

**PREDICTION MODEL FOR THE RHEOLOGICAL
BEHAVIOR OF COMPLEX EMULSIONS CONTAINING
SOYBEAN OIL WITH VARIABLE CONTENTS OF
PHOSPHOLIPIDES AND WATER♦**

**MODELE DE PREDICTION DU COMPORTEMENT
RHEOLOGIQUE POUR DES EMULSIONS COMPLEXES
A BASE D'HUILE DE SOJA AVEC UN CONTENU
VARIABLE DE PHOSPHOLIPIDES ET D'EAU**

I. Vintila^{1*}, A. Gavrus², C. Vizireanu¹, P. Alexe¹

*¹”Dunarea de Jos” University Galați, Food Science and Engineering
Faculty, Biochemistry-Technology Department,
111 Domneasca st., Galați, Romania*

*²INSA Rennes, Laboratoire de Genie Civil et Genie Mecanique,
20 Av des Buttes de Coesmes, 35043 Rennes Cedex, France*

*Corresponding author: vintilaiuliana@yahoo.com

Received: 04/02/2008

Accepted after revision: 24/03/2008

Abstract: The present paper research presents the validation of a mathematical model applied for the prediction of rheological behavior of the complex emulsions W/O type (water: 30%; crude, refined soybean oil: 70%). The rheological behavior was investigated for the emulsions realized with two types of industrial oils: S1-crude Soybean oil, S2-refined Soybean oil with different physical-chemical properties: 662 ppm phosphatides

♦ Paper presented at the fifth edition of: “Colloque Franco-Roumain de Chimie Appliquée – COFrRoCA 2008”, 25 – 29 June 2008, Bacău, Romania.

0.14% moisture, FFA-index 0.73, solvent insoluble impurities content 0.17% for S1; 50 ppm phosphatides, FFA-index 0.019, 0.015% moisture, solvent insoluble impurities content 0.004% for S2.

The mathematical model for the emulsions' rheological behavior prediction was correlated with the composition of the complex emulsions W/O with crude and refined soybean oils.

The parameters of the mathematical model were identified by the inverse analysis method based on the experimental rheological data values and was realized the validation of the theoretical mathematical model.

Keywords: *complex emulsions, crude soybean oil, refined soybean oil, rheological behavior, inverse analysis*

INTRODUCTION

Pendant le procédé technologique les huiles brutes et, en particulier, les émulsions de type W/O ont un comportement rhéologique variable dépendant de la composition de la matière première d'origine [1] et les paramètres technologiques [2]. Une partie des composés mineurs présents dans les huiles brutes ont un rôle de stabilisation des émulsions W/O [3]. La stabilité de ces émulsions est donnée de la présence dans le film interfacial des molécules d'eau dispersées et les composants ont un rôle émulsifiant [4]. Les propriétés rhéologiques ont une forte dépendance de la composition en acides gras de l'huile végétale, de la concentration en huile de l'émulsion W/O et de la concentration en phospholipides [5 - 6]. Les émulsions concentrées (eau dans l'huile) ont une stabilité optimale pour un contenu maximum de la phase dispersée de 30% [6]. Les propriétés technologiques et le degré de stabilité des émulsions dépendent de la taille des particules de la phase dispersée. Les triglycérides avec un niveau moyen de la longueur de la chaîne ($C_8 - C_{10}$) ont la plus grande miscibilité dans les émulsions de type W/O [7]. La stabilité de ces émulsions est moins importante dans le cas des émulsions avec des huiles fortement saturées. Leur stabilisation peut être assurée par la présence des acides gras libres et des fractions protéiques présentes dans les huiles brutes [1, 8]. Il est préférable que le support de formation et stabilisation des émulsions W/O soit réalisable uniquement en présence des composants naturels avec un rôle émulsifiant pour les huiles végétales [1]. Il est ainsi connu le fait que la lécithine avec un contenu réduit des phosphatidyles cholines (PC) a un rôle d'émulsifiant naturel avec un effet stabilisant [1]. La majorité des aliments inclut les huiles végétales ont un comportement rhéologique de type newtonien, ce qui se traduit par le fait que la contrainte de cisaillement reste constante en fonction de la vitesse de déformation [9 - 11].

Le but principal de cette étude est de définir un modèle de prédiction du comportement rhéologique pour les émulsions concentrées W/O obtenues à partir des huiles brutes et raffinées type soja qui ont un contenu variable en phospholipides et d'eau.

METHODOLOGIE EXPERIMENTALE

Les études expérimentaux de la rhéologie des émulsions d'huile dans l'eau sont fait avec l'huile de soja de l'entreprise Prutul Galați S.A. (Roumanie), brut et raffiné. Les émulsions concentrées type W/O avec 30% d'eau et 70% d'huile soja brut (S1 : phospholipides 662 ppm ; FFA 0.73 ; eau résiduelle 0.14% ; impuretés insoluble dans des solvants 0.17%) et raffiné (S2 : phospholipides 50 ppm ; FFA 0.19 ; eau résiduelle 0.015%, impuretés insoluble dans des solvants 0.004%) ont été crée avec un émulsioneur à haute vitesse.

Les 100 mL des émulsions E1 et E2 avec 70 mL d'huile S1 et S2 sont conditionnées par une chauffage a 60 °C dans un bain thermostaté pendant 2 minutes en deux étapes : dans la première étape, un demi d'eau (15 mL) a été émulsionné avec d'huile à 500 rpm en 3 minutes a 20°C; ensuite, dans la deuxième, la dernière demi d'eau (15 mL) a été émulsionnée à 20 °C, pendant 3 minutes à une vitesse de 750 rpm. Les émulsions ont ensuite été testées à la température de 20 °C et de 40 °C après 5 minutes de stabilisation thermique.

La viscosité des émulsions W/O a été déterminée avec un rhéomètre Bohlin digital plan-plan pour les émulsions stabilisées à 20 °C, respectivement 40 °C. La viscosité apparente a été déterminée pour des valeurs de la vitesse de déformation allant de 1 jusqu'à 100 s⁻¹.

RESULTATS ET DISCUSSIONS

Les rhéogrammes pour les émulsions avec l'huile de soja Brut (S1) respectivement raffiné (S2) à 20°C sont représentées dans les figures 1 et 2. Les émulsions ont un comportement non-newtonien avec des différences données par la composition en acides grasses de leur structure native triacylglicerodique, mais aussi en fonction du contenu des phospholipides et d'eau.

La viscosité des émulsions se considérablement réduite avec la vitesse de cisaillement, le comportement étant de type rhéofluidifiant (réduction progressive de la viscosité avec l'accroissement de l'action mécanique). Le profil triacylglicerolique et le contenu phospholipide avec un effet d'émulgateur détermine le degré de polydispersabilité : tendance d'association des molécules de la phase dispersée et la stabilité en temps des émulsions type W/O. L'huile raffiné de soja (S2) avec un contenu de 51-65% des acides grasses poly-non-saturés et un contenu rémanent de 50 ppm des phospholipides manifeste une comportement qui génère une émulsion moins stable qu'avec une huile brute (S1), où les composants mineurs (phospholipides, eau, sels minéraux) réduisent la tension superficielle entre les phases et la valeur du seuil de contrainte. Les émulsions avec une résistance réduite d'écoulement sont caractéristiques des huiles avec une forte viscosité et avec un contenu important des composants chimiques émulsionnantes. Les huiles avec un degré élevé de saturation en acides grasses de type triacylgliceroliques et les huiles brutes génèrent avec l'eau des émulsions concentrés et stables, avec un degré réduite de polydispersabilité, une grande mobilité des molécules de la phase dispersée et avec une viscosité réduite. Pour des faibles valeurs de la contrainte de cisaillement la structure tridimensionnelle stable des molécules de la phase dispersée n'est pas affectée et le comportement de l'émulsion est comparable avec celui d'un matériau solide. Si on

dépasse la valeur critique de la vitesse de cisaillement il est possible de créer des effets structuraux complexes, de désagrégation et d'élaboration des particules appartenant à la structure initiale stable. L'augmentation de la température de 20 °C à 40 °C accentue l'effet de diminution de la viscosité apparente pour un accroissement de l'action mécanique.

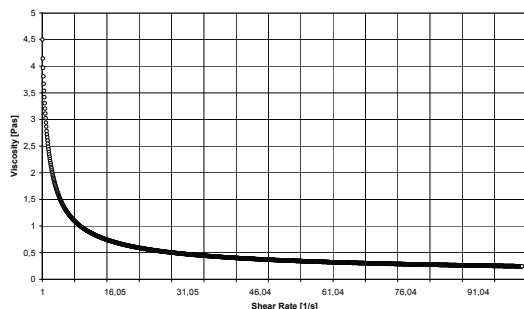


Figure 1. Rhéogramme des émulsions W/O avec l'huile brut de soja (S1) à 20°C

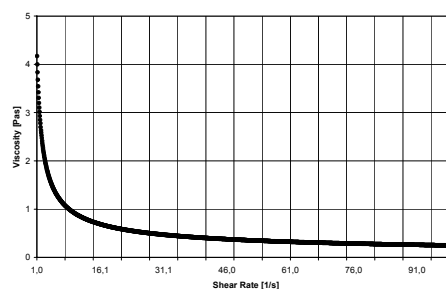


Figure 2. Rhéogramme des émulsions W/O avec l'huile raffinée de soja (S2) à 20°C

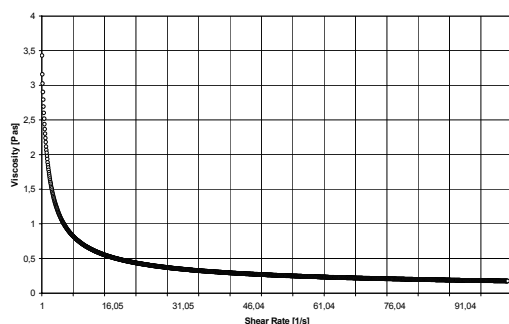


Figure 3. Rhéogramme des émulsions W/O avec l'huile brut de soja (S1) à 40 °C

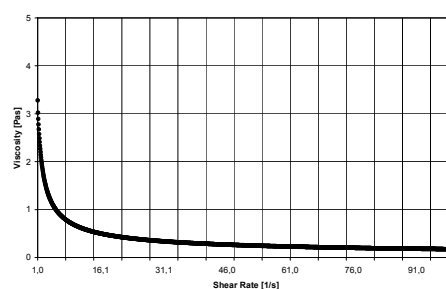


Figure 4. Rhéogramme des émulsions W/O avec l'huile raffinée de soja (S2) à 40 °C

Pour cette étude, le calcul de la viscosité apparente η est fait à partir de la contrainte de cisaillement τ (déterminé par le viscosimètre à partir du couple de cisaillement) en utilisant la relation :

$$\eta = \frac{\tau}{\dot{\gamma}} \quad (1)$$

où $\dot{\gamma}$ est la vitesse de cisaillement (shear rate).

Les Figures 3 et 4 donnent la variation de la viscosité avec la vitesse de cisaillement pour une température de 40 °C. On constate une réduction de la valeur de la viscosité. Ainsi pour une vitesse de 10 s⁻¹ la viscosité apparente pour l'émulsion de l'huile brut de soja (S1) est de 0,925 Pa.s à 20 °C et de 0,691 Pa.s à 40 °C. Pour l'émulsion de l'huile raffinée de soja (S2) la diminution est de 25 % (de 0,910 Pa.s à 0,668 Pa.s).

Afin de déterminer la loi de variation de la viscosité on utilise le modèle rhéologique de type Herschel-Bulkley défini par :

$$\tau = \tau_0 + K\dot{\gamma}^n \quad (2)$$

où τ_0 est le seuil de contrainte, K est la consistance et n est un coefficient.

L'identification des paramètres est fait en utilisant le principe d'analyse inverse réduit à une régression non-linéaire dans l'espace des contraintes mesurés et prédit par le modèle rhéologiques (Figure 5).

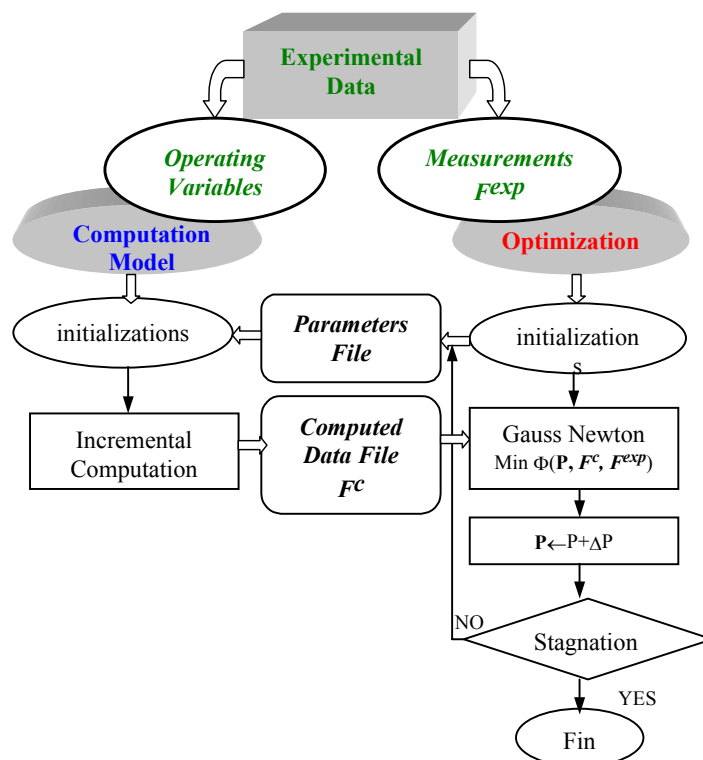


Figure 5. Principe d'identification des paramètres rhéologiques

L'avantage de cette procédure est qu'elle peut prendre en compte une très large diversité des modèles mathématiques avec des degrés de complexités plus importantes. Les résultats d'identification sont présentés dans le tableau 1.

Tableau 1. Valeurs des paramètres du modèle Herschel-Bulkley identifiés par analyse inverse

Emulsion de soja	T [° C]	τ_0 [Pa]	K [Pa/s ⁿ]	n
Brut (S1)	20	2.30	2.20	0.50
	40	1.70	1.73	0.48
Raffiné (S2)	20	2.10	2.07	0.51
	40	1.65	1.63	0.49

CONCLUSIONS

Les émulsionnes concentrées de type W/O formées avec des huiles de soja ont un comportement de type rhéofluidifiant. Le comportement de ce type est particulier pour chaque type d'huile végétal et il est fonction de la composition de la matière prime oléagineuse, de leur histoire thermique et des conditions du processus de formation de l'émulsion.

Les huiles raffinées de soja (S2) générant des émulsions de type W/O polydispersées, tandis que les huiles brutes (S1), par la présence des phospholipides, générant des émulsions stables en temps et sous l'action des forces mécaniques et thermiques externes ont des valeurs du seuil de contrainte moins importantes.

REFERENCES

1. Vintila, I.: *Tehnologia Uleiurilor Comestibile (Edible Oils Technology* in Romanian), **2003**, Ed. Didactică și Pedagogică, București;
2. Nielsen, S.S.: Rheological principles for food analysis in *Food analysis*, 2nd ed., Aspen Publishers, **1998**, 553–569;
3. Driscoll, D.F., Giampietro, K., Wichelhaus, D.P., Peterss, H., Nehne Niemann, W., et al.: Physicochemical stability assessments on lipid emulsions of varying oil composition, *Clinical Nutrition*, **2001**, 20, 151–157;
4. Tadros, T.: Application of rheology for assessment and prediction of the long-term physical stability of emulsions, *Advances in Colloids and Interface Science*, **2004**, 108–109, 227–258;
5. Rao, M.A.: Rheological behavior of processed fluid and semisolid foods, in *Rheology of fluid and semisolid foods: principles and applications* (Rao M.A. – editor), **1999**, 105–108, 244–254;
6. Quemada, D.: *Biorheology*, **2005**, 30, 253–265;
7. Ferguson, J., Kemblowski, Z.: *Applied Fluid Rheology*, Elsevier, Amsterdam, **1991**;
8. Krieger, I.J.: *Rheology*, **1990**, 34, 471–483;
9. Barringer, S., Ratanatriwong, P.: Rheometers, in: *Encyclopedia of Agricultural, Food, and Biological Engineering*, **2003**, Marcel Dekker, New York, 862–865;
10. Bhattacharya, S.N.: *Rheology: Fundamentals and Measurements*, Royal Melbourne Institute of Technology, Australia, **1997**;
11. Ma, L., Barbosa-Cánovas, G.V.: Review: Instrumentation for the Rheological Characterization of Foods, *Food Science and Technology International*, **1995**, 1, 3–17.