

Vilniaus universiteto
Fizikos fakulteto
Cheminės fizikos institutas

Elzė Saldžiūnaitė

Maisto pramonėje naudojamų kristalinių riebalų rūgščių tyrimas rentgenostruktūrine
difraktometrine analize

Magistrinis darbas

Gyvybės ir cheminės fizikos
studijų programa, magistro 2 kursas

Studentė

Darbo vadovas

Instituto direktorius

Elzė Saldžiūnaitė

dr. Rokas Dobužinskas

prof. Valdas Šablinskas

Vilnius 2022

1. Literatūros apžvalga	4
1.1. Šokolado sudėtis	4
1.2. Kakavos sviestas	5
1.3. Polimorfinės medžiagos.....	8
1.4. Skirtingų šokolado polimorfinių kristalų tipų gardelių išsidėstymai.....	12
1.5. Riebalų temperavimas.....	13
1.6. Pagrindiniai temperavimo etapai	13
1.7. Skirtingi temperavimo metodai.....	16
1.8. Pridėtinių ingredientų poveikis šokolado kristalizacijai	16
1.9. Temperavimas pramoniniu būdu	16
1.10. Temperavimas namų sąlygomis arba mažose gamyklose	17
1.11. Polimorfinės formos ir jų skirtumai.....	18
2. Tyrimo metodika	18
2.1. Rentgeno spindulių difraktometras	22
2.2. Bragg-Brentano (BB) geometrija.....	23
2.3. Lygiagreto pluošto geometrija.....	24
2.4. Kuo skiriasi BB ir PB optikos.....	27
2.5. Tipinė šokolado rentgeno spindulių difraktograma	28
2.6. Kakavos sviesto dielektrinės savybės	29
3. Eksperimento ir rezultatų aptarimas	30
Rezultatai ir išvados:	36
Literatūra:	37
Santrauka.....	39
Summary	40

Įvadas

Gyvoje gamtoje išgaunamos riebalų rūgštys, kurios geba sudaryti kietas kristalines formas, šiuo metu plačiausiai pritaikomos maisto pramonėje – šokolado gamyboje. Šokoladas yra maisto produktas, gaunamas sudėtingu gamybos procesu, pradedant kakavos pupelių fermentacija ir džiovinimu, skrudimu, malimu ir sumaišymu su kitomis sudedamosiomis dalimis, pavyzdžiui, cukrumi; jis plačiai vartojamas visame pasaulyje, o jo savybės buvo plačiai ištirtos. Tai energinis maistas (iškart po suvartojimo suteikiantis organizmui energijos), daugiausia sudarytas iš riebalų ir angliavandenių. Šokolado vartojimas daro įvairų poveikį žmogaus sveikatai ir elgesiui, tad apie tai diskutuojama tiek fiziniu, tiek psichologiniu požiūriu: jis daro poveikį nuotaikai, kūnui, ypač širdies ir kraujagyslių sistemoms [1].

Kadangi šokoladas vartojamas visame pasaulyje, yra paklausus rinkoje, nuolat tiriama, kaip optimizuoti jo gamybos procesą ir gauti aukščiausios kokybės mišinius. Įvairiais metodais siekiama įvertinti šokolado kokybę ir (arba) kiekybiškai įvertinti konkrečius jį sudarančius junginius (kurie laikomi svarbiais galutinio produkto kokybei). Dažnai šokolado ir kakavos pupelių kokybė ir pagrindinės savybės yra tikrinamos spektroskopijos būdu, tačiau pastaruoju metu atrandama vis naujesnių metodų, pavyzdžiui, elektrinių savybių tyrimai.

Šokolado produktų kristališkumo tyrimams plačiai taikoma rentgeno spindulių difrakcija, ji naudojama nustatyti riebalų rūgščių polimorfizmui. Pirmasis tokio tipo rentgeno spindulių difrakcijos tyrimas atliktas 1966 metais [2]. Jo metu nustatytos šešios skirtingos šokolado polimorfinės formos.

Darbo užduotys:

1. Įsisavinti skirtingus kakavos sviesto ir šokolado temperavimo metodus - sėklinio kristalo ir kristalitų iniciacijos.
2. Sukurti ir sumontuoti temperavimo ir matavimo stendą veikti kakavos sviestą ir šokoladą aukštos įtampos elektriniu lauku.
3. Užregistruoti kakavos sviesto temperavimo grafikus, bandinius veikiant ir neveikiant elektriniu lauku.
4. Užregistruoti sutemperuoto kakavos sviesto rentgeno difraktogramas.
5. Aptarti paruoštų bandinių difraktogramas, įvertinti elektrinio lauko įtaką temperavimo procesui.

Darbo tikslas – sužinoti, kokia galima elektinio lauko įtaka šokolado temperavimo procesui.

1. Literatūros apžvalga

1.1. Šokolado sudėtis



1. 1 pav. Šokolado, sulaužyto gabaliukais, pavyzdys

Šokoladas – vienas dažniausiai naudojamų ingredientų įvairiuose konditeriniuose gaminiuose, jis yra pagaminamas iš fermentuotų skrudintų maltų kakavos pupelių. Dažniausiai šokoladas saldinamas cukrumi, taip pat maistiniame šokolade naudojamos kitos sudėtinės dalys, kaip kakavos sviestas, pieno milteliai ir kt. Dažnai vietoje kakavos riebalų dedami pigesni pakaitalai - konditeriniai taukai, palmių aliejus ir kt.

Skirtingas šokoladas skiriasi savo skoniu, sudėtimi. Pieninio šokolado gamyboje naudojami pieno milteliai. Juodasis šokoladas gaminamas be pieno. JAV juodoju šokoladu vadinamas šokoladas, kuriame yra 15 % sausųjų kakavos medžiagų. Europos sąjungoje juodajam šokoladui yra nustatytas minimalus 35 % sausųjų kakavos medžiagų kiekis. Šokoladas gali būti paskaninamas įvairiais priedais - riešutais, džiovintais vaisiais ar kt. Baltojo šokolado gamyboje naudojami kakavos riebalai, pienas ir cukraus milteliai.

Šokolado gamybos procesas paprastai turi keletą pagrindinių etapų:

1. Šokolado ingredientų (kakavos skysčio, cukraus, kakavos sviesto, pieno riebalų ir pieno miltelių) maišymas.
2. Ingredientų valymas, rafinavimas
3. Šokolado pastos gaminimas

4. Šokolado temperavimas
5. Šokolado liejimas ir formavimas
6. Šokolado gaminių aušinimas ir išėmimas iš formelių
7. Vyniojimas ir pakavimas.

Siekiamas produkto rezultatas – modernioj konditerijoje pageidaujama maloni, tolygi produktų tekstūra ir besiveliančio, lyg smėlio burnoje gromulavimo, pojūčio panaikinimas. Aukščiausios šokolado kategorijos gaminiai yra tamsus, pieniškas ir baltas šokoladai, kurios skiriasi savo kakavos kietųjų medžiagų, pieno riebalų ir kakavos sviesto koncentracija, kas suteikia skirtingą angliavandenių, riebalų ir baltymų koncentraciją.

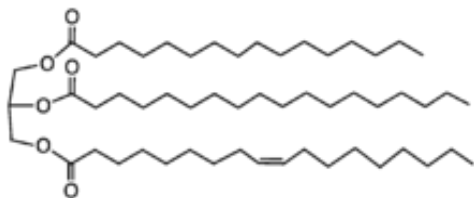
1.2. Kakavos sviestas



1. 2 pav. Kakavos sviesto gabaliukai

Kakavos sviestas yra pagrindinė šokolado sudedamoji dalis. Jį sudaro trys pagrindinės riebalų rūgštys – palmitino (P), stearino (S) ir oleino (O), kurios sudaro daugiau nei 95 % kakavos svieste esančių riebalų rūgščių. Riebalų rūgštys gali būti skirtingose glicerolio molekulės vietose. Pagrindinės kakavos sviesto riebalų rūgštys ir apytikslės jų proporcijos yra: oleino rūgštis (C 18:1, ~34,5 %) nesočioji riebalų rūgštis, turinti 18 anglies atomų ir vieną dvigubąjį ryšį, cheminė formulė $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_7\text{COOH}$, stearino rūgštis (C 18:0, 34,5 %) sočiųjų riebalų rūgštis, kurios sudėtyje yra 18 anglies atomus ir nei vieno dvigubo ryšio, cheminė formulė:

$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{16}\text{COOH}$, ir palmitino rūgštis (C 16:0, 26 %) sočioji riebalų rūgštis, kurios molekulėje yra 16 anglies atomų ir nei vieno dvigubo ryšio, cheminė formulė- $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{14}-\text{COOH}$. Kiekviena triacilglicerido (TAG) molekulė turės unikalią lydymosi temperatūrą ir polimorfinę struktūrą, susijusią su ta konkrečia kompozicija, kas yra svarbu šokolado gamyboje.



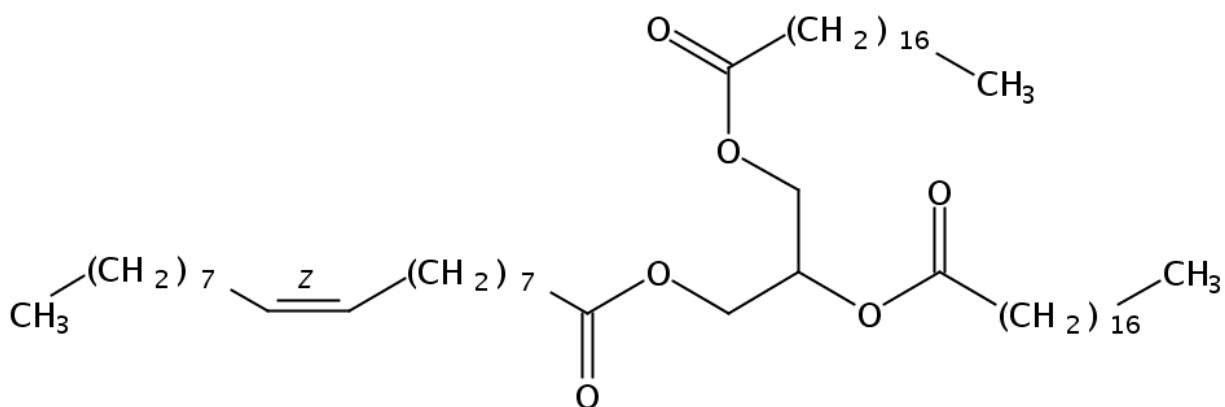
1. 3 pav. Pagrindinė kakavos sviesto sudedamoji dalis yra trigliceridai (riebalai), gaunami iš palmitino, stearino ir oleino rūgščių

1.1 lentelė. Kakavos sviestą sudarančios riebalų rūgštys

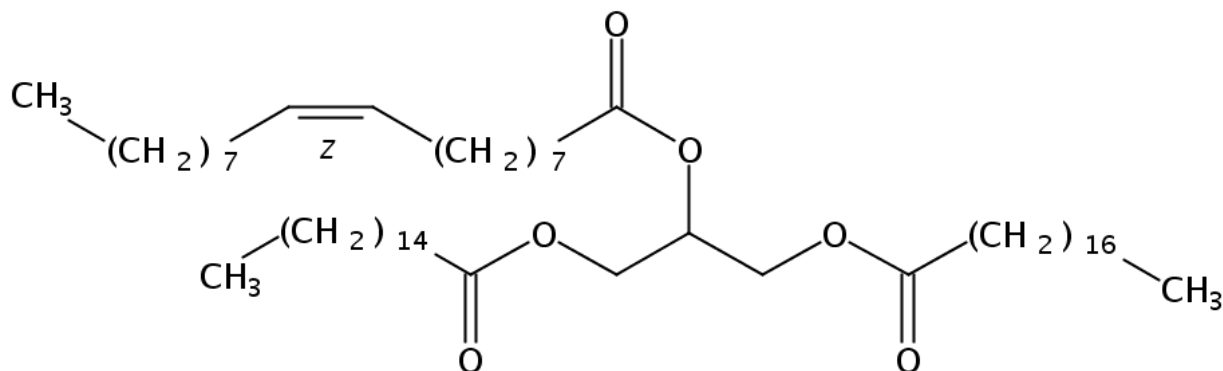
Palmitino rūgštis (C20:0)	1.0%	Palmitoleino rūgštis (C16:1)	0.3%
Linoleino rūgštis (C18:2)	3.2%	Stearino rūgštis (C18:0)	34.5%
Oleino rūgštis (C18:1)	34.5%	Kitos riebalų rūgštys	0.5%
Palmitino rūgštis (C16:0)	26.0%		

Nedidelė dalis, 1–2 % kakavos sviesto triacilgliceridų yra vien sočioji trigliceridai (SSS (sočiųjų — sočiųjų—sočiųjų rūgščių), ilgos grandinės trisotieji triacilgliceroliai, kur palmitino arba stearino yra pagrindiniai sočioji riebalai, esantys visose vietose) ir kurie tirpsta daug aukštesnėje temperatūroje nei kiti [18]. Atsižvelgiant į sudėtį, kambario temperatūroje TAG gali būti kietas arba skystas, todėl TAG sudėtis yra vienas iš pagrindinių veiksnių, lemiančių šokolado tekstūrą ir atsparumą riebalų žydėjimui. Didelis nesočiųjų riebalų rūgščių kiekis kakavos svieste produktą padaro minkštesnį, kuris lengviau tirpsta, tačiau kakavos sviestas, kuriame yra daug sočiųjų riebalų rūgščių, daro šokoladą kietesnį. Šokoladuose iš išlydytos masės pirmiausia pradeda kristalizuotis ilgos grandinės triacilgliceroliai (SSS). Šie triacilgliceroliai neprideda prie

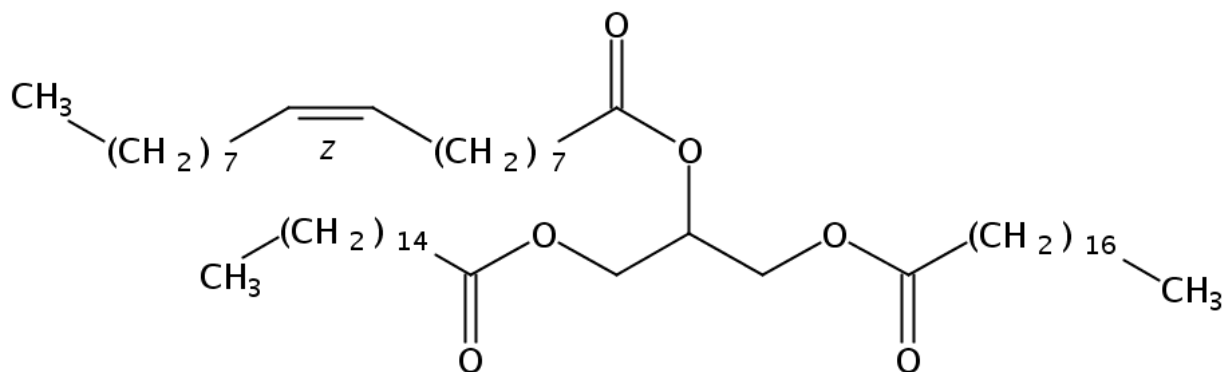
galutinio produkto savybių. Tačiau jie padidina temperuoto šokolado klampumą, nes dėl jų kristalizacijos šokolade sumažėja skystų riebalų kiekis. Po to SOS (sočiųjų – oleino – sočiųjų rūgštys) triacilgliceroliai (kakavos svieste StOSt (stearino – oleino – stearino), POSt (palmitino – oleino – stearino), ir POP (palmitino – oleino – palmitino)) pradeda kristalizuotis. Šie triacilgliceroliai pradeda šokolado temperavimo procesą, suteikdami sėklinių kristalų, reikalingiems polimorfiniams kristalams susidaryti, todėl šokolado masė bus polimorfiškai stabili. Antrajame etape gali pradėti kristalizuotis asimetrinė SOS (sočiųjų – oleino –sočiųjų rūgščių) triacilglicerolių forma – SSO (sočiųjų – sočiųjų – oleino rūgščių) grupė. SOS kristalai lemia šokolado tekstūrą ir atsparumą riebalų žydėjimui.



1. 4 pav. Stearino-oleino-stearino riebalų rūgščių cheminė formulė



1. 5 pav. Palmitino-oleino-stearino riebalų rūgščių cheminė formulė



1. 6 pav. Palmitino-oleino-stearino riebalų rūgščių cheminė formulė

Riebalų kristalų tinklai susidaro iš šakotų, tarpusavyje susijusių dalelių, kurios sukuria trimatį tinklą, o tuštumos užpildomos skystais riebalais. Šie kristalai agreguojasi ir sudaro grupes. Klasteriai toliau sąveikauja tarpusavyje, kad sukurtų didesnes grupes ir galiausiai suformuotų trimačius tinklus. Susidariusi kristalinė struktūra yra atsakinga už skirtingas produkto savybes. Pavyzdžiui, kakavos sviesto kristalinė struktūra ne tik įtakoja šokolado blizgesį ir stabilumą, bet ir yra atsakinga už šokolado tekstūrą.

1.3. Polimorfinės medžiagos

Yra medžiagų, kurios kietajame būvyje turi kelias kristalinės struktūros formas, stabilias skirtinguose slėgiuose ir temperatūrose. Tokias struktūras vadiname *polimorfinėmis formomis arba modifikacijomis*. Polimorfinės modifikacijos žymimos graikiškomis raidėmis: modifikacija stabili normalioje ir žemesnėse temperatūrose žymima α , modifikacijos stabilios aukštesnėse temperatūrose žymimos β , γ ir t.t. Perėjimas iš vienos modifikacijos į kitą vadinamas *polimorfiniu virsmu*. Fazių pastovumą lemia jų laisvoji energija ir išorinės sąlygos, kurioms kintant vyksta fazinis virsmas. Polimorfiniai virsmai - tai pirmos rūšies faziniai virsmai. Jų metu arba išskiriama arba absorbuojama energija, šuoliškai keičiasi kristalo vidinė energija ir entropija, ir tos kristalo fizikinės savybės, kurios priklauso nuo atomų išsidėstymo struktūroje: tankis, šiluminis ir elektrinis laidumas, savoji šiluminė talpa ir kt. Nors kiekviena polimorfinė medžiaga turi savo slėgio ir temperatūrinius intervalus, kuriuose ji yra stabili, bet daugelis modifikacijų gana ilgai

egzistuoja ir ne savo parametrų ribose, t.y. būdamos nestabilios būsenos, tačiau menkas sutrenkimas ar mechaninis pažeidimas, nestabilioje būsenoje esančią medžiagą šuoliškai perkelia į naują - stabilią būseną. Kadangi fazinis virsmas dažnai susijęs su ryšio tipo pakitimu, tai kartu vyksta ir tūrio pakitimas, dėl ko gaminys gali suirti. Skirtingos kakavos sviesto kristalinės būsenos buvo plačiai ištirtos ir, remiantis duomenimis, nustatyta kad yra šešios [10] arba penkios [11] skirtingos polimorfines formos. Skirtingas polimorfines formas galima nustatyti naudojant rentgeno spindulių difrakciją (XRD). Jas galima apibendrinti taip ($1 \text{ \AA} = 10^{-10}$ metro):

- I forma (γ) yra nestabiliausia polimorfinė forma, kurios lydymosi temperatūra yra maždaug $14 \text{ }^\circ\text{C}$ ir XRD difraktograma rodo labai stiprią smailę ties $4,18 \text{ \AA}$.

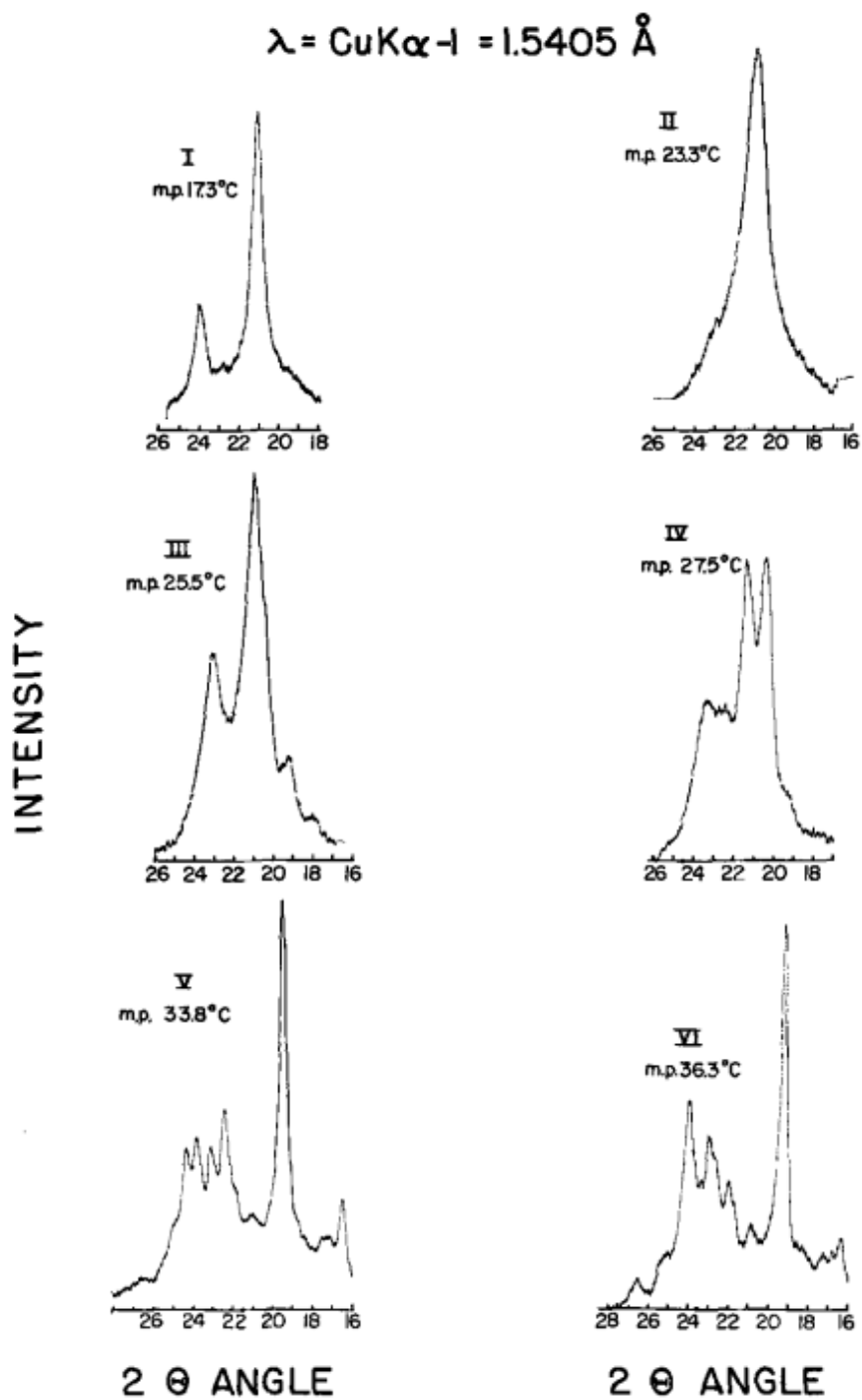
- II forma (α) lydosi maždaug $20 \text{ }^\circ\text{C}$ temperatūroje ir XRD difraktograma rodo labai stiprią smailę ties $4,20 \text{ \AA}$.

- III forma (β'_1) yra polimorfinė forma, kuris, kaip manoma, yra mišinys II ir IV formos [19, 20] ir lydosi maždaug $22 \text{ }^\circ\text{C}$ temperatūroje XRD difraktogramoje matysime labai stiprią smailę ties $4,20 \text{ \AA}$.

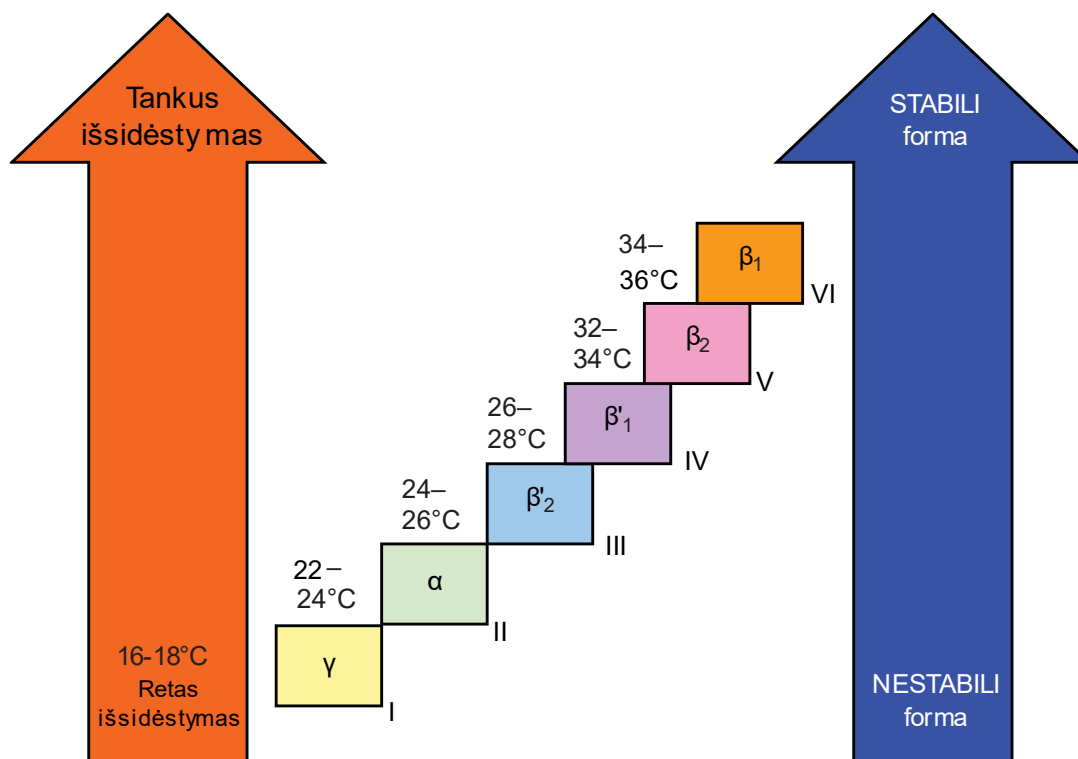
- IV forma (β'_2) tirpsta maždaug $24 \text{ }^\circ\text{C}$ temperatūroje ir XRD difraktogramoje matysime dvi stiprias smailes ties $4,13$ ir $4,32 \text{ \AA}$.

- V (β_1) forma lydosi maždaug $30 \text{ }^\circ\text{C}$ temperatūroje ir XRD difraktogramoje matysime labai stiprią smailę ties $4,58 \text{ \AA}$.

- VI (β_2) forma lydosi maždaug $32 \text{ }^\circ\text{C}$ temperatūroje ir XRD difraktogramoje matysime labai stiprią smailę ties $4,59 \text{ \AA}$, jos difraktograma nuo V formos skiriasi tik vidutinio intensyvumo smailės nebuvimu ties $3,75 \text{ \AA}$.



1. 7 pav. 1966 m. matuotos pirmosios šokoladų difraktogramos, parodančios skirtingus jų kristalinius būvius.



1. 8 pav. Polimorfiniai kristalinių riebalų išdėstymai

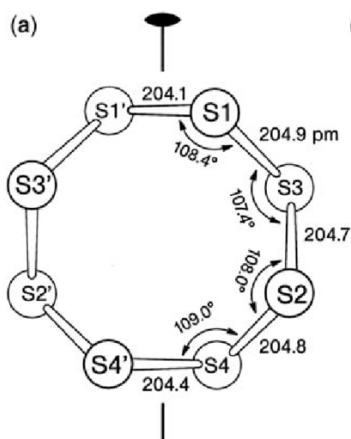
Yra du polimorfinio elgesio tipai- monotropinis ir enantiotropinis [14]. Jų termodinaminėse savybėse yra esminių skirtumų. Monotropiniu būdu kristalinis perėjimas įvyks tik iš mažiau stabilių formų, kurių lydymosi temperatūra mažesnė, į stabilesnę su aukštesnio lydymosi temperatūra. Tačiau enantiotropiniame polimorfizme kiekvienas kristalas turi tam tikrą stabilumo diapazoną. Priklausomai nuo situacijos, kristalinė modifikacija gali vykti bet kuria kryptimi, kad susidarytų stabili kristalinė forma, arba atvirkščiai. Kakavos sviestas pasižymi monotropiniu polimorfizmu.

Monotropinio polimorfizmo pavyzdys maisto pramonėje yra šokolado temperavimas. Mažiausiai stabilios formos pirmiausia kristalizuojasi ir laikui bėgant virsta stabilesniais polimorfais (1.5 pav.). Tačiau įprastomis aplinkybėmis visi polimorfai gali būti tiesiogiai kristalizuojami iš išlydyto kakavos sviesto, išskyrus β_2 .

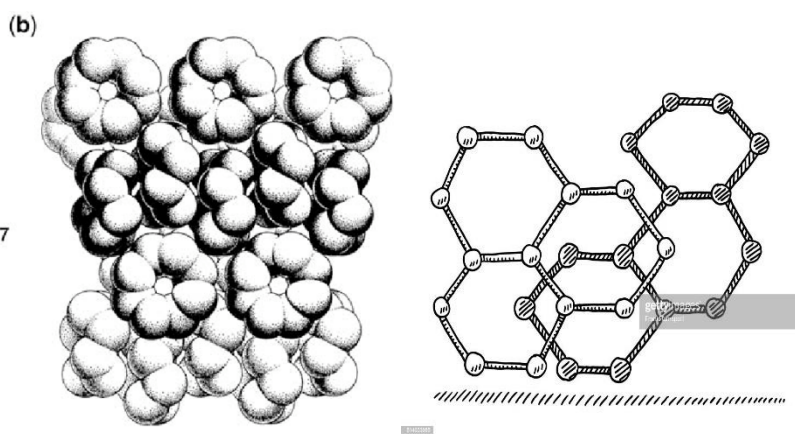
1.4. Skirtingų šokolado polimorfinių kristalų tipų gardelių išsidėstymai

Nestabiliose polimorfinėse formose (γ ir α) riebalų rūgštys turi vertikalią (nulinio laipsnių kampo pasvirimo) struktūrą, o molekulės yra atsitiktinai išsidėsčiusios šešiakampio forma. Riebalų rūgščių grandinės yra vertikalios metilo galinės grupės atžvilgiu. Minėti polimorfai yra mažiausiai stabilūs kristalai ir turi žemiausią lydymosi temperatūrą, lydymosi entalpiją ir tankį. β'_2 ir β'_1 polimorfai yra ortorombinio išsidėstymo. Kristalų tinkle grandinės išsidėsčiusios banguotai su tam tikrais kampais. Dėl šios priežasties kristalai yra stabilesni, jų lydymosi temperatūra yra aukštesnė nei šešiakampio išdėstymo. β_2 ir β_1 polimorfai turi riebalų rūgštis, išsidėsčiusias lygiagrečiai viena su kita triklininėje formoje. Šie polimorfai paprastai yra stabiliausi ir turi aukščiausią lydymosi temperatūrą, lydymosi entalpiją ir tankį. Kitaip tariant, β' formos dažniausiai randamos sferulituose su adatiniu išdėstymu, o β formos yra labiau panašios į plokšteles ir gali būti patalpintos keliais sluoksniais. Termodinaminės savybės veikia polimorfai, atsirandantys dėl molekulinės sudėties ir kristalų grandininio sandarumo.

TAG cheminė sudėtis, emulsiklių kiekis, pieno riebalų ir bet kokių kitų esančių riebalų kiekis turi didelę įtaką kakavos sviesto kristalizacijos kinetikai [16]. Tai turi įtakos kristalų tinklo formavimuisi ir lemia šokolado kokybę. Tai svarbu šokolado pramonėje ir turi įtakos proceso kontrolei bei galutinėms kokybinėms charakteristikoms. Įvairūs veiksniai turi įtakos polimorfino perėjimo greičiui, įskaitant apdorojimo sąlygas, riebalų sudėtį, genetinę kakavos sviesto kilmę, augimo vietą, klimato ir dirvožemio sąlygas.



1. 9 pav. a) Ortorombinis molekulių kampinis atvaizdavimas
b) Ortorombinis molekulių išdėstymas erdvėje



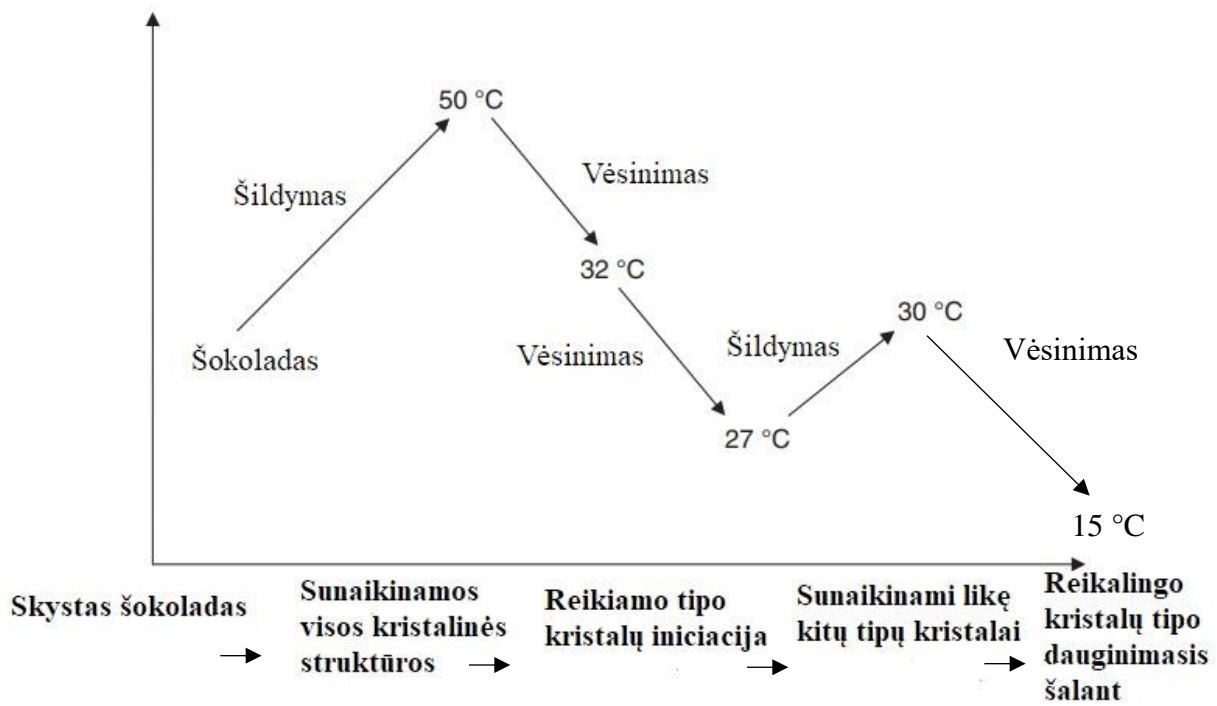
1. 10 pav. Šešiakampės molekulių išdėstymas erdvėje

1.5. Riebalų temperavimas

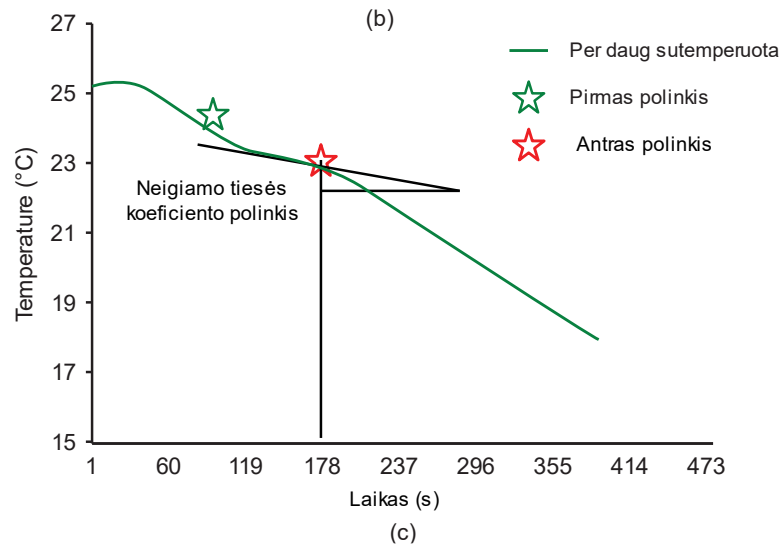
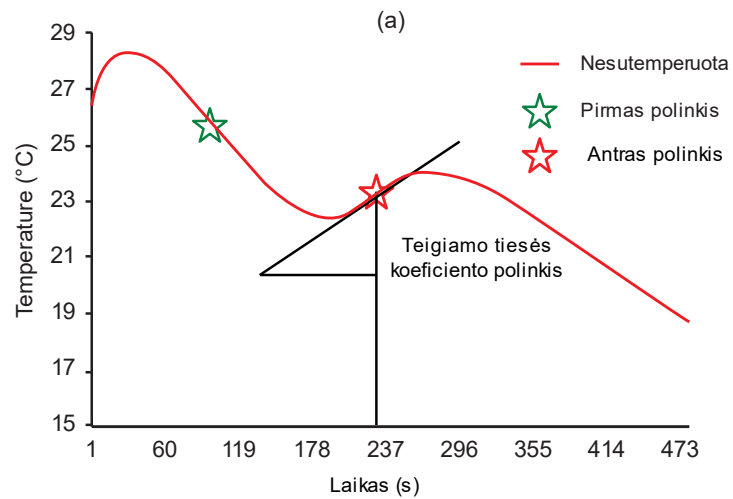
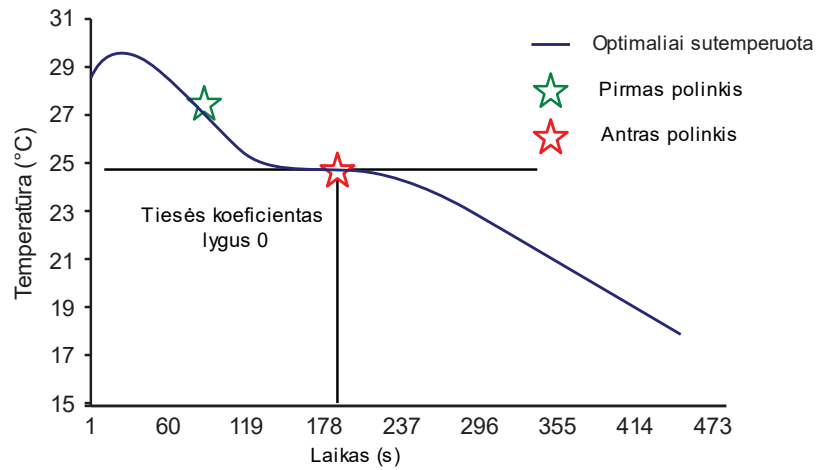
Temperavimas yra procesas, kai riebalai yra paruošiami kristalizacijai, kurio metu šokoladas yra laikomas tam tikrose temperatūrose, kad būtų paskatinta kakavos sviesto kristalizacija termodinamiškai stabilioje polimorfinej formoj. Gaminant kokybišką šokoladą, temperavimas naudojamas išgauti stabilios V formos (β_2) kakavos sviestą, kurio lydymosi temperatūra 32–34 °C, nes tai suteikia šokoladui gerą formą, norimą spalvą, blizgesį, gerą lūžimą, kietumą, geresnę svorio kontrolę, atsparumą karščiui ir pailgina produkto galiojimo laiką. Temperavimo procesas apima nedidelės dalies triacilgliceridų išankstinį kristalizavimąsi, kai kristalai, susitelkę į vieną vietą, sudaro reikalingos polimorfines formas branduolius (iš viso 1–3 %), kad likęs lipidus galėtų atpažinti reikiamą kristalinę formą ir joje nusistovėti. Galutinė kristalų polimorfine forma labai priklauso nuo temperatūrinio temperavimo proceso, kuriuo buvo paveikta medžiaga. Tada temperuotas šokoladas dedamas į formeles ir atšaldomas.

1.6. Pagrindiniai temperavimo etapai

Temperavimas susideda iš keturių pagrindinių etapų: šokolado lydymas iki visiško jį sudariusių kristalų išnykimo (esant 50°C), aušinimas iki kristalizacijos (esant 32°C), kristalizacija (esant 27°C), bet kokių nestabilių kristalų pavertimas reikiamais stabiliais kristalais vėl šildant bandinį (esant 29 - 32°C), šokolado kristalizavimas (esant 15°C). Temperavimo procesas priklauso nuo šokolado receptūros, įrangos ir galutinio tikslo, kurioj polimorfinej formoj norima šokoladą sutemperuoti, kad šokolada nebūtų per daug ar per mažai sutemperuotas.



1. 11 pav. Pagrindiniai temperavimo etapai



1. 12 pav. Temperatūrinės kreivės, vaizduojančios: a) teisingai sutemperuotą šokoladą, b) nepakankamai sutemperuotą šokoladą, c) per daug sutemperuotą šokoladą

1.7. Skirtingi temperavimo metodai

Didžiulis naujų technologijų augimas, vartotojų pasitenkinimas esama šokolado kokybe ir jų ateities norai bei lūkesčiai, pasaulinis pramonės mastas ir reklama yra veiksniai, kurie turi įtakos šokolado rinkai. Išankstinė kristalizacija yra sudėtingas procesas, o temperavimo sąlygas sunku kontroliuoti didelės apimties gamyboje. Įprastas temperavimas namų arba mažų gamyklėlių sąlygomis yra brangus dėl didelių energijos sąnaudų ir reikalauja daug vietos. Mažose gamybos įmonėse išankstinės kristalizacijos efektyvumą ir kokybę lemia personalo profesionalumas ir gamybos techniko patirtis. Tačiau šiuo būdu standartizuotos gamybos gali ir nepavykti pasiekti. Dėl to šiandien rinkoje yra gaminama nebrangi serijinė įranga. Tačiau serijiniai procesai lemia apdoravimo neefektyvumą, padidina energijos sąnaudas ir ilgina apdoravimo laiką.

1.8. Pridėtinių ingredientų poveikis šokolado kristalizacijai

Į gaminamą šokoladą pridėjus priedų, tokių kaip alternatyvūs birūs saldikliai, alternatyvūs riebalai ir emulsikliai, bioaktyvūs komponentai, cukrus, kakavos dalelės ir kt. daromas poveikis kakavos sviesto temperavimo elgsenai. Pridėjus cukraus dalelių, susidaro žemesnės lydymosi temperatūros polimorfiniai kristalai. Teigiama, kad cukrus veikia kaip nevienalytė (heterogeninė) branduolių formavimo priemonė, pailginanti kakavos sviesto kristalų branduolių susidarymą ir augimą, kai pašaliniai paviršiai veikia kaip kristalizacijos branduolių susidarymo vietos. Lecitino pridėjimas turi įtakos kakavos sviesto kristalizacijos kinetikai, jis siek tiek sulėtina indukcijos laiką, palyginus su kakavos sviesto ir cukraus mišiniu. Lecitinas, dengiantis cukraus kristalus, suteikia silpnesnį paviršių heterogeniniam branduolių susidarymui. Dėl šių priežasčių, siekiant paskatinti šokolado kristalizaciją, kaip alternatyvą įprastiniam temperavimo procesui, gali būti naudojami nauji metodai.

1.9. Temperavimas pramoniniu būdu

Pramoninėje šokolado gamyboje kakavos sviesto (vieno arba šokolado) kristalizacija susideda iš dviejų etapų: išankstinė kristalizacija temperuojant, kad susidarytų sėkliniai kristalai,

ir antrinė kristalizacija aušinant, kad sėkliniai kristalai išaugtų. Jei taikomas tinkamas temperavimas arba išankstinė kristalizacija, temperavimo būdu gautų β V kristalų dalis yra maždaug 1–3%, o aušinant - apie 45–60%. Kristalizacija baigiama pagaminto saldumyno saugojimo, laikymo metu, kai β_2 modifikacijos kristalų lygis padidėja iki 60–80%.

1.10. Temperavimas namų sąlygomis arba mažose gamyklose

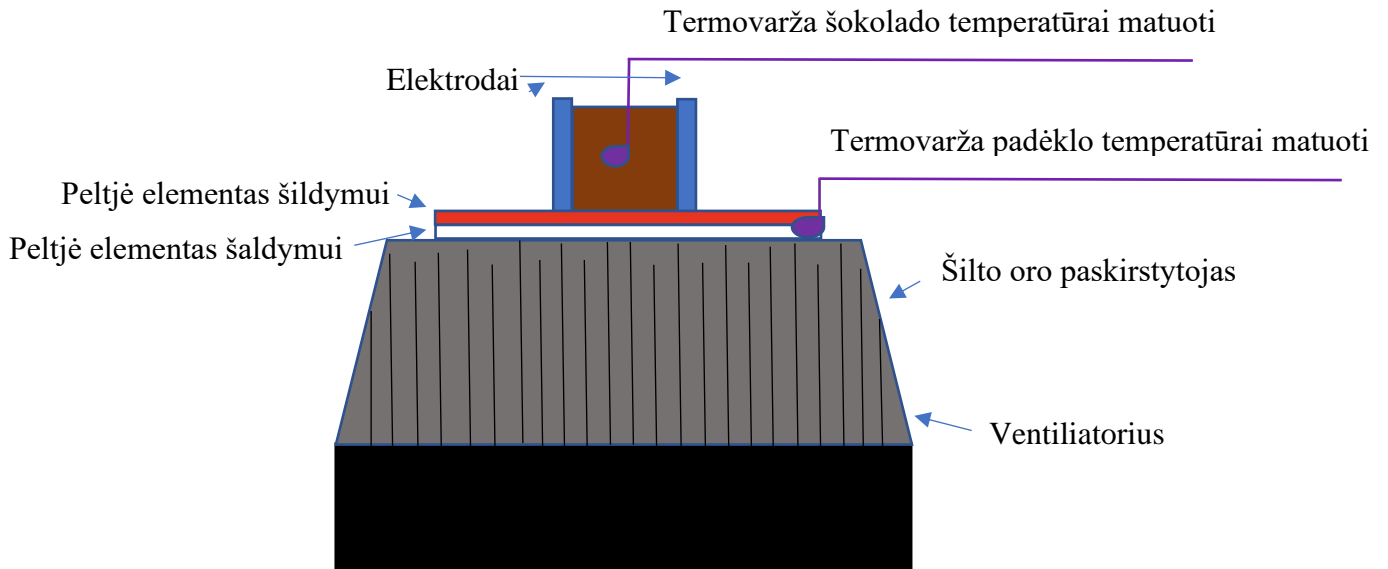
Jei šokoladas atšaldomas iki 34°C ir lėtai maišomas, galiausiai atsiras V formos kristalų ir po ilgo laiko, greičiausiai dienų, kristalų pasidaugins tiek, kad pasklis po visą likusį šokoladą. [17]. Tai reiškia, kad jei šokoladas yra staiga atvėsintas, bus pakankamai kristalų, kad susidarytų branduoliai, aplink kuriuos sustings likę, to paties kristalo tipo, riebalai. Tačiau tai nepraktiška šokolado pramonei, kur dažnai pagaminama kelios tonos šokolado per valandą. Vadinasi, reikia kito temperavimo metodo.

Mažiems šokolado kiekiams galima pridėti mažų anksčiau pagaminto šokolado gabaliukų. Čia keli procentai tarkuoto kieto šokolado yra dedama į skystą šokoladą, kuris prieš tai buvo atšaldytas iki maždaug 30°C. Tokiu būdu dažnai siūloma pasigaminti šokoladą namuose, kai recepte yra kakavos sviesto. (Daugelis šokoladinių gaminių riebalų iš tikrųjų yra junginiai, kuriuose yra kitų riebalų, ne tik kakavos sviestas. Šie riebalai sukietėja tik vienoje kristalinėje formoje, todėl temperavimas nėra reikalingas). Neseniai buvo sukurtas būdas gaminti mažus kakavos sviesto kristalus purškiamuoju atšaldymu. Kai tik kristalai transformuojasi į VI formą, jie naudojami šokoladui temperuoti. Greitis, kai šokolade esantys riebalai pradeda kristalizuotis, priklauso ne tik nuo temperatūros, bet ir nuo šokolado maišymo greičio. Taip yra dėl to, kad riebalai sukietėja, jei juose yra bet koks sėklinis kristalas. Todėl sėkla turi būti tinkamo tipo ir gerai paskirstyti šokolade. Dideli kristalai turės daug mažesnę poveikį nei toks pat kiekis kietų riebalų mažuose kristaluose, kurie tolygiai sumaišomi šokolade. Be to, šiluma ir energija padidina nestabilių kristalų virstimo stabiliais greitį. Naudojant itin didelius maišymo greičius kakavos sviestas gali susikristalizuoti per 30 sekundžių, o ne per kelias valandas ar dienas. Tačiau jei per didelis maišymo greitis sugeneruos per daug šilumos, tai ne padės greičiau susidaryti V formos kristalams, bet visiškai ištirpina visus kristalus.

1.11. Polimorfinės formos ir jų skirtumai

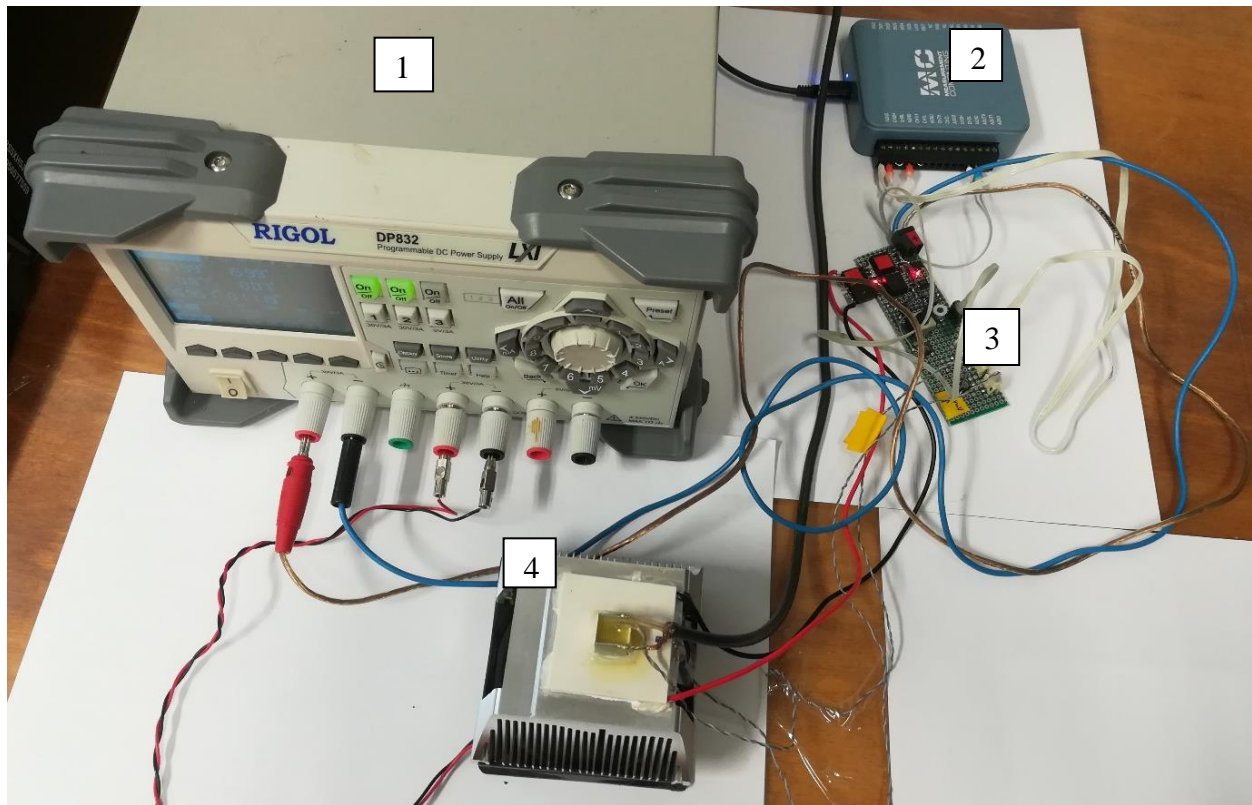
I polimorfinė forma yra nestabili kambario sąlygomis ir joje esantys gaminiai lydosi maždaug 17°C temperatūroje, todėl ji yra naudojama tik, pavyzdžiui, padengti valgomųjų ledų glajaus sluoksnį. Ji greitai keičiasi į II formą, kuri savo ruožtu transformuojasi, nors ir lėčiau, į III ir IV formas. Jei skystas šokoladas maždaug 30°C temperatūros, šiaip naudojamas tipiškam konditerijos gaminiui gaminti, per maždaug ketvirtį valandos atvėsinaamas oro sraute maždaug 13°C temperatūroje, tai daugiausiai susidarys IV formos kristalų, nebent yra patekę kokios nors kitos formos šokolado kristalas. IV forma yra gana minkšta, todėl šokoladas neturės jokio spragtelėjimo jį laužant. Bet ji per kelias dienas transformuosis į V polimorfinę formą.

2. Tyrimo metodika



2. 1 pav. Principinė eksperimento schema





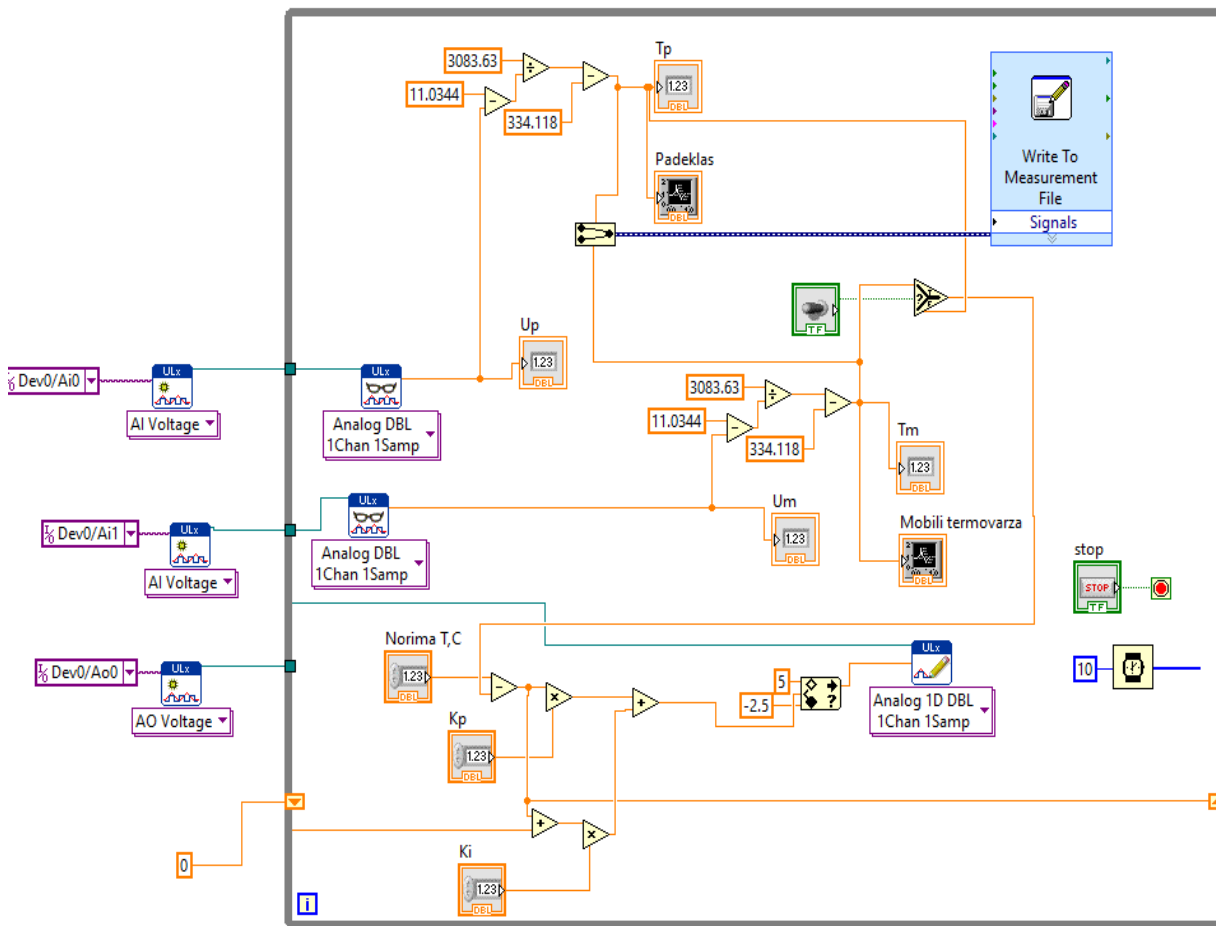
2.2 pav. Eksperimento schema

Kadangi šokolado ar kakavos sviesto temperavimo procese reikalinga iš pradžių bandinį šildyti, tada šaldyti, paskui vėl šildyti ir darkart šaldyti. Ir, norint gauti reikiamą polimorfinę formą, temperatūros, kuriose laikomas bandinys, turi būti tikslios ir prietaisai turi gebėti palaikyti tą tikslią temperatūrą kurį laiką, todėl procesas reikalauja tikslios, specifinės įrangos. Tad buvo ieškoma optimaliausio sprendimo- kad ant įrenginio, ant kurio iš pradžių kakavos sviestas ar šokoladas bus šildomas, vėliau būtų galima tą patį bandinį šaldyti, nenutraukiant temperavimo proceso eigos. Tam pasinaudota Peltjė prietaisu, kuris geba, priklausomai nuo srovės krypties, bandinį šildyti ar šaldyti.

Eksperimente naudojami prietaisai: (1) įtampos šaltinis Rigol DP 832, iš pradžių naudotas standartinis sovietų gamybos Peltjė prietaisas OTH-163, tačiau jo radiatorius pasirodė neefektyvus, nes šaldant energija, kuri sunaudojama šaldymui ir prietaise išsiskiria šilumos pavidalu, radiatoriaus nebuvo teisingai nukreipiama į šoną, bet šildančiai veikdavo bandinį, taip pat pats Peltjė elementas buvo neefektyvus. Tad jis buvo pakeistas į standartinį Peltjė prietaisą (4)

su moduliatoriumi (2) (Dizainas – dr. Mindaugo Viliūno) automatiškai moduliuojantį srovės kryptį ir srovės stiprį, nuo to keičiantis temperatūrai- jai didėjant arba mažėjant- priklausomai nuo bandymui reikalingų sąlygų - šildymo ar šaldymo. Prie jo buvo prijungtos dvi platininės termovaržos, matuojančios Peltjė padėklo ir bandinio temperatūras. Signalas į kompiuterį buvo perduodamas standartizuotos ryšio priemonės (3) pagalba. Temperuojamoji medžiaga tiesiogiai lietsi su Peltjė padėklo paviršiumi ir buvo apribota dviejų elektrodų ir keraminių plokštelių. Peltjė elementas buvo pastatytas ant radiatoriaus, kuris nukreipia šilumą arba šaltį nuo Peltjė elemento apatinio paviršiaus. O radiatorius buvo ventiliuojamas iš apačios.

Termovaržų fiksuotas, moduliatoriaus sustiprintas ir standartinės ryšio priemonės perduotas signalas kompiuteryje buvo apskaičiuojamas įvedant papildomus koeficientus:



2.3 pav. Kompiuterinio vaizdavimo ir valdymo schema

Formulės, pagal kurias apskaičiuojama tiksli bandinio ar padėklo temperatūra:

$$T_1 = \frac{\alpha}{\gamma - U_1} - \beta \quad (2.1)$$

$$T_2 = \frac{\alpha}{\gamma - U_2} - \beta \quad (2.2)$$

$$T_3 = \frac{\alpha}{\gamma - U_3} - \beta \quad (2.3)$$

T_1, T_2, T_3 - temperatūros, U_1, U_2, U_3 - įtampos, α, β, γ - temperatūriniai koeficientai

Laboratorijos sąlygomis išmatuotos platininės termoporos sukuriamos įtampos U_1, U_2, U_3 , prie tam tikrų atitinkamų temperatūrų T_1, T_2, T_3 , ir apskaičiuoti temperatūriniai koeficientai α, β, γ :

$$T_1 = 100^\circ\text{C} \quad T_2 = 23,3^\circ\text{C} \quad T_3 = 0^\circ\text{C}$$

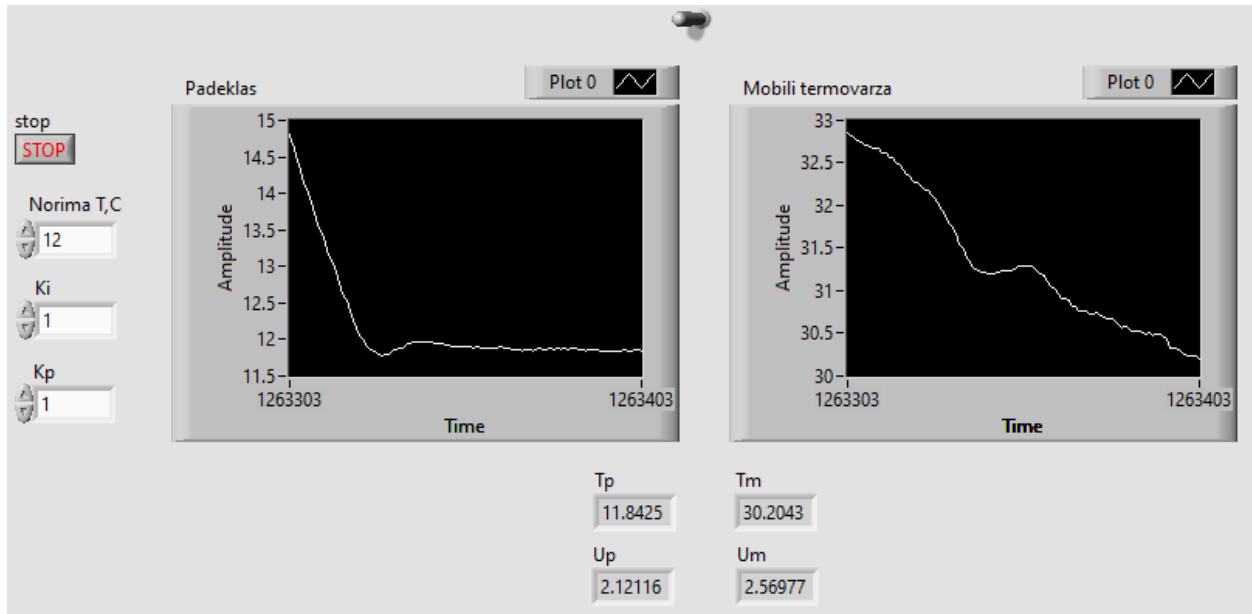
$$U_1 = 4,12 \text{ V} \quad U_2 = 2,3705 \text{ V} \quad U_3 = 1,837 \text{ V}$$

$$\gamma = U_3 + \frac{U_3 - U_2}{\left(1 - \frac{T_1 - T_2}{T_1 - T_3} \frac{U_3 - U_1}{U_2 - U_1}\right)} = 599,76 \quad (2.4)$$

$$\alpha = \frac{T_2(\gamma - U_2)(\gamma - U_1)}{U_2 - U_3} = 15612522,235 \quad (2.5)$$

$$\beta = \frac{\alpha}{\gamma - U_3} = 26100,78 \quad (2.6)$$

Kompiuterio ekrane matomas vaizdas, termovaržomis matuojant bandinio ar padėklo temperatūras:



2.4 pav. Temperatūriniai Peltjė padėklo ir temperavimo termovaržos atvaizdavimo grafikai

2.1. Rentgeno spindulių difraktometras

Atliktame kakavos sviesto tyrime buvo naudojamas Rigaku SmartLab rentgeno spindulių difraktometras.

Jo pagrindinės sudėtinės dalys: rentgeno spindulių generatorius, $\Theta\Theta$ tipo goniometras, elektros grandinės skydelis, kompiuteris. Rentgeno spindulių generatorių sudaro rentgeno vamzdis, sujungtas su aukštos įtampos generatoriumi, prie kurių prijungta ir talpa su vandens aušinimo sistema. Goniometrą sudaro bandinio laikiklis, kuris yra sujungiamas metaliniu strypu su Rentgeno vamzdziumi iš vienos pusės ir su detektoriumi iš kitos. Elektros grandinės skydelis gautus fotonų signalus paverčia elektriniais impulsais. Kompiuteris valdo beveik visą įrangą: rentgeno spindulių generatorių, goniometrą, elektros grandinės skydelį, ir yra naudojamas duomenų analizei.

$\Theta\Theta$ tipo goniometras yra toks prietaisas, kuriame skersinio pluošto optika leidžia lengvai keisti dvi rentgeno sistemos geometrijas: Bragg-Brentano (BB) ir lygiagrečių spindulių (PB)

metodus. Skersinio pluošto optiką sudaro daugiasluoksnis veidrodis ir BB arba PB plyšys. BB atveju rentgeno pluoštas atkeliauja iš židinio taško, praeina pro BB plyšį ir keliauja iki bandinio, tuo pačiu metu pluoštas, atsispindėjęs nuo veidrodžio yra sustabdomas to paties BB plyšio plokštelės. PB atveju rentgeno spinduliai, einantys iki veidrodžio, nuo jo atsispindi ir, praleisti pro PB plyšį, keliauja iki bandinio. Spinduliai, einantys tiesiai iš židinio taško, nepraeina PB plyšio ir bandinio nepasiekia.

2.2. Bragg-Brentano (BB) geometrija

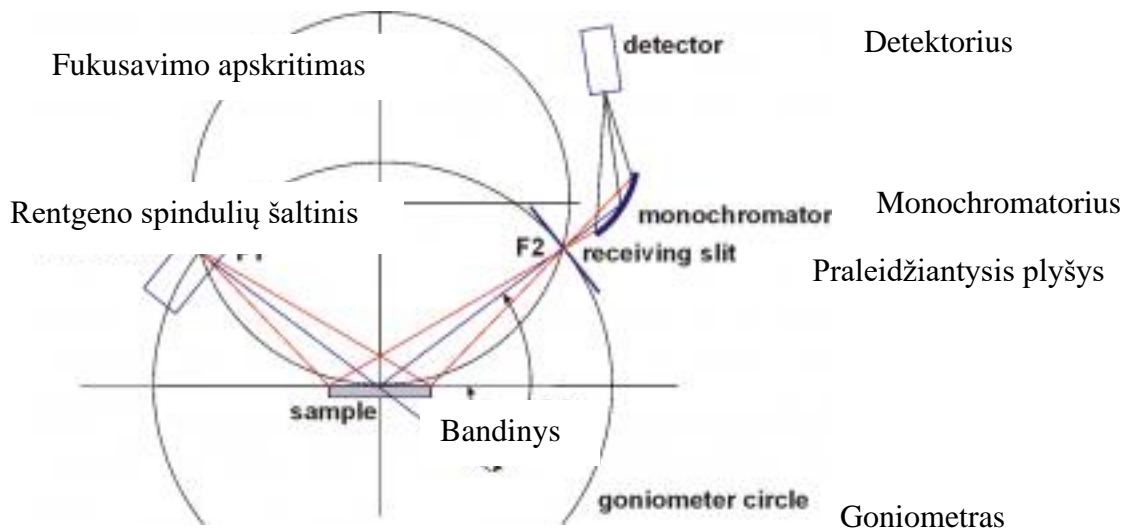
Daugumoje miltelinių difraktometrų naudojama Bragg-Brentano fokusavimo geometrija, turinti didelės skiriamosios gebos ir didelio pluošto intensyvumo analizę, tačiau įrangos sulygiavimas turi būti labai tikslus ir bandiniai turi būti paruošti labai kruopščiai.

Kritimo kampas ω tarp rentgeno spindulių šaltinio ir Bandinio visada yra $1/2$ detektoriaus kampo 2θ :

- 1) $\omega:2\theta$ arba $\theta:2\theta$ nuskaitymas: kai rentgeno vamzdis fiksuotas, Bandinys sukasi θ°/min , o detektorius visada $2\theta^\circ/\text{min}$;
- 2) $\theta:\theta$ nuskaitymas: Bandinys yra fiksuotas ir vamzdelis sukasi tokiu pačiu greičiu kaip ir detektorius, esant θ°/min .

Bandinio paviršius laikomas fokusavimo apskritimo liestinės plokštumoje, apibrėžtoje trimis taškais bandinyje, rentgeno spindulių šaltinyje ir priėmimo plyšyje.

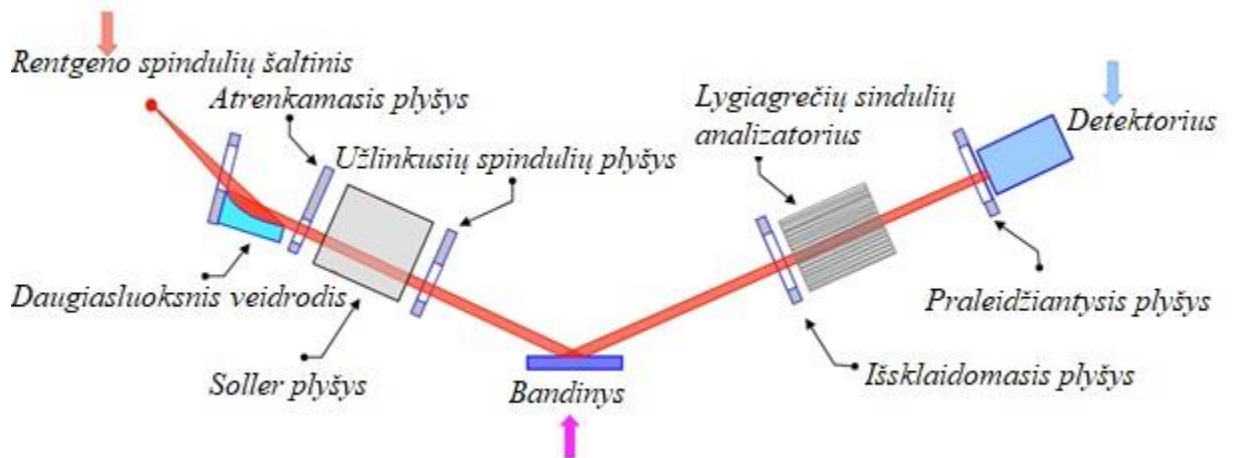
Krintančio ir difrakcinio pluošto plyšiai juda apskritime, kurio centras yra bandinyje. Skirtingi šaltinio rentgeno spinduliai patenka į bandinį skirtinguose jo paviršiaus taškuose. Difrakcijos proceso metu rentgeno spinduliai perfokusuojami į detektoriaus plyšį.



2.5 pav. BB geometrijos atvaizdavimo schema

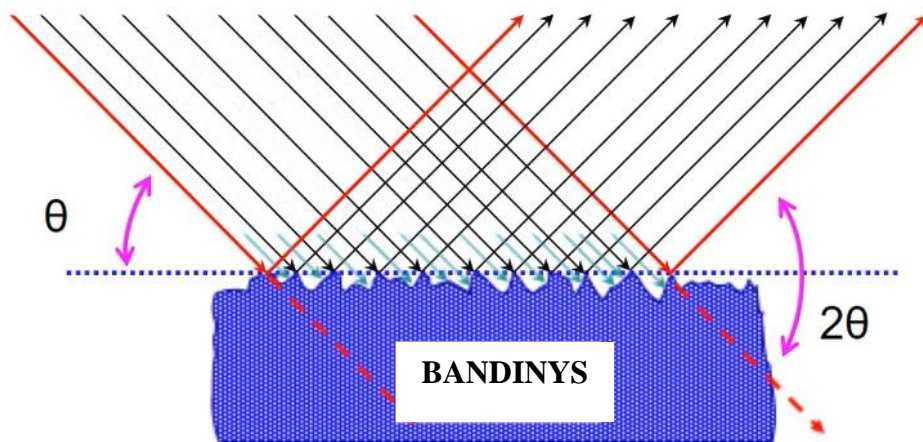
2.3. Lygiagretaus pluošto geometrija

Lygiagretaus pluošto (PB) optika leidžia tiksliai išmatuoti difraguotų rentgeno spindulių padėtį ir bandinio formą matavimams įtakos nedaro.



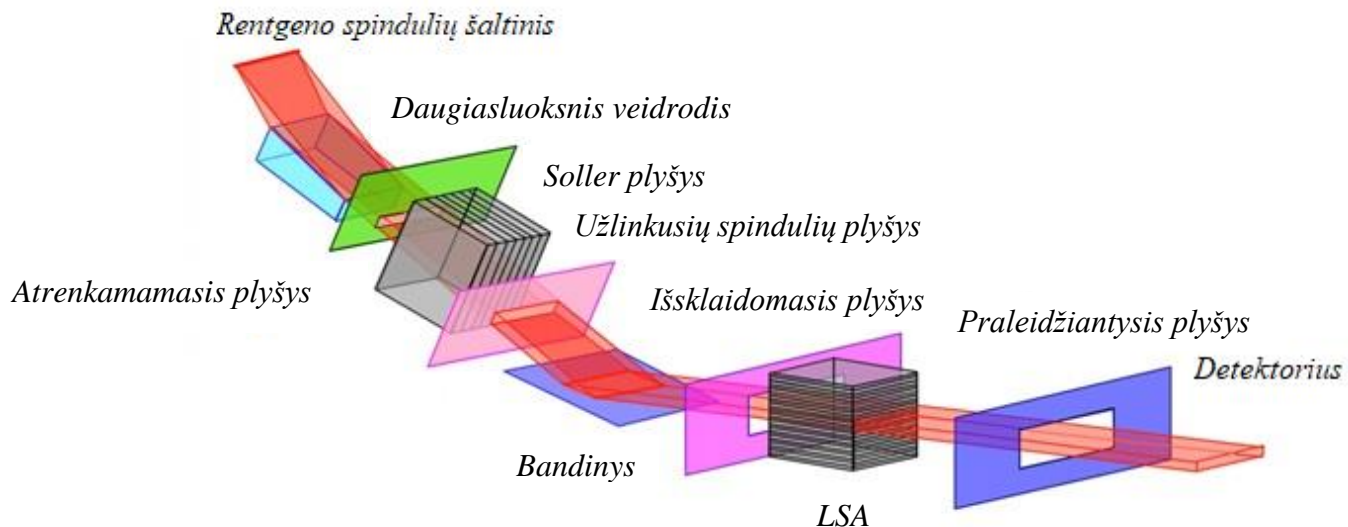
2.6 pav. PB geometrijos atvaizdavimo schema

Lygiagretaus pluošto optinė geometrija tokia: kairėje pusėje prieš goniometrą yra Rentgeno spindulių šaltinis, tada išsidėstę daugiasluoksnis veidrodis, spindulių atrinkimo plyšys, soller plyšys, kuris atrenka išsisklaidžiusius (diverguotus) spindulius, užlinkusių spindulių plyšys, viduryje yra bandinys, toliau išsklaidomasis plyšys, lygiagrečių spindulių analizatorius (LSA), praleidžiantysis plyšys, kuris praleidžia spindulius jau į detektorius ir pats detektorius. Tik lygiagrečiai einantys spinduliai, difraguojantys nuo bandinio, gali pasiekti detektorius. Spinduliai, kurie difraguoja dėl netolygaus bandinio paviršiaus ar tie, kurie yra sukelti Rentgeno spindulių sugerties, detektorius pasiekti negali. Tik labai tikslių difrakcijos kampų spinduliai pasiekia detektorius. Nuo daugiasluoksnio veidrodžio Rentgeno spinduliai atsispindi įvairiais kampais.



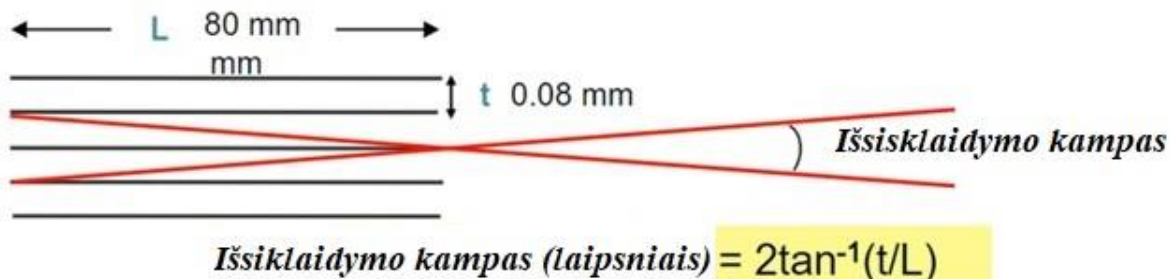
2.7 pav. Krintantys Rentgeno spinduliai apšviečia mėginį, o detektorius fiksuoja tik išsklaidytus lygiagrečius spindulių pluoštus.

LSA atrenka visus spindulius, lygiagrečiai einančius nuo šaltinio ir sumažina divergenciją (išsisklaidymą) horizontalia kryptimi, o BP metodu divergencija sumažina divergenciją vertikalia kryptimi. Išsklaidomasis plyšys, LSA, ir priimamasis plyšiai yra 2θ kampo diapazone.



2.8 Rentgeno spindulių pluošto kelias nuo spindulių šaltinio iki detektoriaus

Rentgeno spindulių kelias nuo šaltinio iki detektoriaus: atėję iš Rentgeno spindulių šaltinio, pirmiausia spinduliai nuo daugiasluoksnio veidrodžio atsispindi įvairiais kampais, tada dalis praeina pro atrankamąjį plyšį, toliau keliauja pro soller plyšys, kuris atrenka išsisklaidžiusius (diverguotus) spindulius. Tuomet spinduliai praeina pro užlinkusių spindulių plyšį, pasiekia bandinį ir nuo jo atsispindi. Nuo bandinio atsispindėję išsisklaidę spinduliai praeina pro plyšį, skirtą išsisklaidžiusiems spinduliams, ir toliau lygiagrečių spindulių analizatorius (LSA) yra atrenkami tik lygiagretūs spinduliai, kurie pro praleidžiantįjį plyšį galiausiai keliauja iki detektoriaus. Jį pasiekę, duomenys apie bandinį patenka į kompiuterį, ten yra apdorojami ir mes juos galime matyti grafikų pavidalu.



2.9 pav. PB geometrijos divergencijos kampas

Kampinė PB metodo paklaida yra nusakoma LSA divergencijos kampo. Jis yra matuojamas, priklausomai nuo LSA analizatoriuje esančių atstumų tarp plonų metalinių plokštelių ir jų ilgio. Kuo matmenys mažesni, tuo paklaida mažesnė. PB metode matavimams neturi įtakos difrakcijos kampai, sukelti bandinio poslinkio. Taip pat PB metodo matavimo rezultatai nepriklauso nuo to, ar bandinių paviršius bus tolygus, ar ne. Tuo PB metodas yra patogesnis ir efektyvesnis įvairiems bandiniams, kurie neturi lygaus paviršiaus ar yra netaisyklingos formos.

PB metodo trūkumai, palyginus su BB metodu, yra didesnė kampinė paklaida. Difrakciniai smailių vaizdai bus aiškesni, smailės aiškiau skirsis viena nuo kitos, matuojant BB metodu. PB metode, kad būtų pagerinta kampinė paklaida, galima sumažinti LSA divergencijos kampus.

2.4. Kuo skiriasi BB ir PB optikos

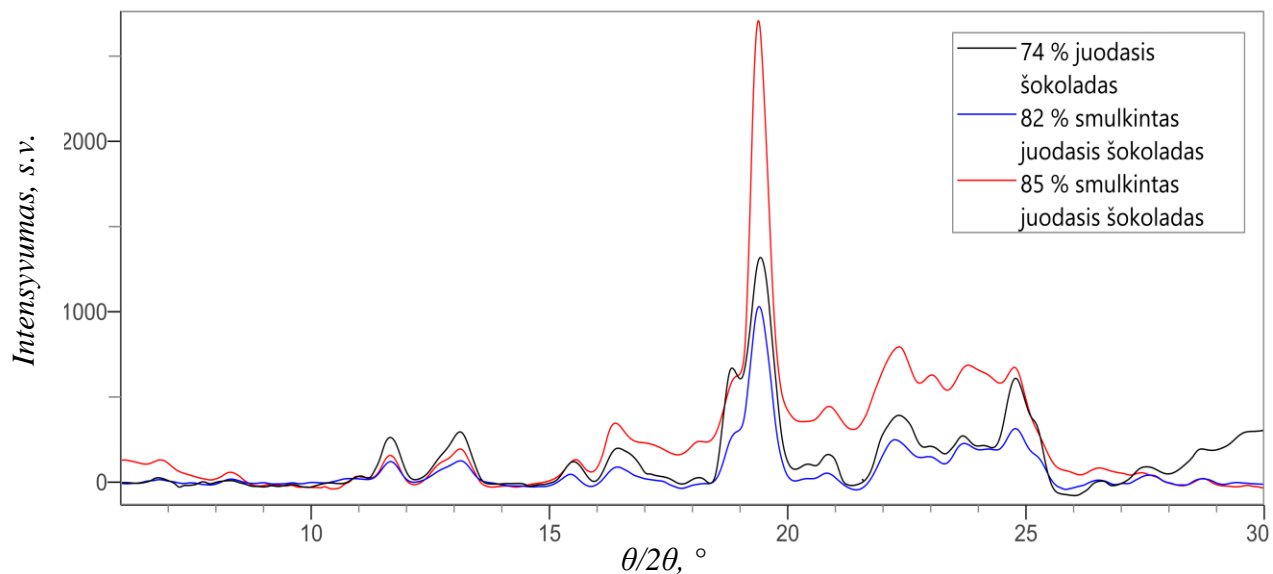
Bragg-Brentano (BB) geometrija turi didelę skiriamąją gebą ir atlieka tikslesnius pluošto intensyvumo matavimus nei PB optika, tačiau reikia labai tiksliai ir kruopščiai paruošti bandinius. Be to, ši geometrija reikalauja, kad atstumas nuo šaltinio iki bandinio būtų pastovus ir lygus atstumui nuo bandinio iki detektoriaus. Dėl to atsirandančios klaidos dažnai sukelia sunkumų nustatant fazę ir netinkamą kiekybinį įvertinimą. Neteisingai nustatytas bandinys, iš dalies skaidrus arba grubus bandinys gali sukelti nepriimtinių bandinio poslinkių klaidų. Bandinio lygumas, šiurkštumas ir padėties apribojimai paprastai neleidžia atlikti matavimų vienoje linijoje. Šie apribojimai pašalinami, jei krintantis rentgeno spindulys yra lygiagretus.

Atliekant lygiagrečiosios spinduliuotės (PB) Rentgeno spindulių difrakcijos analizę, polikapiliarinė kolimuojanti optika gali būti naudojama intensyviai lygiagrečiam Rentgeno sužadavimo pluoštui suformuoti, todėl bandinio paviršiuje susidaro labai didelis Rentgeno spindulių intensyvumas. Naudojant lygiagretaus pluošto geometriją, bandinio padėtis gali skirtis, o XRD sistema nebėra suvaržyta išlaikyti tokį patį atstumą tarp rentgeno spindulių šaltinio ir bandinio kaip tarp bandinio ir detektoriaus. Atsiradęs geometrinis lankstumas suteikia galimybę prisitaikyti prie visokių gamybos sąlygų ir gali būti naudojamas daug platesniam formų ir dydžių bandinių spektrui. Lygiagretaus pluošto XRD matavimams ne tik kad klaidos, susijusios su bandinio poslinkiu, nedaro įtakos, bet šis metodas praktiškai pašalina visas kitas gerai žinomas prietaiso klaidų funkcijas, kurios prisideda prie asimetrinio smailės išplėtimo, pvz., nelygius,

grubius bandinius, ašinių skirtumą ir bandinio skaidrumą. Dėl to bandinį reikia paruošti minimaliai. Be to, naudojant polikapiliarinę kolimavimo optiką, lygiagretaus pluošto XRD sistema gali būti derinama su mažos galios Rentgeno spindulių šaltiniu, sumažinant prietaiso dydį ir galios poreikį. Lygiagretaus pluošto Rentgeno spinduliuotė, naudojanti Rentgeno optiką, gali būti sėkmingai naudojama atliekant plonų plėvelių analizę, bandinio tekstūros įvertinimą, kristalinės fazės ir struktūros stebėjimui bei bandinio įtempių ir deformacijų tyrimams.

2.5. Tipinė šokolado rentgeno spindulių difraktograma

Rentgeno difrakcija (XRD) maisto ir saldainių pramonėje yra labai svarbi, gaminant kokybišką produktą. Gamybos pramonei svarbu kontroliuoti receptūroje pateiktą medžiagų sudėtį. O pirkėjui svarbu, kad produkte nebūtų nepageidaujamų priemaišų. Žemiau pateiktame 2.10 pav. yra parodyta trijų, skirtingų sausųjų kakavos medžiagų kiekį turinčių šokoladų XRD difraktogramos. Palyginus su pavyzdinių šokoladų grafikais (1.7 pav.) matome, kad pasirinkti šokoladai yra V polimorfinės formos, kokia ir turi būti kokybiškame šokolade.



2.10 pav. 74 % juodo, 82 % ir 85 % smulkinto juodo šokoladų XRD difraktogramos

2.6. Kakavos sviesto dielektrinės savybės

Šokoladas, kaip ir kakavos sviestas, kuris sudaro šokolado pagrindą, yra kristalinės struktūros ir yra dielektrikas. Dielektrinė medžiaga yra prastas elektros laidininkas, bet geras izoliatorius, o tai reiškia, kad, esant įtampai, per medžiagą negali tekėti jokia srovė. Tačiau atominėje skalėje vyksta tam tikri pakitimai. Medžiaga tampa poliarizuota, kai įtampa yra pridėta ant dielektriko paviršiaus. Kadangi atomai susideda iš teigiamai įkrauto branduolio ir neigiamai įkrautų elektronų, poliarizacija yra efektas, kuris šiek tiek perkelia elektronus į teigiamos įtampos pusę. Jie nejuda pakankamai toli, kad sukurtų srovės tekėjimą per medžiagą – poslinkis yra mikroskopinis, bet turi labai svarbų poveikį. Pašalinus įtampos šaltinį medžiaga arba grįžta į pradinę nepoliarizuotą būseną, arba lieka poliarizuota. Dielektrikai grupuojami pagal medžiagoje esančios molekulės tipą. Yra dviejų tipų dielektrikai – nepoliniai dielektrikai ir poliniai dielektrikai. Riebalų rūgštys yra nepoliniai dielektrikai, nes nedisocijuoja vandeny. Nepoliniuose dielektrikuose sutampa teigiamų ir neigiamų dalelių masės centras. Šios molekulės, nesant elektrinio lauko, neturi dipolio momento ir yra simetriškos. Vadinasi, jeigu prie šokolado ar kakavos sviesto bandinio prijungsim elektrinį lauką, per bandinį netekės elektros srovė, tačiau dalelės poliarizuosis ir tai gali daryti įtakos polimorfinių kristalų susidarymui, kas ir tirta šiame darbe.

3. Eksperimento ir rezultatų aptarimas

Eksperimente naudotas lietuviškas juodasis 99% „Tai tau exclusive“ šokoladas ir „Organic cocoa butter drops“, „Organic soil association“ (Peru) kakavos sviestas.

(1.) Šokolado sudedamosios dalys: trinta kakava, kakavos sviestas, cukrus, emulsiklis rapsų lecitinas, kvapioji medžiaga vanilinas.

Maistingumas: riebalai: 58 g (iš kurių sočiųjų riebalų rūgščių 36 g), angliavandeniai: 9,3 g (iš kurių cukrų 1,8 g), skaidulinės medžiagos 14 g, baltymai 13 g, druska 0,02 g.

(2.) Kakavos sviesto sudedamosios dalys: riebalai.

Maistingumas: riebalai: 100 g (iš kurių sočiųjų riebalų rūgščių 60,5 g), angliavandeniai: <1 g (iš kurių cukrų <0,1 g), skaidulinės medžiagos <0,5 g, baltymai 0,6 g, druska <0,1 g.

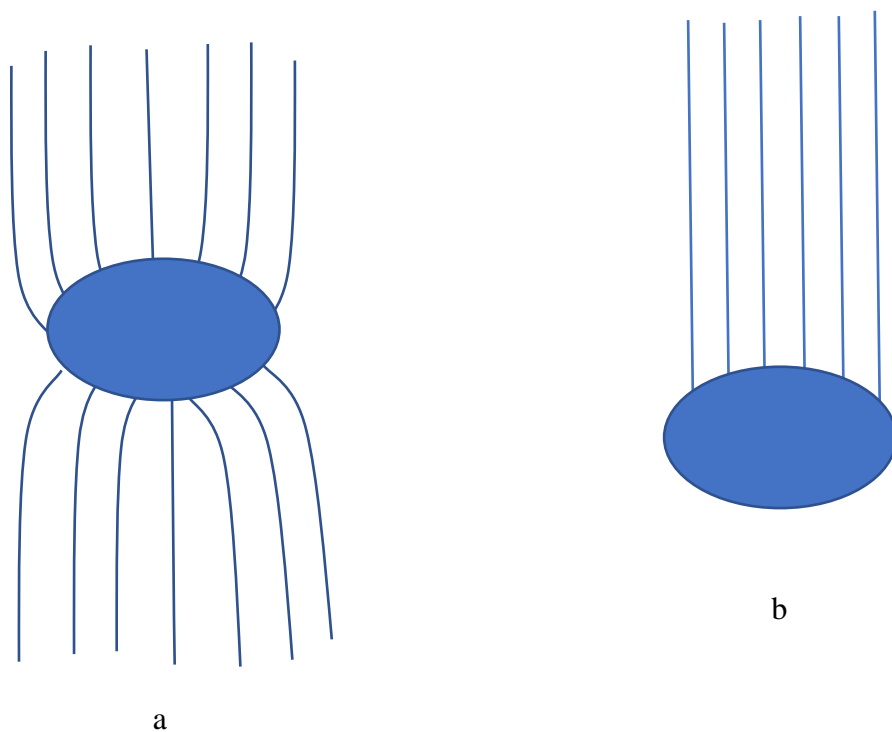
Šokolado temperavimo laboratorijos sąlygomis bandymo eiga: iš pradžių kakavos sviesto ar šokolado gabaliukas (2 g) buvo dedamas į laboratorinę stiklinę ir lydomas iki 60 laipsnių Celsijaus ant kaitinimo krosnelės Corning PC- 420D, temperatūra buvo stebėta termopora (IR thermometer 42515). Tada bandinys buvo šaldomas kambario sąlygomis, buvo dedamas ant marmurinių plytelių, į šaldytuvą ir vėsimo priklausomybės registruotos rankiniu būdu. Tačiau šiais būdais užtikrinti sklandų šalimo ir temperavimo procesą, išmatuoti temperavimo kreives yra sudėtinga. Todėl teko bandymo aparatūrą gerinti ir bandinių šalimui panaudoti senovinį Peltjė prietaisą OTH-163. Jį naudojant bandinio temperatūra buvo keliami iki 60°C ant krosnelės ir šaldoma ant paties Peltjė prietaiso. Prietaisas buvo su integruotu radiatoriumi ir šis neefektyviai aušino išsiskiriančią šilumą, todėl ne visada pavykdavo užtikrinti tolygų vėsimą ir pastaruoju Peltjė elementu. Eksperimento bandinio laikiklis buvo mobilus ir elektrodai įstatyti į plastikinį dėkliuką, tačiau plastiko storis buvo 3 mm, todėl, laikikliui liečiantis prie Peltjė paviršiaus, bandinio ir Peltjė paviršiaus temperatūra skyrėsi apie 10°C, tad tai buvo taip pat nepakankamai efektyvu. Tikslui pasiekti buvo specialiai užsakytas standartinis Peltjė prietaisas (CUI devices TEC1-12706) ir jam pritaikytas dr. Mindaugo Viliūno sukurtas ir sumontuotas temperatūros palaikymo modulatorius.

Ant naujojo Peltjė prietaiso klizais buvo priklijuotos dvi metalinės plokštelės, pagamintos iš geležies lydinio, ir dvi keraminės plokštelės, pagamintos iš sitalo (kristalinės struktūros stiklo), kuriuose bandinys buvo šildomas iki 60°C, tada temperatūra buvo mažinama tiek, kad bandinys pasiektų 27°C, ir toje temperatūroje jis buvo laikomas apie 20 - 30 min, kad įvyktų temperavimo

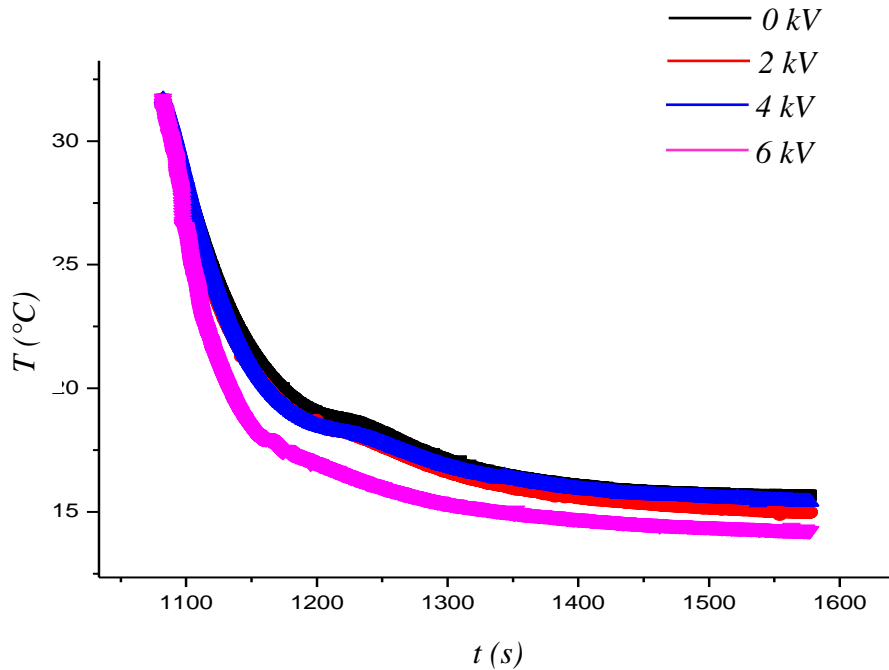
procesas. Tada temperatūra buvo keliama iki 32°C, kad sunyktų visi ne β_2 formos kristalai. Paskui Peltjė prietaiso temperatūra buvo pamažinama iki 12°C, o bandinio iki - 15°C, kad iš bandinio vėsimo priklausomybės pamatyti, ar šokoladas, ar šokolado sviestas teisingai susitemperavo. Vėsinant bandinio temperatūra buvo registruota kompiuteriu. Paveikslai atvaizduoti Microcal Origin programa.

Vėliau, tos pačios procedūros metu, prie kakavos sviesto, pakaitinto iki 60°C, atvėsinto iki 27°C, pakaitinto iki 32°C prijungtas elektrinis laukas ir, tęsiant procedūrą, stebėtas temperavimo kitimas. Įtampa buvo keičiama nuo 2 kV iki 6 kV kas 2 kV. Termopora laikyta vidury tarp dviejų elektrodų, kad būtų fiksuojama vidutinė bandinio temperatūra.

Vėliau termopora buvo pastumta link šoninio elektrodo, kad elektrinio lauko linijos išsidėstytų tolygiai ir temperavimas būtų tolygus visame bandinio plote. Įtampa kito nuo 2 kV iki 10 kV.



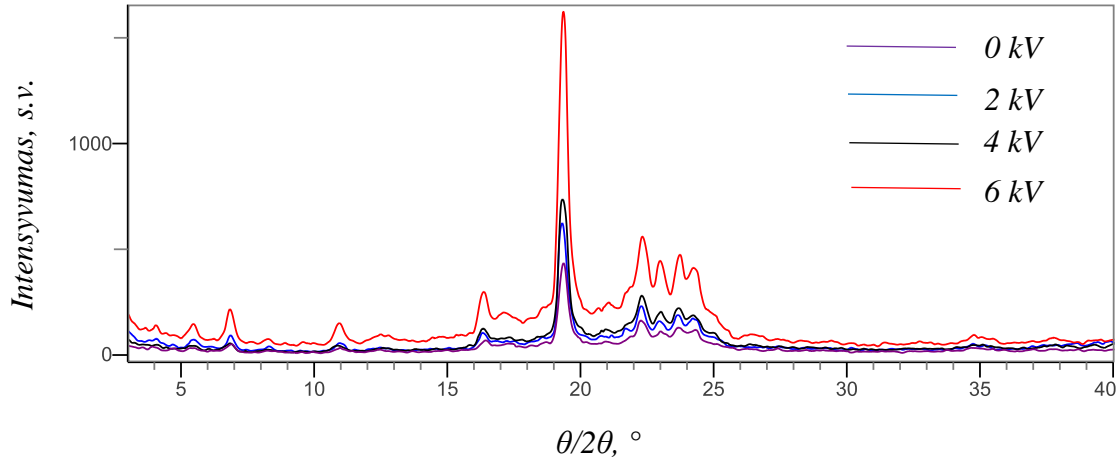
3. 1 pav. Elektrinio lauko linijų schema, kai (a) termopora patalpinta tarp dviejų elektrodų ir (b) termopora patalpinta prie įžemintojo elektrodo



3.2 pav. Kakavos sviesto temperavimo grafikas, jį veikiant 0 - 6 kV įtampa, termoparžą laikant per vidurį elektrodų

Iš kakavos sviesto temperavimo grafikų, bandinius veikiant elektriniu lauku matosi, kad temperavimo procesas įvyksta, kai bandiniai yra veikiami 0; 2; 4 kV įtampa, bandinį paveikus 6 kV/cm elektriniu lauku, temperavimas nebeįvyksta. Šių matavimų metu termopora buvo patalpinta per vidurį tarp dviejų elektrodų, o jos potencialas įtampos, kuri buvo pridėta prie kraštinio elektrodo, atžvilgiu yra praktiškai 0, todėl ji tampa antru elektrodu, elektrinio lauko linijos nukrypsta link jos, ir elektrinis laukas ant bandinio padvigubėja. Bandinio paviršius ima banguoti, nes galimai susidaro jonų kanalai, per kuriuos teka tam tikra srovė. Ši srovė prietaisų nesudegina, bet pradeda šildyti bandinį - kakavos sviestą, ir toje vietoje, kur termopora fiksuoja temperatūrą, temperavimo grafikų išmatuoti nebeįsėina, ten reikiami kristalai nebesusidaro. Tačiau, kaip matome iš rentgeno tyrimo, (3.3 pav.) reikiami kristalai susidaro kitose bandinio vietose, kuriose nėra šildymo ir vėliau pasklinda po visą bandinį. Vadinasi, įtampai esant nuo 0 iki 10 kV temperavimo procesas įvyksta, o įtampai esant 12 kV (6 kV x 2), lauko linijos išsikreipia link termoporos ir temperavimas nebeįvyksta. Ši problema buvo išspręsta, perkeltiant termoporą prie

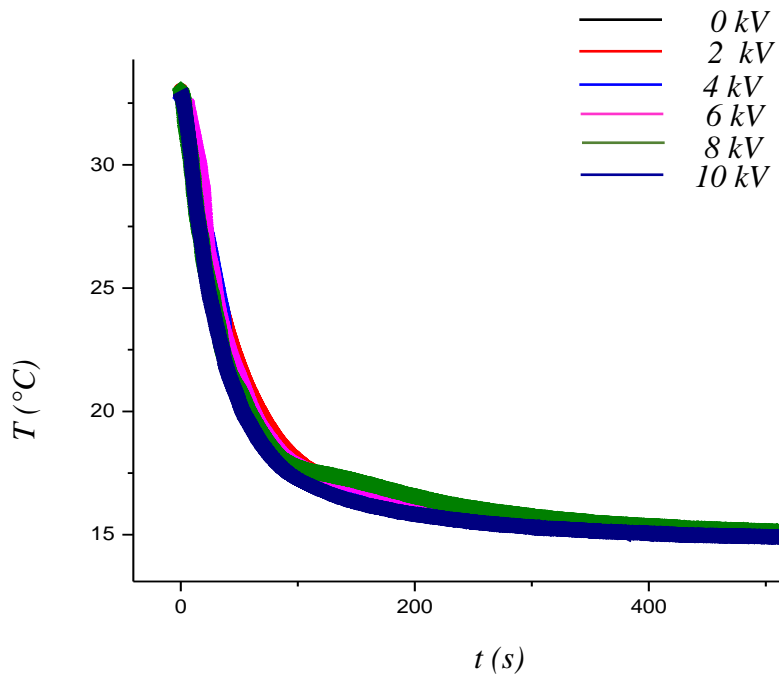
nulinio elektrodo, kad elektrinio lauko linijos nebeišsikreiptų ir temperavimas įvyktų tolygiai visame bandinyje.



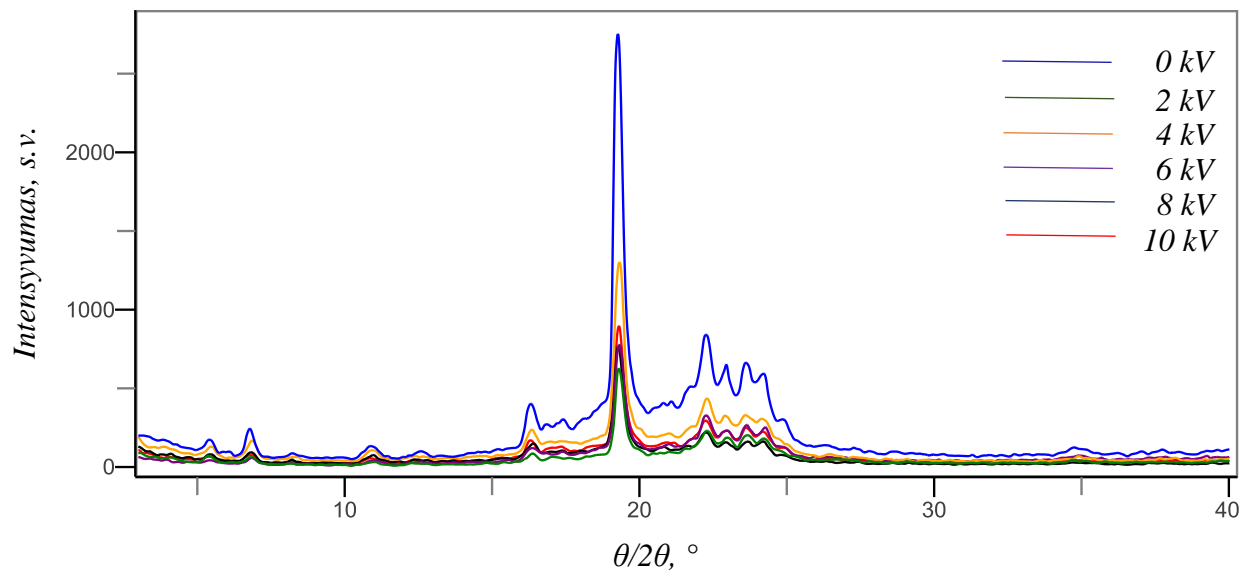
3.3 pav. Kakavos sviesto Rentgeno difraktogramos, bandinius temperavus veikiant 0 – 6 kV įtampa, kai termopora laikyta per vidurį elektrodo, o bandiniai laikyti 4 paras po temperavimo

Iš kakavos sviesto XRD difraktogramų, bandinius temperavimo metu veikiant 0 – 6 kV įtampa ir juos palaikius 4 paras po temperavimo matosi, kad sviesto temperavimo procesas kristalų iniciacijos metodu yra pavykęs ir sviestas yra susitemperavęs, jame atsiradus ir pasidauginus reikiamų V polimorfinės formos kristalų, nes 3.5 pav. stebime ryškiausią smailę ties 19° , mažesnių smailių sancaupą ties $22-25^\circ$ ir smailę ties 17° .

Eksperimentas tęsiamas, termoporą patalpinus prie antro elektrodo, kad nebeišsikreiptų elektrinio lauko linijos ir bandinys lauko būtų veikiamas tolygiai. Bandinius pašildžius iki 60° , šaldant iki 27° , šildant iki 32° ir vėl vėsinant iki 15° stebimas temperavimo procesas, jo metu prie bandinių prijungiant 0 - 10 kV įtampą:



3. 4 pav. Kakavos sviesto temperavimo grafikas, jį veikiant 0 - 10 kV įtampa, termopora laikyta prie šoninio elektrodo



3. 5 pav. Kakavos sviesto difraktogramos, bandinius temperavus veikiant 0-10 kV elektriniam laukui, kai termopora laikyta šalia šoninio elektrodo, bandinius palaikius 3 paras po temperavimo

Iš kakavos sviesto temperavimo grafikų, bandinius veikiant elektriniu lauku matosi, kad temperavimo procesas neįvyksta, kai bandiniai yra veikiami 0 -10 kV įtampa, termopora laikyta jau prie šoninio elektrodo, kad neįvyktų išlydis. Tačiau bandinius palaikius 3 paras ir išmatavus jų XRD difraktogramas matosi, kad temperavimo procesas galiausiai įvyko (3.5 pav.), vadinasi, kristalai iniciavosi temperavimo proceso metu, tik ne iš karto jų padaugėjo tiek, kad sviestas būtų sutemperuotas. Tam reikėjo keleto parų. Kur bandinys nebuvo paveiktas elektriniu lauku, matosi aiškesnės papildomos smailės ties 19 ir 21 laipsniai.

Rezultatai ir išvados:

1. Darbo metu buvo įsisavinti skirtingi temperavimo metodai - sėklinio kristalo ir kristalinių iniciacijų. Sukurti ir pagaminti skirtingi temperavimo stendai, kuriuose bandinius galima veikti elektriniu lauku iki 12 kV/cm. Tyrimas buvo pilnai automatizuotas ir kompiuterizuotas.
2. Suteperuotas kakavos sviestas skirtinguose elektriniuose laukuose nuo 2 kV/cm iki 10 kV/cm, išmatuotos temperavimo kreivės ir rentgeno difraktogramos.
3. Esant termoporai viduryje tarp aukštos įtampos elektrodų, elektrinis laukas temperavimo procesui daro įtaką nuo 6 kV/cm.
4. Rentgeno difraktogramos, užfiksuotos praėjus keletui parų po temperavimo proceso, rodo, kad sėkmingai įvykęs $V\beta$ polimorfinės formos kristalų susidarymas, bandinius veikiant ir jų neveikiant elektriniu lauku.
5. Temperavimo proceso elektriniame lauke tyrimas laboratoriniu būdu yra sudėtinga užduotis, reikalaujanti labai kompleksinės ir specifinės įrangos, tačiau šiuo darbu parodyta, kad tokio tipo tyrimai yra įmanomi.

Literatūra:

- [1.] Alessandro Biancolillo, Sebastien Preis, Multi- block classification of chocolate and cacao samples into sensory poles, Food Chemistry, 2021
- [2.] R.L.Wille and E.S.Lutton, Polymorphism of Cocoa Butter, The Procter and Gamble Company, Food Products Division, Cincinnati, Ohio, 1966
- [3.] Powis, Terry G.; Cyphers, Ann; Gaikwad, Nilesh W.; Grivetti, Louis; Cheong, Cacao use and the San Lorenzo Olmec, Proceedings of the National Academy of Sciences, Kong 2011 gegužės 24, 108 (21): 8595–8600
- [4.] Consumían olmecas chocolate hace 3000 años, El Universal, Mexico miestas, 2008 liepos 29
- [5.] Chocolate: A Mesoamerican Luxury 1200–1521 – Obtaining Cacao, Field Museum, 2011
- [6.] Directive 2000/36/EC of the European Parliament and of the Council of 23 June 2000 relating to cocoa and chocolate products intended for human consumption. Publications Office of the European Union
- [7.] Alfonsas Grigonis, Ignas Požėla, Alfredas Balandis, Kondensuočių medžiagų fizika, Šiaulių universiteto leidykla, 2008
- [8.] Benjamin J. D. Le Re´ve´rend, Peter J. Fryer, Simon Coles, Serafim Bakalis, A Method to Qualify and Quantify the Crystalline State of Cocoa Butter in Industrial Chocolate, Journal of the American Oil Chemists‘ Society, 2010 kovas
- [9.] Iwao Hachiya, Tetsuo Koyano, Kiyotaka Sato, Seeding effects on solidification behavior of cocoa butter and dark chocolate. II. Physical properties of dark chocolate, Journal of the American Oil Chemists’ Society volume 66, 1989, 1763–1770
- [10.] <https://www.vlmedicina.lt/lt/rentgeno-spinduliu-atradimas-ir-reiksme> [žr. 2022-04-12]
- [11.] A. Širvaitis, Rentgeno struktūrinė analizė ir branduolinė fizika, Vilnius, 1987
- [12.] Arjen van Langevelde, Kees Van Malssen, René Peschar, Henk Schenk, Effect of temperature on recrystallization behavior of cocoa butter, Journal of the American Oil Chemists' Society, volume 78, 2001, 919–925
- [13.] Polymorphism of Cocoa Butter R. L. Wille and E. S. Lutton, The Procter and Gamble Company, Food Products Division, Cincinnati, Ohio, 1966

- [14.] <https://www.rigaku.com/applications/bytes/xrd/miniflex/523867706> [žr. 2022- 05-13]
- [15.] Stephen T. Beckett , The science of chocolate, 2nd edition, 2008
- [16.] Emmanuel Ohene Afoakwa, Chocolate science and technology, 2nd edition, 2016
- [17.] Stephen T. Beckett, Industrian chocolate manufacture and use, 5th edition, 2017
- [18.] Haniyeeh Rasouli Pirouzian, Nevzat Konar, Ibrahim Palabiyik, Sirin Oba, Omer Said Toker, Pre- crystallizationprocess in chocolate: mechanism and importance, Food Chemistry, 2020

Santrauka

Maisto pramonėje naudojamų kristalinių riebalų rūgščių tyrimas rentgenostruktūrine difraktometrine analize

Elzė Saldžiūnaitė

Šokolado gamyba - ilgas procesas. Viena iš jo dalių - prekristalizacija, arba temperavimas - sudėtingas, laiko ir įgūdžių reikalaujantis procesas, kurio metu yra stengiamasi išgauti reikalingą šokolado polimorfinę formą.

Pagrindinis šokoladą sudarantis ingredientas - kakavos sviestas. Eksperimento metu buvo stebėtas ir tirtas kakavos sviesto temperavimo procesui daromas elektrinio lauko poveikis. Buvo pagaminta visa temperavimui reikalinga įranga: dviejų elektrodų ir keraminių plokštelių apribota laikmena temperuojamajai medžiagai, kuri tiesiogiai liečiasi su Peltjė padėklo elementu, pastatytu ant radiatoriaus, kuris nukreipia šilumą arba šaltį nuo Peltjė elemento apatinio paviršiaus. O radiatorius yra ventiliuojamas iš apačios. Peltjė elementas platininėmis termovaržomis, kurios reguliuoja Peltjė padėklo ir bandinio temperatūras, yra sujungtas su modulatoriumi, automatiškai moduluojančiu srovės kryptį ir srovės stiprį, priklausomai nuo to, ar bandinį reikia šildyti, ar šaldyti, ir nuo reikiamos temperatūros. Signalas iš modulatoriaus standartinės ryšio priemonės yra perduodamas kompiuteriui, kuris tą signalą atvaizduoja kaip temperatūros kitimą laike. Šių prietaisų pagalba gauti kakavos sviesto temperavimo priklausomybės, bandinių neveikiant ir juos veikiant 0; 2; 4; 6 kV įtampa. Temperavimas pavyko: temperavimo kreivės parodė, kad, bandinius veikiant elektriniu lauku, temperavimas įvyksta, iki esant 0; 2 ir 4 kV įtampai, esant 6 kV įtampai jis neįvyksta dėl termoporos padėties ir per elektrinio lauko linijų užlinkimo.

Išmatuotos ir bandinių Rentgeno difraktogramos, bandinių neveikiant ir juos veikiant elektriniu lauku, iš karto ir praėjus kelioms paroms po temperavimo proceso. Difraktogramos rodo, kad pavyko sutemperuoti V polimorfinės formos kristalus kakavos svieste, prie bandinio prijungta įtampa temperavimo procesui trukdo įvykti tik esant 6 kV, termopora esant per vidurį tarp elektrodų.

Summary

Investigation of X-ray diffractometric analysis of crystalline fatty acids used in the food industry

Elzē Saldziūnaitē

Chocolate production is a long process. One of its parts is pre-crystallization, or tempering, is a complex, time-consuming and good skills requiring process that seeks to obtain the required polymorphic form of chocolate.

The main ingredient in chocolate is cocoa butter. During the experiment, the effect of the electric field on the cocoa butter tempering process was observed and investigated. All the equipment needed for tempering was made - a limited volume of two electrodes and a ceramic plate for the tempering material that is in direct contact with the Peltier tray element placed on a radiator that directs heat or cold from the lower surface of the Peltier element. And the radiator is ventilated from below. The Peltier element with platinum thermal resistors, which regulate the temperatures of the Peltier tray and the sample, is connected to a modulator that automatically modulates the current direction and current, depending on whether the sample needs to be heated or cooled and the required temperature. The signal from the modulator's standard communication device-interface- is transmitted to a computer, which displays that signal as a change in temperature over time. With the help of these devices, the tempering graphs of cocoa butter were obtained without the samples affected or not by the electric field of 0-6 kV. The tempering plots were successful, the tempering curves showed that tempering occurs when the samples were exposed to an electric field, up to 6 kV, at 6 due to the position of the thermocouple and the bending of the electric field lines tempering did not occur.

The X-ray diffractograms of the samples were also measured with the samples affected and not by the electric field immediately and several days after the tempering process. The diffractograms show that the V polymorphic crystals in cocoa butter have been tempered, and the voltage interferes with the tempering process only at 6 kV by placing the thermocouple in the middle between the electrodes.