



Univerzita Palackého v Olomouci
Přírodovědecká fakulta
Katedra experimentální fyziky

BAKALÁŘSKÁ PRÁCE

Studium polymorfismu kakaového másla

Autor:	Vojtěch Neuwirth
Studijní program:	B1701 Fyzika
Studijní obor:	1702R001 Aplikovaná fyzika
Forma studia:	Prezenční
Vedoucí práce:	Ing. Vojtěch Kupka, Ph.D.
Termín odevzdání práce:	17. 8. 2021

Bibliografická identifikace:

Jméno a příjmení autora	Vojtěch Neuwirth
Název práce	Studium polymorfismu kakaového másla
Typ práce	Bakalářská
Pracoviště	Katedra experimentální fyziky
Vedoucí práce	Ing. Vojtěch Kupka, Ph.D.
Rok obhajoby práce	2021
Abstrakt	<p>Tato bakalářská práce se zabývá studiem krystalických struktur kakaového másla s cílem vyhodnotit vhodnou temperační metodu a vhodný materiál formy pro samotnou přípravu cukrovinek. V literární rešerši je shrnuta chemická kompozice kakaového másla, fázové přechody, nukleace, krystalizace a temperace. V rámci experimentální práce byly připraveny vzorky pro porovnání tří temperačních postupů, a to metody chlazení, očkovací metody a metody křivky. Dále byly porovnány tři materiály forem pro krystalizaci kakaového másla, konkrétně polykarbonát, silikon a nerez. Na základě dvou použitých experimentálních metod, diferenční skenovací kalorimetrie a rentgenové difrakce, byl vyhodnocen vliv daných proměnných parametrů na výslednou polymorfní strukturu kakaového másla.</p>
Klíčová slova	kakaové máslo, polymorfismus, krystalizace, temperace, materiál forem, DSC, XRD
Počet stran	67
Počet příloh	1
Jazyk	český

Bibliographical identification:

Autor's name and surname	Vojtěch Neuwirth
Title	Study of cocoa butter polymorphism
Type of thesis	Bachelor
Department	Department of Experimental Physics
Supervisor	Ing. Vojtěch Kupka, Ph.D.
The year of presentation	2021
Abstract	<p>This bachelor's thesis deals with the study of crystalline structures of cocoa butter with the aim to evaluate a suitable tempering method and a suitable mould material for the preparation of chocolate confectionery. The literature review summarizes the chemical composition of cocoa butter, phase transitions, nucleation, crystallization and tempering process. As part of the experimental work, samples were prepared for comparison of three tempering procedures, namely cooling, seeding and so curve tempering method. Furthermore, three materials of moulds for the crystallization of cocoa butter, namely polycarbonate, silicone and stainless steel, were compared. Based on the two experimental methods used, differential scanning calorimetry and X-ray diffraction, the influence of the given variable parameters on the resulting polymorphic structure of cocoa butter was evaluated.</p>
Keywords	cocoa butter, polymorphism, crystallization, tempering, mould material, DSC, XRD
Number of pages	67
Number of appendices	1
Language	Czech

Prohlášení:

Prohlašuji, že jsem předloženou bakalářskou práci vypracoval samostatně pod vedením Ing. Vojtěcha Kupky, Ph.D., a že jsem použil zdrojů, které cituji a uvádím v seznamu použitých zdrojů.

V Olomouci 17. 8. 2021

.....
Vojtěch Neuwirth

Poděkování:

Rád bych touto cestou poděkoval vedoucímu bakalářské práce panu Ing. Vojtěchovi Kupkovi, Ph.D., za jeho odborné vedení, ochotu a čas, cenné rady, trpělivost, motivaci a nabídnuté příležitosti. Panu doc. Mgr. Vítovi Procházkovi, Ph.D., a panu prof. RNDr. Liborovi Kvítkovi, CSc., za vstřícný přístup k realizaci mé práce na katedrách experimentální fyziky i fyzikální chemie. Panu Ing. Josefovi Petrušovi, Ph.D., za vřelý průvod měření DSC. Paní Mgr. Tatianě Ivanové za obětavou práci při společném měření na XRD. Panu Mgr. Martinovi Ochmanovi za pomoc se zprovozněním DAQ zařízení.

Obsah

ÚVOD	7
1. TEORETICKÁ ČÁST	8
1.1. KAKAOVÉ MÁSLA	8
1.1.1. <i>Složení kakaového másla</i>	8
1.1.2. <i>Vznik kakaového másla</i>	10
1.2. KRYSTALIZACE A POLYMORFISMUS KAKAOVÉHO MÁSLA	11
1.2.1. <i>Polymorfismus</i>	11
1.2.2. <i>Krystalizace</i>	15
1.2.3. <i>Fázové chování systémů</i>	18
1.3. TEMPERACE A PREKRYSTALIZACE KAKAOVÉHO MÁSLA	22
1.4. FAKTORY OVLIVŇUJÍCÍ TEMPERACI	23
1.4.1. <i>Temperační křivka</i>	25
1.4.2. <i>Určování temperace</i>	26
1.4.3. <i>Metody temperace</i>	27
1.5. METODY ZKOUMÁNÍ KAKAOVÉHO MÁSLA A ČOKOLÁDY	31
1.5.1. <i>Metody zkoumání polymorfismu</i>	32
1.5.2. <i>Další metody</i>	33
2. EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST	35
2.1. PŘÍPRAVA VZORKŮ	35
2.2. METODIKA A NASTAVENÍ EXPERIMENTU	36
2.2.1. <i>Diferenční skenovací kalorimetrie (DSC)</i>	36
2.2.2. <i>Rentgenová difrakce (XRD)</i>	37
3. VÝSLEDKY A DISKUZE	38
3.1. PŘÍPRAVA A MĚŘENÍ	38
3.2. VYTVOŘENÍ METODIKY	40
3.2.1. <i>DSC</i>	40
3.2.2. <i>XRD</i>	42
3.3. ANALÝZA VZORKŮ DLE METODY TEMPERACE	45
3.3.1. <i>Senzorická analýza</i>	45
3.3.2. <i>Měření DSC</i>	46
3.3.3. <i>Měření XRD</i>	47
3.4. ANALÝZA VZORKŮ DLE POUŽITÉ FORMY	49
3.4.1. <i>Senzorická analýza</i>	49
3.4.2. <i>Měření DSC</i>	51
3.4.3. <i>Měření XRD</i>	52
3.4.4. <i>Shrnutí analýzy vzorků dle použité formy</i>	52
3.5. ANOMÁLIE, DEFEKTY A POROVNÁNÍ S MĚŘENÍM	52
ZÁVĚR	54
SEZNAM POUŽITÝCH ZDROJŮ	56
SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ A ZKRATEK	61
PŘÍLOHY	

Úvod

Čokoláda je globálně oblíbenou cukrovinkou, jejíž konzumace nám přináší radost. Naproti tomu výrobcům čokoládových produktů dokáže přinést pěknou starost. Příčinou je polymorfismus kakaového másla, které tvoří nejméně 18 % hmotnosti čokolády [1].

Kakaové máslo je hlavní zásobní látkou semene tropické rostliny kakaovníku pravého. Plody kakaovníku, kakaové boby, jsou na plantáži otevřeny a semena jsou ponechána divoké fermentaci, po jejím ukončení následuje sušení semen. Ve zpracovatelském závodu se pokračuje pražením, odstraněním slupky a nakonec mletím. Během tohoto procesu se změní chemické složení i fyzikální vlastnosti semen, bez kterých by nebylo možno z kakaové hmoty vyrobit čokoládu. Kakaová hmota je tvořena v rovném dílu kakaovým máslem a tukuprostými kakaovými součástmi. Použije se k výrobě čokolády, nebo je lisována: získáme tzv. kakaový koláč a konečně kakaové máslo.

Kakaové máslo je přírodní tuk, který krystalizuje do šesti různých polymorfních forem. Pouze jediná z forem je stabilní a zároveň dodává kakaovému máslu, nebo výrobkům, kterých je součástí, chtěné termodynamické, fyzikální i organoleptické vlastnosti. Temperace je proces kontrolované krystalizace kakaového másla.

Cílem této práce bylo porovnat používané metody temperace a byla navrhována další metoda, která by mohla snížit energetickou a přístrojovou náročnost tohoto nezbytného procesu. Byly zkoumány různé materiály forem, ve kterých kakaové máslo krystalizovalo. Opět s cílem optimalizovat výrobní proces. Během experimentů se objevil defekt, tzv. tukový výkvět, který byl také prozkoumán.

Práce musela začít rešerší literatury a porozumění složení kakaového másla, studiem fázových přeměn, procesů nukleace a růstu krystalů, pro pochopení polymorfismu. Byly nastudovány užívané metody temperace a analýzy. To vše pro správné navržení a provedení experimentální části a pro vývoj metod vyhodnocení.

Experimentální část byla provedena na katedře fyzikální chemie a experimentální fyziky Univerzity Palackého v Olomouci a ve výzkumném centru CEITEC v Brně. Vzorby byly vyhodnoceny senzory, diferenční skenovací kalorimetrií a rentgenovou difrakcí.

1. Teoretická část

1.1. Kakaové máslo

Kakaové máslo (cocoa butter, CB) je rostlinný tuk tvořený smíšenými triacylglyceroly (TAG). Z hlediska vědy o potravinách patří TAG mezi lipidy. Lipidy jsou definovány jako mastné kyseliny a deriváty odvozené od mastných kyselin společně s doprovodnými látkami lipidů. Estery glycerolu jsou nazývány monoacylglyceroly, diacylglyceroly a triacylglyceroly, dle toho, jestli je na molekulu glycerolu¹ navázána jedna, dvě nebo tři mastné kyseliny. Triacylglyceroly tvoří minimálně 89 % (ve většině případů 99 % [2]) tuků zastoupených v potravinách a tvoří také 30–40 % námi přijaté energie, proto jsou potravinářsky nejvýznamnějšími lipidy.

Dle skupenství se rozlišují tuky a oleje², kdy oleji se označují tuky v kapalném skupenství při pokojové teplotě. Nicméně v případě triacylglycerolů od rozdělení upouštíme a bavíme se pouze o tucích.

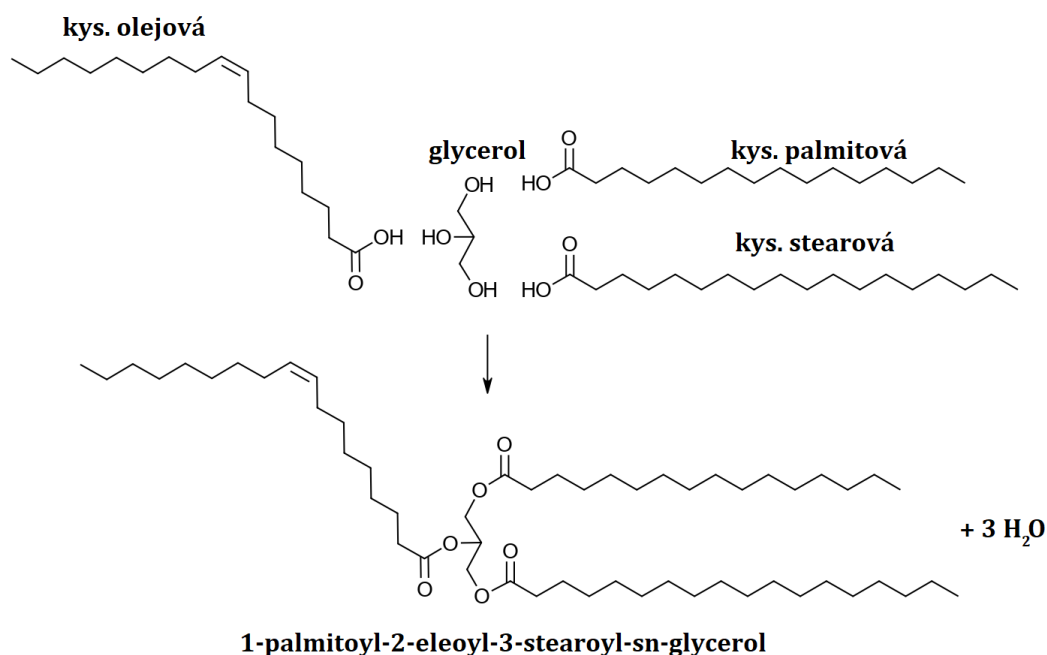
Organismus si z mastných kyselin a glycerolu za působení lipas syntetizuje triacylglyceroly, jež slouží jako výborná dlouhodobá zásoba energie. V porovnání s bílkovinami nebo cukry mají dvojnásobnou energetickou hodnotu a díky tomu, že neváží vodu, jsou také lehčí. Hydrolýzou se pak estery glycerolu štěpí zpět na mastné kyseliny, které se využijí k dodání energie pro potřebné procesy například klíčení semena. Ze stejného důvodu kakaové máslo extrahujeme ze semen kakaovníku pravého.

1.1.1. Složení kakaového másla

Tuky můžeme považovat za směs triacylglycerolů (TAG), typické procentuální složení této směsi vidíme v tabulce 1. Vzhledem k tomu, že se mastné kyseliny váží na glycerol, který je trojsytným alkoholem, má tři OH skupiny, každá kyselina se může navázat na jednu ze tří poloh, které jsou očíslovány dle Fisherovy projekce sn-1 až sn-3, obrázek 1.

¹ Bezbarvý sladký viskózní polární hygroskopický trojsytný alkohol.

² Přestože je máslo příkladem tuku živočišného původu, mluvíme o kakaovém másle.



Obrázek 1. Vznik nejčastěji zastoupeného triacylglycerolu v kakaovém másle, vlastní zpracování, modelováno pomocí [8].

Hlavní část triacylglycerolů kakaového másla tvoří symetrické triacylglyceroly s jednou nenasycenou kyselinou a to zhruba 84 %, v tabulce 1 zvýrazněno [1],[3]. Dalších 15 % tvoří dvě nenasycené kyseliny a zbývající 1 % tři nasycené kyseliny. V největším zastoupení se vyskytuje kombinace POS. Důležité je si také uvědomit, že kakaové máslo neobsahuje žádné trans nenasycené mastné kyseliny. *Přítomnost trans kyselin v čokoládě (nebo jiné čokoládové cukrovince) tak indikuje přítomnost náhražky kakaového másla* [4].

Tabulka 1. Typické kompletní složení triacylglycerolů kakaového másla. Sn-polohy obsazuje kyselina olejová C18:1 (O), palmitová C16:0 (P) a stearová C18:0 (S), upraveno z [1].

poloha			obsah [%]	poloha			obsah [%]
sn-1	sn-2	sn-3		sn-1	sn-2	sn-3	
P	P	P	0,3	S	S	O	0,1
P	P	S	0,9	P	O	P	14,1
S	P	S	0,6	P	O	S	39,3
P	S	P	0,2	S	O	S	27,4
P	S	S	0,4	O	P	O	0,0
S	S	S	0,3	O	S	O	0,0
P	P	O	0,1	P	O	O	6,4
S	P	O	0,2	S	O	O	8,9
P	S	O	0,1	O	O	O	0,7

Původ kakaových bobů, resp. kakaového másla, má vliv na obsah jednotlivých mastných kyselin, tedy i na kompozici TAG. Přesto je CB tuk s výjimečně stálým složením [5], důvodem je jednoduchost tohoto složení. Mastným kyselinám obsažených v CB dominují C16:0, C18:0 a C18:1 s menším zastoupením kyseliny linoleové C18:2. Dominance v zastoupení těchto tří kyselin má za následek dominanci ve složení TAG: POP, POS, SOS. Vliv původu kakaového másla na jeho složení je znázorněn v tabulce 2 a vliv na charakteristiku tání v tabulce 4.

Tabulka 2. Vliv oblasti původu kakaového másla na zastoupení majoritních mastných kyselin a složení majoritních TAG, převzato z [6].

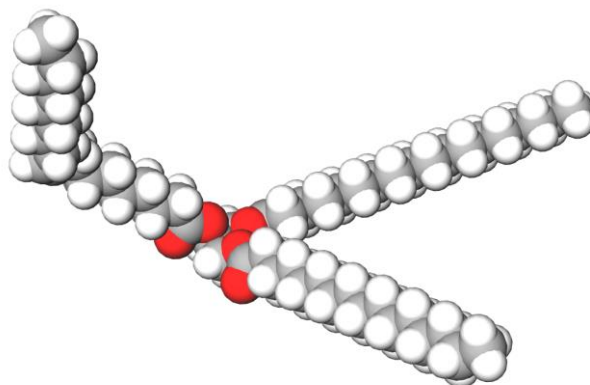
Oblast původu CB	Mastné kyseliny [%]				Triacylglyceroly [%]				
	C16:0	C18:0	C18:1	C18:2	POP	POS	SOS	POO	SOO
Brazílie	25,1	34,3	36,4	3,4	17,0	38,7	23,8	5,0	6,0
Brazílie	24,9	32,9	37,6	3,7	16,6	38,6	23,1	6,0	7,0
Ekvádor	27,1	35,4	33,7	2,6	18,9	41,0	25,2	2,4	2,9
Indonésie	26,1	37,3	33,3	2,4	17,5	41,8	25,8	2,4	2,8
Malajsie	25,7	37,1	33,7	2,4	17,8	40,7	25,9	2,4	2,8
Nigérie	26,5	37,1	33,1	2,3	18,3	43,0	25,7	1,8	2,1
Pobřeží slonoviny	25,6	36,5	34,1	2,8	18,3	41,7	25,2	2,4	2,9
Pobřeží slonoviny	26,4	36,5	33,5	2,7	18,1	41,9	25,1	2,4	2,7
San Domingo	26,9	34,4	34,8	2,9	19,4	41,4	23,2	3,1	3,5
Západní Afrika	26,2	36,6	33,6	2,7	17,7	41,3	25,5	2,3	3,0

TAG, které jsou složeny ze tří nasycených mastných kyselin (levá horní část tabulky 1) mají zásadní význam na reologii a krystalizaci. Kakaové máslo s vyšším obsahem těchto TAG nekystalizuje správným způsobem [6] a jeví vyšší teplotu tání [5]. Vyšší obsah způsobí vysoké teploty během zpracování, kdy zřejmě dochází k vzájemné esterifikaci [7]. K dalším důležitým minoritním součástem patří parciální glyceridy, volné mastné kyseliny, fosfolipidy. Obsah parciálních glyceridů nemá vliv na krystalizaci. Vyšší hladina volných mastných kyselin způsobuje problémy během krystalizace, obdobně jako trojně nasycené TAG. Fosfolipidy jsou součástí, která ztuhne první [5].

1.1.2. Vznik kakaového másla

V předchozí kapitole bylo uvedeno, že největší podíl mezi TAG v kakaovém másle zastupuje TAG s kombinací POS mastných kyselin. Jedná se konkrétně o kyselinu palmitovou C16:0, olejovou C18:1 a stearovou C18:0. Ty jsou společně s glycerolem vykresleny na obrázku 1. TAG vznikají dehydratační syntézou, obdobně jako se z monomerů syntetizují polymery. Kyslík nacházející se v hydroxylové funkční skupině (-OH) glycerolu má dva volné páry elektronů, z nichž jeden poskytne uhlíku z karboxylové funkční skupiny (-C(=O)OH) mastné kyseliny, neboť tento uhlík je díky vazbě na dva elektronegativní kyslíky kladný. Přebytková hydroxylová skupina mastné kyseliny se tak odštěpí a na jejím místě vznikne nová vazba. Odštěpená skupina se páruje s vodíkovým protonem za vzniku vody, proto pojmenování

dehydratační syntéza. Reakce je k nahlédnutí na obrázku 1. Produktem dehydratační reakce glycerolu a mastných kyselin P, O, S je 1-palmitoyol-2-oleoyl-3-stearoyl-sn-glycerol nebo sn-POS (POS), modelován na obrázku 2.



Obrázek 2. 3D model sn-POS ve Van der Waalsově sférické reprezentaci.
Zdroj: Vlastní zpracování, užitím [9].

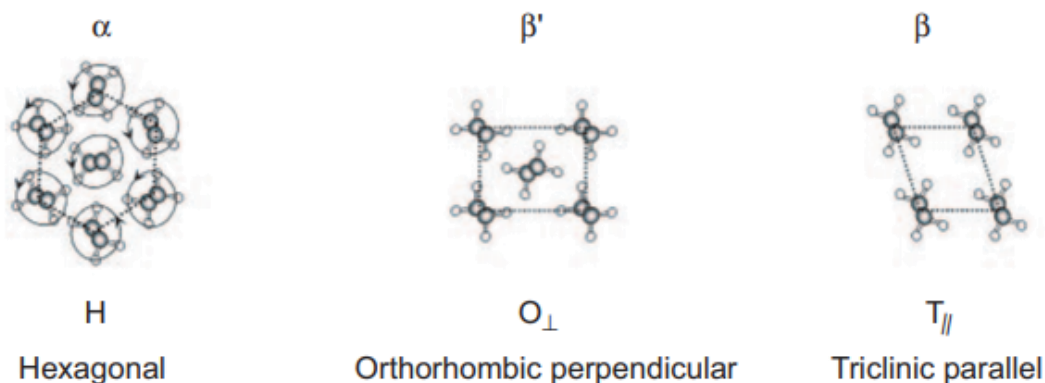
1.2. Krystalizace a polymorfismus kakaového másla

1.2.1. Polymorfismus

Polymorfismus nebo polymorfie je vlastnost látky krystalizovat do různých forem, krystalických struktur. Jako dobře známé příklady můžeme uvést uhlík a vodu. Uhlík se v přírodě vyskytuje v mnoha krystalických podobách. *Mluvíme o tzv. alotropních modifikacích například: grafit, diamant, fullereny. Dále se uhlík uměle vytváří v dalších strukturách, jakou jsou zmíněné fullereny nebo nanotrubic [1yxc].* Alotropie je stejná vlastnost jako polymorfie, ovšem týká se pouze prvků. Uhlík je alotropní a zároveň polymorfní, zatímco voda je pouze polymorfní. Rozdílnost sněhových vloček je příkladem polymorfie vody, respektive ledu. Přestože se stále jedná o stejnou látku, vlastnosti předcházejících struktur jsou někdy až diametrálně odlišné. To samé platí i pro tuky a zejména kakaové máslo, jež je také polymorfní.

Zvláštností a komplikací u kakaového másla je, že se nejedná o jednoduchý systém, ale kompozici různých triacylglycerolů. Pro porozumění nejen termodynamickým vlastnostem se musíme na kakaové máslo dívat vzestupně: vlastnosti jednotlivých TAG, vzájemné interakce mezi nimi, polymorfní chování.

Tuky mají minimálně dvě a obecně tři polymorfní formy α , β' a β s rozdílnými chováními tání a krystalizace, rozdílnými vlastnostmi jako hustota, kontrakce, tvar krystalu nebo tepelná kapacita [10]. Forma α krystalizuje v šesterečné krystalografické soustavě, forma β' v kosočtverečné a forma β v trojklonné. Velikost hrany elementární buňky je popsána mřížkovou konstantou d , která se zjišťuje pomocí rentgenové difrakční analýzy (X-ray diffraction, XRD).



Obrázek 3. Krystalografické soustavy nejčastějších třech polymorfních forem tuků, platí pro kakaové máslo, pohled na konce alifatického řetězce, převzato z [10].

Na rozdíl od kakaového másla nebo čokolády není u jiných tuků z oblasti potravinářství transformace polymorfních struktur vítána a nese s sebou nechtěné změny morfologie a uspořádání krystalů, což se projeví u textury a reologie například špatnou roztíratelností nebo pocitem písku v ústech.

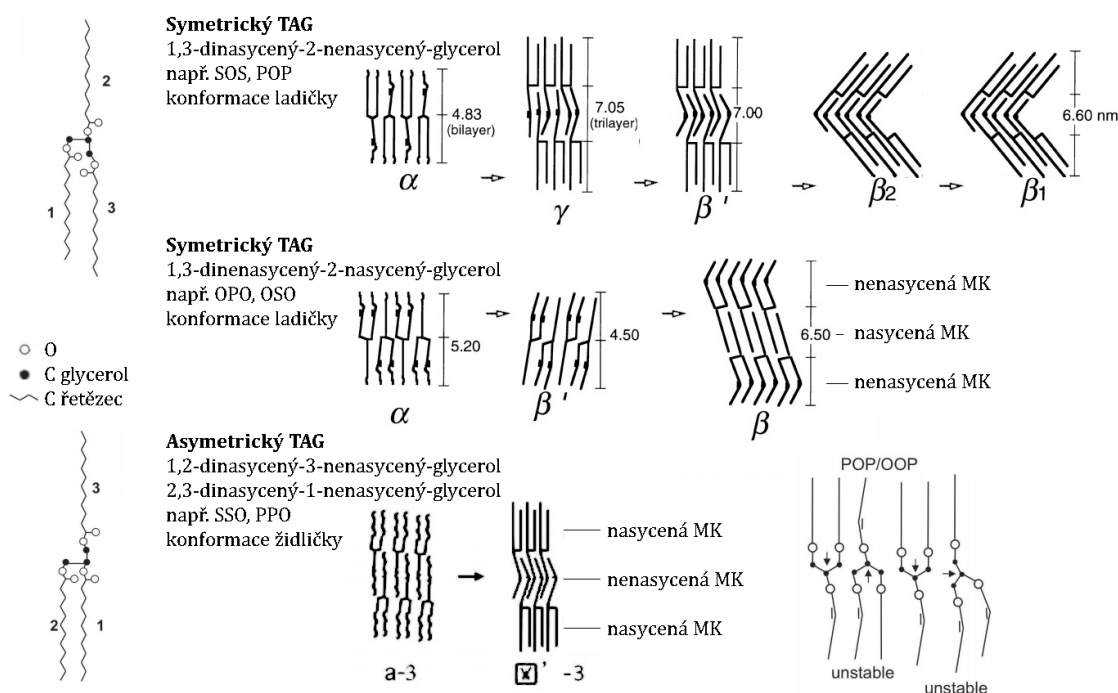
Krystalizace do konkrétní krystalové formy je dána: skládáním alifatických řetězců, konformací glycerolové jednotky a skládáním methylových konců. Tyto tři faktory se vzájemně ovlivňují.

Obecně je pro stabilitu TAG krystalů nejdůležitější skládání alifatických řetězců, kde se TAG skládají vedle sebe různými způsoby podél osy uhlíkatých řetězců. To je podmíněno molekulárními interakcemi mezi nasycenými a nenasycenými mastnými kyselinami MK. Klíčovou roli hraje kyselina olejová.

Druhým faktorem je rozložení lamelové struktury. Methylové konce se za sebe skládají (stakují) různými způsoby a vytváří tak lamely. Lamely jsou tvořeny dvěma (DCL, např. α na obrázku 4), třemi, čtyřmi nebo šesti elementárními buňkami. Mluvíme o délce řetězce (double chain length) a konfiguraci (dvojná). *Tuky skládají své řetězce nejčastěji do dvojně nebo trojně konfigurace. U většiny tuků je dvojná konfigurace velmi stabilní, to ovšem neplatí pro CB, ani jeho náhražky (cocoa butter equivalent, CBE) [5].* Důvodem je poloha a prostorové rozložení kyseliny olejové C18:1 Δ 9cis. Kyselina olejová se téměř výhradně vyskytuje v poloze sn-2 viz tabulka 1 a jedná se o mastnou kyselinu s jednou dvojnou vazbou v cis izomerii, prostorové rozložení viz obrázek 1. Pokud jsou triacylglyceroly kakaového másla složeny do dvojně konfigurace, zakřivený řetězec kyseliny olejové se nachází vedle rovných řetězců dalších mastných kyselin a vzniká nestabilní struktura. Oproti tomu skládání zakřiveného řetězce s dalším zakřiveným řetězcem tvoří stabilní trojnou strukturu, a proto CB i CBE krystalizují do trojně konfigurace ve svých stabilních strukturách. Skládání methylových konců také určuje inklinaci lamel (např. β na obrázku 4).

Třetím faktorem je konfigurace TAG molekuly, tu udává konformace glycerolové skupiny. Rozlišujeme židličkovou a ladičkovou konformaci. Klíčovým predikátorem nestability je neuspořádanost glycerolových skupin svírajících pravý

úhel v paralelním směru s alifatickým řetězcem, znázorněno na obrázku 4 vpravo dole u systému POP/OOP [5].



Obrázek 4. Modely konformace TAG a modely lamelových struktur TAG v polymorfních přechodech různých TAG, upraveno z [5] a [11].

Polymorfní formy kakaového másla

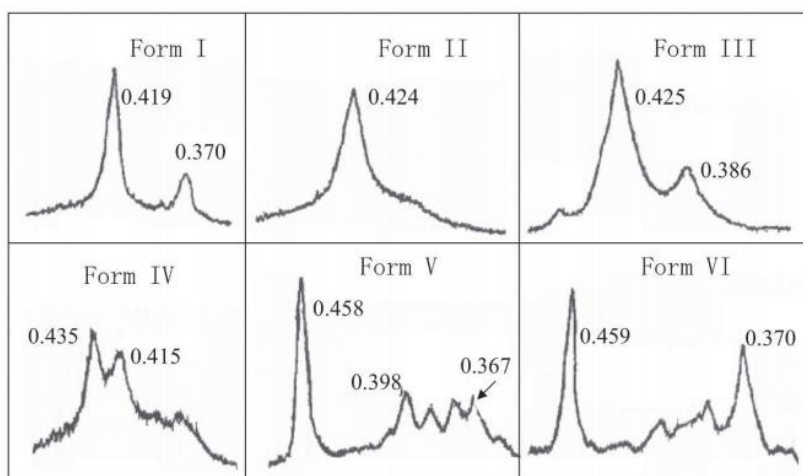
Typy, počet i názvosloví polymorfních forem kakaového másla jsou stále předmětem debat. Ustáleným názorem je existence šesti forem.

Literatura se stále vrací k prvotním dvěma výzkumům polymorfních forem a to S. V. Vaeca [12], který zavedl názvosloví užívající řecká písmena a toto názvosloví je stále v užití, zejména u popisu jiných tuků a TAG systémů. Výzkum R. L. Willeho a E. S. Luttona [13] používá řecké číslice. Toto názvosloví je obecně preferováno pro kakaové máslo, také díky tomu, že jsou jejich výsledky považovány za referenční pro body tání šesti forem.

Každá polymorfní forma kakaového másla má charakteristický bod tání, což je shrnuto v tabulce 3, a XRD otisk, jak je znázorněno na obrázku 5. To indukuje, že ačkoli je CB složeno z mnoha triacylglycerolů, výsledné makro termodynamické vlastnosti jsou dány kooperací jednotlivých TAG a zřejmě majoritními SOS, POS a POP [14]. Je důležité zmínit, že CB je organickým produktem a z každého kakaovníku tak bude vylišováno CB s lehce odlišnými vlastnostmi. Údaje ukazující vliv původu CB na charakteristiku tání jsou uvedeny v tabulce 4.

Tabulka 3. Značení polymorfních forem kakaového másla a příslušné teploty tání [°C] napříč literaturou, zdroje: [12], [13], [15], [16], [17], [18], [19].

	Vaeck	Malssen a spol	Fernandes a spol	Lovegren a spol	Wille, Lutton	Révérend a spol	Bari a spol				
γ	17	sub- α	-5-5	γ	18,4-20,4	VI	13	I	17,3	14	≤ 4
α	21-24	α	17-22	α	23,4	V	20	II	23,3	20	18 ± 2
-	-	β'	20-27	β_2'	26,8-27,5	IV	23	III	25,5	22	$23 \pm 1,5$
β'	28	-	-	β_1'	27,5-29,5	III	25	IV	27,5	24	$26 \pm 1,5$
β	34-35	β_V, β_{VI}	29-34	β_2	-	II	30	V	33,8	30	30 ± 1
-	-	-	-	β_1	-	I	33,5	VI	36,3	32	≥ 35



Obrázek 5. Charakteristické XRD píky s odpovídající mřížkovou konstantou [Å] pro polymorfní formy kakaového másla, převzato z [5]

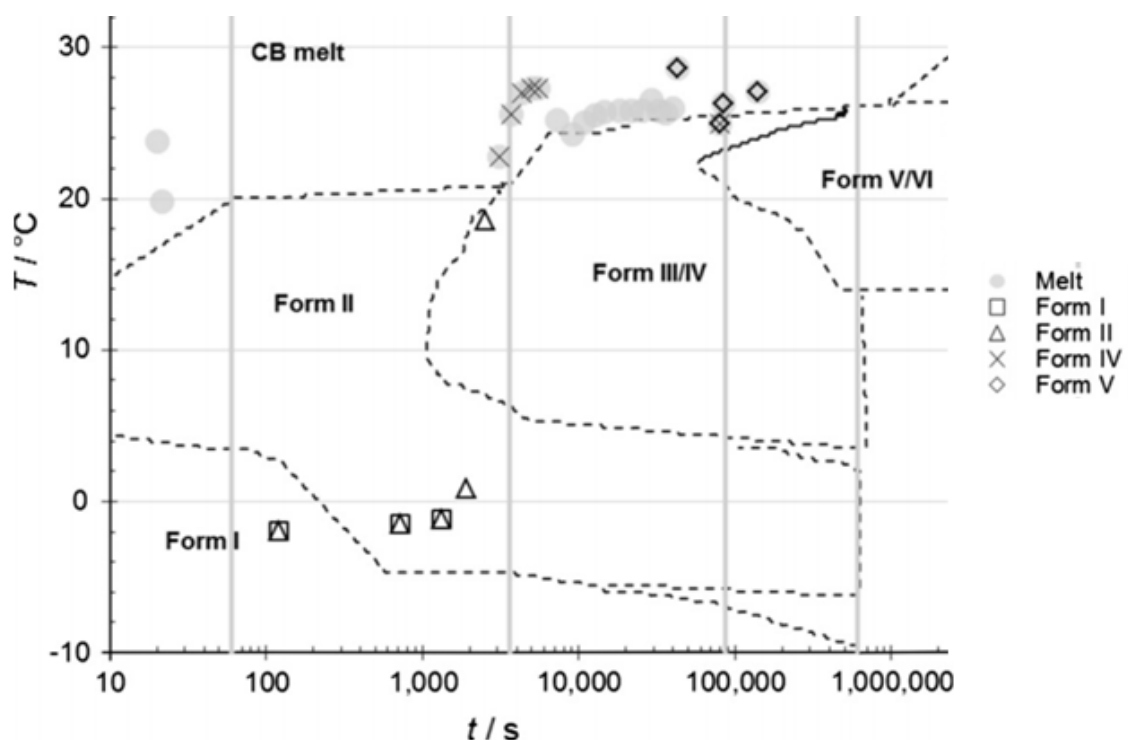
Tabulka 4. Vliv původu kakaového másla na charakteristiku tání, převzato z [5]

Oblast původu CB	Obsah kakaového másla (CB) v pevném skupenství [%]			
	20 °C	25 °C	30 °C	35 °C
Brazílie	66,3	60,1	36,9	0,0
Malajsie	81,2	76,2	54,8	0,1
Západní afrika	76,2	70,4	45,1	0,0

Přechody mezi formami

Jako každý proces jsou přechody mezi formami řízeny minimalizací energie. Pro dané podmínky jsou polymorfní formy nestabilní, metastabilní a stabilní. Mezi stabilními formami, za stálých podmínek, bude jedna jediná forma zaujímat nejnižší volnou energii, ostatní stabilní formy proto značíme jako metastabilní. *Metastabilní formy přechází do formy stabilní táním, táním s následnou rekrystalizací nebo přechodem bez tání* [20]. Tyto fázové přechody jsou nevratné.

Jednotlivé přechody mezi krystalickými formami se zobrazují pomocí fázového diagramu. Fázový diagram pro izotermní krystalizaci kakového másla je znázorněn na obrázku 6. Za běžných podmínek je I. forma nejméně stabilní a VI. nejvíce stabilní. Dále jsou za běžných podmínek formy I, II a III nestabilní, CB do nich krystalizuje jen za velmi nízkých teplot a jejich životnost je krátká. Forma IV. je metastabilní a vzniká tehdy, pokud CB nebylo temperováno nebo bylo špatně temperováno. Nižší teploty během tuhnutí napomáhají vzniku této formy. Její životnost je v řádu minut [21] až týdnů [13], přechází do V. formy, která je kýženým výsledkem temperace. Během skladování může po delší době přejít do poslední formy VI. Kapalně CB může krystalizovat do VI. formy pouze, pokud je součástí roztoku s organickým rozpouštědlem.



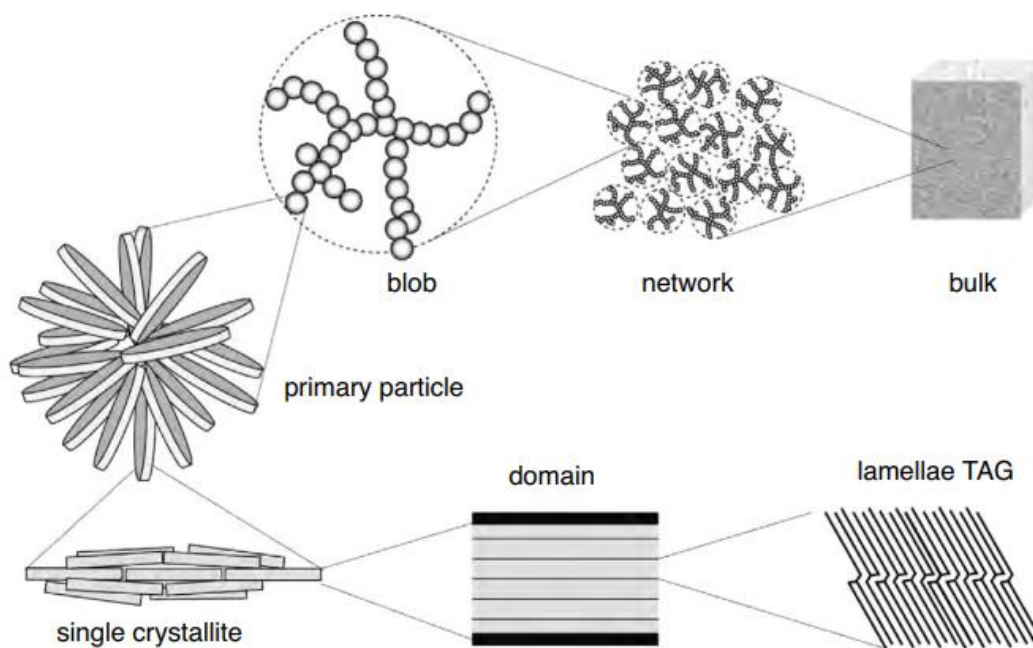
Obrázek 6. Fázový diagram pro izotermní krystalizaci kakového másla, převzato z [22].

1.2.2. Krystalizace

Krystalizace je fázová přeměna z kapalného do pevného skupenství. Krystalizace je stěžejní téma v potravinářství, od krystalizace cukrů až po frakcionaci tuků. Kakaové máslo může krystalizovat do šesti struktur, chtěná je ovšem pouze struktura V. Krystalizaci kontrolujeme procesem zvaným temperace. Během temperace vytvoříme krystaly V. struktury, ovšem růst krystalů a přechod do pevného skupenství nastává až ve formách čokoládového produktu. Kvalita výsledného

produktu je závislá na jednak na polymorfní formě krystalů, ale také na jejich množství, velikosti i morfologii a celkové mikrostruktuře.

Krystalizace je komplexní proces zahrnující současně nukleaci a růst krystalů. Tato fázová přeměna je hnána termodynamickou veličinou přesycení $\Delta\mu$, která reprezentuje zisk Gibbsovi volné energie během fázového přechodu [23]. Krystalizace je popsána Kolmogorov-Johnson-Mehl-Avrami modelem [23], kdy pro tuku používáme upravený Avramiho model [24].



Obrázek 7. Krystalizace taveniny v pevnou látku, převzato z [25].

Pro zahájení nukleace musí dojít k překonání počáteční energetické bariéry. Přitažlivé síly mezi TAG musí překonat chaotický Brownův pohyb. K tomu je třeba kapalinu podchladiť pod teplotu tání, do metastabilní oblasti. TAG se začnou skládat a formují domény, shluknutím domén vzniknou krystality, které sekundární krystalizací rostou po vrstvách, až vytvoří krystalizační jádra (nuclei, primary particle). Krystalizační jádra vyvolávají krystalizaci kapaliny, TAG v kapalině rostou na povrchu jádra. Jádra se zároveň shlukují, dokud nevytvoří kompletní 3D strukturu, a tím nedojde k přechodu v pevnou látku, celý děj je na obrázku 7. Shluky krystalizačních jader (blob) CB tvoří struktury zvané Maltézské kříže nebo sférolity, obrázek 8 a), b).

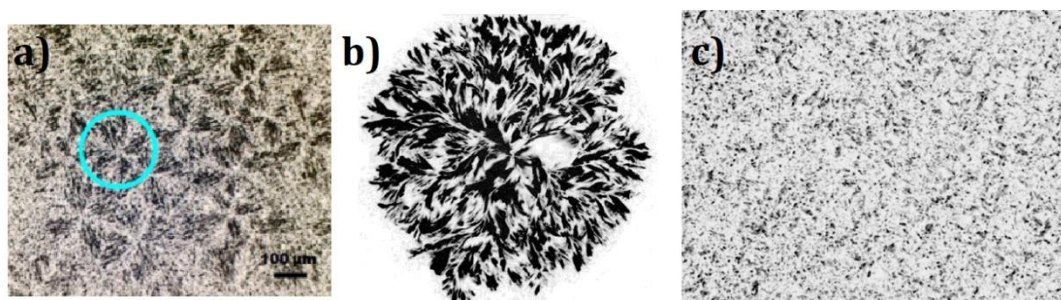
Teplota tání zkrystalizované pevné látky je vyšší než teplota tání krystalů. Obecně se teplota tání s mikrostrukturou snižuje. Teplota tání t_t shluků je nižší než t_t krystalů. To je důsledkem slabších molekulárních interakcí na omezeném povrchu shluků oproti nekonečnému povrchu krystalů [23].

Krystalizační kinetika

Pro úspěšné popsání tuků je nutné vzít v potaz kinetiku krystalizace, která přímo určuje množství krystalů, jejich kompozici a celkové vlastnosti. Podstatnými proměnnými jsou rychlost chlazení během krystalizace a tuhnutí, přítomnost smykového napětí a čas.

Význam chlazení

Příliš rychlé chlazení ústí v neefektivně strukturované krystaly, vzdálenost mezi nimi je větší a systém je více heterogenní. Míra této „neefektivity“ má značný vliv na termodynamické vlastnosti. Pokud je tuk v pevné fázi, tato struktura se nemění. Vyskytne-li se kapalná fáze, jak vlivem teploty, nebo například migrací tuků, struktura bude zaujímat výhodnější rozložení, což povede ke květnatění. Na druhou stranu menší podchlazení znamená větší aktivační energii nukleace, představuje větší kinetickou bariéru, to vede k menší míře nukleace a pomalejšímu růstu. Oproti většímu podchlazení bude probíhat růst ve více dimenzích. Vytvoří se málo velkých krystalů, porovnání na obrázku 8b a 8c, stejný jev je také na obrázku P1 v příloze.



Obrázek 8. Snímky pořízené polarizovanou mikroskopií. Struktura Maltézského kříže a), sférolitu b). Porovnání nízkého stupně podchlazení b) a vysokého c). Snímek a) byl pořízen týdně po aktivním zchlazení na 31 °C. Snímek b) 21 dní při izotermní krystalizaci o 20 °C. Snímek c) 7 dní při izotermní krystalizaci o 5 °C. Převzato z [23], [24].

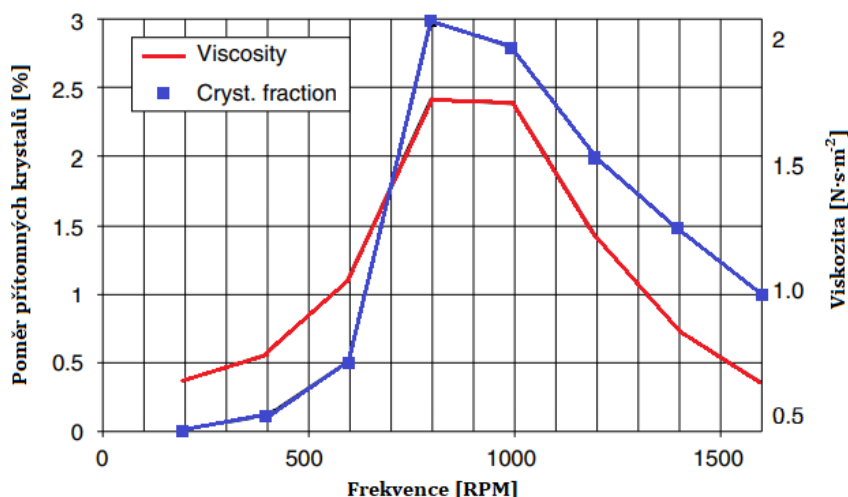
Význam smykového napětí, dynamika

V proudící kapalině mají jednotlivé elementární objemy různou rychlost a na rozhraní mezi nimi tedy dochází ke tření a vzniku smykového napětí, to je způsobenou viskozitou kapaliny. Smykové napětí je nulové pouze pro ideální kapalinu, nebo kapalinu v klidu. Smykové napětí je tedy ukazatelem míchání, agitace a je funkcí rychlosti a designu lopatky.

Agitace během prvotní nukleace a počátečního růstu krystalů napomáhá disipaci tepla uvolněného během krystalizace a zvětšuje množství kontaktů mezi krystaly a míchadlem, stěnou nádoby a samotnými krystaly, což může mít za následek roztržení krystalů, které pak slouží jako nová nukleační jádra. Tím dochází k okamžité sekundární nukleaci. Ta jsou mícháním distribuována a proces se cyklí. Výsledkem je rychlejší krystalizace. Na druhou stranu během statického chlazení k sekundární nukleaci spíše nedochází: nukleační jádra nevznikají

samovolně. Vznikne tak menší množství větších krystalů o širším rozdělení velikosti krystalů, to je prezentováno v tabulce 5 a na obrázku P1 v příloze.

Všechny kontinuální temperační stroje využívají lopatek, škrabek, vytvářející různé smykové napětí (až 12000 RPM, [21]) v jejich různých zónách pro dosažení homogenních výsledků. Na obrázku 9 je příklad stroje, který využívá rychlejších otáček pro prvotní krystalizaci za vyšších teplot. Z grafu je patrné, že tření způsobené, jak mechanickými částmi, tak viskozitou, generuje nežádoucí teplo tavicí krystaly.



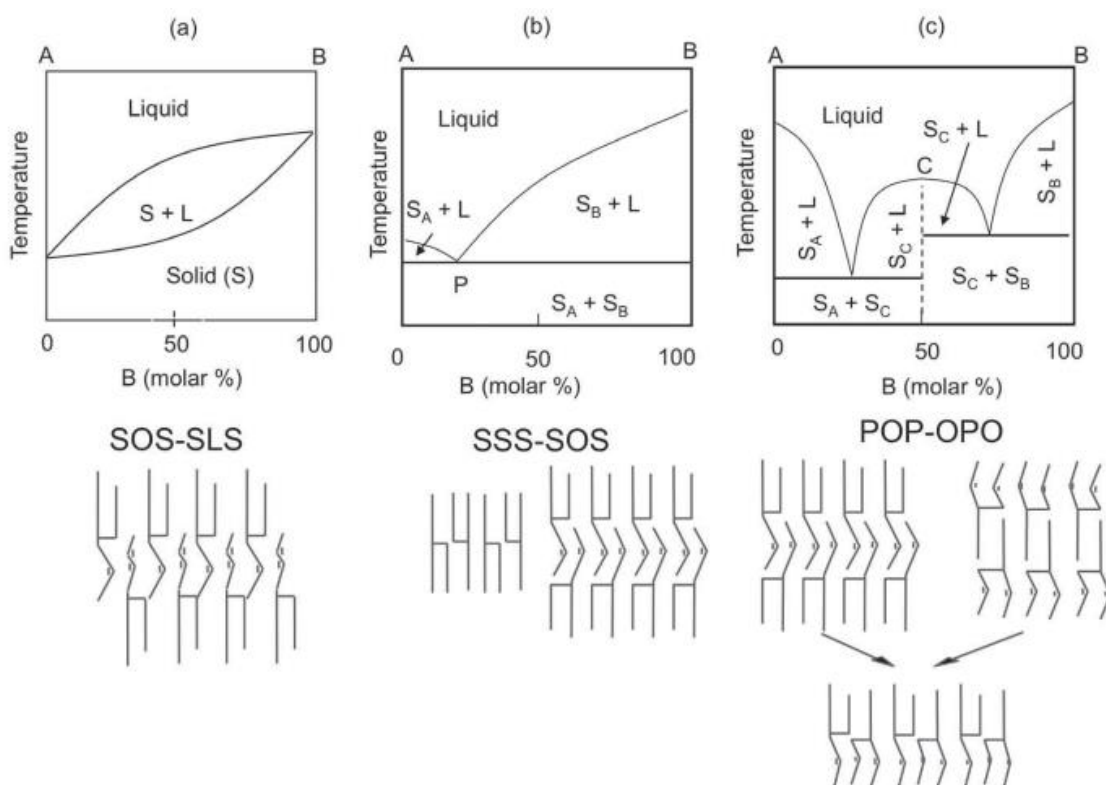
Obrázek 9. Vliv frekvence otáčení lopatek temperačního stroje na primární nukleaci a viskozitu čokolády, upraveno z [21].

Tabulka 5. Vliv rychlosti chlazení a přítomnosti smykového napětí během chlazení (dynamické chlazení o 400 RPM) na počet krystalů a velikost krystalu vyjádřenou velikostí ekvivalentního disku, převzato z [5].

Cooling Rate	Number of Features		Equivalent Diameter (mm)	
	Static	Dynamic	Static	Dynamic
0.3°C/min	278 (142) ^{A,I} n = 2	3410 (292) ^{A,II} n = 2	6.3 (1.6) ^{A,I}	2.1 (0.1) ^{A,I}
1°C/min	113 (67) ^{A,I} n = 2	2819 (81) ^{A,II} n = 2	33.5 (5.2) ^{B,I}	2.2 (0) ^{A,II}
4°C/min	291 (170) ^{A,I} n = 3	2916 (0) ^{A,II} n = 2	16.5 (6.4) ^{A,B,I}	1.9 (0) ^{A,I}

1.2.3. Fázové chování systémů

Vzájemná podoba TAG určuje fázové chování systému. Pro dvě látky A a B rozlišujeme tyto fázové systémy: spojitý tuhý roztok (a), eutektickou směs (b) a molekulární sloučeninu (c), fázové diagramy jsou na obrázku 10.



Obrázek 10. Fázové diagramy pro směs látek A a B: spojitý tuhý roztok (a), eutektická směs (b) a molekulární sloučenina (c), níže odpovídající modely konformace TAG, převzato z [5].

Spojitý tuhý roztok je směs dvou pevných látek, které jsou vzájemně mísitelné v pevné fázi a zdánlivě tvoří homogenní strukturu [39]. Celý systém je v kapalně fázi nad horní křivkou zvanou liquidus (křivka liquidu) a ve fázi pevné pod křivkou zvanou solidus. Mezi těmito křivkami je systém v pevné i kapalně fázi. Fázový digram nám dává informaci o poměru fází a poměru látek vztažené na danou fázi. Je zřejmé, že systém, na rozdíl od jediné látky, krystalizuje v rozmezí teplot, dle poměru látek. Toto fázové chování vykazují systémy vzájemně podobných TAG. TAG utvářející tento systém: LLL/MMM, PPP/MMM (pro α , β'), PPP/SSS, SOS/SLS, SOS/POS [5].

Eutektická směs je směs látek, které jsou mísitelné v kapalně fázi, ale nemísitelné ve fázi pevné. Solidus zde odpovídá izotermě. Bod P je eutektický bod a odpovídá nejnižší teplotě tání systému. Speciálním případem je monotektický systém, kdy je eutektický bod P v poloze $x = 0$ nebo $x = 100$. TAG utvářející tento systém: PPP/SSS (pro β), PPP/LLL, PPP/POP, POP/OOP, SOS/OOS [5].

Pokud dojde ke specifickému blízkému uspořádání molekul TAG, systém tvoří tzv. molekulární sloučeninu. To je případem zejména pro symetrické TAG obsahující kyselinu olejovou. Fázové chování odpovídá dvěma eutektickým směsím. TAG utvářející tento systém: SOS/OSO, SOS/SSO, POP/OPO, POP/PPO [5].

Vliv symetrie a asymetrie TAG, studie binárních systémů

Kakaové máslo je komplexní a složitou látkou složenou z mnoha TAG. Možností je izolovat jednotlivé TAG a porovnávat jejich vlastnosti ve dvojicích mezi sebou. Minulé studie ukázaly slibné rozdíly v termo-fyzikálních vlastnostech mezi symetrickým a asymetrickým rozmístěním MK v TAG. Výzkum posledních let se proto zaměřuje na binární systémy symetrické a asymetrické. Přesto je nutné podotknout, že důležitost výsledků získaných z binárních subsystémů nemůže být známa v komplexním systému přírodního tuku.

Rozdíly ve skladnosti jsou příčinou nižšího bodu tání i bodu krystalizace pro asymetrické TAG i asymetrické krystaly obecně. Asymetrie narušuje krystalizační proces. Symetrické krystaly pro svůj vyšší bod tání vykazují nižší mísitelnost. Kinematika krystalizace má ze stejných důvodů větší vliv na asymetrické TAG. Rozhodný efekt má rozdíl délky uhlíkového řetězce MK: CLM³. U binárních systémů tri-mononasyčených TAG (např. PPP/SSS) je pro metastabilní α , β' formy systém plně mísitelný pro CLM = 2 a pro CLM > 2 vzniká eutektický systém [26].

Závěry studií [27], [28], [29], [30] jsou přehledně prezentovány v tabulce 6. Je zřejmé, že asymetrie triacylglycerolů významně ovlivňuje teplotu tání t_t a rozdíl mezi symetrickým a asymetrickým uspořádáním se zvětšuje se zvětšujícím se CLM. Dále pozorujeme očekávané chování při pomalejším chlazení (0,1 °C/min): vznik stabilnějších krystalových forem. Také se snižuje eutektická kompozice. Eutektický systém vznikne, pokud v systému převládají interakce mezi stejnými páry, dochází tak k omezení mísitelnosti. Výjimkou z pravidel je systém PSP/PPS, důvodem je jeho vysoká molekulární hmotnost a poruchy v metylové skupině, posledním článku MK. Tato výjimka indikuje, že symetrie není jediný faktor ovlivňující termodynamické a fyzikální vlastnosti. Molekulární hmotnost, vodíkové a Van der Waalsovy vazby jsou dalšími známými faktory [31].

Tabulka 6. Závěry studia binárních systémů triacylglycerolů ve spojitosti s jejich symetrií, [27], [28], [29], [30].

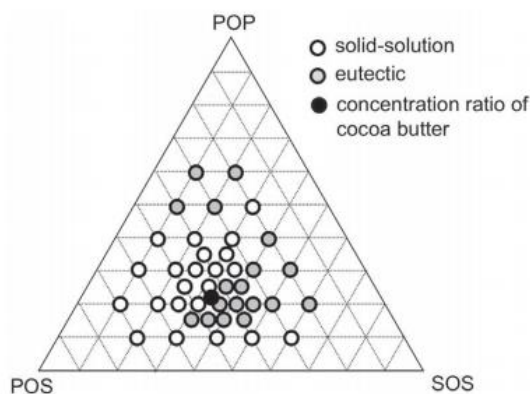
Binární systém	CLM	Rozdíl t_t [°C]	Systém je	Eutektická kompozice χ_E při		Uspořádání do formy při		Tvoří molekulární sloučeninu
				pomalém chlazení	rychlém chlazení	pomalém chlazení	rychlém chlazení	
POP/OOP	2	-	eutektický	-	-	α , β'	-	
PSP/PPS	2	18,0	eutektický	0,15	0,15	α	α	ano
MSM/MMS	4	7,8	monotektický	0,00	0,00	β'	α	ne
LSL/LLS	6	10,3	eutektický	0,15	0,10	β'	α , β'	ano
CSC/CCS	8	13,1	eutektický	0,50	0,25	β	β	ne

³ (chain length mismatch), například pro POP, tedy C16:0 a C18:1 je CLM = 2.

Vliv majoritních TAG, trojný systém

Kyselina palmitová (25 %), kyselina stearová (35 %) a kyselina olejová (35 %) mají 95% zastoupení mezi MK, které jsou součástí kakaového másla. V zastoupených TAG se kyselina olejová vyskytuje v centrální pozici sn-2 v 95 % případů. A trojice TAG POP, POS a SOS zastupuje 80 % TAG, tabulka 7. Očekáváme, že studium tohoto systému nám poskytne velmi dobré porozumění kakaového másla.

Normalizované zastoupení CB: POP/POS/SOS = 22/46/32, znázorněno na obrázku 11 černou tečkou. Diagram popisuje fázové chování: tuhý roztok se tvoří nad 70% obsah POS a eutektický systém nad 15 % POP a zároveň nad 35 % SOS. Simulace kakaového másla je tuhým roztokem. Závěrem tedy je, že fázové chování kakaového másla můžeme chápat jako fázové chování jednotlivých TAG, esenciálně pouze jako trojný systém POP/POS/SOS. Toto není ujasněno pro polymorfismus CB jako takový.



Obrázek 11. Fázové chování trojného systému POP/POS/SOS, převzato z [5].

Tabulka 7. Body tání majoritních TAG zastoupených v CB, převzato z [10].

POP		POSt		StOSt	
Polymorph	Melting point (°C)	Polymorph	Melting point (°C)	Polymorph	Melting point (°C)
α	15.2	α	19.5	α	23.5
γ	27.0			γ	35.4
δ	29.2	δ	28.3		
pseudo- β'_2	30.3	intermediate	29.8		
pseudo- β'_1	33.5	pseudo- β'	31.6	pseudo- β'	36.5
β_2	35.1			β_2	41.1
β_1	36.7	β	35.5	β_1	43.0

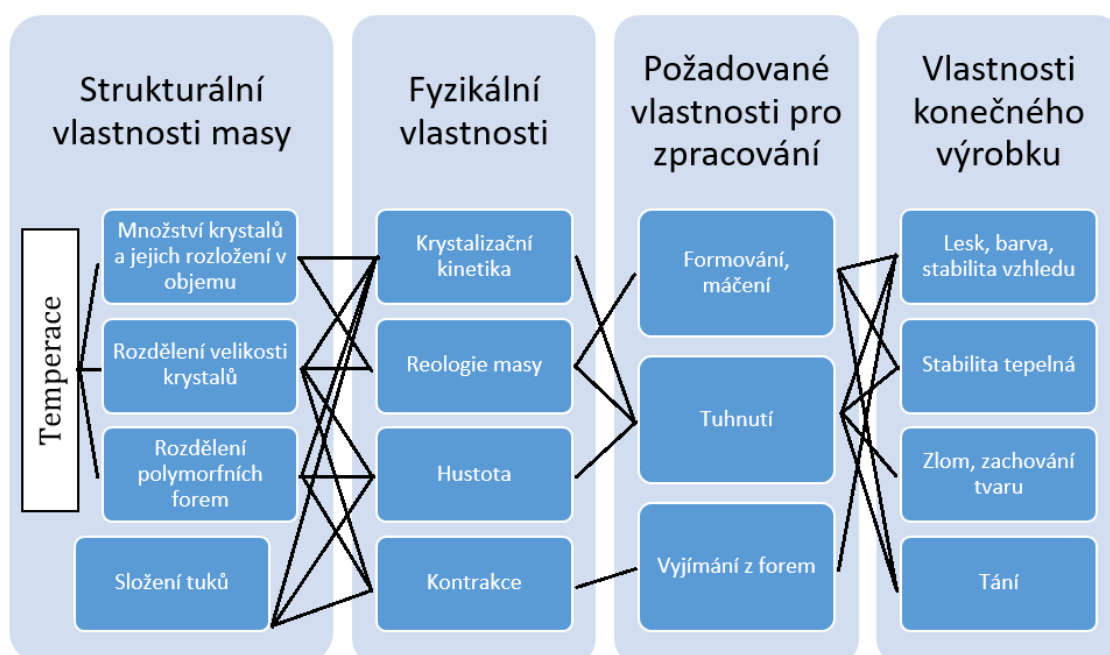
1.3. Temperace a prekrystalizace kakaového másla

Žádané vlastnosti čokolády a čokoládových výrobků jsou lesklý vzhled bonbónu, pevný lom tabulky, křupavost polevy a pokaždé sametové tání na jazyku, nikoli mezi prsty, a absence parazitních jevů. To jsou důsledky správného výrobního procesu: temperace. Temperace je průnikem poznatků předchozích kapitol s průmyslem a praxí.

Temperace, také temperování nebo prekrystalizace, je proces, při kterém se snažíme dosáhnout kýžených vlastností čokoládového výrobku. Při temperaci jde pouze o manipulaci krystalizační struktury kakaového másla. Klasicky se toho dosahuje manipulací teploty čokoládové masy, proto pojmenování temperace. Pozdější zásah vědy a nových znalostí přinesl nové metody manipulace krystalické podoby a také chápání procesu manipulace teploty. Prekrystalizace je tedy novějším a přesnějším pojmem, synonymem, vůči temperaci.

Cílem temperace je získat masu v rovnovážném stavu s krystaly V. polymorfní formy, kdy v dalších částech potravinářské výroby dojde k plné krystalizaci a ztuhnutí. Během temperace manipulujeme s makroveličinami masy, tím ovlivňujeme její vnitřní strukturu a v důsledku vlastnosti celého výrobního procesu i charakteristiku výsledného produktu, viz obrázek 12. Pokud temperace není provedena, nebo je špatně provedena, výsledkem nebudou požadované kvality, pravděpodobně dojde k parazitním jevům a namísto kontrakce dojde k expanzi, jež je natolik silná k deformaci nádoby [32].

Temperace je proces používaný pro tuky obecně. Tato kapitola je zaměřena pouze na temperaci kakaového másla a čokolády. Pojmem masa nebo čokoláda zde rozumíme jakoukoli látku obsahující kakaové máslo.



Obrázek 12. Diagram znázorňující význam temperace napříč celým výrobním procesem cukrovinek, upraveno z [21].

1.4. Faktory ovlivňující temperaci

Během procesu temperace musí být současně kontrolována: teplota, rychlost chlazení, krystalizace, čas a agitace [10].

Čas a rezidenční doba

Je zřejmé, že s rostoucím časem roste podíl zkrystalizované masy. Během procesu výroby se s časem pracuje, používají se termíny rezidenční doba a zrání krystalů nebo masy. Některé temperační stroje mají před finálním ohřevem komoru pro vyzrání. Pokud je třeba delší rezidenční doba, jsou implementovány zásobníky v potrubním vedení, jehož délka musí být také brána v potaz. Běžná rezidenční doba činí 10–12 minut pro formování a 20–360 minut pro máčení. Větší vyzrálость znamená větší zastoupení V. i VI. krystalů, což umožňuje zvednout pracovní teplotu, například pro hořkou čokoládu z 31–32 °C na 34–35 °C [21]. To poskytuje zřetelnou výhodu, snížením viskozity dosáhneme tenčí povrchové vrstvy a lepší kontroly hmotnosti produktu. Delší doba zrání také poskytuje lepší stabilitu nejen během skladování.

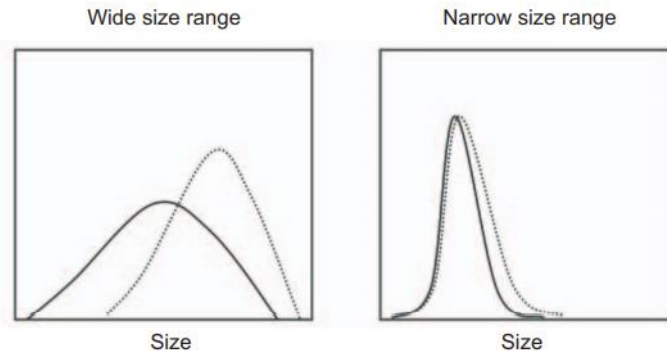
Teplota a rychlost chlazení

Z kapitoly o krystalizační kinetice víme, že větší podchlazení ústí ve větší množství krystalů s homogenním rozložením jejich velikosti. *Takový produkt má strukturu větší hustoty, větší tvrdost a vyšší lesk [10].* Příliš rychlé chlazení nukleaci zabrání. Heterogenní rozložení podněcuje rekrystalizaci a tzv. Ostwaldovo zrání, kde větší krystaly dále rostou na úkor menších. Pokud chceme nejvyšší kvalitu výrobku, těmto jevům se musíme vyvarovat, jak je na obrázku 13 vpravo.

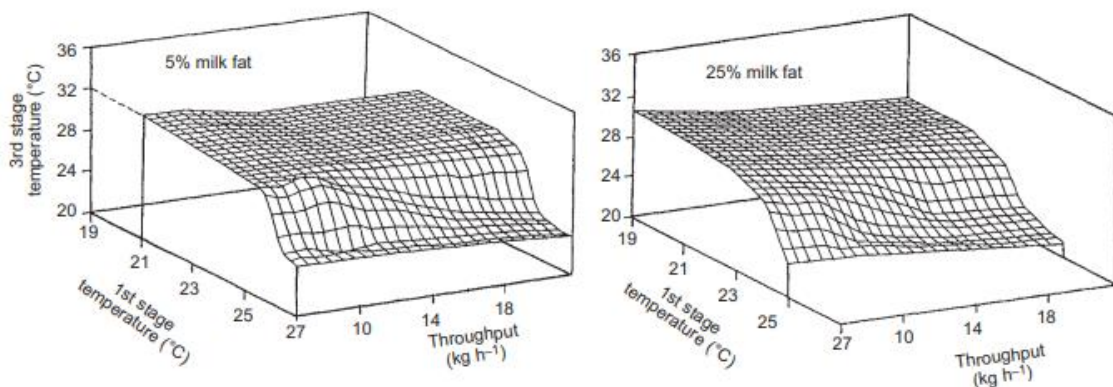
Složení

Vliv na temperaci má přítomnost mléčného tuku, CBE, emulgátorů a jiných látek v případě nečokoládových mas⁴. Vliv mléčného tuku je komentován ve spojitosti s obrázkem 14: větší obsah znamená nižší pracovní teplotu a nutnost hlubšího chlazení. Mléčný tuk je tvořen řadou TAG s nízkým bodem tání a s CB tvoří eutektickou směs. To je přínosem pro oddálení tukového výkvětu, *dokonce se doporučuje přidat 3–7 % mléčného tuku do hořké čokolády [21].* Výhodami i nevýhodami můžou být nižší bod tání směsi, pomalejší temperace i tuhnutí a měkčí produkt. Emulgátory se vážou na povrchy pevných částí v čokoládě a tukové krystaly, tím zpomalují krystalovou kinematiku.

⁴ Například do plev se přidávají emulgátory jako tristearát sorbitolu a polyoxyethylensorbitanmonostearát pro inhibici tukového výkvětu [33].



Obrázek 13. Růst a rekrystalizace krystalů během skladování. Vlevo heterogenní vzorek s širokou distribucí velikosti krystalů, vpravo naopak. Tmavá, spojitá křivka před skladováním, světlá po delší době, převzato z [10].



Obrázek 14. Temperační plocha pro kontinuální temperační stroj o třech zónách, osa x: průtok masy, osa y: první zóna stroje, osa z: třetí zóna, odpovídá pracovní teplotě, převzato z [10].

3D temperační plochy, obrázek 14, vznikly jako rozšíření temperační plochy u temperační křivky, obrázek 15, ze dvou důvodů. Použití kontinuálních temperačních strojů si žádalo znalosti k jejich nejefektivnějšímu používání, a naopak tyto stroje nedokáží udržet stálé okrajové podmínky, jako průtok masy. To znemožňuje studium temperace a jejího optimálního dosažení. Na obrázku 14 vidíme temperační plochu pro dvě mléčné čokolády. Analogicky k temperačním křivkám, čokoláda pod touto plochou bude přetemperována, nad ní naopak. Výstupní teplota, třetí fáze, odpovídá teplotě tání V. formy CB. Tato teplota je prakticky nezávislá na teplotě předešlých fází, pokud nejsou teploty předešlých fází příliš vysoké. V tomto případě následuje pokles teploty poslední fáze. To odpovídá tomu, že během vyšší počáteční teploty krystalizuje menší množství nestabilních krystalů. Menší výstupní teplota odpovídá, nižší potřebě tavit nechtěné krystaly. Teplota první fáze, kdy se vyskytuje tento skok, odpovídá bodu tání IV. formy.

Závěrem je, že existuje široké rozpětí podmínek, teplot, pro konkrétní čokoládu a temperovací stroj, které nám umožní dosáhnout správné teploty.

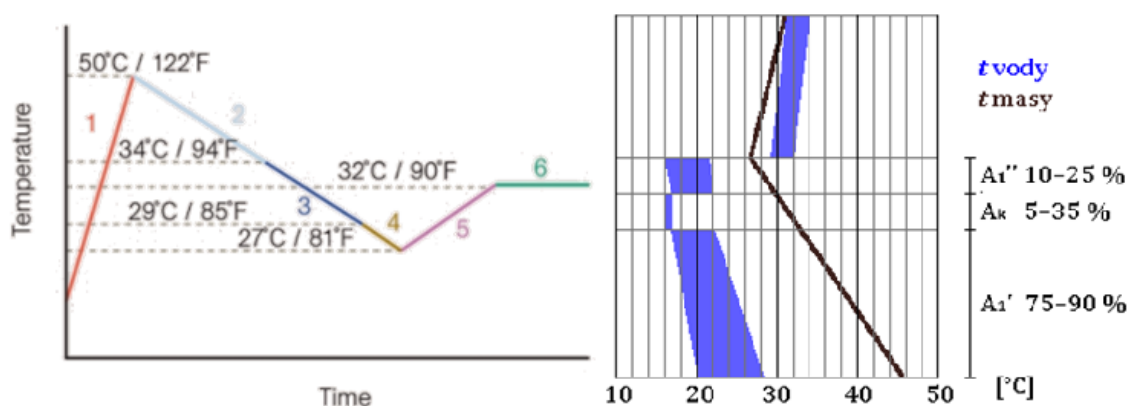
1.4.1. Temperační křivka

Temperační křivka se označuje výstup temperometru. Zároveň však vysvětluje a zároveň poskytuje návod pro tepelnou temperaci masy.

Temperační křivka na obrázku 15 je rozdělena do šesti částí, zón, kdy každá zóna reprezentuje odehrávající se proces.

V první zóně dochází ke zničení krystalů, ponechání krystalů v čokoládě znamená vyšší viskozitu. Následuje chlazení. Ve třetí zóně je teplota dostatečně nízká pro formaci krystalů, zde se formují chtěné stabilní krystaly V⁵. Ve čtvrté oblasti pokračuje formování krystalů V. a zároveň nestabilních krystalů IV., nižší teplota zvyšuje rychlost formace krystalů. V páté zóně zvýšíme teplotu a tím odstraníme nestabilní krystaly a ponecháme pouze dostatečné množství krystalů stabilních. Nakonec necháme čokoládu při pracovní teplotě. Z obrázku 15 také vyplývá, že pouhá manipulace teploty nestačí ke správné temperaci, formace a likvidace krystalů neprobíhá instantně.

Temperační křivka pro mléčnou nebo bílou čokoládu by byla přibližně o 2 až 3 °C posunuta níže. Nicméně, přesná teplota se mění v závislosti na složení nebo použití čokolády.



Obrázek 15. Vlevo typická temperační křivka hořké čokolády. Vpravo teplota čokolády při průchodu strojem na kontinuální temperaci, také intervaly pro tepelné médium: vodu a procentuální velikost jednotlivých temperačních zón stroje, upraveno z [34], [35].

⁵ Setrváním na této teplotě a agitací bychom mohli dosáhnout správné teploty a temperování ukončit. Ovšem čas potřebný k formaci dostatečného množství krystalů by byl příliš dlouhý pro praktické účely. Je efektivnější teplotu dále snižovat a potřebnou dobu k dosažení správné teploty zmenšit.

1.4.2. Určování teploty

Dosažení perfektních výsledků si vyžaduje kontrolovat proces teploty a ověřit její kvalitu. Měřením teploty chceme získat údaj o kvantitě a kvalitě krystalů v masě. Nejvhodnějšími metodami jsou DSC, DTA nebo různé druhy mikroskopie. Z ekonomických, časových a jiných důvodů se tyto metody mimo laboratoře nepoužívají a pozornosti jim je věnováno v nadcházející kapitole. Historicky určení míry teploty spočívalo na zkušenost pracovníka, který prováděl sensorickou analýzu. Dnes se běžně používají termometry.

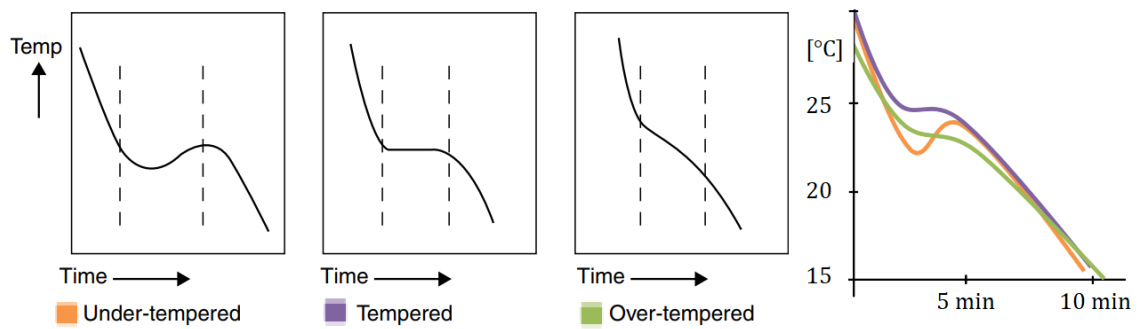
Míra teploty hmoty se určuje termometrem. Termometr vychází z charakteristické křivky ochlazování. Kvalita teploty je pak určena dle tvaru křivky anebo numerickým modelem, který její tvar kvantifikuje.

Termometr nám nemůže udát informace o počtu, formě nebo velikosti krystalů. Pomyslné oceňování výsledné křivky vůči kvalitě teploty tak stále zůstává na výrobci. Stejně tak si musíme uvědomit, že *význam pře/pod teploty je také relativní pro každou aplikaci* [21].

Princip fungování termometru

Standardizované množství vzorku se v komoře rovnoměrně chladí. Termočlánkem, prostupujícím vzorkem, se měří teplota jako funkce času. Nekrystalická látka by vykazovala lineáru. Uvolněné teplo během krystalizace tvaruje křivku, která je pak vyhodnocena. Na obrázku 16 vidíme tři ilustrační výstupy z termometru a vpravo skutečné křivky (MultiTherm Termometer TCTM, Bühler Group AG).

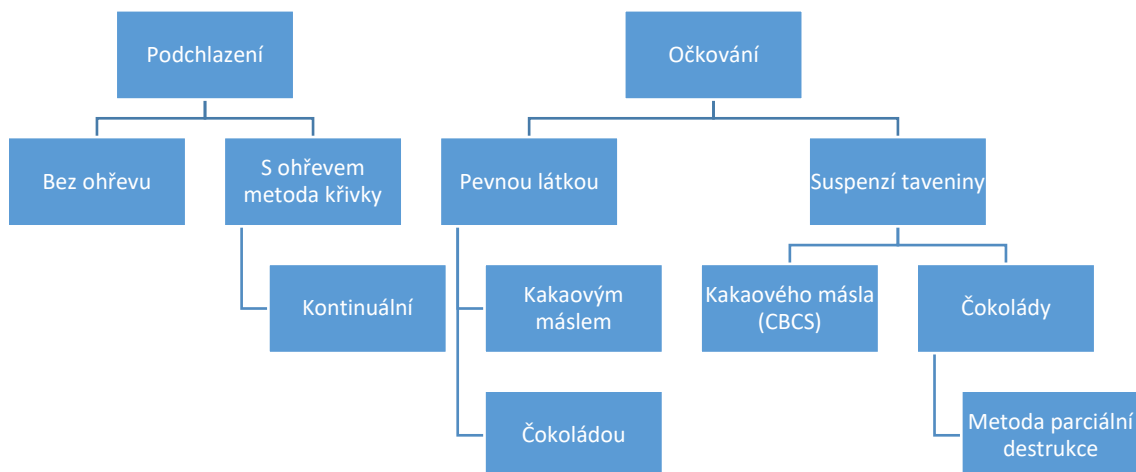
Levá a pravá část (odděleno přerušovanou čarou) je pouze chlazení kapaliny a tuhé látky. Podstatné údaje o krystalizaci se nachází v prostřední části. Správnou teplotu definujeme jako rovnou plochu. Pokud je čokoláda podkrystalizovaná, nenachází se v tavenině dostatečné množství (očukujících) stabilních krystalů, druhotná krystalizace tedy nastává se zpožděním při nižší teplotě, ale o to rychleji a uvolní více tepla. Pozorujeme dvě půlplny. U správně temperované hmoty krystalizace začíná dříve a její průběh je pomalejší. Teplo generované krystalizací je v rovnováze s teplem odebíraným přístrojem. Vzniká tak tzv. plocha. Nejvyšší možná poloha plochy odpovídá nejlepší možné teplotě. Pokud je množství krystalů příliš velké, krystalizace začíná ještě dříve a za vyšších teplot. Vyšší teplotní gradient má za následek rychlejší chlazení.



Obrázek 16. Temperační křivky ukazující zleva podtemperovanou, správně temperovanou a přetemperovanou čokoládu, upraveno z [21], [36].

1.4.3. Metody temperace

Temperace přináší další nutný krok do procesu výroby. Tento krok musí být perfektně proveden a zároveň neomezit výrobu, stojí čas i energii. Na základě důležitosti těchto faktorů existují různé temperační metody, přehled nabízí obrázek 17.



Obrázek 17. Přehled temperačních metod. Základem je metoda očkování a podchlazení.

V průmyslu je kvůli požadavkům na objem a rychlost nejčastěji používaná kontinuální metoda a očkovací metoda CBCS, která také může být realizována kontinuálně. Metoda podchlazení bez ohřevu se nepoužívá a metoda tavené čokolády se používá naopak k detemperaci a napravení přetemperované čokolády, nebo u principu zpětné vazby, obrázek 19c. Ostatní metody se používají v malovýrobě nebo gastronomii, kdy tradiční a stále jednou z nejpoužívanějších metod je temperace křivkou, předchozí kapitola 1.4.1. Na masivní mramorovou (granitovou) desku se vylije 60–75 % roztavené čokolády. Velká tepelná kapacita kamene odebírá čokoládě teplo. Operátér čokoládu roztírá, aby urychlil chlazení a zároveň dispergoval krystaly. Proces je tradičně ukončen na základě zkušenosti, zejména změnou viskozity a matnosti povrchu. Pokud je použit teploměr, tento bod odpovídá 27–29 °C. Ochlazená čokoláda se poté smísí se zbylou částí. Výsledkem je temperovaná čokoláda o pracovní teplotě. Posledním krokem je provést test temperace: malé množství čokolády by mělo zatuhnout do pár minut.

Očkování

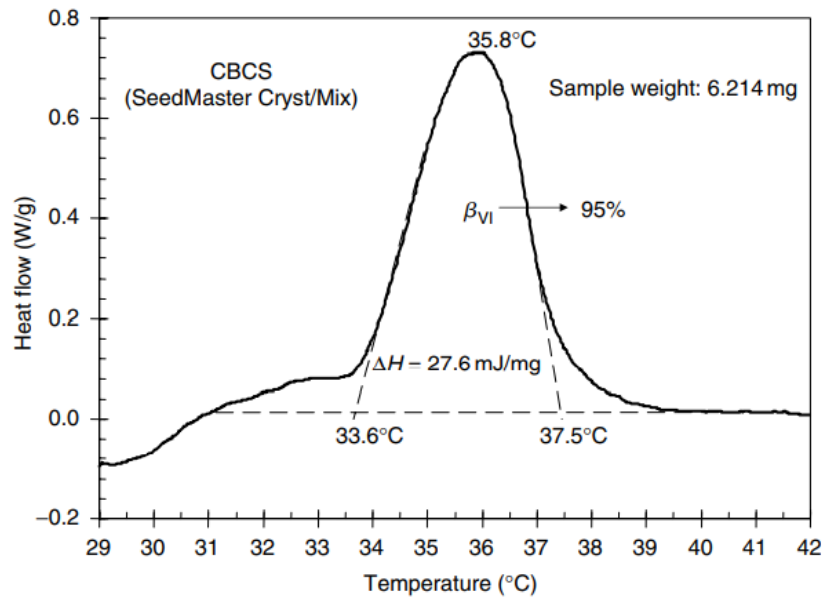
Ve farmacii nebo cukrovarnictví se běžně proces krystalizace kontroluje metodou očkování. Tato metoda se stala centrem mnoha patentů posledních deseti let v průmyslu zaměřujícím se na čokoládu [21].

Stabilní krystaly jsou vytvořeny externě, mimo temperovanou masu, v podobě očkovací suspenze CB (CBCS). Do masy jsou (kontinuálně) inkorporovány statickým míchadlem. Vlastnosti: očkováno 0,2–1 %, suspenzi tvoří 15–25 % krystalů, v naočkované masě se tedy vyskytne 0,02–0,15 % očkujících krystalů, zastoupení krystalů VI.⁶ v suspenzi je 50–95 %, zbytek jsou krystaly V., možnost precizní kontroly rezidenční doby a smykového napětí umožňuje kontrolu velikosti krystalů 2–10 μm. Tento způsob temperace má řadu zřejmých energetických výhod, navíc další: 3–4 °C vyšší pracovní teplota, lepší stabilita při skladování, rychlejší tuhnutí, schopnost indukovat krystalizaci i u systému s obsahem CB pouze 10 %.

Na obrázku 18 vidíme DSC termogram očkovací suspenze kakaového másla vyrobené konkrétním CBCS strojem. Obsah VI. polymorfní formy je roven 95 %. V tomto stroji je CB v komoře, chlazené na 5–15 °C. Za této nízké teploty jsou vytvořené krystaly I. přeměněny během rezidenční doby 0–100 s a za vysokého smykového napětí, téměř výhradně na krystaly formy V. (a VI.), SFC = 10 %. V druhé komoře zahřáté na 32–34 °C se SFC zvedne na 15–20 % a během rezidenční doby rovné 45–60 minutám dojde k transformaci 95 % krystalů do VI. formy. Protože přechod z V. na VI. je difúzní proces, nemá na něj smykové napětí velký vliv, v této komoře jsou otáčky stěrek mnohem pomalejší, přesto stále důležité.

Kontinuální CBCS stroje vykazují nižší zastoupení VI. formy. Vzhledem k nízkému dávkování nemusí být nekontinuální výroba na závadu.

⁶ Krystaly VI. formy nutí CB krystalizovat do formy V., za předpokladu, že kinetika krystalizace je rychlejší než transformace z V. do VI. formy. V praxi je tato podmínka vždy splněna.

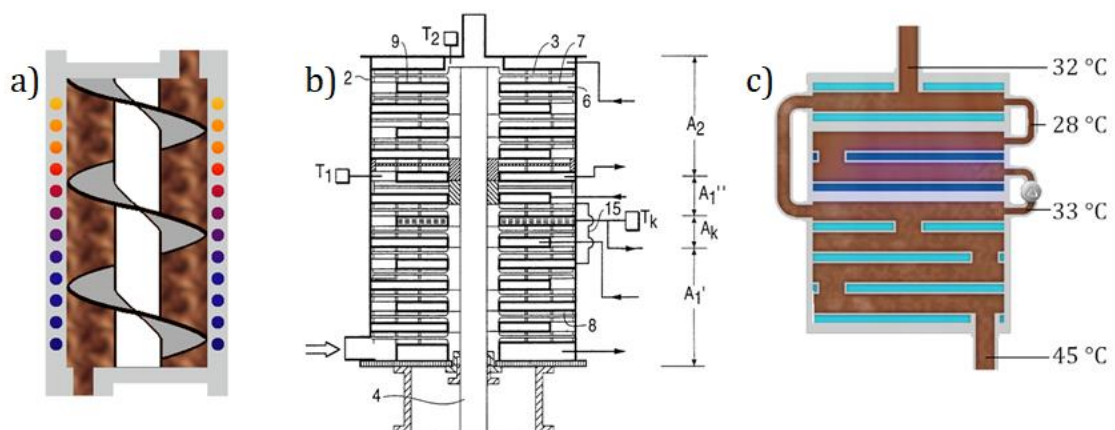


Obrázek 18. DSC termogram očkovací suspenze kakaového másla vyrobené strojem Seedmaster Cryst/mix, Bühler AG, převzato z [21].

Kontinuální temperace

Kontinuální metoda temperace je umožněna díky instrumentaci celého procesu následování křivky. Běžně dostupné stroje na kontinuální temperaci temperují 1,5–200 kg čokoládové masy za minutu [37], [38].

Fungování kontinuální temperovací stroje si můžeme představit jako trubici s Archimédovým šroubem, který čokoládovou masu dává do pohybu, obrázek 19a. Trubice je pak chlazená a ohřívána tak, aby čokoláda kopírovala temperační křivku.



Obrázek 19. Schéma kontinuálního temperovacího stroje, ve svislém osovém řezu: a) obecný princip, b) reálný stroj, c) pokročilá technologie. Hmota se pohybuje zespodu nahoru, upraveno z [38], [34].

Skutečný stroj, obrázek 19b, disponuje více zónami vybavenými stěrkami (3, 8): ohřívací zóna A₂ a chladicí zóna A₁, která je rozdělena chladícími zónami A_k. A_k tvoří bariéru pro postup tepla, které se uvolňuje při tvorbě krystalů. Kontrola teploty v zóně tvorby krystalů je klíčová pro dosažení dominantního počtu V. krystalů neohledě na teplotu protékající masy a její množství. Zóny A_k vytváří jistou zpětnou vazbu a napomáhají dosažení rovnováhy, jejich absence znamená, že oblast tvorby krystalů není jasně definována a volně přechází do ohřívací zóny. Chlazení a ohřívání čokoládové masy je realizováno kontaktně pomocí destiček (7, 8), chlazené Peltierem nebo tepelným médiem, detail na obrázku 16 vpravo. Další modifikací je přítomnost fyzických zpětnovazebných smyček, obrázek 19c, které napodobují tradiční metodu temperace. V porovnání se strojem bez této zpětné vazby dochází k ušetření elektrické energie o 50 %. Metoda také umožňuje vytvořit větší množství rozměrově menších V. krystalů, tím se až desetkrát zpomalí doba do plné krystalizace a umožní se navýšení pracovní teploty až o 2 °C [38].

Chyby temperace a parazitní jevy

Žádný z uvedených nežádoucích jevů nemá negativní dopad na zdraví a nemá destruktivní dopad na čokoládu. Dopad je ekonomicky negativní pro výrobce a snižuje požitek u konzumenta: jevy kazí vzhled výrobku a mohou snížit jeho kvalitu i po stránce textury a jemného tání v ústech.

Přetemperace a podtemperace

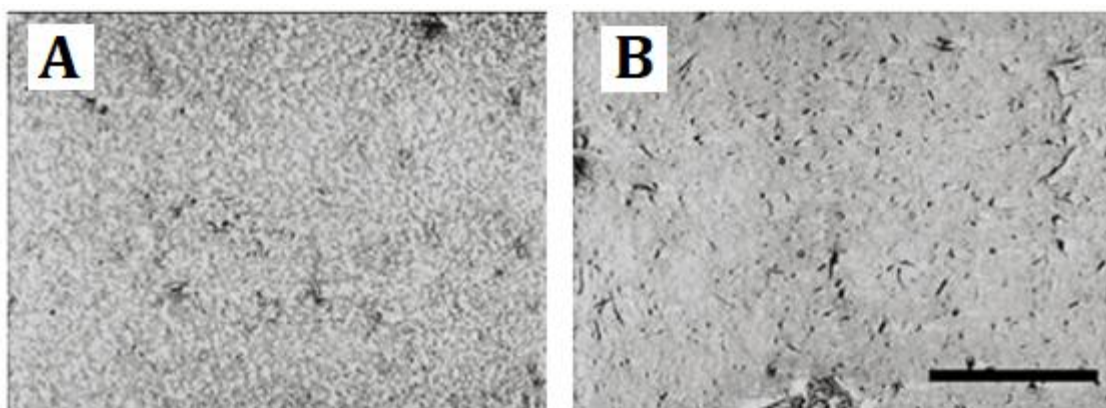
Nebo přeočkování a podočkování, jsou termíny označující nevhodnou temperaci z hlediska množství obsažených krystalů v mase, důsledkem je zejména nevhodná viskozita, což neumožňuje masu použít ke konkrétní aplikaci. Pro hrubou referenci uveďme, že 1 % SFC je ideální množství krystalů [35]. Pokud je množství krystalů příliš velké, je třeba nadbytečnou část roztavit, například přidáním netemperované masy. Naopak, pokud krystaly chybí, je třeba proces temperace opakovat, vyčkat, nebo vyčkat a zároveň upravit teplotu a velikost smykového napětí.

Tukový výkvět

Tukový výkvět je bílý tukový povlak na povrchu čokolády. Mechanismus jeho vzniku není zcela znám, ale jsou uznávány dvě vysvětlení. Kakaové máslo je systém z mnoha TAG o různých termodynamických vlastnostech. Za určité teploty mohou být některé TAG tuhé a jiné kapalné. Díky této fázové separaci kapalné TAG migrují na povrch, hnány kapilární elevací, kde krystalizují, obrázek 20, a tvoří bílý povlak. Druhé vysvětlení je přechod bez tání ve vyšší polymorfní formu [39], [40], [41].

Tukový výkvět tak vzniká při fluktuaci skladovací teploty (2–3 °C), při příliš vysoké skladovací teplotě⁷ nebo příliš dlouhým skladováním a přechodem V. formy v VI.

⁷ Správná skladovací teplota čokolády je 15-18 °C [40].



Obrázek 20. Čerstvá čokoláda (A) a stejná čokoláda po 3 dnech s tukovým výkvětem (B). Měřítko 100 nm. Snímky pořizeny LV-SEM, upraveno z [5].

Cukrový výkvět

Cukrový výkvět je také způsoben nesprávným skladováním: vysokou vlhkostí. Vlhkost na povrchu čokolády rozpustí cukr v ní obsažený. Během vypařování vody dojde k rekrytalizaci cukru, který na povrchu nechá hrubý bílý povlak. Ve výrobním procesu je poslední zóna chladicího tunelu vyhřívána na vyšší teplotu, aby se zvýšila teplota rosného bodu a nedošlo ke kondenzaci.

Sražení čokolády

Čokoláda je pevnou suspenzí o obsahu vody menší než 1 %. Roztavená čokoláda je stále suspenzí, kde se pevné části jako je cukr a tukuprosté kakaové součásti nachází plně obklopeny tukovou spojitou fází. Přidáním vlhkosti dojde k narušení spojité fáze a pevné částice budou přitahovány molekulami vody. Čokoláda, zejména roztavená, by měla být skladována v prostředí o relativní vlhkosti $\leq 30\%$, nebo v uzavřené nádobě.

1.5. Metody zkoumání kakaového másla a čokolády

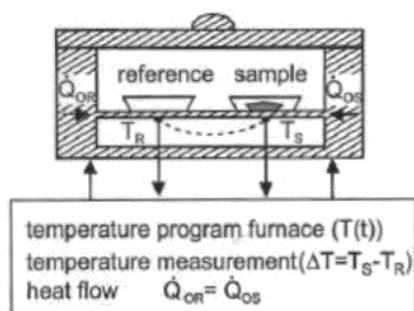
Tato kapitola se věnuje analytickým metodám aplikovaným ve výzkumu kakaového másla a čokolády se zaměřením na metody zkoumající polymorfismus. Výrobek nejvyšší kvality a největší přitažlivosti pro konzumenta si žádá správný výrobní proces. V potravinářském průmyslu nebývá prostor pro zdlouhavou analýzu a vyhodnocení. Cílem výzkumu je nastavit výrobní proces tak, aby se ideálně obešel bez další analýzy. Příkladem je temperometr, kapitola 1.4.2, který se pouze přibližuje kvantitativnímu vyhodnocení teploty, více hodnotí její kvalitu.

1.5.1. Metody zkoumání polymorfismu

Polymorfni struktura je dána jednak charakteristickou krystalografickou strukturou tak také charakteristickými termodynamickými vlastnostmi tání a krystalizace. Přestože metod pro termální analýzu nebo vyšetření krystalografické struktury je více, v potravinářství se výhradně používají metody DSC a XRD.

Diferenční skenovací kalorimetrie

Diferenční skenovací kalorimetrie (DSC) je příkladem termální analytické metody založené na množství uvolněného nebo přijatého tepla vzorkem. Fyzikální děje jako tání nebo krystalizace mění vnitřní energii látky. Za konstantního tlaku tato vnitřní energie odpovídá entalpii H . Děje, které entalpii zvýší, nazýváme děje endotermické (tání), a děje, které entalpii sníží, jsou děje exotermické (krystalizace). *Pro praktické účely nás zajímá změna entalpie ΔH mezi dvěma stavy, ta je kalorimetrem měřena jako rozdíl tepelného toku \dot{Q} od základní čáry (baseline). Baseline je lineární část výstupu kalorimetru tzv. termogramu, kde nedochází k žádným fyzikálním nebo chemickým dějům. U DSC typu s tepelným tokem jsou vzorek a referenční vzorek umístěny do společné cely na teplotní čidla, která jsou spojena tepelným mostem, schéma na obrázku 21. Cela prochází teplotním programem a změna teploty mezi vzorky dá údaj o tepelném toku [42].*



Obrázek 21. Schéma DSC s tepelným tokem, převzato z [42].

DSC umožňuje měřit charakteristiku tání a krystalizace tuků. Polymorfni formy CB můžeme určit z teploty onsetu tání t_{on} tj. kdy začíná tání, z maximální teploty tání t_{tm} tj. vrchol píku termogramu, ten odpovídá teplotě, kdy je míra tání nejvyšší, nebo z charakteristické změny entalpie ΔH , ta odpovídá fázové přeměně polymorfni formy.

Rentgenová difrakce

Rentgenové (RTG) záření je v potravinářství používáno jako analytická metoda třemi způsoby, v módech zobrazování, difrakce a rozptylu. Zobrazování se používá ke kontrolám kvality a bezpečnosti. Rentgenová difrakce (XRD) i rentgenový rozptyl⁸ (SAXS, WAXS) jsou obdobné metody, které se používají pro studium struktury. *XRD je preferováno pro krystalové struktury a polymorfismus, SAXS, WAXS pro biologické makromolekuly, nekystalické nebo jen částečně krystalické materiály* [43].

V rentgenové trubici se zahřátím katody uvolní elektrony, které jsou urychleny směrem k anodě. Srážkou s anodou, interakcí urychlených elektronů s elektrony anody, vzniká RTG záření, které je součtem brzdného a charakteristického RTG záření, které je emitováno do všech směrů. RTG trubice mají dvě Be (beryllium) okénka, kterými záření unikne.

Periodicky se měnící elektrické pole RTG záření rozkmitá elektrony v krystalografické mřížce materiálu, na které záření dopadá. Rozkmitané elektrony jsou zdrojem sekundární emise RTG záření, to je ovšem většinou pohlceno v mřížce materiálu. *Pokud RTG záření dopadá pod určitým úhlem, tzv. Braggův úhel, který závisí na vlnové délce a vzdálenosti mřížkové konstanty d , dojde ke konstruktivní interferenci* [67]. Sekundární emise unikne z materiálu a my ji detekujeme jako pík v naměřeném spektru.

Pomocí Braggovy rovnice (1) určujeme mřížkovou konstantu d , která u kakaového másla odpovídá vzdálenosti mezi lamelami, stakování v podélném směru (long spacing), nebo skládání ve směru příčném (short spacing). *Pro analýzu čokolády, je nutné z ní extrahovat cukr nebo u něj docílit skelného přechodu. Spektrum sacharózy se překrývá se spektrem CB* [43].

1.5.2. Další metody

Metody pro zkoumání krystalizační kinetiky

Jedná se zejména o zobrazovací metody, které nám umožňují pozorovat časový vývoj SFC anebo proces nukleace a růstu krystalů. Patří sem: mikroskopie atomárních sil (AFM), konfokální laserový skenovací mikroskop (CLSM), nukleární magnetická rezonance (NMR), elektronová skenovací mikroskopie (SEM), polarizační mikroskopie.

Metody pro zkoumání tukového výkvětu a povrchových změn

Tukový výkvět je možno zkoumat skrze změny v krystalových formách (XRD) nebo pomocí změn povrchových (výše uvedené zobrazovací metody, navíc profilometrie a kolorimetrie).

⁸ Protože všechny tři metody XRD, SAXS, WAXS jsou obdobné a CB lze stejně dobře měřit libovolnou z těchto metod není v této práci mezi metodami rozlišováno a je použita zkratka XRD.

Metody zkoumání složení

Přítomnost chemických látek, součástí a prvků se vyšetřuje pro stanovení kompozice TAG nebo např. pro studium migrace tuku nebo náplně skrz výrobek. Patří sem Ramanova a infračervená spektroskopie, kapalná chromatografie, hmotnostní spektrometrie.

2. Experimentální část

Seznam použitých přístrojů, pomůcek a materiálů

Přístroje: Sušárna (Memmert), tři magnetické míchačky s ohřevem (IKA IKAMAG RCT basic) a s kontaktním teploměrem (ETS-D5), diferenční skenovací kalorimetr DSC (TA Instruments Discovery), XRD (Bruker D8 ADVANCE), DAQ s, vpichovací teploměry (TFA Dostmann 30.1058.02), váhy

Pomůcky: 250 ml kádinky pro temperaci CB, 900 ml krystalizační misky pro vodní lázně, polykarbonátová forma s dutinou polokoule o průměru $d = 3$ cm (Martellato MA5000), nerezová forma s dutinou polokoule o $d = 3$ cm (vyrobená na SLO UP a FZÚ AV ČR), silikonová forma s dutinou polokoule o $d = 3$ cm (Silikomart SF006), magnetická míchátko, stojany, držáky a další drobné pomůcky

Materiály: kakaové máslo (Irca COD: 01990536).

2.1. Příprava vzorků

Názvosloví vzorků

Každý vzorek je pojmenován dvojicí písmen odpovídající metodě temperace a formě ve které byl krystalizován, následuje číslice sady, ve které byl připraven. Přehledně znázorněno v tabulce 8. Výjimkou jsou tyto vzorky:

O temperace očkováním, následně zmražen

K temperace křivkou, následně zmražen

CH temperace chlazením, následně zmražen

CB kakaové máslo

CB2 kakaové máslo

290 vzorek krystalizoval při 29 °C, temperace očkováním

29X vzorek krystalizoval při 29 °C, roztaven a ponechán bez temperace

Tabulka 8. Názvosloví vzorků, zde pro první sadu.

Sada: 1		Metoda temperace		
		Očkování	Křivka	Chlazení
Forma	Nerez	ON1	KN1	CHN1
	Silikon	OS1	KS1	CHS1
	PC	OP1	KP1	CHP1

Temperace vzorků

Tři kádinky se 100 g kakaového másla, byly umístěny do sušárny nastavené na teplotu 45 °C. Při této teplotě pobýly dobu větší než 20 hodin, u třetí sady 6 hodin. Následovala temperace ukončená dosažením teploty $t_{CB} = 29\text{ °C}$ a odlitím vzorků.

Temperace očkováním – Kádinka byla umístěna na pracovní plochu míchačky se zapnutým mícháním o frekvenci $f = 300\text{ RPM}$. Do CB byl zaveden teploměr a po odečtení nejvyšší teploty, bylo dávkováno 5 g kakaového másla, obrázek 22.

Temperace chlazením – Kádinka byla umístěna do teplé vodní lázně (VL), kterou tvořila krystalizační miska se 620 g vody a magnetickým míchátkem. Vodní lázeň byla vyhřívána na $t_{VL} = 29\text{ °C}$ a míchání nastaveno na $f = 300\text{ RPM}$.

Temperace křivkou – Kádinka byla umístěna do studené vodní lázně, kterou tvořila vana se směsí ledu a vody udržované na $t_{VL} = 10\text{ °C}$. Kakaové máslo bylo manuálně mícháno vpichovacím teploměrem. Míchání bylo prováděno rychle spolu se seškrabáváním vnitřních stran. Toto prudké chlazení se vykonávalo dokud $t_{CB} \leq 17\text{ °C}$. Poté byla kádinka přemístěna do stejně nastavené VL jako u očkování. Vzorky CB, CB2, temperovány nebyly, temperaci provedl výrobce. Vzorek 290 byl temperován výše popsanou temperací očkováním. Průběh teplot t_{CB} během temperace, vztažen na relativní čas experimentu je na obrázku 24, kdy časy temperací byly normalizovány tak, aby začínaly v počátku.

Odlévání a krystalizace

Temperované kakaové máslo bylo odlito do formy. Hmotnost odlitého vzorku byla 6–6,1 g. Vzorky byly do dutin forem odlity tak, aby se minimalizoval tepelný tok mezi jednotlivými vzorky. Zároveň se prostrídalo pořadí odlévání do jednotlivých forem napříč sadami.

Vzorky byly ponechány ke krystalizaci při laboratorní teplotě, zakryty papírem bez dotyku. Teplota v laboratoři byla regulována pomocí klimatizace. Pro monitorování teploty v laboratoři bylo vytvořeno DAQ zařízení sloužící jako teploměr se záznamem, viz obrázek P2 v příloze. Teploměr byl umístěn ke vzorkům a byla nastavena vzorkovací frekvence jedna minuta, naměřený medián teploty byl 20,1 °C, průběh teploty a další teplotní údaje naměřené po dobu krystalizace jsou na obrázku 23. Doba krystalizace byla kolem sedmi dní.

Vzorky O, K a CH byly odlity přímo do matice pro XRD, přebytek byl zarovnán setřením. Po odlití byly umístěny do mrazáku (-23 °C). Vzorky 290 a 29X byly odlity do silikonové formy a umístěny do sušárny nastavené na 29 °C.

2.2. Metodika a nastavení experimentu

2.2.1. Diferenční skenovací kalorimetrie (DSC)

Měření DSC kalorimetrem proběhlo na druhé sadě vzorků a u vzorků 290, 29X, CB na přístroji Discovery, TA Instruments, v centru CEITEC VUT v Brně. Ze vzorku tvaru polokoule byla skalpelem seškrabána část svrchní vrstvy o přibližné váze 0,1 g.

Takto připravené CB bylo přepraveno v chlazeném termoboxu. Kakaové máslo bylo dávkováno po pěti miligramech do hliníkových pánviček. Skutečný medián osmnácti vzorků byl 5,20 mg. Pánvičky byly uzavřeny víčkem bez propichu a uloženy do termoboxu o vnitřní teplotě 18,1 °C na začátku a 20,9 °C na konci měření, kde byly uchovány před měřením. Při měření v DSC s tepelným tokem byla jako reference použita stejná prázdná pánvička s víčkem.

Začátkem měření bylo vyrovnání teplot vzorků a cely na -10 °C následované teplotní rampou +5 °C/ min do konečné teploty 50 °C. Ve výchozím stavu byla před začátkem měření cela vyhřívána na relaxační teplotu 30 °C. To bylo posouzeno jako nežádoucí a relaxační teplota byla snížena na 22 °C v případě vzorků 290, 29X, CB2, CHS22, KS22 a OS22.

2.2.2. Rentgenová difrakce (XRD)

Ze vzorku tvaru polokoule byla skalpelem seškrábána část svrchní vrstvy o přibližné váze 1 g. Takto připravené CB bylo napěchováno do plastové matice, povrch byl zarovnan, matice očištěna a vložena do automatického podavače. Měření probíhalo za teplot komentovaných ve spojitosti s obrázkem 29.

Nastavení měření

Difraktometr (Bruker D8 ADVANCE) s Bregg-Brentano geometrií byl vybaven kobaltovou anodovou trubicí produkující záření o vlnové délce $\lambda = 1,97026 \text{ \AA} = 1,97026 \cdot 10^{-10} \text{ m}$. Měřeno bylo v nastavení 2θ , rozsah byl nastaven na 5° až 50°, doba jednoho měření byla 39,34 minut.

Data byla segmentována pro snadnější nalezení píků. Těch bylo nalezeno 16 až 19 na celém rozsahu pro každý ze vzorků. Příslušné mřížkové konstanty d byly vypočteny dle Braggovy rovnice

$$E = \frac{nhc}{2d \sin \theta} \Rightarrow d = \frac{n\lambda}{2 \sin \theta'} \quad (1)$$

kde n řád difrakce, h Planckova konstanta, c rychlost světla, d mřížková konstanta, θ tangenciální úhel dopadu a λ vlnová délka [44]. Pro výsledky toho měření bylo vždy $n = 1$.

3. Výsledky a diskuze

Čokoládový výrobek vysoké kvality je výsledkem správné temperace a krystalizace. Perfektního výsledku je možno dosáhnout pouze kontrolovanou krystalizací kakaového másla do jeho V. polymorfní formy. Výrobce je motivován dosáhnout nejvyšší kvality a tu zachovat i během skladování. Od procesu temperace tedy očekává stálost výsledku při minimalizaci vynaložených zdrojů.

V experimentální části byly porovnávány tři různé temperační metody a tři typy forem, ve kterých výrobek krystalizuje. Pro stanovení výsledků bylo nejprve vyvinuta metodika, neboť literatura na dané téma nabízí protichůdné závěry. Evaluace byla provedena senzorycky, dále pomocí diferenční skenovací kalorimetrie (DSC) a rentgenové difrakce (XRD). Dále byla zkoumána příčina vzniku tukového výkvětu a lesku na produktu. Materiálem bylo kakaové máslo, jež je jediným původcem polymorfismu v každém čokoládovém výrobku.

3.1. Příprava a měření

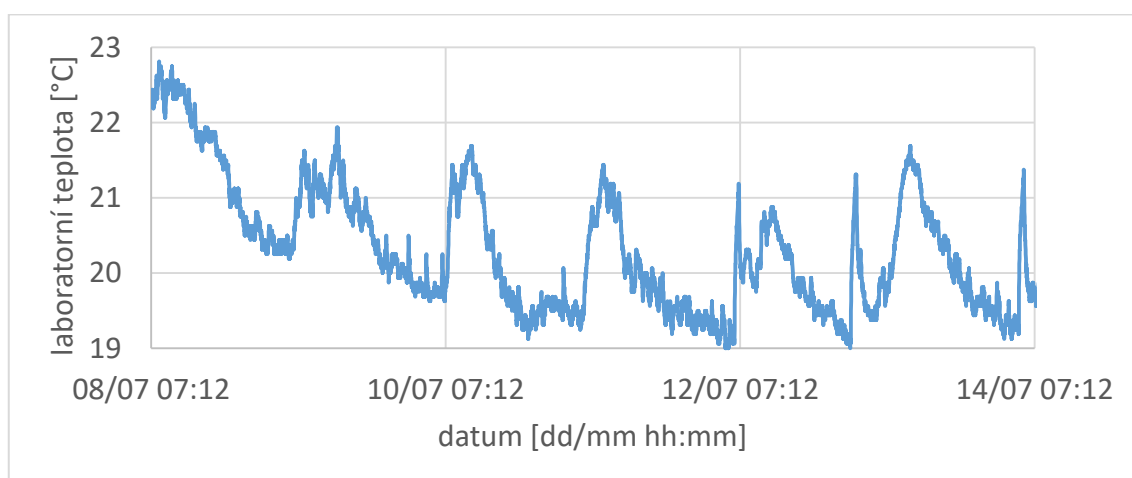
Během temperování očkováním bylo přidáno 5 % hmotnosti krystalického CB od výrobce. Literatura uvádí, že pro úspěšnou temperaci stačí, aby SFC stabilních krystalů v temperované mase bylo 1 % [35] nebo pouze 0,02–0,15 % [21]. Tyto hodnoty jsou platné pro masu o správné teplotě. Cílem prováděného očkování bylo naočkovat a zároveň zchladit CB, prudký pokles teploty je ilustrován na obrázku 24. Na konci očkování v CB zůstalo až 1,1 g tuhých krystalů. To není výsledek uspokojivé temperace. Ideální, pro naše podmínky, by bylo očkovat ≤ 4 %. Pokud jsou krystaly vyjmuty, shledáváme metodu snazší než dávkovat nedostatečné množství očkujících krystalů. Tento případ jednou nastal a temperace musela být opakována, příčinou byla menší velikost očkujícího CB a jeho lepší zamíchání. Tak došlo k jejich roztavení před zchlazením pod teplotu tání V. formy. U jiného pokusu, došlo z neznámého důvodu k značnému nárůstu SFC a s tím spojené viskozity. Krystalizace probíhala tak intenzivně, že teplota CB rostla. Temperace se musela opakovat pro naše účely, naopak pro praxi je vytvoření očkovací suspenze CBCS skvělý výsledek. Jedinou proměnnou je počet a velikost očkujícího CB. Tato metoda temperace je kvůli konzistenci nejhorší z námi prováděných metod. Řešením je zajistit homogenní očkující dávku, nebo očkovat jediným kusem a ten vyjmout.



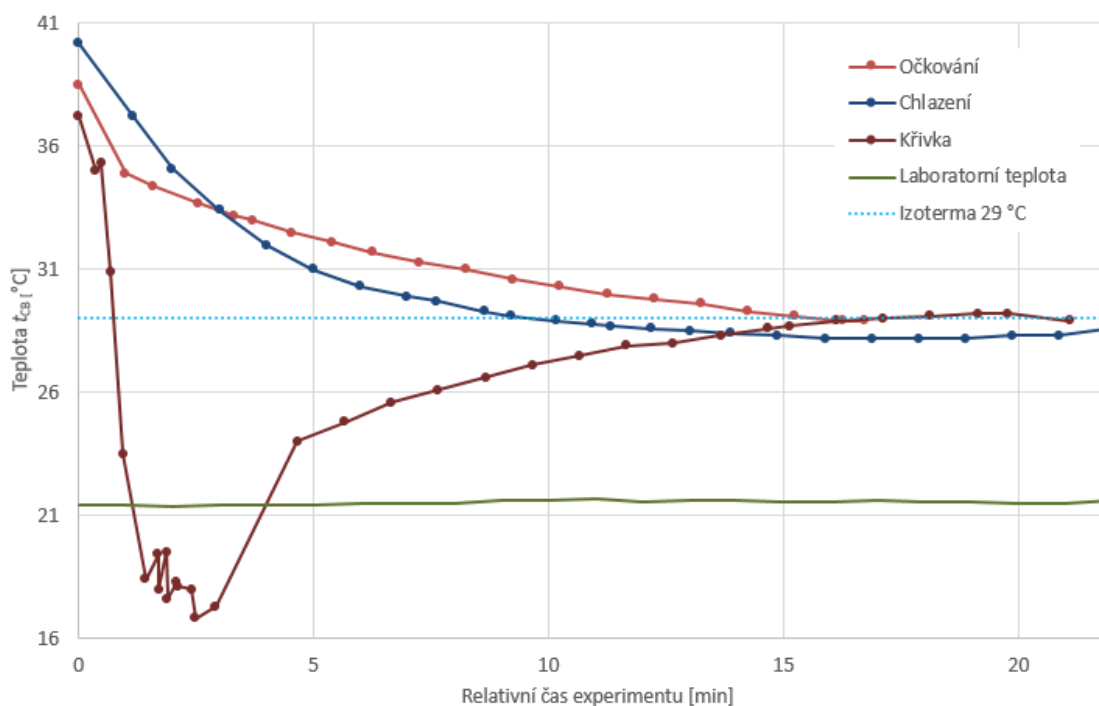
Obrázek 22. Očkující krystaly před temperací (vlevo), a po temperaci (vpravo).

Temperace křivkou je metoda, kterou používají kontinuální temperační stroje, nebo je vykonávána nekontinuálně v menších výrobách. Následuje se tato posloupnost teplot: 45–50 °C → 27 °C → 32 °C, obrázek 15. Pro zřetelný rozdíl mezi metodami bylo následováno: 45 °C → 17 °C → 29 °C a chlazeno mnohem prudčeji, médiem byla voda o 10 °C. Paradoxně prudké chlazení nezkrátilo čas temperace, obrázek 24, naopak jednou musela být temperace opakována pro kompletní solidifikaci CB.

Temperace chlazením byla pokaždé bezproblémová a nevyžadovala pozornost, je hodnocena jako nejlepší, z hlediska přípravy. Což je překvapením, protože se nepoužívá a byla zařazena právě proto, aby se otestovala možnost této temperace. Domněnka byla taková, že ostatní metody temperace, obrázek 17, jsou zbytečně složité a energeticky náročné. Argumentem pro podchlazení u křivky je, že bez něj by temperace trvala příliš dlouho [34]. U 100 g CB bylo chlazení o 6 minut (60 %) rychlejší než upravená metoda křivkou, obrázek 24.



Obrázek 23. Průběh laboratorní teploty během přípravy vzorků, jejich krystalizaci a skladování.



Obrázek 24. Průběh teploty třetí sady vzorků.

3.2. Vytvoření metodiky

3.2.1. DSC

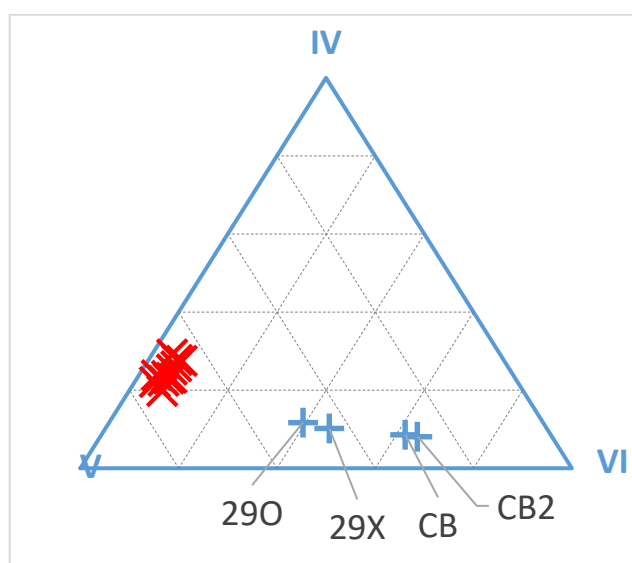
Rozdíly mezi vymezením oblasti píku a tím vypočtenou entalpií u DSC termogramů u jediného vědeckého pracovníka v různých časech nebo mezi různými pracovníky je 2,8 % až 16,8 % [70z]. Je namístě analýzu standardizovat. Záměrem analýzy bylo stanovit přítomné polymorfní formy, ostatní studie toto dělají určením t_{tm} nebo t_{on} , porovnání v tabulce 3. Pro nás bylo zajímavé stanovit i množství přítomné polymorfní formy. Analýza byla pojmenována metodou integrace parciálních ploch. Na základě seskupení píků všech DSC měření, obrázek P6 v příloze, maximální teploty tání t_{tm} , obrázek P8 v příloze, a jejich interpretace, dle tabulky 3, byly stanoveny integrační meze. Výsledky jsou zaznamenány v tabulce 9. Naměřené teploty tání t_{tm} jsou ve shodě s literaturou, porovnání v tabulce 10. Tímto postupem bylo dosaženo porovnání zastoupení jednotlivých polymorfních forem, obrázek P9 v příloze. Normalizované hodnoty pro IV., V. a VI. formu byly převedeny na souřadnice x, y pro tvorbu potrojných diagramů, obrázek 25, zvýrazněny byly stejné metody teploty, obrázek 28, a stejné materiály forem, obrázek 32.

Tabulka 9. Seskupení píků t_{tm} , stanovení průměrné hodnoty t_{tm} společně se standardní odchylkou. Níže jsou určeny integrační meze pro analýzu termogramů metodou parciálních ploch.

t_{tm} [°C]	III	IV	V	VI	
	22,91 ± 1,21	27,46 ± 1,66	32,11 ± 0,63	35,44 ± 1,01	
Integrační mez [°C]		25,18	29,78	33,77	50,00

Tabulka 10. Porovnání naměřených maximálních teplot tání CB s literaturou.

Vaeck	Malsen a spol	Fernandes a spol	Lovegren a spol	Wille, Lutton	Révérénd a spol	Bari a spol	Neuwirth
γ 17	sub- α -5-5	γ 18,4-20,4	VI 13	I 17,3	14	≤ 4	-
α 21-24	α 17-22	α 23,4	V 20	II 23,3	20	18 ± 2	-
-	β' 20-27	β_2' 26,8-27,5	IV 23	III 25,5	22	23 ± 1,5	23 ± 1
β' 28		β_1' 27,5-29,5	III 25	IV 27,5	24	26 ± 1,5	27 ± 2
β 34-35	β_v, β_{vi} 29-34	β_2	II 30	V 33,8	30	30 ± 1	32,6 ± 0,6
-		β_1	I 33,5	VI 36,3	32	≥ 35	35 ± 1



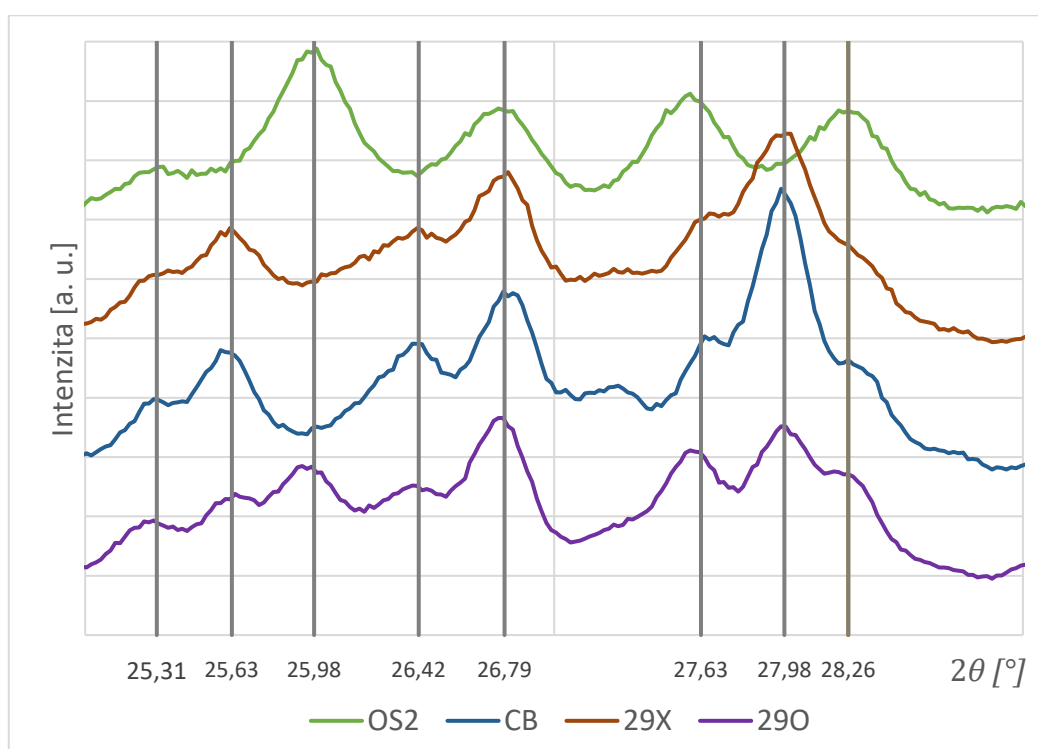
Obrázek 25. Potrojný diagram znázorňující zastoupení IV, V a VI. formy u měřených vzorků, strana odpovídá 0–100 %.

Na obrázku 25, je vidět rozdíl obsahu krystalů VI. Formy. Přechod do této formy je velmi pomalý, kakaové máslo od výrobce, které bylo uskladňováno po dobu alespoň dvou let obsahuje až o 27 % více krystalů formy VI, v porovnání s V. formou se vzorky krystalizovanými při 29 °C. Až o 44 % více oproti druhé sadě vzorků (na obrázku 25 červeně). Pochopitelně mají starší vzorky nejmenší zastoupení nižších

forem a formy V pouze 40 %. Na obrázcích 28 a 32 je zvětšená trojúhelníková část obsahující druhou sadu vzorků (červeně na obrázku 25).

3.2.2. XRD

Jak bylo nastíněno v teoretické části, rozlišit V. a VI. formy zůstává problematické z důvodu absence znalosti jejich krystalografického rozdílu. Výsledky dle obrázku 5 napovídají, že klíčová je skupina píků za píkem největší intenzity odpovídající $d = 4,6 \text{ \AA}$, skupina píků je na obrázku 26 pro vybrané vzorky. Všechna XRD měření jsou k nahlédnutí v příloze, obrázek P7 v příloze. Šetření se proto ubíralo tímto směrem. Prvním krokem bylo vytvořit analytickou metodu, určit které píky jednoznačně určují kterou polymorfní formu. Také určit formu CB, a tedy očkovacího materiálu.



Obrázek 26. Rozdíl V. a VI. formy, porovnání píků v rozsahu 25° až 29° pro různé podmínky krystalizace kakaového másla.

U kakaového másla od výrobce (vzorek CB) byl očekáván výskyt VI. polymorfní formy. Použité máslo bylo staré nejméně dva roky. Měření vzorku 29X vykazuje stejné polohy píků, obrázek 27. Výskyt VI. formy u CB, které nebylo temperováno a bylo ponecháno krystalizaci a následném skladování při teplotě 29°C , je také předpokládán. Vysoká teplota jednak taví nižší formy, ale také urychluje proces rekrystalizace. *Větší vnitřní energie znamená snadnější reformaci vnitřní struktury, alifatické řetězce disponují větší mobilitou a mohou se skládat do stabilnějších*

struktur [19]. Je známo, že formace zejména VI. formy je řízena difuzí, tím můžeme také podpořit toto vysvětlení.

Pro další vyhodnocení výsledků bylo za stejných podmínek a po stejnou dobu ošetřeno tuhé kakaové máslo od výrobce. Na konci procesu nedošlo ke změně mechanických, ani senzorických vlastností. Což může dále podpořit skutečnost, že vzorek CB je ve VI. formě a že podmínky byly vhodné pro tuto formu. Kakaové máslo naočkované a ponechané při stejných podmínkách jeví vlastnosti na pomezí V. a VI. struktury. Vzorek 29X byl očkovan CB obsahující VI. formu (viz tyto výsledky), během nukleace byly tedy vytvořeny krystaly V. formy a zachovaly se krystaly formy VI., obrázek 24. Během temperace očkováním, zůstaly kousky pevného očkujícího másla v temperované tavenině i na konci temperace. Závěrem tedy je, že VI. krystaly pochází z očkování a pravděpodobně vznikaly další během krystalizace a skladování jako v případě 29X.

Výše uvedené předpoklady jsou potvrzeny výrazně vyššími body tání T_m pro vzorky CB, CB2, 290 a 29X, obrázek P8 v příloze. Dalším krokem je porovnat XRD výsledky vzorků určených jako obsahující VI. formu s těmi obsahující V. a to společně s literaturou.

Porovnání s literaturou

V tomto odstavci diskutujeme nad CB, OS2, 290 a 29X, obrázek 27.

Pík pro mřížkovou konstantu $d = 3,98 \text{ \AA}$ je jednotným ukazatelem V. formy napříč literaturou i naším měřením. Pokud vezmeme v potaz, že [47] naměřil všechny

d o 0,2-0,4 \AA větší v porovnání s další literaturou i našimi výsledky, je námi naměřená $d = 3,86 \text{ \AA}$ porovnatelná s $d = 3,88 \text{ \AA}$, kterou přiřazuje k V. formě. Formu V tohoto píku také naznačuje obrázek 5, další literatura nikoli. Pík odpovídající této mřížkové konstantě byl naměřen pro všechny čtyři vzorky, tzn. $d = 3,86 \text{ \AA}$ odpovídá V. formě nebo je irelevantní.

Stejně tak je tomu u píku odpovídajícímu $d = 3,75 \text{ \AA}$. Rozdíl je v tom, že u vzorků, které byly v předcházející diskusi určeny jako vzorky s majoritním zastoupením VI. formy tento pík není zřetelný, je posunutý na $d = 3,74 \text{ \AA}$ a odpovídá pouze navýšené intenzitě. Tento pík a odpovídající $d = 3,75 \text{ \AA}$ je interpretován jako V. forma.

Výskyt píku a pouze navýšené intenzity se opakuje pro $d = 3,67 \text{ \AA}$. K této mřížkové konstantě se alespoň, v uvozovkách, vyjadřuje literatura. Charakterizuje ho jako V. formu [13], [50] nebo VI. [48]. Píku byla přiřazena V. forma, protože [13] dodává, že pík je široký, což souhlasí, také na základě našich předpokladů o struktuře vzorků.

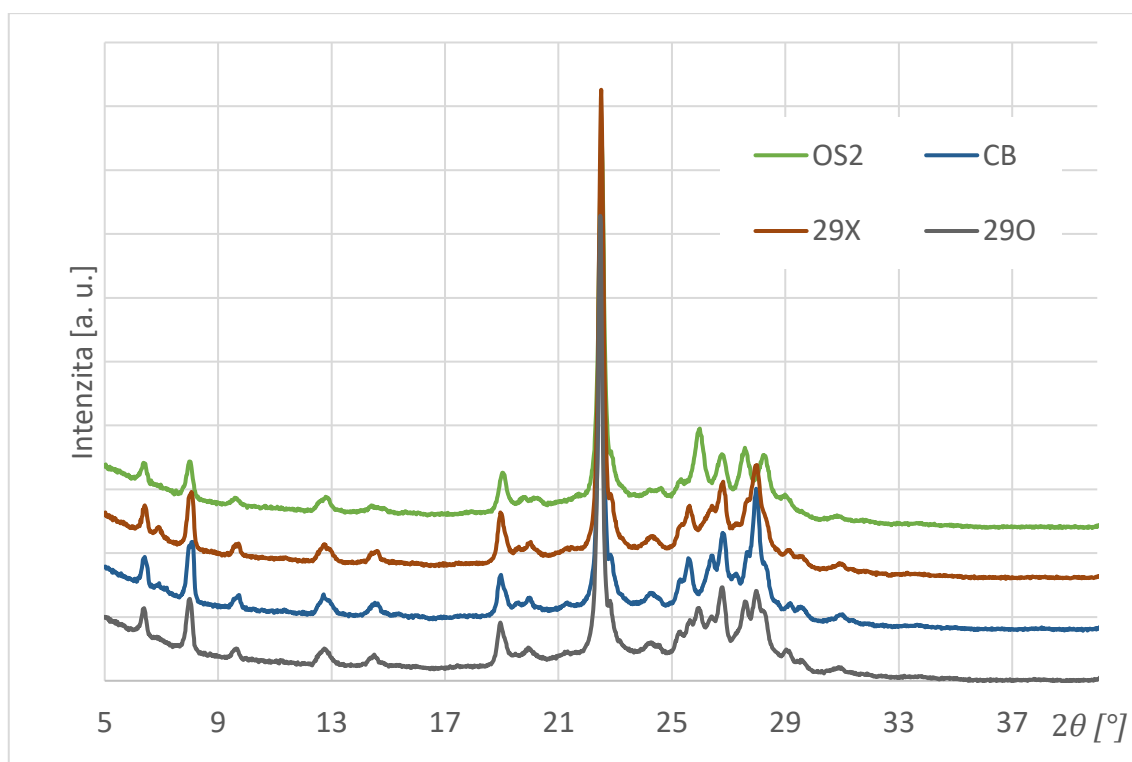
VI. forma pro pík $d = 4,04 \text{ \AA}$ je v souladu s našimi závěry i literaturou [50]. $D = 3,7 \text{ \AA}$ je jednotným ukazatelem tentokrát VI. formy napříč literaturou [47], [13], [49], [50] i naším měřením.

Oproti literatuře byly nalezeny a analyzovány dva nové píky odpovídající $d = 4,09 \text{ \AA}$ a $3,92 \text{ \AA}$. V prvním případě se jedná o nepatrný pík vyskytující se napříč vzorky, interpretován jako nesměrodatný. Druhý je naopak zajímavější

a nevyskytuje se u OS2, výborně stanovuje formu VI. Závěrem našeho výkladu výsledků je tabulka 11.

Tabulka 11. Námi vytvořená identifikační metoda polymorfních forem CB. Vytvořena na základě interpretace výsledků z obrázku 27, porovnáním s literaturou a znalosti polymorfních forem zkoumaných vzorků.

Mřížková konstanta d [Å]				
CB	OS	29X	29O	
4,089	4,082	-	4,089	Bez interpretace
4,041	-	4,037	4,031	Predikce formy V
-	3,981	-	3,984	Predikce formy VI
3,915	-	3,918	3,918	Forma V
3,862	3,868	3,859	3,868	Forma VI
3,744	3,752	3,744	3,755	
3,704	-	3,701	3,701	
3,667	3,667	-	-	



Obrázek 27. XDR měření pro kakaová másla za různých krystalizačních podmínek, v tomto měření jsme stanovili rozdílnost V. a VI. formy.

Interpretace nižších píků

Pokud použijeme předchozí závěry, zjistíme, že všechny temperované vzorky krystalizované při laboratorní teplotě 20 °C jsou v V. polymorfní formě. Mají charakteristické čtyři píky pro V. formu, a naopak se zde nevyskytuje ani jeden z píků odpovídající mřížkové konstantě $d = 4,04 \text{ \AA}$, $3,7 \text{ \AA}$, nebo $3,92 \text{ \AA}$, které byly stanoveny jako určující pro VI. formu. Rozdíly mezi nimi se metodou XRD téměř neprokázaly, viz obrázek P7 v příloze.

Na obrázku P7 v příloze jsou všechny záznamy z XRD měření. Pojdme si všimnout píku největší intenzity v poloze $2\theta = 22,53^\circ$, jeho poloha se nemění napříč vzorky. Odpovídající mřížková konstanta napříč vzorky je $d = (4,582 \pm 0,005) \text{ \AA}$. Literatura ho přisuzuje V. formě [13], [48], [49], [50] pro $d = 4,58$ a $d = 4,60 \text{ \AA}$ [47], zároveň je tento pík přisouzen VI. formě pro $d = 4,59 \text{ \AA}$ [13], [47], [49], [50].

Mřížková konstanta $d = 12,80 \text{ \AA}$ odpovídá podélné krystalografické délce buňky V. formy [13], [48]. Hodnota byla také stejná napříč vzorky $d = (12,80 \pm 0,05) \text{ \AA}$.

Další měřené píky nejsou v literatuře zmíněny, a poněvadž jsou ekvivalentní ve všech vzorcích, nemají analytickou hodnotu.

3.3. Analýza vzorků dle metody temperace

Metody temperace byly vyhodnoceny s cílem nalézt metodu produkující nejlepší výsledky, bez defektů a odchylek a zároveň je nenáročná časově nebo energicky.

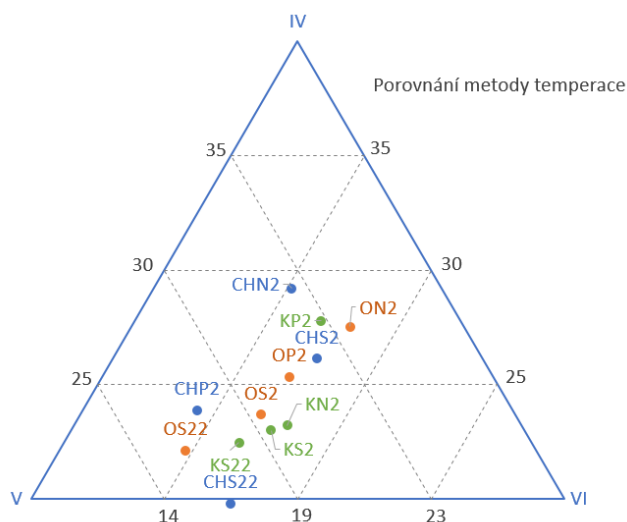
Metody temperace byly vyhodnoceny čtyřmi způsoby: senzoricky, DSC, XRD a XRD mražených vzorků. Ze zmíněných čtyř způsobů zkoumání byla metoda temperace křivkou hodnocena jako nejlepší třikrát. Metody chlazení a očkování dopadly stejně. Obě metody byly jednou vyhodnoceny jako nejlepší a dvakrát jako nejhorší. Je rozhodnuto, že pomyslnou druhou příčku získá chlazení. Po analýze DSC bylo shledáno v kritériu přítomné V. formy jako nejlepší a z hlediska přípravy to byla bezchybná metoda. Očkování naopak nejvíce komplikovaná.

3.3.1. Senzorická analýza

Mezi metodami temperace nebyl nalezen žádný trend. Za zmínku stojí zrnitý vzhled u očkování metodou křivky u první sady. Vysvětlením může být menší množství krystalů, nebo přítomnost krystalů nižších polymorfních forem, které se během tuhnutí roztavily. Anomálie a defekty se vyskytly 3x pro chlazení a po jednom případě u očkování a křivky. V kapitole 3.2 jsme nebyli schopni najít jednotnou příčinu těchto kazů, zdá se, že metoda chlazení může být příčinou. Nižší míra podchlazení u metody znamená menší množství krystalů, heterogenního rozložení velikosti, které během tuhnutí rostou na velikosti [24]. To je v rozporu s temperací produkující kýžené vlastnosti produktu: vysoké množství menších a homogenních krystalů [46].

3.3.2. Měření DSC

Z potrojného diagramu, obrázek 28, není patrný žádný trend. A skutečně rozdíly jsou minimální, tabulka 12. Teplota chlazením dala nepatrně lepší výsledek než další dvě metody a křivka zase nejvíce konzistentní výsledek. Pokud zanedbáme rozdíl 0,37 % menšího obsahu polymorfni V. formy u křivky oproti chlazení, je křivka nejlepší metodou. Má nejmenší zastoupení metastabilního IV. polymorfu.



Obrázek 28. Potrojný diagram znázorňující procentuální zastoupení IV., V. a VI. formy u vzorků krystalizovaných při laboratorní teplotě, zvláště vzorky sdílející metodu teploty.

Tabulka 12. Výsledek analýzy termogramů, normalizované procentuální zastoupení polymorfních forem se standardní chybou.

Polymorf [%]	Metoda teploty		
	Očkování	Křivka	Chlazení
IV	25 ± 2	24 ± 2	25 ± 4
V	70 ± 3	70 ± 2	70 ± 3
VI	6 ± 1	6 ± 1	5 ± 2

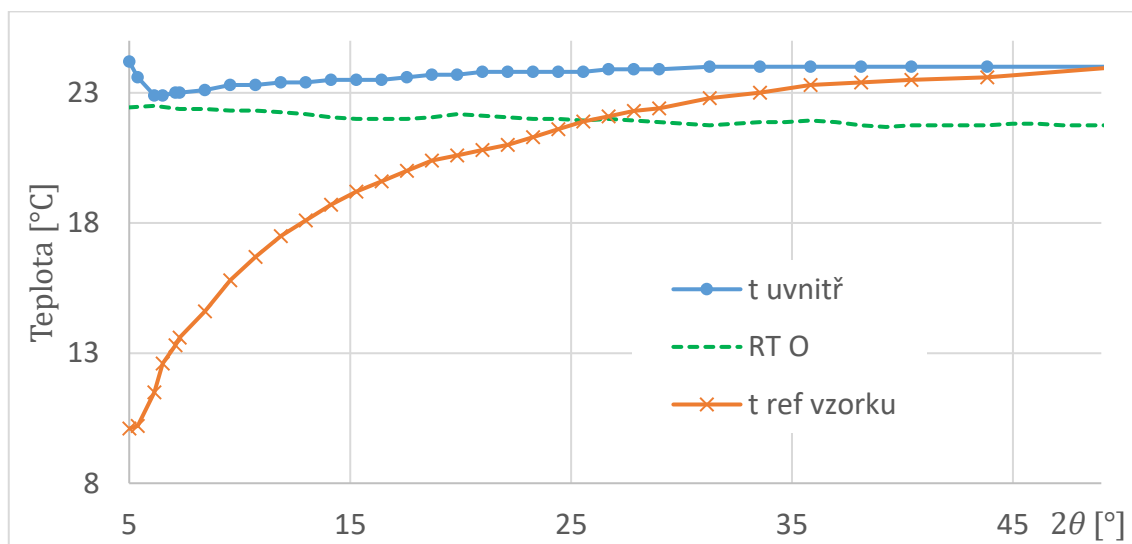
3.3.3. Měření XRD

Porovnání vzorků

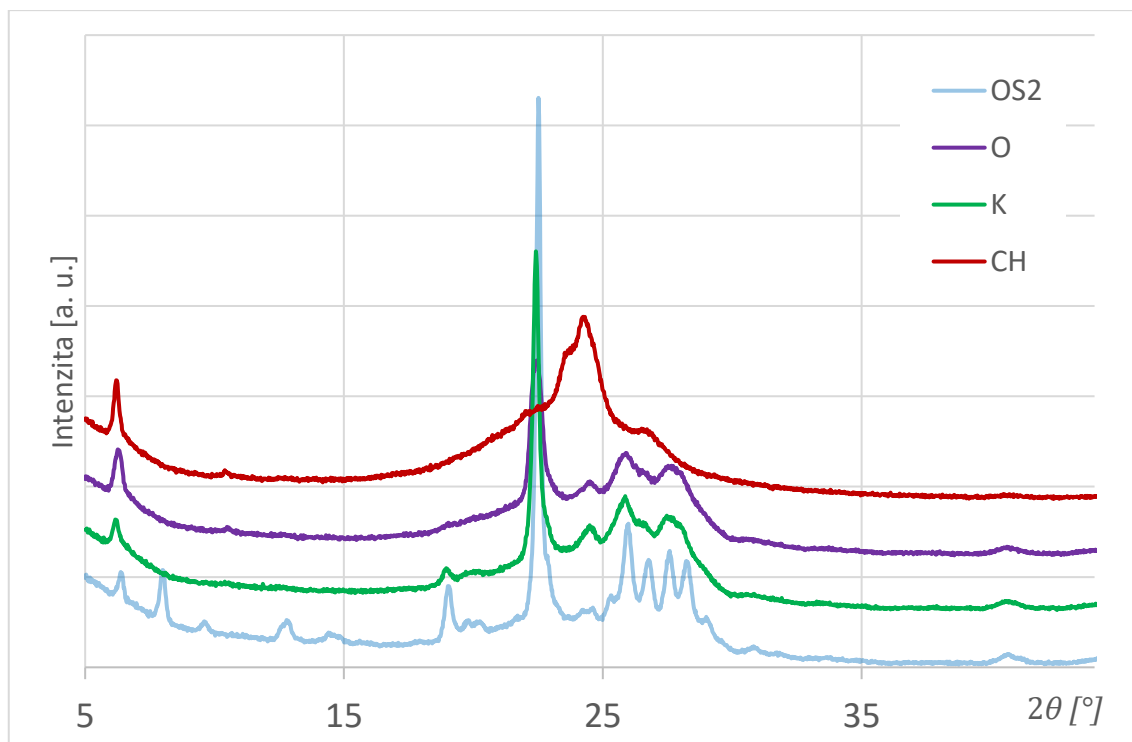
Porovnáním intenzit píků charakteristických pro V. polymorfní formu: $d = 4,59$ Å, $3,98$ Å, $3,75$ Å a $3,67$ Å jsme hledali rozdíl mezi metodami temperace a materiály forem. Metoda chlazení poskytuje největší množství krystalů V. formy. O 2 % více oproti metodě očkování, která dala nejmenší množství krystalické formy V. Výsledek vysvětlujeme tak, že během temperace nedošlo k roztavení očkujících krystalů, v tavenině se tedy pravděpodobně vyskytovaly i krystaly formy VI. Přesto u očkovaných vzorků nejsou žádné píky, které jsme identifikovali jako ukazatele VI. formy.

Analýza O K CH

Předchozí XRD analýza nám nedala dostatečně průkazný vzhled do rozdílu mezi metodami temperace, byly připraveny vzorky O, K a CH. Hned po temperaci byly zmrazeny. Prudké zamrazení vzorků pro uchování krystalografické informace se v literatuře označuje jako kalení (jako u kovu) a obvykle se provádí suchým ledem. Výsledky difrakčního měření jsou na obrázku 30 (OS2 je zde pro referenci), v tabulce 13 jsou mřížkové konstanty a na obrázku 29 je průběh teploty vzorku během měření. Analýza těchto vzorků nebyla jednoduchá a znalost teploty pomohla identifikaci polymorfních forem. Teplota měřeného vzorku nemohla být zaznamenávána. V komoře XRD byl vedle měřeného vzorku umístěn vzorek referenční, vpichovým teploměrem a zápisem jsme získaly teplotu jako funkci času, kterou jsme přepočítali na teplotu jako funkce úhlu 2θ , obrázek 29.



Obrázek 29. Teplota referenčního mraženého vzorku během XRD měření vzorku O, společně s teplotou uvnitř komory XRD a okolní laboratorní teplotou, vyjádřeno v závislosti na průběhu měření.



Obrázek 30. Výsledky XRD měření pro mražené vzorky O, K a CH, společně s referencí OS2.

Píky největší intenzity o hodnotě $2\theta = 22,47^\circ$, $22,43^\circ$ odpovídají V. formě, $d = 4,59 \text{ \AA}$, $4,60 \text{ \AA}$. Ovšem jejich intenzity jsou poloviční ve srovnání s plně zkrystalizovaným OS2, což je ve shodě s předchozí interpretací. V. formě také odpovídají píky vzorků O a K s $d = 3,99 \text{ \AA}$, $4,00 \text{ \AA}$, tyto píky by mohly odpovídat píčkům s $d = 3,98 \text{ \AA}$, které jsme výše přiřadily V. formě, tabulka 11.

Další píky pro O a K odpovídají $d = 4,22 \text{ \AA}$, této mřížkové konstantě je přiřazena I. [47] a II. [50] forma. XRD měření však bylo zhruba v polovině, píky jsou na $2\theta = 24,5^\circ$, teplota referenčního vzorku byla $21,6 \text{ }^\circ\text{C}$. To vylučuje přítomnost I. formy, o maximální $t_t = 18 \text{ }^\circ\text{C}$, u tak malého vzorku. Identifikujeme tedy jako II.

Pro $d = 3,77 \text{ \AA}$, je teplota $22,2 \text{ }^\circ\text{C}$, ze stejných důvodů zavrhneme výklad jako I. formy a interpretujeme jako V, zajímavé je, že obě reference pochází od [50].

Určení přítomnosti polymorfních krystalů u vzorku CH bylo nejobtížnější. Jedná se o jeden ojedinele široký pík, který můžeme chápat jako složení nebo přechody mezi více rozlišitelnými píky. Nevýrazný pík odpovídající $d = 3,91 \text{ \AA}$ je stanoven na III., V. i VI. formu [47], [50]. Zde bylo rozhodnuto na základě absence charakteristického píku $d = 4,59 \text{ \AA}$ V. formy, který se vyskytl u všech ostatních vzorků obsahující V. anebo VI. Pro přesnější analýzu jsme vypočetli $d = 4,39 \text{ \AA}$, který můžeme interpretovat jako IV. Zde se o všem nejedná o přesný pík (derivace zde pouze mění sklon, nikoli znaménko, nikoli je nulová). Nejvýznamnější pík pro $d = 4,26 \text{ \AA}$ se v literatuře nevyskytuje. V. návaznosti na posledních pár řádků diskuse je určena forma III. nebo IV., pro II. je teplota příliš vysoká. Výsledky této diskuse jsou přehledně v tabulce 13.

Tabulka 13. Vypočtené hodnoty mřížkové konstanty d pro příslušné píky z XRD měření, obrázek 30, mražených vzorků O, K, CH. Vpravo je námi stanovená polymorfni forma.

Mřížková konstanta d [Å]					
O		K		CH	
4,594	V.	4,602	V.	-	-
-	-	-	-	4,389	IV.
-	-	-	-	4,262	III., IV.
4,220	II.	4,220	II.	-	-
3,994	V.	4,000	V.	-	-
-	-	-	-	3,906	III.
3,763	V.	3,769	V.	-	-

Na základě daných výsledků lze vyhodnotit, že temperace chlazením neumožnila vznik krystalické fáze V. formy, a je proto jednoznačně horší než temperace křivkou nebo očkovaním. Porovnání posledních zmíněných metod nabízí jediný rozdíl, a to hlavní pík V. formy. Ten je při hodnotě $d = 4,60$ Å pro křivku dobře definovaný, zatímco $d = 4,59$ Å pro očkování je velmi široký s poloviční intenzitou. Metoda temperace křivkou je proto nejvhodnější z daných testovaných metod.

3.4. Analýza vzorků dle použité formy

Materiál použité formy byl zkoumán v souvislosti s tepelnou izolací a tepelnou vodivostí. Kakaové máslo během krystalizace uvolňuje latentní teplo, pokud nedojde k jeho disipaci, může správně temperované CB nebo masu dostat mimo správnou temperaci. Například zchlazení CB z 28 °C na 12 °C vyžaduje odebrání 32 J·g⁻¹ tepla, a k tomu odebrání 157 J·g⁻¹ latentního tepla [21]. Z toho také vyplývá, že naše výsledky nemusí platit za jiných podmínek, jako je množství krystalizovaného CB nebo okolní teplota.

3.4.1. Senzorická analýza

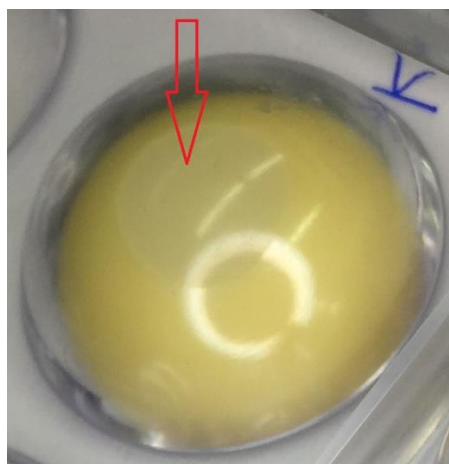
Porovnání vzorků

Lesk byl nejvyšší u polykarbonátové formy, pak silikonové, nakonec nerezové. Nerezová forma navíc vyprodukovala zašedlý povrch, obrázky P3, P4 a P5 v příloze. U vzorků litych do PC forem se vykytovaly šmouhy, oblasti s vysokým leskem a ostatní oblasti, jejichž lesk byl srovnatelný se silikonem. Defekt se u PC formy vyskytl pouze jednou, zatímco u silikonu a nerezů dvakrát. Polykarbonátová forma byla pro subjektivně vyhodnocena jako jednoznačně nejlepší.

Lesk

Domněnka byla, že oblast výrazně nižšího lesku u PC forem je způsobena předchozím použitím formy a přítomným reziduem, filmem CB. Pro prozkoumání byl proveden nový experiment, kdy se CB temperované očkováním odlilo do dutin použitých, vyčištěných a do dutin dříve nepoužité formy (nová forma byla od jiného výrobce). Lesk vzorků byl srovnatelný, u nové formy možná nepatrně menší. U vzorku dříve použitého byly přes lesklou oblast nelesklé pruhy. Právě ty by mohly být známkou předchozího užití.

U všech vzorků se opět vyskytovala oblast s vysokým leskem, která odpovídá kruhu na obrázku 31, označeno červenou šipkou. Nové vysvětlení je založeno na kontrakci a „odlepení od stěny.“ Kruh je místo, kde došlo, vlivem kontrakce, k samovolnému oddělení od stěny. Při vyndání vzorku z formy v jiných místech došlo k odtrhnutí CB, které zůstalo v kontaktu se stěnou. Protože matný vzhled je důsledkem nerovnosti povrchu, jsou tyto místa bez lesku.

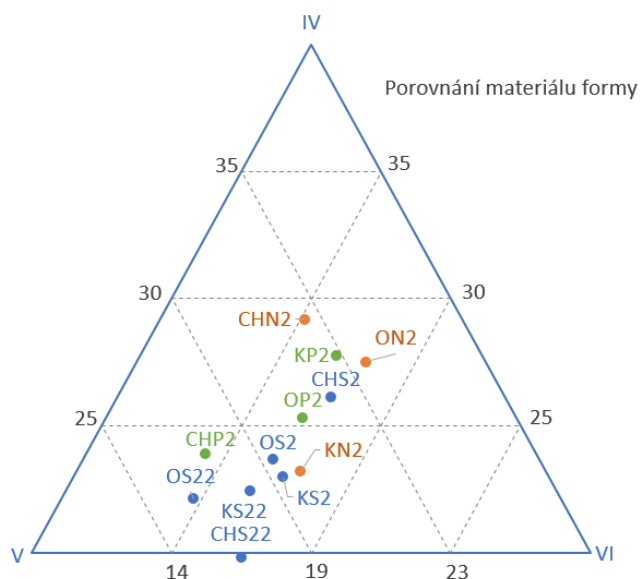


Obrázek 31. Kontrakce natolik silná, že vytvořila mezeru mezi povrchy polykarbonátové formy a kakaového másla, dle našeho vysvětlení, tak vzniká oblast s vysokým leskem (znázorněno červenou šipkou).

Kontrakce a vyjmutí z formy

Vyjmutí z formy nerezové bylo jasně nejobtížnější, vzorky ON2 a KN1 museli být vyškrábnuty ven, viz rozlomení na obrázku P4 v příloze. Z přilnavosti formy usuzujeme drsnost povrchu, tím by se také vysvětlil nejnižší lesk u vzorků odlitých do nerez. Vyjmutí ze silikonu bylo konzistentní a snadné díky jeho flexibilitě. V praxi by taková forma musela mít tuhou kostru k manipulaci. PC forma je vyhodnocena z hlediska vzhledu výsledného produktu i samotné manipulace jako nejvhodnější, nerezová forma naopak kvůli obtížnému vyjmutí vzorků jako nejméně vhodná.

3.4.2. Měření DSC



Obrázek 32. Potrojný diagram znázorňující procentuální zastoupení IV., V. a VI. formy u vzorků krystalizovaných při laboratorní teplotě, zvýrazněny vzorky sdílející materiál formy.

Výsledky DSC měření jsou přehledně k porovnání v potrojném diagramu na obrázku 32. Obdobně jako u analýzy metod temperace nám až bližší analýza nabídne snazší porovnání, tabulka 14. Silikon je nejlepším materiálem pro formu, jak v největším zastoupení V. polymorfní formy, tak v nejnižších odchyškách, což koreluje s vyhodnocením „nejvíce homogenní“ ze sensorické části. Naopak nerez je nejhorším materiálem, má nejmenší podíl kýžené V. formy. Důvodem může být to, že vyšší tepelná vodivost kovu znamená rychlejší chlazení, a to znamená krystalizaci nižších forem, které pak mohou přejít ve vyšší. Vzorky krystalizované v nerezové formě obsahují průměrně nejvíce krystalů IV. formy, to je o 2,4 % více než u nejlépe hodnoceného silikonu, tabulka 14.

Tabulka 14. Výsledek analýzy termogramů, normalizované procentuální zastoupení polymorfních forem se standartní chybou.

Polymorf [%]	Materiál formy		
	Nerez	Polykarbonát	Silikon
IV	26 ± 3	26 ± 2	24 ± 2
V	67 ± 2	69 ± 3	69 ± 2
VI	6 ± 2	5 ± 1	6,3 ± 0,4

3.4.3. Měření XRD

Rozdíl mezi typy forem nebyl výrazný, výsledky XRD jsou k nahlédnutí na obrázku P7 v příloze. Silikonová forma vyšla jako nejlepší, poté polykarbonátová, poslední nerezová. Porovnání poloh píků a odpovídajících mřížkových konstant d , nepřineslo žádné závěry. Žádný ze vzorků neměl pík typický pro VI. nebo IV. formu. Usouzeno tedy bylo dle intenzit charakteristických píků V. polymorfní formy: $d = 3,98 \text{ \AA}$ a $4,6 \text{ \AA}$. Výjimkou byl vzorek ON2, který byl, pro svou extrémní odlišnost vyloučen z tohoto hodnocení, více kapitola 3.2. Pokud byl zachován, ještě více prohloubil nedostatky nerezové formy.

3.4.4. Shrnutí analýzy vzorků dle použité formy

Napříč sensorickou analýzou, výsledky DSC a XRD se polykarbonátová a silikonová forma jeví jako totožné. Silikon poskytuje rovnoměrnější výsledky, polykarbonát dosahuje, za určitých podmínek, daleko vyššího lesku. Naše hypotéza vysoký lesk přisuzuje kontrakci a odloučení od povrchu formy.

3.5. Anomálie, defekty a porovnání s měřením

Tato kapitola se snaží najít spojitost mezi rozdílným povrchem vzorků a naměřenými daty. Vzorky byly fotografovány ihned po vyjmutí, v příloze to jsou obrázky P3, P4 a P5 v příloze.

U vzorků ON2, CHS1, CHS2, CHN2 a KP1 jsme pozorovali zásadní defekty, obrázky P3, P4, P5. Jejich výskyt napříč různými teplotami i materiály znemožňuje určit směrodatný závěr, obdobně pro jejich výsledky měření.

Ze vzorků CHS je CHS3 nejlesklejší a CHS2 má tukový výkvět. Nejsou rozdíly v polohách píků v jejich XRD záznamů, stejně tak jejich šíře a co se intenzit týče, CHS2 má vyšší pík pro $d = 4,6 \text{ \AA}$ a čtyři charakteristické píky V. formy a CHS1 má vyšší píky $d = 16 \text{ \AA}$ a $12,8 \text{ \AA}$. Překvapením může být nejmenší podíl IV. formy u CHS2 mezi DSC zkoumanými vzorky.

ON2 je vzorek s tukovým výkvětem a největším rozdílem XRD křivky jako jediný z 27 vzorků má jedinečné píky odpovídající $d = 4,16 \text{ \AA}$, $4,30 \text{ \AA}$, $4,37 \text{ \AA}$ a $14,83 \text{ \AA}$, kde pík $14,83 \text{ \AA}$. Dle literatury [47], [48] můžeme s tolerancí $0,3 \text{ \AA}$ a $0,1 \text{ \AA}$ přirovnat $d = 14,83 \text{ \AA}$ podélné mřížkové konstantě III nebo IV. formy a $d = 4,16 \text{ \AA}$ také IV. Naší interpretací zbývajících píků je IV. forma. DSC u ON2 našla nejmenší výskyt V. formy. Otázkou zůstává, proč je ON2 tak zásadně odlišný od ostatních vzorků, jeho vzhled je srovnatelný s CHS2.

Vzorky CHN2 a CHN3 vykazují vzájemný rozdíl v intenzitách píků $\leq 3 \%$, ale CHN1 a CHN3 až 22% . Sensorický rozdíl mezi vzorky CHN1 a CHN2 není a u CHN3 pozorujeme defekt.

Omezené možnosti výkladu měření se dala očekávat. Pokud dojde ke transformaci struktury, a to s nebo bez výkvětu, je třeba porovnat výsledky před a po tomto ději. Data získaná pouze v jednom okamžiku nenesou potřebnou

informaci. Druhým výkladem je, že k transformaci polymorfních forem nedošlo. Tukové květnatění je stále neobjasněným jevem, literatura zároveň uznává dvě příčiny: transformaci forem (zejména IV. → V. a V. → VI.) a separaci fází. Pokud skutečně nedošlo k transformaci forem, má tato práce zásadní význam v porozumění tukového výkvětu, neboť tak vylučuje jeden z mechanismů jeho vzniku. V tom případě by výkvět musel vzniknout separací fází. Kde kakaové máslo tvoří spojitý tuhý roztok, v jeden okamžik se může vyskytovat ve dvou fázích. Hnací silou tohoto mechanismu jsou teplotní fluktuace. Záznam teploty, obrázek 23, říká, že k fluktuacím 2,0-2,5 °C vskutku docházelo. Maximální teplota během skladování nepřesáhla 22 °C a studie zabývající se tukovým výkvětem cyklí vzorky zpravidla nad 30 °C, ale správné skladovací podmínky jsou 12–18 °C. Opravdu jsme tedy mohli vyvrátit jeden z mechanismů vzniku tukového výkvětu.

Závěr

Čokoláda je všude známou pochoutkou, která dosahuje globálního komerčního úspěchu. Touha vrátit se k čokoládovému výrobku je způsobena specifickým organoleptickým požitkem, který nemůže být nahrazen. Běžného konzumenta také zajisté těší lesk výrobku, slyšitelný a pevný lom, nebo sametové tání čokolády v ústech. Málokterý konzument však ví, že za všemi jmenovanými vlastnostmi, včetně uvolňování chuti a aromatu, stojí dosažení jediné správné krystalové struktury čokolády, respektive kakaového másla, jež je její součástí.

Teoretická část byla věnována porozumění polymorfismu kakaového másla. Kakaové máslo je tuk přírodního původu, který představuje systém smíšených triacylglycerolů, z toho 80 % jsou triacylglyceroly s označením POP, POS a SOS. Tato typická směs triacylglycerolů tvoří tzv. spojitý tuhý roztok, který má své specifické fázové chování. Klíčovým fázovým přechodem je krystalizace, souhra nukleace a růstu krystalů, přechod z taveniny v pevnou krystalickou látku. Zde se dostáváme k dalšímu specifiku přírodních tuků, polymorfismu. Polymorfismus je vlastnost látky krystalizovat do různých krystalických forem. Kakaové máslo má těchto forem šest: I. až VI. A pouze poslední dvě formy jsou za běžných podmínek stabilní. Proces kontrolované krystalizace se nazývá temperace a byl předmětem experimentální části této práce. Kakaové máslo temperujeme tak, aby tavenina měla dostatečné množství tzv. nukleačních jader V. polymorfní formy a zkrystalizovala kompletně do V. polymorfní formy. Zároveň chceme předejít defektům, jako je tukový výkvět, a transformaci v jiné formy během skladování. Pouze V. polymorfní forma kakaového másla má chtěné termodynamické i libé senzorycké vlastnosti.

Polymorfní formy kakaového másla jsou charakterizovány krystalografickou strukturou, mřížkovou konstantou d , a teplotou tání t . Pro stanovení přítomných polymorfních forem se v potravinářství výhradně používá analýza rentgenovou difrakcí (rentgenová krystalografie, XRD) a diferenční skenovací kalorimetrie (DSC).

Cílem experimentální práce bylo vybrat nejlepší temperační metodu. Byly porovnány tři metody, z nichž dvě jsou průmyslem běžně používané, a to temperace metodou očkování a metodou temperační křivky. Třetí z metod, metoda chlazení, byla vybrána na základě hypotézy, že by tato metoda mohla dosáhnout stejných výsledků za užití menšího počtu kroků, jednodušší instrumentace i výrazně menší energetické náročnosti. Dále byly porovnány tři běžně používané materiály pro formy na čokoládové výrobky: polykarbonát, silikon a nerez. Během výkonu experimentální části byl navíc pozorován tukový výkvět, a byla navržena příčina vzniku tohoto doposud nevyjasněného defektu.

Literatura zabývající se studiem kakaového másla pomocí XRD nabízí rozdílné hodnoty mřížkové konstanty d polymorfních forem. Na základě znalostí získané literární rešerší byly vyrobeny vzorky, které krystalizovaly za jiných teplot. Jejich porovnáním s kakaovým máslem od výrobce jsme určili hodnoty mřížkové konstanty d , které jasně charakterizují IV. polymorfní formu: $d = 4,39 \text{ \AA}$, V. formu: $d = 3,98 \text{ \AA}$ a VI. formu: $d = 3,70 \text{ \AA}$, $3,92 \text{ \AA}$ a $4,04 \text{ \AA}$. Tato metodika vyloučila, literaturou uznávanou, $d = 3,86 \text{ \AA}$ pro V. formu jako irelevantní a zařadila, literaturou doposud nezmíněnou, $d = 3,92 \text{ \AA}$ jako jasně určující konstantu VI. formy. Měřením intenzity

píku pro $d = 4,60 \text{ \AA}$ a této metodiky by mohla být analýza XRD zrychlena a skenovací rozsah zmenšen na pouhých $2\theta = 7^\circ$.

Metodika navržená pro DSC také vycházela ze znalosti polymorfních forem vzorků. Byly určeny maximální teploty tání t_{tm} pro polymorfní formy, kterými jsme vymezili integrační meze. Metoda byla pojmenována integrace parciálních ploch a umožnila nám stanovit zastoupení IV., V. a VI. polymorfu v každém ze vzorků.

Výsledky XRD, DSC a senzorické analýzy byly použity k porovnání metod temperace a materiálů forem. Polykarbonátová a silikonová forma byly vyhodnoceny jako nejlepší. Silikon poskytuje rovnoměrnější výsledky, polykarbonát dosahuje, za určitých podmínek daleko vyššího lesku, který byl přisouzen kontrakci a odloučení od povrchu formy. Polykarbonát byl navržen jako vhodnější materiál pro průmysl kvůli snadné manipulaci. Pro výzkum temperačních metod byly připraveny další vzorky metodou kalení, prudkého zchlazení. Právě tato analýza nejvýrazněji ukázala, že metoda chlazení produkuje nejméně krystalů V formy. Nejlepší metodou byla shledána křivka.

Literatura uvádí, transformaci forem nebo separaci fází jako mechanismus vzniku tukového výkvětu. Tři naše vzorky projevily tukový výkvět. Data z XRD neprokázala transformaci forem a laboratorní podmínky podpořily separaci fází. Z těchto závěrů lze vyvodit, že k tukovému výkvětu nedochází transformací polymorfních forem anebo nejen transformací polymorfních forem.

Cíle práce, určení nejvhodnějších temperační metody a formy byly splněny. Přesto senzorické rozdíly napříč vzorky byly velké v porovnání s nepatrnými rozdíly měření XRD a DSC. Pro podrobnější studium by bylo vhodnější větší množství vzorků a kvantifikace lesku, který byl v této práci hodnocen pouze subjektivně. Přínosem ve výzkumu polymorfismu CB a temperace jsou vyvinuté metodiky pro DSC a XRD. V neposlední řadě byl stanoven zajímavý závěr v teorii tukového květnatění. Pro další zkoumání tohoto jevu by bylo vhodné provádět měření v menších časových intervalech a zapojit i další analytické metody. Navržená metoda chlazení neobstála v porovnání s dalšími metodami. Výzkumník v ní stále vidí potenciál a domnívá se, že nedostatečně množství formy V. krystalů by mohlo být snadno navýšeno prudším chlazením (laboratorní teplota $21 \text{ }^\circ\text{C}$, namísto vodní lázně s $29 \text{ }^\circ\text{C}$) a přidáním smykového tření. Výsledkem by mohla být rychlá a nenáročná temperační metoda.

Seznam použitých zdrojů

- [1] Velíšek Jan, Hajšlová Jana, *Chemie potravin I.*, OSSIS, 2009, 3, ISBN 978-80-86659-15-2.
- [2] Edwin N. Frankel, *Lipid Oxidation*, A volume in Oily Press Lipid Library Series, 2005, <https://www.sciencedirect.com/book/9780953194988/lipid-oxidation>.
- [3] M.Lipp, E.Anklam, *Review of cocoa butter and alternative fats for use in chocolate - Part A. Compositional data*, *Food Chemistry*, 1998, vydání 62, strany 73-97, <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S030881469700160X>.
- [4] M. Lipp, C. Simoneau, F. Ulberth, E. Anklam, C. Crews, P. Brereton, W. Greyt, W. Schwack, C. Wiedmaier, *Composition of Genuine Cocoa Butter and Cocoa Butter Equivalents*, *Journal of food composition and analysis*, 2001, strany 399-408 DOI:10.006/jfca.2000.0984.
- [5] N. Garti, N. R. Widlak, *Cocoa Butter and Related Compounds*, AOCS Press, 2012, ISBN 978-0-9830791-2-5.
- [6] I. Foubert, P.A. Vanrolleghem, O. Thas, K. Dewettinck, *Influence of chemical composition on the isothermal cocoa butter crystallization*, *Journal of Food Science*, 2006.
- [7] R.E. Timms, I.M. Stewart, *Cocoa butter: a unique vegetable fat*, *Lipid Technology Newsletter*, 1999, October, 101-107.
- [8] Aplikace <https://www.chemdoodle.com/>.
- [9] Aplikace <http://molview.org/>.
- [10] K. Smith, *Ingredient preparation: the science of tempering*, Unilever R & D, UK, 2014.
- [11] J. Yano, K. Sato, F. Kaneko, D. M. Small, D. R. Kodali, *Structural analyses of polymorphic transitions of sn -1,3-distearoyl-2-oleoylglycerol (SOS) and sn -1,3-dioleoyl-2-stearoylglycerol (OSO): assessment on steric hindrance of unsaturated and saturated acyl chain interactions*, *Journal of Lipid Research*, 1999, číslo 40, strany 140-151.

- [12] S. V. Vaeck, *Cacao butter and fat bloom*, Manufacturing Confectioner, 1960, strany 40, 35–36 a 71–744.
- [13] R. L. Wille, E. S. Lutton, *Polymorphism of cocoa butter*, Journal of the American Oil Chemists Society, 1966, číslo 43, strany 491–496.
- [14] N. Garti, K. Sato, *Crystallization Processes in Fats and Lipid Systems*, CRC Press, 2001, kapitola *Crystallization properties of cocoa butter*, strany 429–456.
- [15] K. van Malssen, A. van Langevelde, R. Peschar, H. Schenk, *Phase behavior and extended phase scheme of static cocoa butter investigated with real-time X-ray powder diffraction*, Journal of the American Oil Chemical Society, 1999, číslo 76, strany 669–676.
- [16] N. V. Lovegren, M. S. Gray, R. O. Feuge, *Effect of liquid fat on melting point and polymorphic behavior of cocoa butter and a cocoa butter fraction*, Journal of the American Oil Chemical Society, 1976, číslo 53, strany 108–112.
- [17] V. A. Fernandes, A. J. Müller, A. J. Sandoval, *Thermal, structural and rheological characteristics of dark chocolate with different compositions*, Journal of Food Engineering, 2013, číslo 116, strany 97–108
<http://dx.doi.org/10.1016/j.jfoodeng.2012.12.002>.
- [18] B. J. D. Le Re've'rend, P. J. Fryer, S. Coles, S. Bakalis, *A method to qualify and quantify the crystalline state of cocoa butter in industrial chocolate*, Journal of the American Oil Chemists' Society, 2010, číslo 87, DOI: 10.1007/s11746-009-1498-9.
- [19] V. Di Bari, W. Macnaughtan, J. Norton, A. Sullo, I. Norton, *Crystallisation in water-in-cocoa butter emulsions: Role of the dispersed phase on fat crystallisation and polymorphic transition*, Food Structure, 2016, číslo 12, DOI:10.1016/j.foostr.2016.10.001.
- [20] J. M. Aguilera, P. J. Lillford, *Food Materials Science- Principles and Practice*, Springer, 2008, část *Fat Crystal Network*, M. A. Rogers, D. Tang, L. Ahmadi, A. G. Marangoni, strany 369–414.
- [21] S. T. Beckett, *Industrial chocolate manufacture and use*, Wiley-Blackwell, 2009, vydání 4, ISBN-13: 978-1-4051-3949-6.

- [22] A. M. Talhat, V. Y. Lister, G. D. Moggridge, J. R. Rasburn, D. I. Wilson, *Development of a single droplet freezing apparatus for studying crystallisation in cocoa butter droplets*, Journal of Food Engineering, 2015, číslo 156, strany 67-83, <http://dx.doi.org/10.1016/j.jfoodeng.2015.02.010>.
- [23] N. Devos, S. Reyman, S. Sanchez-Cortés, *Chocolate composition and its crystallization process: A multidisciplinary analysis*, Elsevier, Food Chemistry, 2021, číslo 342, <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2020.128301>
- [24] J. A. G. Marangoni, *Kinetic Analysis of Food Systems*, Springer International Publishing, 2017, ISBN: 978-3-319-51291-4, <http://dx.doi.org/10.1007/978-3-319-51292-1>
- [25] B. Joshi, S. Beccard, T. A Vilgis, *Fractals in crystallizing food systems*, Elsevier, 2018, Current Opinion in Food Science, číslo 21, strany 39-45, <https://doi.org/10.1016/j.cofs.2018.05.009>
- [26] M. Takeuchi, S. Ueno, and K. Sato, *Crystal Growth & Design*, American Chemical Society, 2003, *Synchrotron radiation SAXS/WAXS study of polymorphdependent phase behavior of binary mixtures of saturated monoacid triacylglycerols*, strany 369–374, <https://doi.org/10.1021/cg025594r>.
- [27] M. V. Boodhoo L. B. Suresh S. Narine, *The binary phase behavior of 1,3-dicaproyl-2-stearoyl-sn-glycerol and 1,2-dicaproyl-3-stearoyl-sn-glycerol*, Chemistry and Physics of Lipids, 2009, číslo 157, strany 21-39.
- [28] M. V. Boodhoo, T. Kutek, V. Filip, S. S. Narine, *The binary phase behavior of 1,3-dimyristoyl-2-stearoyl-sn-glycerol and 1,2-dimyristoyl-3-stearoyl-sn-glycerol*, Chemistry and Physics of Lipids, 2008, číslo 154, strany 7–18.
- [29] L. Zhang, S. Ueno, S. Miura, K. Sato, *Binary phase behavior of 1,3-dipalmitoyl-2-oleoyl-sn-glycerol and 1,2-dioleoyl-3-palmitoyl-rac-glycerol*, Journal of the American Oil Chemists' Society, 2007, číslo 84, strany 219-227.
- [30] L. Bouzidi, M. V. Boodhoo, T. Kutek, V. Filip, S. S. Narine, *The binary phase behavior of 1,3-dilauroyl-2-stearoyl-sn-glycerol and 1,2-dilauroyl-3-stearoyl-sn-glycerol*, Chemistry and Physics of Lipids, 2010, číslo 163, strany 607–629.
- [31] S. S. Godavarthy, R. L. Robinson, K. A. M. Gasem, Improved structure-property relationship models for prediction of critical properties, Fluid Phase Equilibria, 2008, číslo 264, strany 122–136.
- [32] R. Morató, *Chocolate*, Grupo Vilbo, 2014, vydání 5, ISBN-13: 978-84-922443-6-2.

- [33] E492 (ferpotravina.cz, Tristearát sorbitolu,
<https://www.ferpotravina.cz/seznam-ecek/E492>
- [34] Lars Aasted, *Method and an apparatus for continuous tempering of chocolate-like masses*, United States Patent, 1994,
<https://patentimages.storage.googleapis.com/9e/2b/00/a967bc0e1c4e09/US5514390.pdf>
- [35] P. P. Greweling, *Chocolates and Confections: Formula, Theory, and Technique for the Artisan Confectioner*, Wiley-Blackwell, 2012, ISBN-10: 0470424419
- [36] L. Svanberg, L. Ahrné, N. Lorén E. Windhab, *Impact of pre-crystallization process on structure and product properties in dark chocolate*, Elsevier, 2013, Journal of Food Engineering, číslo 114, strany 90-98,
<http://dx.doi.org/10.1016/j.jfoodeng.2012.06.016>.
- [37] Produktové stránky výrobce strojů na zpracování čokolády
<https://www.selmi-group.com/index.html>
- [38] Aasted ApS, *Brochure - Aasted tempering*, Aasted ApS, 2021,
<https://brochure.aasted.eu/Aasted/EnglishBrochures/ChocolateBrochures/aasted-tempering/?page=1>
- [39] International Patent - *Additive manufacturing system and method for printing customized chocolate confection*, 2012,
<https://patentimages.storage.googleapis.com/9c/e9/7b/7cc8fe4cbf406b/WO2012135279A1.pdf>
- [40] M. Gibson, P. Newsham, *Food Science and the Culinary Arts*, Elsevier Inc.2018, ISBN 978-0-12-811816-0,
<https://www.sciencedirect.com/book/9780128118160/food-science-and-the-culinary-arts>.
- [41] T. L. T. da Silva, R. Grimaldi, L. A. Guaraldo Gonçalves, *Temperature, time and fat composition effect on fat bloom formation in dark chocolate*, Elsevier, 2017, Food Structure, číslo 14, strany 68-75,
<https://doi.org/10.1016/j.foostr.2017.06.006>.
- [42] G. W. Ehrenstein, *Thermal analysis*, Hanser Fachbuchverlag, 2020, vydání 1, ISBN-13: 978-3-446-46258-8.

- [43] S. R. Purohit, L. E. Jayachandran, A. S. Raj, D. Nayak, P. S. Rao, *X-ray diffraction for food quality evaluation*, Indian Institute of Technology Kharagpur, 2019, *Evaluation Technologies for Food Quality*, strany 579-594, <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-814217-2.00022-6>
- [44] doc. Mgr. Vít Procházka, Ph.D., *Fyzikální praktikum (atomistika), Charakteristické rentgenové záření Cu*, UPOL, 2021, <https://fyzika.upol.cz/en/predmety-kef-slo/fyzikalni-praktikum-atomistika>.
- [45] I. Foubert, P. A. Vanrolleghem, K. Dewettinck, *A differential scanning calorimetry method to determine the isothermal crystallization kinetics of cocoa butter*, Elsevier, 2003, *Thermochimica Acta*, číslo 400, strany 131-142, <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0040603102004847>
- [46] V. A. Fernandes, A. J. Müller, A. J. Sandoval, *Thermal, structural and rheological characteristics of dark chocolate with different compositions*, Elsevier, 2013, *Journal of Food Engineering*, číslo 116, strany 97-108, <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0260877412005869>
- [47] S. Bresson, D. Rousseau, S. Ghosh, M. El Marssi, V. Faivre, *Raman spectroscopy of the polymorphic forms and liquid state of cocoa butter*, *E. J. of Lipid Science and Technology*, číslo 113, strany 992-1004.
- [48], M. G. Chapman, E. E. Akehurst, W. B. Wright, *Cocoa butter and confectionery fats*, 1971, *J. Am. Oil Chem. Soc.*, vydání 48, strany 824–830.
- [49], H. Adenier, M. Ollivon, R. Perron, H. Chaveron, *Le blanchiment gras. Observations et commentaires*. 1975, *Chocolaterie Confiserie de France*, vydání 315, strany 7–14.
- [50] C. Loisel, G. Keller, G. Lecq, C. Bourgaux, M. Ollivon, *Phase transition and polymorphism of cocoa butter*, 1998, *J. American Oil Chemistry Society*, vydání 75, strany 425–439.

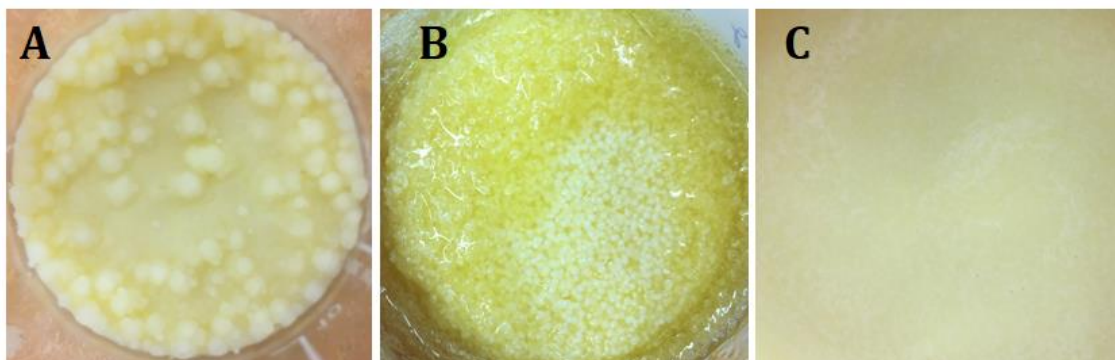
Seznam použitých symbolů a zkratek

CB	kakaové máslo
CBCS	očkovací suspenze CB (cocoa butter crystal suspension)
CBE	jiný rostlinný tuk použit jako náhražka CB (cocoa butter equivalent)
DAQ	systém pro sběr dat (data acquisition)
DSC	diferenční skenovací kalorimetrie (differential scanning calorimetry)
MK	mastná kyselina
PC	polykarbonát
SFC	obsah pevného tuku v tavenině (solid fat content)
TAG	triacylglycerol
VL	vodní lázeň
XRD	rentgenová difrakce (X-ray diffraction)

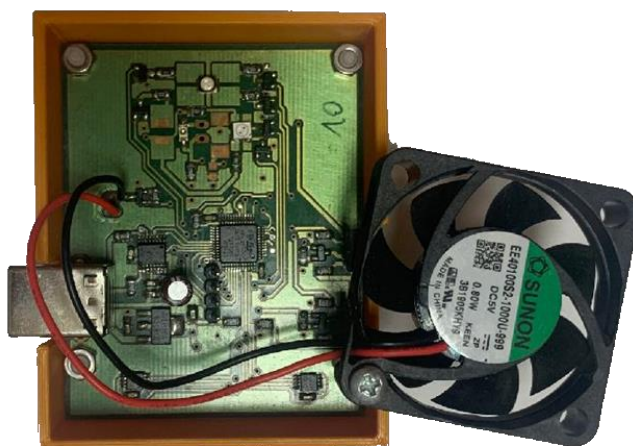
Mastné kyseliny:

C	kyselina kaprinová C10:0
L	kyselina laurová C12:0
M	kyselina myristová C14:0
O	kyselina olejová C18:1
P	kyselina palmitová C16:0
S	kyselina stearová C18:0

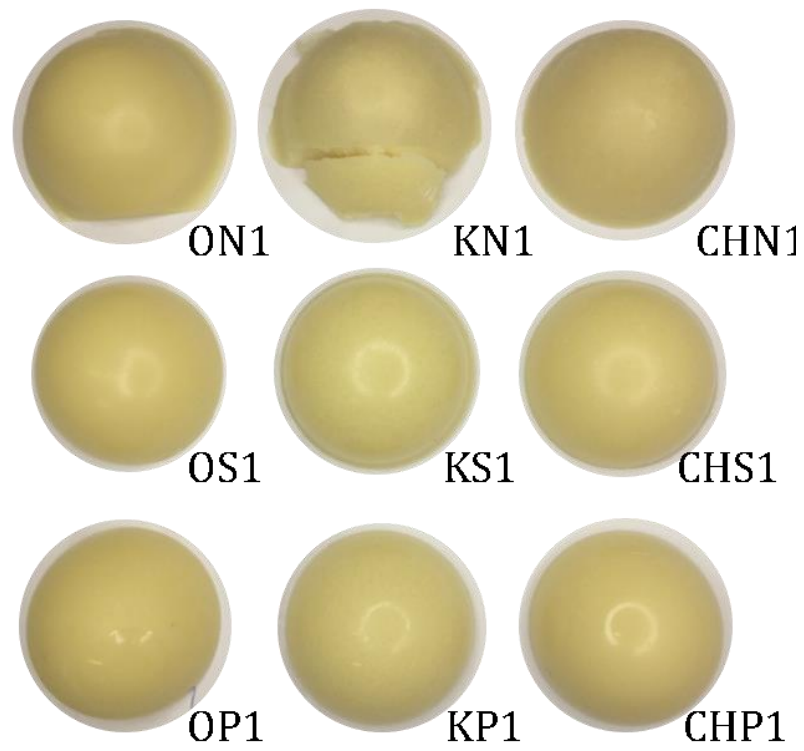
Přílohy



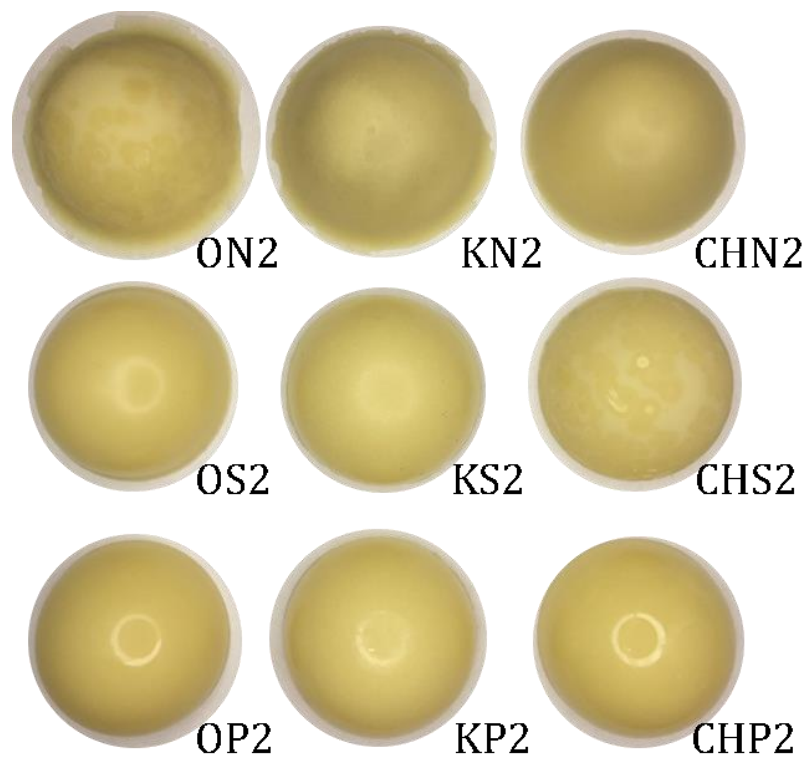
Obrázek P1. Pohled do kádinky na krystalizované CB za laboratorní teploty t_{LT} .
A $t_{LT} = 20\text{ }^{\circ}\text{C}$ bez agitace, B $t_{LT} = 29\text{ }^{\circ}\text{C}$ s agitací, C $t_{LT} = 20\text{ }^{\circ}\text{C}$ s agitací.



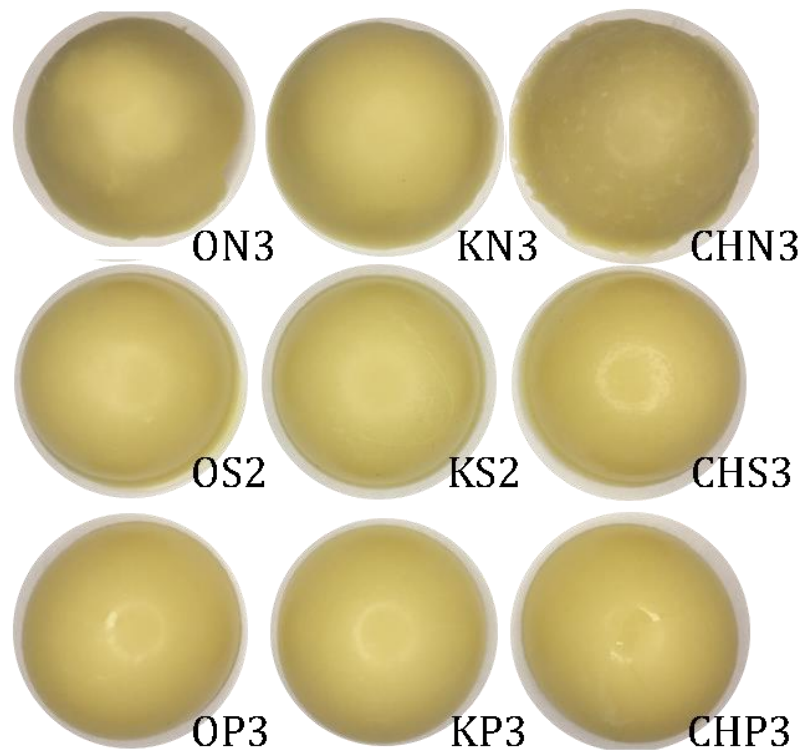
Obrázek P2. Krabička s plošným spojem, z kterého bylo pomocí naprogramování skriptu v GNU Octave vytvořeno DAQ zařízení pro kontrolu podmínek krystalizace. Výstup páru teplotních čidel MCP9808 je čten mikrokontrolérem STM32F030. Data byla posílána skrze USB rozhraní a převodník FTDI FT230XS do počítače.



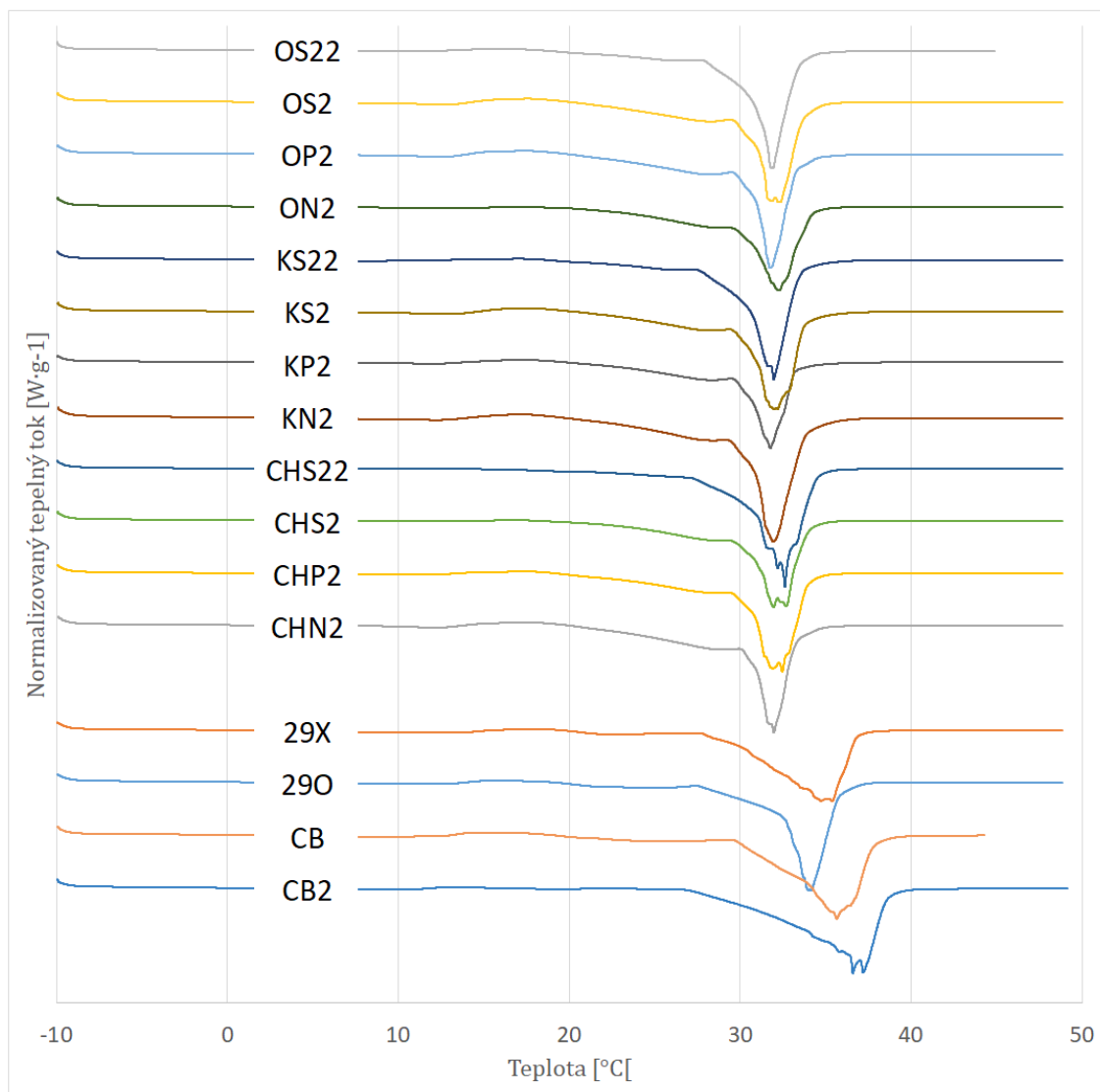
Obrázek P3. První sada temperovaných vzorků.



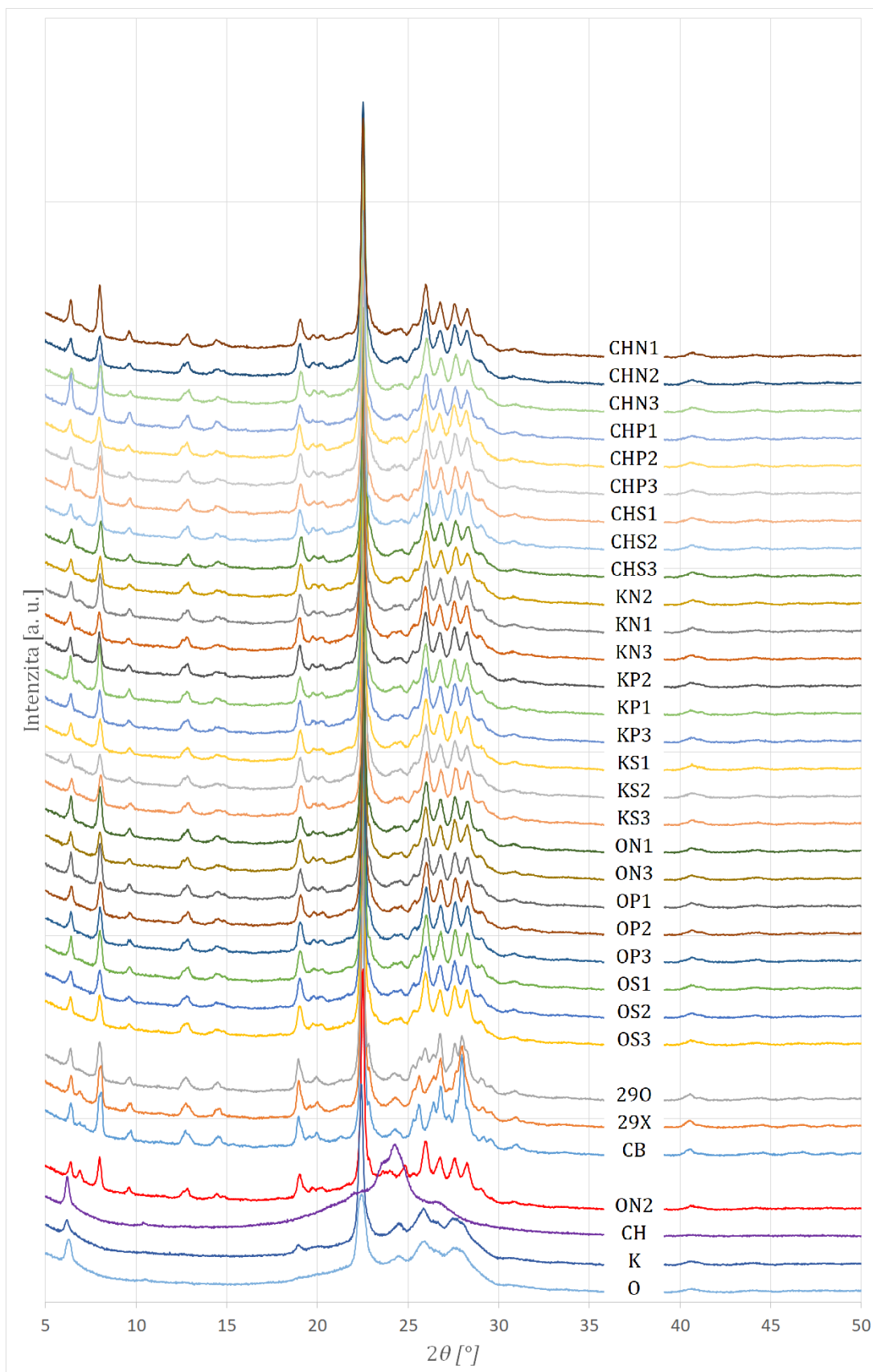
Obrázek P4. Druhá sada temperovaných vzorků.



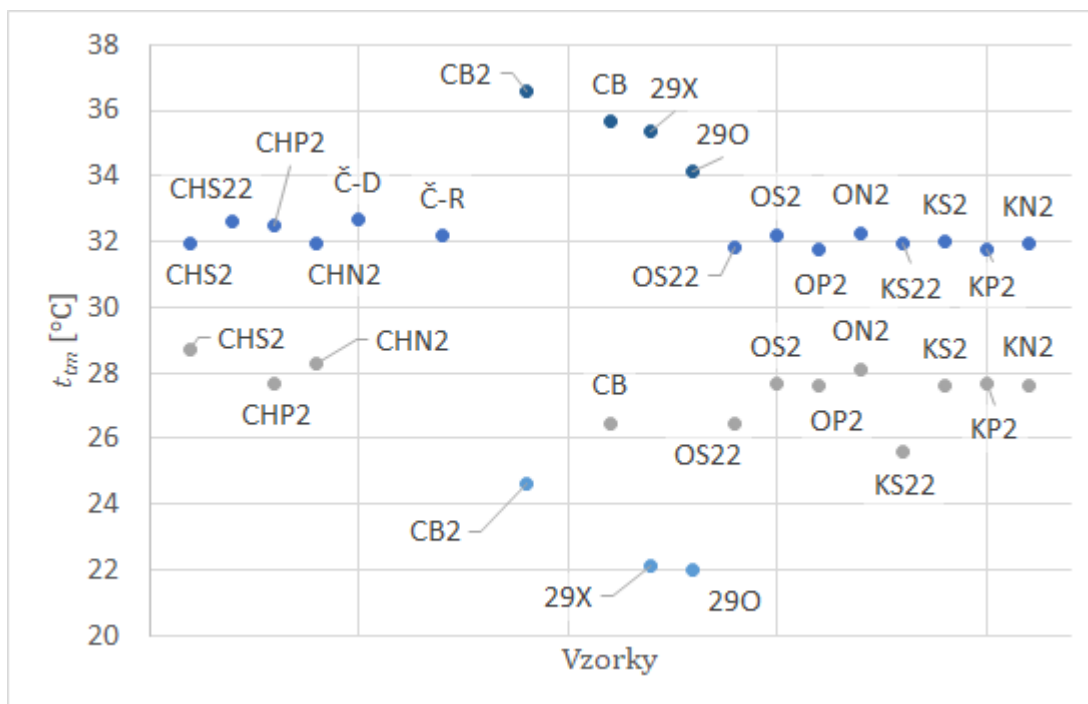
Obrázek P5. Třetí sada temperovaných vzorků.



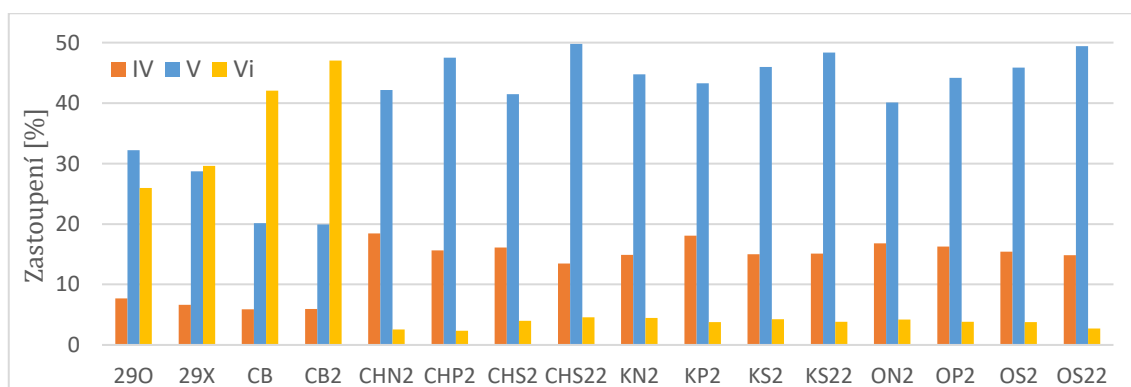
Obrázek P6. Všechna měření DSC.



Obrázek P7. Všechna měření XRD.



Obrázek P8. Maximální teploty tání DSC termogramů pro všechny vzorky.



Obrázek P9. Výsledek analýzy termogramů, zastoupení polymorfních forem v jednotlivých vzorcích.