

ANNA PTASZEK, PAWEŁ PTASZEK, MIROSŁAW GRZESIK

ZASTOSOWANIE WYKŁADNICZYCH REOLOGICZNYCH RÓWNAŃ STANU DO OPISU STRUKTURALNYCH WŁAŚCIWOŚCI HYDROKOLOIDÓW

Streszczenie

W pracy dokonano interpretacji krzywych płynięcia kleików skrobi ziemniaczanej i woskowej. Do danych doświadczalnych, uzyskanych w różnych temperaturach, dopasowano reologiczne wykładnicze równanie stanu układów rozrzedzanych ścinaniem. Metodą regularyzacji Tichonowa obliczono rozkłady reologicznych stałych czasowych. Stwierdzono, że wartości tych stałych oraz ich intensywności są zależne od składu kleiku, natomiast położenie globalnego maksimum rozkładów jest niezależne od temperatury. Czasy charakterystyczne wyznaczone z równania (1) przyjmują wartości z przedziału (0,1 - 1 s), co wskazuje na dominację zjawisk lepkościowych w kształtowaniu właściwości reologicznych kleików. Wraz ze wzrostem temperatury zwiększa się intensywność dużych stałych czasowych opisujących przyczynki lepkościowe. Analiza właściwości reologicznych wskazuje na wytworzenie w kleiku struktury, która w miarę wzrostu temperatury ulega „upłynnieniu”. Kleiki skrobiowe to układy zdolne do magazynowania energii mechanicznej.

Słowa kluczowe: skrobia, regularyzacja, stałe czasowe, reologiczne czasy charakterystyczne, histereza, krzywe płynięcia

Wprowadzenie

Złożone oddziaływania, występujące w roztworach hydrokoloidów, skutkują ich właściwościami reologicznymi, odbiegającymi od prawa Newtona [4, 12, 15, 18]. Jest to problem znany i opisywany w literaturze przedmiotu [5, 9, 13]. Do opisu tych zjawisk najczęściej stosuje się równania potęgowe (Herschela-Bulkleya, Ostwalda de Waele'a), które ułatwiają klasyfikację reologiczną badanych układów. Coraz częściej eksperymantatorzy posługują się jednak równaniami stanu Crossa lub Carreau, w których występują stałe czasowe lub reologiczny czas charakterystyczny [7]. Estymacja parametrów modeli reologicznych zawierających stałe czasowe pozwala na wyznacze-

Dr inż. A. Ptaszek, dr inż. P. Ptaszek, prof. dr hab. M. Grzesik, Katedra Inżynierii i Aparatury Przemysłu Spożywczego, Wydz. Technologii Żywności, Uniwersytet Rolniczy w Krakowie, ul. Balicka 122, 30-149 Kraków

nie najbardziej prawdopodobnego czasu charakterystycznego badanego materiału. Określenie zmian wartości stałych w równaniach Crossa lub Carreau w funkcji temperatury czy stężenia umożliwia ukształtowanie poglądu o strukturze zjawisk reologicznych zachodzących podczas ścinania [9, 13]. Innym typem reologicznych równań stanu, w których występują stałe czasowe, są modele wykładnicze m.in. Papanastasiou [6, 10]. De Kee i wsp. [2] zastosowali do opisu lepkości (η_{poz}) rozrzedzanych ścinaniem produktów spożywczych (puree bananowe, majonez, jogurt) sumę członów wykładniczych:

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

Autorzy estymowali wartości parametrów trzech pierwszych składników sumy, wyznaczając w ten sposób stałe czasowe t_p (s) oraz ich intensywności η_p (Pas).

Równania te są interesujące ze względu na formalne podobieństwo do fenomenologicznych modeli Maxwella i Burgera. Są one stosowane do opisu właściwości lepko-sprężystych w obszarze liniowym [3, 16]. W przypadku roztworów biopolimerów najczęściej korzysta się z modeli dyskretnych i ciągłych ze względu na złożoną strukturę oddziaływań pomiędzy łańcuchami [11]. Estymacja parametrów modelu Maxwella lub Burgera prowadzi do wyznaczenia czasów relaksacji lub retardacji czyli reologicznych czasów charakterystycznych.

Celem pracy była analiza rozkładów stałych czasowych wyznaczonych na podstawie krzywych płynięcia kleików skrobiowych, przydatnych do opisu właściwości strukturotwórczych skrobi.

Materiały i metody badań

Materiał do badań stanowiły kleiki amylopektyny (Sigma, Steinheim, Niemcy) oraz skrobi ziemniaczanej „Luboń” (WPPZ Luboń S. A., Polska). Badane układy potraktowano jako układy modelowe. Kleiki skrobiowe przygotowywano w taki sposób, że naważkę skrobi (1 g) zalewano wodą destylowaną (99 g) i mieszano przez 1 h w temperaturze otoczenia. Następnie umieszczano ją we wrzącej łaźni wodnej (98 °C) i kleikowano przez 40 min, nieustannie mieszając (350 rpm). Próbkę zabezpieczono przed odparowaniem wody. Tak otrzymany kleik pozostawiano do schłodzenia przez około 2 h i rozpoczynano pomiar właściwości reologicznych.

Badania reologiczne

Pomiary reologiczne przeprowadzano z wykorzystaniem reometru rotacyjnego typu RS-6000 firmy HAAKE (Niemcy), w układzie pomiarowym typu stożek (kąt 2°, $d_{in} = 35$ mm) – płytka. Zastosowano szczelinę pomiarową o wymiarze 1 mm. W pierwszym etapie doświadczenia optymalizowano ustawienie sensora, co zapewniło elimi-

nację efektu jego bezwładności podczas wykonywania właściwych pomiarów lepkości. Następnie dostosowano prędkość wprowadzania sensora do badanej próbki tak, aby uzyskać powtarzalność wyników. Badania wykonywano w temp. 20, 30 i 40 °C. Temperatura kontrolowana była za pomocą ultratermostatu F-6 firmy HAAKE z dokładnością do 0,1 °C. Program pomiarowy realizowano w ciągu 10 min, przy czym poprzedzony był on relaksacją próbki (pod sensorem) przez 10 min. W pierwszym etapie zwiększano szybkość ścinania od 0 do 1000 s⁻¹ (krzywa w górę "up") w ciągu 5 min. Po osiągnięciu żądanej wartości $\dot{\gamma}$ wykonywano pomiary lepkości pozornej w warunkach malejącej do zera szybkości ścinania w tym samym przedziale czasowym (krzywa w dół "down"). W efekcie uzyskano histerezę krzywych płynięcia. Pomiary powtarzano trzykrotnie.

Estymacja rozkładów stałych czasowych

Do estymacji parametrów możliwe jest zastosowanie bezpośredniej minimalizacji nieliniowej funkcji celu w sensie najmniejszych kwadratów. Jednak taka estymacja możliwa jest tylko dla kilkunastu składników sumy, ponieważ wraz ze wzrostem liczby estymowanych parametrów zagadnienie staje się bardzo skomplikowane obliczeniowo (zagadnienie źle uwarunkowane (*ill-posed*)). Zauważyć też należy, że estymacja tylko jednego składnika sumy w równaniu (1) umożliwia oszacowanie tzw. najbardziej prawdopodobnego czasu charakterystycznego. Nie pozwala to jednak na wgląd w strukturę stałych czasowych danego układu, przez co opis zachowań jest niepełny.

Jako metodę estymacji parametrów w równaniu stanu wykorzystano metodę regularyzacji [16]. Stosowana jest ona wszędzie tam, gdzie występuje tzw. złe uwarunkowanie układu. Metoda regularyzacji polega na znalezieniu „złotego środka” pomiędzy błędem otrzymanych estymatorów w sensie najmniejszych kwadratów a kształtem estymowanej funkcji. W takim przypadku funkcja celu (χ_R^2) przyjmuje postać:

$$\chi_R^2 = \sum_{j=1}^M (\eta_j^\sigma - \hat{\eta}_j)^2 + \alpha \cdot \sum_{p=1}^{\infty} \eta_p^2 \rightarrow \min_{\tau_o \geq 0; t_p, \eta_p \geq 0} \quad (2)$$

W równaniu (2) lepkość pozorną $\hat{\eta}_j$ estymowano, korzystając z wyrażenia $\hat{\eta}_j = \eta_{poz}(\dot{\gamma}_j) = \tau_o \cdot \dot{\gamma}_j^{-1} + \sum_{p=1}^{\infty} \eta_p \cdot \exp(-t_p \cdot \dot{\gamma}_j)$, natomiast η_j^σ reprezentuje doświadczalne wartości lepkości.

Ograniczenia nierównościowe dla zagadnienia (2) niezbędne są po to, aby otrzymane estymatory (τ_o , η_p i t_p) miały interpretację fizyczną. Parametr α jest tzw. parametrem regularyzacyjnym i to właśnie jego wartość decyduje o wzajemnych proporcjach pomiędzy dokładnością dopasowania a kształtem funkcji. Jeśli parametr α przyjmuje wartość 0, to metoda regularyzacji staje się klasyczną metodą najmniejszych kwadratów. W pracy posłużono się algorytmem zaproponowanym przez Wesse'a [17].

W wyniku tak przeprowadzonej estymacji parametrów równania (1) otrzymano rozkłady dyskretne $\eta_p(t_p)$ oraz wartość granicy płynięcia τ_0 .

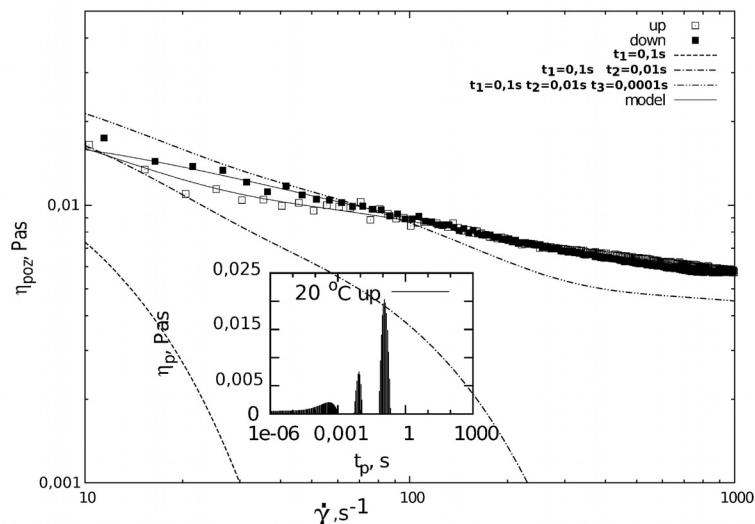
Wyniki i dyskusja

Lepkość pozorna a wartości parametrów równania stanu

W przypadku wielu płynów nienewtonowskich zależność lepkości od szybkości ścinania jest odzwierciedlana w układzie (log-log) za pomocą krzywej sigmoidalnej. W zależności od temperatury, stężenia badanego roztworu, a także zastosowanego zakresu szybkości ścinania, uzyskana krzywa płynięcia może przedstawiać inny fragment sigmoidy (rys. 1). Przedstawione krzywe płynięcia w przypadku 1-procentowego kleiku skrobi ziemniaczanej opisują zachowanie układu rozrzedzanego ścinaniem. Lepkość pozorna kleiku (wyznaczona z krzywych płynięcia realizowanych przy wzrastającej, a następnie malejącej szybkości ścinania) zmieniała się w zakresie od $6 \cdot 10^{-3}$ Pa·s do 0,02 Pa·s. Do takiego zbioru danych dopasowano model opisany równaniem stanu (1), uzyskując ponad sto składników sumy. Wartości parametrów przedstawiono na wykresie w układzie współrzędnych t_p (odcięte) i η_p (rzędne). Rozkład stałych czasowych jest złożony z trzech pików o maksimach w $t_1 = 0,1$ s, $t_2 = 0,01$ s oraz $t_3 = 0,001$ s. Intensywność η_1 pierwszego z czasów t_1 jest największa (globalne maksimum). Podstawienie tych dwóch wartości do modelu wykładniczego (1) czyli uwzględnienie tylko jednego składnika sumy prowadzi do uzyskania krzywej lepkościowej przedstawionej na rys. 1. Krzywa odbiega od wartości doświadczalnych w pełnym zakresie szybkości ścinania.

Uwzględnienie w równaniu (1) drugiego lokalnego maksimum dla $t_2 = 0,01$ s o wartości $\eta_2 = 0,02$ Pa·s umożliwia wykreślenie krzywej płynięcia, która odbiega od lepkości doświadczalnej w przypadku szybkości ścinania większej od 20 s⁻¹. Trzecie lokalne maksimum $t_3 = 0,001$ s o intensywności $\eta_3 = 0,005$ Pa·s umożliwia wykreślenie krzywej płynięcia, która oddaje jakościowo zmiany lepkości podczas ścinania. Trzy wymienione maksima odpowiadają głównym stałym czasowym, które jakościowo opisują właściwości reologiczne badanych układów. Największe wartości t_p opisują przede wszystkim zachowanie reologiczne w zakresie małych szybkości ścinania. Zjawisko płynięcia (nieodwracalnej deformacji) zachodzące w warunkach małych szybkości ścinania jest charakterystyczne dla cieczy lepkich. Oddziaływania pomiędzy molekułami w takiej cieczy są zbyt słabe, aby zakumulować energię mechaniczną. Z kolei małe wartości stałych czasowych odpowiadają za opis właściwości w zakresie dużych szybkości ścinania. Ścinanie materiału z dużą szybkością powoduje znaczne odkształcenie próbki i jednocześnie dostarczenie dużej ilości energii mechanicznej. W takich warunkach ścinania odkształceniu ulegać mogą struktury pseudożelowe, żełe czy też ciecze, których duża lepkość wynika z silnych oddziaływań pomiędzy makromoleku-

łami. Lepkość interpretowana jako opór stawiany przez płyn podczas ścinania jest zatem bardzo duża. Uwzględnienie wszystkich stałych czasowych wraz z ich intensywnością umożliwia pełny opis zmian lepkości w funkcji szybkości ścinania (rys. 1, linia ciągła "model").



Rys. 1. Dopasowanie równania (1) do danych doświadczalnych przy zastosowaniu pojedynczego (t_1), dwóch (t_1, t_2) i trzech (t_1, t_2, t_3) reologicznych czasów charakterystycznych z pełnym modelem reologicznym na przykładzie kleiku 1-procentowej skrobi ziemniaczanej w temp. 20 °C.

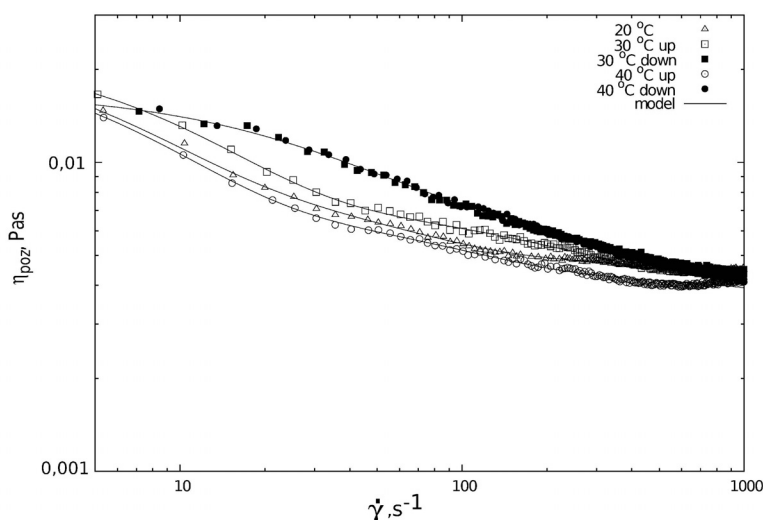
Fig. 1. Adjusting Equation (1) to experimental data using one (t_1), two (t_1, t_2) and three (t_1, t_2, t_3) rheological characteristic times exemplified by paste of 1 % (w/w) starch at a temperature of 20 °C.

Strukturotwórcze właściwości skrobi

Zestawienie krzywych płynięcia realizowanych w warunkach wzrostu i zmniejszania szybkości ścinania w przypadku kleiku skrobi ziemniaczanej w temp. 30 i 40 °C uwiadamia interesujące właściwości reologiczne (rys. 2). W pierwszej kolejności zauważyć można, że przebieg krzywych "w dół" wskazuje na większą lepkość pozorną kleików niż podczas ścinania przy wzrastającej szybkości ścinania. Pod względem poznawczym oznacza to, że kleik skrobiowy jest zdolny do magazynowania energii mechanicznej.

Ścinanie badanego materiału polega na poddawaniu go odkształceniu, a w konsekwencji wykonaniu pracy mechanicznej. Energia ta może zostać rozproszona, co najczęściej ma miejsce w przypadku cieczy lepkich lub może zostać pochłonięta przez ścinany materiał. W kleiku skrobiowym następuje akumulacja energii, wyraźnie widoczny jest też efekt wzmocnienia struktury kleiku. Zjawisko to ulega wzmocnieniu

w temp. 40 °C. Rozbieżność krzywych "up" i "down" jest zdecydowanie bardziej widoczna niż w przypadku danych otrzymanych w temp. 30 °C. Zjawisko histerezy jest widoczne w całym zakresie szybkości ścinania. Warto również zauważyć, że lepkość pozorna tego kleiku w temp. 40 °C (krzywa "w dół") była większa od analogicznej w 30 °C. Oznacza to, że wzrost temperatury pogłębia możliwość pochłaniania energii, najprawdopodobniej na skutek rozluźnienia struktury żelowej kleiku. Łańcuchy skrobiowe są bardziej elastyczne i, w związku z tym, bardziej podatne na odkształcanie w zakresie niższych szybkości ścinania.



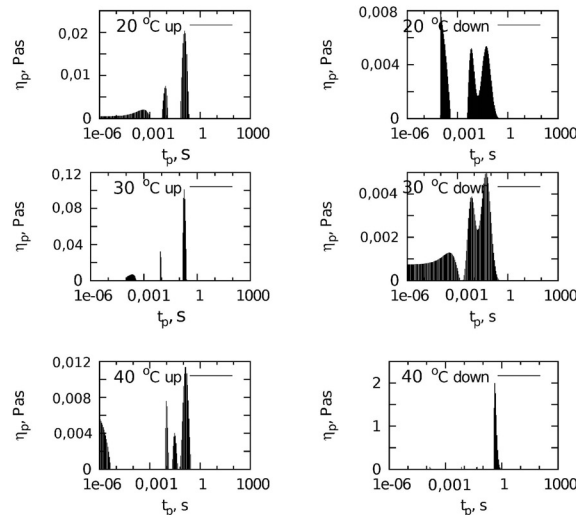
Rys. 2. Krzywe płynięcia 1-procentowych kleików skrobi ziemniaczanej w temp. 30 i 40 °C.

Fig. 2. Flow curves for 1 % (w/w) potato starch pastes at temperatures of 30 and 40 °C.

Zachowania te znajdują odzwierciedlenie w wartościach stałych czasowych równania stanu (1). Na rys. 3. przedstawiono rozkłady stałych czasowych krzywych płynięcia "up" (lewa kolumna) i "down" (prawa kolumna).

W przypadku rozkładów krzywych "w górę" zauważyć można trzy charakterystyczne i odseparowane piki. Położenie globalnego maksimum jest stałe ($t_1 = 0,1$ s) i praktycznie niezależne od temperatury pomiaru. Podobnie niezmienna jest wartość drugiego czasu charakterystycznego ($t_2 = 0,01$ s), a wraz z temperaturą zmieniała się jego intensywność (η_2). Ta grupa stałych czasowych (dwa omawiane piki) opisuje różnice w wartościach lepkości pozornej w zakresie niższych szybkości ścinania w temp. 20, 30 i 40 °C. Mniejsza intensywność (η_p) w przypadku danych uzyskanych w temp. 30 i 40 °C wynika z mniejszej lepkości pozornej w tej temperaturze. W temp. 40 °C, w zakresie stałych czasowych 0,01 - 0,1 s pojawił się dodatkowy pik o maksimum w $t_4 = 5 \cdot 10^{-2}$ s. Ostatni pik obecny w zakresie krótkich stałych czasowych mniej-

szych od 0,001s odpowiada za zachowanie reologiczne w zakresie dużych szybkości ścinania, a jego obecność podkreśla zdolność do akumulacji energii (efekty sprężyste). Wzrost temperatury z 20 do 30 °C powoduje przesunięcie stałej czasowej t_3 w zakres krótkich stałych czasowych aż do jej zaniku w temp. 40 °C.

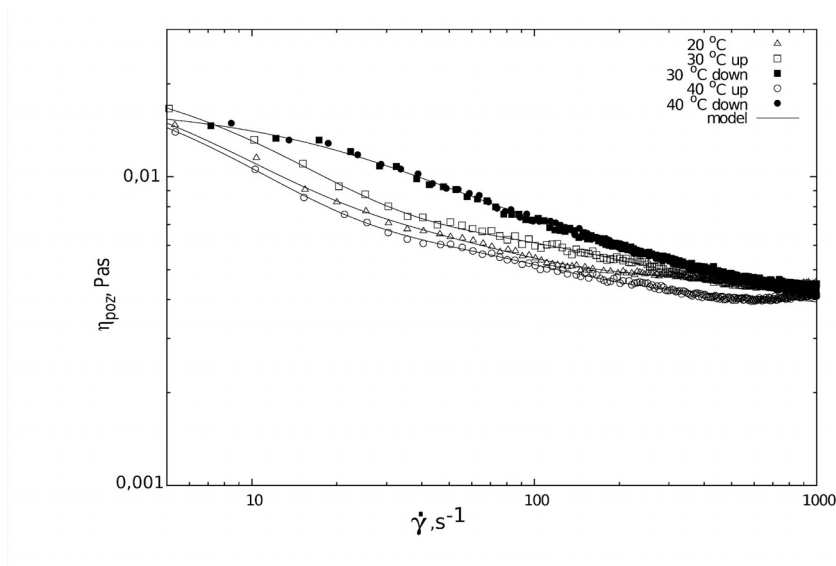


Rys. 3. Rozkłady stałych czasowych (równanie 1) 1-procentowego kleiku skrobi ziemniaczanej.
Fig. 3. Distributions of time constants (Equation 1) for 1 % (w/w) potato starch paste.

Analiza wartości stałych czasowych krzywych "w dół" (rys. 3 prawa kolumna) wskazuje na złożoność właściwości reologicznych kleiku. Liczba estymowanych parametrów jest niewspółmiernie większa niż w przypadku krzywych "up" (30 °C). Dotyczy to przede wszystkim krótkich stałych czasowych ($t_p < 0,001$ s) i świadczy o większym udziale efektów sprężystych w kształtowaniu właściwości reologicznych. W przypadku wyników w temp. 40 °C znacząco wzrosła intensywność pików, co rekompensuje zmniejszenie ilości estymowanych parametrów. Warto również zauważyć, że rozkład stałych czasowych złożony jest z jednego pików o maksimum w $t_l = 1$ s. Ten długi czas świadczy o przewadze efektów lepkościowych.

Nieznacznie odmienne właściwości reologiczne wykazywały kleiki amylopektyny (rys. 4). Jest ona rozgałęzionym polisacharydem [8, 18] i stanowi główny składnik skrobi. W przypadku 1-procentowego kleiku w temp. 20 °C nie obserwowano histerezy krzywych płynięcia. W temp. 30 i 40 °C krzywe płynięcia „w górę” i „w dół” rozchodzą się, przy czym przebieg krzywej „down” wskazuje na większą lepkość pozorną układu. Ponadto dane reologiczne uzyskane w 30 i 40 °C są takie same. Warto zwrócić

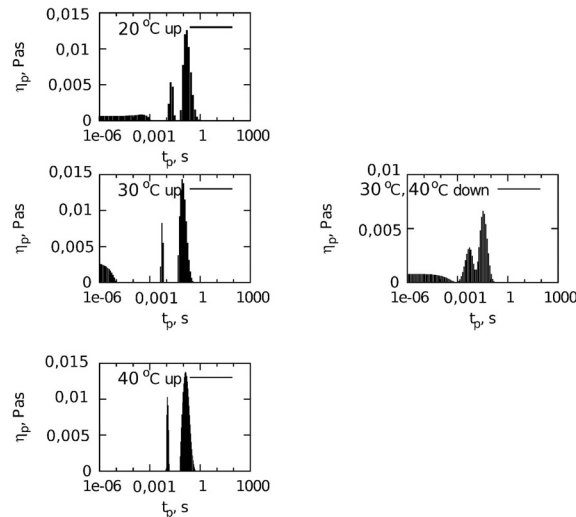
uwagę na to, że wzrost temperatury powodował niewielki wzrost lepkości pozornej (krzywa „up”) w temp. 30 °C, a następnie jej zmniejszenie w 40 °C.



Rys. 4. Krzywe płynięcia 1-procentowych kleików amylopektyny w temp. 30 i 40 °C.

Fig. 4. Flow curves for 1 % (w/w) amylopectin pastes at temperatures of 30 and 40 °C.

Podobnie, jak w przypadku kleiku skrobi ziemniaczanej, wzrost temperatury ułatwia akumulację energii. Struktura rozkładów czasów charakterystycznych (rys. 5) wszystkich krzywych płynięcia jest zbliżona. Wyróżnić można trzy charakterystyczne piki. W przypadku krzywych „up” (lewa kolumna) globalne maksimum odpowiada czasowi $t_l = 0,1$ s i jego położenie jest niezależne od temperatury, podobnie jak i intensywność. Drugie maksimum odpowiada zakresowi stałych czasowych 0,001 - 0,02 s i wzrost temperatury spowodował zmniejszenie jego intensywności. Trzeci pik, leżący w obszarze krótkich stałych czasowych, jest rozmyty i zanikł w temp. 40 °C. Oznacza to zanik efektów sprężystych w wyższych temperaturach i wzrost znaczenia przyczynków lepkościowych. Otrzymane wyniki są zbieżne ze spostrzeżeniami Ptaszek i Ptaszka [11], którzy przedstawili wyniki testów pełzania w przypadku kleików skrobi woskowej oraz ciągle widma retardacji. Ich struktura jest zbliżona do omawianych rozkładów stałych czasowych. Zbudowane są z trzech niezależnych pików o maksimach występujących dla czasów retardacji $\lambda_1=1000$ s, $\lambda_2=10$ s i $\lambda_3=1$ s. Pik o największej intensywności odpowiada najdłuższemu czasowi i jest charakterystyczny dla efektów lepkościowych (tarcia).



Rys. 5. Rozkłady stałych czasowych (równanie 1) 1-procentowego kleiku amylopektyny.
 Fig. 5. Distributions of time constants (Equation 1) for 1% (w/w) amylopectin paste.

Rozkład stałych czasowych krzywych „w dół” wskazuje na zwiększenie udziału przyczynków sprężystych. Jest to najprawdopodobniej efekt zmagazynowania energii w kleiku w czasie ścinania w warunkach malejącej szybkości ścinania. Objawia się obecnością wyraźnego i niegasnącego pikę w zakresie krótkich stałych czasowych $t_p < 0,001$ s. Ponadto globalne maksimum ulega przesunięciu w stronę krótszych czasów i wynosi $t_l = 5 \cdot 10^{-2}$ s. Zachowania takiego nie obserwowano w przypadku kleiku skrobi ziemniaczanej. Może to oznaczać, że stabilnym reologicznie składnikiem skrobi jest amylopektyna. Wytworzona przez nią struktura przestrzenna [1, 14] jest zdolna do magazynowania energii i to amylopektyna odpowiada za właściwości sprężyste kleików skrobiowych.

Porównując wyniki w przypadku kleików skrobi ziemniaczanej i amylopektyny można zauważyć pewne różnice wynikające najprawdopodobniej z obecności amylozy. Ten liniowy polisacharyd [18] przyjmuje w temperaturze otoczenia w wodnych roztworach konformację helikalną. Wzrost temperatury powoduje przejście konformacyjne typu helisa-kłębek [18]. Tak więc amyloza przede wszystkim stabilizuje strukturalnie kleik.

Wnioski

1. Zastosowanie wykładniczych równań stanu do opisu lepkości roztworów o charakterze biopolimerów jest zasadne. Równania te wykazują bardzo dużą zgodność

- z danymi reologicznymi uzyskiwanymi w skrajnych szybkościach ścinania. Ponadto, pozwalają na głębszą analizę zjawiska płynięcia.
2. Wartości stałych czasowych i ich intensywność są silnie związane ze składem badanych mieszanin. Wyróżnić można wartości t_p , które są charakterystyczne dla określonych hydrokoloidów i pozostają w ścisłym związku z ich funkcją technologiczną.
 3. Czasy charakterystyczne wyznaczone z równania (1) mogą przyjmować duże wartości (0,1 – 1 s). Może mieć to związek z przewagą zachowań lepkich podczas ścinania. Analiza właściwości reologicznych kleików wskazuje na istnienie struktury, która w miarę wzrostu temperatury ulega „upłynnieniu”. Objawia się to zwiększeniem intensywności długich stałych czasowych, a więc zwiększeniem roli tarcia. Równocześnie kleiki skrobiowe charakteryzują się krótkimi czasami rzędu 0,001 s. Układy te zdolne są do magazynowania energii mechanicznej i w warunkach niskich szybkości ścinania ulegają odwracalnej deformacji.

Badania finansowane przez NCN w ramach projektu N N312 171339

Literatura

- [1] Aberle Th., Burchard W.: Starches in semidilute aqueous solutions. *Starch*, 1997, **49**, 215-224.
- [2] De Kee D., Turcotte G.: Viscosity of biomaterials. *Chem. Eng. Commun.*, 1980, **6**, 273-282.
- [3] Ferry J.D.: *Viscoelastic properties of polymers*. Wiley, New York 1980.
- [4] Kaur A., Singh N., Ezekiel R., Guraya H.S.: Physicochemical, thermal and pasting properties of starches separated from different potato cultivars grown at different locations. *Food Chem.*, 2007, **101**, 643-651.
- [5] Krysińska P., Gałkowska D., Fortuna T.: Charakterystyka układów skrobi modyfikowanych uzyskanych z kukurydzy woskowej. *Żywność. Nauka. Technologia. Jakość*, 2008, **5 (60)**, 9-23.
- [6] Macosko Ch.W.: *Viscous Liquid in Rheology. Principles, measurements and applications*. VCH Publishers, New York, Ed. Christopher W. Macosko, 1994, pp. 65-106.
- [7] Mannarswamy A., Munson-McGee S.H., Andersen P. K.: D-optimal designs for the Cross viscosity model applied to guar gum mixtures. *J. Food Eng.*, 2010, **97**, 403-409.
- [8] Miles M.J., Morris V.J., Orford P.D., Ring S.G.: The roles of amylose and amylopectin in the gelation and retrogradation of starch. *Carbohydrate Research*, 1985, **135**, 271-281.
- [9] Orczykowska M., Budzyński P., Dziubiński M.: Wpływ gumy Gella na właściwości reologiczne roztworów skrobi o różnym pochodzeniu botanicznym. *Inżynieria i Aparatura Chemiczna*, 2011, **50 (1)**, 31-32.
- [10] Ptaszek A. The role of characteristic times in rheological description of structure forming food additives. *J. Food Eng.*, 2012, **111**, 272-278.
- [11] Ptaszek P. Ptaszek A.: The time evolution of the viscoelastic retardation in starch pastes with guar gum. *J. Food Eng.*, 2011, **104**, 14-22.
- [12] Rinaudo M.: *Advances in characterization of polysaccharides in aqueous solution and gel state, in Polysaccharides (2nd Ed.)*, Ed. Severian Dumitriu, Marcel Dekker 2005, pp. 237-252.
- [13] Thanh-Blicharz J., Lubiewski Z., Voelkel E., Lewandowicz G.: Ocena właściwości reologicznych handlowych skrobi naturalnych. *Żywność. Nauka. Technologia. Jakość*, 2011, **3 (76)**, 53-65.

- [14] Tester R.F., Morrison W.R.: Swelling and gelatinization of cereal starches. I. Effects of amylopectin, amylose and lipids. *Cereal Chemistry*, 1990, **67**, 551-557.
- [15] Thebaudin J.-Y., Lefebvre A.-C., Doublier J.-L.: Rheology of starch pastes from starches of different origins: applications to starch-based sauces. *LWT*, 1998, **31**, 354-360.
- [16] Tikhonov A.N., Goncharky A.V., Stepanov V.V., Yagola A.G.: *Numerical Methods for the Solution of Ill-Posed Problems*. Kluwer, 1995.
- [17] Weese J.: A reliable and fast method for solution of Fredholm integral equations of the first kind based on Tikhonov regularization. *Computer Physics Communications*, 1992, **69**, 99-111.
- [18] Whistle R.L., Bemiller J.N.: *Starch: Chemistry and Technol.*, Academic Press, 1994.

APPLICATION OF EXPONENTIAL RHEOLOGICAL EQUATIONS OF STATE TO DESCRIBE STRUCTURAL PROPERTIES OF HYDROCOLLOIDS

S u m m a r y

In the study paper, flow curves of potato and waxy starch pastes were interpreted. A rheological exponential equation of state for shear thinning systems was adjusted to the experimental data obtained at different temperatures. Distributions of rheological time constants were computed using a regularization method by Tikhonov. It was found that the values of those constants and their intensities depend on the composition of paste, whereas the position of global maximum of the distributions does not depend on the temperature. The characteristic times were determined using Equation (1) in the range (0.1 to 1 sec), and this fact indicates the predominance of viscous phenomena occurring while rheological features of pastes are in the process of moulding. Along with the raising temperature, the intensity increases of large time constants, which describe viscous contributions. The analysis of rheological properties of pastes indicates that a structure is developed in the paste, that "fluidifies" as the temperature increases. Starch pastes are systems capable of storing mechanical energy.

Key words: starch, regularization, time constants, rheological characteristic times, hysteresis, flow curves 