

Maciej KABZIŃSKI, Paweł PTASZEK, Anna PTASZEK, Mirosław GRZESIK

e-mail: m.kabzinski@ur.krakow.pl

Katedra Inżynierii i Aparatury Przemysłu Spożywczego, Wydział Technologii Żywności, Uniwersytet Rolniczy, Kraków

Różnorodność zachowań reologicznych wodnych roztworów wybranych hydrokoloidów spożywczych podczas mieszania długotrwałego

Wstęp

W przemyśle spożywczym wielokrotnie wykorzystuje się układy wytworzone na bazie różnorodnych hydrokoloidów, których roztwory wykazują właściwości reologiczne zależne nie tylko od szybkości, ale również od czasu ścinania. Tego typu złożone właściwości wykazują roztwory powszechnie stosowanych hydrokoloidów, to jest: karboksymetylocelulozy, gumy ksantanowej oraz karagenu.

Karboksymetyloceluloza jest polimerem otrzymywanym z celulozy [Togrul i Arslan, 2003] stosowanym jako środek zagęszczający, żelujący oraz stabilizator [da Silva Coutinho, 2012; Gomez-Diaz i Navaza, 2004]. Roztwory CMC wykazują zwykle rozrzedzenie ścinaniem [Togrul i Arslan, 2003], jednakże, w zależności od warunków prowadzenia operacji technologicznych, jak i stężenia karboksymetylocelulozy w roztworze, może wystąpić również dylatacja bądź tiksotropia [Imeson, 2010].

Kolejnym polisacharydem, należącym do grupy żywic roślinnych jest guma ksantanowa. Jest ona syntetyzowana w wyniku fermentacji przez drobnoustroje z grupy *Xanthomonas campestris* [Xuewu i in., 1996]. Guma ta posiada właściwości emulgujące, zagęszczające, stabilizujące oraz dyspergujące [Xie i in., 2014]. Guma ksantanowa w roztworach sama nie tworzy żelu lecz strukturę pseudożelową [Pelletier i in., 2001] a jej roztwory charakteryzują się bardzo dużą lepkością. W przetwórstwie spożywczym dodatek gumy ksantanowej jest wykorzystywany przede wszystkim w produkcji takich artykułów jak: kremy, soki, sosy, a także lody i desery [Faria i in., 2011].

Innym hydrokoloidem wykorzystywanym w praktyce przemysłowej jest karagen, pozyskiwany z czerwonych wodorostów [Imeson, 2010]. Karagen jest stosowany głównie jako środek poprawiający teksturę produktów przemysłu mięsnego, lodów, wyrobów deserowych oraz artykułów mleczarskich. Roztwory wodne tego hydrokoloidu w niższych temperaturach tworzą elastyczne żele, natomiast wraz ze wzrostem temperatury układy te przyjmują konsystencję płynną [Imeson, 2010].

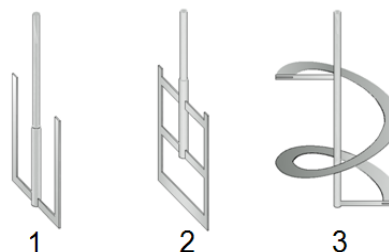
Wspomniane wcześniej złożone właściwości roztworów wodnych wymienionych hydrokoloidów uwidaczniają się podczas prowadzenia operacji mechanicznych – a w szczególności podczas mieszania. Celem tej operacji może być nie tylko intensyfikacja wymiany ciepła i masy bądź wytworzenie jednorodnego układu [Stręk, 1971; Cullen, 2009], lecz także podtrzymanie mieszanego ośrodka w ruchu – w takim przypadku mieszanie przyjmuje najczęściej odmianę długotrwałą [Kuncewicz, 2012].

Celem pracy jest porównanie właściwości reologicznych modelowych płynów spożywczych – wodnych roztworów karboksymetylocelulozy, gumy ksantanowej oraz karagenu, zaobserwowanych w warunkach wolnobrotowego mieszania długotrwałego oraz skokowo zmiennej liczby obrotów mieszadła.

Badania doświadczalne

Materiały. W eksperymentach wykorzystano 1% roztwory hydrokoloidów: karboksymetylocelulozy (CMC, $\rho = 1002,97 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$), gumy ksantanowej (XG, $\rho = 1001,38 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$) oraz karagenu (CAR, $\rho = 1002,43 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$) (dostawca: *Regis Food Technology*, Polska).

Aparatura. Płyny te przygotowywano przy użyciu miesiarki planetarnej FCM (*Stalgast*, Polska) z mieszadłem trzepakowym. Przygotowane układy odstawiano na okres 24 godzin celem ich odgazowania.



Rys. 1. Mieszadła stosowane w badaniach:
1 – kotwicowe, 2 – ramowe, 3 – wstęgowe

Następnie roztwory poddawano właściwej operacji mieszania, trwającej 5 godzin, przy obrotach mieszadła wynoszących odpowiednio: 22,0; 29,8; 37,5; 45,2 oraz 53,0 min^{-1} . Zmiana wartości obrotów mieszadła następowała co godzinę. Układy mieszano w zbiorniku o pojemności 12 dm^3 przy użyciu mieszadeł: kotwicowego, ramowego oraz wstęgowego (Rys. 1, Tab. 1) na stanowisku do badania nie-newtonowskich płynów spożywczych [Kabziński i Grzesik, 2014].

Metodyka. Podane w tab. 1 wartości stałej *Metznera* wyznaczone przy użyciu syropu wysokoscukrzonowego, będącego płynem newtonowskim o gęstości wynoszącej 1,5 Pas, zgodnie z procedurą zawartą w pracy [Wilkinson, 1963].

Tab. 1. Parametry geometryczne użytych mieszadeł

Mieszadło	Średnica [m]	Wysokość [m]	Szerokość elementu mieszającego [m]	Skok wstęgi [m]	Wartość stałej <i>Metznera</i> , k_s
kotwicowe	0,190	0,180	0,013	-	26,3
ramowe	0,190	0,192	0,013	-	33,4
wstęgowe	0,212	0,212	0,029	0,140	32,7

Zbrane w badaniach dane (wartość chwilowa momentu obrotowego, prędkość obrotowa mieszadła oraz czas) posłużyły do obliczenia dalszych wielkości reologicznych oraz charakteryzujących mieszanie. Na podstawie znajomości momentu obrotowego oraz geometrii mieszadła wyznaczono wartości naprężenia ścinającego

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

zaś na podstawie wartości obrotów mieszadła oraz stałej *Metznera* dla mieszadeł – wartość szybkości ścinania

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

Na tej podstawie obliczono chwilową wartość lepkości pozornej [Cullen, 2009; Dziubiński i in., 2014; Wilkinson, 1963]

$$\eta_{app} = \eta(\dot{\gamma}) = \frac{\tau}{\dot{\gamma}} \quad (3)$$

- d – średnica mieszadła, [m]
- h – wysokość mieszadła, [m]
- k_s – stała *Metznera*, [-]
- M_o – moment obrotowy, [Nm]
- N – prędkość obrotowa mieszadła, [s^{-1}]
- $\dot{\gamma}$ – średnia szybkość ścinania [s^{-1}]
- η_{app} – lepkość pozorna [Pa·s]
- τ – średnie naprężenie ścinające [Pa]

Ponadto obliczono wartości zastępczej liczby *Reynoldsa* dla mieszania

$$Re_m = \frac{Nd^2\rho}{\eta_{app}} \quad (4)$$

oraz zastępczej liczby *Newtona* dla mieszania (zwanej liczbą mocy) [Stręk, 1971]

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

Zależność tych liczb nazywana charakterystyką mocy i opisana równaniem

$$Ne_m = ARe_m^B \quad (6)$$

służy między innymi do wyznaczania obszaru przepływu, w którym odbywa się mieszanie [Koch i Noworyta, 2005]

gdzie:

A, B – parametry równania (6)

Ne_m – zastępcza liczba *Newtona* dla mieszania (liczba mocy)

Re_m – zastępcza liczba *Reynoldsa* dla mieszania

ρ – gęstość [kg·m⁻³]

Na podstawie opracowanych wyników pomiarów (w formie zależności lepkości pozornej od czasu mieszania) dokonano identyfikacji charakteru reologicznego badanych układów. Zmiany lepkości pozornej w funkcji czasu ścinania opisano jako różnicę pomiędzy końcową wartością lepkości pozornej a jej wartością początkową w danym przedziale czasowym

$$\Delta\eta_{app} = \eta_{app-k} - \eta_{app-p} \quad (7)$$

gdzie:

$\Delta\eta_{app}$ – zmiana lepkości pozornej w funkcji czasu mieszania, dla danej wartości obrotów mieszadła, [Pa·s]

η_{app-k} – wartość lepkości pozornej końcowa w przedziale czasu dla danej wartości obrotów mieszadła, [Pa·s]

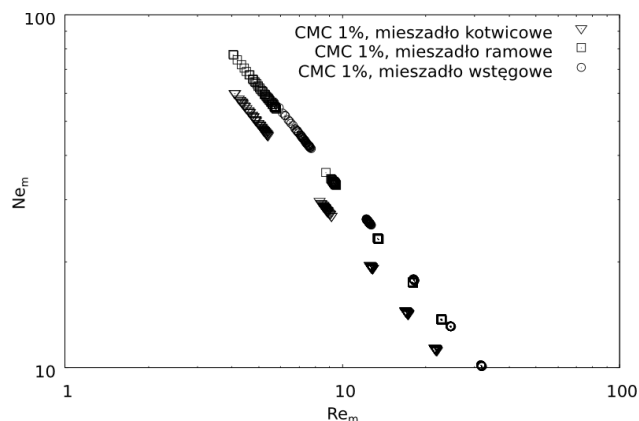
η_{app-p} – wartość lepkości pozornej początkowa w przedziale czasu dla danej wartości obrotów mieszadła, [Pa·s]

Dla układów wytworzonych na bazie karagenu zidentyfikowano również granicę płynięcia – prowadzenie mieszania w początkowym okresie jest analogiczne do szeroko stosowanego w reologii doświadczenia ze stałą szybkością ścinania [Dziubiński i in., 2014].

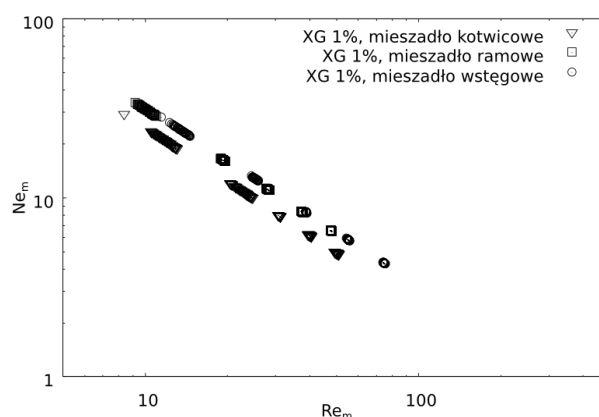
Wyniki i dyskusja

Podstawowym warunkiem stosowania zasad reometrii mieszadłowej jest zapewnienie laminarności przepływu. Spełnienie tego warunku potwierdza się na podstawie zależności liczby mocy od liczby *Reynoldsa*. Na rys. 2 - 4 przedstawiono charakterystyki mocy mieszadeł, uzyskane podczas mieszania różnych hydrokoloidów spożywczych. Wyraźnie uwidacznia się wpływ rodzaju zastosowanego mieszadła na moc mieszania – mieszadłem powodującym największe zapotrzebowanie mocy mieszania jest mieszadło wstęgowe, najmniejsze zaś zapotrzebowanie mocy mieszania charakteryzuje mieszadło kotwicowe. Na rys. 2 - 4 można ponadto zaobserwować zmiany zapotrzebowania mocy mieszania i wartości liczby *Reynoldsa*, związane z występowaniem reologicznej niestabilności w badanych płynach.

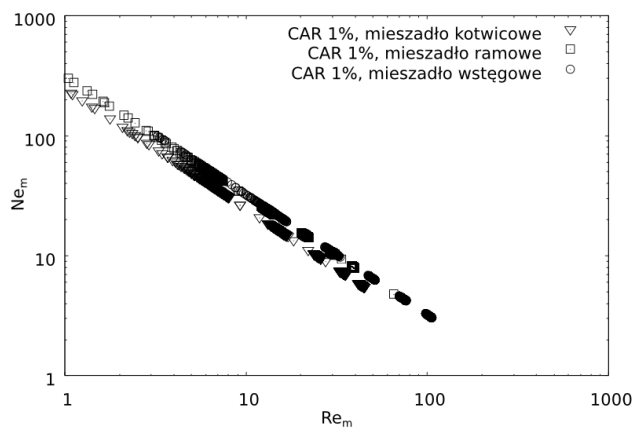
W tab. 2 przedstawiono obliczone parametry równ. (6) oraz zakresy wartości liczby *Reynoldsa* dla układów poddawanych badaniom. Wartości parametru A równ. (6) wzrastają wraz ze średnicą i powierzchnią roboczą mieszadła. Wartość parametru B potwierdza, że mieszanie odbywało się w obszarze laminarnym - wykres przyjmuje postać prostoliniową malejącą. Widoczne jest ponadto rozszerzenie obszaru laminarnego, szczególnie wyraźne dla układów zawierających karagen.



Rys. 2. Charakterystyki mocy mieszadeł podczas mieszania roztworu karboksymetylocelulozy



Rys. 3. Charakterystyki mocy mieszadeł podczas mieszania roztworu gumy ksantanowej



Rys. 4. Charakterystyki mocy mieszadeł podczas mieszania roztworu karagenu

Następnie na rys. 5 - 7 przedstawiono zależności lepkości pozornej od czasu mieszania. Dla układów zawierających gumę ksantanową (Rys. 6) i karagen (Rys. 7), najwyższe wartości lepkości pozornej są charakterystyczne dla prowadzenia operacji przy użyciu mieszadła ramowego. Z kolei, w przypadku roztworu karboksymetylocelulozy (Rys. 5), najwyższą lepkość pozorną uzyskuje się podczas mieszania mieszadłem kotwicowym. Zastosowanie mieszadła wstęgowego skutkuje wywołaniem najniższych wartości lepkości pozornej (za wyjątkiem mieszania gumy ksantanowej w niższych obrotach mieszadła), co ma związek ze specyficzną geometrią tego urządzenia, dzięki której warstewki płynu stawiają mniejszy opór. Można również zauważyć, że wszystkie rozpatrywane roztwory hydrokoloidów wykazują rozrzedzanie ścinaniem. Ponadto, zmiany wartości

lepkości pozornej w funkcji prędkości obrotowej mieszadła (szybkości ścinania) maleją wraz ze wzrostem obrotów mieszadła.

Na przedstawionych wykresach można zaobserwować również zmiany lepkości pozornej w funkcji czasu mieszania. Zmiany te dla wszystkich rozpatrywanych płynów są najwyraźniejsze w początkowym okresie mieszania, co jest związane z zintensyfikowanym niszczeniem struktury płynu przez mieszadło.

Tab. 2. Równania charakterystyki mocy i zakresy wartości liczby Reynoldsa dla badanych układów

Zakres wartości Re_m dla badanych układów		Postać równania charakterystyki mocy		
		Mieszadło kotwicowe	Mieszadło ramowe	Mieszadło wstępowe
		$Ne_m = 245,66 Re_m^{-1}$	$Ne_m = 312,91 Re_m^{-1}$	$Ne_m = 322,41 Re_m^{-1}$
CMC 1%	3,9 ÷ 21,8	4,0 ÷ 22,8	5,6 ÷ 31,9	
XG 1%	8,4 ÷ 50,7	9,2 ÷ 48,3	11,9 ÷ 28,9	
CAR 1%	5,0 ÷ 80,8	6,2 ÷ 188,1	6,3 ÷ 105,5	

Największe spadki lepkości pozornej są charakterystyczne dla układu z dodatkiem karboksymetylocelulozy. Na wielkość niszczenia struktury płynu wpływa również rodzaj użytego mieszadła. Najwyraźniejsze uszkodzenia struktury są powodowane przez obracające się mieszadło kotwicowe, najmniejsze zaś przez mieszadło wstępowe (położony ukośnie element mieszający skutkuje łagodniejszym oddziaływaniem na strukturę płynu). Ponadto wraz z przyrostem czasu, zmiany te stopniowo zanikają.

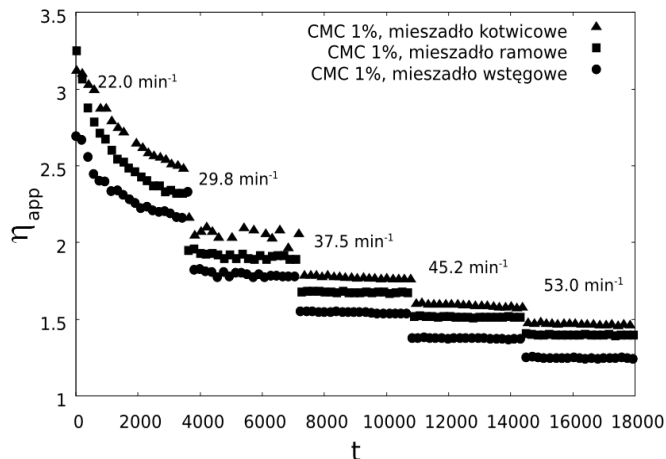
W większości rozpatrywanych układów, zmiany lepkości wiążą się z niszczeniem struktury płynu – wystąpieniem zjawiska tiksotropii. Należy jednak zwrócić uwagę na odmienne zachowania roztworów gumy ksantanowej, mieszanych mieszadłem ramowym i wstęgowym. W przypadku mieszadła ramowego, w wyższych wartościach prędkości obrotowej, obserwuje się nieznaczny wzrost lepkości pozornej w czasie mieszania – spowodowany odbudową struktury przez ścinany układ. Natomiast użycie mieszadła wstęgowego, w dwóch różnych prędkościach obrotowych, powoduje zanik reologicznej niestabilności, czego widocznym objawem jest brak zmian lepkości pozornej w funkcji czasu mieszania.

Interesujące są również układy zawierające karagen, ze względu na nie obserwowaną w innych omawianych przypadkach zmianę konsystencji ze sztywnego żelu na konsystencję płynną – co wiąże się z wystąpieniem granicy płynięcia τ_m . Najwyższą wartość tego parametru jest charakterystyczna dla mieszadła ramowego, ze względu na, omówione wcześniej, najintensywniejsze oddziaływanie na strukturę płynu.

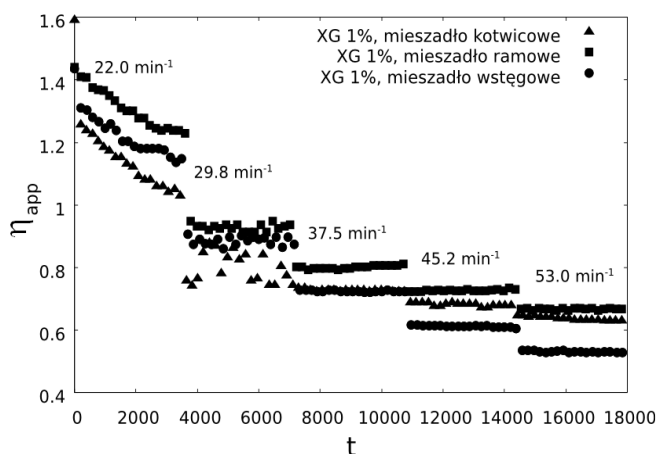
W celu lepszego uwidocznienia omówionych zjawisk, zmiany lepkości pozornej w funkcji czasu mieszania oraz warunki występowania granicy płynięcia zebrano w tab. 3.

Wnioski

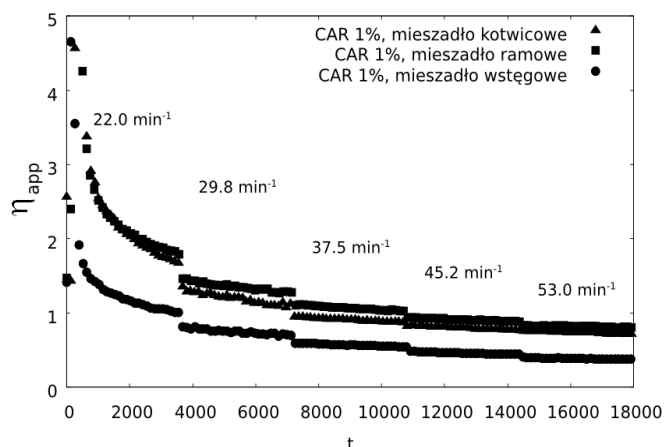
Przedstawione wyniki badań uwidaczniają różnice między zachowaniami reologicznymi poszczególnych hydrokoloidów podczas mieszania długotrwałego. Rodzaj hydrokoloidu wpływa znacząco na charakter zmian lepkości pozornej w funkcji liczby obrotów mieszadła (szybkości ścinania) oraz na szybkość zmian lepkości pozornej w funkcji czasu mieszania. Należy dodać, że zmiany te mają charakter nieliniowy. Zamieszczone w pracy dane mogą być ponadto wykorzystane przez technologów żywności i specjalistów branż pokrewnych do właściwego doboru urządzeń oraz przewidzenia zachowań mieszanych mediów.



Rys. 5. Zależność lepkości pozornej od czasu mieszania dla roztworów karboksymetylocelulozy



Rys. 6. Zależność lepkości pozornej od czasu mieszania dla roztworów gumy ksantanowej



Rys. 7. Zależność lepkości pozornej od czasu mieszania dla roztworów karagenu.

LITERATURA

Cullen P.J., (2009). *Food mixing: principles and applications*. Wiley-Blackwell Publishing Ltd, 1-110

Dziubiński M., Kijlański T., Sęk J., (2014). *Podstawy teoretyczne i metody pomiarowe reologii*. Wyd. Pol. Łódzkiej, Łódź, 30-61

Faria S., de Oliveira Petkowicz C.L., de Morais S.A.L., Terrones M.G.H., de Resende M.M., de Franca F.P., Cardoso V.L., (2011). Characterization of xanthan gum produced from sugar cane broth. *Carbohydrate Polymers*, 86, 469-476. DOI:10.1016/j.carbpol.2011.04.063

Tab. 3. Zmiany lepkości pozornej $\Delta\eta_{app}$ w czasie mieszania i występowanie granicy płynięcia τ_{ym} stwierdzonej podczas mieszania

Układ	Obroty mieszadła [min ⁻¹] Typ mieszadła	$\Delta\eta_{app}$ [Pas]					τ_{ym} [Pa]
		22,0	29,8	37,5	45,2	53,0	
1% CMC	kotwicowe	-0,45	-0,13	-0,03	-0,02	-0,02	-
	ramowe	-0,95	-0,10	-0,01	-0,01	-0,01	-
	wstęgowe	-0,57	-0,07	-0,02	-0,01	-0,01	-
1% gumy ksantanowej	kotwicowe	-0,27	-0,11	-0,01	-0,02	-0,02	-
	ramowe	-0,20	-0,04	+0,01	+0,01	+0,01	-
	wstęgowe	-0,19	-0,02	0	-0,02	0	-
1% karagenu	kotwicowe	-	-0,31	-0,08	-0,05	-0,04	124,6
	ramowe	-	-0,20	-0,10	-0,05	-0,02	203,7
	wstęgowe	-	-0,11	-0,05	-0,04	-0,03	61,6

Gomez-Diaz D., Navaza J.M., (2004): Rheology of food stabilizers blends. *J. Food Eng.*, 64, 143-149. DOI:10.1016/j.jfoodeng.2003.09.024

Imeson A. (red.) (2010). *Food stabilisers, thickeners and gelling agents*. Wiley-Blackwell Publishing, 73-104

Kabziński M., Grzesik M., (2014). Stanowisko badawcze do mieszania nieniu-tonowskich płynów spożywczych. *Postępy Tech. Przetw. Spoż.*, 2, 34-36

Koch R., Noworyta A., (2005). *Procesy mechaniczne w inżynierii chemicznej*. WNT, Warszawa, 306

Kuncewicz Cz., (2012). *Mieszanie cieczy wysokolepkich Podstawy procesowe*. Wyd. Pol. Łódzkiej, Łódź, 19-216

Pelletier E., Viebke C., Meadows J., Williams P.A., (2001). A rheological study of the order-disorder conformational transition of xanthan gum. *biopolymers*, 59, 339-346. DOI:10.1002/1097-0282(20011015)59:5<339::AID-BIP1031>3.0.CO;2-A

da Silva Coutinho M., Fernandes da Silva D.C., Xavier G.R., 2 Rumjanek N.G., de Oliveira P.J., (2012). Rheological and morphological properties

of carboxymethylcellulose/starch blends with or without ZnO and their applications as inoculant carrier. *Macromolecular Symposia* 319, 222-229. DOI: 10.1002/masy.201100143

Stręk F., (1971). *Mieszanie i mieszalniki*. WNT, Warszawa, 17-119

Togrul H., Arslan N. (2003). Production of carboxymethyl cellulose from sugar beet pulp cellulose and rheological behavior of carboxymethyl cellulose. *Carbohydrate Polymers*, 54, 73-82. DOI:10.1016/S0144-8617(03)00147-4

Wilkinson W.L. (1963): *Ciecze nienewtonowskie*. WNT, Warszawa, 137-144

Xie M., Xia J., Zhou Zh., Zhou G., Chu J., Zhuang Y., Zhang S., Noorman H. (2014). Power consumption, local and average volumetric mass transfer coefficient in multiple-impeller stirred bioreactors for xanthan gum solutions. *Chem. Eng. Sci.*, 206, 144-156. DOI:10.1016/j.ces.2013.10.032

Xuewu Zh., Xin L., Dexiang G., Wei Zh., Tong X., Yonghong M. (1996). Rheological models for xanthan gum. *J. Food Eng.*, 27, 203-209. DOI:10.1016/0260-8774(94)00092-1

Czasopismo naukowo-techniczne
INŻYNIERIA I APARATURA CHEMICZNA
Chemical Engineering and Equipment
ukazuje się od 1961 roku

Czasopismo jest poświęcone problemom obliczeń procesowych i zagadnieniom projektowo-konstrukcyjnym aparatury i urządzeń stosowanych w przemysłach przetwórczych, w tym szczególnie w przemyśle chemicznym, petrochemicznym, rolno-spożywczym, jak również w energetyce, gospodarce komunalnej i w ochronie środowiska.

Przeznaczone jest zarówno dla pracowników badawczych, projektantów, konstruktorów, jak i dla menadżerów oraz inżynierów ruchomych.

W czasopiśmie publikowane są artykuły naukowe o szerokim spektrum tematycznym, obejmującym problematykę procesów i operacji jednostkowych inżynierii chemicznej, bio- i nanotechnologie, inżynierię biomedyczną, recykling, bezpieczeństwo procesowe oraz obliczenia i projektowanie aparatów w aspekcie poprawy wydajności, lepszego wykorzystania surowców, oszczędności energii i ochrony środowiska.

Publikowane prace są recenzowane przez specjalistów. Autorzy artykułów opublikowanych w „Inżynierii i Aparaturze Chemicznej” uzyskują 7 punktów (od 2015 r.) do oceny parametrycznej Ministerstwa Nauki i Szkolnictwa Wyższego.