

# Utjecaj parametara ultrazvuka visokog intenziteta na stabilnost čestica različitog promjera unutar disperznog sustava

---

Miličević, Magdalena

Undergraduate thesis / Završni rad

2021

Degree Grantor / Ustanova koja je dodijelila akademski / stručni stupanj: **University of Zagreb, Faculty of Food Technology and Biotechnology / Sveučilište u Zagrebu, Prehrambeno-biotehnološki fakultet**

Permanent link / Trajna poveznica: <https://urn.nsk.hr/urn:nbn:hr:159:905363>

Rights / Prava: [Attribution-NoDerivatives 4.0 International](#)/[Imenovanje-Bez prerada 4.0 međunarodna](#)

Download date / Datum preuzimanja: **2024-07-13**



Repository / Repozitorij:

[Repository of the Faculty of Food Technology and Biotechnology](#)



**Sveučilište u Zagrebu**  
**Prehrambeno-biotehnološki fakultet**  
**Preddiplomski studij Biotehnologija**

**Magdalena Miličević**

7318/BT

**UTJECAJ PARAMETARA ULTRAZVUKA VISOKOG  
INTENZITETA NA STABILNOST ČESTICA RAZLIČITOG  
PROMJERA UNUTAR DISPERZNOG SUSTAVA**

**ZAVRŠNI RAD**

**Predmet: Fenomeni prijelaza**

**Mentor:** Izv. prof. dr. sc. Tomislav Bosiljkov

**Zagreb, 2021.**

## TEMELJNA DOKUMENTACIJSKA KARTICA

Završni rad

Sveučilište u Zagrebu  
Prehrambeno–biotehnološki fakultet  
Preddiplomski sveučilišni studij Biotehnologija  
Zavod za procesno inženjerstvo  
Laboratorij za tehnološke operacije  
Znanstveno područje: Biotehničke znanosti  
Znanstveno polje: Biotehnologija

### Utjecaj parametara ultrazvuka visokog intenziteta na stabilnost čestica različitog promjera unutar disperznog sustava

Magdalena Miličević, 0058209489

#### Sažetak:

Cilj ovog završnog rada bio je ispitati utjecaj ultrazvuka na stabilnost sojinog mlijeka sa česticama badema različitog stupnja krupnoće. Stabilnost sustava interpretirana je određivanjem sljedećih fizikalnih svojstava: temperature, prividne viskoznosti, gustoće, raspodjele veličine čestica i indeksa stabilnosti uzoraka (ISU) kao posljedica izmjerenih vrijednosti apsorbancije i apsorbancije nakon 24 sata. Ultrazvučna obrada provedena je pri amplitudama od 60 i 100 %, vremenu od 6 i 10 minuta sa sondama promjera 7 i 10 mm. ANOVA analizom dobivenih podataka ustanovljeno je da se najveća razina stabilnosti postiže amplitudom od 60 %, vremenom obrade od 10 minuta, sondom 10 mm sa povećanom učestalosti čestica badema od 0,05 – 1  $\mu\text{m}$  i 9 – 2000  $\mu\text{m}$ . Navedene procesne parametre možemo smatrati optimalnima, ali se i pri ostalim odabranim parametrima sustavi smatraju izrazito stabilnima. Postignuta je statistički značajna promjena svih promatranih fizikalnih svojstava osim gustoće sa postignutim vrijednostima ISU od 200 – 1000 sati.

**Ključne riječi:** disperzni sustav, sojino mlijeko, stabilnost čestica, ultrazvuk visokog intenziteta

**Rad sadrži:** 36 stranica, 23 slike, 2 tablice, 50 literaturnih navoda

**Jezik izvornika:** hrvatski

**Rad je u tiskanom i elektroničkom obliku pohranjen u knjižnici Prehrambeno–biotehnološkog fakulteta Sveučilišta u Zagrebu, Kačićeva 23, 10 000 Zagreb**

**Mentor:** : Izv. prof. dr. sc. Tomislav Bosiljkov

**Datum obrane:** 1. srpnja 2021.

## BASIC DOCUMENTATION CARD

**Bachelor thesis**

**University of Zagreb**  
**Faculty of Food Technology and Biotechnology**  
**University undergraduate study Biotechnology**  
**Department of Process Engineering**  
**Laboratory for Unit Operations**  
**Scientific area: Biotechnological sciences**  
**Scientific field: Biotechnology**

**Influence of high intensity ultrasound parameters on the stability of particles with different diameter within the dispersion system**

**Magdalena Miličević, 0058209489**

### **Abstract:**

The main goal of this bachelor thesis was to examine the influence of high intensity ultrasound on the stability of soy milk with different size almond particles. System stability was interpreted by determining following physical properties: temperature, apparent viscosity, density, particle size distribution and sample stability index (ISU) as a result of measured absorbance and absorbance values after 24 hours. Ultrasonic treatment was performed at amplitudes of 60 and 100%, processing time of 6 and 10 minutes and probe diameter of 7 and 10 mm. ANOVA analysis of the obtained data showed that the highest level of sample stability was achieved at an amplitude of 60%, processing time of 10 minutes, 10 mm probe with an increased frequency of almond particles of 0.05 - 1  $\mu\text{m}$  and 9 - 2000  $\mu\text{m}$ . These process parameters are considered optimal, but systems are considered extremely stable even with other selected parameters. Statistically significant change was achieved in all observed physical properties, except for the density with the achieved ISU values of 200 - 1000 hours.

**Keywords:** dispersion system, high-intensity ultrasound, particle stability, soy milk

**Thesis contains:** 36 pages, 23 figures, 2 tables, 50 references

**Original in:** Croatian

**Thesis is in printed and electronic form deposited in the library of the Faculty of Food Technology and Biotechnology, University of Zagreb, Kačićeva 23, 10 000 Zagreb**

**Mentor:** PhD Tomislav Bosiljkov, Associate professor

**Defence date:** July 1<sup>st</sup> 2021

## **SADRŽAJ:**

1. UVOD .....	1
2. TEORIJSKI DIO .....	2
2.1. Disperzni sustavi .....	2
2.2. Raspodjela veličine čestica .....	4
2.3. Ultrazvuk .....	6
2.3.1. Osnovni parametri ultrazvuka i ultrazvučni valovi .....	7
2.3.2. Kavitacija .....	8
2.3.3. Primjena ultrazvuka .....	10
2.3.4. Prednosti i nedostaci primjene ultrazvuka .....	12
3. EKSPERIMENTALNI DIO .....	13
3.1. Materijali .....	13
3.2. Metode rada .....	13
3.2.1. Priprema sojinog mlijeka .....	13
3.2.2. Usitnjavanje badema .....	14
3.2.3. Ultrazvučna obrada.....	14
3.2.4. Mjerenje temperature .....	15
3.2.5. Mjerenje apsorbancije .....	15
3.2.6. Mjerenje viskoznosti .....	15
3.2.7. Mjerenje gustoće .....	16
3.2.8. Određivanje raspodjele veličine čestica .....	17
3.2.9. Određivanje indeksa stabilnosti (ISU) .....	18
3.2.10. Statistička obrada rezultata .....	18
4. REZULTATI I RASPRAVA .....	19
5. ZAKLJUČCI .....	31
6. LITERATURA .....	32

## 1. UVOD

Nove netoplinke tehnologije, među koje se ubraja i ultrazvuk visokog intenziteta, zasnivaju se na brzom i učinkovitoj obradi gdje se u potpunosti kontrolira promjena temperaturnog gradijenta. One danas pronalaze sve veću primjenu u prehrambenoj tehnologiji, a kako razvojem prehrambene industrije raste i potražnja za proizvodima visoke kvalitete, posebno popularni postaju minimalno obrađeni proizvodi kao što su voćni i povrtni sokovi te smoothieji. Zbog iznimno dobrih emulgirajućih svojstava koja stabiliziraju višekomponentne sustave često se kao baza za takve proizvode koristi kravlje ili sojino mlijeko (Bosiljkov, 2011 ; Picouet i sur., 2016). Sojino mlijeko je vodeni ekstrakt sojinog zrna koji zbog sve češće pojave intolerancije na laktozu postaje jedno od najpopularnijih alternativa za kravlje mlijeko.

Ultrazvuk visokog intenziteta ističe se kao nova netoplinška tehnologija te se primjenjuje u raznim dijelovima proizvodnog procesa. Naime, on se osim za homogenizaciju i emulgiranje koristi i za čišćenje, ekstrakciju, filtraciju, kristalizaciju, sušenje, inaktivaciju mikroorganizama, otpjenjivanje, miješanje, konzerviranje itd. Njegova primjena ekološki je prihvatljiva tehnika kojom se štedi energija, a osim toga skraćuje se i vrijeme obrade čime se dobiva nutritivno vrijedniji proizvod čija senzorička i organoleptička svojstva ostaju sačuvana.

Cilj ovog završnog rada bio je ispitati utjecaj ultrazvuka visokog intenziteta na stabilnost sojinog mlijeka potpomognutog česticama badema različitog stupnja usitnjavanja izraženog preko vremena usitnjavanja. Stabilnost ovakvog disperznog sustava interpretirana je određivanjem sljedećih fizikalnih svojstava: temperature, prividne viskoznosti, gustoće, raspodjele veličine čestica i indeksa stabilnosti uzoraka (ISU) kao posljedica izmjerenih vrijednosti apsorbancije i apsorbancije nakon 24 sata.

## 2. TEORIJSKI DIO

### 2.1. Disperzni sustavi

Disperzni sustavi sastoje se od dispergirane faze i disperznog sredstva. Dispergiranu fazu čine čestice ili kapljice određene tvari koje su raspršene u disperznom sredstvu kojega ima u suvišku i može se nalaziti u sva tri agregatna stanja. Čestice ili kapljice dispergirane faze obično su veličine između 1 nm i 1  $\mu$ m, međutim, ponekad i čestice odnosno kapljice većeg ili manjeg promjera mogu tvoriti dispergiranu fazu, na primjer kod emulzija (Kontogeorgis i Søren, 2016). Disperzni sustavi su vrlo različiti u svojem kemijskom sastavu i fizikalnim svojstvima, a većina njih, pogotovo nano- i koloidno disperzni sustavi, karakterizirani su dvjema glavnim značajkama. Te značajke su prisutnost jako izražene međufazne površine i visoko koncentrirane dispergirane faze u mediju (Uriev, 2016). Karakteristične značajke proizlaze upravo iz veličine i vrste čestica ili kapljica dispergirane faze, a neke od tih značajki su molekulsko-kinetičke, optičke, električne, te površinske pojave. Osim navedenog, disperzne sustave karakterizira i njihova stabilnost u određenom vremenskom periodu (Kontogeorgis i Søren, 2016).

Već spomenuta velika međufazna površina posljedica je malih dimenzija čestica ili kapljica dispergirane faze, koje nužno nisu sferične već mogu biti raznih oblika (npr. štapićaste ili u obliku diska) te upravo iz nje proizlaze posebna svojstva disperznih sustava (Kontogeorgis i Søren, 2016). Uz to, dispergirana faza i disperzno sredstvo mogu biti raznih agregatnih stanja, te ih prema tome možemo klasificirati u solove (suspencije, koloidne sustave), gelove, emulzije, aerosole te pjene (Tablica 1).

Tablica 1. Tipovi disperznih sustava (Hughes, 2010)

		DISPERGIRANA FAZA		
		ČVRSTO	TEKUĆE	PLINOVITO
DISPERZNO SREDSTVO	ČVRSTO	čvrsti sol	čvrsta emulzija	čvrsta pjena
	TEKUĆE	koloidni sustav, sol, emulzija	emulzija	pjena
	PLINOVITO	(čvrsti) aerosol	(tekući) aerosol	

Koloidni sustavi mogu biti termodinamički stabilni ili nestabilni te ih također i prema tome možemo klasificirati. Tako razlikujemo obične koloidne disperzije (npr. hrana ili boja) koji su termodinamički nestabilni, dok su združeni koloidi (surfaktanti) i otopine polimera/proteina termodinamički stabilni (Kontogeorgis i Søren, 2016). Postoje i kombinacije navedene podjele, kompleksni koloidi, dok se gelovi često smatraju zasebnom kategorijom. Još jedan način klasificiranja koloidnih sustava je na temelju njihove liofilnosti odnosno liofobnosti. Liofobni koloidi su oni u kojima se dispergirani objekt sastoji od zasebne faze, dok su liofilni jednofazne otopine makromolekula ili polimera. Termodinamički gledano, liofobni sustavi su nestabilni. Temelj ovakve klasifikacije je na tendenciji čestice (generalno gledano njene kemijske grupe ili površine) da postane močena/otopljena u tekućini. Koloidne čestice mogu mijenjati svoju liofilnost i liofobnost, pa tako na primjer liofobne (hidrofobne u ovom slučaju s obzirom na to da je tekuća faza voda) čestice ulja mogu postati liofilne dodatkom proteina u emulziju (princip rada emulgatora). (Kontogeorgis i Søren, 2016).

Stupanj disperzije važna je karakteristika disperznih sustava koja označava omjer zbroja površina čestica disperzne faze prema zbroju njihova volumena. Što su čestice u disperznom sustavu krupnije to je stupanj disperzije manji, odnosno, stupanj disperzije je obrnuto proporcionalan dimenziji čestica. Zato je stupanj disperzije pravih otopina veći od stupnja disperzije bilo kojeg tipa disperznog sustava (Meheš, 2017).

Stvaranje velike specifične površine između dispergirane faze i disperznog sredstva zahtjeva određeni rad, zbog čega postoji prirodna tendencija odvajanja faza u zasebne cjeline. Potrebno je manipulirati različite sile između čestica/kapljica kako bi se postigla stabilnost i kako bi sustav ostao u koloidnom stanju (Kontogeorgis i Søren, 2016). Relativni balans između privlačnih Van der Waalsovih sila i odbojnih sila uvjetuje stabilnost koloida. Odbojne sile u sustavu javljaju se zbog električnog naboja kojeg većina dispergiranih faza ima. Dakle, manipulacija sustavom uključuje mijenjanje utjecaja odnosa sila, pogotovo navedenih Van der Waalsovih privlačnih te električnih i steričkih odbojnih. Može se zaključiti da su svi liofobni koloidni sustavi u „metastabilnom stanju“ u smislu da su kinetički stabilni samo određeni vremenski period. (Kontogeorgis i Søren, 2016).



Emulzije su disperzni sustavi dviju tekućina koje se ne miješaju, nego je jedna tekućina dispergirana u drugoj u obliku finih kapljica koje su najčešće sferičnog oblika. Dva najčešća tipa emulzije su ulje u vodi (U/V) gdje su kapljice ulja raspodijeljene u vodenoj fazi te tip voda u ulju (V/U) kod kojeg su kapljice ulja raspodijeljene u uljnoj fazi. Međutim, postoje i složeniji emulzijski sustavi kao što su V/U/V ili U/V/U gdje se već gotova emulzija raspodjeljuje u uljnoj ili vodenoj fazi. Proces proizvodnje stabilnih emulzija naziva se emulgiranje, a podrazumijeva znatno proširivanje dodirne površine između faza za koje je potrebno uložiti rad koji je proporcionalan površinskoj napetosti i povećanju površine kapljica, a moguće ga je ostvariti primjenom mehaničke energije ili primjenom fizikalno-kemijske energije emulgatora (Wong i sur., 2015).

Sojino mlijeko je stabilna emulzija lipidnih kapljica veličine nekoliko stotina nanometara u vodi koja sadrži ugljikohidrate i proteine (Fujii, 2017). Ono je složeni polidisperzni sustav jer, osim što se može razlikovati više faza, postoji i polidisperznost unutar istih faza, pa su tako masne globule u grubo-disperznoj fazi različitih veličina, a također i proteini u koloidno – disperznoj fazi.

Općenito, disperzni sustavi od iznimne su važnosti u mnogim granama industrije, a ponajviše u prehrambenoj industriji gdje znanja o takvim sustavima omogućuju unapređivanje i proizvodnju što kvalitetnijih i stabilnijih proizvoda.

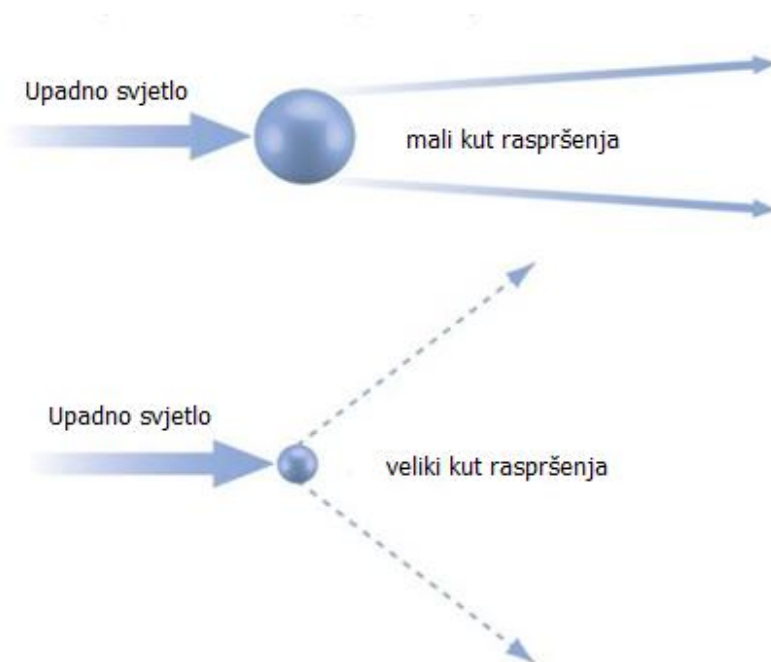
## **2.2. Raspodjela veličine čestica**

Raspodjela veličine čestica vrlo je važan faktor kojeg je potrebno pratiti tijekom obrade disperznih sustava jer, osim što značajno utječe na fizikalna svojstva kao što su izgled i konzistencija, utječe i na stabilnost takvih sustava (Allen, 2003).

Definirane su četiri vrste raspodjele veličine čestica – raspodjela veličine čestica prema broju, prema volumenu i masi, prema dužini te prema površini. Kako bi se raspodjela veličine čestica ispravno odredila potrebno je odabrati metodu koja će nam dati interval raspodjele s odgovarajućom razinom pouzdanosti. Pri tome valja imati na umu da će se korištenjem različitih metoda i principa za određivanje raspodjele veličine čestica dobivati i različiti rezultati. Važnu ulogu pri odabiru metode ima oblik čestica koje se nalaze u sustavu. Naime, sferne čestice su pravilnog oblika i jedina dimenzija koja ih karakterizira je njihov promjer, stoga je raspodjelu veličine takvih čestica najlakše odrediti. Međutim, čestice koje se nalaze u realnim dispergiranim

sustavima uglavnom imaju nepravilan oblik. Dimenzije koje njih karakteriziraju su visina, duljina te širina, zbog čega je određivanje raspodjele veličine takvih čestica teže. Kod analize veličine takvih čestica važne su tri grupe veličina: ekvivalentni promjeri kruga, ekvivalentni promjeri sfera te statistički promjeri, a koristit će se upravo ona veličina koja je najrelevantnija za sustav koji želimo definirati (Svarovsky, 2000).

Veličina čestica često se analizira pomoću lasera, tj. metodom difrakcije laserske svjetlosti koja se bazira na tome da će čestica raspršiti svjetlost kada na nju dođe laserska zraka, i to pod kutem koji je obrnuto proporcionalan veličini te čestice (Slika 1). Što je čestica manja to će se kut raspršenja svjetlosti sve više povećavati, a osim kuta važan faktor je i intenzitet raspršenja svjetlosti. On će se smanjivati što je volumen čestice manji. Iz toga proizlazi da će manje čestice raspršivati svjetlost pod širim kutem ali s manjim intenzitetom, dok će veće čestice raspršivati svjetlost pod manjim kutem, ali zato s većim intenzitetom. Osim veličine čestice, na raspršenje svjetlosti utječe i valna duljina svjetlosti koja se raspršuje. Glavne prednosti ove metode su jednostavnost, fleksibilnost rada i mogućnost korištenja raznih vrsta uzoraka, širok raspon veličina čestica koje se mogu analizirati (čestice veličine od 20 nm do 2 mm), kratko vrijeme analize te visoka preciznost i ponovljivost dobivenih rezultata (Jillavenkatesa i sur., 2001).

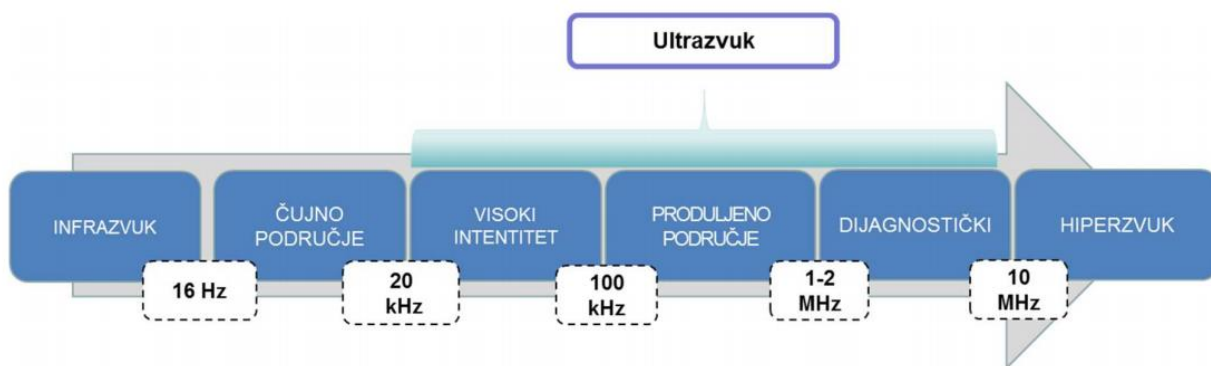


Slika 1. Prikaz raspršenja svjetlosti na česticama različite veličine (Davies i Kippax, 2014)

Osim laserske difrakcije koja spada u napredne metode određivanja raspodjele veličine čestica postoje i „jednostavnije“ metode bazirane na npr. sedimentaciji. One su preferirane za kontinuirana mjerenja veličine čestica kao što je slučaj kod proizvodnih linija. Mikroskopija je metoda koja je vrlo popularna, međutim, nije u svim slučajevima primjenjiva. Osim što se može koristiti za optičku opservaciju raznih površina i čestica, koristi se i za preciznu procjenu dimenzija koloidnih čestica. Za analizu koloidnih čestica koriste se elektronski mikroskopi jer svjetlosni nemaju dovoljnu rezoluciju za tu primjenu (Kontogeorgis i Søren, 2016). Uz navedene metode mogu se primijeniti i razne spektroskopske metode određivanja površina i čestica kao što su NMR, (FT)IR. Te metode, koje uključuju analizu interakcije tvari s radijacijom, generalno daju informaciju o sastavu te kemizmu površine (Kontogeorgis i Søren, 2016).

### 2.3. Ultrazvuk

Ultrazvuk je nova netoplinaska i nedestruktivna metoda koja se sve više istražuje i primjenjuje u industriji. Dijeli se na dva područja primjene, ultrazvuk visokog te ultrazvuk niskog intenziteta, a karakteriziraju ga frekvencije koje su iznad gornje granice čujnosti ljudskog uha. To su frekvencije više od 20 kHz i upravo su se one pokazale kao najpovoljnije za primjenu u prehrambenoj industriji (Slika 2) (Mišetić, 2019).



Slika 2. Raspodjela frekventijskog područja (Dujmić, 2015)

Ultrazvučni valovi definiraju se kao mehanički valovi koji mogu nastati u krutini, tekućini ili plinu, odnosno oni su mehanički valovi koji nastaju kao posljedica oscilacije tlaka koji se prenosi kroz medij pri čemu se giba samo val, a medij ostaje nepomičan. Za razliku od elektromagnetskih valova koji imaju svojstvo da putuju i kroz vakuum, zvučni valovi putuju samo u materiji i to tako da se izmjenjuju ciklusi ekspanzije i sažimanja (Mason i Lorimer, 2002).

Ultrazvuk visokog intenziteta karakteriziraju visoka razina snage koja je u rasponu intenziteta od 1 do 1000  $Wcm^{-2}$  te područje frekvencija od 20 do 100 kHz, dok ultrazvuk niskog intenziteta karakteriziraju intenzitet manji od 1  $Wcm^{-2}$  te frekvencije u rasponu od 2 do 10 MHz. Gornja granica ultrazvučnih frekvencija nije strogo definirana pa se stoga za krutine i tekućine obično uzima da je ona 500 MHz, a za plinove 5 MHz (Mason i Lorimer, 2002; Demirdöven i Baysal, 2009).

Ultrazvuk visokog intenziteta dobiva se iz generatora koji pretvara električnu energiju u visoku frekvenciju izmjenične struje te pretvornika koji tu visoku frekvenciju pretvara u mehaničke vibracije. Sustav s direktno uronjenom sondom i ultrazvučna kupelj dva su uobičajena sustava koja se koriste za tretman ultrazvukom visokog intenziteta (Brnčić i sur., 2009). Kako bi se izbjegle nepoželjne promjene u tretiranom mediju važno je optimirati frekvenciju ultrazvuka, amplitudu zvučnog vala te vrijeme tretiranja (Režek Jambrak i sur., 2009). Direktnim uranjanjem ultrazvučne sonde koja može biti različitih promjera može se postići veći lokalizirani intenzitet kavitacije čime je i efikasnost tretmana ultrazvukom bolja, međutim, korištenje ovog sustava ograničava volumen medija koji se tretira (Bromberger Soquetta i sur., 2017).

### **2.3.1. Osnovni parametri ultrazvuka i ultrazvučni valovi**

Osnovne fizikalne veličine koje određuju glavne karakteristike zvučnog vala su amplituda (A), frekvencija (f), brzina vala (v), valna duljina ( $\lambda$ ) te koeficijent prigušenja ( $\alpha$ ).

Amplituda označava intenzitet vibracije ili snagu koju stvara val, a definira se kao udaljenost između dvije točke na maksimumu (brijegu) i minimumu (dolu) zvučnog vala. Što je amplituda vala veća to su vibracije u materijalu kroz koji se zvučni val širi veće (De Castro i Capote, 2007). Prilikom prolaska vala kroz medij i udaljavanjem od izvora ultrazvuka dolazi do njegove apsorpcije i raspršivanja, zbog čega se amplituda smanjuje.

Frekvencija je fizikalna veličina koja označava broj titraja čestice u jedinici vremena i obrnuto je proporcionalna periodu, a period definiramo kao vrijeme koje je potrebno za odvijanje jednog ciklusa periodične promjene. Mjerna jedinica za frekvenciju naziva se Hertz i ona označava broj titraja koje određena čestica napravi u jedinici vremena, odnosno 1 Hz predstavlja jedan titraj u sekundi (Mason i Lorimer, 2002).

Valna duljina predstavlja razmak između dvije susjedne točke najvećeg zgušnjavanja ili razrjeđenja medija kroz koji se val širi, a mjerna jedinica joj je metar.

Ultrazvučni valovi prenose se kroz medij koji može biti krutina, tekućina ili plin pri čemu se izmjenjuju ciklusi ekspanzije i sažimanja koji uzrokuju različite promjene u mediju. Neki od najznačajnijih učinaka su kavitacija, zagrijavanje, strukturni učinci te turbulencija (Mason i Lorimer, 2002; Režek Jambrak i sur., 2009). Širenje i dimenzije ultrazvučnog vala ovise o vrsti sredstva kroz koji se prenosi energija, o vrsti materijala kroz koji se val širi, te o obliku i elastičnosti materijala (Bosiljkov, 2011).

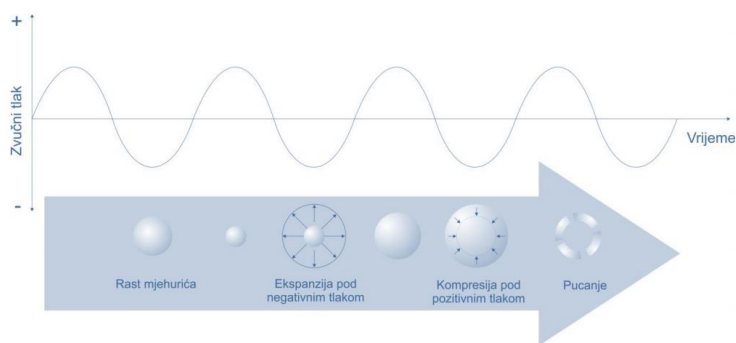
Postoje dvije osnovne vrste valova, longitudinalni i transverzalni, a sve ostale vrste valova nastaju isključivo kao kombinacija longitudinalnih i transverzalnih titranja u mediju (Krstelj, 2003). Kod longitudinalnih valova čestice titraju u smjeru širenja vala, dok je kod transverzalnih valova titranje čestica okomito na smjer kojim se val širi.

### **2.3.2. Kavitacija**

Glavni uzrok za fizikalno-kemijske promjene koje nastaju u mediju tijekom djelovanja ultrazvuka je zvučna kavitacija (Margulis, 1995). Ona nastaje kada ultrazvuk prolazi kroz tekući medij kao posljedica fluktuacije tlaka, a uključuje stvaranje, rast te imploziju mjehurića u tekućini (Slika 3) (Suslick, 1998).

Ciklusi sažimanja i ekspanzije posljedica su nastanka longitudinalnih valova koji se stvaraju djelovanjem ultrazvuka visokog intenziteta na tekući medij (Patist i Bates, 2008). Za vrijeme ekspanzijskog ciklusa u tekućem mediju su prisutna područja niskog tlaka i tada se prosječna udaljenost među molekulama povećava, odnosno mjehurići tada imaju veću površinu, a za vrijeme ciklusa sažimanja uslijed područja visokog tlaka smanjuje se prosječna udaljenost među

molekulama i mjehurići tada imaju manju površinu. Ukoliko se primijeni ultrazvuk dovoljno visokog intenziteta doći će do nastajanja mjehurića ili praznina uslijed ekspanzijskog ciklusa (Patist i Bates, 2008). Tijekom dinamičke ravnoteže između plinovite faze unutar mjehurića i tekućeg medija izvana dolazi do skupljanja i rasta kavitacijskog mjehurića (Bosiljkov, 2011). Volumen mjehurića raste i apsorbira energiju te dolazi do pada tlaka, odnosno dolazi do porasta negativnog tlaka. Kavitacijski mjehurić doseže svoj maksimum ovisno o maksimalnoj primijenjenoj frekvenciji ultrazvuka visokog intenziteta, pa tako pri frekvenciji od 20 kHz kavitacijski mjehurić doseže svoj maksimalni promjer od 170  $\mu\text{m}$  i ne može apsorbirati više ultrazvučne energije, zbog čega dolazi do impluzije koju karakteriziraju oslobađanje energije i brza promjena temperature (Suslick, 1998). Nastaju područja u kojima temperatura iznosi i do 5000 K, dok tlak doseže vrijednost do 100 MPa. Međutim, kako je veličina mjehurića relativno mala u odnosu na ukupni volumen medija u kojem se nalaze, toplina oslobođena prilikom impluzije vrlo brzo se rasprši (Patist i Bates, 2008). Upravo zbog te pojave kavitaciju možemo nazvati i hladnim ključanjem (De Castro i Capote, 2007).



Slika 3. Formiranje i urušavanje kavitacijskog mjehurića (Karlović, 2013)

Ovisno o tipu mjehurića, ultrazvučnu kavitaciju možemo podijeliti na stabilnu ili neinercijsku i prijelaznu ili inercijsku, a koja će vrsta biti najviše ovisi o primijenjenom frekvencijskom području. Kod nižih frekvencija i intenziteta većeg od  $1 \text{ Wcm}^{-2}$  javlja se prijelazna kavitacija koju karakteriziraju mjehurići koji su prazni ili ispunjeni parom. Takvi mjehurići imaju relativno kratak životni vijek, od jednog do nekoliko ciklusa, pa iz tog razloga kod njih ne dolazi do prijenosa mase, a raspad ovih mjehurića vrlo je intenzivan i snažan zbog manjka plina koji bi

ublažio njihovu imploziju (de Castro i Capote, 2007; Gogate, 2007). Stabilna kavitacija okarakterizirana je stabilnim mjehurićima koji sadrže uglavnom plin i nešto manje pare, a javlja se pri intenzitetima ultrazvuka u rasponu od 1 do 3 Wcm<sup>-2</sup>. Mjehurići stabilne kavitacije uspješno se mogu oduprijeti većem broju ciklusa pa je iz tog razloga omogućen prijenos mase. Tijekom sažimanja plin difundira iz kavitacijskog mjehurića u tekući medij dok tijekom ekspanzije plin difundira iz medija u mjehurić, pri čemu dolazi do rasta mjehurića zbog toga što je površina kojom je mjehurić okružen prilikom ekspanzije veća od one prilikom kompresije, tako da više plina difundira u mjehurić nego što difundira iz mjehurića (De Castro i Capote, 2007; Leighton, 1998). Važno je napomenuti da mjehurići nisu nužno samo stabilni ili prijelazni, nego je promjenom uvjeta u mediju te rastom mjehurića moguć prijelaz iz stabilnog u prijelazni oblik, pri čemu će implozija biti ublažena zbog djelomične ispunjenosti mjehurića plinom (Leighton, 1998; Ketterling i Apfel, 1998).

Fenomen kavitacije osim o primijenjenom intenzitetu i frekvenciji ovisi i o fizikalnim svojstvima medija, pri čemu najveći utjecaj imaju viskoznost, gustoća te površinska napetost. Osim njih, na kavitaciju mogu utjecati i uvjeti okoline kao što su temperatura, vlažnosti i tlak (Brnčić i sur., 2009). Kavitacija stvaranjem slobodnih radikala može inicirati razne kemijske reakcije, može i uzrokovati odzračivanje, stvarati visoko koncentrirane emulzije ili jednolične disperzije čestica te inaktivirati mikroorganizme i enzime (Režek Jambrak i sur., 2009).

### **2.3.3. Primjena ultrazvuka**

Ultrazvuk je nova netoplinška metoda čija se primjena sve više istražuje s ciljem unaprjeđivanja učinkovitosti raznih industrijskih postupaka. Integracijom ultrazvuka u različite bioprocese može se postići znatno smanjenje potrošnje vode, energije, otapala te fosilnih goriva, čime se ujedno smanjuju i količine otpadnih voda i drugih tzv. opasnih proizvoda koji nastaju tijekom bioprocasa (Trontel i sur., 2010).

Ipak, ultrazvuk najčešće svoju primjenu pronalazi u prehrambenoj industriji. Općenito je najčešći cilj primjene netoplinških tehnologija mikrobiološka obrada, tj. inaktivacija mikroorganizama i enzima s ciljem produljenja trajnosti i svježine proizvoda. Također, primjenom netoplinških tehnologija, visokog hidrostatskog tlaka i ultrazvuk visokog intenziteta, možemo

provoditi homogenizaciju čime se grubo disperznim sustavima povećava stabilnost (Karlović i sur., 2014; Poliseli – Scopel i sur., 2012).

Ultrazvuk niskog intenziteta je nerazorna metoda koja se primjenjuje kao dijagnostička metoda za određivanje svojstava prehrambenih sirovina i proizvoda, dok je ultrazvuk visokog intenziteta razorna metoda koja se koristi kao tehnika kojom se mogu mijenjati određena fizikalno-kemijska svojstva (Brnčić i sur., 2009). Ultrazvuk niskog intenziteta najčešće se primjenjuje za detekciju kontaminanata kao što su dijelovi metala ili stakla u proizvodima, za određivanje brzine protoka kapljevine u cijevima te za određivanje visine kapljevine u bioreaktorima i spremnicima. U prehrambenoj industriji koristi se i za određivanje sastava hrane, za mjerenje raspodjele veličina čestica u disperznim sustavima te za određivanje debljina slojeva čokolade. (Režek Jambrak i sur., 2009).

Za razliku od ultrazvuka niskog intenziteta, primjenom ultrazvuka visokog intenziteta dolazi do nastajanja temperaturnog gradijenta, visokog tlaka te smicanja unutar sustava zbog čega može doći do mijenjanja strukture materijala, nastajanja nekih kemijskih reakcija, ubrzavanja kemijskih reakcija ili povećanja brzine difuzije (Režek Jambrak i sur., 2009). Najčešće se primjenjuje za pasterizaciju, sterilizaciju te dekontaminaciju instrumenata i sterilnih površina u prehrambenoj industriji (Brnčić i sur., 2009). Sterilizacija ultrazvukom ima veću učinkovitost kod gram pozitivnih bakterija, dok je gram negativne bakterije te spore i viruse teško inaktivirati samo korištenjem ultrazvuka. Iz tog razloga potrebno ga je kombinirati s ostalim tehnikama za sterilizaciju (Dolatowski i sur., 2007; Herceg i sur., 2009). Ultrazvuk visokog intenziteta vrlo je učinkovit kod ekstrakcije jer svojim mehaničkim djelovanjem dovodi do razbijanja stijenki stanica biljnog materijala čime dolazi do boljeg prolaska otapala u stanicu, lakšeg otpuštanja staničnih sastojaka te boljeg prijenosa mase. Time je omogućeno proces provoditi pri nižim temperaturama i ekstrahirati toplinski nestabilne spojeve (Ruiz i sur., 2003). Upotrebljava se i za čišćenje radnih površina i postrojenja, homogenizaciju, sisanje, rezanje, emulgiranje, filtraciju i sušenje, a osim toga, ultrazvuk visokog intenziteta ima široku potencijalnu primjenu u prehrambenoj industriji za poboljšanje prijenosa topline i mase, te za procese kao što su hidrogenacija ulja, kontrola kristalizacije, ekstrakcija proteina te inhibicija enzima (Ahmed i sur., 2020; Van Oostrom i Cooper, 1990; Stronach i sur., 1986).



#### **2.3.4. Prednosti i nedostaci primjene ultrazvuka**

Osim široke primjene u industriji, glavna prednost ultrazvuka, tj. zvučnih valova, je to što je njegova primjena ekološki prihvatljiva, sigurna i netoksična. Također, njegova primjena je vrlo jednostavna te se može kombinirati s drugim toplinskim i netoplinskim metodama.

Primjenom ultrazvuka skraćuju se mnogi procesi u industriji, kao što su homogenizacija, emulgiranje ili pasterizacija, te se mogu primjenjivati niže radne temperature, pri čemu će učinak ostati isti. Osim toga, emulzije dobivene primjenom ultrazvuka uglavnom su stabilnije od onih koje su dobivene konvencionalnim metodama te zahtijevaju vrlo malo ili čak nimalo emulgatora, a ultrazvučni emulgator može se vrlo lako postaviti unutar pogona u in-line proizvodnji (Režek Jambrak i sur., 2009).

Prednost ultrazvuka je i poboljšavanje efikasnosti procesa filtracije. Naime, začepljenje filtera membrana može se prevenirati korištenjem mehaničkih vibracija koje nastaju djelovanjem ultrazvuka jer dolazi do stvaranja poroznijeg filter kolača koji, osim što se lakše uklanja, omogućuje i bržu filtraciju (Režek Jambrak i sur., 2009).

Unatoč brojnim prednostima primjene ultrazvuka, postoje i određeni nedostaci. Jedan od njih je stvaranje slobodnih radikala. Oni kataliziraju razne reakcije u kojima se oštećuju proteini, aminokiseline i masti, a također može doći i do stvaranja polimera koji mijenjaju teksturu proizvoda. Osim slobodnih radikala, povišenjem temperature uslijed korištenja ultrazvuka mogu nastajati nepoželjne komponente arome i okusa, ali i toksični produkti kao što je slučaj kod mlijeka koje se tretira ultrazvukom (Režek Jambrak i sur., 2009). Međutim, te neželjene posljedice mogu se izbjeći pravilnim odabirom promjera sonde, frekvencije, snage ultrazvuka i primjenom hlađenja (Riener i sur., 2009).

Još jedan nedostatak je i to što se ultrazvuk u slučajevima gdje je glavni cilj inaktivacija enzima ili mikroorganizama nije pokazao dovoljno učinkovit. Kako bi inaktivacija bila potpuna potrebno ga je koristiti u kombinaciji sa zagrijavanjem i/ili povišenjem tlaka (Herceg i sur., 2009).

### **3. EKSPERIMENTALNI DIO**

#### **3.1. Materijali**

Za pripremu uzoraka u eksperimentalnom dijelu završnog rada korišteno je po 100 mL sojinog mlijeka te 5 g usitnjenih badema, a svi uzorci su prije i nakon obrade ultrazvukom visokog intenziteta termostatorani na 20 °C.

#### **3.2. Metode rada**

Uzorku obrađenom ultrazvukom visokog intenziteta određena su sljedeća fizikalna svojstva: temperatura, apsorbanacija, viskoznost, gustoća te raspodjela veličine čestica. Na spektrofotometru „Konica Minolta CM3500d“ apsorbanacija se mjerila pri 720 nm. Gustoća je određivana na uređaju za mjerenje gustoće „Mettler Toledo Density Meter DE 40“, a viskoznost na uređaju za mjerenje viskoznosti „Fungilab ALPHA“. Raspodjela veličine čestica određena je naprednom laserskom metodom na laserskom analizatoru za raspodjelu veličine čestica „Malvern Mastersizer 2000“.

##### **3.2.1. Priprema sojinog mlijeka**

Za pripremu sojinog mlijeka korišten je uređaj „Soylove“. Sojino mlijeko priprema se tako da se 50 g sirovog sojinog zrna postavlja u metalnu mrežicu uređaja te se uranja u 1800 mL destilirane vode. Uređaj kuhanje provodi pri 80 °C, a dobiveno mlijeko se zatim hladi, filtrira te u konačnici pohranjuje u hladnjak na 4 °C.

### 3.2.2. Usitnjavanje badema

Bademi se usitnjavaju 15 i 45 sekundi pomoću uređaja „RETSCH GM 300“ (Slika 4) pri 4000 o min<sup>-1</sup>, pri čemu se u svakoj šarži koja se usitnjava nalazi po 15 g badema.



Slika 4. Uređaj za usitnjavanje „RETSCH GM 300“

### 3.2.3. Ultrazvučna obrada

Uzorci se tretiraju ultrazvučnim procesorom „dr. Hielscher“ oznake „UP100H“ (Slika 5) nominalne snage 100 W. Mjerenja se provode pri amplitudama 60 i 100 %, vremena obrade su 6 i 10 minuta, a koriste se sonde promjera 7 i 10 mm. Za sva mjerenja koristio se puni ciklus (1), a dubina urona sonde iznosila je 3 cm.



Slika 5. Ultrazvuk „Dr. Hielscher UP100H“

### 3.2.4. Mjerenje temperature

Temperatura uzoraka mjeri se infracrvenim mjeračem temperature „Raytek“ koji radi u temperaturnom području od -30 do 200 °C. Mjerenja se provode svakih 30 sekundi za sva vremena ultrazvučne obrade tako što se IR zraka usmjerava na uvijek isti dio promatranog uzorka te se temperatura direktno očitava s digitalnog ekrana uređaja.

### 3.2.5. Mjerenje apsorbancije

Apsorbancija se mjeri spektrofotometrom „Konica Minolta CM3500d“ (Slika 6), Mjerenja se provode pri valnoj duljini od 720 nm ( $A_{720}$ ) u kivetama promjera 1 cm koje se uzorkom napune do oznake. Temperatura uzoraka iznosi 20 °C, a apsorbancija im se mjeri prije i nakon ultrazvučne obrade u intervalima od 15 minuta tijekom 2 sata te nakon 24 sata od obrade.



Slika 6. Kolorimetar KONICA-MINOLTA CM-3500-d, Japan

### 3.2.6. Mjerenje viskoznosti

Za određivanje prividne viskoznosti koristi se viskozimetar „Fungilab ALPHA“ (Slika 7) s mjernim vratilom oznake L2. Mjerenja se za svaki uzorak provode pri smičnim brzinama od 20, 30, 50, 60 i 100 okretaja u minuti [rpm]. Uzorci se stavljaju u čaše volumena 150 mL, a mjerenje se provodi tako da se rotacioni element u potpunosti uroni u uzorak nakon čega se vrijednost prividne viskoznosti očitava na digitalnom ekranu.



Slika 7. Uređaj za mjerenje viskoznosti „Fungilab ALPHA“

### 3.2.7. Mjerenje gustoće

Za određivanje gustoće koristi se mjerač gustoće „Mettler Toledo Density Meter DE40“ (Slika 8) kojemu interval mjerenja iznosi od  $0,0000 \text{ g cm}^{-3}$  do  $3,0000 \text{ g cm}^{-3}$ . Gustoća se mjeri tako što se pomoću plastične šprice u uređaj injektira otprilike 1 mL uzorka, a prije unošenja uzorka u radnu komoru potrebno je provesti ispiranje destiliranom vodom. Uređaj automatski vrši temperaturnu korekciju uzorka na  $20 \text{ °C}$  nakon čega započinje mjerenje gustoće s točnošću od  $0,0001 \text{ g cm}^{-3}$ , a izmjerena vrijednost očitava se na zaslonu uređaja.



Slika 8. Uređaj za mjerenje gustoće „Mettler Toledo Density Meter DE 40“, Švicarska

### 3.2.8. Određivanje raspodjele veličine čestica

Raspodjela veličine čestica određuje se prije obrade, neposredno nakon obrade te nakon 2 sata od obrade ultrazvukom. Uzorci koji se mjere nakon 2 sata uzimaju se iz središnjeg dijela čaše kako bi se odredila raspodjela veličine čestica nakon faze početne stabilnosti. Za određivanje raspodjele veličine čestica koristi se uređaj „Mastersizer 2000“ (Slika 9). Mjerenje se započinje tako što se uzorak dovodi u uređaj pomoću šprice pri čemu je potrebno pratiti stupanj zasićenja na monitoru računala. Uzorak zatim ulazi u optički sustav uređaja unutar kojeg se na temelju kuta raspršenja pomoću fotoosjetljivih senzora mjeri intenzitet svjetlosti. Na temelju dobivenih rezultata (3 paralele) računa se srednja vrijednost. Dobiveni rezultati se obrađuju koristeći „Fraunhoferovu“ ili „Mie“ teoriju. Osim u tabličnom, rezultati su prikazani i u grafičkom obliku kao ovisnost relativne učestalosti o promjeru čestica izraženih u  $\mu\text{m}$ .



Slika 9. „Malvern Mastersizer 2000“ s vanjskom jedinicom Hydro 2000S

### **3.2.9. Određivanje indeksa stabilnosti (ISU)**

Vrijednosti Indeksa stabilnosti uzoraka (ISU) određene su na temelju izmjerenih vrijednosti apsorbancije pri 720 nm neposredno nakon obrade ultrazvukom visokog intenziteta i apsorbancije nakon 24 h. Optička gustoće uzoraka izračunata na temelju izmjerene vrijednosti apsorbancije i promjera kivete (1 cm) ukazuje na širok raspon vrijednosti indeksa stabilnosti uzoraka izraženih u satima [h] (Bosiljkov, 2011).

### **3.2.10. Statistička obrada rezultata**

Rezultati su obrađeni pomoću programskog paketa „Statistica 12“. Statistička značajnost utjecaja procesnih parametara (programski paket „Statistica 12“) određena je analizom varijance (ANOVA) gdje je statistička značajnost izražena preko p – vrijednosti ( $p < 0,05$ ).

#### 4. REZULTATI I RASPRAVA

U ovom završnom radu ispitan je utjecaj procesnih parametara ultrazvuka visokog intenziteta pri punom ciklusu i različitim vrijednostima amplitude, promjera sonde, vremena obrade te vremena usitnjavanja čestica badema na stabilnost i fizikalna svojstva uzorka. Određena su slijedeća fizikalna svojstva: temperatura, apsorbancija, apsorbancija nakon 24 h, indeks stabilnosti uzoraka (ISU) prividna viskoznost, gustoća i raspodjela veličine čestica.

Kako bi se nakon statističke analize dobio što jasniji uvid u promjenu promatranih fizikalnih svojstava, rezultati su prikazani 3D – kategorijskim dijagramima (Slika 10 – 18). Referentni uzorak prikazan je na 3D dijagramima oznakom 0.

Vrijednosti  $\beta$  – koeficijenta utjecaja prikazane su tablično za sva određena fizikalna svojstva sa statističkom značajnošću  $p < 0,05$ , pri čemu viša vrijednost koeficijenta ukazuje na veći utjecaj procesnog parametra na promatrano fizikalno svojstvo (Tablica 2).

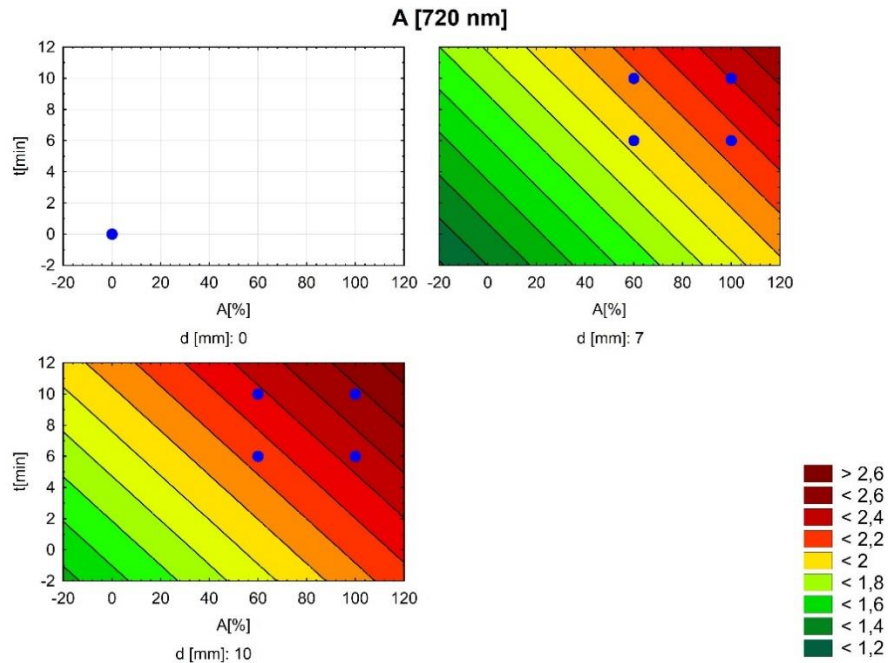
Slika 19 prikazuje raspodjelu usitnjenih čestica čistog badema dok se utjecaj ultrazvuka visokog intenziteta na raspodjelu veličine čestica badema disperziranih u sojinom mlijeku može vidjeti na frekvencijskim krivuljama (Slike 20 – 23). Oznaka uzoraka: *amplituda\_vrijeme obrade\_promjer\_sonde\_vrijeme\_usitnjavanja*.

Tablica 2. Prikaz utjecaja procesnih parametara na promatrana fizikalna svojstva sa statističkom značajnošću ( $p < 0,05$ ), izraženih preko standardiziranih koeficijenata utjecaja [ $\beta$ ]

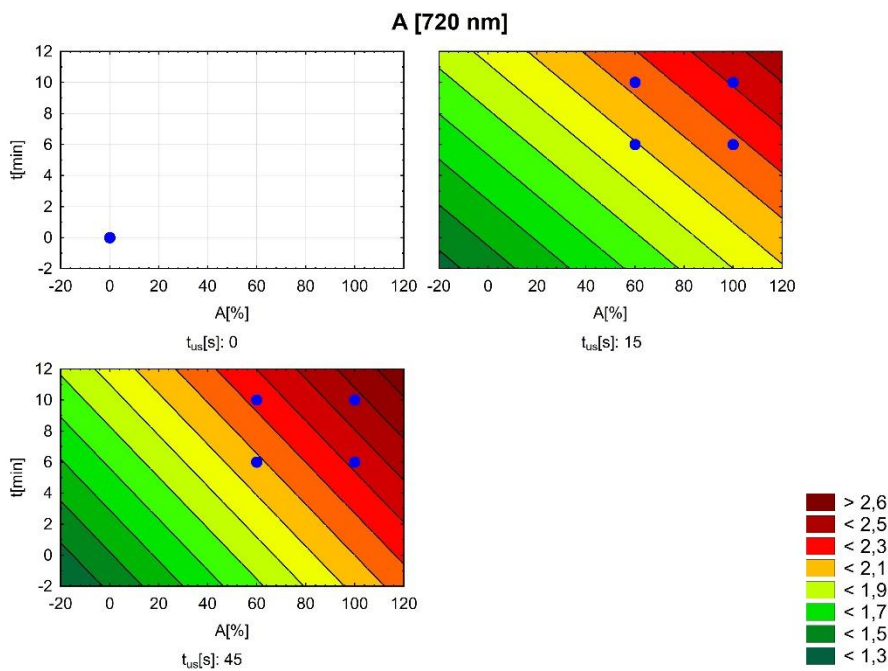
Parametri ultrazvuka Fizikalna svojstva	A (%)	t (min)	d <sub>sonda</sub> (mm)	t <sub>us</sub> (s)
T [°C]	7,654018	5,465943	10,26591	-0,613582
$\rho$ [gcm <sup>-3</sup> ]	-0,56579	-0,870192	-0,631965	-0,466529
$\mu$ [mPas]	-0,720551	0,2336397	4,382282	-2,12055
ISU [h]	-2,86015	0,2669438	19,8616	-0,925163
A <sub>720</sub>	22,3753	14,20669	19,9443	12,9348
A <sub>720</sub> (24h)	22,0821	13,62282	22,486	11,30273

\*Statistički značajno ( $p < 0,05$ )





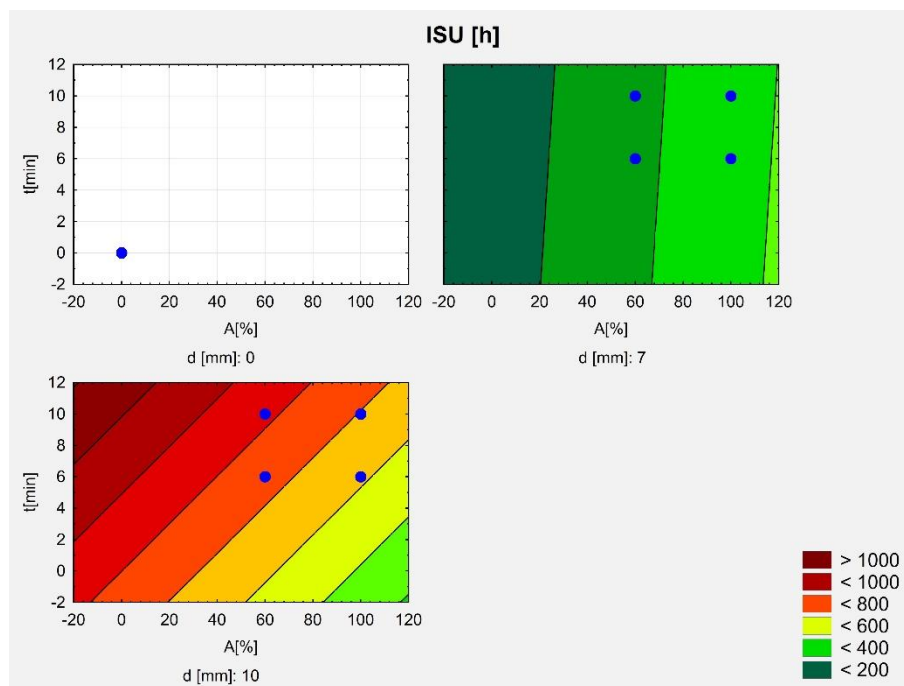
Slika 10. 3D dijagram ovisnosti utjecaja procesnih parametara na A [720 nm] sistematizirano prema promjeru sonde



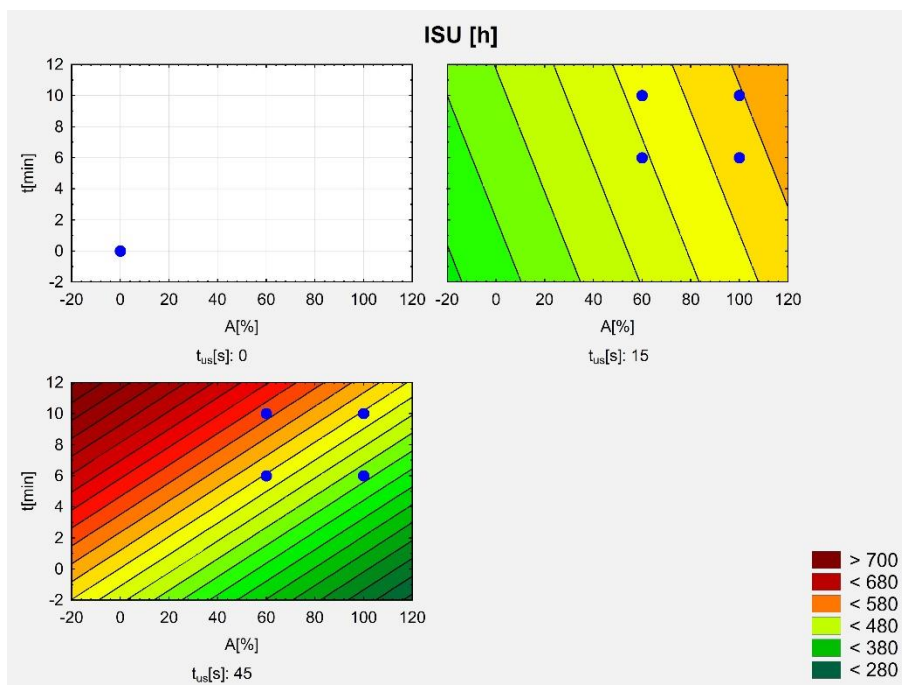
Slika 11. 3D dijagram ovisnosti utjecaja procesnih parametara na A [720 nm] sistematizirano prema stupnju (vremenu) usitnjavanja badema

Ultrazvučnom homogenizacijom dolazi do razbijanja globula većeg promjera na veliki broj manjih koje prelamaju i reflektiraju ulaznu svjetlost, čime se postiže i intenzivnija karakteristična bijela boja mlijeka. S obzirom na različitost svih poznatih vrsta mlijeka, prvenstvenom u njihovom osnovnom sastavu gdje najveću ulogu na stabilnost imaju udjeli masti i proteina, maksimalne vrijednosti apsorbancije nakon ultrazvučne obrade kreću se između 2,1 – 2,8 kod uzoraka kravljeg i ovčjeg mlijeka dok se kod sojinog i kozjeg mlijeka kreću u intervalu od 1,4 – 2,0. Iz slika 10 i 11 vidljivo je da je utjecaj dodanog badema rezultirao vrijednostima koje u najvećoj mjeri premašuju maksimalne vrijednosti apsorbancije sojinog mlijeka bez badema i kreću se u intervalu od 2,1 – 2,5 što ukazuje na potencijalno povećanje stupnja stabilnosti. Kada govorimo o stabilnosti onda mislimo na povećanje stupnja homogenosti koja se poistovjećuje s vrijednosti varijance koja proizlazi iz modela Log – N raspodjele. Vrijednosti varijance manje od 0,6 ukazuju na visoku homogenost.

Male razlike u dobivenim  $\beta$  – vrijednostima apsorbancije nakon 24 sata ukazuju na očekivano visoke vrijednosti ISU (indeksa stabilnosti uzoraka) osobito nakon obrade sondom od 10 mm i većim stupnjem usitnjavanja.



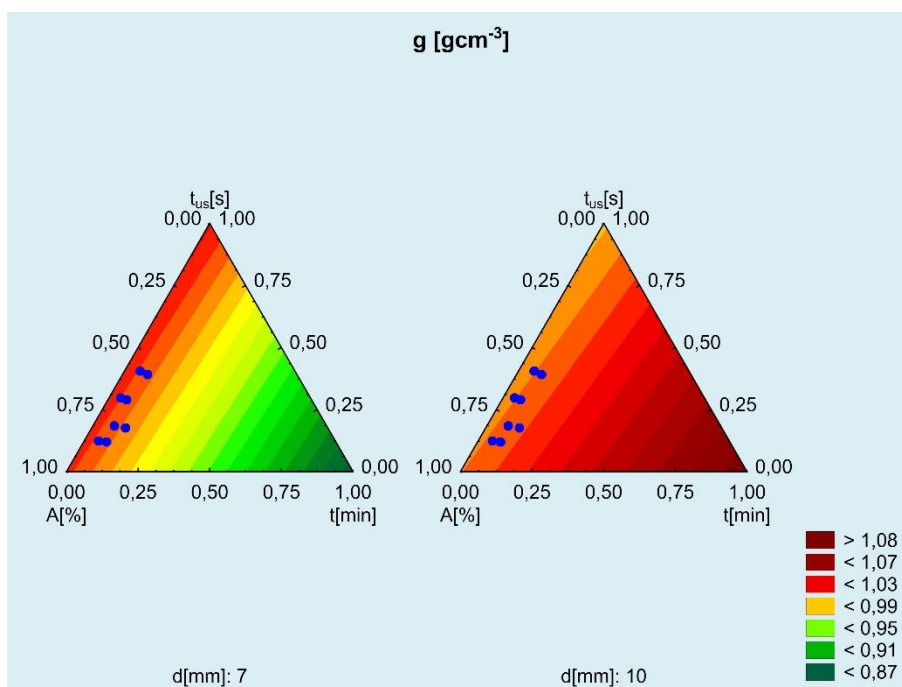
Slika 12. 3D dijagram ovisnosti utjecaja procesnih parametara na ISU [h] sistematizirano prema promjeru sonde



Slika 13. 3D dijagram ovisnosti utjecaja procesnih parametara na ISU [h] sistematizirano prema stupnju (vremenu) usitnjavanja badema

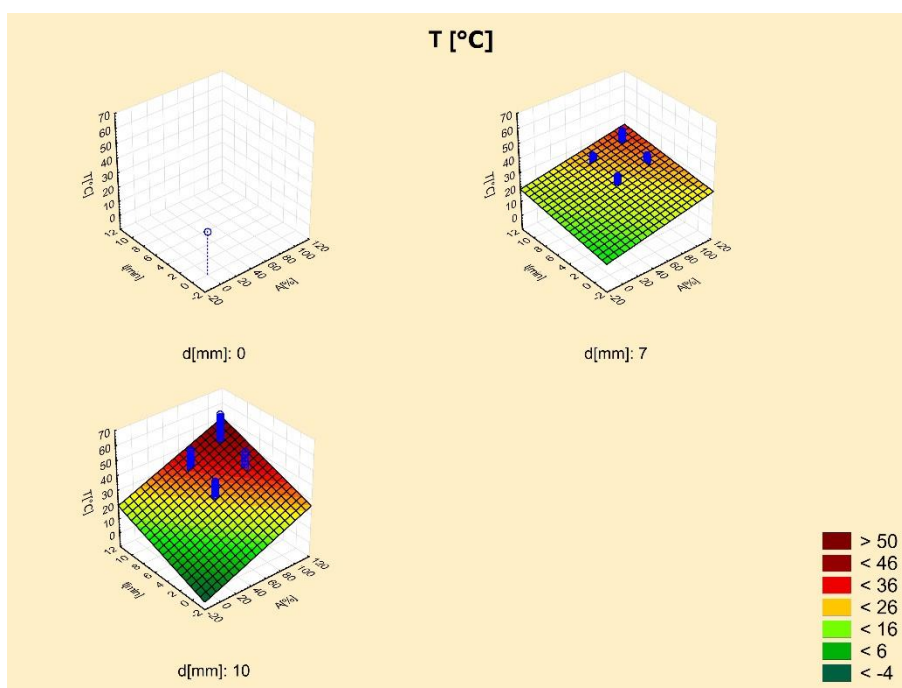
Očekivano je sonda većeg promjera (Slika 12) dovela do značajno većeg stupnja stabilnosti. Prethodna istraživanja pokazala su da se većim promjerom sonde iniciraju značajnije fizikalno kemijske promjene. Temeljna postavka istraživanja ovog rada je u posebosti fizikalnih karakteristika stupnjevito mljevenih badema. Ignorirajući statističku neznačajnost, iz slike 13 kategorizacija prema stupnju usitnjenosti pokazuje da se pri amplitudi 60 % i vremenu obrade od 10 minuta značajno povećava indeks stabilnosti uzoraka s vremenom usitnjavanja 45 s osobito ako ih uspoređujemo s uzorcima iz iste kategorije. Manjim stupnjem usitnjavanja (značajno krupnije čestice) ne pokazuju trend odstupanja od prosječnosti unutar klase (Slika 13). Sinergija između prosječno sitnijih čestica i utjecaja ultrazvuka (kavitacija) unutar srednje razine odabranog akustičnog područja utjecaja ukazuje na optimalne uvjete prozvučivanja i možebitno idealne raspodjele čestica unutar vodeno uljne faze.

Promatranje povećanja stabilnosti prirodne emulzije u vodi s dodanom fazom moguće je promatrati i s aspekta utjecaja promjene kemijskih svojstava uzrokovanih fenomenom kavitacije koja je jedini mehanizam povišenja temperature u sustavu kruto – tekuće. S obzirom na složenost dvostrukih emulzija i želje za potencijalnim razvojem novih tehnika proizvodnje emulzija jedini prihvatljivi način je pristup metodom pokušaja i promašaja. Ultrazvučnom homogenizacijom sojinog mlijeka dolazi neminovno do višestrukog razbijanja masnih globula koje u konačnici rezultiraju povećanom brojnošću, ali s manjim promjerom unutar vodene faze. Za pravo razumijevanje mehanizma povećanja stabilnosti utjecaja krutih čestica badema bilo bi nužno uvesti neku od tehnika direktne vizualizacije. Ovisno o željenoj razini i detaljnosti opažanja dobri rezultati postižu se povećanjima 400× i 1000×.



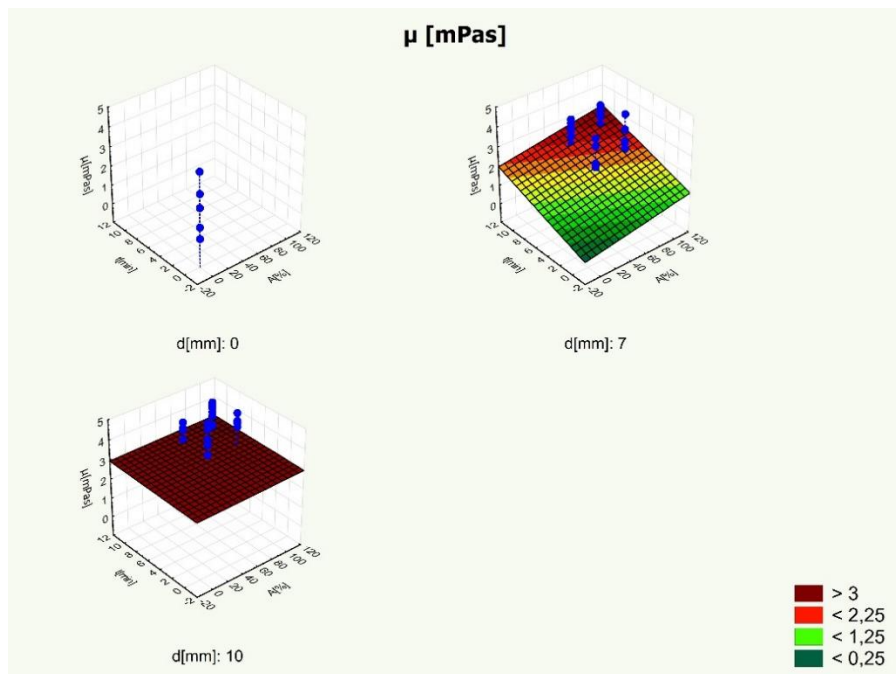
Slika 14. Trokutni dijagram utjecaja promjera sonde na gustoću  $[gcm^{-3}]$  sistematizirano prema tri varijable: amplitudi, vremenu obrade i stupnju (vremenu) usitnjavanja badema

Utjecaj ultrazvuka na promjenu gustoće uzoraka prikazan je na slici 14. Radi pojednostavljenja i jasnije interpretacije tri nezavisne varijable, sličnost utjecaja promjera sonde i stupnja (vremena) usitnjavanja dobivenih rezultata pokazuje odstupanje od očekivane značajnosti utjecaja pojedinih procesnih parametara. Suprotno od utjecaja na povećanje temperature uzoraka, veći izlazni intenziteti sonde manjeg promjera ukazuju na povećanje vrijednosti gustoće. Relativno mala masa usitjenih badema nije uzrokovala značajnu promjenu unutar faza bez obzira na stupanj usitnjavanja. Veća snaga ultrazvučnog procesora, s posljedično većim intenzitetima i većom maksimalnom temperaturom uzorka dovelo bi do promjene konformacije proteina sojinog mlijeka koji dominiraju prosječnim sastavom sojinog mlijeka. Izrazita implozija kavitacijskih mjehurića uzrokuje porast i promjenu hidratacije proteina soje koji uzrokuju povećanje gustoće.

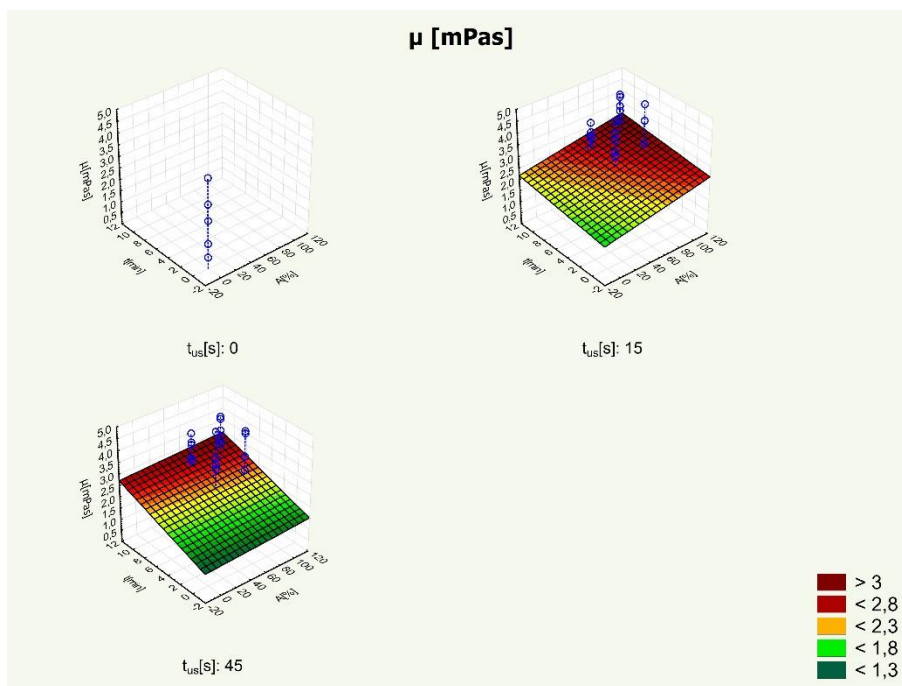


Slika 15. 3D dijagram ovisnosti utjecaja procesnih parametara na  $T [^{\circ}C]$  sistematizirano prema promjeru sonde

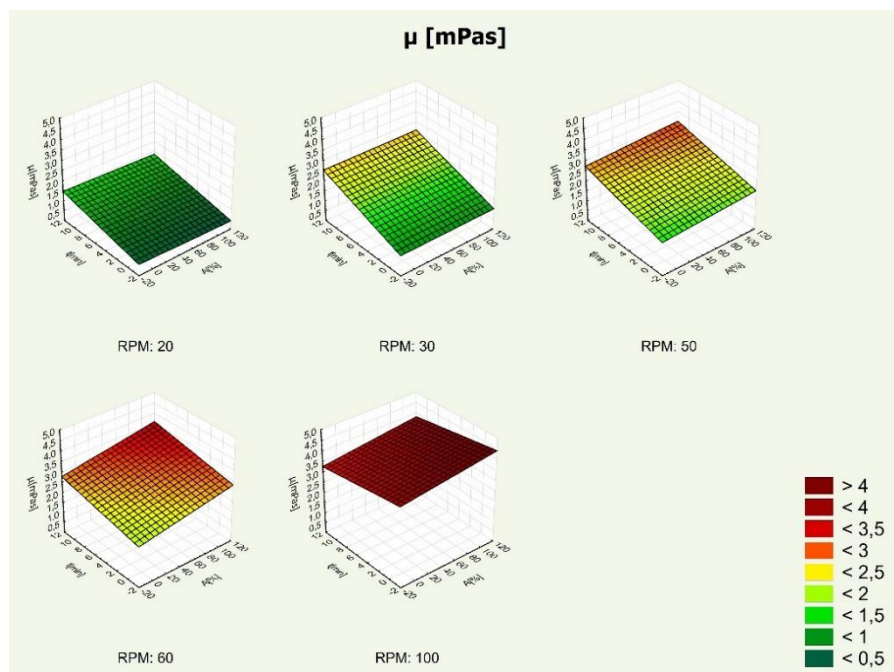
Temperatura je jedan od najvažnijih faktora utjecaja na stabilnost i promjenu fizikalno – kemijskih svojstava mlijeka. Koeficijent prijenosa topline je jedan od glavnih pokazatelja sposobnosti prijenosa topline u tekućim i polutekućim sustavima koji objedinjuju značajke Nusseltovog broja koji je najčešće u funkciji  $Re$  i  $Pr$  – broja (Sarvacos, 2001). Razina i intenzitet nastale promjene, ako govorimo o utjecaju ultrazvuka visokog intenziteta, posljedica povišenja temperature je utjecaj izlaznih intenziteta koji ovise o snazi ultrazvučnog procesora i promjeru instalirane sonde. Utjecaj primijenjene amplitude i vremena obrade neovisne su veličine od koje svaka ima izrazito značajan utjecaj na povećanje temperature. Uzrok izostanka ili neznatnog povećanja temperature u disperznim sustavima povezan je s udjelom suhe tvari u promatranom uzorku. U slučaju visokih masenih udjela suhe tvari, a to su vrijednosti iznad 50 %, onemogućava se ravnomjerna propagacija ultrazvučnih valova po cijelom volumenu medija gdje su moguća trenutna prigušenja (atenuacija) koja mogu dovesti do blokade, tj. prestanka rada uređaja (sigurnosni sustav) (Ashokkumar i sur., 2008; Ashokkumar, 2011). Prema Bosiljkov i sur. (2018) udio početne mase sojinog zrna (50, 90, 130 g) za pripravu sojinog mlijeka nije imao značajan utjecaj na vrijednosti maksimalne temperature nakon ultrazvučne obrade. Maksimumi su se kretali u intervalu između 49 – 52 °C sa sondom promjera 10 mm, kod sonde promjera 7 mm maksimum je iznosio 33 °C . Bez obzira na to što disperzirane čestice usitnjenog badema nisu statistički značajno utjecale na povišenje temperature može se primijetiti promjena u dinamici strujanja i postizanju nešto većih maksimuma pri maksimalnoj amplitudi i vremenu obrade za sondu promjera 7 mm od 37,8 °C i sondu promjera 10 mm od 58, 1 °C (Slika 15). Budući da je udio dodane disperzne faze (badem) različitog stupnja usitnjavanja doveo do značajnog povišenja temperature u sustavu izgledno je da se prema Michalski i Januel (2006) može očekivati veći stupanj homogenizacije. Ovakav model stabilnosti općenito je moguće očekivati u temperaturnom intervalu od 42 – 72 °C.



Slika 16. 3D dijagram ovisnosti utjecaja procesnih parametara na  $\mu$  [mPas] sistematizirano prema promjeru sonde



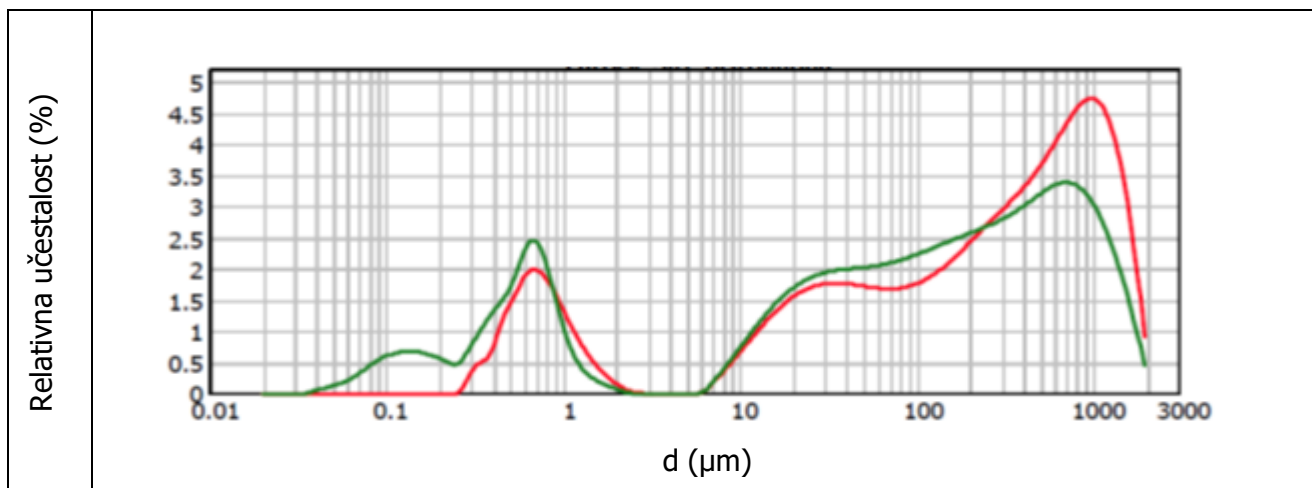
Slika 17. 3D dijagram ovisnosti utjecaja procesnih parametara na  $\mu$  [mPas] sistematizirano prema stupnju (vremenu) usitnjavanja



Slika 18. 3D dijagram ovisnosti utjecaja procesnih parametara na  $\mu$  [mPas] sistematizirano prema brzini smicanja

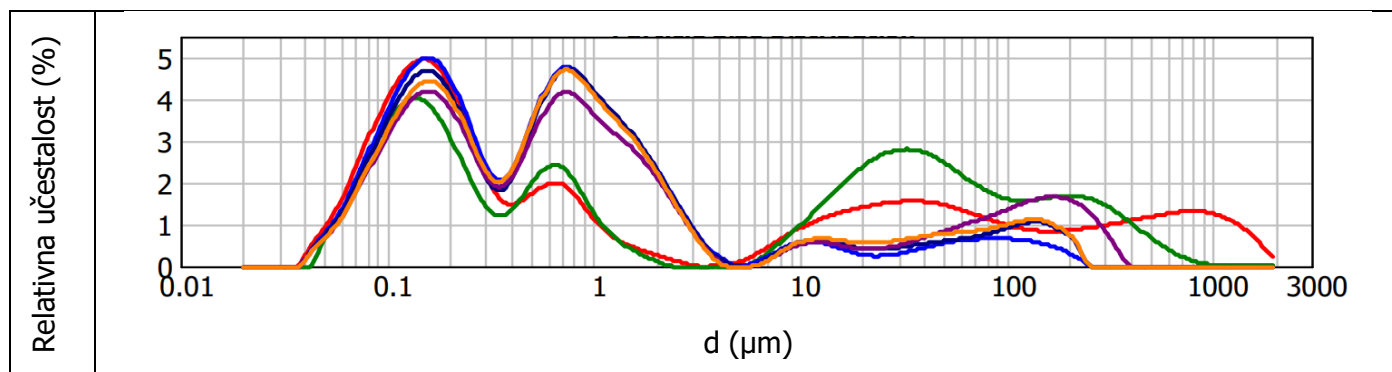
Suprotno od gustoće, utjecaj procesnih parametara na promjenu prividne viskoznosti ima značajan karakter. Ako značajnost povišenja prividne viskoznosti promatramo kroz prizmu povećanja temperature može se primijetiti da su temperatura uzoraka i početak nastanka implodirajućih mjehurića obrnuto proporcionalni, odnosno da se pri višim temperaturama uzoraka (Slika 16) postigne promjena vrijednosti prividne viskoznosti pri nižim izlaznim intenzitetima (sonda 10 mm). Uzorci s većim stupnjem usitnjavanja imaju neznatan utjecaj na smanjenje prividne viskoznosti (Slika 17). Sinergijski utjecaj amplitude i vremena usitnjavanja može se primijetiti pri nižim smičnim brzinama, dok je promjena viskoznosti pri višim brzinama uvjetovana dominacijom utjecaja maksimalne amplitude (Slika 18). Ukoliko je denaturacija proteina posljedica povišenja temperature tijekom agresivnije obrade moguće je povećanje kapaciteta vezanja masne faze na proteine sojinog mlijeka pri čemu dolazi po povećanja prividne viskoznosti. Općenito možemo reći da toplinska obrada sojinog kao i ostalih vrsta mlijeka kao što su kravlje, kozje i ovčje neminovno dovodi do stabilizacije navedenih prirodnih emulzija.





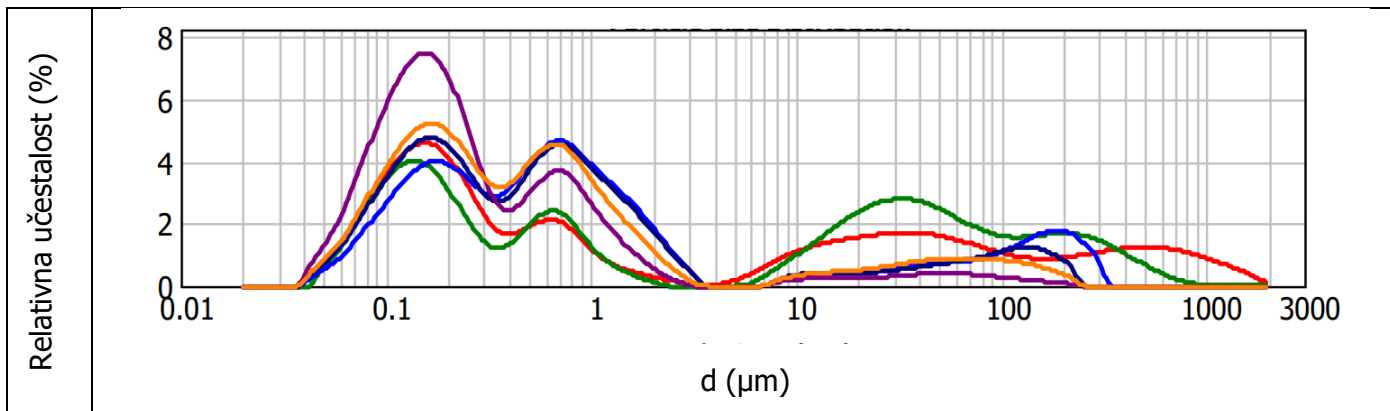
Slika 19. Raspodjela veličine čestica ( $\mu\text{m}$ ) referentnih uzoraka usitnjvanih 15 ili 45 sekundi u ovisnosti o relativnoj učestalosti (%)

● referentni uzorak 15s ● referentni uzorak 45s



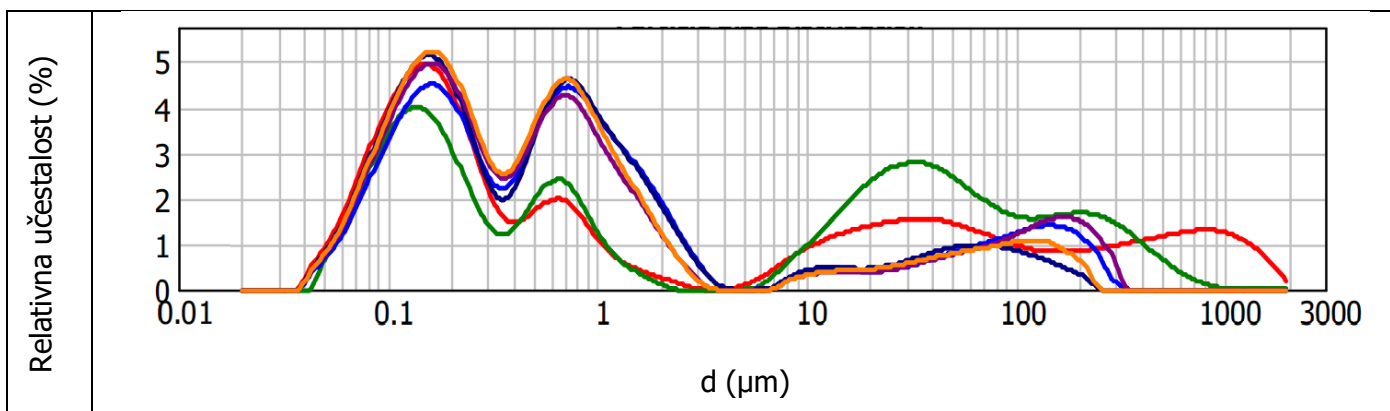
Slika 20. Raspodjela veličine čestica ( $\mu\text{m}$ ) pri amplitudi od 60 % u vremenu obrade od 6 ili 10 minuta sa sondom 7 mm i vremenom usitnjavanjem od 15 ili 45 sekundi u ovisnosti o relativnoj učestalosti (%)

● referentni uzorak 15s ● referentni uzorak 45s ● tretirani 60\_6\_7\_15 ● tretirani 60\_6\_7\_45 ● tretirani 60\_10\_7\_15 ● tretirani 60\_10\_7\_45



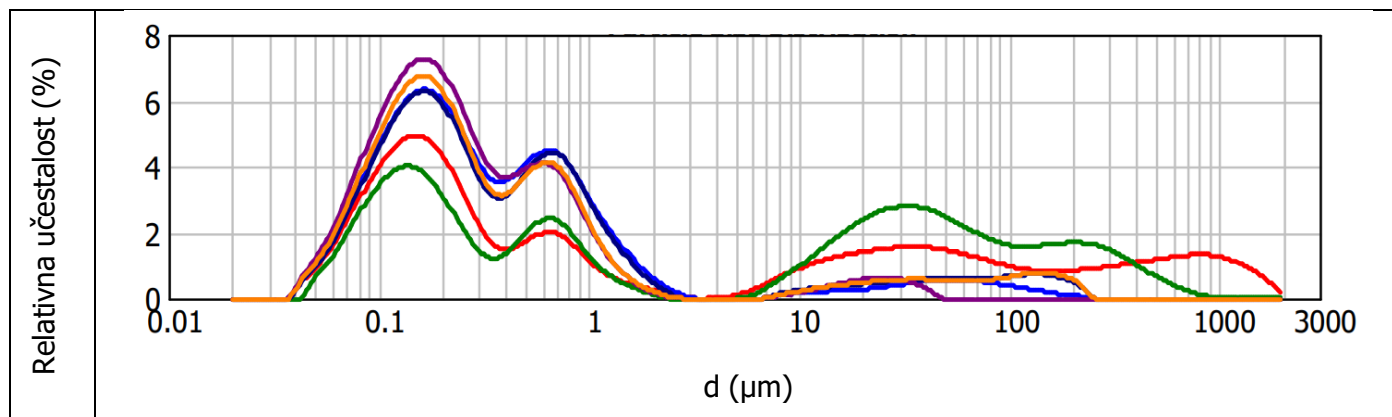
Slika 21. Raspodjela veličine čestica ( $\mu\text{m}$ ) pri amplitudi od 60 % u vremenu obrade od 6 ili 10 minuta sa sondom 10 mm i vremenom usitnjavanjem od 15 ili 45 sekundi u ovisnosti o relativnoj učestalosti (%)

● referentni uzorak 15s ● referentni uzorak 45s ● tretirani 60\_6\_10\_15 ● tretirani 60\_6\_10\_45 ● tretirani 60\_10\_10\_15 ● tretirani 60\_10\_10\_45



Slika 22. Raspodjela veličine čestica ( $\mu\text{m}$ ) pri amplitudi od 100 % u vremenu obrade od 6 ili 10 minuta sa sondom 7 mm i vremenom usitnjavanjem od 15 ili 45 sekundi u ovisnosti o relativnoj učestalosti (%)

● referentni uzorak 15s ● referentni uzorak 45s ● tretirani 100\_6\_7\_15 ● tretirani 100\_6\_7\_45 ● tretirani 100\_10\_7\_15 ● tretirani 100\_10\_7\_45



Slika 23. Raspodjela veličine čestica ( $\mu\text{m}$ ) pri amplitudi od 100 % u vremenu obrade od 6 ili 10 minuta sa sondom 10 mm i vremenom usitnjavanja od 15 ili 45 sekundi u ovisnosti o relativnoj učestalosti (%)

● referentni uzorak 15s ● referentni uzorak 45s ● tretirani 100\_6\_10\_15 ● tretirani 100\_6\_10\_45 ● tretirani 100\_10\_10\_15 ● tretirani 100\_10\_10\_45

Promatrajući frekvencijske krivulje (Slika 20 – 23) može se vidjeti kako se one razlikuju za različite vrijednosti amplitude i promjera sonde, dok su kod istih vrijednosti amplitude i promjera sonde profili frekvencijskih krivulja vrlo slični bez obzira na duljinu obrade uzorka i vremena usitnjavanja. Iz toga se može zaključiti kako najveći utjecaj na raspodjelu veličine čestica imaju amplituda i promjer sonde. Uspoređivanjem krivulja referentnih i obrađenih uzoraka generalno se može uočiti kako je kod obrađenih uzoraka veći udio manjih čestica nego kod referentnih, što dovodi do zaključka da primjena ultrazvuka bilo kojih procesnih parametara dovodi do povećanja udjela manjih, a smanjenja udjela većih čestica.

Kod uzoraka koji su obrađeni sondom promjera 10 mm izraženo je povećanje udjela manjih čestica, koje se nalaze u intervalu od 0,04 do 0,36  $\mu\text{m}$ , u odnosu na uzorke koji su obrađeni sondom od 7 mm, bez obzira na vrijednost amplitude.

## 5. ZAKLJUČCI

1. Promjer sonde ima pozitivan (statistički značajan) utjecaj na stabilnost čestica različitog promjera unutar disperznog sustava kao i na ostala promatrana fizikalna svojstva osim gustoće.
2. Promatrajući indekse stabilnosti obrađenih uzoraka može se zaključiti kako se izrazita stabilnost postiže sondom većeg promjera u intervalu od 800 – 1000 h. Sondom manjeg promjera postiže se stabilnost u intervalu od 200 – 400 h.
3. Najviša razina stabilnosti uzorka dobivena je pri amplitudi od 60 %, vremenu obrade od 10 minuta, sonde promjera 10 mm te vremenu usitnjavanja badema od 45 sekundi i intervalom raspodjele od 9 – 400  $\mu\text{m}$  što u ovakvom sustavu možemo smatrati optimalnim procesnim parametrima.
4. Utjecaj procesnih parametara (veći promjer sonde, dulje vrijeme obrade, niži stupanj usitnjavanja) uz veću smičnu brzinu, značajno utječe na povišenje temperature i povećanja prividne viskoznosti uzoraka.
5. Povećanje relativne učestalosti čestica mljevenih badema promjera od 9 – 2000  $\mu\text{m}$  utječe na povećanje prividne viskoznosti.
6. Optimalni procesni parametri ukazuju na multimodalnost frekvencijske krivulje u rasponu od 0,05 – 400  $\mu\text{m}$ . Frekvencijske krivulje ukazuju da najveći utjecaj na raspodjelu veličine čestica imaju parametri amplitude i promjera sonde što rezultira povećanjem relativne učestalosti ukupnog broja čestica u intervalu od 0,04 – 3  $\mu\text{m}$ .

## 6. LITERATURA

Ahmed, T., Eman, A., Amr, I., Muthupandian, A., Xiaoyun, X., Siyi, P., Hao, H. (2020) Ultrasonic emulsification: An overview on the preparation of different emulsifiersstabilized emulsions. *Trends in Food Science & Technology* **105**: 363-377.

Allen, T. (2003) Powder Sampling and Particle Size Determination, 1. izd., Elsevier Science, New York.

Ashokkumar, M. (2011) The characterization of acoustic cavitation bubbles – An overview. *Ultrasonic Sonochemistry* **18**: 864 – 872.

Ashokkumar, M., Sunartio, D., Kentish, S., Mawson, R., Lloyd, S., Vikhu, K., Versteeg, C.K. (2008) Modification of food ingredients by ultrasound to improve functionality: A preliminary study on a model system. *Innovative Food Science and Emerging Technologies* **9**: 155 – 160.

Benenson, W., Harris, J.W., Stocker, H., Lutz, H. (2002) Handbook of physics. Springer- Verlag, New York.

Bosiljkov, T. (2011) Utjecaj ultrazvuka visokog intenziteta na stupanj homogenizacije i fizikalna svojstva sojinog, kravljeg, ovčjeg i kozjeg mlijeka, Doktorski rad, Prehrambeno – biotehnološki fakultet, Sveučilište u Zagrebu.

Bosiljkov, T., Kurtoić, D., Karlović, S., Brnčić, M., Dujmić, F., Marelja, M., Škegro, M., Ježek, D. (2018) Utjecaj ultrazvuka i visokog hidrostatskog tlaka na fizikalna svojstva sojinog mlijeka kao baze za pripravu napitaka. *Croatian Journal of Food Technology, Biotechnology and Nutrition* **13 (3-4)**: 128-135.

Brnčić, M., Tripalo, B., Penava, A., Karlović, D., Ježek, D., Vikić Topić, D., Karlović, S., Bosiljkov, T. (2009) Primjena ultrazvuka visokog intenziteta pri obradi hrane. *Hrvatski časopis za prehrambenu tehnologiju biotehnologiju i nutricionizam* **4**: 32-37.

Bromberger Soquetta, M., Schmaltz, S., Wesz Righes, F., Salvalaggio, R., Marsillac Terra, L. (2017) Effects of pretreatment ultrasound bath and ultrasonic probe, in osmotic dehydration, in the kinetics of oven drying and the physicochemical properties of beet snacks. *J. Food Process. Pres.* **42**: 1-9.

De Castro, L.M.D., Capote, P.F. (2007) Analytical applications of ultrasound. Elsevier Science, Langford Lane, Oxford, Great Britain.

Demirdöven, A., Baysal, T. (2009) The use of ultrasound and combined technologies in food preservation. *Food Reviews International* **25**: 1 – 11.

Dickinson, E., McClements, D.J. (1995) Advances in food colloids. Springer science & Business media, Berlin, Njemačka.

Dolatowski, Z.J., Stadnik, J., Stasiak, D. (2007) Applications of Ultrasound in Food Technology. *Acta Scientiarum Polonorum - Technoogia. Alimentaria* **6 (3)**: 89-99.

Dujmić, F. (2015) Ultrazvukom potpomognuta ekstrakcija biološki aktivnih sastojaka iz taloga crnih vina, Doktorski rad, Prehrambeno – biotehnološki fakultet, Sveučilište u Zagrebu.

Fujii, T. (2017) Coagulation and rheological behaviors of soy milk colloidal dispersions. *Bioscience, Biotechnology, and Biochemistry* **81**: 4, 680-686.

Gogate P.R., (2007) Application of cavitation reactors for water disinfection: current status and path forward. *J. Environ. Manage* **85**: 801 – 815.

Herceg, Z., Brnčić, M., Režek Jambrak, A., Rimac Brnčić, S., Badanjak, M., Sokolić, I. (2009) Mogućnost primjene ultrazvuka visokog intenziteta u mljekarskoj industriji. *Mljekarstvo* **59 (1)**: 65-69.

Hughes, R. (2010) Introduction to colloids. U: Colloid Science. Principles, methods and applications, 2. izd., Cosgrove, T., ur., John Wiley & Sons, str. 26.

Jillavenkatesa, A., Dapkunas, S. J., Lin-Sien Lum (2001) Particle Size Characterization, NIST Special Publication 960-1.

Karlović, S. (2013) Određivanje teksturnih svojstava i matematičko modeliranje sušenja voća prethodno obrađenoga ultrazvukom visokoga intenziteta, Doktorski rad, Prehrambeno – biotehnološki fakultet, Sveučilište u Zagrebu.

Karlović, S., Bosiljkov, T., Brnčić, M., Semenski, D., Dujmić, F., Tripalo, B., Ježek, D. (2014) Reducing Fat Globules Particle-Size in Goat Milk: Ultrasound and High Hydrostatic Pressures Approach. *Chemical and Biochemical Engineering Quarterly* **28**: 499 – 507.

Ketterling, J. A., Apfel, R. E. (1998) Experimental validation of the dissociation hypothesis for single bubbles on luminescence. *Physics Review Letters* **81**: 4991– 4994.

Knorr, D., Zenker, M., Heinz, V., Lee, D. U.,(2004) Applications and potential of ultrasonics in food processing. *Trends in Food Science & Technology* **15**: 261–266.

Konica minolta (2020) Konica Minolta Sensing America <<https://sensing.konicaminolta.us/us/products/cm-3500d-spectrophotometer/>> Pristupljeno 2. kolovoza 2020.

Kontogeorgis, G. M., Søren, K. (2016) Introduction to applied colloid and surface chemistry, 1. izd., John Wiley & Sons, Chichester. str. 1-7, 202, 209.

Kost, J., Wolloch, L. (2006) Ultrasound in Percutaneous Absorption. U: Enhancement in Drug Delivery, 1. izd., E. Touitou and B. Barry W., ur., CRC Press, str. 317-330.

Krstelj, V., (2003) Ultrazvučna kontrola - odabrana poglavlja, sveučilišni udžbenik, Fakultet strojarstva i brodogradnje, Sveučilište u Zagrebu.

Leighton, T.G. (1998) An introduction to acoustic cavitation. U: Ultrasound in medicine, medical science series, 1. izd., Duck F.A., Baker A.C., Starritt H.C., ur., Institute of Physics Publishing, 11. pogl.

Margulis, M.A. (1995) – Sonochemistry and Cavitation, 1. izd., Gordon and Breach Publishers. str. 4.

Mason, T.J. (1998) Power ultrasound in food processing – The way forward. U: Ultrasound in food processing , Povey, M. J. W., Mason, T. J., ur., Blackie Academic & Professional, str. 103 - 126.

Mason, T.J., Lorimer, J.P. (2002) Applied Sonochemistry: The Uses of Power Ultrasound in Chemistry and Processing, 1. izd., Wiley-VCH Verlag GmbH, Weinheim.

Meheš, M. (2017) Sinteza koloidnog srebra kemijskim taloženjem pomoću natrijevog borohidrida, Diplomski rad, Kemijsko-tehnološki fakultet, Sveučilište u Splitu.

Michalski, M.C., Januel, C. (2006) Does homogenization affect the human health properties of cow's milk? *Trends in Food Science and Technology* **17**: 423 – 437.

Mišetić, S. (2019) Utjecaj predtretmana ultrazvuka visokog intenziteta na senzorska svojstva minimalno procesiranog krumpira, Diplomski rad, Prehrambeno-biotehnološki fakultet, Sveučilište u Zagrebu.

Patist, A., Bates, D. (2008) Ultrasonic innovations in the food industry: From the laboratory to commercial production. *Innovative Food Science and Emerging Technologies* **9**: 147-154.

Pharma manufacturing (2014) <<https://www.pharmamanufacturing.com/articles/2014/beyond-sops/>> Pristupljeno 6. ožujka 2021.

Picouet, P.A., Hurtado, A., Jofre, A., Banon, S., Ros, J-M., Dolors Guardia, M. (2016) Effects of thermal and high – pressure treatments on the microbiological nutritional and sensory quality of a multi – fruit smoothie. *Food Bioprocess Technology* **9 (7)**: 1219 – 1232.

Poliseli – Scopel Fabio, H., Hernandez – Herrero, M., Guamis, B., Ferragut, V. (2012) Comparison of ultra high pressure homogenization and conventional thermal treatments on the microbiological, physical and chemical quality of soymilk. *Food Science and Technology* **46**: 42 – 48.

Režek Jambrak, A., Lelas, V., Herceg, Z., Badanjak, M., Batur, V. i Muža, M. (2009) Prednosti i nedostaci primjene ultrazvuka visoke snage u mljekarskoj industriji. *Mljekarstvo* **59 (4)**: 267-281.

Riener, J., Noci, F., Cronin, D.A, Morgan, D.J., Lyng, J.G. (2009) Characterisation of volatile compounds generated in milk by high intensity ultrasound. *International Dairy Journal* **19**: 269-272.

Ruiz J., Capote, F., Castro, M.D. (2003) Identification and quantification of trans fatty acids in bakery products by gaschromatography-massspectrometry after dynamic ultrasound – assisted extraction. *Journal of Chromatography* **1045**: 203 – 210.

Saravacos, G. D., Maroulis, Z. B. (2001) Transport Properties of Foods, Marcel Dekker, New York, USA.

Stronach S.M., Rudd T., Lester J. N. (1986) Anaerobic Digestion Process in Industrial Waste Treatment, 2. izd., Springer, Berlin.



Suslick, K.S. (1998) Kirk – Othmer Encyclopedia of Chemical Technology, 4. izd, Wiley, J. & Sons. str. 517 – 541.

Svarovsky, L. (2000) Solid – liquid separation, 4. izd., Butterworth & Co. Ltd. str. 30-36.

Torley, P., Bhandari, B. R. (2007) Ultrasound in food processing and preservation. U: Handbook of food preservation, 2. izd., Rahman M. S., ur., Taylor and Francis. str. 713 – 740.

Trontel, A., Penava, A., Sučević, J., Slavica, A., Brnčić, M , Rimac Brnčić, S. (2010) Primjena ultrazvuka u inovativnim visoko-učinkovitim bioprocima. *Hrvatski časopis za prehrambenu tehnologiju, biotehnologiju i nutricionizam* **5**: 106-113.

Uriev, N. B. (2016) Technology of Dispersed Systems and Materials Physicochemical Dynamics of Structure Formation and Rheology, 1. izd., Wiley-VCH Verlag GmbH. str. 11.

Van Oostrom A. J., Cooper R. N. (1990) Meat Processing Effluent Treatment in Surface-Flow and Gravel Bed Constructed Wastewater Wetlands. U: Constructed Wetlands in Water Pollution Control, 1. izd., Cooper P. F, Findlater B.C., ur., Pergamon, Oxford.

Wong, S. F., Lim, J.S., Dol, S.S. (2015) Crude oil emulsion: A review on formation, classification and stability of water-in-oil emulsions. *Journal of Petroleum Science and Engineering* **135**: 498-504.

## Izjava o izvornosti

Izjavljujem da je ovaj završni rad izvorni rezultat mojeg rada te da se u njegovoj izradi nisam koristio drugim izvorima, osim onih koji su u njemu navedeni.

Magdalena Mitićević  
ime i prezime studenta