

Dr inż. Maciej KABZIŃSKI  
Katedra Inżynierii i Aparatury Przemysłu Spożywczego  
Wydział Technologii Żywności  
Uniwersytet Rolniczy w Krakowie

# MIESZANIE WOLNOOBROTOWE ROZTWORÓW KARAGENU – WPŁYW NA WŁAŚCIWOŚCI REOLOGICZNE®

Low-speed agitating of carrageenan solutions – impact on rheological properties®

**Słowa kluczowe:** mieszanie wolnoobrotowe, lepkość pozorna, karagen.

*Artykuł przedstawia wpływ stężenia hydrokoloidu na kształtowanie się charakteru reologicznego wodnych roztworów karagenu w warunkach mieszania wolnoobrotowego. Badany płyn potraktowano jako modelowy układ spożywczy imitujący rzeczywiste środki spożywcze o konsystencji żelu twardego. Operację mieszania prowadzono w warunkach skokowo zmiennej liczby obrotów mieszadła. Na podstawie danych pomiarowych wyznaczono parametry równania Herschela-Bulkleya: granicę płynięcia, współczynnik konsystencji oraz wskaźnik płynięcia. Przeanalizowano nieliniowość zależności opisanych powyżej parametrów oraz zmieniające się wraz ze stężeniem karagenu efekty zależności naprężenia ścinającego od czasu mieszania.*

**Key words:** low-speed agitating, apparent viscosity, carrageenan.

*The article presents the effect of hydrocolloid concentration on the rheological character of aqueous carrageenan solutions under low-speed agitating. The test fluid was treated as a model food system imitating real foodstuffs with the consistency of hard gel. The mixing operation was carried out under the conditions of a rapidly variable stirrer speed. Based on the measurement data, the parameters of the Herschel-Bulkley equation were determined: flow limit, consistency coefficient and flow index. Non-linearities of dependences of the parameters described above were analyzed as well as the effects of shear stress from mixing time changing along with the carrageenan concentration.*

## WSTĘP

Mieszanie jest operacją często wykorzystywaną w przemyśle spożywczym i innych przemysłach pokrewnych. W przetwórstwie żywności, oprócz wyrównywania gradientów stężeń i temperatury, lub przyspieszania zjawisk fizycznych i reakcji chemicznych, mieszanie stosuje się w celu podtrzymania układów w ruchu [6]. Cel ten uzyskuje się poprzez prowadzenie mieszania wolnoobrotowego, przy użyciu mieszadeł wąskoprześwitowych [5]. Podtrzymywanie układów w ruchu ma duże znaczenie w przypadku procesu produkcyjnego żywności z dodatkiem hydrokoloidów. Przykładem hydrokoloidu powszechnie stosowanego w przemyśle spożywczym jest karagen – polisacharyd pozyskiwany z wodorostów z rodziny *Rhodophyceae*. Jest on wykorzystywany jako środek teksturotwórczy, zagęszczający i żelujący w takich produktach jak: sosy, wyroby mięsne, desery oraz napoje mleczne [3].

Ze względu na brak dostępnych źródeł literaturowych dotyczących właściwości reologicznych roztworów karagenu uzyskanych podczas mieszania, celowym jest podjęcie takiej tematyki badawczej.

## MATERIAŁY I METODY

Do przeprowadzenia badań użyto układów sporządzonych na bazie karagenu (producent: Regis Food Technology, Polska) w różnych stężeniach (tab. 1). Układy o objętości 12 litrów przygotowano przy użyciu miesiarki planetarnej zaopatrzonej w miesidło trzepakowe. Następnie próbki odstawiono na 24 godziny celem odgazowania i schłodzenia do temperatury pokojowej.

**Tabela 1. Gęstości układów zawierających karagen w różnych stężeniach**

**Table 1. The densities of systems included carrageenan in different concentrations**

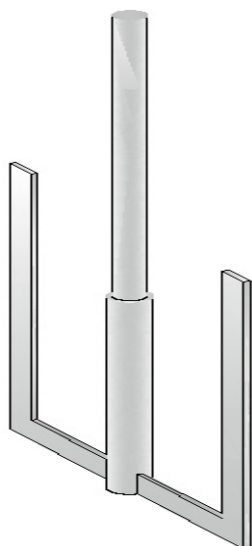
	$\rho$ [kg·m <sup>-3</sup> ] w postaci twardego żelu	$\rho$ [kg·m <sup>-3</sup> ] w postaci płynnej
Karagen 0,5%	1095,067	1004,339
Karagen 0,75%	1089,362	1005,499
Karagen 1,00%	1083,494	1006,658

**Źródło:** Badania własne

**Source:** The own study

**Adres do korespondencji – Corresponding author:** Maciej Kabziński, Uniwersytet Rolniczy w Krakowie, Wydział Technologii Żywności, Katedra Inżynierii i Aparatury Przemysłu Spożywczego, ul. Balicka 122, 30-149 Kraków, e-mail: maciej.kabzinski@urk.edu.pl

Po upływie 24 godzin układy poddawano mieszaniu długotrwałemu w warunkach skokowo zmiennej liczby obrotów mieszadła. Do przeprowadzenia eksperymentów wykorzystano stanowisko badawcze w skali ćwierćtechnicznej umożliwiające pomiar i rejestrację czasu, momentu obrotowego oraz wartości obrotów mieszadła. Stanowisko to zostało wyposażone w mieszadło kotwicowe (rys. 1) (średnica,  $d=0,19\text{m}$ ; wysokość,  $h=0,18\text{m}$ ; szerokość elementu roboczego,  $w=0,013\text{m}$ ; wartość stałej Metznera,  $k_s=26,3$ ) [4]. Operację mieszania przeprowadzano w czasie 3 godzin, przy czym co 20 minut następował skok wartości obrotów mieszadła.



Rys. 1. Mieszadło kotwicowe.

Fig. 1. Anchor stirrer.

Źródło: Opracowanie własne

Source: Own study

Uzyskane dane pomiarowe posłużyły do obliczenia wartości średniej naprężenia ścinającego (równanie 1) [1] oraz szybkości ścinania w mieszalniku (równanie 2) [8]:

$$\tau = \frac{2 \cdot M_o}{\pi \cdot d^2 \cdot h} \quad (1)$$

gdzie:  $d$  – średnica mieszadła [m]  
 $h$  – wysokość mieszadła [m]  
 $M_o$  – moment obrotowy [Nm]  
 $\tau$  – naprężenie ścinające [Pa]

$$\dot{\gamma} = k_s \cdot N \quad (2)$$

gdzie:  $k_s$  – stała Metznera [-]  
 $N$  – prędkość obrotowa mieszadła [ $s^{-1}$ ]  
 $\dot{\gamma}$  – szybkość ścinania [ $s^{-1}$ ]

Podane równania (1 i 2) są słuszne w laminarnym obszarze przepływu, w związku z czym niezbędne jest wyznaczenie charakterystyki mocy mieszadła, to znaczy zależności zastępczej liczby mocy (Newtona) dla mieszania (równanie 3) od zastępczej liczby Reynoldsa dla mieszania (równanie 4), sporządzonej w układzie dwulogarytmicznym [5, 7].

$$Ne_m = \frac{2 \cdot \pi \cdot N \cdot M_o}{N^3 \cdot d^5 \cdot \rho} \quad (3)$$

$$Re_m = \frac{N \cdot d^2 \cdot \rho \cdot \dot{\gamma}}{\tau} \quad (4)$$

gdzie:  $Ne_m$  – zastępcza liczba Newtona [-]  
 $Re_m$  – zastępcza liczba Reynoldsa [-]  
 $\rho$  – gęstość [ $kg \cdot m^{-3}$ ]

Uzyskane dane pomiarowe posłużyły ponadto do obliczenia parametrów równania Herschela-Bulkleya, zgodnie z równaniem (5) [2]:

$$\tau = \tau_y + K \cdot \dot{\gamma}^n \quad (5)$$

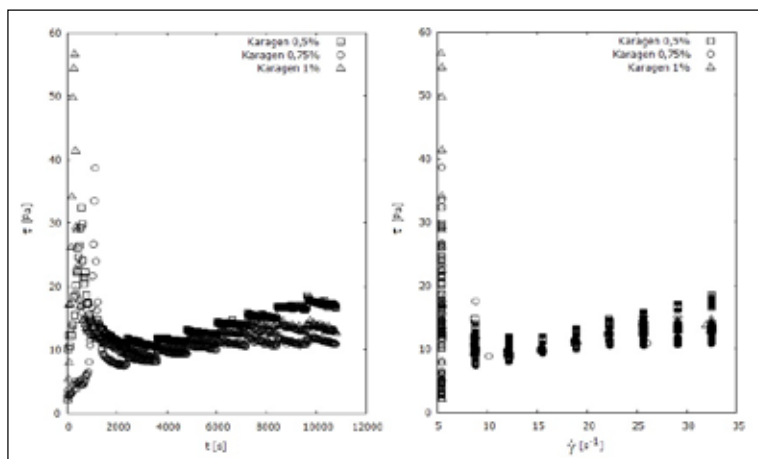
gdzie:  $\tau_y$  – granica płynięcia [Pa]

## REZULTATY BADAŃ

Na rysunku (2) przedstawiono zależność naprężenia ścinającego od czasu mieszania i szybkości ścinania. W początkowym okresie mieszania widoczny jest wyraźny skok wartości naprężenia ścinającego, spowodowany niszczeniem struktury twardego żelu i upłynnieniem układów – maksimum wartości naprężenia ścinającego stanowi granice płynięcia poszczególnych układów. Wraz ze wzrostem wartości obrotów mieszadła (szybkości ścinania) następuje wzrost naprężenia ścinającego, jednakże nie jest on proporcjonalny ani do wzrostu szybkości obrotowej, ani też do stężenia karagenu w układzie. Ponadto, zaobserwować można również niewielkie zmiany naprężenia ścinającego w funkcji czasu, widoczne w warunkach wyższych wartości obrotów mieszadła.

Jak wspomniano wcześniej, zasady reometrii mieszadłowej można stosować wyłącznie w laminarnym zakresie przepływu, w związku z czym na rys. (3) przedstawiono charakterystyki mocy mieszadła kotwicowego zastosowanego do mieszania układów zawierających karagen. Prostoliniowy przebieg krzywych świadczy o laminarności przepływu, ponadto wraz ze wzrostem stężenia hydrokoloidu w układzie wrasta moc mieszania (wyrażona jako liczba Newtona). Zaobserwować można również rozszerzenie obszaru laminarnego poza przyjmowaną w literaturze granicę, wynoszącą  $Re_m=10$  [8].

Na podstawie danych zobrazowanych na rys. (2) obliczono również parametry równania Herschela-Bulkleya (5), które przedstawiono w tabeli (2). Uzyskane wartości wskaźnika płynięcia potwierdzają charakteryzowanie się roztworów karagenu właściwościami płynów rozrzedzanych ścinaniem. Największe odchylenie od prawa Newtona wykazuje układ o pośrednim stężeniu hydrokoloidu (0,75%). W przypadku wartości współczynnika konsystencji widoczna jest jego silnie nieliniowa zależność względem stężenia karagenu w mieszanym płynie. Wartość granicy płynięcia natomiast wykazuje dodatnią korelację względem stężenia hydrokoloidu, jednakże jest to również zależność nieliniowa. Na uwagę zasługuje również czas obserwacji zmiany konsystencji układów z żelowej na płynną. W tym przypadku najbardziej trwała struktura twardego żelu jest charakterystyczna dla układu o 0,75% dodatku karagenu, natomiast najszybciej działaniu sił ścinających poddał się płyn o najwyższym rozpatrywanym stężeniu hydrokoloidu.

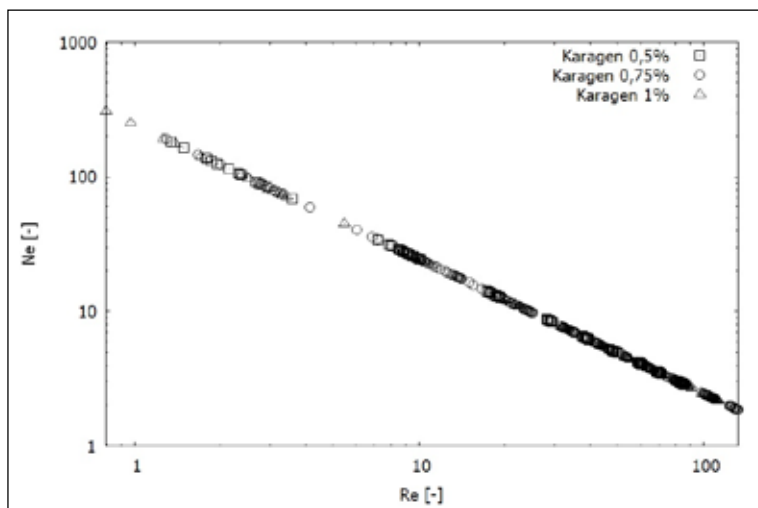


Rys. 2. Zależność wartości naprężenia ścinającego od czasu mieszania (po lewej) i szybkości ścinania (po prawej).

Fig. 2. Relations between shear stress, agitation time (on left) and shear rate (on right).

Źródło: Opracowanie własne

Source: Own study



Rys. 3. Charakterystyki mocy mieszadła kotwicowego dla mieszania roztworów karagenu w różnych stężeniach.

Fig. 3. The power characteristics for anchor stirrer for agitating carrageenan solutions in different hydrocolloid concentrations.

Źródło: Opracowanie własne

Source: Own study

Tabela 2. Parametry reologiczne układów zawierających karagen w różnych stężeniach. (t<sub>ty</sub> – czas obserwacji granicy płynięcia [s])

Table 2. Rheological parameters of the systems included carrageenan in different concentrations (t<sub>ty</sub> – time of yield stress observation [s])

Stężenie karagenu w układzie [%]	K [Pasn]	n [-]	t <sub>y</sub> [Pa]	t <sub>ty</sub> [s]
0,50	2,433	0,567	37,444	559
0,75	8,347	0,091	41,169	1137
1,00	7,743	0,164	61,949	282

Źródło: Badania własne

Source: The own study

## WNIOSKI

Żele karagenowe charakteryzują się właściwościami reologicznymi odpowiadającymi płynom lepkoplastycznym. Zasadniczo ich lepkość oraz wielkość odchylenia od prawa Newtona rośnie wraz ze stężeniem hydrokoloidu w układzie. Ponadto wraz ze wzrostem zawartości karagenu wzrasta wartość granicy płynięcia, co jest związane z wytworzeniem mocniejszej struktury żelu. Wyjątek stanowi układ o pośrednim stężeniu hydrokoloidu w układzie (0,75%). W tym przypadku stwierdzono najwyższą wartość lepkości pozornej, największe odchylenie od prawa Newtona w kierunku cech pseudoplastycznych, a także, na co warto zwrócić uwagę, najdłuższy czas utrzymywania się formy nieupłynionej podczas prowadzenia ścinania w mieszalniku. Wyniki eksperymentów przedstawione w artykule wskazują na silnie nieliniowe zależności pomiędzy wartościami parametrów reologicznych a warunkami ścinania oraz stężeniem karagenu w mieszanych układach. Szczególnie wyraźnie widoczne jest to w przypadku warunków występowania granicy płynięcia – złożoność omawianych zależności powoduje, że ich uogólnienie w postaci funkcji matematycznych staje się utrudnione, jeśli w ogóle możliwe.

## LITERATURA

- [1] CULLEN P.J. 2009. Food mixing: principles and applications. Wiley-Blackwell Publishing Ltd, 1–110.
- [2] DZIUBIŃSKI M., T. KILJAŃSKI, J. SĘK. 2014. Podstawy teoretyczne i metody pomiarowe reologii. Wydawnictwo Politechniki Łódzkiej: 30–61.
- [3] IMESON A. (red.) 2010. „Food Stabilisers, Thickeners and Gelling Agents”. Wiley-Blackwell Publishing, 73–94.
- [4] KABZIŃSKI M., M. GRZESIK. 2014. „Stanowisko badawcze do mieszania nienewtonowskich płynów spożywczych”. Postępy Techniki Przetwórstwa Spożywczego 2/2014: 34–36.
- [5] KUNCEWICZ C. 2012. Mieszanie cieczy wysokolepkich. Podstawy procesowe. Wydawnictwo Politechniki Łódzkiej: 19–216.
- [6] PIJANOWSKI E., M. DŁUŻEWSKI, A. DŁUŻEWSKA, A. JARCZYK. 1996. Ogólna technologia żywności. Warszawa: Wydawnictwo Naukowo-Techniczne: 161–164.
- [7] STREK F. 1971. Mieszanie i mieszalniki. Warszawa: Wydawnictwo Naukowo-Techniczne: 17–119.
- [8] WILKINSON W.L. 1963. Ciecze nienewtonowskie. Warszawa: Wydawnictwa Naukowo-Techniczne: 137–144.