

LUBOMIRA BRONIARZ-PRESS, JACEK RÓŻAŃSKI, SYLWIA RÓŻAŃSKA

## WŁAŚCIWOŚCI REOLOGICZNE ZATĘŻONYCH KUKURYDZIANYCH WYWARÓW GORZELNIANYCH

### Streszczenie

W pracy przedstawiono właściwości reologiczne zatężonej frakcji rozpuszczalnych składników kukurydzianego wywaru gorzelnianego (CDS) powstałego przy produkcji etanolu. Analizowane próbki zawierały od 10 do 40 % suchej masy składników CDS. Pomiary zostały przeprowadzone w przepływie ustalonym i oscylacyjnym. Wykazano, że zawiesiny CDS są płynami o złożonych właściwościach reologicznych. Mają one cechy płynów tiksotropowych, a w zakresie stężeń od 25 do 40 % występuje granica płynięcia. Do opisu krzywych płynięcia przy wzrastającej i malejącej szybkości ścinania zastosowano model Herschela-Bulkleya. Wartość granicy płynięcia świeżych zawiesin mieściła się w zakresie od 3,2 Pa dla CDS o stężeniu 25 % do 46,7 Pa dla CDS o stężeniu 40 %. Zniszczenie w przepływie ścinającym mikrostruktury CDS prowadziło do około czterokrotnego obniżenia granicy płynięcia. Na podstawie badań oscylacyjnych stwierdzono, że w płynie w stanie spoczynku powstaje mikrostruktura żelu. Mikrostruktura ta ulega zniszczeniu w ścinającym przepływie rotacyjnym, który jednocześnie przeciwdziała jej pełnej odbudowie. Odbudowę mikrostruktury zaobserwowano natomiast w przepływie oscylacyjnym. Czas odbudowy mikrostruktury silnie zależał od stężenia CDS. W przypadku stężeń 25 i 30 % pełna odbudowa mikrostruktury nastąpiła po 8060 s i 10350 s. W przypadku CDS o stężeniu 35 i 40 % w czasie trwania eksperymentu (10800 s) mikrostruktura płynu uległa odbudowie w 54 i 45 %.

**Słowa kluczowe:** wywar gorzelniany, reologia, tiksotropia, granica płynięcia, kukurydza, żel

### Wprowadzenie

Wywar gorzelniany jest odpadem powstającym podczas produkcji alkoholu etylowego. Znajduje zastosowanie jako nawóz, pasza dla trzody chlewnej i bydła oraz surowiec do produkcji biogazu [4, 7]. Przy masowej produkcji spirytusu ilość powstającego wywaru gorzelnianego jest na tyle znaczna, że musi być on przetworzony. Najbardziej rozpowszechnioną formą przetworzenia jest suszony wywar gorzelniany

---

*Prof. dr hab. L. Broniarz-Press, dr inż. J. Różański, dr inż. S. Różańska, Zakład Inżynierii i Aparatury Chemicznej, Wydział Technologii Chemicznej, Politechnika Poznańska, ul. Berdychowo 4, 60-965 Poznań. Kontakt: Jacek.Rozanski@put.poznan.pl*

z substancjami rozpuszczalnymi (ang. DDGS - *dried distillers grains with solubles*) [2, 10].

W celu otrzymania DDGS surowy wywar gorzelniany poddaje się odwirowaniu w celu oddzielenia części stałych. Powstaje w ten sposób frakcja stała i frakcja ciekła, tzw. odciek zawierający od 5 do 10 % suchej masy. Frakcję ciekłą poddaje się zagęszczaniu w wyparkach próżniowych do konsystencji syropu. Powstaje w ten sposób zatężona frakcja rozpuszczalnych składników wywaru gorzelnianego (ang. *condensed distillers' solubles*, CDS). Ostatecznie frakcja stała i zatężona frakcja składników rozpuszczalnych są mieszane i poddawane suszeniu [10].

Na temat właściwości reologicznych wywarów gorzelnianych opublikowano niewiele informacji. Thampi i Pandit [15] stwierdzili, że w przypadku stężonych wywarów gorzelnianych do opisu krzywej płynięcia można zastosować model Bingham'a. Brossard Perez i wsp. [3] przedstawili zależność lepkości od temperatury i prędkości obrotowej wrzeczona w odniesieniu do wywaru gorzelnianego uzyskanego podczas fermentacji alkoholu etylowego z melasy trzciny cukrowej. Houchin i Hanley [9] przeprowadzili natomiast badania zatężonych zawiesin wywarów gorzelnianych (21 i 25 %) przy użyciu wiskozymetru zaopatrzonego w mieszadło wstęgowe. Autorzy ci stwierdzili, że w zależności od stężenia zawiesiny do opisu krzywych płynięcia można zastosować model potęgowy Ostwalda de Waele'a lub model Cassona.

Celem pracy było określenie właściwości reologicznych zatężonej frakcji rozpuszczalnych składników wywaru gorzelnianego (CDS). Wyniki takich badań mogą być przydatne podczas projektowania instalacji do przetwarzania wywarów gorzelnianych.

### **Materiał i metody badań**

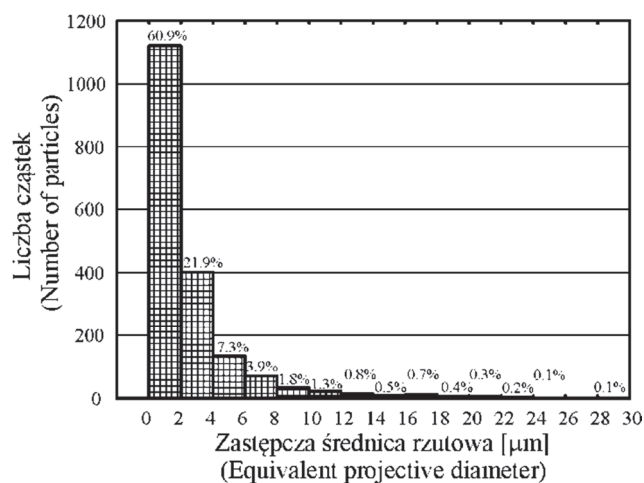
Materiałem doświadczalnym była frakcja wywaru gorzelnianego otrzymana w wyniku odwirowania części stałych. Frakcja ta powstała podczas produkcji etanolu z kukurydzy zwyczajnej w gorzelnii należącej do Wielobranżowego Przedsiębiorstwa Handlowego BGW. Stężenie suchej masy  $C_p$  w produkcie wyjściowym wynosiło 5,4 %. Roztwór wyjściowy został zatężony w wyparce laboratoryjnej do stężenia suchej masy od 10 do 40 % (stężenie określono z dokładnością do 0,3 %).

Pomiary reologiczne przeprowadzono przy użyciu reometru rotacyjnego Physica MCR 501 w temp. 20 °C, zaopatrzonego w układ pomiarowy płytka-płytko o średnicy 50 mm. Ze względu na występowanie efektu poślizgu przyściennego używano płytki o chropowatej powierzchni. Przed pomiarem próbki pozostawiano w spoczynku przez 48 h. Po wprowadzeniu ich do układu pomiarowego były poddawane wstępnemu ściśnieniu przy wartości  $\dot{\gamma} = 0,01 \text{ s}^{-1}$  przez 120 s, a następnie pozostawiane w spoczynku przez 300 s.

Używana w badaniach frakcja cienka wywaru gorzelnianego zawierała głównie składniki rozpuszczalne, jednak nadal obecne w niej były cząstki ciał stałych. Ich charakterystykę określano przy użyciu analizatora Zetasizer Nano ZS, (zakres pomiarowy od 0,6 do 6000 nm) i analizatora Mastersizer 2000 (zakres pomiarowy od 0,02 do 2000  $\mu\text{m}$ ). Wykonywano także zdjęcia cząstek przy użyciu mikroskopu optycznego (Nikon Eclipse E50i). Użycie programu Image ProPlus pozwoliło zmierzyć powierzchnię rzutu cząstki, a następnie obliczyć zastępczą średnicę rzutową. Wykonywano pomiary średnic cząstek frakcji CDS o stężeniu 15 %.

### Wyniki i dyskusja

Na rys. 1. przedstawiono rozkład zastępczej średnicy rzutowej uzyskanej na podstawie zdjęć mikroskopowych. W analizowanych zawiesinach przeważały cząstki o średnicy do 2  $\mu\text{m}$ . Nie zaobserwowano cząstek większych od 30  $\mu\text{m}$ . Rozkłady cząstek uzyskane przy użyciu analizatorów Mastersizer 2000 i Zetasizer Nano ZS przedstawiono na rys. 2. Wynika z nich, że próbka zawierała 90 % cząstek o wymiarach nie przekraczających 117,2  $\mu\text{m}$ , 50 % mniejszych od 40,9  $\mu\text{m}$ , a 10 % o średnicach poniżej 6,6  $\mu\text{m}$  (rys. 2a) oraz trzech zespołów cząstek w zakresie średnic: 0,621  $\div$  0,719 nm; 28,2  $\div$  43,8 nm i 106  $\div$  142 nm (rys. 2b).

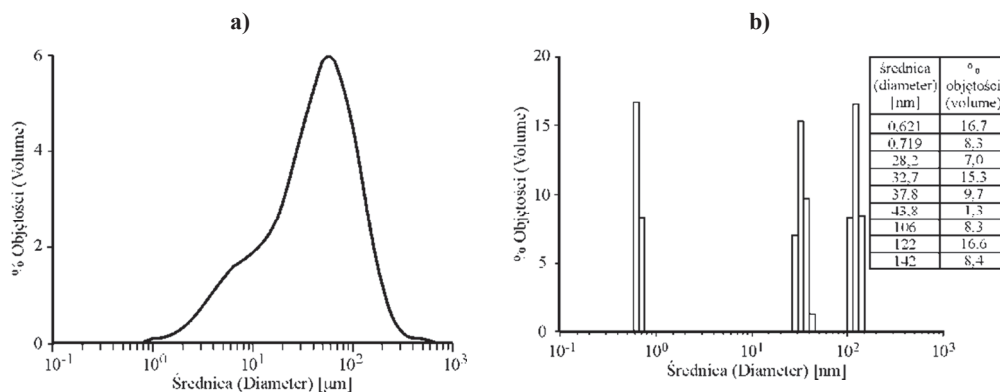


Rys. 1. Rozkład średnicy zastępczej rzutowej.

Fig. 1. Distribution of equivalent projective diameter.

Próbka CDS zawierała stosunkowo małe cząstki, które tworzyły agregaty, a te mogły się łączyć w duże aglomeraty. Struktury te nie były widoczne na zdjęciach mi-

kroskopowych, co może świadczyć o ich niestabilności. Najprawdopodobniej uległy one rozpadowi podczas osadzania próbek na szkiełku mikroskopowym.



Rys. 2. Rozkłady średnic cząstek uzyskane przy użyciu Mastersizer 2000 (a) i Zetasizer Nano ZS (b).

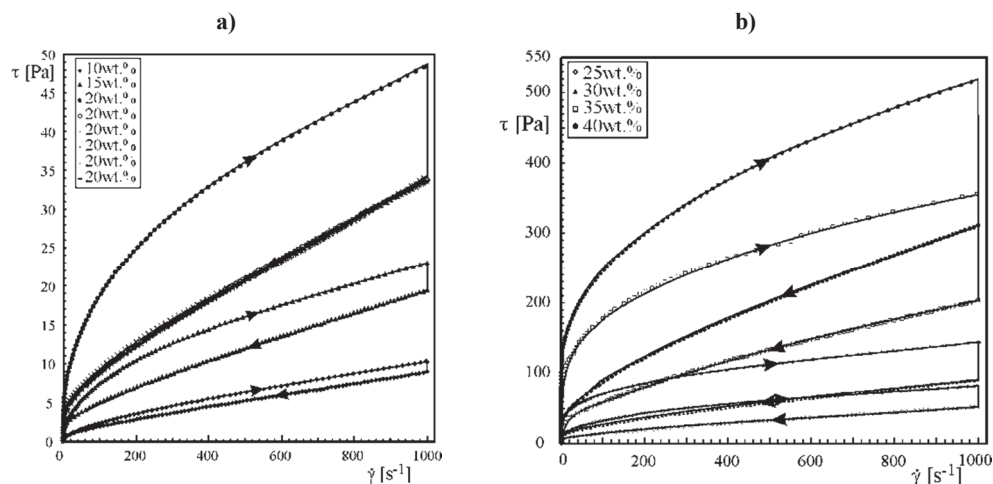
Fig. 2. Distribution of particle diameters obtained with the use of Mastersizer 2000 (a) and Zetasizer Nano ZS (b).

Na rys. 3. przedstawiono wyniki testu pętli histerezy frakcji CDS o różnych stężeniach, przeprowadzonego w trzech krokach. Rejestrowano zmiany naprężenia ścinającego co 1 s przy wzrastającej szybkości ścinania od 0,01 do  $10^3 \text{ s}^{-1}$ , następnie poddawano próbkę ścinaniu przy stałej wartości  $\dot{\gamma} = 10^3 \text{ s}^{-1}$  przez 5400 s, po czym ponownie rejestrowano zmiany naprężenia ścinającego przy malejącej szybkości ścinania. Właściwości reologiczne próbki CDS silnie zależały od czasu ścinania. Nie uzyskano jednak odpowiedzi, czy zawiesiny CDS były płynami tiksotropowymi, a więc czy może nastąpić odbudowa mikrostruktury wewnętrznej płynu [1]. Przykładowo w przypadku zawiesiny o stężeniu 20 % (rys. 3a) bezpośrednio po zakończeniu testu pętli histerezy ponownie wyznaczono krzywe płynięcia przy wzrastającej i malejącej szybkości ścinania. Krzywe płynięcia pokryły się, co wskazuje, że struktura płynu podczas tego eksperymentu nie uległa zmianie.

Kształt krzywych płynięcia (rys. 3) wskazuje, że użyte w badaniach zawiesiny były płynami z granicą płynięcia. Granicę płynięcia  $\tau_0$  oszacowano metodą ekstrapolacji, wykorzystując zależności lepkości od naprężenia ścinającego uzyskane w eksperymencie przeprowadzonym przy kontrolowanym naprężeniu (tab. 1) [14]. W przypadku zawiesin świeżych o stężeniu mniejszym od 25 % i poddanych ścinaniu o stężeniu mniejszym od 30 %, granicy płynięcia  $\tau_0$  nie zarejestrowano.

Krzywe płynięcia przedstawione na rys. 3b zostały również opisane modelem Herschela-Bulkleya:

$$\tau = \tau_{0,HB} + k \cdot \dot{\gamma}^n \quad (1)$$



Rys. 3. Wyniki testu pętli histerezy CDS o stężeniach od 10 do 20 % (a) oraz od 25 do 40 % (b).

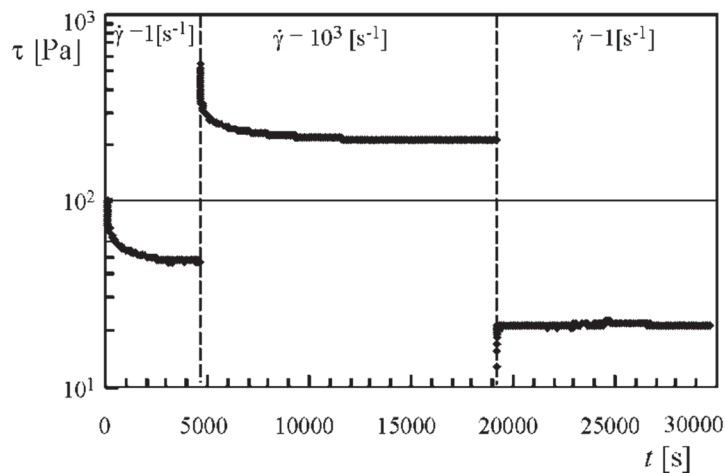
Fig. 3. Hysteresis loop test results for CCDS of concentration rates from 10 to 20 % (a) and from 25 to 40 % (b).

W tab. 1. przedstawiono parametry reologiczne  $\tau_{0,HB}$ ,  $k$  i  $n$  oszacowane metodą najmniejszych kwadratów dla punktów doświadczalnych spełniających warunek  $\tau > \tau_0$ . Przedziały ufności wyznaczone przy założonej wartości  $1 - \alpha = 0,95$ . Obliczenia współczynników regresji oraz średnich błędów szacunku przeprowadzono w programie Statistica wykorzystując moduł – estymacje nieliniowe. Przy wyższych stężeniach wywaru gorzelnianego wartość  $\tau_{0,HB}$  znacząco wzrastała, osiągając 46,7 Pa w odniesieniu do płynu o stężeniu 40 %. Jednocześnie w przypadku płynu o zniszczonej mikrostrukturze miała ona wartość prawie czterokrotnie niższą.

Omówiony test pętli histerezy bardzo ogólnie informuje o właściwościach reologicznych wywarów gorzelnianych. Więcej praktycznych informacji wynika z eksperymentu ze skokową zmianą szybkości ścinania [6]. Przykładowo na rys. 4. przedstawiono wyniki badań wywaru gorzelnianego o stężeniu 35 %. W tym przypadku naprężenie ścinające osiągało wartość równowagową 47 Pa przy szybkości ścinania  $1 \text{ s}^{-1}$  w świeżej próbce i 21,4 Pa, gdy ta sama próbka była wcześniej ścinana przy  $\dot{\gamma} = 10^3 \text{ s}^{-1}$ . Dodatkowo zaobserwowano, że wzrost naprężenia ścinającego po skokowym obniżeniu szybkości ścinania występował jedynie przez 6 s, następnie naprężenie stabilizowało się.

Tabela 1. Wartości granicy płynięcia  $\tau_0$  i parametrów reologicznych równania (1).Table 1.  $\tau_0$  yield stress values and values of rheological parameters in equation (1).

$C_p$ [%]	$\tau_0$ [Pa]	$\tau_{0,HB}$ [Pa]	$k$ [Pa·s <sup>n</sup> ]	$n$	$R^2$
Świeże CDS / Fresh CCDS					
25	3,7	$3,2 \pm 0,4$	$4,52 \pm 0,24$	$0,411 \pm 0,008$	0,998
30	8,7	$8,4 \pm 1,8$	$15,16 \pm 1,35$	$0,310 \pm 0,012$	0,998
35	23,3	$23,1 \pm 2,9$	$37,92 \pm 2,18$	$0,311 \pm 0,012$	0,998
40	43,4	$46,7 \pm 3,3$	$40,64 \pm 2,25$	$0,351 \pm 0,015$	0,994
Po ścinaniu / After shear					
30	2,2	$3,1 \pm 0,4$	$1,34 \pm 0,10$	$0,600 \pm 0,011$	0,997
35	5,6	$6,1 \pm 0,8$	$3,43 \pm 0,23$	$0,583 \pm 0,010$	0,994
40	7,1	$10,7 \pm 0,9$	$4,39 \pm 0,26$	$0,609 \pm 0,010$	0,998

Rys. 4. Zależność naprężenia ścinającego od czasu uzyskania w eksperymencie skokowej zmiany szybkości ścinania ( $C_p = 35\%$ ).Fig. 4. Correlation between shear stress and time necessary to obtain step change in shear rate during experiment ( $C_p = 35\%$ ).

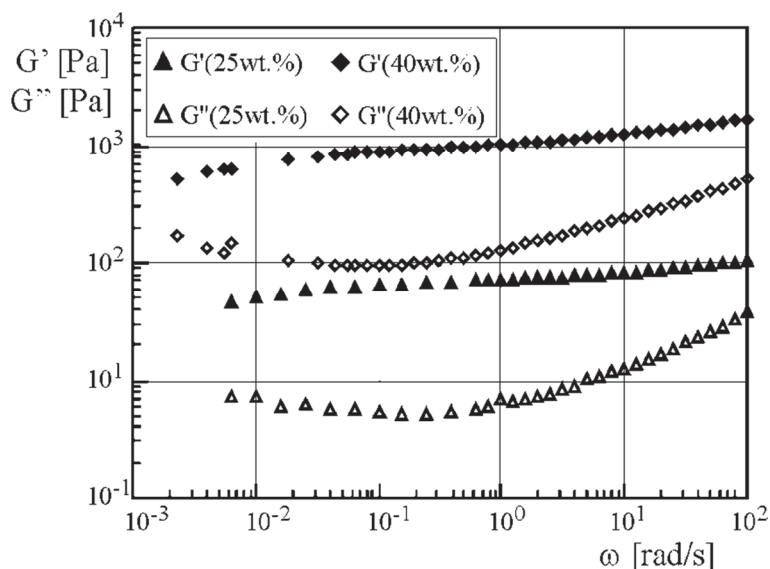
Podobne eksperymenty przeprowadzono także z wywarami gorzelnianymi o innych stężeniach i przy innych wartościach szybkości ścinania. We wszystkich przypadkach równowagowa wartość naprężenia ścinającego w próbce świeżej była wyższa niż w próbce poddanej wcześniej odkształceniu w warunkach wyższej szybkości ścinania. Świadczy to, że ustalony przepływ, nawet przy  $\dot{\gamma} = 0,1 \text{ s}^{-1}$ , przeciwdziała odbu-

dowie mikrostruktury wewnętrznej płynu. Informacja ta może mieć praktyczne znaczenie, gdyż oznacza, że zachowanie nawet nieznacznego przepływu wywaru gorzelnianego w instalacji może zapobiec wzrostowi jego lepkości.

Omówione poprzednio wyniki badań doświadczalnych dotyczyły przepływu ustalonego. Celem sprawdzenia, czy mikrostruktura wewnętrzna zawieszin CDS zostanie odbudowana w warunkach zbliżonych do spoczynku, przeprowadzono badania w przepływie oscylacyjnym.

Zakres lepkościowości liniowej został określony na podstawie pomiaru zmian modułów zachowawczego  $G'$  i stratności  $G''$  w funkcji amplitudy odkształcenia  $\gamma_0$  przy częstotliwości 1 Hz. W przypadku wszystkich użytych w badaniach syropów CDS moduły  $G'$  i  $G''$  były niezależne od wartości amplitudy odkształcenia mniejszej lub równej 0,1; dlatego przy tej wartości  $\gamma_0$  przeprowadzono pozostałe pomiary oscylacyjne.

Na rys. 5. przedstawiono spektra mechaniczne CDS o zawartości suchej masy 25 i 40 %. Moduł zachowawczy  $G'$  jest znacznie większy od modułu stratności  $G''$ . Dodatkowo, moduł  $G'$  jedynie nieznacznie wzrasta ze wzrostem prędkości kątowej, a zależność ta ma charakter potęgowy ( $G' \propto \omega^{0.12}$ ).



Rys. 5. Spektra mechaniczne CDS.

Fig. 5. Mechanical spectra of CCDS.

Moduł stratności początkowo maleje ( $\omega < 0,1$  rad/s), osiąga minimum, po czym wzrasta. Przy prędkościach kątowych  $\omega > 8$  rad/s punkty doświadczalne także spełniają równanie potęgowe ( $G'' \propto \omega^{0.4}$ ). W zastosowanym zakresie zmian prędkości kątowej

wej nie nastąpiło przecięcie zależności  $G' = f(\omega)$  i  $G'' = f(\omega)$  obu użytych w badaniach próbek. Występowanie minimum na krzywej  $G'' = f(\omega)$  może sugerować, że takie przecięcie nastąpi przy bardzo niskich wartościach  $\omega$ . Omówione przebiegi zależności  $G'$  i  $G''$  w funkcji  $\omega$  przypominają tego typu zależności odnoszące się do żeli, które charakteryzują się bardzo długim czasem relaksacji [5].

Wydaje się, że spośród składników wywarów gorzelnianych za powstanie żelu odpowiadają proteiny. W wywarze gorzelnianym pochodzą one z drożdży i z kukurydzy. Stosunek protein pochodzących z drożdży do protein pochodzących z kukurydzy mieści się w przedziale od 0,45 do 0,7 [10]. Białka pochodzące z drożdży to głównie aktyny i tubuliny pochodzące z cytoszkieletu, histony oraz białka błonowe [16]. Informacje w literaturze na temat formowania struktury żelowej i agregacji mieszanin protein są bardzo ograniczone [8, 12]. Przedstawione na rys. 5. spektra mechaniczne są charakterystyczne dla roztworów aktyn [5], jednak różnorodność zawartych w wywarze gorzelnianym białek, a także innych składników, wskazuje na możliwość powstawania agregatów o złożonej strukturze [13].

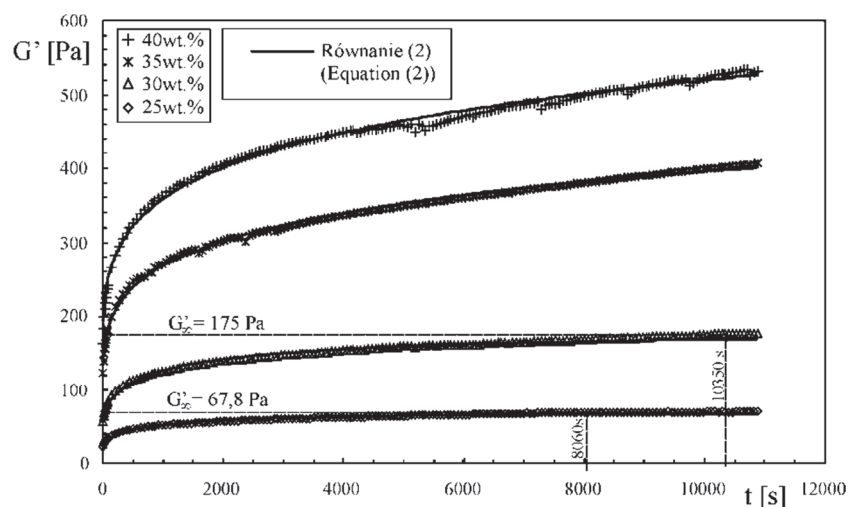
W celu sprawdzenia, czy struktura użytych w badaniach syropów ulega odbudowie w przepływie oscylacyjnym, przeprowadzono eksperyment w trzech krokach. Najpierw w świeżej próbce wykonywano pomiar modułu zachowawczego  $G'$  w przepływie oscylacyjnym (częstotliwość 1 Hz,  $\gamma_0 = 0,1\%$ ), następnie niszczone mikrostrukturę płynu w przepływie ustalonym przez 7200 s ( $\dot{\gamma} = 10^3 \text{ s}^{-1}$ ), po czym ponownie rejestrowano zmiany modułu  $G'$  w przepływie oscylacyjnym. Po przerwaniu ustalonego przepływu z czasem następował wzrost modułu  $G'$ , co dowodzi, że w warunkach zbliżonych do spoczynku mikrostruktura wewnętrzna płynów uległa odbudowie (rys. 6). Obserwacja ta pozwala zaliczyć wywary gorzelniane do płynów tiksotropowych [6].

Przebieg zależności modułu  $G'$  w funkcji czasu (rys. 6) od wartości początkowej  $G'_i$  do wartości równowagowej  $G'_\infty$  można opisać równaniem zaproponowanym przez Mobuchona i wsp. [11]:

$$G' = G'_i + (G'_\infty - G'_i)[1 - \exp(-(t/t_c)^m)] \quad (3)$$

Parametry reologiczne  $t_c$  i  $m$  modelu (3) oraz średnie błędy ich oszacowań zostały obliczone w programie Statistica z wykorzystaniem modułu estymacji nieliniowej. Współczynniki regresji oszacowano metodą najmniejszych kwadratów. Obliczenia przeprowadzono przy założeniu, że wartość równowagowa modułu  $G'_\infty$  będzie równa wartości modułu zachowawczego zmierzonego w próbce świeżej.





Rys. 6. Moduł zachowawczy  $G'$  w funkcji czasu  $t$  syropów CDS po zatrzymaniu ustalonego przepływu.  
Fig. 6. Storage modulus  $G'$  as a function of ' $t$ ' time of CCDS syrups after steady flow stopped.

Założenie to jest potwierdzone danymi eksperymentalnymi syropów CDS o stężeniach 25 i 30 %, w których do pełnej odbudowy mikrostruktury płynu doszło odpowiednio: po 8060 i 10350 s. W przypadku syropów o stężeniu 35 i 40 % w czasie trwania eksperymentu (10800 s) mikrostruktura płynu uległa odbudowie w 54 i 45 %.

Tabela 2. Wartości parametrów reologicznych równania (3).

Table 2. Values of rheological parameters in equation (3).

$C_p$ [%]	$G'_i$ [Pa]	$G'_\infty$ [Pa]	$t_c$ [s]	$m$	$R^2$
25	16,7	$67,8 \pm 0,1$	$758 \pm 22$	$0,519 \pm 0,021$	0,966
30	41,7	$175,0 \pm 0,3$	$1007 \pm 184$	$0,462 \pm 0,012$	0,964
35	90,5	$673,4 \pm 0,2$	$26189 \pm 271$	$0,311 \pm 0,004$	0,994
40	120,5	$1032,0 \pm 0,3$	$71511 \pm 1609$	$0,280 \pm 0,010$	0,992

Występujący w równaniu (3) parametr reologiczny  $t_c$  określa czas, po którym mikrostruktura płynu będzie odbudowana w 63,2 %. Jego wartość silnie zależy od stężenia składników CDS. W przypadku zawiesiny 30-procentowej wynosi on 1060 s, natomiast 35-procentowej – 27112 s.

Przyczyny zaobserwowanych zmian mogą być związane ze wzrostem stężenia rozpuszczalnych składników wywaru gorzelnianego w wodzie, co prowadzi do znacz-

nego wzrostu lepkości fazy ciągłej. Tym samym utrudnione są ruch i odbudowa aglomeratów rozbitych podczas przepływu ścinającego.

### Wnioski

1. Zatężone zawiesiny CDS są płynami tiksotropowymi, przy czym odbudowa ich mikrostruktury następuje jedynie w warunkach zbliżonych do spoczynku.
2. Czas odbudowy mikrostruktury zawiesin CDS silnie zależy od stężenia ich składników; zaobserwowano gwałtowne jego wydłużenie przy stężeniach większych od 30 %.
3. Zależność modułu zachowawczego  $G'$  w funkcji czasu  $t$ , która charakteryzuje kinetykę odbudowy mikrostruktury zawiesin CDS, może być opisana modelem wykładniczym zaproponowanym przez Mobuchona i wsp.
4. W zakresie stężeń zawiesin CDS od 25 do 40 % zaobserwowano występowanie granicy płynięcia, jej wartość wynikająca z modelu Herschela-Bulkleya w przypadku płynu o zniszczonej mikrostrukturze jest nawet czterokrotnie niższa niż świeżej próbki płynu.

*Praca finansowana z dotacji Ministerstwa Nauki i Szkolnictwa Wyższego na działalność statutową Wydziału Technologii Chemicznej Politechniki Poznańskiej (nr 32/442/2014).*

### Literatura

- [1] Adameczyk G., Sikora M., Krystyan M.: Metody pomiaru właściwości tiksotropowych produktów żywnościowych. *Żywność. Nauka. Technologia. Jakość*, 2012, **3 (82)**, 19-34.
- [2] Belyea R.L., Rausch K.D., Tumbleson M.E.: Composition of corn and distillers dried grains with solubles from dry grind ethanol processing. *Bioresour. Technol.*, 2004, **94**, 293-298.
- [3] Brossard Perez L.E., Bezzon G., Olivares Gómez E., Cortez L.A.B.: Use of a rotational bench viscometer to study the influence of temperature and agitation speed on vinasse viscosity. *Braz. J. Chem. Eng.*, 2000, **17 (2)**, 133-141.
- [4] Brzóska F., Węglarzy K.: Odnawialne źródła energii pochodzenia rolniczego. *Wiadomości Zootechniczne*, 2006, **3 (44)**, 3-14.
- [5] Clark A.H., Ross-Murphy S.B.: Structural and mechanical properties of biopolymer gels. *Adv. Polym. Sci.*, 1987, **83**, 57-192.
- [6] Dziubiński M., Kiljański T., Sęk J.: Podstawy reologii i reometrii płynów. Wyd. Politechniki Łódzkiej, Łódź 2009, ss. 195-207.
- [7] Eun J.-S., ZoBell D.R., Wiedmeier R.D.: Influence of replacing barley grain with corn-based dried distillers grains with solubles on production and carcass characteristics of growing and finishing beef steers. *Anim. Feed Sci. Technol.*, 2009, **152**, 72-80.
- [8] Foegeding E.A.: Food biophysics of protein gels: A challenge of nano and macroscopic proportions. *Food Biophys.*, 2006, **1**, 41-50.
- [9] Houchin T.L., Hanley T.R.: Measurement of rheology of distiller's grain slurries using a helical impeller viscometer. *Appl. Biochem. Biotechnol.*, 2004, **(113-116)**, 723-732.

- [10] Liu K.: Chemical composition of distillers grains, a review. *J. Agric. Food Chem.*, 2011, **59**, 1508-1526.
- [11] Mobuchon Ch., Carreau P.J., Heuzey M.-Cl.: Effect of flow history on the structure of a non-polar polymer/clay nanocomposite model system. *Rheol. Acta*, 2007, **46**, 1045-1056.
- [12] Nishinari K., Zhang H., Ikeda S.: Hydrocolloid gels of polysaccharides and proteins. *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.*, 2000, **5**, 195-201.
- [13] Saluja A., Kalonia D.S.: Nature and consequences of protein-protein interactions in high protein concentration solutions. *Int. J. Pharm.*, 2008, **358**, 1-15.
- [14] Stokes J.R., Telford J.H.: Measuring the yield behaviour of structured fluids. *J. Non-Newton. Fluid. Mech.*, 2004, **124**, 137-146.
- [15] Thampi J., Pandit A.B.: Rheological properties of concentrated distillery spent wash and some metal corrosion studies. *Indian J. Chem. Technol.*, 1999, **4 (6)**, 185-193.
- [16] Walker G.M.: *Yeast - physiology and biotechnology*. Ed. Wiley, 1998, pp 11-14.

### RHEOLOGICAL PROPERTIES OF CONDENSED CORN DISTILLERS SOLUBLES

#### S u m m a r y

In the paper, the rheological properties were presented of condensed fraction of corn distillers solubles (CCDS) originating from the production of ethanol. In the samples analyzed, the content of dry matter ranged from 10 to 40 % of CCDS. The measurements were performed using a rotational and oscillatory shear flow. It was proved that the CCDS suspensions were fluids showing complex rheological properties. Their characteristics were that of thixotropic fluids, and, within the concentration range from 25 to 40 %, the yield stress was present. To describe the flow curves at an increasing and decreasing shear rate, a Herschel-Bulkley model was applied. The yield stress values of fresh suspensions varied in the range from 3.2 Pa for CCDS of a 25% concentration rate to 46.7 Pa for CCDS of a 40 % concentration rate. The destruction of CCDS microstructure in the shear flow caused the yield stress values to decrease fourfold. Based on the oscillation tests, it was confirmed that a gel microstructure was formed in the fluid at rest. That microstructure was destroyed in a rotational shear flow, which, at the same time, prevented its complete reconstruction. On the other hand, the reconstruction of that microstructure was observed in the oscillatory flow. The microstructure reconstruction time was strongly dependent on the CCDS concentration rate. For the concentrations rates of 25 % and 30 %, the complete reconstruction of the microstructure occurred after 8060 and 10350 s. In the case of the CCDS concentration rates of 35 and 40 %, 54 and 45 % of the fluid microstructure was reconstructed during the ongoing experiment (10 800 s).

**Key words:** distillery grains, rheology, thixotropy, yield stress, corn, gel ☒