



**Katholieke Universiteit Leuven**

**Faculteit Bio-ingenieurswetenschappen**

# **STRUCTURELE EN REOLOGISCHE KARAKTERISATIE VAN WORTEL- EN TOMATENSUSPENSIES**

Structural and rheological characterization of carrot and tomato suspensions

Promotoren:  
Prof. Dr. Ir. M. Hendrickx  
Departement Microbiële en Moleculaire Systemen  
Centrum voor Levensmiddelen- en Microbiële Technologie

Prof. Dr. Ir. P. Moldenaers  
Departement Chemische Ingenieurstechnieken  
Afdeling Toegepaste Reologie en Kunststoffverwerking

Masterproef voorgedragen  
tot het behalen van het diploma van  
Master in de bio-ingenieurswetenschappen:  
levensmiddelentechnologie

Tina Verrijssen

Juli 2011



Dit proefschrift is een examendocument dat na de verdediging niet meer werd gecorrigeerd voor eventueel vastgestelde fouten. In publicaties mag naar dit proefwerk verwezen worden mits schriftelijke toelating van de promotor, vermeld op de titelpagina.



**Katholieke Universiteit Leuven**

**Faculteit Bio-ingenieurswetenschappen**

# **STRUCTURELE EN REOLOGISCHE KARAKTERISATIE VAN WORTEL- EN TOMATENSUSPENSIES**

Structural and rheological characterization of carrot and tomato suspensions

Promotoren:  
Prof. Dr. Ir. M. Hendrickx  
Departement Microbiële en Moleculaire Systemen  
Centrum voor Levensmiddelen- en Microbiële Technologie

Prof. Dr. Ir. P. Moldenaers  
Departement Chemische Ingenieurstechnieken  
Afdeling Toegepaste Reologie en Kunststoffverwerking

Masterproef voorgedragen  
tot het behalen van het diploma van  
Master in de bio-ingenieurswetenschappen:  
levensmiddelentechnologie

Tina Verrijssen

Juli 2011

## Woord vooraf

Ik zou graag iedereen willen bedanken die mij hielp en steunde om dit eindwerk tot een goed einde te brengen.

In de eerste plaats gaat mijn dank uit naar mijn promotoren, Prof. M. Hendrickx en Prof. P. Moldenaers, om mij de kans te geven onderzoek te verrichten in het Laboratorium voor Levensmiddelentechnologie en in het Laboratorium voor Toegepaste Reologie en Kunststofverwerking. De ervaringen in de labo's waren zeer leerrijk en interessant.

Vervolgens wil ik mijn begeleidster Katlijn bedanken voor al de tijd die ze vrijmaakte voor mij, voor haar hulp in het labo en bij het verbeteren van mijn tekst en uiteraard voor de babbels tussendoor! Ook Ruth wil ik bedanken voor alle begeleiding en hulp in verband met de reologische testen. Dankjewel allebei om altijd klaar te staan, want zonder jullie zou ik vaak verdwaald zijn geweest.

Mijn medestudenten, in het bijzonder het fiesta-team, wil ik bedanken voor de geweldige sfeer in het labo, de babbels en de feestjes! Ik vond het super jullie (beter) te leren kennen. Verder wil ik ook de rest van het labo bedanken voor de gezellige sfeer en de dagelijkse hulp.

Mijn ouders wil ik bedanken voor alle kansen die ze me gaven om door te groeien tot de persoon die ik nu ben. Bedankt voor al jullie steun, hulp, positieve energie en verbeterwerk!

Als laatste zou ik al mijn vrienden en vriendinnen willen bedanken voor hun steun, voor het luisteren naar mijn frustraties en voor telkens dat duwtje in de rug te geven dat ik nodig had. Ook bedankt voor de superleuke ontspanningen, zowel 's middags (in de bar), 's avonds als in het weekend! Sommigen zou ik hier nog extra willen bedanken. Rut en Sophie, bedankt voor al jullie geduld, raad, steun en verbeterwerk. Kevin, Nele en Elien, bedankt om er altijd voor mij te zijn. Jullie aanmoedigen en enthousiasme hielpen mij door alle moeilijkheden heen. Ik kan mij geen betere vrienden wensen!

Bedankt allemaal,

Tina

## Samenvatting

In de industrie is het belangrijk de reologische eigenschappen van een groente- of fruitpuree te kunnen voorspellen en te kunnen optimaliseren door in te spelen op de structureigenschappen van de puree. Zo kan bijvoorbeeld gepoogd worden de verpomingsenergie, nodig in het productieproces en tijdens het transport van de puree, te minimaliseren door de structureigenschappen en op deze manier de reologische eigenschappen van de puree te veranderen. Door in te spelen op de structureigenschappen (hier partikeleigenschappen zoals de partikelconcentratie, -vorm en -grootte) van wortel- en tomatenpuree werd in deze masterproef een poging gedaan de relaties tussen deze structureigenschappen en de reologische eigenschappen vast te leggen om in de toekomst het reologische gedrag van groente- of fruitpures te kunnen bepalen, verklaren en voorspellen.

Eerst werd een geschikte parameter gezocht om de partikelconcentratie uit te drukken. Het pulppcentage bleek de beste parameter om deze concentratie weer te geven in zowel de wortel- als de tomatensuspensies, zodat de reologische eigenschappen telkens uitgedrukt werden in functie van het pulppcentage.

De partikelgrootteverdeling van wortel- en tomatensuspensies bleek onafhankelijk te zijn van het pulppcentage, maar afhankelijk van de gebruikte homogenisatiedruk tijdens de aanmaak van de suspensies. Het percentuele volume van grotere partikels steeg, terwijl het percentuele volume van kleinere partikels daalde bij de aanmaak van een puree op een lagere homogenisatiedruk.

Uit het microscopisch onderzoek bleken de fracties 40-80  $\mu\text{m}$  (bij wortels) en 80-125  $\mu\text{m}$  (bij tomaten) voornamelijk te bestaan uit celfragmenten, terwijl de andere fracties voornamelijk bestonden uit cellen en celclusters.

Uit rotationele en oscillatorische testen werden verschillende tendensen teruggevonden. Ten eerste bleken de wortelsuspensies en -pures pseudoplastisch of dilatant te zijn afhankelijk van de partikelgrootte en het pulppcentage, terwijl tomatensuspensies en -pures steeds pseudoplastisch gedrag vertoonden. Ten tweede bleek de vloeispanning te stijgen met een stijgend pulppcentage. Bovendien was de statische vloeispanning steeds groter dan de dynamische. De relatie tussen vloeispanning en partikelgrootte was moeilijk eenduidig vast te leggen, aangezien telkens meerdere factoren (zoals partikelgrootte, -vorm en partikelgrootteverdeling) samen de vloeispanning leken te beïnvloeden. Als laatste kon de structuur van zowel wortel- als deze van tomatenpures beschreven worden als een zwakke gel en steeg de netwerksterkte met stijgend pulppcentage.

## Abstract

In the industry, it is important to be able to predict the rheological behaviour of vegetable or fruit purées and to optimize this behaviour by influencing the structural properties. In such manner, there can be tried to minimize for example the energy necessary for the transportation of the purée by changing the structural properties and as such also the rheological properties of the purée. The goal of this master project is to uncover the relationships between these structural and rheological properties to be able to determine, explain and predict the rheological behaviour of vegetable or fruit purées.

First, an appropriate parameter was selected for the expression of the particle concentration. The pulp percentage appeared to be the best parameter to describe this concentration for carrot as well as tomato suspensions. Hence, the rheological properties are always expressed in function of the pulp percentage.

The particle size distribution of carrot and tomato suspensions seemed to be independent of the pulp percentage, but dependent of the homogenization pressure used during the making of the suspensions. When producing purée with a lower homogenization pressure, the volume of larger particles increased while the volume of smaller particles decreased.

Microscopic examination has illustrated that the fractions 40-80  $\mu\text{m}$  (for carrots) and 80-125  $\mu\text{m}$  (for tomatoes) are especially composed out of cell fragments, while the other fractions were mainly composed out of cells and cell clusters.

Rotational and oscillatory tests showed different tendencies. Firstly, carrot suspensions and purees seemed to be pseudoplastic or dilatant depending on the size of the particles and the pulp percentage, while tomato suspensions and purees always exhibited pseudoplastic behaviour. Secondly, the yield stress appeared to rise with an increasing pulp percentage. Moreover, the static yield stress was always higher than the dynamic yield stress. The relationship between yield stress and particle size was difficult to determine unambiguously since multiple factors (such as particle size, form and particle size distribution) seemed to influence the yield stress together. At last, the structure of carrot purées as well as tomato purées could be described as a weak gel and the network force seemed to rise with increasing pulp percentage.

## Lijst van gebruikte afkortingen en symbolen

AH <sub>2</sub>	Een fenol, aminofenol, diamine of ascorbaat
DM	<i>Degree of methylesterification</i> (veresteringsgraad)
DS	Droge stof
E	Elasticiteitsmodulus (Pa)
E <sub>a</sub>	Activeringsenergie (J mol <sup>-1</sup> )
G'	Opslagmodulus (Pa)
G''	Verliesmodulus (Pa)
GalA	D-galacturonzuur
HB	Herschel-Bulkley
HG	Homogalacturonan
HM	Hoge methoxylatiegraad
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	Waterstofperoxide
K	Consistentiecoëfficiënt (Pa s <sup>n</sup> )
LM	Lage methoxylatiegraad
LVE	Lineair visco-elastisch
n	<i>Flow behaviour index</i> (vloeiindex) (dimensieloos)
OH <sup>•</sup>	Hydroxylradicaal
PG	Polygalacturonase
PL	Pectaatlyase
PME	Pectinmethylesterase
Pulp%	Pulppercentage, partikelconcentratie (%)
RG I	Rhamnogalacturonan I
RG II	Rhamnogalacturonan II
ROH	Een alcohol
T	Absolute temperatuur (K)
γ	Vervorming (dimensieloos)
γ̇	Afschuifsnelheid (s <sup>-1</sup> )
δ	Fasehoek
η	Viscositeit (Pa s)
η <sub>s</sub>	Viscositeit van het medium (Pa s)
[η]	Intrinsieke viscositeit (dimensieloos)
μ <sub>pl</sub>	Plastische viscositeit (Pa s)



Lijst van gebruikte afkortingen en symbolen

$\sigma$	Afschuifspanning (Pa)
$\sigma_{o d}$	Dynamische vloeispanning (Pa)
$\sigma_{o s}$	Statische vloeispanning (Pa)
$\varphi$	Volumefractie (%)
$\omega$	Hoekfrequentie ( $\text{rad s}^{-1}$ )

# Inhoudstabel

<b>Woord vooraf</b> .....	I
<b>Samenvatting</b> .....	II
<b>Abstract</b> .....	III
<b>Lijst van gebruikte afkortingen en symbolen</b> .....	IV
<b>Inhoudstabel</b> .....	VI
<b>Inleiding</b> .....	XI
<b>Deel I Literatuurstudie</b> .....	1
<b>Hoofdstuk 1 Plantenstructuur</b> .....	2
1.1 De celwand als belangrijk celonderdeel voor de textuur van plantenweefsel .....	2
1.1.1 Functie .....	2
1.1.2 Opbouw en samenstelling .....	3
1.1.3 Pectine en het pectinenetwerk .....	5
1.2 Pectineconversies ter hoogte van de celwand met effect op de textuur van plantenweefsel .....	7
1.2.1 Enzymatische pectineconversies .....	7
1.2.1.1 Pectinmethylesterase (PME) .....	8
1.2.1.2 Polygalacturonase (PG) .....	9
1.2.1.3 Pectaatlyase (PL) .....	10
1.2.1.4 $\beta$ -galactosidase .....	11
1.2.1.5 Peroxidase .....	11
1.2.2 Chemische conversies .....	11
1.2.2.1 Zure hydrolyse .....	12
1.2.2.2 $\beta$ -eliminatie .....	12
1.2.2.3 Chemische onttestering .....	13
1.2.2.4 Hydroxylradicalen .....	13
1.3 Veranderingen in structuur tijdens de aanmaak van plantaardige suspensies uit weefsel ..	13
1.3.1 Structuur van plantaardige suspensies .....	13

1.3.1.1 Partikels .....	13
1.3.1.2 De serumfase .....	14
1.3.2 Effect van mechanische behandeling .....	14
1.3.2.1 Blenden .....	14
1.3.2.2 Hoge druk homogeniseren .....	15
1.3.3 Effect van thermische behandeling .....	15
<b>Hoofdstuk 2 Reologie</b> .....	<b>17</b>
2.1 Inleidende begrippen .....	17
2.1.1 Spanning .....	17
2.1.2 Vervorming .....	18
2.1.3 Visco-elasticiteit .....	18
2.2 Vloeigedrag van materialen .....	19
2.2.1 Newtoniaans .....	19
2.2.2 Niet-Newtoniaans .....	20
2.2.2.1 Pseudoplastisch en dilatant vloeigedrag .....	20
2.2.2.2 Vloeispanning .....	20
2.2.2.3 Tijdsafhankelijkheid .....	22
2.3 Reometrie .....	23
2.3.1 Meetapparatuur .....	23
2.3.2 Rotationale testen .....	23
2.3.2.1 Ostwald-de Waele model .....	23
2.3.2.2 Bingham model .....	24
2.3.2.3 Herschel-Bulkley (HB) model .....	25
2.3.3 Dynamische reologie .....	25
2.4 Reologie van plantaardige suspensies .....	25
2.4.1 Algemeen .....	25
2.4.2 Factoren die het vloeigedrag van plantaardige suspensies bepalen .....	27
2.4.2.1 Invloed van de temperatuur .....	27
2.4.2.2 Invloed van de partikeleigenschappen .....	27
2.4.2.3 Invloed van pectine .....	28
2.4.2.4 Invloed van de elektrolyten .....	29
2.4.2.5 Invloed van de pH .....	29

2.4.2.6 Invloed van de agronomische parameters .....	30
<b>Deel II Experimenteel werk .....</b>	<b>31</b>
<b>Hoofdstuk 3 Preliminair experimenten.....</b>	<b>32</b>
3.1 Materiaal en methoden.....	32
3.1.1 Effect van de homogenisatiedruk en het aantal passages doorheen de homogenisator op de resulterende partikelgrootte .....	32
3.1.1.1 Aanmaak wortelpuree.....	32
3.1.1.2 Laserdiffractie.....	32
3.1.1.3 Natte zeving.....	33
3.1.2 Bepaling van de stabiliteitsgrens van plantaardige suspensies bestaande uit partikels met een verschillende grootte.....	34
3.1.2.1 Aanmaak van gereconstitueerde suspensies met een verschillende partikelgrootte.....	34
3.1.2.2 Bepaling van de stabiliteitsgrens .....	34
3.2 Resultaten en discussie .....	35
3.2.1 Effect van de homogenisatiedruk en het aantal passages doorheen de homogenisator op de resulterende partikelgrootte .....	35
3.2.1.1 Laserdiffractie.....	35
3.2.1.2 Natte zeving.....	36
3.2.2 Bepaling van de stabiliteitsgrens van plantaardige suspensies bestaande uit partikels met verschillende grootte .....	38
3.3 Conclusie .....	39
<b>Hoofdstuk 4 Structurele en reologische karakterisatie van wortelsuspensies .....</b>	<b>40</b>
4.1 Materiaal en methoden.....	40
4.1.1 Aanmaak fracties.....	40
4.1.1.1 Aanmaak van gereconstitueerde wortelsuspensies met een verschillende partikelgrootte en een verschillend pulp% .....	40
4.1.1.2 Aanmaak van wortelpurees met een verschillend pulp% .....	41
4.1.2 Karakterisatie van de structureigenschappen.....	42
4.1.2.1 Bepaling van de partikelconcentratie .....	42
4.1.2.2 Bepaling van de partikelgrootte en -vorm.....	42

4.1.3 Karakterisatie van de reologische eigenschappen.....	42
4.1.3.1 Karakterisatie van het stromingsgedrag .....	43
4.1.3.2 Karakterisatie van de netwerkstructuur .....	43
4.2 Resultaten en discussie: Effect van de structurele eigenschappen (partikelconcentratie en -grootte) op de reologische eigenschappen van een gereconstitueerde wortelsuspensie.....	44
4.2.1 Karakterisatie van de structurele eigenschappen .....	44
4.2.1.1 Partikelconcentratie .....	44
4.2.1.2 Partikelgrootte en -vorm.....	46
4.2.2 Karakterisatie van de reologische eigenschappen.....	49
4.2.2.1 Karakterisatie van het stromingsgedrag .....	49
4.2.2.2 Karakterisatie van de netwerkstructuur .....	57
4.3 Resultaten en discussie: Effect van de homogenisatiedruk en de partikelconcentratie op de reologische parameters van wortelpuree .....	62
4.3.1 Karakterisatie van de structurele eigenschappen .....	62
4.3.1.1 Partikelconcentratie .....	62
4.3.1.2 Partikelgrootte en -vorm.....	65
4.3.2 Karakterisatie van de reologische eigenschappen.....	66
4.3.2.1 Karakterisatie van het stromingsgedrag .....	66
4.3.2.2 Karakterisatie van de netwerkstructuur .....	70
4.4 Conclusie .....	71
<b>Hoofdstuk 5 Structurele en reologische karakterisatie van tomatensuspensies .....</b>	<b>75</b>
5.1 Materiaal en methoden.....	75
5.1.1 Aanmaak van gereconstitueerde tomatensuspensies met een verschillende partikelgrootte en een verschillend pulp% .....	75
5.1.2 Karakterisatie van de structurele eigenschappen .....	76
5.1.3 Karakterisatie van de reologische eigenschappen.....	76
5.2 Resultaten en discussie: Effect van de structurele eigenschappen (partikelconcentratie en -grootte) op de reologische eigenschappen van een gereconstitueerde tomatensuspensie .....	77
5.2.1 Karakterisatie van de structurele eigenschappen .....	77
5.2.1.1 Partikelconcentratie .....	77
5.2.1.2 Partikelgrootte en -vorm.....	78
5.2.2 Karakterisatie van de reologische eigenschappen.....	81

5.2.2.1 Karakterisatie van het stromingsgedrag .....	81
5.2.2.2 Karakterisatie van de netwerkstructuur .....	84
5.3 Conclusie .....	86
<b>Algemeen besluit .....</b>	<b>88</b>
<b>Literatuurlijst.....</b>	<b>91</b>

# Inleiding

De reologische eigenschappen van een groente- of fruitpuree zijn enerzijds een kwaliteitskenmerk voor de klant aangezien onder andere het mondgevoel en de nutritionele kwaliteit erdoor worden bepaald. Anderzijds zijn deze eigenschappen van belang voor de industrie om bijvoorbeeld de verpompingsenergie te bepalen en te minimaliseren. Om de reologische eigenschappen (zoals de viscositeit en de vloeispanning) te voorspellen en te optimaliseren is de kennis van de structurele eigenschappen (zoals de partikelconcentratie, -vorm en -grootte) zeer belangrijk. Zo kan bijvoorbeeld best gewerkt worden met suspensies die kleine partikels bezitten of suspensies met een lage viscositeit wanneer een optimale opname van nutriënten uit een groente- of fruitsuspensie gewenst is (Hedrén *et al.*, 2002). Voor de industrie zijn de reologische eigenschappen tevens van belang voor het ontwerpen van apparatuur en procedures. Zo moet de puree goed verpompbaar zijn en blijven onder verschillende condities zoals een veranderende temperatuur of verpompingssnelheid. Door in te spelen op de partikeleigenschappen van tomaten- of wortelpuree wordt een poging gedaan de relatie tussen deze partikeleigenschappen en reologische eigenschappen te verklaren.

De beschrijving van de relevante literatuur kan teruggevonden worden in het eerste deel van deze masterproef. In het eerste hoofdstuk hiervan wordt de plantenstructuur besproken, waarbij voornamelijk het celwandpolysacharide pectine en de conversies die dit polysacharide kan ondergaan, belicht worden. Ook wordt de invloed van enkele behandelingen zoals blenden en homogeniseren op de structurele eigenschappen besproken. In het tweede hoofdstuk worden eerst enkele algemene concepten uit de reologie besproken, waarna voornamelijk dieper wordt ingegaan op de reologie van plantaardige suspensies. Deze suspensies zijn partikels, bestaande uit voornamelijk celwandmateriaal, in een continue waterige fase, de serumfase. De reologie van de plantaardige suspensies wordt bepaald door zowel de partikeleigenschappen als door de eigenschappen van de serumfase. In deze masterproef wordt enkel gekeken naar het effect van de partikeleigenschappen, zoals de partikelconcentratie, -vorm en -grootte.

In het tweede deel van deze masterproef wordt het experimentele werk besproken. In hoofdstuk drie worden de preliminaire experimenten toegelicht. Bij deze experimenten wordt nagegaan hoe bepaalde stalen aangemaakt kunnen worden (bij welke homogenisatiedruk) en tot welke partikelconcentraties de stalen stabiel zijn. Nadien volgt de structurele en

reologische karakterisatie van wortelsuspensies en –purees (hoofdstuk vier). Hier wordt nagegaan of het reologisch gedrag van deze suspensies en purees voorspeld kan worden op basis van de kennis van structureigenschappen. In een laatste hoofdstuk worden de reologische eigenschappen en de structureigenschappen van tomatensuspensies en –purees onderzocht.



**Deel I**  
**Literatuurstudie**

# Hoofdstuk 1

## Plantenstructuur

Tijdens de bewaring of de verwerking van groenten en fruit kan onder andere de textuur sterk veranderen. Deze wijzigingen in textuur zijn grotendeels te wijten aan veranderingen ter hoogte van de celwand en kunnen van enzymatische en niet-enzymatische aard zijn. Bij de bespreking van de plantenstructuur wordt de celwand als eerste besproken. Pectine, een multifunctionele polysacharide van de celwand, wordt hierbij extra belicht. Na de beschrijving van de celwand worden de pectineconversies ter hoogte van de celwand besproken. Als laatste wordt dieper ingegaan op de veranderingen in structuur tijdens de aanmaak van plantaardige suspensies.

### **1.1 De celwand als belangrijk celonderdeel voor de textuur van plantenweefsel**

#### **1.1.1 Functie**

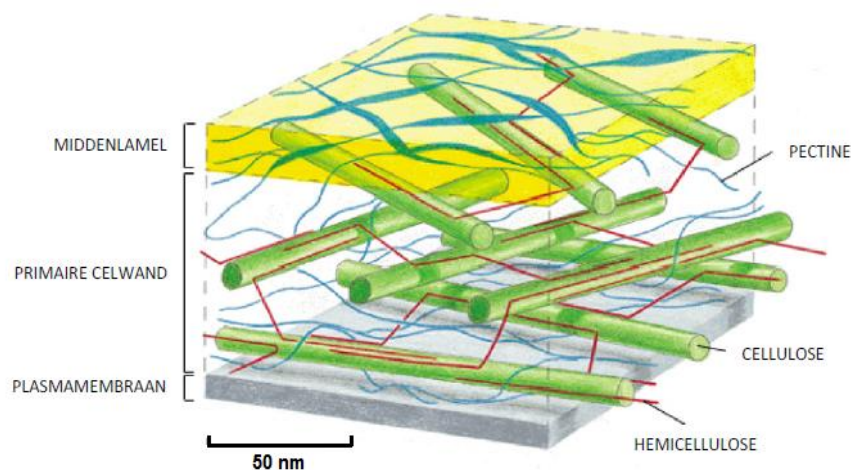
De celwand is een complexe, macromoleculaire structuur die de plantencel omsluit en instaat voor een aantal functies. Als eerste moet de celwand bescherming van de plantencel waarborgen. Bovendien zorgt de celwand voor de communicatie tussen de cellen en is de celwand mee bepalend voor de textuur van het weefsel (Caffall en Mohnen, 2009).

De beschermende functie van de celwand bestaat erin fysische krachten op te vangen en te voorkomen dat ongewenste stoffen de cel kunnen binnendringen. Doordat de celwand gedeeltelijk permeabel is, onder andere via celwandporiën, is de celwand een interactieplaats waar communicatie kan plaatsvinden. De celwandporiën laten vrije diffusie toe van zowel water als van bepaalde moleculen zoals sucrose, groeibestanddelen en de meeste aminozuren.

Korte proteïnen of polysachariden kunnen enkel de poriën binnendringen wanneer twee zijden kleiner zijn dan de poriediameter, gemiddeld 3,5-5,5 nm (Van Buren, 1979; Brett en Waldron, 1996). Naast communicatie tussen de cellen, kan door de permeabiliteit van de celwand wateropname geïnitieerd worden door osmotische krachten zodat de cel onder een zogenaamde turgordruk komt te staan. Deze turgordruk is de druk van de celinhoud op de celwand en kan slechts behouden blijven door de stevigheid, maar ook door de elasticiteit van de celwand. Zo voorkomt de celwand bijvoorbeeld dat de cel openbarst in een milieu met lage osmotische druk (Waldron *et al.*, 1997a).

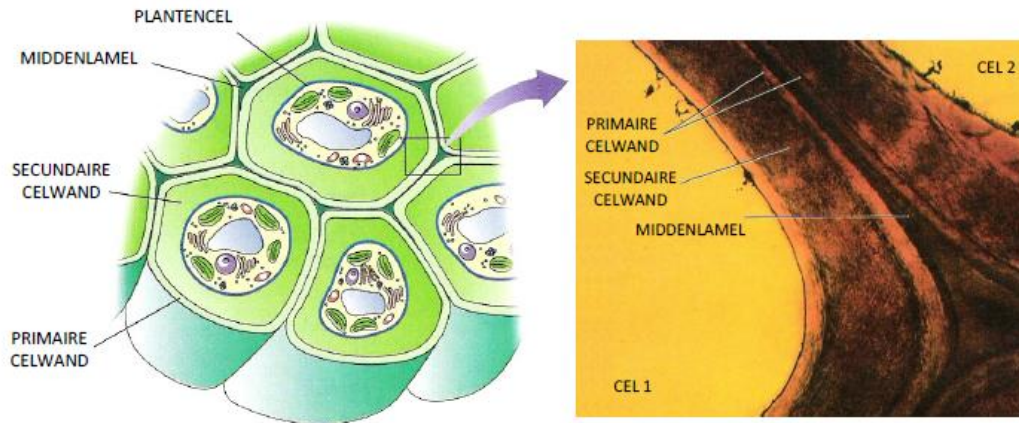
### 1.1.2 Opbouw en samenstelling

De celwand bestaat uit dynamische, heterogene polymeren die gecombineerd zijn tot driedimensionele cellulosefibrillen (ketens van  $\beta$ -1,4-gelinkte D-glucosemoleculen), waartussen zich een complexe matrix van pectine, hemicellulose, structurele proteïnen en fenolen bevindt (Figuur 1.1) (Sila *et al.*, 2008). Wanneer de celwanden van alle planten vergeleken worden, kunnen telkens deze vijf grote groepen van celwandcomponenten onderscheiden worden. Het relatieve aandeel van pectine is het grootste in fruit en groenten (40%), terwijl cellulose (30-35%), hemicellulose (15%), proteïnen en fenolen (beiden 5%), minder voorkomen. Deze hoeveelheden zijn echter afhankelijk van de locatie in de celwand. De onderlinge verhouding, interacties en schikking tussen deze bouwstenen zijn mede bepalend voor de eigenschappen van de celwand (Brett en Waldron, 1996; Prasanna *et al.*, 2007).



**Figuur 1.1:** De samenstelling van de celwand in fruit en groenten schematisch voorgesteld (McCann en Roberts, 1996)

Naast deze polymeren, die gemiddeld 30% van de totale massa van de celwand omvatten, bestaat de celwand grotendeels uit water (65%), waarin veel ionen en proteïnen, zoals enzymen, opgelost zijn. De verschillende celwandenzymen worden besproken in paragraaf 1.2.1 (Sila *et al.*, 2008).



**Figuur 1.2: De celwandlagen (Raven *et al.*, 2005)**

In de gehele celwand zijn drie grote celwandlagen te onderscheiden, namelijk (van binnen naar buiten toe) de secundaire celwand, de primaire celwand en de middenlamel, zoals weergegeven in Figuur 1.2 (Raven *et al.*, 2005).

Indien een secundaire celwand aanwezig is, omringt deze laag als eerste het celmembraan. De secundaire celwand bevat, naast de hierboven kort toegelichte componenten, ook lignine, wat niet afbreekbaar is in het menselijk spijsverteringsstelsel. In fruit en groenten wordt deze laag niet teruggevonden, met uitzondering van selderij. Wanneer een secundaire celwand aanwezig is, blijft de structuur van de cel goed behouden, onafhankelijk van de turgordruk binnen de cel. Indien deze laag echter afwezig is, is druk van het cytoplasma tegen de celwand nodig om de stevigheid van de cel te behouden (Carpita en Gibeaut, 1993; Burton *et al.*, 2010).

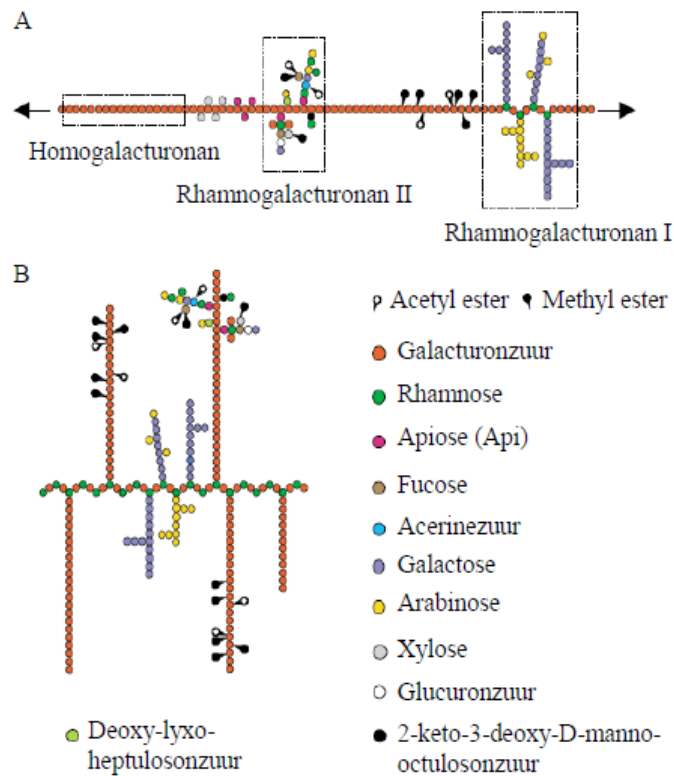
Rond de secundaire celwand, of rond het celmembraan wanneer de secundaire celwand afwezig is, bevindt zich de primaire celwand (Figuur 1.2). Twee typen van primaire celwanden worden onderscheiden op basis van hun samenstelling en structuur. Bij het eerste type primaire celwand, met als voorbeeld de celwand van tomaten- en wortelcellen, zijn de belangrijkste polysachariden van de celwand pectine en xyloglucanen (een hemicellulose). Deze polysachariden zijn verantwoordelijk voor de plasticiteit en de rekbaarheid van de celwand, terwijl een netwerk van cellulose microfibrillen verantwoordelijk is voor de sterkte en de weerstand van deze laag. Het cellulosenetwerk zorgt tevens voor een zekere porositeit aangezien de microfibrillen 20-40 nm van elkaar verwijderd liggen. Het tweede type primaire

celwanden, zoals bij grassen en granen, bestaat uit gelijkaardige componenten maar heeft in tegenstelling tot type 1 primaire celwanden een verwaarloosbare hoeveelheid pectine en bevat voornamelijk glucuronoarabinoxylanen (Carpita en Gibeaut, 1993; Waldron *et al.*, 1997a; Burton *et al.*, 2010).

Als derde en buitenste laag van de cel is de middenlamel aanwezig. Deze ligt tussen de verschillende cellen en speelt een belangrijke rol bij de intercellulaire adhesie. Qua samenstelling is de middenlamel gelijkaardig aan de samenstelling van de primaire celwand maar mist het de cellulosefibrillen zodat deze laag meer elastisch is (Van Buren, 1979; Carpita en Gibeaut, 1993; Waldron *et al.*, 1997a; Burton *et al.*, 2010).

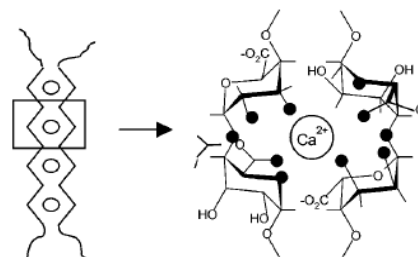
### 1.1.3 Pectine en het pectinenetwerk

Zoals eerder vermeld is pectine een belangrijke bouwsteen van de celwand. Dit polymeer is voornamelijk opgebouwd uit D-galacturonzuurmoleculen (GalA) die onderling verbonden zijn via  $\alpha$ -1,4-bindingen tot een hoofdketen (Caffall en Mohnen, 2009). Er zijn drie groepen van pectinepolymeren te onderscheiden, namelijk homogalacturonan (HG), rhamnogalacturonan I (RG I) en rhamnogalacturonan II (RG II). Het meest voorkomende pectine in groenten en fruit (ongeveer 65%) is HG, dat opgebouwd is uit een lineaire hoofdketen van GalA. Een aantal carboxylgroepen op de C<sub>6</sub>-positie kunnen methylveresterd zijn. Het aantal methoxylgroepen aanwezig per 100 moleculen GalA wordt uitgedrukt met de veresteringsgraad ('degree of methylesterification', DM). RG I bestaat uit een hoofdketen opgebouwd uit het disacharide  $\alpha$ -1,2-L-rhamnose- $\alpha$ -1,4-GalA waarvan de vrije hydroxygroepen geacetyleerd kunnen zijn op de C<sub>2</sub>- en C<sub>3</sub>-positie. RG II bestaat uit een lange ruggengraat van minstens acht GalA-eenheden waaraan verschillende zijketens gekoppeld kunnen zijn (Willats *et al.*, 2001; Mohnen, 2008, Wolf *et al.*, 2009). Over de exacte structuur van pectine bestaat nog onduidelijkheid. Twee modellen werden reeds opgesteld om de onderlinge interactie tussen de drie groepen te vergelijken. Bij het lineaire model zijn deze alle drie covalent aan elkaar gebonden (Figuur 1.3A), terwijl het niet-lineaire model suggereert dat RG I als hoofdketen dient met HG en RG II als zijketens (Figuur 1.3B) (Willats *et al.*, 2006).



**Figuur 1.3: De configuratie van de pectinestructuur volgens (A) het lineaire model en (B) het niet-lineaire model (Willats et al., 2006)**

Een complex pectinenetwerk ontstaat door een combinatie van covalente (zoals bindingen met cellulose, fenolen, proteïnen of andere componenten van de celwand) en niet-covalente (zoals hydrofobe interacties, zout- of waterstofbruggen) verbindingen. In pectine met een lage DM (LM-pectine, DM < 50%) kunnen calciumionen bij voldoende hoge pH twee naburige carboxylgroepen verbinden en zo gelvorming bevorderen. Niet enkel de lading of de DM is hierbij belangrijk, ook een specifieke distributie van de methylesters op het pectine is nodig om een stabiel netwerk te bekomen. Om een stabiel ‘eierdoos’-model te bekomen (Figuur 1.4), zijn clusters van niet-gemethoxyleerde carboxylgroepen nodig. Deze clusters houden minstens 10 opeenvolgende vrije carboxylgroepen in (Vincken *et al.*, 2003; Löfgren *et al.*, 2005).



**Figuur 1.4: Het ‘eierdoos’-model (de zwarte bolletjes zijn zuurstofatomen) (Braccini en Pérez, 2001)**

Bij pectine met een hoge DM (HM-pectine, DM > 50%) spelen vooral waterstofbruggen en hydrofobe interacties een grote rol in de vorming van verbindingen tussen de pectinemoleculen onderling. De gelvorming wordt beïnvloed door verscheidene factoren zoals de pH (paragraaf 2.4.2.5), de aanwezigheid van opgeloste stoffen (zoals suikers en ionen), de molecuulgrootte, de DM en het aantal zijketens van de pectinepolymeren. Het complexe netwerk heeft een poreuze structuur, wat de poriegrootte in de celwand en op deze manier ook het mogelijke transport van macromoleculen doorheen de celwand bepaalt (Brett en Waldron, 1996; Caffall en Mohnen, 2009).

## **1.2 Pectineconversies ter hoogte van de celwand met effect op de textuur van plantenweefsel**

Verscheidene veranderingen grijpen plaats tijdens de bewaring en de bewerking van groenten en fruit. Deze kunnen zowel positief als negatief zijn in functie van smaak, textuur of houdbaarheid. De economische waarde van deze groenten of fruit is daardoor sterk afhankelijk van deze veranderingen (Sila *et al.*, 2008).

Veranderingen in textuur worden meestal veroorzaakt door wijzigingen in de celwand en meer bepaald op het niveau van het pectine, omwille van de overvloedige aanwezigheid, de oplosbaarheid en de gevoeligheid aan reacties van pectine. Uit onderzoek blijken bijvoorbeeld de wijzigingen in cellulose en hemicellulose minimaal te zijn na thermische bewerkingen (tot ongeveer 150°C), terwijl de pectinepolymeren sterke omvormingen kennen. De wijzigingen van het pectine kunnen zowel een enzymatische, een chemische als een fysische basis hebben en zijn vaak het gevolg van bewerkingshandelingen met onder andere veranderende druk en temperatuur. Zowel de enzymatische als de niet-enzymatische conversiereacties worden hieronder kort toegelicht (Sila *et al.*, 2008).

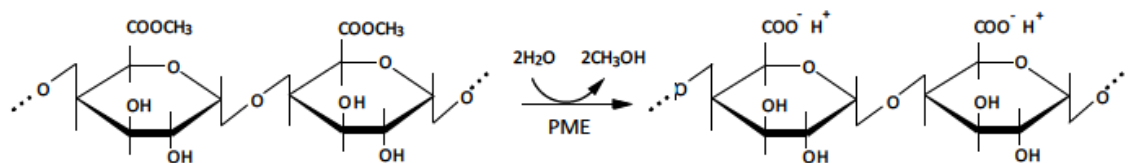
### **1.2.1 Enzymatische pectineconversies**

Celbreuk treedt vaak ongewenst op tijdens het transport (kneuzingen van groenten of fruit) of kan bewust aangebracht worden tijdens het blenden of het homogeniseren. Door deze celbreuk kunnen enzymen en hun substraat samenkomen zodat reactie geïnitieerd wordt. Deze enzymatische reacties zijn meestal ongewenst aangezien ze kunnen leiden tot textuurverlies en smaakafwijkingen. Voornamelijk de stabiliteit en de katalytische activiteit van de endogene enzymen pectinmethylesterase en polygalacturonase zijn in deze thesis over tomaten- en wortelpuree belangrijk. Daarom wordt op deze enzymen dieper ingegaan door

middel van een bespreking van de invloed van de omgevingscondities op de werking van deze enzymen. De kennis hiervan is belangrijk om de enzymactiviteit te reguleren. Enkele voorbeelden van aangepaste omgevingscondities zijn het veranderen van druk en temperatuur, maar ook het toevoegen van CO<sub>2</sub> of de verlaging van O<sub>2</sub> bij enkele enzymen (Iqbal *et al.*, 2008; Iqbal *et al.*, 2009).

### 1.2.1.1 Pectinmethylesterase (PME)

PME is een celwandenzym dat de hydrolyse van methylesters op de GalA-moleculen (op de C<sub>6</sub>-positie) van pectine katalyseert, met de afsplitsing van methanol tot gevolg (Figuur 1.5).



**Figuur 1.5: Reactiemechanisme van de ontsteking van pectine, gekatalyseerd door PME (Micheli, 2001)**

Uit onderzoek blijkt dat PME een vrije carboxylgroep op het molecuul nodig heeft om de hydrolyse te initiëren (Denès *et al.*, 2000).

De werking van PME kan de pectine netwerksterkte zowel positief als negatief beïnvloeden. Enerzijds kunnen de vrije carboxylgroepen in aanwezigheid van divalente ionen (zoals Ca<sup>+2</sup>) bruggen vormen, waardoor pectineketens aan elkaar gebonden worden en een sterker pectinenetwerk of -gel gevormd wordt. Anderzijds kan het gedemethoxylerde pectine als substraat dienen van polygalacturonase (PG) (zie volgende paragraaf) zodat depolymerisatie van het pectine optreedt, wat resulteert in een verzwakking van het pectinenetwerk. Het uiteindelijke resultaat van de inwerking van PME op het pectinenetwerk is aldus afhankelijk van de hoeveelheid divalente ionen en de werking van PG (Ly-Nguyen *et al.*, 2002).

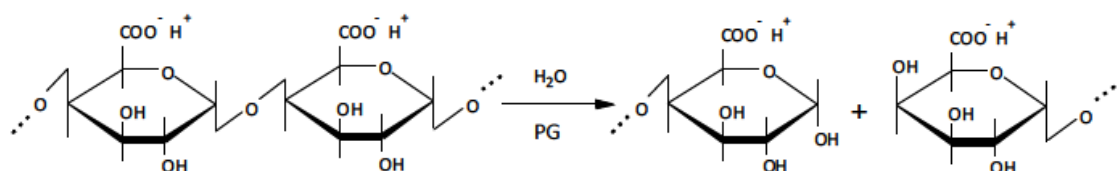
De activiteit van het PME zelf wordt gereguleerd door factoren zoals pH en temperatuur. Al-Qsous *et al.* (2004) stelden vast dat PME voornamelijk werkzaam is bij een pH gaande van 5,5 tot 9. De optimale condities voor een maximale PME-activiteit in wortels bleken 500 MPa, 50°C en pH 6,5. PME uit tomaten echter heeft een optimale activiteit bij 45°C en pH 8,0 of bij 60°C en pH 4,4 wanneer gewerkt wordt onder atmosferische druk. De optimale pH en temperatuur voor de werking van PME zijn afhankelijk van de druk waarbij gewerkt wordt (Lee *et al.*, 1979; Sila *et al.*, 2008).



Wanneer de werking van PME ongewenst is kan PME geïnactiveerd worden via een hitte- of hogedrukbehandeling. De thermische inactivatie van PME verloopt volgens een eerste orde inactivatie kinetiek waarbij de benodigde tijd en temperatuur afhankelijk zijn van het type iso-enzym van PME. Verschillende iso-enzymen hebben een gelijke katalytische werking maar een verschil in structuur, wat kan leiden tot een verschil in thermostabiliteit. De thermostabiele vorm van wortel-PME wordt geïnactiveerd bij temperaturen tussen 60 en 66°C, terwijl de thermolabiele vorm reeds geïnactiveerd wordt bij 48-60°C. Het thermostabiele iso-enzym van tomaten-PME heeft een thermische behandeling van 5 minuten bij 70°C nodig, terwijl het thermolabiele reeds geïnactiveerd is bij 60°C (Anthon en Barrett, 2002; Ly-Nguyen *et al.*, 2002). Een thermische behandeling is effectief voor PME-inactivatie, maar heeft als nadeel dat de kwaliteit meestal vermindert door vitamineverlies en veranderingen in kleur en smaak. Bovendien kunnen bij verhoogde temperatuur enkele chemische pectineconversies optreden (paragraaf 1.2.2) waardoor toch textuurverlies optreedt, ondanks de inactivatie van PME. Een andere methode om enzymen te inactiveren is hogedrukinactivatie. Het thermostabiele iso-enzym van tomaten-PME is echter ook drukresistent zodat hoge druk hierbij geen enzyminactivatie veroorzaakt. Het thermolabiele iso-enzym van tomaten-PME daarentegen kan volledig geïnactiveerd worden bij een behandeling van 5 minuten, 20°C en 700 MPa en is aldus ook druklabiel (Fachin *et al.*, 2002; Plaza *et al.*, 2007). Ook bij wortel-PME is een drukstabele fractie aanwezig, zelfs bij 825 MPa. Om drukstabele enzymen toch te inactiveren is een combinatie van een druk- en temperatuursbehandeling nodig (Ly-Nguyen *et al.*, 2002; Ly-Nguyen *et al.*, 2003).

### 1.2.1.2 Polygalacturonase (PG)

PG katalyseert de depolymerisatie van pectine (Figuur 1.6), welke efficiënter gebeurt na de inwerking van PME. Tijdens de depolymerisatie wordt de  $\alpha$ -1,4-binding tussen twee opeenvolgende D-GalA-eenheden in HG gehydrolyseerd (Guerrero-Beltrán *et al.*, 2005).



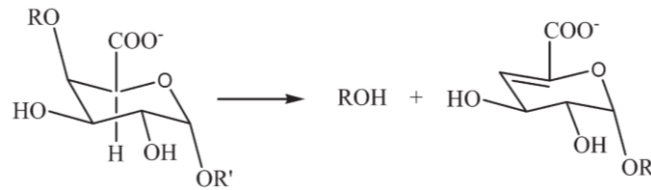
**Figuur 1.6: Reactiemechanisme van de depolymerisatie van pectine, gekatalyseerd door PG (Alkorta *et al.*, 1998)**

In planten kan een onderverdeling gemaakt worden tussen planten met een waarneembaar gehalte aan PG, zoals tomaten, waarbij kwaliteitsverlies tijdens bewaring en bewerking grotendeels optreedt door depolymerisatie, en planten zonder waarneembaar gehalte aan PG-activiteit, zoals wortels, waarbij kwaliteitsverlies voornamelijk optreedt door werking van het PME in combinatie met  $\beta$ -eliminatie en de andere chemische reacties die besproken worden in paragraaf 1.2.2 (Sila *et al.*, 2008).

Optimale activiteit van tomaten-PG wordt bekomen onder atmosferische conditie, bij een pH van 4,4 en een temperatuur tussen 50-60°C. Deze condities zijn voor alle iso-enzymen van PG gelijkaardig (Sila *et al.*, 2008). De thermische inactivatie echter is afhankelijk van het soort PG. Twee groepen van PG kunnen onderscheiden worden, namelijk PG1, een endo-enzym, en PG2, een exo-enzym. PG1 is de thermostabiele vorm en is grotendeels geïnactiveerd na 5 minuten bij 90°C. PG2 daarentegen is de thermolabiele vorm en wordt reeds volledig geïnactiveerd bij een behandeling van 5 minuten op 65°C. Een andere inactivatiemethode is de hogedrukinactivatie. Hierbij is geen verschil merkbaar tussen PG1 en PG2. Beiden wordt geïnactiveerd bij drukken tussen 300 en 500 MPa en dit reeds op kamertemperatuur (Fachin *et al.*, 2004).

### 1.2.1.3 Pectaatlyase (PL)

PL is een lyase dat pectine depolymeriseert via een eliminatieve breuk van het (ontesterde) pectine. In tegenstelling tot PG, waar de splitsing via hydrolyse gebeurt, verloopt de depolymerisatie door PL via  $\beta$ -eliminatie. Het reactiemechanisme van deze  $\beta$ -eliminatie wordt besproken in paragraaf 1.2.2.2. Een alcohol (ROH) wordt door PL afgesplitst van de pectineketen met de vorming van een dubbele binding aan het niet-reducerende uiteinde (Figuur 1.7). Oligosachariden met onverzadigde GalA-residu's aan de niet-reducerende uiteinden worden op deze manier gevormd. Dit enzym werkt voornamelijk in op korte oligosachariden. De werking van PL vertraagt bovendien sterk bij afnemende pH. De rol van dit enzym in de weefselverzachtiging is nog niet volledig opgeklaard. Aangezien onderzoek uitwees dat de textuur van tomaten tijdens bewaring toch sterk verzachtte nadat de PG-activiteit werd uitgeschakeld, wordt vermoed dat PL verantwoordelijk kan zijn voor dit textuurverlies. Deze studie baseerde zich op het feit dat de PL-activiteit steeg tijdens de rijping, maar hield geen rekening met eventueel chemische reacties die ook gecontroleerd moesten worden (zoals  $\beta$ -eliminatie, zie paragraaf 1.2.2.2) (Marin-Rodriguez *et al.*, 2002; Sila *et al.*, 2008).



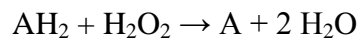
**Figuur 1.7: Depolymerisatie van pectine door pectaatlyase. R en R' zijn  $\alpha$ -1,4-gelinkte GalA-residu's (Seyedarabi *et al.*, 2010)**

#### 1.2.1.4 $\beta$ -galactosidase

Tijdens het rijpingsproces bij groenten en fruit katalyseert  $\beta$ -galactosidase de depolymerisatie van de galactanzijketens in RG I. Pectine wordt meer oplosbaar wat leidt tot viscositeitsdaling en weefselverzachting (Konno *et al.*, 2002; Prasanna *et al.*, 2007).

#### 1.2.1.5 Peroxidase

Peroxidasen omvatten een grote groep van enzymen die volgende reacties katalyseren:



met  $\text{AH}_2$  = fenolen, aminofenolen, diamine of ascorbaat

A = de geoxideerde vorm van  $\text{AH}_2$

Vaak is waterstofperoxide ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ) het optimale substraat voor dit enzym, al kunnen lipideperoxiden ook dienst doen als substraat. Een beperkt aantal suikers in de celwand zijn gebonden aan ferulinezuur of aan geassocieerde fenolische componenten. Wanneer (celwandgebonden) peroxidase hierop inwerkt, kunnen mogelijke bruggen gevormd worden tussen twee ferulinezuren, zodat diferulinezuur gevormd wordt en een versteviging van het netwerk plaatsvindt (Waldron *et al.*, 1997a; Yamamoto *et al.*, 1999). Waldron *et al.*, 1997a onderzochten deze versteviging door de ferulinezuurbruggen in Chinese waterkastanje. Hieruit blijkt dat zonder brugvorming een sterke weefselverzachting plaatsvindt tijdens een thermische behandeling, terwijl met brugvorming de wefseltextuur beter behouden blijft (Waldron *et al.*, 1997a).

### 1.2.2 Chemische conversies

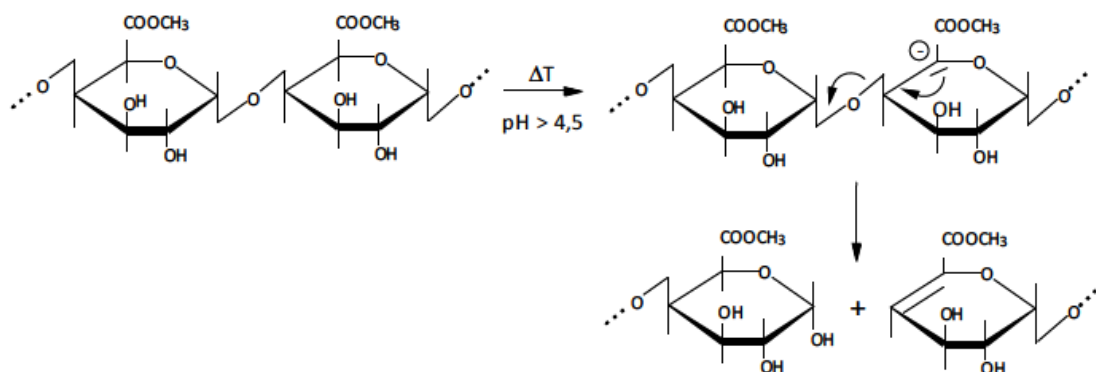
In bepaalde omstandigheden, bijvoorbeeld bij een lage pH, hebben enzymen slechts een beperkte activiteit. Naast enzymconversies zijn er andere mechanismen die, weliswaar trager, ook voor veranderingen in pectine en dus in textuur kunnen zorgen.

### 1.2.2.1 Zure hydrolyse

Pectine is zeer stabiel bij een pH tussen 3 en 4,5, al kan tijdens een thermische behandeling bij deze lage pH toch depolymerisatie optreden (zure katalyse). Het reactiemechanisme van deze zure hydrolyse verloopt analoog aan de werking van PG, met ook weefselverzachting tot gevolg (Waldron *et al.*, 2003).

### 1.2.2.2 $\beta$ -eliminatie

Doordat de methylestergroep op pectine een elektronzuigende groep is, ontstaat een elektronentekort op de C<sub>5</sub>-positie van de GalA-eenheid. Wanneer hydroxylionen aanwezig zijn, nemen deze het proton van de C<sub>5</sub>-positie op ter vorming van water. Het carbanion dat gevormd wordt, is zeer onstabiel. Door de C-O binding te splitsen (in  $\beta$ -positie) ontstaat een dubbele binding tussen C<sub>4</sub> en C<sub>5</sub>, waardoor het carbanion gestabiliseerd wordt. Op deze manier wordt het pectine gedepolymeriseerd zodat weefselverzachting optreedt (Figuur 1.8) (Schols en Voragen, 2002; Sila *et al.*, 2008).



**Figuur 1.8:** De depolymerisatie van pectine door  $\beta$ -eliminatie (Schols en Voragen, 2002)

Omdat hydroxylionen nodig zijn om deze reactie te initiëren, is een pH > 4,5 vereist. Tevens stijgt de reactiesnelheid bij stijgende pH. De reactiesnelheid van  $\beta$ -eliminatie is buiten pH-afhankelijk ook sterk afhankelijk van de DM. HM-pectine is gevoeliger voor  $\beta$ -eliminatie dan LM-pectine. PME, dat zorgt voor een daling van de DM kan dus de  $\beta$ -eliminatie vertragen. Het zouten van wortelen, waarbij ionen toegevoegd worden, of het verhogen van de temperatuur hebben daarentegen hetzelfde effect als een pH-verhoging, namelijk een stijging van de reactiesnelheid van de  $\beta$ -eliminatie (Sila *et al.*, 2008).

### 1.2.2.3 Chemische onttesting

Het reactiemechanisme van chemische onttesting verloopt analoog aan de werking van PME, getoond in Figuur 1.5, waarbij pectine met een verlaagde DM gevormd wordt. Ook het gevolg voor de netwerksterkte is analoog. De netwerksterkte kan immers ook zowel positief als negatief beïnvloed worden, afhankelijk van de aanwezigheid van  $\text{Ca}^{+2}$ -ionen of PG (zie paragraaf 1.2.1.2). Een verschil tussen de chemische onttesting en de inwerking van PME situeert zich bij de verspreiding van het gedemethoxyleerd pectine. Bij chemische onttesting wordt het pectine random gedemethoxyleerd, terwijl het enzym PME pectine eerder in blokken demethoxyleert zodat het ‘eierdoos’-model opgaat (Figuur 1.4). De sterkte van de gel, gevormd na chemische onttesting, is hierdoor lager dan deze na PME-activiteit. Een beperking aan de chemische onttesting is dat de reactie niet opgaat in een zure omgeving ( $\text{pH} < 5,0$ ). Wanneer, bij geschikte condities ( $\text{pH} > 5,0$ ), de reactie versneld moet worden, kan dit gerealiseerd worden door ofwel de temperatuur ofwel de druk te verhogen (Van Buren, 1979; Waldron *et al.*, 2003).

### 1.2.2.4 Hydroxylradicalen

Een hydroxylradicaal ( $\text{OH}^{\cdot}$ ) heeft een zeer korte levensduur en is zeer reactief. Wanneer dit radicaal ontstaat, reageert het onmiddellijk met een molecule dat in de buurt is, wat een eiwit, vetzuur of bijvoorbeeld een DNA-keten kan zijn. In de celwand kan het de fragmentatie van de celwandpolymeren initiëren wat kan leiden tot weefselverzachting (Schopfer, 2001).

## 1.3 Veranderingen in structuur tijdens de aanmaak van plantaardige suspensies uit weefsel

### 1.3.1 Structuur van plantaardige suspensies

Door een mechanische behandeling wordt plantenweefsel verbrijzeld tot een puree. Groente- of fruitpurees zijn suspensies van partikels bestaande uit celwandmateriaal, in een continue waterige fase, de serumfase.

#### 1.3.1.1 Partikels

De partikels in een groente- of fruitpuree zijn wateronoplosbare deeltjes bestaande uit voornamelijk celwand, middenlamel en celinhoud. De partikels kunnen afkomstig zijn van verschillende weefsels. In tomatenpuree bijvoorbeeld komen naast parenchymcellen ook, zij

het in mindere mate, epidermiscellen en cellen van het vasculair weefsel (onder andere xyleemcellen) voor. De morfologie en eigenschappen van de cellen verschilt naargelang het soort weefsel waarvan ze afkomstig zijn. Zo bezitten de parenchymcellen een hoge vervormingcapaciteit, een lage dichtheid en een grote volumefractie, wat resulteert in een puree met een hoge viscositeit. Cellen uit andere weefsels zijn minder vervormbaar en hebben een hogere dichtheid. Wanneer meer van deze cellen aanwezig zijn, kan de viscositeit van de puree dalen (Den Ouden en Van Vliet, 1997). De morfologie van alle cellen verandert echter ook sterk na homogenisatie. Dit wordt besproken in paragraaf 1.3.2.2 (Den Ouden en Van Vliet, 1997).

De concentratie aan partikels in een puree kan uitgedrukt worden in de hoeveelheid vast stof, het percentage aan wateronoplosbare vaste stoffen of als de volumefractie aan partikels. Het voordeel van de concentratie van partikels uit te drukken aan de hand van de volumefractie is dat hierdoor de microstructuur van het netwerk in rekening wordt gebracht. Bij vele behandelingen verandert de hoeveelheid vaste stof of de hoeveelheid wateronoplosbare deeltjes niet, terwijl de microstructuur wel sterk verandert, wat blijkt uit een veranderende volumefractie (Barrett *et al.*, 1998).

#### **1.3.1.2 De serumfase**

Het serum bevat wateroplosbare componenten zoals pectine, suikers, organische zuren, aminozuren en minerale zouten. De totale hoeveelheid opgeloste componenten kan gekwantificeerd worden via °Brix. Het gehalte en de eigenschappen van pectine zijn bepalend voor de viscositeit van de serumfase en bijgevolg voor de viscositeit van de puree (paragraaf 2.4.2.3) (Tanglerpaibul en Rao, 1987; Krokida *et al.*, 2001; Diaz *et al.*, 2009).

### **1.3.2 Effect van mechanische behandeling**

Wanneer groenten en/of fruit verwerkt worden tot een puree wordt intact plantenweefsel via mechanische behandelingen verbrijzeld tot plantaardige suspensies. Twee soorten mechanische behandelingen worden hier besproken, namelijk het blenden en het homogeniseren.

#### **1.3.2.1 Blenden**

Tijdens het blenden van groenten en fruit, wordt het gehele weefsel verbrijzeld tot celclusters, (al dan niet gebroken) cellen en celfragmenten. Wanneer de middenlamel stevig genoeg is,

zoals bij onrijp fruit, treden tijdens het blenden breuken op ter hoogte van de celwand waardoor de turgordruk in de cellen verloren gaat en het plasma vrij kan komen. Vaak kunnen enzymen zo met hun substraat in contact komen, zodat reacties geïnitieerd kunnen worden. Warmte (zie thermische behandeling, paragraaf 1.3.3) of de werking van bepaalde enzymen (bijvoorbeeld PG) (paragraaf 1.2.1) kunnen de middenlamel echter verzwakken, zodat tijdens de mechanische behandeling de middenlamel breekt. Hierdoor worden eerder gehele cellen en celclusters, bestaande uit niet-gebroken cellen, afgesplitst (Bayod *et al.*, 2007; Lopez-Sanchez *et al.*, 2011).

### **1.3.2.2 Hoge druk homogeniseren**

De hoge druk homogenisatie van groente- of fruitpurees heeft tot doel de partikels in deze purees te verkleinen en partikels met een meer gelijkaardige grootte te verkrijgen. De efficiëntie waarmee de homogenisator de partikels kan breken, wordt beïnvloed door het type materiaal, de viscositeit van de puree en de partikelconcentratie. Een hogere viscositeit of partikelconcentratie blijken een beschermende functie te bieden tegen het breken van de partikels (Bayod *et al.*, 2007).

Door de partikels te verkleinen, ontstaat een nieuw netwerk in de puree (met onder andere kleinere poriën) met nieuwe reologische eigenschappen. Zo kan de hoge druk homogenisatie van tomatenpuree een stijging van de viscositeit tot gevolg hebben, terwijl de viscositeit van wortelpuree na homogenisatie meestal daalt. Wijzigingen in de viscositeit van purees na homogenisatie worden veroorzaakt door onder andere veranderingen in partikeleigenschappen (zoals de partikelvorm en de oriëntatie van de partikels ten opzichte van elkaar). Bij tomaten aligneren de vezels zich tijdens de homogenisatie en kan water sterker gebonden worden. Hierdoor zwellen de celwanden zodat de volumefractie van de partikelfase toeneemt. Wanneer de cellen een groter volumefractie innemen, kunnen ze flocculeren. Deze flocculatie heeft een viscositeitsstijging tot gevolg. Waarom de viscositeit van wortelpuree na homogenisatie daalt is nog niet helemaal begrepen (Bayod *et al.*, 2007; Lopez-Sanchez *et al.*, 2011).

### **1.3.3 Effect van thermische behandeling**

Een thermische behandeling kan zowel voor als na een mechanische behandeling toegepast worden tijdens de bereiding van groente- of fruitpuree.

Een thermische behandeling voor een mechanische behandeling kan dienen voor de inactivatie van sommige enzymen. Tijdens en na de mechanische behandeling kunnen enzymen en substraten immers in contact komen met elkaar waardoor ongewenste reacties kunnen optreden. Een thermische behandeling na een mechanische behandeling kan beschouwd worden als een conservatieproces doordat micro-organismen afgedood worden en sommige enzymen geïnactiveerd. Ook weefselverzachting kan een doel zijn van een thermische behandeling. Bij deze behandelingen kan een onderscheid gemaakt worden tussen 'hot break' (temperatuur > 85°C) en 'cold break' (temperatuur < 70°C) (Ramana en Taylor, 1992).

Bij 'hot break' worden alle enzymen gedenatureerd. Een verandering in viscositeit hierna is niet te wijten aan enzymatische activiteit, maar aan factoren zoals denaturatie van eiwitten of chemische pectineconversies, met als voorbeeld  $\beta$ -eliminatie (besproken in paragraaf 1.2.2.2). Deze conversies leiden tot zowel celwandafbraak, zodat turgordruk- en waterverlies optreedt, als tot afbraak van de middenlamel, welk zeer hittelabiel is. De afgebroken middenlamel kan niet meer functioneren als 'lijm' tussen de cellen in een celcluster. Celscheiding treedt op wanneer hierna een kracht op het weefsel wordt uitgeoefend. De celclusters worden op deze manier verbroken maar de cel zelf blijft in zijn geheel samen zonder dat de celinhoud vrijkomt (Ramana en Taylor, 1992; Prasanna *et al.*, 2007).

Bij 'cold break' daarentegen zijn niet alle enzymen volledig geïnactiveerd, met als voorbeeld PME en PG (besproken in 1.2.1). Doordat deze hun werking, hetzij in mindere mate, verder kunnen zetten, kan een daling in viscositeit optreden bij tomatenpuree na een 'cold break'-proces. Opgemerkt moet worden dat PG meer hittestabiel is dan PME, zodat de activiteit van PG langer behouden blijft dan deze van PME. Aangezien PG voor depolymerisatie van het pectine zorgt, kan een daling in viscositeit optreden. Bij wortels, die geen waarneembaar PG bevatten, hangt de viscositeitsverandering af van de werking van PME en van bovenvermelde factoren (de aanwezigheid van  $\text{Ca}^{+2}$  en de pH bijvoorbeeld) aangezien de werking van PME alleen geen textuurverlies kan veroorzaken. Het voordeel van deze 'cold break' is een beter behoud van kleur en smaak, die bij een 'hot break'-proces gedeeltelijk verloren gaan (Lee *et al.*, 1979; Fito *et al.*, 1983).



# Hoofdstuk 2

## Reologie

De reologie omvat de studie van alle stromingsprocessen onder invloed van externe krachten. Om voedingsprocessen zoals de productie van ketchup te optimaliseren, is het noodzakelijk de impact van bepaalde productiebewerkingen op de reologische eigenschappen van de producten te kunnen voorspellen. Deze eigenschappen zijn namelijk bepalend voor zowel de sensorische eigenschappen, als de nutritionele kwaliteit. Ook bij de keuze van de apparaturen die gebruikt worden tijdens het productieproces zijn reologische eigenschappen van belang (Krokida *et al.*, 2001; Tabilo-Munizaga en Barbosa-Cánovas, 2005). In dit hoofdstuk worden eerst kort enkele inleidende begrippen (zoals visco-elasticiteit) besproken. Hierna komt het vloeigedrag, waarbij een onderscheid gemaakt moet worden tussen Newtoniaans of niet-Newtoniaans gedrag, en de reometrie aan bod. Als laatste wordt specifiek ingegaan op de reologie voor plantaardige suspensies.

### 2.1 Inleidende begrippen

#### 2.1.1 Spanning

De spanning ('stress') is de kracht per oppervlakte die uitgeoefend kan worden op een materie. Afhankelijk van de richting van de kracht zijn verschillende spanningen te onderscheiden, zoals de normaalspanning en de afschuifspanning ('shear stress'). De normaalspanning ontstaat wanneer een spanning loodrecht op het oppervlak van het materiaal wordt uitgeoefend, terwijl de afschuifspanning parallel of tangentieel wordt aangelegd. Een

afschuifspanning kan worden aangelegd om te onderzoeken hoe de materie reageert op deze aangelegde kracht (Tabilo-Munizaga en Barbosa-Cánovas, 2005).

### 2.1.2 Vervorming

De relatieve vervorming ('strain') (dimensieloos) is de verplaatsing van partikels relatief ten opzichte van een referentielengte. Door reologische metingen is het mogelijk een relatie te definiëren tussen de spanningen, uitgeoefend op de materie, en de vervorming hiervan. De richting van de vervorming is afhankelijk van de richting van de aangelegde spanning, terwijl de grootte van de vervorming afhankelijk is van de aangelegde kracht (Tabilo-Munizaga en Barbosa-Cánovas, 2005).

### 2.1.3 Visco-elasticiteit

Een visco-elastisch materiaal bevat zowel de eigenschappen van een vaste stof (elasticiteit) als die van een vloeistof (viscositeit).

De elasticiteit is het vermogen van een suspensie om zijn oorspronkelijke toestand weer terug te krijgen na een vervorming. In de ideale veronderstelling, in een ideale vaste stof, volgt het elastisch gedrag de wet van Hooke, namelijk

$$\sigma = E \cdot \gamma$$

met  $\sigma$  = de afschuifspanning (Pa)

$E$  = de elasticiteitsmodulus (Pa)

$\gamma$  = de vervorming (dimensieloos)

Als deze wet van Hooke opgaat, is de afschuifspanning aldus recht evenredig met de vervorming. Doordat geen energiedissipatie optreedt tijdens de vervorming van de elastische materie (de energie wordt opgeslagen), wordt de oorspronkelijke vorm volledig hersteld wanneer de externe kracht wordt weggenomen, zolang deze kracht niet tot een materiaalbreuk leidde. Als voorbeeld kan een veer gegeven worden, die na uitrekking opnieuw zijn oorspronkelijke vorm krijgt indien de kracht weggenomen wordt. De opslagmodulus ( $G'$ ) (Pa) karakteriseert deze elastische bijdrage en is recht evenredig met de hoeveelheid opgeslagen energie tijdens de vervorming.

Indien de vervorming van de materie echter blijft bestaan nadat een externe kracht uitgeoefend werd op die materie, wordt gesproken over visceus gedrag. Viscositeit is een transporteigenschap die de weerstand van een materie tegen een stroming beschrijft (Krokida

*et al.*, 2001). De term ‘schijnbare viscositeit’ is van toepassing wanneer de viscositeit afhankelijk is van de afschuifsnellheid. Deze term wijst erop dat de viscositeit gemeten of berekend werd bij een welbepaalde, constante afschuifsnellheid.

De wet van Newton beschrijft het gedrag voor een ideaal, visceus materiaal, namelijk (Steffe, 1996)

$$\sigma = \eta \cdot \dot{\gamma}$$

met  $\eta$  = de (schijnbare) viscositeit (Pa s)

$\dot{\gamma}$  = de afschuifsnellheid ( $s^{-1}$ )

Een visceus materiaal dissipeert zijn energie, zodat het gaat vloeien wanneer een kracht wordt uitgeoefend op de materie. De verliesmodulus ( $G''$ ) (Pa) karakteriseert deze visceuze bijdrage en is recht evenredig met de hoeveelheid gedissipeerde energie tijdens de vervorming.

De verlies- of verdampingsfactor geeft de relatieve bijdrage weer van de verloren energie ten opzichte van de opgeslagen energie tijdens de vervorming, namelijk

$$\frac{G''}{G'} = \tan \delta$$

met  $G''$  = verliesmodulus (Pa)

$G'$  = opslagmodulus (Pa)

$\delta$  = de fasehoek

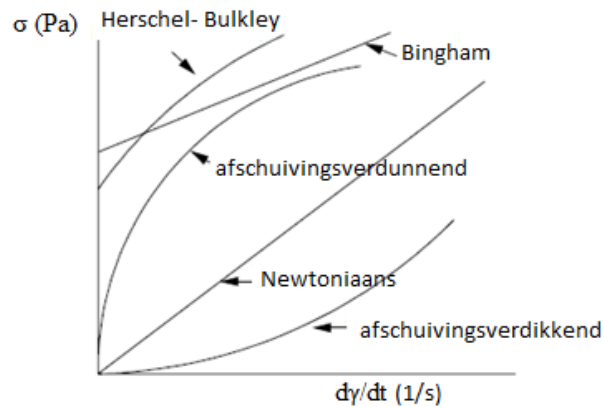
Hoe groter de fasehoek, hoe meer visceus de oplossing is, met een maximum van  $90^\circ$  bij volledig visceuze toestand en een minimum van  $0^\circ$  voor een elastisch product. Een materiaal is aldus visco-elastisch wanneer deze fasehoek een waarde heeft gelegen tussen  $0^\circ$  en  $90^\circ$  (Ramana en Taylor, 1992; Tabilo-Munizaga en Barbosa-Cánovas, 2005; Alvarez *et al.*, 2007).

## 2.2 Vloeigedrag van materialen

### 2.2.1 Newtoniaans

Newtoniaanse vloeistoffen volgen de wet van Newton (zoals hierboven vernoemd). De viscositeit ervan blijft ongewijzigd bij variërende afschuifsnellheid onder constante omgevingsomstandigheden (zoals de omgevingstemperatuur). Het lineaire verband dat ontstaat tussen de afschuifspanning en –snellheid bij Newtoniaanse vloeistoffen (Figuur 2.1)

wordt meestal niet teruggevonden in levensmiddelen. Verschillende afwijkingen van dit Newtoniaans gedrag worden hieronder besproken (Steffe, 1996).



Figuur 2.1: Grafiek ter vergelijking van het vloeigedrag van Newtoniaanse en niet-Newtoniaanse vloeistoffen (Steffe, 1996)

## 2.2.2 Niet-Newtoniaans

### 2.2.2.1 Pseudoplastisch en dilatant vloeigedrag

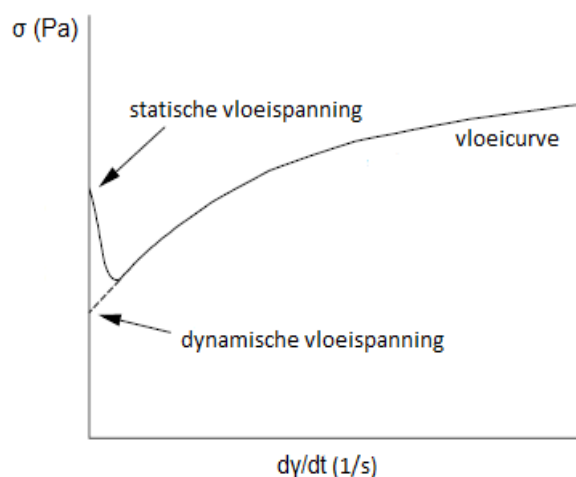
Bij Newtoniaanse vloeistoffen is de viscositeit constant in functie van de afschuifsnelheid. Bij niet-Newtoniaanse vloeistoffen daarentegen blijkt de viscositeit afhankelijk te zijn van de afschuifsnelheid. Voorbeelden waarbij de spanning niet-lineair verandert ten opzichte van de afschuifsnelheid zijn pseudoplastisch vloeigedrag ('shear thinning', afschuivingsverdunnend) en dilatant vloeigedrag ('shear thickening', afschuivingsverdikkend). Wanneer bij stijgende afschuifsnelheid de deeltjes zich zodanig schikken dat de viscositeit daalt, wordt gesproken over pseudoplasticiteit. Dilatantie vindt plaats wanneer de viscositeit stijgt in functie van de afschuifsnelheid (Figuur 2.1) (Steffe, 1996; Krokida *et al.*, 2001).

### 2.2.2.2 Vloeispanning

Wanneer een materiaal een bepaalde minimale vervorming moet ondergaan voordat het gaat vloeien, bezit dit materiaal een vloeispanning ('yield stress'). Een voorbeeld hiervan is ketchup. Op een tube ketchup moet eerst geduwd worden voordat de ketchup er uit kan stromen. Deze vloeispanning, ook wel de zwichtspanning genoemd, is een spanning waarbij de overgang plaatsvindt van een vaste naar een vloeibare toestand. Wanneer de aangelegde spanning kleiner is dan de vloeispanning, gedraagt het materiaal zich als een vaste stof. De

partikel-partikelinteracties zijn in deze situatie groter dan de aangelegde kracht waardoor het systeem niet kan stromen. De sterkte van deze interacties is afhankelijk van onder andere de partikelconcentratie, -vorm en -grootte. Zo zijn de partikel-partikelinteracties tussen grotere partikels met een onregelmatige vorm zwakker dan deze tussen kleine, sferische partikels waardoor ook de vloeispanning voor deze eerste soort partikels lager is. Een daling van de vloeispanning kan ook optreden door een stijgende polydispersiteit (Luckham en Ukeje, 1999). Wanneer de aangelegde spanning groter is dan de vloeispanning begint de materie te stromen. Een nadeel aan het meten van deze grootte is dat de grootte sterk afhangt van de gebruikte meetmethode (Tabilo-Munizaga en Barbosa-Cánovas, 2005).

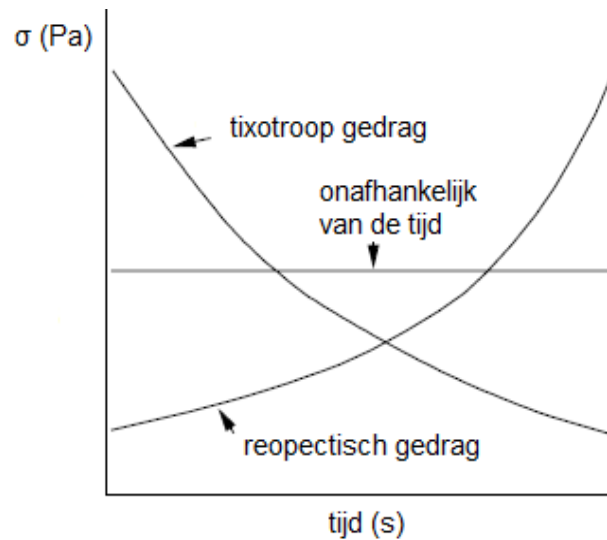
Er wordt onderscheid gemaakt tussen een statische en een dynamische vloeispanning (Figuur 2.2). Experimenten op groentepurees hebben aangetoond dat de statische vloeispanning significant hoger ligt dan de dynamische vloeispanning (Bayod *et al.*, 2007). Een verklaring hiervoor kan zijn dat in deze suspensies twee soorten van structuren voorkomen. De eerste structuur is vrij ongevoelig aan de afschuifsnelheid en wordt gebruikt om de dynamische vloeispanning te definiëren. De tweede structuur is zwak en sterk gevoelig aan de afschuifsnelheid. Deze wordt gevormd wanneer de suspensie gedurende een periode geen afschuifsnelheid of –spanning ondervindt en moet initieel afgebroken worden voordat de materie kan beginnen stromen (Steffe, 1996). De afschuifspanning nodig om stroming te initiëren, is dus groter dan de afschuifspanning die nodig is om de stroming te onderhouden (Yoo *et al.*, 1995; Bayod *et al.*, 2007; Sato en Cunha, 2009).



**Figuur 2.2: Statische en dynamische yield stress (Steffe, 1996)**

### 2.2.2.3 Tijdsafhankelijkheid

Structuurveranderingen in een materiaal kunnen aanleiding geven tot tijdsafhankelijk gedrag, waarbij de viscositeit of de afschuifspanning daalt ('tixotropo gedrag') of stijgt ('reopectisch gedrag') bij constante afschuifspanning in functie van de tijd (Figuur 2.3) (Krokida *et al.*, 2001).



**Figuur 2.3: Tijdsafhankelijk gedrag van vloeistoffen (bij constante afschuifspanning)**  
(Steffe, 1996)

Tomatenspuree is een voorbeeld van een materiaal met tixotrope eigenschappen. Wanneer een kleine spanning aangelegd wordt, blijkt eerst een kleine stijging van de viscositeit plaats te vinden, doordat het vezelnetwerk botst met naburige vezels. Hierna daalt de viscositeit in functie van de tijd aangezien de vezels zich aligneren waardoor de puree begint te vervloeien (Bayod *et al.*, 2007). In plaats van het meten van de viscositeit in functie van de spanning, kan ook de aan- of afwezigheid van een hysteresislus gecontroleerd worden om te onderzoeken of een materiaal tijdsafhankelijk is. Wanneer de afschuifspanning bepaald wordt bij stijgende afschuifspanning, gevolgd door een daling in afschuifspanning, blijkt de curve voor de afschuifspanning bij stijgende snelheid niet samen te vallen met deze bij dalende afschuifspanning. Er is hier sprake van een hysteresislus. De grootte van het oppervlak dat ontstaat tussen de twee curven is afhankelijk van de tijdsafhankelijkheid van het materiaal. Wanneer de curven wel samenvallen, wordt gesproken over een tijdsafhankelijk materiaal (Steffe, 1996). Het tijdsafhankelijk gedrag van purees kan wijzigen na behandelingen die het aantal deeltjes, de partikelvorm, -grootte en -grootteverdeling veranderen, zoals bijvoorbeeld hoge druk homogenisatie (Steffe, 1996).

## 2.3 Reometrie

### 2.3.1 Meetapparatuur

De meetapparatuur, die gebruikt wordt om de reologische eigenschappen van de materie te bepalen, is afhankelijk van de te meten materie. Een Bostwick consistometer is een meettoestel waarmee de consistentie van een vloeibaar materiaal gemeten en vergeleken kan worden aan de hand van de uitvloeiafstand na 30 seconden (Barrett *et al.*, 1998; Balmforth *et al.*, 2007). Dit is een snelle methode die veel gebruikt wordt in de industrie. Materialen waarvan de concentratie aan opgeloste, droge stof groter is dan 15° Brix kunnen echter niet opgemeten worden met deze methode. Ook wanneer meer gedetailleerde informatie omtrent reologische eigenschappen (zoals bijvoorbeeld vloeispanning) bepaald moet worden, wordt gebruik gemaakt van andere meetapparatuur, zoals een reometer. Voorbeelden hiervan zijn de capillaire of de stress-gecontroleerde reometer. Bij deze laatste kunnen verscheidene geometrieën gebruikt worden, zoals een parallelle plaat, een kegelvorm of een zes-bladige vin ('vane'). De gebruikte geometrie bepaalt mede het resultaat, aangezien bijvoorbeeld slipfenomenen kunnen ontstaan, die voor extra vervorming zorgen (Steffe, 1996; Alvarez *et al.*, 2007; Bayod *et al.*, 2007; Maceiras *et al.*, 2007; Bayod, 2008).

Om de reologische eigenschappen van een materie te bepalen, kunnen twee soorten testen uitgevoerd worden, namelijk rotationele of oscillatorische (ook wel dynamische) testen. In de volgende paragrafen komen deze twee soorten testen aan bod.

### 2.3.2 Rotationale testen

Om het vloeigedrag (bijvoorbeeld het pseudoplastisch of dilatant gedrag, de vloeispanning of de tijdsafhankelijkheid) te meten, worden rotationele testen uitgevoerd. Deze meten de visceuze krachten, in tegenstelling tot de oscillatorische testen welke de visco-elastische krachten meten (Tabilo-Munizaga en Barbosa-Cánovas, 2005; Sato en Cunha, 2009).

#### 2.3.2.1 Ostwald-de Waele model

Het Ostwald-de Waele model, ook het 'Power Law'-model genoemd, wordt gebruikt om stromingsgedragingen te vergelijken en te beoordelen in materialen zonder vloeispanning en verondersteld tijdsafhankelijk gedrag. De afschuifspanning ( $\sigma$ ) worden beschreven in functie van de afschuifsnellheid ( $\dot{\gamma}$ ) (Krokida *et al.*, 2001) zoals in onderstaande formule:

$$\sigma = K \cdot \dot{\gamma}^n$$

met  $K$  = de consistentiecoëfficiënt (Pa s<sup>n</sup>)

$n$  = de ‘flow behaviour index’ (FBI) (dimensieloos)

De waarde van  $n$  geeft de afwijking van het niet-Newtoniaans ten opzichte van het Newtoniaans gedrag.  $n$  is gelijk aan één wanneer de vloeistof zich Newtoniaans gedraagt, terwijl deze kleiner is dan één voor een pseudoplastische vloeistof en groter dan één voor een dilatante vloeistof (Krokida *et al.*, 2001).

Uit studies bleek dat dit ‘Power Law’-model het vloeigedrag van pruimen- of frambozenpuree goed beschrijft, maar minder geschikt blijkt voor wortel- of tomatenpuree. De reden hiervoor is dat wortel- of tomatenpuree wel een vloeispanning bezitten en vaak tijdsafhankelijk gedrag vertonen (Maceiras *et al.*, 2007).

Om de invloed van de temperatuur en de partikelconcentratie op de grootte van de consistentiecoëfficiënt en  $n$  te kennen, vergeleken Krokida *et al.* (2001) studies van de reologische eigenschappen van een tiental fruit- en groentepurees. Uit dit onderzoek blijkt dat de temperatuur een sterk negatief effect heeft op de consistentiecoëfficiënt. Deze afhankelijkheid kan beschreven worden aan de hand van de wet van Arrhenius (zie paragraaf 2.4.2.1). Een stijging van de partikelconcentratie daarentegen zorgt voor een stijging van de consistentiecoëfficiënt. Tevens werd aangetoond dat de waarde van de  $n$  nauwelijks verandert bij temperatuursverschillen en meestal lichtjes daalt bij stijgende partikelconcentratie (Krokida *et al.*, 2001).

### 2.3.2.2 Bingham model

In het Bingham model wordt de afschuifspanning beschreven in functie van de afschuifsnelheid (Figuur 2.1) op volgende manier

$$\sigma = \sigma_{0d} + \mu_{pl} \cdot \dot{\gamma}$$

met  $\mu_{pl}$  = de plastische viscositeit (Pa s)

$\sigma_{0d}$  = de dynamische vloeispanning (Pa)

Dit model geldt enkel voor materialen die een vloeispanning bezitten en waarvan de viscositeit onafhankelijk is van de afschuifsnelheid. Bovendien wordt tijdsafhankelijkheid verondersteld.



### 2.3.2.3 Herschel-Bulkley (HB) model

Dit model beschrijft de afschuifspanning in functie van de afschuifsnelheid voor materialen met een vloeispanning en waarvan de viscositeit afhankelijk is van de afschuifsnelheid (Figuur 2.1). Ook hier wordt tijdsafhankelijkheid verondersteld.

$$\sigma = \sigma_0 + K \cdot \dot{\gamma}^n$$

Dit model blijkt geschikt voor de fitting van het vloeigedrag van onder andere wortel- en tomatenpuree (Maceiras *et al.*, 2007).

### 2.3.3 Dynamische reologie

In de dynamische reologie wordt materie vervormd door gebruik te maken van een harmonisch variërende (oscillerende) vervorming. De oscillatorische testen worden gebruikt om het visco-elastisch gedrag en het gelkarakter van de materie te bepalen (Steffe, 1996). Dit gelkarakter is afhankelijk van de visceuze en de elastische componenten. Zowel de grootte van  $G'$  en  $G''$  als de verhouding  $G''/G'$  en hun verloop bij variërende hoeksnelheid spelen een rol in het vastleggen van de geleigenschappen en de studie van het visco-elastisch gedrag van de materie. Om schade aan het structurele netwerk te voorkomen, worden deze dynamische experimenten uitgevoerd in het lineair visco-elastisch (LVE) gebied. In dit LVE-gebied zijn de reologische eigenschappen onafhankelijk van de aangelegde spanning (Tabilo-Munizaga en Barbosa-Cánovas, 2005; Sato en Cunha, 2009).

## 2.4 Reologie van plantaardige suspensies

In deze paragraaf wordt specifiek de reologie voor suspensies toegelicht, aangezien groente- en fruitpurees plantaardige suspensies zijn (Krokida *et al.*, 2001).

### 2.4.1 Algemeen

Einstein stelde een vergelijking op waarbij de viscositeit van een suspensie onafhankelijk is van de grootte van de partikels.

$$\eta = \eta_s (1 + 2,5\Phi)$$

met  $\eta$  = de viscositeit van de suspensie (Pa s)

$\eta_s$  = de viscositeit van het medium (Pa s)

$\Phi$  = de volumefractie van de vaste materie in de suspensie (%)

De viscositeit van de suspensie blijkt dus enkel af te hangen van de viscositeit van het medium en de volumefractie van de vaste materie in de suspensie. Deze wetmatigheid geldt enkel voor suspensies bestaande uit harde sferen die niet interageren. De vergelijking gaat voor meer geconcentreerde suspensies ( $\Phi > 0,03$ ), bijvoorbeeld groentepurees, niet op aangezien hydrodynamische effecten plaatsvinden tussen de partikels, zodat de stroming rond de partikels beïnvloed wordt door de aanwezigheid van de andere partikels. Voor deze systemen, waarbij de interacties tussen partikels niet verwaarloosd kunnen worden, werd de wet van Einstein aangepast (Ahmed *et al.*, 2000; Álvarez *et al.*, 2008).

Krieger-Dougherty beschreef de relatie tussen de viscositeit en de volumefractie voor meer geconcentreerde suspensies ( $\Phi < 0,63$ ). Wanneer lage afschuifsnelheden worden aangelegd, de hydrodynamische effecten aanwezig zijn maar de partikels niet interageren, kan volgende vergelijking gebruikt worden:

$$\eta = \eta_s \left(1 - \frac{\Phi}{\Phi_m}\right)^{-[\eta] \Phi_m}$$

met  $\Phi_m$  = de maximale volumefractie vaste materie in de suspensie (%)

$[\eta]$  = de intrinsieke viscositeit (dimensieloos)

De intrinsieke viscositeit is een eigenschap van de aanwezige macromoleculen die gerelateerd is aan de mate van het hinderen van de stroming eromheen. Op deze manier geeft het informatie over de vorm van de partikels in de suspensie (Tanglerpaibul en Rao, 1987). Bij harde sferen is de intrinsieke viscositeit gelijk aan 2,5-2,71, terwijl deze groter is bij niet-sferische vormen (Coussot en Ancy, 1999; Luckham en Ukeje, 1999; Santamaria-Holek en Mendoza, 2010).

Uit deze vergelijking wordt duidelijk dat de viscositeit afhankelijk is van zowel de viscositeit van het medium, als van de (maximale) volumefractie (en op deze manier de partikelgrootte, -concentratie en -verdeling) en de intrinsieke viscositeit. Deze factoren worden verder besproken in de volgende paragraaf (Luckham en Ukeje, 1999).

Zoals eerder vermeld gaat deze vergelijking echter niet op wanneer de partikels interageren. Wanneer de partikels wel interageren en deze interacties domineren over de hydrodynamische effecten, heeft de suspensie een vloeispanning (besproken in paragraaf 2.3.2.2) (Coussot en Ancy, 1999).

## 2.4.2 Factoren die het vloeigedrag van plantaardige suspensies bepalen

Reologische eigenschappen van plantaardige suspensies, bijvoorbeeld wortel- en tomatenpurees, worden mee bepaald door verscheidene factoren. De invloed van de temperatuur, de partikeleigenschappen, de pectineconcentratie, de aanwezigheid van elektrolyten, de pH en de agronomische eigenschappen op de reologische eigenschappen van de suspensies worden hierbij kort besproken.

### 2.4.2.1 Invloed van de temperatuur

De temperatuur dient sterk gecontroleerd te worden tijdens reologische studies. Sommige reologische parameters, zoals de vloeispanning en de schijnbare viscositeit, dalen met de temperatuur, terwijl andere zoals  $n$  stijgen. De temperatuurafhankelijkheid van de viscositeit kan beschreven worden door de Arrhenius-vergelijking:

$$\eta = A \cdot e^{\frac{E_a}{RT}}$$

met  $R$  = de universele gasconstante ( $R = 8,314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ )

$T$  = de absolute temperatuur (K)

$E_a$  = de activeringsenergie ( $\text{J mol}^{-1}$ )

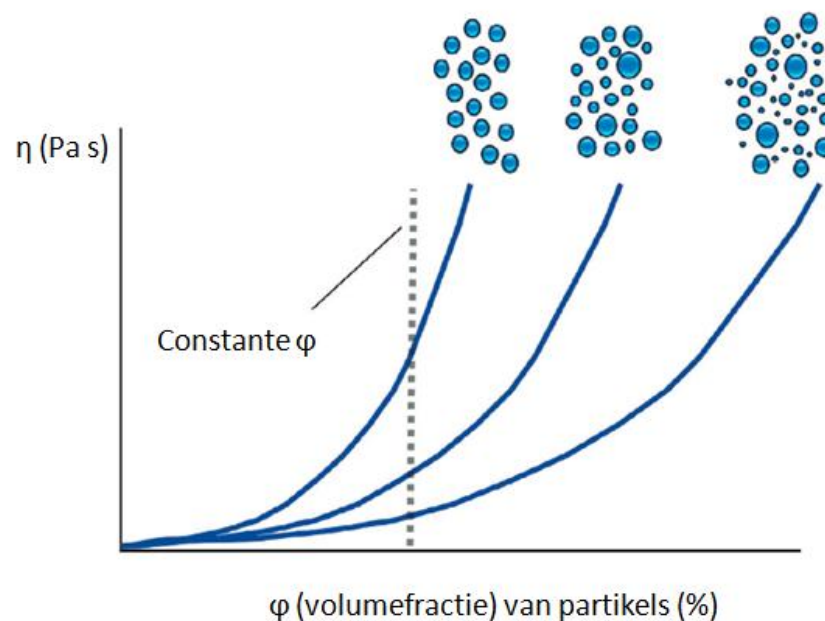
$A$  = een experimenteel gebaseerde constante (Pa s)

Een grote activeringsenergie wijst op een viscositeit die zeer gevoelig is voor temperatuursverandering (Steffe, 1996). Producten zoals tomatenconcentraat, hebben een lage activeringsenergie (Maceiras *et al.*, 2007; Álvarez *et al.*, 2008).

### 2.4.2.2 Invloed van de partikeleigenschappen

Zowel de partikelvorm, -grootte, -concentratie, -volumefractie als de partikelgrootteverdeling zijn bepalend voor de stromingseigenschappen van een suspensie. Ook de colloïdale stabiliteit van de partikels in de suspensie is belangrijk voor deze eigenschappen. Ruwe partikels kunnen minder gemakkelijk over elkaar schuiven waardoor meer weerstand uitgeoefend wordt op de stroming. Sferische partikels daarentegen kunnen gemakkelijk over elkaar vloeien zodat weinig weerstand uitgeoefend wordt op de stroming. De viscositeit van een suspensie met sferische partikels is dan ook lager dan de viscositeit van een suspensie met niet-sferische partikels.

Naast partikelvorm is ook de grootte bepalend voor de reologische eigenschappen van de suspensie. Het aantal partikels stijgt wanneer de volumefractie constant blijft en de partikelgrootte daalt (bijvoorbeeld bij homogenisatie). Hierdoor ontstaat relatief meer oppervlakte voor interacties (zowel partikel-partikel als partikel-solventinteracties) en kan de viscositeit stijgen. Ook wanneer partikels een groter volumefractie innemen, kan de viscositeit stijgen omdat meer weerstand uitgeoefend wordt op de stroming. Hogere polydispersiteit leidt daarentegen tot een compactere stapeling van partikels zodat de viscositeit daalt, zoals zichtbaar in Figuur 2.4. De relatief kleinere deeltjes dienen als schuifmiddel tussen de grotere deeltjes, zodat de viscositeit in een polydispers mengsel meestal lager is dan in een suspensie met deeltjes van eenzelfde grootte. Wanneer de partikels colloïdaal niet stabiel zijn en hierdoor bijvoorbeeld neerslag optreedt, veranderen de stromingseigenschappen zeer sterk (Den Ouden en Van Vliet, 1997; Luckham en Ukeje, 1999; Malvern, 2009).



Figuur 2.4: Effect van de polydispersiteit op de viscositeit (Malvern, 2009)

### 2.4.2.3 Invloed van pectine

Zowel de hoeveelheid, de grootte als de vorm van pectine hebben een belangrijke invloed op de reologische eigenschappen van de fruit- en groentepurees. Een stijgende pectineconcentratie heeft meestal een stijgende viscositeit van de suspensie als gevolg, voornamelijk wanneer  $\text{Ca}^{+2}$  aanwezig is. Wanneer dit pectine echter gedepolymeriseerd wordt, als gevolg van hoge temperaturen (door  $\beta$ -eliminatie, paragraaf 1.2.2.2) of door

enzymatische werkingen (zie paragraaf 1.2.1), daalt de viscositeit van de suspensie. De reologische eigenschappen van een suspensie veranderen ook sterk wanneer een overgang gemaakt wordt van losse pectineketens naar een aggregaat van pectineketens aangezien op deze manier gelvorming ontstaat en de viscositeit sterk verhoogt. De invloed van pH op de eigenschappen van pectine en aldus op de reologische eigenschappen wordt besproken in paragraaf 2.4.2.5 (Tanglerpaibul en Rao, 1987; Hurtado et al., 2002; Diaz et al., 2009).

#### **2.4.2.4 Invloed van de elektrolyten**

Naderende, geladen deeltjes stoten elkaar af wanneer beiden eenzelfde lading bezitten, zodat de weerstand tegen de stroming in de vloeistof verhoogt en de viscositeit stijgt. Wanneer de ionische sterkte van een medium echter verhoogt (bijvoorbeeld door toevoeging van elektrolyten), wordt de elektrische dubbellaag van een elektrolyt compacter. Hierdoor kunnen de deeltjes elkaar dichter naderen en kan de viscositeit dalen. Dit is echter niet altijd het geval omdat de afschuifkrachten vaak veel groter zijn dan de ionische krachten zodat de invloed van de elektrolytconcentratie op de viscositeit verwaarloosbaar is. Ook indien een overmatige hoeveelheid aan elektrolyten toegevoegd wordt, kan de viscositeit stijgen. Dit is te verklaren doordat Van der Waalskrachten domineren bij hoge elektrolytconcentraties waardoor cellen accumuleren tot celclusters (Redgwell *et al.*, 2008).

#### **2.4.2.5 Invloed van de pH**

De pH kan op verscheidene manieren de reologische eigenschappen van een fruit- of groentepuree beïnvloeden. De meest relevante veranderingen vinden plaats op het pectine en op de aantrekking van de elektrolyten.

De invloed van de pH ter hoogte van het pectine hangt af van de aard van dit pectine. HM-pectine vormt gellen bij een pH < 3,5 wanneer meer dan 55% laag moleculaire koolhydraten, bijvoorbeeld sucrose, aanwezig zijn. Deze gelvorming is gebaseerd op de vorming van hydrofobe interacties en waterstofbruggen. LM-pectine daarentegen heeft Ca<sup>+2</sup>-ionen nodig voor de vorming van een gel, dat gevormd kan worden in een breder pH-bereik, met of zonder suikers aanwezig. Een te zure pH geeft hier problemen aangezien waterstofmoleculen dan binden op de carboxylgroepen, zodat de negatieve lading verdwijnt en Ca<sup>+2</sup> niet kan binden (Löfgren *et al.*, 2005).

De aantrekking van elektrolyten is ook afhankelijk van de pH. Wanneer het milieu eerder alkalisch is, zullen positieve deeltjes elkaar beter kunnen naderen aangezien de hydroxylgroepen de positieve lading neutraliseren (Redgwell *et al.*, 2008).

#### **2.4.2.6 Invloed van de agronomische parameters**

Naast de bovenvernoemde factoren hebben de rijpheid en de variëteit van groenten en fruit een invloed op de reologische eigenschappen van plantaardige suspensies aangezien onder andere de pectine-inhoud en de zuurtegraad hierdoor verschillend kunnen zijn (Schijvens *et al.*, 1998; Bayod *et al.*, 2007).

# **Deel II**

## **Experimenteel werk**

# Hoofdstuk 3

## Preliminair experimenten

### 3.1 Materiaal en methoden

#### 3.1.1 Effect van de homogenisatiedruk en het aantal passages doorheen de homogenisator op de resulterende partikelgrootte

##### 3.1.1.1 Aanmaak wortelpuree

Wortelen (*Daucus carota* var. Nerac) (batch I) werden geschild, versneden en vacuüm verpakt, waarna ze 5 minuten bij 95°C behandeld werden in een waterbad (WBU 45, Memmert, Schwabach, Duitsland). Na koelen in een ijsbad werden de wortelstukjes geblend in een keukenblender (Model CBT500E, Cuisinart®, East Windsor, N.Y., V.S.) in een 50/50-verhouding met gedeïoniseerd water gedurende 1 minuut. Hierna werd reeds een deel van de puree gebruikt om laserdiffractie (zie paragraaf 3.1.1.2) en een natte zeving (zie paragraaf 3.1.1.3) op toe te passen. Deze puree werd in onderstaande tekst vernoemd als ‘0 MPa’. De overige puree werd gehomogeniseerd op 20, 50 of 100 MPa (Panda 2K, Gea Niro Soavi, Mechelen, België). Het aantal passages doorheen de homogenisator werd bij alle drukken gevarieerd van één tot en met drie.

##### 3.1.1.2 Laserdiffractie

De partikelgrootteverdeling van een plantensuspensie werd bepaald door middel van laserdiffractie. Voor deze techniek werd een “Malvern mastersizer S long bench” (Malvern Instrument Ltd., Worcestershire, Verenigd Koninkrijk) gebruikt.



Van de wortelpuree werden enkele druppels in een waterbad met gedeïoniseerd water gebracht, waarna het staal samen met dit gedeïoniseerd water door een meetcel gepompt werd. Deze meetcel is gelegen op het optische pad van de laserstraal (He-Ne laser, golflengte 633 nm). Partikels uit het staal verstrooien deze laserstraal afhankelijk van hun grootte. Zo verstrooien grote partikels het licht volgens een kleinere hoek dan de kleine partikels. De fotodetectoren ('42 element composite solid state detector array', bereik: 0,05-880  $\mu\text{m}$ ), die geplaatst zijn in verschillende hoeken ten opzicht van de gestuurde laserstraal, nemen het diffractiepatroon van het staal waar. Voor de bekomen gegevens werd een polydispers model gebruikt, waarbij de deeltjesgrootteverdeling bepaald werd door het toepassen van de Mie-theorie. Deze theorie is gebaseerd op twee veronderstellingen. Ten eerste wordt verondersteld dat het staal enkel bestaat uit sferische deeltjes. Ten tweede wordt aangenomen dat het staal sterk verdund wordt tijdens de meting. Op deze manier kan aangenomen worden dat het verstrooide licht niet nogmaals verstrooid wordt door een ander partikel voordat het de detector bereikt.

### 3.1.1.3 Natte zeping

Het zeefstelsysteem (Retsch AS 200, Aartselaar, België) (Figuur 3.1) bestaat uit zeven met verschillende poriegrootten (40-6300  $\mu\text{m}$ ). Voor deze thesis werd gebruik gemaakt van de zeven met een poriegrootte 40, 80, 125, 250, 500  $\mu\text{m}$  en 1 mm. Wortelpuree werd aangebracht op de 1 mm-zeef en vervolgens gezeefd gedurende 2 minuten, met een vibratie-amplitude van 1,5 mm. Om de zeping te vergemakkelijken werd gedurende de zeping gedeïoniseerd water over de zeven gestuurd. Afhankelijk van de toepassing werden de zeeffracties opgevangen, gedroogd op een vouwfilter en gewogen.



**Figuur 3.1: Het zeefstelsysteem**

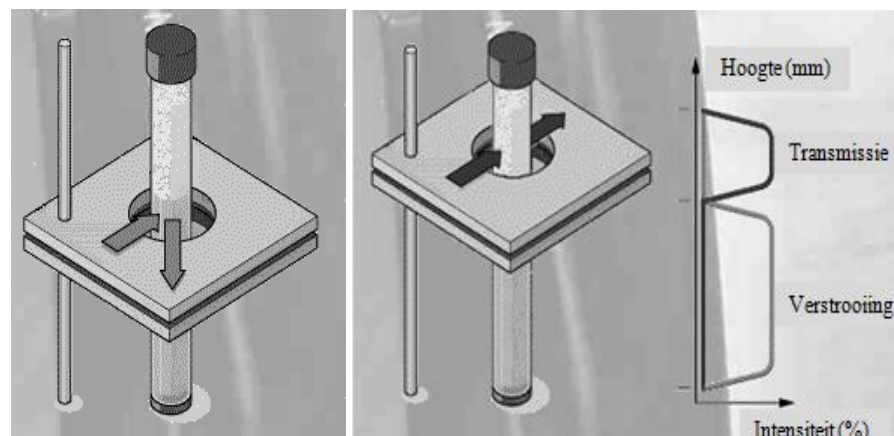
### 3.1.2 Bepaling van de stabiliteitsgrens van plantaardige suspensies bestaande uit partikels met een verschillende grootte

#### 3.1.2.1 Aanmaak van gereconstitueerde suspensies met een verschillende partikelgrootte

Eerst werd een wortelpuree gemaakt volgens de procedure beschreven in 3.1.1.1. In de verdere studies werd enkel gewerkt met de puree gehomogeniseerd op 20 of 100 MPa en één passage doorheen de homogenisator. Via natte zeping (zie paragraaf 3.1.1.3) werden de purees opgesplitst in fracties met een verschillende partikelgrootte. Uit de puree gehomogeniseerd op 100 MPa werden de fracties op de zeven met poriegroottes van 40 en 125  $\mu\text{m}$  bijgehouden. Uit de puree gehomogeniseerd op 20 MPa, werden de fracties op de zeven met poriegroottes van 125 en 250  $\mu\text{m}$  bijgehouden. Deze fracties worden in onderstaande tekst beschreven als respectievelijk ‘fractie 40-80  $\mu\text{m}$ ’, ‘fractie 125-250  $\mu\text{m}$  (100 MPa)’, ‘fractie 125-250  $\mu\text{m}$  (20 MPa)’ en ‘fractie 250-500  $\mu\text{m}$ ’. De fracties werden verdund met gedeïoniseerd water tot gereconstitueerde suspensies met een verschillende partikelconcentratie gaande van 10 tot 60%. Deze partikelconcentratie is de hoeveelheid fractie op de totale massa van de suspensie en wordt verder in de tekst uitgedrukt als het pulppercentage (pulp%).

#### 3.1.2.2 Bepaling van de stabiliteitsgrens

De stabiliteit van de aangemaakte suspensie werd gemeten met behulp van een Turbiscan MA 2000 (Formulaction, L’union, Frankrijk). De stabiliteitsgrens werd gedefinieerd als het pulp% waarbij binnen een tijd van 20 minuten geen partikelgrootteverandering (door celclustering) of geen fasescheiding optreedt. Wanneer partikels naar beneden zakken, kan bovenaan in de buis meer licht door het staal schijnen en stijgt de transmissie, terwijl deze onderaan de buis daalt (Figuur 3.2). Deze transmissie werd elke minuut gemeten en uitgezet in een grafiek gedurende 20 minuten.



Figuur 3.2: Werking van de turbiscan (Sci-Tec Inc.)

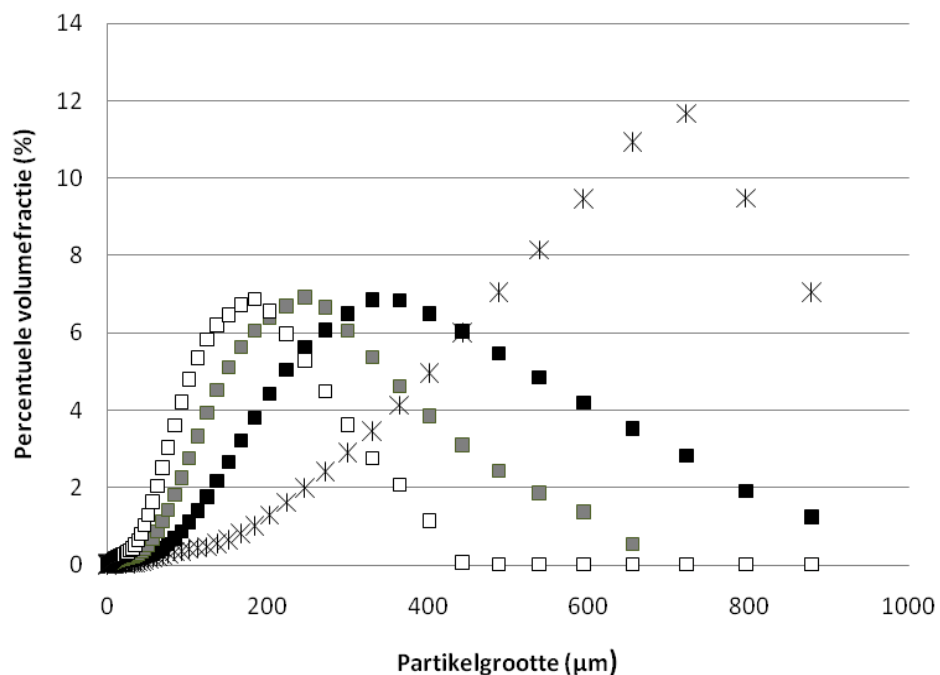
## 3.2 Resultaten en discussie

### 3.2.1 Effect van de homogenisatiedruk en het aantal passages doorheen de homogenisator op de resulterende partikelgrootte

In dit experiment werd de invloed van de homogenisatiedruk en het aantal passages doorheen de homogenisator op de resulterende partikelgrootte nagegaan. De wortelpuree werd aan verschillende mechanische behandelingen onderworpen zoals besproken in 3.1.1.1.

#### 3.2.1.1 Laserdiffractie

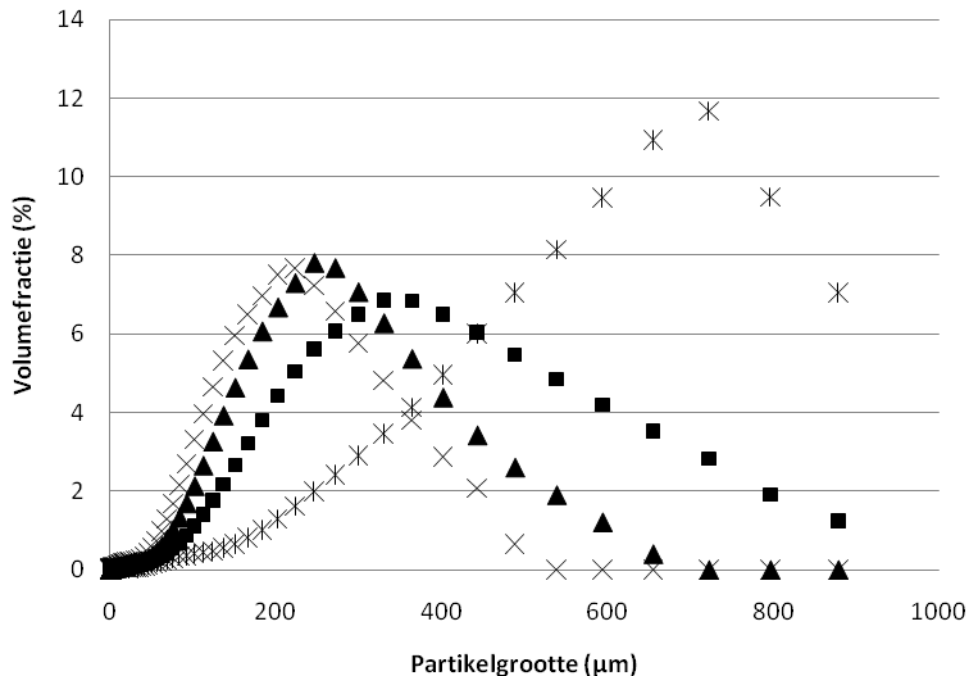
In Figuur 3.3 wordt de deeltjesgrootteverdeling weergegeven na mechanische behandelingen op verschillende homogenisatiedrukken en bij een constant aantal passages doorheen de homogenisator. Deze verdeling wordt uitgedrukt als percentuele volumefractie in functie van de partikelgrootte.



**Figuur 3.3:** De partikelgrootteverdeling van purees gehomogeniseerd op een verschillende druk (0 MPa (\*), 20 MPa (■), 50 MPa (▲) en 100 MPa (□)), na één passage doorheen de homogenisator

Uit Figuur 3.3 blijkt dat het percentueel volume ingenomen door deeltjes met een grote partikelgrootte daalt en dat het percentueel volume van kleinere deeltjes stijgt in functie van de homogenisatiedruk. Uit de curve van het geblende staal (0 MPa) wordt duidelijk dat deze puree een grotere spreiding van partikelgrootte dan de gehomogeniseerde stalen bezit.

Figuur 3.4 geeft de invloed weer van het aantal passages doorheen de homogenisator op de partikelgrootte bij constante homogenisatiedruk. Deze curve wordt enkel weergegeven voor de waarden van de purees gehomogeniseerd op 20 MPa, maar de waarden van de purees gehomogeniseerd op 50 en 100 MPa volgden eenzelfde trend.

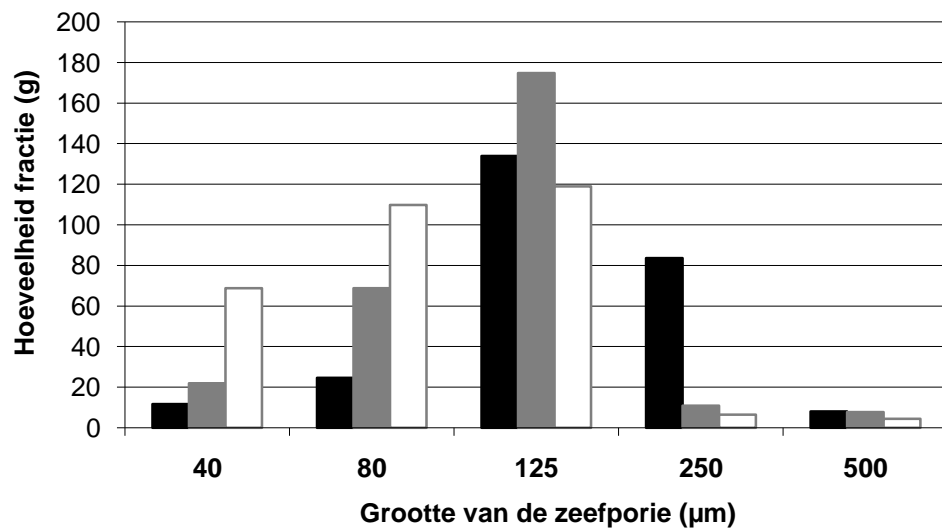


**Figuur 3.4:** De partikelgrootteverdeling van purees bij een variërend aantal passages doorheen de homogenisator op 20 MPa (0 passages (\*), 1 passage (■), 2 passages (▲), 3 passages (×))

Uit Figuur 3.4 wordt duidelijk dat bij stijgend aantal passages doorheen de homogenisator zowel de partikelgrootte als de spreiding van de partikelgrootte daalt.

### 3.2.1.2 Natte zeping

Figuur 3.5 geeft de hoeveelheid fractie weer bekomen op de zeven met verschillende poriegroottes na een natte zeping van de wortelpurees gehomogeniseerd op verschillende drukken met één passage doorheen de homogenisator, vertrekkend van een puree met massa 300 g.



**Figuur 3.5:** Hoeveelheid fractie overgebleven op een zeef in functie van de grootte van de zeefporie bij variërende homogenisatiedruk (20 MPa (■), 50 MPa (■) en 100 MPa (□)), na één passage doorheen de homogenisator

Aangezien op de zeef met een poriediameter van 1 mm enkel staal van de geblende puree (0 MPa) achterbleef, werd zowel deze puree als deze zeef niet weergegeven in Figuur 3.5. Uit de figuur wordt opnieuw duidelijk dat een stijging van de homogenisatiedruk tijdens de aanmaak van de purees, resulteert in het verkleinen van partikels.

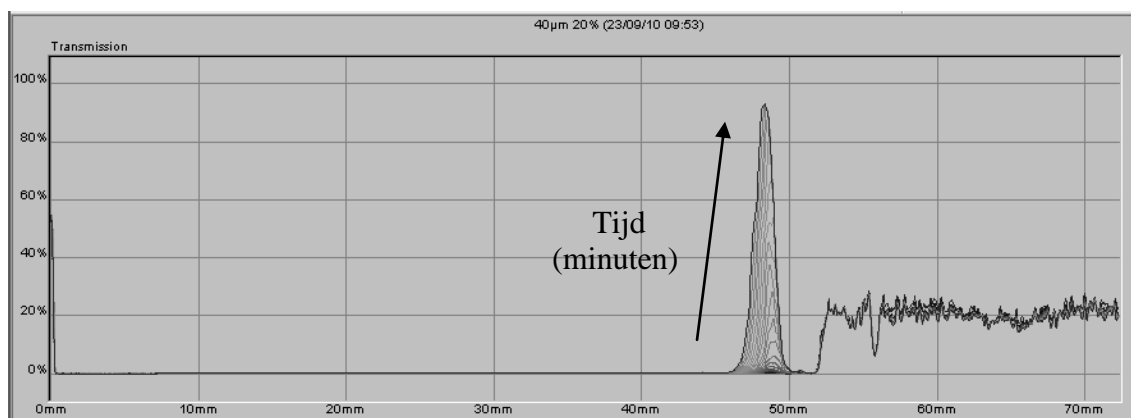
In volgend hoofdstuk werd voor de aanmaak van gereconstitueerde wortelsuspensies gekozen om te werken met de fracties 40-80 μm, 125-250 μm en 250-500 μm, om zo een onderscheid te kunnen maken tussen de reologische eigenschappen van celfragmenten, cellen en celclusters. Aangezien de homogenisatiedruk naast de partikelgrootte ook de partikelvorm kan veranderen, is het wenselijk dat deze fracties aangemaakt worden uit purees gehomogeniseerd op eenzelfde druk. Praktisch is dit echter niet haalbaar (zoals duidelijk in Figuur 3.5) zodat gekozen werd om bij twee verschillende drukken te werken. Bij de volgende experimenten werden de fracties 40-80 en 125-250 μm aangemaakt op een homogenisatiedruk van 100 MPa, terwijl de fracties 125-250 en 250-500 μm aangemaakt werden op een homogenisatiedruk van 20 MPa. Op deze manier kan naast het effect van partikelgrootte op de reologische eigenschappen, ook het effect van de homogenisatiedruk ingeschat worden bij de fractie 125-250 μm.

Wanneer de hoeveelheid van elke fractie bij een verschillend aantal passages doorheen de homogenisator vergeleken werd (resultaten niet weergegeven), werd telkens meer staal teruggevonden op de zeven na één passage dan bij meerdere passages, wat opnieuw wijst op het feit dat meerdere passages doorheen de homogenisator de partikelgrootte verkleint. In

verdere testen werd daarom telkens gewerkt met slechts één passage doorheen de homogenisator.

### 3.2.2 Bepaling van de stabiliteitsgrens van plantaardige suspensies bestaande uit partikels met verschillende grootte

Om te verhinderen dat partikelgrootteverandering (celclustering of flocculatie) of fasescheiding tijdens de metingen van de reologische eigenschappen optreedt, moet gewerkt worden boven de stabiliteitslimiet (paragraaf 3.1.2.2). Om deze stabiliteitsgrens te bepalen, werden transmissiepatronen gemaakt door middel van turbiscans. Een voorbeeld hiervan wordt gegeven in Figuur 3.6.



**Figuur 3.6: Transmissiepatroon van een gereconstitueerde suspensie met fractie 40-80 µm en een pulp% van 20%**

Uit Figuur 3.6 wordt duidelijk dat de transmissie bovenaan het staal stijgt naarmate de tijd verloopt. Hieruit kan geconcludeerd worden dat de partikels sedimenteren en een waterlaag gevormd wordt. Bij deze fractie (40-80 µm) wordt dus geen stabiele suspensies gekregen bij dit pulp% (30%), zodat onder deze conditie niet gewerkt kan worden. Bij een stijgende volumefractie kan de sedimentatiesnelheid dalen aangezien de partikels elkaar hinderen. Uit verdere testen (resultaten niet weergegeven) bleek dat voor de fractie 40-80 µm gewerkt moet worden bij een pulp% groter of gelijk aan 40% wanneer een homogene verdeling van partikels wenselijk is. Bij de fracties 125-250 µm (100 en 20 MPa) en 250-500 µm kan reeds gewerkt worden vanaf een pulp% van 35%.

### 3.3 Conclusie

In het eerste deel van dit hoofdstuk werd het effect van de homogenisatiedruk en het aantal passages doorheen de homogenisator op de resulterende partikelgrootte onderzocht. Zowel een stijging van homogenisatiedruk als een stijging van het aantal passages doorheen de homogenisator leidden tot een daling van de partikelgrootte en een daling van de spreiding van partikelgrootte.

Voor de aanmaak van gereconstitueerde wortelsuspensies werd gekozen om fracties 40-80  $\mu\text{m}$  en 125-250  $\mu\text{m}$  aan te maken uit een puree gehomogeniseerd op 100 MPa, terwijl voor de fracties 125-250  $\mu\text{m}$  en 250-500  $\mu\text{m}$  besloten werd een puree gehomogeniseerd op 20 MPa te gebruiken. De fractie 125-250  $\mu\text{m}$  werd aangemaakt uit purees gehomogeniseerd op beide drukken om het verschil in homogenisatiedruk tijdens de aanmaak van de fracties te kunnen vergelijken.

In het tweede deel werd de stabiliteitsgrens van plantaardige suspensies bepaald. Hieruit werd geconcludeerd dat voor wortelsuspensies best niet gewerkt wordt onder een pulp% van 30%.

## Hoofdstuk 4

# Structurele en reologische karakterisatie van wortelsuspensies

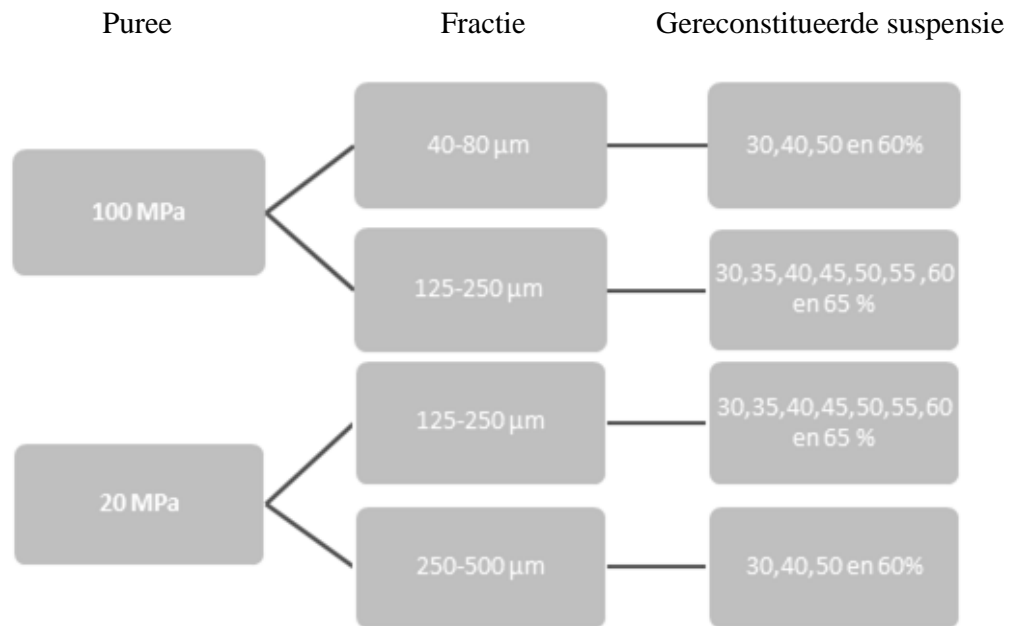
### 4.1 Materiaal en methoden

#### 4.1.1 Aanmaak fracties

##### 4.1.1.1 Aanmaak van gereconstitueerde wortelsuspensies met een verschillende partikelgrootte en een verschillend pulp%

Wortelen (*Daucus carota* var. Nerac) (batch II) werden behandeld zoals in paragraaf 3.1.1 besproken. Na het blenden (ook hier in 50/50-verhouding), werd de ene helft van de bekomen puree gehomogeniseerd op 20 MPa, terwijl de andere helft gehomogeniseerd werd op 100 MPa. Na het homogeniseren werden de structureigenschappen en de reologische eigenschappen bepaald op een deel van de bekomen puree (procedures beschreven in respectievelijk paragraaf 4.1.2 en 4.1.3). De resultaten van de metingen op deze puree (gemaakt uit batch II) met een pulp% van 50% worden in verdere besprekingen steeds vernoemd onder 'puree (II)'. De resterende puree werd gebruikt om gereconstitueerde wortelsuspensies aan te maken. Via natte zeping (zie paragraaf 3.1.1.3) werd de puree opgesplitst in fracties met een verschillende partikelgrootte. De fracties 40-80  $\mu\text{m}$ , 125-250  $\mu\text{m}$  en 250-500  $\mu\text{m}$  werden verdund met gedeïoniseerd water om zo gereconstitueerde wortelsuspensies te maken met een pulp% gaande van 30 tot 65% (Figuur 4.1). Ook van deze gereconstitueerde suspensies werden de structureigenschappen en reologische eigenschappen bepaald.





**Figuur 4.1:** Schematische weergave van de aanmaak van gereconstitueerde wortelsuspensies

#### 4.1.1.2 Aanmaak van wortelpurees met een verschillend pulp%

Ook hier werden wortelen (*Daucus carota* var. Nerac) (batch III) geschild, versneden en vacuüm verpakt, waarna ze 5 minuten bij 95°C behandeld werden in het waterbad. Na koeling werden de behandelde wortelstukjes geblend in een pulp/water-verhouding van 30/70 tot 60/40 zodat purees met een pulp% van 30% tot 60% verkregen werden. Deze purees werden gehomogeniseerd op 20 of 100 MPa. Na het homogeniseren werden de structureigenschappen en de reologische eigenschappen bepaald van de bekomen purees (procedures beschreven in respectievelijk paragraaf 4.1.2 en 4.1.3). De resultaten van de metingen op deze purees worden in verder besprekingen vernoemd onder ‘puree’.

De puree met een pulp% van 50% werd een tweede maal aangemaakt op beide homogenisatiedrukken. Deze purees zijn gemaakt van wortelen uit eenzelfde batch (III), maar kunnen verschillen door een verschil in rijpheid van de wortelen. De resultaten van de metingen op deze purees worden in verdere besprekingen vernoemd onder ‘puree\*’.

## **4.1.2 Karakterisatie van de structurele eigenschappen**

### **4.1.2.1 Bepaling van de partikelconcentratie**

De partikelconcentratie kan uitgedrukt worden als het pulp%, als het droge stof gehalte (DS-gehalte) of als de volumefractie. De aanmaak van de wortelsuspensies gebeurde op basis van het pulp%.

Het DS-gehalte werd bepaald volgens de AOAC-methode ('Association of Official Analytical Chemists') in een vacuümoven (TSPS, Rotselaar, België) bij 70°C en een druk van 60 kPa tot constant gewicht bereikt werd.

Voor de bepaling van de volumefractie aan partikels in de suspensie werd ongeveer 20 gram staal afgewogen. Dit staal werd gecentrifugeerd op 12900 g gedurende 30 minuten bij 20°C. De volumefractie (%) werd berekend volgens formule:

$$\text{volumefractie (\%)} = \frac{\text{massa pellet}}{\text{massa staal}} \times 100\%$$

Hierbij werd verondersteld dat de dichtheid van het pellet gelijk is aan de dichtheid van water.

### **4.1.2.2 Bepaling van de partikelgrootte en -vorm**

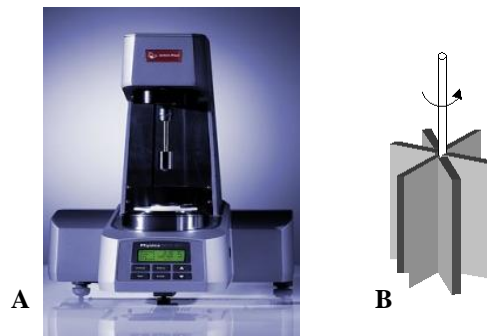
Voor de bepaling van de partikelgrootteverdeling werd gebruik gemaakt van laserdiffractie (paragraaf 3.1.1.2).

Microscopie heeft als doel de microstructuur van de wortelsuspensie te analyseren. Eén ml wortelpuree werd verdund in 4 ml gedeïoniseerd water waaraan 5 ml toluïdineblauw-oplossing van 0,01% werd toegevoegd. Deze suspensie werd geschud en geïncubeerd gedurende 30 minuten op kamertemperatuur. Op een draagglaasje werden drie druppels van de suspensie aangebracht en bekeken onder de microscoop (Olympus BX-41, Optical Co.Ltd., Tokyo, Japan). Per staal werden foto's genomen met vergroting 10x of 40x. Ook een samengestelde foto, opgebouwd uit vier foto's, werd gemaakt.

### **4.1.3 Karakterisatie van de reologische eigenschappen**

Zowel de rotationele als de oscillatorische testen werden uitgevoerd met een stressgecontroleerde reometer Physica MCR 501b (Anton Paar, Australië) (Figuur 4.2A) met een 6-bladige vin ('vane') (FL100/6W/Q1, Anton Paar, Australië) als meetgeometrie (Figuur

4.2B). Voordat de rotationele of de oscillatorische testen uitgevoerd werden, werd de suspensie gedurende 1 minuut geroerd aan 100 toeren per seconden, om vervolgens de suspensie te laten rusten gedurende 2 minuten. Deze stappen zijn nodig om alle suspensies eenzelfde voorgeschiedenis te geven. Gedurende de reologische testen werd de temperatuur van de suspensie op 25°C gehouden.



Figuur 4.2 Een stresscontroleerde reometer (A) met 6-bladige vin (B)

#### 4.1.3.1 Karakterisatie van het stromingsgedrag

Er werden twee soorten rotationele testen uitgevoerd. In een eerste test ('lineaire shear rate ramp') werd de afschuifspanning of de viscositeit opgemeten bij dalende afschuifsnelheid ( $100-0,1 \text{ s}^{-1}$ ). In een tweede test ('stress ramp') varieerde de afschuifspanning ( $0,1-100 \text{ Pa}$ ) en werd de vervorming of de viscositeit uitgezet bij stijgende afschuifspanning.

#### 4.1.3.2 Karakterisatie van de netwerkstructuur

Tijdens de oscillatorische testen werd het staal typisch onderworpen aan kleine sinusoidale, oscillerende vervormingen of hoekfrequenties. In de eerste test ('amplitudetest') werd de relatieve vervorming gevarieerd ( $0,01-1000\%$ ), bij constante hoekfrequentie ( $10 \text{ rad s}^{-1}$ ).  $G'$  en  $G''$  werden hierbij opgemeten in functie van de relatieve vervorming. Aan de hand van deze test wordt nagegaan tot waar het lineair visco-elastisch gebied (LVE-gebied) reikt. Dit LVE-gebied is de kleinste vervorming waarbij  $G'$  meer dan 5% afwijkt van de constante waarden van  $G'$  bekomen bij kleinere relatieve vervormingen. Een tweede soort oscillatorische test is de frequentietest waarbij de hoekfrequentie varieert ( $100-0,1 \text{ rad s}^{-1}$ ) bij constante vervorming binnen het LVE-gebied ( $0,1\%$ ).

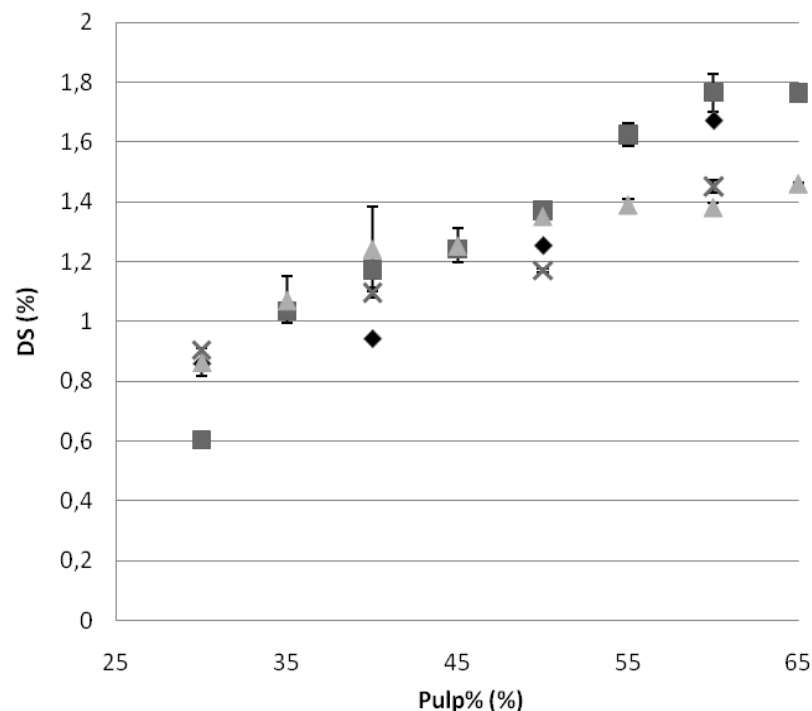
## 4.2 Resultaten en discussie: Effect van de structurele eigenschappen (partikelconcentratie en -grootte) op de reologische eigenschappen van een gereconstitueerde wortelsuspensie

Om een plantensuspensie te reconstrueren met gewenste eigenschappen (zoals bijvoorbeeld een bepaald mondgevoel of vloeigedrag) is inzicht in zowel structurele eigenschappen als reologische eigenschappen van belang. In dit hoofdstuk worden eerst de structurele eigenschappen van de gereconstitueerde wortelsuspensie besproken, waarna de reologische parameters aan bod komen. Hierbij wordt getracht mogelijke tendensen in reologische eigenschappen (zoals de dynamische en statische vloeispanning) te verklaren aan de hand van structurele eigenschappen. Deze structurele eigenschappen omvatten de partikelconcentratie, de partikelgrootteverdeling en -vorm.

### 4.2.1 Karakterisatie van de structurele eigenschappen

#### 4.2.1.1 Partikelconcentratie

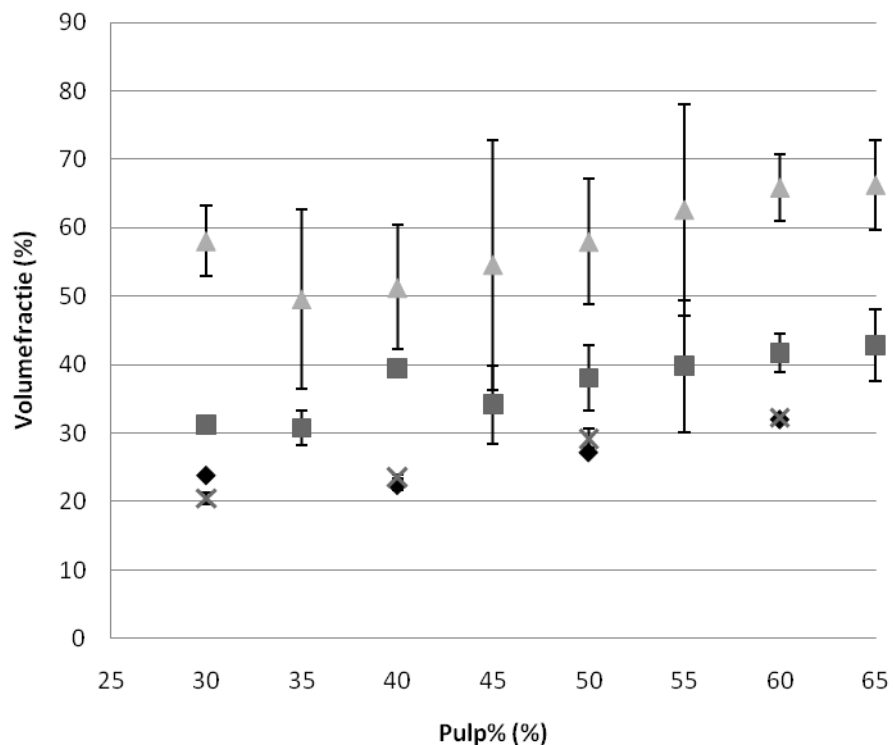
In Figuur 4.3 wordt het DS-gehalte uitgezet in functie van het pulp% voor gereconstitueerde wortelsuspensies met een verschillende partikelgrootte. De foutenbalken geven de standaardafwijking weer.



**Figuur 4.3:** Het DS-gehalte van gereconstitueerde wortelsuspensies in functie van het pulp% en de partikelgrootte (40-80  $\mu\text{m}$  (100 MPa) ( $\blacklozen$ ), 125-250  $\mu\text{m}$  (100 MPa) ( $\blacksquare$ ), 125-250  $\mu\text{m}$  (20 MPa) ( $\blacktriangle$ ) en 250-500  $\mu\text{m}$  (20 MPa) ( $\times$ )), met standaardafwijking

Figuur 4.3 toont aan dat het DS-gehalte stijgt met stijgend pulp%. Tussen de fracties onderling is geen verschil in trend waarneembaar. Wanneer het DS-gehalte van de gereconstitueerde wortelsuspensies met een pulp% van 50% vergeleken wordt met het DS-gehalte van de wortelpurees met een pulp% van 50%, blijkt dat het DS-gehalte van de (niet-gereconstitueerde) purees opmerkelijk hoger ligt dan het DS-gehalte van de suspensies. Voor de wortelpurees bedraagt dit DS-gehalte namelijk ongeveer 5-5,5% (afhankelijk van de batch) (paragraaf 4.3.1.1). Een mogelijke verklaring hiervoor is dat wateroplosbare componenten uit de puree weggewassen worden tijdens de aanmaak van de fracties van de gereconstitueerde wortelsuspensies (paragraaf 4.1.1), waardoor het DS-gehalte daalt.

Figuur 4.4 geeft de volumefractie weer in functie van het pulp% voor gereconstitueerde wortelsuspensies met een verschillende partikelgrootte. De foutenbalken geven de standaardafwijking weer.



**Figuur 4.4: Volumefractie van gereconstitueerde wortelsuspensies in functie van het pulp% en de partikelgrootte (40-80 µm (100 MPa) (◆), 125-250 µm (100 MPa) (■), 125-250 µm (20 MPa) (▲) en 250-500 µm (20 MPa) (×)), met standaardafwijking**

Uit Figuur 4.4 wordt opnieuw duidelijk dat een lineair verband bestaat tussen de volumefractie en het pulp%. Door de grote fout op de meting is deze relatie echter minder duidelijk dan bij het DS-gehalte. Deze grote fout is mogelijk te wijten aan de vorming van een

onstabiel pellet tijdens de centrifugatie waardoor waterafscheiding onnauwkeurig gebeurt. Voornamelijk voor de fracties 125-250  $\mu\text{m}$  (100 en 20 MPa) blijkt dit een probleem. Een mogelijke reden kan zijn dat deze deeltjes minder compact gestapeld kunnen worden, waardoor het pellet onstabiel is, de fout op de meting groter wordt en de volumefractie dus ook groter lijkt.

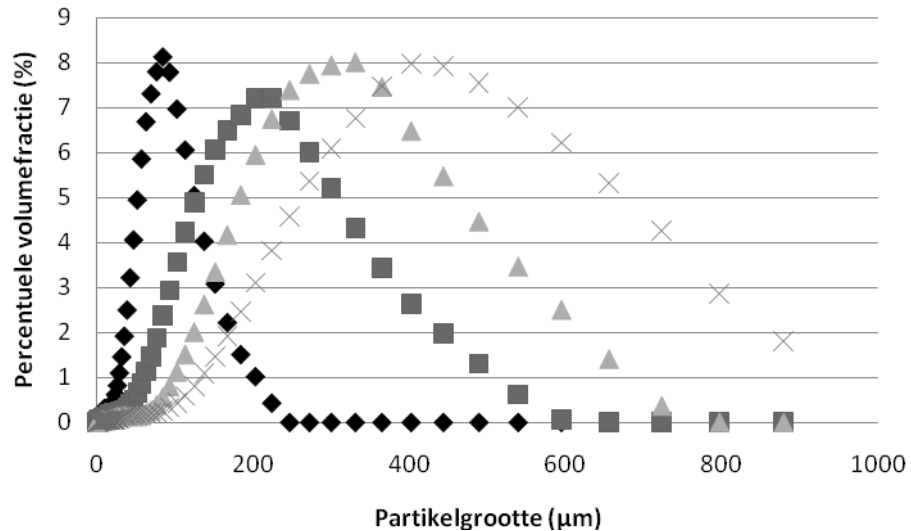
Bij de vergelijking van de fracties 125-250  $\mu\text{m}$  aangemaakt op verscheidene homogenisatiedrukken, lijkt een verhoging van de homogenisatiedruk te leiden tot een verlaging van de volumefractie. Aangezien uit de verhoging van homogenisatiedruk een verlaging van de partikelgrootte (zie 3.2.1.1) en een verandering van de partikelvorm kan resulteren, kan ook voor dit verschil in volumefractie een verandering in stapeling een oorzaak zijn.

Wanneer de waarden van de volumefractie van de fracties met een pulp% van 50% vergeleken worden met de volumefractie van de purees (II) met een pulp% van 50% (paragraaf 4.3.1.1) wordt duidelijk dat de volumefracties van de purees (II) gelijkaardig zijn met de volumefractie van de fracties 40-80  $\mu\text{m}$  en 250-500  $\mu\text{m}$  met een pulp% van 50%.

Het voordeel van het gebruiken van de volumefractie als uitdrukking voor partikelconcentratie is dat andere structureigenschappen, zoals de partikelvorm, mee in rekening gebracht worden. Daar de resultaten te onnauwkeurig waren, kan deze methode echter niet gebruikt worden als maat voor de partikelconcentratie bij wortelsuspensies. De meting van het DS-gehalte had deze grote fout niet en zou ook gebruikt kunnen worden aangezien dit DS-gehalte, net zoals de volumefractie, recht evenredig bleek met de partikelconcentratie. Deze meting had echter het nadeel dat het DS-gehalte van de purees niet overeen leek te komen met het DS-gehalte van de gereconstitueerde suspensies. Uit bovenstaande resultaten werd aldus de keuze gemaakt om partikelconcentratie uit te drukken in pulp%. Het pulp% is bovendien gemakkelijk meetbaar omdat hier geen extra testen voor nodig zijn.

#### **4.2.1.2 Partikelgrootte en -vorm**

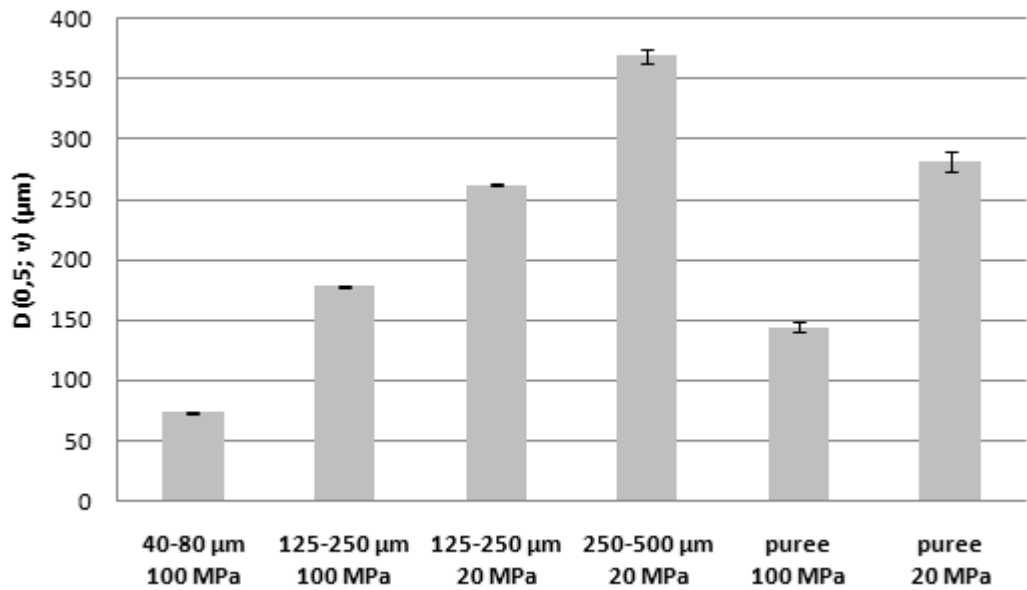
In Figuur 4.5 is de partikelgrootteverdeling uitgezet, met de percentuele volumefractie in functie van de partikelgrootte, voor de fracties gebruikt voor de aanmaak van de gereconstitueerde wortelsuspensies.



**Figuur 4.5:** Partikelgrootteverdeling van de fracties met een verschillende partikelgrootte (40-80 µm (100 MPa) (◆), 125-250 µm (100 MPa) (■), 125-250 µm (20 MPa) (▲) en 250-500 µm (20 MPa) (×))

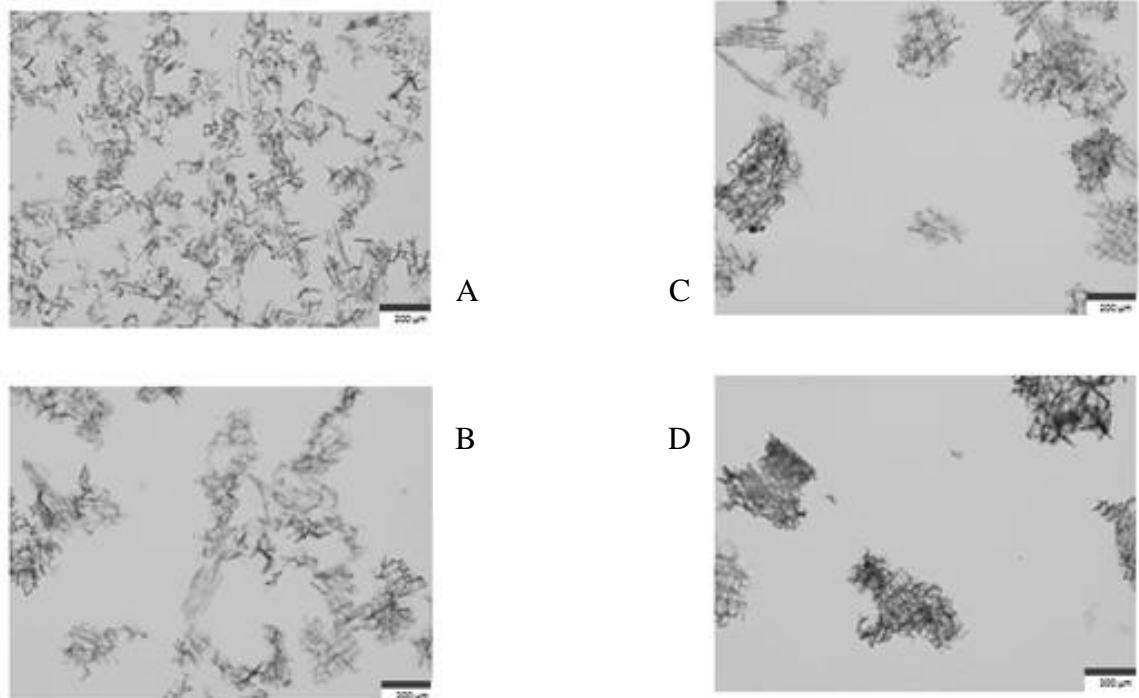
Zoals verwacht verschuift de partikelgrootteverdeling naar links voor fracties (gebruikt voor de aanmaak van gereconstitueerde wortelsuspensies) die achterbleven op zeven met een kleinere poriëgrootte (Figuur 4.5). Ook de verdeling van de fractie 125-250 µm (100 MPa) ligt meer naar links dan deze van de fractie 125-250 µm (20 MPa). De homogenisatiedruk verhogen tijdens de aanmaak van de fractie resulteert dus in een volumetoename van kleinere deeltjes. Opgemerkt moet worden dat de fracties ook celfragmenten, cellen en celclusters bezitten met afmetingen die groter zijn dan de afmetingen van de poriëgrootten van de zeef boven de zeef waarop de partikels opgevangen werden.

Wanneer de partikelgrootteverdeling van de fracties vergeleken wordt met deze van de purees (II) (zie 4.3.1.2) blijkt dat de curve van de puree (II) gehomogeniseerd op 100 MPa tussen de curves van de fracties 40-80 en 125-250 µm (100 MPa) ligt, terwijl de curve van de puree (II) gehomogeniseerd op 20 MPa samen valt met de curve van de fractie 125-250 µm (20 MPa). Wanneer ook de gemiddelde partikelgroottes (weergegeven als  $D(0,5; v)$ ) (Figuur 4.6) vergeleken worden, is eenzelfde trend merkbaar.



**Figuur 4.6:** D(0,5; v) van gereconstitueerde wortelsuspensies met een verschillende partikelgrootte, vergeleken met wortelpurees (II) gehomogeniseerd op een verschillende druk, met standaardafwijking

In Figuur 4.7 worden de microscopische foto's weergegeven van de fracties waaruit de wortelsuspensies gereconstitueerd werden.



**Figuur 4.7:** Microscopische opnames van de fracties met een verschillende partikelgrootte (40-80 µm (100 MPa) (A), 125-250 µm (100 MPa) (B), 125-250 µm (20 MPa) (C) en 250-500 µm (20 MPa) (D)), schaal 200 µm



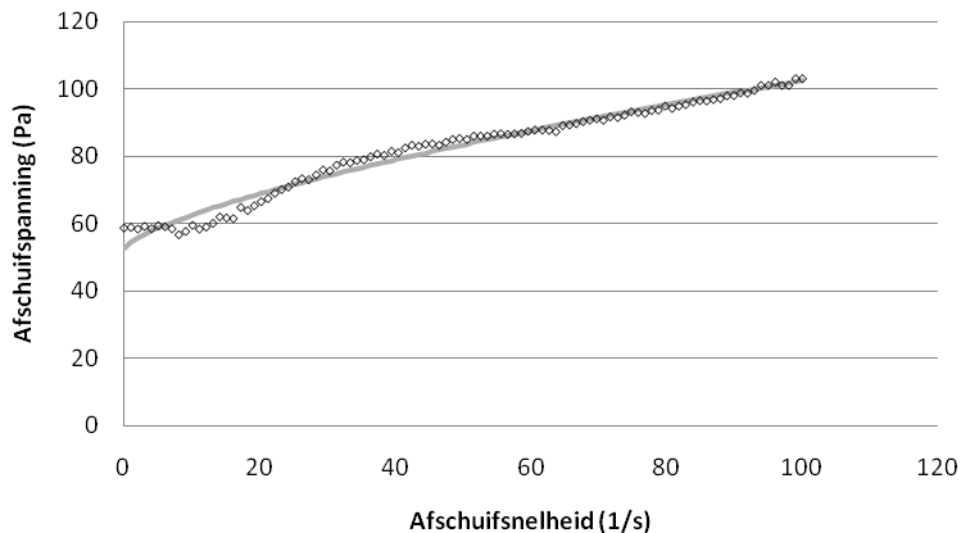
De fractie 40-80  $\mu\text{m}$  (Figuur 4.7A) bestaat voornamelijk uit celfragmenten, terwijl de fracties 125-250  $\mu\text{m}$  (100 en 20 MPa) (Figuur 4.7B en C) eerder opgebouwd zijn uit cellen en celclusters. De partikels in de fractie 125-250  $\mu\text{m}$  (20 MPa) bestaan uit grotere celclusters dan deze in de fractie 125-250  $\mu\text{m}$  (100 MPa), wat reeds bleek uit de gemiddelde partikeldiameter (Figuur 4.6). De grootste celclusters zijn zichtbaar in de fractie 250-500  $\mu\text{m}$  (Figuur 4.7D).

## 4.2.2 Karakterisatie van de reologische eigenschappen

### 4.2.2.1 Karakterisatie van het stromingsgedrag

Aan de hand van twee rotationele testen ('lineaire shear rate ramp' en 'stress ramp') worden onder andere de dynamische en statische vloeispanning berekend. In de eerste test wordt de afschuifspanning uitgezet in functie van de afschuifsnelheid. Een voorbeeld van dergelijke vloeicurve is gegeven in Figuur 4.8 voor de fractie 40-80  $\mu\text{m}$  en een pulp% van 60%. Zowel het intercept met de y-as als de helling geven informatie over de relatie tussen de afschuifsnelheid en  $\sigma$ -spanning. Op de experimenteel bepaalde waarden kan het HB-model (paragraaf 2.3.2.3) geplot worden, namelijk:

$$\sigma = \sigma_0 + K \cdot \dot{\gamma}^n$$



**Figuur 4.8:** Een voorbeeld van de afschuifspanning in functie van de afschuifsnelheid, voor de gereconstitueerde wortelsuspensie gemaakt uit fractie 40-80  $\mu\text{m}$  en met een pulp% van 60% met vergelijking tussen de experimenteel bepaalde waarden ( $\circ$ ) en de voorspelde waarden (volgens HB-model) (—)

Uit Figuur 4.8 blijkt duidelijk dat het HB-model niet goed fit over het gehele verloop, zodat de dynamische vloeispanning vaak beter afgelezen wordt uit de grafiek van de experimenteel bepaalde waarden in plaats van uit het model.

De helling van de rechte uit Figuur 4.8 wordt gekwantificeerd aan de hand van de FBI ( $n$ ) en de consistentiecoëfficiënt ( $K$ ). In Tabel 4.1 en 4.2 worden respectievelijk  $n$  en  $K$  weergegeven in functie van het pulp% en de partikelgrootte voor de gereconstitueerde wortelsuspensies.

**Tabel 4.1:  $n$  van de gereconstitueerde wortelsuspensies in functie van het pulp% en de partikelgrootte, met standaardafwijking**

Pulp% (%)	$n$			
	40-80 $\mu\text{m}$ (100 MPa)	125-250 $\mu\text{m}$ (100 MPa)	125-250 $\mu\text{m}$ (20 MPa)	250-500 $\mu\text{m}$ (20 MPa)
30	0,11 $\pm$ 0,02	0,56 $\pm$ 0,07	0,62 $\pm$ 0,19	0,87 $\pm$ 0,04
35		1,08 $\pm$ 0,01	0,80 $\pm$ 0,07	
40	0,47 $\pm$ 0,02	1,13 $\pm$ 0,01	0,80 $\pm$ 0,01	1,13 $\pm$ 0,04
45		1,17 $\pm$ 0,06	1,15 $\pm$ 0,04	
50	0,53 $\pm$ 0,11	1,47 $\pm$ 0,02	0,98 $\pm$ 0,02	1,25 $\pm$ 0,05
55		1,27 $\pm$ 0,02	1,35 $\pm$ 0,05	
60	0,62 $\pm$ 0,02	1,21 $\pm$ 0,11	1,20 $\pm$ 0,04	1,38 $\pm$ 0,06
65		1,20 $\pm$ 0,08	1,16 $\pm$ 0,01	

De waarde van  $n$  geeft de afwijking van het niet-Newtoniaans ten opzichte van het Newtoniaans gedrag. Een suspensie gedraagt zich Newtoniaans wanneer  $n$  gelijk is aan één, terwijl voor een pseudoplastische suspensie  $n$  kleiner is dan één en voor een dilatante suspensie  $n$  groter is dan één (Krokida *et al.*, 2001) (zie paragraaf 2.3.2.1).

Uit Tabel 4.1 blijkt dat  $n$  stijgt bij stijgend pulp%. Bij de fractie 40-80  $\mu\text{m}$  betekent dit dat de suspensie meer naar een Newtoniaans gedrag neigt bij hoger pulp%. Bij de fracties 125-250  $\mu\text{m}$  (100 MPa en 20 MPa) en 250-500  $\mu\text{m}$  daarentegen vindt een overgang plaats van pseudoplastisch naar dilatant gedrag bij stijgend pulp%. Een mogelijke reden kan zijn dat celfragmenten (in fractie 40-80  $\mu\text{m}$ ) een andere gedrag vertonen dan cellen en celclusters (in de andere fracties).

Wanneer de fracties aangemaakt uit een puree gehomogeniseerd op 100 MPa (aldus fracties 40-80  $\mu\text{m}$  en 125-250  $\mu\text{m}$ ) vergeleken worden, is ook deze overgang van  $n < 1$  naar  $n > 1$  zichtbaar bij stijgende partikelgrootte. Bij de fracties uit purees gemaakt bij een homogenisatiedruk van 20 MPa (aldus fracties 125-250  $\mu\text{m}$  en 250-500  $\mu\text{m}$ ) stijgt  $n$  bij stijgende partikelgrootte. Uit Tabel 4.1 blijken aldus enkel de wortelsuspensies gereconstitueerd uit de fractie 40-80  $\mu\text{m}$  en de gereconstitueerde suspensies met laag pulp% een pseudoplastisch gedrag te vertonen.

De waarden van  $n$  van de purees (II) met een pulp% van 50% kunnen vergeleken worden met de waarden van de suspensies (Tabel 4.1). De waarden van  $n$  van een puree (II) gemaakt bij 100 MPa is 0,74, terwijl deze bij een puree (II) gemaakt bij 20 MPa 1,01 is. De puree gehomogeniseerd op 100 MPa is aldus pseudoplastisch, terwijl de puree gehomogeniseerd op 20 MPa zich meer Newtoniaans lijkt te gedragen. Een stijging van de partikelgrootte leidt ook hier tot een stijging van  $n$ . Wanneer de waarden voor wortelpurees uit de andere batch vergeleken worden (Tabel 4.9), blijken de waarden van  $n$  verschillend maar de tendensen dezelfde. In de literatuur werd voor verschillende groente- en fruitpurees teruggevonden dat  $n$  meestal licht daalt bij stijgend pulp%, al werden deze testen niet uitgevoerd op wortelsuspensies (Krokida *et al.*, 2001).

**Tabel 4.2: K van de gereconstitueerde wortelsuspensies in functie van het pulp% en de partikelgrootte, met standaardafwijking**

Pulp% (%)	K (Pa s <sup>n</sup> )			
	40-80 µm (100 MPa)	125-250 µm (100 MPa)	125-250 µm (20 MPa)	250-500 µm (20 MPa)
30	0,55 ± 1,01	0,67 ± 0,10	0,21 ± 0,19	0,13 ± 0,01
35		0,14 ± 0,00	0,24 ± 0,06	
40	1,59 ± 0,31	0,15 ± 0,01	0,33 ± 0,01	0,09 ± 0,01
45		0,17 ± 0,04	0,11 ± 0,02	
50	2,95 ± 1,63	0,08 ± 0,01	0,27 ± 0,03	0,11 ± 0,02
55		0,23 ± 0,04	0,09 ± 0,02	
60	3,05 ± 0,29	0,39 ± 0,15	0,26 ± 0,00	0,10 ± 0,03
65		0,51 ± 0,20	0,31 ± 0,03	

Uit Tabel 4.2 is af te leiden dat voor dit experiment geen eenduidige relatie waarneembaar is tussen  $K$  en het pulp%. Bij de wortelsuspensie uit fractie 40-80 µm lijkt  $K$  recht evenredig met het pulp%, terwijl voor  $K$  van de wortelsuspensies met andere partikelgroottes geen eenduidige trend waar te nemen is in functie van het pulp%.  $K$  lijkt ook groter voor de kleinste fractie. Deze fractie bestaat zoals reeds vermeld uit celfragmenten, terwijl de andere fracties voornamelijk uit cellen en celclusters bestaan, wat mogelijk een invloed kan geven op de waarde van  $K$ . Uit de studies van Krokida *et al.* (2001) bleek dat  $K$  stijgt met stijgend pulp%. Deze experimenten werden echter op suspensies van verschillende fruitsoorten (zoals appel en mango en tomaat) uitgevoerd, maar niet op wortelsuspensies, zodat het verschil in uitkomst hierdoor verklaard kan worden.

De waarden van  $K$  voor de fracties kunnen vergeleken worden met de waarden van  $K$  voor de purees (resultaten niet weergegeven), maar hieruit kunnen geen besluiten getrokken worden.

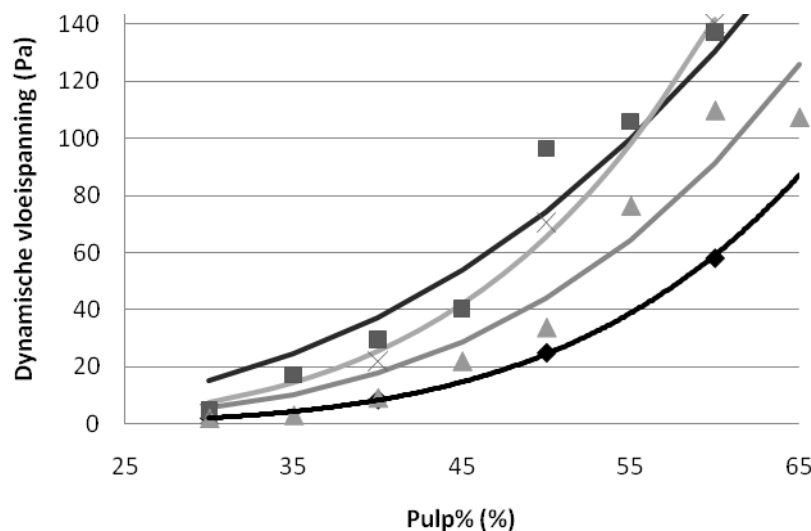
Uit Figuur 4.8 kan de dynamische vloeispanning bepaald worden als intercept met de y-as uit de experimenteel bepaalde waarden. Deze dynamische vloeispanning is voor elke gereconstitueerde wortelsuspensie met een pulp% van 50% weergegeven in Tabel 4.3. De relatie tussen de dynamische vloeispanning en het pulp% wordt vaak uitgedrukt met een ‘power’-model (Bayod *et al.*, 2007), namelijk

$$y = a x^b$$

met  $x = \text{pulp\%}$

$y = \text{dynamische vloeispanning}$

Dit ‘power’-model werd voor elke fractie geplot (Figuur 4.9). De vergelijkingen van deze modellen worden weergegeven in Tabel 4.3.



**Figuur 4.9:** De dynamische vloeispanning in functie van het pulp% bij wortelsuspensies met een verschillende partikelgrootte (40-80 µm (100 MPa) (◆), 125-250 µm (100 MPa) (■), 125-250 µm (20 MPa) (▲) en 250-500 µm (20 MPa) (×)), met weergave van het geplote ‘power’-model per partikelgrootte

Uit Figuur 4.9 blijkt dat de dynamische vloeispanning stijgt met het pulp%. Deze relatie wordt ook teruggevonden in de literatuur (Dzuy en Boger, 1983; Bayod *et al.*, 2007). Dit kan verklaard worden doordat meer partikel-partikelinteracties gevormd kunnen worden vermits de afstand tussen de partikels in de suspensie daalt wanneer het pulp% stijgt. Op deze manier kan een sterker netwerk gevormd worden. Om dit netwerk te breken en stroming mogelijk te maken is een grotere kracht nodig zodat de dynamische vloeispanning stijgt.

Ook wordt duidelijk dat bij de fracties gemaakt uit puree gehomogeniseerd op eenzelfde druk, de vloeispanning stijgt bij stijgende partikelgrootte. Deze stijging kan bij de fractie 40-80 µm naar 125-250 µm (100 MPa) verklaard worden door de stijging van volumefractie (Figuur

4.4) en verandering in partikelstructuur. Zo bestaat de fractie 40-80  $\mu\text{m}$  uit celfragmenten, terwijl de fractie 125-250  $\mu\text{m}$  (100 MPa) voornamelijk uit cellen en celclusters bestaat (Steffe, 1996; Luckham en Ukeje, 1999). De stijging in dynamische vloeispanning tussen de fracties 125-250  $\mu\text{m}$  (20 MPa) en 250-500  $\mu\text{m}$  is mogelijk te wijten aan een verandering van de partikelvorm waardoor meer partikelinteracties gevormd kunnen worden (Steffe, 1996). Grote celclusters blijven vermoedelijk gemakkelijker in elkaar haken, waardoor de weerstand tegen de stroming kan stijgen.

Een stijging van homogenisatiedruk leidt bij eenzelfde fractie 125-250  $\mu\text{m}$  echter tot een stijging van de dynamische vloeispanning. Ondanks het feit dat de partikels in de fractie 125-250  $\mu\text{m}$  (100 MPa) kleiner zijn dan de de fractie 125-250  $\mu\text{m}$  (20 MPa), blijkt de vloeispanning aldus groter. Drie mogelijke redenen kunnen gegeven worden voor een versterking van het partikelnetwerk, wat een verhoging van vloeispanning tot gevolg heeft. Ten eerste hebben kleine partikels relatief meer interactie-oppervlakte zodat meer partikel-partikelinteracties gevormd kunnen worden. Een tweede mogelijke reden is dat homogenisatie zowel de vorm als het oppervlakte van de partikels kan veranderen. Zo interageren sferische partikels beter met elkaar interageren dan niet-sferische partikels en is een compactere stapeling mogelijk. Gladde deeltjes kunnen gemakkelijker over elkaar schuiven dan partikels met een ruw oppervlak (Luckham en Ukeje, 1999; Malvern, 2009). Als laatste reden kan de invloed van homogenisatiedruk op de polydispersiteit gegeven worden. Polydisperse suspensies hebben een lagere vloeispanning aangezien de kleine partikels als schuifmiddel dienen tussen de grotere partikels (Steffe, 1996; Bayod *et al.*, 2007).

**Tabel 4.3: Dynamische vloeispanning ( $\sigma_{0,d}$ ) van de verschillende gereconstitueerde wortelsuspensies met een pulp% van 50% in functie van de partikelgrootte, met standaardafwijking en met weergave van het geplote ‘power’-model per fractie (met  $y$  = dynamische vloeispanning,  $x$  = pulp%)**

	40-80 $\mu\text{m}$ (100 MPa)	125-250 $\mu\text{m}$ (100 MPa)	125-250 $\mu\text{m}$ (20 MPa)	250-500 $\mu\text{m}$ (20 MPa)
$\sigma_{0,d}$ (Pa)	24,90 $\pm$ 1,08	96,44 $\pm$ 0,33	33,68 $\pm$ 0,26	70,54 $\pm$ 4,58
<b>Model:</b>	$y = 2,75 \cdot 10^{-7} x^{4,68}$	$y = 4,00 \cdot 10^{-4} x^{3,08}$	$y = 6,25 \cdot 10^{-6} x^{4,03}$	$y = 4,33 \cdot 10^{-6} x^{4,23}$

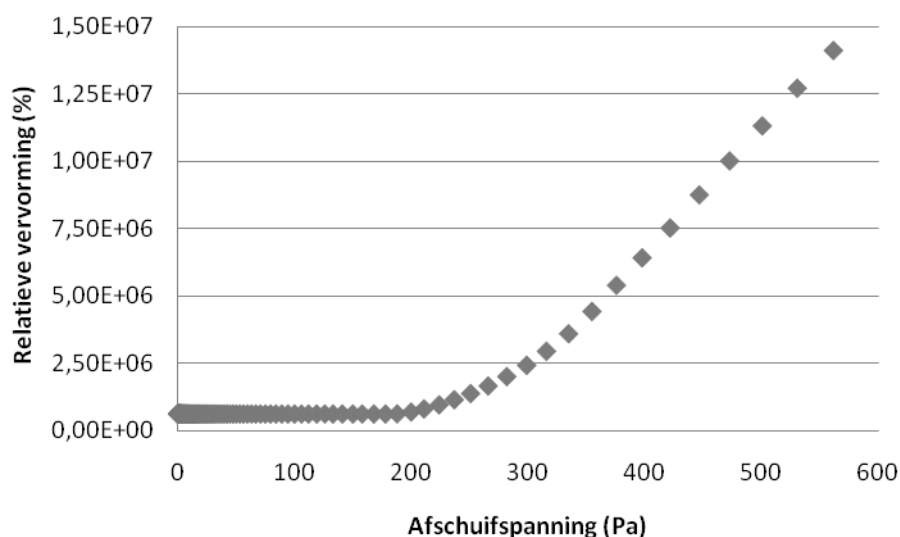
Wanneer bij een pulp% van 50% de dynamische vloeispanning van de gereconstitueerde wortelsuspensies vergeleken wordt (Tabel 4.3) met de dynamische vloeispanning van purees (II) (voor puree gehomogeniseerd op 100 MPa en op 20 MPa respectievelijk 24,36 Pa en 32,60 Pa) (zie Tabel 4.10), wordt duidelijk dat de purees (II) een lagere vloeispanning hebben dan de gereconstitueerde wortelsuspensies bereid uit fracties aangemaakt uit purees bij eenzelfde homogenisatiedruk. Een mogelijke verklaring hiervoor is de bredere spreiding van

de partikelgrootte (polydispersiteit) in de purees zodat, zoals reeds besproken, de kleine partikels als schuifmiddel dienen tussen de grotere en de vloeispanning daalt.

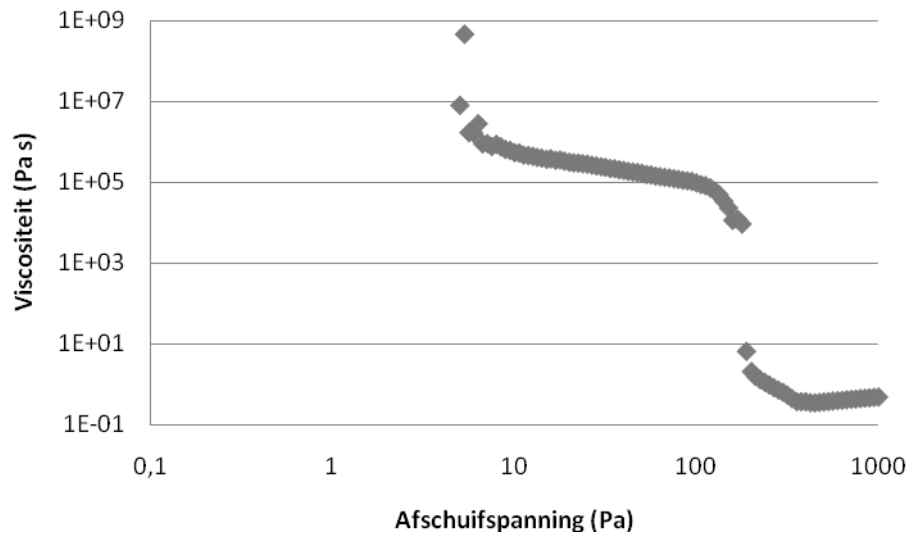
Wanneer de dynamische vloeispanningen van de purees aangemaakt op verschillende homogenisatiedrukken vergeleken worden, blijkt de vloeispanning van de puree gehomogeniseerd op de hoogste druk de kleinste te zijn. Een stijging van de homogenisatiedruk leidt tot een daling in partikelgrootte (Figuur 4.6), een verandering in de partikelvorm en in een kleinere spreiding in partikelgrootte (Figuur 4.19 en 4.20) in de wortelpurees. Uit de daling in de partikelgrootte zou verwacht worden dat de vloeispanning stijgt, aangezien kleinere partikels meer interactie-oppervlakte bezitten. Mogelijk hebben naast de partikelgrootte ook de partikelvorm en spreiding in partikelgrootte een belangrijke invloed op de vloeispanning.

In een tweede soort rotationele test (de ‘stress ramp’) wordt de relatieve vervorming of viscositeit opgemeten in functie van de afschuifspanning. Hiervan wordt een voorbeeld gegeven in onderstaande figuren voor de gereconstitueerde wortelsuspensie gemaakt uit fractie 250-500  $\mu\text{m}$  met een pulp% van 60%.

Uit zowel Figuur 4.10 als Figuur 4.11 kan de statische vloeispanning berekend worden. De statische vloeispanning is hierbij de afschuifspanning waarbij respectievelijk de relatieve vervorming groter wordt dan 600 000% of een viscositeitsval optreedt.

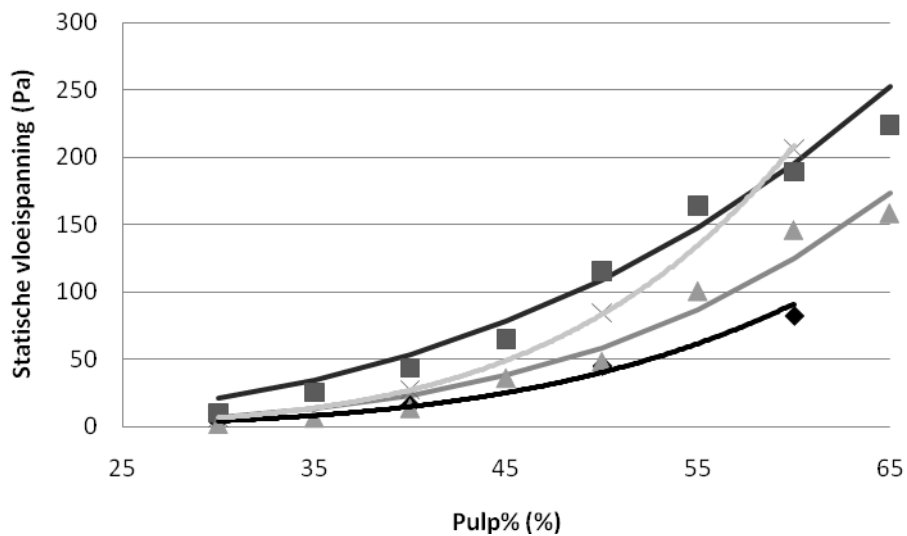


**Figuur 4.10:** Een voorbeeld van de relatieve vervorming in functie van de afschuifspanning, voor de gereconstitueerde wortelsuspensie gemaakt uit fractie 250-500  $\mu\text{m}$  en met een pulp% van 60%



**Figuur 4.11:** Een voorbeeld van de viscositeit in functie van de afschuifspanning, voor de gereconstitueerde wortelsuspensie gemaakt uit fractie 250-500  $\mu\text{m}$  en met een pulp% van 60%

Voor elke wortelsuspensie met een verschillende partikelgrootte en een verschillend pulp% werd deze statische vloeispanning berekend en weergegeven in Figuur 4.12.



**Figuur 4.12:** De statische vloeispanning van gereconstitueerde wortelsuspensies in functie van het pulp% en de partikelgrootte (40-80  $\mu\text{m}$  (100 MPa) ( $\blacklozen$ ), 125-250  $\mu\text{m}$  (100 MPa) ( $\blacksquare$ ), 125-250  $\mu\text{m}$  (20 MPa) ( $\blacktriangle$ ) en 250-500  $\mu\text{m}$  (20 MPa) ( $\times$ )), met weergave van het geplote 'power'-model per partikelgrootte

Uit Figuur 4.12 blijkt dat de statische vloeispanning stijgt met het pulp%. Ook wordt duidelijk dat de statische vloeispanning van de fracties gemaakt bij eenzelfde homogenisatiedruk stijgt met stijgende partikelgrootte. Bij de fractie 125-250  $\mu\text{m}$  blijkt een daling in

homogenisatiedruk te resulteren in een daling in de vloeispanning. Deze tendensen werden reeds teruggevonden en besproken bij de dynamische vloeispanning.

De waarden voor de statische vloeispanning van de wortelpurees (II) met een pulp% van 50% bleken 50,10 Pa en 50,35 Pa voor puree gehomogeniseerd op respectievelijk 100 MPa en 20 MPa. Ook bij de vloeispanning van de purees lijkt de statische vloeispanning licht te stijgen met de partikelgrootte, aangezien de partikels bij de puree gehomogeniseerd op 20 MPa groter zijn dan bij de puree gehomogeniseerd op 100 MPa. Deze stijging in statische vloeispanning wordt bevestigd in het experiment van de wortelpurees (Tabel 4.10). Hierbij moet puree\* gehomogeniseerd op 100 MPa vergeleken worden met de puree gehomogeniseerd op 20 MPa met een pulp% van 50%, terwijl de puree gehomogeniseerd op 100 MPa met een pulp% van 50% vergeleken moet worden met de puree\* gehomogeniseerd op 20 MPa. De reden hiervoor is dat deze stalen op eenzelfde tijdstip aangemaakt werden en op deze manier de agronomische parameters constant gehouden werden.

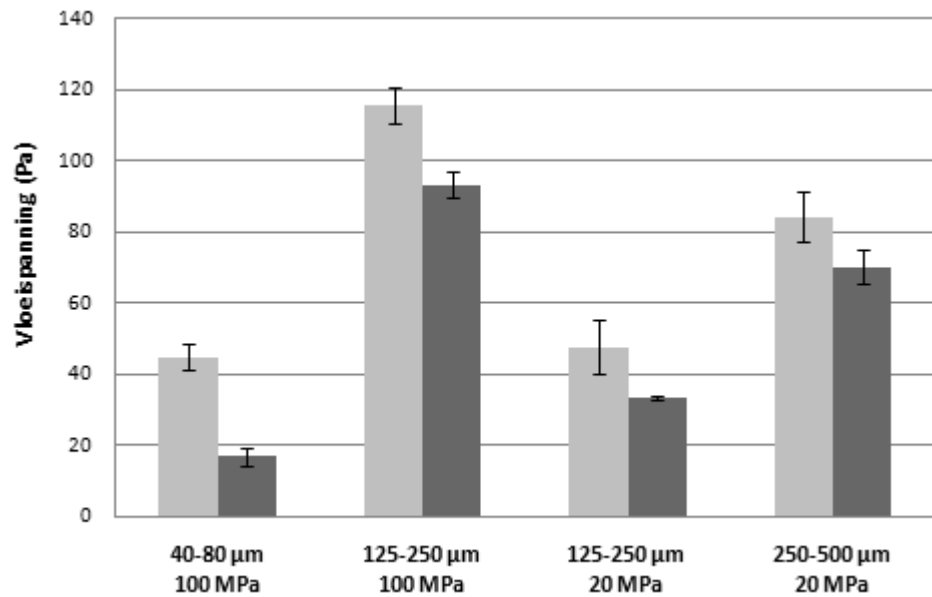
Bij de statische vloeispanning kan ook het ‘power’-model gebruikt worden om deze statische vloeispanning te plotten in functie van het pulp% en de verschillende partikelgrootte (Figuur 4.12). Dit model werd weergegeven in Tabel 4.4.

**Tabel 4.4: De statische vloeispanning ( $\sigma_{0,s}$ ) van de verschillende gereconstitueerde wortelsuspensies met een pulp% van 50% in functie van de partikelgrootte, met standaardafwijking en met weergave van het geplote ‘power’-model per fractie (met  $y$  = dynamische vloeispanning,  $x$  = pulp%)**

	40-80 $\mu\text{m}$ (100 MPa)	125-250 $\mu\text{m}$ (100 MPa)	125-250 $\mu\text{m}$ (20 MPa)	250-500 $\mu\text{m}$ (20 MPa)
$\sigma_{0,s}$ (Pa)	44,75 $\pm$ 3,61	115,50 $\pm$ 4,95	47,65 $\pm$ 7,71	84,25 $\pm$ 6,86
Model:	$y = 1,56 \cdot 10^{-5} x^{3,78}$	$y = 4,00 \cdot 10^{-4} x^{3,20}$	$y = 5,34 \cdot 10^{-6} x^{4,14}$	$y = 3,43 \cdot 10^{-7} x^{4,94}$

Wanneer de dynamische en de statische vloeispanning vergeleken worden voor de verschillende fracties bij een pulp% van 50% (respectievelijk Tabel 4.3 en 4.4), wordt duidelijk dat de statische steeds groter is dan de dynamische vloeispanning (Figuur 4.13). Ook in de literatuur (Yoo *et al.*, 1995; Bayod *et al.*, 2007; Sato en Cunha, 2009) werd deze tendens teruggevonden. De verklaring hiervoor werd gegeven in paragraaf 2.2.2.2.

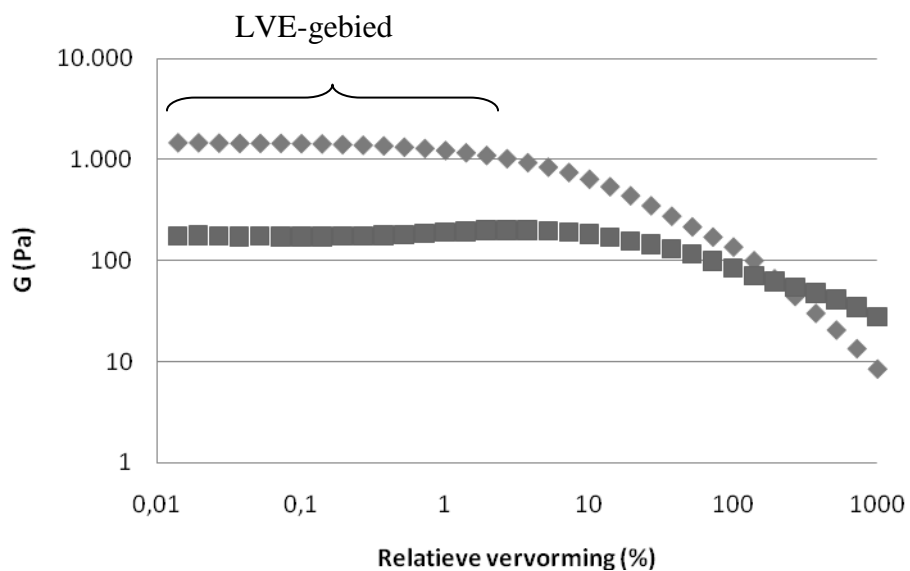




**Figuur 4.13:** De statische (■) en dynamische (■) vloeispanning van de gereconstitueerde wortelsuspensies met een verschillende partikelgrootte en een pulp% van 50%

#### 4.2.2.2 Karakterisatie van de netwerkstructuur

Om de netwerksterkte en andere netwerkeigenschappen te bepalen werden twee soorten van oscillatorische testen gebruikt, zoals beschreven in paragraaf 4.1.3.2. In een eerste test wordt het LVE-gebied bepaald, om in dit gebied te kunnen werken voor de tweede test.



**Figuur 4.14:** De opslagmodulus (G') (◆) en de verliesmodulus (G'') (■), van de fractie 250-500 µm met een pulp% van 60%, uitgezet in functie van de relatieve vervorming ter bepaling van het LVE-gebied

Het LVE-gebied is het gebied van relatieve vervorming waarbij de structuur in de suspensie niet afgebroken wordt, wat wilt zeggen dat zowel G' als G'' constant blijven bij stijgende relatieve vervorming. Dit gebied gaat van 0% relatieve vervorming tot de relatieve

vervorming waarbij  $G'$  meer dan 5% van zijn initiële waarde is verloren (Figuur 4.14). Dit LVE-gebied kan uitgezet worden voor de verschillende gereconstitueerde suspensies (Tabel 4.5).

**Tabel 4.5: Het LVE-gebied (uitgedrukt als relatieve vervorming) van de gereconstitueerde wortelsuspensies in functie van het pulp% en de partikelgrootte**

Pulp% (%)	LVE-gebied (%)			
	40-80 $\mu\text{m}$ (100 MPa)	125-250 $\mu\text{m}$ (100 MPa)	125-250 $\mu\text{m}$ (20 MPa)	250-500 $\mu\text{m}$ (20 MPa)
30	1,39	0,37	0,10	0,10
35		0,52	0,14	
40	1,00	0,52	0,27	0,37
45		0,37	0,27	
50	0,52	0,52	0,37	0,27
55		0,52	0,37	
60	0,52	0,37	0,37	0,37
65		0,52	0,37	

Uit Tabel 4.5 blijkt dat geen eenduidige relatie waarneembaar is tussen het LVE-gebied en het pulp%. Bij de fracties bereid uit puree gehomogeniseerd op 100 MPa (aldus fracties 40-80  $\mu\text{m}$  en 125-250  $\mu\text{m}$  (100 MPa)) is het LVE-gebied groter dan bij de fracties bereid uit puree gehomogeniseerd op 20 MPa (aldus fracties 125-250  $\mu\text{m}$  (20 MPa) en 250-500  $\mu\text{m}$ ), wat wilt zeggen dat de suspensies gereconstitueerd uit een puree gehomogeniseerd op 100 MPa stabielere netwerken vormen die bij hogere vervormingen afgebroken blijken te worden.

Het LVE-gebied bij de wortelpurees lijkt ook onafhankelijk van het pulp% (zie 4.3.2.2). In tegenstelling tot de gereconstitueerde wortelsuspensies is bij de wortelpurees echter geen relatie waarneembaar tussen het LVE-gebied en de homogenisatiedruk tijdens de aanmaak van de purees.

In de tweede oscillatorische test worden relaties gezocht tussen zowel  $G'$  en het pulp% (bij constante  $\omega$ ) als tussen  $G'$  en de hoekfrequentie ( $\omega$ ) (bij constant pulp%). Hierbij moet gewerkt worden bij een constante relatieve vervorming in het LVE-gebied. Uit Tabel 4.5 blijkt dat de relatieve vervorming van 0,1% steeds binnen het LVE-gebied ligt voor de verschillende gereconstitueerde wortelsuspensies. Uit de literatuur (Day *et al.*, 1997) bleek dat het LVE-gebied gemiddeld tot een relatieve vervorming van 0,5% reikt.

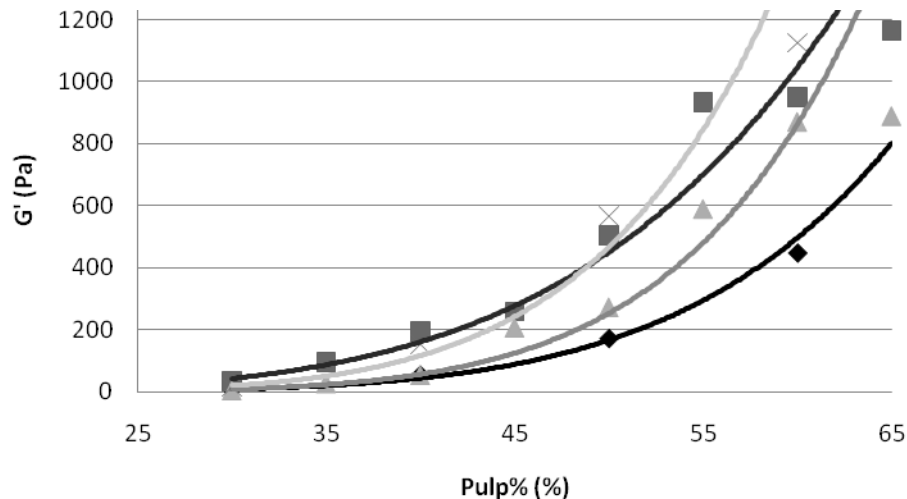
De relatie tussen  $G'$ , als maat voor netwerksterkte, en het pulp% kan bij constante  $\omega$  (hier bij  $0,1 \text{ rad s}^{-1}$ ) per fractie geplote worden met een 'power'-model (Figuur 4.15).

$$y = a' x^{b'}$$

met  $y = G'$  (Pa)

$x = \text{pulp\%}$  (%)

$a'$  en  $b'$  = parameters te bepalen uit het 'power'-model met  $G'$  in functie van het pulp%



**Figuur 4.15:**  $G'$  (bij  $\omega = 0,1 \text{ rad s}^{-1}$ ) van de gereconstitueerde wortelsuspensies in functie van het pulp% en de partikelgrootte (40-80  $\mu\text{m}$  (100 MPa) (◆), 125-250  $\mu\text{m}$  (100 MPa) (■), 125-250  $\mu\text{m}$  (20 MPa) (▲) en 250-500  $\mu\text{m}$  (20 MPa) (×)), met weergave van het geplote 'power'-model per partikelgrootte

Uit Figuur 4.15 blijkt dat  $G'$ , en aldus de netwerksterkte, stijgt bij stijgend pulp%. Bij gereconstitueerde suspensies gemaakt uit puree gehomogeniseerd op eenzelfde druk blijkt  $G'$  (bij een constante  $\omega$ ) ook te stijgen met stijgende partikelgrootte, wat erop kan wijzen dat de netwerksterkte stijgt. Ook in de literatuur (Bayod, 2008) werd deze tendens teruggevonden. De fractie 125-250  $\mu\text{m}$  (100 MPa) heeft echter een grotere  $G'$  dan de fractie 125-250  $\mu\text{m}$  (20 MPa). Een mogelijke reden hiervoor kan zijn dat de partikels uit de eerste suspensie meer sferisch zijn van vorm zodat interacties tussen partikels gemakkelijker optreden. Een andere mogelijke reden is de verandering in grootte. De partikels uit de fractie 125-250  $\mu\text{m}$  (100 MPa) zijn gemiddeld kleiner dan deze uit de fractie 125-250  $\mu\text{m}$  (20 MPa), waardoor het interactie-oppervlakte groter is.

De waarde van  $G'$  van de wortelpuree (II) gehomogeniseerd op 100 MPa bij een  $\omega$  van  $0,1 \text{ rad s}^{-1}$  en met een pulp% van 50% is gelegen tussen de waarden van  $G'$  van de

wortelsuspensies met een pulp% van 50% uit de fractie 40-80  $\mu\text{m}$  en 125-250  $\mu\text{m}$  (100 MPa) bij een  $\omega$  van 0,1  $\text{rad s}^{-1}$ . De waarde van  $G'$  van de wortelpuree (II) gehomogeniseerd op 20 MPa bij een  $\omega$  van 0,1  $\text{rad s}^{-1}$  en met een pulp% van 50% is gelegen tussen de waarden van  $G'$  van de wortelsuspensies met een pulp% van 50% uit de fractie 125-250  $\mu\text{m}$  (20 MPa) en 250-500  $\mu\text{m}$ , bij een  $\omega$  van 0,1  $\text{rad s}^{-1}$ . Eenzelfde trend werd teruggevonden in de partikelgrootteverdeling (Figuur 4.5) en de gemiddelde partikeldiameter (Figuur 4.6). De stabiliteit van het partikelnetwerk is aldus waarschijnlijk sterk afhankelijk van de partikelgrootte.

De waarde van  $G'$  van de wortelpuree (II) gehomogeniseerd op 100 MPa is kleiner dan de waarde van  $G'$  van de wortelpuree (II) gehomogeniseerd op 20 MPa. Net zoals bij de wortelsuspensies gemaakt uit puree gehomogeniseerd op eenzelfde druk, blijkt  $G'$  (bij een constante  $\omega$ ) te stijgen met stijgende partikelgrootte. Zoals reeds vermeld werd deze tendens ook teruggevonden in de literatuur (Bayod, 2008).

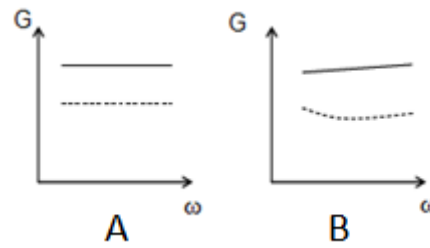
Uit de literatuur (Bayod en Tornberg, 2011) blijkt dat ook de relatie tussen  $G'$  in functie van  $\omega$  geschreven kan worden met een (ander) 'power'-model ( $y = a \omega^b$ ). Uit dit model werd voor elke gereconstitueerde suspensie de parameter  $a$  berekend (Tabel 4.6).

**Tabel 4.6: a van de gereconstitueerde wortelsuspensies in functie van het pulp% en de partikelgrootte**

Pulp% (%)	a			
	40-80 $\mu\text{m}$ (100 MPa)	125-250 $\mu\text{m}$ (100 MPa)	125-250 $\mu\text{m}$ (20 MPa)	250-500 $\mu\text{m}$ (20 MPa)
30	7,69	34,39	5,87	15,69
35		99,21	26,29	
40	59,85	218,50	65,41	161,36
45		279,50	222,83	
50	188,94	523,06	297,56	631,40
55		911,57	613,04	
60	486,70	1089,00	884,78	1185,00
65		1170,00	924,09	

Uit Tabel 4.6 blijkt dat  $a$  stijgt met stijgend pulp%. Ook stijgt  $a$  bij stijgende partikelgrootte wanneer gekeken wordt bij fracties gemaakt uit puree gehomogeniseerd op eenzelfde druk. Een stijging van  $a$  wilt zeggen dat de waarde van  $G'$  stijgt bij eenzelfde hoekfrequentie en de netwerksterkte aldus toeneemt. Deze tendensen werden reeds teruggevonden in Figuur 4.15 en daar meer uitgebreid besproken.

In Figuur 4.16 worden enkele mogelijke relaties beschreven tussen  $G'$ ,  $G''$  en  $\omega$ .



**Figuur 4.16:**  $G'$  (—) (Pa) en  $G''$  (----) (Pa) in functie van de  $\omega$  ( $\text{rad s}^{-1}$ ) voor een sterke gel (A) en een zwakke gel (B)

Voor een sterke gel (Figuur 4.16A) is  $b$  ongeveer gelijk aan nul en de verhouding  $G'/G''$  groter dan 10. Voor een zwakke gel daarentegen (Figuur 4.16B) is  $b$  verschillend van nul en zeer klein.  $G'/G''$  is hierbij ongeveer gelijk aan 10.

Om het gelkarakter van de wortelsuspensies te bepalen, werd dus zowel  $b$  (Tabel 4.7) als de verhouding  $G'/G''$  (weergegeven in Tabel 4.8) uitgezet in functie van het pulp% en de partikelgrootte.

**Tabel 4.7:**  $b$  van de gereconstitueerde wortelsuspensies in functie van het pulp% en de partikelgrootte

Pulp% (%)	$b$			
	40-80 $\mu\text{m}$ (100 MPa)	125-250 $\mu\text{m}$ (100 MPa)	125-250 $\mu\text{m}$ (20 MPa)	250-500 $\mu\text{m}$ (20 MPa)
30	0,0547	0,0433	0,0447	0,0441
35		0,0253	0,0405	
40	0,0335	0,0482	0,0253	0,0323
45		0,0446	0,0390	
50	0,0562	0,0390	0,0369	0,0332
55		0,0511	0,0620	
60	0,0478	0,0523	0,0487	0,0377
65		0,0507	0,0424	

Uit Tabel 4.7 blijkt dat  $b$  verschillend is van nul en zeer klein is voor alle gereconstitueerde wortelsuspensies. Hieruit kan enerzijds besloten worden dat  $G'$  eerder onafhankelijk is van de hoekfrequentie. Anderzijds blijkt  $b$  ongeveer even groot te zijn voor alle gereconstitueerde wortelsuspensies, zodat besloten kan worden dat  $b$  onafhankelijk is van het pulp% en de partikelgrootte.

**Tabel 4.8:  $G'/G''$  (bij  $\omega = 0,1 \text{ rad s}^{-1}$ ) van de gereconstitueerde wortelsuspensies in functie van het pulp% en de partikelgrootte, met standaardafwijking**

Pulp% (%)	$G'/G''$			
	40-80 $\mu\text{m}$ (100 MPa)	125-250 $\mu\text{m}$ (100 MPa)	125-250 $\mu\text{m}$ (20 MPa)	250-500 $\mu\text{m}$ (20 MPa)
30	$8,97 \pm 0,88$	$11,51 \pm 0,27$	$5,41 \pm 0,16$	$10,62 \pm 2,10$
35		$11,98 \pm 0,34$	$11,15 \pm 0,26$	
40	$9,67 \pm 0,22$	$9,18 \pm 0,08$	$9,54 \pm 0,81$	$11,16 \pm 0,10$
45		$9,59 \pm 0,14$	$10,70 \pm 0,48$	
50	$10,24 \pm 0,01$	$10,83 \pm 0,89$	$11,15 \pm 0,10$	$10,78 \pm 0,33$
55		$11,25 \pm 0,19$	$11,04 \pm 0,21$	
60	$11,48 \pm 0,68$	$10,57 \pm 0,67$	$10,64 \pm 0,59$	$9,74 \pm 0,24$
65		$10,73 \pm 0,37$	$9,63 \pm 0,21$	

De verhouding  $G'/G''$  (Tabel 4.8) is ongeveer gelijk aan 10 voor de verschillende fracties, wat samen met de kleine waarde van  $b$  wijst op het feit dat de gereconstitueerde wortelsuspensies zwakke gelen zijn.

Ook bij de wortelpurees kan de structuur beschreven worden als een zwakke gel (zie 4.3.2.2).

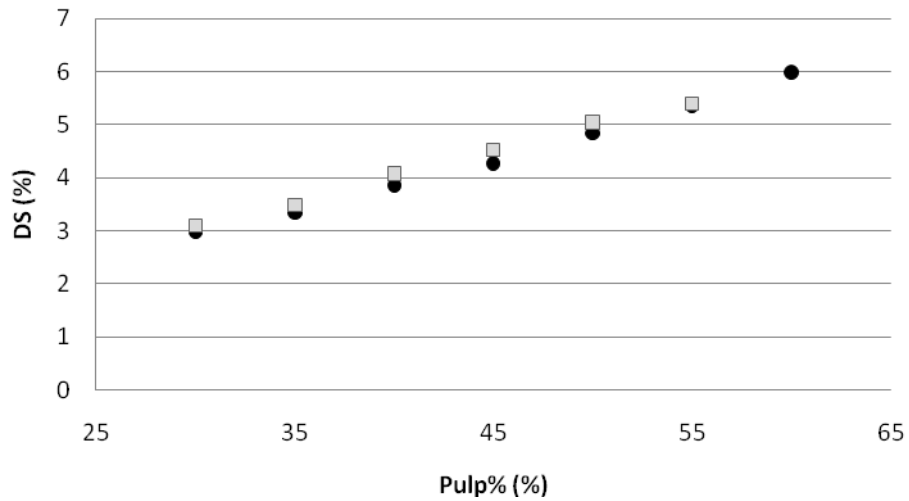
### 4.3 Resultaten en discussie: Effect van de homogenisatiedruk en de partikelconcentratie op de reologische parameters van wortelpuree

In deze bespreking wordt het effect van de homogenisatiedruk en de partikelconcentratie op de reologische eigenschappen van de wortelpuree besproken. Deze puree is niet gezeefd en bevat aldus nog een serumfase en alle partikels. Wanneer resultaten uit dit experiment vergeleken wordt met deze van de gereconstitueerde wortelsuspensies (zie 4.2), kan mogelijk de invloed van de serumfase of de grotere spreiding in partikelgrootte op de reologische eigenschappen ingeschat worden.

#### 4.3.1 Karakterisatie van de structureigenschappen

##### 4.3.1.1 Partikelconcentratie

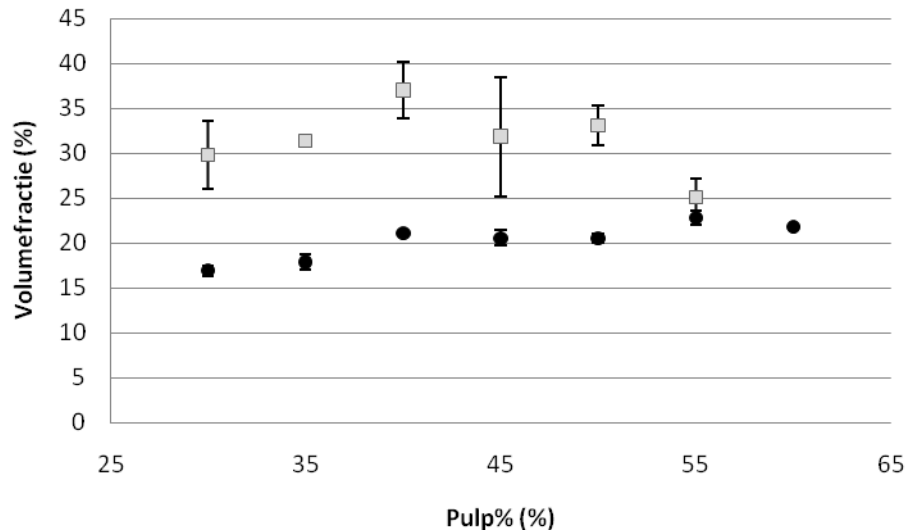
Voor de bepaling van de partikelconcentratie werden zowel het DS-gehalte (Figuur 4.17) als de volumefractie (Figuur 4.18) bepaald in functie van het pulp% van de purees, gehomogeniseerd op 100 of 20 MPa. Voor het DS-gehalte bedroeg de standaardafwijking gemiddeld slechts 0,03% zodat deze niet wordt weergegeven op de figuur.



**Figuur 4.17: Het DS-gehalte in functie van het pulp% voor wortelpurees gehomogeniseerd op een verschillende druk (100 MPa (●) of 20 MPa (■))**

Figuur 4.17 toont aan dat het DS-gehalte stijgt met stijgend pulp%. Tussen de purees gehomogeniseerd op een verschillende druk is nauwelijks een verschil zichtbaar. Wanneer deze figuur vergeleken wordt met Figuur 4.3, wordt duidelijk dat de DS-gehalten van de purees steeds groter zijn dan deze van de gereconstitueerde wortelsuspensies bij eenzelfde pulp%. Zoals eerder vermeld is dit verschil waarschijnlijk te wijten aan het uitspoelen van de wateroplosbare componenten tijdens de natte zeping bij de aanmaak van de fracties voor de gereconstitueerde wortelsuspensies waardoor het DS-gehalte daalt.

In Figuur 4.18 wordt de volumefractie weergegeven in functie van het pulp% van de purees, gehomogeniseerd op 100 of 20 MPa. De foutenbalken geven de standaardafwijking weer.



**Figuur 4.18: De volumefractie in functie van het pulp% voor wortelpurees gehomogeniseerd op een verschillende druk (100 MPa (●) of 20 MPa (◻)), met standaardafwijking**

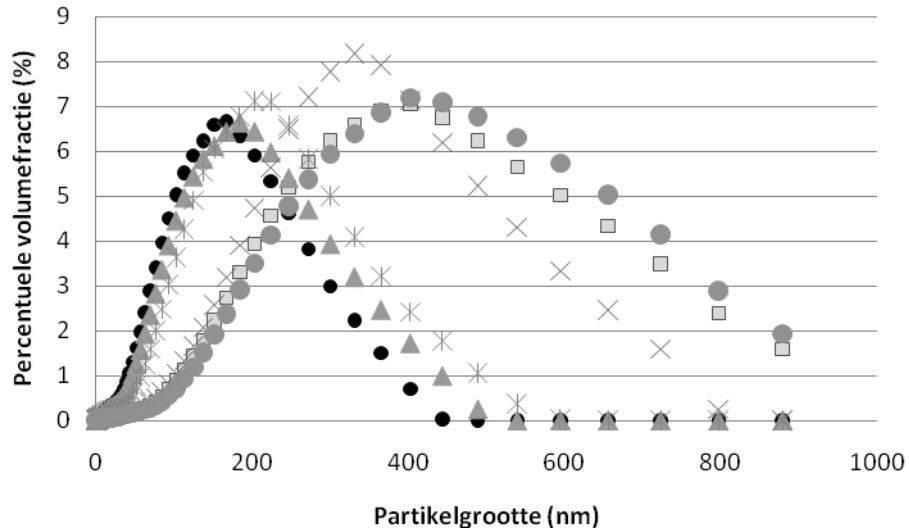
Uit Figuur 4.18 wordt duidelijk dat de volumefractie van de puree gehomogeniseerd op 100 MPa licht stijgt met stijgend pulp%. Voor de puree gehomogeniseerd op 20 MPa veroorzaakt voornamelijk de puree met een pulp% van 50% een afwijking in deze stijgende trend. Mogelijk is bij de aanmaak van deze puree iets misgelopen. Tijdens de homogenisatie van deze puree (op 20 MPa, met een pulp% van 55%) werden immers moeilijkheden ondervonden wegens de dikte van de puree. Het DS-gehalte (Figuur 4.17) en de partikelgrootteverdeling (Figuur 4.19) van deze puree liggen echter wel in de verwachte trend. De metingen op de puree gehomogeniseerd op 20 MPa met een pulp% van 55% zouden best opnieuw gedaan worden om uitsluitsel te geven. In onderstaande besprekingen worden de resultaten van de metingen op deze puree getoond, maar niet in rekening gebracht tijdens het beschrijven van tendensen.

Wanneer de volumefracties van de wortelpurees vergeleken worden met de volumefracties van gereconstitueerde wortelsuspensies bij eenzelfde pulp% (Figuur 4.4) kunnen twee verschillen opgemerkt worden. Ten eerste zijn de volumefracties van de purees kleiner dan deze van de wortelsuspensies en ten tweede is ook de fout op de meting meestal kleiner voor de volumefracties van de wortelpurees. Beide verschillen kunnen te wijten zijn aan de vorming van een stabielere pellet voor de wortelpurees in vergelijking met de wortelsuspensies. Een mogelijke reden hiervoor is de aanwezigheid van de serumfase of de grotere spreiding van de partikelgrootte in de wortelpurees.



#### 4.3.1.2 Partikelgrootte en -vorm

In Figuur 4.19 wordt de partikelgrootteverdeling van de purees gehomogeniseerd op 100 of 20 MPa en met een pulp% van 50% uitgezet.

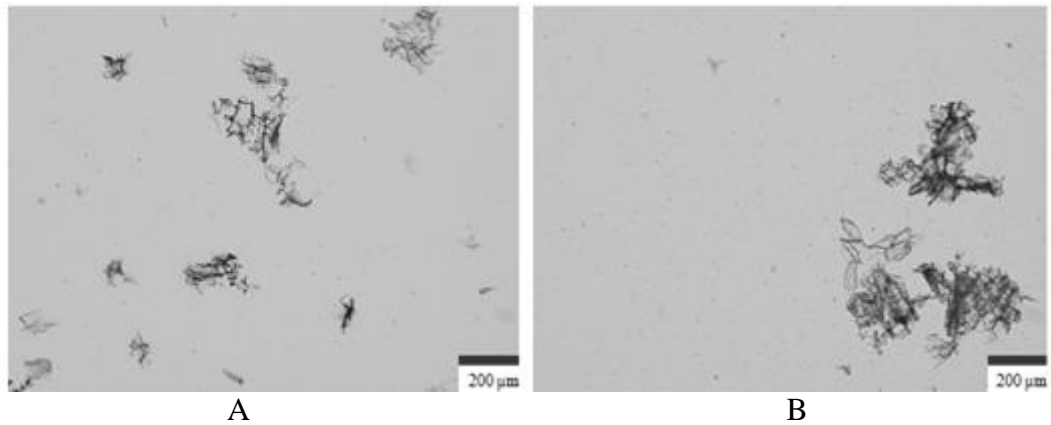


**Figuur 4.19: Partikelgrootteverdeling van wortelpurees gehomogeniseerd op verschillende drukken (100 MPa (●) of 20 MPa (□)) met een pulp% van 50%; purees\* gehomogeniseerd op verschillende drukken (100 MPa (▲) of 20 MPa (×)) met een pulp% van 50%; purees (II) gehomogeniseerd op verschillende drukken (100 MPa (\*) of 20 MPa (●)) met een pulp% van 50%**

Een hogere homogenisatiedruk tijdens de aanmaak van de purees leidt tot een verkleining van de partikelgrootte (zoals in Figuur 3.3).

Bij de purees gemaakt op eenzelfde homogenisatiedruk maar met een verschillende pulp% (uit batch III) werd eenzelfde partikelgrootteverdeling teruggevonden (resultaten niet weergegeven), zodat duidelijk wordt dat het pulp% geen effect had op de efficiëntie van de werking van de homogenisator. De partikelgrootteverdeling voor purees gehomogeniseerd op dezelfde druk en met hetzelfde pulp% kon echter wel veranderen wanneer de stalen aangemaakt werden uit een andere batch wortelen (puree vs puree II, puree\* versus puree II) of op een verschillend tijdstip (puree versus puree\*). Mogelijk komt dit door een verschil in agronomische parameters.

Ook via microscopie kan de partikelgrootte en -vorm vergeleken worden bij verandering van de homogenisatiedruk (Figuur 4.20).



**Figuur 4.20: Microscopische opnames van wortelpurees gehomogeniseerd op 100 MPa (A) of 20 MPa (B) met een pulp% van 50%**

De cellen en celclusters in de puree gehomogeniseerd op 20 MPa (Figuur 4.20B) zijn beduidend groter dan deze in de puree gehomogeniseerd op 100 MPa (Figuur 4.20A).

### 4.3.2 Karakterisatie van de reologische eigenschappen

#### 4.3.2.1 Karakterisatie van het stromingsgedrag

Aan de hand van twee soorten rotationele testen (zie paragraaf 4.1.3.1) kan het stromingsgedrag van deze purees onderzocht worden.

Uit het HB-model werden de parameters  $n$  en  $K$  bekomen. De waarden van  $n$  werden uitgezet in functie van het pulp% van de purees gehomogeniseerd op 100 of 20 MPa (Tabel 4.9).

**Tabel 4.9:  $n$  in functie van het pulp% van purees gemaakt bij verschillende homogenisatiedrukken, met standaardafwijking (Puree\* en puree (II) zijn de waarden bekomen uit respectievelijk de tweede meting uit batch III en de meting uit batch II.)**

Pulp% (%)	$n$					
	Puree 100 MPa	Puree* 100 MPa	Puree (II) 100 MPa	Puree 20 MPa	Puree* 20 MPa	Puree (II) 20 MPa
30	$0,32 \pm 0,02$			$0,67 \pm 0,01$		
35	$0,37 \pm 0,01$			$0,88 \pm 0,07$		
40	$0,46 \pm 0,06$			$1,16 \pm 0,00$		
45	$0,69 \pm 0,02$			$1,22 \pm 0,03$		
50	$0,66 \pm 0,02$	$0,82 \pm 0,05$	$0,74 \pm 0,02$	$0,87 \pm 0,08$	$1,05 \pm 0,01$	$1,01 \pm 0,16$
55	$0,78 \pm 0,06$			$(0,88 \pm 0,13)$		
60	$0,80 \pm 0,01$					

Uit Tabel 4.9 blijkt dat  $n$  van de purees gehomogeniseerd op 100 MPa stijgt in functie van het pulp%, terwijl voor  $n$  van de purees gehomogeniseerd op 20 MPa geen eenduidige trend waar te nemen is. Zoals eerder vermeld kan dit komen door een moeilijke staalaanmaak van de purees met een hoger pulp%. Toch wordt duidelijk dat voor de purees gehomogeniseerd op 20 MPa met een laag pulp%  $n$  ook stijgt met stijgend pulp%. Ter bevestiging van deze trend zouden deze experimenten herhaald moeten worden. In de literatuur werd voor verschillende groente- en fruitpurees teruggevonden dat  $n$  meestal licht daalt bij stijgend pulp%, al werden deze testen niet uitgevoerd op wortelpurees (Krokida *et al.*, 2001).

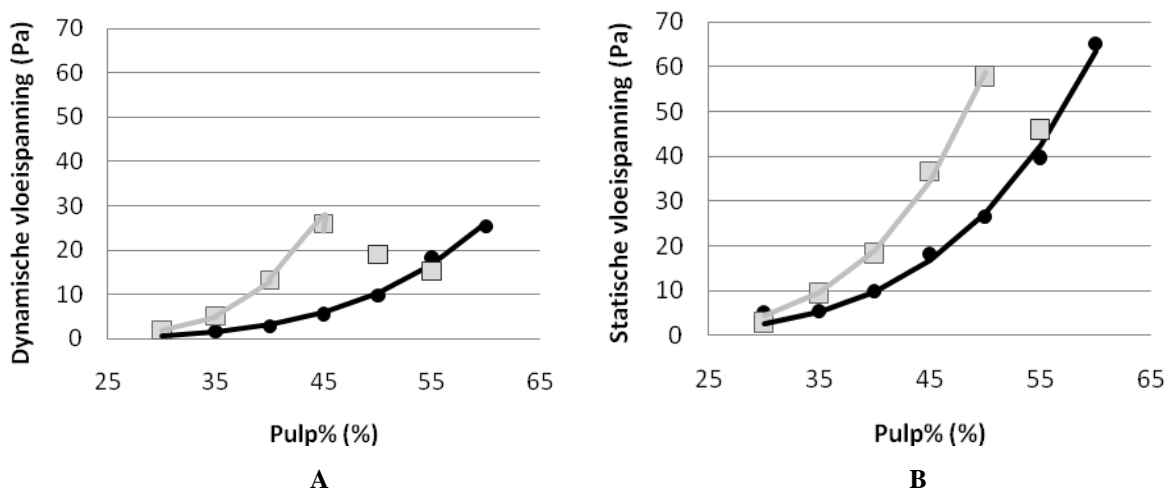
Aangezien  $n$  de afwijking is van het niet-Newtoniaanse ten opzicht van het Newtoniaans gedrag, blijken de purees met een laag pulp% pseudoplastisch gedrag te vertonen. De purees gehomogeniseerd op 100 MPa neigen meer naar een Newtoniaans karakter bij een stijgend pulp%. Ook bij de wortelsuspensies aangemaakt uit fractie 40-80  $\mu\text{m}$  werd deze stijging van  $n$  bij een stijgend pulp% waargenomen (Tabel 4.1) en neigden de wortelsuspensies uit fractie 40-80  $\mu\text{m}$  met een hoog pulp% naar een Newtoniaans gedrag. De purees gehomogeniseerd op 20 MPa maken bij stijgend pulp% een overgang van een pseudoplastisch naar een dilatant gedrag. Mogelijke redenen hiervoor zijn de vorming van andere soorten netwerken of verandering van de stapelingen van partikels. De overgang van een pseudoplastisch gedrag naar een dilatant gedrag werd ook waargenomen voor de gereconstitueerde wortelsuspensies bestaande uit grotere partikels (voornamelijk celclusters) (Tabel 4.1). Puree gehomogeniseerd op 20 MPa bleek immers grotere celclusters te bevatten en minder celfragmenten dan deze gehomogeniseerd op 100 MPa (Figuur 4.20).

Bij elk pulp% leidt een daling van homogenisatiedruk tijdens de aanmaak van de puree tot een stijging van  $n$ . Deze tendens werd ook teruggevonden in de resultaten voor de purees aangemaakt uit andere batchen of op andere tijdstippen (Tabel 4.9). Voor een laag pulp% leidt het verlagen van de homogenisatiedruk tijdens de aanmaak van de puree tot een meer Newtoniaans gedrag, terwijl bij een hoog pulp% een overgang plaatsvindt van een pseudoplastisch naar een dilatant gedrag. Mogelijke redenen zijn de vorming van andere soorten van netwerken, bijvoorbeeld door andere partikelvormen.

Het verschil in de waarden van  $n$  tussen de verschillende batchen is mogelijk te wijten aan andere agronomische factoren. Een voorbeeld hiervan is de rijpheid welke de pectineconcentratie en turgordruk beïnvloedt. Ook fit het HB-model niet ideaal met de experimenteel bepaalde waarden, waardoor  $n$  mogelijk niet helemaal nauwkeurig bepaald kon worden.

Zoals voor de gereconstitueerde wortelsuspensies blijkt geen eenduidige relatie te bestaan tussen  $K$  en het pulp% van de gehomogeniseerd op 100 of 20 MPa (resultaten niet weergegeven). Een grote onnauwkeurigheid ontstaat mogelijk in deze testen bij de bepaling van de waarden van  $K$  aangezien in deze testen gewerkt wordt bij relatief lage afschuifsnelheid. De schatting van  $K$  kan namelijk nauwkeuriger gebeuren indien de afschuifspanning bij hoge afschuifsnelheden gemeten zou worden.

De dynamische en statische vloeispanningen zijn weergegeven voor alle pulp% van de purees gehomogeniseerd op 100 of 20 MPa in respectievelijk Figuur 4.21A en Figuur 4.21B. Het resultaat van de meting van de vloeispanning bij een puree gehomogeniseerd op 20 MPa met een pulp% van 55% werd weergegeven maar werd weggelaten bij het plotten van het ‘power’-model. Dit model drukt de vloeispanning uit in functie van het pulp%, zoals weergegeven in Figuur 4.21 en Tabel 4.10. Tevens werden de vloeispanning vergeleken van de purees gehomogeniseerd op een verschillende druk met een pulp% van 50% in Tabel 4.10.



**Figuur 4.21: Dynamische (A) en statische (B) vloeispanning in functie van het pulp% van wortelpurees gehomogeniseerd op verschillende drukken (100 MPa (●) of 20 MPa (■)), met weergave van het geplote ‘power’-model**

Zowel de dynamische (Figuur 4.21A) als de statische (Figuur 4.21B) vloeispanning stijgen in functie van het pulp%. Hoe meer partikels aanwezig zijn, hoe kleiner de afstand tussen partikels en hoe meer partikel-partikelinteracties gevormd kunnen worden. Het gevormde netwerk is sterker en heeft een hogere afschuifspanning nodig voordat het breekt en de puree kan stromen.

Bij purees gehomogeniseerd op verschillende drukken met een pulp% van 30% lijken de vloeispanningen ongeveer gelijk, terwijl het verschil tussen de vloeispanningen stijgt

naarmate het pulp% toeneemt. De stijging in functie van het pulp% is namelijk beduidend stijler bij de puree gehomogeniseerd op 20 MPa dan bij deze gehomogeniseerd op 100 MPa. Een daling in homogenisatiedruk tijdens de aanmaak van de puree leidt tot een stijging in de statische en dynamische vloeispanning (behalve bij een pulp% van 30%). Dit wilt zeggen dat de netwerken gevormd in een puree gehomogeniseerd op 20 MPa sterker zijn dan deze gevormd in een puree gehomogeniseerd op 100 MPa. Mogelijke redenen zijn de verandering in partikelvorm en –grootte.

Wanneer statische en dynamische vloeispanning vergeleken worden, wordt duidelijk dat ook hier de statische vloeispanning telkens groter is dan de dynamische vloeispanning, zoals eerder besproken in paragraaf 4.2.2.1.

**Tabel 4.10: De dynamische vloeispanning ( $\sigma_{o,d}$ ) en de statische vloeispanning ( $\sigma_{o,s}$ ) van purees met een pulp% van 50% gemaakt bij verschillende homogenisatiedrukken, met standaardafwijking en met weergave van het geplote ‘power’-model per homogenisatiedruk (met  $y$  = vloeispanning,  $x$  = pulp%) (Puree\* en puree (II) zijn de waarden bekomen uit respectievelijk de tweede meting uit batch III en de meting uit batch II.)**

	Puree 100 MPa	Puree* 100 MPa	Puree (II) 100 MPa	Puree 20 MPa	Puree* 20 MPa	Puree (II) 20 MPa
$\sigma_{o,d}$ (Pa)	9,70 ± 0,32	13,19 ± 0,28	24,36 ± 2,73	19,04 ± 1,08	18,69 ± 0,28	32,60 ± 2,81
$\sigma_{o,s}$ (Pa)	26,60 ± 0,00	35,00 ± 0,00	50,10 ± 0,00	57,90 ± 2,40	34,50 ± 1,41	50,35 ± 8,03
<b>Model</b> $y = \sigma_{o,d}$ $y = \sigma_{o,s}$	$y = 2,53 \cdot 10^{-8} x^{5,07}$ $y = 3,71 \cdot 10^{-7} x^{4,63}$			$y = 3,37 \cdot 10^{-9} x^{5,95}$ $y = 1,56 \cdot 10^{-7} x^{5,06}$		

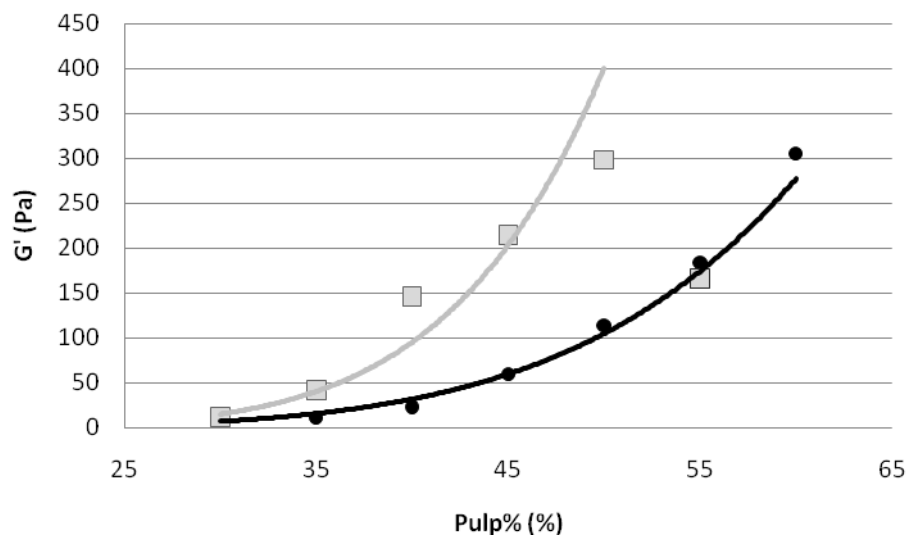
De waarden van de vloeispanning bij de purees met een pulp% van 50% verschillen sterk van elkaar (Tabel 4.10), wat waarschijnlijk te wijten is aan een verschil in agronomische parameters of aan een verschil in partikelgrootteverdeling. Op basis van de partikelgrootteverdeling (Figuur 4.19), blijkt de verandering van de dynamische vloeispanning van de purees gehomogeniseerd op 100 MPa een onverwachte tendens te vertonen. De spreiding in partikelgrootte van de ‘puree’ is namelijk kleiner dan deze van de puree\*, welk op zijn beurt kleiner is dan deze van de puree (II). Aangezien een verhoging van de spreiding in partikelgrootte vaak tot een daling in vloeispanning leidt, doordat kleine partikels als schuifmiddel dienen tussen de grotere partikels, werd aldus verwacht dat de waarde van de vloeispanning bij de ‘puree’ het grootste zou zijn. Ook de partikelgrootte neemt af van puree II naar puree\* tot ‘puree’. De vloeispanning wordt verondersteld toe te nemen bij dalende partikelgrootte vermits partikel-interacties dan kunnen toenemen (Dzuy en

Boger, 1983). Vermoedelijk spelen, zoals eerder vermeld, ook agronomische parameters een rol.

#### 4.3.2.2 Karakterisatie van de netwerkstructuur

Zoals bij de gereconstitueerde wortelsuspensies (Tabel 4.5) blijkt voor de wortelpurees geen relatie waarneembaar tussen het LVE-gebied en het pulp% (resultaten niet weergegeven). Ook is geen duidelijk effect waarneembaar van de verandering in homogenisatiedruk tijdens de aanmaak van de purees op het LVE-gebied. Uit de resultaten bleek dat een relatieve vervorming van 0,1% steeds binnen het LVE-gebied ligt voor de verschillende purees zodat bij de tweede oscillatorische test bij deze vervorming gewerkt kon worden.

In Figuur 4.22 wordt  $G'$  (bij  $\omega = 0,1 \text{ rad s}^{-1}$ ) uitgezet in functie van het pulp% van de purees gehomogeniseerd op 100 of 20 MPa. Een 'power'-model werden geplot.



**Figuur 4.22:**  $G'$  (bij  $\omega = 0,1 \text{ rad s}^{-1}$ ) in functie van het pulp% van wortelpurees gehomogeniseerd op een verschillende druk (100 MPa (●) of 20 MPa (■)), met weergave van het geplote 'power'-model voor beide purees

Uit Figuur 4.22 blijkt dat de netwerktesterkte van de puree gehomogeniseerd op 20 MPa steeds groter is dan deze van de puree gehomogeniseerd op 100 MPa.  $G'$  stijgt bovendien sterker bij deze eerste puree.

Uit de literatuur (Bayod en Tornberg, 2011) blijkt dat ook de relatie tussen  $G'$  in functie van  $\omega$  geschreven kan worden met een (ander) 'power'-model ( $y = a \omega^b$ ). De parameter  $a$  wordt uitgezet in Tabel 4.11 in functie van het pulp% van de verschillende purees.

**Tabel 4.11: a in functie van het pulp% van purees gehomogeniseerd op een verschillende druk**

Pulp% (%)	a	
	Puree 100 MPa	Puree 20 MPa
30	10,93	13,62
35	11,55	46,28
40	23,42	151,54
45	63,27	232,10
50	117,68	302,23
55	200,96	(163,98)
60	337,96	

Uit Tabel 4.11 blijkt dat a ook hier stijgt met stijgend pulp% (zoals bij de gereconstitueerde wortelsuspensies, Tabel 4.6). Bij de purees gehomogeniseerd op een lagere homogenisatiedruk is a groter, waaruit blijkt dat een sterker netwerk gevormd werd. Verschillende factoren kunnen een rol spelen in de verklaring hiervan. De partikels uit de puree gehomogeniseerd op een lagere druk hebben grotere afmetingen (Figuur 4.6), een grotere volumefractie (Figuur 4.18), een grotere spreiding van de partikelgrootte (Figuur 4.19) en mogelijk een andere vorm (Figuur 4.20). Uitzondering op de regel is de puree met een pulp% van 55%, gehomogeniseerd op 20 MPa, mogelijk door problemen tijdens de staalaanmaak.

Om na te gaan over welk type van netwerk het hier gaat, kan gekeken worden naar de grootte van parameter b (uit  $G' = a \omega^b$ ) en de verhouding  $G'/G''$  bij een  $\omega$  van  $0,1 \text{ rad s}^{-1}$ . De parameter b is voor beiden purees verschillend van nul en zeer klein (resultaten niet weergegeven), terwijl de waarden van  $G'/G''$  (bij een  $\omega$  van  $0,1 \text{ rad s}^{-1}$ ) ongeveer gelijk aan 10 zijn bij zowel de purees gehomogeniseerd op 100 MPa als op 20 MPa (zoals bij de gereconstitueerde wortelsuspensies, Tabel 4.8) (resultaten niet weergegeven). Hieruit wordt besloten dat ook de structuur van wortelpurees beschreven kan worden als een zwakke gel.

#### 4.4 Conclusie

In dit hoofdstuk werd nagegaan of relaties tussen structurele eigenschappen en reologische eigenschappen van wortelpurees bestaan en hoe deze er dan uitzien. Uit het experiment op basis van de gereconstitueerde wortelsuspensies werd een eerste inzicht verkregen in de relaties tussen de partikeleigenschappen (partikelconcentratie, -grootte, -vorm) en de reologische eigenschappen. Deze relaties werden nadien gevalideerd op werkelijke

wortelpurees. Ook werd getracht op basis van de bekomen relaties het vloeigedrag van wortelpuree gehomogeniseerd op een andere druk (100 MPa versus 20 MPa) met een pulppercantage van 50% te verklaren.

Om te beginnen werd een geschikte parameter gezocht om de partikelconcentratie uit te drukken. De partikelconcentratie kan uitgedrukt worden als het pulppercantage, gebruikt bij aanmaak van de suspensies, het droge stof gehalte of de volumefractie. Uit de resultaten bleek dat zowel het droge stof gehalte als de volumefractie een lineair verband vertoonden met het pulppercantage. Het voordeel van het gebruik van de volumefractie als uitdrukking voor de partikelconcentratie ten opzichte van het pulppercantage en het droge stof gehalte, is dat de volumefractie ook andere structureigenschappen, zoals de partikelvorm, in rekening brengt. De bepaling van de volumefractie bleek echter moeilijk en leverde een grote fout op de resultaten. Bijgevolg werd beslist deze parameter niet verder te gebruiken als beschrijving van de partikelconcentratie. Het droge stof gehalte kon wel nauwkeurig bepaald worden, maar bleek door het gebruik van de natte zeving lager te liggen voor de gereconstitueerde wortelsuspensies dan voor de puree zelf. Uit deze bevindingen werd dus de keuze gemaakt om partikelconcentratie uit te drukken via het pulppercantage. Het pulppercantage is bovendien gemakkelijk meetbaar, omdat hier geen extra testen voor nodig zijn.

Buiten deze partikelconcentratie beschrijven partikelgrootteverdeling en -vorm mede de partikeleigenschappen. De partikelgrootteverdeling bleek afhankelijk te zijn van de homogenisatiedruk bij aanmaak van de fracties en de purees, maar bleek onafhankelijk van het pulppercantage. Zo steeg de volumefractie van grotere partikels en daalde de volumefractie van kleinere deeltjes bij daling van de homogenisatiedruk bij aanmaak van eenzelfde fractie of puree waardoor de gemiddelde partikeldiameter steeg. Via microscopie werd de partikelvorm vergeleken voor de verschillende fracties gebruikt voor de aanmaak van de gereconstitueerde wortelsuspensies. De fractie 40-80  $\mu\text{m}$  bleek duidelijk te bestaan uit veel celfragmenten, terwijl de fracties 125-250  $\mu\text{m}$  en 250-500  $\mu\text{m}$  eerder opgebouwd waren uit cellen en celclusters. Deze bevindingen kunnen verklarend of voorspellend zijn voor de reologische eigenschappen.

Uit de karakterisatie van de stromingseigenschappen bleek dat het vaak niet mogelijk was de tendensen in reologische eigenschappen te verklaren aangezien meestal verschillende invloeden meespelen. Zo bleken niet enkel de partikelconcentratie, -grootte en -vorm, maar ook de agronomische parameters deze eigenschappen mee te bepalen.



Uit een eerste test bleek pseudoplastisch gedrag voor te komen bij wortelsuspensies en –purees die voornamelijk celfragmenten bezitten of bij wortelsuspensies en –purees met een laag pulppercantage die voornamelijk cellen en celclusters bevatten. Bij deze laatste groep, welke bestaat uit gereconstitueerde wortelsuspensies gemaakt uit de fracties 125-250  $\mu\text{m}$  (100 en 20 MPa), de fractie 250-500  $\mu\text{m}$  en uit de puree gehomogeniseerd op 20 MPa, vond een overgang plaats van een pseudoplastisch naar een dilatant gedrag bij stijgend pulppercantage. Bij de bepaling van de dynamische en de statische vloeispanning werden dezelfde tendensen in functie van partikeleigenschappen teruggevonden voor beide vloeispanningen zodat in de volgende bespreking algemeen over ‘vloeispanning’ gesproken kan worden. Zoals in de literatuur beschreven, bleek voor elke wortelsuspensie en –puree de statische vloeispanning telkens groter te zijn dan de dynamische vloeispanning (Sato en Cunha, 2009).

De afhankelijkheid van de vloeispanning aan voornamelijk partikelconcentratie, -grootte, -vorm en polydispersiteit werd eveneens teruggevonden in de literatuur (Luckham en Ukeje, 1999; Bayod *et al.*, 2007). Het bleek echter moeilijk verbanden te leggen tussen de vloeispanning en deze factoren, aangezien vaak een combinatie van deze factoren een rol speelden. Door het verhogen van het pulppercantage, en aldus ook de volumefractie, en door het verkleinen van partikels bij eenzelfde volumefractie, wordt het interactie-oppervlakte tussen de partikels vergroot. Deze verhoging kan leiden tot vorming van meer partikel-partikelinteracties zodat het partikelnetwerk versterkt wordt en meer kracht uitgeoefend moet worden om het netwerk te breken en stroming mogelijk te maken. Het verhogen van het pulppercantage leidde bij elke wortelsuspensie en -puree dan ook tot een waarneembare stijging van de vloeispanning. Het verkleinen van partikels bij eenzelfde volumefractie, door middel van het verhogen van de homogenisatiedruk, resulteerde echter niet altijd in een stijging van de vloeispanning. Zo bleek de vloeispanning van de fractie 125-250  $\mu\text{m}$  (100 MPa) groter dan deze van de fractie 125-250  $\mu\text{m}$  (20 MPa). De vloeispanning van de wortelpurees bleek echter te dalen bij verhoging van de homogenisatiedruk. Deze contradictie kan verklaard worden doordat tijdens de homogenisatie niet enkel de partikelgrootte verandert, maar ook de partikelvorm, -oppervlakte en –grootteverdeling. Deze factoren kunnen mee de grootte van de vloeispanning beïnvloeden. Zo interageren sferische partikels beter met elkaar dan niet-sferische partikels en is compactere stapeling mogelijk. Gladde deeltjes kunnen dan weer gemakkelijker over elkaar schuiven dan partikels met een ruw oppervlakte. Polydisperse suspensies leiden vaak tot een lagere vloeispanning dan verwacht aangezien de kleine partikels hier als schuifmiddel dienen tussen de grotere partikels. Door het zeefproces tijdens de aanmaak van fracties is de polydispersiteit van de wortelsuspensies

gemaakt uit deze fracties kleiner dan deze van de purees. Ook kan de polydispersiteit veranderen in functie van de homogenisatiedruk. In de literatuur (Bayod, 2008) werd teruggevonden dat een stijging in homogenisatiedruk resulteert in een kleinere spreiding van de partikelgrootte. Deze relatie was echter niet altijd waarneembaar in de uitgevoerde experimenten. Zoals duidelijk wordt in deze bespreking, is het zeer moeilijk te voorspellen wat de invloed van de homogenisatiedruk tijdens de aanmaak van de suspensies en purees is op de reologische eigenschappen.

Aan de hand van de karakterisatie van de netwerkstructuur werd geconcludeerd dat de opslagmodulus en dus ook de netwerksterkte stijgt bij toenemend pulppercantage. Geen eenduidige trend kon teruggevonden worden tussen de waarde van de opslagmodulus en de partikelgrootte. Ook hier beïnvloeden andere parameters, zoals de partikelvorm en de partikelgrootteverdeling de waarde van de opslagmodulus.

Uit de laatste testen bleek dat de structuur van zowel de wortelsuspensies als de wortelpurees beschreven kan worden als een zwakke gel.

Tendensen teruggevonden in de reologische parameters van de wortelsuspensies, konden vaak niet gebruikt worden voor de verklaring van de reologische parameters van de wortelpurees met andere structuureigenschappen. Mogelijke redenen hiervoor zijn de aanwezigheid van een serumfase of een grotere spreiding in partikelgrootte bij de wortelpuree.

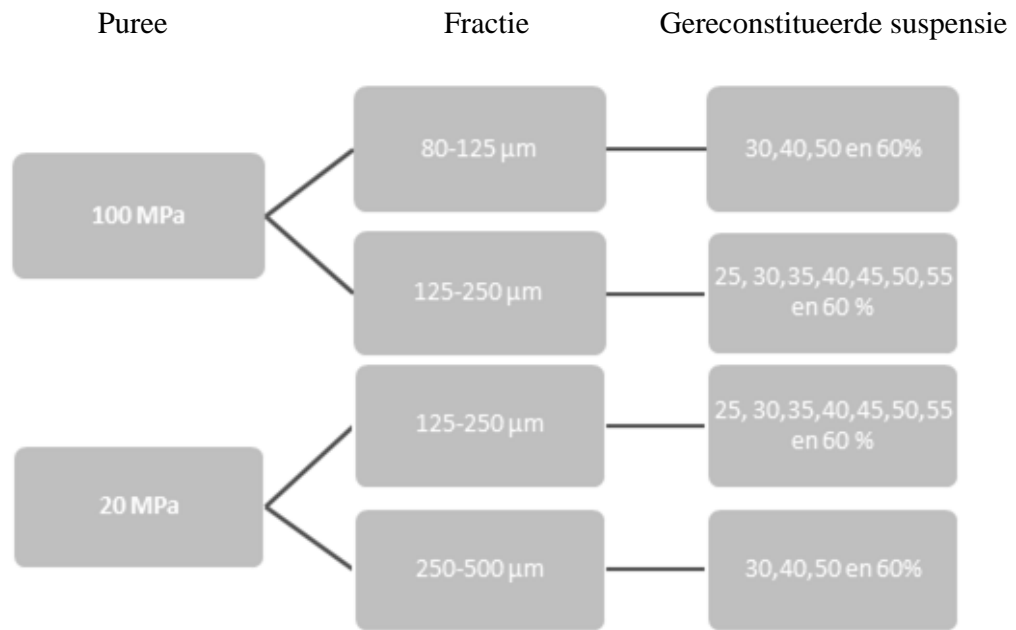
## Hoofdstuk 5

# Structurele en reologische karakterisatie van tomatensuspensies

### 5.1 Materiaal en methoden

#### 5.1.1 Aanmaak van gereconstitueerde tomatensuspensies met een verschillende partikelgrootte en een verschillend pulp%

Tomaten (*Solanum lycopersicum* var. Patrona) werden 8 minuten thermisch behandeld op 95°C. Na het blenden gedurende 1 minuut werden de zaden en de pel verwijderd op een zeef met een poriegrootte van 1 mm. De bekomen puree werd gehomogeniseerd op 20 of 100 MPa. Na het homogeniseren werden de structureigenschappen en de reologische eigenschappen bepaald op een deel van de bekomen purees. De resterende puree werd gebruikt om gereconstitueerde tomatensuspensies aan te maken. Via natte zeping (paragraaf 3.1.1.3) werd de puree opgesplitst in fracties met een verschillende partikelgrootte. Voor de aanmaak van de gereconstitueerde tomatensuspensies werden uit de puree gehomogeniseerd op 100 MPa de fracties op de zeven met poriegroottes van 80 en 125 µm bijgehouden. Uit de puree gehomogeniseerd op 20 MPa, werden de fracties op de zeven met poriegroottes van 125 en 250 µm bijgehouden. Deze fracties worden in onderstaande tekst beschreven als respectievelijk ‘fractie 80-125 µm’, ‘fractie 125-250 µm (100 MPa)’, ‘fractie 125-250 µm (20 MPa)’ en ‘fractie 250-500 µm’. Tenslotte werden deze fracties verdund met gedeïoniseerd water, om gereconstitueerde suspensies te bekomen met een pulp% gaande van 25 tot 60% (Figuur 5.1).



**Figuur 5.1:** Schematische weergave van de aanmaak van gereconstitueerde tomatensuspensies

### 5.1.2 Karakterisatie van de structureigenschappen

Om de reologische eigenschappen van tomatensuspensies te begrijpen en te kunnen voorspellen, is inzicht in de structureigenschappen van deze suspensies nodig. De karakterisatie van de structureigenschappen werd uitgevoerd volgens de procedures weergegeven in paragraaf 4.1.2.

### 5.1.3 Karakterisatie van de reologische eigenschappen

De karakterisatie van de reologische eigenschappen van tomatensuspensies houdt in het stromingsgedrag en de netwerkstructuur te beschrijven door gebruik te maken van zowel rotationele als oscillatorische testen. Deze testen werden uitgevoerd volgens de procedures beschreven in paragraaf 4.1.3.

## 5.2 Resultaten en discussie: Effect van de structurele eigenschappen (partikelconcentratie en –grootte) op de reologische eigenschappen van een gereconstitueerde tomatensuspensie

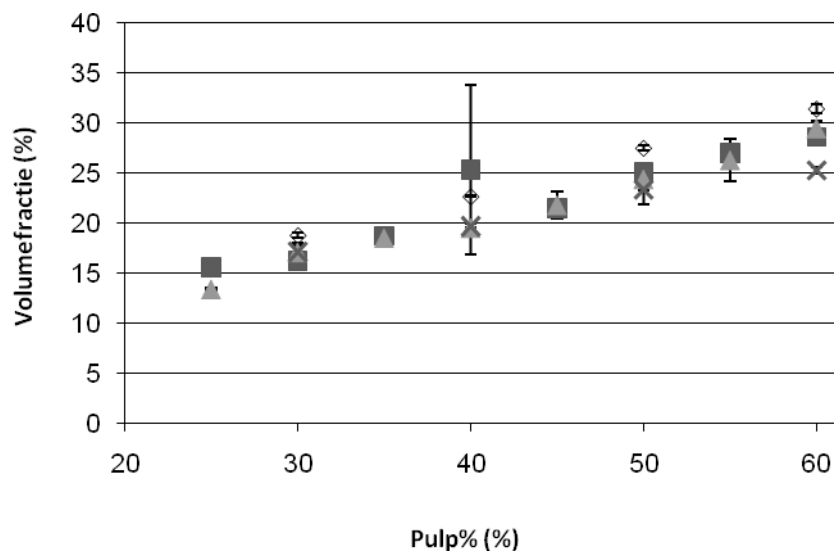
### 5.2.1 Karakterisatie van de structurele eigenschappen

#### 5.2.1.1 Partikelconcentratie

Net zoals voor de wortelsuspensies (paragraaf 4.2.1.1, Figuur 4.3) stijgt het DS-gehalte van de gereconstitueerde tomatensuspensies met stijgend pulp% en is geen duidelijk verschil in tendens waarneembaar tussen de suspensies gereconstitueerd uit een verschillende fractie. De waarden van de DS-gehalten van de tomatensuspensies liggen iets hoger dan deze van de wortelsuspensies (resultaten niet weergegeven).

De DS-gehalten van tomatenpurees gehomogeniseerd op 100 of 20 MPa lagen opnieuw hoger dan de DS-gehalten van de gereconstitueerde tomatensuspensies (resultaten niet weergegeven).

Partikelconcentratie kan ook uitgedrukt worden als de volumefractie van partikels, weergegeven in Figuur 5.2.



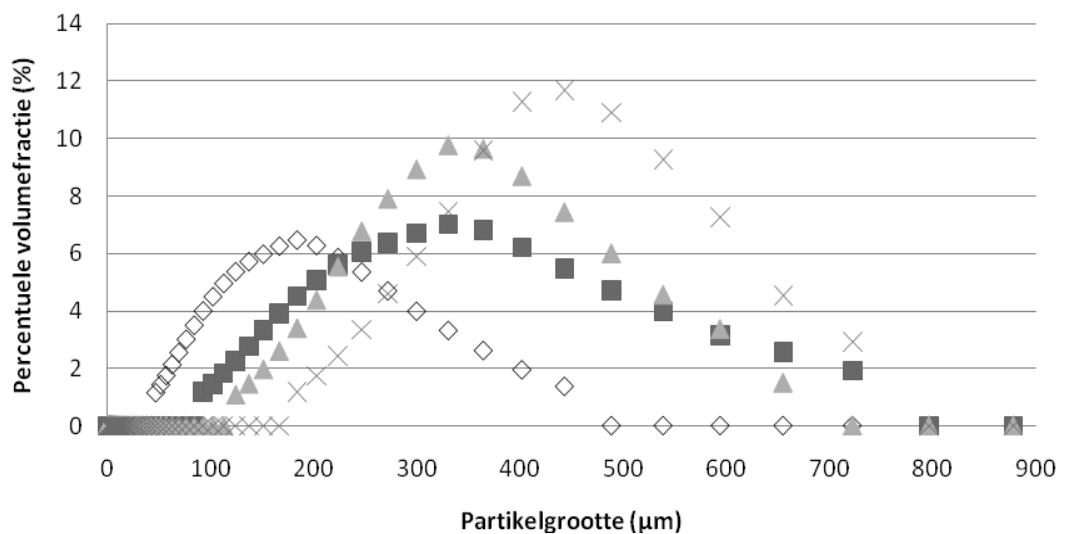
**Figuur 5.2: Volumefractie van de gereconstitueerde tomatensuspensies in functie van het pulp% en de partikelgrootte (80-125 µm (100 MPa) (◇), 125-250 µm (100 MPa) (■), 125-250 µm (20 MPa) (▲) en 250-500 µm (20 MPa) (×)), met standaardafwijking**

Bij deze gereconstitueerde tomatensuspensies blijkt net als bij de gereconstitueerde wortelsuspensies (Figuur 4.4) de volumefractie toe te nemen bij stijgend pulp%. Tussen suspensies aangemaakt uit een verschillende fractie is geen beduidend verschil in tendens waar te nemen. Opmerkelijk is dat zowel de volumefractie als de fout op de meting kleiner is dan de waarden bij de wortelsuspensie. Mogelijk zijn de tomatencellen beter samendrukbaar dan de wortelpartikels, waardoor de stapeling compacter is en een stabielere pellet gevormd wordt.

De volumefractie van de tomatenpuree gehomogeniseerd op 100 of 20 MPa blijkt respectievelijk 24,22% en 18,24% te zijn, zodat verondersteld kan worden dat de resultaten uit onderstaande reologische testen voor deze purees vergeleken kunnen worden met deze van de gereconstitueerde tomatensuspensies met een pulp% tussen 40-50%.

### 5.2.1.2 Partikelgrootte en -vorm

In Figuur 5.3 wordt de partikelgrootteverdeling weergegeven voor de fracties gebruikt voor de aanmaak van gereconstitueerde tomatensuspensies.

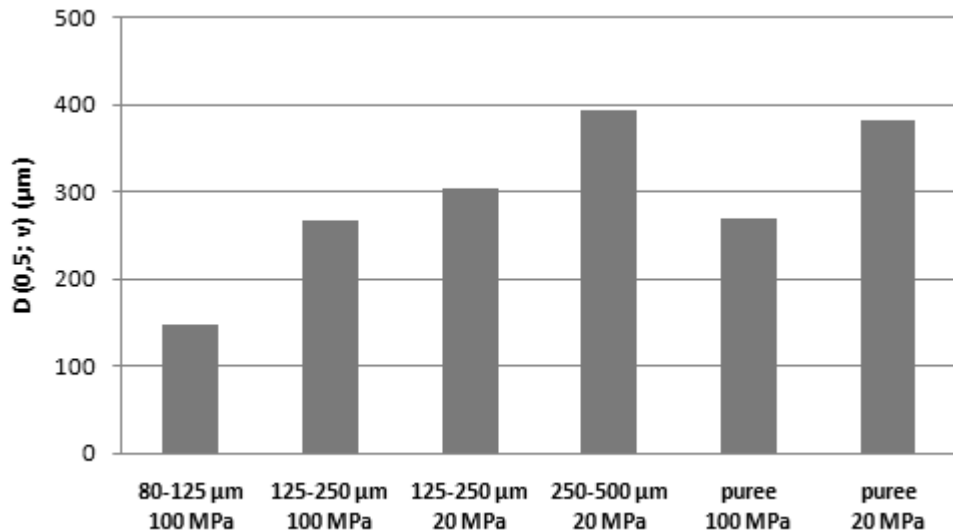


**Figuur 5.3: De partikelgrootteverdeling van de fracties gebruikt voor de aanmaak van de gereconstitueerde tomatensuspensies met een verschillende partikelgrootte (80-125 µm (100 MPa) (◇), 125-250 µm (100 MPa) (■), 125-250 µm (20 MPa) (▲) en 250-500 µm (20 MPa) (×))**

Zoals verwacht verschuift de partikelgrootteverdeling (Figuur 5.3) naar rechts voor fracties (gebruikt voor de aanmaak van gereconstitueerde tomatensuspensies) die achterbleven op zeven met een grotere poriëgrootte.

De verdeling van de fractie 125-250  $\mu\text{m}$  (20 MPa) ligt meer naar rechts dan de fractie 125-250  $\mu\text{m}$  (100 MPa). Dit wilt zeggen dat de volumefractie van grotere deeltjes stijgt, terwijl de volumefractie van kleinere deeltjes daalt bij daling van de homogenisatiedruk.

Uit de partikelgrootteverdeling kan de gemiddelde partikelgrootte berekend worden (Figuur 5.4).

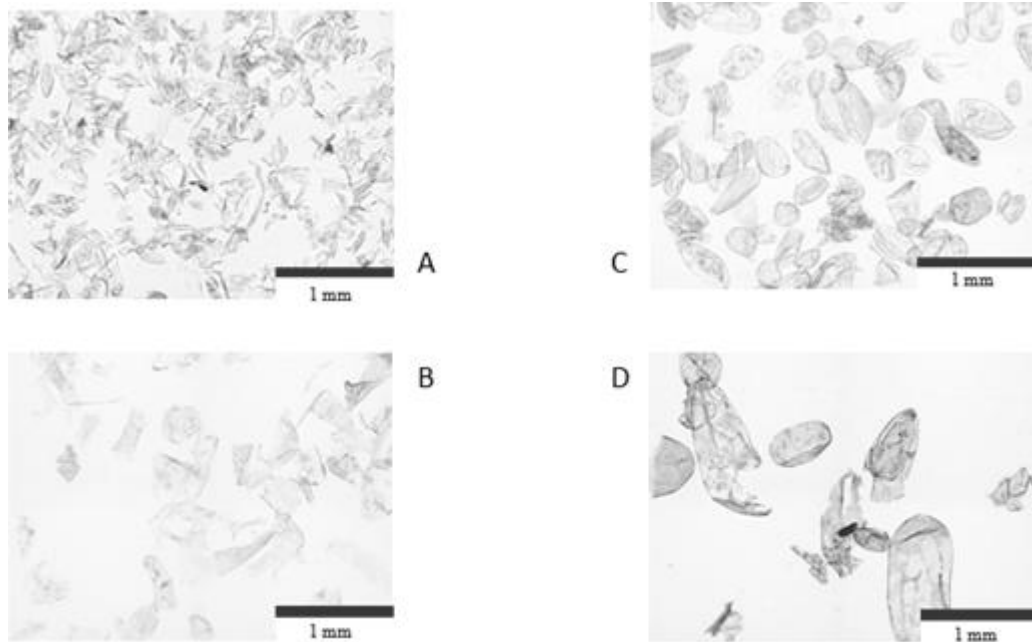


**Figuur 5.4:** D(0,5; v) van de fracties gebruikt voor de aanmaak van gereconstitueerde tomatensuspensies met een verschillende partikelgrootte, vergeleken met wortelpurees gehomogeniseerd op een verschillende druk

De homogenisatiedruk verhogen tijdens de aanmaak van eenzelfde fractie (125-250  $\mu\text{m}$ ) of tijdens de aanmaak van een puree resulteert in een daling van de gemiddelde partikelgrootte (Figuur 5.4). De gemiddelde partikelgrootte van de puree gehomogeniseerd op 100 MPa ligt tussen deze van fracties 80-125  $\mu\text{m}$  en 125-250  $\mu\text{m}$  (100 MPa) terwijl de gemiddelde partikelgrootte van de puree gehomogeniseerd op 20 MPa gelegen is tussen deze van fracties 125-250  $\mu\text{m}$  (20 MPa) en 250-500  $\mu\text{m}$ .

Wanneer de gemiddelde partikelgroottes van de fracties gemaakt uit tomatenpuree vergeleken worden met deze van de fracties gemaakt uit de wortelpuree (Figuur 4.6), blijken de partikels weerhouden op eenzelfde zeef veel groter voor tomaten dan bij wortel. Opgemerkt moet worden dat ook hier de fracties cellen en celclusters bezitten met afmetingen die veel groter zijn dan de afmetingen van de poriegrootten van de zeef boven de zeef waarop de partikels opgevangen werden. Dit kan komen doordat de cellen en celclusters van tomatensuspensies meer langwerpiger en waarschijnlijk meer vervormbaar zijn dan deze in wortelsuspensies. Deze samendrukbaarheid kan de lage volumefractie verklaren in Figuur 5.2.

Aan de hand van microscopische beelden kan inzicht verworven in de partikelgrootte en – vorm (Figuur 5.5).



**Figuur 5.5: Microscopische opnames van de fracties gebruikt voor de aanmaak van gereconstitueerde tomatensuspensies met een verschillende partikelgrootte (80-125  $\mu\text{m}$  (100 MPa) (A), 125-250  $\mu\text{m}$  (100 MPa) (B), 125-250  $\mu\text{m}$  (20 MPa) (C) en 250-500  $\mu\text{m}$  (20 MPa) (D)), schaal 1 mm**

Fractie 80-125  $\mu\text{m}$  (Figuur 5.5A) bestaat voornamelijk uit celfragmenten, terwijl de overige fracties (Figuur 5.5B, C en D) eerder opgebouwd zijn uit cellen. De grootte van de cellen stijgt van opname B tot D. Wanneer deze opnames vergeleken worden met de opnames van wortelsuspensies (Figuur 4.7), blijkt dat tomatencellen groter zijn dan de cellen in wortelsuspensies. Bovendien lijken in deze fracties minder celclusters aanwezig te zijn dan in de fracties gemaakt uit wortelpuree. Tijdens de mechanische verbrijzeling van wortelen tot wortelpuree lijkt breuk dus vooral op te treden doorheen de celwand, terwijl bij tomaat de cellen eerder los lijken te komen van elkaar.



## 5.2.2 Karakterisatie van de reologische eigenschappen

### 5.2.2.1 Karakterisatie van het stromingsgedrag

Het HB-model wordt geplotted op de vloeicurve van de verschillende gereconstitueerde tomatensuspensies, zoals beschreven in paragraaf 4.2.2.1. De parameters  $n$  en  $K$  worden uitgezet in functie van het pulp% en de partikelgrootte in respectievelijk Tabel 5.1 en Tabel 5.2.

**Tabel 5.1:  $n$  van de gereconstitueerde tomatensuspensies in functie van het pulp% en de partikelgrootte, met standaardafwijking**

Pulp% (%)	$n$			
	80-125 $\mu\text{m}$ (100 MPa)	125-250 $\mu\text{m}$ (100 MPa)	125-250 $\mu\text{m}$ (20 MPa)	250-500 $\mu\text{m}$ (20 MPa)
25		0,53 $\pm$ 0,03	1,18 $\pm$ 0,01	
30	0,68 $\pm$ 0,05	0,36 $\pm$ 0,02	0,65 $\pm$ 0,02	0,56 $\pm$ 0,06
35		0,36 $\pm$ 0,01	0,63 $\pm$ 0,08	
40	0,40 $\pm$ 0,01	0,35 $\pm$ 0,06	0,56 $\pm$ 0,01	0,61 $\pm$ 0,00
45		0,36 $\pm$ 0,05	0,55 $\pm$ 0,00	
50	0,38 $\pm$ 0,02	0,45 $\pm$ 0,05	0,49 $\pm$ 0,00	0,60 $\pm$ 0,00
55		0,39 $\pm$ 0,03	0,42 $\pm$ 0,00	
60	0,32 $\pm$ 0,03	0,20 $\pm$ 0,00	0,38 $\pm$ 0,00	0,48 $\pm$ 0,04

Uit Tabel 5.1 blijkt dat  $n$  afhankelijk is van het pulp% en de partikelgrootte. Voor de suspensies gemaakt uit de fracties 80-125  $\mu\text{m}$  en 125-250  $\mu\text{m}$  (20 MPa) daalt  $n$  bij stijgend pulp%. Bij de overige fracties kan deze dalende trend ook teruggevonden worden zij het in mindere mate. Uit onderzoek op tomatenpurees van Yoo *et al.* (1995) en Krokida *et al.* (2001) bleek  $n$  eveneens te dalen met stijgend pulp%. Een dalende trend wilt in dit geval zeggen dat het vloeigedrag van de suspensies meer gaat afwijken van het Newtoniaans gedrag aangezien bij alle condities een waarde van  $n$  kleiner dan één bekomen werd (met fractie 125-250  $\mu\text{m}$  (20 MPa) met een pulp% van 25% als uitzondering). De tomatensuspensies vertonen dus steeds een pseudoplastisch gedrag. Over het effect van de partikelgrootte op  $n$  kan moeilijk een uitspraak gedaan worden.

De waarden van  $n$  voor de tomatenpuree gehomogeniseerd op 100 en 20 MPa zijn gelijk aan respectievelijk 1,00 en 0,89. Het vloeigedrag van deze tomatenpurees benadert dus meer het Newtoniaans gedrag. Tanglerpaibul en Rao (1987) bevonden echter dat tomatensuspensies en -purees altijd pseudoplastisch gedrag vertonen. Ook Bayod *et al.* (2007) kwamen telkens waarden van  $n < 0,4$  uit bij tomatenpurees. Bij beide bronnen werd echter de precieze aanmaakcondities niet gegeven.

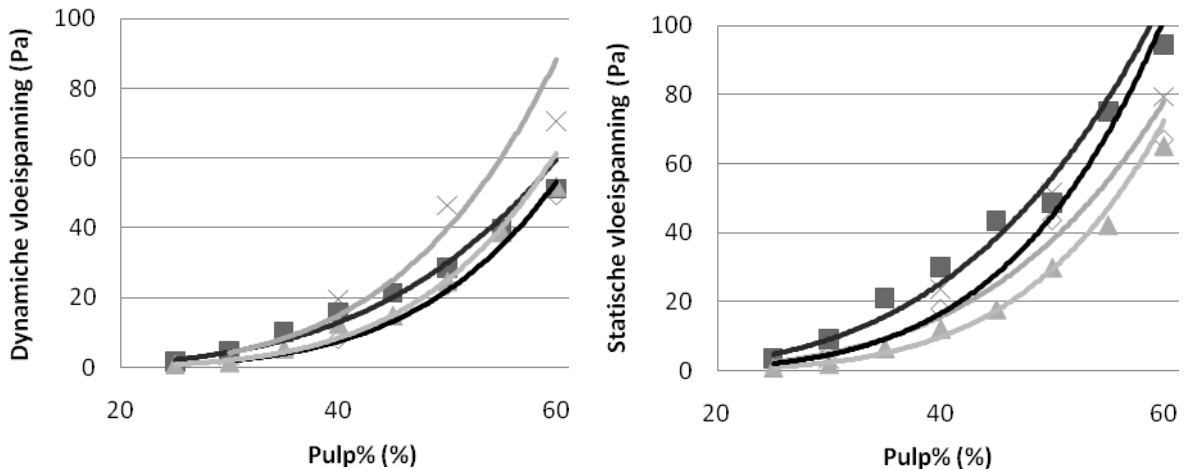
Hier is een duidelijk verschil merkbaar met de wortelsuspensies. Enkel de wortelsuspensies en –purees die voornamelijk partikelfragmenten bevatten (aldus de suspensies gemaakt uit fractie 40-80  $\mu\text{m}$  en de wortelpuree gehomogeniseerd op 100 MPa) of een laag pulp% hebben, hebben een pseudoplastisch gedrag. De andere wortelsuspensie zijn dilatant, terwijl de wortelpuree gehomogeniseerd op 20 MPa eerder Newtoniaans gedrag vertoont.

**Tabel 5.2: K van de gereconstitueerde tomatensuspensies in functie van het pulp% en de partikelgrootte, met standaardafwijking**

Pulp% (%)	K (Pa s <sup>n</sup> )			
	80-125 $\mu\text{m}$ (100 MPa)	125-250 $\mu\text{m}$ (100 MPa)	125-250 $\mu\text{m}$ (20 MPa)	250-500 $\mu\text{m}$ (20 MPa)
25		0,46 $\pm$ 0,09	0,01 $\pm$ 0,00	
30	0,26 $\pm$ 0,06	2,27 $\pm$ 0,35	0,20 $\pm$ 0,02	0,46 $\pm$ 0,12
35		4,28 $\pm$ 0,21	0,38 $\pm$ 0,16	
40	3,61 $\pm$ 0,28	6,47 $\pm$ 2,31	0,87 $\pm$ 0,08	0,76 $\pm$ 0,05
45		7,44 $\pm$ 1,95	0,98 $\pm$ 0,04	
50	7,59 $\pm$ 0,74	5,43 $\pm$ 1,13	1,88 $\pm$ 0,02	1,34 $\pm$ 0,04
55		9,78 $\pm$ 1,78	3,88 $\pm$ 0,15	
60	16,62 $\pm$ 2,80	48,65 $\pm$ 0,00	6,21 $\pm$ 0,28	3,39 $\pm$ 0,96

Uit Tabel 5.2 blijkt dat de waarde van K stijgt bij stijgend pulp%, binnen eenzelfde fractie. Yoo en Rao (1994) en Krokida *et al.* (2001) beschreven ook deze stijging van K met stijgend pulp%. Een daling van de homogenisatiedruk gebruikt voor de aanmaak van de fracties, leidt bij eenzelfde fractie 125-250  $\mu\text{m}$  tot een daling in K. Uit Figuur 5.4 blijkt een daling van de homogenisatiedruk te resulteren in een stijging in gemiddelde partikelgrootte. Yoo en Rao (1994) beschreven eveneens een daling van K in functie van de gemiddelde partikelgrootte. De waarden van K zijn gelijk aan 0,31 Pa s<sup>1,00</sup> of 0,53 Pa s<sup>0,89</sup> voor respectievelijk de puree gehomogeniseerd op 100 of 20 MPa. De waarden van K van de purees dalen dus niet bij een dalende gemiddelde partikeldiameter voor een puree gehomogeniseerd op een lagere druk.

De dynamische en statische vloeispanning van tomatensuspensies met een verschillende partikelgrootte worden uitgezet in functie van het pulp% in respectievelijk Figuur 5.6A en Figuur 5.6B. Opgemerkt moet worden dat het HB-model ook hier niet goed fitte bij een lage afschuifsnellheid, zodat voor de bepaling van de dynamische vloeispanning de waarden afgelezen werden uit de grafiek.



**Figuur 5.6:** De dynamische vloeispanning (A) en de statische vloeispanning (B) van de gereconstitueerde tomatensuspensies in functie van het pulp% en de partikelgrootte (80-125  $\mu\text{m}$  (100 MPa) (◇), 125-250  $\mu\text{m}$  (100 MPa) (■), 125-250  $\mu\text{m}$  (20 MPa) (▲) en 250-500  $\mu\text{m}$  (20 MPa) (×), met weergave van het geplote 'power'-model voor iedere fractie

Dezelfde tendensen in vloeispanning als bij de vloeispanning van wortelsuspensies (Figuur 4.9 en Figuur 4.12 voor respectievelijk de dynamische en de statische vloeispanning) worden hier teruggevonden, namelijk ten eerste een stijgende vloeispanning bij stijgend pulp% binnen eenzelfde fractie. Dit kan verklaard worden doordat de kans op partikel-partikelinteracties stijgt bij vermeerderen van de concentratie aan partikels. Ten tweede blijkt de vloeispanning te stijgen bij een stijgende partikelgrootte bij suspensies gemaakt uit purees gehomogeniseerd op eenzelfde druk met eenzelfde pulp%. Bij stijging van de partikelgrootte kan ook de volumefractie stijgen wat leidt tot een toename van de vloeispanning (Bayod *et al.*, 2007). Deze stijging in volumefractie werd echter niet waargenomen in de bekomen resultaten (Figuur 5.2), maar de bepaling van de volumefractie door centrifugatie bleek niet ideaal. Mogelijk zorgen de vele celclusters in de puree gehomogeniseerd op 20 MPa voor een verhoging van de vloeispanning in vergelijking met de puree gehomogeniseerd op 100 MPa. Deze laatste bevat minder celclusters en meerdere kleinere celfragmenten die mogelijk minder in elkaar haken waardoor de weerstand tegen de stroming kan dalen. Ten derde kan ook uit Figuur 5.6 waargenomen worden dat een stijging van de homogenisatiedruk gebruikt voor de aanmaak van de fractie 125-250  $\mu\text{m}$  leidt tot een stijging van de vloeispanning. Een mogelijke reden hiervoor is dat kleinere partikels een groter interactie-oppervlakte hebben zodat sterkere bindingen tussen de partikels gevormd kunnen worden. Op deze manier ontstaat een grotere weerstand tegen de stroming en stijgt de vloeispanning dus ook. Ook zijn de partikels in fractie 125-250  $\mu\text{m}$  (100 MPa) mogelijk meer sferisch waardoor een compactere stapeling en

meer interactie tussen de partikels mogelijk is en de vloeispanning toeneemt. Tenslotte blijkt ook hier dat de statische vloeispanning groter is dan de dynamische.

**Tabel 5.3: De dynamische vloeispanning ( $\sigma_{o,d}$ ) en de statische vloeispanning ( $\sigma_{o,s}$ ) voor de verschillende fracties met een pulp% van 50%, met standaardafwijking en met weergave van het geplote 'power'-model per homogenisatiedruk (met  $y$  = vloeispanning,  $x$  = pulp%)**

	80-125 $\mu\text{m}$ (100 MPa)	125-250 $\mu\text{m}$ (100 MPa)	125-250 $\mu\text{m}$ (20 MPa)	250-500 $\mu\text{m}$ (20 MPa)
$\sigma_{o,d}$ (Pa)	24,43 $\pm$ 0,52	28,65 $\pm$ 1,53	24,70 $\pm$ 1,02	46,40 $\pm$ 0,97
$\sigma_{o,s}$ (Pa)	43,45 $\pm$ 1,77	48,70 $\pm$ 1,98	29,90 $\pm$ 0,00	51,60 $\pm$ 2,12
<b>Model</b>				
$y = \sigma_{o,d}$	$y = 1,21 \cdot 10^{-8} x^{5,30}$	$y = 9,41 \cdot 10^{-7} x^{4,31}$	$y = 4,87 \cdot 10^{-6} x^{3,91}$	$y = 2,32 \cdot 10^{-4} x^{3,08}$
$y = \sigma_{o,s}$	$y = 2,06 \cdot 10^{-4} x^{3,11}$	$y = 4,30 \cdot 10^{-4} x^{3,00}$	$y = 1,01 \cdot 10^{-6} x^{4,39}$	$y = 3,02 \cdot 10^{-4} x^{3,05}$

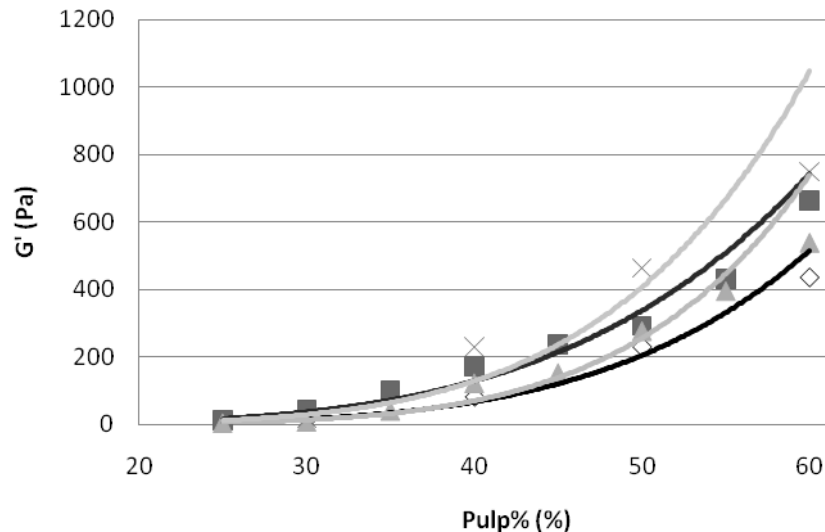
De dynamische vloeispanning bedraagt 11,08 Pa of 11,25 Pa voor tomatenpurees gehomogeniseerd op respectievelijk 100 of 20 MPa, terwijl de statische vloeispanning respectievelijk 31,60 Pa en 39,80 Pa is. Een daling van de homogenisatiedruk tijdens de aanmaak van de purees leidt dus tot een stijging in dynamische en statische vloeispanning. Deze tendens is omgekeerd aan de tendens van de tomatensuspensies gemaakt uit purees gehomogeniseerd op een verschillende druk. De reden hiervoor is weerom moeilijk te verklaren wegens de combinatie van factoren die mee de vloeispanning lijken te bepalen. Zo kan het vergroten van de partikelgrootte leiden tot het verkleinen van de afstand tussen de partikels zodat sneller interactie kan optreden en de vloeispanning inderdaad stijgt. De verandering in spreiding van de partikelgrootte deed echter verwachten dat een daling van de homogenisatiedruk zou resulteren in een daling van de vloeispanning. Als laatste factor kan ook de partikelvorm besproken worden. Verwacht kan worden dat de partikels in een puree gehomogeniseerd op 100 MPa meer sferisch zijn dan deze in een puree gehomogeniseerd op 20 MPa, waardoor de vloeispanning kan dalen bij een verlaging van de homogenisatiedruk (zoals teruggevonden bij de tomatensuspensies). Wel bevat puree gehomogeniseerd op 20 MPa mogelijk meer celclusters. Zoals eerder besproken is het mogelijk dat hierdoor de partikels in elkaar kunnen haken en op deze manier de weerstand tegen de stroming doen stijgen.

### 5.2.2.2 Karakterisatie van de netwerkstructuur

In een eerste oscillatorische test wordt het LVE-gebied bepaald. Het LVE-gebied van de tomatensuspensies is groter dan deze bij wortels (Tabel 4.5), namelijk gemiddeld 1%, 0,72% en 0,52% voor de tomatensuspensies gereconstitueerd uit respectievelijk de fracties 80-125

$\mu\text{m}$ , 125-250  $\mu\text{m}$  en 250-500  $\mu\text{m}$ . Het LVE-gebied blijkt onafhankelijk van het pulp%, terwijl het licht daalt bij stijgende partikelgrootte.

Uit een tweede test wordt de relatie tussen  $G'$ , als maat voor netwerksterkte, en het pulp% bepaald worden.  $G'$  kan bij constante  $\omega$  (hier bij  $0,1 \text{ rad s}^{-1}$ ) in functie van het pulp% per fractie geplote worden met een 'power'-model (Figuur 5.7).



**Figuur 5.7:**  $G'$  (bij  $\omega = 0,1 \text{ rad s}^{-1}$ ) van de gereconstitueerde tomatensuspensies in functie van het pulp% en de partikelgrootte (80-125  $\mu\text{m}$  (100 MPa) ( $\diamond$ ), 125-250  $\mu\text{m}$  (100 MPa) ( $\blacksquare$ ), 125-250  $\mu\text{m}$  (20 MPa) ( $\blacktriangle$ ) en 250-500  $\mu\text{m}$  (20 MPa) ( $\times$ ), met weergave van het geplote 'power'-model voor beide purees

Uit Figuur 5.7 blijkt dat  $G'$ , en aldus de netwerksterkte, stijgt bij stijgend pulp%.

Bij de gereconstitueerde suspensies gemaakt uit puree gehomogeniseerd op eenzelfde druk blijkt  $G'$  (bij een constante  $\omega$ ) ook te stijgen met een stijgende partikelgrootte. Ook in de literatuur (Bayod, 2008) werd deze tendens teruggevonden.

Voor suspensies gereconstitueerd uit de fractie 125-250  $\mu\text{m}$  (100 MPa) wordt een grotere  $G'$  bekomen dan voor de suspensies gereconstitueert uit de fractie 125-250  $\mu\text{m}$  (20 MPa). Een mogelijke reden hiervoor kan zijn dat de partikels in de fractie 125-250  $\mu\text{m}$  (100 MPa) meer sferisch zijn zodat interacties tussen partikels gemakkelijker plaats vinden. Een andere mogelijke reden is de verandering in partikelgrootte. De partikels uit fractie 125-250  $\mu\text{m}$  (100 MPa) zijn gemiddeld kleiner dan deze uit fractie 125-250  $\mu\text{m}$  (20 MPa) waardoor meer interactie-oppervlakte aanwezig is. Hierdoor kunnen partikels weerom beter binden aan elkaar.

De waarde van  $G'$  van de tomatenpuree gehomogeniseerd op 100 MPa bij een  $\omega$  van  $0,1 \text{ rad s}^{-1}$  is 132,5 Pa, terwijl de waarde van  $G'$  van de tomatenpuree gehomogeniseerd op 20 MPa 169,5 Pa bedraagt. De waarde van  $G'$  van de tomatenpuree gehomogeniseerd op 100 MPa is dus kleiner dan de waarde van  $G'$  van de tomatenpuree gehomogeniseerd op 20 MPa. Deze tendens werd ook teruggevonden bij de wortelpurees, maar niet bij de suspensies gereconstitueerd uit de fracties 125-250  $\mu\text{m}$  (100 en 20 MPa). Zoals reeds vermeld werd deze tendens ook teruggevonden in de literatuur (Bayod, 2008).

Wanneer de waarden van  $G'$  van de tomatenpurees (met een pulp% van 50%) vergeleken worden met de waarden van  $G'$  uit de tomatensuspensies (Figuur 5.7), blijken de waarden van  $G'$  van de tomatensuspensies groter te zijn vanaf een pulp% van 40%.

Uit de literatuur (Bayod en Tornberg, 2011) blijkt dat ook de relatie tussen  $G'$  in functie van  $\omega$  geschreven kan worden met een (ander) 'power'-model ( $y = a \omega^b$ ). Net zoals bij de wortelsuspensies (Tabel 4.6), stijgt  $a$  met stijgend pulp% en bij stijgende partikelgrootte van fracties aangemaakt bij eenzelfde homogenisatiedruk (resultaten niet weergegeven). Aangezien de waarden van  $b$  weerom klein maar verschillend van nul zijn (gemiddeld 0,03-0,04) en de verhouding  $G'/G''$  ongeveer gelijk aan 10, kan ook hier gesproken worden over zwakke gelen. Deze conclusie trok ook Bayod (2008) uit studies met tomatenpurees.

### 5.3 Conclusie

In dit hoofdstuk werd, zoals in hoofdstuk vier, nagegaan welke relaties tussen structurele eigenschappen en reologische eigenschappen bestaan voor tomatenpurees. Uit de experimenten op basis van gereconstitueerde tomatensuspensies werd dan ook geprobeerd inzicht te verkrijgen in deze relaties. Ook werd getracht het vloeigedrag van tomatenpurees met verschillende structurele eigenschappen te verklaren op basis van de gevonden relaties tussen structurele eigenschappen en reologische eigenschappen bij gereconstitueerde tomatensuspensies.

Allereerst werd dieper ingegaan op de structurele eigenschappen van de tomatensuspensies. Zoals in hoofdstuk vier werd gekozen voor het beschrijven van de partikelconcentratie aan de hand van het pulppercentage. Opgemerkt moet worden dat de meetresultaten van de volumefractie bij tomatensuspensies een kleinere fout bezaten en dat de waarden van deze volumefracties kleiner waren dan de volumefracties bij wortelsuspensies. Een mogelijke

reden hiervoor kan zijn dat tomatencellen beter samendrukbaar zijn dan wortelpartikels waardoor een compactere stapeling mogelijk is. Ook zijn in de tomatensuspensies meer losse cellen aanwezig, in tegenstelling tot de celclusters bij wortelsuspensies.

Uit de karakterisatie van het stromingsgedrag bleken zowel de gereconstitueerde tomatensuspensies als de tomatenpurees een pseudoplastisch gedrag te vertonen. Zoals beschreven in de literatuur (Yoo *et al.*, 1995; Krokida *et al.*, 2001) week het vloeigedrag van de tomatensuspensies meer af van het Newtoniaans gedrag bij een stijgend pulppcentage. Wortelsuspensies en –purees vertoonden daarentegen enkel pseudoplastisch gedrag wanneer ze voornamelijk bestonden uit partikelfragmenten of een laag pulppcentage hadden.

Net als bij de wortelsuspensies bleek de beschrijving en voorspelling van de vloeispanning van tomatensuspensies en –purees in functie van de structureigenschappen niet vanzelfsprekend vermits deze vloeispanning beïnvloed lijkt te worden door meerdere factoren. Wel was opnieuw een duidelijke lineaire relatie tussen de vloeispanning en het pulppcentage waar te nemen. Opnieuw leidde een daling in homogenisatiedruk van de puree gebruikt bij de aanmaak van de tomatensuspensies tot een daling in de vloeispanning van deze suspensies, terwijl een daling in homogenisatiedruk bij purees leidde tot een stijging in de vloeispanning. Tevens bleek de statische vloeispanning telkens groter te zijn dan de dynamische vloeispanning.

Uit de karakterisatie van de netwerkstructuur bleek enerzijds dat de structuur van de tomatensuspensies en –purees beschreven kan worden als een zwakke gel, net zoals bij wortelsuspensies en –purees. Anderzijds werd geconcludeerd dat de opslagmodulus stijgt bij stijgend pulppcentage, terwijl geen eenduidige trend van de opslagmodulus waargenomen werd met de verandering van de partikelgrootte of met de verandering van de homogenisatiedruk.

## Algemeen besluit

Om plantensuspensies te bekomen met gewenste eigenschappen, zoals een bepaald mondgevoel of vloeigedrag, is inzicht in de invloed van structureigenschappen op de reologische eigenschappen van deze suspensies van belang. In deze masterproef werden eerst gereconstitueerde wortel- en tomatensuspensies aangemaakt met verschillende structureigenschappen (hier partikeleigenschappen zoals partikelconcentratie of -grootte). Voor deze suspensies werd getracht de relaties tussen de partikeleigenschappen en de reologische eigenschappen te onthullen. Nadien werd gepoogd deze relaties te valideren op de purees gehomogeniseerd op verschillende drukken.

De partikelconcentratie kon uitgedrukt worden via het droge stof gehalte, als de volumefractie of door het pulppercentage. Uit de testen bleek het pulppercentage de meest geschikte parameter te zijn die bovendien snel bepaald kan worden. Daarom werd gekozen om bij verdere testen de partikelconcentratie uit te drukken met het pulppercentage.

In een eerste deel van reologische testen werd het stromingsgedrag gekarakteriseerd. De dynamische en de statische vloeispanning bleken te stijgen in functie van het pulppercentage, bij zowel wortel- als tomatensuspensies. Deze relatie is te verklaren door de stijging van partikel-partikelinteracties bij een stijgende concentratie van partikels. Op deze manier kon een sterker netwerk gevormd worden, waardoor meer kracht geleverd moest worden om dit netwerk te breken en de suspensie te laten stromen. Een 'power'-model werd gebruikt om deze relaties tussen de vloeispanning en het pulp% vast te leggen. Deze relaties werden ook gevalideerd op de tomatenpurees en de wortelpuree gehomogeniseerd op 100 MPa. De wortelpuree gehomogeniseerd op 20 MPa vertoonde echter een afwijkend gedrag bij hoge pulppercentages. Hier moet bijkomend onderzoek bevestiging leveren.

Bij de wortel- en tomatensuspensies gemaakt van fracties bekomen uit purees gehomogeniseerd op eenzelfde druk bleek de vloeispanning te stijgen voor een toenemende partikelgrootte. De stijging van de vloeispanning wijst ook hier op een stijging van de weerstand tegen de stroming, wat mogelijk wijst op een versterking van het partikelnetwerk. De precieze oorzaak van deze stijging van de vloeispanning is moeilijk in te schatten door het samenspel van factoren. Verwacht zou worden dat kleine partikels met een groter interactieoppervlakte meer interageren met elkaar en de vloeispanning dus stijgt voor kleinere partikels. Mogelijk hebben de grotere partikels echter een grillige vorm waardoor deze



partikels in elkaar haken en ze de weerstand tegen de stroming eveneens verhogen. Ook zou het kunnen dat door een verhoging van de volumefractie de partikels elkaar beter kunnen benaderen zodat toch meer interacties kunnen optreden en de vloeispanning stijgt.

Wanneer gekeken werd naar het effect van de homogenisatiedruk (20 MPa versus 100 MPa), gebruikt voor de aanmaak van de purees of suspensies, kon geen eenduidige trend in vloeispanning waargenomen worden bij een stijgende homogenisatiedruk. Voor de fractie 125-250  $\mu\text{m}$  bleek bij constant pulppercentage de vloeispanning toe te nemen met stijging van de homogenisatiedruk gebruikt tijdens de aanmaak van de puree waaruit de fractie gezeefd werd. De puree zelf daarentegen bezat een lagere vloeispanning wanneer deze gehomogeniseerd werd op een hogere druk. Deze waarnemingen golden zowel voor wortel- als tomatensuspensies en –purees. Een hogere homogenisatiedruk resulteerde in kleinere partikels, waardoor een stijging in vloeispanning verwacht werd door het grotere interactieoppervlak. Voor de fracties 125-250  $\mu\text{m}$  leek dit te kloppen, maar voor de purees niet. Bij de suspensies bleek de vloeispanning echter ook toe te nemen met stijgende partikelgrootte wanneer deze werden aangemaakt uit puree gehomogeniseerd op één bepaalde druk. Bovendien verandert bij stijging van de homogenisatiedruk mogelijk niet enkel de partikelgrootte, maar ook de partikelvorm en de spreiding van partikelgrootte waardoor het effect van de homogenisatiedruk op de vloeispanning moeilijk te voorspellen wordt.

Wel bleek de statische vloeispanning telkens groter dan de dynamische vloeispanning.

Naast de vloeispanning werd voor deze suspensies ook de afwijking van het Newtoniaans gedrag bestudeerd. Bij wortelsuspensies bleek pseudoplastisch gedrag voor te komen bij de suspensies gemaakt uit de fractie 40-80  $\mu\text{m}$  (bij alle pulppercentages) en bij suspensies met een grotere partikelgrootte en een laag pulppercentage. De overgang van pseudoplastisch naar dilatant gedrag vond plaats bij stijging van het pulppercentage. Mogelijk gedragen suspensies bestaande uit voornamelijk celfragmenten zich anders dan suspensies bestaande uit celclusters. Bij wortelpuree aangemaakt op een homogenisatiedruk van 100 MPa wordt duidelijk dat deze puree pseudoplastisch gedrag vertoont, terwijl de puree gehomogeniseerd op 20 MPa meer naar een Newtoniaans gedrag neigt. Bij een hogere homogenisatiedruk blijven minder celclusters over waardoor dus meer pseudoplastisch gedrag verwacht kan worden. Tomatensuspensies en –purees bleken onder alle geteste condities pseudoplastisch gedrag te vertonen. Hier werden opnieuw weinig celclusters teruggevonden.

In een tweede deel van reologische testen werd de netwerkstructuur gekarakteriseerd. Hier werd onder andere nagegaan als welk type van gel de purees en suspensies beschreven kan worden en hoe stabiel het partikelnetwerk was. Voor alle suspensies en purees bleek dat gesproken kan worden over zwakke gelen, waarbij de verhouding van de opslagmodulus op de verliesmodulus gemiddeld 10 is en de waarde van  $b$  uit het 'power'-model ( $G' = a \omega^b$ ) klein maar verschillend is van nul. De parameter  $a$  uit het 'power'-model, en aldus ook de opslagmodulus, neemt toe bij een stijgend pulppercantage.

Bij de fracties gemaakt uit puree gehomogeniseerd op eenzelfde druk, blijkt  $a$  te stijgen bij stijgende partikelgrootte. Mogelijk wordt een sterker netwerk gevormd bij een verhoging van de partikelgrootte (ook waargenomen in de karakterisatie van het stromingsgedrag).

Een daling van de homogenisatiedruk gebruikt tijdens de aanmaak van de wortel- en tomatensuspensies, leidt bij eenzelfde fractie (125-250  $\mu\text{m}$ ) tot een daling in de waarde van  $a$ , terwijl een daling van de homogenisatiedruk gebruikt voor de aanmaak van de wortel- en tomatenpurees leidt tot een stijging in de waarde van  $a$ . Deze tendens werd ook teruggevonden in de vloeispanningen. Een stijging in de waarde van  $a$  wilt zeggen dat een sterker netwerk gevormd wordt, waardoor ook de vloeispanning kan stijgen

Het lineair visco-elastisch gebied vertoonde geen duidelijke veranderingen bij een veranderend pulppercantage, partikelgrootte of homogenisatiedruk tijdens de aanmaak van de suspensies of purees.

## Literatuurlijst

- Ahmed, J., Shivhare, U.S. & Raghavan, G.S.V. (2000). Rheological characteristics and kinetics of colour degradation of green chilli puree. *Journal of Food Engineering*, 44: 239-244.
- Alkorta, I., Garbisu, C., Llama, M.J. & Serra, J.L. (1998). Industrial applications of pectic enzymes: a review. *Process Biochemistry*, 33: 21-28.
- Alvarez, M.D., Canet, W. & Fernández, C. (2007). The effect of temperature, geometry, gap and surface friction on oscillatory rheological properties of mashed potatoes. *Journal of Food Process Engineering*, 30: 267-292.
- Álvarez, E., Cancela, M.A., Delgado-Bastidas, N. & Maceiras, R. (2008). Rheological characterization of commercial baby fruit purees. *International Journal of Food Properties*, 11: 321-329.
- Al-Qsous, S., Carpentier, E., Klein-Eude, D., Burel, C., Mareck, A., Dauchel, H., Gomord, V. & Balangé, A.P. (2004). Identification and isolation of a pectin methylesterase isoform that could be involved in flax cell wall stiffening. *Planta*, 219: 369-378.
- Anthon, G.E. & Barrett, D.M. (2002). Kinetic parameters for the thermal inactivation of quality-related enzymes in carrots and potatoes. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 50: 4119-4125.
- Balmforth, N.J., Craster, R.V., Perona, P., Rust, A.C. & Sassi, R. (2007). Viscoplastic dam breaks and the bostwick consistometer. *Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics*, 142: 63-78.
- Barrett, D.M., Garcia, E. & Wayne, J.E. (1998). Textural modification of processing tomatoes. *Critical Reviews in Food Science and Nutrition*, 38 (3): 173-258.

- Bayod, E., Månsson, P., Innings, F., Bergenståhl, B. & Tornberg, E. (2007). Low shear rheology of concentrated tomato products. Effect of particle size and time. *Food Biophysics*, 2: 146-157.
- Bayod, E. (2008). Microstructural and rheological properties of concentrated tomato suspensions during processing. Ph.D.thesis. Lunds Universitet, Switzerland. 77p.
- Bayod, E. & Tornberg, E. (2011). Microstructure of highly concentrated tomato suspensions on homogenization and subsequent shearing. *Food Research International*, 44 (3): 755-764.
- Braccini, I. & Pérez, S. (2001). Molecular basis of  $\text{Ca}^{+2}$ -induced gelation in alginates and pectins: the egg-box model revisited. *Biomacromolecules*, 2: 1089-1096.
- Brett, C.T. & Waldron, K.W. (1996). Physiology and biochemistry of plant cell walls. Chapman & Hall, London. 255 p.
- Burton, R.A., Gidley, M.J. & Fincher, G.B. (2010). Heterogeneity in the chemistry, structure and function of plant cell walls. *Nature Chemical Biology*, 6: 724-732.
- Caffall, K.H. & Mohnen, D. (2009). The structure, function, and biosynthesis of plant cell wall pectic polysaccharides. *Carbohydrate Research*, 344: 1879-1900.
- Carpita, N.C. & Gibeaut, D.M. (1993). Structural models of primary cell walls in flowering plants: consistency of molecular structure with the physical properties of the walls during growth. *The Plant Journal*, 3: 1-30.
- Coussot, P. & Ancey, A. (1999). Rheophysical classification of concentrated suspensions and granular pastes. *Physical Review*, 59 (4): 4445-4457.
- Day, L., Xu, M., Oiseth, S., Hemar, Y. & Lundin, L. (1997). Rheological properties of plant dispersions in relation to their microstructure. *Journal of Food Science*, 62(3): 442-567.
- Den Ouden, F.W.C. & Van Vliet, T. (1997). Particle size distribution in tomato concentrate and effects on rheological properties. *Journal of Food Science*, 62 (3): 565-567.

Denès, J.-M., Baron, A., Renard, C.M.G.C., Péan, C. & Drilleau, J.-F. (2000). Different action patterns for apple pectin methylesterase at pH 7,0 and 4,5. *Carbohydrate Research*, 327: 385-393.

Diaz, J.V., Anthon, G.E. & Barrett, D.M. (2009). Conformational changes in serum pectins during industrial tomato paste production. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 57(18): 8453-8458.

Dzuy, N.Q. & Boger, D.V. (1983). Yield stress measurement for concentrated suspensions. *Journal of Rheology*, 27 (4): 321-349.

Fachin, D., Van Loey, A.M., Ly Nguyen, B., Verlent, I., Indrawati & Hendrickx, M.E. (2002). Comparative study of the inactivation kinetics of pectinmethylesterase in tomato juice and purified form. *Biotechnology Progress*, 18: 739-744.

Fachin, D., Smout, C., Verlent, I., Ly Nguyen, B., Van Loey, A.M. & Hendrickx, M.E. (2004). Inactivation kinetics of purified tomato polygalacturonase by thermal and high-pressure processing. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 52: 2697-2703.

Fito, P.J., Clemente, G. & Sanz, F.J. (1983). Rheological behaviour of tomato concentrate (hot break and cold break). *Journal of Food Engineering*, 2: 51-62.

Guerrero-Beltrán, J.A., Barbosa-Cánovas, G.V. & Swanson, B.G. (2005) High hydrostatic pressure processing of fruit and vegetable products. *Food Reviews International*, 21: 411-425.

Hedré, E., Diaz, V. & Svanberg, W. (2002). Estimation of carotenoid accessibility from carrots determined by an in vitro digestion method. *European Journal of Clinical Nutrition*, 56: 425-430.

Hurtado, M.C., Greve, L.C. & Labavitch, J.M. (2002). Changes in cell wall pectins accompanying tomato (*Lycopersicon esculentum* Mill.) paste manufacture. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 50: 273-278.

- Iqbal, T., Rodrigues, F.A.S., Mahajan, P.V., Kerry, J.P., Gil, L., Manso, M.C. & Cunha, L.M. (2008). Effect of minimal processing conditions on respiration rate of carrots. *Journal of Food Science*, 73 (8): 396-402.
- Iqbal, T., Rodrigues, F.A.S., Mahajan, P.V. & Kerry, J.P. (2009) Effect of time, temperature and slicing on respiration rate of mushrooms. *Journal of Food Science*, 74 (6): 298-303.
- Konno, H., Nakashima, S., Nakato, T. & Katoh, K. (2002). Pectin-bound  $\beta$ -galactosidase present in cell walls of carrot cells under the different calcium status. *Physiologia Plantarum*, 114: 213-222.
- Krokida, M.K., Maroulis, Z.B. & Saravacos, G.D. (2001). Rheological properties of fluid fruit and vegetable puree products: compilation of literature data. *International Journal of Food Properties*, 4 (2): 179-200.
- Lee, C.Y., Bourne, M.C. & Van Buren, J.P. (1979). Effect of blanching treatments on the firmness of carrots. *Journal of Food Science*, 44 (2): 615-616.
- Löfgren, C., Guillotin, S., Evenbratt, H., Schols, H. & Hermansson, A.-M. (2005). Effect of calcium, pH and blockiness on kinetic rheological behaviour and microstructure of HM pectin gels. *Biomacromolecules*, 6: 646-652.
- Lopez-Sanchez, P., Nijse, J., Blonck, H.C.G., Bialek, L., Schumm, S. & Langton, M. (2011). Effect of mechanical and thermal treatments on the microstructure and rheological properties of carrot, broccoli and tomato dispersions. *Journal of the Science of Food and Agriculture*, 91: 207-217.
- Luckham, P.F. & Ukeje, M.A. (1999). Effect of particle size distribution on the rheology of dispersed systems. *Journal of Colloid and Interface Science*, 220: 347-356.
- Ly-Nguyen, B., Van Loey, A.M., Fachin, D., Verlent, I., Indrawati & Hendrickx, M.E. (2002). Partial purification, characterization and thermal and high-pressure inactivation of pectin methylesterase from carrots (*Daucus carrota* L.). *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 50: 5437-5444.

Ly-Nguyen, B., Van Loey, A.M., Smout, C., Özcan, S.E., Fachin, D., Verlent, I., Truong, S.V., Duvetter, T. & Hendrickx, M.E. (2003). Mild-heat and high-pressure inactivation of carrot pectin methylesterase: a kinetic study. *Journal of Food Science*, 68 (4): 1377-1383.

Maceiras, R., Álvarez, E. & Cancela, M.A. (2007). Rheological properties of fruit purees: effect of cooking. *Journal of Food Engineering*, 80: 763-769.

Malvern. (2009). 10 ways to control rheology by changing particle properties (size, zeta potential and shape) [on line]. Malvern Instruments Ltd. Beschikbaar op <http://www.malvern.com/common/downloads/campaign/MRK1236-01.pdf> [datum van opzoeking: 30/09/2010].

Marin-Rodriguez, M.C., Orchard, J. & Seymour, G.B. (2002). Pectaat lyases, cell wall degradation and fruit softening. *Journal of Experimental Botany*, 53 (377): 2115-2119.

McCann, M.C. & Roberts, K. (1996). Plant cell wall architecture: the role of pectins. In: *Pectins and pectinases*. Visser, J. en Voragen, A.G.J. (eds.). Elsevier, Amsterdam, 91-108.

Micheli, F. (2001). Pectin methylesterases: cell wall enzymes with important roles in plant physiology. *Trends in Plant Science*, 6: 414-419.

Mohnen, D. (2008). Pectin structure and biosynthesis. *Current Opinion in Plant Biology*, 11: 266-277.

Plaza, L., Duvetter, T., Monfort, S., Clynen, E., Schoofs, L., Van Loey, A.M. & Hendrickx, M.E. (2007). Purification and thermal and high-pressure inactivation of pectinmethylesterase isoenzymes from tomatoes (*Lycopersicon esculentum*): a novel pressure labile isoenzyme. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 55: 9259-9265.

Prasanna, V., Prabha, T.N. & Tharanathan, R.N. (2007). Fruit ripening phenomena – An overview. *Critical Reviews in Food Science and Nutrition*, 47: 1-19.

Ramana, S.V. & Taylor, A.J. (1992). Development of a method to measure rheological properties of carrot cell and cell-wall materials. *Journal of the Science of Food and Agriculture*, 60: 39-45.

Raven, P.H., Johnson, G.B., Losos, J.B. & Singer, S.R. (2005). *Biology*, seventh edition. McGraw-Hill, Boston. 1250 p.

Redgwell, R.J., Curti, D. & Gehin-Delval, C. (2008) Physicochemical properties of cell wall materials from apple, kiwifruit and tomato. *European Food Research and Technology*, 227: 607-618.

Santamaria-Holek, I. & Mendoza, C.I. (2010). The rheology of concentrated suspensions of arbitrarily-shaped particles. *Journal of Colloid and Interface Science*, 346: 118-126.

Sato, A.C.K. & Cunha, R.L. (2009). Effect of particle size on rheological properties of jaboticaba pulp. *Journal of Food Engineering*, 91: 566-570.

Schijvens, E.P.H.M., van Vliet, T. & van Dijk, C. (1998). Effect of processing on the composition and rheological properties of applesauce. *Journal of Texture Studies*, 29: 123-143.

Schols, H.A. & Voragen, A.G.J. (2002). The chemical structure of pectins. In: *Pectins and their manipulation*. Seymour, G.B. en Know, J.P. (eds.). Blackwell Publishing, Oxford, 1-29.

Schopfer, P. (2001). Hydroxyl radical-induced cell-wall loosening in vitro and in vivo: implications for the control of elongation growth. *The Plant Journal*, 28(6): 679-688.

Sci-Tec Inc. Werking van de turbiscan MA 2000 [on line]. Beschikbaar op [http://www.sci-tec-inc.com/TurMapr.html?reload\\_coolmenus](http://www.sci-tec-inc.com/TurMapr.html?reload_coolmenus) [datum van opzoeking: 12/04/2011].

Seyedarabi, A., To, T.T., Ali, S., Hussain, S., Fries, M., Madsen, R., Clausen, M.H., Teixeira, S., Brocklehurst, K. & Pickersgill, R.W. (2010). Structural insights into substrate specificity and the anti  $\beta$ -elimination mechanism of pectate lyase. *Biochemistry*, 49: 539-546.



Sila, D.N., Duvetter, T., De Roeck, A., Verlent, I., Smout, C., Moates, G.K., Hills, B.P., Waldron, K.W., Hendrickx, M. & Van Loey, A. (2008). Texture changes of processed fruits and vegetables: potential use of high-pressure processing. *Trends in Food Science & Technology*, 19: 309-319.

Steffe, J.F. (1996). *Rheological methods in food process engineering*. Freeman Press, USA. 428 p.

Tabilo-Munizaga, G. & Barbosa-Cánovas, G.V. (2005). Rheology for the food industry. *Journal of Food Engineering*, 67: 147-156.

Tanglertpaibul, T. & Rao, M.A. (1987). Intrinsic viscosity of tomato serum as affected by methods of determination and methods of processing concentrates. *Journal of Food Science*, 52(6): 1642-1645.

Van Buren, J.P. (1979). The chemistry of texture in fruits and vegetables. *Journal of Texture Studies*, 10: 1-23.

Vincken, J.-P., Schols, H.A., Oomen, R.J.F.J., Mc Cann, M.C., Ulvskov, P., Voragen, A.G.J. & Visser, R.G.F. (2003). If homogalacturonan were a side chain of rhamnogalacturonan I. Implications for cell wall architecture. *Plant Physiology*, 132: 1781-1789.

Waldron, K.W., Smith, A.C., Parr, A.J., Ng, A. & Parker, M.L. (1997a). New approaches to understanding and controlling cell separation in relation to fruit and vegetable texture. *Trends in Food Science & Technology*, 8: 213-221.

Waldron, K.W., Parker, M.L. & Smith, A.C. (2003). Plant cell walls and food quality. *Comprehensive Reviews in Food Science and Food Safety*, 2: 101-119.

Willats, W.G.T., McCartney, L., Mackie, W. & Knox, J.P. (2001). Pectin: cell biology and prospects for functional analysis. *Plant Molecular Biology*, 47: 9-27.

Willats, W.G.T., Know, J.P. & Mikkelsen, J.D. (2006). Pectin: new insights into an old polymer are starting to gel. *Trends in Food Science and Technology*, 17: 97-104.

Wolf , S., Mouille, G. & Pelloux, J. (2009). Homogalacturonan methyl-esterification and plant development. *Molecular Plant*, 2 (5): 851-860.

Yoo, B. & Rao, M.A. (1994). Effect of unimodal particle size and pulp content on rheological properties of tomato puree. *Journal of Texture Studies*, 25: 421-436.

Yoo, B., Rao, M.A. & Steffe, J.F. (1995). Yield stress of food dispersions with the vane method at controlled shear rate and shear stress. *Journal of Texture Studies*, 26: 1-10.

Yamamoto, H., Hoshino, T. & Uchiyama, T. (1999). Convenient preparation and quantification of 5,5'-diferulic acid. *Bioscience, Biotechnology and Biochemistry*, 63: 390-394.

