

**Dynamiczna metoda wyznaczania reologicznych właściwości materiałów lepkosprężystych****Streszczenie**

Opracowano metodę pozwalającą na sporządzenie pełnej charakterystyki reologicznej wybranego artykułu żywnościowego poprzez wyliczenie jego modułów lepkości, sprężystości oraz określenie stanu energetycznego badanego materiału. Urządzenie umożliwia dokładny matematyczny opis dynamiki zmian wszystkich parametrów reologicznych badanego materiału oraz pełną analizę jego stanu termodynamicznego w zakresie zarówno małych, jak i dużych odkształceń. Testy, przeprowadzone na wybranych artykułach żywnościowych, wykazały przydatność opracowanej metody do sporządzania kompleksowej charakterystyki reologicznej badanych artykułów.

**Słowa kluczowe:** reologia, metoda dynamiczna, tekstura, kompleksowa charakterystyka reologiczna

**Dynamic method for determining the rheological properties of viscoelastic materials****Summary**

A method has been developed for the complete rheological characterization of the selected food item by calculating its modulus of viscosity, elasticity and determination of the energy state of the material being tested. The device enables accurate mathematical description of dynamics of changes of all rheological parameters of the material being tested and full analysis of its thermodynamic state in the range of both small and large deformations. Tests carried out on selected food items showed the usefulness of the developed method for the elaboration of the rheological characteristics of the examined articles.

**Key words:** rheology, dynamic method, texture, complex rheological characteristics

**Wprowadzenie**

Stosowane do tej pory statyczne metody sporządzania reologicznej charakterystyki artykułów żywnościowych ograniczają się jedynie do wyznaczenia jednego lub dwóch parametrów, takich jak czas relaksacji lub retardacji oraz moduły sprężystości lub lepkości – wyliczanych za pomocą skomplikowanych i żmudnych metod analitycznych. Pełna charakterystyka reologiczna wymaga określenia większej niż dotychczas liczby parametrów.

Warunki, w jakich przeprowadzane są testy statyczne, polegające na stosowaniu tzw. czystych form deformacji (ruchem jednostajnym), lub testy dynamiczne, ograniczające się do wymuszania naprężeń skrętnych (jedynie w zakresie małych odkształceń i wysokich częstotliwości), dalekie są od tych, jakie panują podczas procesu żucia, a wyliczone tą drogą parametry traktuje się, jako stałe reologiczne, czyli niezmiennie w czasie.

Mamy do czynienia z rosnącą świadomością, że instrumentalne pomiary tekstury powinny być przeprowadzane w warunkach symulujących te, jakie występują podczas oceny sensorycznej. Ponieważ większość pożywienia ma naturę lepkosprężystą, wskaźnik deformacji i zastosowana siła stają się parametrami krytycznymi. Obydwie zmienne muszą być brane pod uwagę, ponieważ zmieniają się one w trakcie oceny sensorycznej, w zależności od charakterystyki pożywienia.

Testy dynamiczne, zwłaszcza imitujące proces żucia, pozwalają na opisanie istotnej części całościowego profilu tekstury wysoko skorelowanej z oceną sensoryczną (Balejko i Balejko, 2011). W testach bezpośredniego pomiaru naprężenia i odkształcenia, materiały lepkosprężyste podlegają sinusoidalnym zmiennym odkształceniom, co pozwala na otrzymanie zależności naprężenia (siły) w funkcji czasu lub odkształcenia w zakresie odkształceń od 1 do 80%, przy zachowaniu częstotliwości stosowanych w procesie mastykacji (0,5 - 2,0 Hz). Jeżeli materiał jest poddawany sinusoidalnie zmiennemu odkształceniu  $\varepsilon$ , to:

$$\varepsilon(t) = \varepsilon_0 \sin \omega \cdot t \quad (1)$$

gdzie:

$\varepsilon_0$  – amplituda odkształcenia,  
 $\omega$  – częstotliwość oscylacji.

Gdy materiały lepkosprężyste ulegają odkształceniu, część energii zostaje zachowana jako energia potencjalna, a część – rozproszona w postaci ciepła. Dlatego jeżeli materiał lepkosprężysty (którego zależności pomiędzy naprężeniem, odkształceniem i ich pochodnymi względem czasu można opisać liniowymi równaniami różniczkowymi), poddawany jest okresowo zmiennemu odkształceniu  $\varepsilon$ , to również naprężenie  $\sigma$  zmienia się okresowo, ale z przesunięciem fazowym  $\varphi$  w stosunku do odkształcenia ( $0 < \varphi < \pi/2$ ).

$$\sigma(t) = \sigma_0 \sin(\omega \cdot t + \varphi) \quad (2)$$

Wynikiem takiego zachowania jest zależny od czasu moduł zespolony  $E^*$ , który można podzielić na część zgodną w fazie lub składową rzeczywistą, związaną z zachowaniem energii, oraz na część niezgodną w fazie lub składową urojoną, związaną ze stratami energii.

Zespolony moduł sprężystości  $E^*$  zdefiniowany jest jako (Steffe, 1995):

$$E^* = E' + iE'' \quad (3)$$

Jego składowe to:

$$E' = \frac{\sigma_0}{\varepsilon_0} \cos \varphi \quad (4)$$

oraz

$$E'' = \frac{\sigma_0}{\varepsilon_0} \sin \varphi \quad (5)$$

Składowa rzeczywista zespolonego modułu nazywana jest także modułem akumulacji energii  $E'$ , natomiast składowa urojona  $E''$  jest tzw. modułem straty energii.

Równanie (3), opisujące zmiany naprężeń w czasie, można przedstawić w postaci:

$$\sigma = E' \varepsilon + \frac{E''}{\omega} \dot{\varepsilon} \quad (6)$$

W podobny sposób wprowadzamy pojęcie lepkości zespolonej, jako różnicy pomiędzy częściami rzeczywistą i urojoną:

$$\eta^* = \eta' - i\eta'' \quad (7)$$

$$\eta'' = \frac{E''}{\omega} \quad (8)$$

Składowa rzeczywista lepkości zespolonej jest to lepkość dynamiczna:

$$\eta' = \frac{E'}{\omega} \quad (9)$$

Wykorzystując zależność (9), równanie (6) można zapisać w postaci:

$$\sigma = E' \varepsilon + \eta' \dot{\varepsilon} \quad (10)$$

W takiej postaci równanie (10) doskonale opisuje zachowanie materiału, ponieważ człon  $E' \varepsilon$  ilustruje zachowania sprężyste, a człon  $\eta' \dot{\varepsilon}$  przedstawia lepka naturę badanego materiału.

Zachowanie się materiałów w trakcie odkształcania zależy od natury odkształcanych elementów, a także od przebiegu zmian naprężenia i geometrii próbki. Szybkość odkształcania i zachowania lepkie osiągają maksimum przy odkształceniach bliskich zeru, natomiast są równe zeru przy odkształceniach maksymalnych. Zatem przesunięcie fazowe między wartością samego odkształcania i jego prędkością wynosi  $90^\circ$ . W związku z tym siły wewnętrzne mogą mieć charakter sprężysty, jeżeli są związane z wartością odkształceń, lub lepki, jeśli są związane z prędkością odkształceń. Każda z tych składowych siły wewnętrznej pozostaje w fazie z warunkującym ją procesem. Różnica faz między tymi okresowymi siłami składowymi również wynosi  $90^\circ$ .

W ciele doskonale sprężystym naprężenie jest zawsze związane z odkształceniem i jest z nim zgodne w fazie. W materiale lepkiem naprężenie jest zgodne w fazie z prędkością odkształcania. W przypadku ogólnym naprężenie wypadkowe, wywołane obciążeniem sinusoidalnym, jest przesunięte w fazie względem okresowo zmiennego odkształcania o pewien kąt  $\varphi$ , który na ogół zależy od częstości zmian. Składowa sprężysta odkształcania zjawia się natychmiast, przy czym jej energia nie ulega rozproszeniu. Warto podkreślić wniosek wyciągnięty z porównania wartości składowych zespolonego modułu sprężystości. Jeżeli wartość składowej rzeczywistej  $E'$  jest znacznie większa od wartości składowej urojonej  $E''$ , to materiał będzie zachowywał się jak typowe ciało stałe, a odkształcenie będzie miało charakter sprężysty. Natomiast, jeśli  $E''$  jest znacznie większe od  $E'$ , to nastąpi rozproszenie energii użytej do odkształcania badanego materiału, co jest typowym zachowaniem ciał lepkich.

Pojęcie sprężystości związane jest ze zdolnością materiału do powrotu do stanu pierwotnego. W ujęciu mechaniczno-strukturalnym jest to zdolność do powrotu do pierwotnego kształtu po odkształceniu. Mimo, że łatwo jest rozróżnić substancje bardzo sprężyste od niesprężystych czy plastycznych, większość artykułów żywnościowych charakteryzuje się sprężystością pośrednią, co oznacza, że są one sprężyste do pewnego stopnia. Określanie stopnia sprężystości pojęciami ilościowymi nie jest łatwe z powodów zarówno terminologicznych, jak i metodologicznych. W badaniach artykułów żywnościowych właściwości sprężyste są definiowane w różny sposób. W metodzie TPA (*Texture Profile Analysis*) „sprężystość” definiowana jest, jako ‘całkowite odkształcenie próbki w drugim ugryzieniu’ i wyrażana jest w jednostkach długości. „Stopień sprężystości” został zdefiniowany, jako stosunek między odkształceniem cofającym się i całkowitym. Bardzo trudno jest dokładnie określić odkształcenie cofające się. Dotyczy to artykułów lepko-sprężystych, które charakteryzuje opóźniony powrót do pierwotnego kształtu, co wprowadza dodatkowo element czasu. Sposobem na ominięcie trudności w określaniu cofającej się deformacji i zredukowanie błędu opóźnionego odkształcania jest zdefiniowanie stopnia sprężystości, jako relacji (Olkku i Sherman, 1979; Kaletunc i in., 1991):

$$\text{stopień sprężystości} = \frac{\text{praca odtworzona} \cdot 100}{\text{praca całkowita}} \quad (11)$$

Pracę całkowitą i pracę odtworzenia oblicza się, jako pola powierzchni pod krzywymi nacisku i rozprężania.

Jak wyżej wspomniano, większość artykułów żywnościowych nie jest ani całkowicie sprężysta, ani całkowicie lepka, w związku z czym ich stopień sprężystości może być zależny od naprężenia. Już sama zależność może być traktowana, jako charakterystyka struktury żywności, bowiem odzwierciedla zmiany strukturalne spowodowane odkształceniem.

Jeszcze do niedawna określanie stopnia sprężystości, wg definicji (11), było trudne, ponieważ pomiar powierzchni był niewygodny, wymagał gromadzenia i przetwarzania ogromnych ilości danych. W związku z tym niewiele jest doniesień o eksperymentalnych wartościach stopnia sprężystości artykułów, przy czym żywność stałą charakteryzowano głównie poprzez jej maksymalne wartości siły nacisku przy uszkodzeniu oraz poprzez jej sztywność. Utrudnieniem jest też reakcja materiału na odkształcenie wyrażona w materiałach sprężystych poprzez moduł Younga, a w żywności stałej, która nie

charakteryzuje się idealną sprężystością, poprzez „moduł odkształcalności postaciowej”.



Rys. 1. MultiReoTest – urządzenie do testowania artykułów żywnościowych w warunkach dynamicznych

Fig. 1. MultiReoTest – device for testing foodstuffs in dynamic conditions

Zbudowane w Zakładzie Inżynierii Procesowej i Maszynoznawstwa Zachodniopomorskiego Uniwersytetu Technologicznego urządzenie MultiReoTest (rys. 1) (Patent UPRP nr 210484 i 210625), pozwala testować artykuły żywnościowe w warunkach dynamicznych zarówno małych (1%) jak i dużych odkształceń (np. 80%) oraz częstotliwości występujących w jamie ustnej w procesie mastykacji (0,5 – 2,0 Hz). Badania materiałów lepkosprężystych wykazały, że parametry uważane do tej pory, jako stałe reologiczne zmieniają się w czasie w zależności od warunków eksperymentu. Opracowano również metodę pozwalającą na sporządzenie pełnej charakterystyki reologicznej wybranego artykułu żywnościowego poprzez wyliczenie jego modułów lepkości i sprężystości, określenie stanu energetycznego badanego materiału poprzez wyznaczenie wartości energii akumulowanej, odtworzonej i rozproszonej, analizę przebiegów czasowych siły i odkształcenia za pomocą filtra FFT, analizę zmienności zachowań badanego materiału podczas testu na podstawie wykresu harmonicznego przebiegu odkształcenia i naprężenia. Urządzenie umożliwia prześledzenie dokładny matematyczny opis dynamiki zmian wszystkich parametrów reologicznych badanego materiału oraz pełną analizę jego stanu termodynamicznego w zakresie zarówno małych, jak i dużych odkształceń. Stworzone oprogramowanie komputerowe aparatu umożliwia wyliczenie wszystkich parametrów reologicznych istotnych do jednoznacznego określenia jego lepkosprężystych właściwości: począwszy od parametrów testu TPA (twardości, sprężystości, spoistości, adhezyjności, gumowatości, zżuwalności i elastyczności), aż po wartości maksymalnego naprężenia dla każdego cyklu odkształcenia, czasu wystą-

pienia maksymalnego naprężenia w danym cyklu deformacji, energii akumulowanej w próbie, energii odtworzonej przez badany materiał, energii rozproszonej, stopnia sprężystości, kąta przesunięcia fazowego ( $\phi$ ), czasu relaksacji ( $T_{rel}$ ), zespolonego modułu sprężystości ( $E$ ), składowej rzeczywistej zespolonego modułu sprężystości ( $E'$ ), składowej urojonej zespolonego modułu sprężystości ( $E''$ ), zespolonego modułu lepkości ( $\eta^*$ ), składowej rzeczywistej zespolonego modułu lepkości ( $\eta'$ ), składowej urojonej zespolonej ( $\eta''$ ) oraz dopasowanie funkcji matematycznej najlepiej opisującej zmiany tych parametrów w czasie (Balejko, 2003; 2007). Czułość zastosowanego układu pomiarowego pozwala na badanie szerokiej gamy artykułów żywnościowych – od żeli, poprzez produkty zbożowe, produkty mleczne, ryby, mięso, wędliny, warzywa, aż po owoce i nasiona. Czas przygotowania próbki, trwania testu, a także szybkość obliczania wszystkich parametrów (do 30 sekund), składających się na kompleksową charakterystykę reologiczną badanego materiału, są niewątpliwymi zaletami metody, w porównaniu z czasochłonnymi metodami statycznymi i zmiudnymi obliczeniami związków między naprężeniami i ich pochodnymi względem czasu, odkształceniami i prędkościami odkształceń. Testy przeprowadzone opracowaną metodą dynamiczną, wykazały jej przydatność do sporządzania kompleksowej charakterystyki reologicznej artykułów żywnościowych o bardzo zróżnicowanych właściwościach. Czas trwania testu – kilka sekund – z natychmiastową interpretacją wszystkich 20 parametrów i wizualizacją przebiegów w dowolnym układzie zależności sprawia, że aparat, jako narzędzie technologa żywności, powinien być pomocny na wszystkich etapach opracowywania i kontroli parametrów procesu technologicznego, a w konsekwencji doprowadzić do możliwie najwyższej jakości produktu.

## Bibliografia

- Balejko, J., Balejko, E. (2011). Relationship between instrumental and sensory measurements of various types of cheese texture. *Folia Pomerane Universitatis Technologiae Stetinensis Agricultura, Alimentaria*, 290(20), 5-16.
- Balejko, J. (2003). *Opracowanie dynamicznej metody wyznaczania reologicznych właściwości artykułów żywnościowych*. Wydawnictwo Akademii Rolniczej w Szczecinie. Rozprawa nr 218.
- Balejko, J. (2007). *Reologia żywności*. Wydawnictwo Naukowe Akademii Rolniczej w Szczecinie. ISBN 978-83-7317-033-9.
- Kaletunc, G., Normand, M.D., Johnson, E.A., Peleg, M. (1991). Degree of elasticity – determination in solid foods. *Journal of Food Science*, 56(4), 950-953.
- Olkku, J.E., Sherman, P. (1979). *Compression testing of cylindrical samples with an Instron Universal Testing Machine* [in: *Food Texture and rheology*]. Academic Press Inc., New York. 157-175.
- Steffe, J.F. (1996). *Rheological methods in food process engineering*. Freeman Press. East Lansing. USA.

**Jerzy Balejko**

Zachodniopomorski Uniwersytet Technologiczny w Szczecinie  
Wydział Nauk o Żywności i Rybactwa,  
Zakład Inżynierii Procesowej i Maszynoznawstwa  
ul. Pawła VI, 3, 71-459, Szczecin  
e-mail: [jerzy.balejko@zut.edu.pl](mailto:jerzy.balejko@zut.edu.pl)