

Korygowanie wyników badań modelowych cieczy spożywczych uzyskanych za pomocą reometru rurowego

Streszczenie

W pracy zestawiono wyniki badań reologicznych nieniutonowskich cieczy spożywczych uzyskane za pomocą reometru rurowego oraz rotacyjnego. Wyniki uzyskane za pomocą reometru rurowego skorygowano różnymi metodami. Wykazano, że nawet przy zastosowaniu metod korygowania wyniki uzyskane na obu reometrach różnią się znacznie.

Słowa kluczowe: reometr rurowy, reometr rotacyjny, CMC, guma guar, mąka ziemniaczana, metoda Bagley'a, efektywny i skorygowany współczynnik poślizgu

Wstęp

W reometrii płynów stosowane są liczne metody i urządzenia pomiarowe. Wyróżniamy wśród nich zwłaszcza [Cullen i wsp., 2000]: wiskozymetry proste (wiskozymetr Ostwalda, wiskozymetr Hoeplera); reometry rotacyjne i żyro-wiskozymetry (*ang. gyrating viscometer*); reometry wibracyjne; reometry rurowe i szczelinowe (*ang. slit rheometer*); oraz inne, np. wiskozymetr translacyjno-tłokowy (*ang. translational piston viscometer*), wiskozymetr konwekcyjny (*ang. shielded hot-wire viscosity sensor*), wiskozymetr tomograficzny, wiskozymetr Dopplerowski, wiskozymetr NMR/MRI, czy wiskozymetr DWS. W polskim przemyśle spożywczym najpowszechniej używane są reometry rotacyjne oraz reometry rurowe. W zakładowych laboratoriach używa się zwłaszcza reometrów rotacyjnych off-line, ale ich geometria różni się znacząco od geometrii rurociągu, którym przetłaczana jest w zakładzie ciecz. Problemu tego nie mamy w przypadku reometru rurowego in-line lub on-line - jest nim po prostu odcinek rurociągu, w którym mierzymy strumienie objętości oraz straty ciśnienia przypadające na odcinek rurociągu o znanej długości. Niestety, nawet w przypadku posługiwania się podczas badań tymi samymi, właściwie dobranymi modelami matematycznymi, wyniki uzyskane za pomocą różnych rodzajów reometrów zwykle się od siebie różnią. W przypadku reometru rurowego takim nieprawidłowościom winne są zwykle efekty uboczne występujące podczas pomiaru. Badania właściwości reologicznych za pomocą reometru rurowego zakładają przepływ laminarny i niutonowski charakter cieczy. Jeśli jest inaczej, konieczne są odpowiednie korekty wyników (np. wprowadzenie poprawki Rabinowitsch'a-Mooney'a w przypadku cieczy pseudoplastycznej). Wystąpić mogą również efekty uboczne wynikające z zasady działania reometru rurowego lub charakteru badanej cieczy takie jak: efekty związane z energią kinetyczną płynu; efekty końcowe, związane z wlotem i wylotem rury; efekty odkształcenia sprężystego płynu sprężystolepkiego, nie zanikające w trakcie przepływu przez kapilarę; lokalne zakłócenia charakteru ruchu (przepływ lokalnie burzliwy); efekty rozpraszania energii przed wlotem rury przy przetłaczaniu cieczy za pomocą tłoka poruszającego się w cylindrze; efekty cieplne, powstające w wyniku lepkiego rozpraszania energii przy dużych szybkościach ścinania i wysokiej lepkości płynu; efekty przyścienne, tzn. efekt poślizgu na ścianie (zwany też *efektem sigma*, często mylony z efektem wynikającym z tiksotropowego charakteru badanej cieczy) [Kembłowski, 1973]. Steffe [1996] wymienia jeszcze *hole effect* (zakłócenie pomiaru ciśnienia na otworach służących do podłączenia manometru).

Cel i zakres pracy

Celem pracy było stwierdzenie, czy wyniki badań reologicznych nieniutonowskich cieczy spożywczych wykonane za pomocą reometru rurowego, po uwzględnieniu różnych metod ich korygowania, można odnosić do wyników uzyskanych za pomocą urządzeń o innej geometrii pomiarowej (w tym wypadku za pomocą reometru rotacyjnego). Dotychczas

badania takie [Broniarz-Press i wsp., 1996] dotyczyły cieczy odmiennych od cieczy występujących w przemyśle spożywczym. Autorzy szeregu prac sugerują przy tym, że przełożenie wyników uzyskanych za pomocą reometru rurowego na wyniki uzyskane za pomocą innych reometrów może być dużym problemem [Jastrzębski, 1967; Kembłowski, 1973; Shukla i Rizvi, 1995; Steffe, 1996; Adhikari i Jindal, 2000].

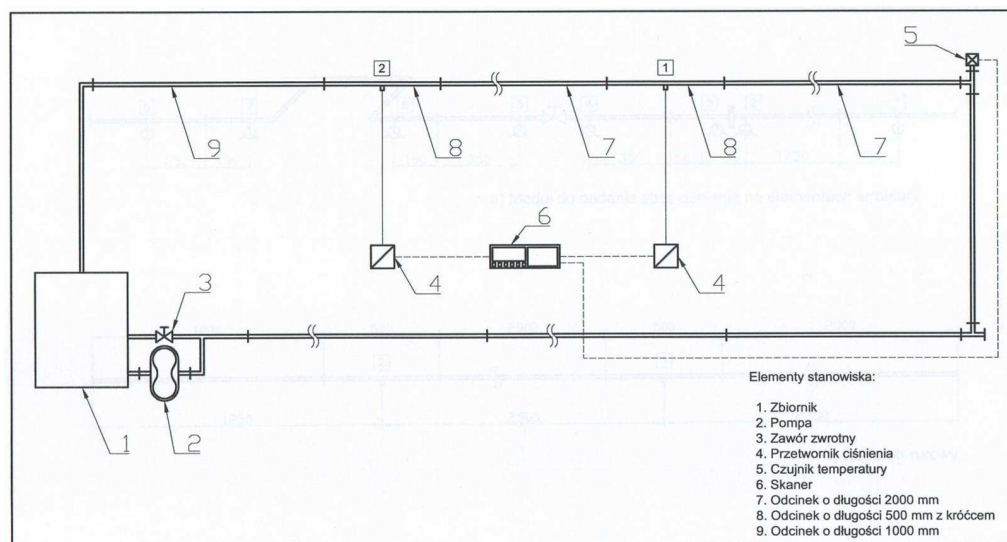
Zakres badań obejmował wyznaczenie za pomocą reometru rurowego oraz reometru rotacyjnego (jako metody odniesienia) parametrów reologicznych cieczy nieniutonowskich wykorzystywanych w przemyśle spożywczym, a także porównanie tak uzyskanych wyników. Przedmiotem badań był roztwór karboksymetylocelulozy sodowej (CMC) o stężeniu 1,2%, kleik z mąki ziemniaczanej o stężeniu 4%, oraz dwa roztwory gumy guar o stężeniach 0,5% i 1,0%. Podjęto również próbę skorygowania wyników otrzymanych przy pomocy reometru rurowego pod kątem wyeliminowania zjawiska efektywnego poślizgu na ścianie reometru oraz efektów końcowych.

Metodyka

Surowcami do badań były:

- CMC „Tylopur” (producent: JAR - Jaskulski Aromaty)
- mąka ziemniaczana ECO+ (producent: PPHU JANEX dla GALEC PL)
- guma guar 5000cps (producent: JAR - Jaskulski Aromaty)

Reometr rurowy wykorzystywany w badaniach skonstruowany został w Katedrze Inżynierii Żywności i Organizacji Produkcji SGGW i wyposażony w konstrukcję modułową - pozwalającą na montowanie trzech różnych członów pomiarowych (każdy o długości 6000 mm, średnica wewnętrzna odpowiednio 11 mm, 14 mm i 22 mm, długość odcinka pomiarowego 2500 mm). Badania prowadzono przy 11 różnych strumieniach objętości, dla wszystkich modułów pomiarowych, dla każdej z badanych cieczy. Pomiary prowadzono trzykrotnie, a wyniki uśredniano. Ciśnienie statyczne mierzono za pomocą dwóch piezoelektrycznych przetworników ciśnienia w króćcach (oznaczone numerami w kwadracie na rysunku 1) - w ten sposób wyznaczano straty ciśnienia. Strumień objętości wyznaczano poprzez pomiar czasu napełniania cylindra miarowego o pojemności 2 dm³.



Rysunek 1: Schemat reometru rurowego [Grzęda, 2001]

Figure 1: Diagram of a tube rheometer [Grzęda, 2001]

W badaniach posłużono się również reometrem rotacyjnym Brookfield DV-III V3.3 RV. Wykorzystywano wrzeciono 27, przy zakresie szybkości ścinania 2,5-80 s⁻¹ wykonując pomiar co 2,5 s⁻¹, w odstępach pięciosekundowych.

Dla reometru rurowego wyliczano zgodnie z metodą Pouiseuille'a naprężenie styczne i szybkość ścinania. Współczynniki konsystencji K oraz wskaźniki płynięcia n aproksymowano dla obydwu reometrów zgodnie z modelem potęgowym Ostwalda-de Waele'a za pomocą programu MS Excel 2000.

Szybkość ścinania przemnażano przez współczynnik poprawkowy Metznera-Reeda. Na tej podstawie wyznaczano parametry K' dla każdej serii pomiarowej [Steffe, 1996; Kembłowski, 1973].

Metoda Bagley'a (reometr rurowy): metodą interpolacji i ekstrapolacji wyliczono dla każdej serii pomiarowej straty ciśnienia dla 33 zadanych wartości strumieni objętości, dla których wyliczano następnie wlotowe straty ciśnienia p_n (czyli współczynniki przesunięcia prostych wyrażających zależność pomiędzy stratami ciśnienia a stosunkiem długości odcinka pomiarowego i średnicy rurociągu, wyliczane dla każdego zadanego strumienia objętości). Jeśli wlotowe straty ciśnienia były ujemne przyjmowano, iż ich wartość wynosi 0. Uzyskane empirycznie wartości strat ciśnienia pomniejszano następnie o odpowiednie wartości wlotowych strat ciśnienia. Na tej podstawie ponownie wyznaczano naprężenia styczne oraz parametry K i n dla każdej serii pomiarowej [Steffe, 1996; Kembłowski, 1973].

Efektywny i skorygowany współczynnik poślizgu (reometr rurowy): metodą interpolacji i ekstrapolacji wyliczono dla każdej serii pomiarowej strumień objętości dla 33 zadanych wartości naprężeń stycznych, dla których wyliczano następnie współczynniki Y

($Y = \frac{Q}{\pi \cdot R^3 \cdot \tau_w}$). Efektywny współczynnik poślizgu β wyznaczano jako współczynnik

nachylenia prostej wyrażającej zależność pomiędzy współczynnikiem Y a odwrotnością promienia rurociągu dla każdego zadanego naprężenia stycznego, zaś skorygowany współczynnik poślizgu β_c jako współczynnik nachylenia prostej wyrażającej zależność pomiędzy współczynnikiem Y a odwrotnością kwadratu promienia rurociągu dla każdego zadanego naprężenia stycznego. Jeśli efektywny współczynnik poślizgu lub skorygowany współczynnik poślizgu wychodził ujemny, przyjmowano iż wynosi on 0. Zmierzone wartości strumienia objętości pomniejszano o wartość proporcjonalną do wyznaczonego współczynnika, naprężenia stycznego oraz średnicy modułu pomiarowego (tj. kwadratu promienia w przypadku efektywnego współczynnika poślizgu, bądź promienia w przypadku skorygowanego współczynnika poślizgu). Na tej podstawie ponownie wyznaczano szybkości ścinania oraz parametry K i n dla każdej serii pomiarowej [Steffe, 1996; Kembłowski, 1973].

Wyniki

W tabeli 1 zestawione zostały badane parametry reologiczne uzyskane dla każdej serii pomiarowej (tj. dla reometru rotacyjnego Brookfield oraz dla reometru rurowego z uwzględnieniem pomiarów wykonanych za pomocą modułów o średnicach 11 mm, 14 mm i 22 mm), a także skorygowane za pomocą wszystkich stosowanych metod korygowania efektów ubocznych (metodą Metznera-Reeda, metodą Bagley'a oraz poprzez efektywny i skorygowany współczynnik poślizgu).

Rysunek 2 zestawia krzywe płynięcia uzyskane za pomocą reometru rurowego dla modułów 11 mm, 14 mm i 22 mm, a także przez uśrednienie. Rysunek 3 zestawia krzywe płynięcia uzyskane za pomocą reometru rotacyjnego, reometru rurowego (uśrednione), a także za pomocą reometru rurowego po skorygowaniu metodą Metznera-Reeda i za pomocą skorygowanego współczynnika poślizgu.

Tabela 1: Zestawienie parametrów reologicznych
Table 1: Tabulation of rheological parameters

Układ pomiarowy/ciecz	<i>n</i>	<i>K</i>	<i>K'</i>	Układ pomiarowy/ciecz	<i>n</i>	<i>K</i>	<i>K'</i>
<i>CMC-Na 1,2%</i>				<i>Guma guar 1,0%</i>			
Brookfield	0,6398	2,1546	-	Brookfield	0,2433	21,4124	-
Reometr rurowy, 11 mm	0,4192	5,2190	4,6073	Reometr rurowy, 11 mm	0,2575	11,9459	10,3875
Reometr rurowy, 14 mm	0,4601	3,6232	3,2188	Reometr rurowy, 14 mm	0,2051	18,6283	16,2117
Reometr rurowy, 22 mm	0,7152	1,0803	1,0094	Reometr rurowy, 22 mm	0,2169	15,3648	13,3640
Reometr rurowy, średnie	0,5133	2,7753	2,4882	Reometr rurowy, średnie	0,2368	14,3337	12,4619
Bagley, średnie	0,5133	2,7753	2,4882	Bagley, średnie	0,2368	14,3337	12,4619
Współczynnik β , średnie	-	-	-	Współczynnik β , średnie	0,2131	16,7871	14,6034
Współczynnik β_c , średnie	0,6268	1,6929	1,5519	Współczynnik β_c , średnie	0,2258	15,4501	13,4346
<i>Mąka ziemniaczana 4%</i>				<i>Guma guar 1,0%</i>			
Brookfield	0,7210	0,2650	-	Brookfield	0,2433	21,4124	-
Reometr rurowy, 11 mm	0,7422	0,2052	0,1929	Reometr rurowy, 11 mm	0,2575	11,9459	10,3875
Reometr rurowy, 14 mm	0,6731	0,2963	0,2743	Reometr rurowy, 14 mm	0,2051	18,6283	16,2117
Reometr rurowy, 22 mm	0,6818	0,2930	0,2718	Reometr rurowy, 22 mm	0,2169	15,3648	13,3640
Reometr rurowy, średnie	0,7028	0,2602	0,2425	Reometr rurowy, średnie	0,2368	14,3337	12,4619
Bagley, średnie	0,7028	0,2602	0,2425	Bagley, średnie	0,2368	14,3337	12,4619
Współczynnik β , średnie	0,6676	0,3294	0,3046	Współczynnik β , średnie	0,2131	16,7871	14,6034
Współczynnik β_c , średnie	0,6898	0,2839	0,2638	Współczynnik β_c , średnie	0,2258	15,4501	13,4346

Uzyskane wyniki nie odbiegają od wyników uzyskanych dla nieniuetonowskich cieczy modelowych przez innych badaczy, m.in. przez Abdelrahima i wsp. [1995], Keetels'a i wsp. [1996], Steffe'a [1996], Adhikari i Jindal'a [2000], Lagarrigue'a i Alvareza [2000], Grzędę [2001] oraz Chaplina [2003].

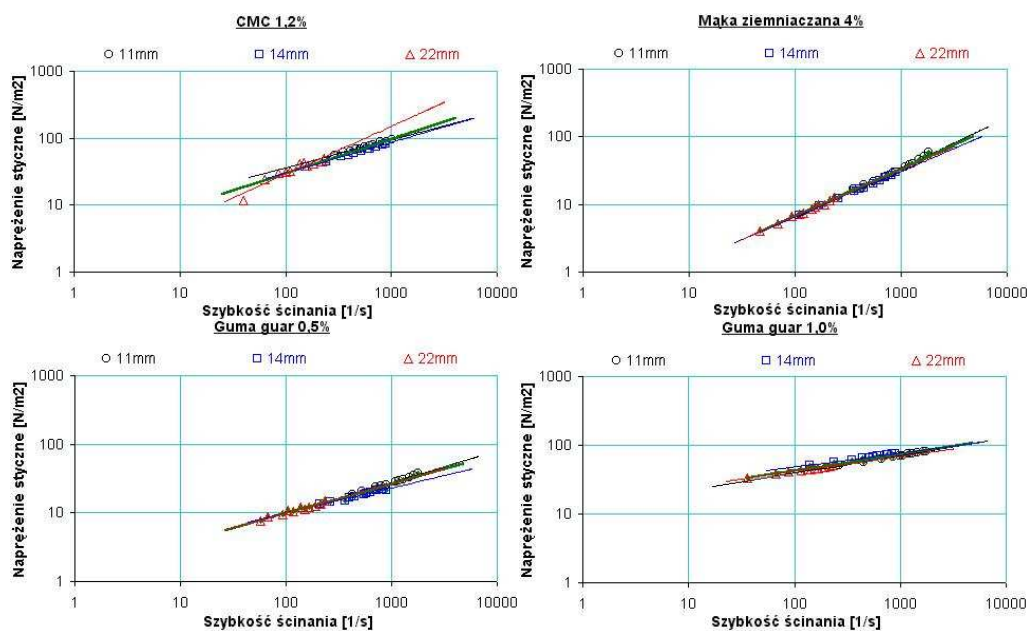
Podczas korygowania wyników uzyskanych z reometru rurowego za pomocą metody Bagley'a oraz poprzez efektywny i skorygowany współczynnik poślizgu występowały często wartości ujemne współczynników poprawkowych, które z definicji powinny być wyłącznie dodatnie. Anomalie takie pojawiają się w pracach kilku badaczy, np. w badaniach Jasberga i wsp. [1979].

Dla porządku wszystkie przypadki wystąpienia ujemnych wartości współczynników poprawkowych zestawiono w tabeli 2 (tak - wystąpiła przynajmniej jedna ujemna wartość współczynnika poprawkowego; nie - nie wystąpiła ani jedna ujemna wartość współczynnika poprawkowego).

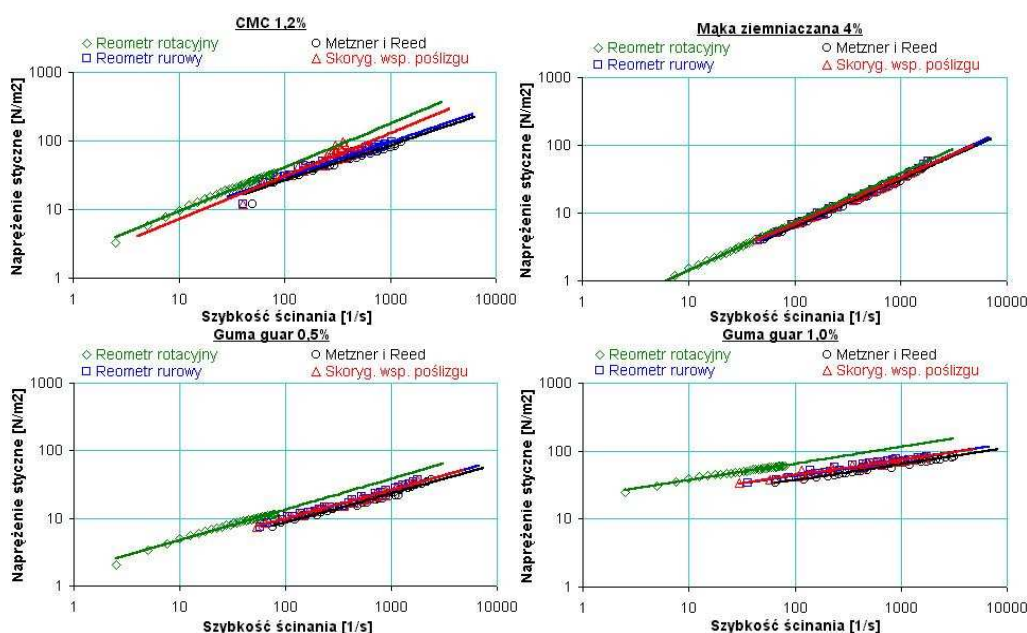
Tabela 2: Wystąpienie wartości ujemnych współczynników poprawkowych

Table 2: Occurrence of negative values of correction factors

Metoda	Mąka 4%	CMC 1,2%	Guar 0,5%	Guar 1,0%
Bagley, 11mm	tak	tak	tak	tak
Bagley, 14mm	tak	tak	tak	tak
Bagley, 22mm	tak	tak	tak	tak
Wsp. β , 11mm	tak	nie	tak	tak
Wsp. β , 14mm	tak	tak	nie	tak
Wsp. β , 22mm	nie	tak	nie	nie
Wsp. β_c , 11mm	tak	nie	tak	tak
Wsp. β_c , 14mm	tak	tak	tak	tak
Wsp. β_c , 22mm	nie	tak	nie	nie



Rysunek 2: Krzywe płynięcia dla modułów pomiarowych
Figure 2: Flow curves for measuring modules



Rysunek 3: Krzywe płynięcia dla poszczególnych metod
Figure 3: Flow curves for individual methods

Wnioski

Wszystkie przebadane ciecze zachowywały się zgodnie z modelem potęgowym Ostwolda-de Waele'a. Niemal wszystkie wyznaczone parametry modelu potęgowego okazały się być niższe dla reometru rurowego niż dla reometru rotacyjnego. Różnice były tym mniejsze, im badana ciecz bliższa była charakterem cieczy niutonskiej.

Wystąpiły niewielkie różnice pomiędzy wynikami uzyskanymi na reometrze rurowym za pomocą modułów o różnych średnicach. Za wyjątkiem wyników uzyskanych dla roztworu CMC, wyniki uzyskane dla modułu o średnicy 14 mm charakteryzowały się najwyższymi współczynnikami konsystencji i najniższymi wskaźnikami płynięcia.

Żadna z metod korygowania wyników nie przyniosła zadawalających rezultatów. Metoda Metznera-Reeda nie zmniejszała różnic pomiędzy wynikami uzyskanymi z reometru rotacyjnego i wynikami uzyskanymi z reometru rurowego - zamiast tego je zwiększyła (i to tym bardziej, im badana ciecz dalsza była charakterem od cieczy niutonowskiej). Stwierdzono, iż podczas badań nie wystąpił efekt końcowy, o czym świadczą ujemne wartości wlotowych strat ciśnienia (współczynnika poprawkowego w metodzie Bagley'a). Korygowanie efektu poślizgu na ścianie okazało się niewystarczające. Jeśli w ogóle doszło do efektu poślizgu na ścianie, nałożył się on zapewne na efekt tiksotropii.

W chwili obecnej odnoszenie wyników badań reologicznych nieniutonowskich cieczy spożywczych uzyskiwanych za pomocą reometru rurowego z wynikami uzyskiwanymi za pomocą reometru rotacyjnego wydaje się być niemożliwe. Konieczne jest przeprowadzenie dalszych, bardziej szczegółowych badań nad poruszonym zagadnieniem.

Bibliografia

Abdelrahim K.A., Ramaswamy H.S., van der Voort F.R.: Rheological properties of starch solutions under aseptic processing temperatures. *Food Research International* 1995, 28, 473-480

Adhikari B., Jindal V.K.: Fluid flow characterization with tube viscometer data. *Journal of Food Engineering* 2000, 50, 229-234

Broniarz-Press L., Wesołowski P., Borowski J.: Porównanie wyników badań reologicznych wykonanych różnymi metodami pomiarowymi. *Seminarium reologii technicznej* 1996, Akademia Rolniczo-Techniczna, Olsztyn, 66-75

Chaplin M.: wyniki badań w Internecie Food Research Centre, South Bank University, London, 2003

Cullen P.J., Duffy A.P., O'Donnell C.P., O'Callaghan D.J.: Process viscometry for the food industry. *Trends in Food Science & Technology* 2000, 11, 451-457

Grzęda R.: Projekt, budowa i wstępne badania stanowiska do pomiaru własności reologicznych cieczy nieniutonowskich. Praca magisterska. Szkoła Główna Gospodarstwa Wiejskiego. Warszawa 2001

Jasberg, B.K., Mustakas G.C., Bagley E.B.: Extrusion of defatted soy flakes - model of a plug flow process. *Journal of Rheology* 1979, 23, 437-449

Jastrzębski Z.D.: Entrance effects and wall effects in an extrusion rheometer during the flow of concentrated suspensions. *Industrial and Engineering Chemistry Research Fundamentals* 1967, 6, 445-454

Keetels C.J.A.M., van Vliet T., Walstra P.: Gelation and retrogradation of concentrated starch systems: 1. Gelation. *Food Hydrocolloids* 1996, 10(3), 343-353

Kembłowski Z.: Inżynieria chemiczna: Reometria płynów nienewtonowskich. Wydawnictwa Naukowo-Techniczne. Warszawa 1973

Lagarrigue S., Alvarez G.: The reology of starch dispersions at high temperatures and high shear rates: a review. *Journal of Food Engineering* 2000, 50 (2001), 189-202

Shukla A., Rizvi S.S.H.: Measurements of flowability of butter by capillary rheometry. Journal of Texture Studies 1995, 26, 299-311

Steffe J.F. (1996): Rheological methods in food process engineering, Second Edition. Freeman Press. East Lansing MI

**Correcting the results of model testing on edible liquids obtained by tube rheometer
Summary:**

The work includes a result tabulation of rheological testing on non-Newtonian edible liquids obtained by tube and rotary rheometer. The results obtained by tube rheometer were corrected using different methods. It was shown that results obtained using both the rheometers were significantly different even after applying methods correcting the results.

Keywords: tube rheometer, rotary rheometer, CMC, guar rubber, potato flour, Bagley's method, effective and corrected sliding coefficient