

Diss. ETH No. 13940

**About Physical – Chemical Factors,
their Changes during Manufacturing and Influence
on the Rheological and Structural Properties of
Chocolate Like Model Systems**

A dissertation submitted to the
Swiss Federal Institute of Technology Zurich
(ETH Zurich)
for the degree of
Doctor of Technical Sciences

presented by
Peter Braun
Dipl.-Ing. (T.H. Karlsruhe, Germany)
born on December 15, 1964 in Freiburg, Germany

accepted on the recommendation of
Prof. Dr.-Ing. E. J. Windhab, examiner
Dr. M. Lindblom, co-examiner

Zurich 2000

Summary

Chocolate is a multiphase system composed of cocoa butter and milk fat being the solidified and continuous fat phase and sugar, milk powder and cocoa being the disperse phase in this system. At room temperature, 80% to 90% w/w of the fat continuous phase are solidified and present in the crystalline state. Increase of temperature leads to melting of the fat phase. Once chocolate is liquefied, it can be described as a highly concentrated suspension. For processing, both the liquid state and its transition to the solidified state are of interest.

During manufacturing the product is treated in a way such as flow and deformation processes take place. The behavior during deformation is governed through the rheological properties of the product. To execute manufacturing processes at a constant level of quality, an understanding of and control over the factors affecting product's quality is required. The rheological properties are thereby a measure of product's structure and quality.

The key processes in chocolate manufacture are refining and conching. Refining is necessary to reduce the size of the particulate ingredients to their final particle size (below 25 μ m to avoid a gritty perception). Conching is the process where structural transitions and aroma development take place. In this process step the refined product (present in the powdered state) is transferred through application of mechanical and thermal energy input and by addition of further liquid phase and surfactant into a concentrated suspension. Refining and conching are the processes where the rheological properties of the final product (for a given composition) are established.

This work was focussed on the identification of factors influencing the rheological properties of chocolate. Therefore variables were separated and experiments were performed such as the complex system was first disassembled into model units and reassembled step wise with increasing complexity. The structural changes occurring during conching were studied using different model systems. Suspensions of limestone and silicon oil were prepared to study the pure effect of deagglomeration on suspension's rheology. Replacing limestone with sugar revealed the influence of physical state transitions (amorphous to crystalline) on the rheological properties of the suspensions. Recrystallization took place in the presence of water. Water adsorption altered the interfacial properties of these suspensions and thus effected the rheological properties. The influence of water sorption was investigated further, using sugar-cocoa butter-lecithin samples. It was found that water sorption causes a significant increase in viscosity caused by the increased difference of polarity within the system. Recrystallization of amorphous sugar took place during water sorption and led to formation of stable agglomerates. The formation of such agglomerates can be avoided if deagglomeration is performed in a way such as humidification and recrystallization takes place after the agglomerates had been disrupted and particles are kept in the dispersed state.

Humidity was found to have a significant influence on the structural and rheological properties of chocolate and chocolate like modelsystems. Consequently the water sorption behavior of the ingredients and the thereof prepared suspensions was assessed. For cocoa liquor and milk powder it was seen that they adsorb considerable amounts of water and therefore act as a carrier and as an internal source for water.

In case of milk powder amorphous phases are present. Water sorption affects the glass transition temperature of these amorphous structures and thus alters the mechanical properties of the milk powder. Variations in mechanical properties have an impact on the structural changes that take place during grinding. For milk powder that had been ground in different

type of mills, different microstructures were obtained. The structure present after grinding is thereby of major importance for the rheological properties of chocolate and of the corresponding model systems.

In course of this work the physical-chemical processes taking place on the product side had been identified and were assessed. Their influence on the structural properties of sugar oil suspensions was shown and put into relation to chocolate. Models explaining the effects and also describing the mechanisms behind were proposed and their impact on processing was outlined. Based on these findings new ways to produce chocolate were suggested.

In order to fully exploit the influence of process parameters and to be able to relate the process to the specific product properties a special Ring Shear Apparatus was designed and built. Performing investigations in such an apparatus enables to apply controlled mechanical and thermal energy to the sample. Simultaneously structural and chemical changes can be tracked. With that apparatus chocolate can be produced in quantities sufficient for sensory testing under well defined conditions (controlled shear and normal forces, controlled thermal energy input, controlled mass transfer) and effects on textural and sensorial attributes can be assessed.

Zusammenfassung

Schokolade ist ein Multiphasensystem, in dem sich die kontinuierliche und verfestigte Phase aus Kakaobutter und MilCHFett und die partikuläre, disperse Phase aus Zucker, MilChpulver und Kakaofeststoff zusammensetzt. Hierbei liegen bei Raumtemperatur 80% bis 90% der kontinuierlichen Fettphase im festen, kristallisierten Zustand vor. Eine Erhöhung der Temperatur führt zu einem Aufschmelzen der Fettphase und zu einer Verflüssigung der Schokolade. Im flüssigen Zustand kann die Schokolade als eine hochkonzentrierte Suspension beschrieben werden. Sowohl das Fließverhalten der Schokolade im flüssigen Zustand als auch die Kristallisation während des Überganges in den festen Zustand sind dabei von technologischem Interesse.

Im Laufe der Herstellung wird das Produkt verschiedenen Prozessen unterzogen, für deren optimale Funktionsweise entsprechende, rheologische Eigenschaften notwendig sind. Um die Produktqualität dabei sicherzustellen, ist es notwendig diese rheologischen Eigenschaften in einem engen Band zu erzielen. Die rheologischen Eigenschaften sind damit ein Maß für die Qualität und Struktur des Produktes. Um diese Qualität sicherzustellen, ist es notwendig zu verstehen, welche Prozesse und Faktoren Einfluss auf die Fliesseigenschaften, und damit auf die Qualität, nehmen.

Die Hauptprozesse in der Schokoladenmasseherstellung sind das Zerkleinern und das Conchieren. Ausgehend von den grob dispersen Rohstoffen ist es notwendig, diese derart zu zerkleinern, dass ein "sandiges" Mundgefühl nicht mehr wahrgenommen werden kann. Hierzu sollte die Grenzkorngrösse weniger als $25\mu\text{m}$ betragen. Die Zerkleinerung wird vorzugsweise auf Walzenstühlen durchgeführt. Infolge dieser Art der Zerkleinerung kommt es zur Bildung von Pressagglomeraten. Diese Agglomerate gilt es im nachfolgenden Conchierprozess, durch Aufprägung mechanischer Energie zu zerteilen. Durch Zugabe von weiterer fluider Phase und grenzflächenaktiven Substanzen wird eine fließfähige, hochkonzentrierte Suspension erhalten. Neben diesen strukturellen Änderungen ist die weitere Aufgabe des Conchierens die Aromabildung, welche durch entsprechende thermische Behandlung realisiert wird. Zerkleinern und Conchieren sind dabei die Prozesse, die für eine gegebene Rezeptur im entscheidenden Masse die rheologischen Eigenschaften der Schokolade bestimmen.

Diese Arbeit befasst sich mit der Identifizierung von Faktoren, die die Fliesseigenschaften von Schokolade im aufgeschmolzenen Zustand beeinflussen. Hierzu war es zunächst notwendig, die Einflussgrößen zu identifizieren und zu separieren. Ihr Einflusspotential wurde dann sowohl an Hand von geeigneten Modellsystemen als auch am realen System untersucht und dargestellt. Die ablaufenden strukturellen Veränderungen während der Conchierens wurden dabei an verschiedenen Modellsystemen untersucht. Hierzu erfolgte die Herstellung der verwendeten Systeme entsprechend den Prozessen der Schokoladeproduktion (Mischen, Walzen, Conchieren). Die Verwendung von Kalkstein und Silikonöl, erlaubte zunächst die Untersuchung des reinen Desagglomerationseffektes. Im nächsten Schritt wurden Untersuchungen am System Zucker-Silikonöl vorgenommen. Im Vergleich zu Kalkstein, zeigt Zucker bei der Zerkleinerung eine ausgeprägte Bildung von amorphen Grenzflächen, die ihrerseits hygroskopisch und zeitlich instabil sind. Durch die Aufnahme von Wasser aus der Umgebung, gehen die amorphen Phasen in den kristallinen Zustand über und die Grenzfläche Zucker-Öl erfährt damit eine zeitliche Veränderung. Damit konnte für das System Zucker Silikonöl der kombinierte Einfluss von Deagglomeration und Grenzflächenveränderung auf das Fließverhalten und damit auf die strukturellen Eigenschaften gezeigt

werden. Der rheologische und strukturelle Einfluss der Wasseranlagerung an die Zucker-Öl Grenzfläche infolge Wassersorption, wurde dabei speziell für das System Zucker-Kakaobutter-Lezithin untersucht. Es konnte dabei festgestellt werden, dass die Wasseradsorption zu einer sehr starken Zunahme der Viskosität (in Abhängigkeit von der Schergeschwindigkeit) führt, was sich mit der Zunahme der Polaritätsdifferenz (hydrophil-lipophil) durch Wassersorption erklären lässt. Die Adsorption von Wasser an die amorphen Zuckergrenzflächen führt zur Rekristallisation dieser. Im Falle, dass eine Rekristallisation stattfindet bevor die aus dem Walzprozess stammenden Agglomerate zerteilt werden konnten, kommt es zur Bildung von sehr stabilen Sekundäragglomeraten. Die Bildung dieser kann vermieden werden, sofern die Rekristallisation im vollständig dispergierten Zustand durchgeführt wird.

Es konnte gezeigt werden, dass die Adsorption von Wasser einen starken Einfluss auf die strukturellen und rheologischen Eigenschaften von Schokolade und schokoladeähnlichen Modellsystemen hat. Es wurde deshalb das Wassersorptionsverhalten der einzelnen Komponenten untersucht. Kakaomasse und Milchpulver (Magermilch- und Vollmilchpulver) zeigen dabei eine starke Wasseraufnahme und können als interne Quelle für Wasser verstanden werden. Im Falle von Milchpulver ist zu beachten, dass dieses amorphe Phasen beinhaltet, die bei Raumtemperatur meist im Glaszustand vorliegen. Die Aufnahme von Wasser führt dabei zu einer Verringerung der Glasumwandlungstemperatur und bewirkt damit eine Veränderung der mechanischen Eigenschaften bei gegebener Bearbeitungstemperatur. Dies beeinflusst das Zerkleinerungsverhalten und damit die sich durch die Zerkleinerung verändernde und nach Zerkleinerung vorliegende Mikrostruktur.

In Abhängigkeit von dem Zerkleinerungsprozess (Walzenvermahlung und Trockenvermahlung) konnten für verschiedene Milchpulver unterschiedliche Mikrostrukturen festgestellt werden. Hierbei ist zu beachten, dass die nach der Zerkleinerung vorliegende Mikrostruktur der Partikel einen wesentlichen Einfluss auf das Fliessverhalten nimmt.

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit, konnten die produktseitig stattfindenden physikalisch-chemischen Veränderungen aufgeklärt werden. Ihr Einfluss auf die strukturellen Eigenschaften von Zucker-Öl Suspensionen konnte gezeigt und in Beziehung zur Schokolade gesetzt werden. Es wurden Modelle erarbeitet, die die zugrundeliegenden Effekte und Mechanismen beschreiben und deren Bedeutung für die Prozessgestaltung und -führung darstellen.

Zur vollständigen Beschreibung des Einflusses von Prozessparametern wurde ein spezieller Ring-Scher Apparat entwickelt und gebaut. Mit Hilfe dieser Apparatur ist es möglich, einer Probe kontrollierte mechanische (Druck/Schub) und thermische Beanspruchungen aufzuprägen und zeitgleich, die strukturellen und rheologischen Eigenschaften zu messen. Die Verwendung von On-Line und Off-Line Analytik erlaubt es ferner, Aussagen zu den physikalischen und chemischen Veränderungen zu treffen. Darüberhinaus ist es möglich, Produkt in für sensorische Bewertung ausreichenden Mengen herzustellen und damit sensorische Evaluationen vorzunehmen.