

Dr inż. Maciej KABZIŃSKI
Dr hab. inż. Paweł PTASZEK
Dr hab. inż. Anna PTASZEK
Prof. dr hab. inż. Mirosław GRZESIK
Katedra Inżynierii i Aparatury Przemysłu Spożywczego
Wydział Technologii Żywności
Uniwersytet Rolniczy w Krakowie

WPŁYW STĘŻENIA SKROBI ZIEMNIACZANEJ W WODNYCH ROZTWORACH WYBRANYCH HYDROKOLOIDÓW SPOŻYWCZYCH NA ZMIANY PARAMETRÓW REOLOGICZNYCH PODCZAS MIESZANIA[®]

The effect of potato starch concentration in some food hydrocolloids aqueous solutions on rheological parameters changes during mixing[®]

Słowa kluczowe: mieszanie, hydrokoloidy spożywcze, skrobia ziemniaczana.

Artykuł przedstawia zmiany parametrów reologicznych modelowych układów spożywczych zawierających gumę guar i gumę ksantanową, z dodatkiem skrobi ziemniaczanej w różnych stężeniach podczas mieszania w warunkach zmiennej liczby obrotów mieszadła. Wykorzystano stanowisko przemysłowe w skali ćwierćtechnicznej, wyposażone w mieszadło wstępowe. Rezultaty badań opisano za pomocą parametrów równania Ostwalda-de Waele. Wykazano znaczący wpływ stężenia skrobi na kształtowanie się charakteru reologicznego układów oraz zmiany parametrów reologicznych w funkcji czasu.

Key words: mixing, food hydrocolloids, potato starch.

The article presents rheological parameters changes of model food fluids included guar and xanthan gum with addition of potato starch in different concentrations during stirring in rotational speed changes conditions. A quarter-technical research stand was used. Experimental data was described by Power Law parameters. A significant effect of starch concentration on the formation of rheological character of systems and changes in rheological parameters as a function of time has been demonstrated.

WSTĘP

Mieszanie jest podstawową operacją w przemyśle spożywczym. Operacja ta może mieć, między innymi, na celu: wytworzenie jednolitej zawiesiny bądź emulsji, wyrównanie gradientu temperatury i masy w mieszanym ośrodku oraz przyspieszenie zjawisk fizycznych i reakcji chemicznych [8]. Bardzo ważnym celem mieszania jest także podtrzymanie układu w ruchu [7]. Wymaga to stosowania specyficznych rodzajów mieszadeł – wolnoobrotowych i wąskoprześwitowych. Do tej grupy zaliczają się między innymi mieszadła: kotwicowe, ramowe oraz wstępowe [7]. Mieszanie wolnoobrotowe wykorzystywane jest przy produkcji takich wyrobów przemysłu spożywczego jak: kremy, pasty, sosy oraz inne produkty o konsystencji półpłynnej [2]. Podstawowym składnikiem wielu spośród wskazanych produktów jest skrobia ziemniaczana. Ze względu na niekorzystne właściwości skrobi w roztworach, w celu poprawy cech jakościowych wytwarzanych

środków spożywczych powszechną praktyką jest stosowanie dodatku różnorodnych hydrokoloidów [4]. Wśród tej grupy związków szerokie zastosowanie znalazły guma guar i guma ksantanowa wykorzystywane w charakterze środków zagęszczających, emulgujących, wiążących wodę oraz stabilizujących strukturę. Gummy te mają wpływ na strukturę produktu, ponadto w roztworach wodnych wykazują złożone właściwości reologiczne, zależne nie tylko od szybkości ścinania, lecz także od czasu [1,4,6]. Należy również wspomnieć o zaobserwowanych właściwościach synergistycznych pomiędzy gumą ksantanową a gumą guar [1,6].

Celem artykułu jest przedstawienie wyników badań dotyczących zależności parametrów reologicznych od stężenia skrobi w roztworach wodnych gumy ksantanowej, gumy guar i ich mieszaniny podczas mieszania prowadzonego w warunkach skokowo zmiennej liczby obrotów mieszadła.

MATERIAŁY I METODY

W eksperymentach wykorzystano wodne roztwory mieszanin gumy guar (GG) i gumy ksantanowej (XG) z dodatkiem skrobi ziemniaczanej (SZ) (tabela 1). Próbkę przygotowano przy użyciu miesiarki planetarnej z miesidłem trzepakowym. Po trwającym 24 godziny kondycjonowaniu (w celu usunięcia pęcherzyków powietrza), układy poddano mieszaniu przy użyciu stanowiska badawczego w skali éwierétechnicznej zaopatrzonego w mieszadło wstégowe (średnica $d=0,212\text{m}$, wysokość $h=0,212\text{m}$, szerokość wstégi $w=0,032\text{m}$, skok wstégi $p=0,14\text{m}$, stała Metznera $k_s=32,7$). Stanowisko to umożliwia pomiar i rejestrację czasu, momentu obrotowego oraz liczby obrotów mieszadła w czasie rzeczywistym [5]. Operację mieszania prowadzono w czasie 15 minut, w warunkach skokowo zmiennej szybkości obrotowej mieszadła (skok obrotów następował co minutę). Mieszanie prowadzono w warunkach analogicznych do szeroko wykorzystywanego w reologii testu skoku szybkości écinania (tabela 2) [3].

Tabela 1. Płyny wykorzystywane w badaniach

Table 1. Fluids used in experiments

Lp.	Zawartość SZ [%]	Zawartość XG [%]	Zawartość GG [%]	Gęstość [kg·m ³] w 22°C
1.	1	1	0	1005,104
2.	1	0,5	0,5	1001,244
3.	1	0	1	1006,262
4.	2	1	0	1009,542
5.	2	0,5	0,5	1008,192
6.	2	0	1	1008,578
7.	3	1	0	1013,981
8.	3	0,5	0,5	1015,525
9.	3	0	1	1011,665

Źródło: Opracowanie własne

Source: Own study

Tabela 2. Wartości prędkości obrotowej mieszadła podczas eksperymentów

Table 2. Rotational speed values of stirrer during experiments

	Wartość obrotów [min ⁻¹]		Wartość obrotów [min ⁻¹]		Wartość obrotów [min ⁻¹]
N1	12,3	N6	40,7	N11	35,0
N2	17,9	N7	46,4	N12	29,3
N3	23,5	N8	52,1	N13	23,5
N4	29,3	N9	46,4	N14	17,9
N5	35,0	N10	40,7	N15	12,3

Źródło: Opracowanie własne

Source: Own study

Na podstawie parametrów rejestrowanych przy użyciu stanowiska badawczego wyznaczono wartości: chwilowego zapotrzebowania mocy mieszania, P_{chw} (równanie 1), naprężenia écinającego, τ , (równanie 2) [2], szybkości écinania, $\dot{\gamma}$

(równanie 3) [9] oraz, z uwzględnieniem koncepcji uogólnionego płynu newtonowskiego, lepkość pozorną, η_{app} (równanie 4) [3,9]:

$$P_{chw} = 2 \cdot \pi \cdot N \cdot M_o \quad (1)$$

gdzie: N – prędkość obrotowa mieszadła [s⁻¹]

M_o – moment obrotowy [Nm]

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

$$\dot{\gamma} = k_s \cdot N \quad (3)$$

$$\eta_{app} = \frac{\tau}{\dot{\gamma}} \quad (4)$$

Opis operacji mieszania wymaga podania również charakterystyki mocy użytego mieszadła, stanowiącej zależność pomiędzy zastępczą liczbą Newtona (Ne_m) dla mieszania a zastępczą liczbą Reynoldsa (Re_m) dla mieszania, podaną w układzie dwulogarytmicznym. Obliczenia wartości liczby Reynoldsa i liczby Newtona dokonano przy użyciu równań (5 i 6). Charakterystyki mocy sporządzono na podstawie równania (7) [7, 8]:

$$Re_m = \frac{Nd^2\rho}{\eta_{app}} \quad (5)$$

$$Ne_m = \frac{P_{chw}}{N^3 \cdot d^5 \cdot \rho} \quad (6)$$

$$Ne_m = A \cdot Re_m^B \quad (7)$$

gdzie: A, B – parametry równania [-]

Właściwości reologiczne badanych układów zostały opisane przy zastosowaniu równania Ostwalda-de Waele [3]:

$$\tau = K\dot{\gamma}^n \quad (8)$$

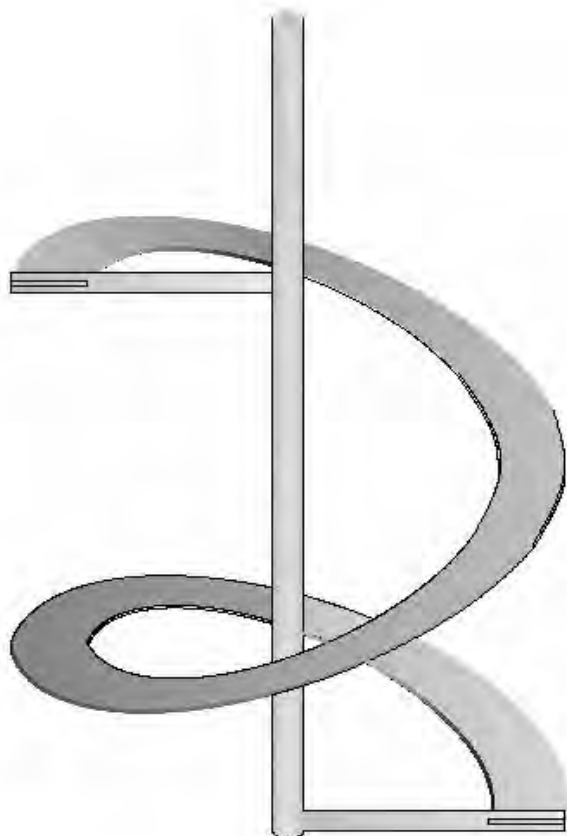
gdzie: K – współczynnik konsystencji [Pasⁿ]

n – wskaźnik płynięcia [-]

WYNIKI BADAŃ

W tabeli (3) przedstawiono postaci równania charakterystyki mocy oraz zakresy wartości liczby Reynoldsa uzyskane w pomiarach. Wartość wykładnika potęgowego równania (7) potwierdza laminarność przepływu podczas mieszania. Ponadto można zauważyć znaczne rozszerzenie zakresu laminarnego w przypadku mieszania rozpatrywanych układów.

Z kolei na wykresach (2-4) zilustrowano zależność wartości naprężenia écinającego w funkcji czasu, w warunkach skokowo zmiennych obrotów mieszadła. Wraz ze wzrostem zawartości skrobi ziemniaczanej w układzie obserwuje się proporcjonalny wzrost wartości naprężenia écinającego. Dobrze widoczna jest też dodatnia korelacja między naprężeniem écinającym a szybkością écinania. Zmiany naprężenia écinającego są szczególnie widoczne w początkowych okresach prowadzenia operacji i świadczą o wystąpieniu zjawiska



Rys. 1. Mieszadło wstęgowe.
Fig. 1. Helical ribbon stirrer.

Źródło: Opracowanie własne
Source: Own study

tiksotropii, związanego z niszczeniem struktury poddawanych mieszaniu ośrodków. Zjawisko to jest najbardziej nasilone w układach zawierających 1% dodatek gumy guar, natomiast dla ośrodków zawierających 1% gumy ksantanowej występuje w mniejszym stopniu. Na szczególną uwagę zasługują wykresy dla mieszaniny gumy guar i gumy ksantanowej. Przewidywane wartości naprężenia ścinającego dla tych układów powinny stanowić średnią wartość naprężenia ścinającego dla układów z jednym hydrokoloidem (przewidywany przebieg wykresu powinien znajdować się w połowie odległości między wykresami ośrodków zawierających wyłącznie gumę guar i gumę ksantanową). Rzeczywiste wykresy funkcji świadczą jednakże o wystąpieniu zjawiska synergizmu – widocznego jako odmienne kształtowanie się funkcji naprężenia ścinającego od czasu. Co więcej, na rys. (2-4) zaobserwować można, że wraz ze wzrostem stężenia skrobi ziemniaczanej w ośrodku, zjawiska synergistyczne ulegają nasileniu (wzrasta wartość naprężenia ścinającego podczas mieszania). Następnie sporządzono krzywe płynięcia badanych układów, które zobrazowano na rysunkach (5-7). Widoczny jest nienewtonowski charakter każdego spośród rozpatrywanych płynów oraz zmiany wartości naprężenia ścinającego w funkcji czasu – charakterystyczne dla układów reologicznie niestabilnych.

W celu opisanía właściwości reologicznych płynów poddawanych mieszaniu wyznaczono parametry równania Ostwalda-de Waele, zarówno dla przedziału czasowego wzrastających jak i malejących obrotów mieszadła, podane w tabeli (4).

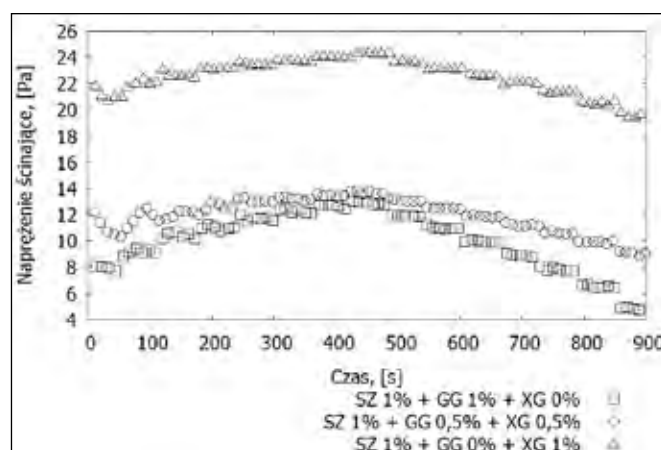
Analiza przedstawionych danych pozwala na stwierdzenie, że najwyższe wartości współczynnika konsystencji są charakterystyczne dla układów wytworzonych na bazie wodnego roztworu gumy ksantanowej oraz mieszaniny gumy ksantanowej z gumą guar. Dla wszystkich badanych układów wartości współczynnika konsystencji maleją wraz z czasem mieszania, natomiast wartość wskaźnika płynięcia rośnie, bez wpływu na charakter reologiczny poszczególnych ośrodków. Dla płynów wytworzonych na bazie jednego hydrokoloиду zawartość skrobi wpływa nieznacznie na wartość współczynnika konsystencji, z wyjątkiem mieszaniny zastosowanych hydrokoloიდów, gdzie dobrze widoczny jest wzrost wartości tego parametru, dodatnio zależny od stężenia skrobi w układzie.

Tabela 3. Równania charakterystyk mocy i zakresy wartości liczby Reynoldsa

Table 3. The power characteristics equations and Reynolds number values

Układ	Podstawa równania (7)	Zakres wartości Rem
SZ 1% + GG 1% + XG 0%	$Ne_m = 322,4 \cdot Re_m^{-1}$	6 ÷ 87
SZ 1% + GG 0,5% + XG 0,5%		5 ÷ 81
SZ 1% + GG 0% + XG 1%		3 ÷ 45
SZ 2% + GG 1% + XG 0%		6 ÷ 78
SZ 2% + GG 0,5% + XG 0,5%		3 ÷ 48
SZ 2% + GG 0% + XG 1%		2 ÷ 47
SZ 3% + GG 1% + XG 0%		5 ÷ 70
SZ 3% + GG 0,5% + XG 0,5%		2 ÷ 39
SZ 3% + GG 0% + XG 1%		3 ÷ 48

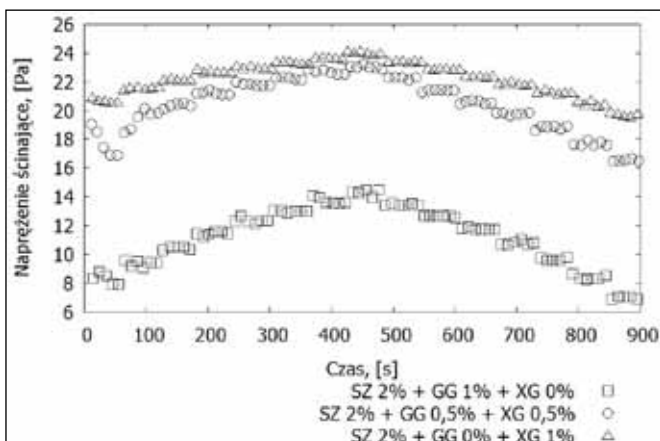
Źródło: Opracowanie własne
Source: Own study



Rys. 2. Zależność lepkości pozornej od czasu dla układów z dodatkiem 1% skrobi ziemniaczanej.

Fig. 2. The relation between apparent viscosity and time for fluids with 1% potato starch addition.

Źródło: Opracowanie własne
Source: Own study

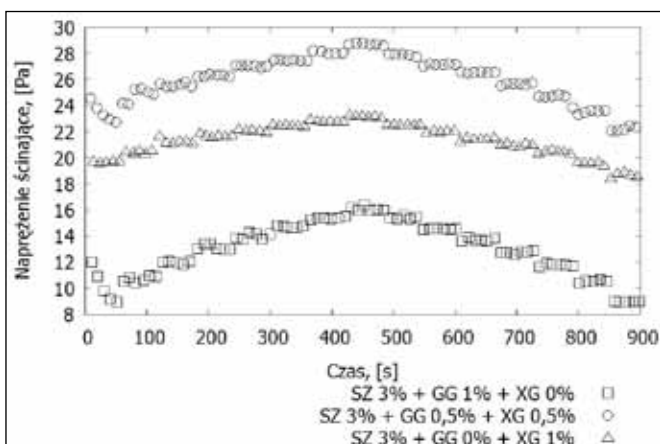


Rys. 3. Zależność lepkości pozornej od czasu dla układów z dodatkiem 2% skrobi ziemniaczanej.

Fig. 3. The relation between apparent viscosity and time for fluids with 2% potato starch addition.

Źródło: Opracowanie własne

Source: Own study

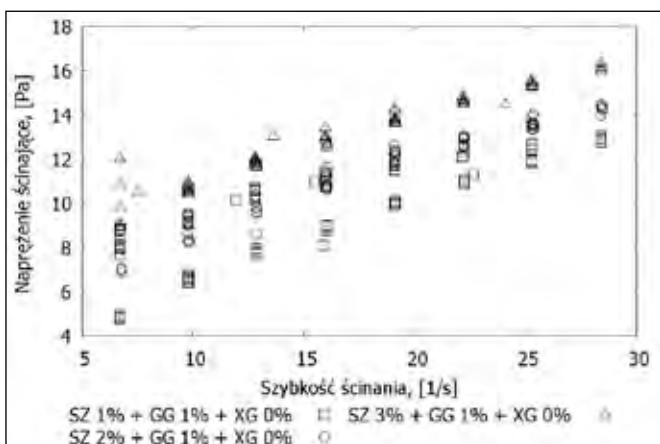


Rys. 4. Zależność lepkości pozornej od czasu dla układów z dodatkiem 3% skrobi ziemniaczanej.

Fig. 4. The relation between apparent viscosity and time for fluids with 3% potato starch addition.

Źródło: Opracowanie własne

Source: Own study

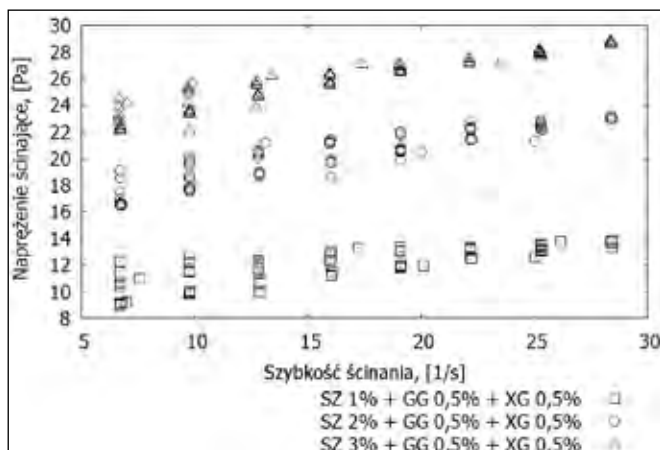


Rys. 5. Krzywe płynięcia płynów o stężeniu GG 1% i XG 0%.

Fig. 5. Flow curves of fluids with GG 1% and XG 0% concentration.

Źródło: Opracowanie własne

Source: Own study

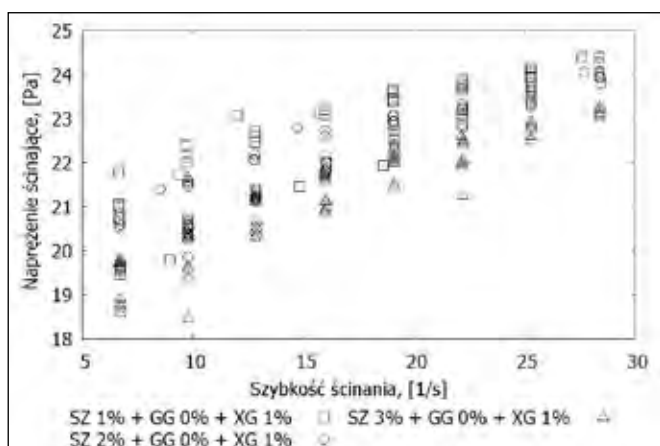


Rys. 6. Krzywe płynięcia płynów o stężeniu GG 0,5% i XG 0,5%.

Fig. 6. Flow curves of fluids with GG 0,5% and XG 0,5% concentration.

Źródło: Opracowanie własne

Source: Own study



Rys. 7. Krzywe płynięcia płynów o stężeniu GG 0% i XG 1%.

Fig. 7. Flow curves of fluids with GG 0% and XG 1% concentration.

Źródło: Opracowanie własne

Source: Own study

Tabela 4. Wartości parametrów równania Ostwalda-de Waele

Table 4. Power Law parameters values

Układ	Wzrost obrotów		Spadek obrotów	
	K [Pasn]	n [-]	K [Pasn]	n [-]
SZ 1% + GG 1% + XG 0%	4,54	0,32	1,47	0,65
SZ 2% + GG 1% + XG 0%	3,96	0,38	2,66	0,50
SZ 3% + GG 1% + XG 0%	4,98	0,35	4,07	0,41
SZ 1% + GG 0,5% + XG 0,5%	8,25	0,15	5,15	0,29
SZ 2% + GG 0,5% + XG 0,5%	12,91	0,18	10,41	0,23
SZ 3% + GG 0,5% + XG 0,5%	18,20	0,13	15,47	0,18
SZ 1% + GG 0% + XG 1%	17,78	0,09	14,80	0,14
SZ 2% + GG 0% + XG 1%	17,40	0,09	14,90	0,14
SZ 3% + GG 0% + XG 1%	16,11	0,11	14,04	0,15

Źródło: Opracowanie własne

Source: Own study

WNIOSKI

Badane układy wykazywały nienewtonowskie właściwości reologiczne, charakterystyczne dla układów silnie rozrzedzanych ścinaniem. Rozpatrywane właściwości są ponadto zależne od czasu prowadzenia operacji – stwierdzono wystąpienie zjawiska tiksotropii wraz z nieznacznym zmniejszeniem odchylenia od prawa Newtona. Odchylenie od prawa Newtona rośnie wraz ze wzrostem stężenia skrobi w układzie. Najwyższy wzrost współczynnika konsystencji odnotowano dla układów o różnym stężeniu skrobi ziemniaczanej wytworzonych na bazie wodnego roztworu mieszaniny gumy guar i gumy ksantanowej. Dowodzi to wystąpienia zjawiska synergizmu pomiędzy gumą ksantanową a gumą guar, które jest silnie dodatnio zależne od zawartości skrobi ziemniaczanej w ośrodku. Ponadto, podczas mieszania układów zawierających skrobię ziemniaczaną, gumę ksantanową oraz gumę guar stwierdzono rozszerzenie obszaru laminarnego mieszania, powyżej arbitralnie przyjmowanej granicznej wartości liczby Reynoldsa wynoszącej 10.

LITERATURA

- [1] **CASAS J. A., A. F. MOHEDANO, F. GARCIA-OCHOA. 2000.** „Viscosity of guar gum and xanthan/guar gum mixture solutions”. *Journal of the Science of Food and Agriculture*, nr 80: 1722-1727.
- [2] **CULLEN P. J. 2009.** *Food Mixing: Principles and Applications*. Wiley-Blackwell Ltd.: 1-72.
- [3] **DZIUBIŃSKI M., T. KILJAŃSKI, J. SĘK. 2014.** *Podstawy teoretyczne i metody pomiarowe reologii*. Łódź: Wydawnictwo Politechniki Łódzkiej: 30-61.
- [4] **IMESON A. 2010.** *Food Stabilisers, Thickeners and Gelling Agents*. Wiley-Blackwell: 275-292.
- [5] **KABZIŃSKI M., M. GRZESIK. 2014.** „Stanowisko badawcze do mieszania nienewtonowskich płynów spożywczych”. *Postępy Techniki Przetwórstwa Spożywczego*, nr 2/2014: 34-36.
- [6] **KONO H., F. OTAKA, M. OZAKI. 2014.** „Preparation and characterization of guar gum hydrogels as carrier materials for controlled protein drug delivery”. *Carbohydrate Polymers* 111: 830-840.
- [7] **KUNCEWICZ C. 2012.** *Mieszanie cieczy wysokolepkich. Podstawy procesowe*. Łódź: Wydawnictwa Politechniki Łódzkiej: 19-216.
- [8] **STREK F. 1971.** *Mieszanie i mieszalniki*. Warszawa: Wydawnictwo Naukowo-Techniczne: 17-119.
- [9] **WILKINSON W. L. 1963.** *Ciecze nienewtonowskie*. Warszawa: Wydawnictwa Naukowo-Techniczne: 18-37.