

# PROUČAVANJE GRANICE TEČENJA I VISKOZNOSTI MLIJEČNIH ČOKOLADA

---

Lovrić, Kristina

Undergraduate thesis / Završni rad

2017

Degree Grantor / Ustanova koja je dodijelila akademski / stručni stupanj: **Polytechnic in  
Pozega / Veleučilište u Požegi**

Permanent link / Trajna poveznica: <https://um.nsk.hr/um:nbn:hr:112:828913>

Rights / Prava: [In copyright](#) / [Zaštićeno autorskim pravom.](#)

Download date / Datum preuzimanja: **2024-11-20**



**VELEUČILIŠTE U POŽEGI**  
STUDIA SUPERIORA POSEGANA

Repository / Repozitorij:

[Repository of Polytechnic in Pozega - Polytechnic in  
Pozega Graduate Thesis Repository](#)



zir.nsk.hr



DIGITALNI AKADEMSKI ARHIVI I REPOZITORIJ

**VELEUČILIŠTE U POŽEGI**



**Kristina Lovrić 1296/13**

**PROUČAVANJE GRANICE TEČENJA I  
VISKOZNOSTI MLIJEČNIH ČOKOLADA**

***ZAVRŠNI RAD***

Požega, 2017. godine

VELEUČILIŠTE U POŽEGI

POLJOPRIVREDNI ODJEL

STRUČNI STUDIJ PREHRAMBENE TEHNOLOGIJE

**PROUČAVANJE GRANICE TEČENJA I  
VIZKOZNOSTI MLIJEČNIH ČOKOLADA**

***ZAVRŠNI RAD***

IZ KOLEGIJA TEHNOLOGIJA KONDITORSKIH I SRODNIH PROIZVODA

MENTOR: dr.sc. SVJETLANA ŠKRABAL

STUDENT: KRISTINA LOVRIC

Matični broj studenta: 1296/13

Požega, 2017. godine

## SAŽETAK

Čokolada je poslastica koja se dobiva miješanjem kakaove mase s većom ili manjom količinom šećera. Najčešće na tržište dolazi u obliku pločica. Ime potječe iz vremena kada se čokolada više pila kao napitak, iz riječi „*xocoatl* ili *chocolatl*“. Jedan od rijetkih primjera je upravo čokolada čiji je puni potencijal došao do izražaja tek pri industrijskoj proizvodnji, kada je industrijska revolucija omogućila masovnu proizvodnju, a time i pristup širokim masama. Čokolada kakvu poznajemo danas, gusta, nježna i slatka u čvrstom obliku, postoji tek kraći dio duge povijesti čokolade. Danas je čokolada pristupačna namirnica koja se koristi na bezbroj načina, mogućnosti su različite kao i vrste čokolade. Iako se tehnologija čokolade neprestano usavršava i danas se ona dobiva na sličan način kao nekad. Sve počinje od zrelih mliječno bijelih zrna, plodova biljke kakaovca, zatim slijedi fermentiranje zrna, mehanička obrada kao i dobivanje čokoladne mase.

KLJUČNE RIJEČI: čokolada, kakaovi proizvod, reološka svojstva

## ABSTRACT

Chocolate is a delicacy that is obtained by mixing the cacao mass with greater or lesser amount of sugar. Most often on the market comes in the form of tiles. The name comes from the time when the chocolate drink more as a beverage, from the word "xocoatl or chocolatl". One of the few examples is just chocolate whose full potential is expressed only in industrial manufacturing when the industrial revolution enabled mass production, and thus access to the masses. Chocolate as we know it today, dense, soft and sweet in solid form, there is only a short part of a long history of chocolate. Today, chocolate affordable food that is used in myriad ways, the possibilities are different and types of chocolate. However, for high-quality chocolate, applied rheology, because that chocolate contains plenty of antioxidants and provides a favorable effect on human health. Although the techniques are constantly being improved chocolate and today it is obtained in a similar manner as formerly. It all starts from mature milky white beans, fruit plants cocoa, followed by fermenting grain, mechanical treatment and getting chocolate molasses.

KEY WORDS: chocolate, cocoaproducts, rheological properties

# SADRŽAJ

1. UVOD .....	1
2. PREGLED LITERATURE .....	2
2.1. Sirovine za proizvodnju čokolade .....	2
2.2. Prerada kakaovog zrna .....	3
2.2.1. Fermentacija sjemenki .....	4
2.3. Proizvodnja kakaovog maslaca .....	5
2.4. Čišćenje kakaovog zrna .....	6
2.5. Tehnološki postupak proizvodnje čokolade .....	8
2.5.1. Proizvodnja kakaove mase .....	8
2.5.2. Mljevenje kakaovog loma i kakaove pogače .....	8
2.5.3. Sastavljanje sirovina .....	9
2.5.4. Končiranje .....	9
2.5.5. Temperiranje .....	10
2.5.6. Oblikovanje, hlađenje i pakovanje .....	11
2.5.7. Sivljenje čokolade .....	12
2.5.8. Ostali sastojci čokolade .....	12
2.6. Reologija .....	14
2.6.1. Viskoznost .....	16
2.6.2. Utjecaj sastojaka na reološka svojstva kvalitete u čokoladi .....	17
2.6.3. Raspodjela veličine čestica u čokoladi .....	18
2.6.4. Reološka mjerenja kvalitete čokolade .....	19
2.6.5. Sustavi (fluidi) čija svojstva ne ovise o vremenu smicanja .....	19
2.6.6. Sustavi (fluidi) čija svojstva ovise o vremenu smicanja .....	21
3. MATERIJALI I METODE ISTRAŽIVANJA .....	22

3.1. Definiranje zadatka.....	22
3.2. Mjerenje reoloških svojstava .....	23
3.3. Obrada rezultata.....	24
4. REZULTATI.....	25
5. RASPRAVA.....	28
6. ZAKLJUČCI.....	29
7. LITERATURA.....	30
8. POPIS TABLICA, SLIKA, ŠEMA, GRAFIKONA I KRATICA .....	32

## 1. UVOD

U ovom radu razrađena su i pobliže objašnjena reološka svojstva čokolada. U teorijskom dijelu, pod naslovom Pregled literature, objašnjen je proces izrade čokolade nizom tehnoloških postupaka, uloga osnovnih sirovina te završni postupak proizvodnje, a u eksperimentalnom dijelu su prikazani podatci i rezultati vezani za proučavana reološka svojstva pet različitih mliječnih čokolada. Zbog porasta svijesti potrošača o utjecaju prehrambenih proizvoda na zdravlje, u posljednje vrijeme se sve više pažnje posvećuje ispitivanju namirnica, u ovom slučaju, čokolade. Čokolada je visokovrijedna namirnica koja osim hranjivih sastojaka sadrži i niz bioaktivnih sastojaka za koje je dokazan pozitivan učinak na ljudsko zdravlje. Zbog velikog izbora različitih čokoladnih proizvoda na tržištu, te sve većih zahtjeva potrošača za kvalitetom proizvoda koje konzumiraju, sve se više pažnje posvećuje unapređenju postupaka proizvodnje prehrambenih proizvoda, pa tako i čokolade. Pritom je izrazito važno poznavati svojstva svake sirovine u tehnološkom procesu proizvodnje nekog proizvoda kako bi se moglo očuvati ili zaštititi njegove potencijalne djelotvorne sastojke. Proces proizvodnje čokolade počinje od kakaovog zrna, izradom kakaove mase zatim izrada čokoladne mase te na kraju slijedi oblikovanje proizvoda. Proizvodnja čokolade je složena i zahtjeva nekoliko tehnoloških operacija i procesa kako bi se postigla željena kvaliteta proizvoda.

## 2. PREGLED LITERATURE

### 2.1. Sirovine za proizvodnju čokolade

Čokolade su čvrste na sobnoj temperaturi (20 – 25 °C), a tope se pri povišenoj temperaturi (32 – 37 °C), dajući pri tome glatku suspenziju čvrstih čestica u kakaovom maslacu i mliječnoj masti. To omogućuje sastav lipida, koji predstavljaju spremište energije i rezervni oblik masnih kiselina. U čokoladi dominiraju zasićene masne kiseline: stearinska (34%) i palmitinska (27%) i mononezasićena masna kiselina: oleinska (34%) (Agrosmart, 06.03.2017., URL).

Priprema zamjesa se sastoji od :

1. Kakaova masa
2. Kakaov maslac
3. Šećer u prahu
4. Mlijeko u prahu

Šećer u prahu (kristalni) je važna sirovina za proizvodnju konditorskih proizvoda, to je saharoza koja je po kemijskom sastavu disaharid, sadrži najmanje 99,7 % čiste saharoze. U proizvodnji čokoladne mase koristi se šećer u prahu, tako da se vrši mljevenje kristalnog šećera (Goldoni, 2004). Mlijeko u prahu je proizvod koji se dobiva uklanjanjem vode iz mlijeka (sušenjem). U odsustvu vode proizvod sadrži samo 3 – 6 % vode. Proizvodnja mlijeka u prahu uključuje niz postupaka, od izbora i predtretmana mlijeka, proizvodnje koncentrata mlijeka, do sušenja i pakiranja gotovog proizvoda. Općenito se za proizvodnju mlijeka u prahu najčešće primjenjuju dva postupka: sušenje raspršivanjem i sušenje na valjcima (Tehnologija hrane, 06.03.2017., URL). Prema Pravilniku Ministarstva poljoprivrede, ribarstva i ruralnog razvoja o ugušćenom (kondenziranom) mlijeku i mlijeku u prahu (NN 80/07) mlijeko u prahu se stavlja na tržište kao :

1. Ekstra - masno mlijeko u prahu (maseni udio masti iznosi najmanje 42 %)
2. Punomasno mlijeko u prahu (maseni udio masti iznosi najmanje 26 %, a najveći 42 %)
3. Djelomično obrano mlijeko u prahu (maseni udio masti iznosi više od 1,5 % i manje od 26 %)
4. Obrano mlijeko u prahu (maseni udio masti iznosi najviše 1,5 %).

Za proizvodnju čokolade poželjno je mlijeko u prahu visokog udjela slobodne mliječne masti koja može direktno međudjelovati s kakaovim maslacem u čokoladi. Povećanjem udjela slobodne mliječne masti u mlijeku u prahu smanjuje se omjer disperzne faze prema



kontinuiranoj fazi u čokoladi, te tako povoljno djeluje na smanjenje vrijednosti viskoznosti, što omogućuje lakšu i ekonomičniju proizvodnju (Hrčak, 20.02.2017, URL).

Tablica 1. Svojstva mlijeka u prahu i njihov utjecaj na svojstva čokolade (Liang i Hartel, 2004)

Svojstva mlijeka u prahu	Svojstva čokolade/uvjeti proizvodnje
<b>Veličina i raspodjela veličine čestica</b>	Svojstva tečenja
<b>Oblik čestica</b>	Postupak valcanja (raspodjela veličine čestica)
<b>Površinske karakteristike čestica</b>	Uvjeti temperiranja (kristalizacija)
<b>Udjel slobodne mliječne masti</b>	Tvrdoća/pucanje
<b>Gustoća čestica</b>	Stabilnost prema cvjetanju masti
<b>Senzorska svojstva</b>	Senzorska svojstva

## 2.2. Prerada kakaovog zrna

Kakaovo zrno je osnovna polazna sirovina za proizvodnju svih kakaovih proizvoda, to su fermentirane i osušene sjemenke ploda kakaovca, botaničkog naziva (*Theobroma cacao*). Pri proizvodnji čokolade mora se voditi računa o kvaliteti zrna ako se želi postići kvalitetan proizvod. Plod se sastoji od kore, srži i 20 – 50 sjemenki, te se ubrani plodovi rasijećaju ili razbijaju pri čemu se iz njih vade sjemenke. Nakon što prođe 24 h od vađenja sjemenki, one se moraju podvrgavati fermentaciji (Goldoni, 2004). Kod prerade kakaovog zrna, očišćeno i po veličini sortirano kakaovo zrno izlaže se djelovanju topline pri čemu dolazi do promjene fizikalnih i kemijskih svojstava kakaove jezgre, kakaove ljuske i kakaove klice. Nakon termičke obrade izdvaja se kakaova jezgra, drobi se kakaov lom i uklanja se kakaova ljuska i kakaova klica. Kakaov lom se usitnjava u kakaovu masu, a kakaova masa se koristi za proizvodnju kakaovog maslaca i kakaovog praha te za proizvodnju čokoladne mase. Kod prženja kakaovog zrna u velikoj mjeri ovise svojstva kakaovih proizvoda. Tijekom procesa prženja nastaju različiti spojevi koji daju karakterističnu aromu zrna, udio vode smanjuje se na oko 2 %, smanjuje se kiselost zrna te se olakšava odvajanje ljuske od jezgre. Hlađenje kakaovog zrna obavlja se neposredno nakon termičke obrade (kako bi se omogućilo očvršćivanje kakaove masti). Kakaovo zrno se treba ohladiti do

temperature iznad 30 °C u što kraćem roku. Ohlađeno zrno, poslije termičke obrade se drobi i dobiva se smjesa kakaovog loma. Mljevenje kakaovog loma se vrši do postizanja fine strukture kakaove mase. Cilj je dobiti što manju viskoznost kako bi se dobio fini kakaov prah i čokoladni ukus (Goldoni, 2004).

### 2.2.1. Fermentacija sjemenki

Fermentacija se može vršiti na dva načina :

1. Mokre sjemenke još ovijene pulpom iz unutrašnjosti ploda (Slika 1) naslažu se na listove banane ili neke druge biljke raširene po zemlji. Sjemenke mase između 25 kg i 2500 kg se ostavljaju da fermentiraju, a taj proces traje 5 – 6 dana.
2. Fermentacija u sanducima, kao drugi način, traje 5 – 6 dana. U drvene sanduke se stavlja 1 – 2 tone zrna. Sanduci imaju otvore sa svih strana kako bi se omogućila dobra prozračnost i izlaženje vlage. Zrna se premještaju iz sanduka u sanduk svaki dan kako bi se postigla aeracija i postigao ujednačeni tretman zrna.



Slika 1. (Anonymus\_1, 06.03.2017. URL)

Fermentacija je nužna i vrši se u cilju razaranja prionule srži, stvaranja octene kiseline, uništenje klice i nastanka biokemijskih i kemijskih pretvorbi sastojaka sjemenke. Prva faza fermentacije traje 34 – 36 sati te u ovoj fazi anaerobni kvasci uz smanjenu količinu kisika i pri pH nižem od 4 vrše alkoholnu fermentaciju, pri čemu se šećeri prevode u etanol i CO<sub>2</sub>. Alkoholnu fermentaciju je potrebno na vrijeme prekinuti što se postiže intenzivnim

miješanjem i aeracijom kakao zrna. Druga faza fermentacije traje 48 – 96 sati, tijekom ove faze u aerobnim uvjetima uz kvasce koji provode alkoholnu fermentaciju dolazi do rasta broja mliječno - kiselih bakterija (*Lactobacillus*). Nastali etanol aktivira rast mliječno – kiselih bakterija koje prevode šećer i određene organske kiseline u mliječnu kiselinu. Treća faza fermentacije pod utjecajem bakterija octene kiseline (*Acetobacteria i Gluconobacteria*) dolazi do oksidacije etanola u octenu kiselinu. Nastajanje oacetene kiseline je oksidativan proces praćen jakim oslobađanjem topline. Dolazi do pucanja stanične membrane, što omogućuje oslobađanje enzima i različitih spojeva koji međusobno reagiraju (Tehnologija hrane, 06.03.2017, URL)

### **2.3. Proizvodnja kakaovog maslaca**

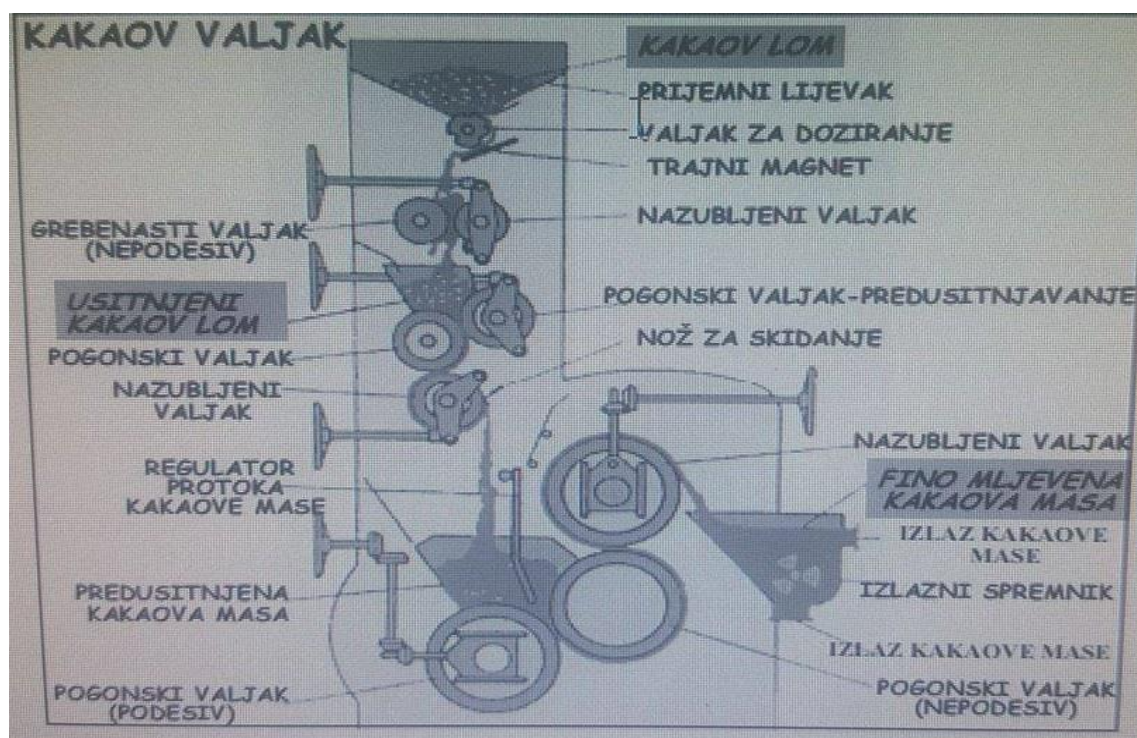
Kakaov maslac čini oko polovinu mase kakaove jezgre. Dobiva se pomoću hidraulične preše primjenom visokih tlakova. Jedan je od glavnih, ali i najskupljih sastojaka čokolade. Proces temperiranja ovisi i o trigliceridnom sastavu kakaove masti. Ako proces nije pravilno proveden, pojavit će se sivilo čokolade, gubitak sjaja i promjene drugih senzorskih karakteristika. Temperiranjem nastaje 2 – 4 % krutih masti, pri tom se kakaov maslac skrućuje, odnosno, kristalizira. Tijekom procesa nastaje nekoliko polimorfni oblika, koji imaju utjecaj na izgled površine, boju, vrijeme kristalizacije i održivosti proizvoda. Kakaov maslac sadrži kompleksne trigliceride s više od jednog tipa masnih kiselina na glicerolu. Zbog relativno homogenog sastava triglicerida, kakaov maslac se može kristalizirati preko  $\alpha$  i  $\beta_1$  oblika u  $\beta_2$  stabilan polimorfni oblik. Kod većine prirodnih masti prelazak iz  $\beta_1$  u  $\beta_2$  oblik je previše spor pa zato  $\beta_1$  ostaje njihovo stabilno kristalno stanje. Kakaov maslac je na temperaturi ispod 27 °C čvrsta i kruta mast, a omekšava se na temperaturi od 27 – 29 °C, a potpuno je otopljen u temperaturnom intervalu od 33 – 35 °C. Kakaov maslac se proizvodi prešanjem kakaove mase, alkalizirane kakaove mase, kakaovog loma i alkaliziranog kakaovog loma. Zaostala kakaova pogača se poslije prešanja prerađuje u kakaov prah. Neposredno poslije prešanja, kakaov maslac se koristi za proizvodnju čokoladne mase u otopljenom stanju ili se obrađuje i izlaže očvršćivanju (Tehnologija hrane, 06.03.2017., URL).

## 2.4. Čišćenje kakaovog zrna

Izvodi se s ciljem dobivanja zdravstveno sigurnog proizvoda koji sprječava oštećenja uređaja. Čišćenje kakaovog zrna izvodi se u nekoliko faza :

1. Uklanjanje grube i fine nečistoće
2. Uklanjanje metalnih tvari pomoću magneta
3. Skupljanje prašine kroz proces filtriranja

Nakon čišćenja slijedi drobljenje kakaovog zrna koje ima za cilj dobivanje produkata odnosno kakaovog loma odgovarajućih dimenzija bez izmjene njihovog kemijskog sastava kao i odvajanje dobivenog kakaovog loma od kakao ljuske. Nakon proizvodnje kakaovog loma slijedi tehnološka operacija usitnjavanja, čime se dobivaju vrlo sitne kakaove čestice za proizvodnju kakaove mase koje služi kao sirovina za proizvodnju čokolade (Anonymus\_2 10.03.2017., URL).

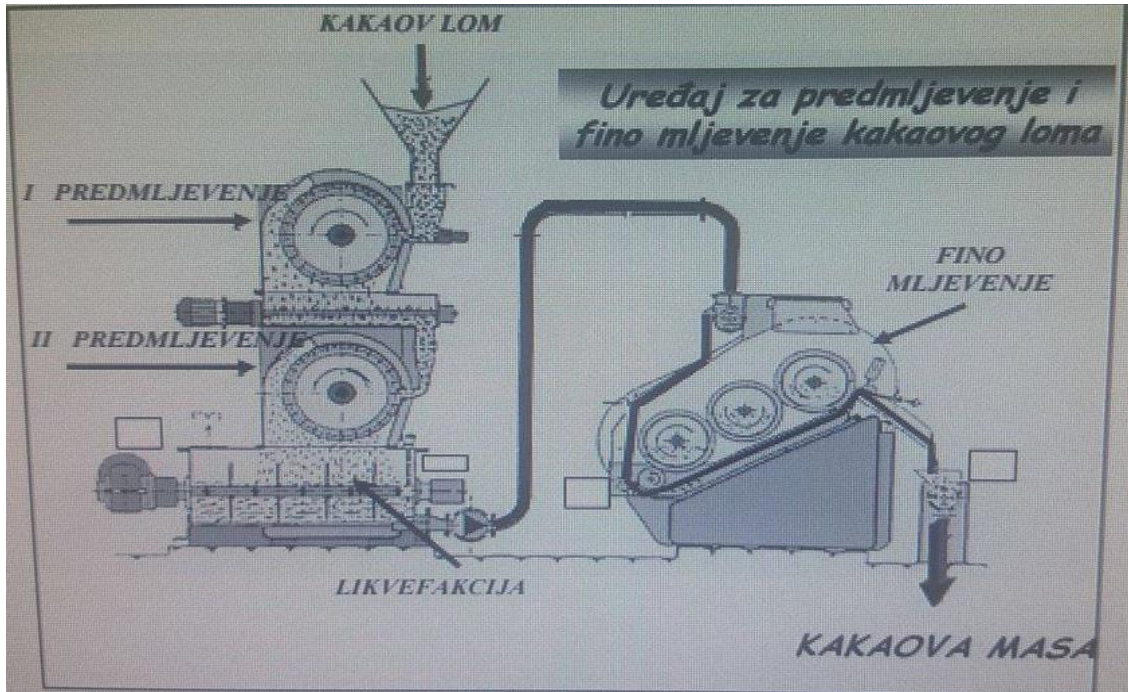


Slika 2. Uređaj za grubo usitnjavanje (predmljevenje) (Goldoni, 2004)

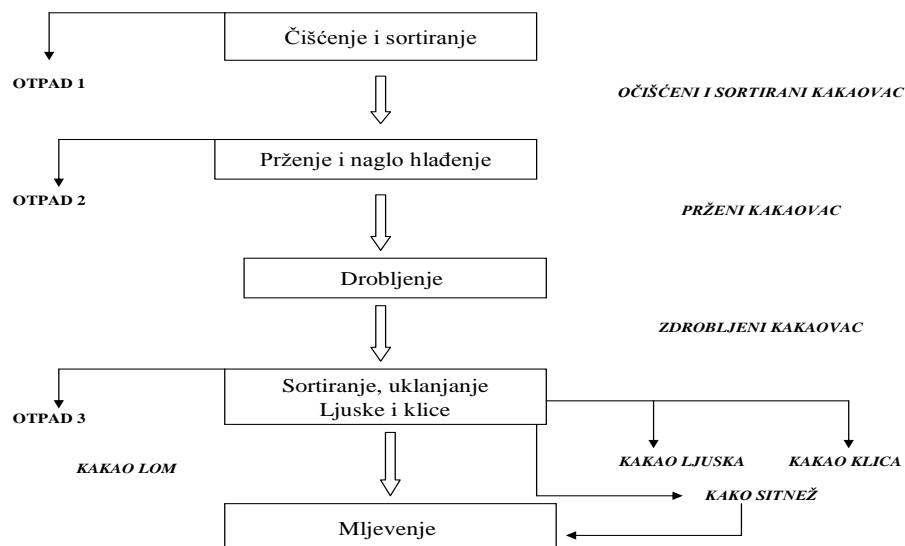
Kod grubog usitnjavanja kakaova masa prelazi u tekuće stanje i u takvu je stanju moguće u jednoj ili više faza izvršiti usitnjavanje do finih čestica bezmasne suhe tvari kakaovog zrna. (Slika 2). Daljnjim usitnjavanjem smanjuje se veličina bezmasne suhe tvari kakaovih dijelova



i nastali proizvod je sve više tekući, odnosno, nastaje kakaova masa. Karakteristike dobivene kakaove mase su konzistencija (tekuća ili polutekuća), tamnosmeđa boja, te kruta masa koja je dobivena hlađenjem (Anonymous\_3, 10.03.2017., URL).



Slika 3. Uređaj za predmljevenje i fino mljevenje kakaovog loma (Goldoni, 2004)



Slika 4. Klasičan postupak izrade kakaove mase (Goldoni, 2004)

## **2.5. Tehnološki postupak proizvodnje čokolade**

Tehnološki postupak proizvodnje čokoladnih proizvoda obuhvaća veći broj tehnoloških operacija, među kojima dominira mljevenje. Drobljenje kakaovog zrna, mljevenje kakaove mase i šećera, samo su neke od faza proizvodnje koje se mogu provesti na različitim uređajima kao što su drobilice, kakaovi valjci, disk mlinovi, uređaji za predmljevenje. Sam tehnološki postupak koji podrazumijeva različite uvjete mljevenja direktno utječe na kvalitetu proizvoda (kakaove mase, čokoladne mase i masnog punjenja) kao i na kvalitetu gotovog proizvoda (čokolada i kakaovi proizvodi) (Tehnologija hrane, 06.03.2017., URL).

### **2.5.1. Proizvodnja kakaove mase**

Kakaov lom se nakon drobljenja zrna i odvajanja ljuske i klice usitnjava u finu homogenu kakaovu masu. Prije samog mljevenja kakaovog loma moguće su različite druge obrade ovisno o namjeni, u cilju dobivanja kvalitetnog proizvoda (obrada sredstvima za alkalizaciju, termička obrada). Kakaova masa ili alkalizirana kakaova masa se zagrijava u rezerovaru parom tlaka 2 bara na 90 °C, pri čemu slabe strukturne veze staničnog tkiva i olakšavaju propuštanje kakaove masti. Manja viskoznost kakaove mase ubrzava prešanje, a preusitnjena kakaova masa otežava prešanje, dodatak lecitina poboljšava viskoznost kakaove mase i izdvajanje kakaovog maslaca. Danas se mljevenje kakaovog loma uglavnom odvija u dvije faze: grubo usitnjavanje (predmljevenje) i fino usitnjavanje (Slika 3) (Anonymous\_4, 10.03.2017., URL).

### **2.5.2. Mljevenje kakaovog loma i kakaove pogače**

Mljevenje kakaovog loma vrši se do postizanja fine strukture kakaove mase. Cilj je dobiti što nižu viskoznost kako bi se dobio fini prah i čokoladni okus za vrijeme upotrebe kakaove mase. Mljevenjem stanice jezgre, oslobađa se kakaov maslac s veličinom čestica do 30 μm, a za proizvodnju kakaovog praha, fino mljevenje je veoma bitno. Viskoznost čokoladne mase vezana je sa stupnjem prženja prije mljevenja i sadržajem vlage u jezgri. Za usitnjavanje jezgre do kakaove masti koristi se više vrsta mlinova kao što su: kameni mlinovi, disk mlinovi, čekićari i kuglični mlinovi. Mljevenje je višefazni postupak, a toplina koja se stvara pospješuje topljenje kakaovog maslaca u jezgri, formirajući kakaovu masu. Rafinirana kakaova masa se zagrijava u spremnicima na temperaturi od 90 – 100 °C u cilju uništavanja mikroorganizama, te se poslije kakaova masa pakuje za prodaju. Mljevenje kakaove pogače je

postupak kojim se, pogače koje su poslije prešanje prilično krupne, grubo melju i pri tom se razbiju na manje komade. Pogače se klasificiraju i čuvaju prema sadržaju masti i stupnju alkalizacije, a isto tako mogu biti promiješane prije prerade u kakaov prah za dobivanje željene vrste kakaa u prahu (Tehnologija hrane, 06.03.2017., URL).

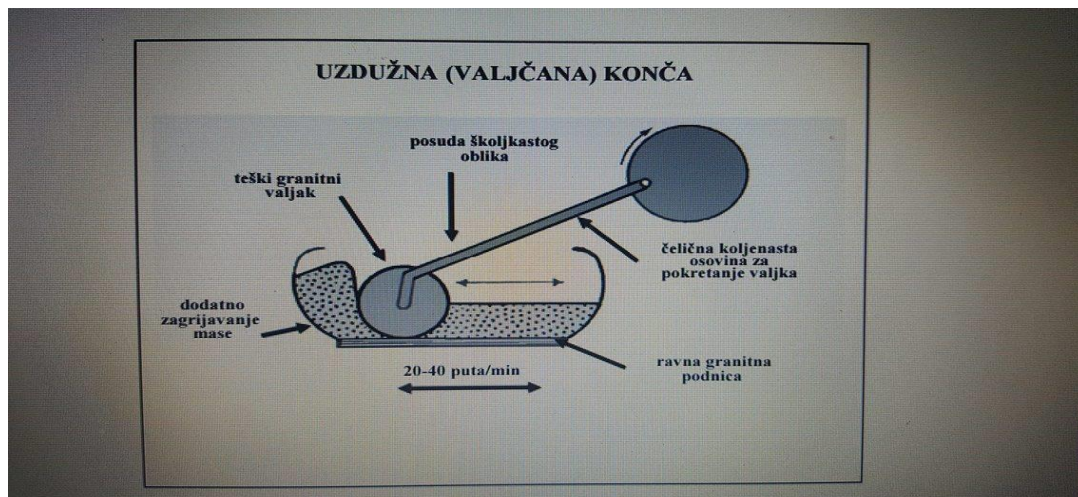
### **2.5.3. Sastavljanje sirovina**

Sastavljanje sirovina podrazumijeva miješanje čvrstih i tekućih sastojaka prema sirovinskom sastavu. Čokoladna masa je grubo disperzna suspenzija kojoj je kakaov maslac disperzno sredstvo, dok čestice šećera u prahu, mlijeka u prahu i kakaove mase čine disperznu fazu. Pri sastavljanju sirovina moraju se svladati visoki površinski naponi i sile smicanja između čvrstih čestica i masne faze radi dobivanja odgovarajuće konzistencije čokoladne mase. U početku je masa gnječena, a zatim se oslobađa toplina tijekom miješenja i gnječenja, te ona utječe na povećanje i širenje volumena kakaovog maslaca. Kakaov maslac se raspoređuje po površini čvrstih čestica i smanjuje napon između njih, pa masa dobije meku konzistenciju. To se događa u uređaju melanžeru gdje masa dalje odlazi u proces usitnjavanja na petovaljak. U fazi sastavljanja čokoladne mase može se dodavati 1/3 od ukupne količine lecitina, jer bi u suprotnom veća količina ovog emulgatora spriječila isparavanje vode i nepoželjnih materija. Čvrste čestice u čokoladnoj masi (kakaove čestice, čestice šećera i mlijeka u prahu) moraju biti usitnjene na prosječnu veličinu od 15  $\mu$  do 30  $\mu$  da se tijekom konzumiranja ne bi javljao pjeskovit okus (Goldoni, 2004).

### **2.5.4. Končiranje**

Končiranje je završni postupak u izradi čokoladne mase, tijekom kojeg se istodobno odvija niz međusobno neodvojivih fizikalnih i kemijskih procesa. Sam proces končiranja se provodi miješanjem čokoladne mase na temperaturama višim od 50 °C tijekom nekoliko sati. U prvim fazama, vlaga se smanjuje uklanjanjem određenih, neželjenih aromatskih spojeva, a zatim se vrši interakcija između raspršene i kontinualne faze. Končiranje potiče razvoj poželjne arome čokolade zbog daljnjeg miješanja na višim temperaturama, u nekim slučajevima dajući djelomično karameliziran okus mliječnim čokoladama. Postupak končiranja potpomaže smanjenju viskoznosti i zaobljivanju čvrstih čestica. Naziv uređaja za končiranje, potječe od španjolske riječi „školjka“ jer su stari uređaji u proizvodnji čokolade imali oblik školjke. Vrijeme i temperatura končiranja se razlikuju ovisno o sirovinskom sastavu čokolade. Tako za čokolade koje sadrže mlijeko u prahu končiranje traje obično 16 – 24 h pri temperaturi do

60 °C. a za tamne čokolade od 70 °C i nastavlja se do 82 °C. Kada se punomasno mlijeko u prahu zamijeni obranim i masnoćom maslaca, tada se končiranje može provoditi i do temperature od 70 °C (Slika 5) (Tehnologija hrane, 06.03.2017., URL).



Slika 5. Uzdužna (valjčana) konča (Goldoni, 2004)

### 2.5.5. Temperiranje

Kakaov maslac ima šest polimorfnih oblika.  $\beta$  oblik je najpogodniji oblik u dobro temperiranim čokoladama, dajući sjajan izgled i otpornost procesu sivljenja. Ako je čokolada loše temperirana, rezultat je  $\beta$  forma, oblika IV, koji se brzo pretvara u oblik V. To utječe na boju jer se reflektirana svjetlost izgubi u nestabilnom i neorganiziranom rastu kristala. Netemperirana čokolada je mekana i ne može se oblikovati na pravilan način. U kakaovom maslacu, oblici V i VI su najstabilnije forme. Oblik VI ima veću temperaturu topljenja (36 °C) i kristale koji su veliki prilikom konzumiranja. Nestabilni oblik I ima točku topljenja na 17°C i brzo se pretvara u oblik II, koji sporije prelazi u oblike III i IV. Temperiranje podrazumijeva predkristalizaciju malog dijela triglicerida pri čemu se formiraju kristalizirani centri koji osiguravaju da preostali lipidi kristaliziraju u ispravnom obliku. Temperiranje ima četiri glavna koraka: potpuno topljenje (50 °C), hlađenje do točke kristalizacije (na 32 °C), kristalizacija na 27 °C i pretvaranje svih nestabilnih kristala na 29 – 31 °C. Uređaji koji se koriste za temperiranje sastoje se od višefaznih izmjenjivača topline kroz koje prolazi čokolada. Kombinacija vremena i temperature je od velike važnosti za postupak temperiranja, rastopljena čokolada obično se održava na 45 °C, a zatim polako hladi te dolazi do rasta kristala. Tijekom temperiranja, temperatura se strogo kontrolira kako se povećava viskoznost,



u trećoj fazi se dovodi toplina da bi se spriječilo očvršćivanje kakaovog maslaca (Tehnologija hrane, 06.03.2017., URL).

Tablica 2.Odnos između kristala i temperature tališta na završni izgled čokolade (Lovrić,2003)

Tip kristala	Temperatura tališta	Izgled čokolade
<b>I.</b>	17 °C	Mekana, topi se jednostavno
<b>II.</b>	21 °C	Mekana, topi se prejednostavno
<b>III.</b>	26 °C	Čvrsta, lijepo se lomi
<b>IV.</b>	28 °C	Čvrsta, lijepo se lomi
<b>V.</b>	34 °C	Sjaji se, čvrsta, najbolje se lomi, topi se blizu temperature tijela (37 °C)
<b>VI.</b>	36 °C	Tvrda i nestabina

### 2.5.6. Oblikovanje, hlađenje i pakovanje

Oblikovanje čokoladne mase podrazumijeva izlivanje čokoladne mase u zagrijane kalupe, protresanje zbog ravnomjernog raspoređivanja mase i istiskivanja zraka. Važno je da se prilikom oblikovanja sačuvaju stabilna viskozna svojstva temperirane čokoladne mase. Nakon doziranja u kalupe, čokoladna masa je još uvijek u tečnom stanju. Hlađenje napunjenih kalupa sa čokoladom masom obavlja se u zračnoj struji čija temperatura iznosi 12 °C, a početku i na kraju hlađenja, dok je u sredini procesa u intervalu od 4 – 7 °C. Uvjeti hlađenja ovise od vrste čokoladne mase i debljini sloja u kalupu. Očvršćivanje čokoladne mase tijekom hlađenja predstavlja proces spontane kristalizacije velikog broja kristala kakaovog maslaca u stabilnom obliku, pri čemu brzina rasta kristala zavisi o koncentraciji kristalnih centara i brzini oduzimanja topline. Previše niska temperatura hlađenja može dovesti do nepoželjne kristalizacije kakaovog maslaca. Formiranje većeg broja kristalnih oblika s nižim točkama topljenja daje čokoladu koja ima nisku viskoznost (mekša je) na sobnoj temperaturi. Nakon hlađenja čokolada se istresa iz kalupa te se pakuje (Tehnologija hrane, 06.03.2017., URL).

### 2.5.7. Sivljenje čokolade

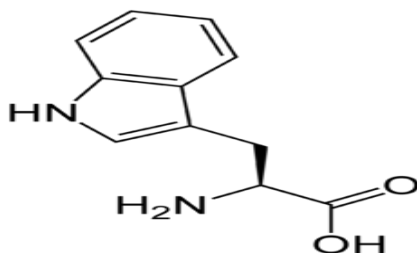
Sivljenje čokolade je jedno od najčešćih mana čokolade i predstavlja najveći problem vezan za kvalitetu u konditorskoj industriji. Uglavnom nastaje kao posljedica grešaka u postupku proizvodnje čokolade ili se javlja tijekom njenog skladištenja kao spontani proces. Javlja se kada mast na površini čokolade remeti refleksiju svjetlosti i postaje vidljiva u vidu sivo - bijele boje na jednom ili više mjesta na površini čokolade. Nakon dužeg skladištenja, posebno pri neodgovarajućim uvjetima dolazi do unutarnjeg sivljenja. Iako sivljenje čokolade ne predstavlja opasnost po zdravlje ljudi ono ipak čini proizvod neprivlačnim za konzumiranje te stoga nepogodnim za tržište i potrošnju (Goldoni, 2004).

Sivljenje mogu uzrokovati :

1. nedovoljna kristalizacija tijekom temperiranja,
2. rekristalizacija kakao maslaca bez odgovarajućeg temperiranja,
3. nehomogenost čokolade,
4. migracija masti,
5. neodgovarajući uvjeti skladištenja tj. Neadekvatna temperatura i vlažnost skladišnog prostora.

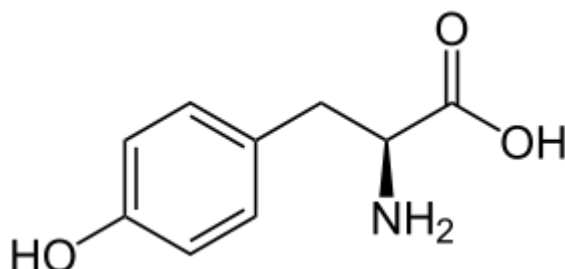
### 2.5.8. Ostali sastojci čokolade

Čokolada sadrži i druge sastojke kao što su esencijalne i neesencijalne masne kiseline, feniletilamine, anandamid i histamin. Esencijalna aminokiselina koju sadrži je triptofan, odnosno aminokiselina koju organizam sam ne proizvodi nego je treba unijeti kroz prehranu. Molekulska formula je  $C_{11}H_{12}N_2O_2$ . Ima talište na temperaturi  $289\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Triptofan je bitan u organizmu zbog sinteze neurotransmitera serotonina. Serotonin je poznat i kao hormon sreće jer uzrokuje osjećaj zadovoljstva (Slika 6).



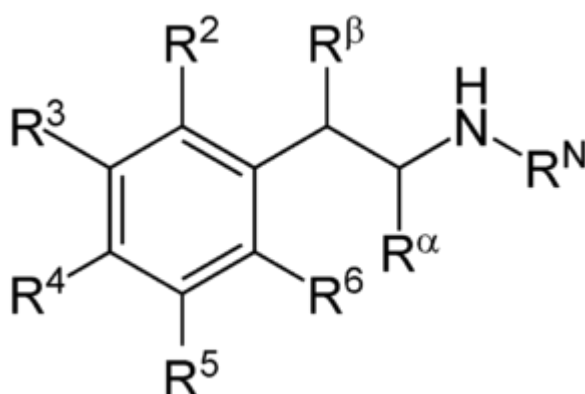
Slika 6. Triptofan (Wikipedija, 10.03.2017., URL)

Neesencijalna aminokiselina koja se nalazi u čokoladi je tirozin. Ima molekulska formulu  $C_9H_{11}NO_3$  i talište  $344\text{ }^\circ\text{C}$ . On pospješuje pravilan rad štitnjače, hipofize i tiroidne žlijezde te potiče oslobađanje hormona rasta i proizvodi noradrenalin koji smanjuje potrebu za jelom (Slika 7) (Wikipedija, 10.03.2017., URL).



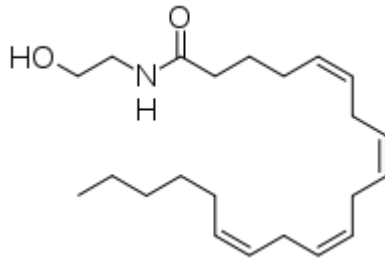
Slika 7. Tirozin (Wikipedija, 10.03.2017., URL)

Feniletilamini ili  $\beta$ -feniletilaminisumonoamini alkaloidi, u ljudskom mozgu funkcioniraju kao neurotransmiteri (amini u tragovima). Feniletilamin se prirodno sintetizira iz aminokiseline fenilalanin. Može se pronaći i u određenoj hrani uključujući čokoladu posebice nakon mikrobiološke fermentacije. Feniletilamin je aromatski amin, bezbojna tekućina na sobnoj temperaturi, topljiva u vodi, etanolu i eteru. Slično kao i kod drugih amina male molekularne mase, feniletilamin ima miris pokvarene ribe. Feniletilamin je snažna baza i tvori stabilne kristale soli hidroklorida s temperaturom taljenja  $217\text{ }^\circ\text{C}$ . Feniletilamin je iritantan za kožu. Supstituirani feniletilamini imaju razne funkcije: neurotransmiteri, hormoni, stimulansi, halucinogeni, bronhodilatatori, antidepresivi, anorektici (Slika 8) (Wikipedija, 08.03.2017., URL).



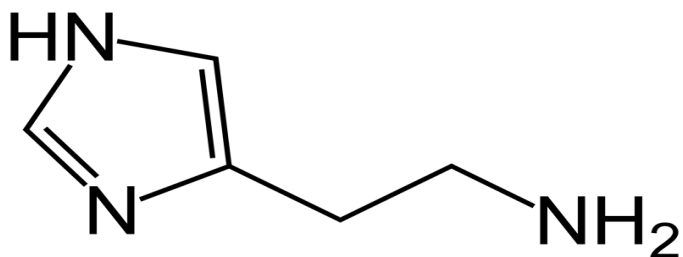
Slika 8. Feniletilamin (Wikipedija, 10.03.2017., URL)

Anandamid je sastojak čokolade kojega ima u malim količinama, on je kanbinoidni neurotransmiter pa ga se može povezati sa biljkom kanabis. Molekulska formula mu je  $C_{22}H_{37}NO_2$ . On aktivira receptore na koje djeluje tako da smanjuje percepciju boli, smanjuje raznovrsne boli u kojima te je uzrok žudnje za čokoladom. U većim količinama može biti opasan jer ima psihoaktivna svojstva i uništava stanice mozga (Slika 9) (Wikipedija, 08.03.2017., URL).



Slika 9. Anandamid (Wikipedija, 10.03.2017., URL)

Histamin je biogeni amin koji sudjeluje u imunološkim reakcijama, reguliranju fizioloških funkcija te djeluje kao neuroprijenosnik. Histamin stvara bezbojan hidroskopian kristal, lako se otapa u vodi ili etanolu, ali ne u eteru. Kao dio imunološkog odgovora na strane patogene, histamin proizvode bazofil i mastocit koji se nalaze u okolnom vezivnom tkivu. U većim količinama histamin izaziva obrnutu imunološku reakciju te može doći do alergije (Slika 10) (Wikipedija, 08.03.2017., URL).

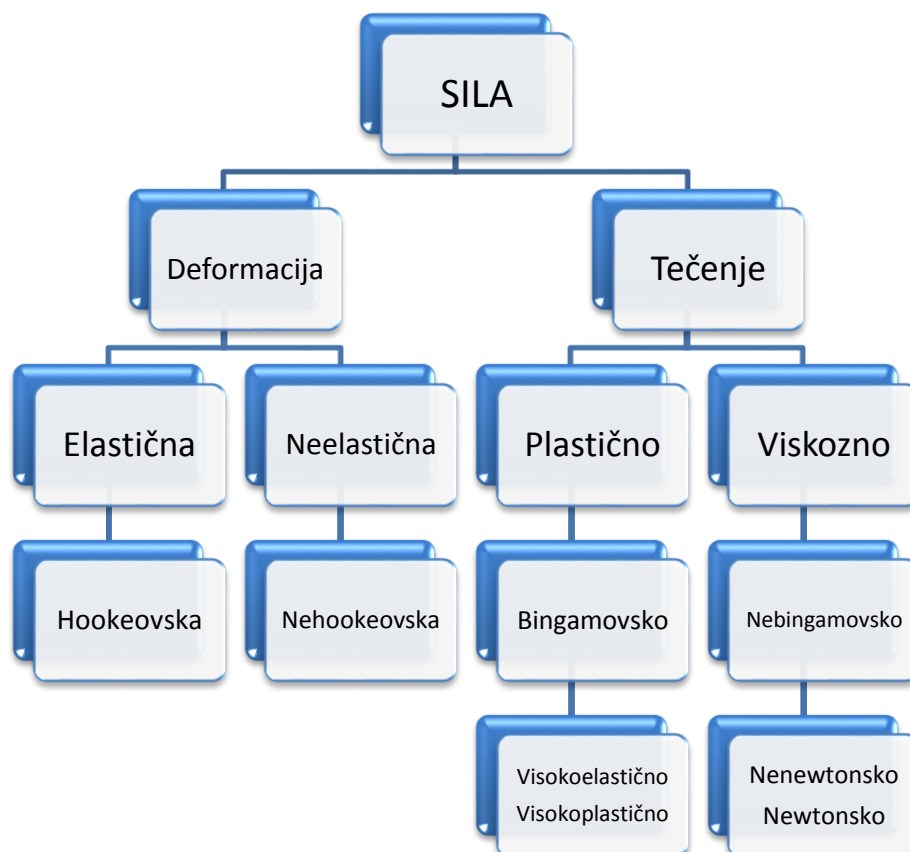


Slika 10. Histamin (Wikipedija, 10.03.2017., URL)

## 2.6. Reologija

Reologija je grana fizike koja se bavi proučavanjem deformacija i tečenja krutih i tekućih materijala podvrgnutih djelovanju sile. Nastala promjena oblika (deformacija) odnosno svojstva tečenja određuju reološka svojstva ispitivanog materijala. Pod deformacijom se smatraju promjene oblika i dimenzija nekog tijela djelovanjem sile, a pod tečenjem se smatra kontinuirana promjena deformacije s vremenom. Poznavanje reoloških svojstava nužno je za

pravilno vođenje tehnoloških procesa i određivanje osnovnih značajki proizvoda u prehrambenoj, kemijskoj i farmaceutskoj industriji. Praćenjem reoloških svojstava sirovine, poluproizvoda i gotovih proizvoda moguće je utjecati na pojedine tehnološke parametre u smislu dobivanja proizvoda optimalne kvalitete. Osnovna reološka svojstva krutih materijala su elastičnost i plastičnost, a tekućih viskoznost. Namirnice rijetko pokazuju samo jedno od ovih svojstava, jer su to uglavnom sustavi složenog sastava. Osim sastava, na reološka svojstva namirnica utječe niz čimbenika: temperatura, udio suhe tvari, mikrobiološke i kemijske reakcije, koncentracija otopine, pH, brzina smicanja, vrijeme smicanja (kod sustava ovisnih o vremenu) i uvjeti pripreme i skladištenja uzorka (Lelas, 2006). Biološki materijali, uključujući prehrambene proizvode, zbog svog složenog sastava rijetko pokazuju samo jedno od navedenih svojstava, iako se najčešće opisuju samo jednim od njih. Materijal je idealno elastičan kada se deformacija pojavi trenutačno s djelovanjem sile, a nestaje nakon prestanka sile (Slika 11). Ako materijal podliježe trajnoj deformaciji kada se postigne određeni prag naprezanja, za njega se kaže da se pokazuje plastično ponašanje (Lovrić, 2003).



Slika 11. Ponašanje materijala prema djelovanju sile (naprezanja) (Lovrić 2003)

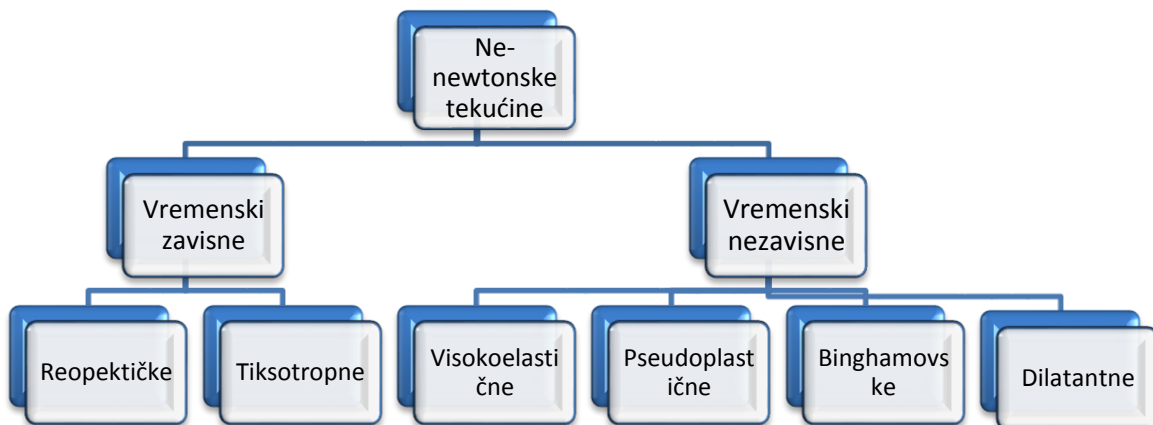
### 2.6.1. Viskoznost

Većina tekućina pokazuje svojstvo idealne viskoznosti. Newtonsku viskoznost pokazuju oni sustavi kod kojih pri mirovanju nema jačih privlačnih sila i kod kojih se odvijaju elastični sudari. Sile otpora se javljaju tek pri protjecanju. Viskoznost se može jednostavno definirati kao unutrašnje trenje koje djeluje unutar fluida (tekućine) odnosno kao otpor tečenju. Deformacija izazvana djelovanjem sile (naprezanja) se može izraziti kao gradijent brzine između dviju ploha, a izraz koji to opisuje poznat je kao Newtonov zakon :

$$\tau = \mu \frac{du}{dy} = \mu \cdot \gamma$$

$\tau$  = smično naprezanje (Pa) ili (N/m<sup>2</sup>) ,  $\mu$  = koeficijent viskoznosti ili viskoznost (Pa·s) ili (Ns/m<sup>2</sup>),  $\gamma$  = gradijent brzine između dvije plohe, odnosno brzina smicanja (s<sup>-1</sup>).

Odnos smičnog naprezanja i brzine smicanja, prikazan grafički, predstavlja pravac koji prolazi kroz ishodište. Prema tome Newtonski sustavi (fluidi, tekućine) su oni kod kojih postoji linearni odnos između smičnog naprezanja i brzine smicanja, pri čemu se konstanta proporcionalnosti (tj. nagib krivulje  $\mu$ ) naziva koeficijent viskoznosti ili jednostavno viskoznost, (ponekad i "apsolutna" ili "dinamička" viskoznost). Uz uobičajeni pojam dinamičke viskoznosti (Pa s ), u pojedinim slučajevima (npr. za neprehrambene proizvode, kao što su maziva ulja) upotrebljava se i pojam kinematička viskoznost, koja je definirana slijedećim odnosom:  $\rho \mu v = (m^2 / s)$  gdje je  $\mu$  dinamička viskoznost, a  $\rho$  gustoća. Voda, mlijeko, med (tekući) i voćni sokovi posjeduju značajke Newtonskih sustava (tekućina) (Lovrić, 2003).



Slika 12. Svojstva Ne-newtonskih tekućina (Lovrić 2003)

### 2.6.2. Utjecaj sastojaka na reološka svojstva kvalitete u čokoladi

Kakaova jezgra se sastoji od 55 % maslaca, što predstavlja oko 30 % masti u čokoladi. Trigliceridi kakaovog maslaca imaju zasićene masne kiseline na 1,3 položajima i oleinsku kiselinu na 2 položaju. Jednostavan sastav glicerida omogućuje da se čokolada rastopi pri temperaturnom rasponu od 23 – 37 °C. Kristalna forma V ( $\beta_2$ ) lipida je poželjan oblik u proizvodnji čokolade te dominantan u dobro temperiranim čokoladama. Neke biljne masti su slične kakaovom maslacu po sastavu triglicerida, te se takve masti mogu dodati u čokoladu u bilo kojem odnosu bez značajnog utjecaja na teksturu. Većina čokoladi sadrži između 25 – 35 % masti. Granica udjela masti zavisi o postupku koji se koristi, a to utječe na strukturu gotove čokolade, tako će visoko kvalitetna čokolada imati veći sadržaj masti i manju veličinu čestica. Efekt dodatnih 1% masti na viskoznost ovisi od već prisutnog sadržaja i parametra viskoznosti koji se promatraju. Iznad sadržaja masti od 32 %, daljnjim povećanjem, ne dolazi do značajnih promjena u viskoznosti. Povećanje od 1 % pri udjelu od 28 % masti ima jako veliki utjecaj, osobito na plastičnu viskoznost. Promjena postaje još značajnija pri nižem udjelu masti, jer je čokolada sa udjelom masti nižim od 23 % obično u obliku paste, a ne u tekućem stanju. Mast ima mnogo veći efekt na plastičnu viskoznost nego na vrijednost granice tečenja. Šećer se smatra inertnim sastojkom u čokoladi s obzirom na suptilan okus koji doprinosi slatkoći. Promjena od 1 – 2 % u sadržaju šećera ima veliki utjecaj na troškove i

ostale ekonomske faktore, a pri promjeni od 5 %, doprinosi velikim promjenama u okusu. Fini kristali saharoze se koriste obično u udjelu oko 50 % u čokoladnim proizvodima. Laktoza u čvrstoj tvari mlijeka, prisutna je u manjim udjelima u amorfnoj formi. Njena kristalinična struktura drži udio mliječne masti, čime utječe na okus čokolade i svojstva tečenja. Monosaharidi, glukoza i fruktoza se rijetko koriste u čokoladu jer su vrlo higroskopni. Dodatna vlaga prisutna u čokoladi bi povećala interakciju između čestica šećera i dovela do povećanja viskoznosti. Dekstroza i laktoza mogu uspješno zamijeniti saharozu u mliječnoj čokoladi. U posljednjih nekoliko godina, čokolade bez saharoze postale su popularne među potrošačima i proizvođačima zbog smanjene kalorične vrijednosti i zbog razloga što su pogodne za dijabetičare. Šećerni alkoholi, uključujući i ksilitol, sorbitol, manitol, eritritol, maltitol, maltitol sirup i laktitol, koriste se za proizvodnju manje kaloričnih proizvoda i proizvoda bez šećera. Zamjena saharoze sa šećernim alkoholima ipak utječe na reološka svojstva, a time i na tehnološke parametre proizvodnje i kvalitetu čokolade. Čokolada sa izomaltom pokazuje veću plastičnu viskoznost, dok ksilitol uzrokuje povećanje granice tečenja. Uloga mlijeka i drugih mliječnih komponenti također ima utjecaja zbog tog što voda veže čestice šećera. Mlijeko sadrži oko 5 % laktoze, 5 % mliječne masti, 3,5 % proteina i 0,7 % minerala. Trigliceridi mliječne masti u kojima dominiraju zasićene masne kiseline, pokazuju različite kristalne strukture. Mliječna mast je uglavnom u tekućem stanju (15 – 20 % čvrstog) pri sobnoj temperaturi, te čokoladnu strukturu čini mekšom (Tehnologija hrane, 06.03.2017., URL).

### **2.6.3. Raspodjela veličine čestica u čokoladi**

Raspodjela veličine čestica je važna osobina reoloških svojstva u čokoladi sa direktnim utjecajem na senzorske osobine. Najveće čestice važne za osjećaj u ustima s obzirom na zrnatost, ali čestice manjih dimenzija su važnije s obzirom na svojstva protjecanja čokolade. Tradicionalno, kontinentalna europska čokolada ima finoću čestica veličine 15 – 22  $\mu\text{m}$ , a ona u Sjevernoj Americi 20 – 30  $\mu\text{m}$ . Međutim, s porastom globalizacije industrije, tradicionalne razlike su počele da postaju nejasne, a specifikacije postaje puno više vezane za određene proizvode. Raspodjela veličine čestica se koristi kao alat za kontrolu konzistencije kruto - tekućih smjesa. Raspodjela veličine čestica utječe na viskoznost čokolade, dok specifična površina i srednja veličina čestica utječu na granicu tečenja. Čokolada s česticama veličine prema beskonačnoj modalnoj distribuciji može dati najnižu plastičnu viskoznost. Omjer koji iznosi 60% grubih čestica prema 40% finih čestica daje najnižu viskoznost. Uopće,



viskoznost čokolade se kontrolira dodavanjem kakao maslaca te površinskim aktivnim sastojcima (kao što je lecitin soje). Manja veličina čestica u čokoladi može poboljšati senzorska svojstva, plastičnu viskoznost, te povećanje granice tečenja. Razlog tome je povećanje površine čestica koje su u kontaktu s kakaovim maslacem. Mnogi čokoladni proizvodi imaju bimodalnu i trimodalnu raspodjelu veličine čestica. U bimodalnim distribucijama, minimumi se nalaze uglavnom na oko 15 - 25  $\mu\text{m}$ . Unatoč primjeni raspodjele veličine čestica u određivanju svojstava protoka suspenzija, nije jedini faktor koji utječe na reološka svojstva. Dakle, opća načela modificiranja viskoznosti promjenom veličine čestica zahtijevaju reviziju svojstava sastava i faktora sastava koji doprinose promjenama u fizičkim svojstvima, svojstvima tečenja i senzornom karakteru čokolade (Tehnologija hrane, 06.03.2017., URL).

#### **2.6.4. Reološka mjerenja kvalitete čokolade**

Čokolada se ne ponaša kao Nenevtonski fluid već pokazuje neidealno plastičnu reakciju, gdje se postepeno smicanje događa onda kada je vrijednost tečenja postigla određeni prag. Tekućine koje se ne ponašaju po Newtonovom zakonu (iako je ispunjen uvjet da su temperatura i tlak konstantni) nazivaju se nenevtonske tekućine. Viskoznost newtonovske tekućine kod određene temperature i tlaka je konstantna veličina, dok viskoznost nenevtonovskih tekućina kod određene temperature i tlaka nije stalna veličina, već se mijenja s promjenom brzine smicanja (gradijenta brzine –  $du / dy$ ), a kod nekih nenevtonovskih tekućina viskoznost ovisi, osim o brzini smicanja, još i o vremenu smicanja (gibanja) i obliku cijevi, odnosno kanala u kome se giba. Zbog toga ovisnost napona smicanja za nenevtonske tekućine nije pravac koji počinje iz koordinatnog početka već krivulja različitog oblika za pojedine tipove ovih tekućina. Kod plastičnih tekućina prag naprežanja ili granična vrijednost napona smicanja  $\tau_0$  javlja se zbog djelovanja između molekula tih sustava ili zbog međusobnog povezivanja koloidnih krutih čestica unutar tih sustava. Međusobno povezivanje koloidnih (krutih) čestica ovisi o disperznom sredstvu i o svojstvima čestica te njihovoj koncentraciji, a uzrokovano je Van der Walsovima i drugim silama. Tek kad se savladaju određene sile dolazi do tečenja, to se dogodi kad se postigne prag naprežanja odnosno granična vrijednost napona smicanja  $\tau\sigma$  (Anonymous\_5, 10.03.2017., URL).

#### **2.6.5. Sustavi (fluidi) čija svojstva ne ovise o vremenu smicanja**

Kod ovih sustava brzina smicanja je ovisna samo o lokalnom smičnom naprežanju.

$$\frac{du}{dy} = f(\tau)$$

U ovu skupinu spadaju ovi sustavi (tekućine):

Pseudoplastični sustavi kod kojih smično naprezanje mnogo brže raste pri nižim brzinama smicanja, nego pri višim, a taj odnos se obično opisuje izrazom koji se naziva Oswald – Reinerov zakon potencije :

$$\tau = \mu \frac{du}{dy} \text{ ili } \tau = K \cdot (\dot{\gamma})^n \quad (n < 1)$$

gdje je  $K$  = koeficijent konzistencije ( $\text{Pa} \cdot \text{s}^n$ ) i  $n$  = indeks tečenja. Viskoznost pseudoplastičnih tekućina određena je izrazom :  $\mu = K \cdot (\dot{\gamma})^{n-1}$ . U većini slučajeva ponašanje ovog tipa nenevtonskih fluida se pripisuje prisutstvu visokomolekularnih tvari u otopini ili dispergiranih čvrstih čestica u tekućoj fazi (suspencija). Primjeri pseudoplastičnih tekućina su: kondenzirano mlijeko, majoneza, senf, pire banane. Dilatantni sustavi su sustavi gdje pri povećanju brzine smicanja naglo raste smično naprezanje, odnosno viskoznost, tako da je otpor sustava mnogo veći pri većim brzinama nego pri manjim, a opisuju se istim izrazom kao i pseudoplastični, s tim da je  $n > 1$ . Primjer za ove sustave su koncentrirane suspenzije, kao što je 60 % suspenzija škroba u vodi. Iz navedenih izraza i primjera je vidljivo da je vrijednost indeksa tečenja ( $n$ ) karakterizira tip fluida. Za Newtonske fluida  $n = 1$ , za pseudoplastične  $n < 1$ , a za dilatantne  $n > 1$ . Na taj je način moguće odrediti da li je riječ o newtonskim ili nenevtonskim fluidu. Razlike između spomenuta dva tipa nenevtonskih fluida mogu se lako razumjeti uvođenjem pojma tzv. prividne viskoznosti. Za prividnu viskoznost ( $\mu_p$ ) odnos  $\tau/\dot{\gamma}$  nije konstantan već se mijenja brzinom smicanja. Prividnu viskoznost moguće je približno ocijeniti grubom (grafičkom) aproksimacijom (primjene) Newtonovog zakona na nenevtonske sustave. Na taj je način moguće utvrditi da se povećanjem brzine smicanja prividna viskoznost pseudoplastičnih tekućina smanjuje, a dilatantnih povećava (Lovrić, 2003).

Binghamski plastični sustavi su sustavi kod kojih je svojstveno da kretanje (tečenje) počinje tek kada je postignut određeni prag naprezanja  $\tau_0$ . U tom slučaju zakon potencije postaje:

$$\tau = \tau_0 + \mu_p \frac{du}{dy} \text{ ili } \tau = K \cdot \dot{\gamma} + \tau_0$$

Primjeri ovog tipa fluida su čokoladna masa, biljne masti i margarin. Navedeni izrazi opisuju idealno plastično tečenje ili binghamovsko tečenje, a odgovarajuće tvari u slučaju kada je naprezanje veće od  $\tau_0$ , pokazuju linearnu ovisnost smičnog naprezanja o brzini smicanja. Ispod vrijednosti ovog naprezanja plastični sustavi se ne dovode u gibanje, već se deformiraju, tj. promijene oblik poput čvrste plastične tvari. Po prestanku djelovanja sile ponovno poprime prvobitni oblik (Lovrić, 2003).

#### 2.6.6. Sustav (fluidi) čija svojstva ovise o vremenu smicanja

Kod ovih sustava smično naprezanje ne ovisi samo o brzini smicanja nego i o vremenu:

$$\frac{du}{dy} = f(t, \tau)$$

Tiksotropni su sustavi oni kod kojih unutarnji otpor ovisi o primijenjenom naprezanju, trajanju naprezanja i prethodnim deformacijama, pri čemu dolazi do narušavanja strukture, a viskoznost se smanjuje s trajanjem naprezanja. Kada prestane djelovanje naprezanja, dolazi do ponovnog uspostavljanja početne strukture i porasta viskoznosti. Mjerilo tiksotropnosti nekog fluida je površina tzv. tiksotropne petlje, kod koje uzlazna krivulja pokazuje početno stanje, kada struktura nije razorena, a silazna krivulja razoreno stanje, dok površina petlje predstavlja energiju potrebnu za razaranje tiksotropne strukture. Reopektički sustavi pokazuju suprotno ponašanje od tiksotropnih, tj. s vremenom naprezanja povećava se konzistencija. Ova pojava naziva se antitiksotropija: djelovanjem smicanja dolazi do porasta viskoznosti-konzistencije, a pri mirovanju dolazi do pada. Primjer navedenog ponašanja je tučeno vrhnje. Kod viskoelastičnih sustava pri primjeni (smičnog) naprezanja ovi sustavi pokazuju i elastično i plastično ponašanje. Međutim, od plastičnih fluida se razlikuju u tome, što se oba navedena svojstva javljaju istovremeno, s time, da nakon prestanka naprezanja, smicanje u materijalu u potpunosti ne prestaje. Viskoelastična svojstva pokazuju mnogi polutekući proizvodi, poput tijesta, neki sirevi i većina želiranih proizvoda. Na reološka svojstva prehrambenih proizvoda utječu brojni čimbenici. To su: kemijski sastav i njegove promjene tijekom proizvodnje i skladištenja; procesni uvjeti (temperatura, tlak); različite operacije i procesi (koncentriranje, toplinska obrada, obrada enzimima, smrzavanje, ekstrudiranje, homogenizacija, miješanje, emulgiranje i sl.) (Lovrić, 2003).

### 3. MATERJALI I METODE ISTRAŽIVANJA

#### 3.1. Definiranje zadatka

Cilj ovog rada bio je odrediti reološka svojstva u mliječnim čokoladama različitih proizvođača. Istraživanje utjecaja sastojaka na reološka svojstva koja su ispitana na sljedeće čokolade (Slika 13):

- a) Fina mliječna čokolada: šećer, punomasno mlijeko u prahu, kakaov maslac, kakaova masa, biljne masti (palmino ulje, shea), emulgator: sojin lecitin; aroma. Mliječna čokolada sadrži minimalno 25,6 % kakaovih dijelova i minimalno 21,5 % suhe tvari mlijeka.
- b) Kandi mliječna čokolada: šećer, kakaov maslac, obrano mlijeko u prahu, kakaova masa, sirutka u prahu, biljna mast (palmino ulje, shea), maslac, pasta lješnjaka, emulgator sojin lecitin, aroma. Mliječna čokolada sadrži minimalno 25 % kakaovih dijelova i minimalno 18 % suhe tvari mlijeka.
- c) K Plus mliječna čokolada: kondenzirano zaslađeno mlijeko (mlijeko, šećer, mliječni šećer), šećer, kakaov maslac, kakaova masa, punomasno mlijeko u prahu, vrhnje u prahu, mliječni maslac, emulgator E322 (sojin lecitin), prirodna aroma vanilije. Mliječna čokolada sadrži minimalno 30 % ukupne suhe tvari kakaovih dijelova i minimalno 21 % suhe tvari mlijeka.
- d) Dorina mliječna čokolada: šećer, kakaov maslac, obrano mlijeko u prahu, kakaova masa, sirutka u prahu (mlijeko), mliječna mast, emulgator sojin lecitin, aroma. Mliječna čokolada sadrži minimalno 27 % kakaovih dijelova i minimalno 19 % suhe tvari mlijeka.
- e) Milka mliječna čokolada: šećer, kakaov maslac, obrano mlijeko u prahu, kakaova masa, sirutka u prahu (iz mlijeka), mliječna mast, pasta lješnjaka, emulgatori (sojin lecitin, E476), aroma. Mliječna čokolada sadrži minimalno 30 % kakaovih dijelova.



Slika 13. Uzorci različitih vrsta mliječnih čokolada („Izvor :autor“)

### 3.2. Mjerenje reoloških svojstava

#### Aparatura

Mjerenje reoloških svojstava proučavanih uzoraka čokolada sa i bez emulgatora provedeno je primjenom rotacijskog viskozimetra, DIN Viscometer VT 550 Digital Rheometer, Thermo Haake (Njemačka), korištenjem mjernog tijela SV DIN (Slika 14). Viskozimetar je priključen na računalo te se njegovim radom upravlja preko software-a RheoWin koji se koristi i za obradu rezultata mjerenja. Prije provedbe mjerenja uzorci su otopljeni u laboratorijskoj čaši pri temperaturi od 50 °C. Potom su miješani u pri sobnoj temperaturi do spuštanja temperature na 40 °C. Pri istoj temperaturi provedeno je mjerenje povećanjem broja okretaja od 1 do 100 rpm. Svako mjerenje provedeno je u dvije paralele.



Slika 14. Rotacijski viskozimetar Thermo Haake VT 550 Digital Rheometer (Anonymous\_6, 16.03.2017. URL)

### 3.3. Obrada rezultata

Za izračunavanje reoloških parametara (plastična viskoznost i granica tečenja) korišten je model NCA/CMA Casson:

$$(1 + a) \sqrt{\tau} = 2\sqrt{\tau_0} + (1 + a) \sqrt{\mu D}$$

Gdje je:

$a$  = omjer vanjskog radijusa mjernog tijela (unutarnjeg cilindra) i unutarnjeg radijusa mjerne posude (vanjskog cilindra);

$\tau$  = napon smicanja (Pa) ili ( $\text{N/m}^2$ );

$\tau_0$  = granica tečenja (Pa);

$\mu$  = plastična viskoznost ( $\text{Pa}\cdot\text{s}$ );

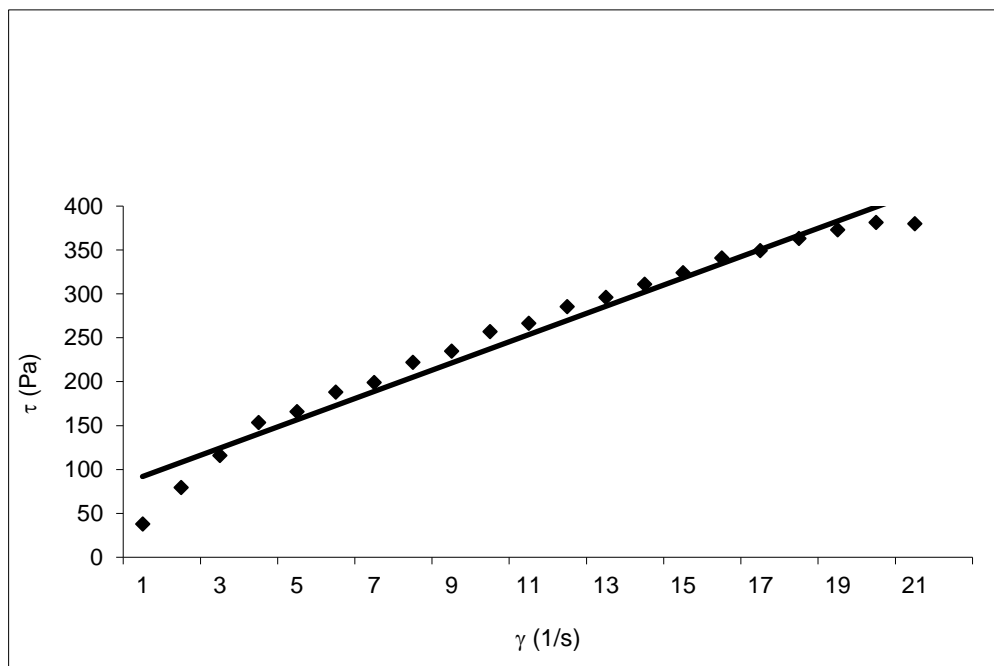
$D$  = brzina smicanja ( $\text{s}^{-1}$ ) ili ( $1/\text{s}$ ).

Ovaj model razvijen je iz osnovnog Cassonovog modela i to za primjenu za čokoladu, te su ga kao standardni model postavile National Confectioners Association (NCA) i Chocolate Manufacturers Association (CMA).

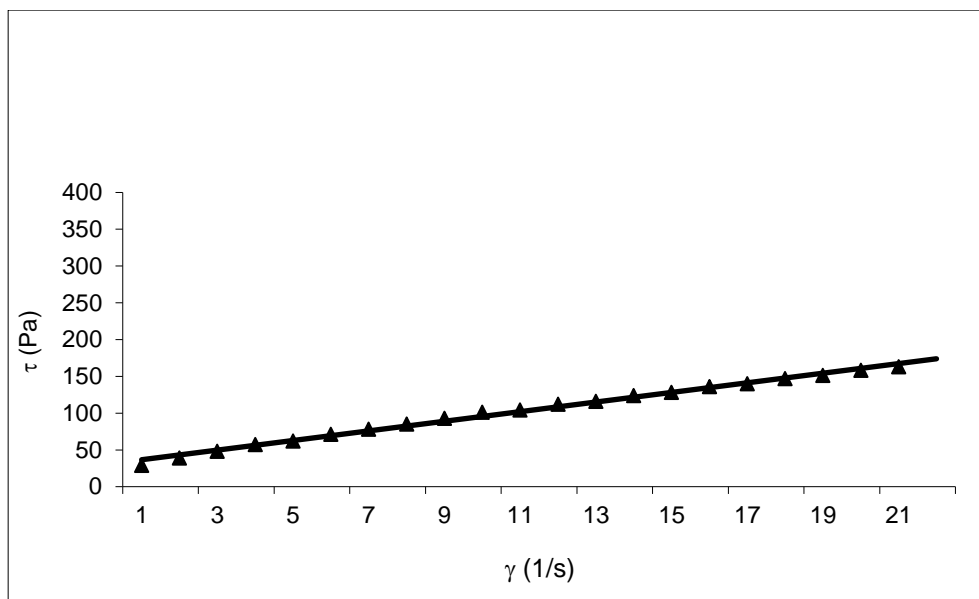
## 4. REZULTATI

Tablica 3. Rezultati mjerenja reoloških svojstava proučavanih čokolada

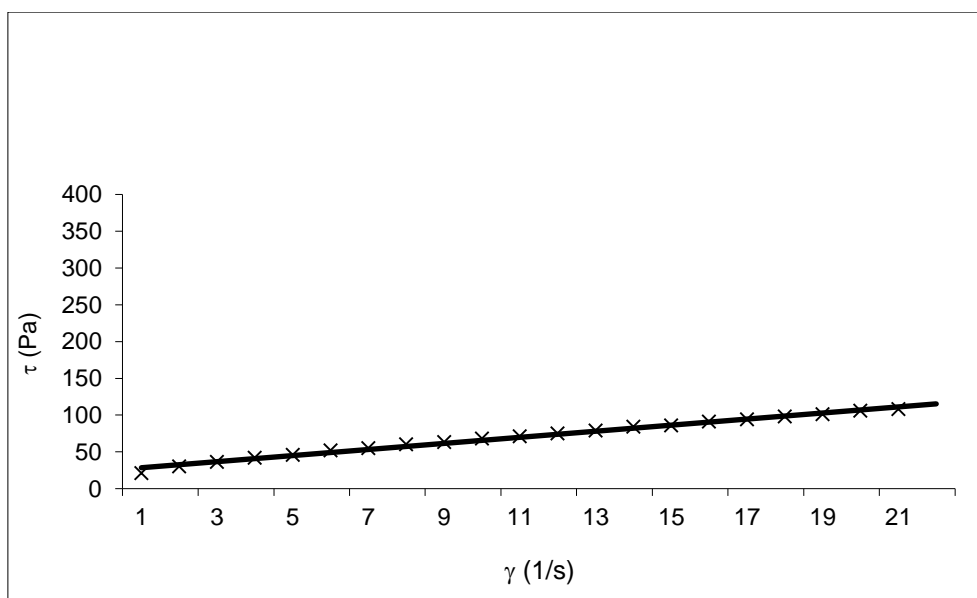
	plastična viskoznost $\mu$ (Pas)	granica tečenja $\tau_0$ (Pa)
Uzorak 1	10,24	2,026
Uzorak 2	9,574	1,571
Uzorak 3	1,038	6,127
Uzorak 4	5,172	3,347
Uzorak 5	26,88	2,906



Slika 15. Odnos između smičnog napreznja ( $\tau$ ) i brzine smicanja ( $\gamma$ ) uzorka mliječne čokolade 1. (mjerenja provedena pri 40 °C)

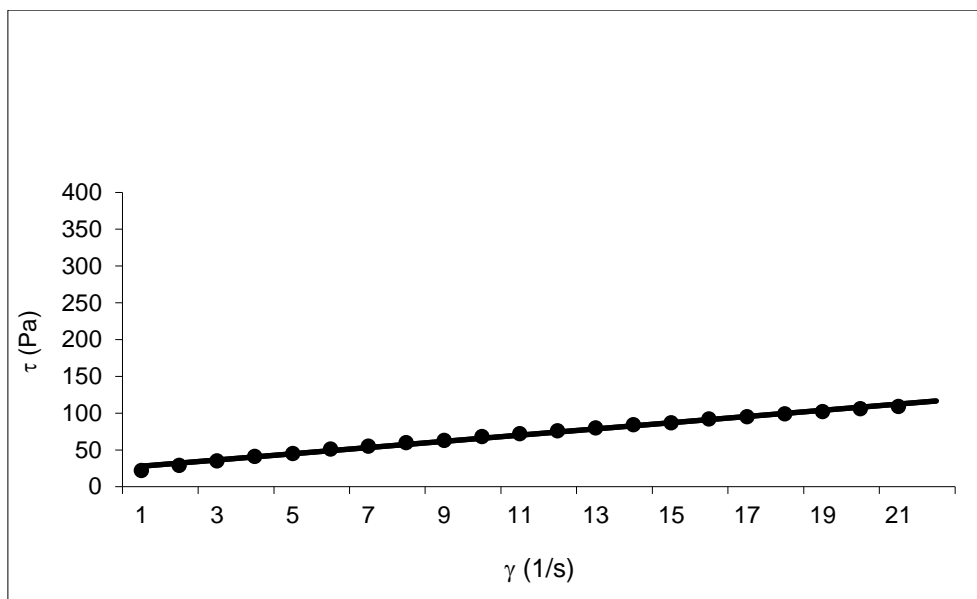


Slika 16. Odnos između smičnog napreznja ( $\tau$ ) i brzine smicanja ( $\gamma$ ) uzorka mliječne čokolade 2. (mjerjenja provedena pri 40 °C)

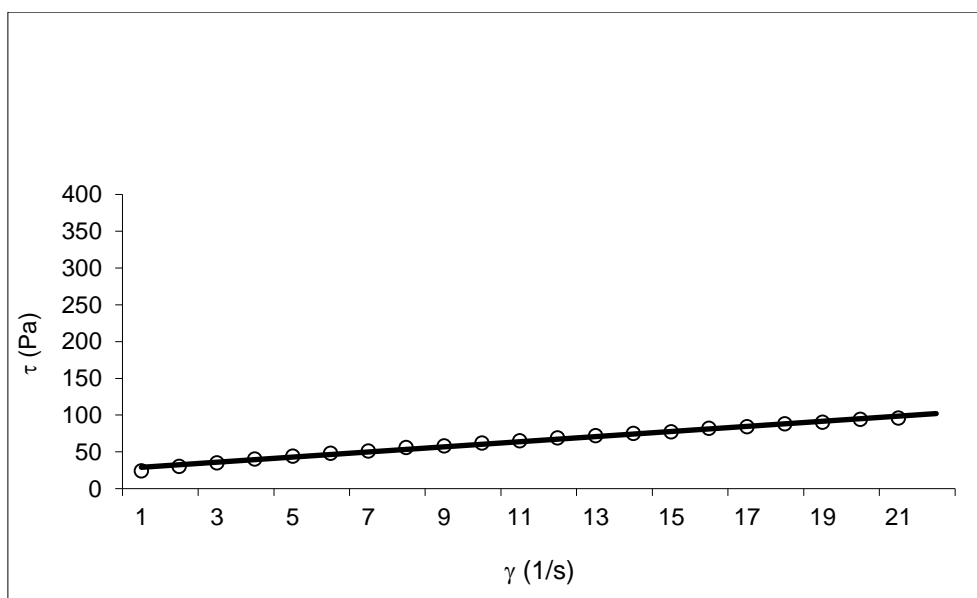


Slika 17. Odnos između smičnog napreznja ( $\tau$ ) i brzine smicanja ( $\gamma$ ) uzorka mliječne čokolade 3. (mjerjenja provedena pri 40 °C)





Slika 18. Odnos između smičnog napreznja ( $\tau$ ) i brzine smicanja ( $\gamma$ ) uzorka mliječne čokolade 4. (mjerjenja provedena pri 40 °C)



Slika 19. Odnos između smičnog napreznja ( $\tau$ ) i brzine smicanja ( $\gamma$ ) uzorka mliječne čokolade 5. (mjerjenja provedena pri 40 °C)

## 5. RASPRAVA

Rezultati istraživanja prikazani su u tablici 3 te na slikama 15 do 19. Reološka svojstva čokolade u bliskoj su vezi sa njenom mikrostrukturom koja, prije svega, ovisi od izabranih sastojaka i proizvodnog procesa. Može se zamijetiti da čokolada uzorak 3. ima najnižu plastičnu viskoznost, a uzorak 2. najnižu granicu tečenja (tablica 3). Razlog tome je sirovinski sastav čokolade. Uzorak čokolade 2, sadrži više različitih sirovina koje u sebi imaju znatan udio masti. Kao djelomična zamjena kakaovom maslacu je biljna mast, zatim prisutan je i mliječni maslac, te lješnjak koji sadrži oko 68 % masti. Prisutne masti tijekom procesa končiranja dobro su se povezale sa suhom tvari ostalih sirovina koje čine čokoladu. Poznato je da povezivanje masne i čvrste faza izravno utječe na reološka svojstva čokolade, a naročito na granicu tečenja. Uzorak čokolade 5, ima sličan sirovinski sastav kao i uzorak 2, ali ima viši udio kakaovih dijelova, a time i više bezmasne kakove suhe tvari, te na sadrži biljnu mast. Dobivena vrijednost granice tečenja je gotovo dvostruko veća (2,906 Pa) nego kod uzorka 2 (1,571 Pa). Dobiveni rezultati za uzorak 5 su dodatno zanimljivi zbog dobivene visoke vrijednosti za plastičnu viskoznost. Kao emulgatori korišteni su lecitin i poliglicerolpoliricenoat E476. Naime poznato je da E476 djeluje na snižavanje granice tečenja. Za pretpostaviti je da bi i granica tečenja uzorka 5, bila prilično viša da čokolada ne sadrži emulgator poliglicerolpoliricenoat. Uzorak 3, ima nižu plastičnu viskoznost nego granicu tečenja. Može se zamijetiti da navedeni uzorak ima visok udio suhe tvari+ i mlijeka, te da jedini od svih proučavanih uzoraka sadrži kondenzirano mlijeko, što se može povezati s dobivenim rezultatom. Na slikama 15 do 19 koje prikazuju odnos smičnog naprezanja i brzine smicanja može se zamijetiti da je najviša vrijednost smičnog naprezanja bila postignuta kod uzorka 1. Svi ostali uzorci pokazali su približno isti odnos između smičnog naprezanja i brzine smicanja.

## 6. ZAKLJUČAK

Na osnovu provedenih istraživanja i dobivenih rezultata o reološkim svojstvima mogu se izvesti sljedeći zaključci:

- Rezultati istraživanja pokazali su da vrste i svojstva sirovina imaju značajan utjecaj kako na reološka svojstva čokoladnih masa tako i na stabilnost čokolada
- Reoloških svojstava utječu i na konačnu kvalitetu gotovih čokolada
- Praćenjem reoloških svojstava sirovine, poluproizvoda i gotovih proizvoda moguće je utjecati na pojedine tehnološke parametre u smislu dobivanja proizvoda optimalne kvalitete.
- Kombiniranjem emulgatora ciljano se može utjecati na mogućnost primjene čokoladne mase, odnosno, utječe na kvalitetu i stabilnost proizvoda
- Čokolade koje sadrže emulgatore lecitin i poliglicerolpoliricenoat imaju nižu granicu tečenja, a višu viskoznost.

## 7. LITERATURA

### Knjige:

1. Goldoni,L.(2004) *Tehnologija konditorskih proizvoda-kakao i čokolada*, Zagreb: Kugler d.o.o.
2. Lovrić, T. (2003) *Procesi u prehrambenoj industriji s osnovama prehrambenog inženjerstva*, Zagreb:Hinus
3. Lelas V. (2006) *Prehrambeno-tehnološko inženjerstvo 1. Golden marketing - Tehnička knjiga*, Zagreb

### Pravilnici :

- a) Narodne novine (2007) *Pravilnik o ugušćenom (kondenziranom) mlijeku i mlijeku u prahu*. Zagreb: Narodne novine br. 80/07

### Znanstveni rad :

- b) Belščak-Cvitanović A. (2009), Mlijeko u prahu kao sirovina za proizvodnju mliječne čokolade. Hrvatski časopis za prehrambenu tehnologiju, biotehnologiju i nutricionizam

### Mrežne stranice :

- c) Tehnologija hrane (06.03.2017.)  
<http://www.tehnologijahrane.com/enciklopedija/cokolada>
- d) Moja Čokolada (06.03.2017.) (<http://www.mojacokolada.hr/novice/povijest-cokolade-n218>)
- e) Agrosmart (06.03.2017.) <http://www.agrosmart.net/vesti/cokolada-kakao-usana.html>
- f) Anonymous\_1 (06.03.2017.) <http://www.stvarukusa.rs/pojam/kakao>
- g) Wikipedija (10.03.2017) <https://hr.wikipedia.org/wiki/Tirozin>
- h) Anonymus\_2 (10.03.2017) <http://www.mojacokolada.hr/novice/put-od-kakao-zrna-do-tablice-tamne-cokolade-n205>

- i) Anonymous\_3 (10.03.2017.) <https://www.scribd.com/document/239779408/Kakao-skripta>
- j) Wikipedija (10.03.2017.) <https://hr.wikipedia.org/wiki/Triptofan>
- k) Wikipedija (10.03.2017.) <https://hr.wikipedia.org/wiki/Feniletilamin>
- l) Wikipedija (10.03.2017.) <https://de.wikipedia.org/wiki/Anandamid>
- m) Wikipedija (10.03.2017.) <https://hr.wikipedia.org/wiki/Histamin>
- n) Anonymus\_4(10.03.2017.) <http://documents.tips/documents/kemijski-sarm-cokolade.html>
- o) Anonymous\_5 (10.03.2017.)  
<https://www.scribd.com/doc/251109971/PREDAVANJA-Prehrambeno-in%C5%BEenjerstvo-20-12-2012-pdf>
- p) Anonymous\_6 (16.03.2017)  
<https://www.thermofisher.com/order/catalog/product/3620022>

## 8. POPIS TABLICA, SLIKA, ŠEMA, GRAFIKONA I KRATICA

Tablice:

- Tablica 1. Svojstva mlijeka u prahu i njihov utjecaj na svojstva čokolade
- Tablica 2. Odnos između kristala i temperature tališta na završni izgled čokolade
- Tablica 3. Rezultati mjerenja reoloških svojstava

Slike:

- Slika 1. Plod kakaovca ; kakaovo zrno nakon vađenja iz ploda; kakaovo zrno nakon fermentacije
- Slika 2. Uređaj za grubo usitnjavanje (predmljevenje)
- Slika 3. Uređaj za predmljevenje i fino mljevenje kakaovog loma
- Slika 4. Klasičan postupak izrade kakaove mase
- Slika 5. Uzdužna (valjčana) konča
- Slika 6. Triptofan
- Slika 7. Tirozin
- Slika 8. Feniletilamin
- Slika 9. Anadamid
- Slika 10. Histamin
- Slika 11. Ponašanje materijala prema djelovanju sile
- Slika 12. Svojstva Ne-newtonskih tekućina
- Slika 13. Uzorci različitih vrsta mliječnih čokolada
- Slika 14. Rotacijski viskozimetar Thermo Haake VT 550 Digital Rheometer
- Slika 15. Odnos između smičnog naprezanja ( $\tau$ ) i brzine smicanja ( $\gamma$ ) uzorka mliječne čokolade 1. (mjerenja provedena pri 40 °C)
- Slika 16. Odnos između smičnog naprezanja ( $\tau$ ) i brzine smicanja ( $\gamma$ ) uzorka mliječne čokolade 2. (mjerenja provedena pri 40 °C)
- Slika 17. Odnos između smičnog naprezanja ( $\tau$ ) i brzine smicanja ( $\gamma$ ) uzorka mliječne čokolade 3. (mjerenja provedena pri 40 °C)
- Slika 18. Odnos između smičnog naprezanja ( $\tau$ ) i brzine smicanja ( $\gamma$ ) uzorka mliječne čokolade 4. (mjerenja provedena pri 40 °C)
- Slika 19. Odnos između smičnog naprezanja ( $\tau$ ) i brzine smicanja ( $\gamma$ ) uzorka mliječne čokolade 5. (mjerenja provedena pri 40 °C)

## **IZJAVA O AUTORSTVU RADA**

Ja, **Kristina Lovrić**, pod punom moralnom, materijalnom i kaznenom odgovornošću, izjavljujem da sam isključivi autor završnog/diplomskog rada pod naslovom **Proučavanje granica tečenja i viskoznosti mliječnih čokolada**, te da u navedenom radu nisu na nedozvoljen način korišteni dijelovi tuđih radova.

U Požegi, \_\_\_\_\_ godine

Kristina Lovrić