

# Měření tokových křivek sypkých potravin

Bc. Kristýna Šimáková, DiS.

---

Diplomová práce  
2022



Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně  
Fakulta technologická

---

Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně

Fakulta technologická

Ústav technologie potravin

Akademický rok: 2021/2022

# ZADÁNÍ DIPLOMOVÉ PRÁCE

(projektu, uměleckého díla, uměleckého výkonu)

Jméno a příjmení: **Bc. Kristýna Šimáková, DiS.**  
Osobní číslo: **T20063**  
Studijní program: **N0721A210004 Technologie potravin**  
Forma studia: **Kombinovaná**  
Téma práce: **Měření tokových křivek sypkých potravin**

## Zásady pro vypracování

### I. Teoretická část

1. Zpracujte literární rešerši na zadané téma principů a metody měření práškové reologie.
2. Definujte způsoby popisu mechanických vlastností práškových materiálů.
3. Popište způsoby měření fyzikálních vlastností práškových potravin a jejich vyhodnocení.

### II. Experimentální část

1. Provedte měření tokových křivek vybraných práškových potravin (mouka, kakao, sušené mléko, sušená syrovátka a pod.) pro různé stupně konsolidace.
2. Provedte grafické vyhodnocení tokových parametrů pomocí Mohrových kružnic.
3. Výsledky zpracujte do tabulky a grafů.
4. Citujte veškerou použitou literaturu. Dodržujte předepsaný styl a formát pro DP

Rozsah diplomové práce: 55  
Rozsah příloh: 15  
Forma zpracování diplomové práce: **tištěná/elektronická**

**Seznam doporučené literatury:**

- [1] SCHULZE, Dietmar. *Powders and bulk solids: behavior, characterization, storage and flow*. New York: Springer, c2008. ISBN 978-3-540-73767-4  
[2] FEDA, Jaroslav. *Mechanics of particulate materials: the principles*. New York: Elsevier Scientific Pub. Co., 1982. ISBN 0-444-99713-x  
[3] FIGURA, Ludger O. a Arthur A. TEIXEIRA. *Food physics: physical properties—measurement and applications*. New York: Springer, c2007. ISBN 978-3-540-34191-8

Vedoucí diplomové práce: **prof. Ing. Lubomír Lapčík, Ph.D.**  
Ústav technologie potravin

Datum zadání diplomové práce: **31. prosince 2021**  
Termín odevzdání diplomové práce: **13. května 2022**

L.S.

---

**prof. Ing. Roman Čermák, Ph.D.**  
děkan

---

**Ing. Robert Gál, Ph.D.**  
ředitel ústavu

Ve Zlíně dne 18. února 2022

## **PROHLÁŠENÍ AUTORA DIPLOMOVÉ PRÁCE**

Beru na vědomí, že:

- diplomová práce bude uložena v elektronické podobě v univerzitním informačním systému a dostupná k nahlédnutí;
- na moji diplomovou práci se plně vztahuje zákon č. 121/2000 Sb. o právu autorském, o právech souvisejících s právem autorským a o změně některých zákonů (autorský zákon) ve znění pozdějších právních předpisů, zejm. § 35 odst. 3;
- podle § 60 odst. 1 autorského zákona má Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně právo na uzavření licenční smlouvy o užití školního díla v rozsahu § 12 odst. 4 autorského zákona;
- podle § 60 odst. 2 a 3 autorského zákona mohu užít své dílo – diplomovou práci nebo poskytnout licenci k jejímu využití jen s předchozím písemným souhlasem Univerzity Tomáše Bati ve Zlíně, která je oprávněna v takovém případě ode mne požadovat přiměřený příspěvek na úhradu nákladů, které byly Univerzitou Tomáše Bati ve Zlíně na vytvoření díla vynaloženy (až do jejich skutečné výše);
- pokud bylo k vypracování diplomové práce využito softwaru poskytnutého Univerzitou Tomáše Bati ve Zlíně nebo jinými subjekty pouze ke studijním a výzkumným účelům (tj. k nekomerčnímu využití), nelze výsledky diplomové práce využít ke komerčním účelům;
- pokud je výstupem diplomové práce jakýkoliv softwarový produkt, považují se za součást práce rovněž i zdrojové kódy, popř. soubory, ze kterých se projekt skládá. Neodevzdání této součásti může být důvodem k neobhájení práce.

### **Prohlašuji,**

- že jsem diplomové práci pracoval samostatně a použitou literaturu jsem citoval. V případě publikace výsledků budu uveden jako spoluautor.
- že odevzdaná verze diplomové práce a verze elektronická nahraná do IS/STAG jsou obsahově totožné.

Ve Zlíně dne:

Jméno a příjmení studenta:

.....  
podpis studenta

## **ABSTRAKT**

Diplomová práce je zaměřena na popis a měření tokových vlastností sypkých potravin, konkrétně kakaových prášků. Jsou zde charakterizovány vlastnosti práškových materiálů a metody jejich stanovení. Pomocí reometrie je stanoveno tokové chování prášků při jednom konsolidačním napětí pro všechny vzorky a také při různých konsolidačních napětích pro jeden vzorek. Výstupem jsou pak tokové křivky a Mohrovy kružnice. Mezi další analyzované vlastnosti kakaových prášků patří stabilita, stlačitelnost a vzhled ve fluidní vrstvě. Provedena byla také diferenční skenovací kalorimetrie a pořízení snímků na skenovacím elektronovém mikroskopu.

Klíčová slova: tokové křivky, Mohrovy kružnice, kakaové prášky, partikulární látky, práškové materiály, SEM, DSC, prášková reologie, tokovost

## **ABSTRACT**

The master thesis is focused on the description and measurement of flow properties of bulk foods, specifically cocoa powders. It provides the basic characteristics of properties of the powdered materials and methods of their determination. Using rheometry, the flow behaviour of the powders is determined at one consolidation stress for all samples and also at different consolidation stresses for one sample. The output is flow curves and Mohr's circles. Other analyzed properties of the cocoa powders include stability, compressibility and aeration. Differential scanning calorimetry and scanning electron microscope images acquisition were also performed.

Keywords: flow curves, Mohr's circles, cocoa powders, particulates, powder materials, SEM, DSC, powder rheology, flowability

Na tomto místě bych chtěla poděkovat prof. Ing. Lubomíru Lapčíkovi, CSc. za odborné vedení diplomové práce, konzultace a přínosné rady. Dále děkuji Katedře fyzikální chemie Přírodovědecké fakulty Univerzity Palackého v Olomouci tř. 17. listopadu 1192/12, 771 46 Olomouc za poskytnutí zázemí a pomoc při měření.

Prohlašuji, že odevzdaná verze diplomové práce a verze elektronická nahraná do IS/STAG jsou totožné.

# OBSAH

<b>ÚVOD</b> .....	<b>9</b>
<b>I TEORETICKÁ ČÁST</b> .....	<b>10</b>
<b>1 SYPKÉ MATERIÁLY</b> .....	<b>11</b>
1.1    NAPĚTÍ SYPKÝCH MATERIÁLŮ.....	11
1.1.1    Mohrovy kružnice.....	13
1.2    SYPNÁ HUSTOTA.....	14
1.3    DEFORMACE.....	15
1.4    ADHEZNÍ SÍLY.....	16
1.4.1    Vliv vzdálenosti.....	16
1.4.2    Vliv velikosti částic.....	17
1.4.3    Vliv drsnosti.....	18
1.5    KONSOLIDACE.....	19
1.6    STLAČITELNOST.....	20
1.7    VELIKOST ČÁSTIC.....	21
<b>2 METODY MĚŘENÍ VLASTNOSTÍ SYPKÝCH MATERIÁLŮ</b> .....	<b>23</b>
2.1    INVERZNÍ PLYNOVÁ CHROMATOGRRAFIE.....	23
2.2    TERMICKÁ ANALÝZA.....	25
2.2.1    Termogravimetrie.....	26
2.2.2    Diferenční skenovací kalorimetrie.....	28
2.3    SKENOVACÍ ELEKTRONOVÁ MIKROSKOPIE.....	28
2.4    PRÁŠKOVÁ REOLOGIE.....	30
2.4.1    Práškový reometr FT4 Powder Rheometer®.....	30
<b>3 KAKAOVÉ PRÁŠKY</b> .....	<b>34</b>
3.1    CHARAKTERISTIKA KAKAA.....	34
3.2    TECHNOLOGIE VÝROBY KAKAOVÝCH PRÁŠKŮ.....	36
3.3    KAKAOVÉ MÁSLA.....	38
<b>4 CÍL PRÁCE</b> .....	<b>41</b>
<b>II PRAKTICKÁ ČÁST</b> .....	<b>42</b>
<b>5 VZORKY</b> .....	<b>43</b>
5.1    HOLANDSKÉ KAKAO SE SNÍŽENÝM OBSAHEM TUKU DR. OETKER.....	43
5.2    HOLANDSKÉ KAKAO KÁVOVINY S OBSAHEM KAKAOVÉHO MÁSLA 20-22 %.....	44
5.3    NESTLÉ CARO ORIGINAL.....	45
5.4    MARILA KAKAO HOLANDSKÉHO TYPU SE SNÍŽENÝM OBSAHEM TUKU.....	46
<b>6 METODY MĚŘENÍ</b> .....	<b>48</b>

6.1	MĚŘENÍ TOKOVÝCH KŘIVEK.....	48
6.1.1	Sestavení a odečet z Mohrových kružnic.....	48
6.1.2	Stabilita .....	49
6.1.3	Stlačitelnost.....	49
6.1.4	Vznos ve fluidní vrstvě .....	50
6.2	DIFERENČNÍ SKENOVACÍ KALORIMETRIE.....	50
6.3	SKENOVACÍ ELEKTRONOVÁ MIKROSKOPIE .....	51
<b>7</b>	<b>VÝSLEDKY MĚŘENÍ A DISKUZE .....</b>	<b>52</b>
7.1	STANOVENÍ TOKOVÝCH KŘIVEK A MOHROVY KRUŽNICE .....	52
7.1.1	Index toku při 9 kPa .....	53
7.1.2	Koheze při 9 kPa .....	54
7.1.3	Index toku při různých konsolidačních napětích .....	55
7.1.4	Koheze při různých konsolidačních napětích .....	56
7.2	STABILITA PRÁŠKOVÝCH VZORKŮ.....	56
7.2.1	Základní toková energie.....	57
7.2.2	Index stability.....	57
7.2.3	Index průtoku .....	58
7.2.4	Specifická energie .....	58
7.3	STLAČITELNOST .....	58
7.4	VZNOS VE FLUIDNÍ VRSTVĚ .....	59
7.4.1	Provzdušňovací poměr .....	60
7.5	DIFERENČNÍ SKENOVACÍ KALORIMETRIE.....	61
7.5.1	Teplota tání.....	61
7.5.2	Entalpie tání tuku .....	63
7.6	SKENOVACÍ ELEKTRONOVÁ MIKROSKOPIE .....	64
	<b>ZÁVĚR .....</b>	<b>67</b>
	<b>SEZNAM OBRÁZKŮ .....</b>	<b>72</b>
	<b>SEZNAM TABULEK.....</b>	<b>74</b>



## ÚVOD

Zkoumání vlastností sypkých potravin je důležité pro celou škálu různých operací provázející sypké materiály od výroby přes dopravu až po jejich skladování. Pro optimalizaci nejen těchto technologických operací je důležité znát tokové chování a další vlastnosti sypkých látek. V opačném případě může docházet například k blokování dávkovacích přístrojů nebo snížení využitelnosti prostoru zásobníku.

Ačkoli se chování prášků může jevit jako zřejmé a jednoduché, ve skutečnosti jde o komplex mnoha faktorů na které je třeba brát ohled. Samotný fakt, že prášky nejsou homogenní látkou, nýbrž heterogenní směsí složenou jak z pevné tak z plynné, případně i kapalně části s tím, že částice pevné složky jsou obvykle různé velikosti a tvaru, předurčuje prášky jako složité materiály. Zkoumání jejich vlastností je tedy poměrně náročné. Aby sypké látky vykazovaly požadované chování a tekly požadovaným způsobem za požadovaných podmínek je třeba znát co nejvíce jejich vlastností, proto je nezbytné zvolit více metodik hodnocení jejich charakterizace.

V teoretické části této práce jsou sypké látky stručně definovány, dále jsou zde popsány fyzikálně mechanické vlastnosti práškových látek a principy základních metod měření jejich vlastností. Poslední kapitola teoretické části se zabývá kakaovými prášky jakožto surovinou zvolenou pro měření v praktické části.

V praktické části jsou popsány jednotlivé vybrané vzorky a také použité metody měření. Pro reologická měření byl zvolen reometr od firmy Freeman technology pro jejich komplexní pohled na tokové chování prášků.

Cílem této práce je teoretické seznámení s práškovými látkami, jejich vlastnostmi a metodami měření těchto vlastností. V praktické části potom provést samotná měření tokových křivek vybraných kakaových prášků pro různé stupně konsolidace s grafickým vyhodnocením pomocí Mohrových kružnic. Dále provést i další měření jejichž výstupem jsou data, která mohou sloužit pro zajištění vhodného toku kakaových prášků, což může být dále použito pro zlepšení technologických operací.

## **I. TEORETICKÁ ČÁST**

## 1 SYPKÉ MATERIÁLY

Sypkým, nebo jinak také práškovým či partikulárním, materiálem se rozumí látka složená z jednotlivých částic. Chování sypkých pátek je v zásadě možné popsat jako interakce mezi jednotlivými částicemi. Ovšem počet částic v práškovém systému je obvykle velmi velký, každá částice má navíc jiný tvar a adhezni síly mezi částicemi jsou obtížně stanovitelné. I přes to, že bylo v posledních letech prezentováno stále více výpočtů založených na vzájemném působení částic (DEM - discrete element method), výstupy jsou stále omezeny výpočetním výkonem vzhledem k počtu částic a složitosti tvarů. [1]

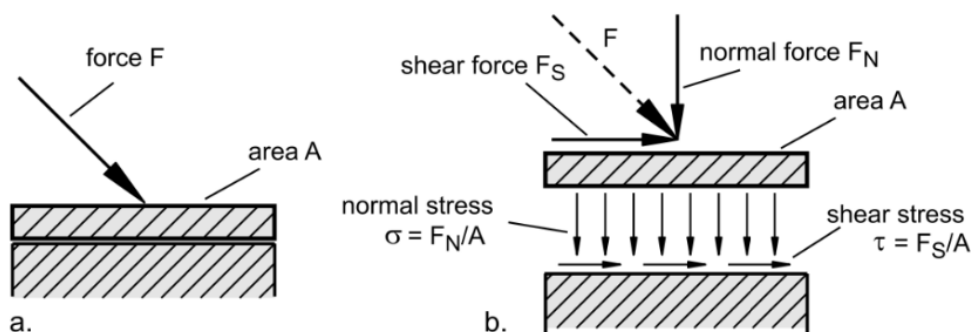
Další možností je považovat práškový materiál za kontinuum. Místo sil mezi jednotlivými částicemi se zde uvažují síly, respektive napětí, na hraničních plochách objemových prvků a z nich plynoucí deformace. Podobně jako je tomu u mechaniky tekutin a teorie pevnosti. Tento způsob je klasickým, častěji používaným, způsobem v technologii sypkých látek, což platí jak pro měření tokových vlastností, kde je obvykle zkoumáno napětí a deformace na definovaném objemu sypké hmoty, tak i pro výpočtové postupy. [1]

Způsoby popisu mechanických vlastností práškových materiálů jsou popsány v následujících podkapitolách.

### 1.1 Napětí sypkých materiálů

Zatížení sypkého tělesa je popisováno metodami mechaniky kontinua; kde nejsou uvažovány síly jednotlivých částic, ale síly na hraničních plochách jednotlivých objemových prvků. Sílu  $F$  působící na plochu  $A$  (obrázek 1) je možné rozlišit na:

- sílu působící kolmo na plochu  $A$ , jinak také normála ( $F_N$ ) a
- sílu působící rovnoběžně s plochou  $A$  ( $F_S$ ). [1]

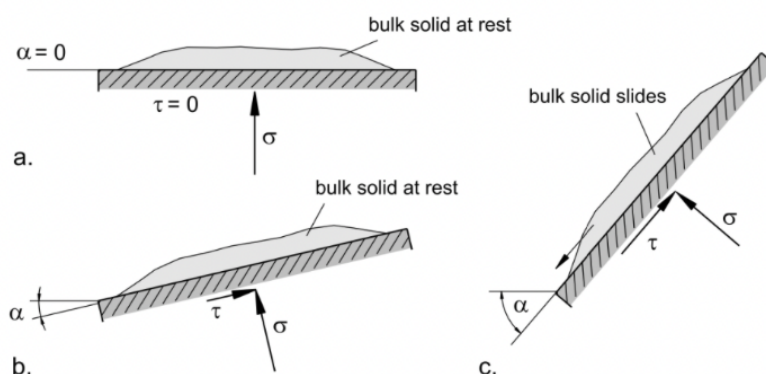


Obrázek 1 Zatížení sypkého tělesa [1]

Abychom mohli popsat zatížení objemového tělesa nezávisle na rozměrech uvažované plochy ( $A$ ), vypočítáme z daných sil napětí. Napětí je definováno jako podíl síly k ploše a uvádí se v jednotkách Pascal [Pa] podle mezinárodní soustavy jednotek (SI). Pokud tedy vydělíme výše popsané síly  $F_N$  a  $F_S$  plochou  $A$ , dostaneme:

- normálové napětí  $\sigma$ , napětí působící kolmo na plochu  $A$  ( $\sigma = F_N/A$ ),
- smykové napětí  $\tau$ , napětí rovnoběžné s plochou  $A$  ( $\tau = F_S/A$ ). [1]

Smyková napětí v technologii práškových látek vznikají vždy v důsledku třecích účinků. Je-li sypké těleso umístěno na vodorovné rovině a působí na něho pouze gravitace kolmo k rovině, pak mezi rovinou a sypkým tělesem nepůsobí žádné smykové napětí a těleso zůstává v klidu (obrázek 2a). Těleso zůstává v klidu i v případě malého naklonění roviny (obrázek 2b). Pokud se však rovina nakloní o dostatečný úhel  $\alpha$ , těleso se posune dolů jak je znázorněno na obrázku 2. [1]

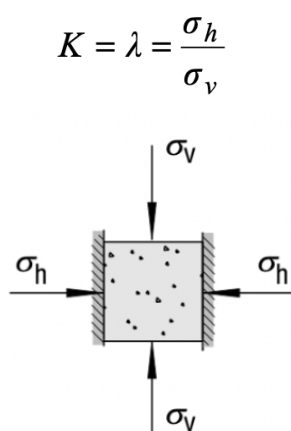


Obrázek 2 Smykové napětí [1]

Mezi materiálem a nakloněnou rovinou (případ b a c), dochází ke vzniku smykového napětí  $\tau$ . Těleso na nakloněné rovině zůstává v klidu v případě, že síla způsobená smykovým napětím je větší než síla, která táhne těleso směrem dolů. Je-li však smykové napětí menší, těleso sklouzne dolů. [1]

Velikosti smykového napětí je závislá především na tření mezi tělesem a rovinným povrchem. U ploch s drsným povrchem bude vznikat větší smykové napětí než u ploch s povrchem hladkým. V praxi to znamená, že po drsném povrchu bude těleso klouzat dolů pouze pod větším úhlem  $\alpha$  narozdíl od roviny s povrchem hladkým. V případě, že by byl povrch plochy dokonale hladký, bez tření, těleso by sklouzlo směrem dolů při jakémkoli sklonu  $\alpha > 0^\circ$ , protože by rovina nevytvářela žádné smykové napětí. [1]

Na obrázku 3 je znázorněn práškový materiál v nádobě s teoreticky nekonečnou výškou náplně a vnitřními stěnami bez tření. Na prášek působí ve svislém směru kladné normálové napětí  $\sigma_v > 0$ . Pokud by se objemové těleso chovalo jako newtonská kapalina, byla by napětí ve všech směrech stejně velká. Ve skutečnosti se však chování sypkého tělesa od chování tekutin značně liší, analogie s kapalinami tedy může být i zavádějící. Na obrázku 3 je horizontální napětí  $\sigma_h$  výsledkem vertikálního napětí  $\sigma_v$  a zároveň je výsledné horizontální napětí menší než vertikální napětí, které působí na sypké těleso shora. Poměr horizontálního napětí ke svislému je poměrem bočních napětí  $K$  (někdy značeno také  $\lambda$ ). běžná hodnota  $K$  se pohybuje mezi 0,3 a 0,6. [1]



Obrázek 3 Napětí působící na práškový materiál [1]

### 1.1.1 Mohrovy kružnice

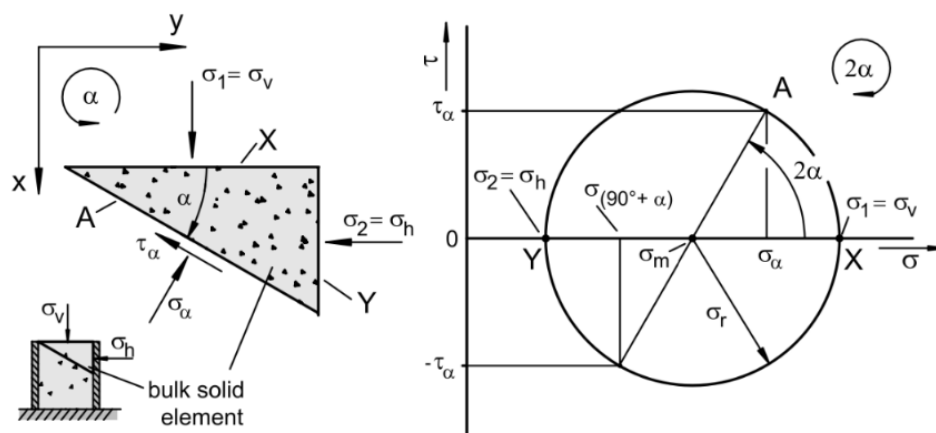
Z předešlého obrázku 3 vyplývá, že se u prášků mohou vyskytovat různá napětí v různých rovinách i za předpokladu, že je práškový materiál v klidu. V rovinách řezu, které nejsou ani vodorovné ani svislé, lze napětí analyzovat pomocí jednoduchého rozkladu sil. [1]

Na horní i dolní plochu práškového materiálu (obrázek 3) a na boční stěny (předpoklad, že stěny jsou bez tření) nepůsobí žádné smykové napětí, tedy  $\tau$  je rovno 0. Na materiál tedy zvenčí působí pouze zmíněná normálová napětí. Pomocí jednoduché rovnováhy sil lze na objemovém prvku s trojúhelníkovým průřezem (obrázek 4) vypočítat normálové napětí  $\sigma_\alpha$  a smykové napětí  $\tau_\alpha$  působící na rovinu nakloněnou o libovolný úhel alfa. [1]

$$\sigma_\alpha = \frac{\sigma_v + \sigma_h}{2} + \frac{\sigma_v - \sigma_h}{2} \cos(2\alpha) \quad \tau_\alpha = \frac{\sigma_v - \sigma_h}{2} \sin(2\alpha)$$

[1]

Hodnoty  $\sigma_\alpha$ ,  $\tau_\alpha$ , které je nutno vypočítat podle výše uvedených rovnic pro všechny možné úhly alfa, lze vynést do diagramu  $\sigma$ ,  $\tau$  - diagram normálového - smykového napětí (obrázek 4). Spojíme-li všechny vynesené dvojice hodnot, vznikne kružnice. Tato kružnice se nazývá Mohrova kružnice, případně Mohrova kružnice napětí. [1]



Obrázek 4 Mohrova kružnice napětí [1]

Střed této kružnice leží v bodě  $\sigma = \sigma_m = (\sigma_v + \sigma_h)/2$  a  $\tau = 0$ , poloměr kružnice je  $\sigma_r = (\sigma_v - \sigma_h)/2$ . Mohrova kružnice vyjadřuje napětí ve všech řezných rovinách při libovolném úhlu alfa, tj. ve všech možných řezných rovinách v rámci objemového tělesa. Vzhledem k tomu, že střed kružnice leží vždy na ose  $\sigma$ , má každá Mohrova kružnice dva průsečíky s touto osou. Normálová napětí definovaná přes tyto průsečíky se nazývají hlavní napětí, přičemž větší hlavní napětí se označuje jako  $\sigma_1$  a menší hlavní napětí jako  $\sigma_2$ . Pokud jsou tato dvě napětí určena, je definována Mohrova kružnice.

## 1.2 Sypná hustota

Sypná hustota zahrnuje celkový objem soustavy včetně objemu mezi zrny. Je definována poměrem hmotnosti sypké látky ( $m$ ) k jejímu objemu ( $V$ ). Pokud je sypká látka v nádobě o známém objemu, lze po zvážení obsahu vypočítat sypnou hustotu. Sypná hustota je značena jako  $\rho_b$  a její jednotkou je  $\text{kg/m}^3$ . Sypná hustota však není to samé jako hustota pevného tělesa ( $\rho_s$ ), která je hustotou materiálu jednotlivých částic. Sypná hustota je vždy menší než hustota pevného tělesa jelikož zahrnuje mezery mezi jednotlivými částicemi. Vztah mezi sypnou hustotou a hustotou pevného tělesa je závislý na pórovitosti ( $\epsilon$ ), což je poměr objemu dutin mezi částicemi a dutin uvnitř částic ( $V_{\text{voids}}$ ) k celkovému objemu sypké látky ( $V$ ) včetně dutin. [1]

$$\varepsilon = \frac{V_{\text{voids}}}{V}$$

Sypná hmotnost  $\rho_b$  vychází z hustoty pevného tělesa  $\rho_s$  a hustoty tekutiny v dutinách ( $\rho_f$ ):

$$\rho_b = (1 - \varepsilon) \cdot \rho_s + \varepsilon \cdot \rho_f$$

Pokud je tekutinou v dutinách plyn, může být druhý člen rovnice zanedbán. V případě částečného vyplnění dutin kapalinou, je použit stupeň nasycení ( $S$ ), který udává poměr objemu kapaliny ( $V_{\text{liquid}}$ ) k objemu dutin:

$$S = \frac{V_{\text{Liquid}}}{\varepsilon \cdot V}$$

Při zanedbání hustoty plynu lze odvodit sypnou hustotu vlhké sypké látky:

$$\rho_b = (1 - \varepsilon) \cdot \rho_s + S \cdot \varepsilon \cdot \rho_f \quad [1]$$

Sypná hustota se při testování prášků stanovuje měřením hmotnosti a objemu práškového vzorku a je značně závislá na stupni jeho stlačení. Stupněm tlačení se rozumí velikost konsolidačního napětí působícího na sypkou hmotu. S rostoucím konsolidačním napětím klesá pórovitost a roste sypná hustota, protože dochází ke zmenšení objemu dutin mezi částicemi ale nikoli ke zmenšení objemu samotných částic. Některé sypké látky mohou mít pórovitost větší jak 0,9 (90 % celkového objemu je tvořeno dutinami), při mechanickém stlačení jako je například tabletování nebo briketování je pórovitost snížena na méně než 0,1, tedy pod 10 %. Konsolidační napětí tedy může ve velké míře ovlivnit sypnou hustotu. [1]

### 1.3 Deformace

Jak již bylo uvedeno, síla na jednotkovou plochu je napětí a právě napětí vyvolává relativní změnu rozměrů a tvarů tělesa což je označováno jako deformace. [2]

Deformace může být pružná (elastická) nebo plastická. Pružná deformace vzniká při zatížení například normálovým napětím a po odstranění zatížení zcela zmizí. Velikost deformace je úměrná zatížení, které deformaci způsobilo. Tento druh deformace však pro technologii práškových potravin není nijak významný. Daleko větší význam má druhý druh deformace, deformace plastická. K té dochází tehdy, když je napětí dostatečně velké k tomu, aby byl materiál deformován trvale, přičemž vztah napětí a deformace není lineární. Plastickou deformací práškových materiálů se obecně rozumí spíše deformace sypkého materiálu jako

celku pohybem částic proti sobě než deformace jednotlivých částic. Deformace na kontaktech jednotlivých částic se na celkové deformaci sypkého tělesa příliš nepodílí. Plastickou deformací se v podstatě rozumí děj při kterém sypký materiál “teče”, často se používá výraz “proudění” (z anglického *flowing*). [1]

## 1.4 Adhezní síly

Sypnost nebo jinak také tekutost sypké látky je do značné míry závislá na adhezních silách mezi jednotlivými částicemi. Adhezní síly mohou být komplikací například z důvodu spékání nebo právě špatné sypnosti, ale také mohou být užitečnou vlastností například pro aglomerační procesy, nanášení práškových barev nebo psaní křídou na tabuli. Adhezní síly mohou být způsobeny různými mechanismy, u jemnozrnných sypkých látek jde především o Van der Waalsovi a elektrostatické interakce. [1]

Van der Waalsovi síly jsou založeny na elektrických dipólech atomů a molekul. Jejich intenzita je závislá na materiálu interagujících povrchů a velikosti a vzdálenosti částic. [1] V případě interakce mezi makroskopickými částicemi se síla Van der Waalsových sil zvyšuje, protože každá částice má obvykle velký počet atomů nebo molekul. [3]

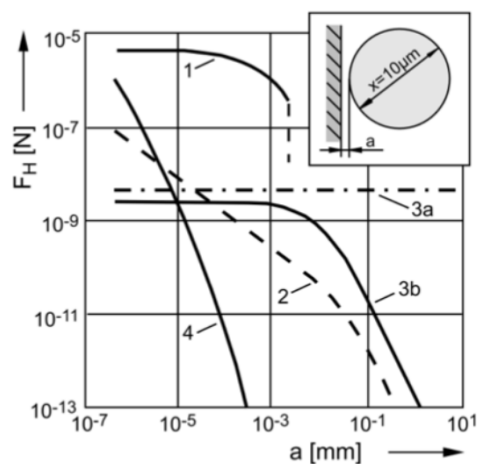
Elektrostatické síly jsou založeny na různých elektrických potenciálech povrchu částic. [1]

U vlhkých jemnozrnných sypkých látek je v rámci adhezních sil nejvýznamnější proces tvorby kapalných můstků mezi částicemi. Tyto můstky jsou tvořeny malou oblastí kapaliny s dostatečně nízkou viskozitou v kontaktní zóně částic. Částice jsou k sobě přitahovány v důsledku povrchového napětí. Kromě toho v kapalině převládá kapilární tlak, který poskytuje dostatečnou adhezní sílu, je-li nižší než tlak okolí. Adhezní síly způsobené kapalnými můstky jsou velké v menších vzdálenostech a s rostoucí vzdáleností se nepatrně snižují. Pokud je vzdálenost příliš velká, kapalina se oddělí a adhezní síla se zmenší. [1]

### 1.4.1 Vliv vzdálenosti

Adhezní síly ( $F_H$ ) jsou závislé na vzdálenosti ( $a$ ) mezi kulovou částicí a stěnou, jak je zřejmé z obrázku 5. [1]





Obrázek 5 Adhezní síly a vzdálenost částic [1]

Van der Waalsova síla (křivka 4 na obrázku 5) je velká při malých vzdálenostech, ale s rostoucí vzdáleností (již pod  $1 \mu\text{m}$ ) silně klesá. Van der Waalsovy síly mají tedy velký vliv, pokud jsou povrchy v kontaktu, čím více jsou povrchy přitlačovány k sobě, tím větší budou adhezní síly. [1]

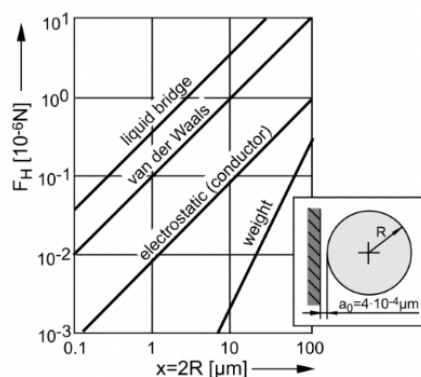
Adhezní síly způsobené kapalnými můstky (křivka 1) jsou rovněž velké při malých vzdálenostech, ale s rostoucí vzdáleností se zmenšují pouze nepatrně. Při velké vzdálenosti by se kapalina oddělila a adhezní síly by se zmenšily.

Elektrostatické síly (křivky 2, 3) jsou ve srovnání s Van der Waalsovými silami a kapalinovými můstky znatelně menší. S rostoucí vzdáleností se ale tolik nezmenšují, při větších vzdálenostech jsou tedy adhezní síly způsobené elektrostatickými silami větší než dvě zbylé zmíněné síly. [1]

Z výše uvedeného tedy vyplývá, že pokud jsou částice ve vzájemném kontaktu, je proudění ovlivněno především Van der Waalsovými silami v případě suchých sypkých látek a kapalinovými můstky v přítomnosti kapalin s nízkou viskozitou. Elektrostatické síly lze, co se proudění prášku týká, zanedbat. Jejich vliv je v malých vzdálenostech zanedbatelný ve srovnání s ostatními adhezními silami. [1]

#### 1.4.2 Vliv velikosti částic

Dalším faktorem, který může ovlivnit adhezní síly je velikost částic.

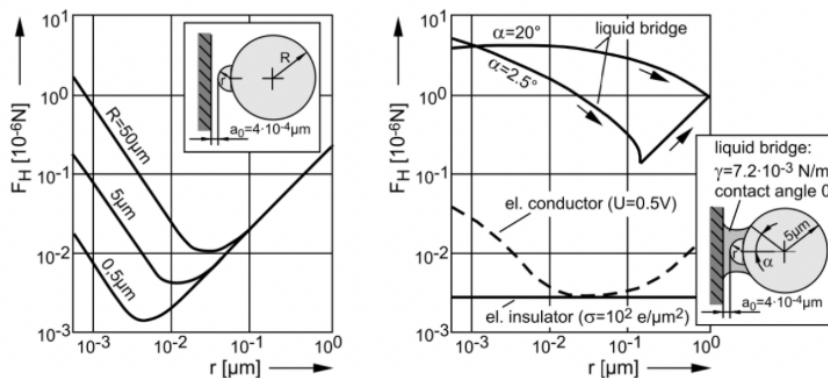


Obrázek 6 Vliv velikosti částic na adhezní síly [1]

Z obrázků 5 a 6 je patrné, že při malých vzdálenostech ( $a_0 = 4 \cdot 10^{-4} \mu\text{m}$ ) jsou adhezní síly nejvíce způsobené kapalinovými můstky, následně van der Waalsovými silami a nejméně pak elektrostatickými silami. Na obrázku 6 (za ideálních podmínek) je vynesena také hmotnost částic, která odpovídá třetí mocnině průměru a s rostoucí velikostí částic roste strměji než adhezivní síly. To znamená, že se od určité velikosti částic stává dominantní silou síla tíhová, což je také důvod proč jsou malé částice schopny přilnout ke stěně, zatímco větší nikoli. [1]

### 1.4.3 Vliv drsnosti

Síly uvedené v předešlých odstavcích a obrázku 6 byly vypočteny pro ideální podmínky a jsou tedy větší než lze ve skutečnosti očekávat. Jedním z důvodů je zanedbání vlivu drsnosti (obrázek 7). Ve skutečnosti nejsou částice dokonalé hladké a kulaté, vzdálenost je tedy větší a adhezní síly menší. [1]



Obrázek 7 Vliv drsnosti na adhezní síly [1]

Na obrázku 7 jsou uvedeny adhezní síly ( $F_H$ ) působící mezi stěnou a částicí s přidanou polokoulí o poloměru  $r$ , která znázorňuje nerovnost - drsnost. Vzdálenost mezi stěnou a částicí se zvětšuje s poloměrem nerovnosti. Vzhledem k vlivu vzdálenosti na Van der Waalovy síly způsobuje zvětšení poloměru nerovnosti zmenšení adhezní síly, pokud je poloměr nerovnosti dostatečně malý. Při vyšším poloměru nerovnosti se adhezní síla zvyšuje s poloměrem. [1]

Pravý graf z obrázku 7 zobrazuje vliv drsnosti na kapalinové můstky a elektrostatické síly. Pokud je přítomno dostatečné množství kapaliny, je nerovnost obklopena kapalinou, pokud je k dispozici jen malé množství kapaliny, vytvoří se mezi stěnou a nerovností kapalinový můstek. Zvětšující se poloměr nerovnosti se chová podobně jako zvětšující se velikost částic, adhezní síla roste úměrně k poloměru. Elektrostatická síla mezi částicí, která je izolant, a stěnou není významně závislá na drsnosti. Adhezní síla vodivé částice nejprve klesá a až při vyšších hodnotách poloměru polokoule roste. [1]

## 1.5 Konsolidace

Působení adhezních sil může také způsobit tzv. časovou konsolidaci sypkých látek. Časová konsolidace je v podstatě nabývání částic na pevnosti vlivem dlouhodobého skladování v klidu pod tlakem. Možné mechanismy tohoto jevu jsou:

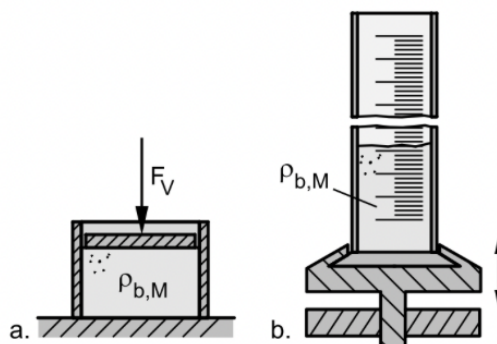
- (visko)plastická deformace na kontaktech částic vedoucí ke zvýšení adhezních sil vlivem přiblížení částic a zvětšení kontaktních ploch,
- pevné můstky v důsledku krystalizace pevné látky při sušení vlhkých sypkých látek, kde vlhkost představuje roztok pevné látky a rozpouštědla (písek a slaná voda),
- pevné můstky ze samotného materiálu částic, například při rozpuštění části materiálu a pozdějším odstranění vlhkosti (krystalický cukr s vlhkostí),
- můstky v důsledku slinutí během skladování sypké látky při teplotách ne o mnoho nižších než je teplota tání,
- chemické reakce při kontaktu s částicemi,
- biologické procesy, například jako důsledek růstu plísní. [1]

Schopnost sypké hmoty “téct” je závislá na vztahu adhezních sil k ostatním silám působícím na sypkou hmotu. S rostoucí velikostí částic roste vliv adhezních sil na tokové chování, čím jsou částice sypké látky menší, tím hůře látka teče. Látky jemnozrné, které vykazují střední až špatný tok v důsledku adhezních sil jsou nazývány kohezní sypké látky. [1]

Pokud jsou k sobě částice přitlačovány vnějšími silami, zvyšuje se tlaková síla působící mezi částicemi, což má za následek lokální zvýšení napětí v místě styku částic a v konečném důsledku to vede k deformaci částic v kontaktní oblasti. Kontaktní plochy se zvětšují a částice se k sobě přibližují, tím se zvětšují i adhezní síly. Tlaková síla působící zvenčí na sypkou látku tak může zvýšit adhezní síly, toho se využívá například při výrobě tablet. [1] Stručný výčet adhezních sil uvedený v této kapitole je dostatečným pro pochopení nejdůležitějších parametrů. Ve skutečnosti je však třeba vzít v potaz i další fyzikální a chemické veličiny. V závislosti na struktuře povrchu částic se může rozsah adhezních sil lišit i u stejně velkých částic až o jeden či dva řády. [1]

## 1.6 Stlačitelnost

Stlačitelnost je schopnost prášku zmenšovat svůj objem pod tlakem. [40] Sypký vzorek je stlačován při rostoucím vertikálním napětí, resp. vertikální síle  $F_V$  (obrázek 8). Z nárůstu objemové hmotnosti  $\rho$ , se vyhodnotí chování při toku. [1]



Obrázek 8 Stlačitelnost sypkých materiálů [1]

Často se používá metoda stanovení stlačitelnosti pouze ze dvou veličin a to z hustoty vzorku sypaného do nádoby ( $\rho_{b0}$ ) a hustoty při poklepu ( $\rho_t$ ). Vzorek je vsypán do zkušební válce, kterým se pak poklepává o tvrdý povrch. Hustota při poklepu je potom určena z hmotnosti a konečného objemu vzorku. Z této hustoty lze dále odvodit index stlačitelnosti ( $K_I$ ) a Hausnerův poměr ( $H$ ). [1]

$$K_I = \frac{\rho_t - \rho_{b0}}{\rho_t} \cdot 100\%$$

$$H = \frac{\rho_t}{\rho_{b0}}$$

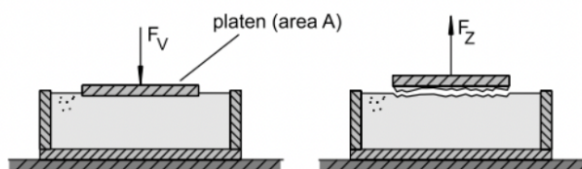
Čím větší jsou hodnoty indexu stlačitelnosti a Hausnerova poměru, tím horší je tekutost vzorku. Hausnerův poměr  $H = 1$  indikuje nestlačitelné sypné těleso ( $\rho_t = \rho_{b0}$ ) to je interpretováno jako nejlepší možná tekutost. [1]

## 1.7 Velikost částic

Zásadní vliv na tokové chování sypkých materiálů mají adhezní síly, především ty, které jsou způsobeny kapalinovými můstky a Van der Waalsovými silami. Obě tyto síly jsou úměrné velikosti částic. Obecně lze říci, že s rostoucí velikostí částic roste jejich tekutost. Vliv velikosti částic je zkoumán pomocí měření pevnosti v tahu. Při tomto měření je deska na spodní straně potažlá tenkou vrstvou lepidla a následně svisle zatlačena do sypkého materiálu silou  $F_V$  (obrázek 9). Deska je poté opatrně vytahována, dokud sypký materiál nepraskne. Z maximální síly, která vznikla při prasknutí se určí pevnost v tahu  $\sigma_t$ . [1]

Pevnost v tahu se tedy vypočte jako podíl části síly vztažené k pevnosti materiálu  $F_z$  k ploše desky  $A$ .

$$\sigma_t = F_z / A$$



Obrázek 9 Měření pevnosti v tahu [1]

Pevnost v tahu lze považovat za součet adhezních sil při velkém množství kontaktů částic. Uvažujeme-li na základě Van der Waalsových sil, pak je adhezní síla  $F_H$  mezi dvěma kulovými částicemi, s konstantní vzdáleností  $a$  o průměru  $d$ , úměrná průměru částic. [1]

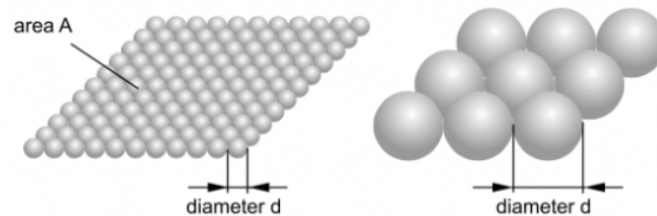
$$F_H \propto d$$

Počet kontaktů  $n$  se vypočítá za předpokladu, že síla  $F_z$  je součtem adhezních sil na jednotlivých kontaktech částic v rovině porušení. [1]

$$F_z = n \cdot F_H$$

Počet kontaktů je úměrný ploše A a nepřímo úměrný čtverci o průměru částic d, protože čím jsou částice menší, tím více jich na dané ploše je (obrázek 10). [1]

$$n \propto A/d^2$$



Obrázek 10 Částice a plocha [1]

Pevnost v tahu prášku je tedy nepřímo úměrná průměru částic. Podobný vztah je také pro pevnost v tlaku  $\sigma_c$ . Obecně lze konstatovat, že pevnost sypké látky se s klesající velikostí částic zvyšuje a tím se snižuje její sypnost.

## 2 METODY MĚŘENÍ VLASTNOSTÍ SYPKÝCH MATERIÁLŮ

Měření vlastností sypkých materiálů je možné provést mnoha rozličnými metodikami. V následujících podkapitolách budou uvedeny ty nejpoužívanější, včetně těch, které byly zvoleny pro praktickou část této diplomové práce.

### 2.1 Inverzní plynová chromatografie

Inverzní plynová chromatografie, označována jako iGC - SEA (Inverse gas Chromatography - Surface Energy Analyzer), je vysoce citlivá fyzikální metoda používaná při analýze povrchů pevných látek. [4] Jedná o metodu inverzní ke klasické plynové chromatografii. [5] V porovnání s klasickou plynovou chromatografií jsou zde mobilní a stacionární fáze obráceny. [4]

Princip spočívá ve sledování adsorpce plynu na povrchu zkoumaného vzorku. Specifický povrch materiálu je určen na základě množství zachyceného plynu. Jednoduché schéma chromatografu je znázorněno na obrázku 11. [6]



Obrázek 11 Schéma inverzní plynové chromatografie [7]

Plyn je vstříkován do kolony tyčového tvaru (o průměru 3-5 mm a délce 30 cm), ve které je umístěn pevný vzorek. Do kolony je plyn vstříknut tlakovým pulzem nebo je vstříkován kontinuálně. [4] Vstříkované molekuly plynu procházející přes materiál se adsorbují na povrchu s rozdělovacím koeficientem  $K_s$ :

$$K_s = V_n / W_s \quad [8]$$

Kde  $W_s$  je hmotnost vzorku a  $V_n$  je čistý retenční objem, tedy objem nosného plynu potřebný k eluci nástríku přes kolonu.  $V_n$  je míra toho, jak silně interaguje plyn sondy s pevným vzorkem, což je základní parametr, ze kterého lze vypočítat širokou škálu povrchových a objemových vlastností. [8]

Detektorem FID (plamenově ionizační detektor) je detekován retenční čas plynu. Na základě hodnot retenčního času, které se liší v závislosti na typu plynu, jeho koncentraci, velikosti molekul a teplotě či vlhkosti kolony lze odečíst značné množství parametrů. Mezi tyto parametry patří velikost povrchu, sorpční teplo, teplota skelného přechodu nebo hodnoty povrchové energie, a to jak disperzní, tak i acidobazickou složky. [4]



Obrázek 12 Velikost povrchové energie [4]

Jednou z nejzajímavějších a zároveň běžně používaných aplikací inverzní plynové chromatografie je měření povrchových volných energií. [9] Povrchová energie je analogická povrchovému napětí kapaliny a úměrná přitažlivým mezi molekulovým interakcím. Povrchová energie souvisí s klíčovými materiálovými vlastnostmi jako je smáčivost, aglomerace, adheze, koheze, dispergovatelnost, statický náboj, sorpční kapacita a tekutost prášku. [4]

Ve farmacii a potravinářství je tato technika používána k charakterizaci odchylek při opakovaných přípravách, mletí krystalů, způsobů přípravy a efektu vlhkosti na vlastnosti produktů. [5]

Při této metodě se provádí se experimenty s “konečným” a “nekonečným” ředěním. V případě experimentu s nekonečným ředěním se nastříkuje malé množství tekutiny a lze hovořit o experimentech s nulovým pokrytím povrchu. Při tomto experimentu se adsorpční izoterma řídí Henryho zákonem a množství adsorbovaných par je lineárně závislé na koncentraci nástřiku. Píky jsou v tomto případě symetrické a mají Gaussův profil. [4]

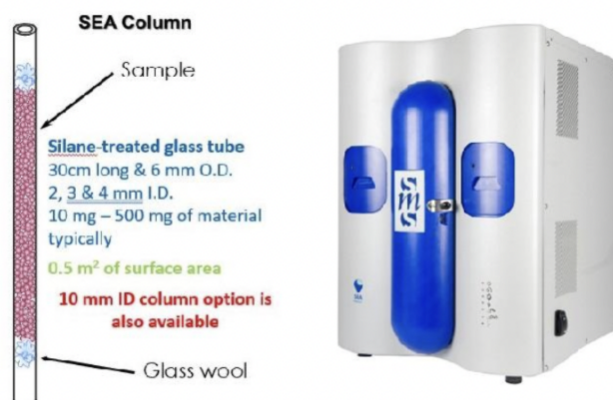
Při experimentu nekonečného zředění, kdy molekuly plynu vykazují stejné adsorpční chování, lze získat informace o interakcích kyselin a zásad, povrchových energiích, morfologických a fázových změnách a adsorpčních termodynamických datech jako je entalpie, entropie a Gibbsova energie. [4]

Z experimentu konečného zředění, kde koncentrace adsorbentu není závislá lineárně na koncentraci par a uplatňují se zde jednotlivé izotermy, lze získat informace o typu izotermy,



kompetitivních adsorpčních jevech, povrchových plochách, reakcích v plynné fázi, rozpustnosti, difuzivitě, permeabilitě a porozitě. [4]

Podle výrobce (Pragolab) je přístroj iGC-SEA ideálním zařízením pro charakterizaci povrchových a sorpčních vlastností mj. pevných částic a prášků. [4]



Obrázek 13 Přístroj iGC-SEA [4]

## 2.2 Termická analýza

Termínem termická analýza rozumíme soubor metod, které studují vlastnosti látek v závislosti na teplotě. Tyto metody tedy analyzují změny vlastností a změny ve složení látek a výsledky jsou zaznamenávány spolu s teplotou. Existuje mnoho metod termické analýzy, nejvyužívanější jsou následující (v závorce jsou vždy uvedeny studované vlastnosti):

- termogravimetrická analýza (hmotnost),
- diferenční termická analýza (rozdíl teplot),
- diferenční skenovací kalorimetrie (entalpie, tepelný tok),
- termomechanická analýza (rozměr, mechanické vlastnosti),
- termoelektrická analýza (elektrické vlastnosti),
- termomagnetická analýza (magnetické vlastnosti),
- termooptická analýza (optické vlastnosti),
- termoakustická analýza (akustické vlastnosti),
- analýza tepelně stimulované výměny plynů (tepelně stimulovaná výměna plynů).

[10]

Z uvedených, primárních, metod jsou dále odvozeny další, sekundární, metody. Mezi ně patří například detekce uvolněných plynů (EGA), která je odvozena z termogravimetrické analýzy. [10]

### 2.2.1 Termogravimetrie

Termogravimetrie (TG) je jednou ze základních analytických metod termické analýzy, při kterých je v definované atmosféře sledována určitá vlastnost vzorku v závislosti na čase nebo teplotě, zatímco teplota vzorku je řízeným způsobem měněna. U termogravimetrie je sledovanou veličinou změna hmotnosti analyzovaného vzorku v závislosti na teplotě nebo čase. Derivační termogravimetrie potom zjišťuje první derivaci změny hmotnosti. [11]

Principem termogravimetrie je měření změn hmotnosti analyzovaného vzorku při jeho plynulém zahřívání nebo ochlazování. Změny hmotnosti jsou vyjádřeny v závislosti na teplotě  $m = f(T)$  respektive čase  $m = f(t)$  termogravimetrickými křivkami. Změnu hmotnosti látky při jejím zahřívání pak můžeme vyjádřit rovnicí:

$$m_{AB}(s) = m_A(s) + m_B(g). [11]$$

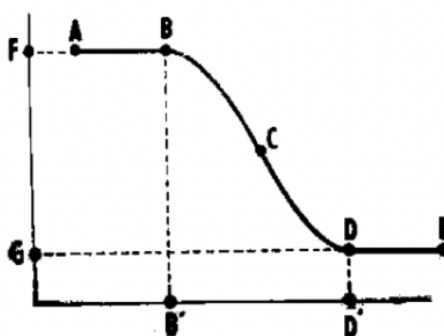
Při zahřívání dochází ke změně, snížení, hmotnosti látky vlivem uvolňování plynné či kapalné složky. Výjimkou je například oxidace těžkých kovů, kdy vzniká oxid nebo hydroxid příslušného kovu a hmotnost látky se tím zvýší. Tento případ je vyjádřen rovnicí:

$$m_A(s) + m_B(g) = m_{AB}(s). [11]$$

#### 2.2.1.1 Termogravimetrické křivky

Termogravimetrické křivky informují o složení zkoumaného vzorku, jeho tepelné stálosti, teplotním rozkladu a o produktech, které vznikají při rozkladu. [11]

Na ose x je vynesena čas v minutách, případně teplota ve stupních Celsia nebo v Kelvinech. Na ose y je hmotnost v miligramech nebo procentech. V grafu nalezneme dva typy úseků; úseky vodorovné s osou x, tzv. prodlevy a dále zlomy. Prodlevy jsou úseky, kde ještě nedošlo k žádné změně ve hmotnosti vzorku. Zlomy ukazují, že se analyzovaný vzorek již začíná rozkládat a mění tak svoji hmotnost. Po dosažení určité teploty následuje další prodleva, jednotlivé zlomy představují úbytky v hmotnosti vzorků. [11]



Obrázek 14 Zlom na TG křivce [11]

Měření probíhá v přístrojích sestávajících z elektrické pece, analytických vah, nosičů vzorků, zařízení pro měření a řízení teploty a registračního zařízení. [11]

Kromě konstrukce a materiálu zařízení ovlivňuje měření rychlost zahřívání a záznamu křivku. Se zvyšující se rychlostí zahřívání se zvyšuje také počáteční a koncová teplota zlomu. Obecně se využívá rychlosti 2-10 °C za 1 minutu. [11]

Dalším vlivem působícím na měření jsou obecně vlastnosti vzorku. U jemnějších částic je průběh reakce rychlejší, u hrubších částic nejen, že probíhá reakce pomaleji, ale také mohou vznikat meziprodukty, které by jinak vymizely. [11]

Důležitou roli hraje také pechování vzorku a jeho kontakt s kelímkem, což ovlivňuje tepelnou vodivost a dobu reakce. Dalšími vlivy mohou být tvar, velikost a materiál nosičů vzorku. [11]

### 2.2.1.2 Derivační termografie

Derivační termografie zjišťuje první derivaci změny hmotnosti vzorku. Derivační termogravimetrická křivka je odvozena od klasického záznamu a to zderivováním křivky:  $m = f(T)$  nebo  $m = f(t)$  podle času. Derivační TG křivka má tvar:  $dm/dt = f(T)$  nebo  $dm/dt = f(t)$ . [11]

Derivační metoda je vhodnější metodou v případě, že je potřeba zjistit změny hmotnosti, které v průběhu děje probíhaly těsně za sebou. Derivační TG křivka neobsahuje prodlevy a zlomy, ale píky. Inflexní body zlomů zde odpovídají vrcholům píků na teplotní ose. [11]

### 2.2.2 Diferenční skenovací kalorimetrie

Diferenční skenovací kalorimetrie (DSC) je další z metod termické analýzy a spadá zároveň do metod kalorimetrických. Při měření dochází k lineárnímu ohřevu či chlazení vzorku. [12] Je to metoda nejjednodušší a nejrozšířenější, ale je také rychlá a spolehlivá. Výstupem je DSC křivka závislosti tepelného přítoku nebo napětí na teplotě nebo čase. Píky na křivce odpovídají jednotlivým reakcím a přeměnám vzorku. [13]; [14]

DSC existují dva typy; DSC s tepelným příkonem a kompenzačním příkonem.

U DSC s tepelným příkonem jsou vzorek a referenční materiál umístěny v jedné cele, mezi nimi je tepelný most s vysokou tepelnou vodivostí a daným tepelným odporem. Při reakci nastane výměna tepla mezi materiály, jejíž intenzita je určena rozdílem teplot a výsledný tepelný průtok je úměrný rozdílu teplot. [13]; [15]

Cílem DSC s kompenzačním příkonem je udržet vzorek a referenční materiál na stejné teplotě kontrolou teplotního programu. Vzorek a referenční materiál jsou umístěny v oddělených pecích, kde každá z nich obsahuje vlastní topnou jednotku a senzor. [13]

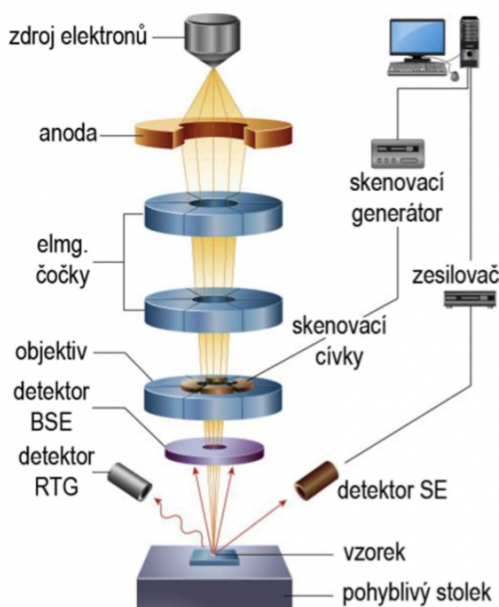
DSC s kompenzačním příkonem má narozdíl od DSC s tepelným příkonem menší rozpětí provozních teplot. [13]

### 2.3 Skenovací elektronová mikroskopie

Jedním z nejdůležitějších parametrů práškových materiálů je velikost částic, která ovlivňuje tokové chování těchto materiálů. Velikost drobných částic prášků lze měřit různými metodami pro různé materiály. Metody pro určení velikosti částic mohou být tzv. zobrazovací nebo nezobrazovací. U nezobrazovacích metod je velikost částice určena jinak než z vytvořeného obrazu a patří sem například metoda laserové difrakce, prášková rentgenová difrakce nebo stále často používaná jednoduchá metoda sedimentační. Zobrazovací metody se označují jako metody mikroskopické, ty přímo zobrazují částice, respektive projekci částic a tím umožňují určit tvar i různé definované průměry. Z mikroskopických metod je zřejmě nejdůležitější elektronová mikroskopie, tu lze rozdělit na dva typy; transmisní elektronová mikroskopie (TEM) a skenovací elektronová mikroskopie (SEM), někdy nazývána také rastrovací nebo řádkovací. [16]; [17] TEM je používán především pro zobrazení vnitřní struktury vzorku, kdežto SEM pro zobrazení povrchu vzorku. [18] Mimo klasické SEM a TEM existují i různé kombinace těchto dvou

mikroskopů, například skenovací elektronový mikroskop s detektorem prošlých elektronů nebo skenovací transmisní elektronový mikroskop. [17]

U SEM je obraz tvořen řádkovým snímáním povrchu preparátu pomocí zaostřeného elektronového paprsku. Je tak vytvořen pseudo-3D obraz na kterém je možné zkoumat povrch a/nebo velikost částice. Schéma SEM je zobrazeno na obrázku 15. [16]



Obrázek 15 Schéma SEM [19]

Principem je působení urychleného primárního elektronového svazku na vzorek, čímž dochází k ovlivnění tvaru oblasti pod povrchem vzorku. [17] Elektrony jsou emitovány zdrojem elektronů, kterým může být například wolframový drátek, který emituje elektrony po zahřátí na teplotu nad 2800 K. Za katodou (wolframovým drátem) je umístěn Wehneltův válec formující svazek elektronů a za ním anoda urychlující uvolněné elektrony. [19]; [20] Elektrony dále vstupují do elektronové optiky, která je konstruována tak, aby elektrony přenášený elektrický proud byl maximální a elektrony byly fokusovány na minimální plochu vzorku. Využívají se dva typy optiky; elektrostatické čočky nebo elektromagnetické čočky. Interakcí elektronů s atomy vzorku se začnou primární elektrony náhodně chaoticky pohybovat na základě čehož generují signály, které jsou dále zpracovány řídicím počítačem a na základě kterých je vykreslován obraz zkoumaného vzorku na počítači. V prostoru je udržováno vakuum, aby nebyly elektrony ovlivněny jinými částicemi. [17]; [19].

## 2.4 Prášková reologie

Prášky jsou narušitelné od kapalin schopny přenášet třecí síly i v klidovém stavu. Pro pochopení chování prášků je velice vhodnou metodou prášková reometrie, která byla vyvinuta speciálně pro tyto materiály. Mezi mechanické vlastnosti k charakterizaci práškových látek patří stlačitelnost, smyková pevnost, součinitel vnitřního a vnějšího tření a konsolidace. [6]

Tokové vlastnosti prášků jsou definovány pomocí tokové funkce  $ff_c$ , která je vyjádřena vztahem:

$$ff_c = \frac{\sigma_1}{\sigma_c}$$

a udává poměr mezi hlavním napětím  $\sigma_1$  a mezí kluzu  $\sigma_c$ . Hodnoty hlavního, neboli konsolidačního, napětí a mezí kluzu jsou určeny z Mohrových kružnic, které jsou sestrojeny na základě tokových křivek jakožto grafického výstupu z reologického měření.

Materiály se klasifikují podle tokové funkce na:

- netekoucí materiál:  $ff_c < 1$ ,
- velmi soudržný materiál:  $ff_c < 2$ ,
- soudržný materiál:  $ff_c < 4$ ,
- snadno tekoucí materiál:  $ff_c < 10$
- volně tekoucí materiál:  $ff_c > 10$ . [6]

Měřicí přístroje používané na měření tokových vlastností práškových materiálů se nazývají reometry.

### 2.4.1 Práškový reometr FT4 Powder Rheometer®

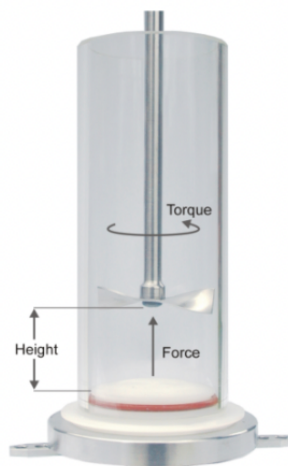
Tento měřicí přístroj byl použit pro měření experimentální části této diplomové práce. Práškový reometr FT4 Powder Rheometer® (Freeman technology) byl navržen s cílem charakterizovat reologii, nebo tokové vlastnosti prášků. Dnes je reometr univerzálním nástrojem pro testování práškových materiálů. FT4 Powder Rheometer® je plně automatizován a vyznačuje se vysokou citlivostí, opakovatelností a reprodukovatelností. Lze měřit přímo vliv provzdušnění, konsolidace, vlhkosti, průtoku a dalších parametrů. Na základě naměřených hodnot je vhodným nástrojem pro simulaci a optimalizaci procesů

a zlepšení kvality produktů. Jeho použití je vhodné pro potravinářství, farmacii, kosmetiku, tonery, kovy, plasty, keramiku, práškové a stavební materiály a další odvětví. [21]

Mezi měřicí metody práškového reometru FT4 patří:

- dynamické metody: stabilita, rychlost toku, aerace, kompakce,
- objemové metody: kompresibilita, permeabilita vzduchu napříč ložem,
- smykové metody: test ve smykové cele, test stěnového tření. [22]

Principem práškového reometru je otáčející se čepel, která se zároveň pohybuje nahoru a dolů přes prášek pod definovaným úhlem a rychlostí šroubovice. Měřenými základními parametry jsou síla, výška a točivý moment (obrázek 16). [22]; [23]



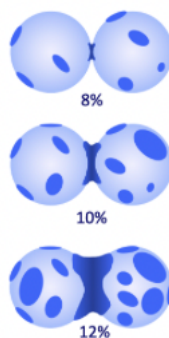
Obrázek 16 Základní měřené parametry reometru [23]

Reometr FT4 je složen ze smykové cely (obrázek 17), která se dále skládá z nádoby obsahující vzorek prášku a hlavy, která vyvolává smykové napětí  $\tau$  i normálové napětí  $\sigma$ . Smyková hlava se pohybuje směrem dolů, zasouvá lopatky do prášku a tím na vzorek působí vertikální normálová síla  $F_N$ , která je přepočítána na normálové napětí  $\sigma$ . Smyková hlava se pohybuje dolů až do dosažení požadovaného normálového napětí. Normálové napětí se dále udržuje po celou dobu smykového měření konstantní. Poté se smyková hlava začne pomalu otáčet, čímž je vyvoláno smykové napětí  $\tau$ . Střížná rovina je vytvořena těsně těsně pod koncem lopatek. Protože klade prášek odpor vůči rotaci střížné hlavy, zvyšuje se smykové napětí až do doby, kdy se lůžko prášku nerozpadne, v tu chvíli nastává maximální smykové napětí. [24]



Obrázek 17 Modul rotační smykové cely [23]

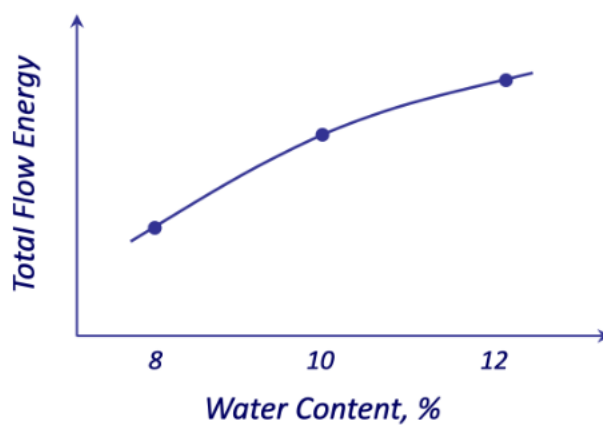
Tokové vlastnosti prášku může ovlivnit například způsob balení prášku. Prášek, který byl během plnění konsolidovaný, bude proudit jinak než prášek s obsahující více vzduchu. Vzorky se proto před stanovením upravují kondicionováním. [22]



Obrázek 18 Voda a vazba částic [23]

Dalším faktorem, který ovlivňuje tokové vlastnosti prášku je obsah vody, tedy vlhkost. Se zvyšujícím se obsahem vody se posiluje vazba mezi částicemi a zvyšuje se odpor proti toku (obrázky 18; 19).





Obrázek 19 Vliv obsahu vody na odpor proti toku [23]

Tok je ovlivněn i mechanickými vlastnostmi jako je velikost částic, rozložení, morfologie, povrchová textura nebo adheze způsobená pojivy.

### 3 KAKAOVÉ PRÁŠKY

V této kapitole je popsána stručná charakteristika kakaa a základní technologie výroby kakaových prášků jakožto zvolené suroviny pro experimentální část této diplomové práce.

#### 3.1 Charakteristika kakaa

Základní surovinou pro výrobu kakaových prášků jsou plody rostliny *Theobroma cacao*. Taxonomické zařazení kakaovníku je znázorněno v tabulce 1. [25]

Tabulka 1 Taxonomie kakaovníku [25]

Říše	Rostliny	<i>Plantae</i>
Oddělení	Krytosemenné	<i>Magnoliophyta</i>
Třída	Vyšší dvouděložné rostliny	<i>Rosopsida</i>
Řád	Slézotvaré	<i>Malvales</i>
Čeleď	Slézovité	<i>Malvaceae</i>
Rod	Kakaovník	<i>Theobroma</i>
Druh	Kakaovník pravý	<i>Theobroma cacao L.</i>

Kakaovník pravý je nepůvodním druhem tropických vlhkých lesů na východních rovníkových svazích pohoří And v Jižní Americe. Kakao začali pěstovat Aztékové v Mexiku v Jižní Americe odkud se rozšířilo po karibských ostrovech. Později, ve 20. letech 15. století, přivezl Španěl Hernán Cortés kakao do Španělska jako nápoj a do španělské Guineje jako plodinu. Španělé tedy nejenže přivezli kakao do Evropy, ale v 17. století ho také dovezli na ostrov Bioko (dříve nazýván "Fernando Pó") a položili tak základy budoucích ekonomik mnoha západoafrických zemí. [26]

Kakaovník se vyskytuje ve dvou základních obchodních skupinách; Forastero a Criollo. Můžeme se setkat i s podskupinou Trinitario, která je křížencem dvou předchozích skupin. [27]

Odrůda Criollo je poměrně vzácná a tvoří asi jen 1-3 % celosvětové produkce. [27]; [28]. Chuťově je velmi pestrá s obsahem velké škály ovocných a kořeněných tónů. Vyžaduje také krátkou dobu fermentace. Kakaovníky Criollo jsou ovšem poměrně choulostivé na pěstování

a škůdce, důsledkem čehož je i malý výnos a v konečném důsledku i vysoká cena. [27] Mezi pododrůdy Criolla patří vzácná Porcelana a Chuao. Obě tyto pododrůdy pochází z Venezuely, která je pro pěstování bobů jednou z nejvyhledávanějších oblastí na světě. [28]



Obrázek 20 Odrůda Criollo [28]

Kakaovníky odrůdy Forastero jsou velmi odolné vůči chorobám a škůdcům a mají vysoké výnosy, což z nich dělá nejrozšířenější odrůdu kakaovníku. Tvoří asi 90 % celosvětové produkce. [27] Forastero se vyznačuje výraznou čokoládovou hořkostí a kyselostí, doba fermentace je výrazně delší než u odrůdy Criollo. [27]; [28] Kakaové lusky jsou zbarveny do fialova. Pododrůdou je Arriba, která se chuťově blíží spíše odrůdě Criollo. [28]



Obrázek 21 Odrůda Forastero [28]

Trinitario se začalo pěstovat na ostrově Trinidad, odkud je odvozen i název této odrůdy, kde se původně pěstovalo Criollo. Přes ostrov se ale v 18. století přehnal hurikán, který de facto

zničil kakaové plantáže a následkem toho zasadili farmáři odolnější odrůdu Forastero. Došlo tak ke křížení těchto dvou odrůd za vzniku také odolné odrůdy Trinitario, která je lehce kořeněné chuti s ovocným aroma a tvoří dnes až 10 % celosvětové produkce. [27]; [28] K pododrůdám patří Sambirano, Sur del Lago nebo Rio Caribe. [28]

Plody kakaovníku se nazývají, jak již bylo zmíněno, lusky nebo tobolky. Mohou mít různý tvar a dosahují váhy kolem půl kilogramu, vzhled lusku je na obrázku 22. Zralé lusky se sbírají ručně speciální mačetou, obvykle dvakrát do roka a to na jaře a v létě s tím, že jarní sklizeň bývá bohatší. [29] Sklizňová zralost se projeví změnou barvy lusku většinou ze zelené na červenou. Každý lusk obsahuje 30-45 hořkých semen světlé barvy [30], jiný zdroj [29] však uvádí až 60 kusů semen. Kromě těchto semen je v lusku obsažena také bílá slizovitá dužina, která semena obklopuje. [30] Pro svoji sladkou chuť tuto dužinu farmáři rádi cucají místo bonbonů. [29] Každé semeno je složeno ze dvou listenů a malého zárodku, které jsou uzavřeny ve slupce. Listeny slouží jednak jako zásobárna živin pro vývoj semenáčku, jednak jako první dva listy rostliny, když semeno vyklíčí. Velká část energie uložená v listenech je ve formě tuku, konkrétně kakaového másla, které představuje téměř 50 % hmotnosti suchého semene. [30]



Obrázek 22 Kakaový lusk [31]

### 3.2 Technologie výroby kakaových prášků

Při tradičním zpracování kakaava je bezprostředním krokem po sklizni fermentace. [30] Cílem fermentace je odstranění zbytků dužiny a zamezení klíčení semen. [32] Fermentace je kritickým krokem, protože se při ní začíná rozvíjet chuť kakaava. Tento krok závisí na působení původní mikroflóry na zkvasitelné cukry v dužině a na působení enzymů na

sacharidy, bílkoviny a polyfenoly v kakaových bobech, což ovlivňuje následný vývoj správné barvy a chuti. Změna barvy bobů před a po fermentaci je patrná z obrázku 23. [30] Fermentace může probíhat různými způsoby. Klasický, nejjednodušší, způsob je navrstvení kakaových bobů na hromadu, následné přikrytí banánovými listy a ponechání samovolné fermentaci. Modernějším způsobem je dnes umístění bobů do dřevěných děrovaných nádob či košů. Doba fermentace se liší dle odrůdy, obvykle je to 2-7 dní při teplotě kolem 50 °C. Obsah vody se po tomto procesu pohybuje kolem 35 %, proto následuje proces sušení. [32]



Obrázek 23 Fermentace kakaových bobů [33]

Sušení může probíhat sušárnách, přirozeně na vzduchu a slunci nebo v pecích. Kakaové boby však snadno přijímají cizí pachy, proto se sušení v pecích nedoporučuje, došlo by ke znečištění kouřem. Nejvíce kvalitní kakao je sušeno přirozenou cestou na slunci a probíhá 5-7 dní. Správně usušené boby mají použitelnost až 5 let. [32]

Přeměna fermentovaných a sušených bobů v kakaový prášek (a čokoládu) začíná následujícími třemi kroky: čištění, drcení a třídění. [30] Čištění je možné provést dvěma způsoby; suchým a mokrým. Při suchém jsou boby prosety na vibračních sítích, tím se odstraní přítomné kameny a další mechanické nečistoty. Kakaové boby prochází také kolem magnetu, kde se je odstraněn magnetický materiál. [30]; [32] U mokrého způsobu dochází k čištění pomocí namáčení bobů ve speciálních pračkách, tímto způsobem lze odstranit slizovité látky, které mohou negativně ovlivnit aroma kakaového prášku. [20] Čisté boby se poté rozdrtí a následně se oddělí jádro od slupek. [30]

Mikrobiálně kontaminované boby jsou sterilizovány diskontinuálně nebo kontinuálně horkou párou. Celkový počet mikroorganismů je sterilací redukován na méně než 500 CFU/g a patogenní bakterie jsou tímto usmrceny. [30]

Dalším krokem bývá alkalizace nebo přímo pražení. Při použití procesu alkalizace je vyrobeno tzv. holandské kakao, pokud se alkalizace neprovede, jedná se o tzv. přírodní kakao. Při alkalizaci jsou jádra kakaových bobů ošetřena zásaditým roztokem, kterým je uhličitán sodný nebo uhličitán draselný. [30] Dochází k neutralizaci kyselých látek v jádrech, hydrolýze bílkovin a buněčných stěn a modifikaci taninů a polyfenolických látek. Výsledkem alkalizace kakaových bobů je změna barvy, aroma, zlepšení rozpustnosti a mísitelnosti kakaových částic ve vodě a také změna pH z 5,2-5,6 na 6,8 až 7,5. [26]

Po sterilaci, případně alkalizaci, následuje samotné pražení. Cílem pražení je snížit obsah vlhkosti na 2-3 %. Pražení probíhá na kontinuálním nebo věžovém pražiči při teplotě 125 - 130 °C [32], v jiném zdroji [30] je uvedena teplota 95 -145 °C; což svědčí o tom, že je teplota závislá na samotném procesu, použitém vybavení a dalších faktorech. Při pražení dochází ke snížení obsahu vody, tmavnutí jader, snížení počtu mikroorganismů, degradaci aminokyselin, částečné denaturaci bílkovin a k uvolnění těkavých složek jako jsou aldehydy nebo ketony. [26]

Upražené boby se dále drtí a melou do vzniku kakaové hmoty. Mletí probíhá na válcových nebo rotačních mlýnech a cílem je rozrušení buněčného obsahu tak, aby se snáze uvolnilo kakaové máslo. Velikost částic po mletí se pohybuje kolem 30 mikrometrů. [30]

Vzniklá kakaová hmota se zpracovává lisováním. Cílem je oddělení kakaového másla od tzv. kakaového koláče, který je dále použit pro výrobu kakaového prášku. Lisování probíhá na speciálních hydraulických lisech. [30]

Kakaový koláč je na lince na mletí prášku rozemlet na požadovanou velikost částic a poté zabalen a konečně distribuován. Linka na mletí prášku se obvykle skládá z kladivových nebo kotoučových mlýnů, které rozmělnují částice kakaových koláčů na definovanou jemnost kakaového prášku. Prášek se po rozemletí ochladí, aby tuk kakaového prášku vykrytalizoval do stabilní formy, čímž se zabrání změně barvy (výkvětu tuku) a tvorbě hrudek v sáčcích po zabalení, což je jev způsobený nedostatečnou krystalizací tuku v okamžiku plnění. [32]

### 3.3 Kakaové máslo

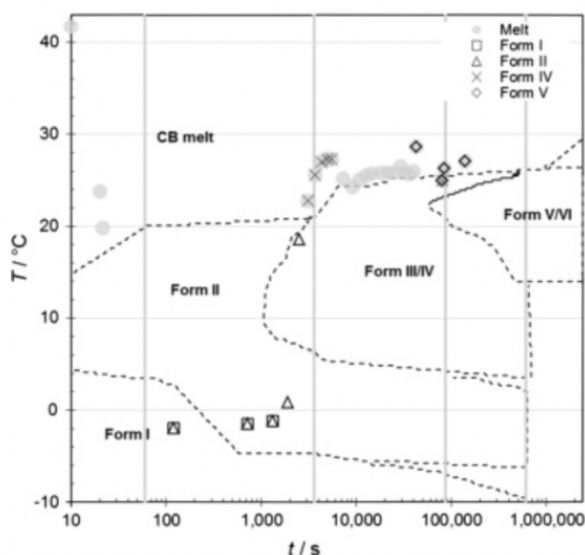
Kakaové máslo je jedním z nejvýznamnějších tuků v cukrářském průmyslu, který v posledních padesáti letech přitahuje pozornost vědců díky svému polymorfnímu chování. [34] Wille a Lutton [35] definovali pro kakaové máslo šest polymorfních forem (I-IV)

s rostoucí teplotou tání. Vztahem mezi polymorfní formou kakaového másla a vlastností čokolády se zabývalo již mnoho studií. Mezi vlastnosti kakaového másla, které nejen čokoládu ovlivňují je například výkvět tuku, lámavost, lesk nebo pocit v ústech. [34] Nejvíce žádanou a zároveň stabilní formou je forma VI. Jednotlivé formy s příslušnými body tání dle Wille a Luttona [35] jsou uvedeny v tabulce 2.

Tabulka 2 Polymorfismus kakaového másla [35]

Polymorfní forma kakaového másla	Bod tání [°C]
I	17,3
II	23,3
III	25,5
IV	27,5
V	33,8
VI	36,3

Jednotlivé formy mohou mezi sebou přecházet, to je řízeno minimalizací energie. Metastabilní formy přechází do formy stabilní táním nebo táním s následnou rekrystalizací, případně přechodem bez tání. Tyto přechody jsou většinou nevratné a jsou zobrazovány pomocí fázového diagramu níže (obrázek 24). [36]



Obrázek 24 Fázový diagram krystalizace kakaového másla [37]

Kakaové máslo je složeno z triacylglycerolů (95 %), diacylglycerolů (2 %), monoacylglycerolů (méně než 1 %), polárních lipidů (1 %) a volných mastných kyselin

(1 %). Triacylglyceroly v kakaovém másle jsou složeny obvykle ze 37 % kyseliny olejové, 32 % kyseliny stearové, 27 % kyselina palmitové a 2-5 % kyseliny linolové. Ve stopovém množství bývá také obsažena kyselina laurová a myristová. [26]; Triacylglyceroly se rozdělují na 3 základní krystalické modifikace podle stability; nestabilní modifikace  $\alpha$ , metastabilní  $\beta'$  a stabilní  $\beta$ . Modifikace  $\beta$  a  $\beta'$  se dále mohou dělit na  $\beta_1$ ,  $\beta_2$  a  $\beta'_1$ ,  $\beta'_2$ . Modifikace spolu s dalšími faktory, jako je počet uhlíků v řetězci, přítomnost, počet a umístění dvojných vazeb, ovlivňují bod tání triacylglycerolů a tím celého tuku. [38]

Před několika lety výzkumníci z Pensylvánské státní univerzity objevili gen, který nese klíčovou roli v syntéze kakaového másla a ovládá jeho bod tání. Gen nese název TsSAD1. [38]

Bod tání triacylglycerolů je u kakaa důležitý především z hlediska stability konečného výrobku a v případě výroby čokolád i z hlediska senzorických vlastností, rozpustnosti tuku a tedy i čokolády v ústech. [38]



## 4 CÍL PRÁCE

Cílem této diplomové práce je obecně teoretické i praktické seznámení s práškovými materiály, jejich vlastnostmi a metodami měření jejich parametrů.

Hlavním cílem je provést měření tokových křivek vybraných vzorků kakaových prášků pro různé stupně konsolidace a následně provést grafické vyhodnocení tokových parametrů pomocí Mohrových kružnic.

Dále provést případně i další měření, která doplní naměřená data a pomůžou tak získat ucelenější pohled na tokové chování daných sypkých potravin. To může být dále použito jako základ pro optimalizaci výrobních zařízení nebo technologických postupů při výrobě a manipulaci s práškovými surovinami a potravinami.

## **II. PRAKTICKÁ ČÁST**

## 5 VZORKY

Pro experimentální část této práce byly vybrány 3 vzorky kakaových prášků a 1 vzorek instantního nápoje v prášku vyrobeného nikoli z kakaových bobů, ale z cereálií. Z kakaových prášků byl zvolen jeden vzorek s 20-22 % kakaového másla a zbylé dva se sníženým obsahem tuku, tedy kolem 10 % kakaového másla. Všechny produkty jsou běžně dostupné na českém trhu a jsou různých cenových kategorií. Jedná se o následující produkty:

- vzorek 1: Holandské kakao se sníženým obsahem tuku Dr. Oetker, 120g,
- vzorek 2: Holandské kakao Kávoviny s 20-22 % tuku, 100g,
- vzorek 3: Nestlé Caro original, 200g,
- vzorek 4: Marila kakao holandského typu se sníženým obsahem tuku, 100 g.

Uvedené číslování vzorků je platné pro celý následující text praktické části.

### 5.1 Holandské kakao se sníženým obsahem tuku Dr. Oetker

Eshop Dr. Oetker [40] o zboží uvádí: “Holandské kakao Dr. Oetker je prvotřídní kakao zpracované tradičním způsobem, při této úpravě získává tmavou barvu a příjemnou čokoládovou chuť. Holandské kakao je nejžádanějším typem kakaava v Evropě. Jeho použití je všestranné: na pečení, na přípravu dezertů a krémů, na posypání sladkých jídel nebo nápojů.”



Obrázek 25 Holandské kakao Dr. Oetker se sníženým obsahem tuku, vzorek 1 [40]

Složení: kakaový prášek se sníženým obsahem tuku (10 % kakaového másla), regulátor kyselosti (uhličitan draselný).

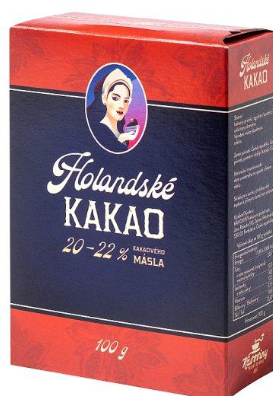
Hmotnost balení: 120 g.

Výživové údaje na 100 g výrobku:

Tabulka 3 Výživové hodnoty holandského kakaa značky Dr. Oetker, vzorek 1

Energie	1194 kJ / 288 kcal
Tuky	11,00 g
-z toho nasycené mastné kyseliny	6,40 g
Sacharidy	10,00 g
-z toho cukry	0,70 g
Bílkoviny	23,00 g
Sůl	0,08 g
Vláknina	-

## 5.2 Holandské kakao Kávoviny s obsahem kakaového másla 20-22 %



Obrázek 26 Holandské kakao Kávoviny s obsahem kakaového másla 20-22 %, vzorek 2 [41]

Složení: kakaový prášek s obsahem kakaového másla 20-22 %, regulátor kyselosti uhličitan draselný.

Hmotnost balení: 100 g.

Výživové údaje na 100 g výrobku:

Tabulka 4 Výživové hodnoty kakaa značky Kávoviny, vzorek 2

Energie	1539 kJ / 368 kcal
Tuky	20,70 g
-z toho nasycené mastné kyseliny	12,50 g
Sacharidy	8,90 g
-z toho cukry	0,60 g
Bílkoviny	19,90 g
Sůl	0,07 g
Vláknina	24,60 g

### 5.3 Nestlé Caro original

Nestlé Caro není řazeno mezi kakaové prášky nýbrž mezi nápoj vyrobený z cereálií, konkrétně z ječmene, žita a čekanky). Tyto cereálie jsou nejprve rozemlety a poté se praží. Určitá část zrn ječmene se před pražením nechá naklíčit, což dodává nápoji sladových nádech na chuti. [42] Nestlé Caro se užívá jako bezkofeinová náhražka kávy či kakaa.



Obrázek 27 Nestlé Caro original, značka Nestlé, vzorek 3 [43]

Složení: ječmen, slad z ječmene, čekanka, žito.

Hmotnost balení: 200 g.

Výživové údaje na 100 g výrobku:

Tabulka 5 Výživové hodnoty cereálního nápoje Caro original, vzorek 3

Energie	1572 kJ / 371 kcal
Tuky	0,50 g
-z toho nasycené mastné kyseliny	0,20 g
Sacharidy	83,00 g
-z toho cukry	3,20 g
Bílkoviny	5,10 g
Sůl	0,22 g
Vláknina	8,00 g

#### 5.4 Marila kakao holandského typu se sníženým obsahem tuku

Kakaový prášek holandského typu Marila od výrobce MOKATE Czech, s.r.o.



Obrázek 28 Kakao holandského typu se sníženým obsahem tuku Marila, vzorek 4 [44]

Složení: kakaový prášek se sníženým obsahem tuku (10-12 % hmotnostních), regulátor kyselosti (uhličitan draselný).

Hmotnost balení: 100 g.

Tabulka 6 Výživové hodnoty holandského kakaa Marila

Energie	1302 kJ / 313 kcal
Tuky	11,00 g
-z toho nasycené mastné kyseliny	6,80 g
Sacharidy	12,50 g
-z toho cukry	1,00 g
Bílkoviny	22,00 g
Sůl	0,75 g
Vláknina	-

## 6 METODY MĚŘENÍ

Uvedené vzorky byly podrobeny reologickým měřením na reometru nejprve při konsolidačním napětí 9 kPa pro všechny vzorky, poté byl vybrán jeden vzorek, který byl měřen při různých konsolidačních napětích a to 3, 6, 9 a 15 kPa. Dále bylo provedeno měření stability prášku, stlačitelnosti a vzhledu ve fluidní vrstvě.

Provedena byla také termická analýza DSC, kde byly získány údaje o obsahu kakaového tuku a jeho teplotách tání.

Přibližná velikost částic a morfologie částic kakaových prášků byla popsána na základě snímků ze skenovacího elektronového mikroskopu.

Bližší principy a charakteristiky metod jsou uvedeny v teoretické části této práce.

Všechna měření proběhla při teplotě  $(23 \pm 1)^\circ\text{C}$  a relativní vlhkosti  $(21 \pm 2)\%$ .

### 6.1 Měření tokových křivek

Tokové vlastnosti vzorků kakaových prášků byly stanoveny pomocí tokových křivek a Mohrových kružnic. Měření probíhalo na práškového reometru FT4 Powder Rheometer® (Freeman technology) s automatickým vyhodnocením.

Vzorky byly vsypány do celý práškového reometru a následně byly měřeny při teplotě  $(23 \pm 1)^\circ\text{C}$  a relativní vlhkosti  $(21 \pm 2)\%$ . Princip metody je uveden v teoretické části této práce.

Výstupem jsou tokové křivky, tedy graf závislosti smykového napětí na normálovém napětí. Z těchto křivek byly dále sestaveny Mohrovy kružnice charakterizující rozložené napětí v konsolidovaném vzorku.

#### 6.1.1 Sestavení a odečet z Mohrových kružnic

Vyhodnocené body smyku byly proloženy přímkou, tato přímka se nazývá mezní toková křivka a vychází z ní Mohrovy kružnice, které jsou k ní tečné. První Mohrova kružnice prochází počátkem a z jejich průsečíků s osou  $\sigma$  zjistíme meze kluzu  $\sigma_c$  pro jednotlivé vzorky. Z průsečíků s osou  $\sigma$  druhé Mohrovy kružnice odečteme hlavní, konsolidační, napětí  $\sigma_1$ . Z těchto údajů vypočítáme index toku  $ff$ .

Dalšími údaji, které můžeme z tokové křivky vyčíst jsou soudržnost, neboli koheze a úhel vnitřního tření  $\phi_i$ , který svírá přímka s osou normálového napětí.



Tokové křivky a Mohrovy kružnice jsou vykresleny v grafech (obrázek 29, 30), ze kterých vycházejí dané hodnoty v tabulkách 7, 8.

### 6.1.2 Stabilita

Při měření stability je prášek podroben sérii identických měření. Pokud jsou hodnoty stejné nebo podobné jak na začátku tak na konci měření, jedná se o stabilní materiál. Pokud jsou však hodnoty z nějakého důvodu odlišné, jedná se o nestabilní materiál. Takový materiál potom může vykazovat jiné tokové vlastnosti na začátku testu než na konci kvůli změnám velikosti a tvaru částic. K nestabilitě může docházet také z jiných důvodů jako jsou odvzdušnění, aglomerace a deaglomerace, segregace, absorpce vlhkosti a podobně. [24]

Index stability (SI) je vypočten automaticky na přístroji. Vzorec pro tento výpočet je následující:  $SI = \text{Energy test 7} / \text{Energy test 1}$ . Hodnoty pro Energy test 1 a 7 lze odečíst z grafu. Pokud je SI rovno nebo velmi přibliženo 1, jedná se o robustní, stabilní materiál, který není dále ovlivněn tím, že teče. V případě  $SI > 1$  nebo  $SI < 1$  se jedná o materiál nestabilní a může u něho docházet ke změnám v průběhu měření. [24]

V případě, že je prášek nestabilní, doporučuje se zjistit příčinu nestability. V některých případech mohou mít prášky hodnotu větší než 1 z důvodu segregace nebo odvzdušnění. Pokud jsou částice materiálu malé a materiál je soudržný, může být důvodem nestability odvzdušnění, aglomerace nebo spékání. V případě, že má však materiál širokou distribuci velikosti částic je pravděpodobné, že je nestabilita způsobena spíše segregací než aglomerací. Malé odchylky hodnoty SI, kolem 1 desetiny, jsou však u prášků běžné a očekávané. [24]

Další parametry tohoto měření jsou velmi stručně popsány v kapitole Výsledky měření a diskuze.

### 6.1.3 Stlačitelnost

Stlačitelnost je procentuální změna objemu vzorku po jeho stlačení. V průběhu procesu dochází ke ztuhnutí a deformaci prášku, kde deformace je úměrná pevnosti prášku; čím pevnější materiál, tím horší deformace a současně menší stlačitelnost. Na stlačitelnost má také vliv velikost, tvar, distribuce částic a jejich pórovitost.

#### 6.1.4 Vznos ve fluidní vrstvě

Vlastnosti práškových materiálů jsou do určité míry ovlivněny vzduchem obsaženým mezi částicemi. Množství vzduchu má přímý dopad na tokové vlastnosti prášků, protože ovlivňuje vzájemnou interakci částic. Práškové materiály vykazující velkou soudržnost obecně nejsou snadno provzdušnitelné. Některé práškové materiály jsou však snadno provzdušnitelné a k vytvoření toku je zapotřebí pouze malého množství energie. [45]

Program Provzdušňování (Aeration) zavádí vzduch do základny sloupce prášku a kvantifikuje, jak se tím změní tokové vlastnosti práškového materiálu. Měření je na základě redukce energie toku. Míra redukce energie je závislá na mnoha faktorech, kterými je například soudržnost nebo tvar, hustota a struktura částic. [45]

Měřené parametry jsou opět stručně popsány ve výsledcích. Nejdůležitějším parametrem je však provzdušňovací poměr (AR, Aeration Ratio), který se vypočítá jako poměr Energy (Air Velocity 0) ku Energy (Air velocity n). [45]

Pokud je hodnota AR rovna 1, materiál není citlivý na provzdušnění, obvykle jde o velmi soudržný prášek nebo prášek s velkým množstvím pojiva. [45]

V případě hodnoty spadající do rozmezí AE mezi 2 až 20 se jedná o prášek průměrné citlivosti k provzdušnění, kam spadá většina práškových materiálů. [45]

Hodnota větší než 20 ukazuje na materiál velmi citlivý na provzdušnění. Obvykle jsou to prášky s velmi nízkou soudržností. [45]

## 6.2 Diferenční skenovací kalorimetrie

DSC analýza byla provedena na přístroji DSC 250 Discovery (TA Instruments, USA) s Tzero technologií měření (T4). Instrument byl kalibrován na Indium ( $T_m = 156,6 \text{ }^\circ\text{C}$ ;  $\Delta H = 28,45 \text{ J/g}$ ).

Vzorky kakaava byly naváženy ( $5 \pm 1,1$ ) mg do hermetických uzavíratelných pánviček a následně zalisovány víčkem. Měření probíhalo v atmosféře  $\text{N}_2$  50 ml/min, rychlost ohřevu byla  $10 \text{ }^\circ\text{C/min}$  a to v rozmezí teplot  $0^\circ\text{C}$  až  $50^\circ\text{C}$ . U termogramů byl vyhodnocen pík teploty tání kakaového másla a mléčného tuku  $T_{\text{onset}}$  a  $T_m$  (melting temperature). Entalpie tání  $\Delta H$  se vypočítají integrací plochy pod termogramem a vyjadřují se jako měrná entalpie v J/g (normalized enthalpy). Měrná entalpie za konstantního tlaku odpovídá vnitřní energii

systemu, tzn. vazebným silám ve vzorku a souvisí s množstvím triglyceridů ve vzorku, tj. kyseliny olejové, palmitové a stearové.

### **6.3 Skenovací elektronová mikroskopie**

Pomocí snímků z elektronového mikroskopu byly získány informace o povrchu a přibližné velikosti částic vzorků kakaových prášků (vzorky 1, 2 a 4).

Snímky SEM byly získány pomocí skenovacího elektronového mikroskopu Scios 2 Dual Beam (ThermoFisher SCIENTIFIC) s urychlovacím napětím 5 kV.

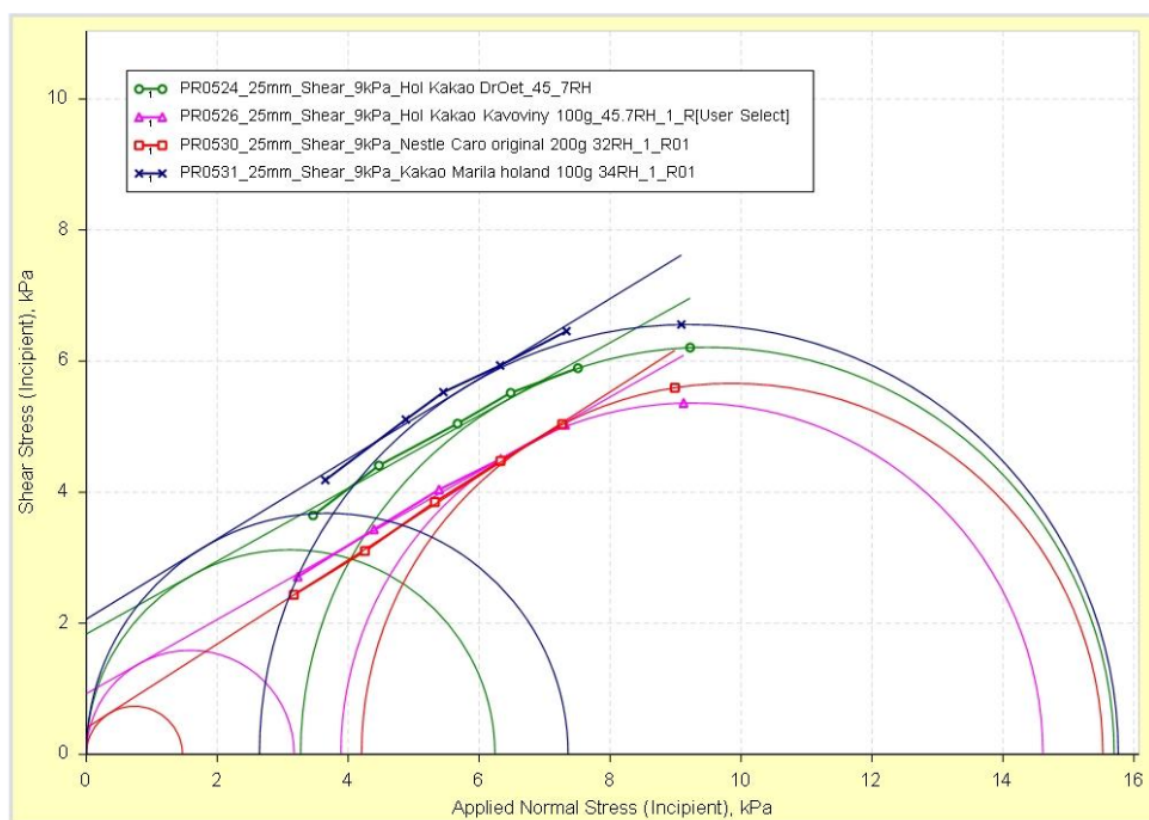
Pro tyto analýzy byly vzorky umístěny na oboustrannou uhlíkovou pásku na hliníkovém držáku a potaženy 10 nm vrstvou zlata.

## 7 VÝSLEDKY MĚŘENÍ A DISKUZE

### 7.1 Stanovení tokových křivek a Mohrovy kružnice

Tokové křivky vybraných vzorků kakaových prášků byly stanoveny pomocí práškové reologie. Charakteristika metody a způsob vyhodnocení jsou specifikovány v předchozích kapitolách.

Měření tokových křivek bylo provedeno nejprve při konsolidačním napětí 9 kPa pro všechny vzorky (obrázek 29 a tabulka 7) a poté pro jeden vzorek (vzorek 2) a různá konsolidační napětí (obrázek 30 a tabulka 8).



Obrázek 29 Tokové křivky s vepsanými Mohrovými kružnicemi studovaných vzorků kakaových produktů konsolidovaných na 9 kPa. Měřeno při teplotě  $(23 \pm 1) ^\circ\text{C}$  a relativní vlhkosti  $(21 \pm 2) \%$

Souhrnné hodnoty získané a vypočítané z tohoto grafu jsou uvedeny v tabulce níže (tabulka 7).

Tabulka 7 Výsledky reologického měření pro konsolidační napětí 9 kPa

Číslo vzorku	Koheze $\tau$ [kPa]	Menší hlavní normálové napětí $\sigma_2$ [kPa]	Hlavní normálové napětí $\sigma_1$ [kPa]	Index toku FF	Úhel vnitřního tření AIF [°]	Hustota [g/ml]
1	Měření: PR0524_25mm_Shear_9kPa_Hol Kakao DrOetker 45_7RH Vzorek: Hol Kakao DrOetker 120g,45.7RH / 1					
	1,84	6,24	15,7	2,52	29,06	0,91
2	Měření: PR0526_25mm_Shear_9kPa_Hol Kakao Kavoviny 100g_45.7RH_1_R Vzorek: Hol Kakao Kavoviny 100g,45.7RH / 1					
	0,93	3,17	14,61	4,6	29,5	0,51
3	Měření: PR0530_25mm_Shear_9kPa_Nestle Caro original 200g 32RH_1_R01 Vzorek: Nestle Caro original 200g 32RH / 1					
	0,4	1,47	15,53	10,57	32,66	0,19
4	Měření: PR0531_25mm_Shear_9kPa_Kakao Marila holand 100g 34RH_1_R01 Vzorek: Kakao Marila Holland 100g 34RH / 1					
	2,06	7,36	15,76	2,14	31,43	0,54

### 7.1.1 Index toku při 9 kPa

Tzv. “tokovost” materiálu byla vypočtena jako podíl hlavního normálového napětí  $\sigma_1$  a menšího hlavního normálového napětí  $\sigma_2$  dle vzorce:

$$ff_c = \sigma_1 / \sigma_2.$$

Výpočet indexu toku pro:

- vzorek číslo 1 (Holandské kakao Dr. Oetker):

$$ff_c = 15,7 / 6,24 = 2,52,$$

- vzorek číslo 2 (Holandské kakao Kávoviny):

$$ff_c = 14,61 / 3,17 = 4,60,$$

- vzorek číslo 3 (Nestlé Caro original):

$$ff_c = 15,53 / 1,47 = 10,57,$$

- vzorek číslo 4 (Kakao Marila holand):

$$ff_c = 15,76 / 7,36 = 2,14.$$

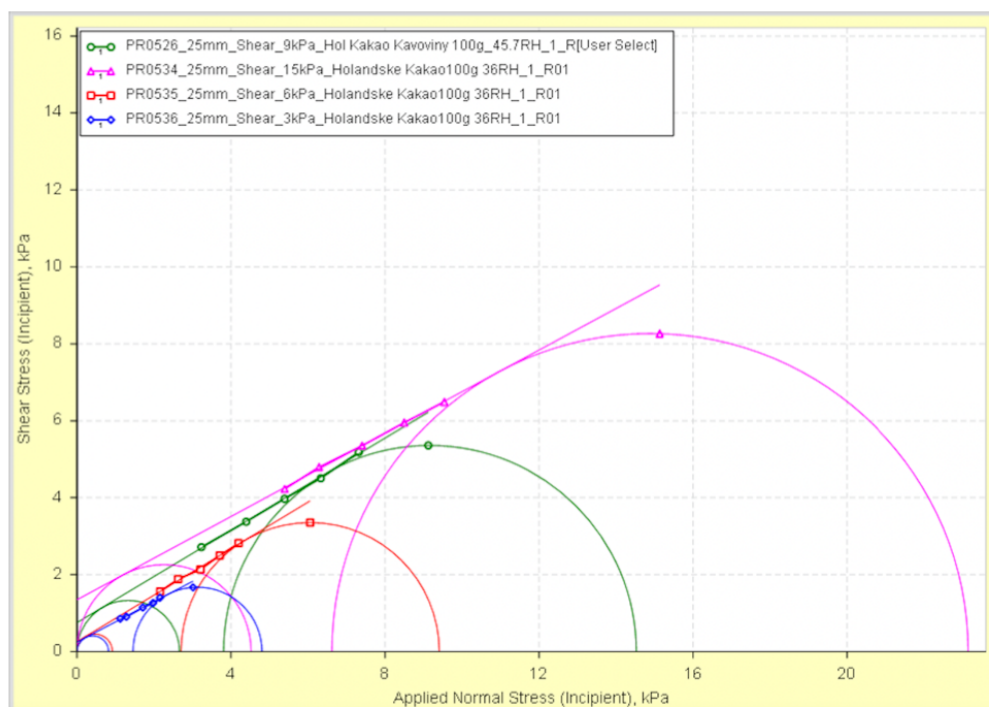
Podle klasifikace dle tokové funkce uvedené na straně 30 (kapitola Prášková reologie), odpovídají vzorky číslo 1 a 4 s hodnotami indexu toku 2,52 a 2,14 soudržnému materiálu. Vzorek číslo 2 ( $ffc = 4,60$ ) lze dle klasifikace už označit jako snadno tekoucí materiál a vzorek číslo 3, který vykazoval index toku 10,57 jako volně tekoucí materiál. Hodnoty u vzorků 1, 2 a 4 jsou znatelně nižší než u vzorku číslo 3, který má jako jediný hodnotu  $ffc$  větší než deset; je zde tedy zřejmý rozdíl mezi vzorky kakaových prášků a vzorkem náhražky kávy Caro. Lze konstatovat, že se snižující se hodnotou meze kluzu se zvyšuje tokovost materiálu.

### 7.1.2 Koheze při 9 kPa

Dalším parametrem je soudržnost, neboli koheze. Ta je odečtena z tokové křivky za nulového normálového napětí.

Nejvyšší soudržnost vykazoval vzorek číslo 4 s hodnotou 2,06 kPa, o něco menší hodnotu koheze měl vzorek číslo 1 s hodnotou 1,84 kPa, vzorek číslo 2 vykazoval kohezi 0,93 kPa a nejméně soudržný byl vzorek číslo 3 s 0,4 kPa.

Obecně platí, že soudržný prášek vykazuje vyšší hodnoty koheze a meze kluzu a tedy i nízkou hodnotu indexu toku.



Obrázek 30 Tokové křivky s vepsanými Mohrovými kružnicemi pro vzorek 2 (Holandské kakao Kávoviny) při různých konsolidačních napětích. Měřeno při teplotě  $(23 \pm 1) ^\circ\text{C}$  a relativní vlhkosti  $(21 \pm 2) \%$

Tabulka 8 Výsledky reologického měření pro vz. 2 při různých konsolidačních napětích

Konsolidační napětí [kPa]	Koheze $\tau_c$ [kPa]	Menší hlavní normálové napětí $\sigma_2$ [kPa]	Hlavní normálové napětí $\sigma_1$ [kPa]	Index toku FF	Úhel vnitřního tření AIF [°]	Hustota [g/ml]
9	Měření: PR0526_25mm_Shear_9kPa_Hol Kakao Kavoviny 100g_45.7RH_1_R Vzorek: Hol Kakao Kavoviny 100g,45.7RH / 1					
	0,75	2,66	14,53	5,46	30,95	0,51
15	Měření: PR0534_25mm_Shear_15kPa_Holandske Kakao100g 36RH_1_R01 Vzorek: Holandske Kakao100g 36RH / 1					
	1,35	4,52	23,16	5,12	28,41	0,55
6	Měření: PR0535_25mm_Shear_6kPa_Holandske Kakao100g 36RH_1_R01 Vzorek: Holandske Kakao100g 36RH / 1					
	0,26	0,92	9,41	10,22	31,14	0,51
3	Měření: PR0536_25mm_Shear_3kPa_Holandske Kakao100g 36RH_1_R01 Vzorek: Holandske Kakao100g 36RH / 1					
	0,25	0,82	4,8	5,86	27,72	0,5

### 7.1.3 Index toku při různých konsolidačních napětích

Výpočet indexu toku pro různá konsolidační napětí u vzorku 2 pro:

- konsolidační napětí 9 kPa:

$$ff_c = 14,53 / 2,66 = 5,46,$$

- konsolidační napětí 15 kPa:

$$ff_c = 23,16 / 4,52 = 5,12,$$

- konsolidační napětí 6 kPa:

$$ff_c = 9,41 / 0,92 = 10,22,$$

- konsolidační napětí 3 kPa:

$$ff_c = 4,8 / 0,82 = 5,86.$$

Vzorek 2 vykazoval při konsolidačním napětí 3 kPa vlastnosti snadno tekoucího materiálu s hodnotou indexu toku 5,86. Při zvýšení konsolidačního napětí na 6 kPa došlo k poměrně velkému nárůstu indexu toku na 10,22, při tomto napětí je vzorek klasifikován jako volně

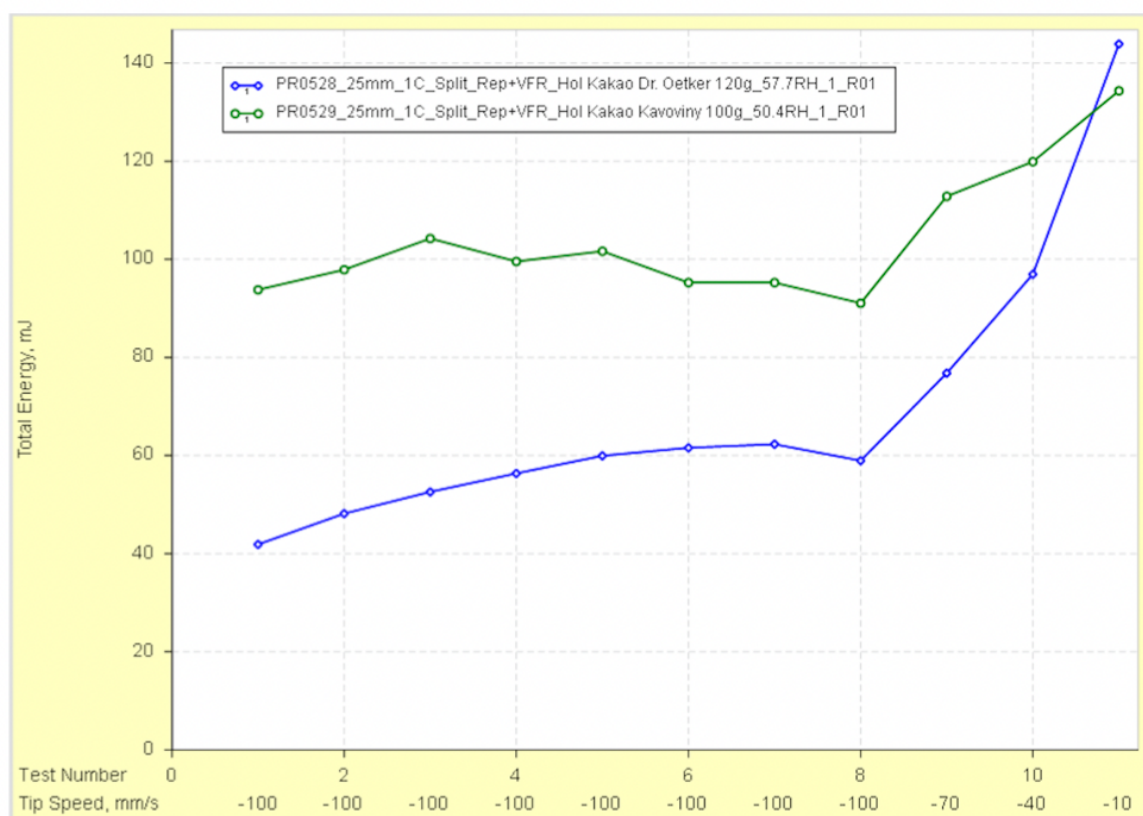
tekoucí materiál. Dalším zvyšování napětí na 9 kPa, index toku opět klesl na hodnotu 5,46 a při 15 kPa až na 5,12. Tyto hodnoty opět odpovídají snadno tekoucímu materiálu.

#### 7.1.4 Koheze při různých konsolidačních napětích

Soudržnost vzorku 2 vzestupně rostla v závislosti na zvyšujících se konsolidačních napětích. Uvedená napětí 3, 6, 9 a 15 kPa vykazovala kohezi 0,25, 0,26, 0,75 a 1,35 kPa. Spolu s rostoucím napětím, potažmo kohezí, se zvyšovaly také hodnoty sypné hustoty vzorku.

## 7.2 Stabilita práškových vzorků

Pro měření stability byly použity dva vzorky; Holandské kakao Dr. Oetker (vzorek 1) a Holandské kakao Kávoviny (vzorek 2). Výsledky měření jsou uvedeny v grafu (obrázek 31) a tabulce 9 níže.



Obrázek 31 Graf měření stability pro vzorky 1 a 2. Měřeno při teplotě  $(23 \pm 1) ^\circ\text{C}$  a relativní vlhkosti  $(21 \pm 2) \%$ .



Tabulka 9 Výsledek reologického měření stability vzorků 1 a 2

Číslo vzorku	Popis měření a vzorku	Základní toková energie [mJ]	Index stability	Index průtoku	Specifická energie [mJ/g]	Sypná hustota [g/ml]
1	Měření: PR0528_25mm_1C_Split_Rep+VFR_Hol Kakao Dr. Oetker 120g_57.7RH_1_R01 Vzorek: Hol Kakao Dr. Oetker 120g,57.7RH / 1	62,31	1,49	2,44	9,41	0,36
2	Měření: PR0529_25mm_1C_Split_Rep+VFR_Hol Kakao Kavoviny 100g_50.4RH_1_R01 Vzorek: Hol Kakao Kavoviny 100g,50.4RH / 1	95,24	1,02	1,48	7,13	0,46

- Základní toková energie udává odpor vůči nucenému toku. Jde tedy o energii potřebnou k přemístění sypného materiálu při nuceném toku.
- Index stability je faktor, který vyjadřuje, jak se mění velikost tokové energie materiálu při opakovaných testech. Ke změnám tokové energie dochází v praxi například opotřebením materiálu.
- Index průtoku značí citlivost materiálu ke změně rychlosti toku. Tato veličina je měřena na základě rychlosti pohybu čepele vzorkem a je významná například při změně rychlosti dávkování nebo míchání materiálu.
- Specifická energie je energie potřebná pro tok vyvolaný gravitací. Jedná se například o energii potřebnou k vyplňování vzduchových mezer.

### 7.2.1 Základní toková energie

Vzorek 1 vykazoval nižší základní tokovou energii (62,31 mJ), tedy odpor vůči nucenému toku, než vzorek 2 (95,24 mJ).

### 7.2.2 Index stability

U vzorku 1 byla naměřena hodnota indexu stability 1,49. Jelikož je tato hodnota větší než 1, vzorek je označen jako nestabilní, důvodem může být například aglomerace částic. U vzorku

2 byla naměřena hodnota 1,02, tato hodnota se velmi blíží 1 a vzorek proto můžeme označit jako stabilní.

### 7.2.3 Index průtoku

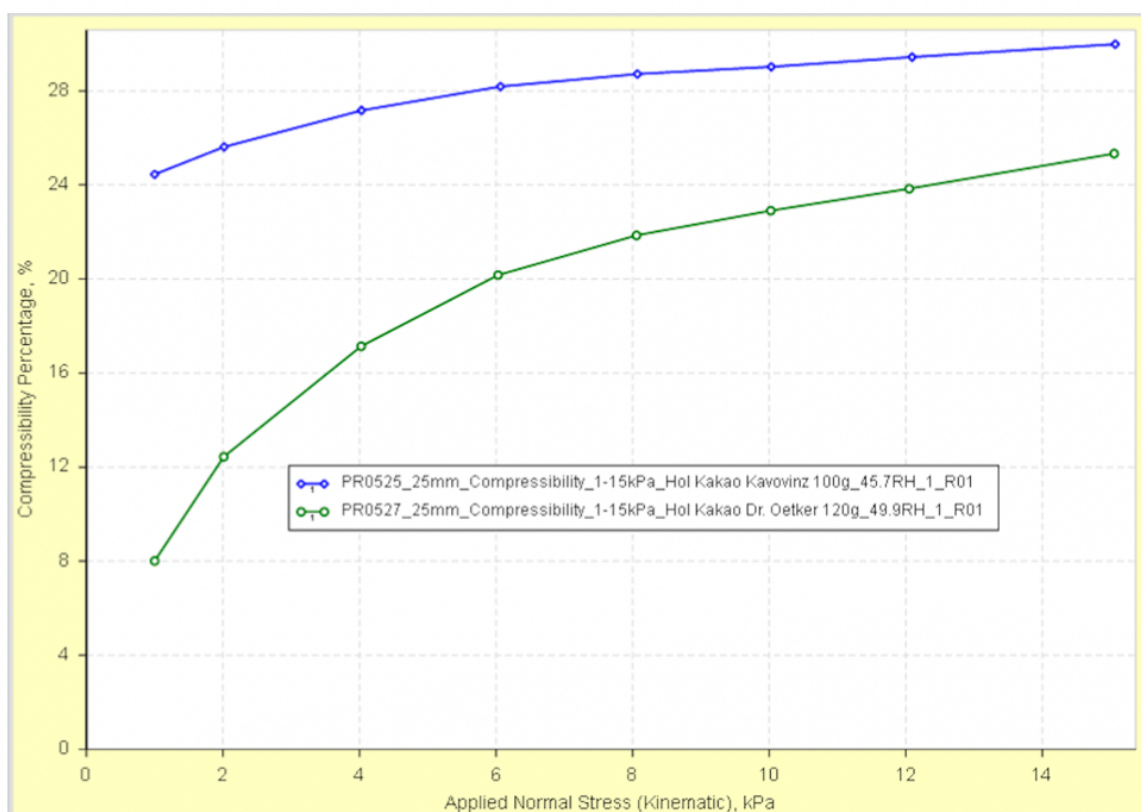
Vzorek 1 vykazoval vyšší index průtoku 2,44, vzorek 2 přibližně o jednu jednotku méně (1,48). Obě tyto hodnoty značí poměrně malou citlivost ke změně průtokové rychlosti.

### 7.2.4 Specifická energie

Hodnoty specifické energie se u vzorků liší o 2,28 mJ/g, což je poměrně velký rozdíl. Vzorek 1, s vyšší hodnotou specifické energie (9,41 mJ/g) tedy bude vykazovat větší blokování částic a mezimolekulární tření než vzorek 2.

## 7.3 Stlačitelnost

Stlačitelností se rozumí procentuální změna objemu po stlačení.



Obrázek 32 Graf vyznačující stlačitelnost materiálu. Měřeno při teplotě  $(23 \pm 1) ^\circ\text{C}$  a relativní vlhkosti  $(21 \pm 2) \%$ .

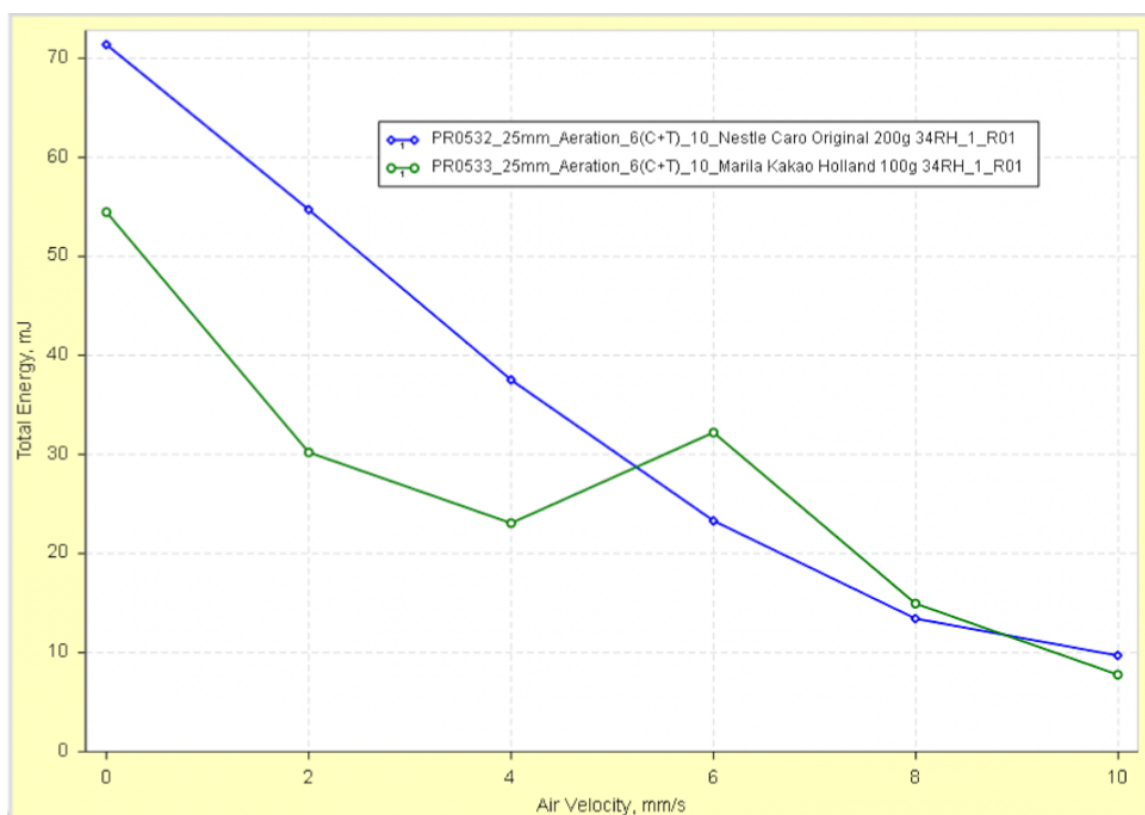
Tabulka 10 Stlačitelnost materiálu při 15 kPa

Číslo vzorku	Popis měření	Popis vzorek	Objemová hustota [g/ml]	Stlačitelnost [%] 15.0kPa
1	PR0525_25mm_Compressibility_1-15kPa_Hol Kakao Kavovinz 100g_45.7RH_1_R01	Hol Kakao Kavovinz 100g,45.7RH / 1	1,69	29,99
2	PR0527_25mm_Compressibility_1-15kPa_Hol Kakao Dr. Oetker 120g_49.9RH_1_R01	Hol Kakao Dr. Oetker 120g,49.9RH / 1	0,40	25,33

Vzorek 1 vykazoval větší stlačitelnost než vzorek 3, z toho vyplývá, že při skladování ve větších množstvích by vykazoval větší náchylnost ke konsolidaci.

#### 7.4 Vznos ve fluidní vrstvě

Vznos ve fluidní vrstvě neboli aerace byla měřena pro vzorky 3 (Nestlé Caro original) a 4 (holandské kakao Marila).



Obrázek 33 Graf vznosu materiálu ve fluidní vrstvě. Měřeno při teplotě  $(23 \pm 1) ^\circ\text{C}$  a relativní vlhkosti  $(21 \pm 2) \%$ .

Tabulka 11 Výsledky měření vnosu materiálu ve fluidní vrstvě

Popis měření a vzorku	Základní toková energie [mJ]	Energie provzdušňování_10 [mJ]	Provzdušňovací poměr_10	Citlivost provzdušnění [s/mm]
Měření: PR0532_25mm_Aeration_6 (C+T)_10_Nestle Caro Original 200g 34RH_1_R01 Vzorek: Nestle Caro Original 200g 34RH / 1	71,38	9,72	7,35	0,12
Měření: PR0533_25mm_Aeration_6 (C+T)_10_Marila Kakao Holland 100g 34RH_1_R01 Vzorek: Marila Kakao Holland 100g 34RH / 1	54,47	7,79	6,99	0,22

- Energie provzdušňování je v podstatě toková energie měřená při průchodu vzduchu materiálem.
- Provzdušňovací poměr je faktor, kterým je toková energie snížena s rychlostí vzduchu.
- Citlivostí provzdušnění rozumíme maximální rychlost redukce tokové energie v závislosti na rychlosti průchozího vzduchu.

#### 7.4.1 Provzdušňovací poměr

Naměřené hodnoty provzdušňovacího poměru 7,35 (vzorek 3) a 6,99 (vzorek 4) odpovídají běžné citlivosti na aeraci ( $2 < AR < 20$ ). Vzorek 3 vykazoval o něco vyšší citlivost k provzdušnění.

Pík v 6 mm/s u vzorku 4 je náhodnou chybou v důsledku aglomerace vzorku.

## 7.5 Diferenční skenovací kalorimetrie

Tabulka 12 Výsledek měření DSC

Číslo vzorku	Pík 1			Pík 2			Pzn.
	Tonset [°C]	Tp [°C]	$\Delta H$ [J/g]	Tonset [°C]	Tp [°C]	$\Delta H$ [J/g]	
1	27,65	32,30	12,49	33,60	35,09	0,135	Obsahuje stopy mléčného tuku.
4	27,53	31,90	11,99	33,47	34,94	0,136	Obsahuje stopy mléčného tuku.
2	27,57	31,91	23,45	-	-	-	-

### 7.5.1 Teplota tání

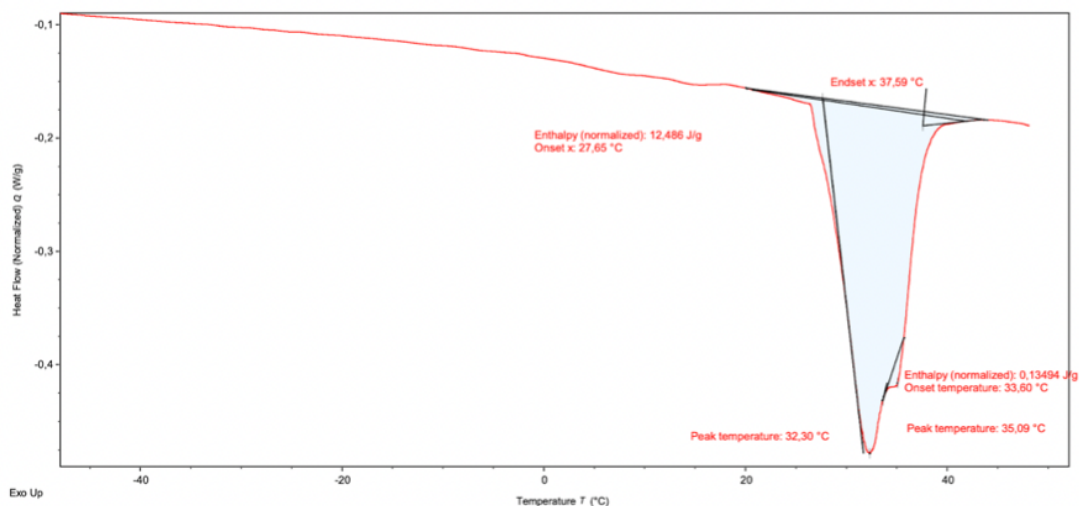
Z níže uvedených DSC grafů jednotlivých vzorků byly odečteny teploty tání obsaženého kakaového másla a případně i jiných obsažených tuků. První pík odpovídá teplotě tání obsaženého kakaového másla a druhý teplotě tání mléčného tuku (pokud je obsažen).

Výška píku, poloha a rozlišení závisí na složení vzorku a distribuci krystalického stavu. [10]

$T_{\text{onset}}$  odpovídá teplotě, při které specifická krystalická forma začíná tát. V  $T_m$  maximum je největší míra tání a konec píku  $T_{\text{endset}}$  odpovídá teplotě, kdy je vše zkapalněno. [10]

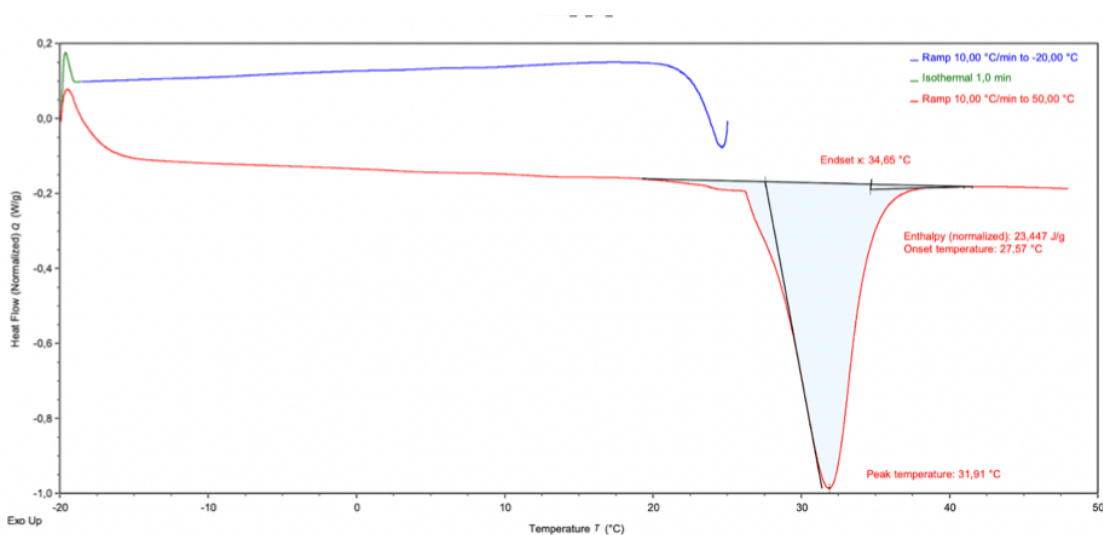
Největší hodnoty teploty tání kakaového másla byly zjištěny u vzorku číslo 1; Holandské kakao Dr. Oetker, nicméně hodnoty teplot tání se u ostatních vzorků velmi nelišily. Všechny vzorky vykazovaly hodnoty bodu tání kolem 32 °C, což odpovídá stabilní modifikaci krystalizace kakaového másla  $\beta$  IV-V. Bod tání a modifikace obsažených triacylglycerolů je důležitou vlastností při dalším zpracování kakaového prášku a také při jeho skladování a manipulaci.

Rozdílem byla však nepřítomnost stopy mléčného tuku u vzorku číslo 2, ostatní vzorky byly beze stopy mléčného tuku.



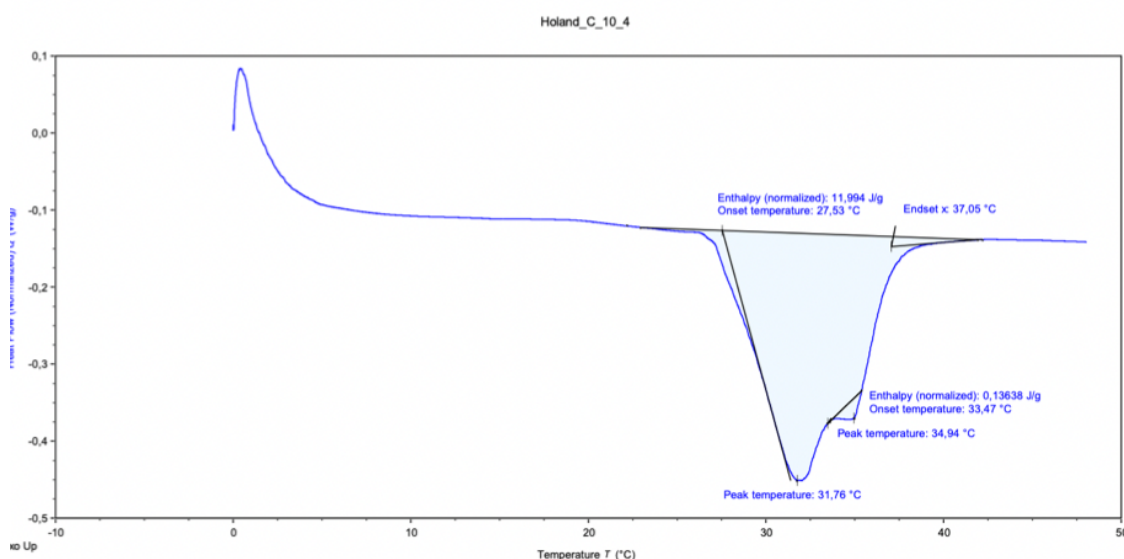
Obrázek 34 DSC pro Holandské kakao Dr. Oetker s 10 % kakaového másla –  
vzorek číslo 1

Z grafu (obrázek 34) byl stanoven první endotermní pík při teplotě 32,30 °C odpovídající teplotě tání kakaového másla a druhý endotermní pík, odpovídající mléčnému tuku s teplotou tání 35,09 °C.



Obrázek 35 DSC pro Holandské kakao Kávoviny s 20 % kakaového másla - vzorek číslo 2

Z grafu (obrázek 35) byl stanoven endotermní pík kakaového másla při teplotě 31,91 °C. V grafu je zřejmý pouze jeden pík, tento vzorek tedy neobsahoval stopy mléčného tuku.



TA Instruments Trios V5.3.0.48151

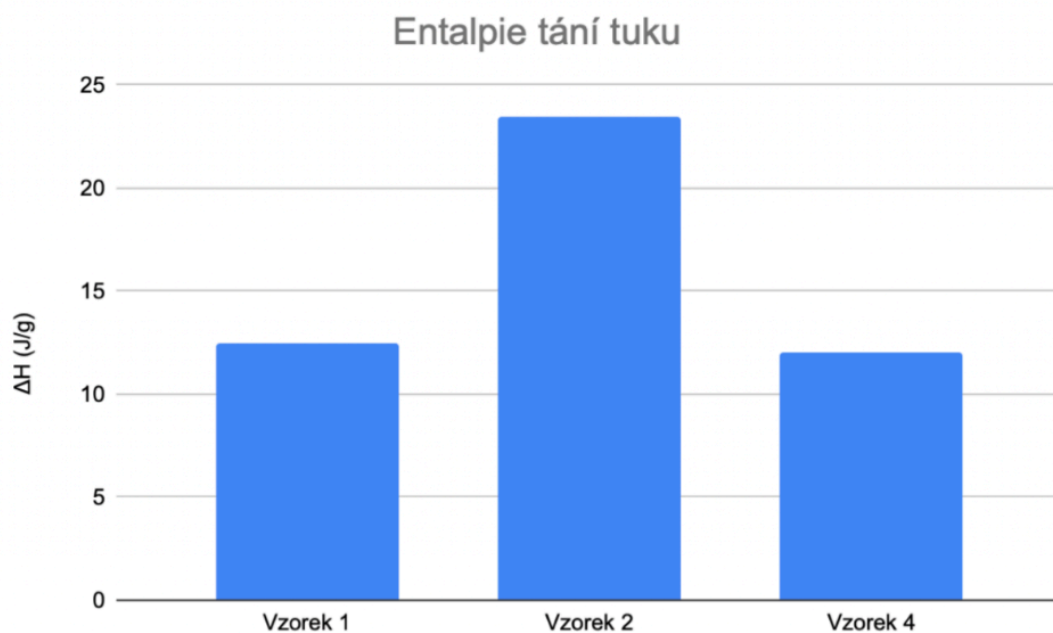
Obrázek 36 DSC pro Holandské kakao Marila s 10 % kakaového másla - vzorek číslo 4

Z grafu (obrázek 36) byl stanoven první endotermní pík při teplotě 31,76 °C a druhý endotermní pík při 34,94 °C. První pík, stejně jako u předešlých grafů, odpovídá teplotě tání kakaového másla ve vzorku a druhý teplotě tání mléčného tuku ve vzorku.

### 7.5.2 Entalpie tání tuku

Měrná entalpie za konstantního tlaku odpovídá vazebným silám ve vzorku a souvisí zde s množstvím obsažených triglyceridů.

Z grafu níže (obrázek 37) je patrné, že entalpie tání tuku přímo souvisí s množstvím obsaženého tuku, resp. kakaového másla. Největší entalpii tedy vykazuje vzorek číslo 2, který obsahuje 20 - 22 % kakaového másla s hodnotou entalpie  $\Delta H = 23,45 \text{ J/g}$ . Zbylé vzorky obsahující kolem 10 % tuku odpovídají přibližně poloviční hodnotě  $\Delta H$ . Přesné hodnoty entalpie tání tuku jsou uvedeny výše v tabulce 12.



Obrázek 37 Entalpie tání kakaového másla

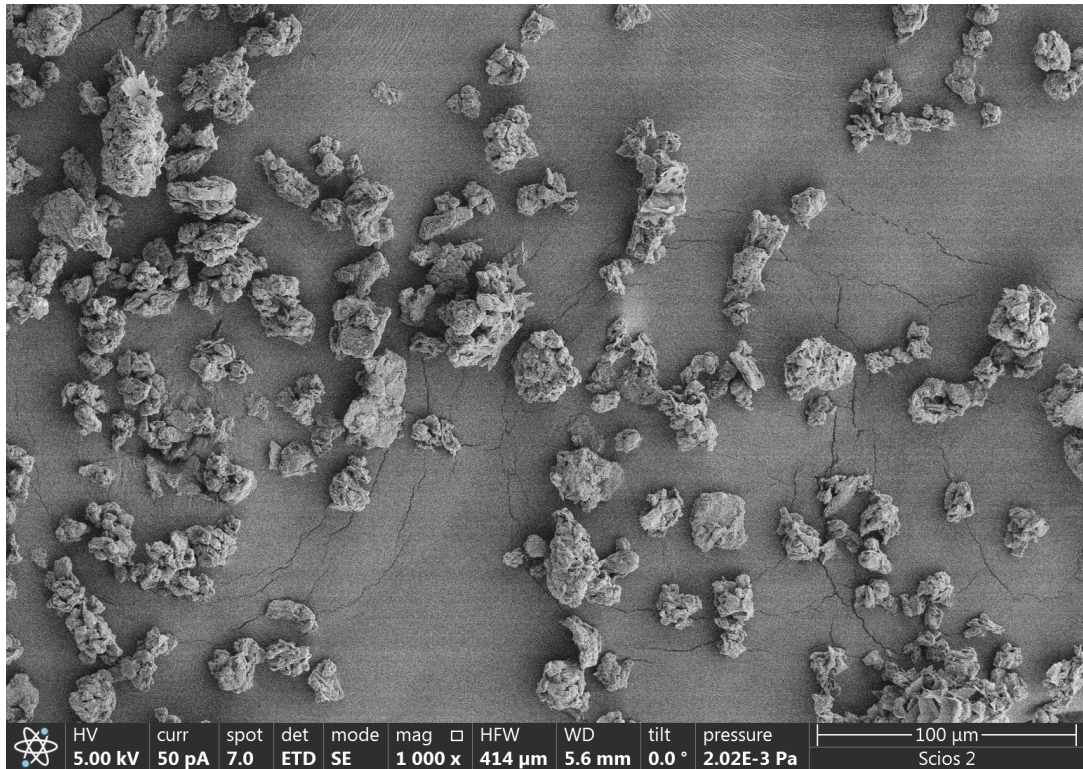
## 7.6 Skenovací elektronová mikroskopie

Ze snímků (obrázky 38-40) z elektronového skenovacího mikroskopu je patrná nepravidelnost povrchů jednotlivých částic u všech vzorků kakaových prášků s tím, že vzorek 2 má částice zaoblenější, bez ostrých hran.

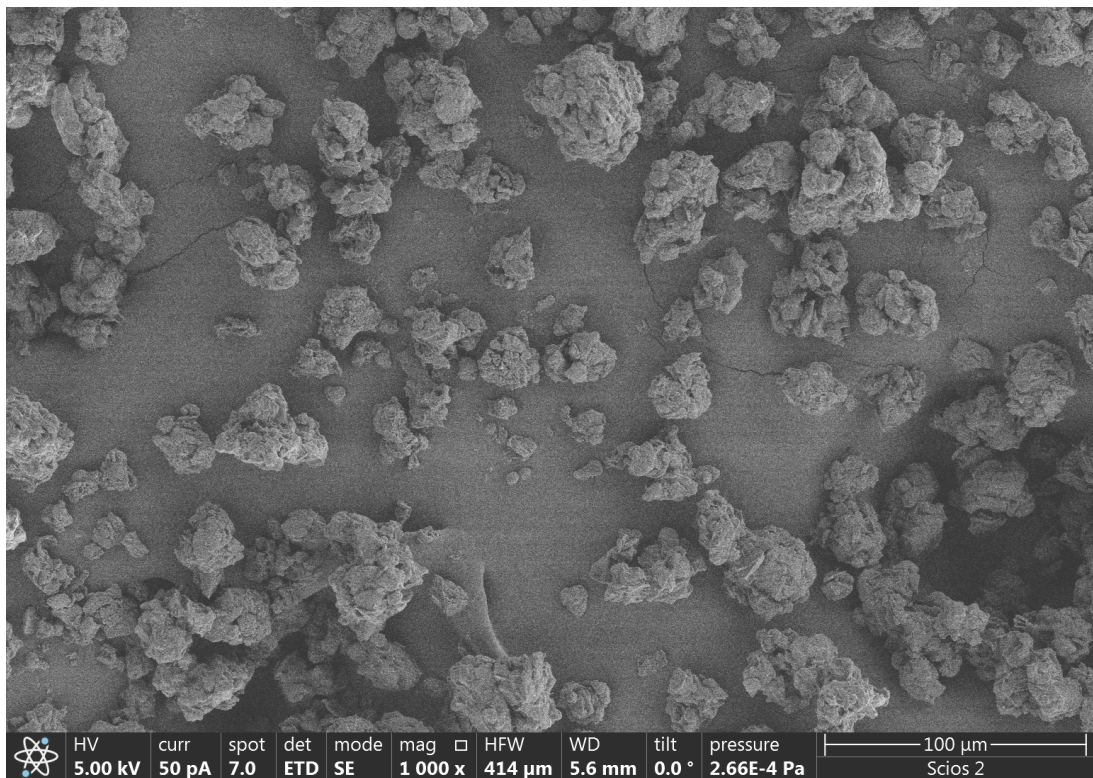
Také velikost jednotlivých částic v rámci jednoho vzorku je poměrně rozmanitá. Velikost částic u prvního vzorku (holandské kakao Dr. Oetker) se podle snímku SEM pohybovala od 9 do 55  $\mu\text{m}$ , u druhého vzorku (holandské kakao Kávoviny) byla velikost částic 4-46  $\mu\text{m}$ , s tím, že většina částic jsou spíše většího rozměru a u čtvrtého vzorku (holandské kakao Marila) 3-28  $\mu\text{m}$  s velkým množstvím malých částic.

Ze snímků je zřejmé, že v průměru největší velikost částic vykazuje vzorek 2 (obrázek 39), což může značit korelaci s tokovostí materiálu, kdy vzorek 2 vykazoval při 9 kPa chování snadno tekoucího materiálu, kdežto vzorky 1 a 4 odpovídaly materiálům soudržným (viz kapitoly 6.1.1. a 6.1.3). To obecně odpovídá faktu, že částice s větší velikostí a kompaktnějším povrchem jsou vyznačovány lepší tokovostí než částice menší, jemnější s různorodým povrchem. Samozřejmě je třeba brát ohled i na další faktory, které tokové chování ovlivňují.

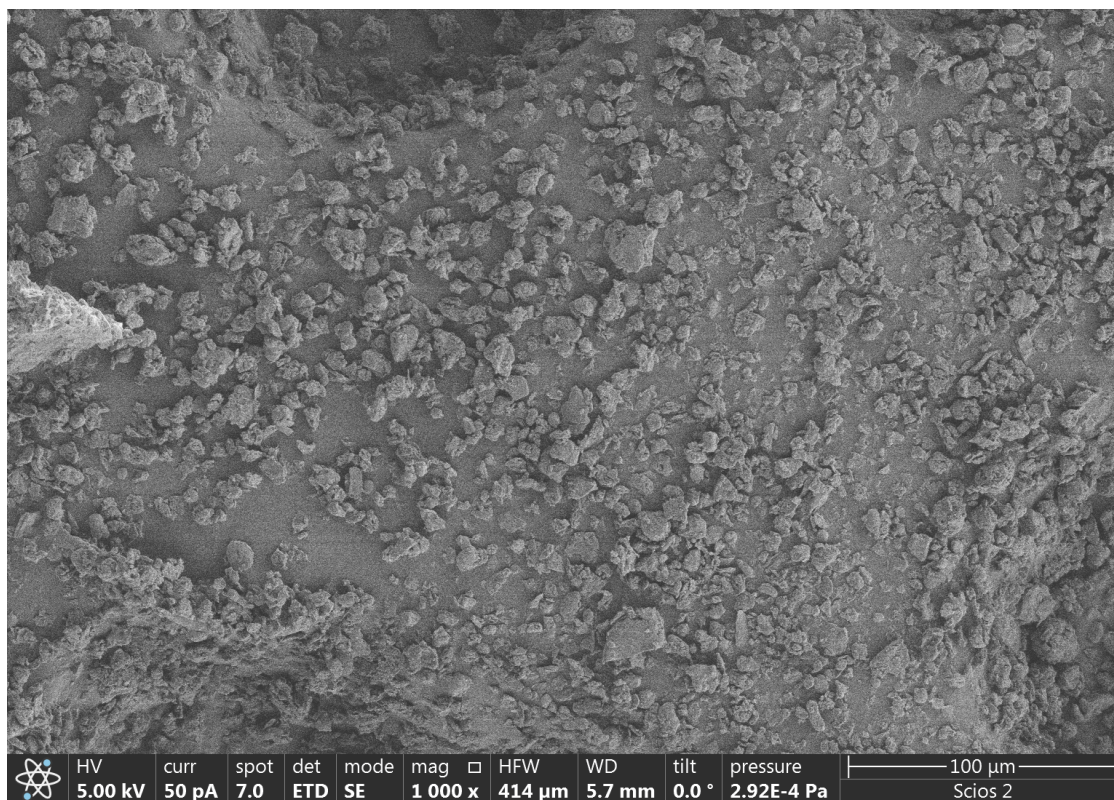




Obrázek 38 Morfologie částic vzorku 1, zvětšení 1000×. Snímek SEM pořízený na Scios 2 Dual Beam (ThermoFisher SCIENTIFIC)



Obrázek 39 Morfologie částic vzorku 2, zvětšení 1000×. Snímek SEM pořízený na Scios 2 Dual Beam (ThermoFisher SCIENTIFIC)



Obrázek 40 Morfologie částic vzorku 4, zvětšení 1000×. Snímek SEM pořízený na Scios 2 Dual Beam (ThermoFisher SCIENTIFIC)

## ZÁVĚR

Cílem diplomové práce bylo teoreticky popsat vlastnosti a metodiku měření vlastností práškových potravin a následně prakticky vyhotovit tokové křivky s Mohrovými kružnicemi.

V teoretické části jsou popsány vlastnosti práškových materiálů a princip metod pomocí kterých jsou vlastnosti měřeny. Pro ucelenější pohled na problematiku je poslední kapitola teoretické části věnována kakaovým práškům jako použitou surovinou pro vlastní měření. Mezi základní metody měření tokových vlastností sypkých materiálů patří soubor měření provedených na práškovém reometru s výstupem ve formě tokových křivek a Mohrových kružnic, což bylo hlavní naplní praktické části této práce.

Pomocí dat z práškového reometru FT4 Powder Rheometer® byly nejprve sestrojeny tokové křivky s Mohrovými kružnicemi pro všechny čtyři vzorky prášků při konsolidačním napětí 9 kPa a následně byl vybrán jeden vzorek, který byl měřen při různých napětích; 3, 6, 9 a 15 kPa. Z naměřených a vypočítaných dat lze uvést, že existuje rozdíl v toku mezi vybranými vzorky kakaových prášků, které odpovídaly materiálům soudržným až snadno tekoucím a vzorkem instantní náhražky kávy Caro, který byl s podstatně větší hodnotu indexu toku vyhodnocen jako volně tekoucí materiál. Dalším stanovovaným parametrem byla koheze. Zde bylo potvrzeno, že prášek s vyšší hodnotou koheze vykazuje nižší hodnotu indexu toku. Tedy, že soudržný práškový materiál vykazuje horší tokové chování oproti méně soudržnému prášku.

Měřením vzorku při různých konsolidačních napětích byly získány informace o závislosti napětí na prášek a jeho tokovém chování. Pokud bylo na prášek vyvíjeno konsolidační napětí 3 kPa, vzorek vykazoval chování snadno tekoucího materiálu, při zvýšení napětí na 6 kPa došlo k velkému zvýšení indexu toku a prášek byl vyhodnocen jako volně tekoucí. Při dalším zvyšování napětí nad 9 kPa se hodnoty toku opět snížily téměř na ty původní a prášek se opět choval jako snadno tekoucí materiál.

V rámci práškové reologie byly stanoveny i další parametry jako je základní toková energie, index stability, index průtoku, stlačitelnost prášku nebo provzdušňovací poměr. Všechny tyto parametry poskytují dohromady informace o tokovém chování prášku. Avšak aby tyto informace byly ucelené, bylo by vhodné přidat více druhů měření a ve více opakováních.

Vzhledem k tomu, že tokové chování práškových materiálů poměrně úzce souvisí s velikostí a morfologií samotných částic, byly v praktické části také pořízeny snímky kakaových

prášků na elektronovém mikroskopu. Zde byly získány informace o velikosti a povrchu částic kakaových prášků. Při srovnání těchto parametrů s naměřenými tokovými parametry lze konstatovat, že lépe tekoucí prášek je takový, který má větší částice s hladším a kulatějším povrchem než prášek s menšími, jemnějšími a nepravidelnými částicemi.

Pro ještě komplexnější řešení problému byly vzorky podrobeny také měřením na DSC kalorimetru.

Existuje řada dalších parametrů, které ovlivňují tokové chování práškových potravin, což dává prostor k dalším měřením a navázání na tuto diplomovou práci. Na základě komplexních naměřených dat o práškových potravinách je možné následně navrhnout optimalizace technologických postupů tak, aby nedocházelo k poruchám toku prášků.

## 8 SEZNAM CITOVANÉ LITERATURY

- [1] SCHULZE, Dietmar. Powders and bulk solids: behavior, characterization, storage and flow. New York: Springer, c2008. ISBN 978-3-540-73767-4.
- [2] HALLIDAY, David, Robert RESNICK a Jearl WALKER, DUB, Petr, ed. Fyzika. 2., přeprac. vyd. Přeložil Miroslav ČERNÝ. Brno: VUTIUM, c2013. Překlady vysokoškolských učebnic. ISBN 978-80-214-4123-1., p. 1248.
- [3] HIEMENZ, Paul C. a Raj RAJAGOPALAN. Principles of Colloid and Surface Chemistry. 3rd rev. and exp.Ed. New York: Marcel Dekker, 1997. ISBN 978-0824793975..
- [4] Inverzní chromatografie: SEA. Pragolab.cz [online]. [cit. 2022-05-01]. Dostupné z: <https://www.pragolab.cz/analyza-pevnych-latek/inverzni-chromatografie>.
- [5] Plynová analýza: Inverzní plynová chromatografie. [Http://fchi-oppa.vscht.cz](http://fchi-oppa.vscht.cz) [online]. Praha: VŠCHT [cit. 2022-05-01]. Dostupné z: [http://fchi-oppa.vscht.cz/uploads/AK07-Spec%20metody/7\\_Povrchova\\_analyza.pdf](http://fchi-oppa.vscht.cz/uploads/AK07-Spec%20metody/7_Povrchova_analyza.pdf).
- [6] KUPSKÁ, Ing. Ivana. Syntéza a modifikace fyzikálně-chemických vlastností gelových soustav pro terapeutické aplikace [online]. Zlín, 2017 [cit. 2022-04-30]. Disertační práce. UTB. Vedoucí práce Prof. Ing. Lubomír Lapčík, Ph.D..
- [7] [http://ufmi.ft.utb.cz/texty/kzm/KZM\\_07.pdf](http://ufmi.ft.utb.cz/texty/kzm/KZM_07.pdf), Chromatografie: 7. kapitola [online]. In: . Zlín: UTB [cit. 2022-04-30]. Dostupné z:.
- [8] Inverse Gas Chromatography-Surface Energy Analyzer (iGC-SEA) [online]. In: , Surface Measurement Systems Ltd. [cit. 2022-04-30]. Dostupné z: [doi:https://www.surfacemeasurementsystems.com/products/igc-sea/](https://www.surfacemeasurementsystems.com/products/igc-sea/).
- [9] LAPČÍK, Lubomír, Otyepka MICHAL, Otyepková EVA, Barbora LAPČÍKOVÁ, Roman GABRIEL, Aleš GAVENDA a Barbora PRUDILOVÁ. Surface heterogeneity: Information from inverse gas chromatography and application to model pharmaceutical substances. Elsevier [online]. A.
- [10] ŠTARHA, Pavel, TRÁVNÍČEK Zdeněk. Termická analýza [online]. Olomouc, 2011 [cit. 2022-04-30]. Univerzita Palackého v Olomouci, Přírodovědecká fakulta..
- [11] Metody termické analýzy. In: [Www.sci.muni.cz](http://www.sci.muni.cz) [online]. MUNI [cit. 2022-04-30]. Dostupné z: <https://www.sci.muni.cz/chemsekcetgir/termanal.pdf>.
- [12] HRUBÁ, Bc. Klára. Termická analýza a její využití v potravinářství [online]. Zlín, 2018 [cit. 2022-04-30]. Diplomová práce. Univerzita Tomáše Bati. Vedoucí práce Doc. Mgr. Barbora Lapčíková, Ph.D..
- [13] KOPECKÝ, Bc. Jan. URČENÍ KINETICKÝCH PARAMETRŮ REAKCÍ POMOCÍ DSC MĚŘENÍ [online]. Brno, 2018 [cit. 2022-04-30]. Dostupné z: [https://www.vut.cz/www\\_base/zav\\_prace\\_soubor\\_verejne.php?file\\_id=173596](https://www.vut.cz/www_base/zav_prace_soubor_verejne.php?file_id=173596). Diplomová práce. VUT. Vedoucí práce Doc. Ing. Vít Jan, Ph..
- [14] EDITED BY MICHAEL E. BROWN. Introduction to Thermal Analysis: Techniques and Applications. 2nd ed. Dodrecht: Kluwer Academic Publishers 2004. ISBN 978-0-306-48404-9..
- [15] HÖHNE, G.W.H., W.F. HEMMINGER a H.-J. FLAMMERSHEIM. Differential Scanning Calorimetry. 2nd rev. and enlarged edition. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 2003. ISBN 978-3-540-00467-7..
- [16] ŠAFÁŘOVÁ, Mgr. Klará. TRANSMISNÍ ELEKTRONOVÁ MIKROSKOPIE NANOPRÁŠKOVÝCH MATERIÁLŮ [online]. Olomouc, 2010 [cit. 2022-04-30].

- Dostupné z: [https://theses.cz/id/3vmiww/dizertace\\_Safarova.pdf](https://theses.cz/id/3vmiww/dizertace_Safarova.pdf). Disertační práce. UPOL. Vedoucí práce Doc. RNDr. Roman Kubínek, CS.
- [17] KOPECKÁ, Jitka a Petra ŠALAMÚNOVÁ. Elektronová mikroskopie – [EM]: Laboratoř přípravy nano a mikromateriálů [online]. In: . [cit. 2022-04-30]. Dostupné z: [http://fchi.vscht.cz/files/uzel/0010367/0060~c\\_WNDwtRSE3JLAEA.pdf?redirected](http://fchi.vscht.cz/files/uzel/0010367/0060~c_WNDwtRSE3JLAEA.pdf?redirected).
- [18] REICHL, Jaroslav a Martin VŠETIČKA. Encyklopedie fyziky: Elektronový mikroskop. In: [Http://fyzika.jreichl.com](http://fyzika.jreichl.com) [online]. [cit. 2022-04-30]. Dostupné z: <http://fyzika.jreichl.com/main.article/view/1674-elektronovy-mikroskop>.
- [19] REICHL, Jaroslav a Martin VŠETIČKA. Encyklopedie fyziky: Skenovací elektronový mikroskop. In: [Http://fyzika.jreichl.com](http://fyzika.jreichl.com) [online]. [cit. 2022-04-30]. Dostupné z: <http://fyzika.jreichl.com/main.article/view/1675-skenovaci-elektronovy-mikroskop>.
- [20] REICHL, Jaroslav a Martin VŠETIČKA. Encyklopedie fyziky: Zdroj elektronů. In: [Http://fyzika.jreichl.com](http://fyzika.jreichl.com) [online]. [cit. 2022-04-30]. Dostupné z: <http://fyzika.jreichl.com/index.php/main.article/view/1676-zdroj-elektronu>.
- [21] FT 4 Powder Rheometer. In: [Pragolab.cz](http://Pragolab.cz) [online]. [cit. 2022-04-30]. Dostupné z: <https://www.pragolab.cz/analyza-pevnych-latek/praskova-reologie/ft4-powder-rheometer>.
- [22] VOLFOVÁ, Petra. Stanovení reologických vlastností, „nejen“ v průmyslové praxi. In: [Www.pragolab.cz](http://Www.pragolab.cz) [online]. [cit. 2022-04-30]. Dostupné z: [https://www.pragolab.cz/files/udalosti/2020-03/PVo\\_Praskova\\_reologie.pdf](https://www.pragolab.cz/files/udalosti/2020-03/PVo_Praskova_reologie.pdf).
- [23] MILLINGTON-SMITH, Doug. Measuring and Understanding Powder Behaviour: Freeman Technology. In: [Www.freemantech.co.uk](http://Www.freemantech.co.uk) [online]. UK [cit. 2022-04-30]. Dostupné z: [www.freemantech.co.uk](http://www.freemantech.co.uk).
- [24] Shear Cell instructions, W 7018. 2010. Freeman Technology.
- [25] Profil taxonu: kakaovník pravý *Theobroma cacao* L. [Biolib.cz](http://Biolib.cz) [online]. [cit. 2022-05-01]. Dostupné z: <https://www.biolib.cz/cz/taxon/id62026/>.
- [26] AFOKWA, Emmanuel Ohene. *Cocoa Production and Processing Technology*. Taylor & Francis Group, 2014. ISBN 978-1-4665-9823-2..
- [27] Odrůdy kakaových bobů: Criollo, Forastero a Trinitario. [Čokobanka.cz](http://Cokobanka.cz) [online]. [cit. 2022-05-01]. Dostupné z: <https://www.cokobanka.cz/o-cokolade/kakaove-boby-odrudy/>.
- [28] Odrůdy kaka. [Elpeso.cz](http://Elpeso.cz) [online]. [cit. 2022-05-01]. Dostupné z: <https://www.elpeso.cz/content/7-odrudy-kakaa>.
- [29] Jak roste kakao?. [Svetplodu.cz](http://Svetplodu.cz) [online]. [cit. 2022-05-01]. Dostupné z: <https://www.svetplodu.cz/clanek/99/jak-roste-kakao/>.
- [30] GARTI, N., & WIDLAK, N. R. (Eds.). (2015). *Cocoa butter and related compounds*. Elsevier.
- [31] [https://www.virunga.cz/afrika/kakaovylusk/?gclid=Cj0KCQjw37iTBhCWARIsACBt1IzrPXMrmAoSdshs44SIg6akNc7aMQH7IJ-P5oC839EzIgeXixkalpoaAiWGEALw\\_wcB](https://www.virunga.cz/afrika/kakaovylusk/?gclid=Cj0KCQjw37iTBhCWARIsACBt1IzrPXMrmAoSdshs44SIg6akNc7aMQH7IJ-P5oC839EzIgeXixkalpoaAiWGEALw_wcB).
- [32] Technologie sacharidů: Zpracování kakaových bobů a výroba čokolády a čokoládových cukrovinek. [Http://web2.mendelu.cz](http://web2.mendelu.cz) [online]. Brno: Mendelu [cit. 2022-05-01]. Dostupné z:

- [http://web2.mendelu.cz/af\\_291\\_projekty2/vseo/print.php?page=8312&%20typ=html](http://web2.mendelu.cz/af_291_projekty2/vseo/print.php?page=8312&%20typ=html).
- [33] Kakao a čokoláda [online]. In: . [cit. 2022-05-01]. Dostupné z: <http://papu.ssss.cz/w/kp/p/pv/1/pochutiny/kakao.htm>.
- [34] MISHRA, Kim, Lucas KOHLER, Nico KUMMER, et al. Rheology of cocoa butter. *Journal of Food Engineering*. 2021, 305, 110598. ISSN 0260-8774. Dostupné z: doi:<https://doi.org/10.1016/j.jfoodeng.2021.110598>.
- [35] WILLE, R.L., LUTTON, E.S. Polymorphism of cocoa butter. *J Am Oil Chem Soc* 43, 491–496 (1966). <https://doi.org/10.1007/BF02641273>.
- [36] AGUILERA, J.M., P.J. LILLFORD a G.V. BARBOSA-CÁNOVAS. *Food materials science: Principles and practice: Principles and practice*. 2008/01/01, s. -616, 1 s. Dostupné z: doi:[10.1007/978-0-387-71947-4](https://doi.org/10.1007/978-0-387-71947-4).
- [37] TALHAT, Amanda M., Vincent Y. LISTER, Geoff D. MOGGRIDGE, John R. RASBURN a D. IAN WILSON. Development of a single droplet freezing apparatus for studying crystallisation in cocoa butter droplets. *Journal of Food Engineering*. 2015, 156, 67-83. ISSN 0260-8.
- [38] VANDUCHOVÁ, Bc. Petra. Studium autenticity čokolád s různým obsahem kakaové sušiny [online]. Brno, 2018 [cit. 2022-05-02]. Dostupné z: [https://www.vut.cz/www\\_base/zav\\_prace\\_soubor\\_verejne.php?file\\_id=169987](https://www.vut.cz/www_base/zav_prace_soubor_verejne.php?file_id=169987). Diplomová práce. VUT. Vedoucí práce Doc. Ing. P.
- [39] MIHULKA PH.D., RNDr. Stanislav. Gen, který ovládá bod tání kakaového másla [online]. 2015 [cit. 2022-05-02]. Dostupné z: <http://www.gate2biotech.cz/gen-ktery-ovlada-bod-tani-kakaoveho-masla/>.
- [40] Holandské kakao 100g. [Eshop.oetker.cz](http://eshop.oetker.cz) [online]. [cit. 2022-05-02]. Dostupné z: <https://eshop.oetker.cz/cs/produkty/holandske-kakao-100g>.
- [41] Kávoviny Holandské kakao 100g [online]. [cit. 2022-05-02]. Dostupné z: [https://nakup.itesco.cz/groceries/cs-CZ/products/2001005160803?selectedUrl=https%3A%2F%2Fsecure.ce-tescoassets.com%2Fassets%2FCZ%2F336%2F8594000770336%2FShotType1\\_540x540.jpg](https://nakup.itesco.cz/groceries/cs-CZ/products/2001005160803?selectedUrl=https%3A%2F%2Fsecure.ce-tescoassets.com%2Fassets%2FCZ%2F336%2F8594000770336%2FShotType1_540x540.jpg).
- [42] Nestlé CARO Original 200g [online]. [cit. 2022-05-02]. Dostupné z: <https://www.napoje-online.cz/Nealkoholicke-napoje/Teple-napoje/Instantni-napoje/Nestle-CARO-Original-200g.html>.
- [43] Nestlé CARO Original 200g [online]. [cit. 2022-05-02]. Dostupné z: <https://www.napoje-online.cz/Nealkoholicke-napoje/Teple-napoje/Instantni-napoje/Nestle-CARO-Original-200g.html>.
- [44] Marila kakao holandského typu 100 g [online]. [cit. 2022-05-02]. Dostupné z: [https://supsup.cz/marila-kakao-holandskeho-typu-100-g?gclid=CjwKCAjwi6WSBhA-EiwA6Niok5b9SrklzRnL0xKbBgvjxaft0zmLRH-k2J-IHk\\_gX8wCMM2RXSwlcRoCawAQAvD\\_BwE](https://supsup.cz/marila-kakao-holandskeho-typu-100-g?gclid=CjwKCAjwi6WSBhA-EiwA6Niok5b9SrklzRnL0xKbBgvjxaft0zmLRH-k2J-IHk_gX8wCMM2RXSwlcRoCawAQAvD_BwE).
- [45] Powder Flow Testing with the FT4 Powder Rheometer [online]. In: . [cit. 2022-05-02]. Dostupné z: <https://www.freemantech.co.uk/powder-testing/ft4-powder-rheometer-powder-flow-tester>.

## SEZNAM OBRÁZKŮ

Obrázek 1 Zatížení sypkého tělesa [1].....	11
Obrázek 2 Smykové napětí [1] .....	12
Obrázek 3 Napětí působící na práškový materiál [1] .....	13
Obrázek 4 Mohrova kružnice napětí [1].....	14
Obrázek 5 Adhezní síly a vzdálenost částic [1].....	17
Obrázek 6 Vliv velikosti částic na adhezní síly [1] .....	18
Obrázek 7 Vliv drsnosti na adhezní síly [1] .....	18
Obrázek 8 Stlačitelnost sypkých materiálů [1].....	20
Obrázek 9 Měření pevnosti v tahu [1] .....	21
Obrázek 10 Částice a plocha [1].....	22
Obrázek 11 Schéma inverzní plynové chromatografie [7].....	23
Obrázek 12 Velikost povrchové energie [4].....	24
Obrázek 13 Přístroj iGC-SEA [4].....	25
Obrázek 14 Zlom na TG křivce [11] .....	27
Obrázek 15 Schéma SEM [19] .....	29
Obrázek 16 Základní měřené parametry reometru [23].....	31
Obrázek 17 Modul rotační smykové cely [23] .....	32
Obrázek 18 Voda a vazba částic [23] .....	32
Obrázek 19 Vliv obsahu vody na odpor proti toku [23].....	33
Obrázek 20 Odrůda Criollo [28].....	35
Obrázek 21 Odrůda Forastero [28].....	35
Obrázek 22 Kakaový lusk [31].....	36
Obrázek 23 Fermentace kakaových bobů [33] .....	37
Obrázek 24 Fázový diagram krystalizace kakaového másla [37].....	39
Obrázek 25 Holandské kakao Dr. Oetker se sníženým obsahem tuku, vzorek 1 [40].....	43
Obrázek 26 Holandské kakao Kávoviny s obsahem kakaového másla 20-22 %, vzorek 2 [41].....	44
Obrázek 27 Nestlé Caro original, značka Nestlé, vzorek 3 [43].....	45
Obrázek 28 Kakao holandského typu se sníženým obsahem tuku Marila, vzorek 4 [44]...	46
Obrázek 29 Tokové křivky s vepsanými Mohrovými kružnicemi studovaných vzorků kakaových produktů konsolidovaných na 9 kPa. Měřeno při teplotě $(23 \pm 1) ^\circ\text{C}$ a relativní vlhkosti $(21 \pm 2) \%$ .....	52
Obrázek 30 Tokové křivky s vepsanými Mohrovými kružnicemi pro vzorek 2 (Holandské kakao Kávoviny) při různých konsolidačních napětích. Měřeno při teplotě $(23 \pm 1) ^\circ\text{C}$ a relativní vlhkosti $(21 \pm 2) \%$ .....	54



Obrázek 31 Graf měření stability pro vzorky 1 a 2. Měřeno při teplotě $(23 \pm 1) ^\circ\text{C}$ a relativní vlhkosti $(21 \pm 2) \%$ . .....	56
Obrázek 32 Graf vyznačující stlačitelnost materiálu. Měřeno při teplotě $(23 \pm 1) ^\circ\text{C}$ a relativní vlhkosti $(21 \pm 2) \%$ . .....	58
Obrázek 33 Graf vznosu materiálu ve fluidní vrstvě. Měřeno při teplotě $(23 \pm 1) ^\circ\text{C}$ a relativní vlhkosti $(21 \pm 2) \%$ . .....	59
Obrázek 34 DSC pro Holandské kakao Dr. Oetker s 10 % kakaového másla – .....	62
Obrázek 35 DSC pro Holandské kakao Kávoviny s 20 % kakaového másla - vzorek číslo 2 .....	62
Obrázek 36 DSC pro Holandské kakao Marila s 10 % kakaového másla - vzorek číslo 4. ....	63
Obrázek 37 Entalpie tání kakaového másla.....	64
Obrázek 38 Morfologie částic vzorku 1, zvětšení 1000×. Snímek SEM pořízený na Scios 2 Dual Beam (ThermoFisher SCIENTIFIC) .....	65
Obrázek 39 Morfologie částic vzorku 2, zvětšení 1000×. Snímek SEM pořízený na Scios 2 Dual Beam (ThermoFisher SCIENTIFIC) .....	65
Obrázek 40 Morfologie částic vzorku 4, zvětšení 1000×. Snímek SEM pořízený na Scios 2 Dual Beam (ThermoFisher SCIENTIFIC) .....	66

**SEZNAM TABULEK**

Tabulka 1 Taxonomie kakaovníku [25].....	34
Tabulka 2 Polymorfismus kakaového másla [35].....	39
Tabulka 3 Výživové hodnoty holandského kakaava značky Dr. Oetker, vzorek 1.....	44
Tabulka 4 Výživové hodnoty kakaava značky Kávoviny, vzorek 2.....	45
Tabulka 5 Výživové hodnoty cereálního nápoje Caro original, vzorek 3.....	46
Tabulka 6 Výživové hodnoty holandského kakaava Marila.....	47
Tabulka 7 Výsledky reologického měření pro konsolidační napětí 9 kPa.....	53
Tabulka 8 Výsledky reologického měření pro vz. 2 při různých konsolidačních napětích.....	55
Tabulka 9 Výsledek reologického měření stability vzorků 1 a 2.....	57
Tabulka 10 Stlačitelnost materiálu při 15 kPa.....	59
Tabulka 11 Výsledky měření vznosu materiálu ve fluidní vrstvě.....	60
Tabulka 12 Výsledek měření DSC.....	61