

Structural and rheological properties of concentrated suspensions mixed with an emulsion

Doctoral Thesis

Author(s):

Hugelshofer, Daniel

Publication date:

2001

Permanent link:

<https://doi.org/10.3929/ethz-a-004082780>

Rights / license:

[In Copyright - Non-Commercial Use Permitted](#)

Diss. ETH No 13776

Structural and Rheological Properties of
Concentrated Suspensions Mixed with an Emulsion

A dissertation submitted to the
Swiss Federal Institute of Technology Zurich

for the degree of
Doctor of Technical Sciences

presented by
Daniel Hugelshofer
Dipl. Lm.-Ing. ETH
born July 10, 1968
citizen of Wigoltingen / TG

accepted on the recommendation of
Prof. Dr.-Ing. Erich J. Windhab, examiner
Dr. Junkuan Wang, co-examiner
Ph.D. Steven T. Beckett, co-examiner

2000

SUMMARY

Suspensions and emulsions are widespread in the food production industry. Mixed systems of liquid droplets and solid particles in a continuous liquid phase include food products such as butter, spreads and dressing sauces. The stability of the emulsion droplets in such disperse systems under mechanical impact is of central interest for the related industries.

A patented process, in which a concentrated water-in-cocoa butter emulsion is mixed with molten chocolate, was studied in this work. Molten chocolate is a concentrated suspension consisting of sucrose crystals, cocoa particles and (in milk chocolate) milk powder particles suspended in liquid cocoa butter. In its conventional form, chocolate is virtually water-free. The mixing of chocolate with the emulsion is a way to incorporate water into chocolate and thus produce a series of novel product properties. The application of the patented process to milk chocolate is only feasible if shear stresses and duration of the mixing process are strongly reduced. Otherwise, the mixed product thickens irreversibly and may not be solidified and contract. In order to make this process more robust, detailed insight into the process and the structure and viscosity of chocolate containing elevated amounts of water was needed.

To study fundamental parameters affecting the suspension-emulsion mixing process, a *model system* for a concentrated suspension and for a concentrated emulsion was searched for and standardized. The model system for chocolate consisted of hollow glass spheres suspended in a purified medium chain triglyceride. The emulsion consisted of finely dispersed water in the same triglyceride. The mixing of suspension and emulsion was mimicked by mixing the two components in a rheometer cylinder cup using a helical ribbon stirrer. The apparent viscosity of the mixture was studied by recording the torque acting on the stirrer at a given rotational speed of the cup. It was found that the disperse phase concentration in the suspension, the surface properties of the suspension particles and the emulsifier in the suspension as well as in the emulsion have a crucial effect on the viscosity of the mixture as a function of mixing time. The concentration of emulsifier in the suspension affects the extent to which the suspension particles are covered with emulsifier (surface excess). Surface excess of emulsifier on the suspension glass spheres was shown to have a pronounced effect on the mixing time dependent viscosity as well. Surface excess of emulsifiers was studied by comparing adsorption data with the rheological behavior of the suspension at low shear rates in a conventional concentric cylinder rheometer geometry.

The assessment of laminar flow conditions during the mixing process was done by analyzing apparent mixing viscosity in terms of the power characteristics (Newton and Reynolds number) of the stirrer. Calculation of the viscosity of mixtures in terms of SI units (Pas) was done by applying procedures similar to those for the scale-up of stirrers.

The structure of the mixtures was observed in the light microscope. The analysis proved that the mixed system of a suspension and an emulsion is usually unstable. The coalescence of emulsion droplets is accelerated by the presence of solid particles. The water is released from the emulsion droplets and fills the voids in glass spheres agglomerates that are suspended in

the continuous oil phase. The final state of the mixed system is thermodynamically stable, since the interface between the agglomerates and oil is minimized.

The next step consisted of studying interactions between particles and emulsion droplets and the resulting *structure and viscosity in chocolate* containing water-in-cocoa butter emulsion. Therefore, the two components were mixed under the microscope, with the helical ribbon stirrer as for the model system and in 500 g batches. The droplet size of the emulsion was optimized first. The increased stability of emulsions containing smaller droplets in normal emulsions is due to the capillary pressure of the droplets, which is inversely proportional to droplet size. This stabilisation mechanism is strong in emulsions, but proved to be ineffective when emulsions were mixed with chocolate. As in the model system, the disruption of emulsion droplets occurred irrespective of droplet sizes, when the chocolate solids were present. Like in the model system, the resulting structures tend to agglomerate strongly, but the chocolate particles can additionally swell or be dissolved in the water. It could be shown that these structural changes and their viscosity effect depend from the type of emulsifier in the chocolate.

The insight into the interactions between chocolate particles and emulsion droplets was used to *optimize the patented process* described above. A reduction of total shear and the addition of milk components to a mixture of dark chocolate and emulsion allowed to produce milk chocolate tablets containing water. The chocolate produced was hard, contracted and was demoulded easily. It had sensory properties similar to conventional milk chocolate. However, its storage properties were inferior as compared to conventional milk chocolate yet. The process developed in the lab scale was modified to allow for the *continuous production of water-containing milk chocolate tablets* on a scale of 100 kg/h. The produced chocolate was analyzed relating to its properties in the liquid and in the solid state and was found to be similar to conventional milk chocolate again.

ZUSAMMENFASSUNG

Suspensionen und Emulsionen sind in der lebensmittelverarbeitenden Industrie weit verbreitet. Gemischte Systeme, in denen Flüssigkeitströpfchen und Feststoffpartikel in einer kontinuierlichen flüssigen Phase suspendiert sind, sind zum Beispiel Butter, Brotaufstriche und Feinkostsaucen. Die Stabilität der Emulsionströpfchen bei mechanischer Beanspruchung solcher Systeme ist von grosser Bedeutung für die Herstellung solcher Produkte.

Ein patentierter Prozess, in dem eine konzentrierte Wasser-in-Kakaobutter-Emulsion mit geschmolzener Schokolade gemischt wird, wurde in dieser Arbeit näher untersucht. Geschmolzene Schokolade ist eine konzentrierte Suspension, die aus Saccharosekristallen, Kakaopartikeln und (in Milkschokolade) Milchpulver besteht, die in der flüssigen Kakaobutter suspendiert sind. In ihrer herkömmlichen Form ist Schokolade nahezu wasserfrei. Das Mischen von Schokolade und Emulsion ist eine Möglichkeit, Wasser in die Schokolade zu inkorporieren und damit eine Reihe von neuartigen Produktmöglichkeiten zu erzeugen. Die Anwendung des patentierten Prozesses auf Milkschokolade ist nur machbar, wenn die Schubspannungen im Mischprozess und die Prozessdauer stark reduziert werden. Ist dies nicht der Fall, verdickt sich das gemischte Produkt irreversibel, kann nicht mehr verfestigt werden und zeigt keine schokoladentypische Kontraktion. Detaillierte Kenntnisse des Mischprozesses und der Struktur sowie Viskosität von Schokolade, die erhöhte Wassermengen enthält, war nötig, um diesen Prozess robuster zu machen und das Verdicken des Produkts zu verhindern.

Ein *Modellsystem* wurde gesucht und standardisiert, um grundlegende Parameter zu studieren, die den Suspensions-Emulsions-Mischprozess beeinflussen. Das Modellsystem für Schokolade bestand aus Hohlglaskugeln, die in einem gereinigten mittelkettigen Triglycerid suspendiert wurden. Die Emulsion bestand aus feindispersen Wassertropfen im selben Triglycerid. Das Mischen der Suspension mit der Emulsion wurde simuliert, indem die zwei Komponenten im Zylinder einer Rheometergeometrie mittels eines Wendelrührers vermischt wurden. Die scheinbare Viskosität des Gemisches wurde untersucht, indem das auf dem Wendelrührer wirkende Drehmoment bei gegebener Drehzahl des Zylinders aufgezeichnet wurde. Der Einfluss von Dispersphasenkonzentration in der Suspension, von Oberflächeneigenschaften der Suspensionspartikel und von Emulgatoren in Suspension sowie Emulsion auf das Mischverhalten konnte so quantifiziert werden. Die Konzentration des Emulgators in der Suspension wirkt sich auf die Belegungsdichte des Emulgators an der Partikeloberfläche der Suspension aus. Dieser sogenannte Oberflächenüberschuss hat ebenfalls einen starken Einfluss auf die Mischviskosität. Der Oberflächenüberschuss wurde durch den Vergleich von Adsorptionsdaten mit dem Fliessverhalten der Suspension bei tiefen Scherraten weiter untersucht.

Das Mischen wurde nachweislich unter laminaren Fliessbedingungen durchgeführt. Die Umrechnung von scheinbarer Viskosität in SI Einheiten (Pas) wurde mittels Verfahren vorgenommen, die vom scale-up für Rührwerke bekannt sind.

Die Struktur der Gemische wurde unter dem Lichtmikroskop untersucht. Es zeigte sich, dass das gemischte System von Emulsion und Suspension normalerweise instabil ist. Die Koaleszenz der Emulsionstropfen wird durch die Anwesenheit von Feststoffpartikeln beschleunigt. Das Wasser aus den Emulsionstropfen wird frei und bildet das Zwickelwasser in Glaskugelagglomeraten, die in der kontinuierlichen Ölphase suspendiert sind. Der Endzustand des gemischten Systems ist thermodynamisch stabil, da die Grenzfläche zwischen den Agglomeraten und dem Öl minimiert ist.

Die Wechselwirkungen zwischen Partikeln und Emulsionströpfchen, die sich ergebenden *Strukturen sowie die Viskosität* wurden auch *im Schokoladesystem* erforscht. Dazu wurden Suspension und Emulsion unter dem Mikroskop, mittels des Wendelrührers und in 500 g-Batches gemischt. Die Tropfengröße der Emulsion wurde zuerst optimiert. Der Kapillardruck in Emulsionströpfchen ist umgekehrt proportional zu deren Durchmesser; kleinere Tröpfchen sind somit stabiler gegen Koaleszenz. Dieser Stabilisationseffekt ist wirksam in Emulsionen; es zeigte sich aber, dass er wirkungslos ist, wenn Emulsionen mit Schokolade gemischt wurde. Wie im Modellsystem wurden auch die kleinsten Tropfen aufgebrochen. Die gebildeten Strukturen neigen ebenfalls zum Agglomerieren, doch können die Schokoladepartikel im Gegensatz zu den Glaskugeln zusätzlich im Wasser quellen oder aufgelöst werden. Es konnte gezeigt werden, dass diese Strukturveränderungen und ihr Effekt auf die Viskosität von der Art des Emulgators in der Schokolade abhängen.

Die Kenntnisse der Wechselwirkungen zwischen Schokoladepartikeln und Emulsionstropfen wurden in der *Optimierung des oben beschriebenen patentierten Batch-Prozesses* umgesetzt. Die Verminderung der gesamten Scherkräfte und die Zugabe von Milchkomponenten zu einer Mischung von schwarzer Schokolade und Emulsionstropfen erlaubte es, wasserhaltige Milkschokoladetafeln herzustellen. Die erzeugte Schokolade war hart, kontrahierte und konnte einfach aus der Form entnommen werden. Sie hatte sensorische Eigenschaften, die mit herkömmlicher Milkschokolade vergleichbar sind. Hingegen waren ihre Lagereigenschaften denen einer herkömmlichen Milkschokolade noch nicht ebenbürtig. Der im Labor entwickelte Prozess wurde so abgeändert, dass in einem *kontinuierlichen Prozess* wasserhaltige Milkschokolade im Massstab 100 kg/h hergestellt werden konnte. Die Schokolade wurde wiederum auf ihre Eigenschaften im flüssigen und festen Zustand analysiert. Auch ihre Eigenschaften waren vergleichbar mit herkömmlicher Milkschokolade.