

## LEPKOSPĘŻYSTE ZJAWISKA RETARDACYJNE W MODELOWYM UKŁADZIE SKROBIA KUKURYDZIANA-GUMA GUAR

*Paweł Ptaszek, Mirosław Grzesik*

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

**Streszczenie.** W pracy przedstawiono wyniki badań lepkospężystości wodnych roztworów skrobi kukurydzianej z dodatkiem gumy guar. Modelowe układy skrobi i hydrokoloidu o różnych stężeniach poddano testowi pełzania. Do uzyskanych wyników dopasowano ciągły model Burger'a, co pozwoliło wyznaczyć widmo retardacyjne. Obliczenia przeprowadzono metodą regularyzacji. Analiza spektralna wykazała obszary nagromadzenia procesów retardacyjnych. Stwierdzono również zmniejszenie podatności na pełzanie w miarę zwiększania ilości gumy guar w układzie. Ze wzrostem koncentracji hydrokoloidu nie zaobserwowano powstawania nowych pików w widmie retardacji.

**Słowa kluczowe:** lepkospężystość, regularyzacja, skrobia, guma guar

### WSTĘP

Znajomość właściwości lepkospężystych roztworów polisacharydów jest bardzo istotna z kilku powodów. Polisacharydy, a przede wszystkim skrobia, są podstawowymi elementami pożywienia człowieka. Poznanie struktury oraz właściwości skrobi powinno być kluczowe ze względu na jej przetwarzanie i przechowywanie.

Polisacharydów używa się również do kształtowania właściwości teksturalnych żywności oraz nadania jej odpowiednich właściwości wytrzymałościowych. Złożone zachowania hydrodynamiczne polisacharydów umożliwiają zastosowanie ich jako materiałów symulacyjnych przy badaniach pilotażowych procesów technologicznych. Ze względu na biodegradowalność i odnawialność wykorzystywane są one w przemyśle farmaceutycznym, ceramicznym, papierniczym, tekstylnym oraz w szeroko pojętej biotechnologii. Omawiane związki charakteryzują się bardzo złożoną strukturą i wykazują dużo ciekawych zjawisk reologicznych. Celowym jest więc wyjaśnienie ich natury.

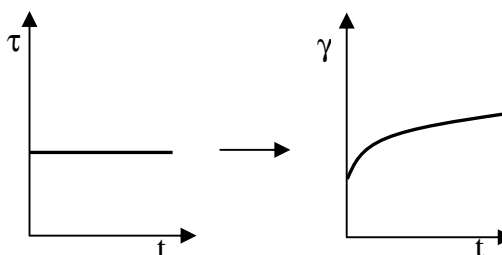
## MATERIAŁY I METODY

Skrobia kukurydziana zawiera dwie grupy cząsteczek: liniowe amylozy, które tworzą wyłącznie proste łańcuchy oraz rozgałęzione amylopektyny. Guma guar (GG) jest mieloną endospermą nasion drzewa guarowego rosnącego w Indiach i Pakistanie. Guma guar jest galaktomannanem składającym się ze szkieletu mannozowego, który jest podstawiony nieregularnie przy węglu C<sub>6</sub> grupą galaktozową.

Do badań użyto wodnego roztworu handlowej skrobi kukurydzianej firmy National Starch oraz gumy guar firmy Regis. GG rozpuszczano w wodzie, a następnie dodawano skrobię i całość mieszano 180s w temperaturze 368K. Doświadczenia wykonano za pomocą wiskozymetru RS150 HAAKE w temperaturze 293K, stosując test pełzania. Test ten polega na obciążeniu stałym w czasie naprężeniem materiału badawczego i rejestracji jego odkształcenia w czasie (rys. 1). Dla łatwiejszej analizy zjawiska pełzania definiuje się funkcję zwaną podatnością na pełzanie:

$$J(t) = \frac{\gamma(t)}{\tau_0} \quad (1)$$

Funkcja ta określa stosunek odkształcenia chwilowego  $\gamma(t)$  do przyłożonego naprężenia  $\tau_0$ .



**Rys. 1.** Schematyczne przedstawienie testu pełzania

**Fig. 1.** Schematic representation of creep measurement

Kolejnym krokiem jest wyznaczenie obszaru lepkosprężystości liniowej. Procedura polega na obciążeniu badanego materiału różnymi naprężeniami  $\tau_0$  i rejestracji odkształcenia  $\gamma(t)$ . Następnie z uzyskanych wyników wyznacza się wartości podatności na pełzanie  $J(t)$  i jeżeli są one sobie równe dla różnych naprężeń to materiał znajduje się w obszarze lepkosprężystości liniowej [4]. Do matematycznego opisu zjawisk lepkosprężystych stosuje się odpowiednie modele reologiczne. Podstawowym modelem używanym do przedstawienia zjawisk związanych z pełzaniem (retardacją) jest ciągły model Burger'a:

$$J(t) = J_0 + \frac{t}{\eta_0} + \int_0^{\infty} L(\lambda) \cdot \left[ 1 - \exp\left(-\frac{t}{\lambda}\right) \right] d\lambda \quad (2)$$

gdzie:  $t$  – czas eksperymentu (s),  $\lambda$  – czas retardacji (s),  $L(\lambda)$  – widmo retardacji ( $\text{Pa}^{-1}$ ),  $J_0$  – podatność natychmiastowa ( $\text{Pa}^{-1}$ ),  $\eta_0$  – lepkość newtonowska ( $\text{kg}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$ ).

Dysponując danymi doświadczalnymi pochodzącymi z testu pełzania można poszukiwać funkcji  $L(\lambda)$ , która nazywa się widmem retardacji i jest charakterystyczna dla danego materiału. W celu uzyskania powyższego widma należy zastosować metodę regularyzacji [1]. Zastosowanie metody regularyzacji jest w tym przypadku uzasadnione, ponieważ analiza danych lepkosprężystych w ujęciu fenomenologicznym prowadzi do pewnej klasy równań całkowych. Tą klasą równań opisuje się wiele zjawisk i wielkości fizykochemicznych, można wyróżnić tutaj: rozkłady średnic ziaren, rozkłady średnic porów, rozkłady ciepła adsorpcji, rozkłady czasów reorientacji molekularnej. Ze względu na specyficzny formalizm matematyczny regularyzacja znajduje również zastosowanie do analizy danych pochodzących ze spektroskopii NMR. Olbryzim obszarem stosowania omawianej metody jest filtracja i przetwarzanie obrazu np. tomografia komputerowa, zdjęcia satelitarne, rozpoznawanie pisma.

W przypadku zagadnień reologicznych, a w szczególności lepkosprężystych, metoda regularyzacji pozwala wyznaczyć widmo czasów relaksacji lub retardacji. Można wyznaczyć zatem wzajemne relacje pomiędzy widmami relaksacji i retardacji, a także uzyskać ilościowe związki pomiędzy funkcjami relaksacji i retardacji [2].

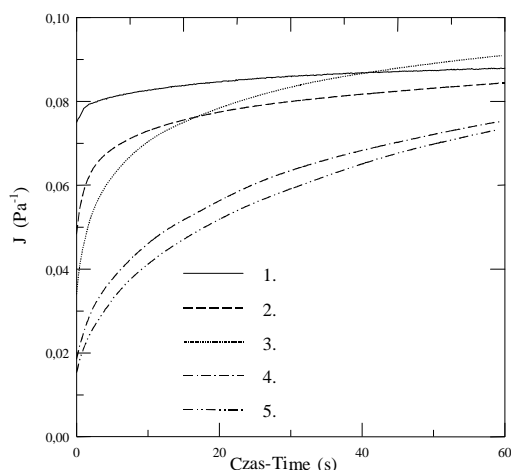
Z punktu widzenia obliczeniowego metoda ta polega na poszukiwaniu „złotego środka” pomiędzy dobrą zgodnością z danymi doświadczalnymi (w sensie najmniejszych kwadratów), a kształtem (gładkością) poszukiwanej funkcji.

We wzorze (2) istnieją dwie skale czasu: skala doświadczalna ( $t$ ) i skala materiałowa ( $\lambda$ ) zwana skalą czasów retardacji. Początek skali materiałowej określa zachowania sprężyste, natomiast duże wartości czasów retardacji wskazują na właściwości lepkie [3].

## WYNIKI I DYSKUSJA

Na rysunku 2 przedstawiono zbiorcze krzywe pełzania dla wybranych kleików skrobiowych z gumą guar. Badania przeprowadzono dla kilku różnych  $\tau_0$  (0,1 Pa, 0,2 Pa, 0,3 Pa, 0,4 Pa, 0,5 Pa) i obliczono podatność na pełzanie  $J(t)$ . Ponieważ krzywe podatności pokryły się przyjęto, że reakcja materiału na wymuszenie skokowe  $\tau_0$  leży w obszarze liniowej lepkosprężystości. Dla każdego stężenia powyższą procedurę powtórzono trzy razy.

Analizując linie przedstawione na wykresie (rys. 2) można zauważyć, że wzrost stężenia gumy powoduje obniżenie podatności na pełzanie. Niewielki dodatek hydrokoloidu nie powoduje dużych zmian w podatności. Różnice stają się widoczne przy stężeniu gumy większym od 0,5%.



**Rys. 2.** Krzywe pełzania dla mieszaniny skrobia kukurydziana-guma guar

1. 4,00% skrobia
2. 3,75% skrobia, 0,25 guma guar
3. 3,50% skrobia, 0,50 guma guar
4. 3,15% skrobia, 0,85 guma guar
5. 3,00% skrobia, 1,00% guma guar

**Fig. 2.** Creep curve for maize starch-guar gum mixture

1. 4,00% starch,
2. 3,75% starch, 0,25% guar gum
3. 3,50% starch, 0,50% guar gum
4. 3,15% starch, 0,85% guar gum
5. 3,00% starch, 1,00% guar gum

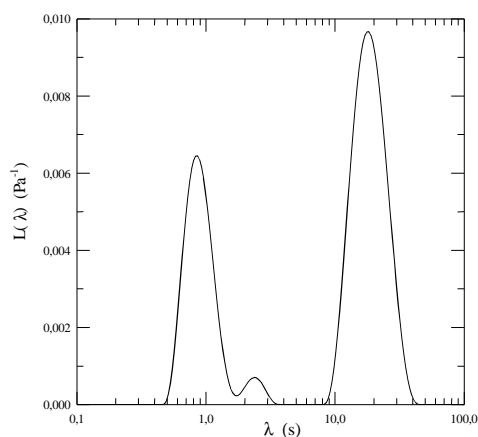
Na podstawie krzywych pełzania wyznaczono metodą regularyzacji widma retardacji (rys. 3 i 4). Analiza prezentowanych widm wykazała istnienie dwóch charakterystycznych pików, świadczących o nagromadzeniu procesów retardacyjnych w badanym obszarze materiałowej skali czasu. W przypadku kleiku czystej skrobi pierwszy pik charakteryzował się dwoma maksimumami (rys. 3). Zaobserwowano również spadek wartości funkcji widma retardacji w miarę wzrostu stężenia hydrokoloidu, co świadczy o zaniku intensywności zjawiska retardacji (rys. 4). Układ staje się więc mniej podatny na pełzanie w danym przedziale czasu eksperymentu.

Dalsza analiza ujawniła obecność minimum lepkości newtonowskiej ( $\eta_0$ ) dla mieszanin skrobi z gumą. Zaobserwowano też wyraźną tendencję malejącą w przypadku podatności natychmiastowej ( $J_0$ ) w miarę wzrostu koncentracji gumy guar. Bardzo duża wartość lepkości newtonowskiej dla czystego kleiku skrobiowego świadczy o tym, że w roztworze przeważa zachowanie lepkie, a strefa retardacji jest krótsza niż w przypadku mieszanin skrobia-guar (rys. 2). Efekt ten zilustrowano w tabeli 1, w której przedstawiono wartości  $J_0$ ,  $\eta_0$  w zależności od stężenia hydrokoloidu.

**Tabela 1.** Zestawienie wartości parametrów w równaniu (2)

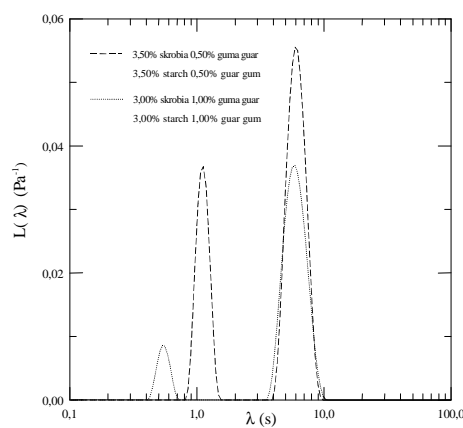
**Table 1.** Values of parameters in equation (2)

Układ – System		$J_0$ , (Pa <sup>-1</sup> )	$\eta_0$ , (kg·m <sup>-1</sup> ·s <sup>-1</sup> )
Skrobia – Starch (%)	Guma guar – Guar gum (%)		
4,00	–	$7,475 \cdot 10^{-2} \pm 5 \cdot 10^{-5}$	$41038 \pm 46$
3,75	0,25	$4,828 \cdot 10^{-2} \pm 2 \cdot 10^{-5}$	$8431 \pm 6$
3,50	0,50	$3,400 \cdot 10^{-2} \pm 6 \cdot 10^{-5}$	$9578 \pm 39$
3,25	0,75	$1,841 \cdot 10^{-2} \pm 7 \cdot 10^{-5}$	$4434 \pm 40$
3,00	1,00	$1,521 \cdot 10^{-2} \pm 4 \cdot 10^{-5}$	$2556 \pm 10$



**Rys. 3.** Widma retardacji dla roztworu skrobi kukurydzianej

**Fig. 3.** Retardation spectrums for maize starch water solution



**Rys. 4.** Widma retardacji dla mieszaniny skrobia kukurydziana-guma guar

**Fig. 4.** Retardation spectrums for maize starch and guar gum solution

#### WNIOSKI

1. Dodatek gumy guar do kleiku skrobi kukurydzianej powoduje zmniejszenie podatności na pełzanie.
2. Guma guar działa stabilizująco na sieć przestrzenną wytworzoną przez skleikowaną skrobię. Ponadto bierze ona czynny udział we wzmacnianiu tej struktury, o czym świadczy spadek intensywności w widmie retardacji.
3. Wzrost stężenia hydrokoloidu nie powoduje też powstania nowych pików w prezentowanych widmach. Można to tłumaczyć brakiem tworzenia się nowych struktur, oraz brakiem zmian charakteru oddziaływań guma-skrobia.

#### PIŚMIENICTWO

1. **Engl H. W., Hanke M., Neubauer A.:** Regularization of Inverse Problems. Kulwer Academic Publishers, Dordrecht, 1996.
2. **Ferry J. D.:** Viscoelastic properties of polymers. John Willey&Sons, Inc New York 1980
3. **Honerkamp J., Wesse J.:** Determination of the relaxation spectrum by a regularization method. Macromolecules, 22, 4372-4377, 1989
4. **Kuiken G. D. C.:** Therodynamics of irreversible processes. Application to Diffusion and Rheology. John Willey&Sons, Inc. Chichester, 1995.

VISCOELASTICITY RETARDATION PHENOMENA IN MAIZE STARCH  
AND GUAR GUM SOLUTION

*Paweł Ptaszek, Mirosław Grzesik*

Department of Engineering and Machinery in Food Industry, University of Agriculture  
ul. Balicka 122, 30-149 Kraków  
e-mail: ptaszekp@op.pl

**Abstract.** This paper presents some aspects of retardation and linear viscoelasticity of maize starch and guar gum water solutions. Frequently, the determination of material characteristic function, such as the molecular mass distribution of a polymeric sample, or the retardation spectrum of a viscoelastic fluid, leads to an ill-posed problem. The determination of the retardation spectrum,  $L(\lambda)$  using data from creep test was analysed. The linear viscoelasticity behaviour of maize starch and guar gum solutions was investigated as a function of time and biopolymers concentrations. The rheological experiments were performed using RheoStress RS150 rheometer. Using regularization method the retardation spectra were obtained by fitting continuous Burger's model.

**Keywords:** viscoelasticity, regularization, starch, guar gum