

MATEMATYCZNE MODELOWANIE ZJAWISK TIKSOTROPOWYCH
W MODELOWYM UKŁADZIE WODNEGO ROZTWORU
SKROBI ZIEMNIACZANEJ

Anna Ptaszek, Mirosław Grzesik

Katedra Inżynierii i Aparatury Przemysłu Spożywczego, Wydział Technologii Żywności,
Akademia Rolnicza, ul. Balicka 122, 30-149 Kraków
e-mail: rrrgrzesi@cyf-kr.edu.pl

Streszczenie. W pracy przedstawiono wyniki badań reologicznych wodnych roztworów czystej skrobi ziemniaczanej i z dodatkiem gumy ksantanowej. Modelowe układy skrobi i hydrokoloidu poddano jakościowym testom pętli histerezy. Korzystając z teorii strukturalnej Chenga i Evansa sformułowano układ dwóch równań konstytutywnych. Wartości równowagowe estymowano na podstawie krzywych równowagi.

Słowa kluczowe: tiksotropia, reologia polisacharydów, lepkość równowagowa

WYKAZ OZNACZEŃ

- a – współczynnik przedwykładniczy stałej szybkości k , s^{b-1} ;
 b – wykładnik w wyrażeniu na stałą szybkości k , -;
 k – stała szybkości, s^{-1} ;
 n – rząd pseudoreakcji, -;
 t – czas, s;
 t_p – stała w modelu wykładniczym, s;
 $\dot{\gamma}$ – szybkość ścinania, s^{-1} ;
 η – lepkość, $kg \cdot m^{-1} \cdot s^{-1}$;
 η_p – stała w modelu wykładniczym, $kg \cdot m^{-1} \cdot s^{-1}$;
 λ – parametr strukturalny, -;
 λ_e – wartość równowagowa parametru strukturalnego, -;
 τ_0 – naprężenie, Pa.

WSTĘP

Skrobia ziemniaczana zawiera dwa rodzaje cząsteczek: liniową amylozę, która tworzy wyłącznie proste łańcuchy oraz wielkocząsteczkową, rozgałęzioną amplotektynę. Guma ksantanowa jest zewnątrzkomórkowym polisacharydem wytwarzanym przez bakterie *Xanthomonas campestris*. W wysokich temperaturach ksantan przyjmuje postać kłębaka statystycznego, a pod wpływem ochładzania obserwuje się powstanie sztywnej, uporządkowanej struktury. Przemiana ta, jak wskazuje literatura, jest w pełni odwracalna bez histerezy termicznej.

Wodne roztwory skrobi ziemniaczanej i skrobi z dodatkiem ksantanu zachowują się pod wpływem ścinania jak płyny plastycznolepkie. Ich lepkość równowagowa może być opisana za pomocą wykładniczego modelu reologicznego:

$$\eta(\dot{\gamma}) = \tau_0 \dot{\gamma}^{-1} + \sum_{p=1}^{\infty} \eta_p \exp(-t_p \cdot \dot{\gamma})$$

Znajomość parametrów tego równania jest niezbędna projektantom przy modelowaniu przepływów takich płynów w instalacjach przemysłowych.

Celem przedstawionej pracy jest matematyczna analiza zjawiska tiksotropii wodnych roztworów skrobi ziemniaczanej z dodatkiem gumy ksantanowej zakończona estymacją parametrów zaczerpniętych z literatury równań konstytutywnych [4].

MATERIAŁY I METODY

Do badań użyto 4% (mas.) wodnego roztworu handlowej skrobi ziemniaczanej oraz mieszaniny 3% (mas.) skrobi z dodatkiem 1% (mas.) gumy ksantanowej firmy Regis. Nawązkę skrobi mieszano z wodą przez około 600 s. W przypadku mieszaniny z hydrokoloideem najpierw rozpuszczano w wodzie ksantan a następnie dodawano skrobi i mieszano również przez 600s. Próbki kleikowano w temperaturze 368K przez 1800s. Badania reologiczne wykonywano w 323K za pomocą wiskozyometru RS150 Haake. Najpierw przeprowadzono doświadczenia równowagowe dla stałych wartości szybkości ścinania $\dot{\gamma}$ z przedziału 0-1400 s⁻¹. W dalszej kolejności próbki poddano jakościowym testom pętli histerezy w zakresie $\dot{\gamma}$ 0-1400 s⁻¹.

WYNIKI I DYSKUSJA

Zjawisko tiksotropii można opisywać za pomocą pośrednich modeli strukturalnych wiążących nienewtonowską lepkość układu z parametrem strukturalnym λ [1]. Parametr ten reprezentuje stan badanego układu. Wartość $\lambda = 1$ odpowiada

w pełni ukształtowanej a $\lambda = 0$ zniszczonej strukturze. Pod wpływem przyłożonej szybkości ścinania, w miarę upływu czasu następuje zmiana struktury próbki. Zależność parametru strukturalnego λ można opisać za pomocą równania kinetycznego pseudoreakcji odwracalnej n -tego rzędu [2,3]:

$$\frac{d\lambda}{dt} = -k(\lambda - \lambda_e)^n, \quad \lambda(0) = 1 \quad (1)$$

W powyższym równaniu stała szybkości k zależy wykładniczo od szybkości ścinania $\dot{\gamma}$:

$$k = a \cdot \dot{\gamma}^b \quad (2)$$

Teoria strukturalna Chenga i Evansa, zakłada, że lepkość przy przepływie laminarnym zależy nie tylko od szybkości ścinania $\dot{\gamma}$ ale i od parametru strukturalnego λ [4]. Na tej podstawie otrzymano następujący układ dwóch równań konstytutywnych:

równanie stanu

$$\tau(\dot{\gamma}) = \lambda \cdot \left[\tau_0 + \dot{\gamma} \cdot \sum_{p=1}^{\infty} \eta_p \exp(-t_p \dot{\gamma}) \right], \quad (3a)$$

równanie opisujące szybkość zmiany parametru strukturalnego:

$$\frac{d\lambda}{dt} = -k(\lambda - \lambda_e)^n \quad (3b)$$

Wyznaczając z równania (3a) parametr strukturalny λ :

$$\lambda = \frac{\tau(\dot{\gamma})}{\tau_0 + \dot{\gamma} \cdot \sum_{p=1}^{\infty} \eta_p \exp(-t_p \dot{\gamma})}, \quad \tau(\dot{\gamma}) = \eta(\dot{\gamma}) \cdot \dot{\gamma} \quad (3c)$$

i wstawiając do (3b) otrzymano równanie różniczkowe opisujące zależność lepkości od czasu:

$$\frac{d\eta}{dt} = -k \left[\tau_0 \dot{\gamma}^{-1} + \sum_{p=1}^{\infty} \eta_p \exp(-t_p \dot{\gamma}) \right]^{1-n} \cdot \left[\eta - \left(\tau_0 \dot{\gamma}^{-1} + \sum_{p=1}^{\infty} \eta_p \exp(-t_p \dot{\gamma}) \right) \right]^n \quad (4)$$

Sumę nieskończonej liczby elementów znajdującą się w równaniu (3a) przybliżono w wyrażeniu (4) dwuelementowym wyrażeniem [2]. Tak sformułowane zagadnienie wymagało wyznaczenia wartości τ_0 , η_1 , t_1 , η_2 , t_2 , rzędu pseudo-reakcji n oraz a i b z równania (2). Estymacji tych parametrów dokonano minimalizując następującą funkcję celu:

$$S = \sum_{i=1}^n (\eta_{i,doś} - \eta_{i,obl})^2 \quad (5)$$

Obliczenia wykonano metodą Marquardta.

W tabeli 1 zaprezentowano wybrane wartości estymowanych parametrów równania (4). Dla czystej skrobi ziemniaczanej wzrost $\dot{\gamma}$ pociąga za sobą zmniejszenie co do wartości bezwzględnej wykładnika potęgowego b . W przypadku mieszaniny skrobi i ksantanu występuje maksimum wartości b w funkcji $\dot{\gamma}$.

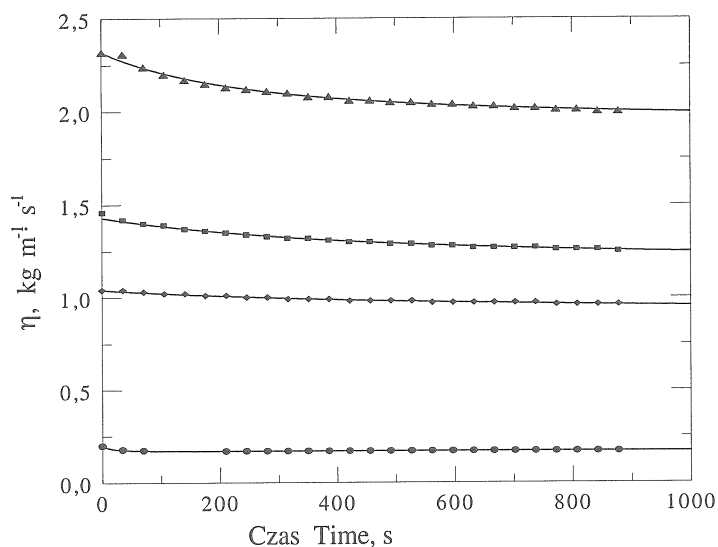
Tabela 1. Wartości estymowanych parametrów równania (4)

Table 1. Values of estimated parameters of equation (4)

$\dot{\gamma}$, s ⁻¹	Skrobia ziemniaczana 4%		Skrobia ziemn. 3% + ksantan 1%	
	Potato starch 4%		Potato starch 3% + xanthan 1%	
	b	n	b	n
20	-1,7	1,6	-1,4	4,0
40	-1,6	1,6	0,1	4,5
60	-1,4	1,6	3,1	8,0
1000	-0,3	1,6	-1,6	8,0

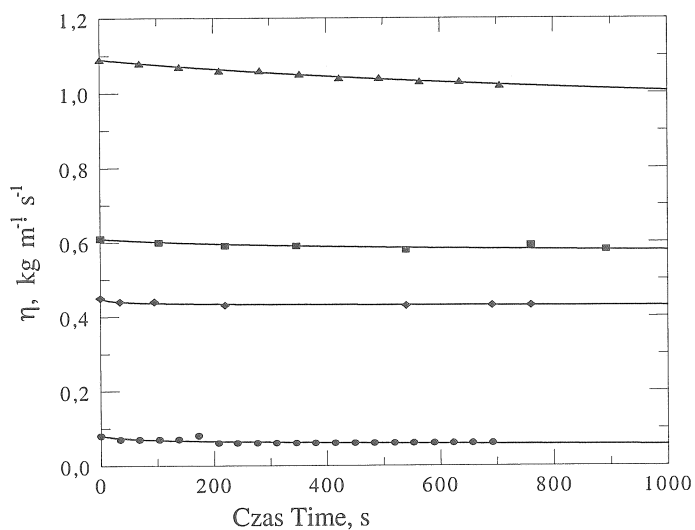
Wykładnik n , określający w równaniu (3b) zmianę parametru strukturalnego λ w czasie, przyjmuje stałą wartość dla czystej skrobi ziemniaczanej. Może to świadczyć o niezmiennym mechanizmie tworzenia struktury układu. Dla mieszaniny skrobi z ksantanem n rośnie ze wzrostem $\dot{\gamma}$. Dodatek hydrokoloidu do skrobi ziemniaczanej zmienia jej właściwości reologiczne powodując większą złożoność struktury.

Na rysunkach 1 i 2 przedstawiono punkty doświadczalne i wyznaczone na podstawie estymowanych parametrów krzywe równowagowe. Można zauważyć dobrą zgodność przyjętego modelu z wynikami doświadczalnymi zarówno w przypadku czystej skrobi jak i mieszaniny skrobi z ksantanem.



Rys. 1. Krzywe równowagowe lepkości dla 4% roztworu skrobi ziemniaczanej. (linia ciągła – model, punkty doświadczalne: ● $\dot{\gamma} = 1000s^{-1}$, ◆ $\dot{\gamma} = 60s^{-1}$, ■ $\dot{\gamma} = 40s^{-1}$, ▲ $\dot{\gamma} = 20s^{-1}$)

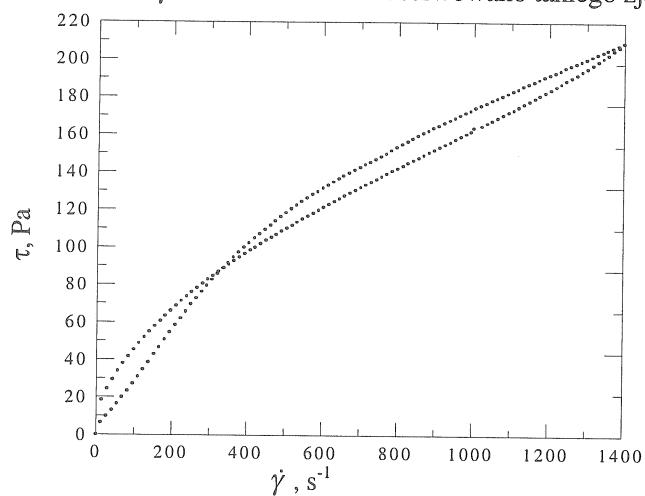
Fig. 1. Equilibrium viscosity curves of potato starch solution (4% wt.) (solid line – model, experimental data: ● $\dot{\gamma} = 1000s^{-1}$, ◆ $\dot{\gamma} = 60s^{-1}$, ■ $\dot{\gamma} = 40s^{-1}$, ▲ $\dot{\gamma} = 20s^{-1}$)



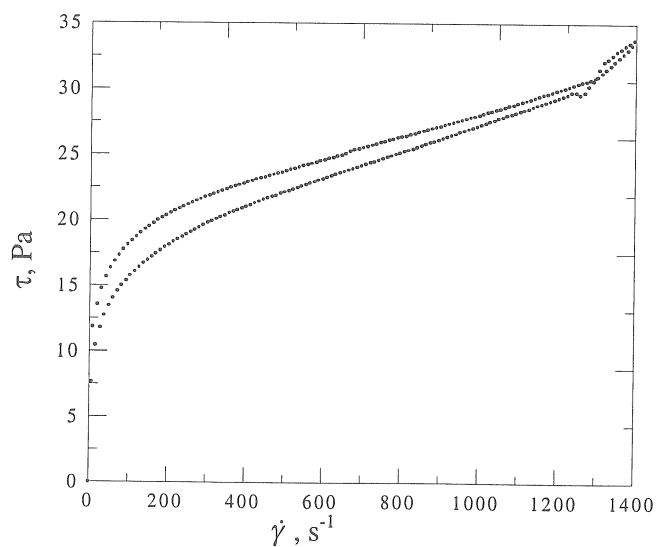
Rys. 2. Krzywe równowagowe lepkości dla mieszaniny 3% skrobi ziemniaczanej i 1% ksantanu. (linia ciągła – modelu, punkty doświadczalne: ● $\dot{\gamma} = 1000s^{-1}$, ◆ $\dot{\gamma} = 60s^{-1}$, ■ $\dot{\gamma} = 40s^{-1}$, ▲ $\dot{\gamma} = 20s^{-1}$)

Fig. 2. Equilibrium viscosity curves of mixing potato starch (3% wt.) and xanthan (1% wt.) solution. (solid line – model, experimental data: ● $\dot{\gamma} = 1000s^{-1}$, ◆ $\dot{\gamma} = 60s^{-1}$, ■ $\dot{\gamma} = 40s^{-1}$, ▲ $\dot{\gamma} = 20s^{-1}$)

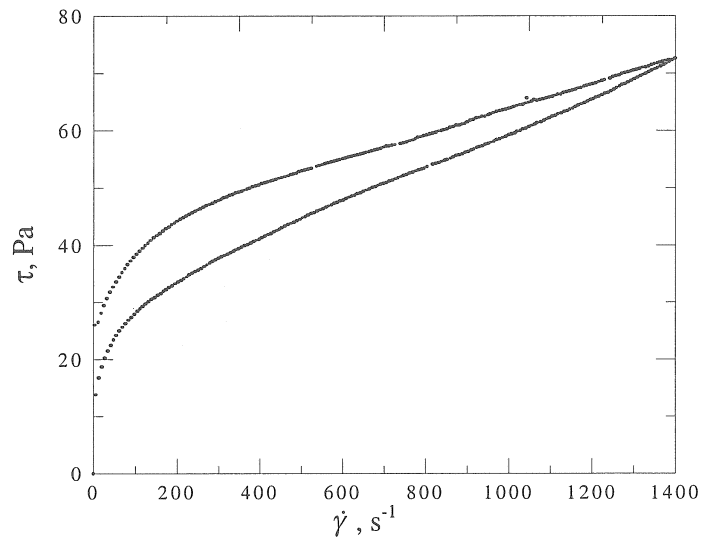
Wpływ dodatku hydrokoloidu na strukturę badanego układu można prześledzić porównując jakościowo pętle histerezy uzyskane dla czystej skrobi (rys. 3), ksantanu (rys. 4) i ich mieszaniny (rys. 5). W przypadku czystej skrobi następuje przecięcie ramion pętli co może świadczyć o zmianie charakteru struktury w roztworze. Dla czystego ksantanu przecięcie następuje dla wyższej wartości $\dot{\gamma}$. Dla mieszaniny skrobi i ksantanu, w zakresie $\dot{\gamma}$ 0-1400 s⁻¹ nie zaobserwowano takiego zjawiska.



Rys. 3. Pętla histerezy dla 4% roztworu skrobi ziemniaczanej
Fig. 3. Hysteresis loop for potato starch solution (4% wt.)



Rys. 4. Pętla histerezy dla 1% roztworu ksantanu
Fig. 4. Hysteresis loop for xanthan solution (1% wt.)



Rys. 5. Pętla histerezy dla mieszaniny 3% skrobi ziemniaczanej i 1% ksantanu
 Fig. 5. Hysteresis loop for the mixture of potato starch (3% wt.) and xanthan (1% wt.) solution

WNIOSEK

Z prezentowanych rozważań wynika, że dodatek ksantanu do skrobi ziemniaczanej znacząco zmienia jej właściwości reologiczne poprzez kształtowanie struktury. W przypadku czystej skrobi wykładnik równania pseudoreakcji (3b) jest stały. Dla mieszaniny jego wartość rośnie, co można tłumaczyć złożonym mechanizmem tworzenia struktury roztworu.

PIŚMIENNICTWO

1. **Barnes H. A.:** Thixotropy-a review. *J. Non-Newtonian Fluid Mech.*, 70, 1-33, 1997.
2. **De Kee D., Code R. K., Turcotte G.:** Flow Properties of Time-Dependent Foodstuffs. *J. Reol.*, 27(6), 581-604, 1983.
3. **De Kee D., Turcotte G., Chan Man Fong C. F.:** Use of Steady, Transient and Hysteresis Tests in Characterizing Foodstuffs *J Food Eng.*, 30, 163-170, 1996.
4. **Ferguson J., Kembłowski Z.:** Reologia stosowana płynów, *MARCUS sc.*, Łódź, 1995.

MATHEMATICAL MODELLING OF THIXOTROPIC PHENOMENA
IN WATER SOLUTIONS OF POTATO STARCH

Anna Ptaszek, Mirosław Grzesik

Department of Engineering and Machinery in Food Industry, University of Agriculture
ul. Balicka 122, 30-149 Kraków

Abstract. In the paper, rheological experimental results of studies on the water solutions of starch and xanthan gum have been presented. Thixotropic phenomena in the above solution were analysed. Cheng and Evans' structural theory used to estimate the equilibrium curves.

Key words: thixotropy, rheology of polysaccharides, equilibrium viscosity