

CHARACTERISATION OF THE STRUCTURE AND FLOW BEHAVIOUR OF MODEL CHOCOLATE SYSTEMS BY MEANS OF NMR AND RHEOLOGY

JOACHIM GÖTZ*, HARTMUT BALZER¹ AND RUTH HINRICHS

Lehrstuhl für Brauereianlagen und Lebensmittel-Verpackungstechnik,
Technische Universität München
Weihenstephaner Steig 22, 85350 Freising-Weihenstephan, Germany

¹ Kraft Foods R & D Inc., Unterbiberger Str. 15, 81705 Munich, Germany

*Email: fjgoe@ict.fhg.de

Received: 18.8.2003, Final version: 10.2.2005

ABSTRACT:

In order to characterise the structure and flow behaviour of model chocolate systems Nuclear Magnetic Resonance (NMR) and rheometry were used to determine the T_1 - and T_2 - NMR relaxation times and their corresponding flow functions. T_1 and T_2 characterise the molecular mobility of fluids and correlate with both the zero-shear-rate and infinity viscosity of various chocolate model systems (determined with rotational rheometry and capillary rheometry). Based on this correlation, NMR provides the possibility to determine characteristic viscosities of chocolate masses by means of NMR-relaxation experiments. The viscosities of chocolate masses are important process parameters, as they are used for quality control of the production process. An online process viscosimetry via T_2 relaxation would allow the installation of an efficient process control and, thus, a process automation. This NMR application with comparatively short measuring times is especially interesting for disperse systems where the use of conventional rheometric techniques may cause large errors. The only prerequisite for the measurement of the viscosities using NMR is a previous calibration. This was performed with the help of rotational and capillary rheometry. The NMR self-diffusion experiments are especially appropriate to characterise the influence of emulsifiers on the structure and the flow behaviour of chocolate masses.

ZUSAMMENFASSUNG:

Die Struktur und das rheologische Verhalten von Modellschokolade wurde mit Nuclear Magnetic Resonance (NMR) und rheometrischen Methoden, d. h. über den Zusammenhang der T_1 - und T_2 - NMR Relaxationszeiten und der entsprechenden Fließkurven, untersucht. Die beiden Relaxationszeiten T_1 und T_2 charakterisieren die molekulare Mobilität der Flüssigkeit und können mit der Nullviskosität und der Viskosität bei hohen Scherraten für verschiedene Schokoladensysteme (bestimmt mit Rotations- und Kapillarrheometrie) korreliert werden. Basierend auf diese Verknüpfung können NMR-Messung zur Bestimmung charakteristischer Viskositätswerte von Schokoladenmassen angewendet werden. Diese Werte sind wichtige Prozessparameter, da sie direkt eine Qualitätskontrolle der Produktionsprozesse zulassen. Die Online-Viskosimetrie über die T_2 Relaxationzeit erlaubt somit eine effiziente Prozesskontrolle und Prozessautomation. Ein weiterer Vorteil der NMR-Methode liegt im Vergleich zur konventionellen Rheometrie in der relativ kurzen Messzeit. Für hochkonzentrierte Schokoladenmassen können somit einige signifikante Fehlerquellen reduziert werden. Die NMR-Diffusionsexperimente können zudem genutzt werden, um den Einfluss von Emulgatoren auf die Struktur und das Fließverhalten der Schokoladenmassen zu untersuchen.

RÉSUMÉ:

Afin de caractériser la structure et le comportement en écoulement de systèmes modèles de chocolat, La Résonance Magnétique Nucléaire (RMN) ainsi que la rhéométrie ont été utilisées pour la détermination des temps de relaxation RMN T_1 et T_2 et leurs fonctions d'écoulement correspondantes. T_1 et T_2 caractérisent la mobilité moléculaire des fluides et sont corrélés avec la viscosité statique de même que la viscosité infinie (déterminées par rhéométrie en rotation et par rhéométrie capillaire) de systèmes modèles de chocolat variés. A partir de cette corrélation, la RMN fournit la possibilité de déterminer les viscosités caractéristiques de paquets de chocolat au moyen des expériences de relaxation RMN. Les viscosités des paquets de chocolat sont des paramètres de mise en œuvre importants, puisqu'ils sont utilisés pour le contrôle de la qualité durant la production. Un procédé de viscosimétrie "on-line" par l'intermédiaire de la relaxation T_2 pourrait permettre l'installation d'un procédé de contrôle efficace et donc d'un procédé d'automatisation. Cette application de la RMN avec comparativement des temps de mesure courts est spécialement intéressante pour les systèmes dispersés où l'utilisation de techniques de rhéométrie conventionnelle peut être à l'origine de grandes erreurs. L'unique condition pour la mesure des viscosités par RMN est une calibration préliminaire. Cette dernière a été effectuée à l'aide de la rhéométrie en rotation et capillaire. Les expériences de diffusion RMN sont particulièrement appropriées pour caractériser l'influence des émulsifiants sur la structure et le comportement en écoulement des paquets de chocolat.

KEY WORDS: Suspension, chocolate, emulsifier, viscosity, flow behaviour, NMR, process and quality control, process viscosimetry

© Appl. Rheol. 15 (2005) 98-111

This is an extract of the complete reprint-pdf, available at the Applied Rheology website

<http://www.appliedrheology.org>

98 Applied Rheology complete reprint-pdf, available at the Applied Rheology website

Volume 15 · Issue 2

<http://www.appliedrheology.org>

bloom usually last up to months, a comparably fast analysis method like the self-diffusion experiments would be helpful in order to determine reaction kinetic parameters, predict the shelf-life of a product and optimise process and storage conditions and formulation.

ACKNOWLEDGMENT

We would like to thank Dr. J. Grazyk, Universität Karlsruhe, Germany for the capillary rheometry.

REFERENCES

- [1] Ziegler GR, Mongia G: The Importance of Particle Size Distribution. Proceedings of ZDS Chocolate Technology, Köln, Dec 7-9, 1998.
- [2] Beckett ST: The Science of Chocolate, RSC, Cambridge (2000).
- [3] Braun P: About Physical-Chemical Factors, their Changes during Manufacturing and Influence on the Rheological and Structural Properties of Chocolate Like Model Systems. ETH Zurich, PhD (2000).
- [4] Windhab E: Fluid Immobilization - A Structure-Related Key Mechanism for the Viscous Flow Behavior of Concentrated Suspension Systems. Appl. Rheol. 10 (2000) 134-139.
- [5] Rector D: Chocolate - Controlling the Flow. Benefits of Polyglycerol Polyricinoleic Acid, The Manufacturing Confectioner 80 (2000) 63-70.
- [6] Windhab E: Anforderungen und Entwicklungskonzepte für die Prozessautomation in der Lebensmittelindustrie. Proceedings GMA-Fachtagung Prozessautomation in der Lebensmittelindustrie, Düsseldorf, Germany (1996).
- [7] Bouzas J, Brown B.D: Interactions Affecting Microstructure, Texture and Rheology of Chocolate Confectionery Products. In: Goankar A (ed): Ingredient Interactions, Marcel Dekker, NY (1995).
- [8] Kramer K, Härtlein A: Technologie der Kakaoproduktion, VEB, Leipzig (1981).
- [9] Götz J, Schneider J, Först P, Weisser H: A Comparative Nuclear Magnetic Resonance and Rheological Study on Mash and Spent Grain Suspensions, Wort, and Carbohydrate Solutions, J. Am. Soc. Brewing Chem. 61 (2003) 37-47.
- [10] Götz J: Applications of NMR to Food and Model Systems in Process Engineering. Habilitation, TU München (2004) <http://tumb1.biblio.tu-muenchen.de/publ/diss/ww/2004/goetz.html>.
- [11] Cullen PJ, Duffy AP, O'Donnell, C.P, O'Callaghan DJ: Process Viscometry for the Food Industry. Trends Food Sci. Technol. 11 (2000) 451-457.
- [12] Bloembergen N, Purcell EM, Pound RV: Relaxation Effects in Nuclear Magnetic Resonance Absorption, Phys. Rev. 73 (1947) 679-712.
- [13] Harz HP: Untersuchungen zum Gefrierverhalten flüssiger Lebensmittel, Universität Karlsruhe, PhD (1987).
- [14] Barthelme G: Theoretische Untersuchungen zum Einfluß der Agglomeration auf die Rheologie konzentrierter Suspensionen, Universität Karlsruhe, PhD (2000).
- [15] Barnes HA: A Review of the Slip (Wall Depletion) of Polymer Solutions, Emulsions and Particle Suspensions in Viscometers, J. Non-Newton. Fluid 56 (1996) 221-251.
- [16] Heymann L, Peukert S, Aksel N: Investigation of the Solid-Liquid Transition of Highly Concentrated Suspensions in Oscillatory Amplitude Sweeps, J. Rheol. 46 (2002) 93-112.
- [17] Heymann L, Peukert S, Aksel N: On the Solid-Liquid Transition of Highly Concentrated Suspensions in Transient Shear Flow, Rheol. Acta 41 (2002) 307-315.
- [18] Lipp M, Anklam E: Review of Cocoa Butter and Alternative Fats for Use in Chocolate, Food Chem. 62 (1998) 73-108.
- [19] Rajah KK (ed): Fats in Food Technology, Academic Press, Sheffield (2002).
- [20] Sommer K: Physikalische Vorgänge beim Conchieren, Universität Karlsruhe, PhD (1974).
- [21] Niedertauer T: Eigenschaften und Anwendung von Emulgatoren in Lebensmitteln, Alimenta 35 (1996) 2-4.
- [22] Schantz B, Linke L: Bestes Fließverhalten: Über die Wirkungsweise verschiedener Emulgator Typen in Schokolade, Lebensmitteltechnik 5 (2002) 42-44.
- [23] Tscheuschner HD, Neuber S: Rheologische Eigenschaften von Kakaobutter-Milchpulver-Dispersionen (II), ZSW 6 (1992) 210-213.
- [24] Kleinert J: Rheology of Chocolate. In: De Man, J. M. (ed.): Rheology and Texture in Food Quality, AVI Publishing Company, Westport/Connecticut (1976).
- [25] Tscheuschner HD, Wünsche D: Rheological Properties of Chocolate Masses and the Influence of some Factors. In: Sherman P (ed): Food Texture and Rheology, Academic Press, London (1979).
- [26] Chevalley J: Die Fließigenschaften von Schokolade. In: Beckett T (ed): Moderne Schokoladentechnologie, Behr's Verlag, Hamburg (1990) 212-234.
- [27] Tscheuschner HD: Schokolade, Süßwaren. In: Weipert D, Tscheuschner HD, Windhab E (eds): Rheologie der Lebensmittel, Behr's Verlag, Hamburg (1993) 431-470.

- [28] Schuster G: Emulgatoren für Lebensmittel, Springer, Berlin (1985).
- [29] Hasenhuettl GL, Hartel RW: Food Emulsifiers and Their Application, Chapman&Hall, New York (1997).
- [30] Ziegleder G: Kristallisation fetthaltiger Massen dargestellt an Beispielen aus der Schokoladentechnologie. TU München, Habilitation (1995)
- [31] Ziegleder G, Moser C, Geier-Greguska J: Kinetik der Fettmigration in Schokoladeprodukten. Fett/Lipid 98 (1996) 196-199.
- [32] Guiheneuf TM, Couzens PJ, Wille H-J, Hall LD: Visualisation of Liquid Triacylglycerol Migration in Chocolate by MRI. J. Sci. Food Agri. 73 (1997) 265-273.
- [33] Tscheuschner HD, Finke A: Rheologische Eigenschaften von Kakaobutter und ihren Dispersionen mit Kakaofeststoff und Zucker. ZSW 41 (1988) 244-251, 354-359, 53-59.
- [34] Minifie BW: Chocolate, Cocoa and Confectionery (3rd ed), Van Nostrand Reinhold, New York (1989).
- [35] Schneider M: Lecithin in der Nahrungsmittelindustrie. ZFL 36 (1985) 15-22.
- [36] Quest International: Sunflower Lecithin Solec Z. Netherlands (2001).
- [37] Parlsgaard: Liquid Ammonium Phosphatide (E442). Denmark (200).
- [38] Bloch F, Hansen WW, Packard M: Nuclear Induction Experiment, Phys. Rev. 70 (1946) 474-485.
- [39] Purcell M, Torrey HC, Pound, RV: Resonance Absorption by Nuclear Magnetic Moments in a Solid, Phys. Rev. 69 (1946) 37.
- [40] Farrar TC, Becker ED: Pulse and Fourier Transform NMR, Academic Press, New York (1971).
- [41] Tanner JE: Use of the Stimulated Echo in NMR Diffusion Studies, J. Chem. Phys. 52 (1970) 2523-2526.
- [42] Carreau PJ, De Kee, D, Chhabra RP: Rheology of Polymeric Systems, Hanser, München (1997).

