

Lubomira BRONIARZ-PRESS, Monika KOSTRZEWA

e-mail: mirka@box43.pl

Instytut Technologii i Inżynierii Chemicznej, Wydział Technologii Chemicznej, Politechnika Poznańska, Poznań

Wpływ dodatku polielektrolitu na właściwości reologiczne roztworów skrobi ziemniaczanej

Wstęp

Skrobia ziemniaczana i sól sodowa karboksymetylocelulozy NaCMC są substancjami powszechnie stosowanymi w przemyśle spożywczym jako zagęszczacze i stabilizatory [Rutkowski i in., 2003]. Skrobia ziemniaczana jest naturalnym biopolimerem otrzymanym na drodze mechanicznego roztarcia, wymycia oraz rafinacji bulw pędowych ziemniaka. Cechą charakterystyczną tej substancji jest jej wysoka reaktywność chemiczna [WPPZ, 2012]. Ze względu na wieloskładnikowy charakter substancji spożywczych cechy fizykochemiczne wodnych roztworów skrobi ziemniaczanej, w tym właściwości reologiczne, ulegają zmianom wskutek oddziaływań z komponentami danego produktu spożywczego. Wielkość i charakter zmian wywołanych dodatkiem innej substancji wpływa na zachowanie się omawianej substancji w procesie przetwórczym [Fortuna i Galkowska, 2006]. W literaturze zostały obszernie opisane wyniki badań nad interakcjami skrobi z dodatkiem hydrokoloidów polisacharydowych (przykładowo z gumą ksantanową). Stwierdzono, że wielkość zmian właściwości reologicznych badanej mieszaniny w głównej mierze zależy od stężenia skrobi ziemniaczanej. Dodatek gumy ksantanowej miał mniejsze znaczenie [Sikora i Krystyan, 2008].

W pracy [Orczykowska i in., 2011] przedstawiono wyniki badań dotyczących właściwości reologicznych wodnych roztworów skrobi natywnej w obecności lub nieobecności wysokoacylowej gumy gellatowej. Badanymi roztworami były 4% roztwory badanych skrobi. Właściwości reologiczne wyznaczono za pomocą reometru rotacyjnego firmy Anton Paar z zastosowaniem układu stożek – płytka w szerokim zakresie zmian szybkości ścinania od 0,001 do 1000 1/s. Stwierdzono, że analizowane układy są cieczami nienewtonowskimi rozrzedzanymi ścinaniem.

Powszechność stosowania skrobi ziemniaczanej i soli sodowej karboksymetylocelulozy NaCMC w przemysłach przetwórczych wymusza konieczność zbadania wpływu anionowego polielektrolitu NaCMC na właściwości reologiczne wodnych roztworów skrobi, która jest węglowodanem (polisacharydem) pochodzenia roślinnego, zbudowanym z dwóch frakcji: amylozy i amylopektyny. Zarówno wodne roztwory skrobi ziemniaczanej [Orczykowska i in., 2011; Broniarz-Press i Kostrzeva, 2012], jak i soli sodowej karboksymetylocelulozy [Ferguson i Kembłowski, 1995] mają cechy płynów nienewtonowskich. W pracy przedstawiono wyniki badań wpływu dodatku anionowego polielektrolitu NaCMC na właściwości reologiczne 2% roztworu skrobi ziemniaczanej.

Część doświadczalna

W badaniach zastosowano preparat skrobiowy Superior Standard wyprodukowany przez Wielkopolskie Przedsiębiorstwo Przemysłu Ziemniaczanego S.A. w Luboniu [WPPZ, 2012] i sól sodową karboksymetylocelulozy o średniej masie cząsteczkowej $M_w = 90000$ (POCH, Polska). Roztwory przygotowano poprzez rozpuszczenie najpierw odważonej ilości skrobi ziemniaczanej (2%) w wodzie destylowanej, następnie dodawano NaCMC i podgrzewano w celu otrzymania jednorodnych układów. Badania przeprowadzono za pomocą reometru RheoTest 2 w układzie współosiowych cylindrów dla szybkości ścinania w zakresie $1,5 \div 1312 \text{ s}^{-1}$. Właściwości reologiczne omawianych roztworów ustalono w temperaturze 22°C .

W pracy wykorzystano wyniki badań właściwości reologicznych wodnych roztworów skrobi ziemniaczanej [Broniarz-Press i Kostrzeva, 2012], które okazały się płynami spełniającymi model Ostwalda i deWaele'a [Ferguson i Kembłowski, 1995]:

$$\tau = K(\dot{\gamma})^n \quad (1)$$

gdzie:

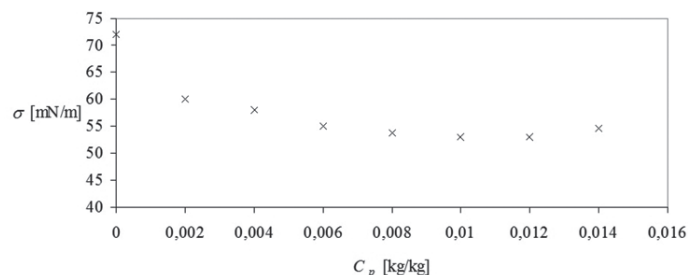
 K – współczynnik konsystencji, $[\text{Pa}\cdot\text{s}^n]$, n – charakterystyczny wskaźnik płynięcia [–].

Sól sodowa karboksymetylocelulozy charakteryzuje się bardzo dobrą rozpuszczalnością w wodzie, dając lepkie koloidalne roztwory o lekko żółtawym zabarwieniu [Rutkowski i in., 2003]. W celu określenia wpływu polielektrolitu na właściwości reologiczne wodnych roztworów skrobi ziemniaczanej dokonano analizy właściwości fizykochemicznych roztworów NaCMC, kierując się uprzednimi obserwacjami własnymi, że właściwości tego typu roztworów w znaczący sposób zależą od masy molowej polimeru, producenta i partii technologicznej. Wyznaczono krzywe płynięcia wykorzystując reometr RheoTest 2, wartości lepkości zerowej za pomocą wiskozymetru Ubbelohde o stałej $k = 0,10332$ i napięcia powierzchniowego za pomocą tensjometru Krüss GmbH, Germany, model k9Mk1.

Analiza krzywej napięcia powierzchniowego w funkcji stężenia NaCMC wskazuje, że substancja ta posiada właściwości powierzchniowo czynne, albowiem obserwuje się zmianę napięcia powierzchniowego wraz ze wzrostem stężenia polielektrolitu w roztworze wodnym (Rys. 1), spełniającą funkcję kwadratową z minimum dla $C_p \cong 1,1\%$:

$$\sigma = 182000C_p^2 - 3580C_p + 69,8 \quad (2)$$

gdzie:

 C_p – udział masowy polimeru w roztworze [%], σ – napięcie powierzchniowe roztworu $[\text{mN/m}]$.

Rys. 1. Zależność napięcia powierzchniowego w funkcji stężenia NaCMC

Na rys. 2 przedstawiono krzywe płynięcia i lepkości wodnych roztworów soli sodowej karboksymetylocelulozy w zakresie stężeń $C_p = 0,2 \div 3\%$. Stwierdzono, że przedmiotowe roztwory wodne są płynami rozrzedzanymi ścinaniem o przeciętnej wartości charakterystycznego wskaźnika płynięcia $\bar{n} = 0,73$ oraz współczynnika konsystencji (Tab. 1) silnie rosnącym wraz ze wzrostem stężenia roztworu od 0,0196 do 0,3716 $\text{Pa}\cdot\text{s}^n$. Zależność współczynnika konsystencji od udziału masowego polimeru można opisać następującym związkem aproksymacyjnym:

$$K_{\text{NaCMC}} = 300,1u_{p,\text{NaCMC}}^2 + 2,207u_{p,\text{NaCMC}} + 0,0126 \quad (3)$$

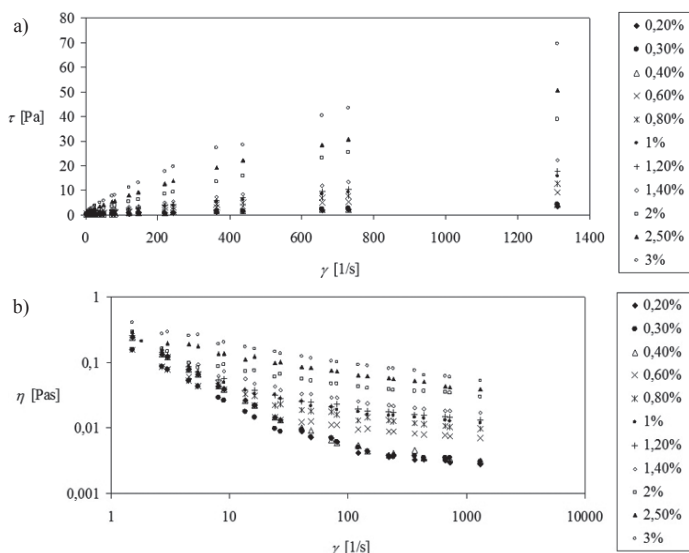
gdzie:

 $u_{p,\text{NaCMC}}$ – udział masowy NaCMC w roztworze $[\text{kg/kg}]$.

Wykazano również, że zależność lepkości zerowej η_0 od stężenia NaCMC w roztworze wodnym (Rys. 3) ma charakter wykładniczy:

$$\eta_0 = 0,00220e^{1,29C_p} \quad (4)$$

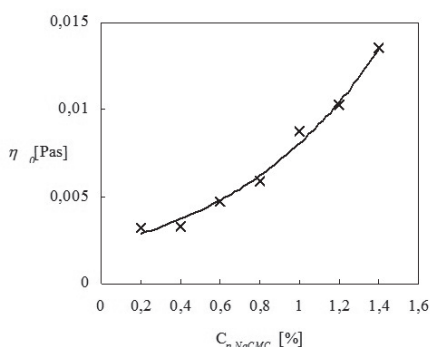
Wzrost lepkości zerowej η_0 ze stężeniem NaCMC zgodnie z sugestią podaną w pracy [Rutkowski i in., 2003] spowodowany jest pęcznieniem łańcuchów polimeru w kontakcie z rozpuszczalnikiem.



Rys. 2. Krzywe płynięcia (a) i lepkości (b) wodnych roztworów soli sodowej karboksymetylocelulozy NaCMC o stężeniach $C_{p,NaCMC} = 0,2\div 3\%$

Tab. 1. Zestawienie parametrów reologicznych wodnych roztworów NaCMC oraz 2% skrobi z dodatkiem NaCMC

$C_{p,NaCMC}$	NaCMC			Skrobia + NaCMC	
	η_0 [Pa·s]	n	K [Pa·s ⁿ]	n	K [Pa·s ⁿ]
0	–	–	–	0,58	1,346
0,2 %	0,0095	0,73	0,0172	0,58	0,3259
0,3 %	0,01		0,0188		0,3781
0,4 %	0,0131		0,0207		0,4743
0,6 %	0,024		0,0393		–
0,8 %	0,0428		0,0579		0,5777
1 %	0,046		0,0710		–
1,2 %	0,064		0,0790		–
1,4 %	0,0835		0,1062		–
2 %	0,11		0,1674		–
2,5 %	0,2361		0,2516		–
3 %	0,34		0,3541		–



Rys. 3. Zależność lepkości zerowej η_0 od stężenia polielektrolitu NaCMC

W celu określenia wpływu obecności polielektrolitu NaCMC na właściwości reologiczne wodnych roztworów skrobi ziemniaczanej przygotowano mieszaninę 2% roztworu skrobi i soli sodowej karboksymetylocelulozy w zakresie stężeń $C_{p,NaCMC} = 0,2\div 0,8\%$. Wyniki pomiarów reologicznych przedstawiono na rys. 4. Najwyższe wartości naprężenia ścinającego i lepkości nienewtonowskiej dla $\dot{\gamma} = \text{idem}$ uzyskuje się dla 2% roztworu skrobi bez polielektrolitu, a najniższe dla roztworu NaCMC o stężeniu 0,2%. Roztwory mieszanin charakteryzują odpowiednie wartości pośrednie.

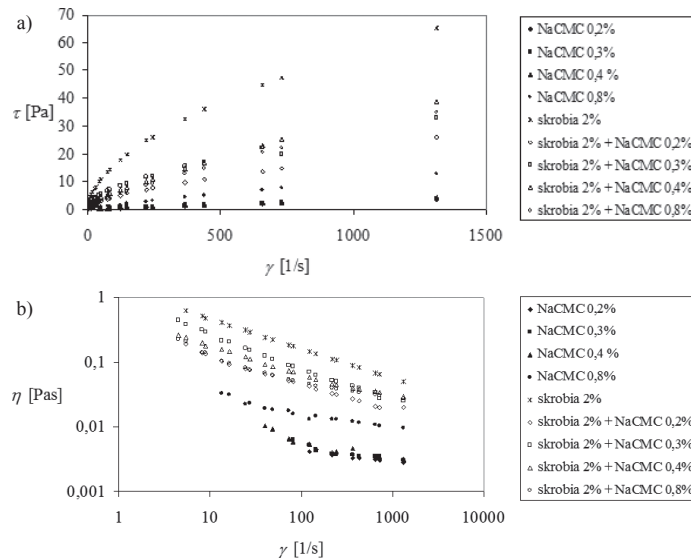
Zarówno dla roztworu czystej skrobi, jak i roztworów mieszanin używano wspólną wartość charakterystycznego wskaźnika płynięcia $\bar{n} = 0,58$ (Tab. 1). Można stwierdzić, że dodatek soli sodowej karboksymetylocelulozy NaCMC do 2% roztworu skrobi ziemniaczanej powoduje obniżenie wartości współczynnika konsystencji, a więc osłabienie wla-

ściwości rozrzedzenia ścinaniem roztworu bazowego. Współczynnik konsystencji roztworów mieszanin skrobi/NaCMC opisuje aproksymacyjne równanie wielomianowe o postaci:

$$K_{skrobia/NaCMC} = -7192u_{p,NaCMC}^2 + 115,4u_{p,NaCMC} + 0,116 \quad (5)$$

gdzie:

$u_{p,NaCMC}$ – udział masy NaCMC w roztworze skrobiowym [kg/kg].



Rys. 4. Krzywe płynięcia 2% roztworu skrobi ziemniaczanej z dodatkiem soli sodowej karboksymetylocelulozy NaCMC

Wnioski

Wodne roztwory soli sodowej karboksymetylocelulozy i skrobi ziemniaczanej oraz ich mieszanin wykazują cechy płynów nienewtonowskich rozrzedzonych ścinaniem, opisanych modelem *Ostwalda i de Waele'a*.

Podobny efekt zaobserwowano dla roztworu skrobi ziemniaczanej (4%) oraz jej mieszaniny z gumą gellanową (0,1%) [Orczykowska i in., 2011]. Przedmiotowa mieszanina w tej pracy składała się z dwóch hydrokoloidów, podczas gdy w niniejszej pracy analiza reologiczna obejmowała roztwory mieszanin hydrokoloidu (skrobia 2%) i anionowego polielektrolitu (NaCMC), w związku z tym trudno jest porównywać uzyskane wyniki ilościowe.

Jednocześnie potwierdzono sugestie przedstawione w pracy [Sikora i Krystyjan, 2008], że wielkość zmian właściwości reologicznych roztworów mieszanin różnych substancji ze skrobią w głównej mierze zależy od charakterystyki roztworu skrobi ziemniaczanej, natomiast efekt dodatków jest słabszy, co objawia się w zachowaniu wartości charakterystycznego wskaźnika płynięcia doła roztworów skrobi oraz skrobi z dodatkiem polielektrolitu ($\bar{n} = 0,58$).

LITERATURA

- Broniarz-Press L., Kostrzewa M., 2012. Właściwości reologiczne roztworów skrobi ziemniaczanej. *Inż. Ap. Chem.*, **50**, nr 6, 00-00
- Ferguson J., Kembłowski Z., 1995. *Reologia stosowana płynów*, Wyd. Marcus, Łódź
- Fortuna T., Gałkowska D., 2006. Wpływ dodatku sacharydów na właściwości reologiczne skrobi modyfikowanych. *Żywność, Nauka, Technologia, Jakość* **49**, nr 4, 5-17
- Orczykowska M., Budzyński P., Dziubiński M., 2011. Wpływ gumy gellan na właściwości reologiczne roztworów skrobi o różnym pochodzeniu botanicznym. *Inż. Ap. Chem.*, **50**, nr 1, 31-32
- Rutkowski A., Gwiazda S., Dąbrowski K., 2003. *Kompendium dodatków do żywności*, Hortimex, Konin
- Sikora M., Krystyjan M., 2008. Interakcje skrobi różnego pochodzenia botanicznego z nieskrobiowymi hydrokoloidami polisacharydowymi. *Żywność, Nauka, Technologia, Jakość*, **56**, nr 1, 23-40
- WPPZ, 2012 – Wielkopolskie Przedsiębiorstwo Przemysłu Ziemniaczanego S.A, Skrobia ziemniaczana LU-1431-1 (07.2012): <http://www.wppz.pl/page.php/1/3/show/505>