

GRETA ADAMCZYK, MAREK SIKORA, MAGDALENA KRYSZYJAN

## METODY POMIARU WŁAŚCIWOŚCI TIKSOTROPOWYCH PRODUKTÓW ŻYWNOŚCIOWYCH

### Streszczenie

Produkty żywnościowe są układami złożonymi, których właściwości reologiczne ulegają zmianom w czasie, najczęściej zmianom niekorzystnym. Zmiany te można prześledzić poprzez badanie właściwości tiksotropowych. W pracy przedstawiono metody badania właściwości tiksotropowych artykułów żywnościowych, które są pomocne przy ilościowym i jakościowym określaniu zjawiska tiksotropii. Nie ma procedury pozwalającej jednoznacznie określić właściwości tiksotropowe, jednak dzięki przedstawionym metodom można wyznaczyć parametry reologiczne oraz określić w pewnym zakresie stabilność produktów spożywczych.

**Słowa kluczowe:** tiksotropia, pętla histerezy, metoda skoku ścinania

### Wstęp

Produkty żywnościowe charakteryzują się złożonymi właściwościami reologicznymi, ponieważ ich lepkość nie zależy tylko od temperatury i składu, ale także od naprężenia ścinającego, prędkości ścinania, czasu ścinania, jak i wcześniejszej historii ścinania oraz historii termicznej [11, 41]. Wynika to z faktu, że produkty żywnościowe są zawiesinami koloidalnymi cząsteczek, takich jak ciała stałe i niemieszające się ciecze czy biopolimerami, które w wyniku interakcji pomiędzy sobą wpływają na stabilność reologiczną zawiesiny [46]. Przykładem takiej dyspersji koloidalnej jest majonez, stężona emulsja oleju w środowisku wodnym [1].

Kiedy materiał jest ścinany ze stałą prędkością, lepkość pozorna materiału tiksotropowego będzie się zmniejszać wraz z czasem ścinania, co oznacza, że struktura ulega zniszczeniu. Właściwości takie wykazują produkty spożywcze zawierające biopolimery [1].

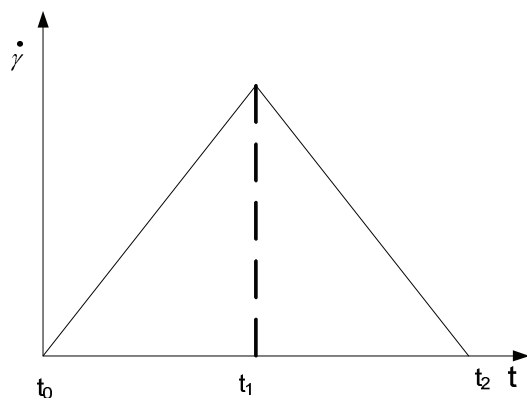
Właściwości płynów tiksotropowych są na tyle złożone, że nie można precyzyjnie i powtarzalnie określić ich ilościowo. Pomimo wielu modeli matematycznych w prak-

tyce nie istnieje procedura pozwalająca na jednoznaczne wyznaczenie parametrów reologicznych. Nie istnieje także jedna przyjęta zasada pomiaru tiksotropii [5, 14, 18].

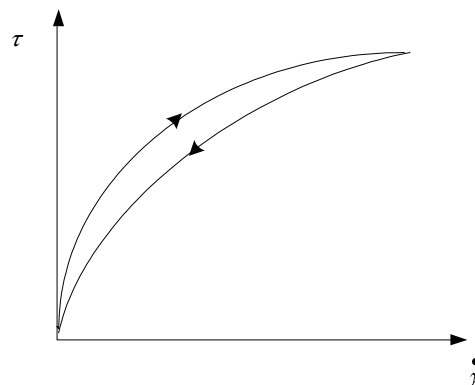
Celem pracy jest poszerzenie wiedzy, zawartej w publikacji Sikory i wsp. [37] w odniesieniu do zjawisk tiksotropowych zachodzących w produktach żywnościowych, w zakresie metod pomiaru tych zjawisk.

### Test pętli histerezy

Jedną z najczęściej używanych metod do charakteryzowania tiksotropii, czy antytiksotropii jest test pętli histerezy. Technika pętli histerezy została przedstawiona po raz pierwszy przez Greena i Weltmana [15]. W układzie reometru płyn poddaje się zmianom ścinania przy stopniowo rosnącej, a następnie malejącej prędkości, które przedstawiono na rys. 1. Gdy dane wykreśla się jako naprężenie w funkcji prędkości ścinania, próbkę tiksotropową opisuje pętla histerezy. Miarą cech tiksotropowych płynu jest pole powierzchni, ograniczone krzywymi przedstawionymi na rys. 2.



Rys. 1. Algorytm zmian prędkości ścinania.  
Fig. 1. Algorithm of shear rate changes.  
Źródło: / Source: [13]



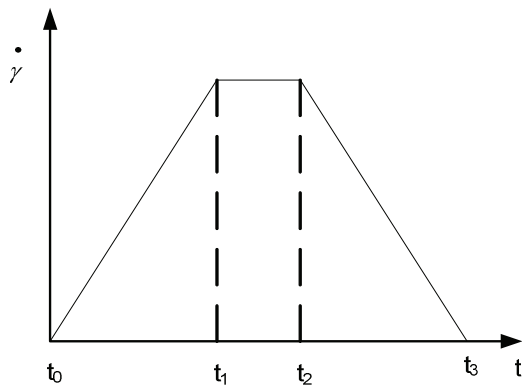
Rys. 2. Pętla histerezy otrzymana w wyniku zmian prędkości ścinania.  
Fig. 2. Hysteresis loop resulted from shear rate changes.  
Źródło: / Source: [13]

Pętlę histerezy można, także wyznaczyć przy algorytmie zmian prędkości ścinania z zachowaniem jej stałej wartości, w przedziale czasu od  $t_1$  do  $t_2$  (rys. 3).

Pionowa linia na rys. 4. obrazuje niszczenie struktury płynu i zmiany jego lepkości w funkcji czasu [5, 13, 27].

Obszar oraz kształt pętli histerezy zależy od rodzaju materiału, historii próbki przed rozpoczęciem ścinania, maksymalnej prędkości ścinania oraz szybkości prowadzonego pomiaru. Na rys. 5. przedstawiono możliwe kształty pętli histerezy. Klasyczny

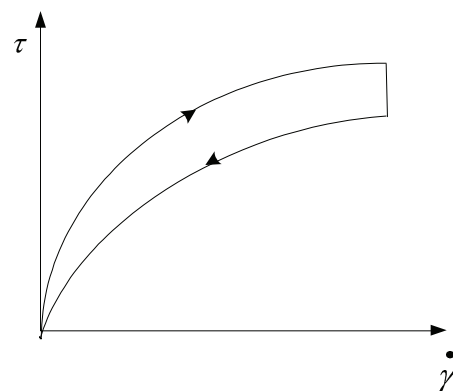
ny kształt pętli przedstawiono na rys. 5a. Na rys. 5b, po rozpoczęciu ścinania następuje gwałtowny wzrost naprężenia, tzw. „stress overshoot”, który ustępuje przy wyższych prędkościach ścinania. Jeśli w ścinanym materiale, przy stosunkowo niskiej prędkości, następuje tworzenie struktury, pętla może mieć kształt taki, jak przedstawiono na rys. 5c [17, 27, 40].



Rys. 3. Algorytm zmian prędkości ścinania z zachowaniem jej stałej wartości w przedziale czasu  $t_1$  do  $t_2$ .

Fig. 3. Algorithm of shear rate changes with constant rate of shear in the range  $t_1$  to  $t_2$ .

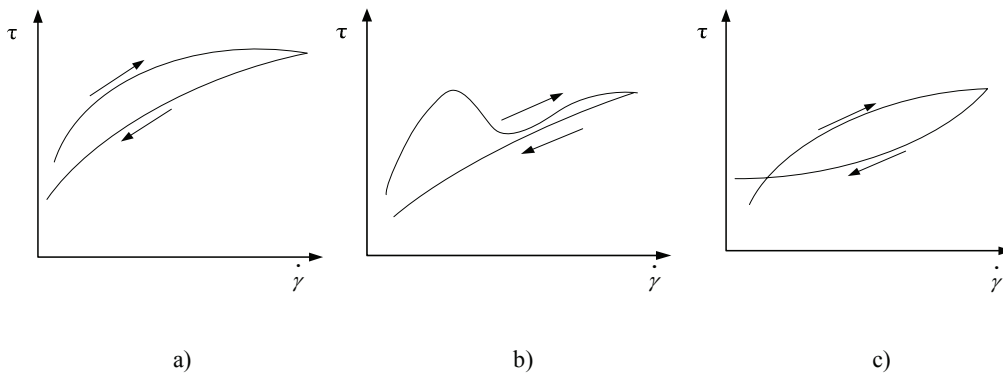
Źródło: / Source: [13]



Rys. 4. Pętla histerezy otrzymana w wyniku zmian prędkości ścinania.

Fig. 4. Hysteresis loop resulted from shear rate changes.

Źródło: / Source: [13]



Rys. 5. Możliwe kształty pętli histerezy.

Fig. 5. Possible shapes of hysteresis loops.

Źródło: / Source: [27]

Krzywe przedstawione za pomocą pętli histerezy nie są rzeczywistymi krzywymi płynięcia, ponieważ pomiary tak wykonywane nie odbywają się w warunkach ustalonych.

Na podstawie tego testu nie określa się szybkości odbudowy struktury medium ani też nie można ocenić stopnia zniszczenia struktury próbki w momencie rozpoczęcia pomiaru [13, 27].

Test ten można zatem traktować jedynie jako test identyfikacyjny, który określa, czy dany płyn wykazuje zjawisko tiksotropii, czy nie [4, 5]. Pętla histerezy nie jest równoznaczna z wystąpieniem zjawiska tiksotropii, ponieważ może się pojawiać także podczas badania materiałów lepkosprężystych [7, 27]. Mimo to test ten jest powszechnie stosowany do określania zjawiska tiksotropii oraz antytiksotropii w produktach spożywczych, ponieważ podczas jego przeprowadzania można otrzymać krzywą płynięcia danej substancji. Obszar histerezy pozwala na oszacowanie wielkości właściwości tiksotropowych produktu [27].

Wang i wsp. [42, 43] oraz Acequarone i Rao [3] za pomocą krzywych płynięcia określili tiksotropowe i antytiksotropowe właściwości zarówno skrobi kukurydzianej woskowej, jak i mieszaniny tej skrobi z gumą ksantanową i roztworem cukru. Właściwości tiksotropowe tych mieszanin zależne były od warunków i czasu przygotowania mieszanin.

Razavi i Karazhiyan [33] badali hydrokoloidy z bulw salepu (*Orchis mascula* L.) i nasion balangu (*Lallemantia royleana*), których lepkość malała wraz ze wzrostem prędkości ścinania, a pętla histerezy wskazywała na zachowanie tiksotropowe. Poza tym wielkość naprężenia ścinającego i lepkość pozorną malały wraz ze wzrostem czasu ścinania. W innej pracy badano właściwości tiksotropowe lodów z dodatkiem salepu [21].

Tiksotropia kleików i żeli jest zjawiskiem niekorzystnym i jest miarą niestabilności takich układów. Dlatego też przeciwdziała się temu poprzez modyfikację fizyczne, chemiczne, biochemiczne lub poprzez dodatek nieskrobiowych hydrokoloidów polisacharydowych [37]. Sikora i wsp. [38] badali redukcję pola powierzchni pętli histerezy, poprzez dodatek gumy ksantanowej do skleikowanych skrobi ziemniaczanej, kukurydzianej i owsianej, aby otrzymać stabilne w czasie sosy truskawkowe. Korzystny wpływ dodatku gumy ksantanowej do skrobi ziemniaczanej, kukurydzianej, tapiokowej i owsianej, powodujący stabilizację reologicznych właściwości i zmniejszenie powierzchni pól histerezy tych mieszanin, potwierdziły również dalsze badania Sikory i wsp. [39].

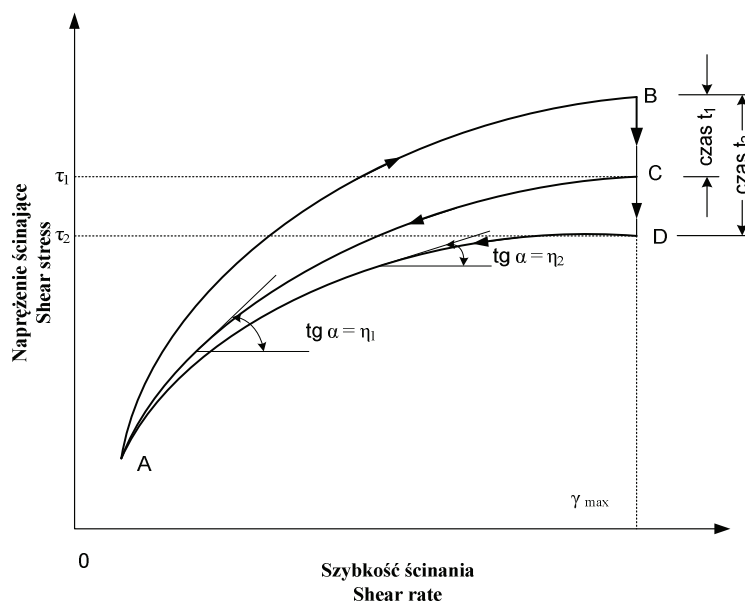
### **Współczynniki mobilotiksotropii i chronotiksotropii**

Rozmiar oraz kształt pętli histerezy posłużyły Greenowi i Weltmanowi [15] do określenia ilościowego zjawiska tiksotropii poprzez wyznaczenie współczynników

chronotiksotropii i mobilotiksotropii. Współczynniki te służą do obrazowania efektu tiksotropii. W literaturze brak jest wielkości liczbowych chrono- i mobilotiksotropii, a zatem przedstawia się je teoretycznie [45].

Współczynnik chronotiksotropii ( $B$ ) wskazuje szybkość rozpadu struktury w czasie, przy stałej prędkości ścinania, natomiast współczynnik mobilotiksotropii ( $M$ ) jest miarą rozpadu tiksotropowego, wywołanego wzrastającą prędkością ścinania.

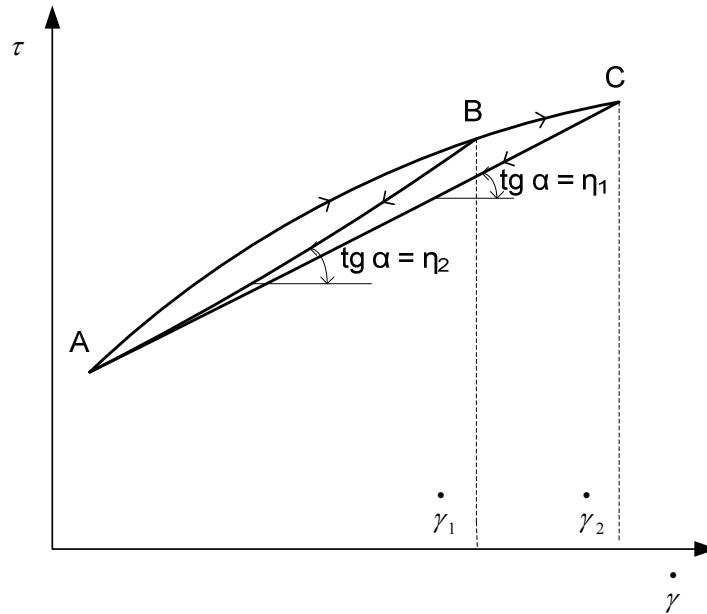
W celu wyznaczenia współczynnika  $B$  (rys. 6) wykreśla się najpierw krzywą płynięcia (górna krzywa A-B), a następnie poddaje się próbkę ścinaniu przy maksymalnej prędkości, w czasie  $t_1$  (B-C), po tym czasie wykreśla się dolną krzywą płynięcia (C-A). Po wykreśleniu pierwszej pętli histerezy następuje wykreślenie drugiej pętli histerezy. Podobnie, jak w pierwszym przypadku, zostaje wykreślona krzywa A-B, ale ścinanie z maksymalną prędkością przedłuża się do czasu  $t_2$  (B-D). Następuje większe obniżenie naprężenia ścinającego  $\tau_2$ , niż po oddziaływaniu pierwszej maksymalnej prędkości ścinania (gdzie naprężenie wynosi  $\tau_1$ ). Zakłada się, że tangensy kątów nachylenia linii C-A i D-A, czyli krzywych opadających względem osi prędkości ścinania, pozwalają na określenie lepkości pozornych  $\eta_1$ ,  $\eta_2$ . Lepkość ta zmniejsza się wraz z upływem czasu (rys. 6).



Rys. 6. Przykład obrazujący wyznaczenie współczynnika chronotiksotropii.

Fig. 6. Example showing determination of chronothixotropy coefficient.

Źródło: / Source: [45]



Rys. 7. Wykres obrazujący wyznaczenie współczynnika mobilotiksotropii.

Fig. 7. Example showing determination of mobilothixotropy coefficient.

Źródło: / Source: [45]

Współczynnik B (rys. 6) definiuje się następująco:

$$B = \frac{\eta_1 - \eta_2}{\ln \frac{t_2}{t_1}},$$

gdzie:

$\eta_1$  – lepkość pozorna [mPa·s], wyznaczona po czasie  $t_1$ ,

$\eta_2$  – lepkość pozorna [mPa·s], wyznaczona po czasie  $t_2$ ,

$t_1$  – czas ścinania przy pierwszej maksymalnej prędkości [min],

$t_2$  – czas ścinania przy drugiej maksymalnej prędkości [min].

Współczynnik mobilotiksotropii (rys. 7) oblicza się z wykreślonych dwóch pętli histerezy, z których każdą wyznacza się przy innej maksymalnej prędkości ścinania

( $\dot{\gamma}_{\max 1}$  oraz  $\dot{\gamma}_{\max 2}$ ).

Współczynnik M definiuje się następująco:

$$M = \frac{\eta_1 - \eta_2}{\ln \frac{\dot{\gamma}_{\max 1}}{\dot{\gamma}_{\max 2}}}$$

gdzie:

$\eta_1$  – lepkość pozorna [mPa·s], wyznaczona przy maksymalnej prędkości ścinania  $\dot{\gamma}_{\max 1}$ ,

$\eta_2$  – lepkość pozorna [mPa·s], wyznaczona przy maksymalnej szybkości ścinania  $\dot{\gamma}_{\max 2}$ ,

$\dot{\gamma}_{\max 1}$  – pierwsza maksymalna prędkość ścinania [1/s],

$\dot{\gamma}_{\max 2}$  – druga maksymalna prędkość ścinania [1/s] [45].

### Pomiar lepkości przy stałej prędkości ścinania

Kiedy materiał jest poddawany ścinaniu przy stałej prędkości, lepkość materiału tiksotropowego zmniejsza się wraz z czasem ścinania, co oznacza, że jego struktura ulega zniszczeniu. Właściwości takie wykazują produkty spożywcze, zawierające biopolimery [1, 40].

Jest to metoda istotna w analizie tiksotropii produktów spożywczych. Polega na obserwacji zmniejszania lepkości pozornej, przy stałej prędkości ścinania, którą opisuje równanie empiryczne (model Weltmana) oraz dwa równania teoretyczne (model Figoni–Shoemakera i Tiu–Bogera), które obrazują kinetyczny rozpad struktury pierwszego i drugiego rzędu [36, 41, 44].

Model Weltmana można przedstawić następująco:

$$\tau = A + B \ln(t),$$

gdzie:

$A, B$  – stałe które charakteryzują materiały wykazujące zachowanie zależne od czasu,

$\tau$  – naprężenie ścinające [Pa],

$t$  – czas.

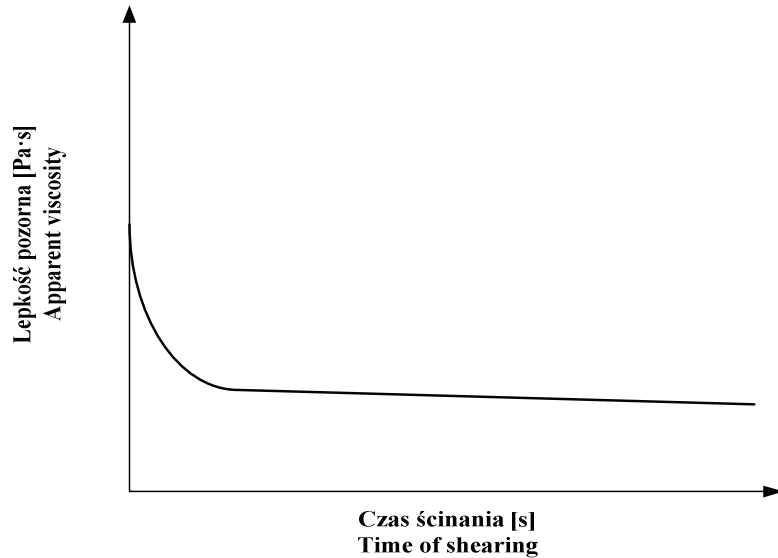
Równanie Figoni–Shoemakera:

$$\sigma = \sigma_e + (\sigma_i - \sigma_e) \cdot \exp(-K_I \cdot t),$$

gdzie:

$\sigma_e, \sigma_i$  – początkowe i równowagowe naprężenie ścinające przy stałej szybkości ścinania,

$K_I$  – stała kinetyczna 1. rzędu.



Rys. 8. Lepkość pozorna wykreślana przy stałej prędkości ścinania.

Fig. 8. Apparent viscosity drawn at constant rate of shear.

Równanie Tiu-Bogera:

$$\sigma = \sigma_e + \frac{\sigma_i - \sigma_e}{1 + K_{II} \cdot t},$$

gdzie:

$\sigma_e, \sigma_i$  – początkowe i równowagowe naprężenie ścinające przy stałej szybkości ścinania,

$K_{II}$  – stała kinetyczna 2. rzędu,

$t$  – czas.

Juszczak i wsp. [16] za pomocą ww. metody opisywali tiksotropowe właściwości musztardy. Abu-Jdayil i wsp. [2] opisywali właściwości półstałej pasty, otrzymanej ze zmielonego sezamu (tzw. tehneh). Do krzywych lepkości dopasowano model Weltmana oraz model kinetyczny. Ptaszek i Grzesik [31] wykreślali krzywe równowagowe lepkości roztworu skrobi ziemniaczanej oraz jej mieszaniny z gumą ksantanową, a także dopasowali do nich modele matematyczne, które miały dobrą zgodność z wynikami doświadczalnymi.

### Metoda skoku ścinania

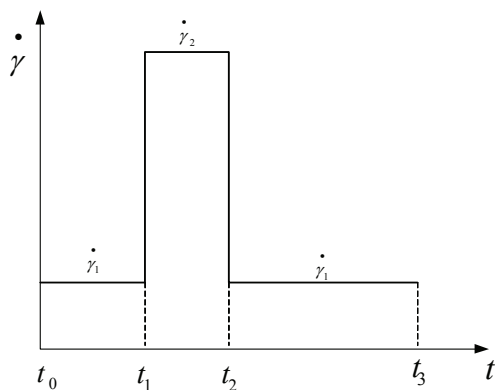
Media tiksotropowe charakteryzuje się najczęściej metodą skoku ścinania oraz rozwiniętą wersją tej metody, która polega na wielokrotnym stosowaniu skokowo



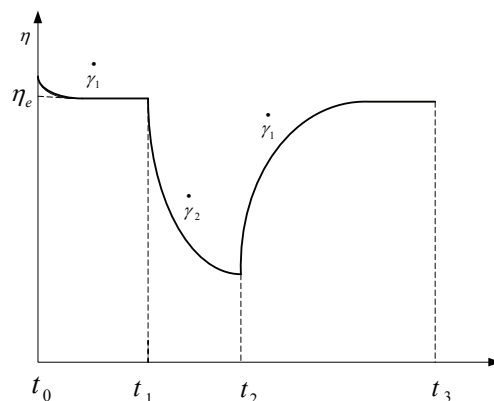
zmiennych wielkości prędkości ścinania. Pozwala to na określenie parametrów reologicznych modelu, który opisuje właściwości tixotropowe medium [13].

Metoda skoku ścinania składa się z trzech etapów. W czasie pierwszego etapu próbka ścinana jest ze stałą prędkością (okres czasu od  $t_0$  do  $t_1$ ) (rys. 9). Etap ten trwa tak długo aż lepkość płynu w chwili  $t_1$  osiągnie lepkość równowagową  $\eta_e$  (rys. 10). Lepkość ta jest wartością odniesienia w czasie drugiego etapu pomiaru, na podstawie której można określić stopień zniszczenia struktury płynu. Metoda ta określa także, czy próbki tego samego medium są w takim samym stanie reologicznym, niezależnym od procedury napełniania reometru.

W drugim etapie próbka jest ścinana z większą prędkością niż w etapie pierwszym i w przedziale czasu od  $t_1$  do  $t_2$  ponownie może osiągnąć lepkość równowagową przy danej prędkości ścinania (rys. 9). Prędkość ścinania w etapie trzecim (czas od  $t_2$  do  $t_3$ ) powinna być taka, jak w etapie pierwszym, co pozwala na odbudowę struktury cieczy i wzrost jej lepkości (rys. 10) [13, 28].



Rys. 9. Algorytm zmian prędkości ścinania.  
Fig. 9. Algorithm of shear rate changes.  
Źródło: / Source: [13]



Rys. 10. Zmiany lepkości płynu tixotropowego w wyniku zmian prędkości ścinania.  
Fig. 10. Changes of viscosity of thixotropic fluid resulted from shear rate changes.  
Źródło: / Source: [13]

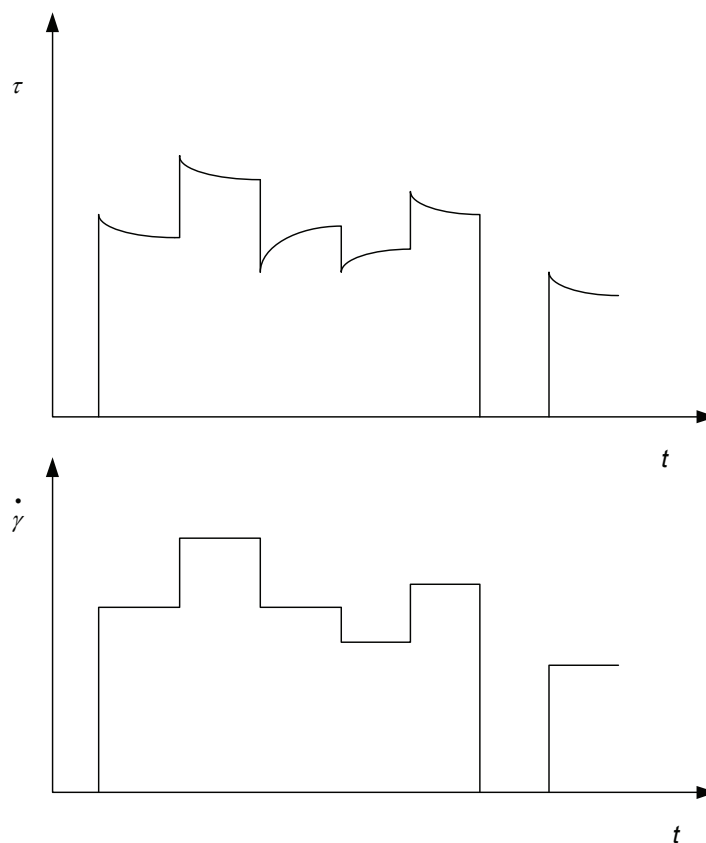
Opisany powyżej eksperyment pozwala na wyznaczenie kilku wielkości, które można uznać za miarę właściwości tixotropowych badanego cieczy. Są to: (i) różnica lepkości między lepkością początkową w czasie  $t_1$  a lepkością równowagową w czasie  $t_2$ ; (ii) czas całkowitej odbudowy struktury w czasie od  $t_2$  do  $t_3$ ; (iii) czas częściowej odbudowy struktury, który może wynosić kilka godzin, a nawet kilka dni oraz (iv)

stopień odbudowy struktury w danym przedziale czasu, co jest istotne ze względów praktycznych [13].

Wang i wsp. [42, 43] badali odbudowę struktury tiksotropowej (oraz antytiksotropowej) mieszanin skrobi kukurydzianej woskowej i skrobi kukurydzianej naturalnej oraz mieszanin tych skrobi z gumą ksantanową, w zależności od warunków przygotowywania kleików. Na właściwości reologiczne wpływał zarówno czas mieszania, jak i temperatura mieszania.

#### Metoda wielokrotnych, skokowych zmian prędkości ścinania (ang.: step shear-rate test)

Metoda wielokrotnych, skokowych zmian prędkości ścinania polega na poddaniu płynu ścinaniu przy kilku kolejnych, rosnących wartościach prędkości ścinania. Dąży się tu także do osiągnięcia lepkości równowagowej  $\eta_e$  (rys. 10) [9, 13, 24, 27, 28, 43].



Rys. 11. Odpowiedź materiału tiksotropowego na złożoną historię ścinania.

Fig. 11. Response of thixotropic material to complex history of shearing.

Źródło: / Source: [27]

Li i Fang [24] zastosowali tę metodę w badaniu właściwości tiksotropowych gumy arabskiej. Na podstawie tego testu zaobserwowali, że przy nagłym zwiększaniu prędkości ścinania guma ta wykazuje wyraźną sztywność struktury tiksotropowej, (ang. overshoot stress) oraz miękkość tej struktury (ang. undershoot stress) przy nagłym zmniejszeniu prędkości ścinania. Obecność asocjacji cząsteczek w roztworze gumy arabskiej wykazuje tiksotropię przy niskiej prędkości ścinania.

### **Metoda start-up**

Inną metodą używaną do badania tiksotropii jest poddanie próbki ścinaniu o dużej prędkości, przez określony czas. Próbka znajdująca się w spoczynku poddawana jest ścinaniu o stałej, dużej wielkości lub dużemu naprężeniu ścinającemu. Rezultatem zastosowania stałej prędkości ścinania jest efekt „overshoot” [27]. Zjawisko to jest czasami powiązane z widoczną granicą płynięcia [25].

Zwykle zastosowanie wysokiej prędkości ścinania stosuje się do eliminacji wcześniejszej historii ścinania, która może być efektem załadunku próbki do układu reometru, ale także długości czasu spoczynku. Wykreślenie zależności naprężenia „overshoot” w funkcji wcześniejszego czasu spoczynku stanowi odzwierciedlenie powrotu tiksotropowego. Ujemną stroną tej metody jest jej destrukcyjny charakter [27].

Wiele materiałów tiksotropowych, które były przez pewien czas w spoczynku, wykazuje zachowanie lepkosprężyste, więc natychmiastowa odpowiedź w takim teście jest elastyczna. Zatem, w zależności od warunków odpowiedź będzie widoczna albo jako overshoot w teście naprężenia przy kontrolowanym odkształceniu, albo będzie wzrastać nachylenie krzywej odkształcenie – czas w teście pełzania [5, 30].

### **Matematyczny opis płynów tiksotropowych**

Właściwości tiksotropowe płynu można także opisać za pomocą modelu matematycznego. W literaturze omówiono szereg modeli opisujących płyny tiksotropowe [6, 8, 10, 12, 18, 19, 20, 22, 23, 26, 34]. Niektóre opisują właściwości tych płynów w sposób całościowy i precyzyjny, co powoduje ich rozbudowaną strukturę, a zatem i ilość parametrów reologicznych. Równania stosowane w modelach matematycznych występują także w postaci funkcji uwikłanej, dlatego też posługiwanie się modelami matematycznymi jest trudne i niezrozumiałe dla praktyków z branży spożywczej.

Równania empiryczne, takie jak: model Weltmana [44], model zaniku naprężeń pierwszego rzędu [40] oraz kinetyczny model strukturalny [29] odniesiono do modelowania tiksotropowego zachowania produktów spożywczych. Na podstawie tych modeli Razavi i Karazhiyn [33] badali właściwości tiksotropowe i krzywe płynięcia hydrokolidów. Autorzy stwierdzili, że wynikiem tych badań najlepiej odpowiadał model zaniku naprężeń pierwszego rzędu. Abu-Jdayil [1] scharakteryzował zachowanie tiksotropowe produktów spożywczych za pomocą kinetycznego modelu strukturalnego. Do

analizy wybrał produkty spożywcze płynne i półpłynne (stężony jogurt i majonez oraz zmielony sezam). W swoim modelu założył kinetykę rozpadu struktury ze stałą szybkością. Ptaszek i Grzesik [31], na podstawie teorii strukturalnej Chenga i Evansa [47], sformułowali układ dwóch równań konstytutywnych w modelowym układzie wodnego roztworu skrobi ziemniaczanej z dodatkiem gumy ksantanowej. W innej pracy [32] opracowano zmodyfikowane równanie stanu do opisu właściwości reologicznych układów zagęszczanych ścinaniem, które stanowiły skrobie różnego pochodzenia botanicznego z dodatkiem hydrokoloidów.

### Uwagi praktyczne dotyczące pomiarów tiksotropii

Obecnie do pomiaru zjawiska tiksotropii stosuje się reometry rotacyjne. Pozwalają one na regulowanie naprężeń wejściowych i wyznaczenie powstających prędkości ścinania. Są to tzw. reometry typu CS (ang.: controlled stress). Można także regulować wejściowe prędkości ścinania i wyznaczyć naprężenia ścinające. Są to reometry typu CR (ang. controlled rate). Niektóre nowoczesne reometry mogą pracować w obu trybach pomiarowych.

Ilościowo tiksotropię płynów można wyznaczyć za pomocą reometru typu CR. W metodzie tej prędkość jest liniowo przemieszczana w górę i w dół, w czasie  $t_1$  i  $t_2$ , przy czym jednocześnie wyznacza się krzywe płynięcia, które odgraniczają obszar pętli histerezy. Powierzchnia obszaru pętli histerezy jest proporcjonalna do energii potrzebnej do zniszczenia struktury tiksotropowej. Aby osiągnąć stan zolu przemieszczanie w górę i w dół musi zachodzić kilkakrotnie, ponieważ pojedynczy cykl może nie zapewnić zniszczenia tej struktury. Komputerowe oprogramowanie oblicza pole powierzchni wyznaczonej pętli histerezy metodą całkową oraz energię tiksotropową w  $W/m^3$  lub  $Pa/s$ .

Opisany powyżej pomiar ma zasadniczą wadę, jest trudny do zreprodukcji w identycznych próbkach. Ważny jest też sposób wprowadzania próbki do układu pomiarowego. Wiele zawiesin jest tak delikatnych, że w czasie tego procesu struktura tiksotropowa zostaje zakłócona, zmieniona lub zniszczona. Strukturę taką można odtworzyć po odpowiednim czasie relaksacji.

Przy badaniu całkowitej energii tiksotropowej zaleca się używanie układów pomiarowych stożek-płytki albo płytki-płytki.

Bardzo przydatne jest ustawienie reometru w ten sposób, by sposoby regulacji pomiaru w trybach CR i CS zostały połączone. Dzięki temu uzyskuje się precyzyjny pomiar proggu płynięcia i dobre porównanie energii tiksotropowej próbek. Przy pomocy trybu CS nastawia się liniowy wzrost naprężenia ścinającego do wartości przekraczającej próg płynięcia, a po przekroczeniu tego proggu reometr zostaje przeprogramowany na tryb CR i szybkość ścinania zaczyna rosnąć liniowo do swej górnej granicy, a mierzone jest naprężenie ścinające.

Samo wyliczenie energii tiksotropowej próbek nie jest tak istotne, jak pomiar szybkości powrotu ścinanego płynu tiksotropowego do struktury żelu. Istotne jest określenie wielkości początkowej tego powrotu, ponieważ to on jest istotnym czynnikiem procesów krzepnięcia, poziomowania czy ściekania. Aby to zmierzyć stosuje się reometr typu CS, używając trybu CR. Zadaje się małe prędkości ścinania tak, by struktura mogła się odbudować.

Jeśli natomiast reometr typu CS w fazie niszczenia struktury jest ustawiony w trybie CR, ale w fazie powrotu pracuje w trybie CS, to w fazie tej mierzy się odbudowę struktury za pomocą pomiaru dynamicznego, poprzez poddanie próbki małym oscylującym deformacjom. W wyniku powrotu struktury tiksotropowej mierzy się odpowiadający temu wzrost modułu zachowawczego  $G'$  oraz modułu stratności  $G''$  [35].

### **Podsumowanie**

Znajomość właściwości reologicznych produktów żywnościowych jest niezwykle ważna w projektowaniu, kontroli oraz ocenie procesów technologicznych, ale także w akceptacji produktu przez konsumenta. Ponadto charakterystyka właściwości reologicznych zależnych od czasu ma znaczenie przy ustalaniu relacji pomiędzy strukturą i przepływem oraz korelacją parametrów fizycznych z oceną sensoryczną.

W pracy przedstawiono metody badania zjawiska tiksotropii (czyli zachowania cieczy, zależnego od czasu), zarówno w sensie ilościowym, jak i jakościowym. Jedną z najbardziej popularnych metod jest wykreślanie pętli histerezy i określanie wielkości pola pomiędzy krzywymi. Test ten jest wykorzystywany jedynie do identyfikacji tiksotropii oraz antytiksotropii. W celu określenia ilościowego tego zjawiska mogą być pomocne współczynniki mobilo- oraz chronotiksotropii.

Metoda skoku ścinania pozwala na określenie kilku parametrów, które charakteryzują tiksotropowe zachowanie produktów spożywczych. Dzięki tej metodzie można określić ilościowo odbudowę struktury próbki zniszczonej podczas ścinania. Natomiast metoda z zastosowaniem ścinania o stałej, dużej prędkości pozwala na eliminację wcześniejszej historii ścinania próbki. Wykreślenie zależności naprężenia „overshoot” w funkcji wcześniejszego czasu spoczynku, stanowi odzwierciedlenie powrotu tiksotropowego.

Metodą najpełniej opisującą zjawisko tiksotropii jest model matematyczny, wyznaczony w odniesieniu do danego produktu żywnościowego. Metoda ta jest jednak skomplikowana i dlatego trudna do zastosowania w technologii żywności.

*Praca finansowana z grantu MNiSW, nr NN 312 207436.*

## Literatura

- [1] Abu-Jdayil B.: Modelling the time-dependent rheological behavior of semisolid foodstuffs. *J. Food Eng.*, 2003, **57**, 97-102.
- [2] Abu-Jdayil B., Al-Malah K., Asoud H.: Rheological characterization of milled sesame (tehineh). *Food Hydrocoll.*, 2002, **16**, 55-61.
- [3] Acequarone V.M., Rao M.A.: Influence of sucrose on the rheology and granule size of cross-linked waxy maize starch dispersions heated at two temperatures. *Carboh. Polym.*, 2003, **51**, 451-458.
- [4] Bakier S.: Metodyka badawcza określania podstawowych właściwości reologicznych płynów tiksotropowych. *Inż. Roln.*, 2000, **5**, 15-22.
- [5] Barnes A.H.: Thixotropy - a review. *J. Non-Newton. Fluid Mech.*, 1997, **70**, 1-33.
- [6] Bautista F., de Santos M.J., Puig J.E., Manero O.: Understanding thixotropic and antithixotropic behaviour of viscoelastic micellar solutions and liquid crystalline dispersions. I. The model. *J. Non-Newton. Fluid Mech.*, 1999, **80**, 93-113.
- [7] Bird R.B., Marsh B.D.: Viscoelastic Hysteresis. Part I. Model Predictions. *J. Rheol.* 1968, **12**, 479.
- [8] Buitenhuis J., Ponitsch M.: Negative thixotropy of polymer solutions. I. A model explaining time - dependent viscosity. *Colloid Polym. Sci.*, 2003, **281**, 253-259.
- [9] Burgos G.R., Alexandrou A.N., Entov V.: Thixotropic rheology of semisolid metal suspension. *J. Mater. Process. Tech.*, 2001, **110**, 164-176.
- [10] Cheng D.C.-H.: Characterisation of thixotropy revisited. *Rheol. Acta*, 2003, **42**, 372-382.
- [11] Citerne G.P., Carreau P.J., Moan M.: Rheological properties of peanut butter. *Rheol. Acta*, 2001, **40**, 86-96.
- [12] Dulleart K., Mewis J.: A structural kinetics model for thixotropy. *J. Non-Newton. Fluid Mech.*, 2006, **139**, 21-30.
- [13] Dziubiński M., Kiljański T., Sęk J.: Podstawy reologii i reometrii płynów. Wyd. Politechniki Łódzkiej, Łódź 2009, ss. 200-207.
- [14] Figoni, P.I., Shoemaker, C.F.: Characterization of time dependent flow properties of mayonnaise under steady shear. *J. Texture Stud.*, 1983, **14**, 431-442.
- [15] Green H., Weltman R.N.: Equations of thixotropic breakdown for rotational viscometer. *Ind. & Eng. Chem. Analytical Ed.*, 1946, **43**, 167-172 .
- [16] Juszcak L., Witczak M., Fortuna T., Banyś A.: Rheological properties of commercial mustards. *J. Food Eng.*, 2004, **63**, 209-217.
- [17] Kanai H., Amari T.: Negative thixotropy in ferric-oxide suspensions. *Rheol. Acta*, 1995, **34**, 303-310.
- [18] Kembłowski Z., Petera J.: Rheological characterization of thixotropic fluids. *Rheol. Acta* 1979, **18**, 702-710.
- [19] Kembłowski Z., Petera J.: A generalized rheological model of thixotropic materials. *Rheol. Acta*, 1980, **19**, 529-538.
- [20] Kembłowski Z., Petera J.: Memory effects during the flow of thixotropic fluids in pipes. *Rheol. Acta*, 1981, **20**, 311-323.
- [21] Kus S., Altan A., Kaya A.: Rheological behaviour and time-dependt characterization of ice cream mix with different salep content. *J. Texture Stud.*, 2005, **36**, 273-288.
- [22] Labanda L., Llorens J.: A structural model for thixotropy of colloidal dispersions. *Rheol. Acta*, 2006, **45**, 305-314.
- [23] Labanda L., Marco P., Llorens J.: Rheological model to predict the thixotropic behaviour of colloidal dispersions. *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*, 2004, **249**, 123-126.
- [24] Li X., Fang Y., Zhang H., Nishinari K., Al-Assaf S.: Rheological properties of gum arabic solution: from Newtonianism to thixotropy. *Food Hydrocoll.*, 2010, 1-6.

- [25] Liddel P.V., Boger D.V.: Yield stress measurements with the vane. *J. Non-Newton. Fluid Mech.*, 1996, **63**, 235-261.
- [26] Maingonnat J.F., Muller L., Leuliet J.C.: Modelling the build-up of a thixotropic fluid under viscosimetric and mixing conditions. *J. Food Eng.*, 2005, **(71)**, 265-272.
- [27] Mewis J., Wagner N.J.: Thixotropy. *Adv. Colloid Interface Sci.*, 2009, **147-148**, 214-227.
- [28] Mezger T.G.: *The Rheology Handbook*. Hannover: Vincentz Verlag 2002, pp. 60-68.
- [29] Nguyen Q.D., Jensen C.T.B., Kristensen P.G.: Experimental and modelling studies of the flow properties of maize and waxy maize starch pastes. *Chem. Eng. J.*, 1998, **70**, 165-171.
- [30] Quemada D.: Rheological modeling of complex fluids: IV: Thixotropic and "thixoelectric" behaviour. Start-up and stress relaxation, creep tests and hysteresis cycles. *The Europ. Phys. J. Appl. Physics*, 1999, **5**, 191-207.
- [31] Ptaszek A., Grzesik M.: Matematyczne modelowanie zjawisk tiksotropowych w modelowym układzie wodnego roztworu skrobi ziemniaczanej. *Acta Agrophys.*, 2003, **2 (3)**, 619-626.
- [32] Ptaszek A.: Rheological equation of state for shear-thickening food system. *J. Food Eng.*, 2010, **100**, 322-328.
- [33] Razavi S.M.A., Karazhiyan H.: Flow properties of selected hydrocolloids: experimental and modeling studies. *Food Hydrocoll.*, 2009, **23**, 908-912.
- [34] Roussel N.: A thixotropy model for fresh fluid concretes: Theory, validation and applications. *Cement Concrete Res.*, 2006, **36**, 1797-1806.
- [35] Schramm G.: *Reologia. Podstawy i zastosowania*. Ośrodek Wyd. Nauk. Poznań 1998, 35, 175-180.
- [36] Shoemaker, F., Fighi, P.: Time dependent rheological behaviour of foods. *Food Technol.*, 1984, **38**, 110-112.
- [37] Sikora M., Adamczyk G., Krystyan M.: Tiksotropia – miara niestabilności ciekłych produktów żywnościowych. *Żywność. Nauka. Technologia. Jakość*, 2011, **1 (74)**, 5-14.
- [38] Sikora M., Kowalski S., Tomasik P., Sady M.: Rheological and sensory properties of dessert sauces thickened by starch-xanthan gum combinations. *J. Food Eng.*, 2007, **(79)**, 1144-1151.
- [39] Sikora M., Kowalski S., Tomasik P.: Binary hydrocolloids from starches and xanthan gum. *Food Hydrocoll.*, 2008, **22**, 943-952.
- [40] Steffe J.F. *Rheological Methods in Food Process Engineering*. Freeman Press, East Lansing, MI, 1996.
- [41] Tiu, C., Boger, D.V.: Complete rheological characterization of time-dependent food products. *J. Texture Stud.*, 1974, **5**, 329-338.
- [42] Wang B., Wang Li-J., Li D., Ozkan N., Li S-J., Mao Z-H.: Rheological properties of waxy maize starch and xanthan gum mixtures in the presence of sucrose. *Carboh. Polym.*, 2009, **77**, 472-481.
- [43] Wang B., Wang Li-J., Li D., Ozkan N.: Anti-thixotropic properties of waxy maize starch dispersions with different pasting conditions. *Carboh. Polym.*, 2010, **79**, 1130-1139.
- [44] Weltman R. N.: Breakdown of thixotropic structure as a function of time. *J. Appl. Phys.* 1943, **14**, 343-350.
- [45] Wilkinson W. L.: *Ciecze nienewtonowskie*. WNT, Warszawa 1963, ss. 52-56.
- [46] Young L.S., Shoemaker C.F.: Time-dependent flow measurements of Na-caseinate coated polystyrene latices. *J. Rheol.*, 1990, **34**, 1149-1159.
- [47] Cheng D.C.-H., Evans F.: Phenomenological characterization of the rheological behaviour of inelastic reversible thixotropic and antithixotropic fluids. *Brit. J. Appl. Phys.*, 1965, **16**, 1599-1617.

**METHODS OF MEASURING THIXOTROPIC FOOD PRODUCTS****S u m m a r y**

Food products are complex systems and their rheological properties undergo changes over time, which are disadvantageous. Those changes can be searched into while measuring thixotropic properties of food. This paper presents methods of measuring thixotropic properties of food products, which appear effective when qualitatively and quantitatively determining the phenomenon of thixotropy. No procedure exists that could make it possible to unmistakably determine thixotropic properties; however, owing to the methods presented herein, the rheological parameters can be determined as can be, to a certain extent, the stability of food products.

**Key words:** thixotropy, hysteresis loops, stepped shear flow test 