



Hochschule Neubrandenburg  
University of Applied Sciences

Fachbereich Agrarwirtschaft und Lebensmittelwissenschaften  
Studiengang Lebensmitteltechnologie

## **Bachelorarbeit**

„Mischen von Schokoladenmassen aus konventionellen und alternativen Zerkleinerungsprozessen“

Verfasser: Marco Holm

Betreuer: Prof. Dr.-Ing. S. Bolenz  
Dipl. – Ing. A. Manske

Ort, Datum: Neubrandenburg, 04.03.2010

URN: urn:nbn:de:gbv:519-thesis 2010 – 0101 - 4

# Inhaltsverzeichnis

<b>1. Einleitung</b> .....	<b>4</b>
<b>2. Stand der Technik und Wissenschaft</b> .....	<b>5</b>
2.1 Zerkleinerung der Schokoladenmassen mittels Walzwerk .....	5
2.2 Conchierprozess.....	7
2.3 alternative Schokoladenherstellung.....	8
2.3.1 Wiener-Verfahren.....	10
2.3.2 Kugelmühlen.....	11
2.4 Fließeigenschaften der Schokolade.....	13
2.4.1 Einfluss der Partikelgrößenverteilung auf das Fließverhalten.....	14
2.4.2 Einfluss des Wassergehaltes.....	18
2.4.3 Emulgatoreinfluss auf das Fließverhalten.....	19
2.4.4 Einfluss des Fettgehaltes auf das Fließverhalten.....	20
<b>3 Material und Methoden</b> .....	<b>20</b>
3.1 Versuchsplanungen.....	20
3.2 Rohstoffe und Rezeptur.....	23
3.3 Versuchsdurchführung.....	24
3.3.1. Zerkleinerung mit dem Walzwerk und Conchieren.....	24
3.3.2 Zerkleinerung mit der Kugelmühle.....	28
3.3.3 Mischen von Schokoladenmassen.....	30
3.4 Analytische Methoden.....	30
3.4.1 Partikelgrößenbestimmung mit Bügelmessschraube und Laserbeugungsspektrometer.....	31
3.4.2 Bestimmung der rheologischen Eigenschaften.....	33
<b>4 Ergebnisse und Auswertung</b> .....	<b>37</b>
4.1 Versuch 1: Referenzschokolade.....	37
4.2 Versuch 2: Standardschokolade.....	38
4.3 Versuch 3: Schokolade aus der Flüssigzerkleinerung.....	39
4.4 Versuch 4: Kombination Walzen/Flüssigzerkleinerung.....	42
4.5 Versuch 5: Partikelgrößenverteilung der Mischversuche.....	44
4.5.1 Versuch 5a.....	44
4.5.2 Versuch 5b.....	46
4.5.3 Versuch 5c.....	47

4.6 Vergleich der Partikelgrößenverteilung aller Schokoladen.....	49
4.7 Ergebnisse und Auswertung der rheologischen Eigenschaften der ersten 4 Versuche.....	51
4.8 Einfluss der Nachscherung auf die rheologischen Eigenschaften.....	54
4.9 Ergebnis und Auswertung der rheologischen Eigenschaften der Mischversuche..	56
4.10 Abschlussdiskussion.....	58
<b>5 Zusammenfassung.....</b>	<b>60</b>
<b>6 Abstract.....</b>	<b>62</b>
<b>7 Literaturverzeichnis.....</b>	<b>63</b>
<b>8 Abkürzungs- und Symbolverzeichnis.....</b>	<b>67</b>
<b>9 Abbildungen.....</b>	<b>68</b>
<b>10 Tabellenverzeichnis.....</b>	<b>69</b>
<b>11 Erklärung.....</b>	<b>70</b>
<b>12 Anhang.....</b>	<b>71</b>

## 1. Einleitung

Schokolade zählt zu den beliebtesten Süßwaren überhaupt. Sie ist für jeden finanziell erschwinglich und zu einer Selbstverständlichkeit geworden. Somit landet sie in fast jedem Einkaufswagen eines Supermarktes.

Die Herstellung von Schokolade erfolgt nach wie vor durch die Walzenzerkleinerung und den anschließenden Conchierprozess. Mittlerweile stehen diesem konventionellen Verfahren auch alternative Herstellungsverfahren gegenüber. Eines dieser Verfahren ist das Wiener-Verfahren. Hier wird der Zerkleinerungs- und Conchierprozess in einem Zuge realisiert, was neben Kosten, ebenso eine Zeitersparnis im Herstellungsprozess mit sich bringt. Nachteil dieses Verfahrens ist es jedoch, dass es nur begrenzt möglich ist die Aromaentwicklung und die Fließeigenschaften der Schokolade zu steuern. Herzstück des Wiener-Verfahrens ist eine Rührwerkskugelmühle. Eine solche Kugelmühle findet auch in dieser Bachelorarbeit Anwendung.

Es ist bereits bekannt, dass bei der konventionellen Walzenzerkleinerung mehr Feinanteil, also kleine Partikel, als bei einer Kugelmühlenzerkleinerung entsteht. Daraus resultieren unterschiedliche Fließeigenschaften und Partikelgrößenverteilungen. Auf diesen Erkenntnissen basierend, wurden bereits in mehreren Arbeiten Untersuchungen unternommen, Schokoladenmassen aus der Flüssigzerkleinerung in der Kugelmühle der konventionellen Walzenzerkleinerung in Hinblick auf Partikelgrößenverteilungen und Fließeigenschaften anzugleichen. Damit wäre es möglich Produktionskapazitäten bereits vorhandener Anlagen, durch kostengünstige Kugelmühlen zu erweitern.

Ziel dieser Bachelorarbeit ist es, Milkschokoladenmassen nach dem konventionellen und alternativen Verfahren herzustellen. Ein Teil dieser Massen werden anschließend in unterschiedliche Mischverhältnissen zu einer Masse vermengt. Durch das Mischen soll eine Schokolade erhalten werden, bei der eine bimodale Partikelgrößenverteilung vorherrschen soll. Dadurch sollen verbesserte Fließeigenschaften resultieren. Es erfolgt eine Analytik aller hergestellten Schokoladenmassen auf ihre rheologischen Eigenschaften und ihrer Partikelgrößenverteilungen. Für den Vergleich aller Proben wird außerdem eine Referenzprobe, nach dem konventionellen Verfahren hergestellt.

## **2. Stand der Technik und Wissenschaft**

Bei Betrachtung einer Tafelschokolade, stellt man fest, dass es sich um einen Festkörper handelt. Aber in Wirklichkeit ist Schokolade ein disperses System, genauer eine erstarrte Suspension. Bei dieser Suspension bildet die Kakaobutter oder bei Milkschokoladen zusätzlich Milchfettanteile die kontinuierliche Phase. Es ist jedoch auch möglich aus wirtschaftlichen Gründen bis maximal 5 % des Fettgehaltes Kakaobutteralternativfette zu verwenden. Die disperse Phase besteht aus Kakaofeststoffen, Zucker, Milchpulver und je nach Rezeptur aus anderen Feststoffen. (Tscheuschner, 1993)

Die Eigenschaft des festen Aggregatzustandes der Schokolade verdankt sie der Fettphase. Bei richtiger Temperierung der flüssigen Schokolade beginnt die Kakaobutter zu kristallisieren. Es reichern sich langsam genügend Kristallkeime an, die in der anschließenden Kühlung der Schokolade ein Kristallgefüge ausbilden und der Schokolade damit Stabilität gewährt und weitere positive Produkteigenschaften wie Oberflächenglanz oder Fettreibeständigkeit hervorrufen. (Beckett, 2009)

Damit die Schokolade ihre gewünschten Eigenschaften erhält, muss sie erst einige Prozesse durchlaufen. Im Vordergrund steht dabei die Zerkleinerung der Schokoladenmasse um die gewünschten Partikelgrößen zu erhalten, welche einen Einfluss auf die Sensorik, aber auch auf die Fließeigenschaften der Schokolade ausüben.

### **2.1 Zerkleinerung der Schokoladenmasse mittels Walzwerk**

Das Zerkleinern gehört zu den Grundverfahren der Mechanischen Verfahrenstechnik. Nach Hemming (2008) versteht man unter dem Begriff Zerkleinern die „Zerteilung eines Feststoffgefüges unter der Einwirkung mechanischer Kräfte“. Ziel soll es sein, die Partikelgrößen im Schokoladenendprodukt auf ein gewünschtes Maß zu zerkleinern, da beim Verzehr der Schokolade kein sandiger Eindruck entstehen soll. Natürlich sind die Geschmäcker unterschiedlich. Somit bevorzugen Nationen wie z.B. USA eine Schokolade, die wesentlich größere Partikel enthält, als hier in Europa. Je nach Schokoladensorte die man produzieren will, wird aus sensorischen Gründen im allgemeinen eine maximale Partikelgröße von 20 bis 35  $\mu\text{m}$  angestrebt. (Kleinert, 1997)

Für die Zerkleinerungsarbeit werden unterschiedliche Anlagen und Verfahren verwendet. Durchgesetzt hat sich bis heute das konventionelle Walzenzerkleinerungsverfahren. Dennoch sind bereits auch alternative Verfahren vorhanden.

Beim zerkleinern mittels eines Walzwerkes unterscheidet man zwei Vorgehensweisen. Eine davon beruht darauf, dass alle festen Bestandteile, z.B. Zucker, vorher in sogenannten Zuckermühlen fein zerkleinert werden. Nachdem alle Feststoffe und nichtfetthaltigen Komponenten einzeln zerkleinert wurden, werden sie mit der Kakaomasse, Kakaobutter und anderen flüssigen Rezepturbestandteilen zusammen gemischt und in die Conche gegeben. Bei der zweiten Vorgehensweise werden zunächst die Hauptkomponenten Kakaomasse, Kristallzucker, gegebenenfalls Milchpulver, Emulgator und Geschmacksstoffe entsprechend der geforderten Rezeptur gemischt und dann erst zerkleinert. Jeder dieser Vorgehensweisen hat seine Vor- und Nachteile. Während das Zerkleinern jeder einzelnen festen Komponente es erlaubt eine größere Anzahl an feinen Partikeln zu erzeugen, ist der Nachteil umso größer, dass die Komponenten größtenteils frei von einer Fettummantelung sind. Dies hat zur Folge, dass eine Fettumhüllung im Conchierprozess wesentlich länger dauert, als wenn alle Komponenten gleichzeitig zerkleinert werden. (Beckett, 2008)

Viele Schokoladenhersteller haben sich für die Variante der kombinierten Zerkleinerung entschieden. Dies geschieht in einem zweistufigen Verfahren: Vor- und Feinwalzen. Mittels eines Zweiwalzwerkes erfolgt der Vorwalzgang. Dieses Zweiwalzwerk besteht, wie der Name es vermuten lässt, aus 2 Walzen die horizontal nebeneinander angeordnet sind. Die Walzen bewegen sich dabei in entgegengesetzte Richtungen. Dadurch ziehen sie die zu zerkleinernde Masse in den Mahlsplatt, wo die ersten Partikel durch den Druck zerkleinert werden. Gleichzeitig werden die Partikel mit einem Teil des Fettes umhüllt, sodass eine etwas trockenere Masse entsteht. Anschließend wird die gesamte Masse durch ein hydraulisch gesteuertes, wasserkühlbares Fünfwalzwerk auf ihre Endfeinheit vermahlen. Das Fünfwalzwerk besteht aus fünf hintereinander geschalteten Walzen, die durch hydraulischen Druck aneinander gepresst werden. In Abbildung 1 ist der schematische Aufbau eines solchen Fünfwalzwerkes zu sehen. (Beckett, 2008)

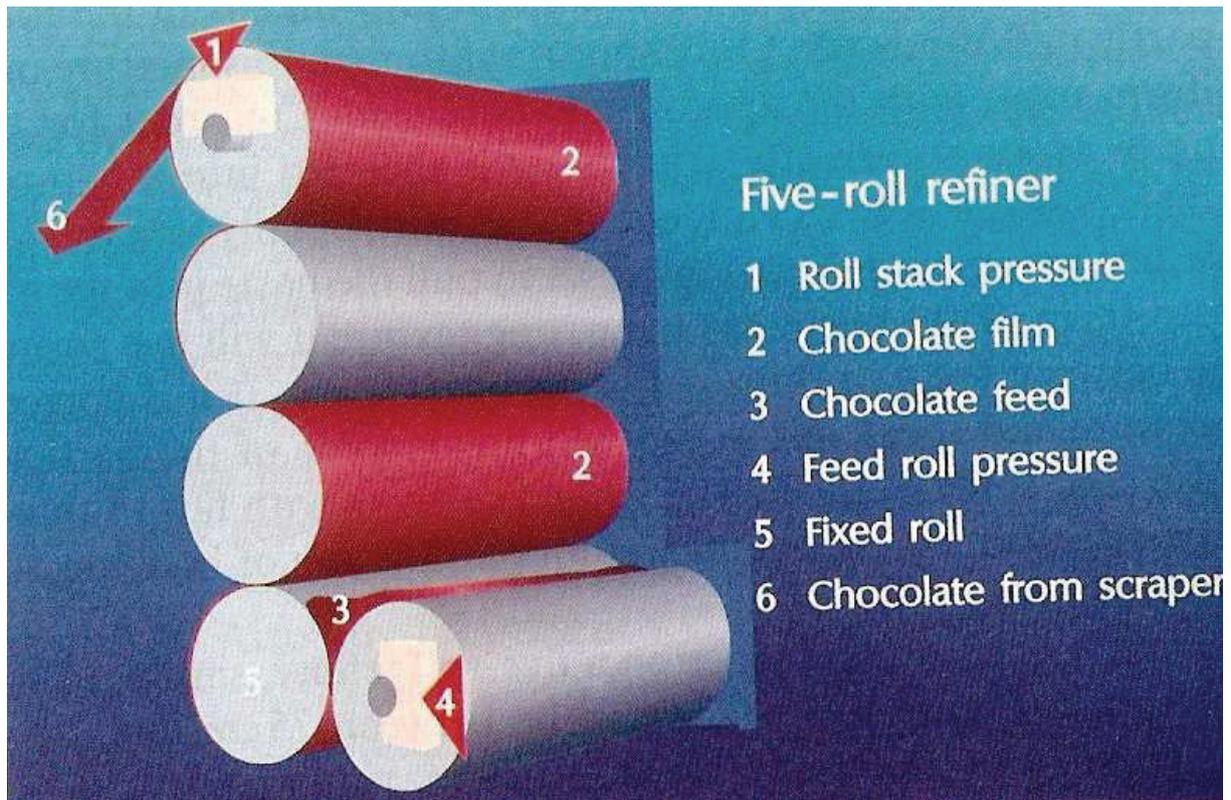


Abbildung 1: Schematischer Aufbau eines 5-Walzwerkes (Beckett, 2008)

Von der Aufgabe des Gutes auf die erste Walze bis hin zum Abschaben des zerkleinerten Gutes von der letzten Walze, steigern sich die Drehzahlen kontinuierlich. Der Abstand der Walzen verringert sich vom ersten Mahlpalt bis zum letzten Mahlpalt stetig. Durch die Reduzierung der Einzelpartikeldurchmesser bei gleichzeitiger Oberflächenvergrößerung, verwandelt sich die plastische Konsistenz der Schokoladenmasse in eine pulverförmige Struktur. Der Zerkleinerungsprozess fördert dabei die Benetzung der Komponenten mit Fett. Nach entsprechender Zerkleinerung folgt die Endveredelung der Schokolade, das Conchieren. (Heiss, 2004)

## 2.2 Conchierprozess

Die Umwandlung in eine fließfähige Schokoladenmasse erfolgt in einer sogenannten Conche. Sie dient der abschließenden Veredelung der Schokoladenmassen. In der Conche wirken Scherkräften mechanisch auf die Schokoladenmasse ein. Die Scherkräfte dienen in erster Linie dazu die beim Walzen gebildeten Agglomerate aufzutrennen und die Partikel mit einer Fetthülle zu überziehen und in der Kakaobutter zu dispergieren. Bei Temperaturen zwischen 40 bis 80° C werden Teile der flüchtigen Bestandteile (Wasser, Essigsäure, weitere flüchtige

Komponenten) ausgetrieben und die trockene, krümelige Struktur durch Strukturänderung in einen fließfähigen Zustand umgewandelt. (Tscheuschner, 1996)

Der Conchiervorgang lässt sich in 3 Phasen unterteilen. In der 1. Phase, Trockenphase genannt, erfolgt das Entfeuchten und Entgasen der Masse, sowie ein Abdampfen der unerwünschten flüchtigen Aromastoffe. Außerdem werden die Nichtfettstoffe mit Kakaobutter/ Milchfett umhüllt. In der zweiten, der pastösen Phase wird die Masse durch Zugabe von Kakaobutter verflüssigt. Aufgrund eines Temperaturanstiegs, bedingt durch die Scherung, werden die Aromen weiterentwickelt. Außerdem erfolgt eine Homogenisierung der Masse. Die 3. Phase, die flüssige Phase, beinhaltet das homogenisieren durch intensives Rühren und Scheren. Hier werden die restlichen Mengen an Kakaobutter und Lecithin zugegeben, um die geforderte Endviskosität zu erhalten. (Beckett, 2009)

Während des Conchierens findet eine Verbesserung des Aromas statt. Hervorgerufen wird dies durch chemische Reaktionen zwischen den Rezepturkomponenten, sowie zwischen diesen und Luftsauerstoff. Dieses Verfahren ist nachteilig, da ein hoher Energiebetrag erforderlich ist um die Struktur der feinzerkleinerten, pulverförmigen Masse beim conchieren zu ändern und eine fließfähige Schokoladenmasse herzustellen. Gleichzeitig erfordert der Conchierprozess zur Entfeuchtung und Aromabildung der Masse viel Zeit und Energie. (Tscheuschner, 1996)

### **2.3 alternative Schokoladenherstellung**

Der konventionellen Schokoladenherstellung durch Walzen und Conchieren stehen natürlich auch alternative Möglichkeiten gegenüber. In diesen Verfahren wird vor allem angestrebt das lang andauernde Conchieren zu umgehen, sowie Energie einzusparen.

Ein solches alternatives Verfahren ist das BFMIRA-Verfahren. Dies ist ein kontinuierlicher Prozess. Dabei wird die Kakaomasse über Dampf und Druck vorbehandelt, sodass die Feuchtigkeit und flüchtige Komponenten bereits ausgetragen werden. Anschließend wird die Kakaomasse mit Zucker vermischt und über Walzen zur Endfeinheit gemahlen. In einer Verflüssigungsanlage erfolgen die Zugabe der Kakaobutter, des Lecithins und der Aromastoffe. Durch die anschließende Homogenisierung erfolgt die Verteilung in der Schokoladenmasse. (Kleinert, 1997)

Des Weiteren gibt es das Mosimann-Verfahren. Hier werden die Ausgangskomponenten mit einer Strahlmühle in einer Stickstoffatmosphäre feinzerkleinert. In einem Mischknetter erfolgt im Durchflussverfahren die Verflüssigung der Schokoladenmasse. Die Endveredelung erfolgt in einem Ultraschallameliorator. Eine Belüftung und Entgasung der Schokoladenmasse findet nicht statt. Im Unterschied zum konventionellen Verfahren werden hier keine Vor- und Feinwalzwerke verwendet. Außerdem erfolgt hier auch kein Conchieren. Jedoch konnten sich die beiden eben erwähnten Verfahren in der Industrie nicht durchsetzen. (Kleinert, 1997)

Ein Verfahren um die Herstellungszeit von Milkschokolade zu verkürzen haben Bolenz et al. entwickelt. Bei diesem Verfahren wird das Milchpulver, als Haupteinbringer von Wasser, schon vor dem Mischen der Rohstoffe auf den Endwassergehalt der Schokolade (weniger als 0,6 %) getrocknet. Dadurch wird die zeitaufwendige Trocknung während des Conchierens umgangen und der Conchierprozess wird verkürzt. Eine Umhüllung der Partikel mit Fett, muss hier durch sehr hohe Scherkräfte erfolgen. Ebenfalls von Bedeutung ist es das dünn-schicht behandelte vorveredelte Kakaomasse verwendet wird, da beim Kurzconchieren beispielsweise kaum noch Essigsäure entfernt werden kann. (Bolenz et al., 2008)

Der Lindt & Sprüngli Chocolate Prozess (LSCP) ist ebenfalls ein Verfahren, welches den Zeitaufwand erheblich verkürzt, da wie beim BFMIRA-Verfahren die Kakaomasse vorveredelt wird. Dieses Verfahren konnte sich etablieren und kommt auch großtechnisch zum Einsatz. Unter Verwendung einer spezifischen Reaktionslösung wird das Milchpulver in einem Dünnschichtverdampfer vorveredelt. Anschließend erfolgt die Schokoladenmassenherstellung nach dem Zweistufenwalzverfahren beim Vor- und Feinwalzen. Der nächste Schritt ist die abschließende Veredlung der Schokoladenmasse. Diese kann im Kurzzeitverfahren erfolgen, wie beispielsweise mit der Frisse-Conche (DÜC) oder der Petzholdt-Intensiv-Conche (PIV). (Kleinert, 1997)

Durchsetzen konnte sich ebenfalls das Wiener-Verfahren. Hierbei handelt es sich um ein preisgünstiges Verfahren, welches die Prozessschritte des Zerkleinerns und des Conchierens vereint. Realisierbar wird dies durch eine Kugelmühle. Da die Anschaffungskosten einer Kugelmühle im Vergleich zu den konventionellen Walzwerken wesentlich geringer sind, ist das Wiener-Verfahren besonders für kleinere Unternehmen interessant. (Kleinert, 1997)

Dieses Verfahren wird im folgenden Punkt 2.3.1 genauer betrachtet. Da in dieser Bachelorarbeit ebenfalls mit einer Kugelmühle gearbeitet wird, wird das Prinzip im Punkt 2.3.2 genauer erläutert.

### 2.3.1 Wiener – Verfahren

Wie bereits schon erwähnt, konnte sich das Wiener-Verfahren auch großtechnisch durchsetzen. Der Vorteil des Verfahrens ist das Zerkleinerungs- und Conchiervorgang in einem einzigen Schritt erfolgen. Dies führt zu einer Zeiteinsparung im Herstellprozess. Da alle Rezepturkomponenten in einem geschlossenen System zirkulieren ist eine Kontamination durch Fremdkörper nahezu ausgeschlossen. Während des Prozesses wird Schokoladenmasse aus einem Umwälzbehälter (siehe Abb. 2) über eine Pumpanlage einer Rührwerkskugelmühle zugeführt. Nachdem die Schokoladenmasse die Rührwerkskugelmühle durchlaufen hat, wird die Masse durch zwei Geschmacksumwandler zurück in den Umwälzbehälter befördert. Da die Schokoladenmasse die Kugelmühle mehrmals durchläuft um die endgültige Feinheit zu erhalten, ist ein Vorratstank mit ausreichendem Volumen von nutzen. Es gibt die Möglichkeit diese Tanks mit einer Sprüh- oder Zentrifugievorrichtung auszustatten. Diese Einrichtungen bilden dünne Schichten und sollen unter anderem der teilweisen Entfeuchtung, durch Belüftung, dienen. Hierfür wird heiße Luft im Gegenstrom in das Produkt eingeblasen. Dies reicht aber nicht aus um alles Wasser auszutragen, wodurch es notwendig ist einen höheren Fettgehalt im Produkt zu besitzen um die gewünschten Fließeigenschaften beizubehalten. Dem Vorteil der kostengünstigen Anschaffung einer Kugelmühle, der damit verbunden Energie- und Platzeinsparung, steht der Nachteil gegenüber, dass die Steuerung von Aromabildung und Fließeigenschaft nach wie vor eingeschränkt ist. (Kleinert, 1997)

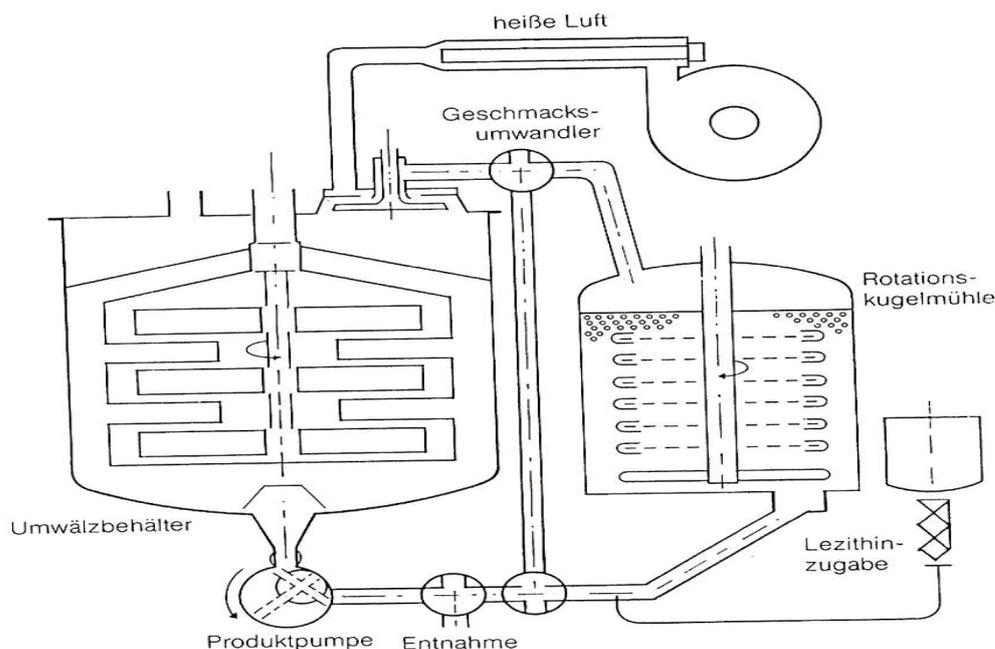


Abbildung 2: Wiener Anlage mit einer Umwälzung durch die Kugelmühle (Beckett, 1990)

### 2.3.2 Kugelmühlen

Kugelmühlen gehören zur Mechanischen Verfahrenstechnik. Sie lassen sich in die Kategorie der Schwerkraftmühlen einordnen (Hemming, 2008). Aufgrund des Einsatzes von Mahlkörperfüllungen gehören sie zur Gruppe der Mahlkörpermühlen und dienen vorrangig dem Zerkleinern. Unterarten der Kugelmühlen sind Stabmühlen, Rohrmühlen oder Rührwerkskugelmühlen. Letztere kommt in dieser Arbeit zur Anwendung. Kugelmühlen werden in vielen Industriezweigen eingesetzt. Abhängig von den Mahlkörpern können Stoffe verschiedener Härte zermahlen werden. Zu diesen Stoffen zählen unter anderem Kakaopulver, Nüsse, Tintenpulver für Drucker, Kunststoffen, Keramik oder pharmazeutische Wirkstoffe. Die Mahlkörper können aus den verschiedensten Materialien bestehen. Je nachdem welches Mahlgut zerkleinert werden soll, kommen Mahlkörper u.a. aus Keramik, Edelstahl, Titanoxid zur Anwendung. Die Kugelgrößen reichen dabei von 50 µm bis 120 mm und haben einen entscheidenden Einfluss auf die erzielte Partikelgröße. (Pharmazielehrbuch, 2009)

In einfachster Version besteht eine Kugelmühle aus einem rotierenden Mahlraum in dem die Mahlkörper und das Mahlgut gefüllt werden. Durch die Rotation entsteht eine Zentrifugalkraft und sowohl Mahlkörper, als auch das zu mahlende Gut werden bewegt. Dies führt dazu, dass ein Teil der Mahlkörper unter Fliehkrafteinwirkung an die Gefäßwand gedrückt werden und so lange mitgeführt werden, bis sie sich aufgrund ihres Eigengewichtes, das in diesem Fall größer sein muss als die Zentrifugalkraft, von der Wand lösen. Nachdem die Kugeln von der Wand abgeworfen wurden, treffen sie auf die darunter liegende Mahlbehälterfüllung und erzeugen so durch Schlag und Prall die Zerkleinerung des Mahlgutes. Dieser Bewegungszustand ist jedoch von der Drehzahl abhängig. Es bedeutet, dass bei zu niedriger Drehzahl die Mahlkörper nur aufeinander abrollen. Bei zu großer Drehzahl bleiben die Kugeln an der Wand haften und rotieren im Mahlraum. Um dies zu vermeiden und eine unzureichende Zerkleinerung vorzubeugen, gilt es die kritische Drehzahl zu beachten. Sie gibt an, ab welcher Drehzahl die Mahlkörper nicht mehr von der Wand abgeworfen werden. (Hemming, 2008)

Rührwerkskugelmühlen sind eine besondere Form der Kugelmühlen. Um die Effektivität des Mahlens zu verbessern, werden in den Mahlraum verschiedene Vorrichtungen (Rührwerke) eingebaut, wie z.B. rotierende Stifte oder Lochscheiben. In der Abbildung 3 ist der schematische Aufbau einer solchen Rührwerkskugelmühle der Firma Lipp aufgezeigt.

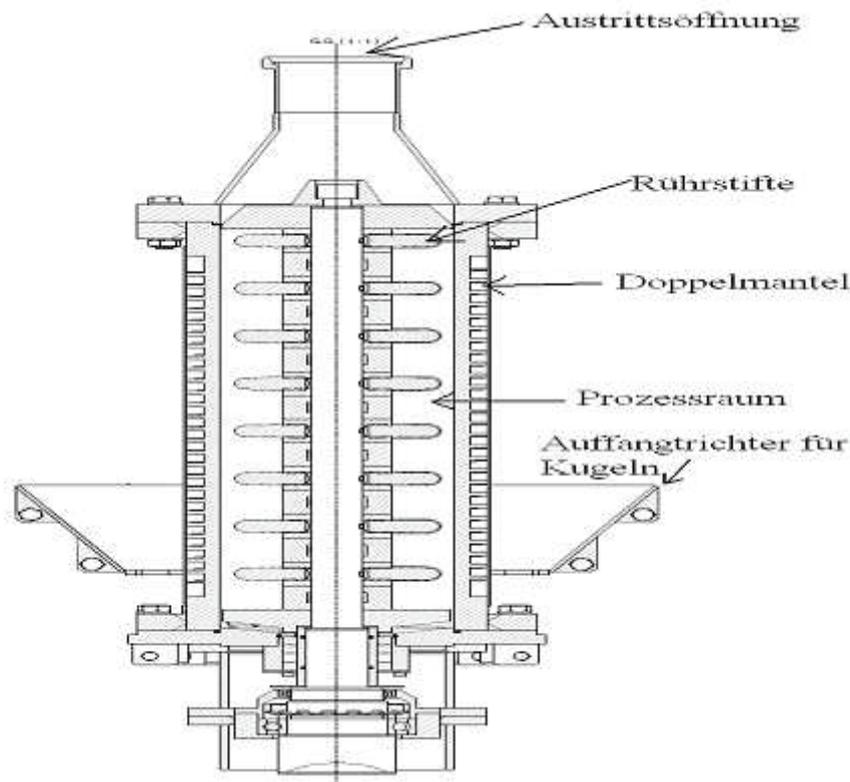


Abbildung 3: Vertikale Rührwerkskugelmühle der Firma Lipp

Die Umlaufgeschwindigkeit der Rührelemente kann zwischen 2 und 20 m/s liegen (Schubert, 2003).

Das Rührelement hat die Aufgabe des Energieeintrags in den Reaktionsraum. Sie setzt die Mahlkörper und das Mahlgut, welche axial von unten nach oben strömt, in Bewegung. Dadurch kommt es zu einer turbulenten Strömung innerhalb des Mahlraumes. Dies führt zu einer starken Beanspruchung des Mahlgutes durch Reibung. Dadurch entsteht eine große Wärmemenge die abgeführt werden muss, da es ansonsten zum anbrennen des Mahlgutes kommt. Es würden u.a. unerwünschte Fehlarmomen gebildet werden. Diese Wärmemenge wird durch den Einsatz eines Kühlmantels abgeführt. Natürlich finden auch hier Prallbeanspruchungen der Partikel statt. Abbildung 4 zeigt die Beanspruchung eines Partikels durch zwei Mahlkörper.

Da die Verweildauer des Mahlgutes im Mahlraum meist zu gering ist um die gewünschte Partikelgröße zu erzielen, muss das Mahlgut mehrmals den Mahlraum durchlaufen. Somit ist es erforderlich einen Kreislauf zu schaffen, um die geforderte Partikelgröße zu erhalten. Natürlich ist es auch möglich mehrere Rührwerkskugelmühlen in Reihe zu schalten. (Pharmazielehrbuch, 2009)

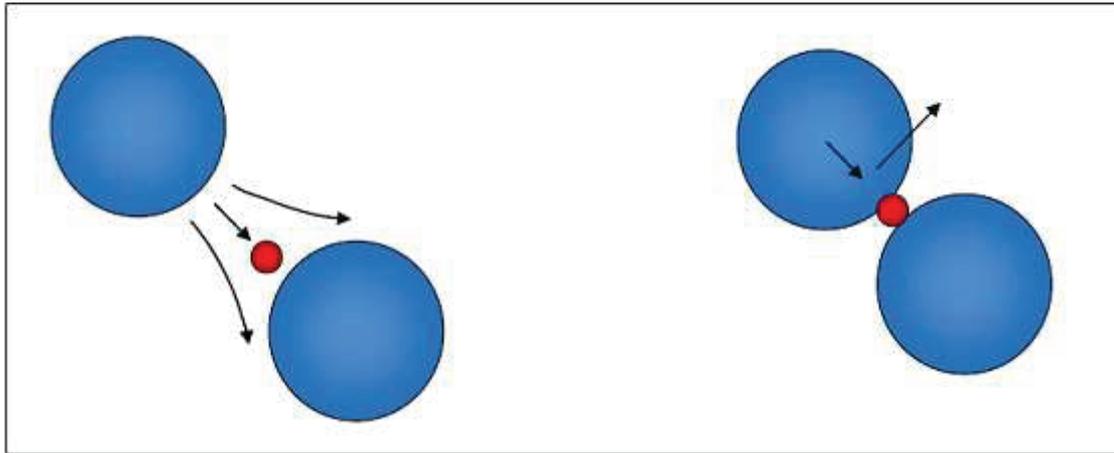


Abbildung 4: Beanspruchung eines Partikels zwischen zwei Mahlkörpern (TU Braunschweig, 2009)

Durch eine Pumpe wird unten seitlich das Mahlgut dem Mahlbehälter zugeführt. Um das gemahlene Gut aus der Mühle zu entnehmen, ohne dass die Mahlkugeln mit ausgetragen werden, sind an der Oberseite verschiedene Siebvorrichtungen angebracht. Der Austritt des Mahlgutes kann auch durch einen Ringspalt erfolgen, der schmäler ist, als der Durchmesser der Mahlkörper (Schubert, 2003).

## 2.4 Fließeigenschaften der Schokolade

Wie bereits erwähnt, handelt es sich bei Schokolade um eine Suspension, mit vorrangig Kakaobutter als kontinuierliche Phase und Nichtfettfeststoffen (Zucker, Milchpulver, Kakaopartikel) als disperse Phase. Aufgrund des Vorhandenseins der Nichtfettfeststoffe verhält sich Schokolade nicht wie eine echte Flüssigkeit, sondern besitzt Fließeigenschaften einer Nicht-Newtonschen Flüssigkeit. Die Fließeigenschaften einer Flüssigkeit gehören zum Gebiet der Rheologie. Dies ist ein Wissenschaftsbereich, welcher sich mit der Deformation und dem Fließverhalten von festen und fluiden Stoffen befasst (Weipert, 1993). Im Falle der Schokolade, welche keine wahre Flüssigkeit ist, zeigt sich das Charakteristikum, dass erst eine gewisse Kraft notwendig ist bis sie zu fließen beginnt, ganz anderes als beim Wasser. Diese Mindestkraft wird als Fließgrenze bezeichnet. Neben der Fließgrenze spielt noch die Viskosität eine wichtige Rolle als Einflussfaktor auf die Fließeigenschaft. Viskosität wird häufig als der Widerstand der Bewegung beschrieben und ist für das zähe Fließen einer Flüssigkeit verantwortlich. Diese Viskosität ist der Quotient aus der Schubspannung und der Schergeschwindigkeit. Die Schubspannung ist die Kraft pro Flächeneinheit, welche an einer gedachten Schnittfläche

durch einen Festkörper, Flüssigkeit oder Gas wirkt. Unter der Schergeschwindigkeit wird das Geschwindigkeitsgefälle beim Fließen verstanden. Die Viskosität ist besonders dann von Bedeutung, wenn es darum geht Schokoladenmassen über Pumpen durch Rohrleitungen zu befördern. Hingegen spielt die Fließgrenze beim ausformen von Schokolade eine Rolle. (Beckett, 2008)

Diese zwei Eigenschaften, werden außerdem durch unterschiedliche Faktoren beeinflusst. Da wären z.B. die Partikelgrößenverteilung, der Wassergehalt, Emulgatoren oder der Einfluss des Fettgehaltes. In den folgenden Punkten werden diese Faktoren genauer erläutert.

#### **2.4.1 Einfluss der Partikelgrößenverteilung auf das Fließverhalten**

Mit der Zerkleinerung der Schokoladenmassen wird beabsichtigt, die Partikel auf eine maximale Größe von 20 – 35  $\mu\text{m}$  zu bringen (Kleinert, 1997). Größere Partikel würden zu einem sandigen Mundgefühl führen und sind in vielen Fällen auch unerwünscht. Eine zu große Menge an kleinen Partikeln, etwa im Bereich um 4  $\mu\text{m}$ , hingegen könnte ein klebriges Mundgefühl hervorrufen, was ebenso unerwünscht ist. Daher wird eine Mischung aus feinen und größeren Partikeln angestrebt, um bestmögliche sensorische Eigenschaften zu erlangen. (Beckett, 2008)

Neben den sensorischen Eigenschaften werden auch die Fließeigenschaften durch die Partikelgröße, aber auch durch die Menge der Partikel beeinflusst. Sobald sich Partikel in einem Fluid befinden, ist die ursprüngliche Fließgrenze gestört und die Viskosität steigt an. Weiterhin wird dies noch weiter durch das Zerkleinern von Partikeln gestört und verschlechtert. (Do, 2007)

Kleinere Partikel bedeuten immer eine größere spezifische Oberfläche, die mit Fett umhüllt werden müssen. Je größer dabei die spezifische Oberfläche ist, umso mehr Fett wird benötigt. Das für die Umhüllung notwendige Fett steht dann nicht mehr für den Fließvorgang zur Verfügung und verschlechtert die Fließeigenschaften. Besonders die Fließgrenze wird erhöht, da durch die steigende Anzahl an kleinen Partikeln bzw. der spezifischen Oberfläche auch die Anzahl der Berührungspunkte zwischen den Partikeln steigt. Dadurch wird eine lose Struktur gebildet, die aufgebrochen werden muss, bevor die Schokolade zu fließen beginnt. Mehr Kraft wird also benötigt, was zur Erhöhung der Fließgrenze führt. Um dies zu unterbinden werden Emulgatoren eingesetzt. (Beckett, 2008).

Weiterhin ist zu beachten, dass die Partikel in der Schokolade keine ideale kugelförmige Gestalt aufweisen. Viele Bruchkanten prägen das Bild eines einzelnen Partikels, hervorgerufen durch den Zerkleinerungsvorgang. Ebenso können die Partikel auch Plättchenförmig vorliegen. Entscheidend ist, dass durch die Partikelformen unterschiedlich viel Fett zur Umhüllung der Oberfläche benötigt wird. Besonders poröse Partikel, wie z.B. Milchpulver, besitzen viele Hohlräume, in denen sich Fett einlagern kann und später nicht mehr für den Fließvorgang zur Verfügung steht. Dies könnte beispielsweise Ursache für eine Verschlechterung der Fließeigenschaften sein. (Weipert et al., 1993)

Ein weiterer wichtiger Aspekt in Hinsicht auf die Fließeigenschaften ist die Art der Partikelgrößenverteilung. Die Schokoladenindustrie strebt dabei eine bimodale Verteilung der Partikel an. Unter einer bimodalen Verteilung versteht man, dass zwei verschiedene Partikelgrößenfraktionen besonders häufig auftreten. Die Partikelverteilungsfunktion würde dann grafisch als eine Kurve mit zwei Maxima auftreten. Positiver Effekt einer solchen bimodalen Verteilung ist, dass die Partikel der kleineren Fraktion in die Zwischenräume der Partikel der größeren Fraktion passen und somit das dortige Fett verdrängen. Das verdrängte Fett würde dann den Fließvorgang unterstützen und die Fließeigenschaften verbessern (Do et al., 2007).

Dieser Effekt kann noch verstärkt werden durch eine trimodale Verteilung, wie Abbildung 5 zeigt.

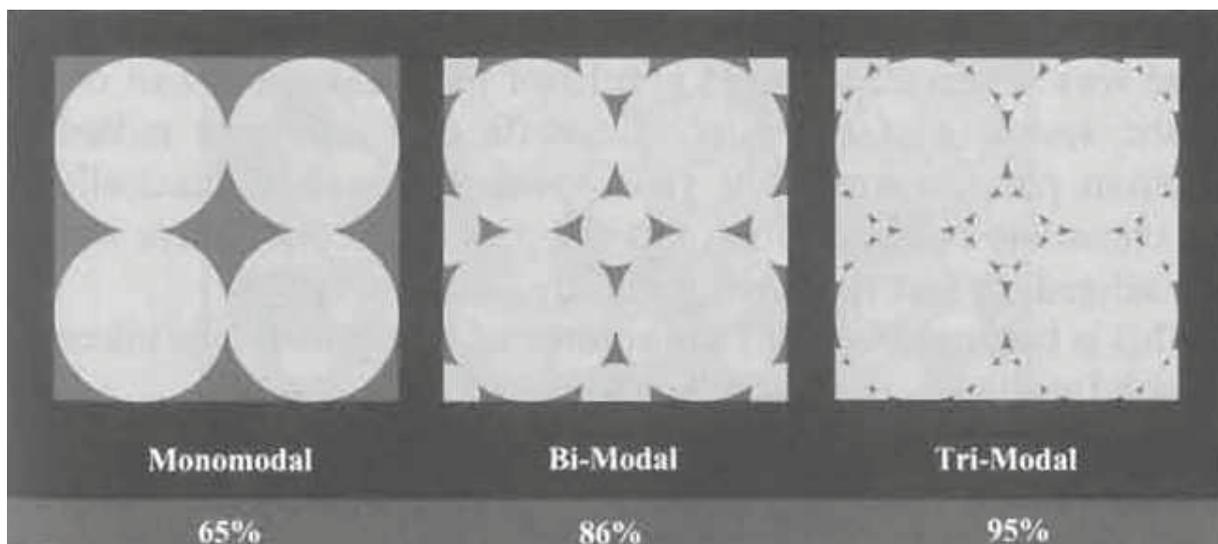


Abbildung 5: Schematische Darstellung verschiedener Partikelgrößenverteilungen (Beckett, 2008)

65 % des gegebenen Volumens werden durch die Partikel bei einer unimodalen Verteilung ausgefüllt. 86 % sind es bereits bei einer bimodalen Verteilung und bei einer trimodalen Ver-

teilung sogar 95 %. Durch diese speziellen Verteilungen wird die Packungsdichte der Partikel erhöht, was dazu führt, dass pro Volumen mehr freies Fett für den Fließvorgang zur Verfügung steht. Servais et al. (2002) beschreibt, dass die Packungsdichte wiederum von der Form der Partikel beeinflusst wird. Größere Verteilungen als die trimodale bringen keine nennenswerten Verbesserungen der Fließeigenschaften. (Beckett, 2008).

Durch das Erreichen der maximalen Packungsdichte der Partikel wird die Schmierfähigkeit der Partikel erhöht und die Viskosität sinkt. Um eine ideale Schmierfähigkeit zu erzielen und eine geringe Viskosität zu erhalten, hatte Farris (1968) ein Mischungsverhältnis von 37 % feinen und 63 % groben Partikeln für eine bimodale Verteilung angegeben. (Servais et al., 2002)

Eine Vielzahl von partikelgrößenabhängigen Eigenschaften wird genutzt, um Partikelgrößenverteilungen zu messen. Eine Einteilung der Messverfahren kann wie folgt erfolgen:

- Trennverfahren (z.B. Siebanalyse)
- Sedimentationsverfahren
- Zählverfahren (z.B. Lichtmikroskop, Coulter Counter, Streulichtverfahren, Laserbeugung)

In dieser Arbeit erfolgt die Bestimmung der Partikelgrößenverteilung mit dem Laserbeugungsspektrometer der Firma Sympatec. Die Auswertung der ermittelten Daten erfolgt durch das Computerprogramm Helos. Im Punkt 3.4.1 auf Seite 31 wird dazu näheres erläutert. Eine durch das Programm erstellte grafische Darstellung einer Partikelgrößenverteilung ist in Abbildung 6 zu sehen.

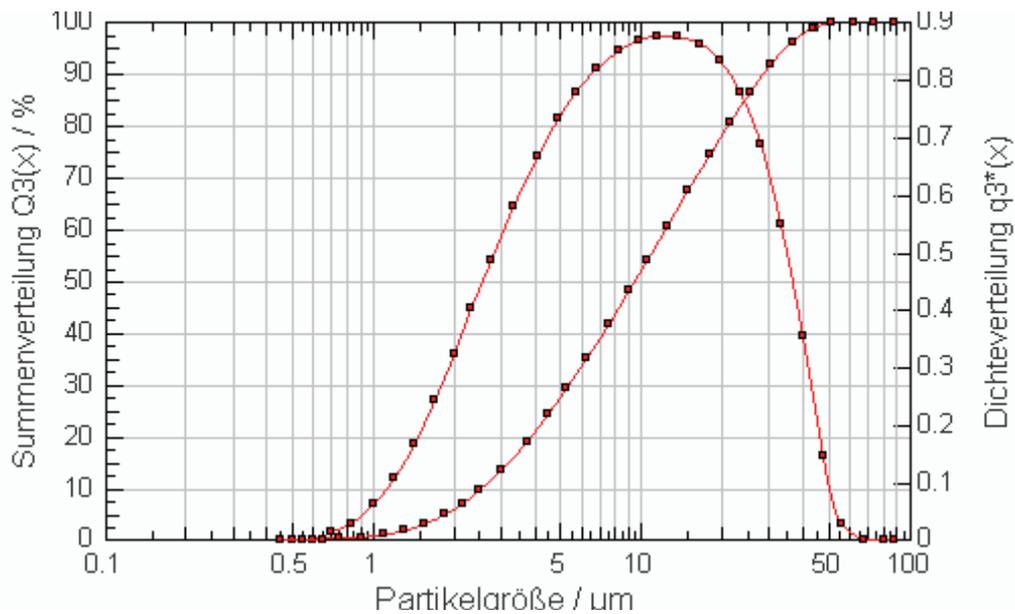


Abbildung 6: Beispiel einer Partikelgrößenverteilung einer Schokolade

Während der Messung werden die Mengenanteile der Partikelfractionen bestimmt. Der Index 3, welcher in die Ordinatenbezeichnung integriert ist, deutet darauf hin, dass die Mengenanteile sich auf das Volumen der Partikel beziehen. Die Kurve in der Abbildung 6, welche einer Gauß'schen Glockenkurve ähnelt, ist die Verteilungsdichtekurve. Sie veranschaulicht die Abhängigkeit der Verteilungsdichte von der Partikelgröße  $x$ . Die Verteilungsdichte ist an der rechten Ordinate abzulesen und ist der auf die Klassenbreite bezogene Mengenanteil einer Partikelfraktion (Hemming, 2008). Bei der zweiten Kurve die in Abbildung 6 zu sehen ist, handelt es sich um die Verteilungssummenkurve. Die entsprechenden Werte sind auf der linken Ordinate abzulesen. Die Verteilungssummenkurve sagt aus, welchen Anteil Partikel einer bestimmten Partikelgröße an der gesamten Probe ausmachen. Damit zur Auswertung keine willkürlichen Messergebnisse entnommen werden, werden durch das Programm Messbereiche festgelegt. Diese Messbereiche erscheinen als  $x_{10}$ -,  $x_{50}$ -,  $x_{90}$ - oder  $x_{99}$ - Werte. Ein  $x_{90}$ -Wert von  $28 \mu\text{m}$  sagt aus, dass 90 Volumenprozent aller Partikel der Probe kleiner gleich  $28 \mu\text{m}$  sind

Ein Maß für die Breite einer Verteilung ist der Span, welcher wie folgt definiert ist:

$$\text{Span} = \frac{x_{90} - x_{10}}{x_{50}}$$

Auch die Relative Breite, definiert als  $x_{90}/x_{10}$ , gibt Aufschluss über die Breite einer Verteilung. Des Weiteren übernimmt das Programm Helos die Berechnung der spezifischen Ober-

fläche der Partikel, unter Annahme, dass die Partikel alle ideal kugelförmig sind. Dadurch ist es möglich, gewisse Voraussagen bzgl. des Fließverhaltens der Schokolade zu treffen. Wie bereits erwähnt bedeutet eine große spezifische Oberfläche, dass mehr Fett benötigt wird, um die Partikel zu umhüllen. Dieses Fett steht dann nicht mehr für den Fließvorgang zur Verfügung, was zu einem Anstieg der Viskosität führen kann. Auch bedeutet eine große spezifische Oberfläche, dass viele kleine Partikel vorhanden sind. Somit erhöht sich aufgrund der Wechselwirkungen der kleinen Partikel untereinander die Fließgrenze (Beckett, 2008).

#### **2.4.2 Einfluss des Wassergehaltes**

Würde man eine Viskositätsmessung einer Mischung aus flüssiger Schokolade und Wasser durchführen, so könnte angenommen werden, dass der zu erwartende Wert zwischen dem von Wasser und der Schokolade liegt. Dies ist jedoch nicht der Fall. Es findet hier ein Anstieg der Viskosität statt und verwandelt die Schokolade in eine dickflüssige Masse. Würden etwa 0,3 % Extrafeuchtigkeit zum Ende des Conchierens in die Schokolade eingebracht werden, müsste der Hersteller ca. 1 % Kakaobutter hinzugeben um dem Dickwerden der Schokolade entgegenzuwirken (Beckett, 2008). Da Kakaobutter jedoch die teuerste Komponente ist, wird eher angestrebt soviel ungebundenes Wasser wie möglich aus der Schokolade zu entfernen. Der Anstieg der Viskosität, lässt sich mit der Bildung einer Sirupschicht auf der Oberfläche der hydrophilen Zuckerteilchen erklären. Durch diese Schicht steigt die innere Reibung im Stoffsystem und somit der Widerstand gegen die Fließbewegung. Es besteht die Möglichkeit durch Emulgatoren die Viskosität herab zu setzen, was ein leichtes ansteigen des Feuchtigkeitsgehaltes erlaubt. (Beckett, 2009)

Den größten Wassereintrag in Milkschokoladen bringt das Milchpulver, welches sehr hygroskopisch ist und eine Gleichgewichtsfeuchte von 4 – 5 % aufweist. Bolenz et al. (2008) haben heraus gefunden, dass sich durch vorherige Trocknung des Milchpulvers der Wassergehalt auf unter 1 % reduzieren lässt und bei sofortiger Anwendung des getrockneten Pulvers eine deutliche Zeiteinsparung beim Conchieren möglich ist, da die Trockenphase entfällt.

Das meiste Wasser wird während der Trockenphase beim Conchieren entfernt. Dies muss jedoch mit Sorgfalt durchgeführt werden, da es ansonsten dazu kommen kann, dass sich Wasserdampf schneller aus den Zutaten heraus löst, als es von der Conche entfernt werden kann. Dies würde zum kondensieren des Wasserdampfes führen. Die Wassertropfen lösen dann ei-

nen Teil der Zuckerpartikel heraus, welche sich dann zu Zuckerklumpen verbinden würden. Die Schokolade hätte am Ende einen sandigen Geschmack. (Beckett, 2008)

### **2.4.3 Emulgatoreinfluss auf das Fließverhalten**

Emulgatoren sind oberflächenaktive Substanzen. Ihre Aufgabe ist es, die Aufmischung der festen nichtlöslichen Bestandteile in der Suspension zu stabilisieren. Ein Emulgator besteht im Grunde aus einem lipophoben und einem lipophilen Teil. Der lipophile Teil ist ein langkettiger Alkylrest, während der lipophobe Teil aus einer dissoziablen Gruppe oder Hydroxy- bzw. Polyglykolethergruppen besteht. In der Schokoladenindustrie wird vorrangig Sojalezithin verwendet, welches aus Sojabohnen gewonnen werden kann. (Kleinert, 1997)

Flüssige Schokolade kann fließen, weil sich die Feststoffkomponenten aneinander vorbei bewegen. Damit dies geschehen kann, müssen alle Partikel mit Kakaobutter umhüllt werden. Zwar ist es möglich, eine Umhüllung nur mit Kakaobutter zu erzielen, jedoch würde dafür eine sehr große Menge benötigt werden. Um Kosten zu sparen und die Umhüllung effektiver zu gestalten, nutzt man Lezithin. Das Lezithin lagert sich mit seinem lipophoben Teil an der Oberfläche der Feststoffe an und der lipophile Teil des Lezithins reicht in die Fettphase hinein. Somit wird eine Grenzschicht zwischen der Fettphase und den darin befindlichen Partikeln erschaffen und reduzieren die freie Energie der Grenzfläche. Dadurch werden die Wechselwirkungen zwischen den Feststoffpartikeln geschwächt und der Agglomerationsbildung vorgebeugt. (Franke et al., 2001)

Ein weiterer positiver Effekt des Lezithins ist es, dass die Fließeigenschaften der Schokolade wesentlich verbessert werden. Beachtlich ist, dass mit einem Zusatz von 0,1 – 0,3 % Lezithin etwa die gleiche viskositätsmindernde Wirkung erzielt werden kann, wie mit der zehnfachen Menge an Kakaobutter. Dies bringt, wie bereits schon erwähnt, einen Kostenvorteil mit sich. Trotzdem sollte die Menge an Lezithin nicht zu hoch sein, da es statt einer Verbesserung der Fließeigenschaften eher eine Verschlechterung herbei rufen kann. Zwar würde die Viskosität weiter sinken, jedoch ist dies dann mit einem steigen der Fließgrenze verbunden. Zu viel Lezithin führt zu einer Lezithinmizellenbildung, oder um die Partikel kommt es zu einer Ausbildung einer Lezithindoppelschicht, welche das Fließverhalten ebenfalls beeinträchtigen. Die Menge Lezithin, die solch eine Verschlechterung hervorruft, hängt von der Verteilung der Partikelgrößen ab. Eine Schokolade mit großem Feinanteil besitzt eine größere spezifische

Oberfläche als eine Schokolade mit viel Grobanteil. Folglich ist mehr Lezithin notwendig um die Oberflächen aller Partikel zu umhüllen. (Beckett, 2008)

#### **2.4.4 Einfluss des Fettgehaltes auf das Fließverhalten**

Der Fettgehalt in Schokolade setzt sich zum größten Teil aus Kakaobutter und Milchfett zusammen. Das Fett hat die Aufgabe, die festen Partikel zu umhüllen und deren Fließen zu ermöglichen. Dies geschieht, da das Fett wie ein Schmierstoff wirkt. Es verringert die Reibung der Teilchen untereinander. Eine zusätzliche Zugabe von Fett zu einer Schokolade, würde einer Verdünnung einer konzentrierten Suspension gleichkommen, was eine Verringerung der Viskosität bewirkt. Für den Fließvorgang kann allerdings nur freies Fett genutzt werden. Daher ist es notwendig, dass die Kakaomasse und das Milchpulver gut zerkleinert werden, um das Fett aus den Zellen heraus zu bekommen. Der Einfluss von zusätzlichem Fett auf die Viskosität, hängt immer vom bereits vorhandenen Fettgehalt ab. Während die Wirkung bei einem eher geringen Fettgehalt (z.B. 26 %) sehr groß ist, so ist sie bei einem höheren Fettgehalt (z.B. 33 %) eher klein. Die Beeinflussung der Viskosität durch den Fettgehalt ist wesentlich größer als der Einfluss des Fettgehaltes auf die Fließgrenze. Dies lässt sich dadurch erklären, weil die Fließgrenze viel mehr abhängig ist von den Wechselwirkungen der einzelnen Partikel untereinander, als von der Menge an zusätzlichem Fett. (Beckett, 2008)

### **3 Material und Methoden**

#### **3.1 Versuchsplanungen**

In diesem Abschnitt soll die Planung und die praktische Umsetzung der Versuche erläutert werden, um aufzuzeigen, wie das Ziel dieser Arbeit erreicht werden soll. Ziel dieser Bachelorarbeit ist es, wie bereits in der Einleitung kurz erwähnt, zu untersuchen in wie weit eine bimodale Partikelgrößenverteilung erreicht oder nicht erreicht werden kann, indem Schokoladenmassen aus unterschiedlichen Herstellungsverfahren miteinander gemischt werden. Daraus sollen Schokoladen mit guten Fließeigenschaften resultieren. Es ist bereits bekannt, dass Schokoladenmassen aus konventioneller Zerkleinerung einen wesentlich größeren Feinanteil aufweisen, wo hingegen durch alternative Zerkleinerung mit der Rührwerkskugelmühle ein größerer Grobanteil in den Schokoladenmassen vorkommt. Schokoladen die mit der Kugel-

mühle hergestellt werden, weisen außerdem eine unimodale Partikelgrößenverteilung auf. Es entstand die Überlegung, dass durch Mischen der Massen beider Zerkleinerungsverfahren eine Schokolade mit bimodaler Partikelgrößenverteilung entstehen könnte, welche eine verbesserte Rheologie aufweist.

Insgesamt werden 4 Versuche durchgeführt, bei denen Schokoladenmassen hergestellt werden. Ein weiterer Versuch befasst sich mit dem Mischen der Schokoladenmassen.

Es wird eine Standardmilchschokolade als Referenzprobe mit dem Versuch 1 hergestellt. Des Weiteren wird im Versuch 2 eine Standardschokolade hergestellt, die zwar wie die Referenzprobe durch Walzenzerkleinerung und anschließendem Conchieren hergestellt wird, jedoch in der Rezeptur getrocknetes Milchpulver enthält. Der Versuch 3 sieht die Herstellung einer Schokolade vor, welche nur durch die Flüssigzerkleinerung in der Rührwerkskugelmühle hergestellt wird. Versuch 4 vereint die Kombination von Walzen- und Flüssigzerkleinerung der Schokoladenmasse. Mit diesem Versuch soll untersucht werden, wie sich Partikelgrößenverteilung und Fließeigenschaften gegenüber einer reinen flüssigzerkleinerten Schokolade ändern, wenn durch die Walzenzerkleinerung zusätzlich ein erhöhter Feingutanteil eingebracht wird.

Damit alle Schokoladen vergleichbar bleiben, liegt der Endfettgehalt aller Proben bei 30,335 %. Um eine Schokolade mit der Kugelmühle herzustellen, ist es notwendig, Milchpulver zu verwenden, welches auf unter 1 % Restfeuchte getrocknet wurde, da während der Zerkleinerung in der Kugelmühle eine viel zu geringe Entfeuchtung stattfinden würde. Ein zu hoher Wassergehalt hätte somit einen zu großen Einfluss auf die Viskosität einer flüssigen Schokolade. Damit eine Vergleichbarkeit zwischen den Schokoladen aus Versuch 2 und 3 herrscht, die später in Versuch 5 miteinander gemischt werden, wird in der Rezeptur der Standardschokolade (Versuch 2) ebenfalls getrocknetes Milchpulver eingesetzt. Dadurch resultiert eine wesentlich verkürztere Conchierdauer im Vergleich zur Referenzprobe, bei der ungetrocknetes Milchpulver zur Anwendung kommt. Das Mischen (Versuch 5) erfolgt in Mischverhältnissen von 1:1, 2:1, 1:2. Jede hergestellte und gemischte Masse wird einer Bestimmung der Partikelgrößenverteilung unterzogen, sowie einer Ermittlung der Fließeigenschaften.

Des Weiteren werden Proben aus Versuch 3 und 4 nachgeschert. Nachgeschert wird mit einem Reflector der Firma Lipp, Typ R003 wie in Abbildung 7 (Seite 22) zu sehen. Die Vorgehensweise bei den einzelnen Versuchen wird in der nachfolgenden Abbildung 8 dargestellt.



Abbildung 7: Reflector vom Typ R003 der Firma Lipp Mischtechnik GmbH

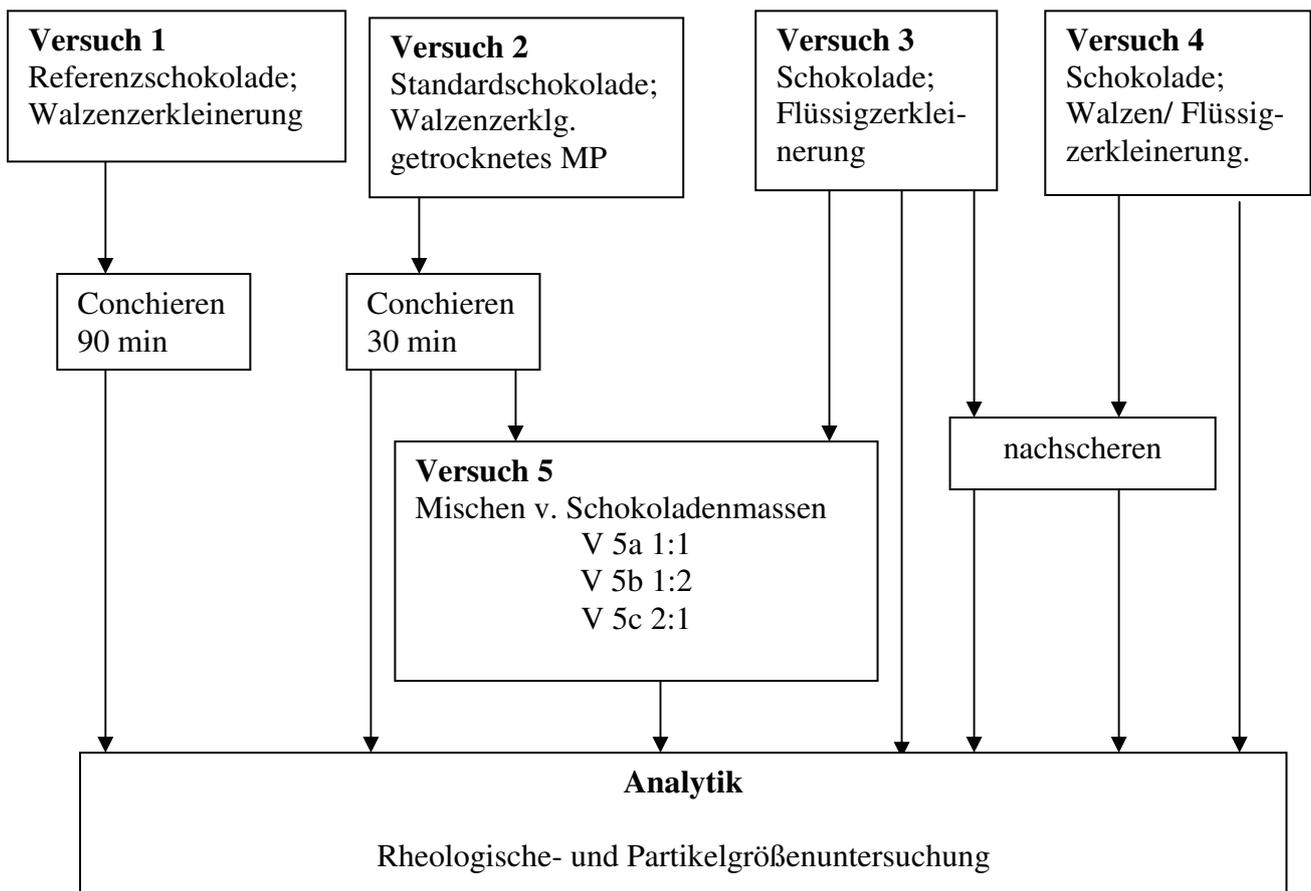


Abbildung 8: Fließbild zur Vorgehensweise der einzelnen Versuche

### 3.2 Rohstoffe und Rezeptur

Die Zutaten, welche für die Herstellung von Milkschokolade benötigt wurden, werden mit Angabe des jeweiligen Lieferanten in Tabelle 1 aufgelisteten.

Tabelle 1: Rohstoffliste

<b>Rohstoff</b>	<b>Lieferant</b>	<b>Sitz</b>
Zucker	Nordzucker AG	38100 Braunschweig, Deutschland
Kakaomasse	Kakao Verarbeitung Berlin	12309 Berlin, Deutschland
Kakaobutter	Hermann GmbH & CO KG	68159 Mannheim, Deutschland
Magermilchpulver	Lactoland GmbH	48249 Dülmen, Deutschland
Butterreinfett	Uelzena eG	29525 Uelzen, Deutschland
Lezithin	Lipoid GmbH	67065 Ludwigshafen, Deutschland

Für die Erstellung der Rezeptur wurde die allgemeine Rezeptur für Milkschokolade der Hochschule Neubrandenburg verwendet.

Tabelle 2: Allgemeine Rezeptur für Milkschokolade

<b>Zutaten</b>	<b>% Anteil Rezeptur</b>	<b>% Fett</b>	<b>% Fett im Mix</b>
Kakaomasse	13,00	55,00	7,15
Kakaobutter	17,600	100,00	17,60
Zucker	50,20	0,00	0,00
Butterreinfett	4,80	99,80	4,79
Magermilchpulver	13,70	1,00	0,14
Lezithin	0,70	94,00	0,66
<b>Gesamt</b>	100,00		30,335

Die Rezeptur, wie sie in Tabelle 2 zu sehen ist, wurde verwendet um die Referenzschokolade herzustellen. Alle anderen Schokoladen wurden mit einer Rezeptur hergestellt, bei der lediglich getrocknetes Magermilchpulver statt herkömmlichen Magermilchpulvers verwendet wurde. Die prozentualen Anteile der einzelnen Zutaten blieben gleich.

Um das getrocknete Milchpulver zu erhalten, wurde das Magermilchpulver über Nacht in einem Trockenschrank bei 80 °C getrocknet. Nach Bolenz et al. (2008) sollte der Restfeuchtegehalt unter 1 % liegen, da Milchpulver der Haupteinbringer von Wasser in die Schokolade ist. Dadurch wird einer schlechten Entfeuchtung bei der Flüssigzerkleinerung vorgebeugt, aber auch die Conchierdauer einer Walzenzerkleinerten Schokolade reduziert sich auf 30 Mi-

nuten. Der Feuchtigkeitsgehalt wurde mit dem Ohaus Feuchtigkeitsmessgerät ermittelt. Um die Vergleichbarkeit der Schokoladen zu ermöglichen, besitzen alle Schokoladen einen Fettgehalt von 30,335 %.

### 3.3 Versuchsdurchführung

In den folgenden Punkten wird die Umsetzung der Versuche genauer erläutert. Dabei geht Punkt 3.3.1 näher auf die Zerkleinerung mit dem Walzwerk und dem Conchiervorgang ein. In Punkt 3.3.2 wird die Zerkleinerung mit der Kugelmühle betrachtet.

#### 3.3.1. Zerkleinerung mit dem Walzwerk und Conchieren

Zur Durchführung der Versuche 1, 2 und 4 wird ein Dreiwalzwerk benötigt. Es handelt sich dabei um das Labordreiwalzwerk WDLH 300 der Firma F.B. Lehmann Maschinenfabrik GmbH. Dieses Walzwerk (s. Abb. 9) muss jedoch vor Start des Walzenganges temperiert sein. Dazu durchströmt 45 °C warmes Wasser den Innenmantel der Walzen. Ein vorwärmen ist notwendig, da ansonsten die Kakaobutter der vorher vorbereiteten Masse, beginnen würde auszukristallisieren. Des Weiteren müssen alle Anbauteile, wie z.B. Abschabmesser angebracht sein.



Abbildung 9: Dreiwalzwerk

Vor Start der Walzenzerkleinerung werden alle notwendigen Zutaten eingewogen und miteinander in einem Behältnis vermengt. Anschließend wird die Masse homogenisiert.

Das Potentiometer des Walzwerkes wird auf 8 eingestellt. Dies entspricht einer Frequenz von 40 Hz. Die gesamte herzustellende Masse durchläuft den Zerkleinerungsprozess 3-mal. Der Zerkleinerungsprozess teilt sich dabei auf in Vorwalzen, Feinwalzen und Feinstwalzen. Zu beachten ist jedoch, dass beim Versuch 4 nur das Vorwalzen und Feinwalzen auf dem Dreiwalzwerk durchgeführt wird. Für die Feinstzerkleinerung wird hier die Kugelmühle verwendet.

Für die Zerkleinerung der Masse werden am Walzwerk unterschiedliche Drücke eingestellt. Die Drücke variieren dabei von minimal 10 bar bis maximal 120 bar. Tabelle 3 zeigt die genauen Parameter während der Walzenzerkleinerung.

Tabelle 3: Parameter der Walzenzerkleinerung

	Druck Walze 1 [bar]	Druck Walze 3 [bar]	Frequenz [Hz]	Fettgehalt [%]
Vorwalzen	10	30	40	23,24
Feinwalzen	100	120	40	23,24
Feinstwalzen	100	120	40	26

Es werden nur die Drücke für Walze 1 und Walze 3 angegeben, da die mittlere Walze feststeht. Mit den angegebenen Drücken pressen sich Walze 1 und 3 an die mittlere an.

Die Walze wird bei einem Druck von 50 bar gestartet und dann auf den entsprechenden Druck eingestellt. Anschließend wird die zu zerkleinernde Masse Portionsweise in den ersten Walzenspalt gegeben. Es ist darauf zu achten, dass die Masse gleichmäßig über die gesamte Länge des Spaltes verteilt wird, um ein zügiges Arbeiten zu ermöglichen. Ebenso ist darauf zu achten, dass nicht zu viel Masse auf einmal in den Spalt gegeben wird, da die Walzen ansonsten stoppen würden. Der Motor, welcher die Walzen antreibt, schaltet aus Sicherheitsgründen ab, wenn der Spalt zwischen den Walzen zu groß wird.

Die vor Eingabe noch flüssige Masse wird aufgrund der Oberflächenvergrößerung während des Walzvorganges pulverförmig. Das Pulver wird nach verlassen des zweiten Walzenspaltes von der dritten Walze durch das festsitzende Abschabmesser abgetrennt, wie in Abbildung 10 zu sehen und mit weiterer Hilfe eines Schabers in einer Schüssel aufgefangen. Da ein verlustfreies Arbeiten nicht möglich ist, muss die Masse an gewalztem Pulver bestimmt werden. Dies ist erforderlich, um die neue benötigte Menge an Kakaobutter für die Auffettung zu er-

rechnen, die dem Pulver nach dem Feinwalzen zugegeben werden muss, um einen zwischenzeitlichen Fettgehalt von 26 % zu erhalten. Die Auffettung wurde nach folgender Formel vorgenommen:

$$m_{KaBu}^{(real)} = \frac{m_{Pulver}^{(real)}}{m_{Pulver}^{(ideal)}} * m_{KaBu}^{(ideal)}$$

ideal = vorher errechnete Masse bei 0 % Produktverlust, während des Walzenvorganges

real = ermittelte Masse durch den Produktverlust

Außerdem ist es notwendig die Masse des Pulvers nach dem Feinstwalzen nochmals zu bestimmen, um die Menge der letzten Zutaten, wie Kakaobutter und Lezithin, zu berechnen, die während des Conchierens zugegeben werden müssen. Nach dessen Zugabe besitzt die Schokolade einen Endfettgehalt von 30,335 %.

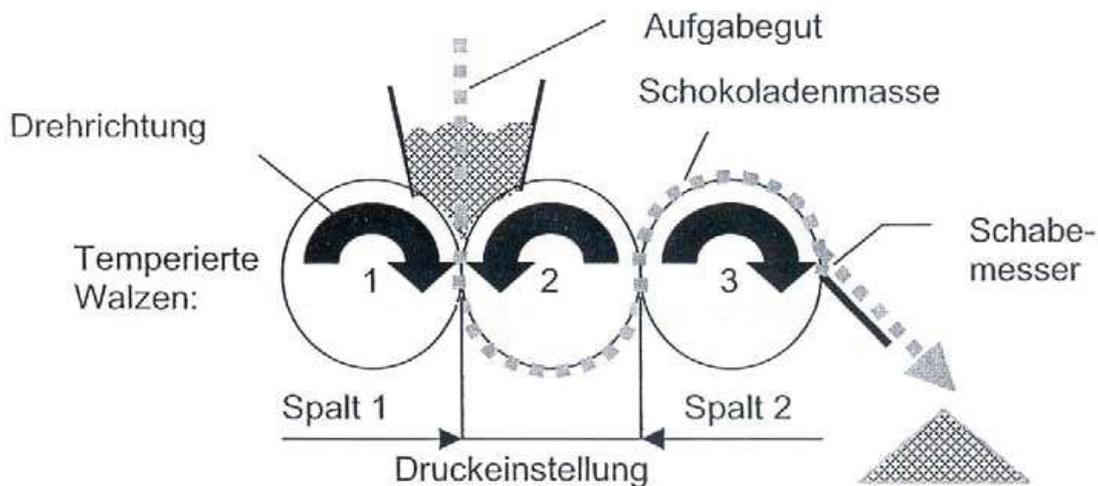


Abbildung 10: Schematische Darstellung der Zerkleinerung mit dem Dreiwalzwerk (Bolenz, 2008)

Für das Conchieren wurden 2 verschiedene Conchierschemata verwendet. Tabelle 4 zeigt das Schema für ein 90 Minuten langes conchieren, während Tabelle 5 das Conchieren für 30 Minuten zeigt.

Tabelle 4: 90 minütiges Conchierschema

Zeit [min]	Wassertemperatur [°C]	Drehzahl [U/min]	Deckelstellung	Ventilator	Zusätze/Bemerkungen
- 10	80	0	offen	aus	Conche befüllen
0	80	80	offen	an	---
10	80	120	offen	an	---
25	80	140	offen	an	Zugabe Kabu 1; Lez. 1
45	80	120	geschlossen	aus	---
60	80	140	geschlossen	aus	Zugabe Kabu 2
70	80 - 85	200	geschlossen	aus	Zugabe Lez. 2
75	80 - 85	200	geschlossen	aus	Ecken abkratzen
80	40	200	geschlossen	aus	Masse wird gekühlt
90	40	0	offen	aus	Conche leeren

Grund für die Anwendung zweier verschiedener Conchierschemata ist der, dass beim Conchieren der Referenzschokolade eine Trockenphase notwendig ist, da hier mit Magermilchpulver gearbeitet wird, welches einen Wassergehalt von etwa 5 % besitzt. Durch die lange Trockenphase wird somit mehr Zeit beansprucht. Beim Conchieren der Schokolade aus Versuch 2 wird jedoch getrocknetes Milchpulver mit einem Wassergehalt von weniger als 1 % verwendet. Dadurch entfällt die Trockenphase und es sind nur noch 30 Minuten zum conchieren notwendig.

Tabelle 5: 30 minütiges Conchierschema

Zeit [min]	Wassertemperatur [°C]	Drehzahl [U/min]	Deckelstellung	Ventilator	Zusätze/Bemerkungen
- 10	80	0	offen	aus	Conche befüllen
0	80	0	geschlossen	aus	Zugabe Lezithin 1
9	85	200	geschlossen	aus	Zugabe 1/3 Kakaobutter
16	82	200	geschlossen	aus	Zugabe 2/3 Kakaobutter
21	40	200	geschlossen	aus	Zugabe Lezithin 2
30	40	0	geschlossen	aus	Conche leeren

### 3.3.2 Zerkleinerung mit der Kugelmühle

Für weitere Zerkleinerungsversuche von Schokoladenmassen wird die Rührwerkskugelmühle der Firma LIPP Mischtechnik GmbH mit Sitz in Mannheim, Deutschland, vom Typ IMPACTOR<sup>®</sup> IMP5 verwendet. Neben der Kugelmühle (1) werden, wie Abbildung 11 zeigt, für den Versuchsstand noch weitere Geräte benötigt. Um die Leistung der Kugelmühle zu steuern wird eine externe Steuereinheit (2) verwendet. Dies ist ein Frequenzumwandler mit dem die Drehzahl des Motors der Kugelmühle gesteuert werden kann. Eine Exenterschneckenpumpe (3) wird genutzt, um die viskose Masse in den Reaktionsraum der Kugelmühle zu pumpen. Über eine Rohrverbindung wird die Masse in den Vorlaufbehälter der Pumpe zurückgeführt, um einen Kreislauf zu ermöglichen.

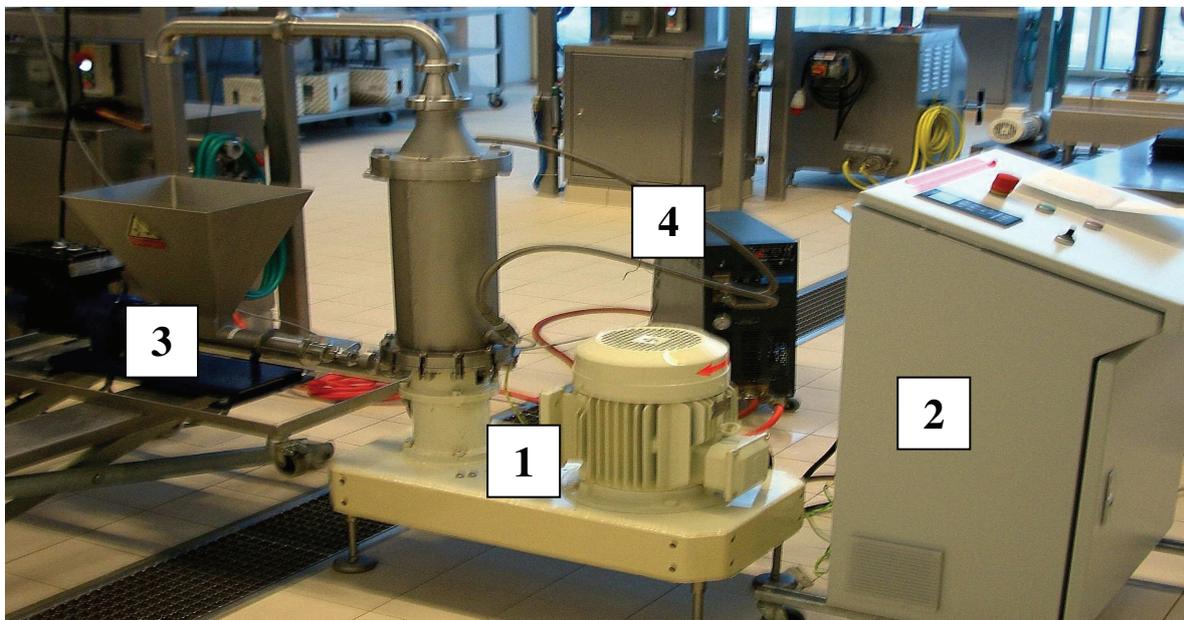


Abbildung 11: Versuchsstand Kugelmühle

Ein weiterer notwendiger Bestandteil des Versuchsstandes ist ein Thermostat (4), welches an den Doppelmantel der Kugelmühle, mit 1,5 l Fassungsvermögen, angeschlossen wird. Mit dem Thermostat soll eine genaue Temperierung der Schokoladenmasse innerhalb der Kugelmühle auf 50 °C ermöglicht werden. Die Temperierung soll verhindern, dass die Kakaobutter im Reaktionsraum auskristallisiert, welches ab Temperaturen von 36 °C passieren kann und somit die Maschine verstopfen würde. Des Weiteren soll mit Hilfe des Thermostaten die im Mahlraum auftretende Wärmeenergie entfernt werden, welche durch den Energieeintrag der Rührerlemente hervorgerufen wird. Es ist darauf zu achten, dass die Temperatur des Produktes nicht über 60 °C ansteigt, da die Laktose, welche im Milchpulver enthalten ist, den sogenann-

ten Glasübergang vollzieht. Dabei verändert sich die kristalline Struktur der Laktose und wird klebrig und gummiartig. Dies hätte einen negativen Einfluss auf die Struktur und den Geschmack des Endproduktes. (Bolenz et al. 2008)

Für den Zerkleinerungsvorgang werden Mahlkörperkugeln mit einem Durchmesser von 6 mm verwendet. Diese müssen während des Aufbaus der Kugelmühle in den 8 l fassenden Mahlraum gegeben werden. Insgesamt werden 15 kg dieser Stahlkugeln verwendet.

Damit der Zerkleinerungsversuch gestartet werden kann, wird die vorher vorbereitete Masse, in der sich bereits alle Zutaten laut Rezeptur befinden, in den Vorlaufbehälter der Exenterschneckenpumpe gegeben. Die Pumpenleistung wird während des gesamten Versuches bei 50 % gehalten. Dies entspricht einem Durchsatz von ca. 85,8 l/h wie Krüger (2009) herausgefunden hat. Für das Zuführen der Schokoladenmasse in die Kugelmühle wird über die externe Steuereinheit zunächst eine Frequenz von rund 6 Hz eingestellt. Nachdem die Schokoladenmasse die Kugelmühle einmal passiert hat und über die Rohrverbindung zurück in den Vorlaufbehälter zurück transportiert wurde, wodurch sich ein Kreislauf eingestellt hat, beginnt der eigentliche Zerkleinerungsversuch. Die Zeitmessung wird gestartet, ebenso wird die Frequenz der Anlage auf 25 Hz eingestellt. Durch die erhöhte Leistungsaufnahme der Kugelmühle entsteht nun mehr Wärmeenergie im Mahlraum, die abgeführt werden muss. Dazu wird der Thermostat auf zunächst 30 °C eingestellt. Mit Beginn der Zeitmessung wird in regelmäßigen Abständen die Produkttemperatur gemessen, welche während des gesamten Versuches bei 50 °C liegen sollte. Des Weiteren werden weitere Parameter wie Leistung, Stromstärke, Mühlenauslastung, Frequenz gemessen und dokumentiert. Die Partikelgröße wird zunächst mit einer Bügelmessschraube bestimmt.

Es ist darauf zu achten, dass die Schokoladenmasse im Vorlaufbehälter der Pumpe umgerührt werden muss, damit eine gleichmäßige Verteilung des Produktes erreichen wird. Dies soll verhindern, dass eventuell ein Teil der Masse die Kugelmühle nicht durchläuft und somit zu einer ungleichmäßig zerkleinerten Schokoladenmasse wird.

Ziel des Zerkleinerungsversuches ist es, einen  $x_{90}$  – Wert von etwa 28  $\mu\text{m}$  zu erreichen. Sobald mit der Bügelmessschraube Partikelgrößen von 21 – 23  $\mu\text{m}$  gemessen werden, wird eine kleine Probe entnommen und diese mit dem Laserbeugungsspektrometer analysiert, um die genaue Partikelgrößenverteilung zu ermitteln. Während die Analyse durchgeführt wird, sollte die Frequenz der Kugelmühle auf 6 Hz herunter geregelt werden, um eine zu starke Zerkleinerung zu vermeiden. Außerdem muss in dieser Zeit die Temperatur im Mahlraum über den Thermostaten hoch geregelt werden. Wurde mit dem Laserbeugungsspektrometer der gewünschte  $x_{90}$  – Wert ermittelt, so kann die Schokoladenmasse abgenommen und in einem

Behälter in den Klimaraum bei 50 °C gelagert werden. Andernfalls muss die Zerkleinerung der Schokoladenmasse bis zum Erreichen der gewünschten Partikelgröße fortgesetzt werden. Nach dem Beenden des Zerkleinerungsversuches folgt die Reinigung der Anlage. Dazu wird die Kugelmühle zunächst mit gebrauchtem Pflanzenöl durchspült, um die in der Mühle verbliebende Schokolade heraus zu drücken. Bei einer Frequenz von ca. 6 Hz wird verhindert, dass sich eine zu starke Mischphase bilden kann. Dies erleichtert die nachfolgende Durchspülung mit heißem Wasser. Anschließend wird die Kugelmühle zerlegt und jedes Bauelement des Gerätes wird gesäubert.

### **3.3.3 Mischen von Schokoladenmassen**

Das Ziel des Mischens von Schokoladenmassen ist es, zu untersuchen, in wie weit eine bimodale Partikelgrößenverteilung, und daraus resultierenden rheologischen Eigenschaften, möglich ist, wenn man Schokolade aus konventioneller Herstellung mit einer Schokolade aus alternativer Herstellung vermischt. Für das Mischen werden 3 unterschiedliche Mischverhältnisse gewählt, 1:1; 2:1; 1:2. Dafür werden die in den Versuchen 2 und 3 hergestellten Schokoladen verwendet. Die entstandenen Mischungen werden mit dem Reflector bei 6000 U/min 3-mal nachgeschert. Dies soll eine intensivere Homogenisierung der Mischung und der Partikel ermöglichen. Anschließend erfolgt eine Bestimmung der Partikelgrößenverteilung und der Fließeigenschaften.

### **3.4 Analytische Methoden**

Im folgenden Teil dieser Arbeit werden die zur Anwendung kommenden analytischen Methoden genauer erläutert. Für die schnelle Bestimmung der Partikelgrößen, während des Zerkleinerungsprozesses in der Rührwerkskugelmühle kommt die die Bügelmessschraube zum Einsatz. Die genauere Bestimmung der Partikelgrößen und deren Verteilung in der Schokolade erfolgt mit dem Laserbeugungsspektrometer. Die anschließende Untersuchung der Fließeigenschaften der Schokolade erfolgt mit dem Rotationsrheometer.

### 3.4.1 Partikelgrößenbestimmung mit Bügelmessschraube und Laserbeugungsspektrometer

Für die Bestimmung der Partikelgröße während des Zerkleinerungsprozesses kommt wie bereits erwähnt die Bügelmessschraube der Firma Vogel zur Anwendung (s. Abb. 12). Mit einem Messbereich von 0 bis 25 mm und einer Messgenauigkeit von 1  $\mu\text{m}$  erlaubt sie eine schnelle Kontrolle der Partikelgröße und somit den Fortgang der Zerkleinerung zu überwachen. Zur Partikelgrößenbestimmung wird etwas Probe auf die Grundplatte gegeben und die Spindel dagegen gedreht. Die Ungenauigkeit dieses Messinstrumentes liegt jedoch darin, dass nur die größten Partikel erfasst werden. Mit einem  $\times 90$  – Wert von 28  $\mu\text{m}$  kann etwa dann gerechnet werden, wenn mit der Messschraube einen Partikelgröße von etwa 21 - 22  $\mu\text{m}$  gemessen wird.



Abbildung 12: Bügelmessschraube

Für eine genauere Bestimmung der Partikelgröße und der Partikelverteilung wird das Laserbeugungsspektrometer der Firma Sympatec verwendet (s. Abb. 13). Mit diesem Gerät können quantitative und qualitative Aussagen über die unterschiedlichen Partikelgrößen getroffen werden. Die Daten werden mit dem computerunterstützten Programm Helos ausgewertet.

Das Prinzip der Messung beruht darauf, dass jeder Partikel Licht streut, wenn es sich in einem Laserstrahl befindet. Der dazu notwendige Laserstrahl wird von einem Helium-Neon-Laser erzeugt und von einem Filter zu einem parallelen Analysenstrahl geformt. Die Partikel streuen den Analysenstrahl je nach Partikelgröße unterschiedlich stark. Ein Detektor nimmt das gestreute Licht auf und leitet die gemessenen Daten an einen Receiver weiter, wo die Partikelgrößenverteilung anschließend berechnet wird.



Abbildung 13: Laserbeugungsspektrometer

Das Ergebnis wird als Volumenverteilung angegeben. Die Methode stellt alle Partikel als Kugeln dar, da dies jedoch nicht auf alle Partikel zutrifft, stellen sich kleine aber tolerierbare Fehler ein. (Bolenz Vorlesungsskript; 2008)

In Abbildung 14 wird der schematische Aufbau eines Laserbeugungsspektrometers gezeigt.

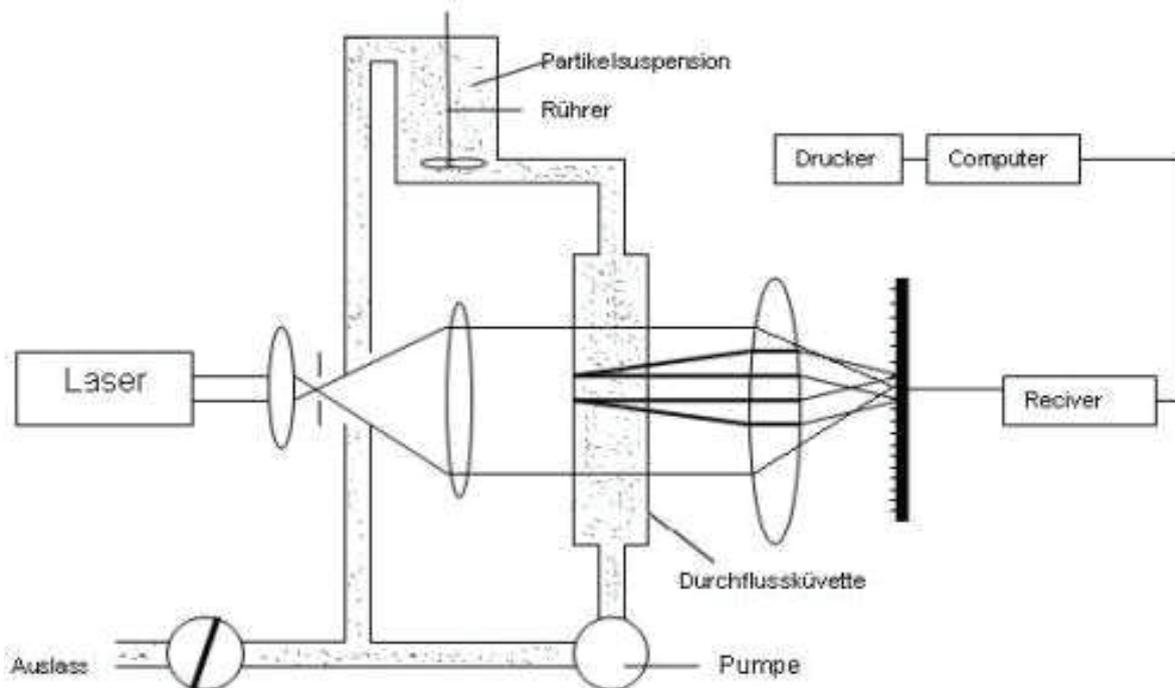


Abbildung 14: Schematische Darstellung des Messprinzips eines Laserbeugungsspektrometers (Kleinert, 1997)

## Durchführung einer Messung mit dem Laserbeugungsspektrometer

Etwa 2 g einer aufgeschmolzenen Schokoladenprobe, welche mit 50 °C aus dem Klimaschrank kommt, wird mit 50 ml und ebenfalls 50 °C warmes Pflanzenöl suspendiert. Anschließend wird die Probe durchmischt, bis keine Klumpen mehr zu erkennen sind. Die Probe wird nun auf 2 Reagenzgläser verteilt, zwecks späterer Doppelbestimmung. Die Reagenzgläser werden verschlossen, geschüttelt und für 15 min bei 35 °C in ein Ultraschallbad gestellt. Dies soll eventuelle noch vorhandene Agglomerate auftrennen und eine gleichmäßige Verteilung der Partikel sicherstellen. Die Probenzugabe in den mit Pflanzenöl gefüllten Vorratsbehälter erfolgt tröpfchenweise. Hier arbeitet ein Rührwerk kontinuierlich, welches ebenfalls für eine gleichmäßige Verteilung sorgen soll. Bei der Probenzugabe ist darauf zu achten, dass die optische Konzentration, welche vom Programm Helos angegeben wird, im Bereich 18 bis 25 % liegt. Die Messung kann nun gestartet werden. Dabei führt das Programm nochmals eine Ultraschallbehandlung von 30 Sekunden durch. Danach erfolgt die Ermittlung der Partikelgröße und der Partikelgrößenverteilung, mit jeweils 3 Bestimmungen. Die Auswertung erfolgt mit der Angabe von  $x$  – Werten. Beispiele dafür sind unter anderem  $x_{10}$  -,  $x_{50}$  - oder  $x_{90}$  – Werte (s. Punkt 2.4.1 S.14). Da eine Doppelbestimmung durchgeführt wird, ist es notwendig, Mittelwert und Standardabweichung zu ermitteln. Nach jeder Messung wird das System gründlich mit reinem Pflanzenöl gespült und wieder aufgefüllt. Vor jeder neuen Messung wird eine Referenzmessung durchgeführt, um das Laserbeugungsspektrometer zu kalibrieren.

### **3.4.2 Bestimmung der rheologischen Eigenschaften**

Die Untersuchung erfolgt mit einem schergefällegesteuerten Rotationsrheometer Rheolab MC 100 der Firma Physica. Das komplette Messsystem setzt sich neben dem Rheometer (s. Abb.15), noch aus dem Temperiergerät VT 2 und einem computerunterstützten Steuer- und Auswertprogramm (Physica US 200) zusammen. Als Messsystem wird die koaxiale Zylindermesseinrichtung Z3 nach DIN 53019/ISO3219 eingesetzt. Das System besteht aus einem Motor (Index 1 in Abbildung 15). Eine Messeinrichtung (3) ist über eine Achse (2) mit diesem verbunden.



Abbildung 15: Rotationsrheometer der Firma Physica

Die Messeinrichtung taucht zur Messung in die zu untersuchende Probe (6), welche vorher in den herausnehmbaren Innenzylinder (4) gegeben wird und dieser anschließend in den temperierbaren Außenzylinder (5) zurück gestellt wird. Der Außenzylinder ist an den Flüssigkeitskreislauf des Temperiergerätes integriert und kann somit auf die geforderte Temperatur erwärmt bzw. gekühlt werden.

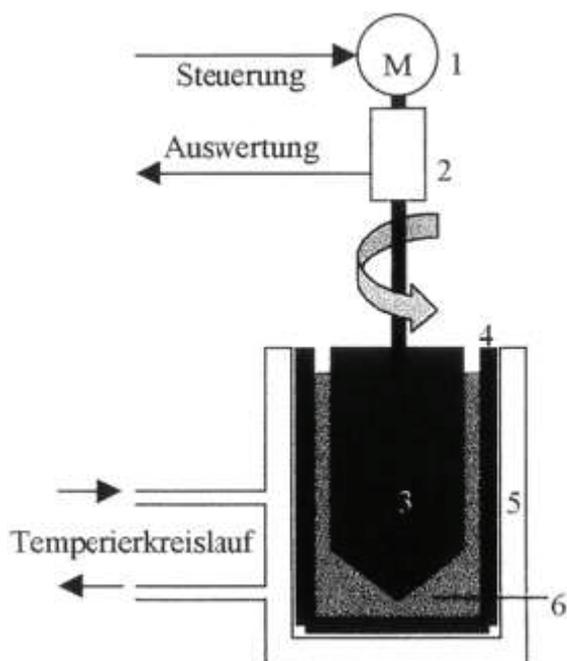


Abbildung 16: Aufbau eines Rotationsrheometers

Vom Steuerprogramm wird dem Motor die entsprechende Scherrate vorgegeben. Die Scherrate ist ein Geschwindigkeitsgefälle, welches sich aus der Relativgeschwindigkeit einer Fläche, hier die Messeinrichtung, in Vergleich zu einer benachbarten Fläche, hier Innenzylinder, und dem Abstand zwischen beiden Flächen berechnet.

Die Kraft des Motors wird über die Achse in Drehmomente umgesetzt. Der Widerstand, den die Probe im Messsystem dem wirksamen Drehmoment entgegenwirkt, wird an der Achse als Schubspannung gemessen. Die Software wertet die erhaltenen Messungen aus und berechnet aus den Fließkurven die Fließgrenze und die unendliche Viskosität nach unterschiedlichen Modellen. Bei diesen Modellen handelt es sich einmal um das Modell nach Casson, welches in der Süßwarenindustrie am weitesten verbreitet ist. Beim zweiten Modell handelt es sich um das von Windhab, welches von der IOCCC empfohlen wird. Das dritte Modell ist das nach Tscheuschner, welches speziell für Schokolade entwickelt wurde. Da dieses Modell aber oftmals die für die Auswertung benötigte Fließgrenze nicht anzeigt, wird es nicht weiter berücksichtigt.

Für die Auswertung wird das Modell von Casson verwendet. Sie ist folgendermaßen definiert:

$$\sqrt{\tau} = \sqrt{\eta_c} + \sqrt{\gamma} + \sqrt{\tau_{0C}}$$

$\tau$  = Schubspannung  
 $\eta_c$  = Casson - Viskosität (= Konstante)  
 $\gamma$  = Scherrate  
 $\tau_{0C}$  = Casson - Fließgrenze

Das Modell nach Windhab wird alternativ verwendet und wie folgt berechnet

$$\tau = \tau_0 + \eta_\infty \cdot \dot{\gamma} + (\tau_1 - \tau_0) \left(1 - \exp\left\{\frac{-\dot{\gamma}}{\dot{\gamma}^*}\right\}\right)$$

mit  $\dot{\gamma}^* = \dot{\gamma} \left[ \tau^* = \tau_0 + (\tau_1 - \tau_0) \left(1 - \frac{1}{e}\right) \right]$

$\dot{\gamma}$  = Schergeschwindigkeit  
 $\dot{\gamma}^*$  = charakteristische Schergeschwindigkeit  
 $\tau$  = Fließgrenze  
 $\tau_0$  = reale Fließgrenze  
 $\tau_1$  = lineare Fließgrenze  
 $\eta_\infty$  = Gleichgewichtviskosität

Die Messung beginnt mit einem Vorscheren um eine gleichmäßige Temperaturverteilung innerhalb der Probe zu ermöglichen. Dann erfolgen 6 weitere Scherphasen in denen Messwerte aufgenommen werden. Die ersten 3 Phasen werden bei konstanten Scherraten von  $5 \text{ s}^{-1}$ ,  $20 \text{ s}^{-1}$  und  $40 \text{ s}^{-1}$  durchgeführt, wobei jeweils 10 Messwerte aufgenommen werden. Als viertes folgt eine Scherphase mit einer hohen Scherrate von  $60 \text{ s}^{-1}$ , in der 30 Messwerte aufgenommen werden. Dann folgen zwei Abschnitte (150 und 25 Messwerte) mit sinkender Scherrate von  $60 \text{ s}^{-1}$  bis auf  $3 \text{ s}^{-1}$  und von  $3 \text{ s}^{-1}$  bis auf  $1 \text{ s}^{-1}$ . Aus den Werten dieser beiden Abschnitte werden die Diagramme für die Fließkurven erstellt. Aus den Werten der letzten beiden Abschnitte werden nach den verschiedenen Modellen die Viskosität und die Fließgrenze von der Software berechnet.

Die Durchführung der Messungen kann wie folgt beschrieben werden:

Die Proben, kommen mit ca.  $50 \text{ °C}$  aus dem Klimaschrank. Das Temperiergerät wird auf  $40,5 \text{ C}$  eingestellt. Die Schokoladenschmelzmassen werden mit einem Löffel kurz durchgerührt um sie zu homogenisieren und bis zur Markierung in den Innenzylinder gefüllt. Der Innenzylinder wird nun in den temperierten Außenzylinder gestellt wird. Die Messeinrichtung wird in das Gerät eingesetzt und der Messschlitten fährt hinunter bis die Messeinrichtung vollständig in die Probe eingetaucht ist. Die Messung wird jetzt über die Software gestartet. Von jeder der zu untersuchenden Proben wird eine Doppelbestimmung durchgeführt und die Mittelwerte berechnet, aus denen dann die Diagramme (Fließkurven) bzw. Tabellen (Fließgrenze und unendliche Viskosität) für die Auswertung erstellt werden.

## 4 Ergebnisse und Auswertung

Im nun folgenden Abschnitt erfolgt die Auswertung der Versuche. Dabei werden vor allem die Partikelgrößenverteilung und die rheologischen Eigenschaften genauer betrachtet

### 4.1 Versuch 1: Referenzschokolade

Der Versuch 1 beinhaltet die Herstellung einer Referenzschokolade. Sie wurde nach dem konventionellen Zerkleinerungsverfahren mit dem Dreiwalzwerk, bei 10/30 bar vorgewalzt, sowie 100/120 fein- und feinstgewalzt. Anschließend 90 Minuten lang conchiert (s. Tabelle 4; S. 26). Aus der Abbildung 17 und Tabelle 6 lassen sich die Daten der Partikelgrößenverteilung (PSD) entnehmen.

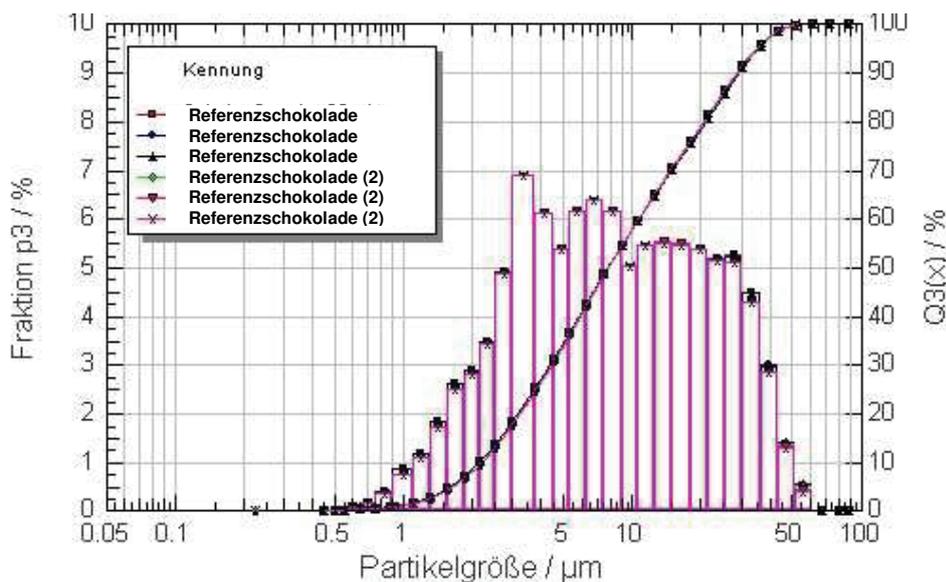


Abbildung 17: PSD der Referenzschokolade

Wie in Abbildung 17 zu sehen, sind die Partikel in der Schokolade bimodal verteilt. Der Feinanteil, also die Partikel mit Größen kleiner gleich 8 µm liegt bei 50 %. Laut Farris (1968) liegt die optimale Verteilung bei etwa 37 %. Somit wird deutlich das hier ein zu großer Feinanteil vorhanden ist. Der vorhandene Grobanteil reicht nicht aus um den ganzen vorhandenen Feinanteil zwischen den großen Partikeln zu lagern, und so optimale Fließeigenschaften zu erhalten. Mit einem  $x_{90}$  Wert von 29,56 µm wurde zwar nicht der angestrebte Wert von 28 µm erreicht, jedoch ist die Abweichung klein.

Tabelle 6: Daten zur Charakterisierung der Referenzschokolade

Messwerte	Mittelwert	Stabw.
x10 [ $\mu\text{m}$ ]	2,20	0,03
x50 [ $\mu\text{m}$ ]	7,91	0,03
x90 [ $\mu\text{m}$ ]	29,56	0,26
x99 [ $\mu\text{m}$ ]	48,28	0,42
Spez. Oberfl. [ $\text{m}^2/\text{cm}^3$ ]	1,18	0,01
Span $((X90-X10)/X50)$	3,46	
Rel. Breite $(X90/X10)$	13,43	

Legende: Stabw. = Standardabweichung

#### 4.2 Versuch 2: Standardschokolade

Bei der Schokolade aus Versuch 2, handelt es sich ebenfalls um eine Schokolade, die mit dem Dreiwalzwerk, zerkleinert wurde. Ebenfalls bei 10/30 bar vorgewalzt und 100/120 bar fein- und feinstgewalzt. Aufgrund des vorher getrockneten Milchpulvers wurde nur 30 Minuten lang conchiert (s. Tabelle 5 S. 27). Diese Schokolade wird für den Versuch 5, Mischen von Schokoladen, benötigt.

Vergleicht man nun die Referenzschokolade mit der aus Versuch 2 so zeigt sich, dass wie in Abbildung 18 zu sehen, ebenfalls eine bimodale Verteilung der Partikel eingestellt hat. Auch liegt der Feinanteil wie zuvor bei etwa 50 %. Somit ist hier nicht mit optimalen Fließeigenschaften zu rechnen, da nicht alles Feingut zwischen den großen Partikeln gelagert werden kann, wo sie dann als „Schmiermittel“ den Fließvorgang unterstützen würden.

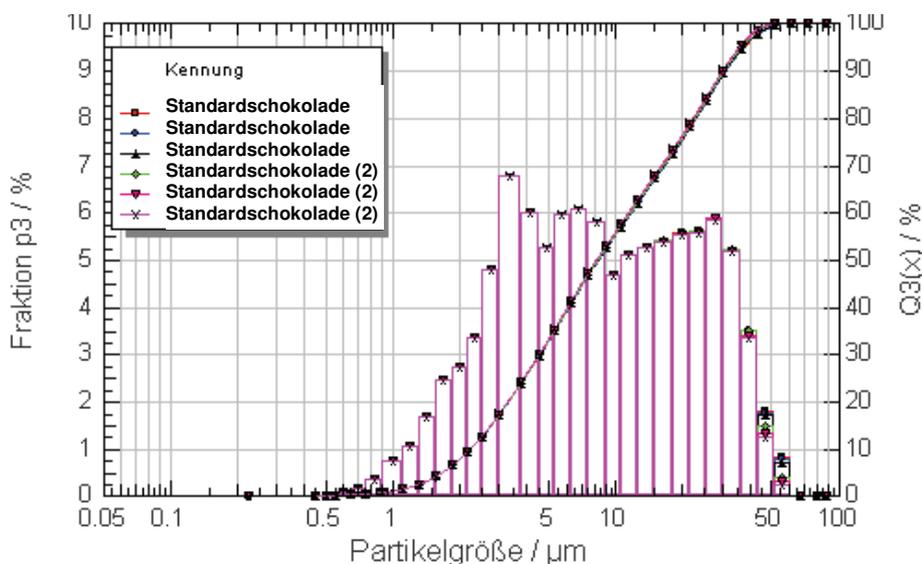


Abbildung 18: PSD der Standardschokolade aus Versuch 2

In diesem Versuch wurden die angestrebten 28  $\mu\text{m}$  auch nicht erreicht. Mit einem x90 – Wert von 31,19  $\mu\text{m}$  ist diese Schokolade deutlich gröber als die Referenzschokolade, wie in Tabelle 7 zu sehen. Die Differenz der x90 – Werte aus Tabelle 6 und 7 beträgt 1,63  $\mu\text{m}$ .

Tabelle 7: Daten zur Charakterisierung Schokolade aus Versuch 2

Messwerte	Mittelwert	Stabw.
x10 [ $\mu\text{m}$ ]	2,26	0,01
x50 [ $\mu\text{m}$ ]	8,39	0,09
x90 [ $\mu\text{m}$ ]	31,19	0,56
x99 [ $\mu\text{m}$ ]	48,72	1,80
Spez. Oberfl. [ $\text{m}^2/\text{cm}^3$ ]	1,14	0,01
Span $((X90-X10)/X50)$	3,45	
Rel. Breite $(X90/X10)$	13,82	

#### 4.3 Versuch 3: Schokolade aus der Flüssigzerkleinerung

Mit der Herstellung einer Schokolade nach dem alternativen Zerkleinerungsverfahren mit einer Kugelmühle, wie in Versuch 3 erfolgt, wird die zweite Schokolade hergestellt, die für die Mischversuche benötigt wird. Der Zerkleinerungsversuch hat bei einer Frequenz von 25 Hz 55 Minuten benötigt. Dabei wurde eine durchschnittliche Leistungsaufnahme von 2,24 kW gemessen. Der genaue Versuchsverlauf ist in Tabelle a im Anhang aufgeführt.

Bei der Bestimmung der Partikelgrößenverteilung, wie Abbildung 19 zeigt, ist ein deutlich steilerer Kurvenverlauf zu erkennen und deutet auf eine unimodale Partikelverteilung hin. Aufgrund dessen ist eine Zwischenlagerung von genügend feinen Partikeln zwischen den groben Partikeln nicht möglich. Schlechtere Fließeigenschaften im Vergleich zu konventionell zerkleinerten Schokoladen sind zu erwarten.

Es konnte mit einem x90 – Wert von 29,8  $\mu\text{m}$  die Zielvorgabe fast erreicht werden. Außerdem wurde ein Anteil von rund 42 % an Partikeln, die kleiner gleich 8  $\mu\text{m}$  sind, erzielt. Damit liegt diese Schokolade deutlich dichter an der von Farris gegebenen Empfehlung für eine optimale Verteilung von Grob- und Feinanteil. Jedoch empfiehlt Farris auch, dass die großen Partikel etwa 7-mal so groß sein müssen wie die kleinen Partikel.

Würde man für diesen Versuch Mahlkörper mit einem kleineren Durchmesser als 6 mm verwenden, so wäre der Feingutanteil größer ausgefallen, wie Krüger (2009) und Heiland (2009) in ihren Arbeiten herausgefunden haben.

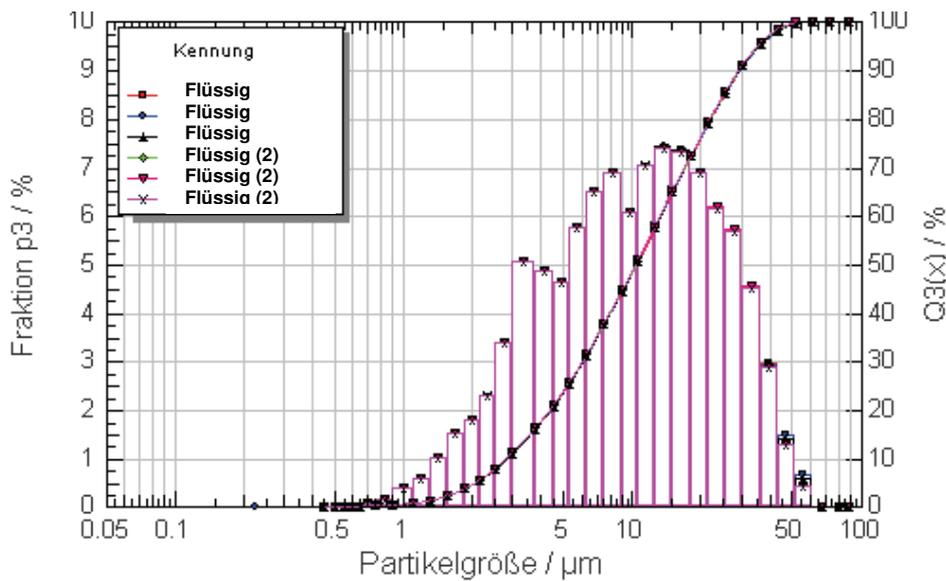


Abbildung 19: PSD der Kugelmühlen Standardschokolade

Die spezifische Oberfläche liegt bei  $0,92 \text{ m}^2/\text{cm}^3$  (s. Tabelle 8). Eine kleine spezifische Oberfläche, welche auf den geringeren Feinanteil zurückzuführen ist, bedeutet, dass zur Umhüllung der Partikel weniger Kakaobutter benötigt wird, die dann für den Fließvorgang zur Verfügung steht. Der Tabelle 8 ist ebenfalls zu entnehmen, dass der Span 2,59 beträgt. Damit ist dieser im Vergleich zur Referenzschokolade um 0,87 kleiner. Der Span gibt an wie breit die Verteilung der Partikel in einer Probe ist und kann Aufschluss darüber geben, wie gut die Fließeigenschaften der betreffenden Schokolade sind. Ein großer Span begünstigt somit die Fließeigenschaften einer Schokolade.

Tabelle 8: Daten zur Charakterisierung der Kugelmühlen Standardschokolade

Messwerte	Mittelwert	Stabw.
x10 [ $\mu\text{m}$ ]	2,87	0,02
x50 [ $\mu\text{m}$ ]	10,39	0,05
x90 [ $\mu\text{m}$ ]	29,80	0,18
x99 [ $\mu\text{m}$ ]	48,52	0,93
Spez. Oberfl. [ $\text{m}^2/\text{cm}^3$ ]	0,92	0,00
Span $((X90-X10)/X50)$	2,59	
Rel. Breite $(X90/X10)$	10,40	

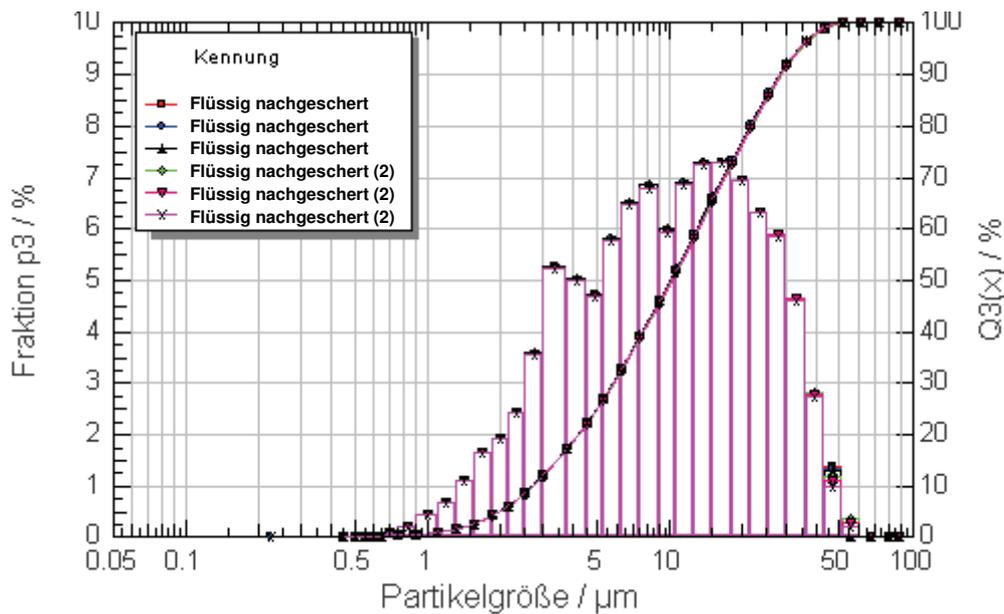


Abbildung 20: PSD der nachgescherten Kugelmühlen Standardschokolade

Um verbesserte Fließeigenschaften zu erhalten, wird die Schokolade nachgeschert. Hintergrund für den Einsatz ist das Erreichen einer Abrundung der Partikel und die Schaffung einer verbesserten Packungsdichte der Partikel, was sich somit auch auf das PSD auswirkt. Die Abbildung 20 zeigt das PSD der nachgescherten Standardschokolade aus der Kugelmühlenerkleinerung. Es zeigt sich eine kleine Veränderung in der Partikelverteilung. Der Feingutanteil beträgt hier 41 % und der Tabelle 9 ist ein  $x_{90}$  – Wert von 29,14  $\mu\text{m}$  zu entnehmen. Die Nachscherung bewirkt also neben einer besseren Packungsdichte auch eine Verkleinerung der Partikelgrößen. Durch die Verkleinerung bzw. Abrundung der Partikel ist die spezifische Oberfläche auf 0,95  $\text{m}^2/\text{cm}^3$  gestiegen.

Tabelle 9: Daten zur Charakterisierung der nachgescherten Kugelmühlen Standardschokolade

Messwerte	Mittelwert	Stabw.
$x_{10}$ [ $\mu\text{m}$ ]	2,76	0,01
$x_{50}$ [ $\mu\text{m}$ ]	10,15	0,08
$x_{90}$ [ $\mu\text{m}$ ]	29,14	0,25
$x_{99}$ [ $\mu\text{m}$ ]	45,56	0,79
Spez. Oberfl. [ $\text{m}^2/\text{cm}^3$ ]	0,95	0,00
Span $((X_{90}-X_{10})/X_{50})$	2,60	
Rel. Breite $(X_{90}/X_{10})$	10,56	

Es wurde zwar eine geringfügige Verbesserung bezüglich der Packungsdichte erzielt, aber dennoch ist die unimodale Partikelgrößenverteilung vorherrschend. Daher werden, ebenfalls keine besseren Fließeigenschaften, im Vergleich zur Referenzprobe, erwartet.

#### 4.4 Versuch 4: Kombination Walzen/Flüssigzerkleinerung

Mit der im Versuch 4 hergestellten Schokolade sollte untersucht werden, wie sich die Kombination aus vorgeschalteter Walzenzerkleinerung (10/30 sowie 100/120 bar) und anschließender Feinstzerkleinerung mit der Kugelmühle auf die Partikelgrößenverteilung und die Rheologie auswirkt. Da mit der Kugelmühle nur die Feinstzerkleinerung durchgeführt wurde, war der Versuch bereits nach 30 Minuten beendet. Hierbei wurde bei einer Frequenz von 25 Hz eine Leistung von ca. 2,21 kW aufgenommen. Der Versuchablauf zur Feinstzerkleinerung kann in der Tabelle b im Anhang eingesehen werden. Aus der Tabelle 10 ist zu entnehmen, dass hier ein x90 – Wert von 27,59  $\mu\text{m}$  erreicht wurde.

Tabelle 10: Daten zur Charakterisierung der Walzen/Kugelmühlen Schokolade (Versuch 4)

Messwerte	Mittelwert	Stabw.
x10 [ $\mu\text{m}$ ]	2,41	0,01
x50 [ $\mu\text{m}$ ]	8,52	0,04
x90 [ $\mu\text{m}$ ]	27,59	0,14
x99 [ $\mu\text{m}$ ]	44,00	0,59
Spez. Oberfl. [ $\text{m}^2/\text{cm}^3$ ]	1,09	0,00
Span ((X90-X10)/X50)	2,96	
Rel. Breite (X90/X10)	11,47	

Damit befindet sie sich wie die Referenzprobe dicht im Bereich der angestrebten 28  $\mu\text{m}$ . Bei näherer Betrachtung der Abbildung 21 ist eine leichte Bimodalität zu erkennen. Der eingebrachte Feinanteil durch die Vorzerkleinerung auf der Walze und der erhöhte Grobanteil, welcher bei der Zerkleinerung mit der Kugelmühle entsteht, sind für diese Erscheinung verantwortlich. Die Mahlkörper der Kugelmühle haben die ausgeprägte Bimodalität, die bei einer reinen Walzenzerkleinerung entsteht, reduziert. Auch liegt der Feinanteil von kleiner gleich 8  $\mu\text{m}$  mit ca. 48 % deutlich zu hoch, um eine ausgeglichene Zwischenlagerung der kleinen Partikel zu ermöglichen. Ebenso wie die Schokolade der Flüssigzerkleinerung, so wird auch die Schokolade aus Versuch 4 nachgeschert.

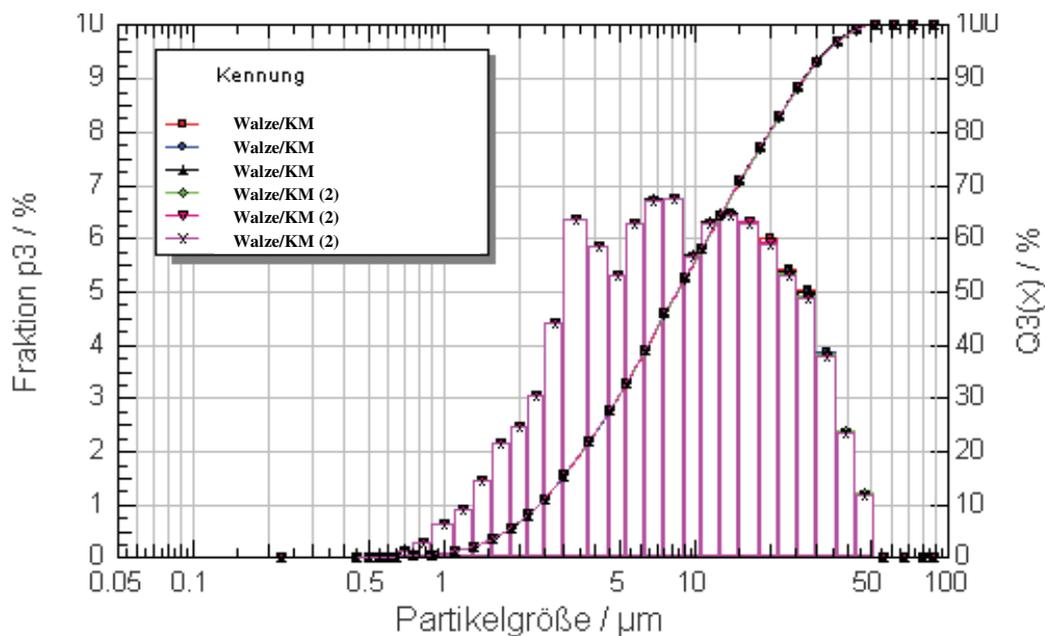


Abbildung 21: PSD der Schokolade der Walzen – Kugelmühlenkombination  
(KM = Kugelmühle)

Tabelle 11 zeigt, dass sich durch das Nachscheren der  $x_{90}$  – Wert von ehemals  $27,59 \mu\text{m}$  auf  $26,47 \mu\text{m}$  verändert hat. Dies dürfte sich auf die Fließgrenze auswirken, da mit steigender Anzahl an kleinen Partikeln die Berührungspunkte unter den Partikeln zunehmen, und somit mehr Kraft benötigt wird, um die Schokolade zum Fließen zu bringen.

Ebenfalls zu erkennen ist, dass die spezifische Oberfläche geringfügig gestiegen ist. Da das Nachscheren bei  $6000 \text{ U/min}$  erfolgt, wird durch die Abrundung der Partikel bei dieser Umdrehungszahl die Oberfläche geringfügig vergrößert. Im Hinblick auf die Partikel, die kleiner gleich  $8 \mu\text{m}$  sind, hat sich keine Veränderung ergeben. Der entsprechende Anteil liegt nach wie vor bei ca.  $48 \%$ , wie in Abbildung 22 zu erkennen ist.

Tabelle 11: Daten zur Charakterisierung der nachgescherten Schokolade der Walzen - Kugelmühlenkombination

Messwerte	Mittelwert	Stabw.
$x_{10} [\mu\text{m}]$	2,38	0,01
$x_{50} [\mu\text{m}]$	8,38	0,04
$x_{90} [\mu\text{m}]$	26,47	0,15
$x_{99} [\mu\text{m}]$	42,30	0,22
Spez. Oberfl. [ $\text{m}^2/\text{cm}^3$ ]	1,11	0,00
Span $((X_{90}-X_{10})/X_{50})$	2,87	
Rel. Breite $(X_{90}/X_{10})$	11,14	

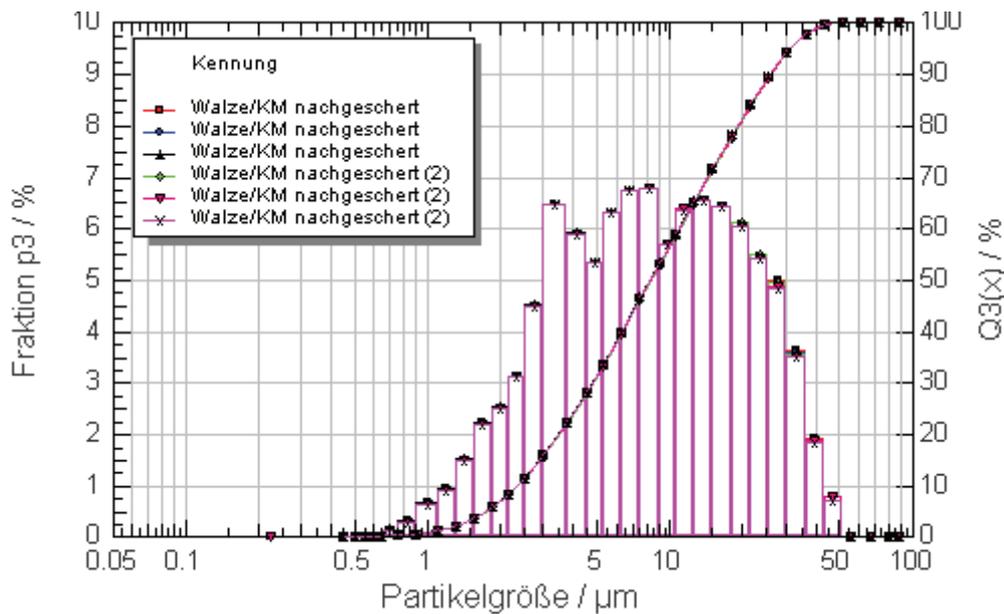


Abbildung 22: PSD der nachgescherten Schokolade der Walzen – Kugelmühlenskombination (KM = Kugelmühle)

#### 4.5 Versuch 5: Partikelgrößenverteilung der Mischversuche

Für die Mischversuche wurden Massen aus der konventionellen Walzenzerkleinerung (Versuch 2) und aus der alternativen Flüssigzerkleinerung (Versuch 3) mit der Rührwerkskugelmühle miteinander vermengt. Durch das Mischen soll eine Schokolade erhalten werden, welche eine annähernde bimodale Partikelgrößenverteilung besitzt, wodurch verbesserte Fließeigenschaften im Vergleich zu einer reinen Kugelmühlenschokolade resultieren sollen. Der Mischversuch (Versuch 5) lässt sich in drei Teilversuche gliedern. In diesen Teilversuchen (5a; 5b; 5c) kamen unterschiedliche Mischverhältnisse zur Anwendung.

##### 4.5.1 Versuch 5a

Im Versuch 5a lag das erste Mischverhältnis bei 1 zu 1. In Tabelle 12 sind die entsprechenden Daten zu sehen. Daraus kann entnommen werden, dass hier ein  $x_{90}$  – Wert von  $29,92 \mu\text{m}$  erreicht wurde und nahe am Wert der Referenzprobe liegt. Durch die Mischung konnte eine annähernd bimodale Verteilung erzielt werden, wie in Abbildung 23 zu erkennen ist. Der Wert des Feingutanteiles alle Partikel kleiner gleich  $8 \mu\text{m}$  liegt bei ca. 45 %.

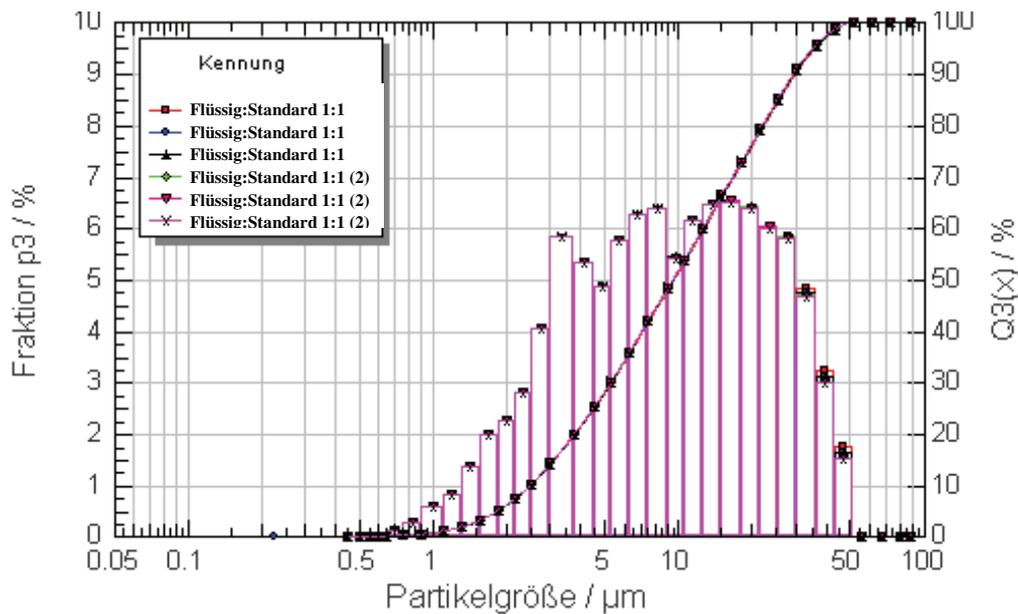


Abbildung 23: PSD der gemischten Schokolade im Verhältnis 1:1

Damit zeigt sich zunächst einmal, dass durch Hinzufügen der Schokolade der Flüssigzerkleinerung der Feingutanteil gesenkt werden konnte. Im Vergleich dazu stehen die 50 % Feingutanteil der Referenzprobe. Bei genauerer Betrachtung der Daten fällt auf, dass die spezifische Oberfläche, dem Mischverhältnis entsprechend einen Wert annimmt, welcher dem Mittelwert der spezifischen Oberflächen der Mischkomponenten beinahe gleich kommt. Auch ist durch das Mischen eine breitere Partikelverteilung entstanden, verglichen mit der Schokolade der Flüssigzerkleinerung. Ein Span mit einem Wert von 2,88 beweist dies. Es wird sich zeigen ob dadurch Verbesserungen, im Bezug auf die Fließeigenschaften, resultieren werden.

Tabelle 12: Daten zur Charakterisierung der Mischung im Verhältnis 1:1

Messwerte	Mittelwert	Stabw.
x10 [ $\mu\text{m}$ ]	2,51	0,01
x50 [ $\mu\text{m}$ ]	9,52	0,05
x90 [ $\mu\text{m}$ ]	29,92	0,22
x99 [ $\mu\text{m}$ ]	46,42	0,32
Spez. Oberfl. [ $\text{m}^2/\text{cm}^3$ ]	1,03	0,01
Span ((X90-X10)/X50)	2,88	
Rel. Breite (X90/X10)	11,93	

#### 4.5.2 Versuch 5b

Im Versuch 5b wurde eine Mischung angefertigt, bei der das Verhältnis von Schokolade aus der Flüssigzerkleinerung zur konventionellen Zerkleinerung 2 zu 1 beträgt. Wie schon im vorangegangenen Versuch 5a, ist auch hier in Abbildung 24 eine annähernd bimodale Verteilung zu erkennen. Ebenfalls liegt der Anteil der Partikel kleiner gleich  $8 \mu\text{m}$  bei rund 45 %. Die Differenz der spezifischen Oberfläche aus Versuch 5a und 5b beträgt nur 0,02, also hat der durch das Mischungsverhältnis bedingte eingetragene größere Grobgutanteil nur einen minimalen Unterschied gebracht. Auch hier ist, wie zuvor im Versuch 5a, die spezifische Oberfläche dem Mittelwert der Ausgangskomponenten der Mischung, unter Berücksichtigung des Mischungsverhältnisses, sehr ähnlich. Die Werte des Spans und relativer Breite unterscheiden sich nur sehr geringfügig. Zieht man zum Vergleich die Referenzprobe hinzu, können bezüglich dieser Werte etwas größere Unterschiede festgestellt werden. So betrug die spezifische Oberfläche bei der Referenzprobe  $1,18 \text{ m}^2/\text{cm}^3$ . Aber hier lag auch ein größerer Feingutanteil zugrunde.

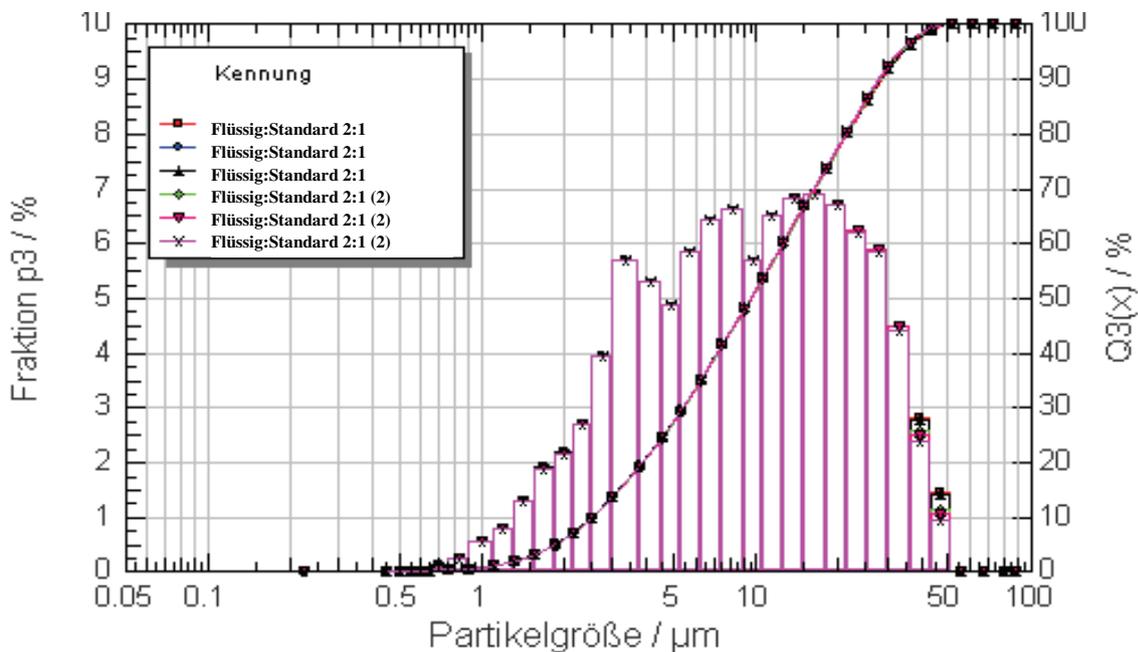


Abbildung 24: PSD der gemischten Schokolade im Verhältnis 2:1

Es fällt aber auf, dass das PSD von Versuch 5a und 5b dem des kombinierten Verfahrens aus Walze und Kugelmühle ähnelt. Dies ist wohl dadurch zu erklären, dass beim Mischen zwei Ausgangsschokoladenmassen vorhanden waren, bei der jeweils eine Schokoladenmasse einen erhöhten Feingutanteil aufweisen konnte und die andere Schokoladenmasse einen größeren

Grobgutanteil besaß. Hingegen brachte bei der Kombination beider Zerkleinerungsverfahren die vorgeschaltete Walzenzerkleinerung den Feingutanteil und die anschließende Flüssigzerkleinerung den Grobanteil in die Schokolade.

Durch das Mischen konnte ein  $x_{90}$  – Wert von  $28,96 \mu\text{m}$  gemessen werden, wie in Tabelle 13 zu sehen.

Tabelle 13: Daten zur Charakterisierung der Mischung im Verhältnis 2:1

Messwerte	Mittelwert	Stabw.
$x_{10} [\mu\text{m}]$	2,56	0,01
$x_{50} [\mu\text{m}]$	9,61	0,05
$x_{90} [\mu\text{m}]$	28,96	0,31
$x_{99} [\mu\text{m}]$	44,70	1,11
Spez. Oberfl. [ $\text{m}^2/\text{cm}^3$ ]	1,01	0,00
Span $((X_{90}-X_{10})/X_{50})$	2,75	
Rel. Breite $(X_{90}/X_{10})$	11,30	

#### 4.5.3 Versuch 5c

Im Versuch 5c wurde eine Mischung erstellt, bei der das Verhältnis von Schokolade aus der Flüssigzerkleinerung zu Walzenzerkleinerung 1 zu 2 beträgt. Die Kennwerte können der Tabelle 14 entnommen werden. Der  $x_{90}$  – Wert beträgt hier  $29,54 \mu\text{m}$  und liegt damit zwischen dem Wert des Versuches 5a und 5b. Wie schon in den voran gegangenen beiden Mischversuchen, findet man auch hier eine annähernd bimodale Verteilung wieder, wie in Abbildung 25 zu sehen ist.

Der Anteil an Partikeln kleiner gleich  $8 \mu\text{m}$  liegt bei ca. 47 %. Damit ein wenig über den 45 %, die bei den Versuchen 5a und 5b erzielt werden konnten. Der Unterschied hängt vermutlich mit dem Mischverhältnis zusammen. So wurde bei dieser Mischung mehr Schokolade verwendet, welche schon einen erhöhteren Feingutanteil aufweisen konnte, als bei den anderen beiden Versuchen. Ebenfalls ähnelt das PSD dem des Versuches 4, bei dem die Kombination aus Walzen und Flüssigzerkleinerung erfolgte

Tabelle 14: Daten zur Charakterisierung der Mischung im Verhältnis 1:2

Messwerte	Mittelwert	Stabw.
x10 [ $\mu\text{m}$ ]	2,38	0,01
x50 [ $\mu\text{m}$ ]	9,09	0,09
x90 [ $\mu\text{m}$ ]	29,54	0,40
x99 [ $\mu\text{m}$ ]	45,62	0,73
Spez. Oberfl. [ $\text{m}^2/\text{cm}^3$ ]	1,08	0,01
Span $((X90-X10)/X50)$	2,99	
Rel. Breite $(X90/X10)$	12,43	

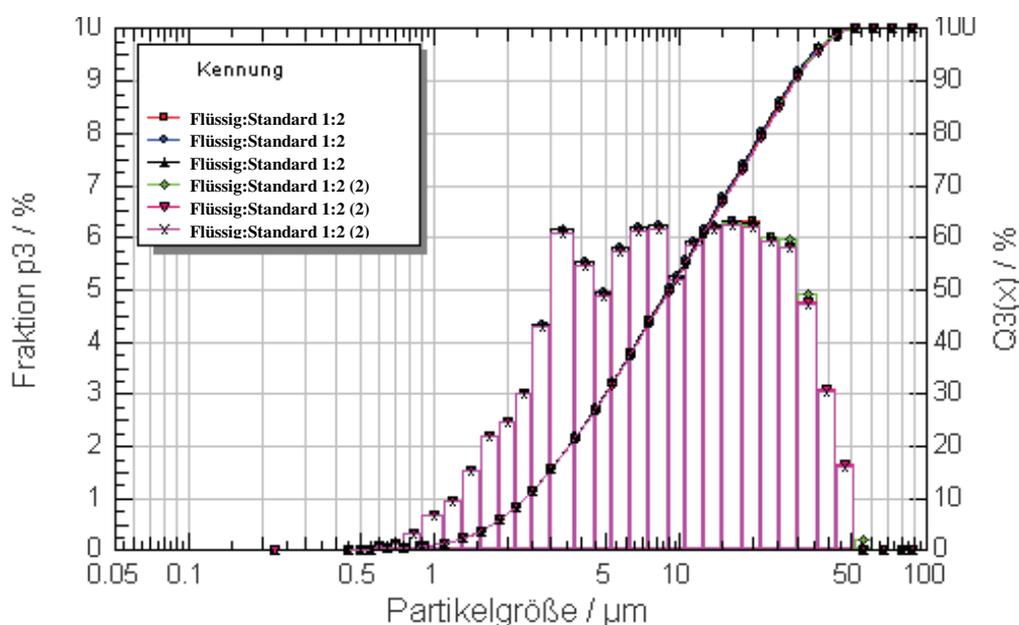


Abbildung 25: PSD der gemischten Schokolade im Verhältnis 1:2

In diesem Mischversuch konnte die breiteste Partikelverteilung erzielt werden. Mit einem Span von 2,99 liegt der Wert über dem der anderen beiden Mischversuche. Ebenfalls nimmt die spezifische Oberfläche einen größeren Wert an. Auch hier ist, wie zuvor im Versuch 5a und 5b, die spezifische Oberfläche dem Mittelwert der Ausgangskomponenten der Mischung, unter Berücksichtigung des Mischungsverhältnisses, sehr ähnlich.

Die breitere Verteilung der Partikel in dieser Probe gibt Grund zur Vermutung, dass hier der beste Viskositätswert unter den Mischungen ermittelt wird. Dies lässt sich jedoch erst später bei der Auswertung der rheologischen Eigenschaften bestätigen oder verneinen. Des Weiteren wird hier die höchste Fließgrenze erwartet, da die spezifische Oberfläche aller Mischversuche hier am größten ausgeprägt ist.

#### 4.6 Vergleich der Partikelgrößenverteilung aller Schokoladen

Im folgenden Abschnitt werden die Partikelgrößenverteilungen aller hergestellten Schokoladen in den Abbildungen 26, 27 und 28 dargestellt. Aufgrund einer Datenbankumstellung vom Jahr 2009 auf 2010, konnten die Kurven aus Abb. 27 (Daten 2009) nicht mehr in Abb. 26 (Daten 2010) integriert werden.

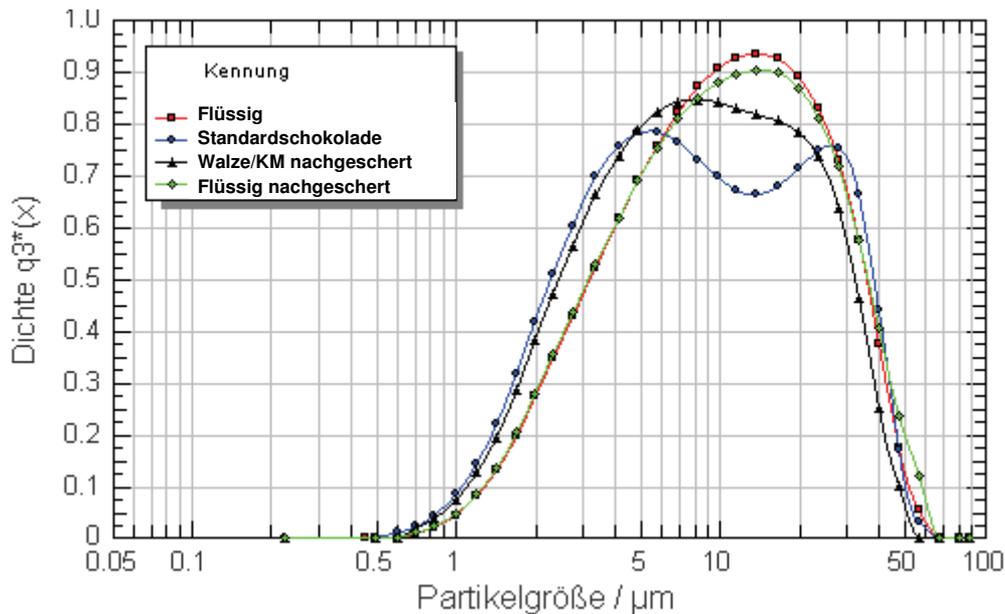


Abbildung 26: PSD der Schokoladen (1)

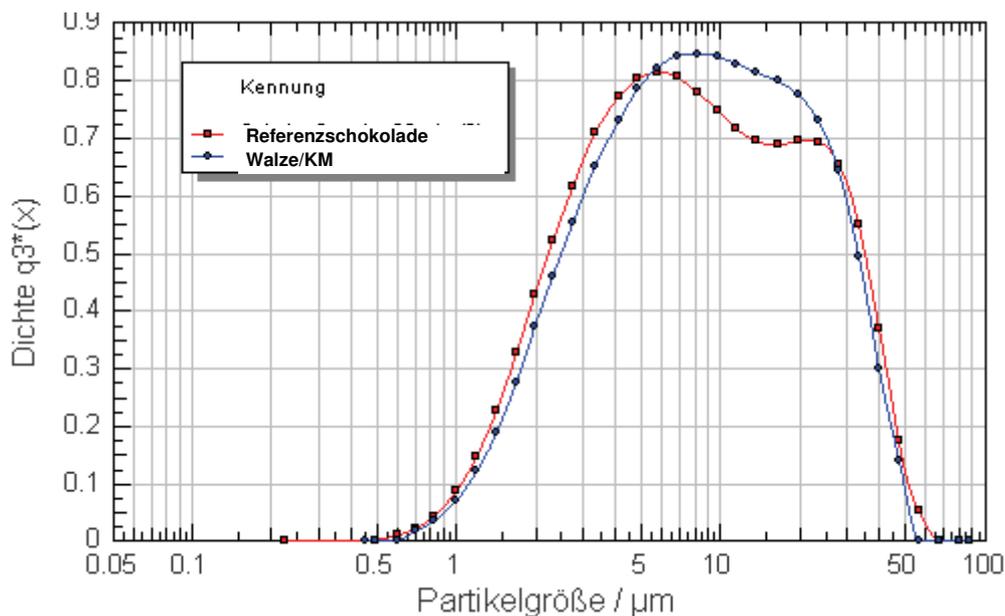


Abbildung 27: PSD der Schokoladen (2)

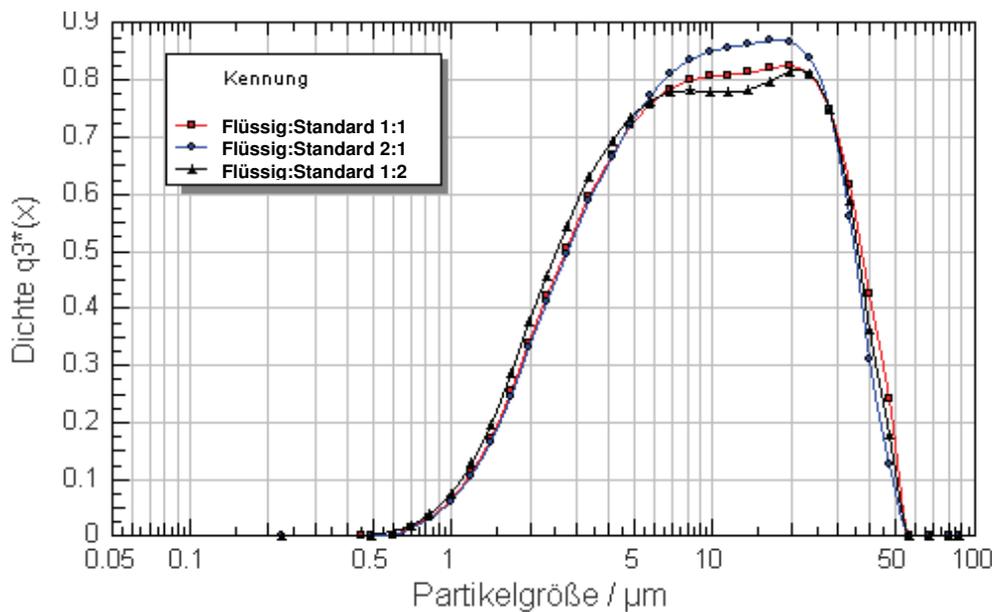


Abbildung 28: PSD der Schokoladen aus den Mischversuchen

Bei Betrachtung der Diagramme fallen sofort die Kurven der Referenzschokolade und die der Standardschokolade auf. Beide Schokoladen wurden nach der konventionellen Walzenzerkleinerung hergestellt, und weisen als einzige eine ausgeprägte Bimodalität auf. Dabei besitzt die Standardschokolade, welche im Vergleich zur Referenzschokolade mit getrocknetem Milchpulver hergestellt wurde, einen leicht höheren Grobgutanteil. Aufgrund der bimodalen Partikelverteilung beider Schokoladen lässt sich erahnen, dass hier die besten Fließeigenschaften vorherrschen werden.

Auch zu erkennen ist in Abbildung 26 das PSD der Schokolade aus der Flüssigzerkleinerung, sowie die nachgescherte Probe dieser Schokolade. Sie besitzen die typische unimodale Partikelgrößenverteilung, mit einem höheren Grobgutanteil als konventionell zerkleinerte Schokoladenmassen. Hier werden, aufgrund der ungünstigen Partikelverteilung, die schlechtesten Fließeigenschaften erwartet.

Ansatzweise bimodal erscheinen die Proben aus Versuch 4 und 5. Der Unterschied der Kurven besteht jedoch darin, dass die Schokolade aus dem kombinierten Zerkleinerungsverfahren einen größeren Feingutanteil aufweisen kann. Wohingegen die Schokoladen aus den Mischversuchen einen größeren Grobgutanteil besitzen. Für den Fließvorgang werden hier die besseren Ergebnisse für die Mischungen erwartet. Durch den höheren Grobgutanteil kann der kleinere Feingutanteil besser in den Zwischenräumen verpackt werden, wodurch der Widerstand, welcher sich dem Fließvorgang entgegen stellt, herabgesetzt wird. Außerdem wäre die Fließgrenze niedriger, da sich weniger Berührungspunkte zwischen den Partikeln gebildet hätten, dessen Aufbrechen somit weniger Kraft erfordert.

#### 4.7 Ergebnisse und Auswertung der rheologischen Eigenschaften der ersten 4 Versuche

In Abbildung 29 sind die Fließkurven der jeweiligen Versuche zu sehen.

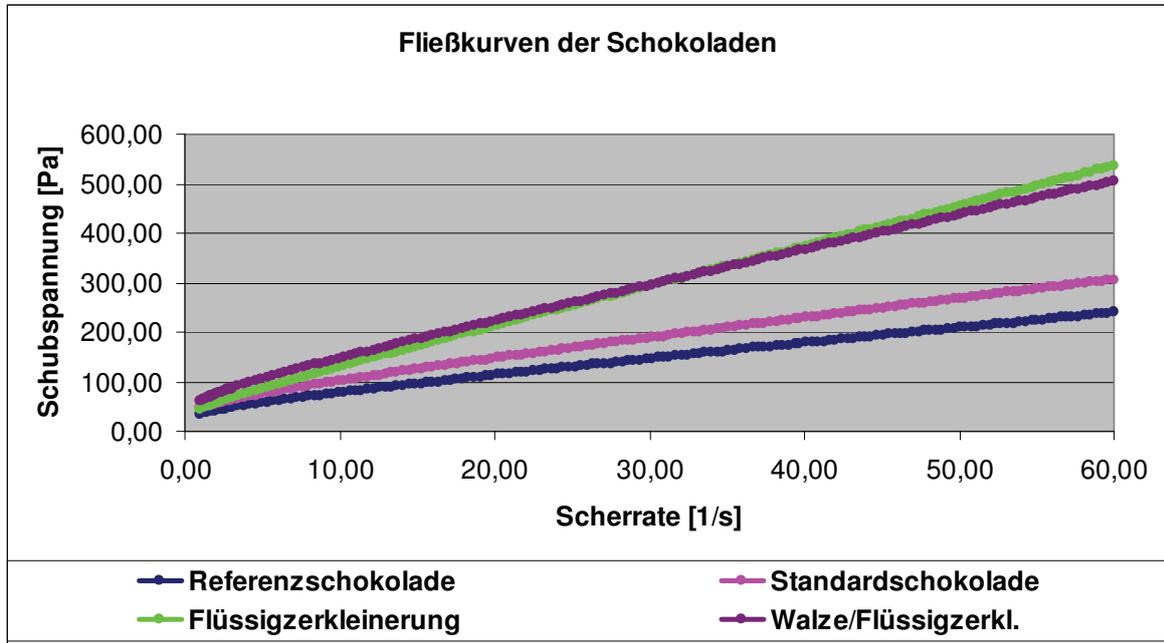


Abbildung 29: Fließeigenschaften der Schokoladen aus den ersten 4 Versuchen

Es ist zu erkennen, dass die Fließeigenschaften sehr unterschiedlich sind. Die Referenzschokolade besitzt die niedrigste Fließkurve, gefolgt von der Standardschokolade. Die eindeutig höchste Schubspannung, bei jeweils der gleichen Schergeschwindigkeit, liefert die Schokolade der Flüssigzerkleinerung, fasst gleich auf mit der Schokolade aus der Walzen - Flüssigzerkleinerungskombination. In der Tabelle 15 sind die entsprechenden Daten der Schokoladen aufgelistet.

Tabelle 15: Fließeigenschaften der Schokoladen

	Casson		Windhab		Schubspannung [Pa] bei konst. Scherrate [s <sup>-1</sup> ]	
	Fließgrenze $\tau_0$ [Pa]	unendl. Viskosität [Pa*s]	Fließgrenze $\tau_0$ [Pa]	unendl. Viskosität [Pa*s]	5 s <sup>-1</sup>	40 s <sup>-1</sup>
Referenzprobe	19,634	1,983	29,812	3,180	57,12	177,75
Standard	26,777	2,467	40,113	3,973	74,56	227,15
Flüssigzerkleinerung	15,896	5,869	32,059	8,144	86,21	375,75
Walze/Flüssigzerklg.	29,740	4,650	47,893	7,113	104,25	357,30

Zu erkennen ist, dass die Referenzschokolade mit ca. 1,98 Pa die niedrigste Viskosität, sowohl bei niedriger als auch hoher Scherung besitzt, jedoch nicht die kleinste Fließgrenze. Die niedrige Fließkurve lässt sich wie folgt erklären. Aus der Auswertung der Partikelgrößenverteilung (s. Tabelle 6; S. 38) ist bekannt, dass die Referenzschokolade einen  $x_{90}$  – Wert von 29,56  $\mu\text{m}$  und eine ausgeprägte bimodale Verteilung besitzt. Hier haben sich die kleinen Partikel in den Zwischenräumen der großen Partikel eingelagert und verdrängen Kakaobutter, welche für den Fließvorgang zur Verfügung steht. Des Weiteren unterstützen die zwischengelagerten Partikel selbst auch den Fließvorgang, indem sie als eine Art „Schmierstoff“ wirken und die Bewegung der Partikelschichten aneinander vorbei unterstützen. Ebenfalls besitzt die Referenzprobe den größten Span mit 3,46. Dies deutet auf eine breite Verteilung der Partikel hin. Nach Mongia und Ziegler (2000) haben Schokoladen mit einer breiten Partikelverteilung niedrigere Fließeigenschaften.

Die Kurve der Standardschokolade (Versuch 2) besitzt ähnlich wie die Referenzschokolade eine bimodale Verteilung und einen Span von 3,45. Der  $x_{90}$  – Wert liegt bei 31,19  $\mu\text{m}$ , und damit höher als bei der Referenzschokolade. Dies lässt eigentlich vermuten, dass eine niedrigere Fließkurve resultiert. Dennoch weist sie schlechtere Fließeigenschaften auf. Vermutlich ist die Verteilung der kleinen Partikel in den Zwischenräumen nicht ganz so gut gelungen wie bei der Referenzschokolade. Eine weitere Vermutung ist, dass trotz Wassergehaltsbestimmung des getrockneten Milchpulvers, mehr Wasser in die Schokolade eingebracht wurde als erwartet. Der Werte der Wassergehaltsbestimmung ist in Tabelle 16 (Seite 53) zu sehen.

Die deutlich schlechteste Viskosität hat die Schokolade aus der Flüssigzerkleinerung. Mit einem Viskositätswert nach Casson von rund 5,87 Pa\*s liegt der Wert viel höher als die 4,65 Pa\*s der Schokolade aus der Walzen/Flüssigzerkleinerung. Hingegen liegt bei niedriger Scherrate eine kleinere Schubspannung vor. Dies ist bei einer Scherrate von 40  $\text{s}^{-1}$  aber nicht mehr der Fall. Das bedeutet, dass sich die Fließkurven, wie auch in Abbildung 29 zu sehen, überkreuzen. Die kleine Fließgrenze lässt sich darauf zurückführen, dass die Schokolade mit einem  $x_{90}$  - Wert von 29,80  $\mu\text{m}$  auch viel grober ist und auch einen erhöhten Grobgutanteil aufweisen kann. Hier konnten sich nicht so viele Berührungspunkte zwischen den Partikeln bilden, wie bei Schokoladen die feiner Zerkleinert wurden. Eine Theorie ist, dass die Partikel, welche aus der Flüssigzerkleinerung resultieren mit vielen „Kratern“ versehen sind. Diese müssen erst mit Kakaobutter ausgefüllt werden, wodurch ein Teil des Fettes für den Fließvorgang nicht mehr verwendet werden kann. Aufgrund des leicht erhöhten  $x_{90}$  – Wertes, hätte eine bessere Viskosität eintreten müssen. Die Fließkurve wäre hier dann flacher ausgefallen.

Bei der Fließkurve der Walzen/Kugelmühlen Schokolade ist zu beachten, dass hier eine ansatzweise bimodale Partikelverteilung herrscht. Dadurch ist ein kleiner Teil der feinen Partikel in den Zwischenräumen eingelagert, und ermöglicht eine bessere Partikelverteilung. Die dennoch schlechten Fließeigenschaften können durch dem erhöhten Feingutanteil von 48 % aufgetreten sein. Ebenso sollte die größere spezifische Oberfläche nicht ganz unberücksichtigt gelassen werden. Während sie bei der Schokolade der Flüssigzerkleinerung nur  $0,92 \text{ m}^2/\text{cm}^3$  beträgt, weißt die Schokolade aus der Zerkleinerungskombination einen Wert von 1,09 auf. Daraus ist zu schließen, dass zur Umhüllung aller Partikel mehr Fett notwendig war, welches dann für den Fließvorgang nicht mehr zur Verfügung stand. Auch ein  $x_{90}$  – Wert von  $27,59 \mu\text{m}$  könnte eine Ursache sein für die hohe Fließkurve sein. Aber mehrere Versuche aus anderen Arbeiten haben bereits gezeigt, dass wesentlich bessere Fließeigenschaften bei einer flüssigzerkleinerten Schokolade möglich sind. Insgesamt betrachtet ist das zustande kommen der Fließeigenschaften ein Zusammenspiel mehrerer Faktoren. Je nachdem ob die einzelnen Faktoren, wie z.B. Partikelgröße, Partikelgrößenverteilung, spezifische Oberfläche oder Span, gut in Wechselwirkung stehen, umso besser sind schließlich die Fließeigenschaften.

Eine Vermutung, welche die schlechten Fließeigenschaften der Schokoladen aus Versuch 3 und 4 noch erklären könnte, wäre, dass das getrocknete Milchpulver trotz Feuchtigkeitsbestimmung und sofortiger Einarbeitung in die Schokoladenmasse, mehr Wasser in die Schokolade eingetragen haben könnte. Das zusätzliche Wasser könnte zur Bildung einer Sirupschicht auf den Zuckerteilchen geführt haben. Diese Schicht hätte zu einer Steigerung der inneren Reibung geführt und somit den Widerstand gegen die Fließbewegung erhöht. In Tabelle 16 sind die Mittelwerte der Wassergehaltsbestimmungen der getrockneten Milchpulver von Versuch 2, 3 und 4 zu sehen.

Tabelle 16: Wassergehaltsbestimmungen der getrockneten Milchpulver

	Versuch 2	Versuch 3	Versuch 4
Mittelwert	0,61 %	0,55 %	0,36 %

#### 4.8 Einfluss der Nachscherung auf die rheologischen Eigenschaften

In diesem Abschnitt werden die Auswirkungen des Nachscherens auf die rheologischen Eigenschaften der Schokoladen untersucht. Nachgeschert wurden die Schokolade aus Versuch 3 und 4. Da die Fließkurven der Schokolade aus der Flüssigzerkleinerung und der Walze/Flüssigzerkleinerungskombination sehr dicht aneinander liegen, werden zwecks der Übersichtlichkeit die Kurven auf die Abbildungen 30 und 31 aufgeteilt.

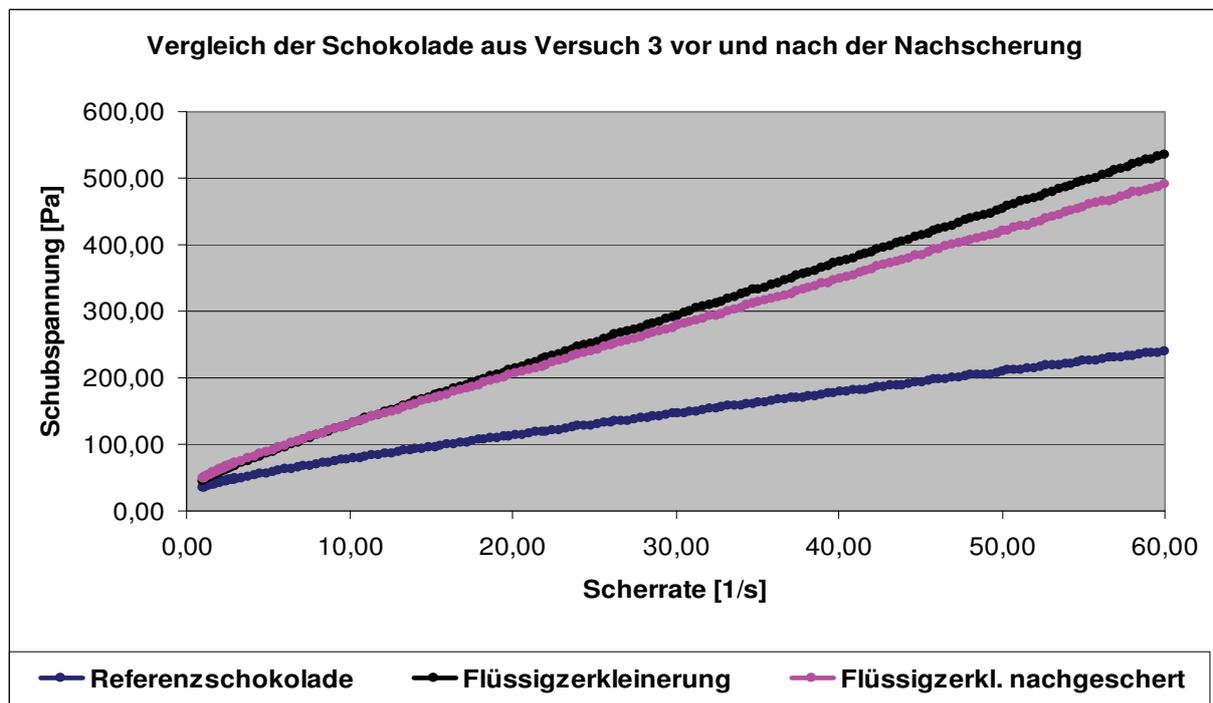


Abbildung 30: Vergleich der Schokolade aus Versuch 3 vor und nach der Nachscherung

In Abbildung 30 ist zu erkennen, dass sich durch die Nachscherung eine niedrigere Fließkurve ergeben hat, als es vor der Behandlung der Schokolade mit dem Reflector der Fall war. Die Daten aus Tabelle 17 belegen dies. So ist es gelungen die Viskosität der Schokolade aus der Flüssigzerkleinerung von rund 5,87 Pa\*s auf rund 5,05 Pa\*s zu senken. Durch die Drehzahl von 6000 U/min, mit der nachgeschert wurde, konnten die Partikel in der Probe besser verteilt werden. Dies belegt der Anstieg der Fließgrenze. Durch die bessere Packungsdichte sind automatisch auch mehr Berührungspunkte zwischen den Partikeln entstanden. Somit ist mehr Kraft erforderlich, ausgedrückt durch die Fließgrenze, um die Schokolade zum fließen zu bringen.

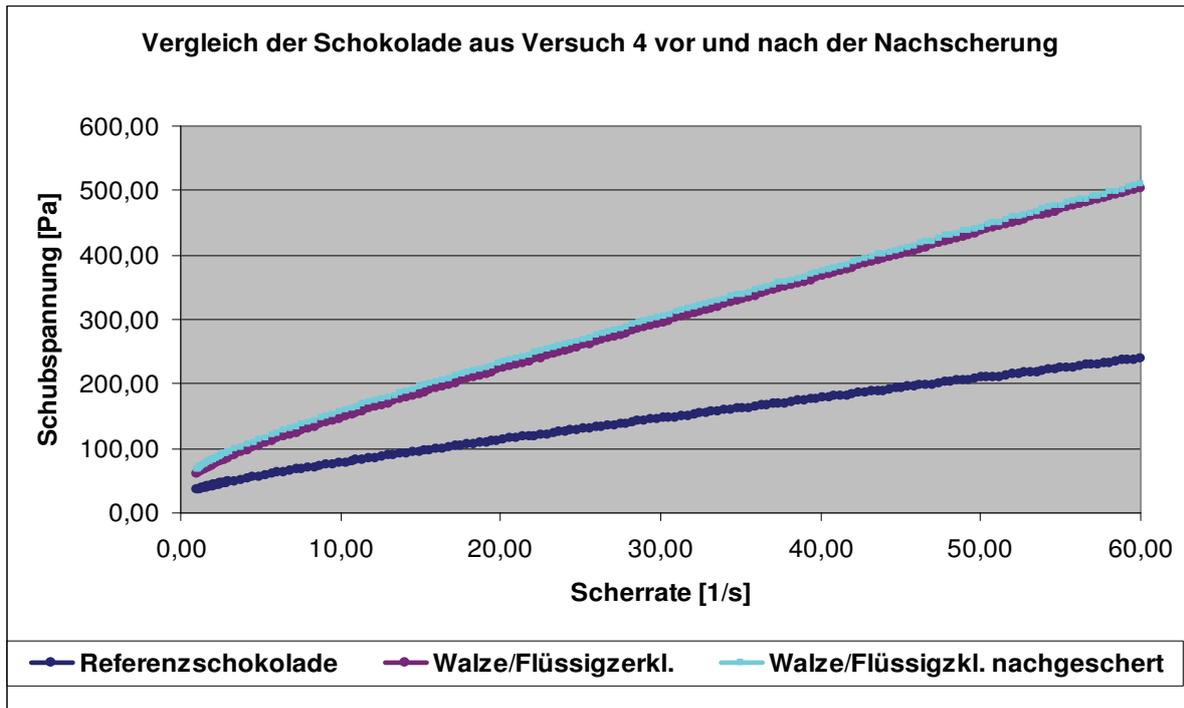


Abbildung 31: Vergleich der Schokolade aus Versuch 4 vor und nach der Nachscherung

Tabelle 17: Fließeigenschaft der nachgescherten Schokoladen

	Casson		Windhab		Schubspannung [Pa] bei konst. Scherrate [s <sup>-1</sup> ]	
	Fließgrenze $\tau_0$ [Pa]	unendl. Viskosität [Pa*s]	Fließgrenze $\tau_0$ [Pa]	unendl. Viskosität [Pa*s]	5 s <sup>-1</sup>	40 s <sup>-1</sup>
Flüssigzerklg	15,896	5,870	32,059	8,144	86,21	375,75
Flüssigzerklg. nachgeschert	20,679	5,055	32,946	7,302	97,35	371,70
Walze/Flüssigzerklg.	29,740	4,650	47,893	7,113	104,25	357,30
Walze/Flüssigzerklg. nachgeschert	35,950	4,483	50,386	7,103	119,80	378,10

Weniger gut zu erkennen ist das Ergebnis des Nachscherens der Schokolade aus Versuch 4 in Abbildung 31. Die Daten in Tabelle 17 belegen, dass sich die Viskosität geringfügig um rund 0,17 Pa\*s auf 4,48 Pa\*s verbessert hat. Ebenfalls ist ein Anstieg der Fließgrenze zu erkennen. Auch hier wurden die Partikel durch das Nachscheren leicht abgerundet und besser verteilt.

## 4.9 Ergebnis und Auswertung der rheologischen Eigenschaften der Mischversuche

Die Fließkurven der Mischversuche sind in Abbildung 32 zu sehen.

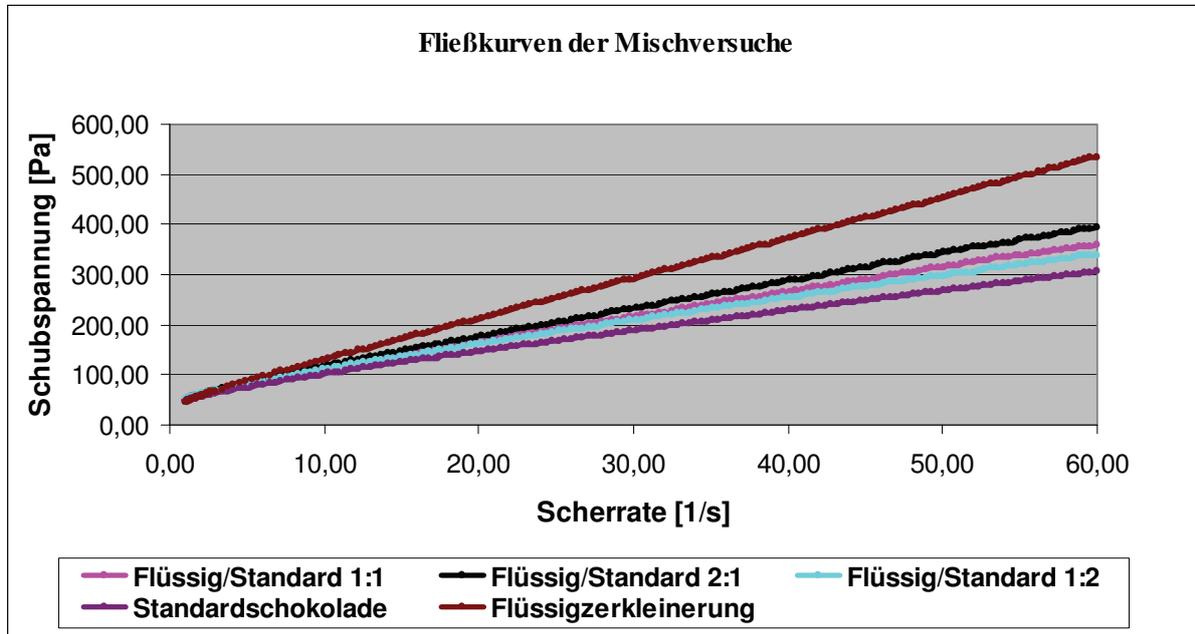


Abbildung 32: Fließeigenschaften der Mischversuche

Es zeigt sich, dass die Standardschokolade den niedrigsten Kurvenverlauf aufweist. Somit besitzt sie auch die besseren Fließeigenschaften. Darauf folgen die Kurven der Mischversuche. Die höchste Schubspannung bei gleicher Schergeschwindigkeit kann die Schokolade der Flüssigzerkleinerung aufweisen.

Es fällt auf, dass die Schokoladen der Mischungen zwischen den Schokoladen liegen, welche als Ausgangskomponente für die Mischversuche dienten. Vergleicht man die Fließkurven der Mischversuche untereinander, so besitzt die Mischung mit dem Verhältnis Flüssig:Standard 1:2 den niedrigsten Kurvenverlauf, gefolgt vom Versuch Flüssig:Standard 1:1 und Flüssig:Standard 2:1. Ebenfalls auffällig ist, dass die Fließkurve der Mischung 1:1 sich nicht wie erwartet in der Mitte von Standardschokolade und flüssigzerkleinerter Schokolade befindet. Dies würde bedeuten, dass der durch die Standardschokolade eingebrachte Anteil einen größeren Einfluss auf die Fließeigenschaften ausübt. Dies könnte man auch bei der Fließkurve des Mischverhältnisses Flüssig:Standard 2:1 annehmen. Es ist zu erkennen, dass die Kurve relativ weit weg von der Kurve der flüssigzerkleinerten Schokolade liegt. Da diese Schokolade den größten Anteil in diese Mischung ausmacht, ist der flachere Verlauf ebenfalls unerwartet. Die zur Auswertung benötigten Daten können in Tabelle 18 eingesehen werden.

Tabelle 18: Fließeigenschaften der Mischversuche

	Casson		Windhab		Schubspannung [Pa] bei konst. Scherrate [s <sup>-1</sup> ]	
	Fließgrenze $\tau_0$ [Pa]	unendl. Viskosität [Pa*s]	Fließgrenze $\tau_0$ [Pa]	unendl. Viskosität [Pa*s]	5 s <sup>-1</sup>	40 s <sup>-1</sup>
Standard	26,777	2,467	40,113	3,973	74,56	227,15
Flüssigzerkleinerung	15,896	5,869	32,059	8,144	86,21	375,75
Flüssig:Standard 1:1	26,276	3,139	39,170	4,514	84,76	269,00
Flüssig:Standard 2:1	24,807	3,588	37,898	5,558	86,57	288,05
Flüssig:Standard 1:2	28,479	2,807	42,780	4,536	83,34	252,50

Es ist zu erkennen, dass das Mischverhältnis 1:2 den kleinsten Viskositätswert unter den Mischversuchen aufweisen kann. Ebenso sind die Werte der Schubspannung bei niedriger Scherrate, als auch bei höherer Scherrate unter den Mischversuchen am niedrigsten. Gleichzeitig wurde mit 28,479 Pa die größte Fließgrenze erzielt. Ursache dafür ist, durch das Mischungsverhältnis bedingt, der Eintrag von viel Feingutanteil und damit eine höhere spezifische Oberfläche aller Partikel. Diese haben viele Berührungspunkte untereinander ausgebildet, die erst aufgebrochen werden müssen, um den Fließvorgang starten zu können. Damit bestätigt sich die im Punkt 4.5.3 (S. 48) gemachte Vermutung, dass hier die höchste Fließgrenze unter den Mischversuchen zu erwarten ist. Ebenfalls kann bestätigt werden, dass aufgrund der breiteren Verteilung der Partikel und der dadurch bedingten besseren Lagerung der kleinen Partikel in den Räumen zwischen den großen Partikeln, der beste Viskositätswert unter den Mischungen ermittelt werden konnte.

Mit einem Wert von 24,807 Pa liegt beim Mischverhältnis 2:1 Flüssig:Standard die niedrigste Fließgrenze. Dies lässt sich dadurch erklären, dass bei der Mischung mehr Grobgutanteil in die Schokolade eingebracht wurde. Somit sind weniger kleine Partikel enthalten, wodurch weniger Berührungspunkte untereinander resultieren. Da der größere Grobgutanteil von der Schokolade der Flüssigzerkleinerung eingebracht wurde, sollte man die Partikelform noch betrachten. Es wird vermutet, dass Walzenzerkleinerte Schokoladen wie die Referenz- und Standardschokolade plättchenförmige Partikel aufweisen. Die Partikel der flüssigzerkleinerten Schokolade sind hingegen scharfkantig, verkratert. Diese „Krater“ oder auch Hohlräume müssten erst mit Fett ausgefüllt werden, bevor die eigentliche Umhüllung des Partikels mit Kakaobutter erfolgen kann. Dadurch würde weniger freies Fett für den Fließvorgang zur Verfügung stehen. Resultat wäre dann eine schlechtere Viskosität, wie die Tabelle 18 mit einem Wert von 3,588 Pa beweisen könnte.

Es bleibt nur noch die Betrachtung des Mischversuches mit dem Verhältnis 1:1. Hier wurden zu gleichen Anteilen aus flüssigzerkleinerter und walzenzerkleinerter Schokolade eine Mischung erstellt. Dem entsprechend liegen die Werte der Fließgrenze und der Viskosität zwischen den Werten der anderen beiden Schokoladen aus den Mischversuchen, jedoch nicht in deren Mitte. Die Fließgrenze beträgt 26,276 Pa und die Viskosität rund 3,14 Pa\*s.

Es zeigt sich, dass durch das Mischen von Standardschokolade und Schokolade der Flüssigzerkleinerung die negativen Einflüsse der PSD und der Partikelform auf die Fließeigenschaften etwas mildern, aber sich nicht komplett beseitigen lassen.

#### **4.10 Abschlussdiskussion**

Eine Referenzschokolade, als Vergleichsprobe, wurde nach der konventionellen Walzenzerkleinerung und anschließender Endveredelung in der Conche, hergestellt. Wie sich in der Bestimmung der Partikelgrößenverteilung (s. 4.1 S.37) und der Rheologie (s. 4.7 S. 51) herausgestellt hatte, konnten hier die besten Ergebnisse insgesamt erzielt werden. Neben einer ausgeprägten Bimodalität, waren ebenso die Fließeigenschaften hier am besten.

Die Standardschokolade, die als eine Mischkomponente für die Mischversuche dient, besitzt ebenfalls eine ausgeprägte Bimodalität (s. 4.2 S. 38). Zwar wurde auch hier eine breite Partikelverteilung erreicht, jedoch waren die Fließeigenschaften (s. 4.7 S.51) nicht mit denen der Referenzprobe ähnlich. Es liegt die Vermutung nahe, dass unbeabsichtigt Wasser eingebracht wurde, obwohl das getrocknete Milchpulver einen Wassergehalt von 0,61 % besaß. Dennoch konnte hier noch einmal festgestellt werden, dass Schokoladen, welche auf konventionellem Wege zerkleinert wurden, einen erhöhten Feingutanteil aufweisen können.

Dem gegenüber steht die Flüssigzerkleinerung mit einer Rührwerkskugelmühle. Ein hoher Grobgutanteil und eine ausgeprägte unimodale Partikelgrößenverteilung (s. 4.3 S. 39) sind typisch für Schokoladen, welche auf diese Art zerkleinert wurden. Schlechtere Fließeigenschaften resultieren daraus. Verantwortlich dafür ist die ungünstige Partikelverteilung. Durch das anschließende Nachscheren der Kugelmühlenschokolade ist es aufgrund einer besseren Partikelverteilung gelungen verbesserte Fließeigenschaften zu erzielen (s. 4.8 S. 53). Jedoch war auch dieser Versuch nicht ausreichend erfolgreich, um den Wert der Viskosität in die Nähe der Referenzprobe zu bringen. Für den Mischversuch war die Schokolade aus der Flüssigzerkleinerung die zweite wichtige Mischkomponente.

In einem weiteren Versuch wurde untersucht wie sich die Partikelgrößenverteilung und die Fließeigenschaften von Schokoladen verhalten, wenn konventionelle Zerkleinerung mit der alternativen kombiniert wird. Das Resultat war, dass sich nur geringfügig bessere Fließeigenschaften (s. 4.7 S. 51) eingestellt haben. Die sonst so ausgeprägte Bimodalität, welches typisch für walzenzerkleinerte Schokoladen ist, war nur noch ansatzweise zu erkennen (s. 4.4 S.42). Das Nachscheren, führte wie schon bei der Schokolade aus der Flüssigzerkleinerung, zu kleinen Verbesserungen bezüglich der Partikelgrößenverteilung und Fließeigenschaft (s. 4.8 S. 53). Demzufolge ist das Nachscheren in soweit wirkungsvoll um kleine Verbesserungen zu erzielen. Es gilt jedoch zu prüfen, bis zu welchem Grad die Verbesserungen möglich sind, und ab dem wievielten mal nachscheren sich keine positiven Auswirkungen mehr feststellen lassen. Für die Versuche dieser Arbeit wurde eine Probe genau 3-mal nachgeschert und es gibt vermutlich Spielraum für wesentlich mehr Durchgänge.

Das Hauptaugenmerk lag auf den Mischversuchen. Es wurden 3 verschiedene Mischverhältnisse gewählt. Ausgangskomponenten für die Mischungen waren die Standardschokolade und die Schokolade der Flüssigzerkleinerung. Beim Mischverhältnis 1:1, war eine leichte bimodale Partikelgrößenverteilung (s. 4.5.1 S.44) zu erkennen, mit einem leicht größeren Grobgutanteil. Dadurch konnte eine bessere Packungsdichte der Partikel erreicht werden. Dies wiederum führte zu verbesserten Fließeigenschaften (s. 4.9 S.56) im Vergleich zur reinen Kugelmühlenschokolade. Es zeigte sich jedoch, dass die Fließkurve sich nicht in der Mitte zwischen den Fließkurven der Ausgangskomponenten befand, was unerwartet war. Sie tendierte eher in Richtung Fließkurve der Standardschokolade. Dies würde bedeuten, dass der eingebrachte Feingutanteil einen größeren Einfluss ausgeübt hatte als der Grobgutanteil.

Beim Mischverhältnis von Flüssig:Standard 1:2, konnten die besseren Ergebnisse erzielt werden. Es fiel auf, dass durch das Mischen der Schokoladen immer ein größerer Grobgutanteil in den Mischungen vorhanden war. Ganz anderes als bei der Kombination aus Walze und Kugelmühle, dort war der Feingutanteil größer. Dies mag der Grund dafür sein, dass die Mischversuche bessere Fließeigenschaften aufweisen. Bei einem geringeren Feingutanteil bilden sich weniger Berührungspunkte, wodurch die Fließgrenze nicht zu hoch ausfällt. Außerdem wird eine bessere Packungsdichte ermöglicht, einen ausreichend großen Grobgutanteil vorrausgesetzt, wodurch auch bessere Viskositäten möglich sind. Es hat sich auch gezeigt, dass die Messwerte der Mischungen zwischen den vorher ermittelten Werten der Ausgangschokoladen lagen. Damit wird deutlich, dass Mischungen aus zwei unterschiedlich zerkleinerter Schokoladen nicht an eine reine walzenzerkleinerte Schokolade bezüglich ihrer Partikelgrößenverteilung und ihrer Fließeigenschaften heran kommen. Es empfiehlt sich aber die

Mischversuche zu wiederholen, da bereits in anderen Arbeiten gezeigt wurde, dass bessere Viskositäten von Schokoladen aus der Flüssigzerkleinerung möglich sind. Es konnte aber gezeigt werden, dass sich der negative Einfluss der Partikelgrößenverteilung auf die Fließeigenschaften einer flüssigzerkleinerten Schokolade, durch Vermischung mit einer konventionellen Schokolade, verringern lässt.

## **5 Zusammenfassung**

In der Süßwarenindustrie wird Schokolade nach der konventionellen Walzenzerkleinerung und anschließender Endveredelung in einer Conche hergestellt. Diese Prozesse sind teuer und benötigen viel Zeit. Es gibt Überlegungen, die eben genannten Verfahren zu beschleunigen bzw. durch alternative Verfahren zu ersetzen, welche auch kostensparender sind. Eines dieser Verfahren sieht die Rührwerkskugelmühle vor. Mit diesem Gerät werden Zerkleinerungs- und Conchierprozess vereint. Neben geringeren Anschaffungskosten und der Platzersparnis, die dieses Gerät mit sich bringt, steht auch der hygienische Aspekt auf der Liste der Vorteile. Negativ jedoch fällt die schlechte Entfeuchtung der Schokoladenmasse ins Gewicht. Bolenz et al. (2008) haben dazu bereits, mit vorher getrocknetem Milchpulver, eine Lösung gefunden. Ein weiterer Nachteil flüssigzerkleinerter Schokoladen, ist die unimodale Partikelverteilung. Ein hoher Grobputanteil und ein zu geringer Feingutanteil führen zu schlechteren Fließeigenschaften im Vergleich zu konventionellen Schokoladen. Besonders in der Industrie spielen die Fließeigenschaften eine wichtige Rolle. Es wurden bereits in mehreren Arbeiten Untersuchungen unternommen, Schokoladenmassen aus der Flüssigzerkleinerung, der konventionellen Walzenzerkleinerung in Hinblick auf Partikelgrößenverteilungen und Fließeigenschaften anzugleichen.

Ziel dieser Bachelorarbeit ist es zu untersuchen, in wie fern sich die Fließeigenschaften und die Partikelgrößenverteilung von Schokoladen aus der Flüssigzerkleinerung beeinflussen lassen, wenn sie mit einer Schokolade in unterschiedlichen Verhältnissen vermischt wird, welche auf konventionelle Weise hergestellt wurde.

Um dieses Ziel zu erreichen, wurde eine Referenzschokolade, als Vergleichsprobe, durch Walzenzerkleinerung hergestellt. Für die Mischversuche wurden 2 weitere Schokoladen benötigt. Zum einen eine Standardschokolade, ebenfalls walzenzerkleinert, aber mit vorher getrocknetem Milchpulver hergestellt. Dies soll die Vergleichbarkeit und Mischbarkeit mit der zweiten Ausgangsschokolade für den Mischversuch gewährleisten. Dabei handelt es sich um

eine Schokolade aus der Flüssigzerkleinerung, bei der ebenfalls getrocknetes Milchpulver zur Anwendung kam. Eine weitere Schokolade wurde aus der Kombination von Walze und Kugelmühle hergestellt. Diese Schokolade soll zusätzlich als Vergleichsmuster fungieren.

Für die Ermittlung der Partikelgrößenverteilung wurde ein Laserbeugungsspektrometer der Firma Sympatec, mit dem computerunterstützten Auswertprogramm Helos verwendet. Die Fließeigenschaften wurden mit einem Rotationsrheometer der Firma Physica durchgeführt, ebenfalls mit einem computerunterstützten Auswertprogramm versehen.

Es hat sich gezeigt, dass sich die Fließeigenschaften der Mischungen zwischen den Werten der Ausgangsschokoladen angesiedelt haben. Die bimodale Partikelgrößenverteilung, welche bei der walzenzerkleinerten Schokoladenkomponente vorherrscht, hat dazu geführt, dass die unimodale Partikelgrößenverteilung der flüssigzerkleinerten Komponente aufgehoben wurde. Es entstanden Schokoladen die leicht bimodal verteilt waren. Dies führte zu besseren Fließeigenschaften und zu einer besseren Partikelgrößenverteilung. Jedoch war es nicht möglich, durch das Mischen die Referenzprobe, welche die besten Ergebnisse aufweisen konnte, zu erreichen. Bei der Betrachtung der Mischungen und der Kombination der Walzen- und Flüssigzerkleinerung, hat sich ergeben, dass durch das Mischen ein besseres Verhältnis von Grob- gutanteil zu Feingutanteil erreicht wurde. Dadurch war es möglich, die bessere Packungsdichte und daraus resultierenden besseren Fließeigenschaften zu erhalten.

Eine zusätzliche Untersuchung ergab, dass durch nachscheren von Flüssigzerkleinerten Schokoladenmassen bessere Fließeigenschaften erzielt werden konnten. Ebenfalls konnte eine bessere Verpackungsdichte der Partikel beobachtet werden.

## 6 Abstract

The objective of this bachelor thesis was to produce milk chocolate masses by the conventional and alternative methods. Some of these compounds were mixed in various mixing ratios in a mass. It was aimed to receive a chocolate with a bimodal particle size distribution and improved flow properties. All produced chocolate masses were analyzed on their rheological properties and particle size distributions. For the comparison of all samples there was also made a reference sample that was produced by the conventional method.

It has been shown that chocolate masses, which were produced by the alternative method, had better flow properties and particle size distributions after they were mixed with a chocolate from conventional production.

## 7 Literaturverzeichnis

Afoakwa, E.O.; Paterson, A.; Fowler, M.: Effects of particle size distribution and composition on rheological properties of dark chocolate. *European Food Research and Technology*: 226 (2008), S.1259-1268.

Beckett, S.T.: *Moderne Schokoladentechnologie*. Hamburg: Behr's, 1990.

Beckett, S.T.: *Industrial chocolate, manufacture and use*. 3rd Edition. Blackwell Science, 2009.

Beckett, S.T.: *The science of chocolate*. 2nd Edition. Cambridge: RSC Publishing, 2008.

Belitz, H.-D.; Grosch, W.; Schieberle, P.: *Lehrbuch der Lebensmittelchemie*. 6. Aufl. Berlin: Springer, 2008.

Bolenz, S.: *Technologie der Kakaoverarbeitung und der Schokolade, Vorlesungsskript*. HS Neubrandenburg: 2006.

Bolenz, S.; Kutschke E.; Lipp, E.: Using extra dry milk ingredients for accelerated conching of milk chocolate. *European Food Research and Technology*: 227 (2008), 1677-1685.

Bolenz, S.; Kutschke E.; Lipp, E.: Verfahren zur Schokoladenherstellung mit Aufbereitung von Milchpulver. Patentschrift, EP 1880615A2, 2008.

Bolenz, S.; Thiessenhusen, T.; Schäpe, R.: Fast conching for milk chocolate. *European Food Research and Technology*: 218 (2003), S.62-67.

Bolenz, S.; Thiessenhusen, T.; Schäpe, R.: Influence of milk components on properties and consumer acceptance of milk chocolate. *European Food Research and Technology*: 216 (2003), S.28-33.

Dewettinck, K.; De Moor, H.; Huyghebaert, A.: The free fat content of dried milk products and flow properties of milk chocolate. *Milchwissenschaft*: 51 (1), 1996.

Do, T-A.L.; Hargreaves, J.M.; Wolf, B.; Hort, J.; Mitchell, J.R.: Impact of particle size distribution on rheological and textural properties of chocolate models with reduced fat content. *Journal of Food Science*: 72 (2007), Nr. 9, S. 541-552.

Franke, K.; Heinzelmann, K.: Optimierung der Eigenschaften von Sprühmilchpulvern für die Anwendung in Schokolade Teil 1. *Süßwaren*: 2006, Nr. 6, S. 19-22.

Franke, K.; Heinzelmann, K.: Optimierung der Eigenschaften von Sprühmilchpulvern für die Anwendung in Schokolade Teil 2. *Süßwaren*: 2006, Nr. 7-8, S. 9-11.

Franke, K.; Heinzelmann, K.; Tscheuschner, H.-D.: Strukturbildungsprozesse bei der Schokoladenherstellung – Feststoffkomponente Milchpulver als Feuchtelieferant. *Zucker- und Süßwarenwirtschaft*: 2002, Nr. 6, S. 16-18.

Heiland, A.: 2. Studienarbeit: Zerkleinerung von Einzelbestandteilen der Schokolade. HS Neubrandenburg: 2009

Heiss, R.: *Lebensmitteltechnologie : biotechnologische, chemische, mechanische und thermische Verfahren der Lebensmittelverarbeitung*. 6., völlig überarbeitete Auflage Berlin: Springer 2004

Heuer, A.: 2. Studienarbeit: Flüssigzerkleinerung von Schokoladenmasse mittels Kugelmühle. HS Neubrandenburg: 2008.

Heuer, A.: Diplomarbeit: Flüssigzerkleinerung von Schokoladenmasse mittels Kugelmühle. HS Neubrandenburg: 2009.

Hirschberg, H. G.: *Handbuch Verfahrenstechnik und Anlagenbau: Chemie, Technik, Wirtschaftlichkeit*. Berlin: Springer Verlag 1999.

Kleinert, J.: *Handbuch der Kakaoverarbeitung und Schokoladenherstellung*. 1. Aufl. Hamburg: Behr's, 1997.

Krüger M.: Diplomarbeit: Alternatives Herstellungsverfahren für Schokoladenmasse. HS Neubrandenburg: 2009.

Langkrär, C.: 2. Studienarbeit: Zerkleinerung von Einzelbestandteilen einer Schokolade mit einer Kugelmühle. HS Neubrandenburg: 2009.

Mongia, G.; Ziegler, G.R.: The role of particle size distribution of suspended solids in defining the flow properties of milk chocolate. *International Journal of Food Properties*: 3 (1), 2000, S.137-147.

Römisch, J.: 2. Studienarbeit: Metallabrieb und Eigenschaften mittels Kugelmühle hergestellter Schokolade im Vergleich zur konventionellen Herstellung sowie Herstellung von Senf mittels Kugelmühle. HS Neubrandenburg: 2009.

Sachs, L.: *Statistische Methoden – Planung und Auswertung*. 7. Aufl. Berlin: Springer, 1993.

Scheruhn, E.; Franke, K.; Tscheuschner, H.-D.: Einfluss der Milchpulverart auf das Verarbeitungsverhalten und die Fließeigenschaften von Milchsokoladenmasse, Teil 1 – Anmischen der Rohstoffe und Fließeigenschaften der conchierten Schokoladenmasse. *Zucker- und Süßwarenwirtschaft*: 2000, Nr. 4, S. 88-95.

Scheruhn, E.; Franke, K.; Tscheuschner, H.-D.: Einfluss der Milchpulverart auf das Verarbeitungsverhalten und die Fließeigenschaften von Milchsokoladenmasse, Teil 2 – Merkmale des Milchpulvers beeinflussen die Viskosität. *Zucker- und Süßwarenwirtschaft*: 2000, Nr. 5, S. 131-136.

Schubert, H.: *Handbuch der Mechanischen Verfahrenstechnik*. Band 1 Weinheim: WILEY-VCH 2003.

Servais, C.; Jones, R.; Roberts, I.: The influence of particle size distribution on the processing of food. *Journal of Food Engineering*: 51 (2002) S. 201-208.

Tscheuschner, H.-D.: *Grundzüge der Lebensmitteltechnik*. 2. Aufl. Hamburg: Behr's, 1996.

Weipert, D.; Tscheuschner H.-D.; Windhab, E.: Rheologie der Lebensmittel. Hamburg: Behr's, 1993.

Zogg, M.: Einführung in die Mechanische Verfahrenstechnik. 3. Aufl. Stuttgart: Teubner, 1993.

### **Internetquellen**

<http://www.pharmazie-lehrbuch.de/kapitel/4-5.pdf> 29.12.2009

<http://www.imvt.tu-bs.de/documents/labor/PGAZerkleinern.pdf> 05.01.2010

Franke, K.; Heinzemann, K.; Tscheuschner, H.-D.: Strukturbildungsprozesse bei der Schokoladenherstellung – Kritisch: die Feststoffkomponente Zucker. Zucker- und Süßwarenwirtschaft: 2001, erhältlich im Internet unter:

[http://www.zsw.net/cgi-bin/inhalt.pl?heft=01\\_07-08&nr=38](http://www.zsw.net/cgi-bin/inhalt.pl?heft=01_07-08&nr=38) (Stand 13.04.07)

## 8 Abkürzungs- und Symbolverzeichnis

### Abkürzungen

BFMIRA	British Food Manufacturing Industries Research Association
LSCP	Lindt & Sprüngli Chocolate Prozess
DÜC	Doppel – Überschlag - Conche
IOCCC	International Office of Cocoa, Chocolate and Sugar Confectionery
Stabw.	Standardabweichung
KM	Kugelmühle

<b>Symbol</b>	<b>Bezeichnung</b>	<b>Einheit</b>
$\eta$	Viskosität	Pa*s
$\eta_c$	Casson - Viskosität	Pa*s
F	Frequenz	Hz
$\gamma$	Scherrate	1/s
I	Stromstärke	A
m	Masse	g; kg
P	Leistung	kW
$\tau$	Schubspannung	Pa
$\tau_0$	Fließgrenze	Pa
$\tau_{0c}$	Casson - Fließgrenze	Pa

## 9 Abbildungen

Abbildung 1: Schematischer Aufbau eines 5-Walzwerkes (Beckett, 2008).....	7
Abbildung 2: Wiener Anlage mit einer Umwälzung durch die Kugelmühle (Beckett, 1990).....	10
Abbildung 3: Vertikale Rührwerkskugelmühle der Firma Lipp.....	12
Abbildung 4: Beanspruchung eines Partikels zwischen zwei Mahlkörpern (TU Braunschweig, 2009).....	13
Abbildung 5: Schematische Darstellung verschiedener Partikelgrößenverteilungen (Beckett, 2008).....	15
Abbildung 6: Beispiel einer Partikelgrößenverteilung einer Schokolade.....	17
Abbildung 7: Reflector vom Typ R003 der Firma Lipp Mischtechnik GmbH.....	22
Abbildung 8: Fließbild zur Vorgehensweise der einzelnen Versuche.....	22
Abbildung 9: Dreiwalzwerk.....	24
Abbildung 10: Schematische Darstellung der Zerkleinerung mit dem Dreiwalzwerk (Bolenz, 2008).....	26
Abbildung 11: Versuchsstand Kugelmühle.....	28
Abbildung 12: Bügelmessschraube.....	31
Abbildung 13: Laserbeugungsspektrometer.....	32
Abbildung 14: Schematische Darstellung des Messprinzips eines Laserbeugungsspektrometers (Kleinert, 1997).....	32
Abbildung 15: Rotationsrheometer der Firma Physica.....	34
Abbildung 16: Aufbau eines Rotationsrheometers.....	34
Abbildung 17: PSD der Referenzschokolade.....	37
Abbildung 18: PSD der Standardschokolade aus Versuch 2.....	38
Abbildung 19: PSD der Kugelmühlen Standardschokolade.....	40
Abbildung 20: PSD der nachgescherten Kugelmühlen Standardschokolade.....	41
Abbildung 21: PSD der Schokolade der Walzen – Kugelmühlenkombination.....	43
Abbildung 22: PSD der nachgescherten Schokolade der Walzen-Kugelmühlenkombination.....	44
Abbildung 23: PSD der gemischten Schokolade im Verhältnis 1:1.....	45
Abbildung 24: PSD der gemischten Schokolade im Verhältnis 2:1.....	46
Abbildung 25: PSD der gemischten Schokolade im Verhältnis 1:2.....	48

Abbildung 26: PSD der Schokoladen (1).....	49
Abbildung 27: PSD der Schokoladen (2).....	49
Abbildung 28: PSD der Schokoladen aus den Mischversuchen.....	50
Abbildung 29: Fließeigenschaften der Schokoladen aus den ersten 4 Versuchen.....	51
Abbildung 30: Vergleich der Schokolade aus Versuch 3 vor und nach der Nachscherung.....	54
Abbildung 31: Vergleich der Schokolade aus Versuch 4 vor und nach der Nachscherung.....	55
Abbildung 32: Fließeigenschaften der Mischversuche.....	56

## 10 Tabellenverzeichnis

Tabelle 1: Rohstoffliste.....	23
Tabelle 2: Allgemeine Rezeptur für Milkschokolade.....	23
Tabelle 3: Parameter der Walzenzerkleinerung.....	25
Tabelle 4: 90 minütiges Conchierschema.....	27
Tabelle 5: 30 minütiges Conchierschema.....	27
Tabelle 6: Daten zur Charakterisierung der Referenzschokolade.....	38
Tabelle 7: Daten zur Charakterisierung Schokolade aus Versuch 2.....	39
Tabelle 8: Daten zur Charakterisierung der Kugelmühlen Standardschokolade.....	40
Tabelle 9: Daten zur Charakterisierung der nachgescherten Kugelmühlen Standardschokolade.....	41
Tabelle 10: Daten zur Charakterisierung der Walzen/Kugelmühlen Schokolade (Versuch 4).....	42
Tabelle 11: Daten zur Charakterisierung der nachgescherten Schokolade der Walzen-Kugelmühlenkombination.....	43
Tabelle 12: Daten zur Charakterisierung der Mischung im Verhältnis 1:1.....	45
Tabelle 13: Daten zur Charakterisierung der Mischung im Verhältnis 2:1.....	47
Tabelle 14: Daten zur Charakterisierung der Mischung im Verhältnis 1:2.....	48
Tabelle 15: Fließeigenschaften der Schokoladen.....	51
Tabelle 16: Wassergehaltsbestimmungen der getrockneten Milchpulver.....	53
Tabelle 17: Fließeigenschaften der nachgescherten Schokoladen.....	55
Tabelle 18: Fließeigenschaften der Mischversuche.....	57

## **11 Erklärung über die selbstständige Anfertigung der Studienarbeit**

Hiermit erkläre ich, dass ich die vorliegende Arbeit allein und nur unter Nutzung der angegebenen Quellen und Literatur angefertigt haben.

---

Marco Holm

Neubrandenburg, den 04.03.2010

## 12 Anhang

Tabelle a: Versuchsverlauf Flüssigzerkleinerung (Versuch 3)

Zeit [min]	Partikelgröße [ $\mu\text{m}$ ]	T [ $^{\circ}\text{C}$ ]	Frequenz [Hz]	Stromstärke [A]	Leistung [kW]	Auslastung [%]	Bemerkungen
0	281	43,7	25,1	7,50	1,90	47,5	
10	86	48,4	25,3	7,98	2,03	47,5	
20	42	51,3	25,1	8,40	2,31	46,9	
30	33	52,8	25,1	8,40	2,32	46,9	
35	33	52,4	25,1	8,38	2,33	46,9	
40	29	52,4	25,1	8,35	2,34	46,9	
45	25	52,0	25,1	8,50	2,30	46,9	
48	22	52,0	25,1	8,32	2,30	46,9	
50	22	52,4	25,1	8,50	2,32	46,7	Wiederanfahrt nach Messung 32 $\mu\text{m}$ mit PGMG
55	21	50,4	25,0	8,54	2,28	46,7	

PGMG = Partikelgrößenmessgerät

Tabelle b: Versuchsverlauf Flüssigzerkleinerung (Versuch 4)

Zeit [min]	Partikelgröße [ $\mu\text{m}$ ]	T [ $^{\circ}\text{C}$ ]	Frequenz [Hz]	Stromstärke [A]	Leistung [kW]	Auslastung [%]	Bemerkungen
0	37	42	25,1	8,6	2,3	46,8	
5	37	47	25,0	8,2	2,2	46,8	
10	32	47,2	25,0	8,2	2,2	46,8	
15	31	47,6	25,0	8,2	2,2	46,8	
20	30	47,2	25,0	8,2	2,2	46,8	
25	28	47,6	25,0	8,2	2,2	46,8	
30	23	48,2	25,0	8,2	2,2	46,8	

Tabelle c: Schubspannung [Pa] bei konstanter Scherrate (Versuch 1)

Messpunkt	Scherrate [s <sup>-1</sup> ]			
	60	40	20	5
1	239,50	177,50	112,5	57,45
2	240,00	178,00	112,5	57,30
3	240,00	177,50	113,0	57,25
4	240,00	178,00	112,5	57,20
5	240,00	178,00	112,5	57,10
6	240,00	178,00	112,5	57,10
7	240,00	177,50	112,5	57,00
8	240,00	178,00	112,5	56,95
9	240,00	177,50	112,5	56,90
10	240,50	177,50	113,0	56,90
11	240,00			
12	240,00			
13	240,50			
14	240,50			
15	240,00			
16	240,50			
17	240,50			
18	240,00			
19	240,50			
20	240,50			
21	240,00			
22	241,00			
23	240,50			
24	240,50			
25	240,50			
26	240,50			
27	240,50			
28	240,50			
29	240,50			
30	240,50			
Mittelwert	240,27	177,75	112,60	57,12

Tabelle d: Schubspannung [Pa] bei konstanter Scherrate (Versuch 2)

Messpunkt	Scherrate [s <sup>-1</sup> ]			
	60	40	20	5
1	304,50	226,50	145,0	75,45
2	304,00	227,00	145,0	75,20
3	304,00	226,50	145,0	74,95
4	304,00	227,50	145,0	74,70
5	304,00	226,50	145,0	74,50
6	304,50	227,50	145,5	74,30
7	304,00	227,50	145,5	74,20
8	304,00	227,50	145,0	74,20
9	304,00	227,50	145,5	74,10
10	304,00	227,50	145,5	74,00
11	304,00			
12	304,00			
13	304,00			
14	304,00			
15	304,00			
16	305,50			
17	306,00			
18	306,00			
19	306,00			
20	306,50			
21	306,50			
22	306,50			
23	306,00			
24	306,00			
25	306,00			
26	305,50			
27	306,00			
28	305,50			
29	306,00			
30	306,00			
Mittelwert	305,03	227,15	145,20	74,56

Tabelle e: Schubspannung [Pa] bei konstanter Scherrate (Versuch 3)

Messpunkt	Scherrate [s-1]			
	60	40	20	5
1	540,00	373,00	210,00	87,70
2	540,50	374,50	210,00	87,15
3	541,50	374,50	210,50	86,85
4	542,00	375,50	211,00	86,55
5	544,50	376,00	210,50	86,20
6	545,00	376,50	211,00	85,85
7	544,50	377,00	211,50	85,60
8	543,50	376,50	211,50	85,45
9	543,00	377,00	210,50	85,40
10	542,50	377,00	211,50	85,30
11	543,00			
12	543,00			
13	542,50			
14	542,00			
15	541,50			
16	541,00			
17	540,50			
18	541,00			
19	540,50			
20	539,50			
21	539,00			
22	539,00			
23	537,50			
24	538,00			
25	538,00			
26	537,50			
27	537,00			
28	536,00			
29	535,50			
30	535,50			
Mittelwert	540,48	375,75	210,80	86,21

Tabelle f: Schubspannung [Pa] bei konstanter Scherrate (Versuch 3

nachgeschert)

Messpunkt	Scherrate [s-1]			
	60	40	20	5
1	511,00	368,50	220,00	100,10
2	516,00	369,50	219,00	99,00
3	515,50	371,00	219,50	98,20
4	512,50	371,50	220,00	97,60
5	511,00	374,50	219,50	97,15
6	506,00	373,50	220,00	96,65
7	506,50	374,00	219,50	96,35
8	508,00	371,00	219,50	96,20
9	507,00	372,00	219,00	96,15
10	506,50	371,50	219,00	96,10
11	510,00			
12	503,50			
13	507,50			
14	506,50			
15	504,00			
16	503,00			
17	503,00			
18	502,50			
19	500,00			
20	499,00			
21	499,50			
22	498,00			
23	497,00			
24	497,00			
25	496,00			
26	495,50			
27	493,50			
28	494,00			
29	492,50			
30	492,50			
Mittelwert	503,15	371,70	219,50	97,35

Tabelle g: Schubspannung [Pa] bei konstanter Scherrate (Versuch 4)

Messpunkt	Scherrate [s-1]			
	60	40	20	5
1	494,00	353,00	215,50	107,00
2	496,00	355,00	216,00	106,00
3	498,00	355,00	216,00	105,00
4	498,50	356,50	217,00	104,50
5	500,00	357,50	217,00	104,00
6	501,00	357,50	217,00	104,00
7	502,00	359,00	217,50	103,00
8	502,50	359,50	217,50	103,00
9	503,00	359,50	217,50	103,00
10	504,00	360,50	217,50	103,00
11	504,50			
12	505,00			
13	505,50			
14	505,50			
15	505,50			
16	506,00			
17	505,50			
18	505,50			
19	505,50			
20	505,00			
21	504,50			
22	504,00			
23	504,00			
24	504,00			
25	504,00			
26	504,00			
27	503,50			
28	503,50			
29	503,00			
30	503,00			
Mittelwert	503,00	357,30	216,85	104,25

Tabelle h: Schubspannung [Pa] bei konstanter Scherrate (Versuch 4 nachgeschert)

Messpunkt	Scherrate [s-1]			
	60	40	20	5
1	511,00	372,50	233,50	124,50
2	513,50	374,50	235,00	122,50
3	515,50	377,00	234,50	121,50
4	518,50	377,00	235,50	120,50
5	521,00	377,00	235,50	119,00
6	520,50	378,50	235,00	119,00
7	521,50	380,50	235,50	118,00
8	521,50	380,50	235,50	118,00
9	520,50	381,00	235,00	117,50
10	520,50	382,50	237,50	117,50
11	522,00			
12	522,50			
13	522,00			
14	522,00			
15	519,00			
16	516,50			
17	518,00			
18	517,50			
19	517,00			
20	516,50			
21	517,00			
22	517,00			
23	516,50			
24	515,50			
25	513,50			
26	510,00			
27	510,00			
28	510,00			
29	508,50			
30	509,50			
Mittelwert	516,82	378,10	235,25	119,80

Tabelle i: Schubspannung [Pa] bei konstanter Scherrate (Versuch 5a)

Messpunkt	Scherrate [s-1]			
	60	40	20	5
1	367,00	264,50	168,50	86,70
2	369,00	265,50	168,00	86,00
3	368,00	266,50	169,50	85,45
4	369,50	268,00	169,00	85,10
5	370,50	269,00	168,50	84,80
6	371,50	270,00	170,00	84,65
7	371,50	270,50	169,00	84,30
8	370,00	271,00	168,50	83,95
9	369,50	272,00	168,50	83,50
10	368,50	273,00	168,50	83,15
11	368,50			
12	368,00			
13	367,00			
14	366,50			
15	370,50			
16	370,50			
17	368,00			
18	368,00			
19	366,00			
20	366,50			
21	365,50			
22	365,50			
23	366,50			
24	364,50			
25	363,50			
26	363,50			
27	364,50			
28	364,50			
29	364,50			
30	363,50			
Mittelwert	367,35	269,00	168,80	84,76

Tabelle j: Schubspannung [Pa] bei konstanter Scherrate (Versuch 5b)

Messpunkt	Scherrate [s-1]			
	60	40	20	5
1	394,50	283,50	177,50	88,80
2	394,50	286,50	177,50	87,90
3	397,00	287,00	177,00	87,15
4	397,50	286,50	177,50	86,65
5	397,50	288,50	177,00	86,40
6	399,50	288,50	177,00	86,20
7	398,50	289,50	177,00	85,95
8	399,50	290,50	177,00	85,75
9	400,00	290,00	176,50	85,55
10	399,00	290,00	177,00	85,30
11	398,00			
12	399,00			
13	398,50			
14	398,00			
15	398,50			
16	398,00			
17	398,00			
18	398,00			
19	400,00			
20	400,00			
21	399,00			
22	396,50			
23	396,50			
24	397,00			
25	397,00			
26	396,50			
27	394,50			
28	397,00			
29	396,50			
30	395,50			
Mittelwert	397,65	288,05	177,10	86,57

Tabelle k: Schubspannung [Pa] bei konstanter Scherrate (Versuch 5c)

Messpunkt	Scherrate [s-1]				
	60	40	20	5	5
1	337,50	251,00	160,00		85,35
2	338,50	250,00	160,50		84,80
3	338,00	250,50	161,50		84,20
4	338,50	253,00	160,50		83,70
5	339,50	253,00	160,50		83,25
6	341,00	252,50	161,50		82,90
7	340,50	253,50	161,50		82,70
8	340,00	255,00	160,00		82,40
9	339,50	253,00	161,00		82,20
10	339,50	253,50	160,50		81,90
11	341,50				
12	341,50				
13	341,00				
14	342,00				
15	343,00				
16	343,50				
17	343,00				
18	343,50				
19	345,00				
20	345,00				
21	346,00				
22	346,50				
23	345,00				
24	345,50				
25	345,00				
26	344,00				
27	344,50				
28	344,00				
29	344,50				
30	342,50				
Mittelwert	342,30	252,50	160,75		83,34