خواص رئولوژیکی پایا و دینامیک امولسیونهای حاوی صمغ دانه بارهنگ استخراج شده با پیش تیمار فراصوت

رسول نیکنام'، علی ایاسه'*، بابک قنبرزاده"

۱-دانشجوی کارشناسی ارشد، گروه علوم و مهندسی صنایع غذایی، دانشکده کشاورزی، دانشگاه تبریز ۲– استادیار، گروه علوم و مهندسی صنایع غذایی، دانشکده کشاورزی، دانشگاه تبریز ۳– استاد، گروه علوم و مهندسی صنایع غذایی، دانشکده کشاورزی، دانشگاه تبریز (تاریخ دریافت: ۲۹/۰۹/۲۹ تاریخ پذیرش: ۲۶/۶۰(۹۷)

چکیدہ

خصوصیات رئولوژیکی امولسیونهای حاوی صمغ دانه بارهنگ استخراج شده با پیش تیمار فراصوت با مقادیر متفاوت (۰،۳ و ۱٪ وزنی – حجمی) در این مقاله مورد بررسی قرار گرفت. خصوصیات رئولوژیکی پایا در سه گروه اصلی شامل دادههای سرعت برشی – تنش برشی، ویسکوزیته ظاهری – سرعت برشی و تنش برشی – زمان بررسی شدند. در میان مدلهای مورد استفاده جهت برازش دادههای تنش برشی – سرعت برشی، مدل هرشل بالکلی، دادههای ویسکوزیته ظاهری – سرعت برشی، مدل کارائی و برای دادههای تنش برشی – زمان، مدل تئو – بوگر با توجه به مقادیر ²R و RMSE انتخاب گردید. نتایج آزمونهای رئولوژی دینامیک شامل آزمون کرنش و فرکانس متغیر مشخص کرد که تمامی امولسیونها رفتار جامدگون (الاستیک) از خود نشان دادند. علاوه بر این، از رابطه کوکس – مرز برای بررسی ارتباط بین ویسکوزیته کمپلکس (^{*}n) به عنوان تابعی از فرکانس زاویهای و ویسکوزیته ظاهری (n_a) به عنوان تابعی از سرعت برشی استفاده گردید. نتایج حاصل نشان داد که در همه امولسیونها، مقادیر ویسکوزیته کمپلکس (^{*}n) به عنوان تابعی از فرکانس زاویهای و ویسکوزیته ویسکوزیته ظاهری رو در نتیجه این نمونهها از این قانون پیروی نکردند.

کلید واژگان: صمغ دانه بارهنگ، استخراج با پیش تیمار فراصوت، امولسیون، خواص رئولوژیکی پایا، خواص رئولوژیکی دینامیک

ayaseh@tabrizu.ac.ir * مسئول مكاتبات

۱ – مقدمه

امولسیون یک سیستم دو فازی متشکل از دو مایع غیر قابل امتزاج است که یکی از آنها به صورت فاز پراکنده در فاز دیگر واقع شده است. امولسیونها به دو دسته تقسیم می شوند: امولسیونهای روغن در آب (O/W) و امولسیونهای آب در روغن (W/O). امولسيونها به طور طبيعي از لحاظ ترموديناميكي ناپايدار هستند و افزودن امولسيفايرها و پايداركنندهها سبب پايدارى امولسيونها در طول نگهداری میشود [۱]. امولسیفایرها ترکیبات فعال سطحي هستند كه قادر به تجمع در لايه بينسطحي روغن – آب بوده و از انبوهش یا همآمیختن قطرات ممانعت میکنند. در مقابل، پایدارکنندهها، بیومولکولهای با وزن مولکولی بالا هستند که پایداری امولسیون را با افزایش ویسکوزیته فاز پیوسته یا ایجاد ساختار ژل مانند بهبود میبخشند که سبب کاهش و یا توقف حركت قطرات مى گردد [۲]. هيدروكلوئيدها، بيوپليمرهاي پلیساکاریدی یا پروتئینی هیدروفیلیک یا آمفی فیلیک با خصوصیات عملگرایی همچون قوام دهندگی، ژل کنندگی و پایدار کنندگی هستند که به طور وسیع در محصولات غذایی مورد استفاده قرار می گیرند [۳]. پلیساکاریدها بیشتر عوامل پایدار کننده هستند در حالی که بعضی از آنها می توانند به عنوان عامل فعال سطحی عمل کردہ و دارای خواص امولسیفایری و کف کنندگی باشند [٤]. فعالیت سطحی پلیساکاریدها میتواند به دلیل وجود گروه هیدروفوبیک مانند متیل یا استیل در ساختار پلیساکارید باشد (مانند صمغ تراگاکانت، پکتین، نشاستههای تغییر یافته و سلولزهای تغییر یافته) یا میتواند به دلیل وجود جزء پروتئینی در ساختار پلیساکارید باشد (مانند صمغ عربی) [٥]. به دلیل افزایش تقاضا برای استفاده از هیدروکلوئیدها در سال،های اخیر، معرفی منابع هیدروکلوئیدی جدید با خصوصیات کاربردی مناسب به یکی از دغدغههای اصلی محققان شیمی مواد غذایی تبدیل شده است [7]. دانه بارهنگ با نام علمی Plantaginaceae زيرگروه خانواده Plantago major L. میباشد که به صورت وسیع در جهان و به ویژه ایران کشت می-شود. به طور سنتی، از این دانه به عنوان بهبود دهنده زخم، تقويت كننده سيستم ايمني و أنتى اكسيدان استفاده مي شود [٧].

خواص قوام دهندگی و ژل کنندگی هیدروکلوئیدها سبب استفاده گسترده آنها در بررسی خصوصیات رئولوژیکی امولسیونهای روغن در آب شده است و این مورد در پایداری امولسیونهای حاصل مؤثر است [٨]. از خواص رئولوژیکی پایا جهت بررسی خصوصیات رئولوژیکی مستقل از زمان و وابسته به زمان امولسيونها استفاده مىگردد. اغلب امولسيونها رفتار غير نيوتنى را از خود نشان میدهند [۹]. بررسی خصوصیات رئولوژیکی امولسيونها در كنترل كيفيت اين مواد در طول فرآيند، انتقال و نگهداری حائز اهمیت است. از طرف دیگر، آزمونهای رئولوژیکی به تولید کننده این امکان را میدهد که محصول با قوام کافی و بافت مناسب تولید کند [۱۰]. رئولوژی فاز پیوسته، ماهیت قطرات و ماهیت برهمکنش های قطره – قطره به عنوان عواملی هستند که رئولوژی امولسیونها را تحت تأثیر قرار می-دهند [11]. مدلهای مختلفی هم چون قانون توان، مدل بینگهام، مدل هرشل بالکلی، مدل کاسون، مدل کارائی و مدل هینز برای توصيف رفتار روان شوندگی با برش امولسيون های غذايی مورد استفاده قرار می گیرند [۱۲]. همچنین، مدلهای ولتمن، فیگونی-شومارکر و تئو-بوگر برای بررسی رفتار تیکسوتروپیک امولسيونها استفاده مي شوند. بررسي خواص رئولوژيکي ديناميک امولسيون،های حاوی صمغ دانه بارهنگ برای تعيين پارامترهايی همچون مدول الاستیک (G) و مدول ویسکوز (G) میباشد. این دو پارامتر تشکیل دهنده پارامتر دیگری به نام مدول کمپلکس (*G) میباشند. همچنین، برای ارزیابی رفتار شبه مایع و شبه جامد امولسيونها از تانژانت افت (tanð) استفاده می گردد [۱۳و۱۶و۱۵]. در این تحقیق، جهت افزایش پایداری و تغییر خصوصیات رئولوژیکی امولسیونهای دارای روغن آفتابگردان، از صمغ دانه بارهنگ استفاده گردید. انتخاب روغن آفتابگردان به دلیل خصوصیات ظاهری مناسب و غنی بودن از اسیدهای چرب امگا ٦ و أنتى اكسيدان انجام گرفت [١٦]. هدف اصلى اين مقاله، بررسی تأثیر صمغ دانه بارهنگ بر خصوصیات رئولوژیکی امولسیونهای روغن در آب حاوی روغن آفتابگردان (۱۵٪ حجمى – حجمى) مىباشد.

۲- مواد و روشها

۲-۱- آماده سازی نمونه

دانههای بارهنگ استفاده شده در این تحقیق از بازار محلی تبریز خریداری شده و پس از بسته بندی در ظروف پلاستیکی، تا زمان استفاده در جای خشک و خنک نگهداری شدند. همه مواد شیمیایی مورد استفاده در این تحقیق دارای درجه آنالیتیکال بودند.

۲-۲- استخراج صمغ دانه بارهنگ با پیش تیمار فراصوت

ابتدا برای تمیز کردن دانههای بارهنگ، این دانهها به صورت کامل در آب مقطر غوطه ور شدند و به مدت ۱۰ دقیقه در دمای ٤ درجه سانتی گراد مخلوط گشتند. سپس دانههای تمیز شده، به نسبت ۱ به ۱۰ با آب مقطر مخلوط شدند تا فرآیند سونیکاسیون صورت گیرد. برای اعمال پیش تیمار فراصوت، از دستگاه فراصوت پروب (فاین، ایران) استفاده شد و ۳ متغیر توان فراصوت (۲۰۰ تا ٤٠٠ وات)، دمای فراصوت (۲۵ تا ٤٠ درجه سانتی گراد) و زمان فراصوت (۱۵ تا ۳۰ دقیقه) به عنوان متغیرهای این فرآیند در نظر گرفته شدند که براساس بهینهسازی صورت گرفته با روش سطح پاسخ و طرح Box - Behnken ، توان ٤٠٠ وات، دمای ۳۵ درجه سانتی گراد و زمان ۳۰ دقیقه حالتهای بهینه این مرحله بودند. سیس، محلول آب و دانه فیلتر شده و دانه-ها با آب مقطر حرارت داده شده (حدود ٥٠ درجه سانتی گراد) مخلوط شدند. ۳ متغیر نسبت دانه به آب مقطر (۱:۱۰ تا ۱:۲۰)، دمای استخراج (۵۵ تا ۷۵ درجه سانتیگراد) و زمان استخراج (۲۰ تا ٤٠ دقیقه) به عنوان متغیرهای مؤثر در مرحله استخراج در نظر گرفته شدند که براساس بهینه سازی صورت گرفته، نسبت دانه به آب مقطر ۱ به ۲۰، دمای ۷۵ درجه سانتی گراد و زمان ٤٠ دقیقه حالتهای بهینه این مرحله بودند. پس از مخلوط شدن کامل دانهها و آب مقطر در دما و زمان مشخص، از یک اکستراکتور مجهز به صفحه چرخنده (یارس خزر، ایران) جهت جدا سازی موسیلاژ از دانهها استفاده شد. سپس، عمل فیلتراسیون صورت گرفت. در مرحله بعد، از اتانول ۹۲٪ به نسبت ۱ به ۳

برای رسوب دهی صمغ استفاده گشت. صمغ رسوب داده شده با پارچه کتانی فیلتر شده و بعد ۲ بار با اتانول ۷۰٪ و ۲ بار با اتانول ۹۳٪ در دمای ۲۵ درجه سانتی گراد به مدت ۱۰ دقیقه در هر بار شستشو داده شد. این فرآیند شست و شو جهت حذف کامل باقی مانده های احتمالی دانه ها و بهبود هرچه بیشتر رنگ صمغ تولیدی صورت گرفت. بعد از شستشو، صمغ استحصال شده به مدت ۱۲ ساعت در آون (فن آزما گستر، ایران) با دمای ٤٥ درجه سانتی-گراد قرار داده شد. سپس، صمغ خشک شده، آسیاب شده و پس از بسته بندی در جای خشک و خنک قرار داده شد [۱۷].

۲-۳- توليد امولسيون

برای تهیه فاز آبی محلولهای امولسیونی حاوی صمغ دانه بارهنگ، ۳ غلظت ۲٬۰، ۵/۰ و ۱٪ وزنی – حجمی صمغ دانه بارهنگ در ۱۰۰ سی سی آب مقطر تهیه شد (در دمای ۷۰ درجه سانتی گراد به مدت ۲ ساعت). سپس، محلولهای حاصل به مدت ۲۶ ساعت در یخچال قرار داده شدند تا عمل هیدراسیون به صورت کامل انجام گیرد. برای تهیه فاز روغنی، روغن آفتابگردان (۱۰٪ حجمی – حجمی) به صورت آرام و تدریجی به فاز آبی افزوده شد تا یک امولسیون درشت تشکیل شود. امولسیون اولیه تشکیل شده در ۲۰۰۰۰ دور در دقیقه با هموژنایزر اولتراتوراکس المان) برای ۲ دقیقه (میکلهای هموژنیزاسیون (۱ دقیقه) – استراحت (۲ دقیقه) هموژن شد [۸].

۲-٤- اندازه گیری خواص رئولوژیکی

اندازه گیری خواص رئولوژیکی امولسیونهای حاوی صمغ دانه بارهنگ در دمای ۲۵ درجه سانتی گراد توسط دستگاه رئومتر Anton Paar Physica MCR 301 ساخت کشور اتریش با قطر ۵۰ میلیمتر، اندازه گپ ۲۰۲، میلیمتر و زاویه ٤ درجه مجهز به سیستم کنترل دمایی و با پروب استوانهای هم مرکز انجام شد [19].

> ۲-۵- خواص رئولوژیکی پایا² ۲-۵-۱- رابطه تنش برشی³ - سرعت برشی⁴

۲۸۳

^{1.} Response surface methodology (RSM)

^{2.} Steady shear flow

^{3.} Shear stress

^{4.} Shear rate

در این معادله، σ، تنش برشی (Pa)، γ، سرعت برشی (s⁻¹)، k_C، (Pa) ضريب قوام كاسون ($\mathsf{Pa}.\mathsf{s}^{\mathsf{n}}$) و σ_0 نشان دهنده تنش تسليم (Pa مى باشد [٢٤]. مدل میزرائی – بیر ک ¹² (0) $\sigma^{0.5} = k_M (\gamma)^{n_M} + \sigma_0^{0.5}$ در این معادله، σ، تنش برشی (Pa)، γ، سرعت برشی (s⁻¹)، k_M، ضريب قوام ميزرائي – بيرک $(Pa.s^n)$ و σ_0 نشان دهنده تنش تسليم (Pa) مي باشد [٢٥]. مدل هن: ¹³ $\sigma^{\frac{2}{3}} = k_{\mu}(\gamma)^{\frac{2}{3}} + \sigma_{0}^{\frac{2}{3}}$ (٦) در این معادله، σ، تنش برشی (Pa)، γ، سرعت برشی (s⁻¹)، k_H، (Pa.sⁿ) فريب قوام هينز (Pa.sⁿ) و σ_0 نشان دهنده تنش تسليم (مى باشد [٢٦]. ۲-۵-۲ رابطه ویسکوزیته ظاهری ¹⁴ - سرعت برشی برازش دادههای ویسکوزیته ظاهری – سرعت برشی با مدل زیر صورت گرفت [۲۷]: مدل کار ائی¹⁵ $\eta_a = \eta_\infty + \frac{(\eta_0 - \eta_\infty)}{\left[1 + (\gamma/\gamma_o)^2\right]^{m^2}}$ (V) در این معادله، ، η_a ویسکوزیته ظاهری (Pa.s)، η_0 ویسکوزیته نيوتني اوليه (Pa.s)، π_∞ ويسكوزيته بينهايت (γ_c ،(Pa.s) نشان دهنده سرعت برشی بحرانی (s^{-1})، γ ، سرعت برشی و m نشان دهنده درجه روان شوندگی با برش می باشد [۲۸]. ۲–۵–۳– رابطه تنش برشی – زمان

برای بررسی خواص رئولوژیکی وابسته به زمان، سرعت برشی، ثابت (¹- s⁻¹) در نظر گرفته شد و تنش برشی به عنوان تابعی از زمان در نظر گرفته شد و دادههای تنش برشی – زمان با مدلهای زیر برازش شدند [۲۹]: مدل ولتمن 16

تعيين خواص رئولوژيكي پايا امولسيونهاي حاوى صمغ دانه بارهنگ در سرعتهای برشی ¹ ۲۰۰ – ۱ در دمای ۲۵ درجه سانتی گراد صورت گرفت. برای این منظور، پارامترهای تنش برشی به صورت مستقیم و پیوسته در سرعتهای برشی ۱ تا ۱۰۰ s⁻¹ در منحنی صعودی و ۱۰۰ تا ۱ ⁻¹ در منحنی نزولی و ثبت ۷۱ نقطه اندازه گیری شدند که ۳۳ نقطه مربوط به منحنی صعودی، ۳۳ نقطه مربوط به منحنی نزولی و ۵ نقطه مربوط به قسمت استراحت در سرعت برشی ¹⁻s ۱۰۰ است. دادههای تنش برشی - سرعت برشی با مدلهای زیر برازش شدند [۲۰]: قانو ن تو ان ⁵

$$\sigma = k(\gamma^{\cdot})^{n_p} \tag{1}$$

در این معادله، σ، تنش برشی (Pa)، γ، سرعت برشی (s⁻¹)، k، 7 ضريب قوام 6 ($Pa.s^{n}$) و n نشان دهنده شاخص رفتار جريان (بدون بعد) مي باشد [٢١].

مدل بینگهام⁸

 $\sigma = k_{\rm B} \gamma + \sigma_{\rm OB}$ (٢) در این معادله، o، تنش برشی (Pa)، γ ، سرعت برشی (s⁻¹)، k_B، ضريب قوام بينگهام (Pa.sⁿ) و σ₀ نشان دهنده تنش تسليم (Pa) مى باشد [۲۲]. مدل هرشل بالكلى

$$\sigma = k_H (\gamma)^{n_H} + \sigma_{0H} \tag{(r)}$$

در این معادله، σ، تنش برشی (Pa)، γ، سرعت برشی (s⁻¹)، k_H ضریب قوام هرشل بالکلی ($Pa.s^n$) و σ_0 نشان دهنده تنش تسليم (Pa) مي باشد [٢٣]. مدل كاسو ن¹¹

(i)
$$\sigma^{0.5} = k_C(\gamma)^{0.5} + \sigma_0^{0.5}$$

7. Flow behavior index

10. Herschel - Bulkley model 11. Casson model

^{12.} Mizrahi - Berk model

^{13.} Heinz model

^{14.} Apparent viscositv 15. Carraeu model

^{16.} Weltman model

^{5.} Power law

^{6.} Consistency coefficient

^{8.} Bingham model 9 Yield stress

 $\sigma = A + B \ln(t) \qquad (A)$

در این معادله، σ، تنش برشی (Pa)، t، زمان (s)، A، ضریب تنش برشی اولیه و B نشان دهنده ضریب شکست ساختاری تیکسوتروپیک با زمان است [۳۰]. مدل فیگونی – شومارکر¹⁷

يدن فيكوني – شومار نر

 $\sigma = \sigma_e + (\sigma_i - \sigma_e) \exp(-kt) \qquad (9)$

در این معادله، ۵، تنش برشی (۵۹)، ۵، تنش اولیه (Pa)، ۵٫، تنش تعادلی در رفتار ویسکوالاستیک جامد بعد از گذشت زمان t k (Pa)، k ثابت سینتیک تخریب ساختاری و t، نشان دهنده زمان (s) است [۳۱].

مدل تئو – بوگر¹⁸

$$\sigma = \sigma_e + \frac{\sigma_i - \sigma_e}{1 + kt} \qquad (1.)$$

در این معادله، ۵، تنش برشی (۵۹)، ۵، تنش اولیه (Pa، ،۵، تنش تعادلی در رفتار ویسکوالاستیک جامد بعد از گذشت زمان t (Pa)، k ثابت سینتیک تخریب ساختاری و t، نشان دهنده زمان (s) است [۳۲].

۲-۲- خواص رئولوژیکی دینامیک¹⁹

برای تعیین خصوصیات ویسکوالاستیک امولسیونها، محاسبات خواص رئولوژیکی دینامیک صورت گرفت که این بخش خود به ۲ بخش مجزا به صورت زیر تقسیم میشود: ۲-۲-۱ آزمون روبش کرنش²⁰

آزمون کرنش متغیر در فرکانس ثابت ۱ هرتز و در دامنه سرعت برشی ۱۰ تا ۱۰٪ برای تمامی نمونهها به منظور تعیین ناحیه ویسکوالاستیک خطی²¹ انجام گرفت. جهت بررسی نتایج از نرم افزار (Rheoplus (32/ version V3.40 استفاده شد [۳۳].

۲–۲–۲ آزمون روبش فرکانس²²

آزمون فرکانس متغیر در دامنه فرکانس زاویهای ۰/۱ تا ۱۰۰ هرتز و سرعت برشی ثابت ۰/۰۱٪ انجام شد. مدولهای ذخیره (ُG)، افت (ٌG) و تانژانت افت (tanδ) در این قسمت مورد بررسی

- 20. Strain sweep21. Linear viscoelastic region (LVR)
- 22. Frequency sweep

قرار گرفتند. جهت بررسی نتایج از نرم افزار /Rheoplus (32/ version V3.40) استفاده شد [۳٤]. ۲-۷- آنالبز آماری

دادههای رئولوژیکی توسط Rheoplus، نرم افزار ویژه دستگاه رئومتر تجزیه و تحلیل گردید. برای تعیین پارامترهای مدل، کارآیی مدل و مقایسه بین مدلهای رئولوژیکی مختلف، ضریب تبیین (R²) و مربع خطای استاندارد که توسط میانگین ریشه مربع خطا²³ (RMSE) نشان داده می شود، از نرم افزار (R2014a) استفاده شد.

۳– بحث و نتایج ۳–۱– خواص رئولوژیکی پایا ۳–۱–۱– دادهای سرعت برشی – تنش برشی

عامل اصلی پایداری هیدروکلوئیدها در سیستمهای امولسیونی از طریق اصلاح ویسکوزیته فاز آبی است. علاوه بر این، پایداری ماده غذایی طی نگهداری طولانی مدت و احساسی که بافت مواد غذایی در دهان ایجاد میکنند، تحت تأثیر رفتار رئولوژیکی محصول است و از نظر پذیرش مصرف کننده اهمیت دارد [۱۸]. همان طور که در نمودار شماره ۱ هم مشاهده می شود، با افزایش مقدار صمغ از ۰/۳ تا ۱٪ وزنی – حجمی، ویسکوزیته امولسیون-ها افزایش پیدا میکند. هم چنین، با افزایش سرعت برشی، ويسكوزيته ظاهرى كاهش پيدا مىكند كه نشان دهنده رفتار روان شوندگی با برش در امولسیونهای حاوی صمغ دانه بارهنگ با مقادیر مختلف (۳/۰، ۵/۰ و ۱٪ وزنی – حجمی) میباشد. رفتار روان شوندگی با برش یکی از خصوصیات مهم در فرمولاسیون امولسیونهای روغن در آب است، زیرا کاهش ویسکوزیته ظاهری در فرآیندهایی با تنش برشی بالا مانند پمپ کردن و پر کردن منجر به سهولت فرآیند میگردد و در هنگام مصرف با افزايش ويسكوزيته ظاهري محصول احساس دهاني مطلوبي ایجاد میکند. همچنین، این رفتار منجر به بهبود پراکندگی ذرات روغن در فاز مایع شده و از به هم چسبیدن ذرات روغن و دو فاز شدن آنها طی نگهداری جلوگیری میکند [۳۵]. برازش دادههای سرعت برشی - تنش برشی با مدلهای قانون توان،

^{17.} Figuni - Shoemaker model

^{18.} Tiu – Boger model

^{19.} Dynamic rheology

	PMS gum		
Models	0.3%	0.5%	1%
Power law model			
$k_{\rm P}({\rm Pa.s}^{\rm n})$	0.06344	0.0648	0.5013
n _p	0.8102	0.8077	0.6619
R^2	0.9999	1	0.9996
RMSE	0.006752	0.0046	0.05716
Bingham model			
σ_0 (Pa)	0.1859	0.1941	0.9508
$k_{\rm B}$ (Pa.sn)	0.02543	0.0256	0.09618
R2	0.994	0.9947	0.9761
RMSE	0.06037	0.0573	0.4615
Herschel – Bulkley model			
σ_0 (Pa)	0.0112	0.0557	0.1929
$k_{\rm H}$ (Pa.sn)	0.06574	0.0766	0.5646
n _H	0.8032	0.7111	0.6395
R^2	0.9999	1	0.9999
RMSE	0.006279	0.0045	0.04173
Casson model			
σ_0 (Pa)	0.6692	0.6697	0.931
$k_{\rm C}$ (Pa.sn)	0.0006988	0.000715	0.01089
\mathbf{R}^2	0.992	0.9935	0.97
RMSE	0.1999	0.1843	1.085
Mizrahi – Berk model			
σ_0 (Pa)	0.03723	0.06927	0.907
k _M (Pa.sn)	0.004512	0.003927	0.3115
n _M	0.595	0.360	0.276
\mathbf{R}^2	0.9999	0.9999	0.9985
RMSE	0.01196	0.01326	0.2778
Heinz model			
σ_0 (Pa)	0.6961	0.7137	0.9532
k _H (Pa.sn)	0.08334	0.08348	0.1962
R^2	0.9954	0.9953	0.9784
RMSE	0.03428	0.03479	0.1765

هرشل بالکلی، بینگهام، هینز، کاسون و میزرائی – بیرک صورت گرفت که در جدول ۱ مشاهده می گردد. **Table 1** The parameters of shear rate – shear stress based rheological models for the emulsions containing DMS gum

با وزن مولکولی در ارتباط باشد، چون مقادیر وزن مولکولی نقش بسیار مهمی در ویسکوزیته محلولهای صمغ و امولسیونهای حاوی آنها دارد [۳۷]. برازش دادههای تنش برشی – سرعت برشی امولسیونها با مدل بینگهام پارامتر جدیدی به نام تنش تسلیم را معرفی کرد. تنش تسلیم نقش بسیار مهمی را در ثبات و در کنار هم ماندن اجزای مختلف ماده غذایی ایفا میکند [۸۳]. سیستمهای کلوییدی دارای شبکه سه بعدی ساختار ژل مانند پلی ساکارید اغلب باعث ایجاد تنش تسلیم می شود که در مقادیر کمتر از آن مانند یک جامد الاستیک و بیشتر از آن مانند یک مایع ویسکوز عمل میکند [۳۹]. تنش تسلیم باعث پایداری همه مدلهای مورد بررسی دارای میزان R² بالا (۱ – ۰۹/۰) و RMSE پایین (۵۸/۰ – ۲۰۰۰٤) بود. براساس قانون توان، همه امولسیونهای مورد بررسی رفتار روان شوندگی با برش را از خود نشان دادند که این امر را میتوان از مقادیر شاخص جریان -(np) استنباط کرد که در همه نمونهها این مقدار کمتر از ۱ بود [۳٦]. لازم به توضیح است که با افزایش مقدار صمغ از ۲/۰٪ به ۱٪ وزنی – حجمی، مقادیر شاخص جریان از ۱۰۸/۰ به ۲۲۱/۰ کاهش یافت. با افزایش مقدار صمغ از ۳/۰٪ به ٪۱ وزنی – حجمی، مقادیر ضریب قوام (k) حاصل از قانون توان از ۲۰۳۰۰ به ۱۰۵/۰ به ۲۰۵۰ روی رفتار جریانی امولسیونها مؤثر بود. افزایش مقدار صمغ زانتان سبب افزایش ضریب قوام در قانون توان و کاهش شاخص جریان شد [٤١]. نتایج برازش دادههای تنش برشی – سرعت برشی نشان داد که مدل هرشل بالکلی به دلیل داشتن مقادیر R² بالا (۱ – ۱۹۹۹) و مقادیر RMSE پایین (۱۰/۰۰ ۹۰ بالا (۱ – ۱۰/۰۰) و مقادیر جهت برازش این دادهها میباشد که در جدول ۱ آورده شده است.



Fig 1 Apparent viscosity of emulsions containing PMS gum as a function of shear rate $(1 - 100 \text{ s}^{-1})$

۳-۱-۲- دادههای ویسکوزیته ظاهری – سرعت برشی

همانطور که در بخش قبل بیان شد، امولسیونهای حاوی صمغ دانه بارهنگ رفتار روان شوندگی با برش را از خود نشان دادند که چنین امولسیونهای غذایی دارای هیدروکلوئید با رفتار روان شوندگی با برش در گستره سرعت برشی، ۳ نوع رفتار قابل پیشبینی است [۱۸]: (۱) در سرعتهای برشی پایین، رفتار نیوتنی نمایان میگردد (ناحیه نیوتنی پایینی) و ویسکوزیته در این ناحیه را ویسکوزیته برشی صفر (۱۵) مینامند (۲) در سرعتهای برشی متوسط با افزایش سرعت برشی، ویسکوزیته کاهش پیدا میکند (رفتار روان شوندگی با برش) (۳) در سرعتهای برشی بالا دوباره رفتار نیوتنی ظاهر میشود و ویسکوزیته در این ناحیه، ویسکوزیته بینهایت (∞) نامیده میشود. برای برازش دادههای ویسکوزیته ظاهری – سرعت برشی از مدل کارائی استفاده گردید (جدول ۲).

امولسيون،هاي غذايي تحت تنش پايين مي شود (به طور مثال، طي نگهداری و حملونقل که تنش اعمال شده معمولاً کمتر از تنش تسلیم است). در سیستمهای امولسیونی دارای تنش تسلیم پدیده خامهای شدن مهار می شود، زیرا تنش اعمال شده از طرف قطره برای حرکت از طریق فاز پیوسته کمتر از تنش تسلیم است. با افزایش مقدار صمغ از ۰/۳٪ به ۱٪ وزنی – حجمی، مقادیر تنش تسلیم بینگهام (σ_{0B}) و ضریب قوام بینگهام ($k_{
m B}$) از ۱۸۵ ، به Pa ۰/۹۵۰ و ۲۰/۰۲۰ به Pa.sⁿ ۰/۰۹۹ افزایش پیدا کرد. با عبور جریان از تنش تسلیم، مدل بینگهام رفتار نیوتنی را از خود نشان میدهد. به همین دلیل، نمی تواند در تعیین رفتار جریان امولسيونهاي حاوى صمغ دانه بارهنگ نقش قابل توجهي داشته باشد. در مقدار صمغ ۱٪ وزنی – حجمی، مدل های کاسون و هینز با ۰/۹۷ R² و ۱/۰۸۵ ۸۸۱۶ و ۰/۱۷۶ توانایی کمتری در برازش دادهها نسبت به مدلهای هرشل بالکلی و میزرائی – بیرک نشان دادند. مدلهای هرشل بالکلی و میزرائی – بیرک توانایی بالایی در تعیین رفتار جریان امولسیون های حاصل از صمغ دانه بارهنگ با غلظت بالا (//۱) نشان دادند (با ۲۹۹۹^R و ۱۲/۰۹۹۶ و ۰/۰٤۱۷ و ۲۷۷۸). همانطور که در مدلهای دارای تنش تسلیم مشاهده می گردد، امولسیونهای حاوی ۱٪ وزنی – حجمی صمغ دانه بارهنگ، بالاترین تنش تسلیم را از خود نشان دادند که نمایانگر پایداری بالای این نمونهها در مقابل خامهای شدن می-باشد. در طرف دیگر، امولسیونهای حاوی ۲٪ و ۵٪ ٪ وزنی – حجمی از صمغ دانه بارهنگ، تنش تسلیم پایینتری را نشان دادند که به ساختار ژل ضعیفتر و یا اندازه قطرات بزرگتر آنها ارتباط دارد [۳۹]. نتایج پژوهشهای پیشین نشان داد که برای برازش دادههای تنش برشی – سرعت برشی امولسیونهای حاوی صمغ دانه ریحان، مدل هرشل بالکلی به دلیل ۲² ۰/۹۹ و RMSE کمتر از ۲/٤۲، مناسبترین مدل بود [۱۸]. سماواتی و همکاران (۲۰۱۲) دادههای تنش برشی – سرعت برشی امولسیونهای حاوی صمغ تراگاکانت را مورد بررسی قرار دادند و قانون توان را به عنوان مناسبترين مدل جهت برازش انتخاب کردند [٤٠]. نتایج تحقیق Krstonosic و همکاران (۲۰۱۵) روی امولسیونهای حاوی صمغ زانتان نشان داد که همه امولسیونها رفتار روان شوندگی با برش داشتند و وجود صمغ زانتان (حتی در غلظتهای کم) در نمونهها به طور معنیداری

حجمی به ترتیب ۲/۸۵، ٤/٤۲ و Pa/s ۱۵/٦۳ به دست آمد.

قطرات و رفتار غیرنیوتنی فاز پیوسته تعیین کردند [٤٠].

۳-۱-۳- داده های تنش برشی – زمان

	Models	0.3%	0.5%	1%	
	Carraeu model	226.0	502.2	(00.2	
	η_0 (Pa.s)	336.8	583.2	608.2	
	$\gamma_{\rm c}$ (S-1)	0.323	0.000/5	0.00064	
	\mathbf{P}^2	0.1499	0.1333	0.0086	
	RMSE	0.156	0.8623	0.9980	
۔ ت غیر نیوتنی به حساب	عنوان ویژگی مهم سیالار	تيكسوتروپي به	میونهای غذایی	نادیر ویسکوزیته بی نهایت دسپر	از آنجایی که مق
کوزیته با افزایش زمان	سورت کاهش در ویسک	می آید که به ص	با دشوار است.	ول پایین است، لذا محاسبه آن	به صورت معم
ه در نتیجه این رفتار با	و تغییر شکل ایجاد شد	تعريف ميگردد	ی در محاسبات	ت جلوگیری از خطاهای احتمال	برای همین، جه
یگردد [٤٣]. نمودار ۲	اره به حالت قبلی برمی	حذف تنش دوب	وزيته بي نهايت	وژیکی در این مدل، مقادیر ویسک	پارامترهای رئول
ن امولسيونهای حاوی	لوژیکی وابسته به زما	خصوصيات رئو	د [۹].با افزایش	میشود و قابل اغماض خواهد بو	در نظر گرفته نه
سكوزيته امولسيونها با	گ را نشان میدهد. وی	صمغ دانه بارهنً	ليه (ويسكوزيته	۰/۳٪ به ۱٪، مقادیر ویسکوزیته او	مقدار صمغ از '
ی - حجمی) با گذشت	رت (۲/۰، ۵/۰ و ۱٪ وزن	مقدار صمغ متفاو	به طور معمول،	ها از ۳۳٦/۸ به ۲۰۸/۲ Pa رسید.	صفر) امولسيون
کم است و نشان میدهد	میکند، اما این کاهش ک	زمان كاهش پيدا	يىن كنن <i>د</i> ە پايان	بحرانی (γ _c) در مدل کارائی تع	سرعت برشی
تروپیک را از خود نشان	، طور کامل رفتار تیکسو	كه امولسيونها با	س میباشد. این	شروع رفتار روان شوندگی با بر	بخش نیوتنی و
ئسوتروپي امولسيونها با	ه ذکر است که رفتار تیک	نمىدھند. لازم با	ز از ۳۲۳/۰ به	ش مقدار صمغ از ۳/۰٪ به ۱	پارامتر با افزاین
فتن شبکه به هم پيوسته	ههای قطرات یا از بین ر	شكسته شدن تود	است که نشان	سید. پارامتر m عدد بدون بعدی	s ⁻¹ •/•••٦٤ ر
ر ارتباط است که سبب	دلیل تنش وارد شده در	هيدروكلوئيد به	و مقادیر آن با	وان شوندگی با برش میباشد	دهنده درجه ر
برای محاسبه خواص	زيته مي گردد [٤٤] و	كاهش ويسكوز	نتایج برازش	صمغ، از ۱۱٤۹ به ۱۰۸۷ رسیا	افزایش مقدار ،
ی صورت گیرد که علت	نه به زمان باید دقت کافی	رئولوژيكى وابسن	بان داد که مدل	زیته ظاهری – سرعت برشی نش	دادەھاي ويسكو
ر ساختار محلول هنگام	ت غیر قابل پیش بینی در	آن ايجاد تغييرات	RMSE پايين	فمادیر R ² بالا (۰/۹۹ – ۰/۹۸) و	کارائی دارای ما
آن میباشد. پس ماند	ويسكومتر و انتقال	انجام آزمون با	داده شده است.	(•) میباشد که در جدول ۲ نشان	107 - •///17)
برگشت در نمودار تنش	ن منحنی رفت و منحنی	(ھيسترسيس) بير	سيون،ا مىتواند	تار روان شوندگی با برش امول	دلایل اصلی رف
د که نشان دهن <i>د</i> ه رفتار	، برشی مشاهده میشود	برشی – سرعت	در امولسيون و	ته شدن تودههای قطرات موجود	مربوط به شکس
گیری مساحت لوپ	ن است. جهت اندازه	وابسته به زمان	ں تنش باش <i>د</i> که	مکنشهای فیزیکی در طول اعما	از بین رفتن بره
ه دستگاه رئومتر استفاده	م افزار Rheoplus ویژ	ھيسترسيس از نر]. سماواتی و	میزان ویسکوزیته میگردد [٤٢	سبب کاهش
وان یک شاخص برای	وپ هیسترسیس به عنو	شد. مساحت لو	عت برشی –	۲) برای برازش دادههای سر	همکاران (۱۲۰
ان انرژی مورد نیاز برای	کار برده میشود زیرا میز	مقايسە كىفى بە	اگاکانت از میان	ری امولسیون،ای حاوی صمغ تر	ويسكوزيته ظاه
ناسب با مساحت لوپ	ساختار ماده غذایی، مت	تخريب جزئى	ليل R ² بالا و	، و الیس، مدل کراس را به د	مدلهای کراس
ىيس براى امولسيون،اى	مساحت لوپ هيسترس	ھيسترسيس است	لمت رفتار روان	انتخاب کردند. همچنین آنها ء	RMSE پايين
۳/۰، ۵/۰ و ۱٪ وزنی –	بارهنگ با مقدار صمغ	حاوى صمغ دانه	شدن تودههای	ب را در این امولسیونها، شکسته	شوندگی با برش

Table 2 Shear rate – apparent viscosity rheological parameters of the emulsions containing PMS gum

۲۸۸

ترتیب از ۱/٤۱۹ به ۲/۵۷۷ Pa و از ۱/٤۱۵ به ۲/۲۲۲ Pa افزایش یافت. مقادیر ثابت سینتیک تخریب ساختاری (k) در این مدل با افزایش مقدار صمغ از ۲/۰/۰ به ۲۰۰٬۰ کاهش یافت. همانند دو مدل بررسی شده، مدل تئو – بوگر نیز برای بررسی خواص رئولوژیکی وابسته به زمان استفاده گردید. مقادیر تنش اولیه (σ) و تنش تعادلی در رفتار ویسکوالاستیک بعد از گذشت زمان (σ6) با افزایش مقدار صمغ از ۲/۰٪ به ۱٪ وزنی – حجمی به ترتیب از مراب با افزایش مقدار صمغ از ۲/۰٪ به ۱٪ وزنی – حجمی به ترتیب از مدل با افزایش مقدار صمغ از ۲/۰٪ به ۲٪ وزنی – حجمی به ترتیب از با فزایش مقدار صمغ از ۲/۰٪ به ۲٪ وزنی – حجمی به ترتیب از مدل با افزایش مقدار صمغ از ۲/۰٪ به ۲٪ وزنی – حجمی به ترتیب از مدل با افزایش مقدار صمغ از ۲/۰٪ به ۲٪ وزنی – حجمی به ترتیب از مدل با افزایش مقدار صمغ از ۲/۰۰٪ به ۲/۰ وزنی – حجمی به ترتیب از مدل با افزایش مقدار ممغ از ۲/۰۰٪ به ۲/۰ وزنی – حجمی به ترتیب از مدل با افزایش مقدار صمغ از ۲/۰۰٪ به ۲/۰ وزنی – حجمی به ترتیب از مدل با افزایش مقدار صمغ از ۲/۰۰٪ به ۲/۰ به ۲/۰۰۰۰ و این بایین تر (۱۹۵۰ – ۲۰۰۰۱) بهترین مدل می اشد که در جدول پایین تر (۲۰۰۱ – ۲۰۰۰۱) بهترین مدل می اشد که در جدول همانطور که پیشبینی می شد با افزایش مقدار صمغ، پس ماند (هیسترسیس) افزایش یافت. برای بررسی خواص تیکسوتروپی و رئوپکتیکی امولسیونهای حاوی صمغ دانه بارهنگ، سه مدل ولتمن، تئو – بوگر و فیگونی – شومارکر مورد استفاده قرار گرفت (جدول ۳). به طور معمول، در امولسیونهای با رفتار تیکسوتروپیک، مقادیر ضریب شکست ساختاری با زمان (B) در مدل ولتمن، منفی و در امولسیونهای با رفتار رئوپکتیک، مثبت است. مقادیر این پارامتر در امولسیون های با مقدار صمغ ۳/۰، ۵/۰ و ۱٪ وزنی – حجمی، ۲۰۰۹، ماکتار تیکسوتروپیک و نزول تنش وابسته به زمان مورد استفاده توار گرفت، مدل فیگونی – شومارکر می باشد. مقادیر تنش اولیه قرار گرفت، مدل فیگونی – شومارکر می باشد. مقادیر تنش اولیه (σ_i) با افزایش مقدار صمغ از ۲۰۰٪ به ۱٪ وزنی – حجمی به

Models	0.3%	0.5%	1%
Weltman model			
A (Pa)	1.424	1.524	6.515
-B (Pa)	0.005901	0.006238	0.01299
\mathbb{R}^2	0.8601	0.8782	0.8859
RMSE	0.002768	0.003588	0.005662
Figuni – Shoemaker			
model σ_i (Pa)	1.419	1.526	6.577
$\sigma_{\rm c}$ (Pa)	1.450	1.543	6.622
$k(s^{-1})$	0.07297	0.01803	0.005333
R (3) R 2	0.9109	0.8602	0.8117
RMSE	0.001736	0.002533	0.008211
Tiu – Bugar model			
σ_i (Pa)	0.9728	1.417	6.385
σ_{e} (Pa)	1.453	1.551	6.581
$k(s^{-1})$	0.9929	0.3287	0.3171
R2	0.9872	0.9608	0.9399
RMSE	0.001953	0.001592	0.001206

Table 3 Shear stress - time rheological parameters of emulsions containing PMS gum

مناسب می باشد [٤٥].

Singla و همکاران (۲۰۱۳) تحقیقی بر روی امولسیونهای حاوی صمغ زانتان انجام دادند و به این نتیجه رسیدند که مدل فیگونی – شومارکر از میان مدلهای بررسی شده در خواص







Fig 2 Viscosity of emulsions containing PMS gum as a function of shearing time (Shear rate 50 s^{-1})

۲-۲- خواص رئولوژیکی دینامیک

۳–۲–۱– آزمون کرنش متغیر

انجام آزمونهای ویسکوالاستیک زمانی ارزشمند و قابل تغسیر خواهند بود که در محدوده ویسکوالاستیک خطی انجام شوند. بنابراین تعیین مقدار کرنش یا تنشی که پایین تر از آن رفتار ماده خطی است، بسیار مهم خواهد بود. برای تعیین محدوده ویسکوالاستیک خطی امولسیونهای حاوی صمغ دانه بارهنگ با مقادیر متفاوت صمغ (۰/۰، ۵/۰ و ٪۱ وزنی – حجمی) در مقادیر فرکانس معین و پایین، منحنیهای 'G و "G بر حسب افزایش فرکانس معین و پایین، منحنیهای 'G و "G بر حسب افزایش دامنه کرنش (۱۰ – ۱/۰ ٪) رسم شد. توجه به این نکته مهم است که فرکانس زاویهای در این آزمون، ثابت (rad/s) و دما، ۲۵ درجه سانتیگراد در نظر گرفته شد. مقدار کرنشی که در آن 'G و "G روند نزولی پیدا میکند، به عنوان حد نهایی محدوده خطی در نظر گرفته میشود. قبل از انجام سایر آزمونهای نوسانی مانند

Table 4 Strain sweep parameters of emulsions containing PMS gum (strain% = 0.1 - 10%, angular frequency: 1 rad/s, 25°C)

Concentration	G' (Pa) (Storage modulus)	G" (Pa) (Loss modulus)	Tanð (Yield	γ_L (Pa) strain) (flow po	γ_{f} (Pa) int strain)
0.3% 0.5% 1%	8.27 ± 0.68 19.55 ± 0.41 28.48 ± 0.03	$\begin{array}{c} 6.98 \pm 0.38 \\ 15.51 \pm 0.44 \\ 20.72 \pm 0.12 \end{array}$	$\begin{array}{c} 0.84 \pm 0.17 \\ 0.79 \pm 0.52 \\ 0.72 \pm 0.79 \end{array}$	$\begin{array}{c} 0.317 \pm 0.41 \\ 0.464 \pm 0.78 \\ 1.12 \pm 0.04 \end{array}$	$\begin{array}{c} 0.464 \pm 0.85 \\ 0.682 \pm 0.41 \\ 1.46 \pm 0.79 \end{array}$

امولسیون میباشد. زمانی که تانژانت افت کمتر از ۱ باشد، رفتار الاستیک غالب است، در حالی که مقادیر تانژانت افت بالاتر از ۱ نسبت مدول ویسکوز به مدول الاستیک، تانژانت افت (tanδ) نامیده میشود که روشی برای ارزیابی رفتار ویسکوالاستیک

نشان دهنده رفتار ویسکوز میباشد. مقادیر تانژانت افت بین ۱/۰ و ۱ به این معنی است که امولسیونها ژل واقعی دارند [۸]. ساختاری بین یک بیوپلیمر با غلظت بالا و ژل واقعی دارند [۸]. همان طور که در جدول ٤ نیز مشاهده میگردد، مقادیر تانژانت افت امولسیونها با مقادیر صمغ ۲/۰، ۵/۰ و ۱٪ وزنی – حجمی به ترتیب ۸/۰، ۹/۰ و ۲/۰ میباشد که کمتر از ۱ و بیشتر از ۱/۰ است که نشان میدهد این امولسیونها دارای رفتار الاستیک میباشند و قابلیت تشکیل ژل ضعیف را دارند که رفتار معمول امولسیونهای حاوی هیدروکلوئید است [۸]. با افزایش درصد کرنش، مقادیر 'G و "G کاهش پیدا کرده و برهمکنشهای موجود در ساختار جامدگون امولسیون شکسته میشود که در شکلهای ۳ و ٤ نشان داده شده است.



Fig 3 Strain sweep profile of emulsions containing PMS gum for elastic modulus (G') changes with different concentrations (Angular frequency: 1 rad/s, 25°C)





Fig 4 Strain sweep profile of emulsions containing PMS gum for loss modulus (G") changes with different concentrations (Angular frequency: 1 rad/s,25°C)

۳-۲-۲ آزمون فرکانس متغیر

آزمون روبش فرکانس، رایج ترین آزمون نوسانی است. در این آزمون، دامنه نوسان تنش یا کرنش ورودی ثابت نگه داشته می-شود، در حالی که فرکانس افزایش داده می شود. آزمون روبش فرکانس برای بررسی اثر افزودنی های مختلف (برای مثال، هیدروکلوئیدها) و اثر فرآیندهای مختلف (برای مثال، همزدن و گرمایش) بر تغییر رفتار ویسکوالاستیک مواد به کار می رود. نتایج آزمون فرکانس متغیر امولسیون های حاوی مقادیر مختلف صمغ دانه بارهنگ (۰/۰، ۵/۰ و ۱٪ وزنی – حجمی) در مقدار کرنش ثابت (۰/۰۱ ٪) و دمای ۲۵ درجه سانتی گراد در نمودارهای ۵، ۲ و ۷ نشان داده شده است. پارامترهای حاصل از آزمون فرکانس متغیر در جدول ۵ آورده شده است.

[Downloaded from fsct.modares.ac.ir on 2024-04-27]

Table 5 Frequency sweep parameters of emulsions containing PMS gum (Angular frequency = 0.1 - 100%, strain%: 0.01%, 25° C)

Concentration	G' (Pa)	G" (Pa)	Tanð	η [*] (Pa.s)	Slope of η [*] -f
0.3%	32.85 ± 0.74	22.00 ± 0.14	0.66 ± 0.41	5.67 ± 0.35	-0.58 ± 0.12
0.5%	39.85 ± 0.41	25.50 ± 0.79	0.63 ± 0.79	6.81 ± 0.46	-0.63 ± 0.78
1%	48.85 ± 0.69	27.92 ± 0.08	0.60 ± 0.88	9.26 ± 0.05	-0.75 ± 0.09

این قابلیت با افزایش مقدار صمغ، افزایش مییابد. آزمون فرکانس متغیر چهار نوع سیستم را میتواند شناسایی کند: محلولهای رقیق، محلولهای غلیظ، ژلهای ضعیف و ژلهای قوی. برای ژلهای ضعیف، در محدوده فرکانس اعمال شده، مقدار مدول مقادیر مدول الاستیک ('G) امولسیونها در محدوده فرکانس اعمال شده (۱۰۰ – ۰/۱ هرتز) بالاتر از مدول ویسکوز ("G) میباشد و هیچ نقطه تقاطعی مشاهده نمی گردد. در نتیجه، میتوان گفت همه امولسیونها دارای قابلیت تشکیل ژل ضعیف هستند که



Fig 6 Frequency sweep profile of emulsions containing PMS gum for elastic modulus (G') and viscous modulus (G") for 0.5% concentration (Strain: $0.01\%, 25^{\circ}$ C)



Fig 7 Frequency sweep profile of emulsions containing PMS gum for elastic modulus (G') and viscous modulus (G'') for 1% concentration (Strain ... یکی دیگر از پارامترهای مورد بررسی در آزمون فرکانس متغیر، مدول کمپلکس (G') میباشد که از نسبت تنش حداکثر به کرنش حداکثر در آزمون نوسانی به دست میآید. مدول کمپلکس، سفتی کلی را نشان میدهد که شامل سفتی الاستیک و سنکوزیته کمپلکس (G) به فرکانس، کلی ماده مورد نظر است. مقادیر ویسکوزیته کمپلکس امولسیون - ویسکوزیته کمپلکس (می به دست میآید و معیاری از سفتی مادی مادی مورد نظر است. مقادیر ویسکوزیته کمپلکس امولسیون - می ماده مورد نظر است. مقادیر ویسکوزیته کمپلکس امولسیون - می ماده مورد نظر است. مقادیر ویسکوزیته کمپلکس امولسیون - می ماده مورد نظر است. مقادیر ویسکوزیته کمپلکس امولسیون مولی ماده مورد نظر است. مقادیر ویسکوزیته کمپلکس امولسیون مولی ماده مورد نظر است. مقادیر ویسکوزیته کمپلکس امولسیون مولی مولی می دانه بارهنگ با افزایش فرکانس، کاهش پیدا می کند که نشان دهنده رفتار غیر نیوتنی و روان شوندگی با برش مولی سیونها میباشد. همان طور که در جدول ۵ نیز مشاهده می امولی می دانه ماده مور که در جدول ۵ نیز مشاهده می امولی می داخلی ماده می به میباشد.

الاستیک ('G) همواره بیشتر از مدول ویسکوز (''G) است و هر دو مدول وابسته به فرکانس هستند. تفاوت ژلهای قوی و ضعيف در اين است كه مدولها در ژل قوى وابسته به فركانس نیستند. در محلولهای رقیق در محدوده فرکانس مورد مطالعه، مدول ويسكوز ("G) بزرگتر از مدول الاستيک (G') است و مدولها در فرکانس،های بالاتر به هم نزدیک میشوند، اما در محلولهای غلیظ، در فرکانس های پایین مقدار مدول الاستیک (G') کمتر از مدول ویسکوز (G') است و در میانه محدوده فركانس اعمالي يكديگر را قطع ميكنند. محل تقاطع دو مدول به ساختار مولكولي، وزن مولكولي و غلظت بستكي دارد [٤٩]. مقادير مدول الاستيک و ويسکوز به دست آمده در آزمون فركانس متغير با مقاير حاصل از آزمون كرنش متغير مطابقت كامل دارد. مقادير تانژانت افت حاصل از نسبت مدول ويسكوز به مدول الاستيك امولسيونهاي حاوى مقاير متفاوت صمغ شامل ۰/۳، ۰/۳ و ۱٪ وزنی – حجمی به ترتیب ۰/۳۲، ۳۲/۰ و ۰/۰۰ به دست آمد که نشان دهنده توانایی آنها در تشکیل ژل ضعیف مىباشد.



Fig 5 Frequency sweep profile of emulsions containing PMS gum for elastic modulus (G') and viscous modulus (G") for 0.3% concentration (Strain: 0.01%, 25°C)

 $G'' = k'' \times \omega^d$ گردد، مقادیر ویسکوزیته کمپلکس امولسیونهای با مقدار صمغ (17) ۱٪ وزنی – حجمی (۹/۲۶ Pa.s) بالاتر از سایر امولسیونها با که در آن ۵ فرکانس نوسانی است، b و d شاخص های قانون مقادیر ۲/۸۱ Pa.s برای مقدار صمغ ۰/۵٪ و ۵/۲۷ Pa.s برای توان در مدول الاستیک و ویسکوز میباشند. برای ژل کووالانے سی مقدار صمغ ۲/۰ ٪ میباشد. (وابستگی کم به فرکانس)، b=0 است، در حالی که برای یک ژل مقدار شیب نمودار ویسکوزیته کمپلکس (*n) در مقابل فرکانس فيزيکي، 0 < b است. در مقادير b نزديک به ۱، سيستم به زاویهای (۵) یکی از روشهای مهم تعیین قدرت ژل است. صورت یک ژل ویسکوز رفتار میکند [٥١]. بنابراین در مقادیر b مقادیر بالای این شیب نشان دهنده رفتار الاستیک (ژل) امولسیون و d نزدیک به صفر، مدول الاستیک و ویسکوز با فرکانس تغییر مورد بررسی است که این امر خود به پارامترهای متفاوتی از نمي کنند جمله غلظت هيدروكلوئيد به عنوان پايدار كننده در امولسيون و الاستيسيته بالاي ساختار را نشان مي دهند [٩]. همان طور كه بستگی دارد. لازم به ذکر است شیب نمودار ویسکوزیته کمپلکس در جدول شماره ٦ مشاهده می شود، مقادیر b و d امولسیون ها – فرکانس زاویهای نزدیک به ۰/۸– بیانگر یک ژل ضعیف پلی-با مقدار صمغ ۰/۳، ۰/۵ و ۱٪ وزنی – حجمی با افزایش غلظت ساکاریدی است که توسط در هم تنیده شدن و تداخل زنجیره-کاهش مییابد. پایینترین مقدار b مربوط به امولسیونهای با های حلقه تصادفی پلیساکاریدها حاصل می شود [٥٠]. مقادیر مقدار شیب نمودار ویسکوزیته کمپلکس – فرکانس زاویهای برای صمغ ۱٪ وزنی – حجمی می باشد که 0.01%, 25°C) امولسیون،های حاوی صمغ دانه بارهنگ با مقادیر صمغ ۰/۳، ۰/۰ تصديق كننده نتايج به دست آمده در آزمون فركانس متغير و و ۱٪ وزنی – حجمی به ترتیب ۰/۵۸ و ۰/۱۰ و ۰/۷۰ به کرنش متغیر در ارتباط با توانایی این امولسیونها برای تشکیل ژل دست آمد که نشان دهنده قابلیت تشکیل ژل ضعیف توسط پایدار است. نتایج آزمون فرکانس متغیر به دست آمده توسط امولسيونها است. سماواتی و همکاران (۲۰۱۲) روی امولسیونهای حاوی صمغ وابستگی بین مدول الاستیک ('G) و مدول ویسکوز ("G) با تراگاکانت نشان از وابستگی مقادیر مدول الاستیک و ویسکوز به فرکانس را می توان با استفاده از قانون توان توجیه کرد که به فرکانس داشت و چون مقادیر مدول ویسکوز بیشتر از مدول صورت زير است: الاستیک بود، این امولسیونها به عنوان امولسیونهای رقیق در

(17)

 $G' = k' \times \omega^b$

T	Table 6 Power law parameters calculated for the G' and G" of emulsions containing PMS gum at					
fraguency sween test						

نظر گرفته شدند [٤٠].

nequency sweep test							
Concentration		$G' = a\omega^b$			$G'' = c\omega^d$		
	b	R^2	RMSE	d	R^2	RMSE	
0.3%	0.238	0.965	0.593	0.218	0.962	0.543	
0.5%	0.216	0.994	1.546	0.192	0.915	1.483	
1%	0.171	0.955	2.692	0.136	0.905	1.771	

برشی پایا میباشد و نشان دهنده عدم تبعیت از قانون کوکس – مرز است که در نمودارهای ۸ (قسمت a,b,c) مشاهده می شود. براساس قانون کوکس – مرز، منحنی ویسکوزیته کمپلکس (*η) در برابر فرکانس (ω) با منحنی ویسکوزیته جریان پایا (ηa) در برابر سرعت برشی (γ) رابطه دارد [۵۲]. در همه امولسیونهای مورد بررسی، مقادیر ویسکوزیته کمپلکس بیشتر از ویسکوزیته



Fig 8 Cox – Merz plots of complex viscosity against apparent viscosity for emulsions containing PMS gum (0.3, 0.5 and 1% w/v)

معادلات کوکس – مرز برای امولسیونهای با ساختار مارپیچ نامنظم و تصادفی و دارای ساختار یکنواخت مانند محلولهای رقیق نشاسته، محلول دکستران غلیظ، صمغ دانه خرنوب، گوار و پکتین کم متوکسیل که حالت ویسکوالاستیک مایع دارند، برازش

خوبی دارند. انحراف از معادله فوق معمولاً در نتیجه وجود برهم-کنشهای قوی و دامنه بلند بین زنجیرها و وجود خواص الاستیک بالا در سیالات ویسکوالاستیک است و میتواند ناشی از پدیدههایی مانند ساختار میلهای سفت و منظم در هیدروکلوئید، وجود ساختار ناهمگون در هیدروکلوئید، تشکیل ساختار ژل و توده شدن قطرات در امولسیون باشد [۵۳،۵۲،۱۱۹]

٤- نتیجه گیری کلی

در این مقاله، خواص رئولوژیکی پایا و دینامیک امولسیونهای حاوی مقادیر مختلف صمغ دانه بارهنگ (۲/۳، ۵/۰ و ۲٪ وزنی – حجمی) مطالعه شد. نتایج آزمونهای خواص برشی پایا نشان داد که برای برازش دادههای تنش برشی – سرعت برشی، مدل هرشل بالکلی، دادههای سرعت برشی – ویسکوزیته ظاهری، مدل کارائی و برای دادههای سرعت برشی – زمان، مدل تئو – بوگر به عنوان مدلهای بهتر انتخاب شدند. همه امولسیونهای مورد بررسی رفتار روان شوندگی با برش را از خود نشان دادند. متغیر و کرنش متغیر نشان داد که همه امولسیونها دارای رفتار الاستیک (جامدگون) بودند و توانایی تشکیل ژل ضعیف را داشتند که این توانایی با افزایش مقدار صمغ، بیشتر شد. به طور امولسیونها گردید که این پایداری با افزایش مقدار صمغ و به امولسیونها گردید که این پایداری با افزایش مقدار صمغ و به دنبال آن، افزایش ویسکوزیته، افزایش یافت.

٥- منابع

- Shao, P., Ma, H., Zhu, J., & Qiang, Q. (2017). Impact of ionic strength on physicochemical stability of o/w emulsions stabilized by *Ulva fasciata* polysaccharide. Food Hydrocolloids, 69, 202 209.
- [2] Desplanques, S., Renou, F., Grisel, M., & Malhiac, C. (2012). Impact of chemical composition of xanthan and acacia gums on the emulsification and stability of oil in water emulsions. Food Hydrocolloids, 27, 401 – 410.
- [3] Naji, S., Razavi, S.M.A., & Karazhiyan, H. (2012). Effect of thermal treatments on functional properties of cress seed (Lepidium)

- [14] Gigli, L., Gamier, C., & Piazza, L. (2009). Rheological behaviour of low – methoxyl pectin gels over an extended frequency window. Food Hydrocolloids, 23, 1406 – 1412.
- [15] Rafe, A., & Razavi, S.M.A. (2013). Dynamic viscoelastic study on the gelation of basil seed gum. International Journal of Food Science and Technology, 48, 556 – 563.
- [16] Alghooneh, A., Razavi, S.M.A., & Behrouzian, F. (2017). Rheological characterization of hydrocolloids interaction: A case study on sage seed gum – xanthan blends. Food Hydrocolloids, 66, 206 – 215.
- [17] Alizadeh Behbahani, B., Tabatabaei Yazdi, F., Shahidi, F., Hesarinejad, M., Mortazavi, S., & Mohebbi, M. (2016). *Plantago major* seed mucilage: Optimization of extraction and some physicochemical and rheological aspects. Carbohydrate Polymers, 155, 68 77.
- [18] Naji Tabasi, S., & Razavi, S.M.A. (2016). New studies on basil (*Ocimum bacilicum* L.) seed gum: Part 2 – Emulsifying and foaming characterization. Carbohydrate Polymers, 149, 140 – 150.
- [19] Silva, C., Torres, M.D., Chenlo, F., & Moreira, R. (2017). Rheology of aqueous mixtures of tragacanth and guar gums: Effects of temperature and polymer ratio. Food Hydrocolloids, 69, 293 300.
- [20] Chaharlang, M., & Samavati, V. (2015). Steady shear flow properties of *Cordia myxa* leaf gum as a function of concentration and temperature. International Journal of Biological Macromolecules, 79, 56 – 62.
- [21] Adeli, M., & Samavati, V. (2015). Studies on the steady shear flow behaviour and chemical properties of water – soluble polysaccharide from *Ziziphus lotus* fruit. International Journal of Biological Macromolecules, 72, 580 – 587.
- [22] Razavi, S.M.A., Taheri, H., & A. Quinchia, L. (2011). Steady shear flow properties of wild sage (*Salvia macrosiphon*) seed gum as a function of concentration and temperature. Food Hydrocolloids, 25, 451 – 458.
- [23] Salehi, F., Kashaninejad, M., & Behshad,V. (2014). Effects of sugars and salts on rheological properties of Balangu seed

sativum) and xanthan gums: A comparative study. Food Hydrocolloids, 28, 75 – 81.

- [4] Simas Tosin, F.F., Barraza, R.R., Petkowicz, C.L.O., Silveira, J.L.M., Sassaki, G.L., Santos, E.M.R., Gorin, P.A.J., & Iacomini, M. (2010). Rheological and structural characteristics of peach tree gum exudates. Food Hydrocolloids, 24, 486 – 493.
- [5] Buffo, R.A., Reineccius, G.A., & Oehlert, G.W. (2001). Factors affecting the emulsifying and rheological properties of gum *Acacia* in beverage emulsions. Food Hydrocolloids, 15, 53 – 66.
- [6] Vianna Filho, R., Petkowicz, C., & Silveira, J. (2013). Rheological characterization of O/W emulsions incorporated with neutral and charged polysaccharides. Carbohydrate Polymers, 93, 266 – 272.
- [7] Samuelsen, A. (2000). The traditional uses, chemical constituents and biological activities of *Plantago major L*. A review. Journal of Ethnopharmacology, 71, 1 21..
- [8] Razmkhah, S., Razavi, S.M.A., & Mohammadifar, M. (2017). Dilute solution, flow behaviour, thixotropy and viscoelastic characterization of cress seed (*Lepidium sativum*) gum fractions. Food Hydrocolloids, 63, 404 413.
- [9] Naji Tabasi, S., & Razavi, S.M.A. (2015). New studies on basil (*Ocimum basilicum* L.) seed gum: Part 3 – Steady and dynamic shear rheology. Food Hydrocolloids, 1, 1 – 8.
- [10] Razavi, S.M.A., Alghooneh, A., Behrouzian, F., & Cui, S. (2016). Investigation of the interaction between sage seed gum and guar gum: Steady and dynamic shear rheology. Food Hydrocolloids, 60, 67 – 76.
- [11] Timilsena, Y., Adhikari, R., Kasapis, S., & Adhikari, B. (2015). Rheological and microstructural properties of chia seed polysaccharide. International Journal of Biological Macromolecules, 81, 991 – 999.
- [12] Karazhiyan, H., Razavi, S.M.A., Phillips, G.O., Fang, Y., Al-Assaf, S., Nishinari, K., & Farhoosh, R. (2009). Rheological properties of *Lepidium sativum* seed extract as a function of concentration, temperature and time. Food Hydrocolloids, 23 (8), 2062 – 2068.
- [13] Mills, P.L., & Kokini, K.E. (1984). Comparison of steady shear and dynamic

- [35] Koocheki, A., Kadkhodaee, R., Mortazavi, S.A., Shahidi, F., & Taherian, A. (2009). Influence of *Alyssum homolocarpum* seed gum on the stability and flow properties of O/W emulsion prepared by high intensity ultrasound. Food Hydrocolloids, 23, 2416 – 2424.
- [36] Koocheki, A., Mortazavi, S.A., Shahidi, F., Razavi, S.M.A., & Taherian, A. (2009). Rheological properties of mucilage extracted from *Alyssum homolocarpum* seed as a new source of thickening agent. Journal of Food Engineering, 91, 490 – 496.
- [37] Sadar, L.N. (2004). Rheological and textural characteristics of copolymerized hydrocolloidal solutions containing curdlan gum.
- [38] Rao, M., & Kenny, J. (1975). Flow properties of selected food gums. Canadian Institute of Food Science and Technology Journal, 8, 142 – 148.
- [39] McClements, D.J. (2004). Food emulsions: principles, practices and techniques. CRC Press.
- [40] Samavati, V., Emam-Djomeh, Z., Mohammadifar, M.A., Omid, M., & Mehdinia, A. (2012). Application of rheological modeling in food emulsions. Iran Journal of Chemistry and Chemical Engineering, 31 (2), 71 – 83.
- [41] Krstonosic, V., Dokic, L., Nikolic, I., & Milanovic, M. (2015). Influence of xanthan gum on oil-in-water emulsion characteristics stabilized by OSA starch. Food Hydrocolloids, 45, 9 – 17.
- [42] Surh, J., Decker, E.A., & McClements, D.J. (2006). Influence of pH and pectin type on properties and stability of sodium-caseinate stabilized oil in water emulsions. Food Hydrocolloids, 20, 607 – 618.
- [43] Durairaj, R., Ekere, N.N., & Salam, B. (2004). Thixotropy flow behaviour of solder and conductive adhesive pastes. Journal of Materials Science: Materials in Electronics, 15 (10), 677 – 683.
- [44] Chandra, M.V., & Shamasundar, B.A. (2015). Rheological properties of gelatin prepared from the swim bladders of freshwater fish Catla catla. Food Hydrocolloids, 48, 47 – 54.

(*Lallemantia royleana*) gum. International Journal of Biological Macromolecules, 67, 16 - 21.

- [24] Koocheki, A., Taherian, A., & Bostan, A. (2013). Studies on the steady shear flow behaviour and functional properties of Lepidium perfoliatum seed gum. Food Research International, 50, 446 – 456.
- [25] Mizrahi, S., & Berk, Z. (1972). Flow behaviour of concentrated orange juice: Mathematical treatment. Journal of Texture Studies, 3, 69 79.
- [26] Song, K., Kim, Y., & Chang, G. (2006). Rheology of concentrated xanthan gum solutions: Steady shear flow behaviour. Journal of Fibres and Polymers, 7 (2), 129 – 138.
- [27] Costa, K.K.F.D., Garcia, M.C., O. Ribeiro, K., Soares Junior, M.S., & Caliari, M. (2016). Rheological properties of fermented rice extract with probiotic bacteria and different concentrations of waxy maize starch. LWT – Food Science and Technology, 72, 71 – 77.
- [28] Khounvilay, K., & Sittikijyothin, W. (2012). Rheological behaviour of tamarind seed gum in aqueous solutions. Food Hydrocolloids, 26, 334 – 338.
- [29] Rao, M.A. (1999). Rheology of fluid and semi-solid foods (Principles and Applications). Aspen publication.
- [30] Steffe, J.F. (1996). Rheological methods in food process engineering (second edition). Michigan, Freeman Press.
- [31] Figoni, P.I., & Shoemaker, C.F. (1983). Characterization of time dependant flow properties of mayonnaise under steady shear. Journal of Texture Studies, 14, 431 – 442.
- [32] Tiu, C., & Boger, D.V. (1974). Complete rheological characterization of time-dependant food products. Journal of Texture Studies, 5, 329 338.
- [33] Chen, Y., Zhang, J., Sun, H., & Wei, Z.
 (2014). Pectin from *Abelmoschus esculentus*: Optimization of extraction and rheological properties. International Journal of Biological Macromolecules, 70, 498 – 505.
- [34] Moreira, R., Chenlo, F., Torres, M.D., & Prieto, D.M. (2010). Influence of the particle size on the rheological behaviour of chestnut flour doughs. Journal of Food Engineering, 100, 270 277.

- [50] Morris, E.R. (1990). Shear-thinning of random coil polysaccharides: characterization by two parameters from a simple linear plot. Carbohydrate Polymers, 13, 85 96.
- [51] Hesarinejad, M.A., Koocheki, A., & Razavi, S.M.A. (2014). Dynamic rheological properties of *Lepidium perfoliatum* seed gum: effect of concentration, temperature and heating/cooling rate. Food Hydrocolloids, 35, 583 589.
- [52] Cox, W., & Merz, E. (1958). Correlation of dynamic and steady flow viscosities. Journal of Polymer Science, 28, 619 – 622.
- [53] Fang, Y., Takemasa, M., Katsuta, K., & Nishinari, K. (2004). Rheology of schizophyllan solutions in isotropic and anisotropic phase regions. Journal of Rheology, 48, 1147 – 1166.

- [45] Singla, N., Verma, P., Ghoshal, G. & Basu, S. (2013). Steady state and time dependent rheological behavior of mayonnaise (egg and eggless). International Food Research Journal, 20 (4), 2009 – 2016.
- [46] Steffe, J.F. (1996). Rheological methods in Food process engineering. Freeman Press.
- [47] Clark, A.H., & Ross Murphy, S.B. (1987). Structural and mechanical properties of biopolymer gels. In Biopolymers (pp. 57 192). Springer.
- [48] Mandala, I., Savvas, T., & Kostaropoulos, A. (2004). Xanthan and locust bean gum influence on the rheology and structure of a white model-sauce. Journal of Food Engineering, 64, 335 – 342.
- [49] Kutz, M. (2013). Handbook of farm, dairy and food machinery engineering. Academic Press.

Steady shear flow and dynamic rheology of the emulsions containing ultrasound-assisted extracted *Plantago major* seed gum

Niknam, R.¹, Ayaseh, A.^{2*}, Ghanbarzadeh, B.³

MSc Student, Department of Food Science and Technology, Faculty of Agriculture, University of Tabriz
 Assistant Professor, Department of Food Science and Technology, Faculty of Agriculture, University of Tabriz
 Professor, Department of Food Science and Technology, Faculty of Agriculture, University of Tabriz

(Received: 2017/12/19 Accepted: 2018/08/26)

The rheological properties of emulsions containing ultrasound-assisted extracted *Plantago major* seed gum with different concentrations (0.3, 0.5 and 1% w/v) were discussed in this paper. The results of steady shear flow experiments were categorized in three main groups: Shear rate – shear stress (fitted well with Herschel - Bulkley model), apparent viscosity – shear rate (fitted well with Carraeu model) and shear stress – time relationships (fitted well with Tiu - Bugar model). Models were selected due to their R² and RMSE values. The dynamic rheology experiment results including strain and frequency sweep demonstrated that all emulsions showed gel-like behavior which is resulted from more stable interactions and chains in the structure. Cox – Merz rule was applied to investigate the relationship between complex viscosity (η^*) as a function of frequency and apparent viscosity (η_a) as a function of shear rate in which the results considered that in all samples the complex viscosity was higher than apparent viscosity. Therefore, the PMS gum based emulsions did not obey this rule.

Key Words: *Plantago major* L. seed gum, Ultrasound-assisted extraction, Emulsion, Steady shear flow, Dynamic rheology

^{*} Corresponding Author E-Mail Address: ayaseh@tabrizu.ac.ir