

Bertrand JÓŹWIAK, Magdalena ORCZYKOWSKA, Marek DZIUBIŃSKI

e-mail: bertrand.jozwiak@wipos.p.lodz.pl

Katedra Inżynierii Chemicznej, Wydział Inżynierii Procesowej i Ochrony Środowiska, Politechnika Łódzka, Łódź

Zastosowanie ułamkowego modelu reologicznego *Kelvina-Voigta* w badaniach nad zdrową żywnością

Wstęp

Kuzu to roślina jadalna pochodząca z rejonów południowo-wschodniej Azji, która od wieków stanowi ważny składnik medycyny naturalnej [Zhong i Li, 2011]. Skrobia znajdująca się w korzeniu kuzu budzi obecnie zainteresowanie placówek badawczych na całym świecie, ponieważ jest skuteczna w walce z uzależnieniami, pomaga w odchudzaniu i detoksykacji organizmu, stanowi bogate źródło minerałów, nie zawiera glutenu ani laktozy oraz działa przeciwnowotworowo [Jiang i in., 2005; Wong i in., 2011].

W literaturze przedmiotu brakuje kompleksowych informacji o strukturze i właściwościach lepkosprężystych kleików, czyli koloidalnych roztworów skrobi kuzu. Biopolimery tego typu charakteryzują się znaczną wrażliwością na czynniki fizyczne i chemiczne, dlatego też dokładne zbadanie ich właściwości reologicznych wymaga zastosowania nieinwazyjnych metod pomiarowych, takich jak testy oscylacyjne. Szczególnie użyteczne do analizy uzyskanych danych doświadczalnych są ułamkowe modele reologiczne. Zaletą tego typu podejścia jest możliwość opisanie zachowań dynamicznych badanego medium za pomocą pojedynczego równania, które zawiera pewną liczbę parametrów będących stałymi określającymi właściwości reologiczne materiału [Pruska-Kędzior, 2006].

Celem pracy było zaproponowanie nowego ułamkowego modelu reologicznego do kompleksowego scharakteryzowania właściwości lepkosprężystych kleików skrobiowych z japońskiego kuzu białego.

Badania doświadczalne

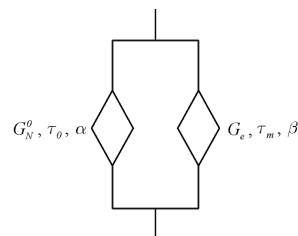
Materiał do badań stanowiły 3% (w/v) kleiki japońskiej skrobi kuzu (*Terrasana*, Holandia). Proces kleikowania wodnych zawiesin skrobi kuzu prowadzono w 90°C przez 15, 30, 45, 60 lub 75 min, z jednoczesnym mieszaniem za pomocą mieszadła magnetycznego ze stałą szybkością obrotową równą 300 obr./min.

Metodyka. Otrzymane kleiki po upływie 24 godzin poddano badaniom dynamicznym oraz testom pełzania za pomocą reometru rotacyjnego *Physica MCR 301* (Anton Paar, Austria), pracującego w układzie typu stożek-płytkę (średnica stożka – 60 mm, kąt pochylecia stożka – 1°, szerokość szczeliny – 117 μm). Przeprowadzone pomiary reologiczne w stałej temperaturze równej 25°C obejmowały wyznaczenie wartości modułu zachowawczego G' i modułu stratności G'' dla częstości oscylacji ω w przedziale od $6,3 \cdot 10^{-4}$ do 450 s^{-1} , przy zadanym sinusoidalnie zmiennym odkształceniu o amplitudzie o wartości 3%, w zakresie liniowej lepkosprężystości. Wykonano również pomiary podatności w pełzaniu $J(t_c)$ trwające 2500 s, przy zadanym stałym naprężeniu ścinającym o wartości 1 Pa, również w zakresie liniowej lepkosprężystości.

Model reologiczny. W prezentowanej pracy dane doświadczalne pochodzące z badań dynamicznych opisano za pomocą 7-parametrowego zmodyfikowanego ułamkowego modelu reologicznego *Kelvina-Voigta*, zawierającego dwa równoległe połączone elementy typu *springpot* (Rys. 1).

Zmodyfikowany ułamkowy model *Kelvina-Voigta*, wzbogacony o dodatkowy człon zwany wytrzymałością sieci D [Jóźwiak i in., 2015] jest zdefiniowany za pomocą równań opisujących odpowiednio moduł zachowawczy G' i moduł stratności G'' medium:

$$G' = G_N^0 (\omega \tau_0)^\alpha \cos\left(\frac{\alpha\pi}{2}\right) + G_e (\omega \tau_m)^\beta \cos\left(\frac{\beta\pi}{2}\right) \quad (1)$$

Rys. 1. Ułamkowy model *Kelvina-Voigta* z dwoma wbudowanymi elementami typu *springpot*

$$G'' = G_N^0 (\omega \tau_0)^\alpha \sin\left(\frac{\alpha\pi}{2}\right) + G_e (\omega \tau_m)^\beta \sin\left(\frac{\beta\pi}{2}\right) + \frac{(G_N^0)^2}{\omega \eta_0} \quad (2)$$

Przedstawiony model reologiczny zawiera 7 następujących parametrów opisujących właściwości reologiczne danego materiału:

- moduł lepkosprężystego plateau G_N^0 [Pa] – reprezentuje moc sieci biopolimeru oraz jego odporność na starzenie się w czasie; wartość parametru wyznaczono dzięki zastosowaniu tak zwanej metody minimum [Liu i in., 2006];
- moduł równowagowy G_e [Pa] – obrazuje sumaryczną sprężystość sieci biopolimeru; wartość parametru wyznaczono dzięki zastosowaniu tak zwanej metody stycznej [Pruska-Kędzior, 2006];
- charakterystyczne czasy relaksacji τ_0 i τ_m [s] – reprezentują odpowiednio najkrótszy i najdłuższy czas potrzebny do pełnej relaksacji naprężeń w sieci biopolimeru; wartości parametrów odpowiadają odwrotnościom częstości oscylacji ω , przy których krzywe dynamiczne G' i G'' przecinają się;
- współczynniki relaksacji α i β [-] – wskazują na rodzaj dominujących w materiale właściwości: przyjmują wartości od 0 (dla doskonale sprężystego ciała stałego) do 1 (dla cieczy newtonowskiej);
- lepkość newtonowska w stanie ustalonym η_0 [Pa·s] – charakteryzuje zdolności przepływowe zespołów elementów zamkniętych minimalną liczbą węzłów sieci polimeru, mających zdolność do indywidualnego przemieszczania się; wartość parametru wyznaczono dzięki zastosowaniu tak zwanej metody stycznej [Pruska-Kędzior, 2006].

Na podstawie tych parametrów możliwe jest wyznaczenie kolejnych 9 wielkości charakteryzujących właściwości reologiczne biopolimeru, takich jak [Stein i in., 1992; Sen i in., 1999; Liu i in., 2006; Pruska-Kędzior, 2006; Dziubiński i in., 2014]:

- podatność struktury przy usieciowaniu J_N^0 , [Pa⁻¹]
- podatność w stanie równowagi J_e , [Pa⁻¹]
- moduł dyspersji f , [-]
- współczynnik tłumienia drgań sieci k , [-]
- szerokość lepkosprężystego plateau L [-]
- gęstość usieciowania ω_0 , [s⁻¹]
- sztywność żelu S , [Pa·s^{0,5(α+β)}]
- średnia masa cząsteczkowa przy splątaniu M_e , [kg·mol⁻¹]
- średnia masa cząsteczkowa przy usieciowaniu M_c , [kg·mol⁻¹].

Zgodnie z drugą zasadą termodynamiki rzeczywiste ciała stałe odkształcane dynamicznie muszą charakteryzować się dodatnimi wartościami energii dyssypacji i pracy wewnętrznej [Bagley i Torvik,

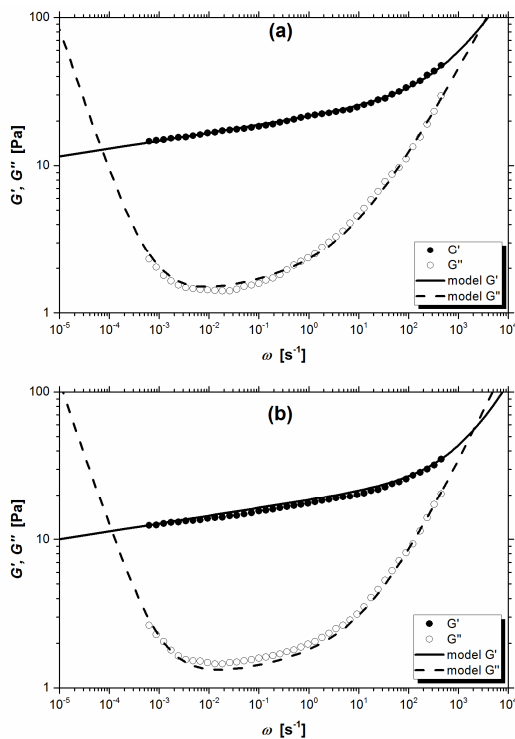
[1986]. Oznacza to, że zaproponowane ułamkowe modele reologiczne mają sens fizyczny tylko wtedy, gdy wyznaczone za ich pomocą wartości modułu zachowawczego G' i modułu stratności G'' są dodatnie w całym analizowanym przedziale częstotliwości oscylacji ω [Pritz, 2003]. Warunek ten jest spełniony, gdy:

$$0 \leq G_e \leq G_N^0; 0 \leq \tau_0 \leq \tau_m; 0 \leq \beta \leq \alpha \leq 1; 0 \leq \eta_0 \quad (3)$$

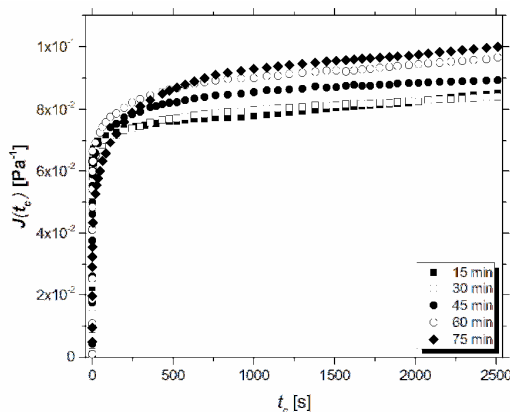
Wyniki i dyskusja

W całym analizowanym zakresie częstotliwości oscylacji ω moduł zachowawczy G' (reprezentujący cechy sprężyste biopolimeru) dominował nad modulem stratności G'' (charakteryzującym cechy lepkiego medium). Wzrost czasu kleikowania powodował:

- spłaszczenie obszaru lepko-sprężystego plateau, zbliżanie się do siebie krzywych dynamicznych G' i G'' (Rys. 2) – wzrost znaczenia właściwości lepkich medium oraz
- wzrost wartości podatności w pełzaniu $J(t_c)$ (Rys. 3) – zwiększenie zdolności przepływowych kleików skrobi kuzu w odpowiedzi na nagłe przyłożone obciążenie [Tweedie i Van Vliet, 2006].

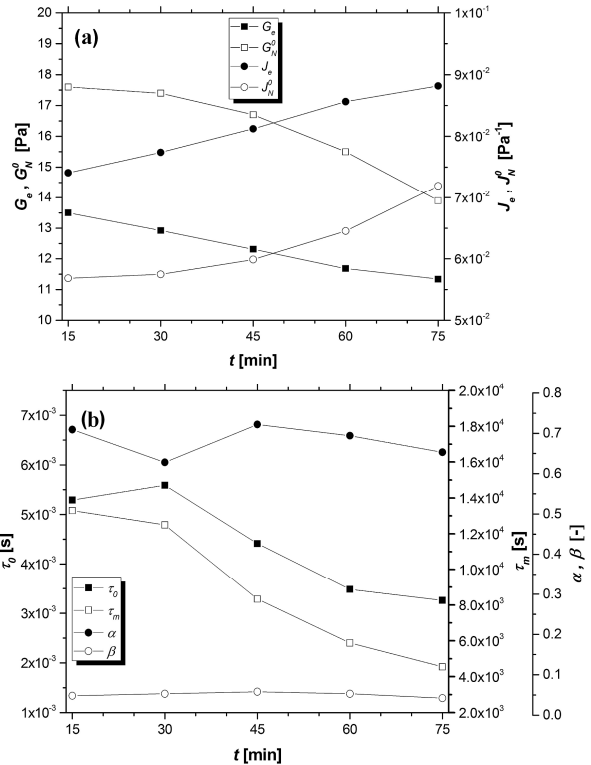


Rys. 2. Doświadczalne i modelowe zależności modułów zachowawczego G' i stratności G'' w funkcji częstotliwości oscylacji ω , dla kleików skrobi kuzu kleikowanych w 90°C przez: (a) 30 min; (b) 60 min.



Rys. 3. Doświadczalne zależności podatności w pełzaniu $J(t_c)$ w funkcji czasu pełzania t_c dla kleików skrobi kuzu kleikowanych w 90°C, w zależności od czasu kleikowania.

Do kompleksowej oceny właściwości reologicznych kleików skrobi kuzu w zależności od czasu kleikowania zastosowano 7-parametrowy zmodyfikowany ułamkowy model *Kelvina-Voigta* z dwoma elementami typu springpot. Opisanie danych doświadczalnych w postaci krzywych dynamicznych G' i G'' za pomocą równań (1) i (2) umożliwiło wyznaczenie 16 parametrów, kompleksowo charakteryzujących właściwości lepko-sprężyste kleików skrobi kuzu (Rys. 4 i 5).

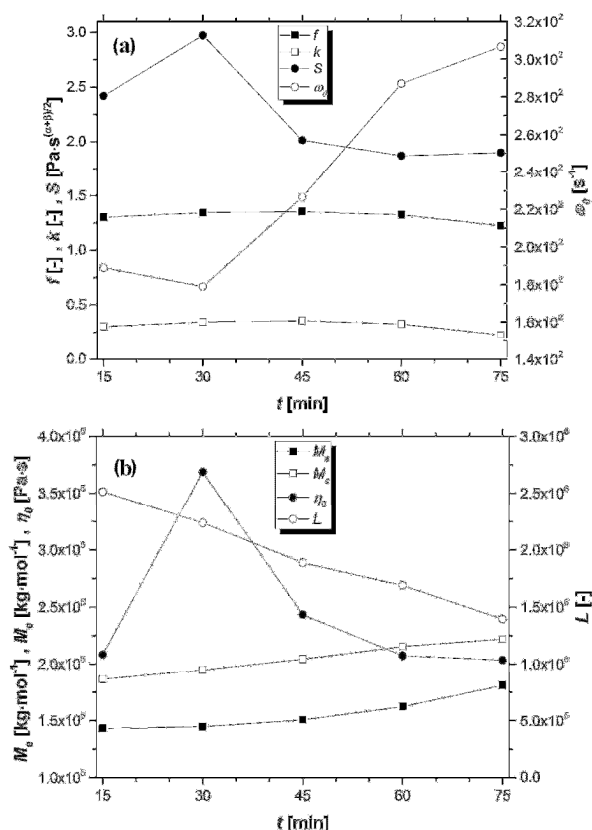


Rys. 4. Wartości parametrów reologicznych wyznaczonych w oparciu o zmodyfikowany ułamkowy model *Kelvina-Voigta* dla kleików skrobi kuzu kleikowanych w 90°C, w zależności od czasu trwania kleikowania t : (a) moduł równowagowy G_e , moduł lepko-sprężystego plateau G_N^0 , podatność w stanie równowagi J_e , podatność struktury przy usieciowaniu J_N^0 ; (b) najkrótszy i najdłuższy czas relaksacji τ_0 i τ_m , współczynniki relaksacji α i β .

Badany kleik skrobi kuzu charakteryzował się silnymi właściwościami sprężystymi, na co wskazywały duże wartości: modułu lepko-sprężystego plateau G_N^0 , charakteryzującego siłę usieciowania oraz modułu równowagowego G_e , reprezentującego sumaryczną sprężystość sieci biopolimeru (Rys. 4a). Wraz ze wzrostem czasu kleikowania struktura skrobi kuzu ulegała osłabieniu, traciła sprężystość oraz była mniej odporna na starzenie się w czasie. Świadczyły o tym wzrosty wartości podatności struktury przy usieciowaniu J_N^0 oraz podatności w stanie równowagi J_e (Rys. 4a).

Współczynniki relaksacji niezależnie od czasu kleikowania przyjmowały skrajne wartości $\alpha > 0,6$ i $\beta < 0,06$ (Rys. 4b), biorąc pod uwagę przedział rozwiązań dopuszczalnych (0÷1). Oznaczało to, że związane z nimi elementy *Scotta-Blaira* w zmodyfikowanym ułamkowym modelu *Kelvina-Voigta* reprezentowały odpowiednio: tarcie pomiędzy segmentami należącymi do sąsiednich łańcuchów oraz nieznaczne krótkotrwałe odkształcania statystycznego segmentu łańcucha biopolimeru [Ma i in., 2011]. Zmiany wartości współczynników relaksacji α i β wraz z czasem kleikowania (Rys. 4b) świadczyły o tym, że właściwości lepkie medium osiągały maksimum między 30 a 45 min procesu kleikowania. W tym czasie zachodził skokowy wzrost tarcia między segmentami należącymi do sąsiednich łańcuchów biopolimeru, najprawdopodobniej na skutek rozzerwania międzycząsteczkowych wiązań wodorowych.

Proces kleikowania skrobi kuzu dłuższy niż 30 min powodował skrócenie charakterystycznych czasów relaksacji τ_0 i τ_m (Rys. 4b) oraz wzrost gęstości usieciowania ω_0 (Rys. 5a). Najprawdopodobniej było to spowodowane utworzeniem dodatkowych wiązań poprzecznych w sieci biopolimeru [Gent, 2001]. Co ważne, gęstość usieciowania ω_0 znajdowała się w tej samej dekadzie częstotliwości oscylacji (10^2 s^{-1}), co oznaczało podobny typ struktury biopolimeru w całym badanym zakresie czasów kleikowania.



Rys. 5. Wartości parametrów reologicznych wyznaczonych w oparciu o zmodyfikowany ułamkowy model *Kelvina-Voigta* dla kleików skrobi kuzu kleikowanych w 90°C, w zależności od czasu trwania kleikowania t : (a) moduł dyspersji f , współczynnik tłumienia drgań sieci k , sztywność żelu S , gęstość usieciowania ω_0 ; (b) masa cząsteczkowa przy splątaniu M_e , masa cząsteczkowa przy usieciowaniu M_e , lepkość newtonowska w stanie ustalonym η_0 , szerokość lepkością plateau L .

Na początku procesowi kleikowania towarzyszył wzrost lepkości newtonowskiej w stanie ustalonym η_0 (Rys. 4b). Zachodziło to między 15 a 30 min procesu kleikowania, na skutek rozerwania na części struktury galaretowatych pęcherzyków skrobiowych wypełnionych dużą ilością wody [Koj, 1968]. Dłuższe ogrzewanie medium skutkowało powolnym spadkiem a następnie ustabilizowaniem się poziomu lepkości newtonowskiej w stanie ustalonym η_0 , będącego wynikiem rozdrobnienia ziaren skrobiowych oraz ich rozpuszczenia się w wodzie.

Podobnie zmieniała się sztywność żelu S wraz z rosnącym czasem kleikowania (Rys. 5a). Występował charakterystyczny spadek wartości parametru S między 30 a 45 min procesu kleikowania. W tym przedziale kruchość żelu wzrosła o 32%. Co więcej, dla czasu kleikowania równego 45 min, maksimum wartości osiągnęły takie parametry, jak: moduł dyspersji f i współczynnik tłumienia drgań sieci k (Rys. 5a). Mogło to wynikać z silnego splątania i naprężania się łańcuchów biopolimeru, objawiających się między innymi zwiększoną kruchością żelu.

Kleiki skrobi kuzu charakteryzowały się wysokim stopniem polidispersji. Wskazywały na to szerokości lepkością plateau L rzędu 10⁶ [-] (Rys. 5b). Wzrost czasu kleikowania powodował liniowy spadek stopnia polidispersji.

Wraz ze wzrostem czasu kleikowania zwiększały się: średnia masa cząsteczkowa przy usieciowaniu M_e oraz średnia masa cząsteczkowa przy splątaniu M_e (Rys. 5b). Pierwsza z nich reprezentowała średnią masę molekularną łańcuchów polimeru pomiędzy kolejnymi węzłami sieci i była o tyle ważna, iż ruchy przestrzenne utworzonych mostków zasadniczo wpływają na właściwości sprężyste materiału [Stein *i in.*, 1992; Sen *i in.*, 1999]. Druga natomiast charakteryzowała średnią masę molekularną między węzłami topologicznymi [Liu *i in.*, 2006]. W przypadku kleików skrobi kuzu, średnia masa cząsteczkowa przy usieciowaniu M_e przyjmowała nieznacznie wyższe wartości niż średnia masa cząsteczkowa przy splątaniu M_e . Oba parametry osiągały jednak ten sam rząd wielkości oraz rosły wraz z czasem trwania procesu kleikowania. Skutkowało to zwiększeniem się właściwości lepkości medium.

Podsumowanie i wnioski

W pracy wykonano kompleksowe badania właściwości reologicznych 3% (w/v) kleików skrobi japońskiego kuzu białego. Do opisu uzyskanych danych doświadczalnych pochodzących z testów oscylacyjnych i testów pełzania zastosowano nowy model reologiczny, będący modyfikacją ułamkowego modelu *Kelvina-Voigta* z dwoma wbudowanymi elementami typu springpot. Zaproponowany model wykazywał bardzo dobre dopasowanie do szerokiego zakresu danych doświadczalnych ze średnim błędem nie przekraczającym 4,7%.

Na podstawie wyznaczonych 16 parametrów reologicznych kleików skrobi kuzu można stwierdzić, iż badane media należały do lepkością sprężystych ciał stałych o silnych właściwościach sprężystych, a wydłużenie czasu kleikowania powodowało znaczny wzrost właściwości lepkości medium. Badany biopolimer niezależnie od czasu kleikowania posiadał podobną gęstość usieciowania i wysoce polidispersyjną strukturę. Wzrost czasu kleikowania powodował wzrost masy cząsteczkowej i liniowy spadek stopnia polidispersji biopolimeru. Najwięcej zmian wewnątrz strukturalnych zachodziło w przedziale czasu kleikowania od 30 do 45 min, na co wskazywała między innymi zwiększona sztywność żelu.

Zmodyfikowany ułamkowy model *Kelvina-Voigta* może stać się ważnym narzędziem dla specjalistów z dziedziny inżynierii materiałowej do projektowania struktury i właściwości reologicznych, które w bezpośredni sposób wpływają na cechy funkcjonalne i użytkowe produktów żywnościowych.

LITERATURA

- Bagley R.L., Torvik P.J., (1986). On the fractional calculus model of viscoelastic behavior. *J. Rheol.* 30, 133–155. DOI: 10.1122/1.549887
- Jóźwiak B., Orczykowska M., Dziubiński M., (2016). Rheological behavior of kuzu starch pastes. *Starch-Stärke*, 68(1-2), 119-130. DOI: 10.1002/star.201500196
- Dziubiński M., Orczykowska M., Jóźwiak B., (2014). Impact assessment of gamma radiation on viscoelastic properties of amaranth starch by means of fractional Maxwell-Wiechert model. *Soft Mater.*, 12, 420-426. DOI: 10.1080/1539445X.2014.957837
- Gent A.N., (2001). *Engineering with rubber: How to design rubber components*. Hanser, Cincinnati
- Jiang R.-W., Lau K.-M., Lam H.-M., Yam W.-S., Leung L.-K., Choi K.-L., Waye M.M.Y., Mak T.C.W., Woo K.-S., Fung K.-P., (2005). A comparative study on aqueous root extracts of *Pueraria thomsonii* and *Pueraria lobata* by antioxidant assay and HPLC fingerprint analysis. *J. Ethnopharmacol.*, 96, 133–138. DOI:10.1016/j.jep.2004.08.029
- Koj F., (1968). *Podstawy technologii gastronomicznej*. WPLiS, Warszawa
- Liu C., He J., Ruymbeke E., Keunings R., Bailly C., (2006). Evaluation of different methods for the determination of the plateau modulus and the entanglement molecular weight. *Polymer*, 47, 4461-4479. DOI: 10.1016/j.polymer.2006.04.054
- Ma H., Xiong Z., Lv F., Li C., Yang Y., (2011). Rheological behavior and morphologies of reactively compatibilized PVDF/TPU blends. *Macromol. Chem. Phys.*, 212, 252-258. DOI: 10.1002/macp.201000503
- Pritz T., (2003). Five-parameter fractional derivative model for polymeric damping materials. *J. Sound Vib.*, 265, 935-952. DOI: 10.1016/S0022-460X(02)01530-4
- Pruska-Kędziór A., 2006. *Zastosowanie metod reologii fenomenologicznej do kwantyfikacji właściwości lepkością sprężystych glutenu pszennego*. Wyd. Univ. Przyrodniczego, Poznań
- Sen M., Yakar A., Güven O., (1999). Determination of average molecular weight between cross-links (M_c) from swelling behaviours of diprotic acid-containing hydrogels. *Polymer*, 40, 2969-2974. DOI: 10.1016/S0032-3861(98)00251-1
- Stein A.D., Hoffman D.A., Frank C.W., Fayer M.D., (1992). Reorientational motion of a cross-link junction in a poly(dimethylsiloxane) network measured by time-resolved fluorescence depolarization. *J. Chem. Phys.*, 96, 3269. DOI: 10.1063/1.461972
- Tweedie C.A., Van Vliet K.J., (2006). Contact creep compliance of viscoelastic materials via nanoindentation. *J. Mater. Res.*, 21, 1576-1589. DOI: 10.1557/jmr.2006.0197
- Wong K.H., Li G.Q., Li K.M., Razmovski-Naumovski V., Chan K., (2011). Kudzu root: Traditional uses and potential medicinal benefits in diabetes and cardiovascular diseases. *J. Ethnopharmacol.*, 134, 584-607. DOI: 10.1016/j.jep.2011.02.001
- Zhong, Y., Li Y., (2011). Effects of surfactants on the functional and structural properties of kudzu (*Pueraria lobata*) starch/ascorbic acid films. *Carbohydr. Polym.*, 85, 622–628. DOI: 10.1016/j.carbpol.2011.03.0311