000275	14,97002	0,000024	0,003415	0,004831	0,002062	0,000138	0,001708	0,002416	
hajtóerő(Q)	0,000221	0,000212	1,04172	0,345266	-0,000324	0,000766	0,000110	0,000106	-0,000162	0,000383	
(2)nyírófeszültség Pa(L)	0,000280	0,000275	1,01656	0,356003	-0,000428	0,000988	0,000140	0,000138	-0,000214	0,000494	
nyírófeszültség Pa(Q)	0,001296	0,000212	6,11377	0,001697	0,000751	0,001841	0,000648	0,000106	0,000375	0,000920	
1L. by 2L	0,001010	0,000337	2,99398	0,030308	0,000143	0,001877	0,000505	0,000169	0,000071	0,000939	

28. ábra: Hatások és koefficiensok a fluxus vizsgálatánál statikus keverő alkalmazása nélkül

A modellalkotást a diszperz fázis fluxus (J_d) példáján, statikus keverő alkalmazása nélküli esetre mutatom be. A fluxus hajtóerőtől és a nyírófeszültségtől függő modelljét az 28. ábra segítségével állítottam fel. A statisztikai elemzést 95%-os szignifikancia szinten végeztem el. Olyan modellt kaptam, melynek determinációs együtthatója (R^2 értéke) 0,98 ($R\text{-sqr} = 0,9824$). Így megállapíthatjuk, hogy a felállított modell illeszkedése megfelelő, a vizsgált tartományokban kielégítően alkalmazható. A táblázat első felében a hatások (Effect), annak szórása (Std. Err.), a t- próbastatisztika ($t(5)$), és az elsőfajú hiba elkövetésének p valószínűsége (p) látható. A táblázat második részében a modellben szereplő becült együtthatókra láthatjuk az előző értékeket. A p érték segítségével eldönthető, melyik együtthatónak van szignifikáns hatása. Minél kisebb az értéke, annál jelentősebb a hatás. A szignifikáns hatások a piros színnel kiemelt sorok. A becült együtthatók ismeretében meghatározható a felállított modell egyenlet. Az 25. ábrán látható táblázat „Coeff.” oszlopa alapján a transzformált faktorokat visszakódolva megkapjuk a művelet leíró másodfokú polinomot. A 3^p teljes faktoranalízis alapján, a szignifikáns hatásokat figyelembe véve a becült regressziós egyenlet:

$$J_{d, NR} = 0,008535 + 0,002062 \cdot \left(\frac{DF - 2,8}{0,8} \right) + 0,000648 \cdot \left(\frac{Shearstress - 0,4}{0,4} \right)^2 + \dots$$

$$\dots + 0,000505 \cdot \left(\frac{DF - 2,8}{0,8} \right) \cdot \left(\frac{Shearstress - 0,4}{0,4} \right) \quad (18)$$

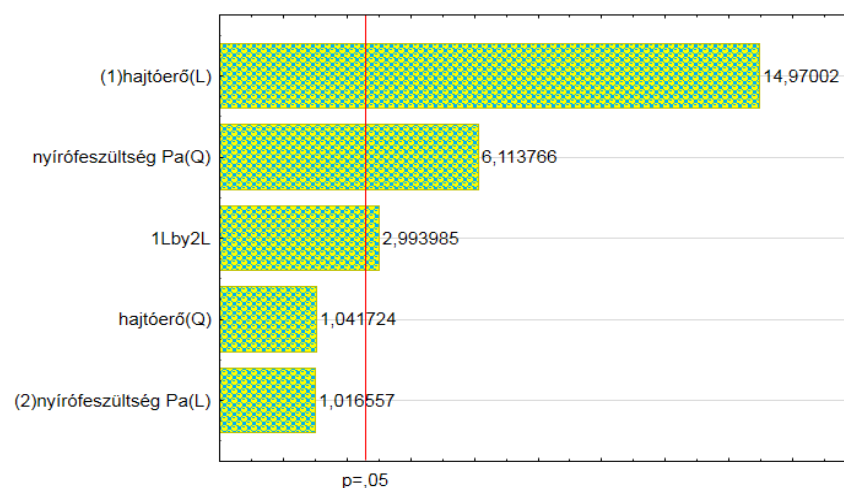
ahol J_d a diszperz fázis kezdeti fluxusa, melynek érvényessége DF (hajtóerő) = 2 - 3,6; Shearstress (nyírófeszültség) = (0 - 0,8) · [10⁵ Pa] tartományban, $\alpha = 0,05$ szignifikancia szinten, statikus keverő használata nélkül (NR-No Reducer), 500 nm pórusméretű és 7 mm

belső átmérőjű kerámia csőmembránt alkalmazva. A képletben a DF-ből kivont 2,8 érték a mérési tartomány középértéke. A DF tag nevezőben szereplő 0,8 viszont a mérési tartomány értékének fele. Hasonlóan a nyírófeszültségből (Shearstress) kivont érték $0,4 \cdot [10^5 \text{ Pa}]$ a mérési tartomány középértéke és a nevezőben látható érték $0,4 \cdot [10^5 \text{ Pa}]$ a mérési tartomány értékének fele. Ilyen formában a képlet könnyen átalakítható, hogy más mértékegységekben is használható legyen. Behelyettesítve a mindenkori hajtóerőt és nyírófeszültséget, előre jelezhető a kezdeti diszperz fázis fluxus értéke.

ANOVA; Var.:fluxus Lm ² s ⁻¹ ; R-sqr=.9824; Adj.:.96481 (3**(2-0) full factorial design, 1 block , 9 runs (Spreadsheet1) in 500NR) 2 3-level factors, 1 Blocks, 11 Runs; MS Residual=,0000001 DV: fluxus Lm ² s ⁻¹					
Factor	SS	df	MS	F	p
(1)hajtóerő(L)	0,000026	1	0,000026	224,1014	0,000024
hajtóerő(Q)	0,000000	1	0,000000	1,0852	0,345266
(2)nyírófeszültség Pa(L)	0,000000	1	0,000000	1,0334	0,356003
nyírófeszültség Pa(Q)	0,000004	1	0,000004	37,3781	0,001697
1L by 2L	0,000001	1	0,000001	8,9639	0,030308
Error	0,000001	5	0,000000		
Total SS	0,000032	10			

29. ábra: ANOVA táblázat a diszperz fázis fluxusára statikus keverő alkalmazása nélkül

Az analízis eredményeként kapott ANOVA táblázat (29. ábra) alapján is azt állapíthatjuk meg, hogy a p érték két hatás és az interakciós hatás esetében kisebb, mint 0,05. Ez alapján egyértelműen megállapítható, hogy a hajtóerő lineáris tagja a nyírófeszültség négyzetes tagja valamint az egyes faktorok kölcsönhatása befolyásolja legnagyobb mértékben a diszperz fázis fluxus nagyságát statikus keverő alkalmazása nélkül.



30. ábra: A diszperz fázis fluxusra gyakorolt hatások Pareto diagramja (0,5µm membrán, statikus keverő nélkül)

A kapott eredmények kiértékeléséhez Pareto diagramot is alkalmaztam. A diszperz fázis fluxusra gyakorolt hatások Pareto diagramja (30. ábra) egy vizuálisan jól értelmezhető ábrán mutatja az egyes faktorok hatását. A piros függőleges vonal a 95%-os szignifikancia szintnek megfelelő valószínűségi (p) érték tartományát választja el. A különböző hatások jelentőségét oszlopok segítségével ábrázolja, így könnyen megállapítható melyik hatásnak van szignifikáns jelentősége.

Ezek alapján megállapíthatjuk, hogy a legnagyobb mértékben a fő hatások közül a hajtóerő lineáris tagja (hajtóerő (L)), majd a nyírófeszültség négyzetes tagja (nyírófeszültség Pa (Q)) és a lineáris tagok közötti interakciós hatás (1Lby2L) befolyásolja leginkább a fluxus nagyságát. Ezen a diagramon is azt láthatjuk, hogy a többi hatás (a nyírófeszültség lineáris tagja (nyírófeszültség Pa (L)), a hajtóerő négyzetes tagja (hajtóerő (Q)) alacsony szignifikancia szintjük ($p > 0,05$) miatt elhanyagolhatóak, aminek figyelembevételével történt a modell felállítása.

4.1.1.3. Műveleti paraméterek hatása a diszperz fázis fluxusára, az átlagos cseppátmérőre és a PDI értékére

A kísérleteket $0,5 \mu\text{m}$ pórusméretű csőmembránnal végeztem statikus keverő alkalmazásával és alkalmazása nélkül. Mindkét esetben meghatároztam a modellalkotáshoz szükséges hatások (a fő hatások lineáris és négyzetes tagjait, valamint azok kölcsönhatását) együtthatóit. A kísérletterv alapján kapott statisztikai elemzés eredményei a 9. táblázatban láthatóak, melyeket az 2. számú melléklet ábráiból gyűjtöttem össze.

A táblázatban szereplő becsült együtthatók ($\beta_1, \beta_2, \beta_3, \beta_4, \beta_5$) és az illesztett modell konstans értéke (β_0) segítségével a folyamatot jellemző matematikai modellek állíthatók fel a 19-es általános modell segítségével, melyek leírják a műveleti paraméterek hatását a diszperz fázis fluxusára (J_d), az átlagos cseppátmérőre (d_d) és a PDI értékére statikus keverő alkalmazásával vagy alkalmazása nélkül.

$$\begin{aligned} \text{FLUXUS vagy CSEPPÁTMÉRŐ vagy PDI} = & \beta_0 + \beta_1 \cdot \left(\frac{DF - 2,8}{0,8} \right) + \beta_2 \cdot \left(\frac{DF - 2,8}{0,8} \right)^2 + \dots \\ & \dots + \beta_3 \cdot \left(\frac{\text{Shearstress} - 0,4}{0,4} \right) + \beta_4 \cdot \left(\frac{\text{Shearstress} - 0,4}{0,4} \right)^2 + \beta_5 \cdot \left(\frac{DF - 2,8}{0,8} \right) \cdot \left(\frac{\text{Shearstress} - 0,4}{0,4} \right) \end{aligned} \quad (19)$$

9. táblázat: A regressziós egyenlet becsült együtthatói (L-lineáris, Q-négyzetes) a diszperz fázis fluxusára (J_d), az átlagos cseppátmérőre (d_d) és a PDI értékére statikus keverő alkalmazásával vagy alkalmazása nélkül

diszperz fázis fluxus, $\text{mLm}^{-2}\text{s}^{-1}$	β_0	hajtóerő (L) (β_1)	hajtóerő (Q) (β_2)	nyírófeszültség (L) (β_3)	nyírófeszültség (Q) (β_4)	Interakciós hatás (β_5)
statikus keverő alkalmazása nélkül	0,008535	0,002062	0,00110	0,000140	0,000648	0,000505
p érték	0	0	0,345266	0,356003	0,001697	0,030308
statikus keverővel kombinálva	0,008835	0,001585	0,000074	0,000935	0,000634	-0,000987
p érték	0	0	0,601809	0,002975	0,005109	0,005608
átlagos cseppátmérő, nm	β_0	hajtóerő (L) (β_1)	hajtóerő (Q) (β_2)	nyírófeszültség (L) (β_3)	nyírófeszültség (Q) (β_4)	Interakciós hatás (β_5)
statikus keverő alkalmazása nélkül	4045,193	175,833	121,039	-285,833	225,039	287,25
p érték	0	0,28493	0,333123	0,1093	0,103089	0,1712
statikus keverővel kombinálva	3433,228	302,667	442,842	230,167	365,092	-614,5
p érték	0,000032	0,379	0,126381	0,496554	0,191266	0,171045
PDI	β_0	hajtóerő (L) (β_1)	hajtóerő (Q) (β_2)	nyírófeszültség (L) (β_3)	nyírófeszültség (Q) (β_4)	Interakciós hatás (β_5)
statikus keverő alkalmazása nélkül	0,373649	-0,1455	-0,0048	0,243833	-0,1048	-0,158
p érték	0,000713	0,076827	0,928125	0,013633	0,092	0,1058
statikus keverővel kombinálva	0,230772	0,0415	0,010408	-0,056	0,005158	-0,04275
p érték	0,000026	0,096173	0,534473	0,039815	0,754483	0,145952

A 9. táblázat segítségével felalítható modellek a következők:

$$J_{d, NR} = 0,008535 + 0,002062 \cdot \left(\frac{DF - 2,8}{0,8} \right) + 0,000648 \cdot \left(\frac{Shearstress - 0,4}{0,4} \right)^2 + \dots$$

$$\dots + 0,000505 \cdot \left(\frac{DF - 2,8}{0,8} \right) \cdot \left(\frac{Shearstress - 0,4}{0,4} \right) \quad (20)$$

$$J_{d, R} = 0,008535 + 0,001585 \cdot \left(\frac{DF - 2,8}{0,8} \right) + 0,000935 \cdot \left(\frac{Shearstress - 0,4}{0,4} \right) + \dots$$

$$\dots + 0,005109 \cdot \left(\frac{Shearstress - 0,4}{0,4} \right)^2 + 0,005608 \cdot \left(\frac{DF - 2,8}{0,8} \right) \cdot \left(\frac{Shearstress - 0,4}{0,4} \right) \quad (21)$$

$$PDI_{NR} = 0,373649 + 0,243833 \cdot \left(\frac{Shearstress - 0,4}{0,4} \right) \quad (22)$$

$$PDI_R = 0,230772 - 0,56 \cdot \left(\frac{Shearstress - 0,4}{0,4} \right) \quad (23)$$

melyek érvényessége DF (hajtóerő) = 2 - 3,6; Shearstress (nyírófeszültség) = (0 - 0,8) · [10⁵ Pa] tartományban, $\alpha = 0,05$ szignifikancia szinten, statikus keverő használata nélkül (NR-No Reducer) és statikus keverő alkalmazásával (R-Reducer), 500 nm pórusméretű és 7 mm belső átmérőjű kerámia csőmembránt alkalmazva. A kezdeti diszperz fázis fluxus (J_d) Lm⁻²s⁻¹-ban, az átlagos cseppátmérő nm-ben.

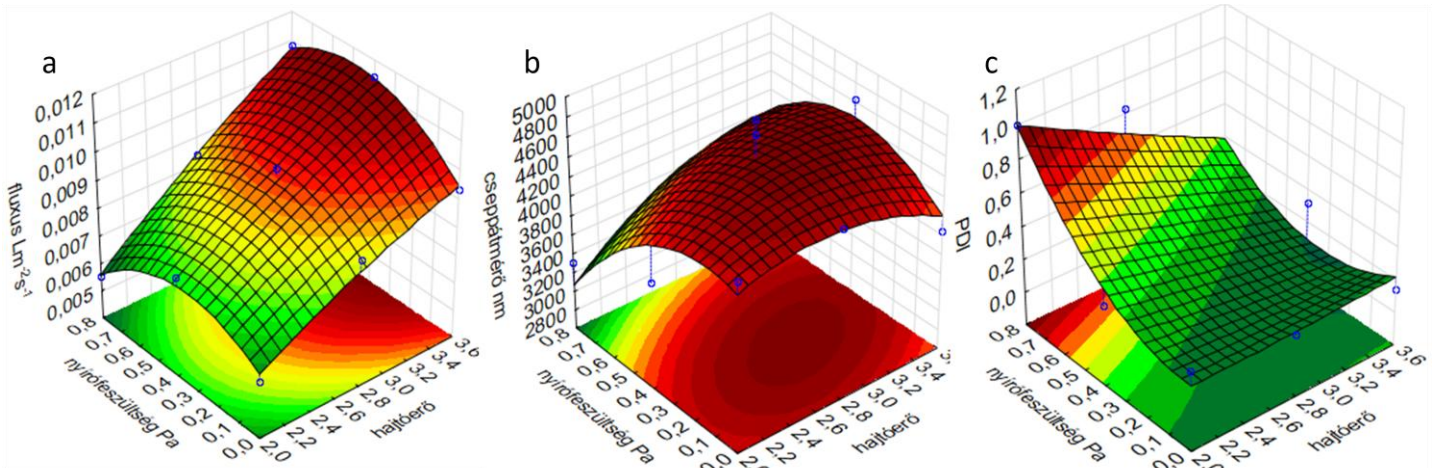
Modellalkotásnál a p érték segítségével vizsgáltam mennyire szignifikáns egy hatás, minél kisebb (< 0,05) annál jelentősebb. Ennek megfelelően megállapíthatjuk, hogy a fő hatások közül a hajtóerő lineáris tagjának (hajtóerő (L)), a nyírófeszültség négyzetes tagjának (nyírófeszültség Pa (Q)) és az interakciós tagnak (1Lby2L) van jelentős hatása a **fluxus nagyságára** statikus keverő alkalmazásával és alkalmazása nélkül egyaránt. A hajtóerő négyzetes tagjának (hajtóerő (Q)) fluxusra gyakorolt hatása minkét esetben kevésbé jelentős ($p > 0,05$). Továbbá a nyírófeszültség lineáris tagjának (nyírófeszültség (L)) fluxusra gyakorolt hatása elhanyagolhatóan kicsi statikus keverő alkalmazása nélkül.

Az **átlagos cseppátmérő** esetét vizsgálva, a kapott eredmények szerint a műveleti paraméterek nincsenek rá jelentős hatással, az együtthatók p értéke 0,05-nél nagyobb az összes hatásonál (9. táblázat). Következésképpen azt mondhatjuk, hogy a cseppátmérőt kevésbé befolyásolták az üzemi paraméterek. Főként a membrán paramétereitől függ: a membrán pórusméretétől annak eloszlásától, eltömődésétől, aktív pórusok mennyiségétől és a membrán anyagától. Mindemmellett megállapíthatjuk, hogy a szűkítő jelenléte nem befolyásolta számottevően a keletkező cseppek méretét.

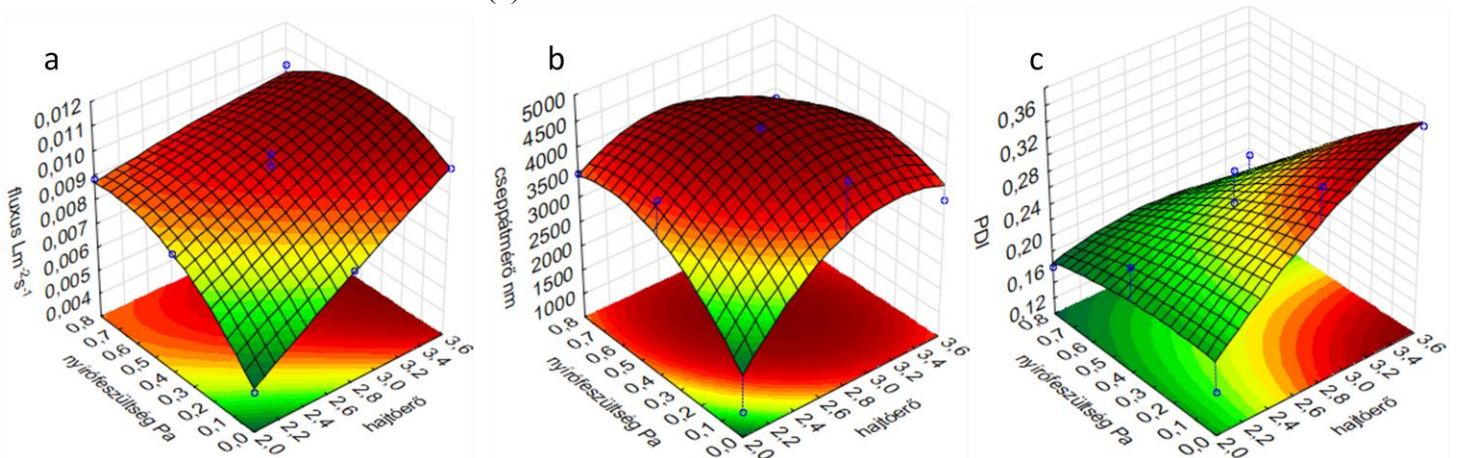
Az eredmények azt is mutatják, hogy a **PDI értékére** elsősorban a nyírófeszültség van befolyással statikus keverő alkalmazása nélkül és szűkítőt alkalmazva egyaránt (8. táblázat). Mindkét esetben a nyírófeszültség lineáris tagja (nyírófeszültség (L)) gyakorol hatást szignifikánsan a PDI értékére.

4.1.1.4. Hatásfelületek grafikus szemléltetése

Az 31. és 32. ábrák felszín diagramjai a hajtóerő és a nyírófeszültség elméleti paraméterek, fluxusra, átlagos cseppátmérőre és PDI-re gyakorolt hatását szemléltetik statikus keverő alkalmazása nélkül (31.a-c. ábra) és statikus keverővel (32.a-c. ábra) kombinálva.



31. ábra: A hajtóerő és a nyírófeszültség hatása a fluxusra (a), átlagos cseppátmérőre (b), PDI-re (c) statikus keverő alkalmazása nélkül



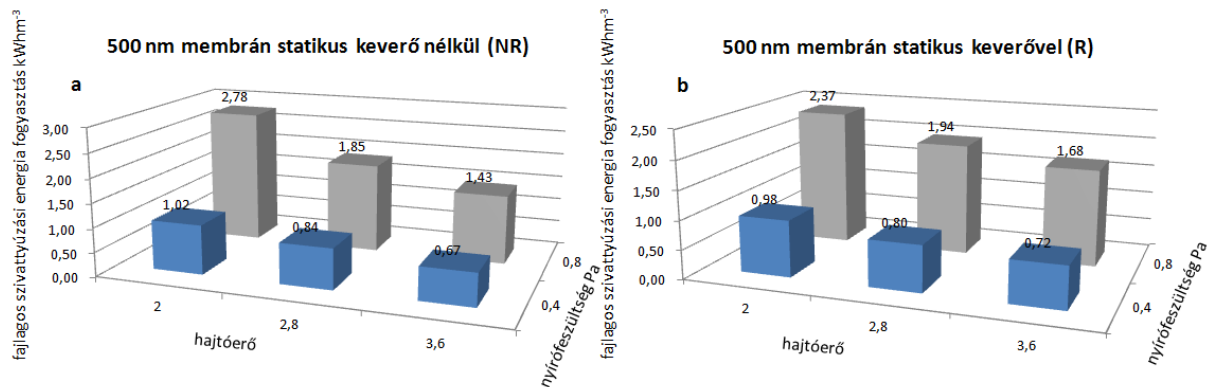
32. ábra: A hajtóerő és a nyírófeszültség hatása a fluxusra (a), átlagos cseppátmérőre (b), PDI-re (c) statikus keverővel kombinálva

A **fluxus** esetét (31.a és 32.a ábrák) vizsgálva megállapíthatjuk, hogy a hajtóerő növelésével a fluxus egyenesen nőtt, hiszen a membrán emulzifikálás nyomás gradiens által irányított művelet, a hajtóerő a transzmembrán nyomáskülönbség növelésével nő. Másfelől megállapíthatjuk, hogy a nyírófeszültség (gyakorlatban a térfogatáram) szintén legalább olyan intenzív hatással van a fluxusra, mint a hajtóerő. Ennek valószínűsíthető oka az áramlási sebességgel magyarázható, ami megakadályozza az olajcseppek felhalmozódását a membrán felületén, növelve ezzel a fluxust. A két faktor kölcsönhatása is megfigyelhető, ami abból is

látszik, hogy a felület csavarodott. Statikus keverővel kombinálva a 32.a ábrán a következtetések hasonlóak, a hajtóerő növeli a fluxust, míg ezzel szemben a nyírófeszültség esetében a középérték után ($\tau = 0,4$) a fluxus csökken. A 31.b és a 32.b ábrák felszíndiagramján a hajtóerő és a nyírófeszültség az **átlagos cseppátmérőre** gyakorolt hatását vizsgálhatjuk statikus keverő alkalmazása nélkül (31.b ábra) és statikus keverővel (32.b ábra) kombinálva. Az ábra azt mutatja, hogy statikus keverő használata esetén a hajtóerő és a nyírófeszültség növelésével az átlagos cseppátmérő nőtt. A két faktor kölcsönhatása sem hanyagolható el, a felület csavarodott. A 31.c és a 32.c ábrákon a hajtóerő és a nyírófeszültség együttes hatása figyelhető meg a **PDI** értékére. A 31.c ábrán látható, mikor nem alkalmaztam a statikus keverőt azt tapasztaltam, hogy a hajtóerő nem volt hatással a PDI-re csak maximális τ -nál, miközben a nyírfeszültség fontos tényező volt nagyfinomságú heterogén emulzió előállításához. Ezzel szemben statikus keverő alkalmazása esetén (32.c ábra) azt látjuk, hogy a hajtóerő növelésével a PDI értéke nőtt, viszont a nyírófeszültségnek nem volt jelentős hatása. Termelékenység szempontját figyelembe véve a javasolt műveleti paraméterek a következők: nyírófeszültség = 0,4 Pa, hajtóerő = 3,6 statikus keverő alkalmazása mellett, mivel ezek a feltételek nagy fluxust biztosítanak ($0,01082 \text{ Lm}^{-2}\text{s}^{-1}$) és az emulzió minősége is jó (cseppméret $\approx 3700 \text{ nm}$, PDI = 0,2-0,3).

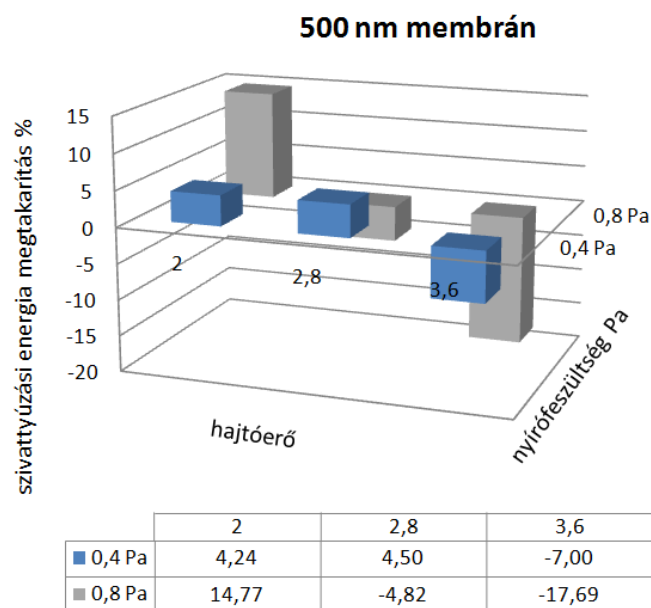
4.1.1.5. Szivattyúzási energiaszükséglet számítások

Gazdaságossági szempontból az egyik legfontosabb paraméter az energiafelhasználás, illetve ennek csökkentése az egyik legjelentősebb ipari cél. Kísérleteket végeztem a folytonos fázis áramlási viszonyainak a megváltoztatásával, a csőmembrán belsejébe helyezett spirális terelőlemezek (statikus keverő) alkalmazása révén. A szűkítő növeli a nyírófeszültséget a membrán fala mentén, így statikus keverőt alkalmazva alacsonyabb áramlási sebesség alkalmazásával is tudunk biztosítani ugyanakkora nyírófeszültséget. A számításokat a (15)-(17) képlet segítségével végeztem. Az eredmények (kivéve azok, amikor nem volt folytonos fázis áramoltatás ($Q_{\text{rec}} = 0 \text{ Lh}^{-1}$)) a 33. ábrán láthatók. Különböző hajtóerő és nyírófeszültség esetében mutatja az emulziókészítéshez használt fajlagos szivattyúzási energiamennyiséget (%) statikus keverő alkalmazása nélkül (a), és azokban az esetekben, amikor statikus keverőt alkalmaztam (b).



33. ábra: Fajlagos szivattyúzási energiafogyasztás (Jm^{-3}) a folytonos fázis keringtetéséhez statikus keverő alkalmazása nélkül (a) és statikus keverővel kombinálva (b)

Az energia megtakarítás mértékét a 34. ábra szemlélteti. A vizsgálatok eredményei lehetővé teszik, hogy megállapítsuk, hogy alacsony hajtóerő (2) esetén 4 illetve 14%-kal kevesebb energia szükséges a folytonos fázis és az emulzió keringtetéséhez statikus keverőt alkalmazva, mint anélkül. Viszont maximális hajtóerőnél (3,6) már fordítva igaz, a statikus keverővel szerelt csőmembrán 7 illetve 17%-kal igényel több munkát.

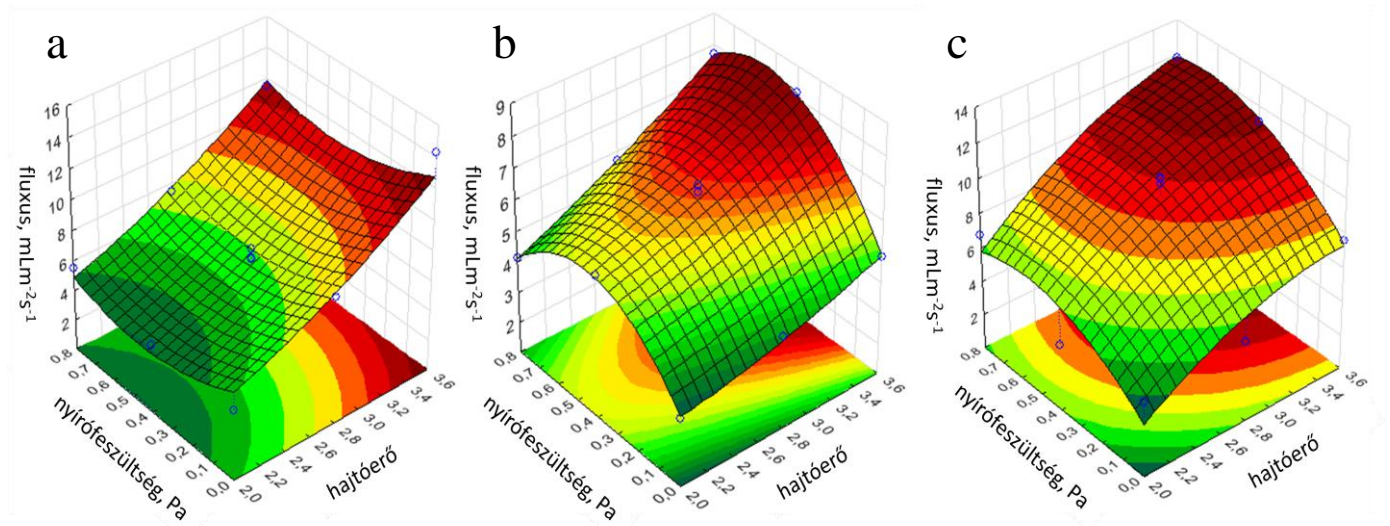


34. ábra: Szivattyúzási energia megtakarítás (%) a folytonos fázis keringtetéséhez a hajtóerő és a nyírófeszültség függvényében

4.1.2. 1,4 μm pórusméretű membránnal végzett kísérletek

4.1.2.1. Hatásbecslések a diszperz fázis fluxusára, az átlagos cseppátmérőre és a span értékére

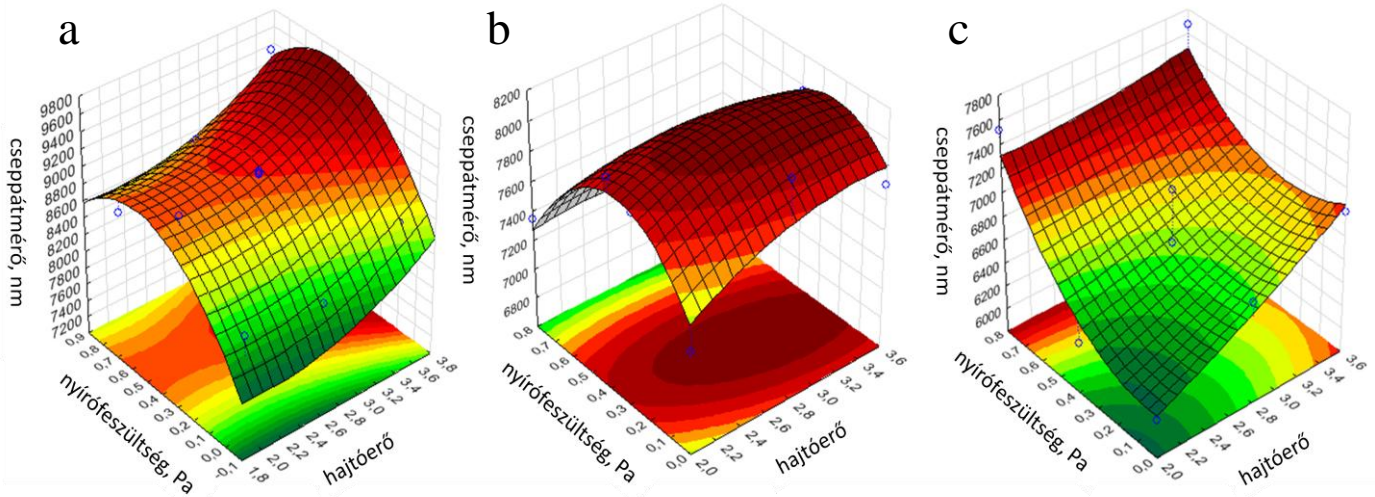
A 35., 36. és 37. ábrák felszín diagramjai a hajtóerő és a nyírófeszültség paraméterek diszperz fázis fluxusra (35. ábra), átlagos cseppátmérőre (36. ábra) és spanra (37. ábra) gyakorolt hatását szemléltetik statikus keverő alkalmazása nélkül (a), statikus keverő 1-gyel (b) és statikus keverő 2-vel (b) kombinálva. A 35. ábra segítségével megállapíthatjuk, hogy amikor statikus keverőt helyeztem a kerámia csőmembrán belsejébe az áramlás mintázata megváltozott. Azt tapasztaltam, hogy a hajtóerő állandó növelésével a **fluxus** együtt növekszik, mivel a transzmembrán nyomáskülönbség növelése növeli a folyamat hajtóerejét.



35. ábra: A hajtóerő és a nyírófeszültség hatása a diszperz fázis fluxusra: statikus keverő alkalmazása nélkül (a), statikus keverő 1-el kombinálva (b), statikus keverő 2-vel kombinálva (c)

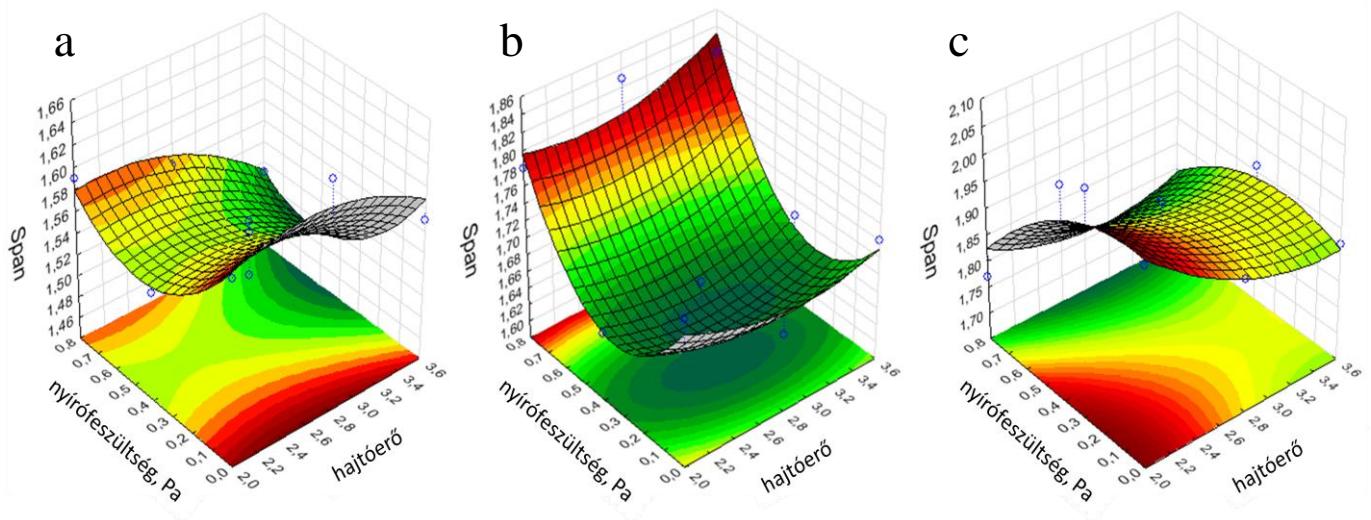
Másrészről a nyírófeszültség legalább olyan intenzív hatással van a fluxusra, mint a hajtóerő. Mindhárom esetben egy kicsit a két tényező kölcsönhatása is látható, a felületek kissé megcsavarodottak. Mindkét esetben, statikus keverő használata esetén, a 35.(b) és 35.(c) ábrákon ugyanazt lehet megfigyelni: a hajtóerő növeli a fluxust. Ennek valószínűsíthető oka szintén az áramlási sebességgel magyarázható, ami megakadályozza az olajcseppek felhalmozódását a membrán felületén, növelve ezzel a fluxust, mint ahogyan ugyanezt állapítottam meg az 500 nm pórusméretű membrán esetén. Ez a jelenség a középérték után ($\tau = 0,4 \text{ Pa}$) épp ellenkezőleg figyelhető meg, a fluxus csökken.

A 36. ábra felszín diagramjai a hajtóerő és a nyírófeszültség **átlagos cseppátmérőre** gyakorolt hatását szemléltetik statikus keverő alkalmazása nélkül (a), statikus keverő 1-gyel (b) és statikus keverő 2-vel (b) kombinálva.



36. ábra: A hajtóerő és a nyírófeszültség hatása az átlagos cseppátmérőre: statikus keverő alkalmazása nélkül (a), statikus keverő 1-el kombinálva (b), statikus keverő 2-el kombinálva (c)

Az ábra világosan mutatja, hogy a hajtóerő növelésével nőttek az átlagos cseppátmérő értékei statikus keverő alkalmazásától függetlenül. Azonban a nyírófeszültség hatása eltérő viselkedést mutat mindhárom esetben. Statikus keverő 2-t alkalmazva a nyírófeszültség növelésével az átlagos cseppátmérő nőtt, azonban szűkítő nélkül a középérték után ($\tau = 0,4$ Pa) a cseppek mérete közel állandó, ezzel szemben statikus keverő 1-gyel kombinálva a rendszert a cseppek mérete csökkent. A két tényező kölcsönhatása egyik esetben sem elhanyagolható, jelentős hatással van a keletkező cseppek méretére, amely abból látható, hogy a felületek csavarodottak. A 37. ábra a hajtóerő és a nyírófeszültség együttes hatását szemlélteti a **span** értékére statikus keverő alkalmazása nélkül (a), statikus keverő 1-gyel (b) és statikus keverő 2-vel (b) kombinálva. Megfigyelhető, hogy a hajtóerő és a nyírófeszültség meghatározó tényezők a keletkező emulzió minőségére vonatkozóan. A két faktor kölcsönhatása is jelentős: a felszíndiagramok csavarodottak. Továbbá megállapítható, hogy a hajtóerő kevésbé befolyásolja a span értékét, mint a nyírófeszültség. Az első két esetben, statikus keverő alkalmazása nélkül és statikus keverő 1-gyel kombinálva a középérték után ($\tau = 0,4$) a nyírófeszültség növelésével a span értéke nőtt, ezzel szemben statikus keverő 2-t használva csökkent.



37. ábra: A hajtóerő és a nyírófeszültség hatása a spanra: statikus keverő alkalmazása nélkül (a), statikus keverő 1-el kombinálva (b), statikus keverő 2-el kombinálva (c)

Termelékenység szempontját figyelembe véve a javasolt műveleti paramétereket a következőképpen határoltam be: nyírófeszültség = 0,4 Pa, hajtóerő = 3,6 statikus keverő 2 alkalmazása mellett, mivel ezek a feltételek nagy fluxust biztosítanak ($12 \text{ mLm}^{-2}\text{s}^{-1}$) és az emulzió minősége is jó (cseppméret $\approx 6800 \text{ nm}$, span = 1,85).

4.2. TERMÉKFEJLESZTÉSI KÍSÉRLETEK EREDMÉNYEI

A termékfejlesztési kísérletek keretében, két különböző típusú, élelmiszeripari emulzió gyártástechnológiáját dolgoztam ki és gyártottam le ME eljárással. A következő alfejezetben az O/V típusú emulziógyártás eredményeit ismertetem, azt követően pedig a V/O típusú emulzióét.

4.2.1. Likörgyártás membrán emulzifikálással

4.2.1.1. Érzékszervi teszt

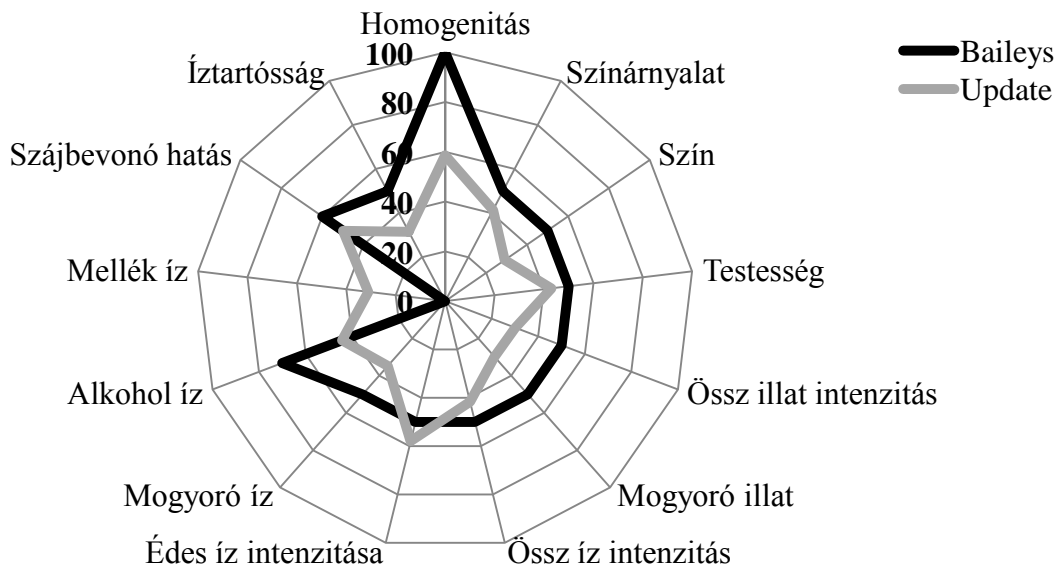
A ME eljárással előállított hipoallergén (tejmentes) krémlikőralapként felhasználható, O/V típusú emulzióból, az előkísérletek során kialakított recept alapján likőrt készítettem. Majd a készített terméket érzékszervi bírálatnak vettem alá. A teszt során, az elkészített likőrt egy kereskedelmi forgalomban kapható termékkel hasonlították össze a bírálók. A referencia termék az ismert Baileys termékcsaládogyorólikőrje volt, ami prémium kategóriásnak számít a maga nemében. Azért esett a választás erre aogyoróízű termékre, mert a kísérletek során az ízesítéshez én isogyoróaromát használtam, és az olaj fázistogyoróolaj képezte. Különböző íz, illat és színbeli tulajdonságokban vettem össze a piacon lévő

terméket a membrán emulzifikálással készített likőrrel. Összesen 13 paramétert vizsgáltam és a bíráló csoport 16 fős volt. Az 10. táblázat tartalmazza a teljes tulajdonságlistát a 3. melléklet pedig az érzékszervi bírálati lapot. Minden tulajdonság kapott egy referencia értéket egy 100-as skálán, ahol a Baileys likőr paramétereit rögzítettük.

10. táblázat: Érzékszervi teszt tulajdonságlistája

Tulajdonság	Baileys
Homogenitás*	100
Színárnyalat	50
Szín*	50
Testesség	50
Össz illat intenzitás*	50
Mogyoró illat*	50
Össz íz intenzitás*	50
Édes íz intenzitása	50
Mogyoró íz*	50
Alkohol íz*	70
Mellék íz*	0
Szájbevonó hatás	60
Íztartósság*	50

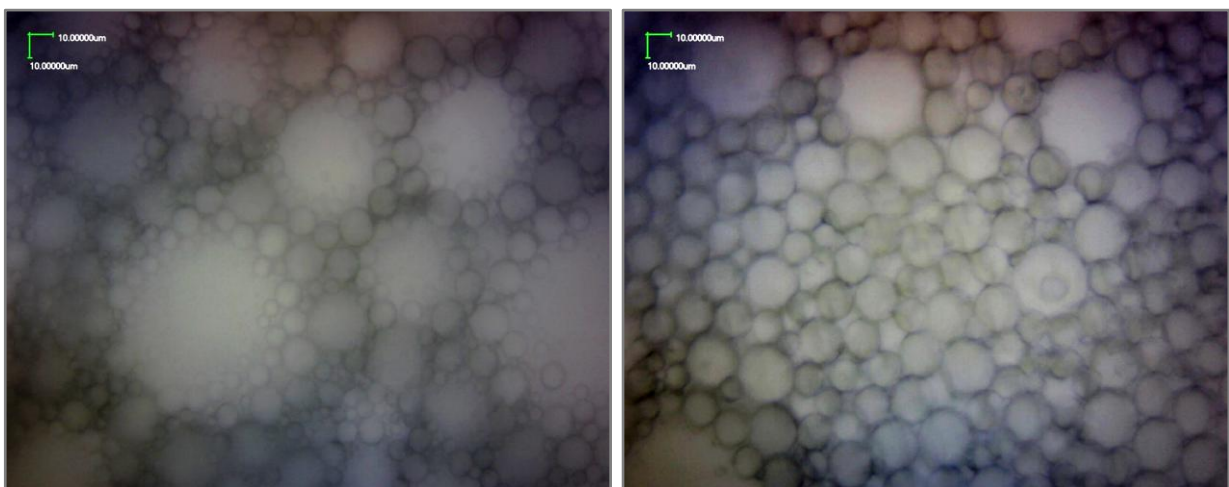
A referencia értékhez képest adott minden bíráló egy szubjektívet. Például, ha a Baileys likőrnél sárgább volt színben a teszt likőr, akkor 50 alatti számot adott a bíráló mivel a referencia 50-es értéket képviselt és a 0-hoz a sárga a 100-hoz pedig a barna színt rendeltem. Az összes tulajdonság esetében, ANOVA táblázat segítségével vizsgáltam, hogy abban a tulajdonságban szignifikáns eltérés van-e a két minta között. Minden esetben $p=0,05$ értékkel számoltam. Szignifikáns különbséget a 9. táblázat *-gal jelölt tulajdonságaiban találtam. Tehát a színárnyalatban, testességben, az édes íz intenzitásában és a szájbevonó hatásban nem tudtak szignifikáns különbséget felmutatni a bírálók. Ezekben a tulajdonságokban sikerült elérni a termékfejlesztés során a nehezebb megkülönböztetést a prémium Baileys likőrrel szemben. A 38. ábrán láthatjuk a két likőr teljes érzékszervi profilját és a köztük lévő eltéréseket. A ME eljárással készített likőr az „Update” fantázianevevet kapta. A legnagyobb különbség a homogenitásban jelentkezett. Ez a tulajdonság nagyban összefügg a termék stabilitásával. Ezt a bírálók szintén jelezték, megadhattak egyéb észrevételeket is a mintákkal kapcsolatban, és legtöbbször a készített termék stabilitásával kapcsolatosan merültek fel észrevételek. Egy későbbi, újabb teszt során ezen a tulajdonságon próbáltam meg javulást elérni különböző adalékanyagok hozzáadásával. A stabilitással kapcsolatosan kibővítettem a vizsgálatot.



38. ábra: A két likőr minta érzékszervi profilja

4.2.1.2. Emulzióstabilitás vizsgálatok

Az elkészült likőr stabilitását többféleképpen vizsgáltam. Egyszerű vizuális úton stopper segítségével, mikroszkópos vizsgálattal és műszeres úton a Malvern Zetasizer Nano mérőműszerrel. A konkrét vizsgálatok a likőralapként felhasznált ME eljárással készített O/V emulzióra és sima keveréssel készített emulzióra vonatkoztak. Míg a cél egy stabil emulzió előállítása volt sajnálatos módon a stabilitás pár órára korlátozódott a membrán használata ellenére. Természetesen hosszabb ideig stabil maradt a ME eljárással készített emulzió a sima keveréssel készítettével szemben. A mikroszkópos képeken (39. ábra) látszik a hagyományos keveréssel és a membrános eljárás különbsége a cseppek méretét illetően.



39. ábra: O/V Emulzió sima keveréssel és membránnal

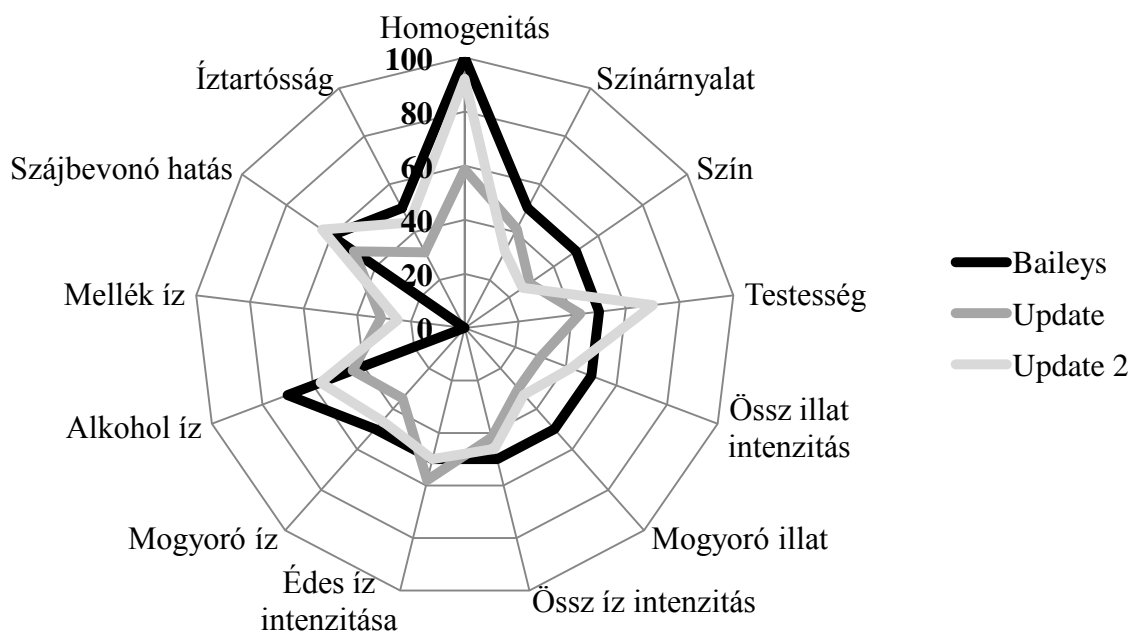
A keverős módszerrel nagyobb és kevésbé homogén emulziós cseppeket értem el. Ezzel szemben a membrán emulzifikálás segítségével sikerült kisebb cseppméretet és sokkal homogénebb O/V emulziót készíteni. Műszeres úton a líkőralapként használt emulzió zéta-potenciál értékét vizsgáltam. A tapasztalatok alapján, ha a mért érték nagyobb, mint +30 mV vagy kisebb, mint -30 mV akkor tekinthető az emulzió stabilnak. A méréseim során a Malvern Zetasizer Nano műszerrel kapott eredményeim -13,37 mV és -15,34 mV. Így a műszeres mérés is alátámasztotta, hogy az emulzió nem stabil.

Az emulzió stabilabbá tételéhez különböző adalékanyagok hozzáadásából eredő vizsgálatokat végeztem. A pH állítás kapcsán citromsavat (CA) és nátrium-hidroxidot (NaOH), valamint különböző sűrítő és stabilizálószerket, etilcellulózt (EC, E462), hidroxipropil-cellulózt (HPC, E463) és karboximetil-cellulózt (CMC, E466) használtam. Különböző koncentrációban és kombinációban adtam hozzá az emulzióhoz, majd vizsgáltam annak stabilitását műszeresen és vizuális megfigyeléssel. A vizsgálatok eredményeit a 11. táblázat tartalmazza.

11. táblázat: Adalékanyagok hozzáadásából eredő stabilitásvizsgálatok

adalékanyagok	pH	zéta-potenciál, mV	stabilitás	vizuális megfigyelés
semmi	6,45	-13,37	INSTABIL	INSTABIL
0,1% CA	3,13	-12,87	INSTABIL	INSTABIL
1% CA	2,20	-12,76	INSTABIL	INSTABIL
0,1% EC	6,25	-27,03	INSTABIL	INSTABIL
1% EC	6,65	-25,23	INSTABIL	INSTABIL
0,1% CMC	6,40	-22,40	INSTABIL	INSTABIL
1% CMC	6,16	-9,80	INSTABIL	STABIL
0,1% NaOH	11,81	-50,07	STABIL	INSTABIL
1% NaOH	13,25	-15,53	INSTABIL	INSTABIL
3% EC	6,21	-22,90	INSTABIL	INSTABIL
3% CMC	6,52	-7,38	INSTABIL	INSTABIL
0,1% NaOH 1% CMC	9,83	-10,74	INSTABIL	INSTABIL
1% CMC	6,16	-19,28	INSTABIL	STABIL
0,1% CMC	6,40	-14,67	INSTABIL	INSTABIL
semmi	6,64	-15,34	STABIL	INSTABIL
0,1% NaOH	11,81	-71,83	STABIL	INSTABIL
1% CA	2,20	-19,87	INSTABIL	INSTABIL
0,1% CMC 0,9% HPC	6,58	-8,17	INSTABIL	INSTABIL
1% HPC	6,56	-8,17	INSTABIL	STABIL
1% CMC 0,3% NaOH	6,78	-12,00	INSTABIL	STABIL
0,25% CMC 0,25% HPC	6,94	-0,53	INSTABIL	STABIL
0,25% CMC 0,25% HPC	6,42	-0,53	INSTABIL	STABIL
0,25% CMC 0,25% HPC 0,3% NaOH	7,03	-7,01	STABIL	STABIL

A zéta-potenciál eredmények nem minden esetben egyeztek meg a vizuális megfigyeléssel, a semleges pH elérése után kaptam műszeresen is kimutatható stabilitást. Arra a megállapításra jutottam, hogy az utolsó kombináció (0,25% CMC 0,25% HPC 0,3% NaOH) eredményezte a legjobb stabilitást. Műszeres vizsgálattal és vizuális megfigyeléssel egyaránt stabil maradt az emulzió 2 hetes tárolást követően is. A kísérletek szobahőmérsékleten zajlottak, de az elkészült végterméket hűtőszekrényben tárolva sem merült fel probléma az emulzió stabilitásának vonatkozásában. Az így továbbfejlesztett terméket ismételten érzékszervi bírálatnak vettem alá, az újabb termék az „Update 2” fantázianevet kapta. A bírálati szempontok azonosak voltak, ebben az esetben a bíráló csoport 17 fős volt. A 40. ábrán láthatjuk a bírálat eredményét, amiben feltüntettem a korábbi termék értékeit is az összehasonlíthatóság érdekében.



40. ábra: A likőr minták érzékszervi profilja

A bírálat eredményén látszik, hogy a továbbfejlesztett „Update 2” termék tulajdonságaiban jobban hasonlít a kereskedelmi forgalomban kapható termékhez, mint az adalékanyagmentes első termék. A korábban problematikus homogenitás tulajdonságot vizsgálva jelentős javulást értem el, az újabb terméket sokkal homogénebbnek ítélték a bírálók. Fontos megjegyezni viszont, hogy az érzékszervi bírálat jellegéből adódóan, a teszt a két minta közti különbséget jelzi. Nyilvánvalóan van különbség a két termék között, hiszen a piaci terméktől eltérően nem használtam tejszínt a gyártás során. Az alkoholtartalom a piaci termék esetében whiskyből

származik, ez a másik termék esetében tiszta alkohol. A készített termék édességét a xilit adja, nem pedig szacharóz, vagy egyéb cukorszármazék. A xilit energiataralma a szacharóz energiataralmának a fele, így akár csökkentett energiataralmúnak is nevezhető a termék (energiataralma a hozzá hasonló hagyományos élelmiszer energiataralmánál legalább 30%-kal kevesebb). Továbbá a készített termékben igen magas az olajtartalom, ami mellékízként jelentkezik. Ezt jeleztek is a bírálók, de a megismételt tesztek eredményeit nézve, ebben a tulajdonságban is javulás volt tapasztalható a termék továbbfejlesztését követően.

4.2.2. Salátaöntet gyártás membrán emulzifikálással

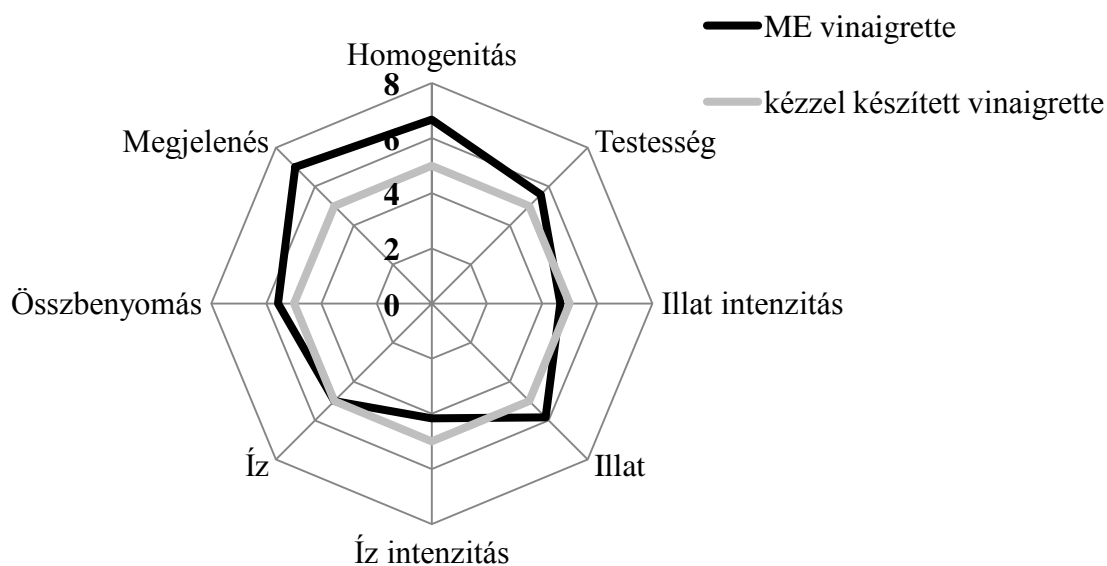
A termékfejlesztési kísérletek másik terméke egy V/O típusú salátaöntet, ami olajba történő ecet diszpergálással készült. A termék tesztelése szintén érzékszervi bírálat segítségével történt, amelynek keretében membrán emulzifikálással és kézi habverővel készített vinaigrette mintát hasonlítottak össze a bírálók. A teszt célja különböző íz, illat és színbeli tulajdonságokban történő összehasonlítás volt a hagyományos módon és a ME eljárással készített termékek között. A termékek összetétele megegyezett, az elkészítési módban volt egyedül különbség.



41. ábra: A hagyományos módon és a ME eljárással készített termékek érzékszervi paramétereinek szerinti megkülönböztethetőségének megállapítására végzett érzékszervi bírálat

Összesen 8 paramétert (homogenitás, testesség, illat, illat intenzitás, íz, íz intenzitás, összbenyomás, megjelenés) vizsgált a 12 fős bíráló csoport. A 4. melléklet tartalmazza az érzékszervi bírálati lapot. Mind a 8 tulajdonságnál értékelték a mintákat 1-10-ig tartó skálán. A hagyományos módon készült mintához hasonlították a ME eljárással készítettet. Az 5-ös érték (referencia érték) jelentette, hogy a minták megegyeznek. Például, ha a bíráló a hagyományos módon gyártott termékénél homogénebbnek találta a ME eljárással készített

mintát, akkor 5-nél nagyobb értéket adott, hasonlóképpen, ha kevésbé intenzív illatúnak, akkor 5-nél kisebbet. A bírálólat eredménye a 42. ábrán látható.



42. ábra: A vinaigrette minták érzékszervi profilja

Mind a 8 tulajdonság esetében, ANOVA táblázat segítségével vizsgáltam, hogy abban a tulajdonságban szignifikáns eltérés van-e a két minta között. A testesség, az íz, az illat és összbenyomás tulajdonságokban nem tudtak, viszont a homogenitás és a megjelenés tulajdonságokban tudtak szignifikáns különbséget megállapítani a bírálók. A vizsgálat eredményeként nincs szignifikáns különbség a két különböző eljárással készített termék között, de a ME eljárással készült termék magasabb pontszámot kapott a homogenitás, a testesség, az összbenyomás és a megjelenés tulajdonság esetén. Mindemellett az íz tulajdonságban egyáltalán nem különböznek a bírálólat szerint.

4.3. MEMBRÁNTECHNIKÁN ALAPULÓ MIKROKAPSZULÁZÁS VIZSGÁLATA

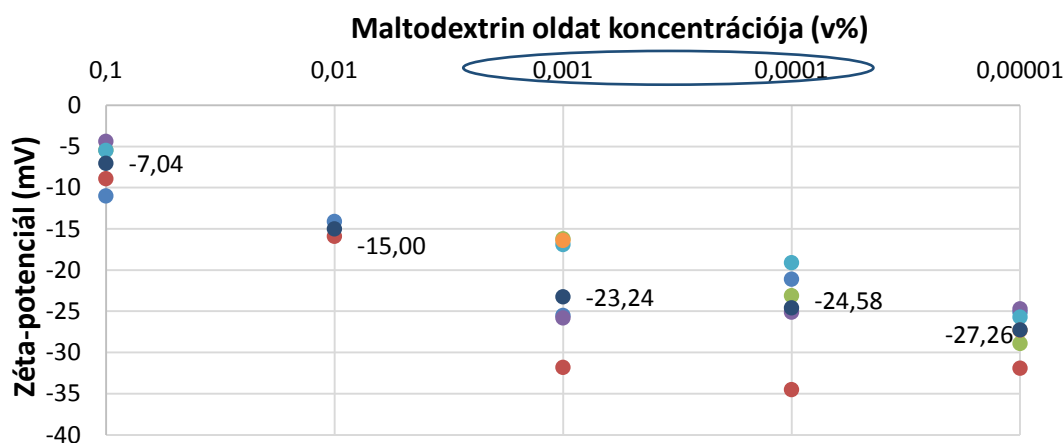
4.3.1. Falanyagok kiválasztása, vizsgálata, karakterizálása

A makromolekulákat tartalmazó vizes oldatokat és szuszpenziókat vizsgálva értékes információkat kaptam néhány kolloidális tulajdonságukról. Tapasztalataim szerint a maltodextrin feloldása volt a legegyszerűbb a vizes közegben. A HPC feloldásánál már nehézségekbe ütköztem, mivel a HPC kémiai természeténél fogva könnyen sűrűsödött. Végül 2-3 h intenzív kevertetést követően homogén oldatot kaptam ebben az esetben is. A két

keményítőtípus már látszólag sem alkotott stabil rendszert a vízzel. Ezek a szuszpenziók először zavarosak voltak, majd rövid időn belül kiüledtek a keményítőrészekkék.

4.3.1.1. Zéta-potenciál meghatározása

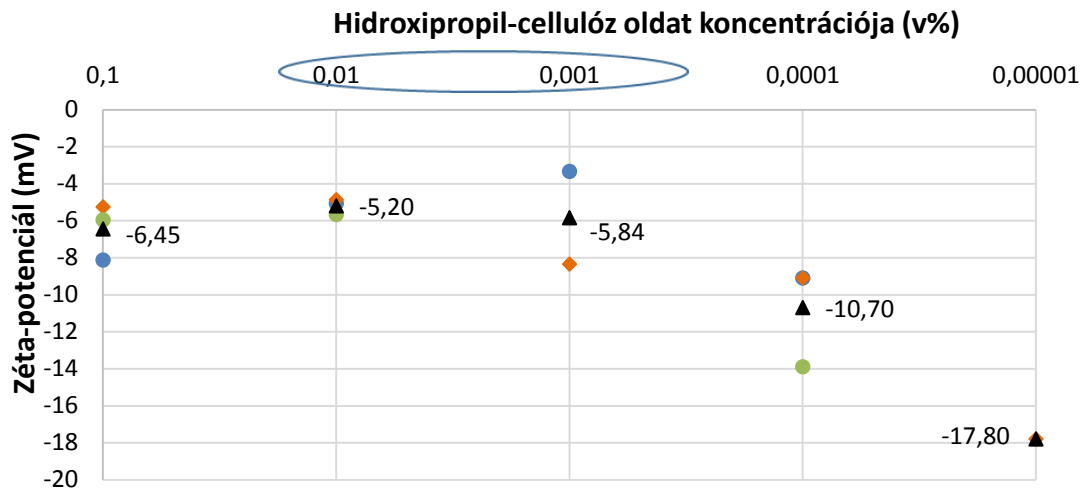
A saját mérési eredményeim is alátámasztják a tényt, hogy a zéta-potenciál koncentrációfüggő paraméter (TANTRA 2010). A 43.-46. ábra diagramjai illusztrálják a négy anyag (maltodextrin, HPC, burgonya és kukoricakeményítő) oldataira, ill. szuszpenzióira kapott, koncentrációként eltérő eredményeket. Az egyes koncentrációkhoz tartozó átlagértékeket feltüntettem a grafikonokon. A **maltodextrin** oldat szemmel láthatóan stabil, a négy vizsgált anyag esetében ezt feltételeztem a legstabilabbnak. A mérési eredmények (43. ábra) azt mutatják, hogy 0,1%-os oldat mért zéta-potenciálja -7,04 mV, ami az előbbi megállapítás szerint az instabil régióba esik.



43. ábra: Mért zéta-potenciál értékek különböző maltodextrin koncentrációjú oldatok esetében

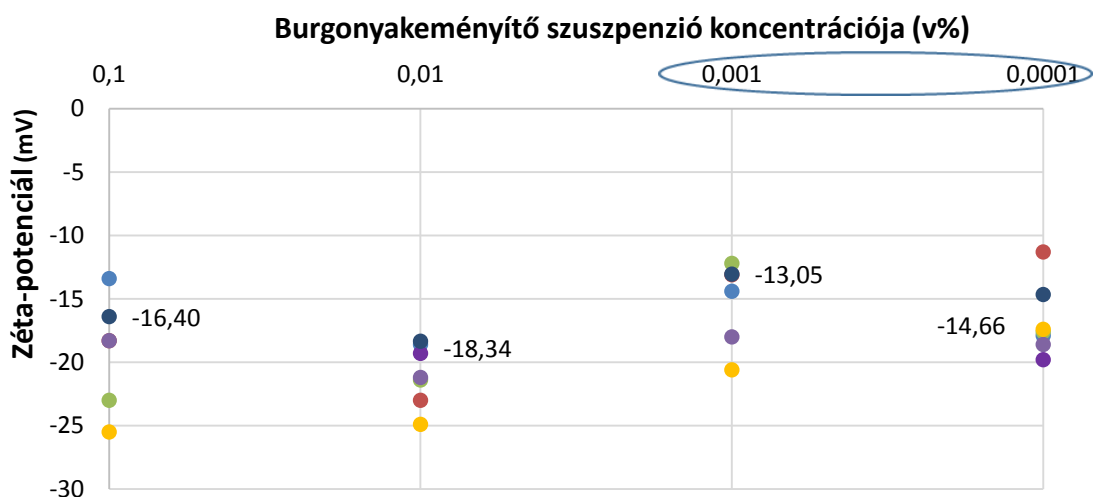
Növekvő hígítás mellett a maltodextrin oldat zéta-potenciál értéke egészen -27,26 mV-ig csökken. Ez azt jelenti, hogy a taszítás erősebb a részecskék között, és töményebb oldatokban a részecskék elektrosztatikus ereje nem elég nagy ahhoz, hogy kellőképpen távol kerüljenek egymástól, ami aggregálódáshoz vezet. Hígítás során viszont nő a távolság a részecskék között, kisebb a lehetőség az aggregálódásra. A zéta-potenciál értékének csökkenése mutatja, hogy a hígítás kedvező hatással van a stabilitásra. A maltodextrin oldat -27,26 mV értékkel már közel stabilnak mondható 10^{-5} % koncentrációban. A **HPC** esetében magasabb zéta-potenciál értékeket mértem, mint a maltodextrin mérésekor (44. ábra). A 0,1%-os oldaté -6,45 mV, és ennek az egyszeres és a kétszeres hígítása sem tér el jelentősen: -5,2 mV és -5,84 mV. Megállapítható, hogy ebben a koncentrációtartományban nincs különbség a részecskék zéta-potenciáljában. A hígítás 10^{-4} %-nál jutott szerephez, mert itt fele akkora, -10,7 mV-ra csökkent, ami nem elég negatív ahhoz, hogy stabilnak tekintsük a HPC oldatot. 10^{-5} %-nál

még szembetűnőbb a zéta-potenciál csökkenése (-17,8 mV), de ebben a koncentrációban már bizonytalan a mérés. 1-2 napos állást követően bebizonyosodott, hogy a HPC oldat a mérési eredményeknek megfelelően instabil, és hajlamos az aggregálódásra, mert a molekulák láthatóan összetapadtak, szemmel látható láncokat alakítottak ki.



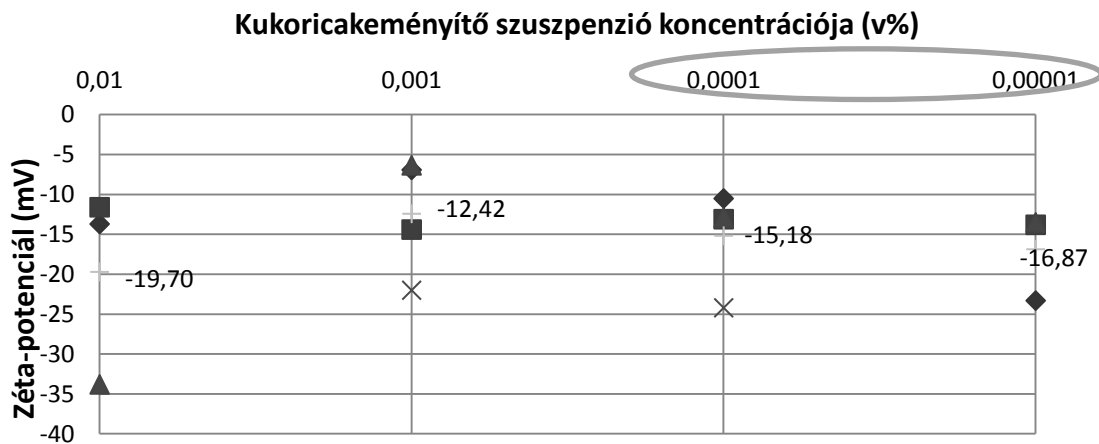
44. ábra: Mért zéta-potenciál értékek különböző HPC koncentrációjú oldatok esetében

A **burgonyakeményítő** részecskéinek zéta-potenciálja nem mutatott szignifikáns növekedést, sem csökkenést a hígítással (45. ábra). 0,1%-nál az átlag zéta-potenciál értéke -16,4 mV, 0,01%-nál pedig 2 mV-tal kisebb. Ennél hígabb szuszpenziót vizsgálva, az előzőekkel ellentétben, növekedés tapasztalható: a zéta-potenciál 5 mV-tal nagyobb. 10^{-4} %-nál viszont újból csökkenés jelentkezik, de a -14,66 mV szintén az instabil tartományba esik.



45. ábra: Mért zéta-potenciál értékek különböző burgonyakeményítő koncentrációjú szuszpenziók esetében

A kukoricakeményítő zéta-potenciálját 10^{-2} - 10^{-5} % között határoztam meg, de a hígítás során nem tapasztaltam nagymértékű változást (46. ábra). Kis arányú csökkenés ugyan megmutatkozik az értékekben, de mindvégig az instabil tartományban maradnak. 10^{-2} - 10^{-5} % közötti híg szuszpenziók zéta-potenciálja átlag -16 mV.



46. ábra: Mért zéta-potenciál értékek különböző kukoricakeményítő koncentrációjú szuszpenziók esetében

A grafikonokon jelöltem minden makromolekula esetében, hogy az előállított oldatok, ill. szuszpenziók zéta-potenciálja milyen hígításban független a koncentrációtól. A mért zéta-potenciál értékek csak az oldat adott pH-ján érvényesek. Ezért megmértem az oldatok és szuszpenziók pH-ját is. Különböző koncentrációban nagyjából ugyanazt az értéket kaptam mindegyik esetében. Mind a négy szénhidrát pH=4 körül volt.

12. táblázat: A szénhidrátoldatok pH-ja

ANYAG	BURGONYAKEMÉNYÍTŐ	KUKORICAKEMÉNYÍTŐ	HPC	MALTODEXTRIN
pH [-]	4,3-4,5	4,2-4,4	3,9-4,0	3,9-4,0

4.3.1.2. Molekulatömeg meghatározása

Az ajánlott minta koncentráció elméletileg $0,25$ - 1 gL^{-1} közötti, de ilyen tartományban végezve a meghatározást az adatok nagymértékű szórást mutatnak, és a mérési eredmények alacsony korrelációs együtthatóval rendelkeznek. Ezért pontosabbnak találtam, ha hígítási sort készítek. A hígabb oldatok molekulatömegének meghatározásától haladtam a töményebb oldatok molekulatömegének meghatározásáig. A 5. számú melléklet mutatja a grafikonokat, amelyeken látszódnak az adott koncentrációkhoz rendelt intenzitás és a $Kc \cdot R_{\theta}^{-1}$ értékek, a végső molekulatömeg eredményeket a 13. táblázatban foglaltam össze.

13. táblázat: A vizsgált szénhidrátok molekulatömege

szénhidrát	MD (kDa)	R ²
maltodextrin	59 ± 6	1,00
HPC	1020 ± 440	0,97
burgonyakeményítő	1020 ± 120	1,00
kukoricakeményítő	496 ± 97	0,87

A négy makromolekula közül a maltodextrinnek a legkisebb a molekulatömege, $59,1 \pm 6,85$ kDa $R^2=1,0$ korrelációs koefficienssel. A hidroxipropil-cellulóz molekulatömege 1020 ± 443 kDa $0,97$ korrelációs együtthatóval. Ez az eredmény egy viszonylag széles tartományt lefed ($577-1463$ kDa). A HPC átlagos molekulatömege a csomagolás szerint kb. 100 kDa, és az anyag kevesebb, mint 5% arányban szennyeződéseket tartalmazhat. Az egy nagyságrenddel való eltérést részben a szennyeződésekkel magyarázom, ill. a molekulák könnyű aggregálódására következtetek belőle. Megjegyzendő az is, hogy az anyagok többségét nem egyetlen molekula építi fel, hanem több, különböző polimerizációs fokú molekula. Így a makromolekulák nagyságának és molekulatömegének jellemzésére mindössze átlagos mennyiségeket használhatunk. A keményítőrészecskék esetében a maltodextrin és a HPC molekulatömegénél nagyobb molekulatömeget becsültem, mert a gravitációs erőnek köszönhetően látszólag rövid időn belül kiüledtek a főzőpohár alján. Homogén keményítőoldatokat ugyan nem lehetett előállítani (csak szuszpenziókat), de a molekulatömeg meghatározást erre a két makromolekulára is elvégeztem. A burgonyakeményítőre kapott molekulatömeg 1020 ± 120 kDa (korrelációs együttható $0,998$). Ez azt jelenti, hogy a burgonyakeményítő molekulatömege nagyjából megegyezik a HPC molekulatömegével, de nem olyan széles a tartomány. A kukoricakeményítő molekulatömege 496 ± 97 kDa. Korrelációs koefficiens $0,87$. A négy makromolekula molekulatömegét összehasonlítva a burgonyakeményítő rendelkezik a legnagyobb molekulatömeggel, amit aztán a kukoricakeményítő molekulatömege követ kb. fele akkora nagysággal. A legkisebb a maltodextrin, 59 ± 6 kDa-al. A molekulatömeg mérésekor az oldatban és szuszpenzióban úszó molekulák, aggregátumok, láncok méretét együttesen mértem, tehát nem garantált, hogy teljesen oldott, egyedi, különálló molekulák tömegét határoztam meg (pl.: HPC esetében).

4.3.1.3. Részecskeméret meghatározása

A részecskeméretet a zéta-potenciálhoz hasonlóan érdemes különböző koncentrációban vizsgálni. A feladat meg is követelte ezt, mert a mért adatok jelentős mértékben szórtak egy-egy koncentráció esetében. A mért részecskeméret és diszperzitásfok értékeket a 14. és a 15. táblázatban foglaltam össze. Az egyes koncentrációknál átlagot is vontam. PDI a polidiszperzitás index rövidítése, olyan dimenziómentes szám, ami a részecskeméret eloszlást jellemzi. A módszer 0-1 között állapítja meg a PDI mértékét. Kis PDI érték reprezentálja a rendszer monodiszperzitását. Ha $PDI > 0,4$, a rendszert polidiszperznek tekintjük. A minták többsége meglehetősen polidiszperz. Számos esetben nem egy csúcs jellemezte a részecskeméretet, amiből arra következtettem, hogy jellemzően több frakció építi fel ezeket az anyagrendszereket, mely tartalmaz különálló és összekapcsolódó molekulákat is. A mért átmérő nagyobb lehet a valós részecskeátmérőnél, mert vizes közegben a molekulák hidratációra képesek, a módszer pedig a hidratált részecske hidrodinamikai átmérőjét határozza meg. A hígítással a minták egyre monodiszperzebbek lettek. A maltodextrin átlag részecskemérete 170 nm, miután $0,01 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ és $0,001 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ koncentrációban is értékelhető volt a molekulaméret meghatározás. A HPC esetében csak a $0,01 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ koncentrációban volt értékelhető a mérés. Piros keretben található a szoftver által „jó”-nak minősített adatok. A HPC átlag részecskemérete: 259,15 nm.

14. táblázat: Részecskeméret és diszperzitásfok I. Maltodextrin és HPC

Maltodextrin				HPC			
g·L ⁻¹	d (nm)	dátl (nm)	PDI	g·L ⁻¹	d (nm)	dátl (nm)	PDI
0,01	246	225,85	0,311	0,01	255,5	259,15	0,212
	205,7		0,3		262,5		0,194
0,1	151,9	152	0,235	0,1	240,5	240,5	0,484
	152,1		0,225		240,5		0,484
1	161,2	127,765	0,321	1	46,96	47,22	0,655
	94,33		0,216		47,48		0,661
10	6,43	12,671	0,295	10	192,7	213,95	0,81
	6,241		0,283		235,2		0,814

A burgonyakeményítő részecskeméretét nem sikerült meghatározni egyetlen hígításban sem, mert túl polidiszperz volt az előállított szuszpenzió, $PDI > 0,4$, ezért az átlagméret is egy durva becslés. Az eredmények nagyon szórtak, átlagolva az összes mérési eredményt 3269 nm-t kaptam. A kukoricakeményítő átlag részecskemérete 1912 nm az értékelhető mérésekből. Ennél a méréssorozatnál megfigyelhető, hogy az ismételt mérések esetében az időben későbbi

mérések egyre csökkenő részecskeméretet eredményeztek. Ez azért volt, mert a nagyobb átmérőjű részecskék a gravitációs erő hatására gyorsan kiüledtek a kúvetta aljára, míg a kisebb részecskék még egy darabig lebegtek a szuszpenzióban. A gyorsan kiüledő makromolekulák zavarhatták a mérést a burgonyakeményítő esetében is.

15. táblázat: Részecskeméret és diszperzitásfok II. Keményítők

Burgonyakeményítő				Kukoricakeményítő			
$g \cdot L^{-1}$	d (nm)	$d_{\text{átl}}$ (nm)	PDI	$g \cdot L^{-1}$	d (nm)	$d_{\text{átl}}$ (nm)	PDI
0,01	647,7	719,8	0,557	0,001	728,7	653,75	0,628
	565,2		0,484		578,8		0,597
	936,8		0,671	0,01	4427	5401,5	1
	729,5				6376		1
0,1	211,4	221,8	0,523	0,1	5878	5153,5	1
	232,2		0,408		4429		1
1	1697	1069,2	0,989	1	10370	18392	1
	441,4		0,558		8022		1
10	24030	14241	0,406	-	-	-	-
	4452		1				
40	2826	2640,5	0,785	40	9835	8379	1
	2455		0,998		6923		1

A részecskeméret meghatározás azt az eredményt adta, hogy sorrendben a legkisebb a maltodextrin, majd ennél nagyobb a HPC, aztán a kukoricakeményítő, végül a legnagyobb a burgonyakeményítő részecskéje. Az eredmények ennek alapján, a négy makromolekula közül, a maltodextrin és a hidroxipropil-cellulóz részecskéje alkalmas a továbbiakban membrán emulzifikálásra, mert ezeknek az átmérője kisebb, mint az általam használt membrán névleges pórus-átmérője (1,4 μm). Ez a két vegyület méreténél fogva (elméletileg) képes áthaladni membránon és képes a kapszula kialakításában részt venni, mint falanyag. A keményítő, mint ahogy a szakirodalomban is említettem, ideális kapszulázó polimer, viszont az adott berendezésen végzett kísérletekhez alkalmatlan, mert a molekula mérete nagyobb, mint a membrán pórusmérete. Nagyobb pórusú membránok esetében alkalmas héjformáló lehet.

4.3.2. Mikrokapszula előállítási kísérletek eredményei

A membránkapszulázási kísérletek kerámia membránnal történő emulzifikálási eljárás alapulnak és céljuk monodiszperz („mag-héj” típusú) mikrokapszulák vagy mikroszférák előállítása porózus membrán és maltodextrin, mint kapszula falanyag vagy mátrix felhasználásával. Az előállítási módszer kialakítása szoros összefüggésben van az egyes lépések során kapott eredményekkel, ezért a 4.3.2. alfejezet az eredményeken túl módszer leírásokat is tartalmaz, ennek oka az ok-okozati feltevések átláthatóbb bemutatása.

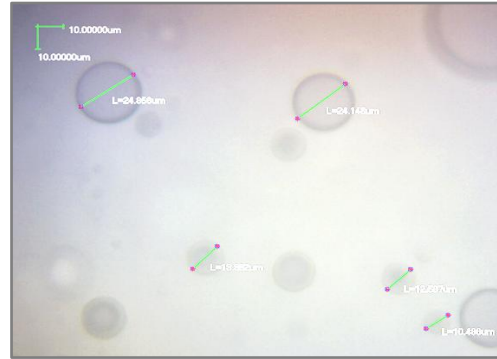
4.3.2.1. Víz az olajban emulzióból tenzid használata nélkül

Az első alkalommal V/O emulzióból tettem kísérletet mikrokapszula előállítására a membrán emulzifikáló berendezésen. Ekkor a folytonos fázis 700 mL tiszta olaj, a diszperz fázis pedig maltodextrin 50 m/m%-os oldata volt, amihez 50 g oldott anyagot, és további 50 g ioncserélt vizet használtam fel. A kísérletet körülmények: $Q_{rec}=100 \text{ Lh}^{-1}$, $P_d=2 \text{ bar}$. Kompresszor segítségével a diszperz fázis oldali nyomást 2 barra állítottam. A maltodextrin oldat átlag fluxusa a csőben ilyen túlnyomás mellett $J_{md}=13,85 \text{ Lm}^{-2}\text{h}^{-1}$ volt. Felületaktív anyagot ebben az esetben nem használtam, mert a rendelkezésemre álló Tween80 tenzid HLB=15 értékkel rendelkezik, tehát hidrofil oldószerekben oldódik jól, és mivel a Bancroft-szabály szerint a tenzidet a folytonos fázishoz kell keverni (amiről az irodalmi áttekintés 2.2.5. alfejezetében már beszámoltam), az olajjal kevésbé keveredik. Azonban ennek eredményeként, mivel felületaktív anyagot nem alkalmaztam, nem lépett fel elégséges keveredés, a cseppstabilitás elenyésző volt. Egyszerű V/O emulzió keletkezett, de felületaktív anyag hiányában percek alatt két fázisra (olaj és víz) vált szét. A maltodextrin molekulák egységesen voltak jelen a két fázisban eloszlva. A mikroszkópi képen nem voltak láthatók emulgeált cseppek és kapszulák sem keletkeztek.

4.3.2.2. Víz az olajban emulzióból tenzid használatával

A következő kísérletnél már alkalmaztam felületaktív anyagot a V/O emulzió előállítására, a rendelkezésemre álló HLB=15 értékkel rendelkező Tween80-at, mely specifikációja szerint elégségesen keveredik növényi olajjal. A folytonos fázis 700 mL, 1,5 % Tween80 tartalmú napraforgó olaj volt. A diszperz fázis 60 g maltodextrinből és 90 g ioncserélt vízből állt (40 m/m%), amiből 75 mL-t nyomtam át a membránon. A kísérleti körülményen nem változtattam (szobahőmérséklet, $Q_{rec}=100 \text{ Lh}^{-1}$, $P_d=2 \text{ bar}$). A maltodextrin oldat átlag fluxusa a csőben, ilyen túlnyomás mellett, $J_{md}=32,33 \text{ Lm}^{-2}\text{h}^{-1}$ volt, ami majdnem 2,3-szorosa a tenzid nélküli esetben mért fluxusnak. Ez abból következik, hogy hígabb oldatot pumpáltam át a

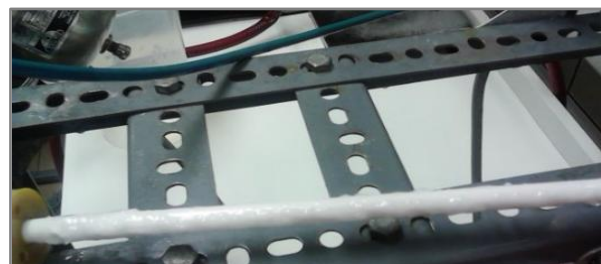
membránon keresztül, de nem kizárt, hogy a tenzid segítette a pórusokon való átjutást. A művelet végén a folytonos fázisból mintát vettem és azt optikai mikroszkóppal vizsgáltam. A mikroszkópi képen (47. ábra) alig volt látható emulgeált csepp, azok „ad hoc” alakultak ki. A cseppek mérettartománya 12-24 μm közötti, az átlagos cseppátmérő pedig 18 μm volt. Ezt követően a mintát lefagyasztottam. Fagyott állapotban kivehetőek voltak a kristályszerű képződmények, viszont a kapszulák kinyerésénél problémák merültek fel. Emulgeáló szerre szükség volt az emulzió előállításához, mert az amfifilikus molekulák szerveződése és a micellák képződése nem volt stabil. A felengedés során a rendszer megbomlott, a cseppek szétfolytak.



47. ábra: A V/O emulzió maltodextrinnel és Tween80-nal

4.3.2.3. Olaj a vízben emulzióból

Ebben az esetben a diszperziós közeg víz, míg a diszpergált fázis olaj volt. A folytonos fázis tartálya 700 mL, 2% Tween80 tartalmú, ioncserélt vizet tartalmazott. A diszperz fázis oldalon az osztással rendelkező csövet a maltodextrinből és az olajból készített szuszpenzióval töltöttem fel. A berendezés működtetési paraméterei a kísérlet során állandóak voltak, hasonlóan az előző két esethez. A különbség a diszperz fázis nyomásában volt, ami ebben az esetben 4 bar volt. A maltodextrin tiszta vízzel alkotott oldatának fele ekkora volt a nyomása, de az olaj meglehetősen viszkózus jellege miatt elengedhetetlen volt a magasabb nyomás alkalmazása a folyamat végrehajtásához. A berendezés egyes szerelvényei (könyök, csap, szűkítők) is akadályozták a maltodextrin szuszpenzió áramlását, így azokat eltávolítottam a rendszerből. A diszperz fázis átlag fluxus 4 $\text{Lm}^{-2}\text{h}^{-1}$ volt. A fluxus a folyamat során egyre mérséklődött a membrán felületén kialakult gélréteg és a makromolekula által kiváltott póruseltömődés következtében, a folyamat meg is állt. A nyomás állandó értéken tartása folyamatos szabályzást igényelt egy szabályzó és egy finomhangoló szelep működtetésével. Amint kritikus nyomásnál nagyobb nyomás alá került a rendszer, fluxus jelentkezett, ezáltal a csőből a diszperz fázis folyamatosan fogyott, ami nyomáscsökkenést idézett elő. Ennek következtében nyitnom kellett a szelepeken, hogy a rendszert folyamatosan adott értéken tudjam tartani.

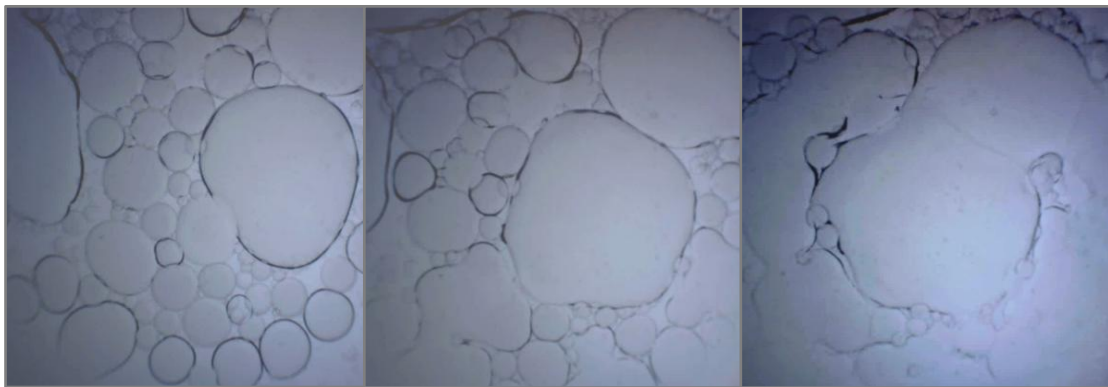


48. ábra: Gélréteg a membrán felületén

4.3.2.4. Olaj a vízben emulzióból hidroxipropil-cellulóz hozzáadásával

A HPC oldat membrán felhasználásával történő mikrokapszula előállítására alkalmatlan volt. Amint eltérő affinitású közeggel, pl. vízzel találkozott, azonnal megszilárdult. Számottevő javulás mutatkozott akkor, amikor előzetesen olajjal nedvesíttem a diszperz oldat csőhálózatát, de a membránnal érintkezve az oldat ismét gélesedett, az anyag megszilárdult, a folyamat leállt.

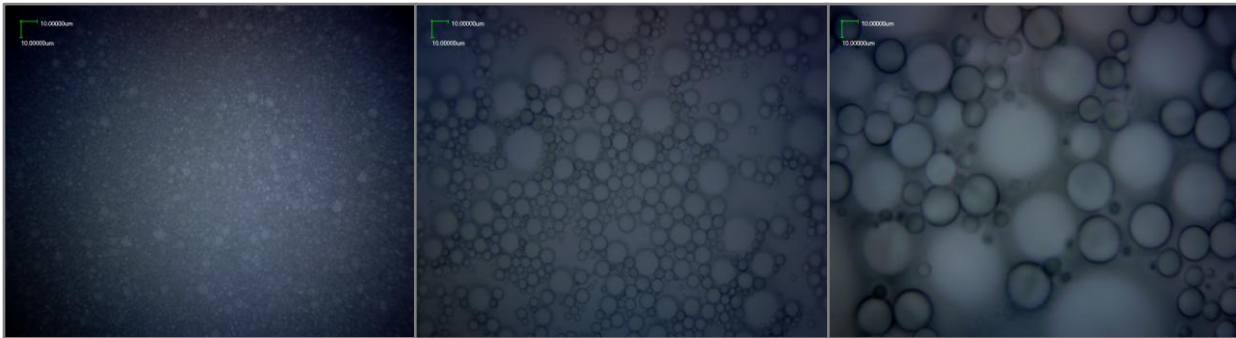
Kísérletet tettem arra, hogy homogenizáljam ezeket az összetevőket: 69,6 g olaj, 18,6 g HPC, 9,8 g maltodextrin, 1 g Tween80 sima keveréssel. Ebben az esetben valóban létrejöttek a gömb alakú cseppek, de percek alatt egybeolvadtak (49. ábra). A cseppek összeolvadásának magyarázata, hogy a határfelületi feszültség túl kicsi volt, nem elég nagy ahhoz, hogy a felszín két oldala közötti nyomáskülönbséget kompenzálja.



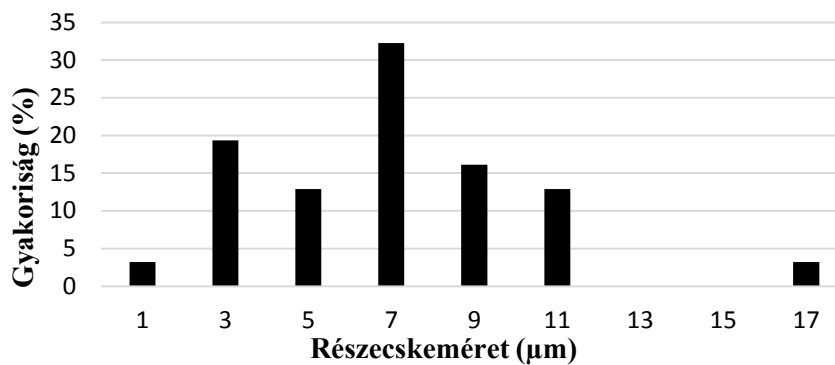
49. ábra: Az összeolvadás folyamata 0, 1, és 2 percnél

4.3.3. Mikrokapszulák vizsgálata optikai mikroszkóppal

Az emulzió minták optikai mikroszkóppal végzett vizsgálata során képeket készítettem. Ezt követően véletlenszerűen leszámoltam 31 csepp méretét. Oszlopdiagramon ábrázoltam az egyes méretekhez tartozó cseppméretek gyakoriságát, hogy a 31-ből hány db esett abba a mérettartományba. Két frakció figyelhető meg, a kisebbek cseppmérete 6-8 μm -es, de megfigyelhetők nagyobb, kb. 15-20 μm -es nagyságúak is. A cseppeket lemérve, méretük 1,4-17,4 μm között változik, átlaguk 6,9 μm . Malvern Zetasizeren meghatároztam a cseppméretet: ez 5,3 μm -es átlag átmérőt mutatott. Ezt irodalmi adatokkal összevetve várt eredménynek mondható, mivel a cseppméret durván két-tízszere a membrán pórusátmérőjének, amivel készítve lett (JOSCELYNE et al. 2000). Az adatokat megfigyelve a 17 μm -es részecskék megjelenése kiugró adatnak számít, csakugyan lehet aggregáció következménye, vagy akár a kerámia membrán sajátossága, hogy aszimmetrikus felépítésű (rövid, kifelé táguló kapillárutak).



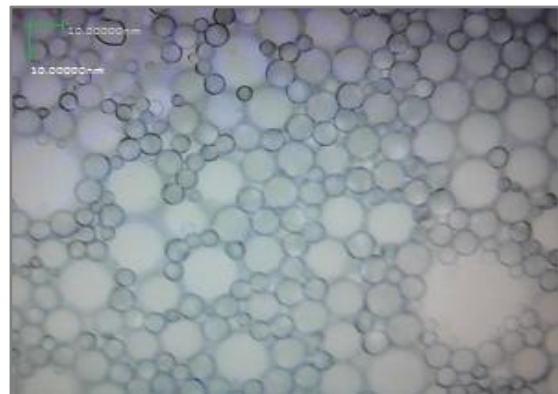
50. ábra: A mikrokapszulák vizsgálata különböző nagyításokban mikroszkóppal:
40x, 400x,1000x



51. ábra: Mikrokapszulák méretének eloszlása

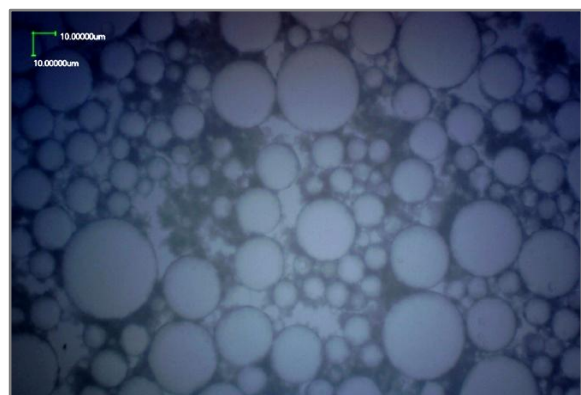
4.3.4. Mikrokapszulák kinyerésével kapcsolatos eredmények

A létrehozott mikrokapszulák jellegéből adódóan, a 4.3.2.3. fejezetben leírt módon előállított O/V típusú emulzióból kíséreltem meg a mikrokapszulák kinyerését. A mikrokapszulák kinyerésére kismennyiségű anyagot vákuumban bepároltam. A vákuumbepárlás kb. 2 órát vett igénybe. Ez idő alatt az oldószer (a folytonos közeg) nagy része eltávolítása megtörtént. A távozó vizet kondenzáltattam a szedőlombikba, majd a művelet végén mintát vettem a desztillátumból és refraktométerrel ellenőriztem, hogy tartalmaz-e szárazanyagot. Az eredmény 0 Brix% lett, ami azt bizonyította, hogy mérhető cukortartalma nem volt, ugyanakkor nem volt olajos jellege sem. Ezért kizártam az emulgeált cseppek és mikrokapszulák jelenlétét a kondenzátumban. A vákuum bepárlásnál számomra hasznos anyag az ún. maradék, ami a bepárló lombikban maradt vissza a művelet végén. A végeredmény egy erősen viszkózus, pasztaszerű, sűrű, fehér anyag lett, ami az 52.ábrán látható.



52. ábra: Vákuumbepárolt maradék fotója és vizsgálata optikai mikroszkóppal 1000x nagyításban

Kétségkívül nem sikerült por formátumba hozni a maradék 2-3 mL mennyiségű mintát, de szilárd fázisú mikrokapszula prekuzornak tekinthető. A betöményítésnek köszönhetően közel kerültek egymáshoz, összetömörödtek, de nem olvadtak össze. Méretüket megtartották: átmérőjük továbbra is 6-8 μm volt, de elvétve előfordult néhány jóval nagyobb, 25-26 μm -es átmérőjű mikrokapszula is (53. ábra). A megfigyelés szerint az egész mátrixot két méret szerint frakció alkotja: egy nagy mennyiségű, kisebb átmérőjű cseppeket tartalmazó frakció, és egy kis mennyiségű, nagyobb gömböket tartalmazó halmaz. Ez a membrán struktúrájának lehet a következménye. A membrán pórusméret eloszlása nem egységes, és néhol túl közel helyezkednek el egymáshoz a pórusok, így a koaleszcencia révén a cseppek összeolvadnak. Ugyanakkor a koaleszcencia végbemehet a membrán felületéről levált, érintkező cseppek között is. A vákuumbepárolt mintát szobahőmérsékleten tároltam a stabilitás vizsgálat céljából. Megfigyelhető volt, hogy a betöményített mintában visszamaradó oldószerből kiülepedtek a részecskék. A felúszó olajos „levet” leöntöttem, de még így is nedves maradt. A mikrokapszulákat 6 hét elteltével mikroszkóp alatt vizsgálva látható volt, hogy a kapszulák még sűrűbben helyezkedtek el, egy nagyon stabil mátrixban, oldószer már csak a gömbök közötti apró réseket töltötte ki (53. ábra).



53. ábra: A 6 hétig tárolt minta mikroszkópi képe

4.4. ÚJ TUDOMÁNYOS EREDMÉNYEK – TÉZISEK

1. Mérésekkel igazoltam, hogy membránnal történő emulziógyártás során a műveleti paraméterek (a hajtóerő, a nyírófeszültség, egyedileg gyártatott statikus keverő jelenléte és annak hiánya esetén) nincsenek jelentős hatással a keletkező cseppek méretére. A diszperz fázis átlagos cseppátmérője főként a membrán pórusméretétől függ. Az 500 nm pórusméretű membránnal elért átlagos cseppátmérő 4000 nm, míg az 1400 nm pórusméretű membrán esetén az átlagos cseppátmérő 6000 nm volt, a vizsgált műveleti paramétereknek és a statikus keverőnek nem volt szignifikáns hatása az átlagos cseppátmérőre.
2. Membrán alkalmazásával történő emulzifikálás folyamatára jellemző kezdeti diszperz fázis fluxus értékét meghatározó modelleket állítottam fel, egyedileg gyártatott statikus keverő (6,35 mm széles, kettős spirál alakú szűkítő, 6 mm menetemelkedéssel) jelenléte és annak hiánya esetén. A szignifikáns hatásokat figyelembe véve, a kifejlesztett modell-egyenletek a következőképpen írhatók fel:

$$J_{d, NR} = 0,008535 + 0,002062 \cdot \left(\frac{DF - 2,8}{0,8} \right) + 0,000648 \cdot \left(\frac{Shearstress - 0,4}{0,4} \right)^2 + \dots$$

$$\dots + 0,000505 \cdot \left(\frac{DF - 2,8}{0,8} \right) \cdot \left(\frac{Shearstress - 0,4}{0,4} \right) \text{ [Lm}^{-2}\text{s}^{-1}\text{]}$$

$$J_{d, R} = 0,008535 + 0,001585 \cdot \left(\frac{DF - 2,8}{0,8} \right) + 0,000935 \cdot \left(\frac{Shearstress - 0,4}{0,4} \right) + \dots$$

$$\dots + 0,005109 \cdot \left(\frac{Shearstress - 0,4}{0,4} \right)^2 + 0,005608 \cdot \left(\frac{DF - 2,8}{0,8} \right) \cdot \left(\frac{Shearstress - 0,4}{0,4} \right) \text{ [Lm}^{-2}\text{s}^{-1}\text{]}$$

ahol J_d a diszperz fázis kezdeti fluxusa [$\text{Lm}^{-2}\text{s}^{-1}$], melynek érvényessége DF (hajtóerő) = 2 - 3,6; Shearstress (nyírófeszültség) = (0 - 0,8) · [10^5 Pa] tartományban, $\alpha = 0,05$ szignifikancia szinten, statikus keverő használata nélkül (NR-No Reducer) és statikus keverő alkalmazásával (R-Reducer), 500 nm pórusméretű, 7 mm belső átmérőjű kerámia csőmembránt alkalmazva. Minkét képletben a DF-ből kivont 2,8 érték a mérési tartomány középértéke. A DF tag nevezőben szereplő 0,8 viszont a mérési tartomány értékének fele. Hasonlóan a nyírófeszültségből (Shearstress) kivont érték $0,4 \cdot [10^5 \text{ Pa}]$ a mérési tartomány középértéke és a nevezőben látható érték $0,4 \cdot [10^5 \text{ Pa}]$ a mérési tartomány értékének közepe.

3. Megállapítottam, hogy statikus keverőt illetve 7 mm belső átmérőjű, 500 nm pórusméretű kerámia csőmembránba (Pall, Schumasiv), keresztáramú üzemmódban végezve az emulziógyártást fajlagos energia-megtakarítás érhető el alacsony hajtóerő esetén a statikus keverő nélküli csőmembránnal végzett emulziógyártáshoz viszonyítva. A kísérletek alapján a hajtóerő, $DF = 2$ és nyírófeszültség = $0,4$ és $0,8 \cdot [10^5 \text{ Pa}]$ értéke mellett az energia-megtakarítás 4 illetve 14%-os volt. Viszont maximális hajtóerőnél, $DF = 3,6$ és nyírófeszültség = $0,4$ és $0,8 \cdot [10^5 \text{ Pa}]$ értéke mellett a statikus keverővel szerelt csőmembrán 7 illetve 17%-kal igényel több munkát.
4. Mikrokapszula prekursor előállítását célzó kísérleteim során, négy különböző falanyag tulajdonságait vizsgáltam különböző koncentrációjú vizes oldatokban. Az átlagos cseppátmérőt és polidiszperzitás indexet (PDI) vizsgálva, megállapítottam, hogy csak két falanyag (maltodextrin és HPC) esetében, kis koncentrációjú oldatokban tapasztaltam nem polidiszperz (PDI $<0,4$) jellegű viselkedést. Maltodextrint használva kísérleteimben igazoltam, hogy a membrán emulzifikálás művelete vákumbepárlással kombinálva, alkalmasnak bizonyult szilárd fázisú mikrokapszula prekursor előállításához.

5. KÖVETKEZTETÉSEK, JAVASLATOK

Új tudományos eredményeim az adott műszerekre és vizsgált mintákra bizonyítottak teljes mértékben, de jelentőségüket növeli, hogy annak ellenére, hogy a különböző membránműveletek esetében, a statikus keverő alkalmazása már több esetben bizonyult hatékonynak, a membrán emulzifikálás témakörében az erre irányuló kutatások a felkutatott irodalmak alapján csekélyek. Ebből kifolyólag végzett vizsgálataim alapján nem jelenthető ki egyértelműen, hogy a csőmembrán belsejébe helyezett terelőlemezek számottevő hatással lettek volna a folyamat termelékenységére vagy a keletkezett emulzió tulajdonságaira. Azonban a szükséges nyíróerő alacsonyabb áramlási sebességgel volt biztosítva, miközben a nyíróerőterhek csökkentek a keringtetett részben. A mechanikai hatásra érzékeny komponensek pl. keményítő, fehérjék, aromák esetében a módszer ezen tulajdonsága hasznosítható lehet.

Termékfejlesztés szempontjából a membrán emulzifikálás kétségtelenül nagy figyelmet érdemel, ha a végtermékünkben fontos a homogenitás és a jól reprodukálható cseppeloszlás. Membrántechnika alkalmazásával jobb homogenizálást, ezáltal könnyebben emészthető, testesebb ízű termékek hozhatóak létre. A kísérleti membrán emulzifikáló berendezés továbbfejlesztésével, egy nagyobb űrtartalmú diszperz fázis tartály beszerelésével a készíthető termékek köre kibővülne. Nagyobb diszperz fázis koncentrációjú termékek gyártására adna lehetőséget, pl. majonéz. Továbbá érdekes lehet vizsgálni, hogy az érzékszervi tulajdonságokban milyen különbséget eredményez salátaöntet esetében a fázisok megfordításából adódó változások. Nem olajba történő ecet diszpergálással, hanem ecetbe történő olaj diszpergálással történő emulzió gyártását követően, érzékszervi bírálat képezhetné a vizsgálat tárgyát.

Mikrokapszulázás kapcsán további kutatások során mindenképp érdemes lehet a mikrokapszula kinyerési módszereket kiterjeszteni más módszerekkel pl. porlasztva szárítással. Érdekes szempont lehet további vizsgálatok kapcsán a mikrokapszulázással kapcsolatosan vizsgálni a statikus keverő folyamatra gyakorolt hatását.

6. ÖSSZEFOGLALÁS

Munkám során a membrán emulzifikálás műveletének élelmiszeripari alkalmazásának lehetőségeivel, annak megvalósítási módjával foglalkoztam. Kutatási munkám ezzel a technikával, kimondottan élelmiszeripari felhasználási céllal készített emulziók gyártására irányult. Ennek megvalósításhoz kutatásaim három fő irányvonal mentén zajlottak.

A termelékenység esetleges növelésének és a nyíróerő terhelések csökkentése érdekében statikus keverők lehetséges alkalmazhatóságát vizsgáltam. Kísérleteket végeztem az áramlási paraméterek megváltoztatásával, a csőmembrán belsejébe helyezett terelőlemezekkel, majd a kapott eredményeket összehasonlítottam a hagyományos eljárásával. Megállapítottam, hogy nincs jelentős különbség abban, hogy a folyamathoz szükséges nyírófeszültséget milyen módon közöljük az emulziókészítés során. A fluxus közel azonos volt hagyományos üzemmódban és a statikus keverővel szerelt membrán esetén. Továbbá a vizsgálatok alapján, megállapítható, hogy alacsony hajtóerő esetén kevesebb energia szükséges a folytonos fázis és az emulzió keringtetéséhez statikus keverőt alkalmazva, viszont maximális hajtóerőnél a statikus keverővel szerelt csőmembrán igényel több munkát. Mindemellett megállapításra került, hogy a terelőlemezek jelenléte nem befolyásolta számottevően a keletkező cseppek méretét.

A szakirodalmi elemzés alapján hiányosságokat fedeztem fel kifejezetten membrántechnikán alapuló élelmiszeripari emulzió gyártására vonatkozóan. Ennek okán termékfejlesztési kísérletek keretében két különböző típusú (O/V és V/O), élelmiszeripari emulzió gyártási módszerének kidolgozásához végeztem kísérleteket membrán emulzifikálás eljárással. Az egyik a hagyományos keveréses likörgyártási technológiától eltérően, egy membrántechnológiával készített, hypoallergén (tejmentes) krémlikőralapként felhasználható, O/V típusú emulzió. Membrán emulzifikálással mogyoróolaj cseppeket diszpergáltam alkohol-desztillált víz elegybe, majd a készített emulzióból korábban kikísérletezett recept alapján emulziós likőrt készítettem. A termék ismételt érzékszervi tesztelésen esett át, mielőtt elnyerte végleges formáját. Az elkészült likőr alacsony energia tartalmú, mérsékelt alkoholtartalommal rendelkezik és akár laktózérzékenyek is fogyaszthatják, mivel nem használtam tejszínt a gyártás során. A másik termék egy V/O típusú salátaöntet, napraforgó-olívaolaj keverékbe történő fehérborecet diszpergálással készült. Érzékszervi bírálatra ennél a termékénél is sor került, ahol egy kézi habverővel és egy membrán emulzifikálással készített

terméket hasonlították össze a bírálók. A vizsgálat eredményeként a bírálók nem találtak szignifikáns különbséget a két termék között, de a membrántechnikával készült termék magasabb pontszámot kapott több tulajdonság esetén is.

Mikrokapszulázási vizsgálataim a membrántechnikával történő mikrokapszula előállításra irányultak. A művelet során, a mikrokapszulázás kezdeti lépése, az emulzió készítés membrán alkalmazásával történt. Munkám laboratóriumi körülmények közötti előállításához szükséges alapkutatásra fókuszált, a mikrokapszula lehetséges falanyagainak elemzésétől kezdve a mikrokapszula előállításán keresztül a létrejövő mikrokapszulák tanulmányozásával bezárólag. Kísérletekkel igazoltam, hogy a membrán emulzifikálás művelete vákumbepárlással kombinálva, alkalmasnak bizonyult szilárd fázisú mikrokapszula prekursor előállításához.

7. SUMMARY

The objective of my work was the application of membrane emulsification process in the food industry, mainly the implementation methods. During my research I worked with this technique, especially food emulsion production with this method. To accomplish this aim, the investigation emphasizes on three following routes:

In order to increase productivity and to improve the process, experiments were performed on the application of a helical-shaped reducer. In many membrane operations, the application of different reducers, proved effective in more cases. This method allows changing the flow with installation of a reducer within the lumen side of the tube membrane. Set of experiments were carried using the reducer and results were compared with the conventional cross-flow membrane emulsification method. It was concluded that there was no significant difference in the required shear stress applied for the process of emulsion production. The flux was almost the same for conventional mode and for membrane installed with reducer. Furthermore, according to the studies, it is concluded that in case of low driving force, less energy is required for recirculation of the continuous phase and the emulsion. However, at high driving force, in case of membrane equipped with reducer more energy is required. In addition, it has been established that the presence of reducer did not significantly affects the resulting droplet size.

Since, there was limited information available in the context of application of membrane emulsification in typically food emulsion production. For this reason, in the framework of product development experiments were carried out. An attempt was made to develop the manufacturing process of two different types (O/W and W/O) of food emulsions produced by membrane technology. Apart from the traditional mixing liqueur manufacturing technology, emulsive liqueur was prepared by membrane technology. Commercial grade peanut oil was dispersed in alcohol-water solution by membrane emulsification, after it was emulsified the emulsion was completed according to previous experiments and the recipe of the final product was determined. The product went through repeated sensory analysis before it reached the final stage of the product. The prepared product was a diabetic and hypoallergenic - liqueur, with low energy density, moderate alcohol content, which is also dairy-free, because no milk product was used, especially cream during the production. The other product was a W/O type salad dressing, prepared with dispersion of white wine vinegar into sunflower-olive oil

mixture. The preparation of this product was also followed by basic sensory analysis test carried out by trained panelist in order to know the quality and customer preference compared to product produced by traditional method. Result of sensory analyses of handmade and membrane produced products was obtained with no significant difference between the two products, however panelists gave little bit higher points to product prepared by membrane technology.

Microencapsulation investigations were done on purpose of microcapsule production based on membrane technology. In the first step of encapsulation process, it was emulsified using membrane. The work focused on basic research of microcapsule production under laboratory conditions from the analysis of the possible wall materials of the capsules. Through investigation of the microcapsule production by membrane emulsification, experiments proved that the membrane emulsification operation in combination with vacuum evaporation is suitable for production of solid-phase microcapsules precursors.

MELLÉKLETEK**M1. Irodalomjegyzék**

ABRAHAMSE, A.J., VAN LIEROP, R., VAN DER SMAN, R.G.M., VAN DER PADT, A. & BOOM, R.M. 2002. Analysis of droplet formation and interactions during cross-flow membrane emulsification. *J. Membrane Sci.* 204. 125–137, DOI:10.1016/S0376-7388(02)00028-5

AHMAD, A. L., MARIDAS, A. & LAUFLUX, K. K. 2005. Flux Enhancement by introducing turbulence effect for microfiltration of *Saccharomyces cerevisia*. *Sep. Sci. Tec.* 40. 1213-1225, DOI: 10.1081/SS-200052788

AITTOMAKI, E., EERIKÄINEN, T., LEISOLA, M., OJAMO, H., SUOMINE, I & VON WEYMARN, N., 2002. *Bioprosessiteknikka*. WSOY. 185-189, ISBN 951-0-26995-6

ARZENSEK, D. 2010. *Dynamic Light Scattering and Application to Proteins in Solutions Seminar*, Department of Physics, University of Ljubljana, 1-18,

ATKINS, P. W. 2002. *Fizikai kémia*. Nemzeti Tankönyvkiadó. Budapest, ISBN: 9789631933147

BAKER, R. W. 2012. *Membrane Technology and Application*. 3rd edition. John Wiley & Sons, ISBN: 978-0-470-74372-0

BECHER, P. 2001. *Emulsions: theory and practice*, New York, Oxford University Press.

BERECZ, E. 1998. *Kémiai műszakiaknak*, Budapest, Nemzeti Tankönyvkiadó.

BUDAI, I. 2009. *Szemcsékkel stabilizált fémemulziók és monotektikus ötvözetek fejlesztése*, Kerpely Antal Anyagtudományok és Technológiák Doktori Iskola, Doktori értekezés

CHANG, E. P. & HATTON, T. A. 2012. Membrane emulsification and solvent pervaporation processes for the continuous synthesis of functional magnetic and Janus nanobeads. *Langmuir*. 28. 9748–58, DOI: 10.1021/la301196z

CHARCOSSET, C. 2009. Preparation of emulsions and particles by membrane emulsification for the food processing industry. *Journal of Food Engineering*. 92(3), 241-249. DOI: 10.1016/j.jfoodeng.2008.11.017

- CHARCOSSET, C. 2012. Membranes for the preparation of emulsions and particles. Elsevier, Oxford, UK, 213–251,
- CHENG, C. J., CHU, L. Y., XIE, R. & WANG, X. W. 2008. Preparation of highly monodisperse W/O emulsions with hydrophobically modified SPG membranes. ChemEng Technol. 300. 375–82, DOI:10.1016/j.jcis.2006.03.056
- CHOI, H. G., YONG, C. S. & YANG, K. Y. 2010. Oral Solid Preparation Composition Containing Silymarin Using Membrane Emulsification Technique, and its Production Method. KR20120034264
- 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. Coll. Surf. A 209. 83–104, DOI:10.1016/S0927-7757(02)00167-X
- CHU, L-Y., XIE, R., ZHU, J-H., CHEN, W-M., JAMAGUCHI, T. & NAKAO, S-I. 2003. Study of SPG membrane emulsification process for the preparation of monodisperse core-shell microcapsules. Journal of Colloid and Interface Science. 265(1).187-196, DOI:10.1016/S0021-9797(03)00350-3
- DALGLEISH, D. G. 2006. Food emulsions – their structures and structure-forming properties. Food Hydrocoll. 20. 415–422, DOI:10.1016/j.foodhyd.2005.10.009
- DING, M., CHEN, Y., OUYANG, S., YANG, W. & LUO, X. 2013. Solid Suspension Monodisperse Emulsion and Emulsifying Method Thereof. CN 103111208
- DOBRÁDI, A. 2012. Gyógyszerhordozó nanorészecskék előállítása és vizsgálata. TDK Dolgozat. Eötvös Lóránd Tudományegyetem
- DRAGOSAVAC, M. M., HOLDICH, R. G., VLADISAVLJEVIĆ, G.T. & SOVILJ M. N. 2012. Stirred cell membrane emulsification for multiple emulsions containing unrefined pumpkin seed oil with uniform droplet size. J Membr Science. 392-393. 122–129, DOI:10.1016/j.memsci.2011.12.009
- DRAGOSAVAC, M. M., SOVILJ, M. N., KOSVINTSEV, S. R., HOLDICH, R. G. & VLADISAVLJEVIC, G. T. 2008. Controlled production of oil-in-water emulsions containing

unrefined pumpkin seed oil using stirred cell membrane emulsification. *Journal of Membrane Science*. 322. 178–188, DOI:10.1016/j.memsci.2008.05.026

EGIDI, E., GASPARINI, G., HOLDICH, R. G., VLADISAVLJEVIC, G. T. & KOSVINTSEV, S. R. 2008. Membrane emulsification using membranes of regular pore spacing: droplet size and uniformity in the presence of surface shear. *J Membr Sci*. 323. 414–420, DOI: 0.1016/j.memsci.2008.06.047

EGIDI, E., GASPARINI, G., HOLDICH, R. G., VLADISAVLJEVIC, G. T. & KOSVINTSEV, S. R. 2008. Membrane emulsification using membranes of regular pore spacing: droplet size and uniformity in the presence of surface shear. *Journal of Membrane Science*. 323 (2). 414–420, DOI:10.1016/j.memsci.2008.06.047

FUCHIGAMI, T., TOKI, M. & NAKANISHI, K. 2000. Membrane emulsification using Sol-Gel derived macroporous silica glass. *J. Sol-Gel Sci. Technol.* 19. 337–341, DOI: 10.1023/A:1008706320776

GAONKAR, A. G. 1994. Stable multiple emulsions comprising interfacial gelatinous layer, flavour-encapsulating multiple emulsions and low-no fat products comprising the same. US Patent No. 5332595

GASPAR, I. 2017. Membránműveletek anyagátadásának intenzifikálása az élelmiszeriparban és környezetvédelemben statikus keverő alkalmazásával. Szent István Egyetem, Doktori értekezés,

GASPAR, I., KORIS, A., BERTALAN, Z. & VATAI, GY. 2011. Comparison of ceramic capillary membrane and ceramic tubular membrane with inserted static mixer. *Chemical Papers*. 65. 596-602, DOI: 10.2478/s11696-011-0045-y

GIJSBERTEN-ABRAHAMSE, A. J., VAN DER PADT, A. & BOOM, R. M. 2004. Status of cross-flow membrane emulsification and outlook for industrial application. *Journal of Membrane Science*. 230. 149–159, DOI:10.1016/j.memsci.2003.11.006

GIJSBERTSEN-ABRAHAMSE, A. J. 2003. Membrane emulsification: process principles, Thesis Wageningen University, Hollandia, Doktori értekezés, ISBN 90-5808-845-6

GIORNO, L., DE LUCA, G., FIGOLI, A., PIACENTINI, E. & DRIOLI, E. 2009. Membrane emulsification: principles and applications. Wiley-VCH. Weinheim, Németország, 463–494, ISBN: 978-3-527-32038-7

GIORNO, L., LI, N. & DRIOLI, E. 2003. Preparation of oil-in-water emulsions using polyamide 10 kDa hollow fiber membrane. *J. Membrane Sci.* 217. 173–180, DOI:10.1016/S0376-7388(03)00126-1

GIORNO, L., MAZZEI, R., ORIOLO, M., DE LUCA, G., DAVOLI, M. & DRIOLI, E. 2005. Effects of organic solvents on ultrafiltration polyamide membranes for the preparation of oil-in-water emulsions. *J. Coll. Interf. Sci.* 287. 612–623, DOI:10.1016/j.jcis.2005.02.015

GIORNO, L., MAZZEI, R., ORIOLO, M., DE LUCA, M. DAVOLI, M. & DRIOLI, E. 2005. Effects of organic solvents on ultrafiltration polyamide membranes. For the preparation of oil-in-water emulsions. *Journal of Colloid and Interface Science.* 287. 612–623, DOI:10.1016/j.jcis.2005.02.015

GOUIN, S. 2004. Microencapsulation: industrial appraisal of existing technologies and trends. 15(7-8). 330-347, DOI:10.1016/j.tifs.2003.10.005

GREEN, B. K. 1955. Pressure Sensitive Record Material. United States Patent Office No. 2,712,507.

GUTIERREZA, G., RAYNERB, M. & DEJMEKB, P. 2009. Production of vegetable oil in milk emulsions using membrane emulsification. *Desalination.* 245. 631-638, DOI: 10.1016/j.desal.2009.02.030

HANCOCKS, R. D., SPYROPOULOS F. & NORTON, I.T. 2013. Comparisons between membranes for use in cross flow membrane emulsification. *Journal of Food Engineering.* 116. 382–389, DOI: 10.1016/j.jfoodeng.2012.11.032

HIGASHI, S. & SETOGUCHI, T. 2000. Hepatic arterial injection chemotherapy for hepatocellular carcinoma with epirubicin aqueous solution as numerous vesicles in iodinated poppy-seed oil microdroplets: clinical application of water-in-oil-in-water emulsion prepared using a membrane emulsification technique. *Advanced Drug Delivery Reviews.* 45. 57–64, DOI:10.1016/S0169-409X(00)00100-9

HOSOYA, K., BENDO, M., TANAKA, N., WATABE, Y., IKEGAMI, T., MINAKUCHI, H. & NAKANISHI, K. 2005. An application of silica-based monolithic membrane emulsification technique for easy and efficient preparation of uniformly sized polymer particles. *Macromol. Mater. Eng.* 290. 753–758, DOI: 10.1002/mame.200500006

ISODA, T., WADA, T. & MOTOKUI, Y. 2010. Method for Producing Liposome by Two-step Emulsification. JP 2010248171

JINGNAN, W. & XIAORONG, W. 2010. Docosahexaenoic Acid (DHA) Ester Fat Emulsion Intravenous Injection and Manufacturing Method Thereof. CN 101991535

JINGNAN, W. & XIAORONG, W. 2010. Linseed Oil Fat Emulsion Oral Solution, Beverage and Manufacturing Method Thereof. CN 101843336

JINGNAN, W. & XIAORONG, W. 2010. Oenothera biennis oil Fat Emulsion Oral solution, and Preparation Method. CN 101816444.

JINGNAN, W. & XIAORONG, W. 2010. Walnut Oil Fat Emulsion Oral Solution or Beverage Drink and Preparation Method Thereof. CN 101816422

JOKIC, A., ZAVARGO, Z., SERES, Z. & TEKIC, M. 2010. The effect of turbulence promoter on cross-flow microfiltration of yeast suspensions: A response surface methodology approach. *J. Memb. Sci.*, 350(1-2), 269–278, DOI: 10.1016/j.memsci.2009.12.037

JOSCELYNE, S. M. & TRAGARDH, G. 2000. Membrane emulsification – a literature review. *Journal of Membrane Science*. 169 (1). 107-117, DOI: 10.1016/S0376-7388(99)00334-8

JOSCELYNE, S. M. & TRAGARDH, G., 1999. Food emulsions using membrane emulsification: conditions for producing small droplets. *J. Food Eng.* 39. 59–64, DOI: 10.1016/S0260-8774(98)00146-0

KANICHI, S., YUKO, O. & YOSHIO, H. 2002. Properties of solid fat o/w emulsions prepared by membrane emulsification method combined with pre-emulsification. 3^{ième} Congrès Mondial de l'Emulsion, Lyon, France, vols. 24–27

- KARBSTEIN, H. & SCHUBERT, H. 1995. Developments in the continuous mechanical production of oil–water macro-emulsions. *Chem Eng Process.* 34. 205–211, DOI: 10.1016/0255-2701(94)04005-2
- 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, DOI: 10.1016/0376-7388(95)00227-8
- KHAYATA, N., ABDELWAHED, W., CHEHNA, M. F., CHARCOSSET, C. & FESSI, H. 2012. Stability study and lyophilization of vitamin E-loaded nanocapsules prepared by membrane contactor. *International Journal of Pharmaceutics.* 439(1-2). 254-259, DOI:10.1016/j.ijpharm.2012.09.032.
- KIM, J. H. & CHEONG, I.W. 2010. Method of Preparing Liposome Using Shirasu Porous Glass Membrane. KR 20110105666
- KISS, É. 2011. Gyógyszerhordozó nanorészecskék. *Fizikai Szemle.* 61(12). 413-417, ISSN 0015-3257
- KOBAYASHI, I., NAKAJIMA, M., NABETANI, H., KIKUCHI, Y., SHOHNO, A. & SATOH, K. 2001. Preparation of micron-scale monodisperse oil-in-water microspheres by microchannel emulsification. *Journal of the American Oil Chemists' Society.* 78(8). 797–802, DOI: 10.1007/s11746-001-0345-5
- KOBAYASHI, I., UEMURA, K. & NAKAJIMA, M. 2008. Generation characteristics of highly uniform nonspherical droplets of soybean oil using microchannel array devices. *Food Biophysics* 3 (2). 132–139. DOI: 10.1007/s11483-008-9055-x
- KOBAYASHI, I., YASUNO, M., IWAMOTO, S., SHONO, A., SATOH, K. & NAKAJIMA, M. 2002. Microscopic observation of emulsion droplet formation from a polycarbonate membrane. *Coll. Surf. A* 207. 185–196, DOI:10.1016/S0927-7757(02)00093-6
- KORIS, A., PIACENTINI, E., VATAI, GY., DRIOLI, E. & GIORNO, L. 2011. Investigation on the effects of a mechanical shear-stress modification method during cross-flow membrane emulsification. *Journal of Membrane Science.* 371. 1-2. 28-36, DOI: 10.1016/j.memsci.2011.01.005

- KOSVINTSEV, S. R., GASPARINI, G. & HOLDICH, R. G. 2008. Membrane emulsification: droplet size and uniformity in the absence of surface shear. *J Membr Sci.* 313. 182–189, DOI: 10.1016/j.memsci.2008.01.009
- KOSVINTSEV, S. R., HOLDICH, R. G. & CUMMING I. W. 2006. An apparatus and Method for Membrane Emulsification. GB0623510
- KUKIZAKI, M. & GOTO, M. 2007. Preparation and evaluation of uniformly sized solid lipid microcapsules using membrane emulsification. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects.* 293(1-3). 87-94, DOI: 10.1016/j.colsurfa.2006.07.011
- KUKIZAKI, M. & GOTO, M. 2009. A comparative study of SPG membrane emulsification in the presence and absence of continuous-phase flow. *J Chem Eng Jpn.* 42. 520–30, DOI: 10.1252/jcej.08we314
- KUKIZAKI, M. 2009. Shirasu porous glass (SPG) membrane emulsification in the absence of shear flow at the membrane surface: influence of surfactant type and concentration, viscosities of dispersed and continuous phases, and transmembrane pressure. *J Membr Sci.* 327. 234–43, DOI:10.1016/j.memsci.2008.11.026
- KUKIZAKI, M. 2009. Shirasu porous glass (SPG) membrane emulsification in the absence of shear flow at the membrane surface: influence of surfactant type and concentration, viscosities of dispersed and continuous phases, and transmembrane pressure. *Journal of Membrane Science.* 327. 234–243, DOI:10.1016/j.memsci.2008.11.026
- 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. DOI: 10.1016/j.memsci.2012.07.031
- LI, N. & SAKAKI, K. 2008. Performance of an emulsion enzyme membrane reactor combined with premix membrane emulsification for lipase-catalyzed resolution of enantiomers. *J Membr Sci.* 314. 183–92, DOI:10.1016/j.memsci.2008.01.052
- MA, G., SU, Z. & WANG, L. 2003. Chitose Microsphere and Microcapsule with Uniform Size and its Preparation Method. CN 1607033
- MA, X. Z. 2005. Production of Porous Mono-dispersion Microsphere. CN 1939281

- MAAN, A. A. , SCHROEN, K. & BOOM, R. 2011. Spontaneous droplet formation techniques for monodisperse emulsions preparation — perspectives for food applications. *J Food Eng.* 107. 334–46, DOI:10.1016/j.jfoodeng.2011.07.008
- MADENE, A., JACQUET, M., SCHER, J. & DESOBRY, S. 2006. Flavour encapsulation and controlled release – a review. *International Journal of Food Science and Technology.* 41(1). 1-21, DOI: 10.1111/j.1365-2621.2005.00980.x
- MATHIOWITZ E, KRETZ MR & BRANNON-PEPPAS L. 1999. Microencapsulation. *Encyclopedia of Controlled Drug Delivery.* Volume 2. John Wiley and Sons Inc, New York, 493-546,
- MAZZEI, R., DRIOLI, E. & GIORNO L. 2010. Biocatalyticmembrane reactor and membrane emulsification concepts combined in a single unit to assist production and separation of water unstable reaction products. *J Membr Sci.* 352. 166–72, DOI:10.1016/j.memsci.2010.02.011
- MCBAIN, J. W. 1913. *Trans. Faraday Soc.* 9. 99, DOI: 10.1039/TF9130900093
- MCCLEMENTS, D. J. 2005. *Food emulsions: principles, practices, and techniques.* CRC Series in Contemporary Food Science. ISBN-13: 978-0849320231
- MINE, Y., SHIMIZU, M. & NAKASHIMA, T. 1999. Application of size-controlled microporous glass membranes for designing simple and multiple emulsions. *Recent Res. Devel. Agric. Food Chem.* 3. 131–137, DOI: 10.1016/j.jfoodeng.2008.11.017
- MOHANTY, K. & PURKAIT, M. K. 2011. *Membrane Technologies and Applications.* CRC Press. 186-192, DOI: 10.1201/b11416-12
- MUSCHIOLIK, G., DRAGER, S., SCHERZE, I., RAWEL, H. M. & STANG, M. 1997. Protein-stabilized emulsions prepared by the micro-porous glass method. In: Dickinson (Ed.), *Food Colloids: Proteins, Lipids and Polysaccharides.* Royal Society of Chemistry, Cambridge. 393–400,
- MUTSUHIRO, I., KAZUHIKO, N. & HAJIME, Y. 1989. Preparation of Emulsions. JP2214537
- NAKAJIMA, T. & SHIMIZU, M. 1988. Production of Emulsion. JP2095433

- NAKAJIMA, T., SHIMIZU, M. & KUKIZAKI, M. 2002. S/O Suspension, S/O/W Emulsion, and their Manufacturing Method. JP2004008837
- NAKAJIMA, T., SHIMIZU, M., KOMATSU, Y. & KATO, N. 1997. Sustained Release Emulsion Preparation of Medicine and its Production. JP 10203962
- NAKASHIMA, T., SHIMIZU, M. & KUKIZAKI, M. 1991. Membrane emulsification by microporous glass. Key Eng. Mat. 61–62. 513–516, DOI: 10.4028/www.scientific.net/KEM.61-62.513
- NAKASHIMA, T., SHIMIZU, M. & KUKIZAKI, M. 2000. Particle control of emulsion by membrane emulsification and its applications. Advanced Drug Delivery Reviews. 45. 47–56, DOI: 10.1016/S0169-409X(00)00099-5
- NAZIR, A., SCHROËN, K. & BOOM, R. 2010. Premix emulsification: A review. Journal of Membrane Science. 383. 116–123, DOI:10.1016/j.memsci.2010.06.044
- NEVES, M., RIBEIRO, H., KOBAYASHI, I., NAKAJIMA, M. 2008. Encapsulation of lipophilic bioactive molecules by microchannel emulsification. Food Biophysics 3 (2). 126–131, DOI: 10.1007/s11483-008-9056-9
- NOUSHIYOU, Y. & HASHITO, S. 1996. Production of Fluid W/O-type Emulsion. JP9191824
- PIACENTINI, E., DRIOLI, E. & GIORNO, L. 2013. Membrane emulsification for cell delivery CRC press, Boca Raton, USA, 537–565, ISBN: 978-1-4665-7639-1
- PIACENTINI, E., DRIOLI, E. & GIORNO, L. 2014. Membrane emulsification technology: Twenty-five years of inventions and research through patent survey. J. Membr. Sci. 468. 410–422, DOI:10.1016/j.memsci.2014.05.059
- PIACENTINI, E., GIORNO, L., DRAGOSAVAC, M. M., VLADISAVLJEVIC, G. T. & HOLDICH, R. G. 2013. Microencapsulation of oil droplets using cold water fish gelatine/gum arabic complex coacervation by membrane emulsification. Food Res Int. 53. 362–72, DOI:10.1016/j.foodres.2013.04.012
- POPOVIC, S. & WESSLING, M. 2015. Turbulence Promoters in Membrane Processes. Journal of Membrane Science. Virtual Special Issue

- POTHAKAMURY, U. R. & BARBOSA-CANOVAS, G. V. 1995 Fundamental aspects of controlled release in foods. *Trends in Food Science and Technology*. 6(12). 397-406,
- RÁCZ, I. & SELMECZI, B. 2001. A molekuláris és mikrokapszulázás művelete. *Gyógyszer-technológia 2 Művelettan-eljárás*. Medicina Könyvkiadó Rt. Budapest. 120-127,
- RIBEIRO, H. S., JANSSEN, J.J.M., KOBAYASHI, I. & NAKAJIMA, M. 2010. Membrane emulsification for food applications. Wiley-VCH. Weinheim, Németország, 129–165, DOI: 10.1002/9783527631384.ch7
- RIBEIRO, H.S., RICO, L.G., BADOLATO, G.G. & SCHUBERT, H. 2005. Production of o/w emulsions containing astaxanthin by repeated premix membrane emulsification. *J. Food Sci.* 70 (2). 117–123, DOI: 10.1111/j.1365-2621.2005.tb07083.x
- RUECKEL, H., SCHEFFCZIK, H. & SANTRY, B. 2010. Methods for Producing Vaccine Adjuvant. US2011165192
- SARANOVIC, Z., SERES, Z., ALEKSANDAR, J., PAJIN, B., DOKIC, L., GYURA, J., DALMACIJA, B. & SIMOVIC, D.S. 2011. Reduction of solid content in starch industry wastewater by microfiltration. *Starch/Staerke*. 63(2). 64-74, DOI: 10.1002/star.201000077
- SCHERZE, I., KNOFEL, R. & MUSCHIOLIK, G. 2005. Automated image analysis as a control tool for multiple emulsions. *Food Hydrocoll.* 19. 617–624, DOI:10.1016/j.foodhyd.2004.10.029
- SCHERZE, I., MARZILGER, K. & MUSCHIOLIK, G. 1999. Emulsification using microporous glass (MPG): surface behaviour of milk proteins. *Coll. Surf. B.* 12. 213–221, DOI:10.1016/S0927-7765(98)00076-9
- SCHRODER, V. & SCHUBERT, H., 1999. Influence of emulsifier and pore size on membrane emulsification. *Spec. Publ. – R. Soc. Chem.* 227, 70–80.
- SCHRODER, V., BEHREND, O. & SCHUBERT, H. 1999. Effect of dynamic interfacial tension on the emulsification process using microporous ceramic membranes. *J. Coll. Interf. Sci.* 202. 334–340,

SERES, Z., GYURA, J., DJURIC, M., VATAI, GY. & JOKIC, A. 2010. Separation of non-sucrose compounds from sugar-beet syrup by ultrafiltration with ceramic membrane containing static mixer. *Desalination*. 250. 136-143, DOI: 10.1016/j.desal.2008.10.034

SERES, Z.I., DOKIC, L.P., PAJIN, B.S., SIMOVIC, D.M.S., SUBARIC, D., BABIC, J. & FISTES, A.Z. 2012. Influence of the operating parameters on the flux during microfiltration of the steepwater in the starch industry. *Acta Periodica Technologica*. 43. 225-235, DOI: 10.2298/APT1243225S

SERRA, C. A., WIESNER, M. R., & LAINE, J. M. 1999. Rotating membrane disk filters: Design evaluation using computational fluid dynamics. *Chemical Engineering Journal*. 72(1). 1-17, DOI: 10.1016/S1385-8947(98)00128-4

SHAW, D. J. 1986. Bevezetés a kolloid- és felületi kémiába, Budapest, Műszaki Könyvkiadó.

SILVA, P. S., STILLWELL, M., WILLIAMS, B., DRAGOSAVAC, M., VLADISAVLJEVIC, G. T., BANDULASENA, H., HOLDICH, R. G., STILLWELL, M. & WILLIAMS, B. 2015. Azimuthally oscillating membrane emulsification for controlled droplet production. *AIChE J.* 3607-3615, DOI: 10.1002/aic.14894.

SIMON, D. 2014. Csökkentett energiatartalmú, tejfehérje- és laktózmentes krémlikőr membrán technikán alapuló előállításának kidolgozása, Diplomamunka, Budapesti Corvinus Egyetem

SONG, S.H., CHO, Y.H. & PARK, J. 2003. Microencapsulation of *Lactobacillus casei* YIT 9018 using a microporous glass membrane emulsification system. *Journal of Food Science* 68. 195–200, DOI: 10.1111/j.1365-2621.2003.tb14139.x

SOTOYAMA, K., ASANO, Y., IHARA, K., TAKAHASHI, K. & DOI, K. 1999. Water/oil emulsions prepared by the membrane emulsification method and their stability. *Journal of Food Science*. 64 (2) . 211–215, DOI: 10.1111/j.1365-2621.1999.tb15867.x

SOTOYAMA, K., ASANO, Y., IHARA, K., TAKAHASHI, K. & DOI, K. 1999. Water/oil emulsions prepared by the membrane emulsification method and their stability. *J. Food Sci.* 64. 211–215, DOI: 10.1111/j.1365-2621.1999.tb15867.x

- SURH, J., VLADISAVLJEVIC, G. T., MUN, S., MCCLEMENTS, D. J. 2007. Preparation and characterization of water/oil and water/oil/water emulsions containing biopolymer-gelled water droplets. *J Agric Food Chem.* 55. 175–184, DOI: 10.1021/jf061637q
- SUZUKI, K., FUJIKI, I. & HAGURA, Y. 1998. Preparation of Corn Oil/Water and Water/Corn Oil Emulsions Using PTFE Membranes. *Food Sci. Technol. Int. Tokyo.* 4. 164–167, DOI: 10.3136/fsti9596t9798.4.164
- SUZUKI, K. 1996. Processes for Producing Emulsified Fat. WO9731708
- SUZUKI, K., FUJIKI, I. & HAGURA, Y. 1998. Preparation of corn oil/water and water/corn oil emulsions using PTFE membranes. *Food Sci. Technol.* 4. 164–167, DOI: 10.3136/fsti9596t9798.4.164
- SZÁNTÓ F. 1987. *A kolloidkémia alapjai*, Budapest, Gondolat Kiadó.
- SZÖLLŐSI, L. ZS. 2008. Önszerveződő amfifilikus oligomerek. Doktori értekezés. Debreceni Egyetem
- TANTRA, R., SCHULZE, P. & QUINCEY, P. 2010. Effect of nanoparticle concentration on zeta-potential measurement results and reproducibility. *Particuology.* 8(3):279-285, DOI: 10.1016/j.partic.2010.01.0003
- TAYLOR, T. M., DAVIDSON, P.M., BRUCE, B. D. & WEISS, J. 2005. Liposomal nanocapsules in food science and agriculture. *Crit. Rev. Food Sci. Nutr.* 45. 587–605, DOI: 10.1080/10408390591001135
- TÓTH, CS. 2014. Membrántechnikán alapuló emulgeálás vizsgálata szférikus, szilárd mikrokapszula prekursor előállításának szempontjából, Diplomamunka, Budapesti Corvinus Egyetem
- VAN DIJKE, K.C. 2009. Emulsification with microstructures. Ph.D. Thesis Wageningen University, Hollandia, Doktori értekezés
- VAN DIJKE, K.C., SCHROËN, K., VAN DER PADT, A. & BOOM, R. M. 2010. EDGE emulsification for food-grade dispersions. *Journal of Food Engineering.* 97 (3). 348–354, DOI:10.1016/j.jfoodeng.2009.10.028

VLADISAVLJEVIC, G. T. & SCHUBERT, H. 2002. Preparation and analysis of oil-in-water emulsions with a narrow droplet size distribution using Shirasu-porous-glass (SPG) membranes, *Desalination* 144 (1–3). 167–172, DOI: 10.1016/S0011-9164(02)00307-7

VLADISAVLJEVIC, G. T. & WILLIAMS, R. A. 2008. Recent developments in manufacturing particulate products from double-emulsion templates using membrane and microfluidic devices. John Wiley & Sons, DOI: 10.1002/9780470209264.ch6

VLADISAVLJEVIC, G. T. 2015. Structured microparticles with tailored properties produced by membrane emulsification. *Advances in Colloid and Interface Science*. 225. 53–87, DOI: 10.1016/j.cis.2015.07.013

VLADISAVLJEVIC, G. T., LAMBRICH, U., NAKAJIMA, M. & SCHUBERT, H. 2004. Production of O/W emulsions using SPG membranes, ceramic -aluminium oxide membranes, microfluidizer and a silicon microchannel plate-a comparative study, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. 232 (2–3). 199–207,

VLADISAVLJEVIC, G. T., BRÖSEL, S. & SCHUBERT, H. 2000. Preparation of water-in-oil emulsions using microporous polypropylene hollow fibres: conditions for producing small uniform droplets. *Chemical Papers*. 54 (6a). 383-388, DOI: 10.1016/S0169-409X(00)00086-8

VLADISAVLJEVIC, G. T., KOBAYASHI, I., NAKAJIMA, M. 2008. Generation of highly uniform droplets using asymmetric microchannels fabricated on a single crystal silicon plate: Effect of emulsifier and oil types. *Powder Technology*. 183 (1). 37–45, DOI:10.1016/j.powtec.2007.11.023

VLADISAVLJEVIC, G. T., SHIMIZU, M. & NAKASHIMA, T. 2006. Production of multiple emulsions for drug delivery systems by repeated SPG membrane homogenization: influence of mean pore size, interfacial tension and continuous phase viscosity, *J. Membr. Sci.* 284. 373–383, DOI:10.1016/j.memsci.2006.08.003

WANG, W., ZHANG, M.-J. & CHU, L.-Y. 2014. Functional polymeric microparticles engineered from controllable microfluidic emulsions. *Accounts of Chemical Research*. 47(2). 373-384, DOI: 10.1021/ar4001263

WHITE, M. A. 1998. The chemistry behind carbonless copy paper. *Journal of Chemical Education*. 75(9):1119, DOI: 10.1021/ed075p1119

- WILLIAMS, R. 1999. Rotating Membrane. GB9930322
- WILLIAMS, R. A., PENG, S.J. & WHEELER, D.A. 1998. Controlled production of emulsions using a crossflow membrane Part I. Droplet Formation from a Single Pore, *Trans IChemE*. 76 A. 8. 894-901, DOI: 10.1205/026387698525694
- 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. *Chem. Eng. Res. Des.* 76. 902–910, DOI:10.1205/026387698525702
- WILSON, N. & SHAH, N. P. 2007. Microencapsulation of vitamins. *ASEAN Food Journal*. 14. 1-14,
- WINDHAB, E. J., SCHADLER, V., TROXLER, B., DURIG, A. K. & GROHMANN, F. R. 2004. Method for gentle mechanical generation of finely dispersed micro-/nano-emulsions with narrow particle size distribution and device for carrying out said method. WO2006021375
- XU, J. H., LUO, G. S., CHEN, G.G & TAN, B. 2005. Mass transfer performance and two-phase flow characteristic in membrane dispersion mini-extractor. *J Membr Sci*. 249. 75–81, DOI:10.1016/j.memsci.2004.09.039
- YAMAZAKI, N., NAGANUMA, K., NAGAI, M., MA, G.-H. & OMI, S. 2003. Preparation of w/o (water-in-oil) emulsions using a PTFE (polytetrafluoroethylene) membrane – a new emulsification device. *J. Disper. Sci. Technol.* 24. 249–257, DOI:10.1081/DIS-120019976
- YAMAZAKI, N., YUYAMA, H., NAGAI, M., MA, G.H. & OMI, S. 2002. A comparison of membrane emulsification obtained using SPG (Shirasu porous glass) and PTFE (polytetrafluoroethylene) membranes. *J. Disper. Sci. Technol.* 23. 279–292, DOI: 10.1080/01932690208984204
- YASUNO, M., NAKAJIMA, M., IWAMOTO, S., MARUYAMA, T., SUGIURA, S., KOBAYASHI, I., SHONO, A. & SATOH, K. 2002. Visualization and characterization of SPG membrane emulsification. *Journal of Membrane Science*. 210. 29–37, DOI:10.1016/S0376-7388(02)00371-X

YUYAMA, H., WATANABE, T., MA, G.-H., NAGAI, M. & OMI, S., 2000. Preparation and analysis of uniform emulsion droplets using SPG membrane emulsification technique. *Coll. Surf. A* 168. 159–174, DOI:10.1016/S0927-7757(00)00452-0

ZHOU, Q. Z., MA, G. H. & SU, Z. G. 2009. Effect of membrane parameters on the size and uniformity in preparing agarose beads by premix membrane emulsification. *J. Membr. Sci.* 326. 694–700, DOI: 10.1016/j.memsci.2008.11.012

ZHU, J. & BARROW, D. 2005. Analysis of droplet size during crossflow membrane emulsification using stationary and vibrating micromachined silicon nitride membranes. *Journal of Membrane Science.* 261. 136–144, DOI: 10.1016/j.memsci.2005.02.038

M2. Hatások és koeficiensok a diszperz fázis fluxusára (J_d), az átlagos cseppátmérőre (d_d) és a PDI értékére statikus keverő alkalmazásával vagy alkalmazása nélkül

Effect Estimates; Var.:fluxus $Lm^{-2}s^{-1}$; R-sqr=.9824; Adj.:96481 (3**(2-0) full factorial design, 1 block , 9 runs (Spreadsheet1) in 5000NR)
2 3-level factors, 1 Blocks, 11 Runs; MS Residual=.0000001
DV: fluxus $Lm^{-2}s^{-1}$

Factor	Effect	Std.Err.	t(5)	p	-95, % Cnf.Limt	+95, % Cnf.Limt	Coeff.	Std.Err. Coeff.	-95, % Cnf.Limt	+95, % Cnf.Limt
Mean/Interc.	0,008535	0,000106	80,24513	0,000000	0,008262	0,008809	0,008535	0,000106	0,008262	0,008809
(1)hajtóerő(L)	0,004123	0,000275	14,97002	0,000024	0,003415	0,004831	0,002062	0,000138	0,001708	0,002416
hajtóerő(Q)	0,000221	0,000212	1,04172	0,345266	-0,000324	0,000766	0,000110	0,000106	-0,000162	0,000383
(2)nyírófeszültség Pa(L)	0,000280	0,000275	1,01656	0,356003	-0,000428	0,000988	0,000140	0,000138	-0,000214	0,000494
nyírófeszültség Pa(Q)	0,001296	0,000212	6,11377	0,001697	0,000751	0,001841	0,000648	0,000106	0,000375	0,000920
1L by 2L	0,001010	0,000337	2,99398	0,030308	0,000143	0,001877	0,000505	0,000169	0,000071	0,000939

Effect Estimates; Var.:fluxus $Lm^{-2}s^{-1}$; R-sqr=.96971; Adj.:93943 (3**(2-0) full factorial design, 1 block , 9 runs ([No active dataset]) in 5000NR)
2 3-level factors, 1 Blocks, 11 Runs; MS Residual=.0000002
DV: fluxus $Lm^{-2}s^{-1}$

Factor	Effect	Std.Err.	t(5)	p	-95, % Cnf.Limt	+95, % Cnf.Limt	Coeff.	Std.Err. Coeff.	-95, % Cnf.Limt	+95, % Cnf.Limt
Mean/Interc.	0,008835	0,000134	65,89773	0,000000	0,008490	0,009179	0,008835	0,000134	0,008490	0,009179
(1)hajtóerő(L)	0,003170	0,000347	9,13097	0,000264	0,002278	0,004062	0,001585	0,000174	0,001139	0,002031
hajtóerő(Q)	0,000149	0,000267	0,55657	0,601809	-0,000538	0,000835	0,000074	0,000134	-0,000269	0,000418
(2)nyírófeszültség Pa(L)	0,001870	0,000347	5,38641	0,002975	0,000978	0,002762	0,000935	0,000174	0,000489	0,001381
nyírófeszültség Pa(Q)	0,001269	0,000267	4,74910	0,005109	0,000582	0,001955	0,000634	0,000134	0,000291	0,000978
1L by 2L	-0,001975	0,000425	-4,64493	0,005608	-0,003068	-0,000882	-0,000987	0,000213	-0,001534	-0,000441

Effect Estimates; Var.:cseppátmérő nm; R-sqr=.74357; Adj.:48714 (3**(2-0) full factorial design, 1 block , 9 runs (Spreadsheet 2)
2 3-level factors, 1 Blocks, 11 Runs; MS Residual=129428,8
DV: cseppátmérő nm

Factor	Effect	Std.Err.	t(5)	p	-95, % Cnf.Limt	+95, % Cnf.Limt	Coeff.	Std.Err. Coeff.	-95, % Cnf.Limt	+95, % Cnf.Limt
Mean/Interc.	4045,193	113,4336	35,66131	0,000000	3753,60	4336,783	4045,193	113,4336	3753,603	4336,783
(1)hajtóerő(L)	351,667	293,7446	1,19719	0,284893	-403,43	1106,761	175,833	146,8723	-201,714	553,381
hajtóerő(Q)	242,079	226,0317	1,07100	0,333123	-338,95	823,112	121,039	113,0158	-169,477	411,556
(2)nyírófeszültség Pa(L)	-571,667	293,7446	-1,94614	0,109209	-1326,76	183,428	-285,833	146,8723	-663,381	91,714
nyírófeszültség Pa(Q)	450,079	226,0317	1,99122	0,103089	-130,95	1031,112	225,039	113,0158	-65,477	515,556
1L by 2L	574,500	359,7622	1,59689	0,171180	-350,30	1499,298	287,250	179,8811	-175,149	749,649

Effect Estimates; Var.:cseppátmérő nm; R-sqr=.70021; Adj.:40043 (3**(2-0) full factorial design, 1 block , 9 runs ([No active dataset]) in 5000NR)
2 3-level factors, 1 Blocks, 11 Runs; MS Residual=591863,7
DV: cseppátmérő nm

Factor	Effect	Std.Err.	t(5)	p	-95, % Cnf.Limt	+95, % Cnf.Limt	Coeff.	Std.Err. Coeff.	-95, % Cnf.Limt	+95, % Cnf.Limt
Mean/Interc.	3433,23	242,5701	14,15355	0,000032	2809,68	4056,774	3433,228	242,5701	2809,68	4056,774
(1)hajtóerő(L)	605,33	628,1527	0,96367	0,379469	-1009,38	2220,051	302,667	314,0764	-504,69	1110,026
hajtóerő(Q)	885,68	483,3533	1,83237	0,126381	-356,82	2128,183	442,842	241,6767	-178,41	1064,092
(2)nyírófeszültség Pa(L)	460,33	628,1527	0,73284	0,496554	-1154,38	2075,051	230,167	314,0764	-577,19	1037,526
nyírófeszültség Pa(Q)	730,18	483,3533	1,51066	0,191266	-512,32	1972,683	365,092	241,6767	-256,16	986,342
1L by 2L	-1229,00	769,3268	-1,59750	0,171045	-3206,62	748,617	-614,500	384,6634	-1603,31	374,309

Effect Estimates; Var.:PDI; R-sqr=.84611; Adj.:69221 (3**(2-0) full factorial design, 1 block , 9 runs (Spreadsheet1) in 5000NR)
2 3-level factors, 1 Blocks, 11 Runs; MS Residual=.0257012
DV: PDI

Factor	Effect	Std.Err.	t(5)	p	-95, % Cnf.Limt	+95, % Cnf.Limt	Coeff.	Std.Err. Coeff.	-95, % Cnf.Limt	+95, % Cnf.Limt
Mean/Interc.	0,373649	0,050548	7,39199	0,000713	0,243712	0,503587	0,373649	0,050548	0,243712	0,503587
(1)hajtóerő(L)	-0,291000	0,130897	-2,22312	0,076827	-0,627482	0,045482	-0,145500	0,065449	-0,313741	0,022741
hajtóerő(Q)	-0,009553	0,100723	-0,09484	0,928125	-0,268470	0,249365	-0,004776	0,050362	-0,134235	0,124683
(2)nyírófeszültség Pa(L)	0,487667	0,130897	3,72557	0,013633	0,151184	0,824149	0,243833	0,065449	0,075592	0,412075
nyírófeszültség Pa(Q)	-0,209553	0,100723	-2,08048	0,092006	-0,468470	0,049365	-0,104776	0,050362	-0,234235	0,024683
1L by 2L	-0,316000	0,160316	-1,97111	0,105774	-0,728105	0,096105	-0,158000	0,080158	-0,364053	0,048053

Effect Estimates; Var.:PDI; R-sqr=.75595; Adj.:5119 (3**(2-0) full factorial design, 1 block , 9 runs ([No active dataset]) in 5000NR)
2 3-level factors, 1 Blocks, 11 Runs; MS Residual=.0024693
DV: PDI

Factor	Effect	Std.Err.	t(5)	p	-95, % Cnf.Limt	+95, % Cnf.Limt	Coeff.	Std.Err. Coeff.	-95, % Cnf.Limt	+95, % Cnf.Limt
Mean/Interc.	0,230772	0,015668	14,72876	0,000026	0,190496	0,271048	0,230772	0,015668	0,190496	0,271048
(1)hajtóerő(L)	0,083000	0,040574	2,04566	0,096173	-0,021298	0,187298	0,041500	0,020287	-0,010649	0,093649
hajtóerő(Q)	0,020816	0,031221	0,66673	0,534473	-0,059440	0,101071	0,010408	0,015610	-0,029720	0,050536
(2)nyírófeszültség Pa(L)	-0,112000	0,040574	-2,76041	0,039815	-0,216298	-0,007702	-0,056000	0,020287	-0,108149	-0,003851
nyírófeszültség Pa(Q)	0,010316	0,031221	0,33041	0,754483	-0,069940	0,090571	0,005158	0,015610	-0,034970	0,045286
1L by 2L	-0,085500	0,049692	-1,72058	0,145952	-0,213239	0,042239	-0,042750	0,024846	-0,106619	0,021119

M3. Krémlikőr érzékszervi teszt bírálati lapja

BCE		Érzékszervi Labor	
Krémlikőrök érzékszervi vizsgálata			
Bíráló kódja			
Minták kódja			
Tulajdonságok			
1. Homogenitás	50	heterogén	homogén
2. Színárnyalat	50	világos	sötét
3. Szín	50	sárga	barna
4. Testesség	50	híg	sűrű
5. Össz illat intenzitás	50	gyenge	intenzív
6. Mogyoró illat	50	gyenge	intenzív
7. Egyéb illat			
8. Össz íz intenzitás	50	gyenge	intenzív
9. Édes íz intenzitása	50	gyenge	intenzív
10. Mogyoró íz	50	gyenge	intenzív
11. Alkohol íz	50	gyenge	intenzív
12. Mellék íz	50	gyenge	intenzív
13. Egyéb íz			
14. Szájbevonó hatás	50	nem vonja be	nagyon bevonja
15. Íztartósság	50	rövid	hosszú
Kész			

M4. Salátaöntet érzékszervi teszt bírálati lapja

Preferencia teszt vinaigrette-re B és A

Külső tulajdonságok #11. Homogénebb kevésbé homogén

teljesen	jelentősen	nyilvánvalóan	kicsit	ugyanolyan	kicsit	nyilvánvalóan	jelentősen	teljesen

(a B minta az A mintához képest)

2. Jobban néz ki rosszabbul néz ki

teljesen	jelentősen	nyilvánvalóan	kicsit	ugyanolyan	kicsit	nyilvánvalóan	jelentősen	teljesen

(a B minta az A mintához képest)

Illat3. Intenzívebb kevésbé intenzív

teljesen	jelentősen	nyilvánvalóan	kicsit	ugyanolyan	kicsit	nyilvánvalóan	jelentősen	teljesen

(a B minta az A mintához képest)

4. Kellemesebb kevésbé kellemes

teljesen	jelentősen	nyilvánvalóan	kicsit	ugyanolyan	kicsit	nyilvánvalóan	jelentősen	teljesen

(a B minta az A mintához képest)

Íz5. Intenzívebb kevésbé intenzív

teljesen	jelentősen	nyilvánvalóan	kicsit	ugyanolyan	kicsit	nyilvánvalóan	jelentősen	teljesen

(a B minta az A mintához képest)

6. Kellemesebb kevésbé kellemes

teljesen	jelentősen	nyilvánvalóan	kicsit	ugyanolyan	kicsit	nyilvánvalóan	jelentősen	teljesen

(a B minta az A mintához képest)

Általános benyomás7. Jobban kedvelt kevésbé kedvelt

teljesen	jelentősen	nyilvánvalóan	kicsit	ugyanolyan	kicsit	nyilvánvalóan	jelentősen	teljesen

(a B minta az A mintához képest)

Külső tulajdonságok #21. Homogénebb kevésbé homogén

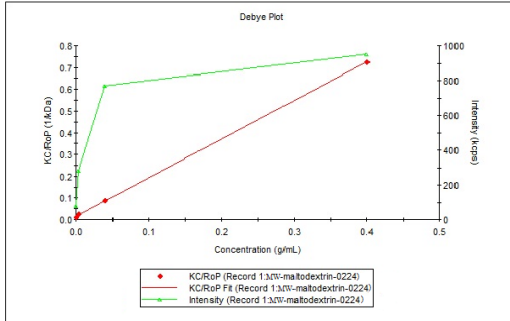
teljesen	jelentősen	nyilvánvalóan	kicsit	ugyanolyan	kicsit	nyilvánvalóan	jelentősen	teljesen

(a B minta az A mintához képest)

Megjegyzések:

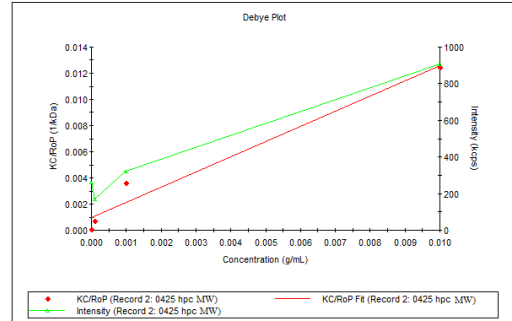
M5. A maltodextrin, HPC, burgonya és kukoricakeményítő Debye grafikonja

Molecular Weight (kDa): 59.1 ± 6.85 Correlation Coefficient (R²): 1.000
 A2 (mL mol⁻¹): $8.87e-4 \pm 5.51e-6$ Shape Correction: 0.00



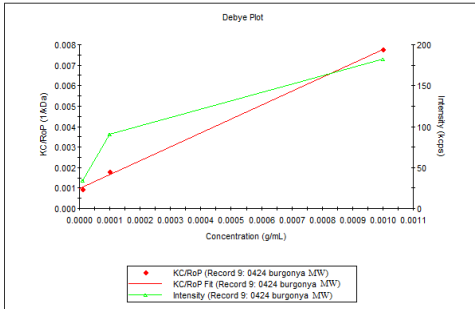
Conc. g/mL	Intensity cps	KC/RoP 1/kDa
4.00e-4	76.7	0.0134
0.00400	281.4	0.0263
0.0400	771.4	0.0900
0.400	949.1	0.726

Molecular Weight (kDa): 1020 ± 443 Correlation Coefficient (R²): 0.967
 A2 (mL mol⁻¹): $5.80e-4 \pm 7.54e-5$ Shape Correction: 0.00



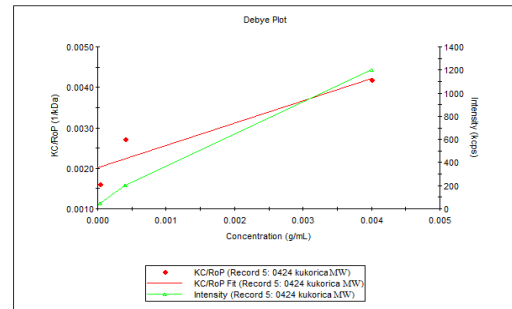
Conc. g/mL	Intensity cps	KC/RoP 1/kDa
1.00e-5	264.4	4.48e-5
1.00e-4	169.2	7.30e-4
0.00100	324.7	0.00360
0.0100	906.9	0.0124

Molecular Weight (kDa): 1020 ± 120 Correlation Coefficient (R²): 0.999
 A2 (mL mol⁻¹): $0.00340 \pm 1.14e-4$ Shape Correction: 0.00



Conc. g/mL	Intensity cps	KC/RoP 1/kDa
1.00e-5	53.7	9.35e-4
1.00e-4	90.3	0.00179
0.00100	182.2	0.00777

Molecular Weight (kDa): 496 ± 97.4 Correlation Coefficient (R²): 0.871
 A2 (mL mol⁻¹): $2.76e-4 \pm 1.06e-4$ Shape Correction: 0.00



Conc. g/mL	Intensity cps	KC/RoP 1/kDa
4.00e-5	50.8	0.00160
4.00e-4	201.7	0.00272
0.00400	1204.0	0.00418

MEGJELENT KÖZLEMÉNYEK

Szakcikk nemzetközi, impakt faktoral rendelkező folyóiratban		
típus	év	publikáció
journal	2016	K. Albert , Gy. Vatai, L. Giorno, A. Koris (2016): Energy-saving potential of cross-flow membrane emulsification by ceramic tube membrane, 2014, Membrane Water Treatment, DOI: 10.12989/mwt.2016.7.3.175, IF=0.625 (2015)
journal	2015	K. Albert , Cs. Tóth, Gy. Vatai, A. Koris (2015): Microencapsulation analysis based on membrane technology: basic research of spherical, solid precursor microcapsule production. Periodica Polytechnica Chemical Engineering, DOI: 10.3311/PPch.8500, IF=0.296 (2015)
journal	2014	K. Albert , A. Koris, S. Ahammed, I. Gáspár, Gy. Vatai (2014): Vinaigrette production by membrane emulsification: Process optimization and product development, Periodica Polytechnica Chemical Engineering, DOI: 10.3311/PPch.7583, IF= 0.296 (2015)
journal	2014	K. Albert , A. Koris, I. Gáspár, G. Rácz, Gy. Vatai (2014): Production of microemulsion by membrane emulsification: Comparison of empty ceramic tube membrane and membrane equipped with static turbulence promoters, Acta Alimentaria, DOI: 10.1556/AAlim.43.2014.Suppl.2, IF=0.274 (2015)

Konferencia kiadványban megjelent teljes terjedelmű anyagok		
típus	év	publikáció
conference presentation	2016	K. Albert , A. Koris, Gy. Vatai (2016): Application of membrane emulsification process in the food industry, PERMEA 2016 - Membrane Science and Technology Conference of Visegrád Countries, Prague, Czech Republic
conference presentation	2016	K. Albert , A. Koris, Gy. Vatai (2016): Food emulsion production by membrane technology, Chemical Engineering Days '16, Veszprém, Hungary
conference presentation	2015	K. Albert , A. Koris, Cs. Tóth, Gy. Vatai (2015): Microencapsulation analysis based on membrane technology: basic research of spherical, solid precursor microcapsule production, Chemical Engineering Days '15, Veszprém, Hungary
conference presentation	2014	K. Albert , A. Koris, S. Ahammed, I. Gáspár, Gy. Vatai (2014): Vinaigrette production by membrane emulsification: Process optimization and product development, Chemical Engineering Days '14, Veszprém, Hungary (ISBN 978-963-010-3) 2014
conference presentation	2013	A. Koris, K. Albert , S. Ahammed, S. Chakraborty, I. Gáspár, Gy. Vatai (2013): Applied research on fine vinaigrette emulsion production by special membrane technique, Food Science Conference, Budapest, Hungary (ISBN 978-963-503-550-2)
conference presentation	2012	Albert K. , Koris A., Vatai Gy. (2012): Mikroemulzió előállítás membrán emulzifikálás módszerével, Műszaki Kémiai Napok '12, Veszprém, Magyarország, (ISBN 978-615-5044-54-0)

Konferencia kiadványban megjelent összefoglalók		
típus	év	publikáció
poster presentation	2014	K. Albert, A. Koris, S. Ahammed, Gy. Vatai (2014): <i>New engineering approach of salad dressing (vinaigrette) production, 8th International Congress of Food Technologists, Biotechnologists and Nutritionists, Opatija, Croatia</i>
poster presentation	2014	K. Albert, A. Koris, D. Simon, Gy. Vatai (2014): <i>New engineering approach of cream liqueur production, 3rd Interdisciplinary Doctoral Conference, Pécs, Hungary, (ISBN 978-963-642-597-5)</i>
poster presentation	2013	K. Albert, A. Koris, I. Gáspár, G. Rácz, Gy. Vatai (2013): <i>Production of microemulsion by ceramic tube membrane equipped with static turbulence promoter, Food Science Conference, Budapest, Hungary (ISBN 978-963-503-550-2)</i>
poster presentation	2012	K. Albert, A. Koris, Gy. Vatai, E. Piacentini, L. Giorno (2012): <i>Production of microemulsion by ceramic tube membrane equipped with static turbulence promoter, Euromembrane 2012, London, England, Procedia Engineering Volume 44, Pages 1161–1162.</i>

KÖSZÖNETNYILVÁNÍTÁS

*Ezúton szeretném megköszönni témavezetőimnek, **Dr. Vatai Gyulának** és **Dr. Koris Andrásnak** munkám alatt és dolgozatom elkészítésében nyújtott áldozatkész segítségüket. Köszönöm, hogy mindig, mindenben rendelkezésemre álltak, ha segítségre szorultam.*

*Szeretném megköszönni az Élelmiszeripari Műveletek és Gépek Tanszék minden jelenlegi és volt dolgozójának, **Békássyné dr. Molnár Erikának**, **Dr. Csury Istvánnak**, **Dr. Márki Edítnek**, **Dr. Bánvölgyi Szilviának**, **Dr. Galambos Ildikónak**, **Dr. Fogarassy Eszternek**, **Dr. Kovács Zoltánnak**, **Dr. Gáspár Igornak**, **Dr. Rácz Gábornak**, **Kőszegi Lászlónénak**, **Gudor Enikőnek**, **Klosz Katalinnak**, **Molnár Máténak**, **Vérten Imre bácsinak**, a volt és jelenlegi PhD hallgatóknak, **Verasztó Balázsnak**, **Varga Áronnak**, **Csighy Attilának** az évek alatt nyújtott sok-sok segítséget és a közös munkát.*

*Továbbá köszönöm **Tóth Csillának**, **Shabbir Ahammednek**, **Simon Dávidnak** és **Quentin Clemenceaunak** a lelkiismeretes és kitartó munkájukat a szak-ill. diplomadolgozatuk elkészítése során.*

*Köszönöm a Szent István Egyetem **Érzékszervi Laboratóriumának** dolgozóinak a termékfejlesztési kísérleteket követő érzékszervi bírálatok lebonyolításában és kiértékelésében nyújtott segítségüket.*

*Köszönöm **Dr. Vass Andreának**, **Subhoshmita Mondalnak** és **Dr. Arijit Nathnak** a folyamatos biztatást és támogatást.*

*Végül, de nem utolsó sorban szeretném megköszönni **Családomnak**, **Páromnak** és **Barátaimnak**, hogy mindvégig mellettem álltak.*