



**Udžbenik za studente Prehrambeno-biotehnološkog fakulteta  
za kolegij**

# **TEHNOLOGIJA PRAHOVA**

**Autor:  
Prof. dr.sc. Ingrid Bauman**

**Kazalo:**

Uvod	3
Praškasti i zrnati materijali	3
Disperzija prahova	4
Fizikalne karakteristike prahova	5
Fizikalne karakteristike	5
Karakteristike čestica	5
Gustoća	5
Vibraciona gustoća	6
Karakteristike volumena	9
Utjecaj sadržaja vlage	9
Kut mirovanja	10
Protjecanje prahova	11
Parametri koji utječu na značajke tečenja i protjecanje prahova	14
Reološka svojstva prahova	15
Vrste protoka kod gravitacijskog toka prahova	16
Mehanizmi miješanja	19
Kohezivni prahovi	19
Nekohezivni prahovi	22
Segregacija	23
Mehanizmi segregacije	25
Sljepljivanje	28
Miješanje sistema kruto-kruto	30
Nekohezivne mješavine	31
Kohezivne mješavine	32
Protjecanje prahova za vrijeme miješanja	35
Miješala za prahove i krute čestice	35
Utjecaj miješanja na prehrambene proizvode	36
Proces suhog granuliranja	37
Fluidizacija	40
Literatura	41

## UVOD

Tehnologiju prahova moguće je opisati kao studiju koja proučava materijale dispergirane unutar kontinuiranog fluida. Prahove je teško klasirati po nekim poznatim kategorijama jer oni nisu krutine u pravom smislu, niti su tekućine iako s njima u nekim dijelovima imaju puno sličnosti. Ponašanje prahova može se okarakterizirati osobinama mehanike newtonovskih fluida, naročito zbog njihove osnovne nehomogene prirode. Da bi se olakšalo objašnjenje ponašanja prahova mogu se koristiti neki koncepti mehanike interpretirani u drugom svjetlu zajedno s nekim novim specifičnim osobinama za prah. Prahove se može tretirati kao materijale s promjenljivom gustoćom. Gustoća je jedan od najvažnijih faktora, pogotovo kod analize praha, zbog njene različitosti za svaki materijal uslijed sila koje djeluju u tom materijalu. Kod određivanja koncentracije krutih čestica i tekućina mogu se koristiti ista opća pravila o ponašanju materijala.

Karakterizacija protoka prahova, a naročito prehrambenih, široko je i zahtjevno područje. Oni imaju velike smetnje u protoku izazvane relativnom vlažnošću materijala, raznolikoj veličini čestica (izuzetno sitni materijal) i pritiska uslijed zbitosti samih čestica. Većina tih prahova je nehomogena i anizotropna.

### **1. Praškasti i zrnati materijali**

Karakterizacija čestica, opis primarnih karakteristika prahova, kao što je oblik i zbijenost čestica zajedno s viskozitetom i gustoćom zajedno s koncentracijom i stupnjem raspršenosti upravljaju sekundarne osobine kao što su brzina čestica, stupanj rehidracije praha, otpor kolač itd. Odnos primarnih i sekundarnih karakteristika praha je kompleksan i vrlo teško je objasniti jedno bez objašnjenja drugoga i obrnuto. S obzirom da se prah smatra disperznim dvofaznim sustavom koji se sastoji od disperzne faze – krutih čestica i kontinuirane faze – plina (zraka) kompletna karakterizacija praškastih materijala ovisi o pojedinačnim osobinama pojedinačne čestice, osobinama zajednice čestica te interakciji između tih zajednica i fluida.

Prahovi i krute čestice imaju specifičan protok i čvrstoću. Prahove je teško klasirati po nekim poznatim kategorijama jer oni nisu krutine u pravom smislu, niti su tekućine iako s njima u nekim dijelovima imaju puno sličnosti. Vladanje prahova može se okarakterizirati osobinama

mehanike newtonovskih fluida, naročito zbog njihove osnovne nehomogene prirode. Kod svih materijala krute čestice imaju širok spektar različitih veličina i oblika s međuprostorima ispunjenim zrakom ili nekim drugim plinom. Nije lako doći do mehaničkih svojstava iz zbroja sila koje vladaju među česticama, s obzirom na broj čestica koji varira (u nekom uzorku ima manje od 100 a u drugom čak nekoliko milijuna čestica). Da bi se olakšalo objašnjenje karakterizacije prahova mogu se koristiti neki koncepti mehanike interpretirani u drugom svjetlu zajedno s nekim novim specifičnim osobinama za prah. Prahove se može tretirati kao materijale s promjenljivom gustoćom. Gustoća je jedan od najvažnijih faktora, pogotovo kod analize praha, zbog njene različitosti za svaki materijal uslijed sila koje djeluju u tom materijalu. Kod određivanja koncentracije krutih čestica i tekućina mogu se koristiti ista opća pravila o ponašanju materijala.

Vrlo se malo zna o karakteristikama protoka prahova a naročito prehrambenih prahova. Oni imaju velike smetnje u protoku (izazvane relativnom vlažnošću materijala, raznolikoj veličini čestica (izuzetno sitni materijal) i pritiska uslijed zbitosti samih čestica. Većina tih prahova je nehomogena i anizotropna.

## **2. Disperzija prahova**

Prahove čine tri vrste čestica: primarni prahovi, agregati i aglomerati. Njihove karakteristike se očituju:

Primarni prahovi - kristalne ili organske strukture međusobno povezane molekularnim vezama

Agregati - primarne čestice čvrsto povezane na dodirnim mjestima atomskim ili molekularnim vezama. Da se razdvoji takva veza potrebna je jaka sila

Agglomerati - primarne čestice međusobno povezane Van derWaalsovima silama

Nemoguće je postaviti generalna pravila za dispergiranje prahova na temelju njihovih karakteristika koje jako variraju.

Krte čestice - neke čestice se vrlo lako lome čak i kod nježnog rukovanja

što mijenja granulometrijski sastav smjese

Topivost - neke čestice su topive u vodi što otežava njihovo analiziranje

nekim jednostavnim i točnim metodama

Čvrstoća - neki prahovi sadrže puno aglomerata pa kod

analiziranja treba paziti što se zapravo određuje

Elektrostatski naboj - neke čestice trenjem akumuliraju elektrostatski naboj uslijed

čega stvaraju aglomerate što opet mijenja granulometrijsku sliku praha

Magnetski naboj - neke čestice mogu na sebe navući magnetski naboj

kojeg prije analiziranja treba odstraniti

### 3. Fizikalne karakteristike prahova

Fizičke i kemijske osobine materijala (veličina čestica, distribucija veličina čestica, oblik čestica, površina i tekstura čestica, vlaga) snažno utječu na značajke tečenja tog materijala.

Može se reći da prisutnost kohezivnih ili elektrostatskih sila odnosno njihovi uzročnici negativno utječu na značajke tečenja materijala. Što su dimenzije čestica manje, distribucija veličine čestica i vlaga veća, oblik i površina čestica nepravilniji te izdržljivost i čvrstoća čestica manji to su osobine tečenja materijala lošije.

#### Fizikalne karakteristike

Prahovi se obično karakteriziraju na dva načina, kao pojedinačne čestice i kao smjesa. Iako znamo da karakteristiku smjese čine prvenstveno karakteristike pojedinih čestica, povezanost smjese i čestice uvijek postoji, a na obje utječu i vanjski faktori<sup>(26)</sup>. Zato je nemoguće predvidjeti karakteristike smjese iz karakteristika pojedinačnih čestica.

#### Karakteristike čestica

Fizičke karakteristike čestica potječu od karakteristika materijala koji ih čini kao i procesa u kojem su nastale. Do nekih promjena može doći kod skladištenja (kemijske reakcije, vlaga). Veličine čestica prahova kreću se u velikom rasponu, od 1 $\mu$ m (čestice škroba) do nekoliko mm

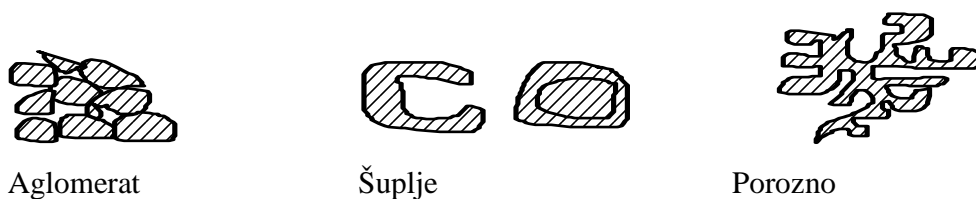
(instant kava). Standardna sitna analiza posebno za kohezivne prahove ne daje vrlo točne rezultate jer se vrlo sitne čestice mogu zalijepiti na površinu krupnijih. Izrazito je velika raznolikost u obliku čestica kod prehrambenih prahova, od ekstremne nepravilnosti do prilične sferičnosti (škrob) ili izražene kristaliničnosti (šećer, sol).

### Gustoća

Većina prehrambenih čestica ima sličnu gustoću materijala. To je gustoća krutog materijala od kojeg je čestica napravljena ne uzimajući u obzir proces do kojeg može doći u materijalu. Ona se kreće u rasponu od 1.4 do 1.5 g/cm<sup>3</sup> ovisno o sadržaju vlage (glukoza 1.56, saharoza 1.59, škrob 1.50 g/cm<sup>3</sup>).

$$\text{Gustoću čestice} = \frac{\text{Masa čestice}}{\text{Volumen čestice}}$$

U ovom izrazu uzete su u obzir unutarnje pore i zato se to smatra pravom gustoćom čestice.



Slika 1. Prikaz vrsta pora na česticama

### Površinska aktivnost

Mehanizmi kojima površine čestica međusobno djeluju su različiti. Neki od njih su: povezivanje tekućina mostovima preko površinske vode ili otopljenih masnoća, elektrostatskog naboja, molekularnim silama ili kristaliničnom površinskom energijom

### Mehanička čvrstoća

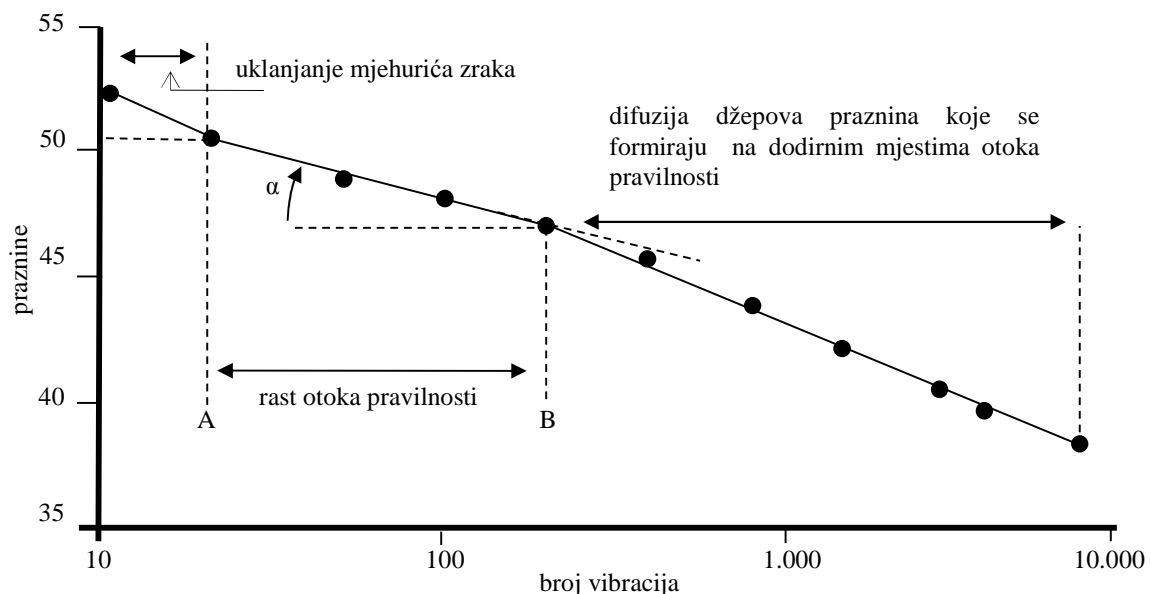
Većina krutih prehrambenih tvari pogotovo kada su suhe, lomljiva je i vrlo osjetljiva. Imaju tendenciju habanja i dezintegriranja. Mehaničko trenje prehrambenih prahova pojavljuje se kod rukovanja ili proizvodnje kad su čestice izložene raznim silama. Kao rezultat javlja se prašina koja može utjecati na proizvod putem gustoće ili pojave segregacije, a utječe i na izgled proizvoda (instant kava).

## Vibraciona gustoća

Svježe nasipan prah u spremniku se sa vremenom vidljivo može slegnuti (smanjiti volumen koji zauzima u posudi). Dodatno izlaganje tog spremnika vibracijama i udarcima će rezultirati daljnjim reduciranjem volumena nasipanog materijala. Sklonost materijala da reducira volumen prilikom djelovanja vibracija se također smatra značajkom tečnosti materijala. Stoga je kod definiranja sklonosti materijala ka protjecanju poželjno izvršiti i test vibracione gustoće. U tom testu materijal se nasipa u spremnik koji se izloži određenom broju udaraca u određenom vremenu (udarci su specifične jačine). Zatim se mjeri promjena volumena nastala uslijed vibracija. Iz tog mjerenja moguće je izračunati vibracionu nasipnu gustoću materijala (*tapped density*). (43, 44)

Materijali koji značajnije mijenjaju svoju gustoću nakon djelovanja vibracija, imaju promjenjive osobine. Oni obično imaju dobar protok kad je materijal u opuštenom stanju, a loš protok kad je materijal slegnut. (37)

Kvantitativni podaci vezani uz ponašanje svježe nasipanog praha aluminijskog prikazani su na slici 2.



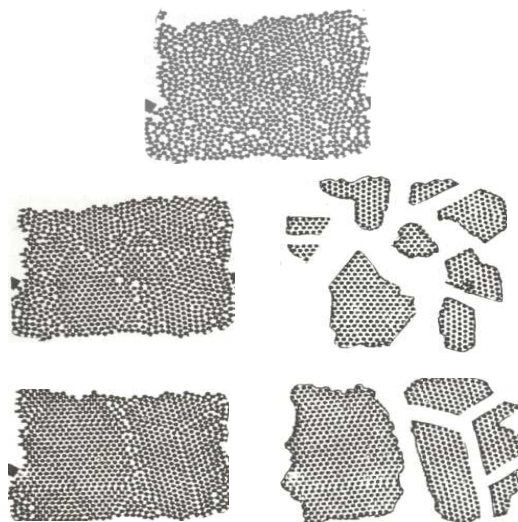
Slika 2. Rezultati mjerenja sabijanja sloja svježe nasipanog praha aluminijskog – pokazuje tri regije uklonjenosti praznina

Na slici 2 se može vidjeti da je prvi dio krivulje strmiji od drugog. Prvi dio krivulje se naziva inicijalno sabijanje materijala i uzrokovano je uklonjenjem mjehurića koje čine otoci zraka zatočenog unutar praha. Nakon otprilike 20 udaraca sabijanje materijala napreduje drugom brzinom, sa vrijednostima koje definiraju logaritamski način sabijanja praha, sa brzinom definiranom nagibom krivulje. (3). Glavne promjene koje se pojavljuju u sipkom materijalu pod utjecajem vibracija u drugom dijelu krivulje koja prati sabijanje vezane su uz čestice praha koje se počinju sabijati u pravilne strukture. One tvore otoke pravilnosti sa zaostalim prazninama, lociranim na spojevima navedenih otoka pravilnosti. Daljnjim djelovanjem vibracija do točke B na krivulji, otoci pravilnosti se povećavaju, također raste i održiva snaga sloja materijala. Izgled struktura ova dva različita načina sabijanja praha prikazan je slikom 3.

Nakon što je prah dosegao uvijete prikazane u točki B (slika 2) dolazi do sporog sabijanja koje ovisi o jačini vibracija. Do toga dolazi zbog činjenice da se prah mora rastegnuti pod utjecajem vibracija prije nego što se može dalje sabiti. Lagano opadanje u brzini sabijanja u trećem dijelu krivulje javlja se zbog migracije intersticijskih praznina.

Slika 3. Vibracije sloja praha rezultira rastom otoka pravilnosti

- a. praznine koje se eliminiraju rasprostranjene su po cijelom sistemu – (prva faza prokazana je na slici 2.)
- b. kako napreduje druga faza konsolidacije rastu i otoci regularnosti.
- c. treća faza konsolidacije odgovara trećoj fazi u slici 2 i predstavlja sporu migraciju malih praznina iz sloja materijala





### **Karakteristike volumena**

Volumne karakteristike finih prahova uzajamno su ovisne a određuju ih fizikalne i kemijske osobine određenog materijala, geometrija, karakteristike veličine i površine pojedinačne čestice kao i cijeli sistem. Oblik spremnika može utjecati na protok a gustoća se povećava zbog vanjskih utjecaja (npr. količina vlage).

Volumna gustoća je masa čestice koja zauzima jedinični volumen u datom obujmu a određena je vaganjem posude poznatog volumena s čijom se težinom podjeli neto težina praha.

Poroznost se definira kao dio volumena kojeg ne zauzima čestica i može se izraziti jednačinom:

$$\text{Ukupna gustoća} = \frac{\text{Volumna gustoća}}{\text{Homogena gustoća}}$$

ili

$$\text{Međustaničst poroznost} = \frac{\text{volumna gustoća}}{\text{gustoća čestica}}$$

Prahovi se daju stisnuti pa je zato njihova volumna gustoća izražena na nekoliko načina:

- slobodna volumna gustoća (kod presipavanja)
- slobodna volumna gustoća (nakon trešenja)
- kompaktna gustoća (nakon kompresije)

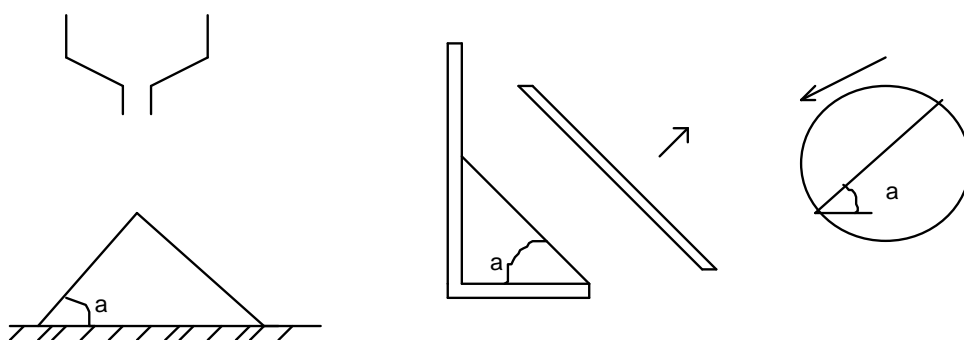
Većina prehrambenih prahova je kohezivna što znači da su sile između čestica jake u odnosu na težinu pojedinih čestica. Volumna gustoća prehrambenih prahova ovisi o kombiniranom utjecaju veličine čestica, broju kontaktnih mjesta kao i intenzitetu privlačnosti sila među česticama. Promjena jednog od ovih faktora utječe na promjenu ukupne volumne gustoće.

### **Utjecaj sadržaja vlage**

Vežanje vlage na krute prahove povezano je s povećanjem kohezije uzrokovane vodikovim mostovima među česticama, posebno kod higroskopnih prehrambenih prahova. Do tih promjena dolazi kod upravo prosijanih prahova ili za vrijeme njihova tečenja kada te međučestične sile nisu u mogućnosti uzrokovati sljepljivanje.

### Kut mirovanja (angle of repose)

Kut mirovanja, važan je parametar u oblikovanju tehnoloških postupaka s prahovima, kod skladištenja i transportiranja. Veličina kuta ovisi o tome kako je nakupina praha nastala, pa je stoga vrlo teško uspoređivati vrijednosti. Kod kohezivnih prahova mjerenje kuta mirovanja otežano je zbog nepravilnosti oblika nakupine praha. Na veličinu utječu sile nastale trenjem (naročito kod prahova koji slobodno kolaju) kao i međustanične privlačne sile - faktor koji je bitan kod mokrih i kohezivnih prahova. Zbog toga je kut mirovanja na neki način indikator strujanja. Prema Carru kut od  $35^\circ$  ukazuje na slobodno kolanje praha,  $35-45^\circ$  ukazuje na slabo kohezivne prahove,  $45-50^\circ$  na kohezivne (gubitak slobodnog kolanja), a  $55^\circ$  i više na izrazito kohezivne prahove i vrlo ograničeno kolanje praha, ako ga uopće ima. Posebni pokazatelj kuta mirovanja kod prehrambenih prahova je volumen praha koji je smješten u žlici kojom se vrši eksperiment.



a) pad s određene visine

b) prekid sloja

c) bubnjasta miješalica

Slika 4. Primjeri različitih tipova kutova mirovanja

$$V(\text{ml}) = \frac{4.9 + P \cdot AB^2 \cdot \text{tga}}{3}$$

Aproksimativna geometrija žlice ispunjene prahom data je u gornjoj formuli. Prosječni volumen žlice je 4.9 ml, dok je  $a$  kut mirovanja.

$$m = \rho_s v$$

Masa ( $m$ ) u žlici određena je volumnom gustoćom .

#### **4. Protjecanje prahova**

Sposobnost protjecanja prahova se često definira kao sposobnost praha da se stavi u stanje tečenja. Međutim, prema toj definiciji, za protjecanje prahova se može misliti da je to jednodimenzionalna osobina praha, gdje se prahovi mogu posložiti u niz od slobodno tekućih do ne tekućih. Nažalost, ovaj jednostavan pogled nema dovoljnu potporu u razumijevanju i znanosti kako bi se riješili uobičajeni problemi s kojima se susreće dizajneri opreme te tehnolozi u pogonu i razvoju.

Protjecanje (tečenje) prahova kompleksan je pojam. Ponašanje praha u smislu tečenja je multidimenzionalno i ovisi o mnogim osobinama samog praha.

Protjecanje praha se nikada ne može izraziti samo kao jedna vrijednost ili indeks s obzirom da tečenje praha nije inherentno svojstvo materijala. Protjecanje je rezultat kombinacije fizičkih osobina materijala koje utječu na protjecanje i opreme koja se koristi za procesiranje odnosno skladištenje materijala. U obzir se moraju uzeti i karakteristike materijala i karakteristike opreme. Isti materijal može loše teći kroz jedan spremnik, a dobro kroz drugi. Isto tako, spremnik može procesuirati jedan prah dobro, a drugi loše. Zbog toga, točnija definicija protjecanja prahova glasila bi da je to sposobnost praha da teče u željenoj mjeri u specifičnoj opremi. Sa ovom definicijom, često korišten termin „prah koji slobodno teče“ postaje beznačajan ukoliko se ne specificira oprema za koju se taj termin koristi.

Sipke osobine praha koje utječu na protjecanje i koje mogu biti izmjerene nazivaju se značajke tečenja. Primjeri značajki tečenja uključuju gustoću, kohezivnu snagu i trenje uz stjenku. Ove značajke tečenja odnose se na ponašanje praha čiji su uzrok sile koje djeluju na pojedinačne čestice (van der Waalove sile, elektrostatske sile, površinska napetost, uklještenje, trenje). Parametri koji se odnose na značajke tečenja u stvari se odnose na specifičnu opremu unutar koje se procesuiraju prah.

Ako izuzmemo neke sličnosti, protok tekućina i prahova potpuno se razlikuje po fizikalnim osobinama. Osnovne razlike su:

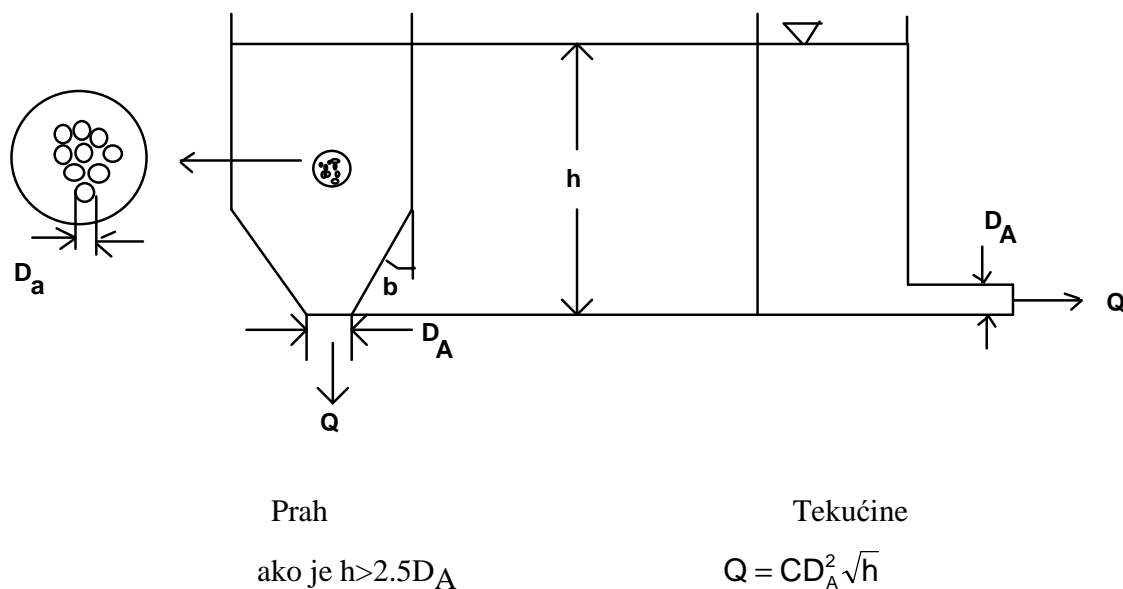
1. Protok kod prahova neovisan je o visini iznad aparature ako je stupac praha dva i pol puta veći od promjera aparature

2. Prahovi mogu podnijeti dosta veliki pritisak. Jednom posloženi pod vlastitom težinom ili utjecajem izvana mogu stvarati mehaničke i stabilne strukture (lukove) koji će zadržati protok.

To su razlozi zbog kojih je gravitacijski protok zasnovan na mehaničkoj teoriji krutina, a ne na hidrodinamici. Kod prahova s idealnim protokom ili kod granuliranih prahova otpor protoku nastaje prvenstveno uslijed trenja; a takvi su većinom prehrambeni prahovi. Međučestične sile pojačavaju zbitost i povećanjem broja dodirnih točaka može doći do pojačane mehaničke čvrstoće. Zbog toga kod prehrambenih prahova može doći do problema kod protoka već pri pojavi malih tlakova. Kod kohezivnih prahova geometrija sistema (promjer aparature, kut stjenke posude) igra značajnu ulogu kod uspostavljanja jednoličnog protoka i njegove stabilnosti. Kod kohezivnih prahova pomicanje trenjem ima zanemariv utjecaj na protok. Većina prehrambenih prahova ima kut unutarnjeg trenja oko  $30-45^\circ$  a on polako pada s povećanjem količine vlage, zbog redukcije površine čestica uslijed rastapanja i podmazivanja. Smanjenje trenja neće nastati uslijed poboljšanja protoka. Fini suhi pijesak može imati kut unutarnjeg trenja  $40^\circ$  ali je jasno da će njegov protok biti izuzetno dobar i znatno bolji od protoka kukuruznog škroba čiji je kut trenja daleko manji ( $31-33^\circ$ )

Ako izuzmemo neke sličnosti, protok tekućina i prahova potpuno se razlikuje po fizikalnim osobinama. Osnovne razlike su:

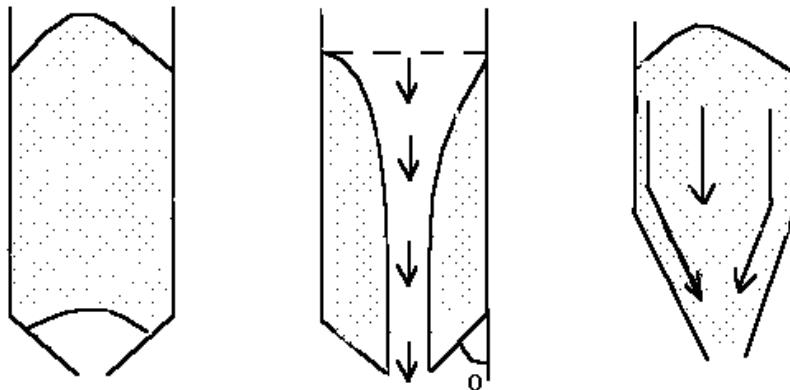
1. Protok kod prahova neovisan je o visini iznad aparature ako je stupac praha dva i pol puta veći od promjera aparature.
2. Prahovi mogu podnijeti dosta veliki pritisak. Jednom posloženi pod vlastitom težinom ili utjecajem izvana mogu stvarati mehaničke i stabilne strukture (lukove) koji će zadržati protok.



Slika 5. Razlika u gravitacijskom protoku između praha i tekućine

To su razlozi zbog kojih je gravitacijski protok zasnovan na mehaničkoj teoriji krutina, a ne na hidrodinamici.

Kod prahova s idealnim protokom ili kod granuliranih prahova otpor protoku nastaje prvenstveno uslijed trenja; a takvi su većinom prehrambeni prahovi. Međučestične sile pojačavaju zbitost i povećanjem broja dodirnih točaka može doći do pojačane mehaničke čvrstoće. Zbog toga kod prehrambenih prahova može doći do problema kod protoka već pri pojavi malih tlakova. Kod kohezivnih prahova geometrija sistema (promjer aparature, kut stjenke posude) igra značajnu ulogu kod uspostavljanja jednoličnog protoka (slika 5) i njegove stabilnosti.



a) Lučno navođen  
(nema protoka)

b) Ljevčkasti protok  
(nepoželjan)

c) Maseni protok  
(poželjan)

Slika 6. Prikaz različitih tipova protoka kod gravitacijskog toka prahova.

Pravo stanje uspostavlja se u ovisnosti o karakteristici praha, kutu u posudi, promjera posude i trenja uz stjenku.

Kod kohezivnih prahova pomicanje trenjem ima zanemariv utjecaj na protok. Većina prehrambenih prahova ima kut unutarnjeg trenja oko 30-45<sup>o</sup> a on polako pada s povećanjem količine vlage, zbog redukcije površine čestica uslijed rastapanja i podmazivanja. Smanjenje trenja neće nastati uslijed poboljšanja protoka. Fini suhi pijesak može imati kut unutarnjeg trenja 40<sup>o</sup> ali je jasno da će njegov protok biti izuzetno dobar i znatno bolji od protoka kukuruznog škroba čiji je kut trenja daleko manji (31-33<sup>o</sup>).

### **Parametri koji utječu na značajke tečenja i protjecanje prahova**

Sposobnost protjecanja praškastih materijala izrazito je nepredvidiva, što je uzrokovano velikim brojem faktora koji na nju utječu. Parametri koji utječu na protjecanje sipkih tvari mogu se podijeliti u dvije osnovne grupe: čimbenici vezane uz osobine materijala i čimbenici vezane uz utjecaj okoline.

#### **1. Čimbenici vezani uz osobine materijala**

- veličina čestica
- distribucija veličina čestica
- oblik čestica
- površina i tekstura čestica
- kohezivnost
- izdržljivost i čvrstoća čestice
- sklonost elektrostatskom nabijanju
- sklonost odvajanja
- sposobnost oporavka
- koeficijent unutarnjeg trenja

## 2. Čimbenici vezani uz utjecaj okoline

- vibracije
- brzina protoka
- vlažnost
- aeracija
- poboljšivači za protjecanje
- temperatura
- utjecaji pritiska
- učinak vremena
- transport
- predhodno rukovanje prahom
- koeficijent trenja uz stjenku

### **Reološka svojstva prahova**

Reologija prahova se bavi proučavanjem tečenja prahova i čimbenicima koji utječu na njihovo tečenje. Protjecanje prahova se često definira kao sposobnost praha da se stavi u stanje tečenja. Prema toj definiciji prahovi se mogu posložiti u niz od slobodno tekućih do ne tekućih što može ukazati da je tečenje jednodimenzionalna osobina praha. Protjecanje prahova je multidimenzionalno i ovisi o mnogim osobinama praha i o opremi koja se koristi za procesiranje praha. Isti prah može dobro teći kroz jedan spremnik, a loše kroz drugi. Protjecanje prahova je sposobnost praha da teče u željenoj mjeri u specifičnoj opremi. Vrlo malo se zna o karakteristikama protoka prahova, naročito prehrambenih prahova. Oni imaju velike smetnje o protoku izazvane relativnom vlažnošću materijala, raznolikoj veličini čestica (izuzetno sitni materijali) i pritiska uslijed zbitosti samih čestica. Većina tih prahova je nehomogena i anizotropna. Značajke tečenja su sipke osobine praha koje utječu na protjecanje i mogu biti

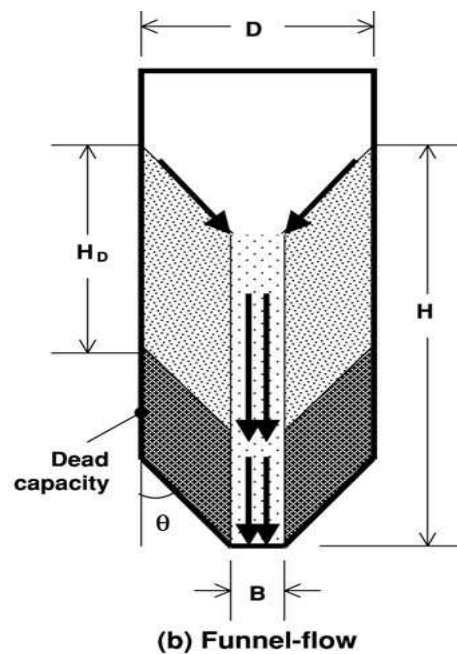
izmjerene. Gustoća, kohezivna snaga i trenje uz stjenku su značajke tečenja koje se odnose na ponašanje praha čiji su uzrok sile koje djeluju na pojedinačne čestice ( Van der Waalove sile, elektrostatske sile, površinska napetost, trenje). Transport prahova se uglavnom zasniva na gravitaciji i uključuje ispuštanje praha iz miješalice ili spremnika. Za razliku od tekućina gdje se gravitacijski protok zasniva na hidrodinamici kod praha se zasniva na mehaničkoj teoriji krutina. Protok kod prahova je neovisan o visini iznad aparature ako je stupac praha dva i pol puta veći od promjera aparature. Mogu podnijeti veliki pritisak te mogu stvarati mehaničke i stabilne strukture što zadržava protok. Otpor protoku nastaje uglavnom uslijed trenja što se najviše događa kod prehrambenih prahova.

### **Vrste protoka kod gravitacijskog toka prahova**

Lučno navođen - Nema protoka. Stvara se luk ako je prah kohezivan. Luk je stabilna prepreka koja se stvara blizu otvora spremnika. Takav luk zadržava sadržaj spremnika sprečavajući istjecanje preostalog materijala.

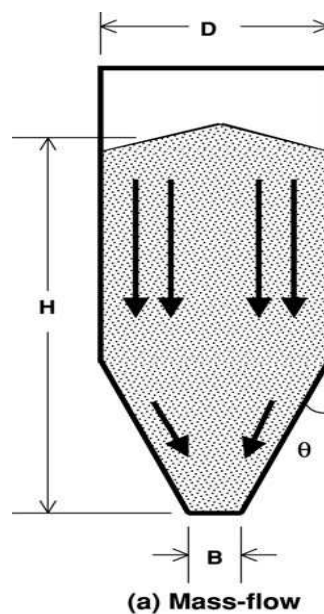
**Ljevkasti protok** - Nastaje kada lijevak nije dovoljno velik ili dovoljno gladak da materijal može kliziti duž stjenke. Materijal teče prema izlazu kroz okomit tunel između nepokretnih čestica. Materijal teče sve dok se nivo materijala u spremniku ne spusti do kritične točke. Tok prestaje kada se nivo praha spusti za veličinu  $H_D$ . Količina materijala ispod toga zaostaje u spremniku (“dead storage”)





Slika 7 Lijevklasti protok

**Maseni protok** - Dolazi do protoka svih čestica u spremniku bez zastoja. Sve čestice su u pokretu u svakoj točki spremnika. Maseni protok osigurava potpuno pražnjenje spremnika uz stalan i kontroliran tok.



Slika 8. Maseni protok

Čimbenici koji utječu na protok:

- a) Vezani uz osobine materijala
  - Veličina čestica
  - Distribucija veličine čestica
  - Oblik čestica
  - Površina i tekstura čestica
  - Izdržljivost i čvrstoća čestice
  - Kohezivnost
  - Sposobnost oporavka
  - Sposobnost odvajanja
  - Koeficijent unutarnjeg trenja
  -
  
- b) Čimbenici koji utječu na protok - Vezani uz utjecaj okoline
  - Brzina protoka
  - Vlažnost
  - Aeracija
  - Temperatura
  - Utjecaji pritiska
  - Transport
  - Koeficijent trenja uz stjenku
  - Vibracije

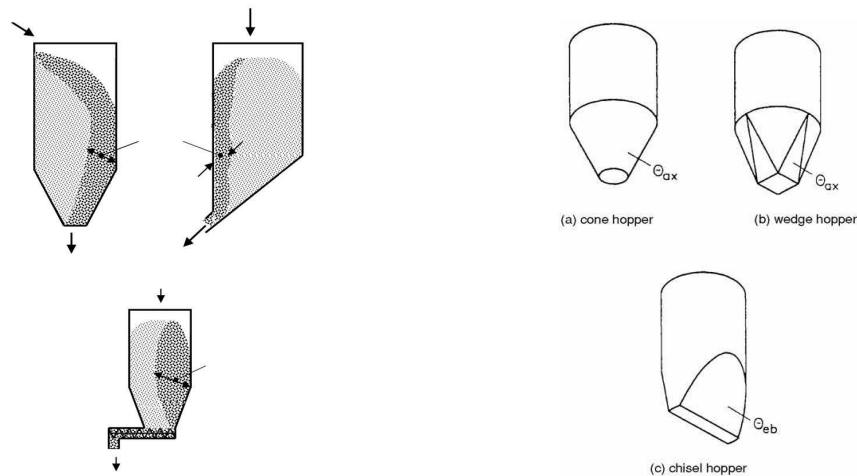
**Svojstva protoka** od najvećeg značaja su kohezija, trenje uz stjenku, permeabilnost i unutarnje trenje.

Kohezija - Nastajanje luka vezano je uz koheziju praha koja je funkcija primijenjenog pritiska.

Trenje uz stjenku - Izraženo je kao kut trenja uz stjenku ili kao koeficijent. Ovo svojstvo praha je funkcija praha i površine stjenke s kojom je prah u kontaktu.

Permeabilnost - Permeabilnost tj. sposobnost zraka da prođe kroz prah kontrolira brzinu protjecanja. Povećanje praznina tijekom toka može stvoriti gradijent tlaka zraka rezultirajući ograničenjem brzine toka.

**Unutarnje trenje** - Vrijednost unutarnjeg trenja važna je za određivanje karakteristika protoka praha. Trenje je izazvano protokom čestica u suprotnom smjeru i izraženo je kao kut unutarnjeg trenja. Većina prehrambenih prahova ima kut unutarnjeg trenja oko 30-45°, a on polako pada s povećanjem količine vlage.



Slika 9. Unutarnje trjenje

## 5, Mehanizmi miješanja

Procesi miješanja mogu biti podijeljeni na više načina, na primjer, podjela prema vrsti kretanja praha ili prema mehanizmima miješanja do kojih dolazi u procesu. Kod podjele prema vrsti strujanja prahova oni se dijele na:

- kohezivne prahove
- nekohezivne prahove

### Kohezivni prahovi

Mehanizam miješanja kohezivnih prahova temelji se na principu slučajnog premještanja čestica koje su pod utjecajem raznih mehanizama kao što su difuzija, konvekcija ili oboje što ovisi o tipu miješala s kojim se radi. Procesi miješanja i segregacije mogu se promatrati s makroskopskog i mikroskopskog gledišta.

Makroskopski gledano prati se pokretanje krutine kao da je blok praha, gledano mikroskopski to je međucesticno prodiranje unutar propadajućih regija koje se nalaze među dijelovima koji se ne micu.

Jedan od mogućih mehanizama miješanja kod sistema kruto-kruto je i slučajan proces ili proces sličan difuziji. Po zakonu molekularne difuzije, mehanizam miješanja objašnjava se pomoću Fickove jednačine:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2}$$

Gdje su :

C=koncentracija, D= difuzivitet, x=udaljenost u smjeru disperzije, t=vrijeme

Miješanje binarnih ne-sfernih cestica s grubom površinom može se opisati kao difuzioni model ako je srednji promjer cestica obje komponente isti.

Za idealan sistem, kod miješanja cestica istih dimenzija i gustoće dat je difuzijski model jednadžbom:

$$\frac{\partial P(x, n)}{\partial n} = D \frac{\partial^2 P(x, n)}{\partial x^2} \quad \text{gdje je}$$

n = broj okretaja miješalice, x = udaljenost od lijevog zida stijenke

$$P(x, n) = \frac{C(x, n)}{\int_0^L C(x, n) dx}$$

P(x,n) = relativna koncentracija cestica, C(x,n) = koncentracija cestica

L = dužina miješalice

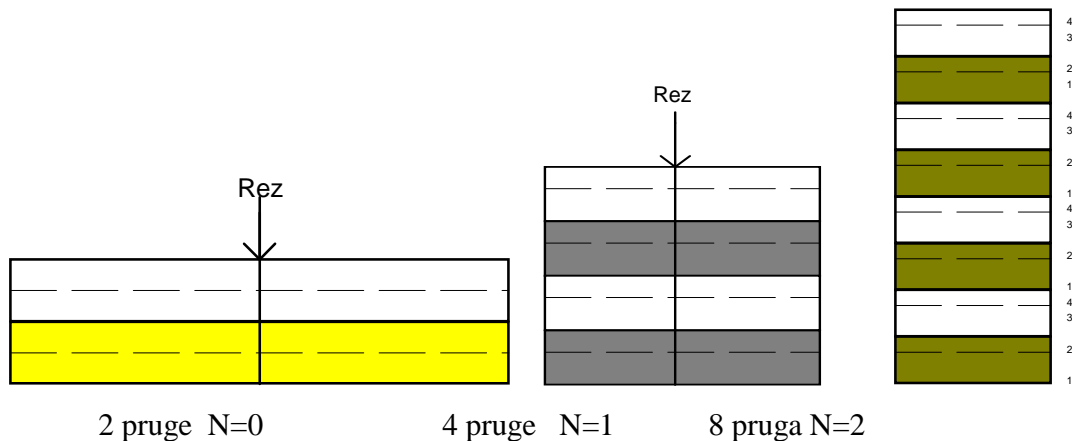
Gornja jednadžba nije pogodna za sisteme kod kojih miješanje nastaje kao rezultat interakcije između mehanizma homogenizacije i mehanizma segregacije.

Drugi mehanizam miješanja je konvekcijskog tipa, a to je sistem kod kojeg se u procesu miješanja stvara slojevita mješavina. U tom procesu materijal je podvrgnut miješanju u nekoliko koraka uključivo razdjeljivanje i rekombiniranje. Svaki od koraka u takvom miješanju podvrgnut je utjecaju prethodnog miješanja. Operacije koje se ponavljaju prikaz su mehanizma konvekcijskog miješanja.

Proučavanje slojevitih mješavina omogućilo je bolje razumijevanje osnovnih mehanizama miješanja; narocito je bilo značajno kod razvoja nekih tipova statičkih miješala. Za statička miješala postavljen je modificirani stohastički model udruživanja-rasipanja cestica koje segregiraju. U takvom sistemu cestice se razlikuju po svojstvima i osobinama. U modelu je kompletna smjesa podijeljena na određeni broj dijelova po

vertikali. Svaki od tih dijelova dijeli se na isti broj poddjelova po horizontali. U svakom od poduzoraka nalazi se određen broj cestica.

Kod konvektivnog miješanja u aksialnom smjeru do miješanja dolazi zbog udruživanja među elementima susjednih dijelova.



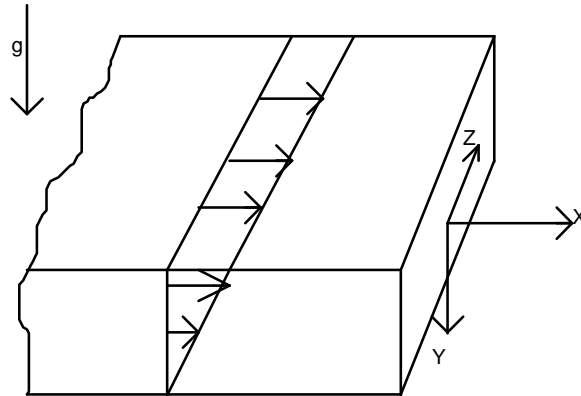
Slika 10. Shematski prikaz nastajanja slojevite mješavine

Difuzivno miješanje nastaje poticanjem sudaranja i preraspodjelom pojedinačnih cestica između pridruženih odjeljaka miješala.

Predloženi model sadrži dva važna parametra: omjer raspodjele cestica i broj udruživanja pri prolasku materijala kroz miješalo. Model se može primijeniti za poboljšanje konstrukcije miješalice.

Kod miješanja cestica različitog tipa slučajna raspodjela komponenata je vrlo rijetka. U takvim slučajevima nastaju zone pogrešaka između dijelova materijala koji prolaze jedan preko drugoga.

U tim zonama dolazi do pojedinačnog prolaza cestica između drugih cestica, odnosno do propuštanja sitnih cestica kroz razmake između krupnih cestica. Stupanj prolaza cestica ovisi o snazi i gravitaciji koja djeluje na cestice različitih velicina oblika i gustoće. Do njega može doći spontano ako je odnos promjera prolazne cestice u odnosu na ostale cestice manji od kritične vrijednosti. Meducesticni prolaz kontrolira mikroskopsku raspodjelu nekohezivnih cestica i nastajanje aglomerata kod kohezivnih prahova.



Slika 11. Shematski prikaz horizontalnog područja pogrešaka

Poznato je da sitnija komponenta propadne na dno u području zone pogrešaka zbog meducesticnog prolaza dok do obrnutog slučaja neće doći zato što krupnije čestice ne izlaze na površinu kroz rešetku sitnih čestica.

Profil smjese u kojoj vlada ustaljeno stanje u zoni pogreške ukazuje da se radi o regijama s kontinuiranom koncentracijom materijala. To se pripisuje migraciji čestica, odnosno, tendenciji velikih čestica da se pomaknu u dijelove s najvišim stupnjem deformacije.

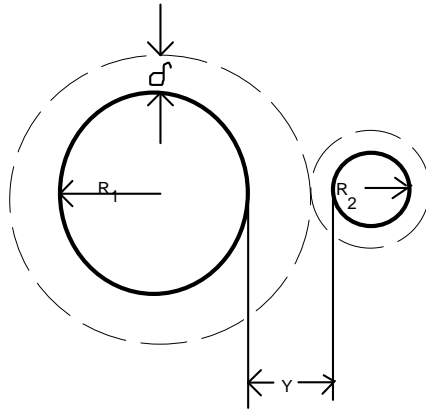
### **Nekohezivni prahovi**

Kod nekohezivnih prahova pojava segregacije rezultat je pojedinacnog pokretanja čestica. U slučaju praškastih smjesa kohezivnih prahova pojeđinacno kretanje čestica ograničeno je raznim meducesticnim silama. Priroda i jakost tih sila olakšat će ili otežat formiranje grupa slicnih sastojaka.

Meducesticno povezivanje nastaje uslijed tri glavne sile koje dovode do nastajanja struktura unutar mješavine. Ako izuzmemo nastajanje cvrstih mostova onda su to:

- vlaga
- elektrostatski naboj
- van der Waalsove sile

Povezanost čestica uzrokovana vlagom javlja se zbog preklapanja adsorbiranih slojeva susjednih čestica (slika 12) ako je vlaga prisutna u obliku pare ili kao tekuci most nastao među česticama kada je ona prisutna u obliku slobodne vlage.



Slika 12. Adsorbirani sloj koji povezuje dvije susjedne okrugle čestice

Povezivanje elektrostatskim nabojem nastaje zbog privlačnih sila među česticama s različitim površinskim nabojem. Van der Waalsove sile su privlačne sile koje postoje među vrlo sitnim česticama ili neutralnim atomima i molekulama koji su razdvojeni udaljenošću većom od njihova promjera. Razne sile povezivanja postoje u svim sistemima no povezivanje putem vlage može postati dominantno. To ukazuje na veliku važnost vlažnosti atmosfere pri određivanju sila koje utjecu na čestice.

## 6. Segregacija

Prema Grayu do segregacije čestica dolazi kada su čestice različitih osobina raspoređene prema prioritetima u različitim dijelovima sloja. Glavni uzroci segregacije su: Razlika u veličini čestica,

Gustoća čestica

Oblik čestica

Pokretljivost čestica

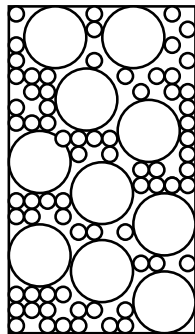
Najčešći uzrok je velika razlika u veličini čestica smjese a javlja se kod prahova koji slobodno struje i pritom nailaze na mehaničku prepreku. U tom će slučaju sitnije čestice krenuti prema dnu sloja.

Do segregacije ne dolazi samo kod smjesa sačinjenih od više različitih materijala. Prah istog materijala može segregirati ako je sačinjen od čestica različite granulacije, to lakše

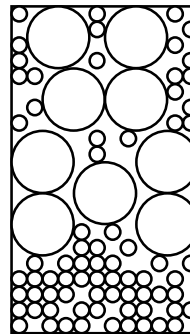
ako je veći broj sitnih čestica prisutan u prahu. Nije bitno odakle potječu sitne čestice, jesu li dio praha ili su nastale lomom ili trenjem. Nastajanje tog tipa praha uzrokuje segregaciju kao i njihova pokretljivost i sposobnost da prođu između drugih čestica. Zato je segregacija češća kod prahova koji slobodno struje gdje čestice slobodno kolaju. Problem najviše ovisi o intenzitetu mehaničkog kretanja kao i o geometrijskom obliku posude u kojoj se prah nalazi. Kod kohezivnih prahova do segregacije izazvane sitnim česticama dolazi vrlo rijetko. Kod tih prahova sitne čestice se obično zalijepe na površinu krupnih i tvore smjesu koju nazivamo "uređena smjesa". Pokretljivost finih čestica je znatno smanjena čime je znatno smanjena mogućnost pojave segregacije.

Većina mješavina sačinjena je od dvije ili više komponenata čije se čestice razlikuju po fizikalno kemijskim karakteristikama što dovodi do pojave segregacije (razmješivanja).

U takvim slučajevima završna faza u miješalu zapravo je ravnoteža između izmiješanog i segregiranog materijala. Do pojave segregacije kod miješanja dolazi kada čestice različitih karakteristika izazovu određene prioritetne pravce kretanja u određenim dijelovima miješala.



Prije potresanja



Nakon potresanja

Slika 13. Shematski prikaz segregacije uzrokovane razlikom u veličini čestica.

Razlika u karakteristikama između čestica može u određenim okolnostima izazvati neredovito kretanje čestica. Najčešći uzroci segregacije su:

1. razlika u veličini, gustoći i obliku
2. sposobnost vraćanja u prvobitan položaj



Od svih navedenih uzroka segregaciju najčešće izaziva razlika u veličini čestica, a nju je u praksi najteže izbjeći. Ako u struji praškastog materijala ima čestica različitih veličina koje se kreću okomitim smjerom one će putovati različitom brzinom i putanjom. Ako je strujanje kontinuirano onda neće doći do segregacije. Razlog tome je što su na svakom mjestu u struji čestica zastupljene sve veličine.

U masi čestica raspodijeljenih tako da pojedinačne čestice imaju slobodu kretanja, može doći do promjene mjesta koje čestice zauzimaju, čime dolazi do prepakiranja. Pokretljivost čestica unutar smjese je funkcija njihove sposobnosti da prođu kroz nakupine susjednih čestica. To znači da je pokretljivost funkcija veličine jer je lakše promijeniti položaj sitnijim česticama. Već vrlo mala razlika u veličini čestica dovoljna je da dovede do segregacije. Ovisno o veličini čestica segregacija se javlja:

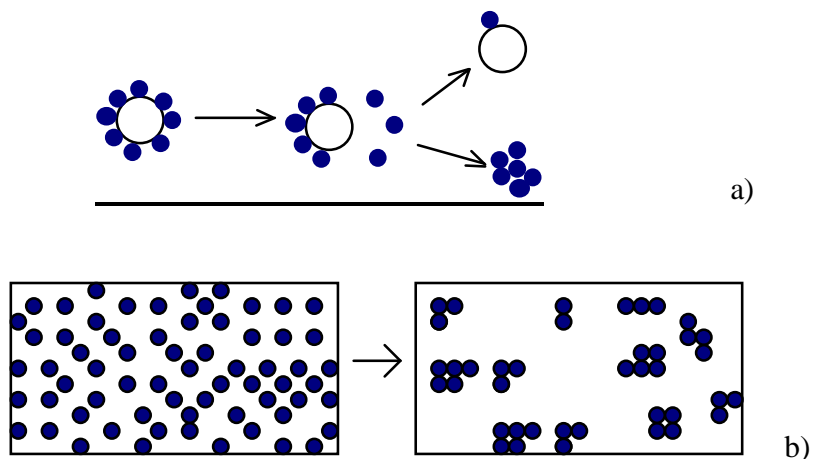
1. kod materijala većih od 0.75 milimetara, redovno
2. kod materijala manjih od 0.75 milimetara, rjeđe
3. kod materijala manjih od 0.10 milimetara nema segregacije

Oni procesi kod kojih se javljaju izraženi problemi kod kretanja čestica nemaju problema sa segregacijom. Smjese koje su sačinjene od čestica iste veličine neće imati problema sa segregacijom. Sistem miješanja usko je povezan sa segregacijom zato što se kod miješanja čestice kreću slobodno unutar praha, a to kretanje izaziva segregaciju.

### **Mehanizmi segregacije**

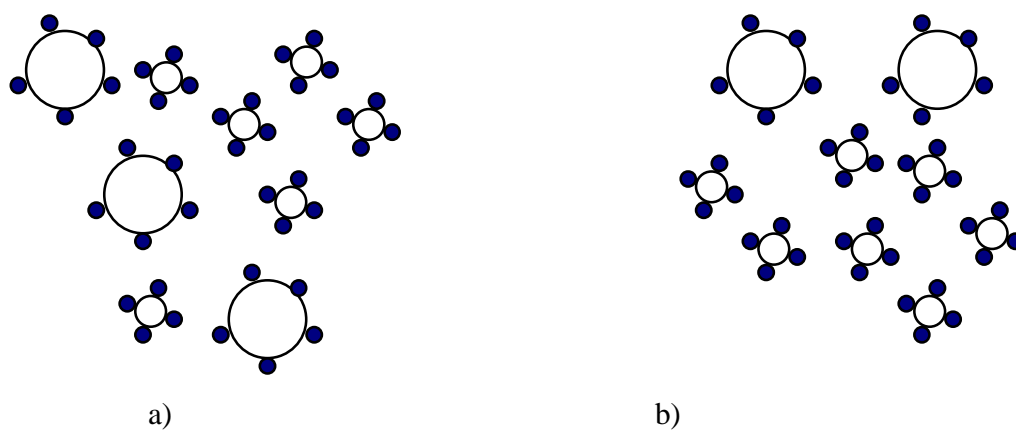
Segregacija ili razmješavanje komponenata u toku procesa miješanja javlja se u dva osnovna oblika. Kod ravnomjernih mješavina segregiraju sastojci u smjesi i segregiranje ravnomjernih dijelova smjese.

Segregacija sastojaka odvija se u dva djela. Prvo se odvajaju čestice "nalijepljene" na nosač, a u drugoj fazi one se spajaju s drugim finim česticama ili s nosačima neke od drugih komponenata (segregacija grubo podijeljenih sastojaka).



Slika 14. Segregacija sastojaka

- a) fino podijeljenih (sitna razdioba)
- b) grubo podijeljenih (gruba razdioba)



Slika 15. Ravnomjerna segregacija elemenata

- a) slučajni poredak
- b) segregirani poredak

Ravnomjerna segregacija nastaje zbog segregacije krupnih čestica (nosača) različite veličine i finih čestica (koje prijanjaju na nosač) u kohezivnim prahovima.

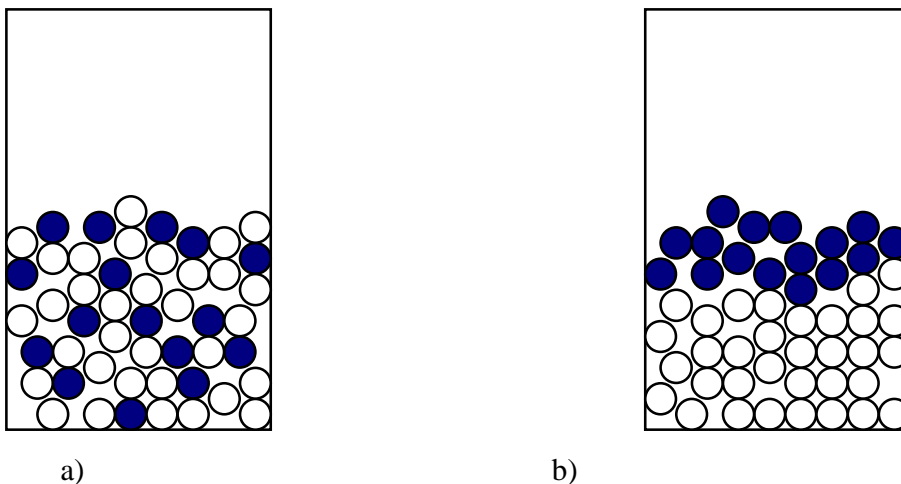
Ravnomjerne smjese obično su mehanički stabilne, njeni sastojci ne teže segregaciji zbog jakih adhezivnih sila među česticama. Kad se kod njih javi segregacija nužno je odrediti

stupanj homogenosti te smjese. Segregacija u takvoj smjesi trebala bi imati značajnu ulogu kod određivanja homogenosti te smjese.

Uloga segregacije u ravnomjernoj mješavini je povećanje heterogenosti; što je veći raspon u veličini krupnih čestica (nosača) to je veća tendencija segregaciji. Monodisperzne čestice nosača služe za sprečavanje segregacije.

Dvokomponentna smjesa čestica s promjerom većim od 1.00 milimetar ponaša se kao nekohezivna smjesa jer kod te veličine čestica gravitacijske sile dominiraju nad međučestičnim silama. Mješavine čestica manjih od 0.40 milimetara imaju tendenciju da budu kohezivne jer kod te veličine međučestične sile postaju odlučujuće.

Mehanizmi miješanja krutih čestica negdje su na sredini između makroskopskog i mikroskopskog mehanizma. Ako je razlika u veličini čestica velika, prevladavati će mehanizmi odjeljivanja kod kojih sitne čestice propadaju kroz međuprostor između krupnih čestica. U mješavinama kod kojih je razlika u veličini čestica mala, ne dolazi do odjeljivanja čestica, iako krupne čestice izlaze na površinu zbog segregacije koja se pojavila kao rezultat razlike u veličini čestica.



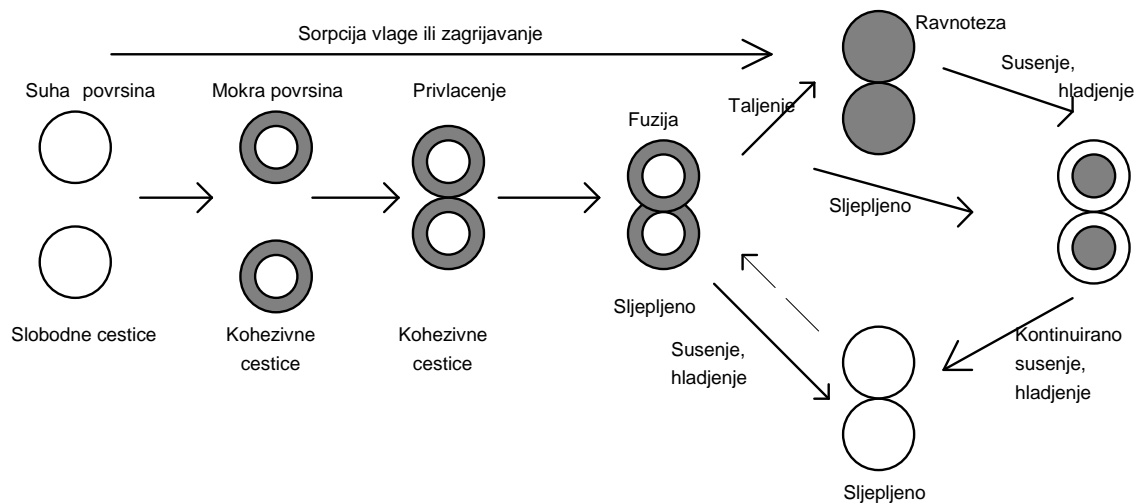
Slika 16. Segregacija uzrokovana razlikom u gustoći čestica

- a) stanje prije potresanja
- b) stanje nastalo nakon 300 potresanja

Ovakva potresanja neće izazvati pojavu segregacije ali ukazuju na neki prag ispod kojeg se segregacija ne javlja. To navodi na zaključak da za segregaciju nije odgovoran tip protoka materijala koliko propadanje čestica.

## 7. Sljepljivanje

Mnogi prehrambeni prahovi, a naročito oni koji sadrže topive komponente ili masnoće koje imaju tendenciju sljepljivanja, aglomeriranja, pogotovo ako su izloženi vlažnoj atmosferi ili promjenljivoj temperaturi skladištenja. Mogu nastati mali, mekani agregati koji se lagano lome, pa sve do tvrdih kamenastih nakupina raznih veličina, pa čak može doći do ukrućivanja kompletne mase. U većini slučajeva do takvih problema dolazi stvaranjem vodikovih mostova među česticama koji se kasnije stvrdnjavaju uslijed sušenja ili hlađenja. Takav mehanizam zove se "vlažno sljepljivanje" a shematski je prikazan na slici 17. To nije samo teoretska pretpostavka, već uz tu pojavu dolazi i do apsorpcije vlage na prah i pojava smanjenja čestica praha.

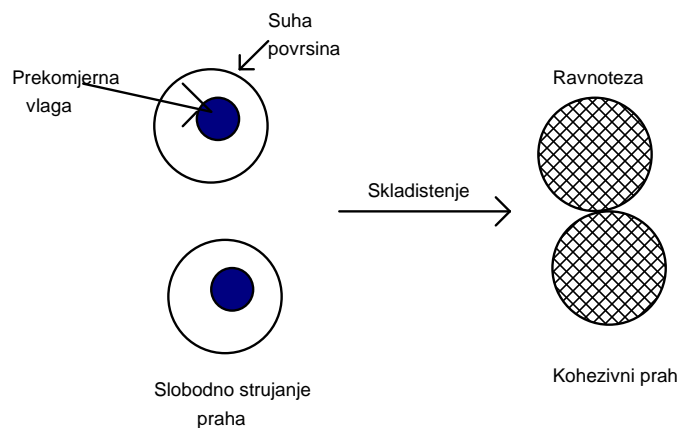


Slika 17. Shematski prikaz najčešćeg mehanizma sljepljivanja kod prehrambenih prahova. Proces je sličan procesu aglomeracije.

Kod prehrambenih prahova uzroci nastajanja vodikovih mostova (ljepljiva ili vodenasta površina čestice) su:

- a) Apsorpcija vlage, slučajno vlaženje, kondenzacija koja uzrokuje topljenje na površini čestice i/ili prisutnost vodenog filma na površini.
- b) Likvifikacija površine uzrokovana prekomjernom temperaturom (na kojoj amorfni šećer postaje termoplastičan, bez dodatka vlage izvana. Temperatura poznata pod nazivom "točka lijepljenja" znatno ovisi o sadržaju vlage u prahu.
- c) Oslobađanje apsorbirane vlage kada amorfni šećer kristalizira.
- d) Otapanje masti.

Treba naglasiti kako je dovoljno da samo jedan dio površine nakupi na sebe vlagu pa da cijela količina počne aglomerirati. Brzina kojom će se ta pojava širiti kroz ukupni volumen ovisi o stupnju apsorpcije vlage, o stupnju difuzije vlage u unutrašnjost čestice i njegovom prodiranju u sloj .



Slika 18. Shematski prikaz hipotetskog stanja u kojem se prah koji slobodno struji se slijepi za vrijeme skladištenja bez dodatka vlage.



## Karakterizacija stupnja izmiješanosti neke smjese

Mješavine svrstavamo u dvije glavne grupe, a to su:

- A. Nekohezivne čestice (čestice slobodnog toka) koje omogućuju pojedinačnim česticama slobodu samostalnog kretanja
- B. Kohezivne ili uzajamno aktivne čestice kod kojih uvijek dolazi do međučestičnog povezivanja koje ne omogućuje česticama samostalno kretanje, već se kreću u obliku nakupina.

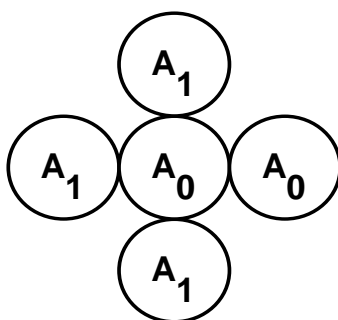
### Nekohezivne mješavine

Nastajanje mješavine sačinjene od nekohezivnih čestica je statistički odnosno stohastički proces kod kojeg vrijede pravila vjerojatnosti. Ako su nekohezivne čestice iste po svojim osobinama tada će one u mješavini biti slučajno raspoređene. U slučaju da čestice nisu jednake, one će u mješavini imati djelomično slučajan raspored zbog nedovoljno dobre izmiješanosti ili zbog segregacije prisutne u procesu miješanja. Krivulja izmiješanosti za takav materijal biti će nesimetrična što ukazuje na slabu homogenost smjese. Homogenost smjesa ili raspodjela čestica komponenata smjese obično se izražava indeksom izmiješanosti. Mnogi autori dali su definiciju za taj indeks a većina se osniva na računanju varijanci koncentracije točkasto uzorkovane određene komponente. Različite iteracije indeksa izmiješanosti ukazuju na kompleksnu prirodu procesa miješanja i dobivene mješavine. Procesi kod kojih dolazi do kontakta između različitih krutih faza, stupanj izmiješanosti je proporcionalan dodirnim točkama ili površinama između čestica različitih faza. Iz toga proizlazi da je indeks izmiješanosti koji se osniva na broju dodirnih mjesta najznačajniji. Dva su načina za određivanje takvog indeksa. Jedan je pomoću koordiniranog uzorkovanja na kojeg utječe mogućnost selektiranja određenog broja sitnijih čestica u dodiru sa slučajno uzorkovanim krupnijim česticama. Drugi je pomoću točkastog uzorkovanja a dobije se tako da se postigne određena koncentracija krupnije čestice u točkastom uzorku. Kada se jedna čestica izvadi slučajnim odabirom iz smjese, broj čestica koje su do tada bile s njom u kontaktu zove se koordinirani broj a označava se sa  $n^*$ , a čestica se naziva ključna čestica. Pretpostavimo da potpuno izmiješano stanje postoji u svakom dijelu uzorkovanog

uzorka, dobiveni broj u smjesi može se direktno odrediti iz koncentracije točkastog uzorka po formuli:

$$C_1(0) = \frac{\sum_{i=1}^k n^* x_i (1 - x_i)}{K(1 - \bar{x}_i)}$$

$$C_1(0) = \frac{\text{ukupni dodirni broj dobiven iz komponente A u K točkastih uzoraka}}{\text{ukupni broj krupnih čestica u K točkastih uzoraka}}$$



Slika 20. Prikaz dodirnog broja i koordiniranog broja

$$C_1(0) = \frac{n}{n-1} C_1(0)$$

$n$  = broj čestica u uzorku

Indeks izmiješanosti  $M$  je:

$$M = \frac{C_1(0)}{n^* \bar{x}}$$

$X$  = srednji maseni udio čestica  $A_1$  u  $i$ -toj točki uzorka veličine  $n$

Indeks izmiješanosti prilagođen je za statička miješala tipa Kenics. Indeks izmiješanosti  $C_1(0)$  raste eksponencijalno s brojem helikoidalnih pregrada u miješalu. Znatno je prikladniji za statička miješala od ostalih indeksa baziranih na vrijednostima varijance. Binomne smjese, kad su potpuno izmiješane, imaju slučajan broj koordinacije i on varira duž cijele smjese. Raspodjela koncentracije ili nehomogenosti između uzoraka daje beta-binomnu raspodjelu i ona se smatra modelom za poluslučajne binomne smjese ili nepotpuno izmiješane smjese. Statičke karakteristike višekomponentnih smjesa kod sistema kruto-kruto bile su predmetom mnogih

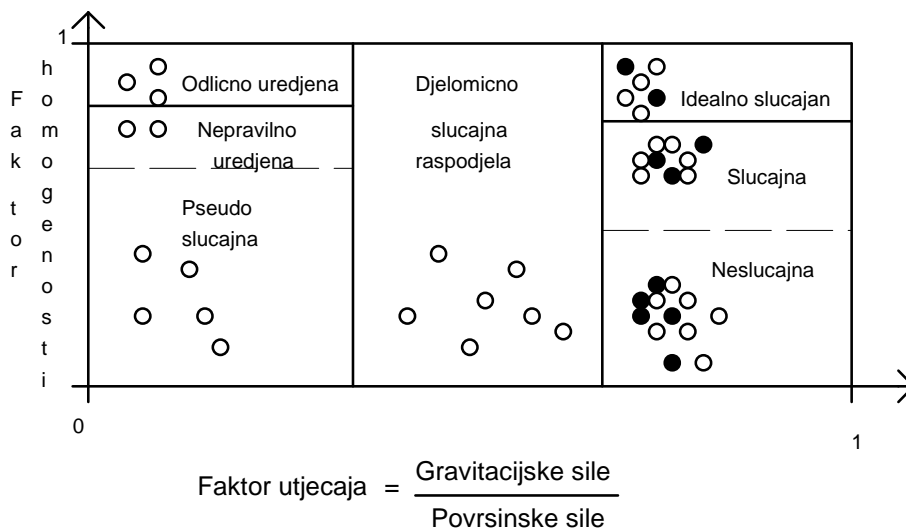


istraživanja. Najčešće su vršena ispitivanja tehnike uzorkovanja, testiranja cjelokupne raspodjele, testovi za stupanj segregacije kao i definiranje indeksa izmiješanosti neke mješavine. Autokorelacije i međukorelacije su metode za određivanje stupnja izmiješanosti višekomponentnih smjesa krutih zrnatih materijala.

### Kohezivne mješavine

Kohezivna smjesa sadrži jednu ili više kohezivnih komponenata a završno stanje joj se određuje pomoću međučestičnih sila. Izraz "uređena mješavina" koristi se za opisivanje smjesa interaktivnih ili kohezivnih čestica kod usporedbe sa slučajnom mješavinom sačinjenom od nekohezivnih čestica. Zbog toga se ime "uređena mješavina" koristi samo kod sistema gdje je adhezija finih čestica na površini krupnih čestica u masi odlučujući mehanizam stvaranja mješavine, jer adhezija čestica daje u smjesi nekakav red. Izraz "djelomično uređena slučajna mješavina" opisuje slučaj kod kojeg se javlja adhezija (uređenje) i slučajno (zamjena mjesta) miješanje komponenata.

Stanforth uvodi pojam "potpuna mješavina" da bi opisao sve tipove praškastih smjesa. Povezanost različitih "potpunih mješavina" prikazana je dvodimenzijalnim dijagramom.



Slika 21. Povezanost među različitim "potpunim mješavinama"

Indeksi izmiješanosti koji se koriste za mješavine nastale uslijed adhezije sitnih čestica na površinu krupnih čestica (nosača), obično se računaju putem standardne devijacije kao mjere homogenosti mješavine.

$$S = \sqrt{\frac{\sum (x_i - \bar{x})^2}{n - 1}}$$

gdje je  $x_i$  maseni udio manje zastupljene komponente u svakom od  $n$  uzoraka uzetih iz smjese. Najčešće korištena metoda uzorkovanja ovakvih prahova je točkasto uzorkovanje, no ono može dati krive rezultate ako je materijal u miješahu segregirao, a to se događa kada je krupna komponenta polidisperzna. Kod određivanja homogenosti kohezivnih prahova računa se koeficijent varijance  $\frac{S}{\bar{x}}$ . Neki su autori istraživali utjecaj koncentracije pojedinog materijala na vrijeme miješanja. Podaci su analizirani pomoću "indeksa specifikacije" koji se definira kao odnos standardne devijacije uzorka  $S$  prema prihvatljivoj standardnoj devijaciji  $\sigma_A$  koja se može izračunati s 95 % pouzdanosti.

Najčešća je upotreba koeficijenta varijacije ( $\frac{S}{\bar{x}}$ ) i indeksa specifikacije ( $S/\sigma_A$ ) koji se temelje na slučajnoj izmiješanosti kod miješanja više prahova od kojih je jedan kohezivan a drugi nekohezivan. Djelomice uređena smjesa dobiva se miješanjem aglomerata finih čestica određenog rasporeda. Usporedbom takve smjese s onom koja ima slučajnu raspodjelu dobiva se sljedeći izraz:

$$\sigma_{\text{poz}}^2 = \frac{(x + F_y)(y - F_y)}{n}$$

za teoretsku standardnu devijaciju smjese sa djelomično uređenom slučajnom raspodjelom.

$X$  = maseni udio krupnih čestica (nosača)

$Y$  = maseni udio sitnih (finih) čestica

$F_y$  = maseni udio sitnih čestica koje su se adhezijom priljepile na krupne čestice

Kada se  $F$  približava nuli, što se događa kod slučajnih mješavina onda jednačba  $\sigma_{\text{poz}}^2$  prelazi u oblik:

$$\sigma_R = \sqrt{\frac{xy}{n}}$$

(a kad se F približava vrijednosti jedan, što je slučaj kod uređenih mješavina, jednadžba  $\sigma_{\text{poz}}^2$  prelazi u:

$$\sigma_0 = 0$$

Ovisnost standardne devijacije koncentracije uzorka o veličini uzorka predložena je kao glavni kriterij po kojem se razlikuju uređena i slučajna mješavina. Velike eksperimentalne pogreške mogu ponekad zamaskirati vrijednost varijance iz čega se vidi da nema jednostavne povezanosti među standardnom devijacijom i veličinom uzorka. Takozvana "uređena smjesa" može postojati samo kvalitativno.

### **Protjecanje prahova za vrijeme miješanja**

Miješanje prahova se postiže kombinacijom tri osnovna mehanizma: smičnom silom, konvekcijom i difuzijom (ili disperzijom). Udio kojim svaki od navedenih faktora utječe na miješanje je funkcija mnogih varijabli. Jedan skup parametara se odnosi direktno na opremu (tip miješalice, brzina rada). Drugi skup parametara se odnosi na značaje tečenja materijala koji se miješa. Kod difuzijskog mehanizma čestice migriraju ili difundiraju kroz rastegnuti ili ekspanzirani dio sloja praha. Sposobnost sloja materijala da ekspandira i čestica da migriraju znatno ovisi o kohezivnoj snazi praha. Prahovi sa malom kohezivnom snagom ekspandiraju puno lakše. Ukoliko je glavna komponenta sklonija slobodnom protjecanju potrebno je znatno kraće vrijeme miješanja. U nekim slučajevima kod mješavina koje su lako tekuće može doći do segregacije materijala kod naknadnog rukovanja prahom. Stoga možemo reći da se bolja mješavina postiže kada je manjinska komponenta blago kohezivna ili ima tendenciju povezivanja kohezivnim vezama za glavnu komponentu. Ukoliko je cijela mješavina blago kohezivna postiže se znatno bolja mješavina

### **Miješala za prahove i krute čestice**

Postoje dvije osnovne izvedbe miješala za krute čestice. Jednu rade na principu presipavanja u rotirajućim posudama, a druga na principu protoka materijala kroz pužnice ili pregrade.

Problemi oko strujanja i međusobnog lijepljenja praškastih prehrambenih sirovina vrlo su česti. Kod relativno visoke vlažnosti, pritiska zbog zbitosti i male veličine čestica dolazi do problema u protjecanju sipine. Većina prahova je nehomogena i anizotropna tako da je definiranje parametara koji određuju protjecanje dosta otežano. Kohezivne sile koje djeluju između čestica mogu biti Van der Waalsove sile, interfacialne sile, tekućinski i kruti mostovi kao i ispreplitanje. Sile ovise o udaljenosti između čestica i broju kontaktnih mjesta. Kod pritiskanja materijala broj kontaktnih mjesta se povećava, stvaraju se čvrsti mostovi koji su uzrok stvrdnjavanju i gnjecavosti materijala.

Postoji i drugi način za određivanje toka sipina. Tu se mjeri vučna čvrstoća i snaga kompaktnosti praha koja daje određenu vrstu sila koje djeluju između čestica. Na vučnu čvrstoću utječe masena gustoća, vlažnost i raspodjela veličine čestica unutar samog praha. Čestice putuju različitom brzinom. Već vrlo mala razlika u veličini čestica dovoljna je za pojavu mjerljive segregacije.

Miješanje prati jednostavan prvi stupanj zakona o eksponencijalnom rasipanju po kojem je količina izmiješanog dijela proporcionalna dijelu neizmiješanog koji se tek treba izmiješati.



Slika 22. Prikaz rasporeda čestica u različitim prahovima

### **Utjecaj miješanja na prehrambene proizvode**

Direktnog utjecaja miješanja na nutritivne karakteristike hrane nema, no indirektno može imati utjecaja ako dođe do međusobne reakcije među komponentama tijekom miješanja.

Do koje mjere će komponente međusobno reagirati ovisi o njihovim karakteristikama. U načelu se može reći da miješanje ima važan utjecaj na osjetljivost i reprezentativne osobine hrane. Glavna svrha miješanja je u tome da se postigne jednoličan raspored sastojaka unutar cjelokupne smjese.

a) Miješala s prevrtanjem

U tu vrstu spadaju bubnjaste, dvojnočunjaste i V-miješalice. Ispunjuju se do 50 % volumena i vrte se brzinom od 20-100 o/min. Optimalna izmješanost ovisi o vrsti materijala koji se miješa, obliku miješalice i brzini miješanja.

b) Vrpčasta miješala

Sastoje se od dvije ili više tankih metalnih traka koje čine uzvojnica i rotiraju u suprotnim smjerovima. jedna pokreće materijal unaprijed a druga ga vraća natrag. S obzirom da se kreću raznim brzinama materijal polagano ide prema naprijed i tako se miješa.

c) Vertikalno-vijčaste miješalice

Vertikalni vijak koji rotira nalazi se u posudi i vrti se oko osi kako bi cijeli sadržaj bio temeljito promiješan. Izuzetno su pogodne za umješavanje malih količina u velike volumene.

d) Statička miješala

Sastoje se od kolone duž koju su postavljene pregrade - elementi za miješanje. To su alternativne miješalice onima s prevrtanjem, a osnovna razlika je u tome što statičke rade kontinuirano ali se mogu uklopiti i u šaržne procese poput tradicionalnih miješala.

## **9. Proces suhog granuliranja**

Procesi suhog granuliranja, poput komprimiranja i peletizacije, se često koriste kako bi se poboljšale značajke tečenja materijala.

Proces komprimiranja obuhvaća tri osnovna koraka: aplikacija konsolidacijskog stresa na prah, uklanjanje navedenog stresa i izbacivanje kompaktnog materijala

Kada se na prah aplicira stres, čestice se preslažu na način da im se poveća gustoća. Nakon toga se čestice deformiraju i dešava se prijelaz iz elastične u plastičnu deformaciju. Prilikom toga se

stvaraju veze između čestica. Za vrijeme konsolidacije iz praha se uklanja zrak. Kako se pojačava stres povećava se nasipna težina, a prah prelazi u krutinu.

Čvrstoća nastale krutine ovisi o maksimalnom pritisku krutine za vrijeme konsolidacije. Maksimalan pritisak krutine je jednak ukupnom upotrijebljenom pritisku umanjenom za intersticijski pritisak zraka koji se razvija u komprimiranoj krutini. Važno je napomenuti da se ukupno upotrijebljeni pritisak može mjeriti lagano, dok je pritisak krutine u vrijeme konsolidacije (pritisak koji daje snagu komprimiranoj krutini) gotovo nemoguće izmjeriti. Omjer vrijednosti pritiska krutine i pritiska intersticijskog zraka je funkcija značajki tečenja praha.

Za primjer utjecaja značajki tečenja na proces komprimiranja se može navesti primjer rotirajuće preše. Ukupan pritisak koji se razvija unutar preše je funkcija pritiska pod kojim materijal dolazi u prešu, kompresibilnosti materijala, geometrije preše (dijametar otvora preše) i kuta zareza.

Kut zareza označava područje u kojem prah klizi uz zareze preše iz područja gdje je materijal izuzet. Kut zareza je funkcija internog trenja materijala (smičnih osobina materijala), kompresibilnosti materijala i trenja između praha i materijala od kojeg je napravljena preša.

Prilikom procesa komprimiranja je nužno imati nepromjenjiv dotok djelomično deaeriranog praha kako bi se dobio uniforman proizvod. Ukoliko je prah dobrih značajki tečenja i dovoljne težine može se koristiti gravitacijski transport praha na prešu. Ako se radi prahu loših značajki tečenja (što je čest slučaj) prah je na prešu potrebno transportirati puževima ili drugom opremom. Puževi pomoću sile tjeraju prah na prešu i time omogućuju predkompresiju materijala.

Kao što je ranije navedeno, ukupno primijenjeni pritisak je suma pritiska krutine (čestica-čestica) i intersticijskog pritiska zraka. Zbog toga, ukoliko preša radi beskonačno malom brzinom, intersticijski pritisak zraka nestaje (zrak izlazi van) prilikom čega se ukupno primijenjeni pritisak izjednačava s pritiskom krutine. Kod normalnih brzina odvijanja komprimiranja dio zraka, a sa njime i intersticijskog pritiska, zaostaje. Mogućnost zraka da izađe izvan praha prilikom komprimiranja ovisna je o permeabilnosti praha. Kako raste brzina kompresije, odnosno kako se permeabilnost materijala smanjuje, povećava se intersticijski pritisak zraka. Pošto se navedeni intersticijski pritisak zraka oduzima od ukupno primijenjenog pritiska potrebno je upotrijebiti veći ukupni pritisak kod većih brzina rada preše (ili je potrebno koristiti sitnije prahove) kako bi se održao isti pritisak krutine kao i kod nižih brzina.

Upotreba većeg ukupnog pritiska ne mora značiti da će se poništiti djelovanje zraka koji se nalazi unutar praha. Vanjski pritisak se nakon djelovanja uklanja i zatim slijedi izbacivanje komprimata iz preše. Ukoliko je intersticijski pritisak prilikom uklanjanja vanjskog pritiska veći od sila koje zadržavaju komprimat, dolazi do raspadanja komprimata. Permeabilnost komprimata se može koristiti za određivanje sposobnost zatočenog zraka da izađe iz komprimata prilikom uklanjanje pritiska.

Zadržavanje zraka u prahu može stvarati probleme kod procesa komprimiranja. Kada se prah komprimira, zrak koji je zatočen u prahu izlazi iz njega i putuje prema gore – u suprotnom smjeru od kojeg dolazi prah koji ulazi u prešu. Taj suprotni smjer kretanja zraka može uzrokovati probleme u uniformnosti dotoka materijala na prešu. Zrak pri tom može materijal staviti u stanje fluidizacije.

Brzina odvijanja komprimiranja uvelike ovisi o permeabilnosti praha. Upotreba metoda koje ubrzavaju brzinu deaeracije (vakuum unutar puža koji dovodi materijal na prešu) može rezultirati boljim procesom komprimiranja

Za primjer utjecaja značajki tečenja na proces komprimiranja se može navesti primjer rotirajuće preše. Ukupan pritisak koji se razvija unutar preše je funkcija pritiska pod kojim materijal dolazi u prešu, kompresibilnosti materijala, geometrije preše (dijametar otvora preše) i kuta zareza.

Kut zareza označava područje u kojem prah klizi uz zareze preše iz područja gdje je materijal izuzet. Kut zareza je funkcija internog trenja materijala (smičnih osobina materijala), kompresibilnosti materijala i trenja između praha i materijala od kojeg je napravljena preša.

Prilikom procesa komprimiranja je nužno imati nepromjenjiv dotok djelomično deaeriranog praha kako bi se dobio uniforman proizvod. Ukoliko je prah dobrih značajki tečenja i dovoljne težine može se koristiti gravitacijski transport praha na prešu. Ako se radi prahu loših značajki tečenja (što je čest slučaj) prah je na prešu potrebno transportirati puževima ili drugom opremom. Puževi pomoću sile tjeraju prah na prešu i time omogućuju predkompresiju materijala.

Kao što je ranije navedeno, ukupno primijenjeni pritisak je suma pritiska krutine (čestica-čestica) i intersticijskog pritiska zraka. Zbog toga, ukoliko preša radi beskonačno malom brzinom, intersticijski pritisak zraka nestaje (zrak izlazi van) prilikom čega se ukupno primijenjeni pritisak izjednačava s pritiskom krutine. Kod normalnih brzina odvijanja komprimiranja dio zraka, a sa njime i intersticijskog pritiska, zaostaje. Mogućnost zraka da izađe izvan praha prilikom

komprimiranja ovisna je o permeabilnosti praha. Kako raste brzina kompresije, odnosno kako se permeabilnost materijala smanjuje, povećava se intersticijski pritisak zraka. Pošto se navedeni intersticijski pritisak zraka oduzima od ukupno primijenjenog pritiska potrebno je upotrijebiti veći ukupni pritisak kod većih brzina rada preše (ili je potrebno koristiti sitnije prahove) kako bi se održao isti pritisak krutine kao i kod nižih brzina.

Upotreba većeg ukupnog pritiska ne mora značiti da će se poništiti djelovanje zraka koji se nalazi unutar praha. Vanjski pritisak se nakon djelovanja uklanja i zatim slijedi izbacivanje komprimata iz preše. Ukoliko je intersticijski pritisak prilikom uklanjanja vanjskog pritiska veći od sila koje zadržavaju komprimat, dolazi do raspadanja komprimata. Permeabilnost komprimata se može koristiti za određivanje sposobnost zatočenog zraka da izađe iz komprimata prilikom uklanjanje pritiska.

Zadržavanje zraka u prahu može stvarati probleme kod procesa komprimiranja. Kada se prah komprimira, zrak koji je zatočen u prahu izlazi iz njega i putuje prema gore – u suprotnom smjeru od kojeg dolazi prah koji ulazi u prešu. Taj suprotni smjer kretanja zraka može uzrokovati probleme u uniformnosti dotoka materijala na prešu. Zrak pri tom može materijal staviti u stanje fluidizacije.

Brzina odvijanja komprimiranja uvelike ovisi o permeabilnosti praha. Upotreba metoda koje ubrzavaju brzinu deaeracije (vakuum unutar puža koji dovodi materijal na prešu) može rezultirati boljim procesom komprimiranja

## **10. Fluidizacija**

Fluidizacija je proces koji ima široku primjenu u industriji (sušenje, prevlačenje, granuliranje, doziranje, čišćenje, transport), a uključuje protok zraka kroz sloj sipkog materijala u smjeru suprotnom od djelovanja gravitacije. Čestice materijala u fluidiziranom stanju su međusobno razdvojene.

Sposobnost čestica praha da se razdvajaju zrakom ovisi o značajkama tečenja praha. Ukoliko se sloj praha aerira, njegova nasipna gustoća se smanjuje, a protočnost zraka kroz sloj materijala se povećava. Navedena sposobnost zraka, da se kreće kroz stacionarni sloj praha, naziva se permeabilnost praha, a ovisi o nasipnoj gustoći. Kako se sloj rasteže, nasipna gustoća opada do minimalne vrijednosti, čestice se odvajaju jedne od drugih i počinju se kretati. U toj točki, koja se



definira kao točka minimalne fluidizacije, pad tlaka kroz sloj materijala ostaje isti bez obzira na povećanje brzine strujanja zraka. Iz ovih parametara definira se protok zraka za postizanje fluidizacije, prema čemu se određuje oprema za postrojenje. Na isti način određuju se uvjeti kada želimo izbjeći pojavu fluidizacije.

Sposobnost čestica da se odvoje jedna od druge ovisi o privlačnim silama između čestica odnosno o koheziji. Kohezivni prahovi se ne mogu lako fluidizirati. Kod njih se formiraju kanali koji omogućuju protjecanje zraka pored zona zastoja. Geldart je razvio korelacije kojom opisuje način na koji će se materijali dovesti u stanje fluidizacije opisujući ovisnost fluidizacijskog trenda o veličini čestica i gustoći.

## **11. Oblaganje čestica**

Iako je primarna namjena oblaganja čestica (engl. coating) bila proizvodnja lijekova sa zaštitnim filmom u farmaceutskoj industriji, oblaganje čestica pronalazi sve veću primjenu i u prehrambenoj proizvodnji, uglavnom radi zadržavanja funkcionalnih svojstava nutraceutika i aditiva. Glavne pozitivne strane coatinga jesu da nastaju mikrokapsule sa produženim vijekom trajanja, lakoćom manipuliranja, kontroliranim oslobađanjem hranjivih tvari, boljim okusom, bojom i sveopćom prihvatljivošću za krajnjeg kupca (Dewettinck i Huyghebaert, 1999). Međutim, u usporedbi s farmaceutskom tehnologijom, prehrambena je više okrenuta smanjenju troškova proizvodnje, a time i drugačijem pristupu oblaganju čestica koje je samo po sebi jako skup proces.

Iako skup, proces oblaganja čestica u prehrambenoj industriji koristi se u svrhu očuvanja dobrih svojstava pojedinih aditiva, nutraceutika, probiotičkih kultura i ostalih funkcionalnih sastojaka za koje je bitno da svoja funkcionalna svojstva zadrže tijekom proizvodnog procesa i perioda skladištenja kako bi mogli polučiti pozitivne učinke kod krajnjeg korisnika.

### **11.1. Definicija oblaganja čestica (COATINGA)**

Nakon razvitka granulacije čestica u devedesetim godinama dvadesetog stoljeća, proizvođači prehrambenih proizvoda sve više pretendiraju zaštitu bioaktivnih komponenata hrane i aditiva oblaganjem tj. mikroinkapsulacijom. Mikroinkapsulacija se često koristi i kod prehrambenih

prahova kao proces u kojem se tanak sloj filma (tzv. omotač ili ljuska) nanosi na praškaste čestice, kapljice ili mjehuriće plina radi zaštite proizvoda ili njegovog boljeg izgleda. Inkapsulacija prehrambenih prahova može se koristiti kada se žele razdvojiti reaktivne komponente unutar mješavine, sakriti nepoželjne arome, zaštititi nestabilne spojeve od djelovanja degradacijskih faktora kao što su temperatura, vlaga, zrak ili svjetlost. Može se koristiti u kontroli otpuštanja hranjivih sastojaka i za smanjenje higroskopnosti (Teunou i Poncelet, 2002). Također dovodi do promjene fizikalnih svojstava praškastog materijala u vidu poboljšanja svojstava tečenja i kompresibilnosti praha, smanjenja prašenja i promjene gustoće (Dezarn, 1995; Werner i sur., 2007). Oblaganje se često provodi u kombinaciji s aglomeracijom. Dok oblaganje služi za poboljšanje izgleda, okusa ili mirisa čestica te za zaštitu od vanjskih utjecaja (kisik, vlaga, svjetlost ili inkompatibilni aktivni sastojci), aglomeracija koja najčešće prethodi oblaganju koristi se za dobivanje čestica većih promjera čime se poboljšavaju svojstva tečenja prahova (Saleh i sur., 2003).

## **11.2. Ciljevi i materijali kod oblaganja čestica**

Prema Turtonu i suradnicima krajnji cilj coatinga je nastanak čestica sa čim ravnomjernijim omotačem i provjerenom kvalitetom, s tim da pod pojmom kvaliteta podrazumijevaju mogućnost ponovne proizvodnje čestica sa istim svojstvima, kao što su, primjerice koncentracija aktivnog sastojka u mikrokapsuli, svojstva otapanja čestica, izgled i vijek trajanja (Turton i sur., 1999). Kvaliteta mikrokapsula može se određivati na makroskopskoj i mikroskopskoj razini. Na makroskopskoj razini promatraju se svojstva i ponašanje omotača na temelju tri kriterija: kvaliteta proizvoda, iskorištenje proizvodnje i vrijeme trajanja proizvodnje (Maa i sur., 1996). Teunou i suradnici su u procjeni makroskopske kvalitete mikrokapsula koristili četiri različita kriterija: materijalnu efikasnost, energetska efikasnost, efikasnost kvalitete i efikasnost produktivnosti (Teunou i Poncelet, 2002). Naravno, ovdje je prisutan i nesrazmjer između određenih faktora jer je visoko iskorištenje, niske proizvodne troškove i kratko vrijeme proizvodnje moguće postići samo u idealnim uvjetima, dok je u realnim sustavima to nemoguće. Realni optimum proizvodnje mijenja se ovisno o tipu proizvoda. Primjerice, coating praškastih materijala zahtjeva ulaz sirovina u količinama 2 - 20 tona na sat, što uvelike ugrožava neke aspekte kvalitete gotovog proizvoda (Werner i sur., 2007).

Problem predstavlja i odabir pogodnog otapala koje mora biti jeftino te pritom služiti svrsi. Otapalo u otopini za coating služi samo kao transportno sredstvo materijala koji se koristi za oblaganje čestica do površine samih čestica. Kao otapalo može se koristiti voda ili neko organsko otapalo. U prehrambenoj se industriji uglavnom koristi voda kao otapalo zbog strogih propisa o sigurnosti hrane, ali i zbog visokih troškova korištenja sustava za rekuperaciju organskih otapala. Materijali koji se koriste za mikroinkapsulaciju mogu se podijeliti u 3 skupine:

1. Polimerni materijali topljivi u vodi – proteini (mliječni, izolati iz orašastih plodova) i ugljikohidrati (škrob, derivati škroba, gume)
2. Polimerni materijali dispergirani u vodenoj fazi – lateksi (Eudragits na bazi akrilnin kopolimera) i pseudolateksi (Aquacoat ECD na bazi etil celuloze)
3. Hot melt coating materijali - lipidi (masne kiseline, poligliceridi i derivati) i voskovi (karnauba, pčelinji i kandelila)

Prilikom odabira materijala za mikroinkapsulaciju potrebno je obratiti pozornost na svojstva jezgre, tj. praha koji se inkapsulira i mogućnost materijala za inkapsulaciju da zadrži komponente u mješavini odvojenima (King, 1995). Iako su svojstva materijala koji se koristi za oblaganje čestica veoma bitna, još jedan parametar na koji se treba obratiti pozornost je obrada tih materijala u povoljnim uvjetima koji se bez velikog ekonomskog troška mogu postići u proizvodnom pogonu.

### **11.3. Vrste oblaganja čestica (coating-a)**

Coating –oblaganje čestica- se može podijeliti na dvije skupine, ovisno o tome da li se u procesu koristi otapalo ili ne. Coating uz upotrebu otapala uobičajeno se provodi u metalnim posudama, fluidiziranom sloju ili različitim kemijskim metodama koje uključuju koacervaciju i međupovršinsku polimerizaciju. Coating uz upotrebu otapala u pravilu se koristi kad se želi stvoriti tanak film između jezgre i okoliša čija je svrha produženo ili odgođeno otpuštanje djelatne tvari, odvajanje nepodudarnih sastojaka, zaštita od utjecaja, vlage, svjetla ili kisika, sakrivanje neugodnih okusa dodataka i slično. Danas se uz upotrebu otapala oblažu čestice, sjemenke, granule ili peleti. Primjerice, u farmaceutskoj se industriji na taj način oblažu tablete sa svrhom stvaranja filma koji će zaštititi djelatnu praškastu tvar u unutrašnjosti tablete i

djelovati kao barijera u kontroliranom otpuštanju te djelatne tvari te, naravno, radi prikrivanja izrazito neugodnog okusa farmaceutskih supstanci. U prehrambenoj se industriji koristi u intenziviranju okusa, poboljšanja stabilnosti i prihvatljivosti proizvoda i produljenja vijeka trajanja. U agronomiji se oblaže sjemenje i postiže se kontrolirano otpuštanje pesticida i gnojiva (Pfeffer i sur., 2001). Coating uz upotrebu otapala spada u konvencionalnije metode coatinga, dok se danas sve više koriste nove metode koje ne zahtjevaju prisustvo otapala. Kod suhog coatinga, čestice submikronskih dimenzija smještaju se na površinu većih čestica mikronskih dimenzija. Za razliku od coatinga s otapalom, suhi coating temelji se na principu spajanja jezgara oblaganja i čestica s kojima se oblaže djelovanjem mehaničkih sila. Budući da su čestice omotača submikronskih dimenzija, van der Waalove sile su dovoljno jake da ih zadrže vezane na površinu jezgre. Debljina i vrsta omotača koji se može dobiti ovisi o vremenu provođenja procesa, svojstvima čestica i masenom omjeru čestica koje se oblažu i čestica koje bivaju oblagane. Neprekinuti omotač može se sastojati od jednog ili više slojeva čestica, od kojih je svaki sloj porozan, dok se tanki film na površini stvara kao neporozan omotač. Uglavnom se preferiraju neprekinuti, kontinuirani omotači. Da bi se čestice jezgre i omotača dovele čim bliže jedne drugima, tijekom procesa često se namjerno dovodi do deformacije površine jezgre ili ugrađivanja djela čestica omotača u samu strukturu površine čestice jezgre. Ta deformacija daje veću dodirnu površinu, dovodi do jačanja privlačnih sila među česticama, a time i do stabilnijeg i čvršće prijanjajućeg omotača. Zasebnu vrstu oblaganja predstavlja elektrostatsko oblaganje koje omogućuje vezanje nabijenih čestica na površinu čestice jezgre. Takvo se oblaganje puno češće koristi u industriji metala nego u prehrambenoj industriji, iako postoje istraživanja o mogućoj primjeni i efikasnosti primjene tog procesa i u prehrambenoj industriji (Ratanatriwong i Barringer, 2007), o čemu će biti riječi u Poglavlju 5 ovog seminarskog rada.

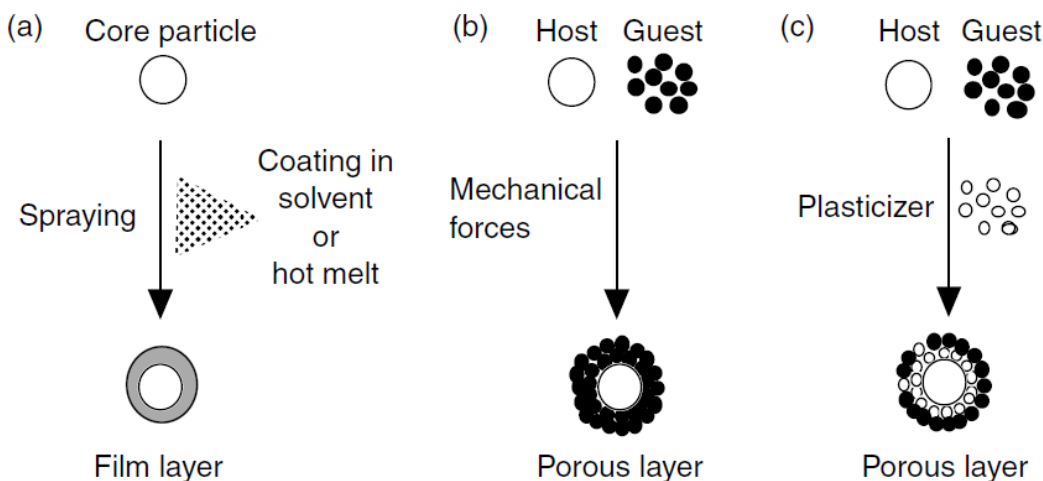
Osim što coating stvara barijeru između čestica i okoline, koristi se i za poboljšanje svojstava i funkcionalnosti polaznih čestica u vidu poboljšanih svojstava tečenja, disperzibilnosti, topivosti, močivosti, elektrostatskih, magnetskih i optičkih svojstava, privlačnijeg izgleda, okusa, arome i reaktivnosti. Osim proizvodnje materijala sa drugačijim svojstvima, proces coatinga bez upotrebe otapala ekološki je prihvatljiviji i ekonomičniji, uglavnom zbog velikog očuvanja energije s obzirom da se konačni proizvod ne mora podvrgnuti sušenju (Pfeffer i sur., 2001).

### 11.3.1. Oblaganje bez upotrebe otapala (dry coating)

Pod pojmom dry coating podrazumijeva se svaki proces coatinga u kojem se jezgra ne moći vodom tijekom obrade i koristi se za tvori koje su osjetljive na vodu kao otapalo. Zbog upotrebe materijala osjetljivih na vodu ili prisustvo vodene pare, razvijaju se nove tehnike coatinga koje osiguravaju bolje očuvanje osjetljivih sastojaka. Njih se može podijeliti u 4 osnovne skupine:

- 1) Upotreba otapala koja nisu na bazi vode
- 2) Hot melt coating
- 3) Coating sa kombiniranom upotrebom mehaničkih i kemijskih metoda
- 4) Coating uz upotrebu plastifikatora

U najužem smislu, dry coating se odnosi na metode u kojima se jezgra okružuje česticama omotača djelovanjem sila koje nastaju prilikom sudara čestica ili upotrebom otapala koje nije na bazi vode. Šira definicija dopušta upotrebu otapala pod uvjetom da nisu na bazi vode i da ne moće jezgru koja se oblaže. Prema toj definiciji, u dry coating se ubrajaju i procesi u kojima se upotrebljavaju organska otapala i takozvani hot – melt coating. Na Slici 1 prikazani su osnovni principi dry coatinga.



Slika 23. Principi dry coatinga: a) otapalo i hot melt, b) coating djelovanjem mehaničkih sila, c) upotreba plastifikatora

Primjena otapala slična je konvencionalnim metodama coatinga, uz razliku da se ne moći jezgra nego matrijal pomoću kojeg se jezgra oblaže. Hot - melt pristup zahtjeva prisustvo materijala za oblaganje koji je pri povišenoj temperaturi u tekućem stanju, a nakon završenog procesa coatinga i tijekom skladištenja u čvrstom obliku. Za vezanje mehaničkim silama potrebna je tehnološka oprema koja razvija velike brzine kretanja čestica da bi se omogućili sudari između čestica i jake adhezijske sile koje tvore porozni sloj omotača oko jezgre, dok se u posljednjem pristupu plastifikatori upotrebljavaju da bi se pospješilo vezanje omotača oko jezgre.

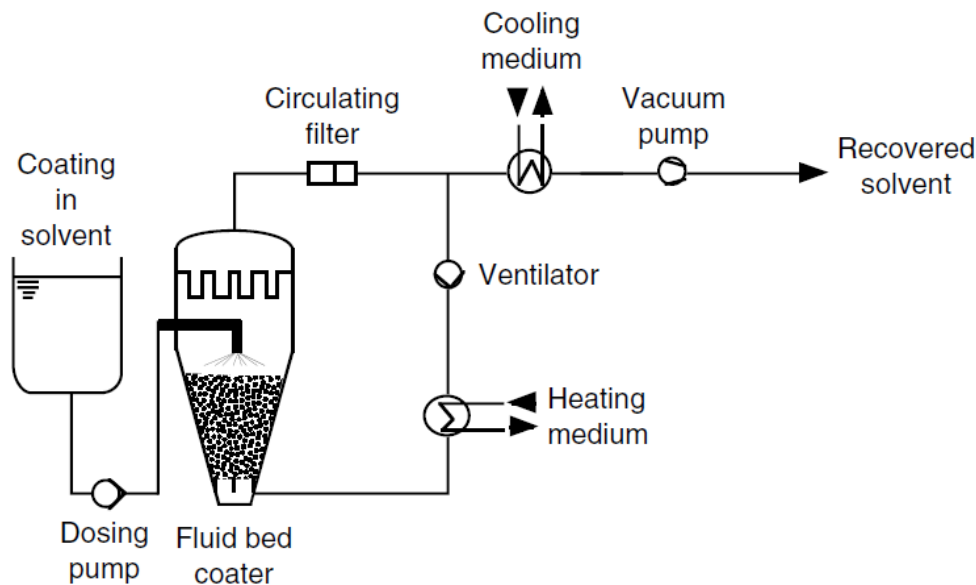
### **11.3.2. Upotreba otapala koja nisu na bazi vode**

Lakohlapiva otapala koriste se u procesu coatinga jer povećavaju koncentraciju čestica omotača prilikom njihovog nanošenja na jezgru. Istraživanja su pokazala da se to povećanje koncentracije čestica, tj. suhe tvari kreće u rasponu od 4% do 20% (Teunou i Poncelet, 2005). Najčešće se koriste organska otapala : alkoholi (metanol, etanol, n-propanol, n-butanol), aceton, eteri i esteri (diklormetan, etilni acetat, kloroform itd.). Proces se može provoditi u posudama za coating ili u fluidiziranom sloju. Čestice omotača otapaju se u organskom otapalu koje se uklanja evaporacijom nakon što je otopina raspršena po površini jezgre. Glavni nedostaci ovog procesa su isparavanje otapala u okolni zrak, tragovi otapala zaostali u konačnom proizvodu i visok stupanj zapaljivosti organskih otapala. Dopuštene emisije organskih otapala strogo su regulirane tako da proizvodni pogon obavezno mora sadržavati sistem za recirkulaciju i ponovnu upotrebu organskog otapala. Unatoč tome, 5 do 10 % otapala ostaje nerecuperirano (Teunou i Poncelet, 2005). Problemi vezani uz rekuperaciju organskog otapala i eksplozivnost smjese rješavaju se upotrebom vakuum kolona za destilaciju. Na taj se način proces može optimizirati do čim manjeg utroška energije, proces postaje sterilan i povoljan za osjetljive, lako oksidirajuće, higroskopne ili termolabilne tvari. Unatoč velikom napretku u upotrebi organskih otapala u coatingu, taj se proces rijetko koristi u prehrambenoj industriji zbog gore navedenih ograničenja.

### **11.3.3. „Hot – melt“ proces**

Upotreba rastaljenih masti, voskova ili polimera kao materijala za coating pruža dobru barijeru od vodene pare i plinova (Jozwiakowski i sur., 1990). Proces se može provoditi u svim izvedbama fluidiziranog sloja (gornji, donji i rotirajući). Čestice omotača tale se na visokoj

temperaturi i u tekućem se stanju raspršuju na jezgre i stvrđavaju na površini jezgre pod utjecajem hladnog zraka, tako da i u ovoj izvedbi jezgra nikad ne dolazi u dodir sa vodom. Tijekom procesa bitno je držati konstantnom temperaturu rastaljenog omotača. To se obično provodi na zagrijanoj ploči, na temperaturama 40 do 60°C iznad točke taljenja.



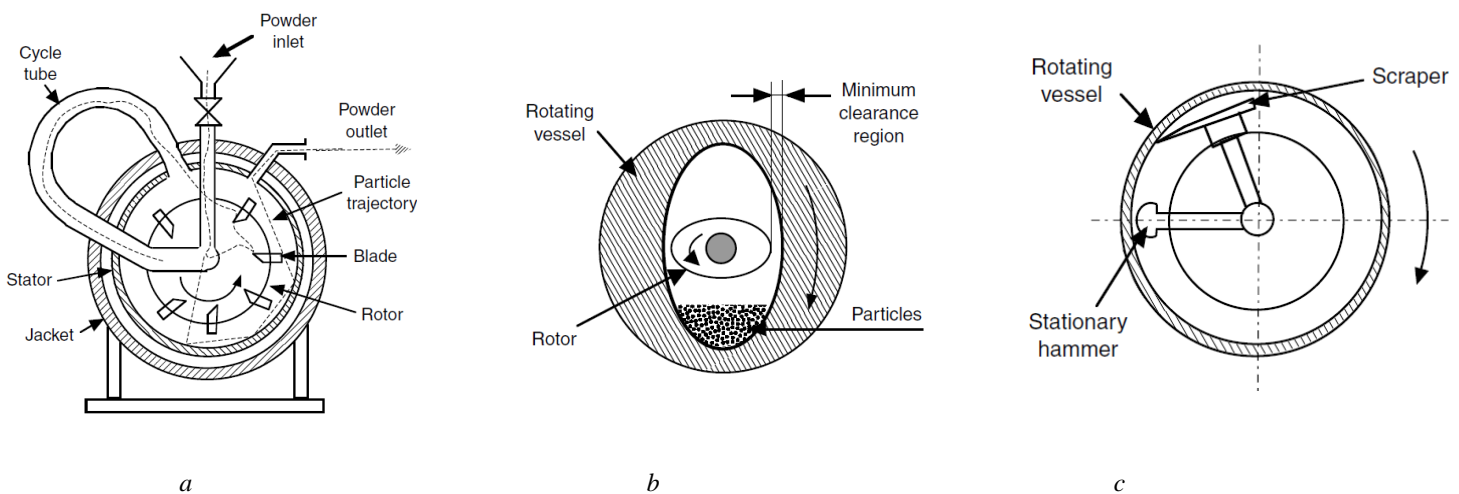
Slika 24. Procesna shema hot – melt coating procesa (Teunou i Poncelet, 2005)

Osim taljenja čestica omotača, blago se zagrijava i zrak za raspršivanje koji pripomaže očuvanju materijala omotača tekućim prije dodira sa jezgrom. Prednosti hot melt procesa su sljedeće : niski troškovi, ne zahtjeva upotrebu otapala, kratko vrijeme trajanja i nema potrebe za završnim sušenjem. Bitna ograničenja vezana uz taj tip procesa su da je neprimjenjiv ukoliko se radi o termolabilnim materijalima, konačni proizvod pokazuje izrazito loša svojstva tečenja i loš miris koji proizvod poprima zbog obaveznog zagrijavanja omotača iznad temperature taljenja.

#### 11.3.4. Suho oblaganje uz upotrebu mehanokemijskih metoda

Ovaj princip oblaganja temelji se na prisustvu velikih čestica (jezgara) na čiju se površinu vežu čestice malih promjera upotrebom mehaničkih sila. Kao rezultat nastaju visokoporozne čestice s dobrim rekonstitucijskim svojstvima. Mehanizam vezanja čestica je sljedeći: aglomerati prisutni među česticama malih promjera kojima se oblaže jezgra prije samog procesa oblaganja razbijaju

se na primarne čestice. Tako nastale čestice vežu se na površinu jezgre zbog sudara između novopridošlih čestica malih promjera i već postojećih, djelom obloženih većih čestica (Alonso i Alguacil, 2001). Proces je sličan procesu miješanja dvije vrste praha kod kojeg dolazi do adhezije manjih čestica na površinu većih koje je nakon adhezije teško ukloniti s površine velikih čestica zbog jakih van der Waalsovih privlačnih sila. Na sličnost procesa suhog oblaganja čestica i suhog miješanja ukazao je Pfeffer, ali je isto tako naglasio i da između ta dva procesa postoje i značajne razlike koje se temelje na jačini privlačnih sila između čestica. U procesu suhog miješanja, čestice jezgre su slabije prekrivene česticama manjih promjera i privlačne sile među njima su slabije, dok su kod coatinga privlačne sile puno jače (Pfeffer i sur., 2001). Da bi se postigla jača sila vezivanja čestica, suho oblaganje zahtjeva veći utrošak mehaničke energije. U svrhu postizanja jačih privlačnih sila među česticama, razvijeni su brojni tipovi uređaja za suho oblaganje prikazanih na Slici 3 (hibridizer, mehanofuzijski uređaj, HEM mikser – High Speed Elliptical Rotor Type Mixer, RFBC – Rotating Fluidized Bed Coater – rotirajući uređaj za oblaganje u fluidiziranom sloju, MAIC – Magnetically Assisted Impaction Coater).



Slika 25.a) Hibridizator b) HEM; c) Mehanofuzijski uređaj

### 11.3.5. Upotreba plastifikatora

Iako gore opisane metode coatinga daju stabilne čestice visoke poroznosti sa dobrim rekonstitucijskim svojstvima, cijeli proces smatra se neekonomičnim jer zahtjeva velika ulaganja u uređaje za miješanje i velik utrošak energije. Upotreba plastifikatora uvedena je s idejom da



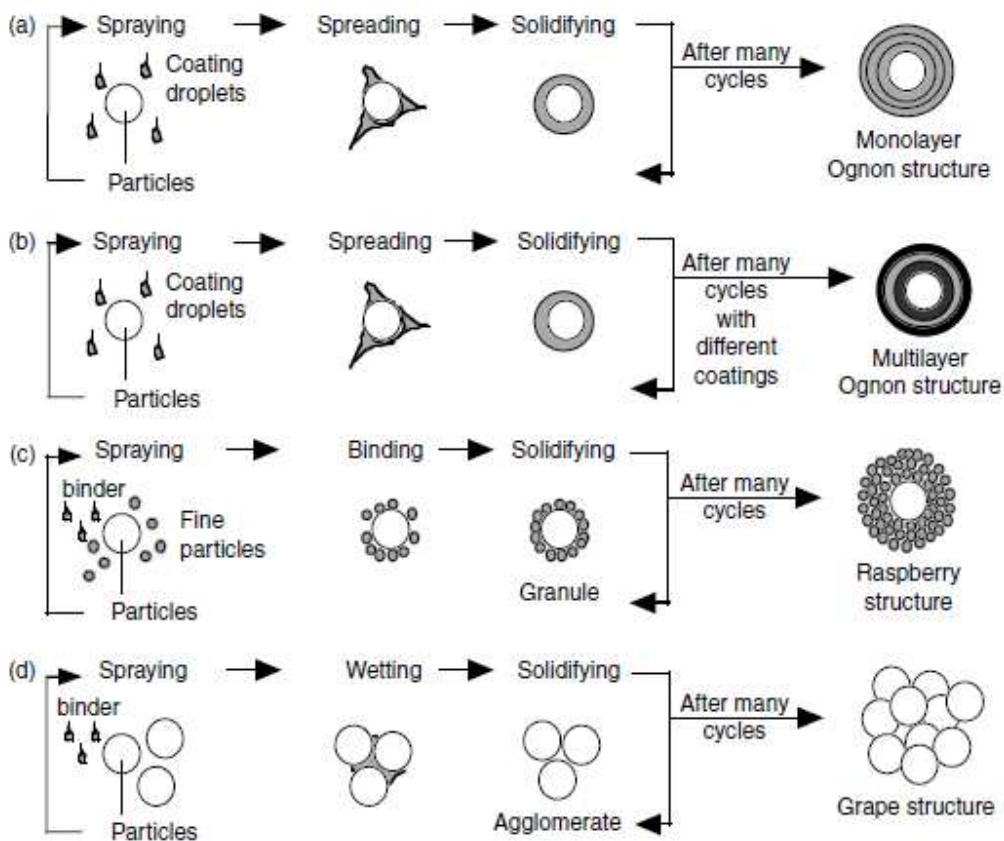
dodana suha tvar tj. plastifikator zamijeni upotrebu mehaničke sile za slijepljivanje čestica. Proces se provodi u dvije faze. Prva se faza sastoji od miješanja jezgara i oblagajućih čestica te dovođenja plastifikatora u mješavinu u obliku spreja. U ovoj fazi se stvara sloj oblagajućih čestica oko čestica jezgre. U drugoj se fazi cijela mješavina zagrijava sa svrhom pretvaranja sloja površinskih čestica u tanki film. Ovaj je proces razvila japanska tvrtka Shin-Etsu a primarna mu je namjena bila oblaganje tableta i peleta pomoću mješavine trietil citrata i acetiliranog monoglicerida kao plastifikatora (Obara i sur., 1999). Ova je metoda našla široku primjenu u prehrambenoj i farmaceutskoj industriji zbog dvije bitne prednosti : 1) ne dolazi do deformacije u strukturi gotove obložene čestice i 2) ne zahtjeva ulaganja u nova mješala i veliki utrošak energije da bi se postigla mehanička sila potrebna za povezivanje čestica (Teunou i Poncelet, 2005).

#### **11.3.6. Oblaganje čestica uz upotrebu otapala**

Coating uz upotrebu otapala u pravilu se koristi kad se želi stvoriti tanak film između jezgre i okoliša čija je svrha produženo ili odgođeno otpuštanje djelatne tvari, odvajanje nepodudarnih sastojaka, zaštita od utjecaja vlage, svjetla ili kisika, sakrivanje neugodnih okusa dodataka i slično. Danas se uz upotrebu otapala oblažu čestice, sjemenke, granule ili peleti. Coating uz upotrebu otapala uobičajeno se provodi u metalnim posudama, fluidiziranom sloju ili različitim kemijskim metodama koje uključuju koacervaciju i međupovršinsku polimerizaciju. Coating uz upotrebu otapala najčešće se provodi u fluidiziranom sloju. Oblaganje u fluidiziranom sloju prehrambenoj industriji daje mogućnost razvitka novih tipova inkapsuliranih sastojaka hrane ili aditiva. Međutim, u usporedbi s farmaceutskom industrijom, u kojoj je upotreba oblaganja puno isplativija, prehrambena je industrija suočena sa stalnim zahtjevima za rezanjem troškova a time i modifikacijom postojećih, najčešće vrlo skupih, procesa coatinga. Nadalje, najisplativijim izvedbom čini se konvencionalni top – spray coating u fluidiziranom sloju koji se najviše koristi u prehrambenoj industriji. Do fluidizacije dolazi kada se postigne dovoljna brzina strujanja zraka ili fluida koja drži čestice u lebdećem stanju. Tipična primjena fluidizacije u prehrambenoj industriji može se naći u procesu smrzavanja, sušenja raspršivanjem, aglomeraciji, granulaciji, blanširanju i kuhanju (Shilton i Niranjana, 1993). Međutim, kod coatinga u fluidiziranom sloju potrebno je poznavati veliki broj varijabla da se osigura konačna uspješnost procesa.

### 11.3.7. Oblaganje čestica u fluidiziranom sloju

Proces oblaganja u fluidiziranom sloju razvio je D. E. Wurster u pedesetim godinama 20. stoljeća zbog čega je cijeli proces i dobio naziv Wurster proces (Arshady, 1993). Iako se naveliko primjenjivalo u farmaceutskoj industriji, oblaganje u fluidiziranom sloju u prehrambenoj se industriji u početku koristilo samo kao posljednji odabir u rješavanju problema vezanih uz stabilnost određenih komponenata hrane (Dewettinck i Huyghebaert, 1999). Međutim, sa povećanjem proizvodnih kapaciteta i poboljšanjem tehnoloških postupaka, velik je broj prehrambenih proizvoda dostupan u mikroinkapsuliranom obliku po prihvatljivim cijenama (Dezarn, 1995). Mehanizmi stvaranja sloja čestica omotača oko jezgre prikazani su na Slici 4.

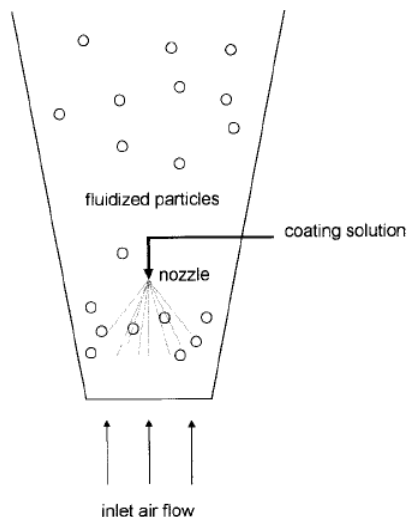


Slika 26. Mehanizmi stvaranja sloja čestica oko čestice jezgre : a) stvaranje tankog filma oko jezgre; b) stvaranje višeslojnog omotača sa različitim vrstama oblagajućih čestica; c) granulacija; d) aglomeracija

Primjena tehnologije fluidiziranog sloja za oblaganje čestica uvijek teži proizvodnji konačnog proizvoda uniformne kvalitete i morfologije. Izgled konačnog proizvoda u najvećoj je mjeri ovisan o fizikalnim karakteristikama kapljica otapala koja se koriste u procesu (Eichler, 1989). Do stvaranja omotača oko čestica jezgre ne dolazi prilikom samo jednog prolaza kroz zonu oblaganja, već je za potpuno prekrivanje površine čestica jezgre potrebno više prolazaka kroz zonu oblaganja. Do formacije kapljica, kontakta čestica, koalescencije i evaporacije dolazi gotovo simultano tijekom procesa (Jones, 1985). Sapnice koje se koriste kod coatinga u fluidiziranom sloju jesu binarne ili pneumatske : tekućina se dovodi sapnici pri niskom tlaku, u sapnici se razbija na male kapljice koje zatim pod visokim tlakom izlaze iz sapnice i raspršuju se po površini čestica. Glavni razlog korištenja takvog tipa sapnica je lakša kontrola veličine izlaznih kapljica, posebice pri niskim brzinama dovođenja tekućine (Hall i Pondell, 1980). Osim tipa sapnice, na veličinu kapljica utjecaja ima i brzina strujanja i temperatura zraka u komori. Naime, zrak je, osim za fluidizaciju, odgovoran i za evaporaciju otapala koje se koristi kao nositelj čestica. Veća evaporacija otapala dovodi do povećanja viskoznosti kapljica te time i do težeg širenja kapljica po površini jezgre i koalescencije (Jones, 1985). Utjecaj na viskoznost kapljica ima i udaljenost koju moraju preći putujući kroz fluidizirani zrak prije nego dođu u dodir sa česticom jezgre. Problem udaljenosti postaje veći ako se koriste organska otapala sa puno nižom temperaturom evaporacije od vode ili prilikom upotrebe otopina polimera u vodi čije je viskoznost jako osjetljiva na promjene u sadržaju suhe tvari (Eichler, 1989; Jones, 1985). U većini slučajeva, sapnica se smješta na čim manju moguću udaljenost od čestica praha u komori.

## Izvedbe oblaganja u fluidiziranom sloju

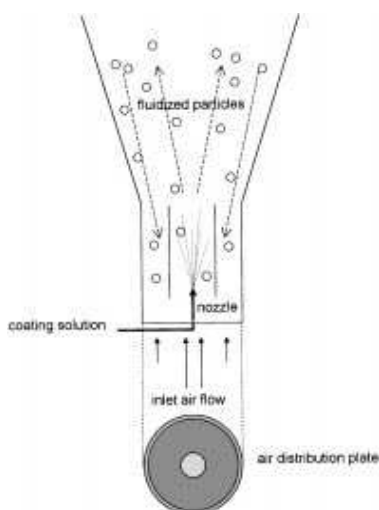
### A) Top spray



Slika 27. Top spray proces  
(Dewettinck i Huyghebaert, 1999)

organskog otapala (Jones, 1985).

### B) Bottom spray (Wurster proces)



Slika 28. Bottom spray proces  
(Dewettinck i Huyghebaert, 1999)

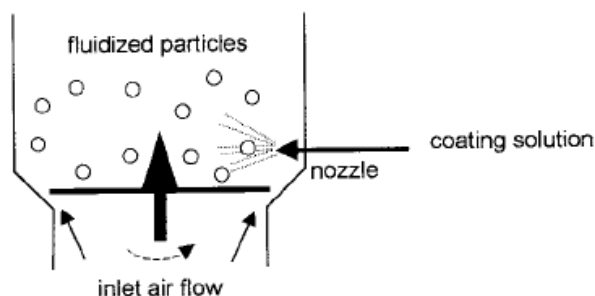
Konvencionalna top-spray metoda slična je sušenju u fluidiziranom sloju. Čestice praha struje u fluidizacijskoj komori dok sapnica na njih raspršuje otopinu oblagajućih čestica (Slika 4). Obložene čestice putuju kroz zonu oblaganja u ekspanzijsku komoru nakon čega se vraćaju u fluidizacijski dio komore i dalje kruže kroz proces. Top spray sistem se koristi za oblaganje čestica minimalnog promjera 100  $\mu\text{m}$  (Jones, 1988). Međutim, Thiel i Nuygen razvili su primjenu top spray procesa za inkapsulaciju čestica malih promjera (2 – 5  $\mu\text{m}$ ) uz uvjet da se prethodno vežu na nosače većeg promjera koji se nakon toga inkapsuliraju na tradicionalan top spray način (Thiel i Nuygen, 1984). Glavni nedostatak top spray procesa jest nemogućnost kontrole udaljenosti koju kapljice pređu prije nego se vežu na čestice jezgre. Također se javlja problem vezan uz evaporaciju

Bottom spray proces, poznatiji kao Wurster proces koristi se za oblaganje čestica minimalnog promjera 100  $\mu\text{m}$ . Čestice se recikliraju kroz zonu oblaganja za nekoliko sekundi, isto kao i u top spray procesu, ali je bitna razlika u tome da se parametri Wurster procesa uspješnije mogu kontrolirati (Jones, 1988). Udaljenost koju kapljice prolaze na putu prema supstratu je kratka, tako da je na taj način gotovo u potpunosti eliminirana evaporacija otapala. Oblagajuće čestice se vežu za površinu jezgre tvoreći tanak film sa izvrsnim fizikalnim svojstvima

(Mehta i Jones, 1985). Međutim, neka su istraživanja ukazala i

na određene nedostatke Wurster procesa. Wesdyk i sur. zaključili su kako čestice oblagane Wurster procesom pokazuju neuniformnu debljinu filma – veće čestice bile su obložene debljim filmom nego manje čestice. Razliku u debljini filma objasnili su razlikom u putu čestica kroz fluidizacijsku komoru i zonu oblaganja (Wesdyk i sur., 1993).

### C) Oblaganje u rotacijskom fluidiziranom sloju



Slika 29. Rotacijski fluidizirani sloj (Dewettinck i Huyghebaert, 1999)

Primjena centrifugalne sile u procesu oblaganja predstavlja relativno nov pristup. Tijekom fluidizacije kombiniraju se tri sile koje omogućuju strujanje po helikoidalnoj putanji. Centrifugalna sila nastala zbog rotacije diska na dnu komore gura čestice prema stijenkama komore, zrak koji se dovodi na dnu komore odgovoran je za akceleraciju i dizanje čestica prema gore, dok

gravitacija potiskuje čestice ponovno prema dnu, točnije prema rotirajućem disku. Neposredno iznad diska, ali ispod sloja praha smještena je sapnica koja raspršuje otopinu čestica tangencijalno prema toku čestica. Kvaliteta filma nastala ovim tipom procesa ista je kao kvaliteta filma nastala u Wurster procesu (Eichler, 1989).

Sva tri tipa oblaganja u fluidiziranom sloju imaju svoje prednosti i mane, ali top spray metoda pokazuje najveće mogućnosti primjene u prehrambenoj industriji, uglavnom zbog prilagodljivosti, velikog volumena punjenja i jednostavnosti.

Osim gore navedenih izvedbi oblaganja u fluidiziranom sloju, ta se vrsta oblaganja može podijeliti i na šaržno i kontinuirano s obzirom na način provedbe procesa. U Tablici 1 prikazana je usporedba osnovnih značajki šaržnog i kontinuiranog načina provedbe oblaganja u fluidiziranom sloju.

Tablica 1. Usporedba šaržnog i kontinuiranog oblaganja čestica u fluidiziranom sloju (Teunou i Poncelet, 2005)

	Šaržni (Wurster)	Kontinuirani (horizontalni)
Volumen [L]	120	120
Protok [kg/h]	50	100
Cijena osnovne opreme [€], podaci iz 1999.	1 100 000	610 000
Ukupni trošak cijelog procesa [€/kg]	2,1	0,6
Kvaliteta gotovog proizvoda	Izvrсна (cjelovit sloj oko jezgre, uniformnost raspodjele čestica)	Prihvatljiva (necjelovit sloj oko čestica jezgre, heterogeni proizvod)

Šaržni proces najčešće je upotrebljavani proces oblaganja u farmaceutskoj i kozmetičkoj industriji. Iako ga karakteriziraju visoki troškovi i dugotrajnost, farmaceutska i kozmetička industrija su u mogućnosti kompenzirati visoke troškove proizvodnje sa visokim cijenama konačnog proizvoda. Međutim, njegova primjena u prehrambenoj industriji, koja je najčešće podređena sušenju raspršivanjem, uglavnom je ograničena na mali broj proizvoda visokih cijena. Primjerice, unatoč visokoj efikasnosti, Wurster proces nije naišao na veliku primjenu u prehrambenoj industriji upravo zbog previsoke cijene konačnog proizvoda. Daljnim razvojem kontinuiranih procesa postiže se smanjenje troškova proizvodnje, što predstavlja privlačnu alternativu u proizvodnji obloženih čestica prehrambenih prahova, iako je još uvijek aktualno pitanje lošije kvalitete konačnog proizvoda.

Kao najveći nedostatak oblaganja uz upotrebu otapala navodi se neželjena aglomeracija tijekom procesa. Uvođenje zraka u fluidizacijsku komoru pri velikim brzinama dovodi do velikog broja sudara čestica koji rezultiraju stvaranjem aglomerata. Isto tako, bitno je dobro prilagoditi dotok tekućine u spreju da nebi došlo do neželjenog sljepljivanja čestica. Aglomeracija kao nuspojava coatinga najčešće se sprečava povećanjem kinetičke energije čestica ili smanjenjem sadržaja vlage u fluidiziranom sloju. Međutim, smanjenje razine vlage produžava vrijeme potrebno za

oblaganje a time i cjelokupne troškove procesa. Istraživanja su utvrdila da je aglomeracija u procesu coatinga ovisna o masi, higroskopnosti, kapacitetu vezanja vode i viskoznosti oblagajućih čestica te temperaturi staklastog prijelaza (Dewettinck i sur., 1999; Dewettinck i sur. 1998). Povezanost coatinga i aglomeracije u fluidiziranom sloju te utjecaj veličine čestica i brzine rasta aglomerata sa naglaskom na modeliranju i optimiranju procesa proveli su Saleh i suradnici. Stopa rasta aglomerata i obloženih čestica i efikasnost procesa opadaju s porastom veličine čestica. Porast promjera čestica uglavnom je ovisio o stvaranju slojeva za čestice s promjerom većim od 200  $\mu\text{m}$ , dok je do porasta čestica manjih promjera došlo zbog njihovog povezivanja u aglomerate. Za čestice manje od 90  $\mu\text{m}$  coating nije bio izvediv zbog nekontroliranog rasta i sljeplivanja čestica. Međutim, coating čestica malih promjera može se uspješno izvesti ukoliko se u smjesu dodaju čestice većeg promjera ( $\sim 450 \mu\text{m}$ ) (Saleh i sur., 2003).

### **11.3.8. Elektrostatsko oblaganje čestica**

Elektrostatski coating predstavlja jednu od novijih metoda u prehrambenoj industriji. Princip na kojem se temelji jest dovođenje naboja česticama u električnom polju ili takozvanoj korona zoni tj. zoni naboja (Bailey, 1998). Zbog istog se naboja oblagajuće čestice međusobno odbijaju i tvore oblak oko čestice jezgre. Aerodinamične, gravitacijske i Coulombove sile tada pomažu u vezivanju oblagajućih čestica na jezgru. Coulombova sila djeluje tako da ubrzava nabijene čestice prema jezgri koje se naposljetku vežu za površinu jezgre u tankom sloju. Sile adhezije koje se javljaju između čestica u procesu djeluju tako da smanjuju količinu izgubljenih čestica praha. Prednosti elektrostatskog coatinga jesu uniformnost konačnog proizvoda, manje prašenja, kraći period čišćenja i viša efikasnost transfera čestica (transfer efficiency – TE).

Ratanatriwong i Barringer proveli su istraživanje na deset vrsta prehrambenih prahova koji su se razlikovali u sadržaju proteina, ugljikohidrata i soli i veličine čestica od 19 do 165  $\mu\text{m}$  i koji su oblagani elektrostatski i neelektrostatski. Za istraživanje su odabrali prahove koji se najčešće oblažu u prehrambenoj industriji : maltodekstrin, demineralizirana sirutka, izolati proteina sirutke, obrano mlijeko u prahu, kuhinjska sol (NaCl), natrijev eritorbat, kalijev klorid, jabučna i limunska kiselina te su ih prije oblaganja samljeli do veličine čestica 19 – 165  $\mu\text{m}$ . Svim je uzorcima određena veličina čestica prije i nakon coatinga te kut otklona koji je korišten za

karakterizaciju svojstva tečenja prahova. Primjećeno je povećanje efikasnosti neelektrostatskog oblaganja s povećanjem veličine čestica i kohezivnosti praha. Viši neelektrostatski TE postignut je sa prahovima koji slobodno teku. Obrnuti je slučaj primjećen sa elektrostatskim coatingom. Čim su čestice manjih promjera, naboj im je veći i veći je elektrostatski TE (Ratanatriwong i Barringer, 2007). Sumawi i Barringer istraživanja su provodili na 23 prehrambena praha (izolati sojinih proteina, proteini sirutke, rižini proteini, kolagen, kukuruzni škrob, celuloza, maltodekstrin, šećer uprahu, kakao prah, soda i sol – svi iz različitih izvora) u svrhu determiniranja utjecaja naboja na kvalitetu i svojstva gotovog proizvoda. Utvrdili su da je za postizanje najvišeg stupnja coatinga potrebno koristiti pozitivan naboj ukoliko se radi o prahovima koji sadrže proteine, dok se negativan naboj pokazao efikasnijim za prahove koji u sastavu imaju ugljikohidrate. Za kuhinjsku sol može se koristiti i pozitivan i negativan naboj (Sumawi i Barringer, 2005). Setyo i Barringer mijenjali su pH otopine koju su koristili u oblaganju te došli do zaključka da pH otopine ne utječe na učinkovitost coatinga sa primjenom pozitivnog naboja kod većine korištenih prahova, dok samo kod nekih uzoraka promjena pH vrijednosti može rezultirati boljom adhezijom čestica. Povećanje gustoće čestica dovodi do povećanja kohezivnosti a time i do bolje adhezije. TE i adhezija kod prehrambenih prahova može se poboljšati koristeći pozitivni ili negativni naboj (Setyo i Barringer, 2007).

#### **11.3.9. Pozitivne i negativne strane oblaganja čestica, primjena u prehrambenoj industriji i budući razvoj**

Oblaganje, bilo da se radi o oblaganju bez upotrebe otapala, sa upotrebom otapala ili elektrostatskom coatingu karakteriziraju i pozitivne i negativne strane. Većina istraživanja rađena je na području primjene coatinga u farmaceutskoj industriji, sa vrlo malo rezultata vezanih za prehrambene prahove. Problem predstavlja biološko podrijetlo prehrambenih prahova i njihov raznoliki sastav i svojstva, što ih čini u velike drugačijim od farmaceutskih prahova koji moraju biti točno definiranog sastava. Parametri procesa (omjer volumena čestice/zrak, stupanj raspršivanja otapala) optimiziran je za primjenu u farmaceutskoj industriji, ali se isti parametri nemogu primjeniti u prehrambenoj industriji jer nisu ekonomski isplativi. Većina literaturnih podataka vezana je uz istraživanja u laboratorijskom mjerilu, strogo je specifična za tip primjenjene aparature i često se ne može primjeniti u industrijskom mjerilu. Struktura coatinga



promatrana pomoću skenirajuće elektronske mikroskopije ukazuje na važnost uvjeta procesa na strukturu coatinga. Kako je naprijed spomenuto, neki procesi coatinga ne omogućuju dobru kontrolu procesnih parametara, a samim je time teško predvidjeti kvalitetu i strukturu konačnog proizvoda. Tijekom coatinga u fluidiziranom sloju javlja se ozbiljan problem neželjene aglomeracije kod čestica manjih od 100  $\mu\text{m}$ . Za rješenje problema primjenjuju se dva pristupa : fizikalni koji povećava silu koja razdvaja čestice te kemijski koji pogoduje čim bržem povezivanju čestica jezgre i omotača, prije nego čestice omotača stignu stvoriti aglomerate.

Da bi se bolje predvidjela svojstva i struktura obloženih čestica, bitno je razviti matematičke modele sa pristupom na mikroskopskoj razini. Takvi bi dali rezultate neovisne o tipu uređaja koji se koristi i time bitno olakšali optimiranje procesa u industrijskom mjerilu (Werner i sur., 2007a). Na mikroskopskoj razini Werner i suradnici proces coatinga podjelili su na 10 faza : kretanje čestica, raspršivanje, sudar čestica/otapalo, adhezija kapljice otapala koja sadrži oblagajuće čestice sa česticom jezgre, širenje kapljice, infiltracija, sušenje, formiranje filma, formiranje slojeva i aglomeracija. Od svih ovih faza sušenje, širenje kapljica, sudari kapljica i aglomeracija definirane su kao 4 ključna faktora čije poznavanje predstavlja ključ u razvoju novih proizvoda i procesa oblaganja. Međutim, istraživanja na mikroskopskoj razini još nisu u potpunosti dovršena (Werner i sur., 2007b).

U prehrambenoj je industriji česta upotreba oblaganja čestica u fluidiziranom sloju. Najčešće se inkapsuliraju vitamini C i B, željezov sulfat i fumarat, natrijev askorbat, kalijev klorid i različite mješavine vitamina i minerala (Dezarn, 1995). U pekarskoj industriji inkapsuliraju se vitamin C, octena kiselina, mliječna kiselina, kalijev sorbat, sorbinska kiselina, kalcijev propionat i natrijev klorid (Dezarn, 1995; De Pauw i sur., 1996). Mikroinkapsulirani vitamin C primjenjuje se kao zamjena za dosta nepopularan kalijev bromat. U industriji mesa, mikroinkapsulacija se koristi za kiseline odgovorne za boju i okus krajnjeg proizvoda. Također se koriste za postizanje stalne regulacije pH mesa i skraćivanje vremena obrade mesa. Mikroinkapsulirana sol dodaje se mesnim proizvodima radi sprečavanja užeglosti kao i preranog smanjenja volumena uzrokovano vezanjem miofibrila (Dezarn, 1995; Dewettinck i Huyghebaert, 1999).

Podaci o ekonomičnosti samog procesa coatinga u prehrambenoj industriji nisu poznati ponajprije zbog činjenice da se većinu primjenjenih metoda proizvođači drže u tajnosti. Tijekom

razvoja tehnologije mikroinkapsulacije postalo je vidljivo da inkapsulirani sastojci uvelike povećavaju troškove proizvodnje i cijenu gotovog proizvoda, tako da je sama primjena uzimana sa dosta rezerve među prehrambenim tehnolozima. Poznato je da mikroenkapsulacija najmanje udvostručuje cijenu proizvoda. Međutim, pri izračunu isplativosti mora se uzeti u obzir veća produktivnost procesa, bolja iskorištenja, produljeni vijek trajanja namirnice i bolja kvaliteta i konzistentnost gotovog proizvoda. Također, sa razvojem novih metoda mikroinkapsulacije čestica proizvodni se kapaciteti povećavaju uz smanjenje troškova proizvodnje i cijene konačnog proizvoda (Spooner, 1994).

## 12. TABLETE I TABLETIRANJE

### 12.1. Općenito o tabletama

Tablete su dozirani komprimirani pripravci u obliku okruglih, elipsoidnih, valjkastih i četvrtastih pločica, ravnih ili ispupčenih površina, oštih ili zaobljenih bridova. Izrađene su iz jedne ili više ljekovitih supstanci, sa ili bez dodatka pomoćnih tvari. Više od 50% ljekovitih pripravaka otpada na tablete. Pojavile su se polovicom 19. st., ali u proteklih nekoliko desetljeća razvile su se posebne tehnologije za njihovu proizvodnju. Prednost tableta u odnosu na ostale oralne pripravke je u točnosti doziranja, fizičkoj i mikrobiološkoj stabilnosti i nakon dužeg skladištenja, kemijskoj stabilnosti ljekovite supstance.

Prema primjene tablete se dijele u osam skupina:

**Peroralne tablete**- apsorpcija ljekovite tvari zbiva se u gastrointestinalnom traktu

**Lingvate**- stavljaju se pod jezik ili prema obrazu, te se putem mukozne sluznice apsorbiraju u usnoj šupljini

**Oriblete**- namijenjene su za lokalno djelovanje na sluznicu usta i grla, najčešće kao aktivnu komponentu sadrže dezinficijens, a primjenjuju se sisanjem.

**Solublete**- namijenjene su za izradu otopina za vanjsku upotrebu. Bolesnik ih lako može pripremiti dodavanjem određene količine vode.

**Implantati**- izrađuju se bez dodatka pomoćnih tvari i u aseptičkim uvjetima, a čuvaju se sterilno, jer se kirurški ugrađuju u tkivo organizma. Mnogo se koriste u primjeni hormona.

**Hipodermičke tablete**-takoder se izrađuju aseptički i čuvaju sterilno. Za upotrebu se moraju rastopiti u aseptičkim uvjetima u točno određenoj količini sterilne destilirane vode.

**Vaginalne tablete**- primjenjuju se s ciljem lokalnog učinka.

## 12.2. Pomoćne tvari

Ljekovite supstance najčešće se komprimiraju uz dodatak pomoćnih sredstava, koja su nositelji određenih funkcija. To su sredstva za dopunjavanje, vezivanje, klizenje, raspadanje, bojenje, poboljšanje okusa, adsorbiranje te ovlaživanje i hidrofiliranje.

### Sredstva za dopunjavanje

Kada je količina ljekovite supstance u tableti mala, sredstva za dopunjavanje povećanjem mase omogućuju izradu tableta praktične veličine. One mogu činiti i do 90% ukupne mase tableta. Moraju biti probavljiva, fiziološki i kemijski indiferentna te stabilna. Većina ih je organskog podrijetla. Odabir punila ovisi o svrsi primjene, a najvažnija je topivost koja može utjecati na raspadanje tableta i oslobađanje ljekovite supstancije.

**Laktoza** se najčešće koristi kao sredstvo za dopunjavanje. Pojavljuje se u  $\alpha$  i  $\beta$  modifikacijama.  $\alpha$ -laktoza monofosfat je prikladna zbog topivosti u vodi i stabilna pri visokim temperaturama. Dehidracijom  $\alpha$ -laktoze monohidrata ili  $\beta$ -laktoze monohidrata dobije se laktoza s boljim osobinama za tabletiranje.

**Saharoza** se nekad dodaje za slatkoću, ali joj je glavna svrha vezivanje jer ima kohezijske osobine koje se iskorištavaju u postupku vlažne granulacije. Lako je topljiva, pa pridonosi otapanju.

**Šećerni alkoholi** (sorbitol, manitol) rabe se uglavnom pri oblikovanju tableta za sisanje.

**Škrobovi** (kukuruzni, pšenični, krumpirov i rižin) su polisaharidi velike molekulske mase. Iako sadrže 12-14% vlage, uzrokuju stabiliziranje higroskopskog lijeka. Zbog njihove slabe kompresibilnosti, pogotovo pri direktnom komprimiranju, danas se radije koriste parcijalno hidrolizirani škrob ili natrij-karboksimetil škrob.

**Celuloza** se rijetko koristi kao punilo zbog svoje netopljivosti u vodi i zbog toga što može adsorbirati ljekovitu supstancu.

**Dikalcij-fosfat dihidrat** ima niski potencijal razrjeđivanja, ali dobre klizne osobine i visoku fizičku i kemijsku stabilnost. Koristi se kao punilo pri direktnom komprimiranju.

**Natrij-klorid** zbog dobre topljivosti u vodi ima prednost kao punilo za izradu tableta koje se moraju bistro otapati. Njime se može uskladiti izotoničnost.

### **Vezivna sredstva**

Vezivna sredstva osiguravaju povezivanje finih čestica ljekovitih supstancija i sredstva za dopunjavanje u veće aglomerate. Ona povećavaju mogućnost kohezije čestica i poboljšavaju osobine protjecanja i kompresibilnosti. U pojedinim slučajevima čista otapala mogu poslužiti kao sredstvo za vezanje, jer se nakon sušenja čestice povezuju u agregate relativno niske čvrstoće. Vrsta i količina veziva važna je za osobine kakvoće gotovog oblika, tj čvrstoće i raspadljivosti tableta. Veziva su obično makromolekulske supstance, prirodnog, polusintetskog i sintetskog podrijetla, a najčešće se dodaju kao vodene i alkoholne otopine. Otopljena veziva imaju bolje adhezivne osobine.

**Šećeri** (saharoza, glukoza, laktoza, dekstroza) pokazuju dobre adhezivne osobine bez obzira da li se ugrađuju suhi ili kao sirupi. Pri njihovoj upotrebi treba pripaziti da se prašak previše ne ovlaži, jer granulatna smjesa tada postaje previše vlažna, te je granulacija otežana ili onemogućena, a granulatna zrna prevelika.

**Škrobovi** su prikladno vezivo, pogotovo ako je ljekovita supstanca netopljiva i ako dolazi u većoj koncentraciji. Škrobni lijepak služi kao nosač boje. Škrob se može kombinirati i sa želatinom u svrhu povećanja adhezivnosti.

**Želatina** se kao vodena otopina u novije doba rijetko primjenjuje, jer se treba koristiti topla. Otapanje želatine pospješuje se prethodnim bubrenjem u hladnoj vodi, a tek se tada zagrijava u vodenoj kupelji.

**Celuloza** je kao vezivo zastupljena u mnogim spojevima široka raspona viskoznosti.

Od **prirodnih guma**, kao vezivno sredstvo najčešće se koriste **akacija** i **tragant**. Mogu sadržavati strane obojene tvari koje uzrokuju pjegavost tableta, a često su onečišćene i mikroorganizmima.

**Polivinilpirolidon** se sve češće koristi kao vezivo. Koristi se otopljen u vodi, alkoholu ili njihovoj smjesi. Može produžiti vrijeme raspadanja tablete.

### **Sredstva za raspadanje**

Sredstva za raspadanje (dezintegratori) olakšavaju dezintegraciju tableta u dodiru s vodom. Njihova je uloga da se suprotstave učinku vezivnog sredstva i fizičkim silama pri komprimiranju. Većina njih u nazočnosti vode pokazuju povišenu kapilarnost čime pospješuju adsorpciju vode, te time i bubrenje. Ponekad se ukupna količina sredstva za raspadanje dodaje prije komprimiranja, jer se smatra da ta sredstva moraju biti potpuno suha, no sredstva za raspadanje mogu se dodati u praškaste sastojke prije vlažne granulacije. Takvim će postupkom dezintegrator prispjeti unutar samih granula gdje je nazočno i vezivo, te će tu najbolje djelovati. Najbolje je ipak ukupnu količinu sredstva za raspadanje podjednako raspodijeliti te dio dodati praškastim sastojcima prije vlažne granulacije, a dio granulatu prije komprimiranja. Smatra se da je dezintegrator poželjan i između i unutar granula jer se tada tableta osim na aglomerate raspada i na granule.

**Škrobovi** su među sredstvima za raspadanje bili dominantni, sve dok nije dokazano da ne bubre pri tjelesnoj temperaturi. Zbog toga se učinak škroba kao dezintegratora svodi na njegovu kapilarnu aktivnost. Slaba adhezija s drugim sastojcima također povoljno utječe na raspadanje tableta. Dodaju se najčešće u količini od 5 %, ali ako se želi postići brzo raspadanje, može dva do tri puta više.

**Natrij-karboksimetil škrob** pripada novoj generaciji škrobova koji su dobro topljivi u hladnoj vodi i koji su kompresibilniji. Izložen vlazi njegova zrnca povećavaju svoju veličinu 2-3 puta, ali pritom zadržavaju svoj integritet. Za razliku od običnog škroba, on djeluje na načelu bubrenja.

**Alginska kiselina** ima veći afinitet prema vodi od kukuruznog škroba. Primjenjuje se u koncentracijama od 5-10 %, a djelotvornost joj ovisi o načinu primjene.

**Mikrokristalinična celuloza** pokazala se kao vrlo dobro sredstvo za raspadanje u gotovo svim formulacijama, ali samo ako je nazočna u koncentraciji iznad 25 %.

**Natrij-karboksimetil celuloza** se koristila kao sredstvo za povišenje viskoznosti, ali sada se koristi i kao dezintegrator zbog svoje mrežaste strukture. Mehaničkim slamanjem vlakana poboljšavaju se i osobine miješanja i osobine protjecanja.

**Polivinilpirolidon** s isprepletenim nitima zbog svoje je strukture i velike Mr netopljiv u vodi. No zbog izražene hidrofilnosti apsorbira vodu u poroznu strukturu aglomerata. Zbog toga se rešetkasta struktura proširuje i uzrokuje visok tlak na ostale sastojke.

**Polisaharidi soje** velikih Mr su pahuljasti materijali koji se sastoje od temeljnih staničnih membrana sojina zrna i proteina. U prisustvu vode bubre.

Različiti **enzimi** koji razgrađuju veziva (**amilaza, proteaza, invertaza, celulaza**) dodani u malim koncentracijama ostalim sastojcima tableta neposredno prije komprimiranja mogu izazvati raspadanje tableta.

**Bentonit** se također može koristiti kao dezintegrator, ali zapravo nemaju nikakve prednosti pred drugim sredstvima.

### **Sredstva za klizenje**

Sredstva za klizenje (lubrikanti) su uglavnom hidrofobne tvari koje poboljšavaju protjecanje granulata kako bi ono tijekom procesa tabletiranja bilo polagano i ujednačeno. Također smanjuju trenje između granula i dodirnih površina tabletnog stroja. Bez lubrikanta dolazi do naprezanja stroja koji nastoji izbaciti tabletu iz matrice i pojavu ogrebotina na rubovima izbačene tablete. Više su djelotvornija što su bolje usitnjena, jer veći stupanj usitnjenosti omogućuje prekrivanje većih površina. Obično se dodaju prije komprimiranja. Važno je odabrati odgovarajuću vrstu i koncentraciju sredstva za klizenje. Najdjelotvornija sredstva za klizenje su magnezij-stearat, stearinska kiselina, talk, hidrirana biljna ulja i netopivi su u vodi.

### **Boje**

Boje se dodaju tabletama zbog estetskih razloga, mogućnosti nadzora tijekom proizvodnje i pomoći u razlikovanju proizvoda. Prikladni su pastelni tonovi jer oni rijetko uzrokuju nastajanje pjega na površini tablete. Primjenjuju se prirodne i sintetske u vodi topljive i netopljive boje i pigmenti. Boje se dodaju ili otopljene u otopine veziva ili se suhe umiješavaju u punila. Obojene se tvari veziva ponekad dobro ne raspodjeljuju radi toga što se dodaju tople u mnogo hladniju smjesu praška. Veziva se tada talože iz otopine i sa sobom odnose većinu boje. Da bi se ponovo dispergirali vezivo i boje potrebno je dodatno ovlaživanje. Dodatno miješanje i povećana aktivnost veziva mogu produžiti vrijeme raspadanja tableta. Problem bojenja je

fotosenzibilnost i neravnomjerna raspodjela boje. To se može riješiti dodatkom UV-adsorbera, dužim miješanjem i polaganim sušenjem granulata pri nižim temperaturama.

### **Korigensi okusa**

Neki su sastojci tableta slatki (laktoza, saharoza, manitol, sorbitol), no svejedno je potrebno dodavati umjetna sladila (saharin, ciklamat). Heksaminska kiselina ima slabo kiseli okus i može maskirati neželjeni okus tableta, posebno u kombinaciji s voćnim aromama te vinskom i limunskom kiselinom. Arome su pretežno eterična ulja koja se dodaju raspršivanjem alkoholnih otopina na suhe granulate ili se ugrađuju u talk. Ne smiju se dodavati tijekom procesa vlažne granulacije jer bi se sušenjem granulata smanjila njihova koncentracija. Količina ulja se ograničava na oko 0.5 % jer ona utječu na kohezivnost i protjecanje granulata.

### **Adsorbensi**

Adsorbensi su tvari koje mogu prihvatiti određenu količinu tekućine. Zato se tekuće ljekovite supstancije koje ulaze u sastav tableta adsorpcijom vežu na takve tvari. Škrob također može poslužiti kao adsorbens, no uglavnom su to tvari anorganskog obilježja. Visokodisperzni silicij-dioksid je dobar adsorbens, jer može vezati vodu do 50 % svoje mase a da još uvijek postoji kao prašak. Adsorbensi također mogu biti magnezij-karbonat, magnezij oksid, bentonit, kaolin, magnezij-aluminij-silikat i trikalcij-fosfat.

### **Ovlaživači ili hidrofilizatori**

Da se spriječi nastajanje tzv. kapica tableta, previše suhim smjesama za tabletiranje dodaju se ovlaživači. Za to se uglavnom rabe glicerol, sorbitol te druge supstance sa higroskopskim osobinama. Sredstva za hidrofiliranje povisuju sposobnost močenja tableta i time olakšavaju prodiranje vode u pore. Kao hidrofilizatori mogu se koristiti površinski aktivne tvari i visokodisperzni silicij-dioksid.

## **12.3. Izrada granulata (tableta)**

Granulati se mogu izrađivati suhim postupcima (direktno komprimiranje, suha granulacija) i vlažnim postupcima (vlažna granulacija, granulacija vrtloženjem). Suhi postupci su ekonomičniji i njima se sprečava gubitak aktivnosti ljekovitih supstancija osjetljivih na vlagu i toplinu.

### **Direktno komprimiranje**

Takav postupak izrade tableta ima prednost pred ostalim postupcima, pogotovo kod manjih pogona, jer zahtijeva manje opreme i prostora, a postižu se uštede na energiji, vremenu i radnoj snazi. Na taj se način proizvode tablete koje sadrže ljekovite supstance osjetljive na vlagu i temperaturu. Kristaličnih supstanci koje se mogu tabletirati bez ikakvih dodatka vrlo je malo. Isto tako, efektivna doza često je tako mala da bi direktno tabletiranje bilo neizvedivo, no ti problemi mogu se ukloniti upotrebom kompresibilnog punila.

Kompresibilnost je osnovni zahtjev koji mora ispuniti sredstvo za direktno tabletiranje. Ona ovisi o mogućnosti plastičnog deformiranja čestica i o kohezivnim osobinama supstance.

Pomoćna sredstva za direktno komprimiranje fiziološki su inertne tvari bez okusa s izraženim osobinama raspadljivosti. Pomiješana s ljekovitim supstancama, moraju se zbijati bez teškoća. Nekad se za direktno komprimiranje koristio jednostavni granulat u kojem su laktoza i kukuruzni škrob pretvoreni u zrna granulacijom s vodenom otopinom želatine. Danas postoji niz kompresibilnih punila (osušena laktoza, mikrokristalinična celuloza i dikalcij-fosfat dihidrat). Kao sredstva za raspadanje pri direktnom komprimiranju primjenjuju se natrij-karboksimetil škrob, natrij-karboksimetil celuloza i polivinilpirolidon s isprepletenim nitima.

Za primjenu kompresibilnih sredstava postoji niz ograničenja-

- količina ljekovite supstance mora biti najviše 30% od mase tablete ( u protivnom bi bilo otežano gutanje )
- pojave interakcije ljekovite supstance sa sredstvom za komprimiranje
- razlike u veličini čestica i gustoći između punila i aktivne komponente mogu uzrokovati raslojavanje i variranje sadržaja lijeka u tableti
- jednoliku raspodjelu može spriječiti statički naboj koji nastaje u ljekovitoj supstanciji za vrijeme usitnjavanja i miješanja

### **Suha granulacija**

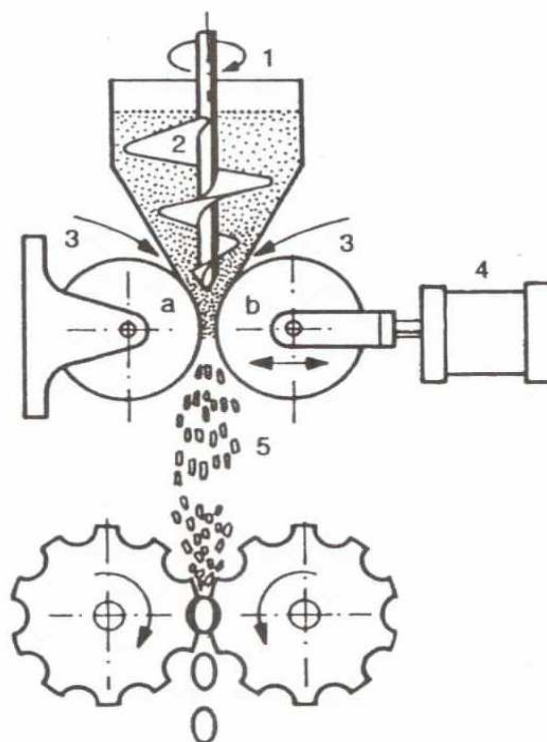
Ovaj postupak se već dugo koristi jer se pokazalo da se određene formulacije opiru komprimiranju ako su dobivene postupkom vlažne granulacije. Proces te granulacije započinje tako da se sastojci tableta najprije pod visokim tlakom komprimiraju u velike tablete promjera većeg od 2 cm. One se mogu opisati kao kompaktna smjesa praškastog materijala. Dodavanjem nekih veziva, oblikovanje u brikete moguće je i s nižim tlakom. Brikete se samelje te se dobije



granulat s osobinama jednoličnog protjecanja. Granulati dobiveni briketiranjem čvršći su i manje porozni od onih dobivenih vlažnim postupcima. Materijal koji se dva ili više puta podvrgava zbijanju, sadrži jače veze koje tabletu održavaju kompaktnom. Briketiranje zahtijeva manje prostora i opreme nego vlažna granulacija. Nepotrebno je dodavanje otopine veziva i sušenje granulata. Postupak se provodi u kompaktorima u kojima se prašak zbija između dva valjka.

Slika 30. Shematski prikaz kompak

1. lijevak za praškaste supstance
2. mješač i transporter
3. a čvrsto usidreni valjak  
b elastično usidreni valjak
4. hidraulični uređaj
5. kompakti



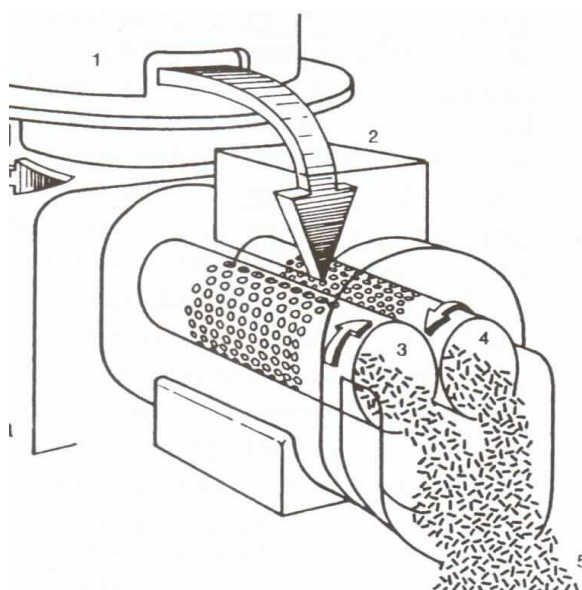
### Vlažna granulacija

Vlažna granulacija isključuje nepovoljne osobine čestica. Prašci nemaju sposobnost da pod tlakom stvaraju dobro kohezivne agregate, tj. tablete. Ako se u prašku nalazi više sastojaka različite gustoće i veličine čestica, tableta se može raslojiti. U prašku se nalazi i mnogo primješanog zraka pa ako se on tabletiranjem zatvori između čestica pojavi se kalanje površine tableta. Jedan od problema je također što fini prašci u tabletnom stroju propadaju između žigova i matrica, zbog čega se žigovi zaglave. Svi ovi nedostaci mogu se izbjeći primjenom vlažne granulacije.

Taj postupak uključuje mnogo faza, što mu je ujedno i nedostatak. Proces se sastoji od miješanja praškastih sastojaka, pripreme otopine veziva, ovlaživanja praška, gnječenja, protiskivanja ovlažene smjese kroz sitne otvore, sušenja dobivenog granulata i njegove regranulacije.

Pretvaranje praška u čvrste nakupine može se provoditi i čistim otapalima. Kada otapalo ispari stvaraju se mostovi između čestica. Vezivo se može umiješati i u suhom stanju te granulirati dodavanjem otapala. Odabir dodavanja veziva ovisi o njegovoj topivosti i o osobinama praškastih sastojaka. Nakon dodatka veziva sredstvo se gnječi 15-60 minuta. Završetak te faze približno se može odrediti pritiskanjem dijela smjese na dlanu ruke. Ako se grude pod umjerenim pritiskom smrve, smjesa je spremna za protjerivanje kroz granulator. Protiskivanjem ovlažene smjese kroz granulator povećava se njezina površina što olakšava uklanjanje otapala. Pri sušenju granulata nastaje sekundarna agregacija ( pojava manjih i većih sljepljenih nakupina granulatnih zrna). Primarni granulat se suši u termostatiranim uređajima na umjerenj temperaturi od 30-40°C. Njega nakon sušenja treba dezagregirati kako bi se dobio granulat potrebne veličine zrna. To je regranulacija, a provodi se lakše i brže od granulacije. Veličina zrna sekundarnog granulata ujednačenija je ako primarni granulat nije potpuno suh. Potreban je određeni postotak vlage u granulatu kako nebi izostala sposobnost povezivanja zrna pri komprimiranju.

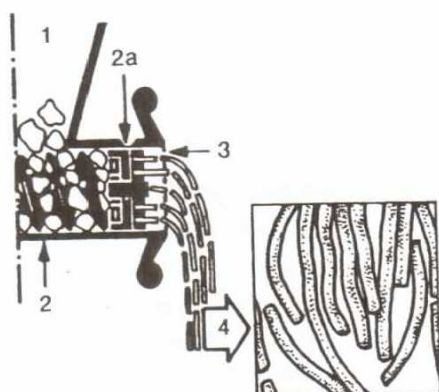
Vlažna se granulacija za manju količinu tableta može provoditi pomoću sita, no obično se radi u granulatorima.



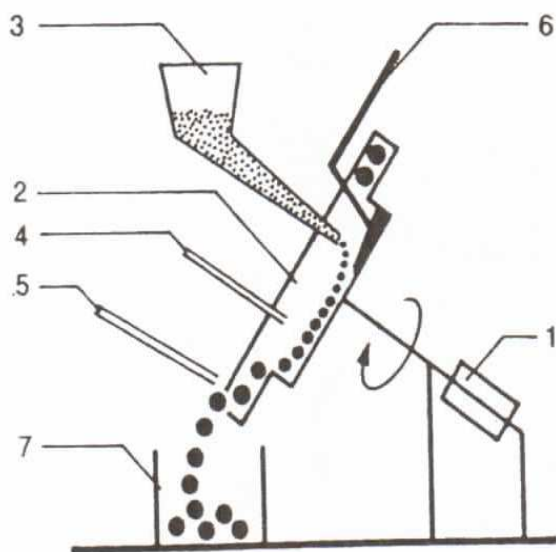
Slika 31. Shematski prikaz granulatora s perforiranim rotirajućim valjcima

- 1 - lijevak za granulatnu smjesu
- 2 - razdjeljivač smjese
- 3 i 4 - perforirani valjci
- 5 - granulat

Slika 32. Shematski prikaz ekstrudera



- 1 - lijevak za granulatnu smjesu
- 2 - pužnica
- 2a - protisni mehanizam
- 3 - perforirana ploča
- 4 - valjkasti granulati



Slika 33. Shematski prikaz tanjura za granulaciju

- 1 - pogonski dio
- 2 - tanjur za granulaciju
- 3 - lijevak za granulati
- 4 - dovod otopine veziva
- 5 - dovod toplog zraka
- 5 - otirač smjese
- 7 - predložak za pelete

### **Granulacija vrtloženjem**

Pri dovoljno velikoj brzini strujanja zraka čestice se dovode u stanje vrtloženja. U tom jednom radnom procesu sjedinjeno je više tehnoloških operacija: miješanje, vlaženje, aglomeracija i sušenje. Sve se te faze odvijaju u jednom uređaju i to znatno brže nego kod konvencionalne vlažne granulacije, gdje samo sušenje iziskuje mnogo vremena. Gubici sastojaka su manji, a mogućnost pravilne raspodjele i najmanjih količina lijeka vrlo dobra, što je preduvjet za postizanje ujednačenosti sadržaja. Primjenom ovog postupka, kontaminacija mikroorganizmima je gotovo isključena.

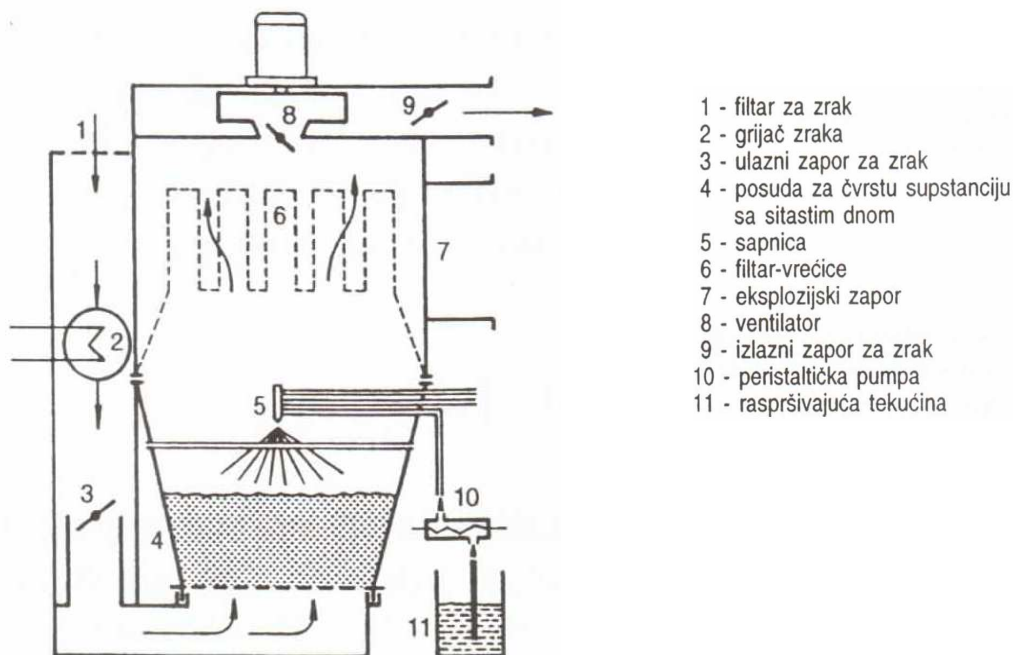
Miješanjem praškastih sastojaka postiže se pravilan stupanj razdijeljenja, no miješanje može prouzročiti statički elektricitet, posebno kod hidrofobnih granulata, pa se zrna smještaju na stijenke komore za raspršivanje. Vlaženjem koje uzrokuje aglomeraciju primarnih čestica postupno se povećavaju zrna do određene veličine. Pri sušenju se u vrtložnom sloju toplina prenosi na svako zrno, a osušeni je produkt zbog istodobnog miješanja homogen. Postupak vrtloženja može se osim za granulaciju koristiti i za sušenje, oblaganje i dražiranje.

Kod vrtložne se granulacije na čestice praškastih sastojaka, uskovitlane strujom toplog zraka, prska otopina veziva. Poprskane čestice gomilaju se u agregate a u daljnjem se tijeku procesa zbijaju u okrugle tvorevine.

Uređaji za vrtloženje rade na hidrodinamskom načelu. Kroz praškasti materijal smješten u odgovarajućoj komori na čijem se dnu nalazi fino sito, prolazi struja toplog zraka koji izlazi preko filtra smještenih na vrhu komore. Tekućina za granuliranje uvodi se kroz sapnice smještene ili pri dnu ili pri vrhu komore. Kod jednosmjernog strujanja otopina veziva i vrući zrak dovode se u komoru iz jednog smjera, kod protustrujnog strujanja iz suprotnih smjerova, a kod mješovitog na oba načina.

Uređaji za vrtloženje mogu raditi i na mehaničkom načelu. U najjednostavnijoj izvedbi to su tanjuraste ploče koje se okreću brzinom od 4000-5000 okretaja u minuti. Praškasti sastojci padaju iz lijevka na koso položeni tanjur gdje se navlažuju dotokom otopine veziva. Zbog rotacije smjesa se oblikuje u kuglice koje se istodobno suše strujom zraka.

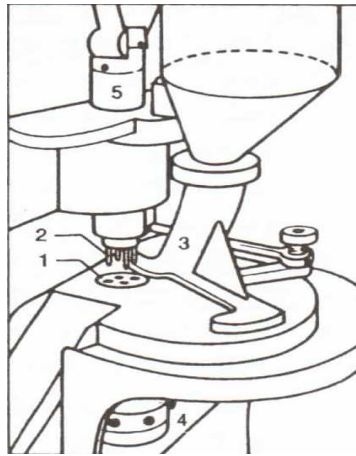
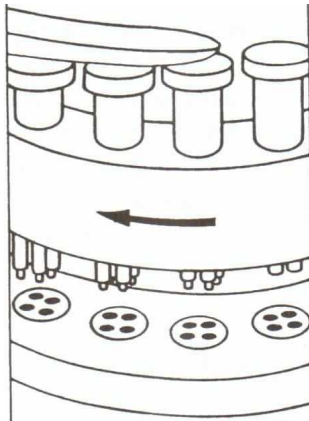
Slika 34. Shema laboratorijskog vrtložnog granulatora



#### 12.4. Tabletiranje

Pod tabletiranjem (komprimiranjem) podrazumijeva se aglomeracija usitnjenih krutina ili granulata pomoću tlaka. Ukupni tlak u stroju na njih mora djelovati određeno vrijeme: najprije ih jednolično razdjeljuje (primarni tlak), zatim ih oblikuje i istjeruje zrak (sekundarni tlak), te daje oblik i potrebnu čvrstoću (tercijarni tlak). Proces tabletiranja omogućuje tabletirka. Sastoji se od papučice s lijevkom za punjenje smjese u matrice, stol s jednom ili više matrica, gornji i donji žigovi, te uređaji za postizanje potrebnog tlaka i volumena punjenja, za pokretanje žigova i uklanjanje gotovih tableta.

Postoje dva tipa tabletirki: ekscentrične i rotacijske.



- 1 - matrice u stolu
- 2 - gornji žigovi
- 3 - pokretni lijevak za granulatnu smjesu
- 4 - uređaj za namještanje volumena punjenja matrice
- 5 - uređaj za pokretanje žigova

Slika 35. Shema rotacijske tabletirke

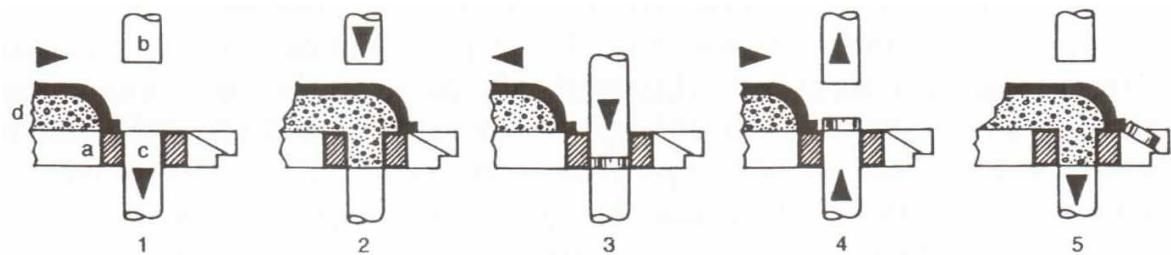
Shema ekscentrične tabletirke

Kod ekscentričnih tabletirki matrica miruje, a pokreće se lijevak za punjenje smjese. Smjesu komprimira samo gornji žig, te su zbog toga tablete čvršće s donje strane. U rotacijskim tabletirkama lijevak miruje, a pokreću se matrice. Smjesu komprimiraju oba žiga pa je čvrstoća tablete podjednaka. Bitna razlika između ta dva stroja je ta što rotacijski ima mnogo matrica.

Rad tabletirki teče u nekoliko faza. Granulat iz lijevka istječe u matricu u kojoj se nalazi žig. Ljevak se premješta iz prvobitnog položaja kako bi se gornjem žigu omogućilo spuštanje u matricu i zbijanje smjese između žigova. Gornji se žig povlači, a donji podiže dok tableta ne dospije na vrh matrice i izbacuje se niz izlazni žlijeb u spremnik. Donji se žig spušta i tabletirka je spremna za prvu fazu tabletiranja.

#### Tijek izrade tableta

a) matrica, b) gornji žig, c) donji žig, d) dno lijevka



1) početni položaj, 2) punjenje matrice, 3) povlačenje lijevka, zbijanje granulatne smjese

4) podizanje gornjeg žiga i izbacivanje tablete, 5) spuštanje donjeg žiga i punjenje matrice

Slika 36. Proces izrade tableta

### 13. KAPSULE I INKAPSULIRANJE

#### 13.1. *Općenito o kapsulama*

U farmaceutskoj proizvodnji, kapsuliranje se odnosi na skup tehnika korištenih za pakiranje lijekova u relativno stabilne ljuske koje nazivamo kapsule. To im dopušta, npr. da se mogu konzumirati oralno ili koristiti kao „čepić“. Dva osnovna tipa kapsula su;

**1) Kapsule s čvrstom ljuskom** koje se obično koriste za suhe, praškaste sastojke ili minijaturne granule (koje se također nazivaju sferoidi koje se proizvode postupkom ekstruzije i granulacije) ili tableta.

**2) Kapsule s mekom ljuskom** - prvenstveno se koriste za ulja, te za aktivne sastojke koji su otopljeni ili suspendirani u ulju.

Oba tipa kapsula se proizvode iz vodenih otopina gelirajućih agenasa poput:

- životinjskih proteina - većinom želatina

- biljnih polisaharida ili njihovih derivata poput polisaharida ekstrahiranih iz crvenih algi, te modificiranih oblika škroba i celuloze

Otopini gelirajućih agenasa mogu se dodati i drugi sastojci poput disperzanata (koji povećavaju plastičnost ili fluidnost materijala kojem su dodani) poput glicerina i/ili sorbitola za smanjenje tvrdoće kapsula,boja,konzervansa,dizintegransa,lubrikanata i tretiranja površine.

### **Povijest kapsula**

Od kada su osmišljene,kapsule su smatrane najučinkovitijom metodom uzimanja lijekova od strane potrošača.Zbog tog razloga proizvođači lijekova poput bezreceptnih analgetika,želeći iskazati snagu svojih proizvoda,proizveli su tablete u obliku kapsula ili „caplet“ (od capsule+tablet) da bi povezali ovu pozitivnu asocijaciju na kapsule sa učinkovitijim tabletama.Nakon incidenta 1982.godine (u kojem je nekoliko ljudi umrlo nakon što su konzumirali otrovne kapsule);„Tylenol ubojstva“ kapsule su malo izgubile na popularnosti jer su potrošači nakon toga na tablete gledali kao manje podložnima sabotiranju.

### **Kapsuliranje gelom iz jednog dijela**

1834.godine Mothes i Dublanc su dobili patent za metodu proizvodnje želatinske kapsule od jednog dijela koja se zapečaćivala kapljicom otopine želatine.Oni su koristili pojedinačne željezne kalupe za svoj proces,puneći kapsule pojedinačno medicinskom kapaljkom.Kasnije su se razvile metode koje su koristile serije kalupa sa udubinama za formiranje kapsula.Iako neke tvrtke još uvijek koriste ovu metodu,ta oprema se više komercijalno ne proizvodi.Suvremeno kapsuliranje nekim gelom koristi varijacije procesa koje je razvio R.P.Scherer 1933.godine.Njegova inovacija je bila uporaba rotirajućeg kalupa s prešom za proizvodnju kapsula,a punjenje se odvijalo procesom upuhivanja.Ova metoda je reducirala otpad i to je bio prvi postupak proizvodnje koji je omogućio proizvodnju na veliko.Trenutni vlasnik patenta na tu tehnologiju je „Catalent Pharma Solutions“,najveći svjetski proizvođač lijekova na recept u obliku mekih gel kapsula.

**Meke gel kapsule** mogu biti efektivan sustav primjene za oralne lijekove, poglavito slabo topljive lijekove.To je zato jer punjenje može sadržati tekuće sastojke koji pomažu povećati topljivost ili permeabilnost lijeka kroz membrane u tijelu.Tekuće sastojke je teško ukomponirati u bilo koju drugu čvrst dozu poput tableta.Meke gel kapsule su također jako pogodne za jake lijekove (gdje je npr.doza manja od 100ug) , gdje lako ponovljivi proces punjenja pomaže



osigurati da svaka meka gel kapsula sadrži istu količinu lijeka i jer se operateri ne izlažu nikakvim prašinama lijekova tokom procesa proizvodnje.

Godine 1949. „Lederle“ laboratoriji,odsjek „American Cyanamid Comanie“ razvili su „Accogele“ ;postupak koji dopušta praškovima da se precizno pune u meke želatinozne kapsule.



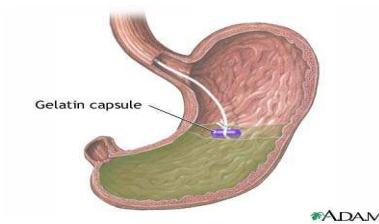
Slika 37. Gel kapsule iz jednog dijela

### **Kapsuliranje gelom iz dva dijela**

James Murdock iz Londona patentirao je dvodijelnu teleskopsku želatinsku kapsulu 1847. godine.Kapsule se proizvode u dva dijela,umakajući metalne štapove u otopinu gelirajućeg agensa.Kapsule se dostavljaju kao zatvorena jedinica farmaceutskom proizvođaču.Prije uporabe dvije polovice se odvajaju te se kapsula puni praškovima ili uobičajenije granulama proizvedenim procesom granulacije ( punjenjem jedne polovice kapsule komprimiranim ili rasutim praškom)te se druga polovica kapsule pritišče preko prve.Kada se pune komprimiranim prahom ,dolazi do manjeg variranja u težini među kapsulama,ali mašinerija potrebna za proizvodnju takvih kapsula je kompleksnija.Prašak ili granule unutar kapsule sadrže aktivne sastojke i sredstva za dopunjavanje, vezivanje, raspadanje, te konzervanse.

### **Materijali za proizvodnju kapsula**

**Želatinske kapsule** ,neformalno zvane gel kapsule sastoje se od želatina koji se proizvodi od kolagena iz životinjske kože ili kostiju.



Slika 38. Želatinozna kapsula u želucu

**Biljne kapsule** se sastoje od hipromeloze, polimera dobivenog iz celuloze

### **Želatina**

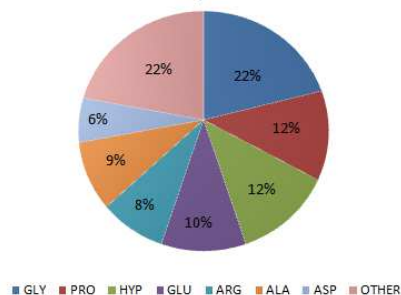
Želatina je prozirna, bezbojna, krhka (kada je suha), bezokusna čvrsta tvar, dobivena iz kolagena koji se nalazi unutar životinjske kože i kostiju. Obično se koristi kao sredstvo za želiranje hrane, farmaceutici, fotografiji i kozmetici.

Želatina je nepovratno hidrolizirani oblik kolagena, te je klasificiran kao hrana i stoga ne nosi E-broj. Sastavni je dio nekih gumenih bombona, kao i drugih proizvoda, kao što su marshmallows, želatina desert, a i neki jogurti niske masnoće. Želatina koja se koristi u kućanstvu dolazi u obliku listova, granula ili praha. Instant tipovi želatine mogu biti dodani u hranu u svom prvotnom obliku dok drugi trebaju biti prethodno namočeni u vodi.



Slika 39. Želatina koju vidamo u kućanstvima

Amino Acid Composition of Gelatin



Slika 40. Aminokiselinski sastav želatine

### **Sastav i svojstva želatine**

Želatina je mješavina peptida i proteina dobivena djelomičnom hidrolizom kolagena izvađenog iz kuhanih kostiju, vezivnog tkiva, organa i neke iz crijeva životinja, kao što su domaće životinje i konji. Prirodne veze između pojedinih molekula kolagena su obliku koje iziskuje lakše „slaganje“ molekula kolagena. Želatina se dobiva u tekućem obliku kada se zagrije, a učvršćuje

se kada se ohladi. Zajedno s vodom, tvori polukruti koloidni gel. Želatina otopljena u vodi tvori otopinu s velikim viskozitetom . Ako se želatina stavi u hladnu vodu, neki od materijala se otapaju. Topljivost želatine određena je metodom proizvodnje. Želatina može biti raspršena u relativno koncentriranoj kiselini. Takve disperzije su stabilne 10-15 dana, s malo ili bez ikakvih kemijskih promjena i pogodne su za metode premazivanja svrhe ili za ekstruziju. Želatina je također topljiva u većini polarnih otapala. Želatinasti gelovi su stabilni u samo malom rasponu temperature. Mehanička svojstva su vrlo osjetljiva na promjene temperature, prethodnu toplinsku povijest gela, i vrijeme. Viskoznosti želatina / voda mješavine raste s koncentracijom i kada je ohlađena ( $\approx 4^{\circ}\text{C}$ ).

### **Proizvodnja želatine**

Svjetska proizvodnja želatine je oko 300.000 tona godišnje. Želatina je dobivena uglavnom od svinjske kože, svinjetine i kosti goveda ili kože goveda. Sirovine su pripremljene od različitih tvari za skrućivanje, kiselina, lužina te procesima koji se koriste za ekstrakciju sušenog hidrolizata kolagena. Želatina se također može pripremiti u kući. Vrijeenje određene količine hrskavičnih komada mesa ili kosti će rezultirati u želatinu otopljen u vodi. Iako postoje mnogi procesi kojima se kolagen može pretvoriti u želatinu, svi oni imaju nekoliko zajedničkih čimbenika.

*Proizvodni procesi želatine sastoje se od tri glavne faze:*

1. Predtretmana da bi sirovine bile spremne za glavni korak ; uklanjanje nečistoća koje mogu imati negativne posljedice na fizička i kemijska svojstva finalnog proizvoda želatine,
2. Glavni korak; ekstrakcija, što se obično čini sa toplom vodom ili razrijeđenim otopinama kiselina kao multi-stage ekstrakcija za hidrolizu kolagena u želatinu, i konačno,
3. preradu i oporavljajući tretmani uključujući filtraciju, isparavanje, sterilizaciju, sušenje, brušenje i prosijavanje za uklanjanje vode iz želatinozne otopine, kako bi dobili finalni proizvod

### **Predtretmani**

Ako fizički materijal koji će se koristiti u proizvodnji potječe iz kostiju, razrijeđene kiselinske otopine koriste se za otklanjanje kalcija is sličnih soli. Vruća voda ili različita otapala mogu se

koristiti za odmašćivanje. Maksimalni sadržaj masnoće materijala ne smije prelaziti 1% prije glavnog koraka-ekstrakcije. Ako je sirovina koža, size reduction, ispiranje, uklanjanje dlake sa kože i odmašćivanje su najvažniji predtretmani korišteni za pripremu sirovine za glavni korak-ekstrakciju. Priprema sirovina za ekstrakciju provodi se na tri različita načina: tretmanima kiselinom, lužinom ili enzimima. Tretman kiselinom je posebno pogodan za materijale koje u sebi sadrže "manju mrežu veza"; kao što je svinjski kolagen. Kolagen svinjske kože je manje kompleksan od kolagena koji se nalazi kod goveda. Tretman kiselinom je brži od tretmana lužinom i traje 10-48 sati. Tretman lužinom je pogodan za kompleksnije kolagene; prethodno spomenute koje se nalaze kod goveda. Ovaj proces zahtijeva duže vrijeme provođenja, normalno nekoliko tjedana. Svrha tretmana lužinom je uništiti postojeću "mrežu kemijskih veza" koje postoje u kolagenu. Želatina dobivena iz kemijski kiselinom tretirane sirovine nazivamo želatinom A-tipa, a želatinu dobivenu iz sirovine tretirane lužinom nazivamo želatinom B-tipa. Tretmani enzimima koje koristimo za pripremu sirovine za ekstrakciju su relativno nove metode. Tretmani enzimima imaju neke prednosti nad tretmanima kiselinom i lužinom. Vrijeme potrebno za tretman enzimima je kratko, prinos je gotovo 100%, viša je čistoća i fizikalna svojstva finalnog proizvoda želatine su bolja.

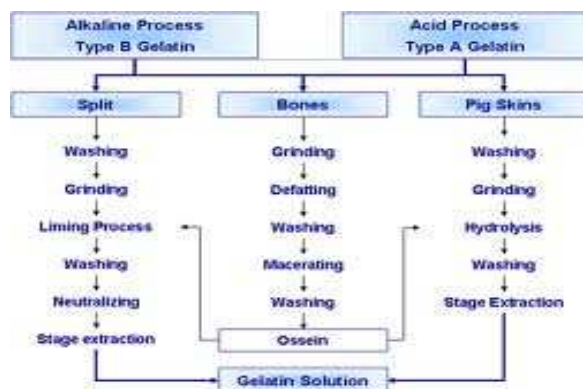
### **Ekstrakcija**

Nakon pripreme sirovina, reduciranja veza unutar molekula kolagena i uklanjanja nekih nečistoća kao što su masti i soli, djelomično pročišćeni kolagen se pretvara u želatinu ekstrakcijom bilo s vodom ili otopinom kiseline na određenim temperaturama. Svi industrijski procesi bazirani su na neutralnim ili kiselim pH vrijednostima jer iako tretman lužinom ubrzava pretvorbu, također sudjeluje u procesima razgradnje. Tretmani u kiselim uvjetima opsežno su korišteni u industrij, ali stupanj kiselosti varira kod svakog različitog procesa. Ekstrakcija je proces sačinjen od više faza i temperatura ekstrakcije je povećana u kasnijim koracima ekstrakcije. Ovaj postupak osigurava minimalnu toplinsku degradaciju dobivene želatine.

### **Oporavljajući tretmani**

Ovaj proces uključuje nekoliko koraka kao što su: filtracija, isparavanje, sušenje, mljevenje, i prosijavanje. Ovi koraci su ovisni o koncentraciji i također ovise o tome koja se želatina koristi. Gubitak želatine trebao bi biti minimalan, te se zato za ovaj proces koriste minimalne

temperature. Provedba oporavljajućih tretmana je brza, rađena sa svim koracima u nizu da bi se izbjegla denaturacija proteina. Denaturacija i oštećenje peptida bi rezultirala slabom biološkom funkcijom želatine što nipošto nije svrha ovog procesa.



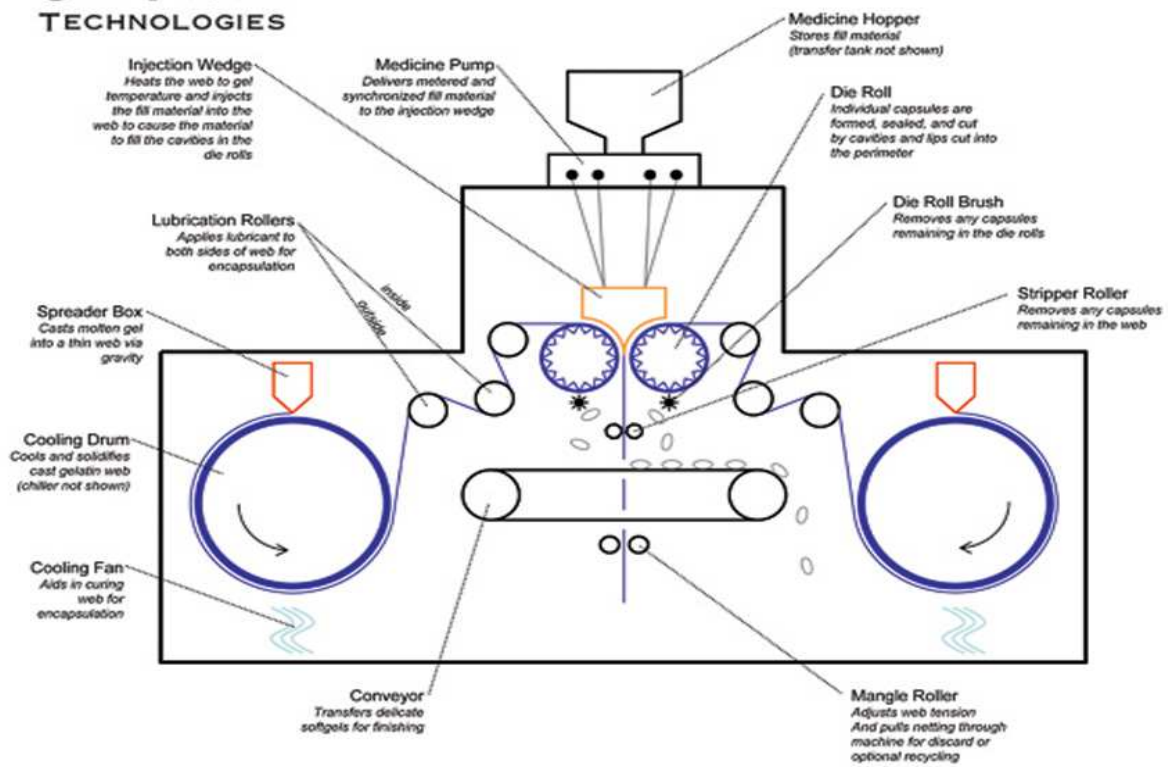
Slika 41. Želatiniranje tipa A (kiseli proces) i B (alkalni proces)

#### Proizvodnja mekih kapsula izrađenih od želatine

*U proizvodnji mekih želatinoznih kapsula proces kapsuliranja radi na sljedeći način:*

Topla tekućina želatine prelazi preko sporo rotirajućeg bubnja od nehrđajućeg čelika. Tretmanom hladnog i suhog zraka želatinozna otopina prelazi u želatinu kako se bubanj okreće tvoreću ljepljive slojeve (rolice) na rubovima bubnja. Ove rollice, tj. slojevi želatine automatski se pretvaraju u kapsule koje se pune lijekovima, vitaminima ili ostalim proizvodima. Ako zrak puše u suprotnom smjeru od bubnja te je previše niska temperatura, želatina će nastati prebrzo i postati krhka, što može uzrokovati mljevenje u proizvodnom procesu i zaustaviti sam proces. Previsoka brzina strujanja zraka će poremetiti skladnu debljinu vrpce želatine koja se oblikuje. Ako su temperatura i vlaga zraka previsoke, ili je brzina strujanja zraka previše niska, želatina se neće udružiti u vrpce. Dakle, potreba za stalnom kontrolom zraka koji se uvodi u bubanj je kritična u procesu.

**Standard Softgel Machine**



Slika 42. Prikaz stroja za inkapsuliranje.

## LITERATURA

1. Abdullah, E.C., Geldart, D. (1999) The use of bulk density measurements as flowability indicators. *Powder Technol.* 102 , 151 – 165.
2. Alonso, M.; Alguacil, F.J. (2001) Stochastic modeling of particle coating. *AIChE J.* **47**, 1303 – 1308.
3. Arshady, R. (1993) Microcapsules for food. *J. Microencapsulation* **10**, 413-435.
4. Bailey, A.G. (1998) The science and technology of electrostatic powder spraying, transport and coating. *J. Electrostat.* **45 (2)**, 85-120.
5. Barbosa-Canovas, G.V., Ortega-Rivas, E., Juliano, P., Yan, H. (2005) Food Powders, Physical Properties, Ortega-Rivas E. (2005) Handling and Processing of Food Powders and Particulates. U: Encapsulated and Powdered Foods (Onwulata, C. I., i Konstance, R. P., ured.), CRC press Taylor and Francis Group, Boca Raton, str. 75-145 Processing and Functionality, 1. izd., Kulwer Academic/Plenum Publishers, New York.
6. De Pauw, P., Dewettinck, K., Arnaut, F. and Huyghebaert, A. (1996) Microencapsulation improves the action of bakery ingredients, *Voedingmiddelentechnologie* **29**, 38-40.
7. Dewettinck, K.; Huyghebaert, A. (1999) Fluidized bed coating in food technology. *Trends Food Sci. Tech.* **10**, 163 – 168.
8. Dewettinck, K., Messens, W., Deroo, L., Huyghebaert, A. (1999) Agglomeration tendency during top-spray fluidized bed coating with gelatin and starch hydrolysate. *Lebensm. Wiss. Technol.* **32**, 102-106.
9. Dewettinck, K., Deroo, L., Messens, W., Huyghebaert, A. (1998) Agglomeration tendency during top-spray fluidized bed coating with gums. *Lebensm. Wiss. Technol.* **31**, 576-584.
10. Dezarn, T.J. (1995) Food ingredient encapsulation. U: Encapsulation and Controlled Release of Food Ingredients, (Risch, S.J., Reineccius, G.A., ured.) American Chemical Society, Washington DC, str. 74-86.
11. Eichler, K. (1989) Principles of fluid-bed processing, Glatt GmbH, Binzen
12. Eichler, K. (1989) Process selection, Glatt GmbH, Binzen
13. Fitzpatrick, J.J (2005) Food powder flowability. U: Encapsulated and Powdered Foods. CRC Press, Boca Raton, str. 247 – 258
14. Fitzpatrick, J.J., Iqbal, T., Delaney, C., Twomey, T., Keogh, M.K. (2004) Effect of powder properties and storage conditions on the flowability of milk powders with different fat contents. *J Food Eng* 64, 435 – 444.
15. Horabik, J., Grochowicz, M. (2002) Strength characteristics and dilatation of food powders. *Int. Agrophysics* **16**, 183–189

16. Janjatović, D. (2011) Ispitivanje značajki tečenja sipkih koncentrata juha. Disertacija. Sveučilište u Zagrebu, Prehrambeno – biotehnološki fakultet.
- Jones, D.M. (1985) Factors to consider in fluid-bed processing. *Pharmac. Technol.* **9**, 50-62.
17. Jones, D.M. (1988) Controlling particle size and release properties. Flavor Encapsulation, (Risch, S.J., Reineccius, G.A., ured.), American Chemical Society, Washington DC str. 158-175.
18. Jozwiakowski, M.J.; Reanz, R.M.; Jones, D.M. (1990) Characterization of hot – melt fluid bed coating process for fine granules. *Pharmaceutical* **7** (11), 3-10.
19. Karel, M. ; Langer, R. (1988) Controlled release of food ingredients. U: Flavor Encapsulation, (Reineccius, G.A., Risch, S.J., ured.), American Chemical Society, Washington DC , str. 177-191.
20. Kaye, B. H. (1997) Powder Mixing, 1. izd., Chapman & Hall, London
21. King, A.H. (1995) Encapsulation of food ingredients. A review of available technology, focusing on hydrocolloids U: Encapsulation and Controlled Release of Food Ingredients (Risch, S.J.; Reineccius, G.A. ,ured.) , American Chemical Society, Washington, DC, str. 26–37.
22. Landillon, V., Cassan, D., Morel, M.H., Cuq, B. (2008) Flowability, cohesive and granulation properties of wheat powders. *J Food Eng* **86**, 178 – 193.
23. Maa, Y.F., Nguyen, P.A., Hsu, C.C. (1996) Spray coating of rhDNase on lactose: effect of system design, operational parameters and protein formulation, *Int. J. Pharm.* **144**, 47–59.
24. Mehta, A.M., Jones, D.M. (1985) Coated pellets under the microscope. *Pharmac. Technol.* **9**, 52-60.
25. Miller, R.W. (2005) Roller compaction technology, U: Handbook of Granulation Technology, (Parikh, F.M., ured.), Marcel Dekker Inc., Boca Raton, str. 159-191
26. Peleg, M., Mannheim, C. H., Passi, N. (1973) Flow properties of some food powders. *J. Food Sci.* **38**, 959-964. Obara, S.; Maruyama, N.; Nishiyama, Y.; Kokubo, H. (1999) Dry coating: an innovative enteric coating method using a cellulose derivative. *Eur. J. Pharm. Biopharm.* **47**, 51 – 59.
27. Pfeffer, R.; Dave, R.N.; Wei, D.; Ramlakhan, M. (2001) Synthesis of engineered particulates with tailored properties using dry particle coating. *Powder Technol.* **117**, 40 – 67.
28. Prescott, J.K., Barnum, R.A. (2000) On powder flowability. *Pharm. Technol.* **24**, 60 – 84.
29. Ratanatriwong, P.; Barringer, S. (2007) Particle size, cohesiveness and charging effects on electrostatic and nonelectrostatic powder coating. *J. Electrostat.* **65**, 704 – 708.
30. Saleh, K.; Steinmetz, D.; Hemati, M. (2003) Experimental study and modelling of fluidized bed coating and agglomeration. *Powder Technol.* **130**, 116 – 123.
31. Schüssele, A., Bauer-Brandt, A. (2003). *Note on the measurement of flowability according to the European Pharmacopoeia.* *Int J Pharm.* **257**, pp. 301 – 304.
32. Setyo, D.; Barringer, S. (2007) Effect of hydrogen ion concentration and electrostatic polarity on food powder coating transfer efficiency and adhesion. *J Food Sci.* **72** (6), 359 – 361.



33. Shilton, N.C.; Niranjana, K. (1993) Fluidization and its applications to food processing. *Food Struct.* **12**, 199-215.
34. Spooner, T.F. (1994) Encapsulation worth looking into, but check out economics. *Milling and Baking News*, April, str. 50 – 51.
35. Sumawi, H.; Barringer, S.A. (2005) Positive vs. negative electrostatic coating using food powders. *J Electrostat.* **63**, 815 – 821.
36. Teunou, E., Fitzpatrick, J.J. (1999) Effect of relative humidity and temperature on food powder flowability. *J Food Eng* **42**, 109 – 116.
37. Teunou, E., Fitzpatrick, J.J., Synnott, E.C. (1999) Characterization of food powder flowability. *J Food Eng* **39**, 31 – 37.
38. Teunou, E.; Poncelet, D. (2002) Batch and continuous fluid bed coating – review and state of art. *J Food Eng* **53**, 325 – 340
39. Thiel, W.J.; Nguyen, L.T. (1984) Fluidized bed film coating of an ordered powder mixture to produce microencapsulated ordered units. *J. Pharmacy Pharmacol.* **36**, 145 – 152.
40. Turton, R., Tardos, G.I., Ennis, B.J. (1999) Fluidized bed coating and granulation. U.; Fluidization, Solids Handling and Processing (Yang, W.C., ured), Noyes Publications, Westwood, NJ, str. 331 – 434.
41. Turchiuli, C., Eloualia, Z., El Mansouri, N., Dumoulin, E. (2005). *Fluidised bed agglomeration: Agglomerates shape and end-use properties*. *Powder Technol.* **157**, pp. 168 – 175
42. Vasilenko, A., Koynov, S., Glasser, B.J., Muzzio, F.J. (2013). *Role of consolidation state in the measurement of bulk density and cohesion*. *Powder Technology* **239**, pp. 366 – 373.
43. Werner, S.R.L.; Jones, J.R.; Paterson, A.H.J.; Archer, R.H.; Pearce, D.L. (2007) Air – suspension particle coating in the food industry: Part 1 – State of the art. *Powder Technol.* **171**, 25 – 33. (a)
44. Werner, S.R.L.; Jones, J.R.; Paterson, A.H.J.; Archer, R.H.; Pearce, D.L. (2007) Air – suspension particle coating in the food industry: Part 2 – micro-level process approach. *Powder Technol.* **171**, 34 – 45. (b)
45. Wesdyk, R., Joshi, Y.M., De Vincentis, J., Newman, A.W.; Jain, N.N. (1993) Factors affecting differences in film thickness of beads coated in fluidized bed units. *Int. J. Pharmaceutics* **93**, 101 – 109.