

**MODEL OF PREDICTION OF THE RHEOLOGICAL
BEHAVIOR FOR COMPLEX EMULSIONS OF THE
RAPESEED OIL WITH VARIABLE CONTENTS OF
FREE FATTY ACIDS AND WATER ♦**

**MODELE DE PREDICTION DU COMPORTEMENT
RHEOLOGIQUE POUR DES EMULSIONS COMPLEXES
DE L'HUILE DE COLZA AVEC UN CONTENU
VARIABLE DES ACIDES GRASSES LIBRES ET D'EAU**

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

¹*Université «Dunărea de Jos» Galați; Faculté de Science et Génie
d'Aliments, Galați, Roumanie*

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

*Corresponding author: vintilaiuliana@yahoo.com

Received: 15/05/2008

Accepted after revision: 19/06/2008

Abstract: The present paper research has realized the validation of a mathematical model applied for the prediction of rheological behavior of the complex emulsions type W/O water 30%-crude, refined rapeseed oil 70%. The rheological behavior were investigated for the emulsions realized with two types of industrial oils: C1 and C2 - crude and refined

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

rapeseed oil with different physical-chemical composition: 892 ppm phospholipids content, 1.09 FFA-index, 0.18% moisture, impurities insoluble in solvents 0.12% for C1; 50 ppm phospholipids content, 0.10 FFA-index and 0.020% moisture for C2.

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

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

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

INTRODUCTION

Pendant le procédé technologique les huiles brutes et, en particulier, les émulsions de type W/O ont une comportement rhéologique variable dépendant de la composition de la matière première d'origine [1, 2] et les paramètres technologiques [3]. Une partie des composés mineurs présentent dans les huiles brutes ont une rôle de stabilisation des émulsions W/O [4]. La stabilité des ces émulsions est donné de la présence dans le film interfacial des molécules d'eau dispersés et les composantes ont une rôle emulgateur [5]. Les propriétés rhéologiques ont une forte dépendance de la composition en acides gras de l'huile végétale, de la concentration en huile de l'emulsion W/O et de la concentration en phospholipides [6, 7]. Les émulsions concentrées (eau dans l'huile) ont une stabilité optimale pour un contenu maxime de la phase dispersée de 30% [8]. Les propriétés technologiques et le degré de stabilité des émulsions dépendent de la taille des particules de la phase dispersée [9]. Les triglycérides avec un niveau moyen de la longueur de la chaîne (C8 - C10) ont la plus grande miscibilité dans les émulsions de type W/O [10]. La stabilité de ces émulsions et moins importante dans le cas des émulsions avec des huiles fortement saturés [11]. Leur stabilisation peut être assuré par la présence des acides gras libres et des fractions protéiques présentent dans les huiles brutes [7, 12]. Il est préférable que le support de formation et stabilisation des émulsion W/O soit réalisable uniquement en présence des composants naturelles avec un rôle emulgateur pour les huiles végétales [7]. Il est ainsi connu le fait que la lécithine avec un contenu réduit des phosphatidiles cholines (PC) à un rôle d'emulgateur naturel avec un effet stabilisant [7]. La majorité des aliments inclusive les huiles végétales ont un comportement rhéologique de type newtonien [7], ce qui se traduit par le fait que la contrainte de cisaillement reste constante en fonction de la vitesse de déformation [14-16].

Le but principal de cette étude est de définir un modèle de prédiction du comportement rhéologiques pour les émulsions concentrés W/O obtenues à partir des huiles brutes et raffinés type colza qui ont un contenu variable en acides grasses libres et l'eau.

MATERIAUX ET METHODES

La travaux scientifique de rhéologiques des émulsions d'huile dans l'eau sont fait avec l'huile de colza de l'entreprise Prutul Galați S.A. (Roumanie), brut et raffiné. Les émulsions concentrées type W/O avec 30% l'eau et 70% de l'huile de colza brut (C1: phospholipides 892 ppm; FFA 1,09; l'eau résiduelle 0,18% ; impuretés insoluble dans l'essence 0,12%) et raffiné (C2: phospholipides 50 ppm; FFA 0,10; l'eau résiduelle 0,020%) ont été crée dans une émulsionateur à haute vitesse.

100 mL des émulsions E1 et E2 avec 70 mL l'huile C1 et C2 conditionner par chauffage a 60 °C dans un bain thermostaté pendant 2 minutes ont a été crée dans une programme d'émulsionnée en deux étapes: dans la première étape, un demi de l'eau (15 mL) a été émulsionné à 20 °C avec l'huile à 500 tpm en 3 minutes; ensuite, dans la deuxième fois, la dernière demi de l'eau (15 mL) a été émulsionnée à 20 °C, pendant 3 minutes à une vitesse de 750 tpm. Les émulsions restées à la température de chambre et dans la de 40 °C pendant 5 minutes et, après, sont fait des essai expérimentaux dans émulsions frais.

La viscosité des émulsions W/O a été déterminé avec un rhéomètre Bohlin digital plan-plan (figure 1) pour le émulsions stabilisées a 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.



Figure 1. Viscosimetre type Bohlin 88

RESULTATS ET DISCUSSIONS

Les rhéogrammes pour les émulsions avec l'huile de colza brut (C1) respectivement raffiné (C2) à 20 °C sont représentées dans les figures 2 et 3. 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 acides libre grasses, 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 en acides libre grasses et phospholipide avec un effet d'emulgateur détermine le degré de polydispersabilité: tendance d'association des molécules de la phase dispersée et la stabilité en temps des émulsions type W/O.

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 (C1).

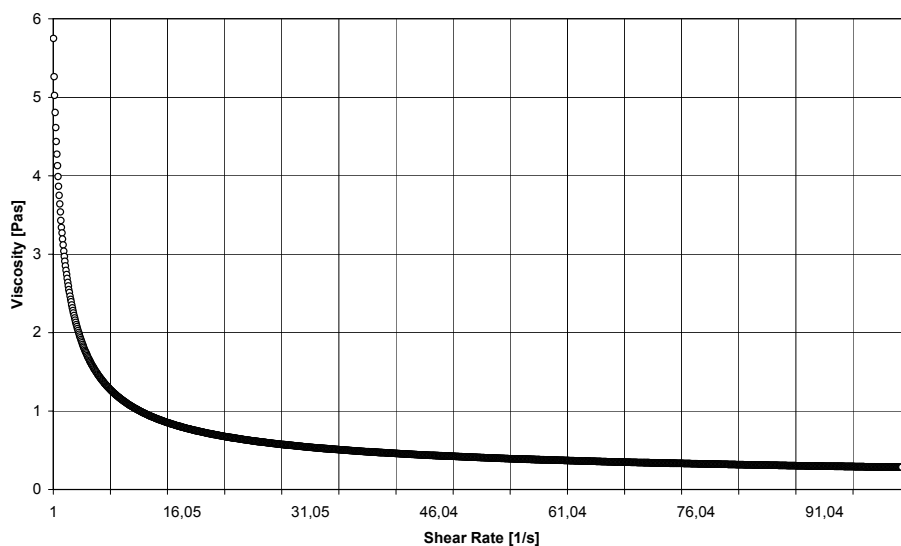


Figure 2. Rhéogramme des émulsions W/O avec l'huile brut de colza (C1) à 20 °C

Les huiles avec un degré élevé de saturation en acides grasses de type triacylglicériques et les huiles brutes génèrent avec l'eau des émulsions concentrées et stables, avec un degré réduite de polydispersabilité, une grande mobilité des molécules de la phase dispersée et avec une viscosité réduite. 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.

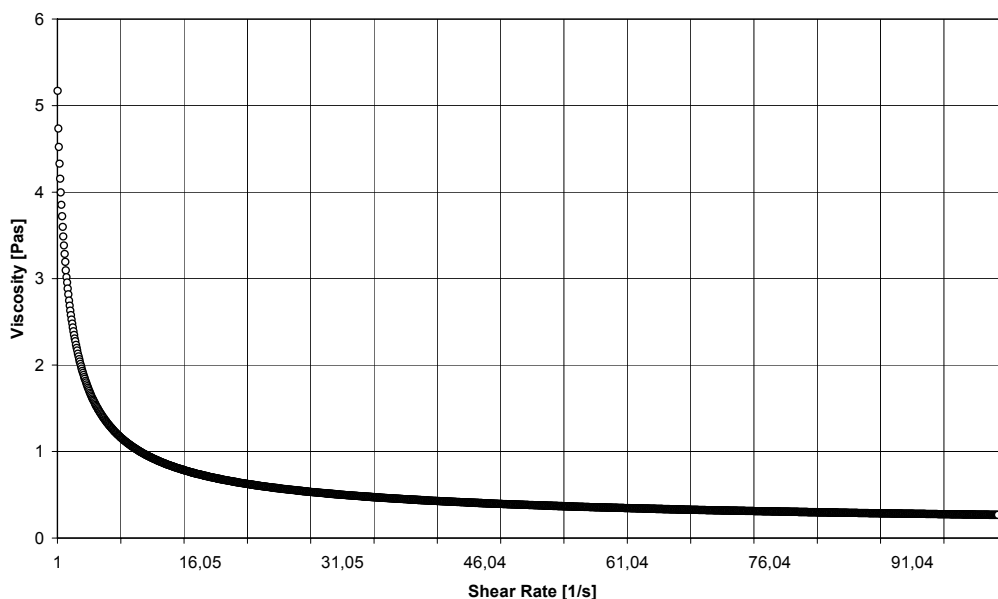


Figure 3. Rhéogramme des émulsions W/O avec l'huile raffiné de colza (C2) à 20 °C

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 4 et 5 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 colza (C1) est de 1,070 Pa.s à 20 °C et de 0,840 Pa.s à 40 °C. Pour l'émulsion de l'huile raffinée de colza (C2) la diminution est de 24 % (de 0,980 Pa.s à 0,728 Pa.s).

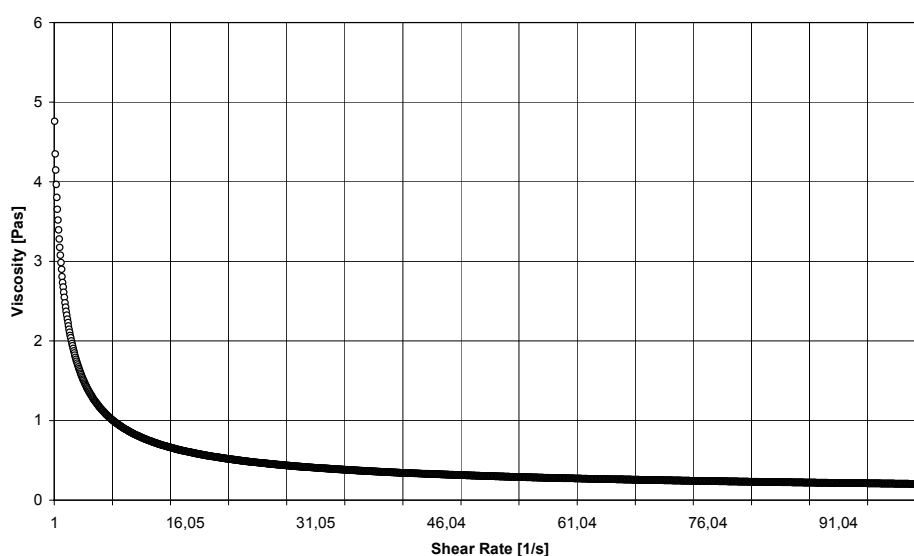


Figure 4. Rhéogramme des émulsions W/O avec l'huile brut de colza (C1) à 40 °C

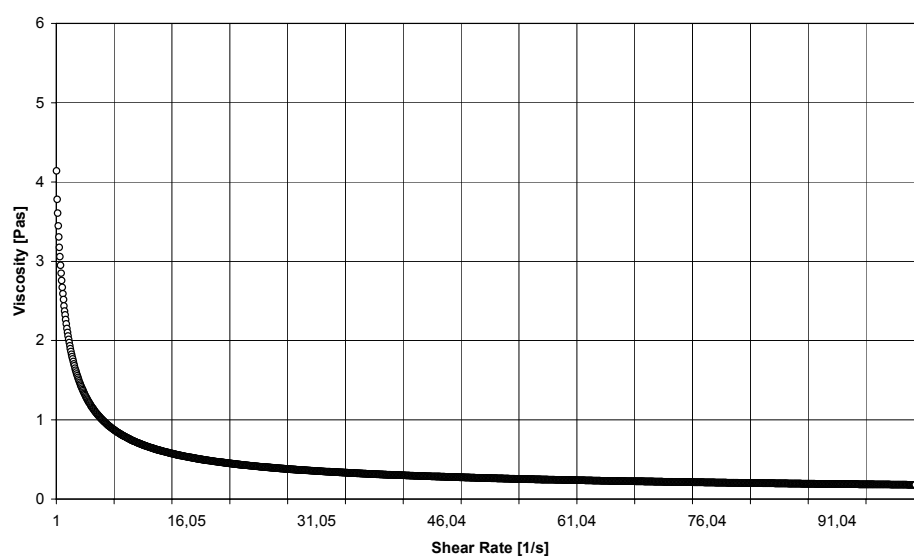


Figure 5. Rhéogramme des émulsions W/O avec l'huile raffiné de colza (C2) à 40 °C

Afin de déterminer la loi de variation de la viscosité on utilise le modèle rhéologique de type Herschel-Buckley 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 6).

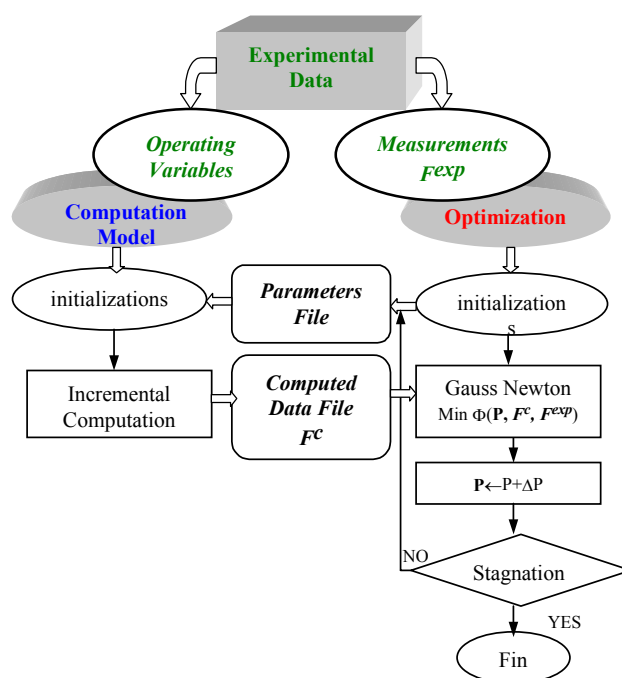


Figure 6. Principe d'identification des paramètres rhéologiques

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 d'huile de colza	T [°C]	τ_0 [Pa]	K [Pa.s ⁻ⁿ]	n
brut (C1)	20	3,80	1,95	0,55
	40	3,18	1,58	0,52
raffiné (C2)	20	3,40	1,77	0,56
	40	2,82	1,32	0,53

CONCLUSIONS

La mesure des propriétés rhéologiques des émulsions permet de prévoir leur comportement mécanique au cours des différentes étapes de l'élaboration de l'aliment. Les émulsions concentrées de type W/O ont un comportement de type rhéofluidifiant, c'est-à-dire qu'elle ont la propriétés réversible de ce fluidifier progressivement lorsqu'ils sont soumis à des action mécanique. Leur viscosité diminue en fonction de la action mécanique appliquée par l'extérieur. Après une période de repos, sa structure se désorganise peu à peu et sa viscosité apparente décroît avec le temps. Les émulsions du type W/O se définissent ensuite par leur possibilité de reformer leur structure quand on revient au repos après une période prolongée.

Dans le comportement rhéofluidifiant les mécanismes d'extraction ou de retour des particules vers leur position initiale ou d'équilibre locale dépend de paramètres de l'écoulement et de leur composition chimique. Les émulsions concentrées de type W/O formées avec l'huile brut de colza (C1) sont plus stables avec l'accroissement de la contrainte de cisaillement en comparaison avec les émulsions formées avec l'huile raffiné de colza (C2). L'augmentation de la température pendant l'action mécanique sur ces émulsions accentue le comportement de type rhéofluidifiant. L'huile de colza, avec un contenu élevé des acides grasses C6 - C12, génère des émulsions avec un degré plus important de miscibilité entre les phases, ce qui augmente leur stabilité avec le temps. L'effet de stabilisation est plus important si le contenu en acides gras libres de type C6 - C12 est plus élevé. L'eau libre joue le rôle d'amorçage de la formation d'un réseau tridimensionnelle stable dans l'émulsion concentrée. A partir d'un état de référence des émulsions complexé W/O on peut déterminer la loi d'évolution de la viscosité au cours du temps.

RÉFÉRENCES

1. Pal, R., Rhodes, E.J.: A novel viscosity correlation for non-Newtonian concentrated emulsions, *J. Colloid Interface Sci.*, **1985**, 107, 301;
2. Vintila, I.: *Edible Oils Technology*, **2003**, Ed. Didactică și Pedagogică, București;
3. Nielsen, S.S.: Rheological principles for food analysis, *Food analysis*, 2nd ed., Aspen Publishers, **1998**, 553–569;
4. 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;
5. 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;
6. Rao, M.A.: Rheological behavior of processed fluid and semisolid foods, *Rheology of fluid and semisolid foods: principles and applications* (M.A. Rao – ed.), **1999**, 105–108, 244–254;
7. Pal, R.: Scaling of relative viscosity of emulsions, *J. Rheol.*, **1997**, 41, 141;
8. Quemada, D., Johnsen, E.E., Førdedal, H., Urdahl, O.: A simplified experimental approach for measuring viscosity for water in crude-oil emulsions under flowing conditions, *Biorheology*, **2005**, 30, 253–265;

9. Pal, R.: Effect of droplet size on the rheology of emulsions, *AIChE J.*, **1996**, 42(11), 3181;
10. Ferguson, J., Kemblowski, Z.: *Applied Fluid Rheology*, Amsterdam, **1991**;
11. Pal, R., Viscosity– concentration equation for emulsions of nearly spherical drops, *J. Colloid Interface Sci.*, **2000**, 231, 168-175;
12. Krieger, I.: *J. Rheology*, **1990**, 34, 471-483;
13. Barringer, S., Ratanatriwong, P.: Rheometers, in: *Encyclopedia of agricultural, food, and biological engineering*, New York, **2003**, 862–865;
14. Bhattacharya, S.N.: *Rheology: fundamentals and measurements*, Royal Melbourne Institute of Technology, **1997**;
15. Ma, L., Barbosa-Cánovas, G.V.: Instrumentation for the rheological characterization of foods, *Food Science and Technology International*, **1995**, 1, 3-17.