

UNIVERZITET U BEOGRADU
TEHNOLOŠKO-METALURŠKI FAKULTET

Marko D. Stamenić

**BUBRENJE BILJNOG MATERIJALA POD UTICAJEM
NATKRITIČNOG UGLJENIK(IV) - OKSIDA –
MATEMATIČKO MODELOVANJE I OPTIMIZACIJA
PROCESA NATKRITIČNE EKSTRAKCIJE**

- doktorska disertacija -

Beograd, 2010

Mentor:

Docent dr Irena Žižović,
Tehnološko-metalurški fakultet, Univerzitet u Beogradu

*Članovi
komisije:*

Redovni profesor dr Dejan Skala
Tehnološko-metalurški fakultet, Univerzitet u Beogradu

Redovni profesor dr Vlada Veljković
Tehnološki fakultet, Univerzitet u Nišu

Datum odbrane: 27.12.2010.

SADRŽAJ

| | |
|--|-----|
| 1. Uvod | 8 |
| 1.1 Metode ekstrakcije – istorijski osvrt | 10 |
| 1.2 Natkritična ekstrakcija | 11 |
| 1.2.1 Osobine natkritičnih fluida | 12 |
| 1.3 Matematičko modelovanje procesa NKE | 16 |
| 1.3.1 Empirijsko modelovanje | 16 |
| 1.3.2 Modelovanje zasnovano na analogiji sa prenosom toplote | 17 |
| 1.3.3 Modelovanje zasnovano na integraciji diferencijalnog masenog bilansa | 17 |
| 1.3.4 Matematički model Sovove | 19 |
| 1.3.5 Matematičko modelovanje na nivou sekrecione strukture | 21 |
| 1.3.5.1 Opšti parametri modela i korelacije | 22 |
| 1.3.5.2 NKE iz glandularnih trihoma | 24 |
| 1.3.5.3 NKE iz sekretornih kanala | 26 |
| 1.3.5.4 NKE iz sekretornih ćelija i šupljina | 28 |
| 1.4 Naučni ciljevi | 30 |
| 2. Eksperimentalno postrojenje | 31 |
| 2.1 Opis postrojenja za NKE | 32 |
| 2.2 Bubrenje biljnog materijala | 33 |
| 2.3 Sorpcija i desorpcija | 33 |
| 2.4 SEM analiza | 34 |
| 3. Bubrenje i natkritična ekstrakcija iz biljaka familije Lamiaceae | 35 |
| 3.1 Natkritična ekstrakcija iz glandularnih trihoma | 36 |
| 3.1.1 Modelovanje na nivou sekrecione strukture | 37 |
| 3.1.2 Materijali | 37 |
| 3.1.3 Metode | 37 |
| 3.1.4 Rezultati | 38 |
| 3.2 Natkritična ekstrakcija težih frakcija | 45 |
| 3.2.1 Materijali | 46 |
| 3.2.2 Metode | 46 |
| 3.2.3 Rezultati | 46 |
| 4. Bubrenje i natkritična ekstrakcija iz hmelja | 53 |
| 4.1 Materijali | 54 |
| 4.2 Metode | 54 |
| 4.3 Rezultati | 55 |
| 5. Bubrenje i natkritična ekstrakcija iz korena i rizoma | 60 |
| 5.1 Materijali | 61 |
| 5.2 Metode | 61 |
| 5.3 Rezultati | 61 |
| 6. Zaključak | 67 |
| Literatura | 69 |
| Prilog | 74 |
| Biografija | 108 |

BUBRENJE BILJNOG MATERIJALA POD UTICAJEM NATKRITIČNOG UGLJENIK(IV) - OKSIDA – MATEMATIČKO MODELOVANJE I OPTIMIZACIJA PROCESA NATKRITIČNE EKSTRAKCIJE

Apstrakt

Tema ove doktorske disertacije je ispitivanje bubrenja biljnog materijala pod uticajem natkritičnog ugljenik(IV)-oksida, kao i efekata koje bubrenje ima na proces natkritične ekstrakcije (NKE). Na rezultate eksperimenata u kojima je praćena kinetika procesa NKE primenjen je matematički model na nivou sekrecione strukture i model Sovove, kako bi se promene do kojih dolazi usled bubrenja biljnog materijala kvantitativno izrazile preko parametara modela. Ispitano je bubrenje glandularnih trihoma biljaka familije *Lamiaceae*, bubrenje hmelja u vidu mlevenih čestica biljnog materijala i industrijskih granulata, i bubrenje čestica korena odoljena i rizoma đumbira. Ispitivanja su vođena u pravcu optimizacije procesa NKE u odnosu na potrošnju natkritičnog fluida i energije.

Za proces NKE etarskih ulja iz glandularnih trihoma razvijen je kompleksan matematički model koji uključuje raspodelu vremena pucanja glandularnih trihoma, koji opisuje proces NKE sa znatno većom tačnošću u odnosu na postojeće matematičke modele. Za ekstrakciju na višim pritiscima definisan je optimalan predtretman biljnog materijala kojim se postižu značajne uštede natkritičnog fluida.

U slučaju bubrenja hmelja razmatrani su fenomeni prenosa mase u šišaricama i granulatima hmelja izloženim natkritičnom fluidu na različitim uslovima. Rezultati su objasnili pojave koje se dešavaju na industrijskom nivou, a pre svega nepoželjno očvršćavanje ekstrakcione pogače. Parametri procesa (koeficijenti difuzije kroz čvrstu fazu) opisani su primenom matematičkih modela na eksperimentalne rezultate.

U slučaju bubrenja korena odoljena i rizoma đumbira, izborom optimalnog predtretmana ostvarene su značajne uštede natkritičnog fluida. Parametri procesa (koeficijenti prenosa mase kroz čvrstu fazu) opisani su primenom matematičkih modela na eksperimentaln rezultate.

Ključne reči: Bubrenje biljnog materijala, natkritična ekstrakcija, ugljenik(IV)-oksid, matematičko modelovanje, optimizacija procesa

Naučna oblast: Hemijsko inženjerstvo

SWELLING OF PLANT MATERIAL UNDER THE INFLUENCE OF SUPERCRITICAL CARBON DIOXIDE – MATHEMATICAL MODELLING AND OPTIMIZATION OF THE PROCESS OF SUPERCRITICAL FLUID EXTRACTION

Abstract

The subject of this dissertation is the swelling of plant material under the influence of supercritical carbon dioxide, as well as the effects of swelling on the process of supercritical fluid extraction (SFE). The results of experiments on the kinetics of the SFE processes were modeled using a mathematical model on the micro-scale and the Sovova's model, which quantitatively express, through the parameters of the model, the changes that occur due to the swelling of plant material. The swelling of glandular trichomes of plants of the *Lamiaceae* family, swelling of hop in the form of ground particles of plant material and industrial granulates, and swelling of the particles of valerian root and rhizome of ginger were observed. The tests were conducted in order to examine the possibility of optimization the SFE process in respect to the consumption of supercritical fluids and energy.

For the process of SFE of essential oils from glandular trichomes, a complex mathematical model which includes the cracking time distribution for glandular trichomes was developed. The new model describes the process of SFE with significantly higher accuracy than the existing mathematical models. For extraction at higher pressures the optimal pretreatment of plant material is defined with the goal to achieve significant savings of supercritical fluid.

In the case of swelling of hops, the mass transport phenomena in granulates and cones exposed to supercritical fluid in various conditions were considered. The results explained phenomena that occur on industrial scale, especially undesirable hardening of the extraction cake. Process parameters (diffusion coefficients in the solid phase) are described by applying mathematical models to experimental results.

In the case of swelling of valerian root and rhizome of ginger, significant savings of supercritical fluid consumption were achieved by choosing the optimal treatment. Process parameters (coefficients of mass transfer through the solid phase) are described by applying mathematical models to experimental results.

Keywords: Swelling of plant material, supercritical fluid extraction, carbon dioxide, mathematical modelling, process optimization

Skraćenice i oznake

NKE - natkritična ekstrakcija
NK CO₂ - natkritični ugljenik(IV)-oksid

Empirijsko modelovanje

t - vreme
 Y - prinos
 k - kinetička konstanta
 B – konstanta
 q_{rs} - preostala količina ekstrakta u čestici biljnog materijala

Modelovanje zasnovano na analogiji sa prenosom toplote

n - ceo broj
 r - prečnik sfere
 D - koeficijent difuzije u sferi
 t - vreme ekstrakcije
 q – preostala koncentracija rastvorka u sferi
 q_0 - početna koncentracija materije koja se ekstrahuje

Modelovanje zasnovano na integraciji diferencijalnog masenog bilansa

ε - poroznost sloja
 V – zapremina ekstraktora
 c – koncentracija ekstrakta u fluidu
 q – koncentracija ekstrakta u čvrstoj fazi
 u – prividna brzina strujanja fluida
 A_p – ukupna površina čestica
 q^* - ravnotežna koncentracija na granici faza čvrsto-fluid
 K – koeficijent prenosa mase kroz česticu
 t – vreme
 h – prostorna koordinata ekstraktora
 D_e – unutrašnji efektivni koeficijent difuzije

Matematički model Sovove

t - vreme ekstrakcije
 U - brzina strujanja ugljenik(IV)-oksida kroz sloj biljnog materijala
 ε - poroznost biljnog sloja
 ρ - gustina natkritičnog fluida, rastvarača
 ρ_s - gustina biljnog materijala
 x - kg rastvorljivih supstanci po kg nerastvorljive čvrste faze
 y - kg rastvorljivih supstanci po kg rastvarača
 h - aksijalna koordinata ekstraktora
 J - brzina prenosa mase
 N - masa nerastvorne čvrste biljne materije u natkritičnom fluidu
 k_f - koeficijent prenosa mase za rastvarač tj. natkritični ugljenik(IV)-oksid (m/s)
 a_0 - specifična površina biljnih čestica (m⁻¹)
 y_r - ravnotežna rastvorljivost ulja u ugljenik(IV)-oksidu (kg ulja/ kg CO₂)
 x_k - granična vrednost kg rastvorljivih supstanci po kg nerastvorljive čvrste faze

Matematički model na nivou sekrecione strukture

- a - specifična površina razorenog trihoma u odnosu na zapreminu NK fluida
- a_c - specifična površina sekrecione strukture u odnosu na zapreminu NK CO₂
- a_d - specifična površina za proces NKE iz sekrecionih cevčica u odnosu na zapreminu natkritičnog fluida
- a_{nd} - specifična površina nerazorenog trihoma koji sadrži etarsko ulje zasićeno sa CO₂ u odnosu na zapreminu NK fluida
- a_w - specifična površina uljne sfere u odnosu na zapreminu NK CO₂
- a_w - specifična koncentracija nakvašenih čestica u odnosu na zapreminu natkritičnog fluida
- C - koncentracija ulja u netaknutoj sekrecionoj strukturi
- C^e - koncentracija etarskog ulja u natkritičnoj fazi na kraju cevčice
- C^* - rastvorljivost etarskog ulja u NK CO₂
- C^{sf} - koncentracija etarskog ulja u NK fazi
- d_c - prečnik sekrecione ćelije ili šupljine
- d_p - prečnik čestice biljnog materijala
- D_m - difuzivnost ulja kroz rastegnutu membranu glandularnog trihoma
- k - koeficijent prenosa mase, m/s
- K - koeficijent prenosa mase kroz česticu biljnog materijala
- M - ukupan broj sekrecionih struktura
- N - ukupan broj trihoma
- P - frakcija sekrecionih struktura razorenih mlevenjem
- R_{nd} - poluprečnik nerazorenog trihoma sa uljem zasićenim sa CO₂
- t - vreme
- t_d - vreme potrebno da ulje u nerazorenom trihomu postane zasićeno sa CO₂ koje odgovara vremenu od početka ekstrakcije kada dolazi do pucanja trihoma usled rastvaranja CO₂, s
- t_w - vreme kada je ekstrahovano svo ulje koje je kvasilo čestice
- ϕ - frakcija trihoma razorenih mlevenjem
- φ - frakcija trihoma koji su ostali netaknuti procesom mlevenja, ali su naknadno razoreni usled rastvaranja NK CO₂

Uvod

Biljke, kao bića sposobna da neorgansku materiju pretvore u organsku, čine materijalnu osnovu egzistencije ostalog živog sveta na Zemlji. Od svog nastanka čovek ih koristi u ishrani i kao lekovita sredstva. Najstariji pisani zapis o upotrebi lekovitog bilja jeste zapis na sumerskoj glinenoj pločici iz Nipura staroj oko 5000 godina (Parojčić i Stupar, 2003). On sadrži 12 recepata za izradu lekova od preko 250 različitih biljaka. U ovom najstarijem zapisu pominju se i neke alkaloidne biljke, kao što su mandragora, mak i bunika.

Drevni Egipćani (3000 god. p.n.e.) bili su dobri poznavaoци primene biljaka u svrhu lečenja. Jedan od najpoznatijih egipatskih zapisa o lečenju biljem je Ebersov papirus koji datira iz perioda oko 1500 godine p.n.e. i sadrži opise pripreme oko 700 biljnih lekova (Parojčić i Stupar, 2003). Neke od biljaka koje su stari Egipćani koristili su: aloja, seme kima, list majorana, mente, timijana i bosiljka, hibiskus, neven, peršun, kumin, mirođija, sladić, kamilica, akacija, sena, korijander, komorač, cimet, kleka, beli luk, tamijan, izmirna (mira) i lotos¹. Lečenje su izvodili sveštenik-doktor i apotekar, koji su prepisivali i pripremali lekove. Aloja se, na primer, primenjivala u slučajevima kada je trebalo zaceliti kožu (opekotine, posekotine, ujedi insekata, ekcemi, itd.) ili u slučaju gljivičnih infekcija. Senu su stari Egipćani koristili kao laksativ, kamilicu za nesanicu i smirenje, seme korijandera kod glavobolje, bola u mišićima, zatim kod artitisa, reumatizma, problema sa digestivnim traktom, ili kao afrodizijak. Seme kumina su koristili za stimulaciju plodnosti kod žena, za poboljšanje krvi kao i kod reumatizma. Seme komorača je imalo primenu kod reumatizma i artitisa, kao i kod problema sa varenjem hrane i kod nadutosti gasovima. Kleka se koristila kao lek za bolesti urinarnog trakta, a beli luk za smanjenje krvnog pritiska, kod većih fizičkih napora i za stimulaciju imunog sistema (<http://www.herbsofegypt.com>).

Primena bilja u svrhu lečenja opisana je i u starim indijskim spisima. Najstariji spisi datiraju iz perioda oko 1500 godine p.n.e. Ajurveda (Ayurveda) je indijski tradicionalan sistem medicine koji se praktikuje više od 5000 godina². Nekoliko hiljada godina učenja Ajurvede su prenošena usmeno sa učitelja na učenika, da bi u šestom veku p.n.e. bili napisani detaljni tekstovi na Sanskritu. Ajurvedsko lečenje je velikim delom bazirano na primeni biljaka i do danas je pobrojano više od 600 biljnih formula od oko 250 biljaka. Neke od najpoznatijih biljaka staro-indijske medicine su sandalovo drvo, đumbir, karanfilić, cimet, biber, kardamom, kim, kanabis, susam i aloja³.

Lečenje biljem, kao deo Kineske drevne medicine staro je oko 5000 godina. Početak primene biljnih lekova pripisuje se legendarnom kineskom caru Shen Nung-u (2696 god. p.n.e.) (Parojčić i Stupar, 2003.). Shen Nung se smatra ocem kineske agrikulture. On je podučavao svoj narod kako da gaji biljke i doprineo smanjenju lova na životinje. Sam je isprobao delovanja stotina biljaka. Znanja koja je za sobom ostavio Shen Nung skoro 2000 godina su prenošena usmenim putem da bi potom bila dokumentovana u knjizi nazvanoj „Shen Nung Pen Ts’ao Ching”. Ova knjiga sadrži oko 365 biljnih lekova, a njen autor nije poznat. Najstariji kineski zapis o lečenju biljem otkriven je 1973. u provinciji Hunan. To je knjiga „Wu Shi Er Bing Fang” (Recepti za pedeset dve bolesti) koja datira iz perioda 1065-771 god. p.n.e. (Parojčić i Stupar, 2003). Neke od cenjenih biljaka po uticaju na čovekovo zdravlje bile su ženšen, nar, zvezdasti anis, vilina brada (ephedra) i rabarber (rheum). Opijum je korišćen kod dijareje i dizenterije.

Stari Grci su, takođe, dobro poznavali lekovita svojstva biljaka, a za staro-grčku biljnu medicinu se kaže da je dala osnov modernoj medicini. Najpoznatiji pisac starog veka o lečenju biljem bio je Dioskorid, Grk koji je kao lekaro-apotekar Neronove vojske proučavao lekovito bilje gde god je išao sa Rimskom vojskom. Oko 77 god. napisao je „Nauku o lekovima u pet knjiga“ u kojoj je sadržano 657 droga biljnog porekla sa opisima staništa,

¹ <http://www.angelfire.com>

² <http://www.bbc.co.uk/education/mecine>

³ <http://www.ayurveda-herbs.com/Ayurveda>

spoljnog izgleda biljke, načina prikupljanja, spravljanja leka i njegovog dejstva (Parojčić i Stupar, 2003). Grčka herbalna medicina je nadograđena i radom Klaudijusa Galena koji je bio fizičar Rimskog cara Marka Aurelija. Galen je, između ostalog, sastavio i prvi popis biljnih droga istog ili sličnog dejstva⁴.

Medicina srednjevekovne Evrope je, zatim, znatno unapređena znanjem o biljnim drogama koje su krstaši prihvatili od Arapa, čije je znanje o biljnim drogama predstavljalo mešavinu staro-grčke i persijske biljne medicine. Otkrićem Amerike i puta za Indiju, Evropska farmakopeja je nanovo proširena novim biljnim vrstama. Svakako je najveći trag u istoriji ostavila primena kininovca zbog kojeg su vođeni i ratovi. Stanovnici Južne Amerike su koru kininovca od davnina koristili za lečenje groznice, naročito malarije (Parojčić i Stupar, 2003). Evropljani su se sa dejstvom ove biljke upoznali kada su osvojili Peru, a u Evropu su je prvi doneli jezuiti.

Hemija biljaka je prerasla u zasebnu naučnu disciplinu na univerzitetima krajem 19. veka i od tada su otkrivene i svakodnevno se otkrivaju mnoge nove strukture.

1.1 Metode ekstrakcije – istorijski osvrt

Najstariji zapisi o ekstrakcionim metodama potiču iz starog Egipta. Proizvodnja parfema se smatra umetnošću drevnog Egipta. Na zidovima egipatskih grobnica mogu se naći crteži koji prikazuju proces proizvodnje komponenata parfema. Proces ekstrakcije nadgledao je majstor, dok je profesionalni kontrolor testirao miris dobijenog proizvoda. Najčešće primenjivane tehnike bile su ekstrakcija presovanjem i ekstrakcija alkoholom uz njegovo naknadno otparavanje. Drevnim Egipćanima je, takođe, bila poznata metoda ekstrakcije mirisnih komponenti životinjskim mastima, zasnovana na osobini masti da apsorbuju mirise. Latice cveća su potapane u mast i ostavljane tako nekoliko dana. Nakon toga bi se masti mešale sa alkoholom koji bi rastvarao mirisne komponente tokom nedelju dana.

Destilacija je i danas najviše primenjivan proces u dobijanju etarskih ulja. Prvi procesi destilacije vezuju se za Vavilonsko carstvo u Mesopotamiji (današnji Irak) i drugi milenijum p.n.e. (Levey, 1956). Arheološka iskopavanja u severozapadnom Pakistanu otkrila su da je destilacija alkohola bila poznata u Pakistanu od 500. godine p.n.e. Proces destilacije je kasnije postao poznat i grčkim alhemičarima (prvi vek n.e.) (Simmonds, 1919; Russel, 2000). Prvi jasan opis veće aparature za destilaciju napravio je Zsimos iz Panopolisa u IV veku. Proces destilacije dalje razvijaju Arapi i Persijanci u 8. veku, sa ciljem da izoluju i prečiste hemijske supstance za industrijsku proizvodnju parfema i alkohola (<http://www.history-science-technology.com>). Prvi među njima bio je Jabir ibn Hayyan, koji je u VIII veku kreirao proces destilacije i hemijsku aparaturu sličnu današnjoj. Arapski hemičari su, takođe, otkrili i prvi počeli da primenjuju destilaciju vodenom parom u 11. veku. Proces destilacije stigao je u srednjevekovnu Evropu u 12. veku putem latinskih prevoda arapskih tekstova. 1500. godine, Nemački alhemičar Hieronymus Braunschweig objavio je *Liber de atre destillandi* (Knjiga umetnosti destilacije), prvu knjigu u potpunosti posvećenu procesu destilacije, koja je zatim 1512. znatno proširena⁵.

Naučna otkrića i razvoj tehnologija doprineli su usavršavanju starih i razvoju novih metoda izolacije aktivnih supstanci iz biljnog materijala. Natkritično stanje fluida poznato je od kraja 19. veka, ali je primena natkritičnih fluida u svrhu ekstrakcije morala sačekati 20. vek i mogućnost izvođenja procesa na visokim pritiscima.

⁴ <http://medicina.unica.it>

⁵ <http://www.alchemywebsite.com/bookshop/mohs32.html>

1.2 Natkritična ekstrakcija

Natkritična ekstrakcija je postupak ekstrakcije fluidom koji se nalazi u natkritičnom stanju, što znači na temperaturi iznad svoje kritične temperature i pritisku iznad svog kritičnog pritiska. Ovaj način ekstrakcije je naročito efikasan za izolaciju supstanci srednjih molskih masa i relativno male polarnosti. Osnovna prednost natkritične ekstrakcije u odnosu na standardne vidove separacije je u tome što se ona izvodi na umerenim temperaturama, te se može primeniti za izdvajanje slabo isparljivih i termički nestabilnih jedinjenja. Takođe, primena natkritičnih fluida omogućava laku separaciju rastvorka od rastvarača, kao i relativno jednostavnu selektivnu ekstrakciju, jer se promenom njihove gustine mogu regulisati prinos i sastav ekstrakta koji se dobija. Zbog toga je ovaj način ekstrakcije od posebnog interesa za prehrambenu i farmaceutsku industriju, ali i za rafinerijske procese prerade nafte.

Ekstrakcija natkritičnim fluidima već dugo se proučava kao alternativa konvencionalnim procesima separacije. Natkritični fluidi rastvaraju neočekivano velike količine slabo polarnih jedinjenja, a rastvorljivost slabo isparljivih organskih jedinjenja u natkritičnim fluidima znatno je veća od one koja bi se mogla očekivati s obzirom na njihov napon pare.

Prva zapažanja o moći rastvaranja natkritičnih fluida objavljena su pre više od 100 godina (Hannay i Hogarth, 1879, Andrews, 1877, Buchner, 1906) kada je primećeno da metalni halogenidi postaju rastvorljivi u natkritičnom tetrahloreтанu i metanolu. Godine 1947. patentirana je deasfaltacija naftnih ulja primenom natkritične ekstrakcije (Messmore, 1947). Usledio je razvoj procesa natkritične ekstrakcije za uklanjanje lakših proizvoda iz ostatka komercijalne destilacije sirovog ulja, ekstrakcije lanolina iz masti i uklanjanje ozoceritnog voska iz njegovih ruda (Basta, 1984, Zhuze i sar., 1957a, 1957b, 1958a, 1958b, 1959, Zhuze, 1959, 1960). Proučavana je, takođe, mogućnost primene natkritične ekstrakcije za selektivno izdvajanje jedne organske komponente iz smeše (Todd i Elgin, 1955), kao i za frakcionisanje organskih smeša (Elgin i Weinstock, 1959).

Intenzivno proučavanje procesa natkritične ekstrakcije za primenu u industriji hrane počelo je sedamdesetih godina XX veka, i rezultovalo je brojnim patentima u oblasti natkritične ekstrakcije hmelja, kafe, čaja, duvana i začina (Roselius i sar., 1972a, 1972b, 1973, 1978, Vitzthum i Hubert, 1972, 1973, 1976, Vitzthum i sar., 1975, 1976, Zosel, 1971, 1972, 1974, 1975).

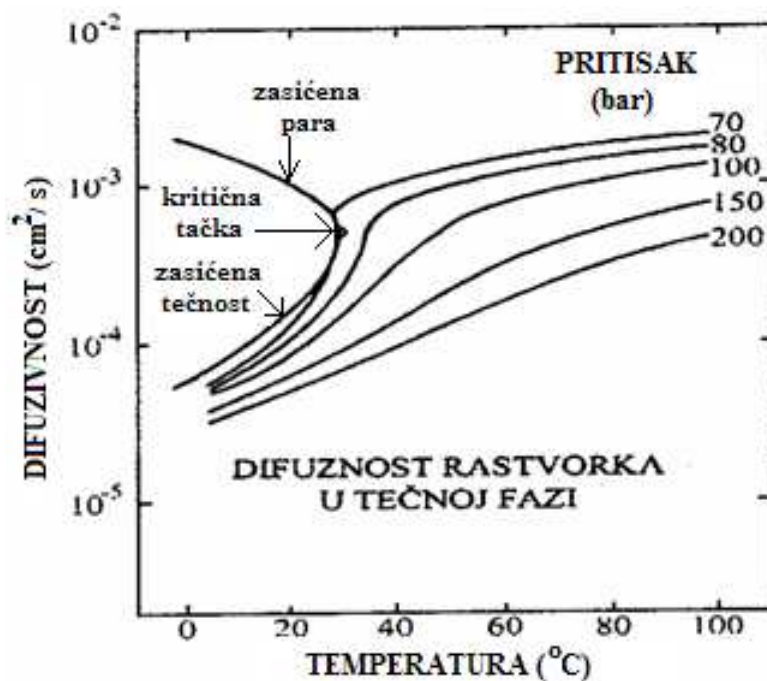
Danas se natkritična ekstrakcija ugljenik(IV)-oksidom primenjuje, ili razvija njena primena, u sledećim procesima: dobijanje začina (voće, vanila, hmelj), etarskih ulja (nana, kamilica, karanfilić, hmelj), oleorezina (crni biber, oraščić), prirodnih boja (karotin, hlorofil), biljnih ulja i masti (ulje soje, šljive, kajsije, repice, suncokreta), dobijanje ekstrakata za parfeme (jorgovan, limunova kora), dekofeinizacija (kafa, čaj, kakao), ekstrakcija nikotina iz duvana, odmašćivanje (čips), uklanjanje mirisa (masti, ulja), separacija iz reakcionih smeša ili razblaženih rastvora (etanol iz fermentacionih smeša), frakcionisanje (smeše glicerida kao što je riblje ulje, puterna mast, malo isparljiva ulja, korišćena mazivna ulja), regeneracija katalizatora i adsorbenata (aktivni ugalj), ekstrakcija zaostalog rastvarača iz proizvoda dobijenih konvencionalnom ekstrakcijom (heksan, etanol), ekstrakcija neproreagovanih monomera iz polimerizovanih proizvoda (PVC), re-ekstrakcija konvencijalnih ekstrakata da bi se dobio rafinisan ili frakcionisan proizvod, mlevenje osetljivih supstanci rastvaranjem u nadkritičnom ugljenik(IV)-oksidu, a zatim brza dekompresija (smanjenje pritiska) pri dobijanju ferocena i lecitina.

1.2.1 Osobine natkritičnih fluida

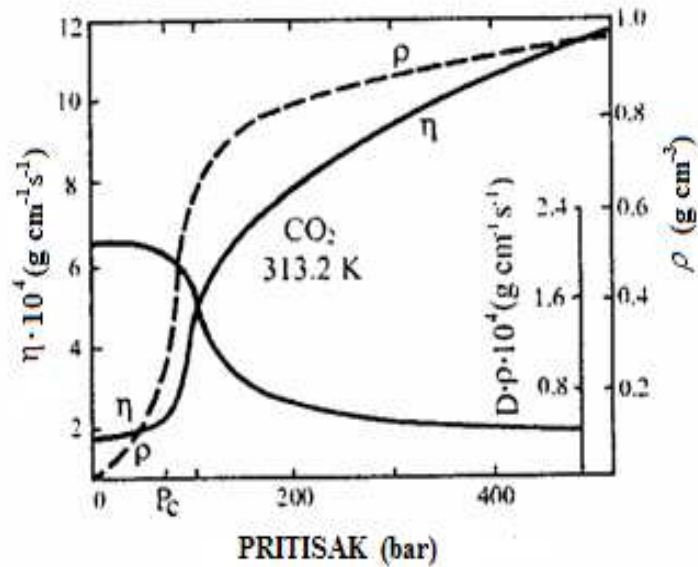
Vrednosti fizičkih parametara fluida u natkritičnom stanju nalaze se između vrednosti istih parametara gasova i tečnosti (tabela 1.1) (Rizvi i sar., 1986), tako da natkritični fluidi poseduju osobine i gasova i tečnosti. Relativno velike vrednosti gustine natkritičnih fluida pogoduju njihovoj moći rastvaranja, dok vrednosti viskoznosti i difuzivnosti ukazuju na mogućnost lakog prodiranja u biljni materijal. Karakteristično ponašanje vrednosti difuzivnosti i viskoznosti natkritičnih fluida sa promenom pritiska i temperature može se videti na slikama 1.1 i 1.2, na primeru ugljenik(IV)-oksida.

Tabela 1.1 Karakteristične vrednosti nekih fizičkih parametara fluida u različitim stanjima

| | Gustina (g/cm ³) | Difuzivnost (cm ² /s) | Viskoznost (g/cm s) |
|--|------------------------------|--|--|
| Gas P=101,3kPa T=15-30 ⁰ C | (0,6-2,0)x10 ⁻³ | 0,1-0,4 | (1,0-3,0)x10 ⁻⁴ |
| Natkritični CO₂ P=P _c , T=T _c P=4P _c , T=T _c | 0,2-0,5 0,4-0,9 | 0,7x10 ⁻³ 0,2x10 ⁻³ | (1,0-3,0)x10 ⁻⁴ (3,0-9,0)x10 ⁻⁴ |
| Tečnost P=101,3kPa, T=15-30 ⁰ C | 0,6-1,6 | (0,2-2,0)x10 ⁻⁵ | (0,2-3,0)x10 ⁻⁴ |

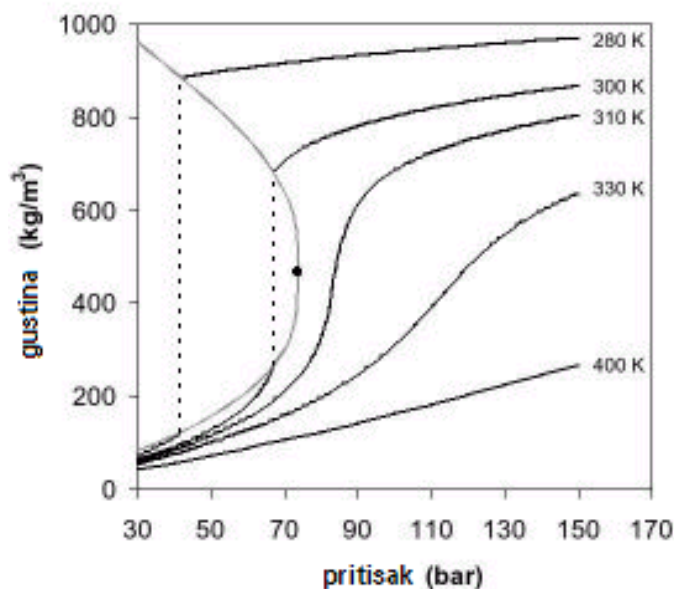


Slika 1.1 Promena difuzivnosti ugljenik(IV)-oksida sa pritiskom i temperaturom u natkritičnim uslovima.

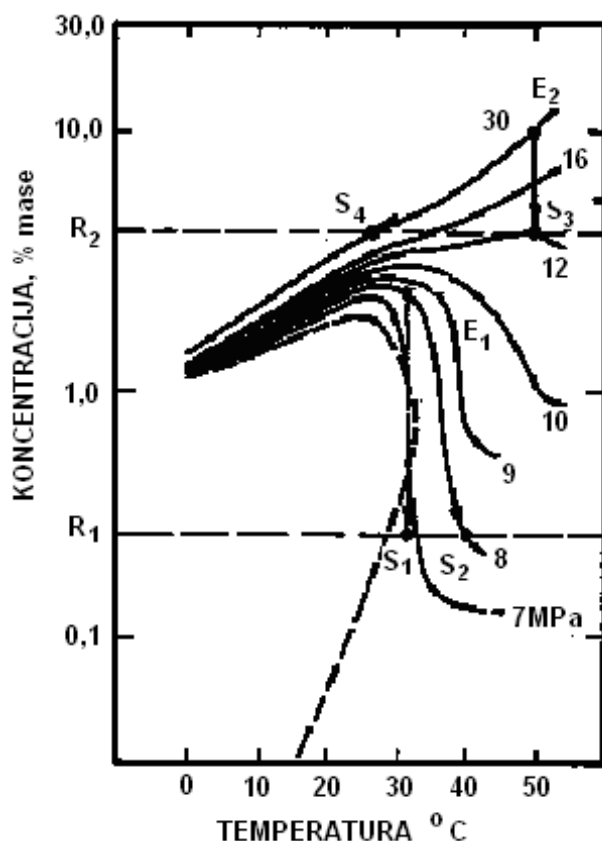


Slika 1.2 Fizičko-hemijske osobine (viskoznost, gustina, difuzivnost) natkritičnog ugljenik(IV)-oksida.

Bitno je istaći da se sposobnost rastvaranja natkritičnog fluida može kontrolisati malim promenama temperature i/ili pritiska (slika 1.3). U oblasti neposredno iznad kritične tačke, relativno male promene bilo pritiska ili temperature, dovode do značajnih promena gustine fluida, a samim tim i do drastičnih razlika u performansama koje fluid ispoljava u nekom procesu. Sa porastom temperature u ovoj oblasti, gustina rastvarača znatno opada, pa je realno očekivati i smanjenje rastvorljivosti rastvorka. Međutim, na visokim temperaturama, porast napona pare rastvorka ima veći uticaj na njegovu rastvorljivost (slika 1.4) od smanjenja gustine rastvarača, pa dolazi do porasta rastvorljivosti sa porastom temperature.



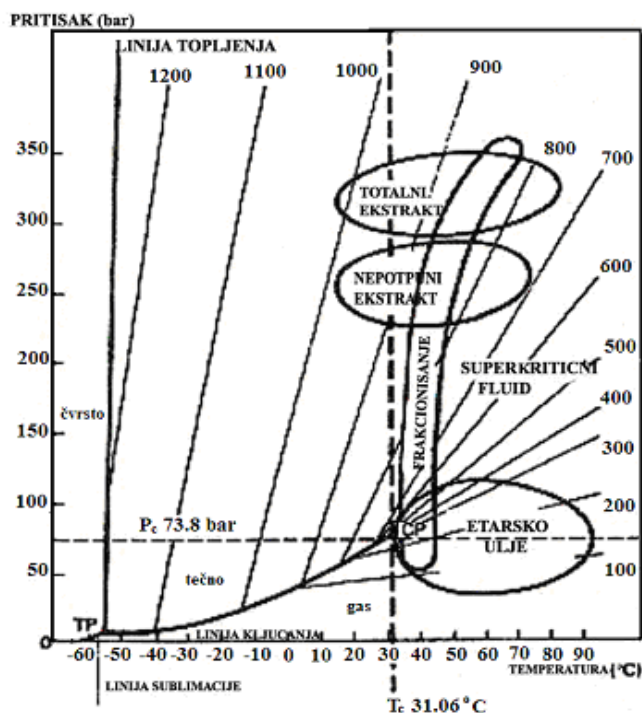
Slika 1.3 Gustina ugljenik(IV)-oksida kao funkcija pritiska i temperature



Slika 1.4 Rastvorljivost naftalina u natkritičnom ugljenik(IV)-oksidu.

Ugljenik(IV)-oksid se, do sada, pokazao kao najpogodniji rastvarač u procesima natkritične ekstrakcije. Na faznom dijagramu ugljenik(IV)-oksida (slika 1.5), može se uočiti da u oblasti iznad trojne tačke ($-56,6\text{ }^{\circ}\text{C}$ i $0,51\text{ MPa}$), u kojoj su čvrsta, tečna i gasovita faza u ravnoteži, i ispod kritične tačke ($31\text{ }^{\circ}\text{C}$ i $7,38\text{ MPa}$), ugljenik(IV)-oksid može postojati kao bezbojna tečnost. Iznad kritične tačke, ugljenik(IV)-oksid se nalazi u natkritičnom stanju, odnosno stanju ugušćenog gasa. Vrednosti kritičnih parametara ugljenik(IV)-oksida omogućavaju da se proces ekstrakcije izvodi na relativno niskim temperaturama, što može da bude od velikog značaja pri ekstrakciji termički nestabilnih supstanci. Takođe, ugljenik(IV)-oksid je lako dostupan, hemijski čist, nereaktivan i stabilan rastvarač, čiji zaostali tragovi u proizvodu nisu štetni za ljude i okolinu i nemaju negativnih uticaja na svojstva proizvoda, koja se mogu kontrolisati pogodnim izborom radnih uslova.

Natkritični ugljenik(IV)-oksid se pokazao kao odličan rastvarač za nepolarne supstance, dok je njegov afinitet prema polarnim substancama slab. Kod primene u praksi uobičajeno je korišćenje smeša ugljenik(IV)-oksida i drugih rastvarača (kosolvenata) u cilju poboljšanja njegove moći rastvaranja polarnih supstanci. Tečni kosolvent (npr. etanol) se, u malim količinama, dodaje natkritičnom ugljenik(IV)-oksidu i povećava njegovu moć rastvaranja, dok, sa druge strane, povećana moć rastvaranja ima za posledicu smanjenje selektivnosti ugljenik(IV)-oksida. Takođe, kosolventi su, po pravilu, tečni na atmosferskom pritisku, i u fazi separacije izdvajaju se zajedno sa željenim supstancama, tako da je potrebno izvesti dodatnu operaciju razdvajanja (Reverchon i De Marco, 2006).



Slika 1.5 Fazni dijagram ugljenik(IV)-oksida

Izbor procesnih parametara pri kojima će se izvršiti proces ekstrakcije, zavisi od toga šta je željeni proizvod (jedinjenje, grupa jedinjenja i sl.) i koje su njegove karakteristike. Temperatura na kojoj se izvodi proces trebalo bi da bude između 35 i 60 °C, tj. u blizini kritične, ali dovoljno niska da bi se izbegla degradacija termolabilnih komponenti. Takođe, povećanje temperature smanjuje gustinu, a samim tim i moć rastvaranja natkritičnog ugljenik(IV)-oksida. Uticaj pritiska na kome se izvodi proces može biti jako veliki, s obzirom na to da male promene pritiska dovode do značajnih promena u gustini. Opšte pravilo je da veći pritisak znači i veću gustinu, tj. moć rastvaranja, ali i manju selektivnost. U praksi, ugljenik(IV)-oksid se, kao natkritičan fluid, koristi na uslovima pri kojima se njegova gustina kreće u opsegu od 0,15 – 1,0 g/cm³, tj. na temperaturama između 40 i 50 °C i pritiscima između 9 i 15 MPa (Reverchon i De Marco, 2006).

Ostali bitni parametri za proces natkritične ekstrakcije su: protok ugljenik(IV)-oksida, veličina čestica biljnog materijala i vreme trajanja ekstrakcije. Pravilan izbor ovih parametara ima za cilj potpunu ekstrakciju željenih komponenti za što kraće vreme, i zavisi od termodinamičkih (rastvorljivost) i kinetičkih parametara koji definišu brzinu prenosa mase, pri čemu je bitno je poznavanje glavnog otpora prenosu mase. Ukoliko je kontrolisani stupanj procesa spoljni prenos mase ili ravnoteža faza, regulisanje parametara ovih fenomena postiže se pravilnim izborom protoka natkritičnog ugljenik(IV)-oksida. Ako je difuzija u poroznu strukturu biljnog materijala, odnosno difuzija kroz čvrst materijal, najsporiji stupanj (što je uglavnom slučaj), veličina čestica biljnog materijala ima ključnu ulogu. Po pravilu, manje čestice znače manji otpor difuziji, pošto rastvorak treba da pređe kraći put kroz česticu do mase fluida. Ipak, prilikom usitnivanja materijala treba biti obazriv, jer suviše male čestice mogu dovesti do kanalsanja toka fluida u ekstraktoru, pri čemu veliki deo fluida ostaje neiskorišćen, smanjuje se efikasnost procesa, a može doći i do isparavanja lakih komponenti u procesu sitnjenja (mlevenja) biljnog materijala. U praksi se najčešće koristi biljni materijal sa srednjim prečnikom između 0,25 i 2,0 mm (Reverchon i De Marco, 2006).

Navedeni, u praksi najviše primenjeni, procesni parametri koriste se prilikom

ekstrakcije etarskih ulja, pošto su na ovim uslovima sve komponente koje čine etarsko ulje dobro rastvorne u natkritičnom ugljenik(IV)-oksidu. Uz ekstrakciju etarskog ulja, u manjoj meri, odvija se i ekstrakcija kutikularnih voskova, parafinskih komponenti na površini čestica biljnog materijala. Da bi se ove komponente izdvojile iz ekstrakta, primenjuje se dvostepena separacija. Posle ekstrakcije na npr. 40 °C i 90 bar najpre se, u prvom separatoru, izvodi separacija na 0 °C i 90 bar pošto je rastvorljivost voskova u ugljenik(IV)-oksidu na ovim uslovima minimalna, a zatim se, u drugom separatoru, na 15 °C i 20 bar izdvaja preostali ugljenik(IV)-oksid, a ostaju samo komponente koje čine etarsko ulje. Naravno, nije moguće vršiti ekstrakciju direktno na 0 °C i 90 bar, jer se na ovim uslovima u ugljenik(IV)-oksidu rastvaraju i druge grupe jedinjenja (antioksidansi, boje i sl.), pa bi se kao proizvod dobila kompleksna smeša jedinjenja (Reverchon i De Marco, 2006).

Ekstrakcija natkritičnim ugljenik(IV)-oksidom koristi se i za dobijanje biljnih ulja (triacilglicerola). Tradicionalno, ona se dobijaju ekstrakcijom heksanom, ali ovaj proces, iako efikasan, ima veliki nedostatak u potrošnji velike količine energije za odvajanje heksana nakon procesa ekstrakcije. Proces natkritične ekstrakcije biljnih, sličan je procesu ekstrakcije etarskih ulja, ali se izvodi na višim pritiscima (većim od 280 bar) pošto je rastvorljivost triacilglicerola u natkritičnom ugljenik(IV)-oksidu na ovim uslovima velika (Reverchon i De Marco, 2006).

1.3 Matematičko modelovanje procesa NKE

Zajedno sa istraživanjima u oblasti NKE, razvijani su i matematički modeli za opisivanje ovih procesa. Prema pristupu procesu NKE, modeli mogu biti empirijski (Kandiah i Spiro, 1990; Ngyen i sar., 1991), zasnovani na analogiji prenosa toplote i prenosa mase (Bartle i sar., 1990; Reverchon i sar., 1993) ili na integraciji diferencijalnog materijalnog bilansa za ekstraktor (Reverchon, 1996; Sovova i sar., 1994; Roy i sar., 1996).

1.3.1 Empirijsko modelovanje

Empirijski modeli nastaju iz eksperimentalnih podataka i mogu biti korisni ukoliko podaci o mehanizmu prenosa mase i ravnoteži nisu dostupni. Njihov značaj je mali za procesne uslove koji prevazilaze okvire eksperimentalnih, jer ovi modeli praktično predstavljaju samo interpolaciju eksperimentalnih rezultata. Pri empirijskom modelovanju procesa NKE korišćene su dve vrste empirijskih formula: prva, Langmuir-ovog tipa:

$$Y = \frac{Y_{\infty} t}{B + t} \quad (1)$$

i druga, tipa kinetike prvog reda:

$$\frac{dq_{rs}}{dt} = -kq_{rs} \quad (2)$$

gde je: t - vreme,

Y - prinos,

k - kinetička konstanta,

B – konstanta i

q_{rs} - preostala količina ekstrakta u čestici biljnog materijala

1.3.2 Modelovanje zasnovano na analogiji sa prenosom toplote

U ovom slučaju, proces natkritične ekstrakcije se posmatra kroz fenomene prenosa toplote, pri čemu se svaka čestica biljnog materijala posmatra kao zagrejana sfera koja se hladi u medijumu uniformnog sastava. Pretpostavke su da je materija koja se ekstrahuje ravnomerno raspoređena u čestici i da se sve čestice u istom trenutku nalaze na istim uslovima ekstrakcije (Reverchon, 1997).

Primenom drugog Fikovog zakona difuzije, korišćenjem analogije između prenosa toplote i mase, i nakon Furijeovih transformacija može se definisati materijalni bilans za česticu biljnog materijala:

$$\frac{q}{q_0} = \left(\frac{6}{\pi^2} \right) \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n^2} \exp\left(-\frac{n^2 \pi^2 D t}{r^2} \right) \quad (3)$$

gde je: n - ceo broj,

r - prečnik sfere,

D - koeficijent difuzije u sferi,

t - vreme ekstrakcije,

q - preostala koncentracija rastvorka u sferi i

q_0 - početna koncentracija materije koja se ekstrahuje.

Koncept empirijskog i modelovanja zasnovanog na analogiji sa prenosom toplote napušten je relativno brzo, da bi se skoro u potpunosti prešlo na koncept rešavanja diferencijalnog masenog bilansa za ekstraktor. Kao glavni nedostatak modela po analogiji sa prenosom toplote navodi se pretpostavka o istim uslovima ekstrakcije kroz ceo sloj biljnog materijala.

1.3.3 Modelovanje zasnovano na integraciji diferencijalnog masenog bilansa

Ovo je, za sada, najšire primenjen oblik modelovanja procesa NKE iz biljnog materijala. Zasnovan je na postavljanju diferencijalnog masenog bilansa za deo ekstraktora i njegovoj integraciji za ceo ekstraktor. Osnovne pretpostavke modela zasnovanih na integraciji diferencijalnog masenog bilansa su konstantna gustina rastvarača i protok natkritičnog fluida kroz sloj čestica, zanemarljiva aksijalna disperzija, kao i aproksimacija kojom se etarsko ulje može okarakterisati osobinama jedne, izabrane pseudo-komponente (Žižović, 2010).

Sa ovim pretpostavkama moguće je napisati jednačine masenog bilansa za diferencijalni deo ekstraktora i čvrstu fazu:

$$uV \frac{\partial c}{\partial h} + \varepsilon V \frac{\partial c}{\partial t} + (1 - \varepsilon)V \frac{\partial q}{\partial t} = 0 \quad (4)$$

$$(1 - \varepsilon)V \frac{\partial q}{\partial t} = -A_p K(q - q^*) \quad (5)$$

gde je: ε - poroznost sloja,

V - zapremina ekstraktora,

c - koncentracija ekstrakta u fluidu,

q - koncentracija ekstrakta u čvrstoj fazi,

u – prividna brzina strujanja fluida,
 A_p – ukupna površina čestica,
 q - ravnotežna koncentracija na granici faza čvrsto-fluid,
 K – koeficijent prenosa mase kroz česticu,
 t – vreme i
 h – prostorna koordinata ekstraktora.

Maseni bilans čvrste faze može biti napisan i za jednu česticu sfernog oblika:

$$\frac{\partial q}{\partial t} = \frac{D_e}{r^2} \frac{\partial \left(r^2 \frac{\partial q}{\partial r} \right)}{\partial r} \quad (6)$$

gde je: D_e – unutrašnji efektivni koeficijent difuzije.

U ovom slučaju moguće je dobiti i profil koncentracija unutar čestica. Poznavajući početne i granične uslove, kao i uslove ravnoteže, jednačine (4) i (5) mogu biti rešene pogodnom numeričkom metodom.

Poslednjih godina je razvijeno više matematičkih modela za procese NKE kako etarskih, tako i biljnih ulja uopšte. Svi oni se zasnivaju na rešavanju diferencijalnog masenog bilansa za ekstraktor, a najveći broj modela kao nasporniji stepen ekstrakcionog procesa navodi difuziju u unutrašnjosti čestice. Bartle i sar. (1990) su uveli model za ekstrakciju 1,8-cineola iz lista ruzmarina, zasnovan na analogiji sa prenosom toplote. Po ovom modelu, sve čestice biljnog materijala se smatraju sferama i jednačine kojima se opisuje hlađenje "vrole kugle" koriste se da bi se opisao profil koncentracija unutar čestica tokom vremena. Sličan pristup su usvojili Reverchon i sar. (1993, 1994). Model koji su predložili Reverchon i sar. (1993), primenjen na NKE iz lista ruzmarina, bosiljka i majorana, uključivao je pretpostavku da je etarsko ulje smešteno u unutrašnjem delu lista, a da se voskovi nalaze na površini lista. Nakon mlevenja, čestice biljnog materijala se posmatraju kao sfere. Model opisuje prenos mase između jedne sferične i porozne čestice i natkritičnog rastvarača. Ekstrakcioni proces je opisan sledećim uzastopnim procesima: difuzija natkritičnog rastvarača kroz film oko čvrste čestice, prodiranje i difuzija kroz česticu, rastvaranje rastvorka u natkritičnom fluidu, difuzija rastvorka i rastvarača kroz česticu i zatim kroz film oko čestice do mase fluida. Reverchon (1996) je razvio model i za NKE etarskog ulja iz lista žalfije. Pretpostavljeno je da je etarsko ulje smešteno u vakuolama unutar ćelija, tako da je frakcija slobodno dostupnog ulja na površini čestica zanemarljiva. Shodno tome, koeficijent spoljnog prenosa mase je zanemaren. Goto i sar. (1993) su razvili model zasnovan na lokalnoj adsorpcionoj ravnoteži etarskog ulja na lipidima biljnog lista i primenili ga na NKE lista mente. Goodarznia i Eikani (1998) su razvili troparametarski model. Parametri su koeficijenti prenosa mase, aksijalne disperzije i difuzije unutar čestice. Poslednji koeficijent je parametar za „fitovanje“ modela, dok se prva dva predskazuju primenom eksperimentalnih korelacija. Model je primenjen na eksperimentalne podatke NKE bosiljka, ruzmarina i majorana (Reverchon i sar. 1993). Reis-Vasco i sar. (2000) su razvili dva modela za NKE etarskih ulja iz metvice (*mentha pulegium L.*). Autori su pretpostavili da se deo etarskog ulja nalazi u glandularnim trihomima na površini lista, a deo u unutrašnjoj strukturi lista. Model uzima u obzir desorpciju etarskog ulja lociranog blizu površine lista i otpor prenosu mase pri ekstrakciji ulja iz unutrašnje strukture lista. Drugi model je uključio i aksijalnu disperziju. Simulacije su izvršene za različite odnose količina ulja smeštenog u trihomima i u unutrašnjosti lista. Gaspar i sar. (2003a) su razvili model, koji je uključio pločastu geometriju biljnog materijala i lokaciju etarskog ulja u glandularnim trihomima. Međutim, samo ponašanje trihoma tokom ekstrakcije i prenos mase

iz konkretne sekrecione strukture nije uzeto u obzir. Gaspar i sar. (2003b) su uveli metod za razaranje trihoma brzom CO₂ dekompresijom kao vrstu predtretmana za NKE. Manjkavost ovog metoda je to što brze dekompresije, zbog svog uticaja na opremu i velike potrošnje energije, nisu omiljena operacija u industrijskim uslovima. Nedavno je Sovová (2005) uvela novi model za NKE prirodnih proizvoda, zasnovan takođe na konceptu nedirnutih i razorenih uljnih ćelija, sa dva ekstrakciona perioda. U toku prvog perioda brzina ekstrakcije je limitirana rastvorljivošću lako dostupnog rastvorka u nadkritičnom rastvaraču. U drugom periodu, ukupnu brzinu procesa određuje difuzija unutar čestice. Model daje detaljan prikaz prvog perioda za različite tipove fazne ravnoteže i različite protoke rastvarača. Broj parametara modela je od 4 do 7 u zavisnosti od složenosti procesa.

1.3.4 Matematički model Sovove

Najviše primenjivan model u literaturi za NKE iz biljnog materijala je predložila Sovova (Sovová, 1994). Univerzalnost modela Sovove je u njegovoj primenljivosti za NKE iz bilo kog biljnog materijala i na ekstrakciju kako lakših, tako i težih frakcija. Takođe, uz određene uslove, ovaj model pruža i analitička rešenja, što je svakako doprinelo njegovij širokoj upotrebi.

Model posmatra klipno proticanje natkritičnog rastvarača kroz fikisiran sloj mlevenog biljnog materijala. Maseni bilans za deo cevnog reaktora se može predstaviti sledećim jednačinama:

$$-\rho_s(1 - \varepsilon) \frac{\partial x}{\partial t} = J(x, y) \quad (7)$$

$$\rho \varepsilon \frac{\partial y}{\partial t} + \rho U \frac{\partial y}{\partial h} = J(x, y) \quad (8)$$

gde je: t - vreme ekstakcije ,

U - brzina strujanja ugljenik(IV)-oksida kroz sloj biljnog materijala ,

ε - poroznost biljnog sloja,

ρ - gustina natkritičnog fluida, rastvarača ,

ρ_s - gustina biljnog materijala ,

x - kg rastvorljivih supstanci po kg nerastvorljive čvrste faze,

y - kg rastvorljivih supstanci po kg rastvarača ,

h - aksijalna koordinata ekstraktora ,

J - brzina prenosa mase

Prvi član u bilansu za natkritičnu fazu (jednačina 8) je odraz nestacionarnosti procesa prenosa mase i može se zanemariti, pa je pojednostavljen set jednačina:

$$-\rho_s(1 - \varepsilon) \frac{\partial x}{\partial t} = J(x, y) \quad (9)$$

$$\rho U \frac{\partial y}{\partial h} = J(x, y)$$

Set jednačina (9) rešava se za granične uslove :

$$x(h, t=0) = x_0 \quad (10)$$

$$y(h=0, t) = 0 \quad (11)$$

Osnovna postavka modela je da je deo ćelija (hipotetičkih jedinica u kojima je sadržana rastvorljiva supstanca, tj. ulje) otvoren ili razoren procesom mlevenja. Na početku procesa ekstrakcije ukupna količina ulja u biljnom materijalu O , može se podeliti na lako dostupnu količinu ulja P , i količinu teže dostupnog ulja koja se nalazi unutar netaknutih ćelija, K :

$$O = P + K \quad (12)$$

Količina ulja na početku procesa ekstrakcije se može predstaviti kao:

$$x(t=0) = x_0 = \frac{O}{N} = x_p + x_k = \frac{P}{N} + \frac{K}{N} \quad (13)$$

gde je: N - masa nerastvorne čvrste biljne materije u natkritičnom fluidu.

Da bi se predstavila analitička rešenja sistema jednačina (9), potrebno je uvesti bezdimenzione promenljive r, Y, z, τ :

$$r = \frac{x}{x_k}, \quad Y = 1 - \frac{y}{y_r}, \quad z = \frac{k_f a_0}{U} h, \quad \tau = \frac{k_f a_0 \rho y_r}{(1-\epsilon)\rho_s x_k} t \quad (14)$$

gde je: k_f - koeficijent prenosa mase za rastvarač tj. natkritični ugljenik(IV)-oksid (m/s),
 a_0 - specifična površina biljnih čestica (m^{-1}),
 y_r - ravnotežna rastvorljivost ulja u ugljenik(IV)-oksidu (kg ulja/ kg CO_2),
 x_k - granična vrednost kg rastvorljivih supstanci po kg nerastvorljive čvrste faze.

Veličina x_k se može objasniti i na sledeći način: kada pri iscrpljivanju biljnog materijala lako dostupnim uljem, masa rastvorljivih supstanci po masi nerastvorljive čvrste faze opadne na vrednost x_k , menja se mehanizam prenosa mase, a jednačina za brzinu prenosa mase J ima oblik:

$$J(x > x_k, y) > J(x \leq x_k, y) \quad (15)$$

$$J(x > x_k, y) = k_f a_0 \rho (y_r - y) \quad (16)$$

$$J(x \leq x_k, y) = k_s a_0 \rho_s x \quad (17)$$

Jednačine (9) i granični uslovi (10) i (11), uvođenjem bezdimenzionih promenljivih, dobijaju novu formu:

$$\frac{\partial r}{\partial \tau} = \frac{\partial Y}{\partial z} = -J^*(r, Y) \quad (18)$$

$$r(z, \tau = 0) = r_0 \quad (19)$$

$$Y(z = 0, \tau) = 1 \quad (20)$$

$$\text{gde je: } J^*(r, Y) = J(x, y) / (k_f a_0 \rho y_r) \quad (21)$$

Lako dostupno ulje iz razorenih biljnih ćelija se prvo ekstrahuje, a zatim sledi sporija ekstrakcija ulja iz mlevenjem netaknutih ćelija. Proces ekstrakcije se može podeliti na tri perioda: brz period, prelazni period i spor period. U toku prvog - brzog perioda brzina ekstrakcije je limitirana rastvorljivošću lako dostupnog ulja. Na kraju ovog perioda čestice biljnog materijala na ulazu u reaktor su oslobođene lako dostupnim uljem i počinje ekstrakcija teže dostupnog ulja. Međutim, čestice na kraju pakovanog sloja su još uvek su bogate lako dostupnim uljem. Tada je ekstrakcija u tzv. "prelaznom periodu". Kada je celokupna količina dostupnog ulja iscrpljena iz pakovanog, biljnog sloja nastupa treći period ekstrakcije. U trećem, sporom periodu, ukupnu brzinu procesa određuje difuzija unutar čestice.

Udeo ekstrakta ukupne mase biljne sirovine koji se ekstrahuje tokom prvog, drugog i trećeg ekstrakcionog perioda je predstavljen kao:

$$e = \left\{ \begin{array}{ll} \left(x_k \frac{\tau}{Z} \right) [1 - \exp(-Z)] & \text{za } \tau < \tau_m \\ (x_k/Z) [\tau - \tau_m \exp(z_w - Z)] & \text{za } \tau_m \leq \tau < \tau_n \\ x_0 - \left(\frac{x_k}{kZ} \right) \ln\{1 + [\exp(r_0 kZ) - 1] \exp[k(\tau_m - \tau)] / r_0\} & \text{za } \tau \geq \tau_n \end{array} \right\} \quad (22)$$

$$\text{gde je: } Z = k_f a_0 H / U \quad (23)$$

$$k = k_s \rho_s x_k / (k_f \rho y_r) \quad (24)$$

$$\tau_m = r_0 - 1 \quad (25)$$

$$\tau_n = \tau_m + \frac{1}{k} \ln \frac{1 + \tau_m \exp(r_0 kZ)}{1 + \tau_m} \quad (26)$$

1.3.5 Matematičko modelovanje na nivou sekrecione strukture

Matematičko modelovanje procesa na nivou sekrecione strukture, tj. na mikro nivou, ima za cilj da objasni fenomene karakteristične za proces ekstrakcije iz određenog tipa sekrecione strukture uzevši pri tome u obzir njeno ponašanje tokom ekstrakcionog procesa, odnosno uticaj rastvarača i uslova ekstrakcije na biljno tkivo i sekrecione strukture. Ovakav pristup zahteva poznavanje fiziologije biljaka i primenu elektronske mikroskopije, radi detektovanja uticaja ekstrakcionog procesa i određivanja dimenzija sekrecionih struktura. Rezultat ovakvog posmatranja je razjašnjavanje fenomena na mikro nivou i iznalaženje optimalnog načina izvođenja procesa za svaki tip sekrecione strukture.

Maseni bilans za natkritičnu fazu u ekstraktoru, za izotermni i izobarski proces, može se napisati u obliku (Stamenic i sar., 2008):

$$\frac{\partial c^{sf}}{\partial t} = D_l \frac{\partial^2 c^{sf}}{\partial x^2} - u \frac{\partial c^{sf}}{\partial x} + ST \quad (27)$$

gde je: c^{sf} - koncentracija etarskog ulja u natkritičnoj fazi,

D_l - koeficijent aksijalne disperzije,

u - površinska brzina natkritičnog fluida i

ST - član izvora koji opisuje prenos mase etarskog ulja iz određenog tipa sekrecione strukture u natkritičnu fazu. Etarsko ulje predstavljeno je pseudo komponentom.

Odgovarajući početni i granični uslovi su:

$$t = 0, \quad 0 \leq x \leq L, \quad c^{sf} = 0 \quad (28)$$

$$t > 0, \quad x = 0, \quad c^{sf} = 0 \quad (29)$$

$$t > 0, \quad x = L, \quad \frac{\partial c^{sf}}{\partial x} = 0. \quad (30)$$

Član izvora, ST , zavisi od lokacije etarskog ulja unutar biljnog materijala, odnosno od njegove sekretorne strukture. Iscrpna istraživanja u skorijoj prošlosti rezultovala su saznanjima o postojanju sekretornih struktura koje su karakteristika određene familije biljaka, a čiji je proizvod etarsko ulje. Identifikovane sekretorne strukture su glandularni trihomi, sekretorne cevčice, sekretorne ćelije i sekretorne šupljine.

1.3.5.1 Opšti parametri modela i korelacije

U ovom delu poglavlja će biti prikazani načini izračunavanja parametara modela koji ne zavise od tipa sekrecione strukture, kao što su: rastvorljivost NK CO₂ u etarskom ulju, rastvorljivost etarskog ulja u NK CO₂, koeficijent prenosa mase u filmu NK CO₂ oko uljne faze, binarni koeficijent difuzije za sistem etarsko ulje/ NK CO₂, viskozitet NK CO₂ i koeficijent aksijalne disperzije u natkritičnoj fazi.

Rastvorljivost NK CO₂ u etarskom ulju se računa na osnovu empirijske korelacije (Gaspar i sar., 2003b):

$$c_{CO_2}^{oil} = k_1 P^6 + k_2 P^5 + k_3 P^4 + k_4 P^3 + k_5 P^2 + k_6 P \quad (31)$$

gde su konstante k_1 - k_6 empirijski koeficijenti. Na osnovu ove rastvorljivosti može se izračunati vrednost koncentracije ulja u uljnoj fazi zasićenoj sa CO₂ (c_{sat}).

Rastvorljivost etarskog ulja u NK CO₂ fazi (c^*) se procenjuje na osnovu literaturnih podataka o rastvorljivosti pseudo-komponenti u NK CO₂ (Reverchon, 1992; Reverchon i Senatore, 1992; Reverchon i sar., 1994; Kim i Hong, 1999). Koeficijent prenosa mase (k) u filmu NK CO₂ oko uljne faze procenjuje se na osnovu empirijske korelacije (Tan i sar., 1988):

$$Sh = 0,38 Re^{0,83} Sc^{1/3} \quad (32)$$

$$\text{gde je: } Re = \frac{\rho d_p u}{\mu} \quad (33)$$

$$Sc = \frac{\mu}{\rho D_{12}} \quad (34)$$

i

$$Sh = \frac{kd_p}{D_{12}} \quad (35)$$

Binarni koeficijent difuzije za sistem etarsko ulje/NK CO₂ (D_{12}) računa se prema sledećoj jednačini (Catchpole i King, 1994):

$$D_{12} = 5,152D_c T_r (\rho_r^{-2/3} - 0,4510)R / X \quad 1 < \rho_r < 2,5 \quad (36)$$

i

$$X = (1 + (V_{c2}/V_{c1})^{1/3})^2 / (1 + M_1/M_2)^{1/2} \quad (37)$$

$$R = 1,0 \pm 0,1 \quad X < 2 \quad (38)$$

$$R = X^{0,17} \pm 0,1 \quad 2 < X < 10 \quad (39)$$

gde su: D_c – kritična difuzivnost za CO₂,

T_r - redukovana temperatura,

ρ_r - redukovana gustina za CO₂,

V_{c1} i V_{c2} - kritične molarne zapremine za CO₂ i ulje respektivno ;

M_1 i M_2 – molarne zapremine za CO₂ i ulje respektivno.

Viskozitet NK CO₂ je procenjen na osnovu empirijske korelacije (Jossi i sar., 1962):

$$\left[(\mu - \mu^*) \xi^* + 10^{-4} \right]^{1/4} = 0,10230 + 0,023364\rho + 0,058533\rho^2 - 0,040758\rho^3 + 0,0093324\rho^4 \quad (40)$$

i

$$\mu^* \xi^* = 34,0 \times 10^{-5} T_r^{0,94} \quad \text{za} \quad T_r \leq 1,50 \quad (41)$$

$$\mu^* \xi^* = 17,78 \times 10^{-5} (4,58 T_r - 1,67)^{5/8} \quad \text{za} \quad T_r > 1,50 \quad (42)$$

gde je: μ^* - viskoznost NKCO₂ na normalnim pritiscima (0,1-5 bar);

ξ^* - konstanta čija je brojna vrednost 0,0224 za CO₂.

Koeficijent aksijalne disperzije u natkritičnoj fazi određuje se na osnovu sledeće korelacije (Tan i Liou, 1989):

$$Pe = 1,634 Re^{0,265} Sc^{-0,919} \quad (43)$$

i

$$P_e = \frac{ud_p}{D_l} \quad (44)$$

Model na nivou sekrecione strukture uspešno je primenjen prilikom simulacije procesa NKE iz velikog broja biljaka različitih familija (Stamenić, 2006, Stamenic i sar., 2008, Zizovic i sar., 2005b, 2006, 2007a, 2007b, Mišić i sar., 2008).

1.3.5.2 NKE iz glandularnih trihoma

Pri definisanju matematičkog modela uvedene su sledeće pretpostavke (Zizovic i sar., 2005a):

- a) Proces je izoterman i izobaran i osobine natkritičnog fluida su konstantne.
- b) Protok natkritičnog fluida kroz ekstraktor je konstantan.
- c) U ekstraktoru postoji aksijalno mešanje natkritičnog fluida.
- d) Etarsko ulje je predstavljeno pseudo komponentom.
- e) Trihomi su sferičnog oblika. Srednji prečnik je određen SEM analizom i iznosi 50 μm .
- f) Deo trihoma (Φ) je razoren mlevenjem i ulje ove frakcije je lako dostupno za NK CO_2 . Difuzija kroz film oko etarskog ulja kontroliše proces ekstrakcije. Uljna faza svakog trihoma razorene opne zadržava sferičan oblik i zasićena je sa CO_2 . Tokom procesa ekstrakcije količina ulja u razorenom trihomu se smanjuje, odnosno smanjuje se zapremina uljne sfere, što je funkcija vremena i položaja u ekstraktoru.
- g) Koncentracija etarskog ulja u uljnoj sferi razorenog trihoma je konstantna tokom ekstrakcije i jednaka je koncentraciji uljne faze zasićene sa CO_2 .
- h) Deo trihoma ($1-\Phi$) koji nije razoren mlevenjem izložen je NK CO_2 koji prodire kroz membranu i rastvara se u ulju. Ovo rastvaranje CO_2 u ulju unutar trihoma dovodi do povećanja zapremine uljne faze i istežanja membrane trihoma. Difuzija CO_2 kroz membranu kontroliše proces rastvaranja. Membrana se smatra polu-propusnom i tokom ovog procesa kroz nju nema ekstrakcije ulja iz trihoma ka masi natkritičnog fluida.
- i) Nakon što je postignuta ravnoteža između NK CO_2 i CO_2 rastvorenog u trihomima netaknutim procesom mlevenja, deo ovih trihoma ($1-\Phi$) ϕ puca zbog istežanja membrane i njihov sadržaj ulja postaje lako dostupan za NK CO_2 . Difuzija u filmu oko uljne faze kontroliše proces ekstrakcije koji sledi.
- j) Proces pucanja trihoma usled istežanja membrane je istovremen za celu frakciju trihoma koji će podleći razaranju bez obzira na njihovu poziciju u ekstraktoru.
- k) Preostali deo trihoma ($1-\Phi$)($1-\phi$) ostaje netaknut do kraja procesa ekstrakcije, ali usled istežanja membrana postaje propusna i spor proces ekstrakcije iz netaknutih trihoma počinje. Difuzija ulja kroz membranu kontroliše ovaj proces. Proces je spor i zapremina trihoma ostaje ista do kraja procesa.

Prema glavnim pretpostavkama modela, sledeće jednačine mogu biti napisane za član izvora ST :

$$ST = N\phi ak(c^* - c^{sf}) \quad \text{za } t \leq t_d \quad (45)$$

$$ST = N\phi ak(c^* - c^{sf}) + N(1-\phi)ak(c^* - c^{sf}) + N(1-\phi)(1-\phi)a_{nd} \frac{3}{R_{nd}} D_m (c - c^{sf}) \quad \text{za } t > t_d \quad (46)$$

gde je: t_d - vreme kada dolazi do pucanja trihoma izazvanog rastvaranjem NK CO_2 u uljnoj fazi i istežanjem membrane,

N - ukupan broj trihoma,

D_m - difuzivnost ulja u nenapukloj, istegnutoj membrane trihoma,

k - koeficijent prenosa mase,
 c^* - ravnotežna koncentracija etarskog ulja u NK CO₂ na međufaznoj površini napukli trihom-natkritični fluid,
 c - koncentracija etarskog ulja u nerazorenom trihomu,
 R_{nd} - prečnik nerazorenog trihoma u kojem se nalazi etarsko ulje zasićeno sa CO₂ jednak prečniku uljne sfere u trenutku pucanja trihoma,
 a_{nd} - specifična površina netaknutih trihoma u kojima je ulje zasićeno sa CO₂ data po zapremini natkritičnog fluida (konstantna tokom ekstrakcije) i može se izračunati iz:

$$a_{nd} = \frac{4\pi R_{nd}^2}{V\mathcal{E}} \quad (47)$$

Specifična površina razorenih trihoma po zapremini natkritičnog fluida se može definisati kao:

$$a = \frac{4\pi R^2}{V\mathcal{E}} \quad (48)$$

gde je: R - prečnik uljne sfere razorenog trihoma, koji je funkcija vremena i položaja u ekstraktoru.

Pošto ulje razorenog trihoma postaje lako dostupno za NK CO₂, glavni otpor ekstrakcionom procesu je difuzija kroz film koji okružuje uljnu sferu tako da se smanjenje zapremine uljne sfere razorenog trihoma se može definisati sledećom jednačinom:

$$\frac{d(c_{sat} V_t)}{dt} = 4\pi R^2 k (c^* - c^{sf}) \quad (49)$$

gde je c_{sat} - koncentracija etarskog ulja u razorenom trihomu koja je konstantna tokom ekstrakcije i jednaka koncentraciji uljne faze zasićene sa CO₂,
 V_t - zapremina uljne sfere koja je data jednačinom:

$$V_t = \frac{4}{3}\pi R^3 \quad (50)$$

Prema jednačinama (49) i (50), R se može dobiti iz:

$$-\frac{dR}{dt} = \frac{k}{c_{sat}} (c^* - c^{sf}) \quad (51)$$

sa početnim uslovom $R = R_{nd}$ u trenutku pucanja trihoma i početka ekstrakcije ($t = t_d$).

Nakon što ulje u trihomima koji ostaju celi do kraja procesa NKE postane zasićeno sa CO₂, počinje spor proces difuzije ulja sa natkritičnim rastvaračem kroz istegnutu membranu ka masi fluida. Difuzija kroz membranu kontroliše proces ekstrakcije iz netaknutih trihoma, a promena koncentracije ulja u netaknutim trihomima može se izračunati iz masenog bilansa za trihom pod pretpostavkom da je protok kroz nerazorenu membranu konstantan,

$$-\frac{dN}{dt} = 4\pi r^2 D_m \frac{dc}{dr} = \text{const} \quad (52)$$

gde je: N - broj molova.

1.3.5.3 NKE iz sekretornih kanala

Pretpostavke usvojene prilikom postavljanja jednačina matematičkog modela za opis procesa natkritične ekstrakcije iz sekretornih kanala su sledeće:

- a) Proces je izoterman i izobaran i osobine natkritičnog fluida su konstantne.
- b) Protok natkritičnog fluida kroz ekstraktor je konstantan.
- c) U ekstraktoru postoji aksijalno mešanje natkritičnog fluida.
- d) Etarsko ulje je predstavljeno pseudo komponentom.
- e) Prosečan prečnik sekrecione cevčice je usvojen na osnovu SEM analiza biljnog tkiva. Dužina sekrecione cevčice jednaka je srednjem prečniku čestice.
- f) Cevčice su procesom mlevenja/sečenja otvorene na oba kraja i natkritični ugljenik(IV)-oksid se rastvara u ulju što prouzrokuje povećanje zapremine ulja, izlivanje iz cevčice i kvašenje čestica.
- g) Sve čestice su sferične i jednako nakvašene, a u slučaju sečenog biljnog materijala koristi se ekvivalentni prečnik.
- h) Prodiranje natkritičnog ugljenik(IV)-oksida u sekrecionu cevčicu i njegovo rastvaranje u uljnoj fazi unutar nje su brzi procesi koji se dešavaju tokom postizanja radnog pritiska, a pre početka procesa NKE.
- i) Najpre se odvija NKE ulja koje je nakvasilo čestice i formiralo sloj oko njih, pri čemu difuzija kroz film NK CO₂ oko uljne faze određuje brzinu ekstrakcionog procesa.
- j) Nakon što je cela količina ulja koje je okruživalo čestice ekstrahovana, počinje proces NKE ulja is sekrecionih cevčica. Tokom vremena, usled ekstrakcije, cevčice se prazne i front ulja se pomera od početka cevčice ka njenoj sredini, pri čemu je prisutna difuzija ulja kroz natkritičnu fazu unutar same cevčice. Difuzija kroz film natkritičnog fluida oko čestice je, takođe, prisutna.
- k) Difuzija kroz cevčicu nije ometena veličinom njenog prečnika i predstavljena je molekulskom difuzivnošću.

Prema osnovnim pretpostavkama modela može se napisati sledeći izraz za član izvora i prenosa (ST) za sekrecione cevčice:

$$ST = a_w k (c^* - c^{sf}) \quad \text{za } t \leq t_w \quad (53),$$

$$ST = a_d k (c^e - c^{sf}) \quad \text{za } t > t_w \quad (54)$$

gde je: t_w - vreme kada je ekstrahovano svo ulje koje je kvasilo čestice nakon čega počinje proces ekstrakcije iz samih čestica;

k - koeficijent prenosa mase kroz film NK CO₂ koji okružuje čestice.

c^* - ravnotežna koncentracija etarskog ulja u NK CO₂ na graničnoj površini natkritični fluid-etarsko ulje;

c^e - koncentracija etarskog ulja u natkritičnoj fazi na kraju cevčice;

$a_w = \frac{3(1-\varepsilon)}{R_w \varepsilon}$ - specifična površina nakvašenih čestica u odnosu na zapreminu

natkritičnog fluida, zavisna od vremena, položaja u ekstraktoru i količine ulja koje okružuje čestice;

$a_d = \frac{2N(d_d/2)^2 \pi}{V_E \varepsilon}$ - specifična površina za proces NKE iz sekrecionih cevčica u

odnosu na zapreminu natkritičnog fluida

N - broj sekrecionih cevčica,

d_d - prečnik sekrecionih cevčica,

ε - poroznost sloja,

V_E - zapremina ekstraktora.

R_w - poluprečnik nakvašene čestice koji je funkcija vremena, položaja u ekstraktoru i količine ulja koja se na početku procesa izlila iz cevčica i nakvasila čestice.

Smanjenje zapremine nakvašene cevčice usled NKE iz filma koji je okružuje može se prikazati sledećom jednačinom:

$$-\frac{d(c_{sat} V_w)}{dt} = 4\pi R_w^2 k(c^* - c^{sf}) \quad (55)$$

gde je: c_{sat} - koncentracija ulja u uljnoj fazi zasićenoj sa CO_2 koja okružuje česticu,

$$V_w = \frac{4}{3} \pi R_w^3 - \text{zapremina nakvašene čestice:} \quad (56)$$

Prema jednačinama (18) i (19), za svaki prostorni i vremenski inkrement, R_w se može izračunati iz:

$$-\frac{dR_w}{dt} = \frac{k}{c_{sat}} (c^* - c^{sf}) \quad (57)$$

Koncentracija etarskog ulja u NK CO_2 na kraju cevčice može se izračunati na osnovu jednakosti flukseva za svaki vremenski i prostorni inkrement:

$$-D_{12} \frac{dc^d}{dz} = k(c^e - c^{sf}) \quad (58)$$

gde je: D_{12} - binarni koeficijent difuzije etarskog ulja u NK CO_2 ,

c^d - koncentracija ulja u SC CO_2 unutar cevčica,

z - aksijalna koordinata sekrecione cevčice pri čemu važi $c^d(z=0) = c^e$.

Početni uslov jednačine (21) za svaki prostorni inkrement je:

$$c^e = c^* \quad (59)$$

pri $t = t_w$, kada počinje ekstrakcija iz sekrecionih cevčica i njihovo pražnjenje.

Ukupan broj sekrecionih cevčica (N) računa se na osnovu količine etarskog ulja u biljnom materijalu i prosečne zapremine jedne sekrecione cevčice. Zapremina uljne faze iz sekrecione cevčice zasićene sa CO_2 i količina izlivenog ulja proračunate su na osnovu Peng-Robinsonove jednačine stanja [66]. Poroznost sloja je procenjena na osnovu njene zavisnosti od prečnika i oblika čestice [67]. Pri matematičkom modelovanju procesa NKE sečenog biljnog materijala za prečnik čestice usvojena je vrednost ekvivalentnog prečnika:

$$d_e = \left(\frac{6V}{\pi} \right)^{1/3} \quad (60)$$

gde je V - srednja vrednost zapremine čestice.

1.3.5.4 NKE iz sekretornih ćelija i šupljina

1) Strukture čiji je prečnik višestruko manji od prečnika čestice biljnog materijala:

Pretpostavke usvojene prilikom postavljanja jednačina matematičkog modela za opis procesa natkritične ekstrakcije sekretornih ćelija i šupljina su sledeće:

- a) Proces je izoterman i izobaran i osobine natkritičnog fluida su konstantne.
- b) Protok natkritičnog fluida kroz ekstraktor je konstantan.
- c) U ekstraktoru postoji aksijalno mešanje natkritičnog fluida.
- d) Etarsko ulje je predstavljeno pseudo komponentom.
- e) Frakcija sekrecionih struktura razorenih mlevenjem (ξ) jednaka je odnosu srednjeg prečnika sekrecione strukture i srednjeg prečnika čestice i jednaka je verovatnoći da će sekreciona zapremina unutar zapremine čestice biti dotaknuta mlevenjem kao trodimenzionim procesom.
- f) Uljna faza svake razorene sekrecione strukture posmatra se kao sfera sa ravnotežnom količinom CO_2 rastvorenom u sebi. Tokom ekstrakcionog procesa, količina ulja u razorenim strukturama se smanjuje (zapremina sfera se smanjuje) i funkcija je vremena i pozicije u ekstraktoru.
- g) Ekstrakcije ulja iz razorenih i nerazorenih struktura su paralelni procesi.

Prema navedenim postavkama modela može se napisati sledeći izraz za član izvora i prenosa (ST):

$$ST = a_R N \xi k (c^* - c^{sf}) + N(1 - \xi) a_c \frac{D_m}{\delta} (c - c^{sf}) \quad (61)$$

gde je: k - koeficijent prenosa mase u filmu NK CO_2 oko čestice;

c^* - ravnotežna koncentracija etarskog ulja u NK CO_2 na graničnoj površini natkritični fluid-etarsko ulje;

c - koncentracija ulja u netaknutoj sekrecionoj strukturi;

$a_R = \frac{d_R^2 \pi}{V_E \mathcal{E}}$ - specifična površina uljne sfere u odnosu na zapreminu NK CO_2 , zavisna

od vremena i položaja u ekstraktoru;

$$a_c = \frac{d_p^2 \pi}{V_E \varepsilon} - \text{specifična površina sekrecione strukture u odnosu na zapreminu NK}$$

CO₂;

d_R – prečnik sekrecione strukture, zavisano od vremena i položaja u ekstraktoru;

δ - razlika između srednjeg poluprečnika čestice i srednjeg poluprečnika netaknute sekrecione strukture;

D_m - srednja vrednost difuzivnosti ulja u biljnom materijalu;

N - ukupan broj sekrecionih struktura.

Optimizacioni parameter modela je D_m .

2) Strukture čiji je prečnik približno jednak prečniku čestice biljnog materijala:

Pretpostavke usvojene prilikom postavljanja jednačina matematičkog modela za opis procesa natkritične ekstrakcije iz sekretornih ćelija i šupljina su sledeće:

- Proces je izoterman i izobaran i osobine natkritičnog fluida su konstantne.
- Protok natkritičnog fluida kroz ekstraktor je konstantan.
- U ekstraktoru postoji aksijalno mešanje natkritičnog fluida.
- Etarsko ulje je predstavljeno pseudo komponentom.
- Skoro sve sekrecione strukture su razorene tokom pretretmana mlevenjem, a sferične čestice su jednako okvašene. Debljina uljnog filma je ista oko svake čestice na početku procesa.
- Fracija manjih sekretornih struktura (ξ) ostaje netaknuta procesom mlevenja. Ova fracija bi, prema SEM mikrogramima, trebalo da sadrži manje od 10 % ulja.
- Nakon što je ekstrahovano ulje koje okružuje čestice, započinje spori proces ekstrakcije iz manjih mlevenjem nenarušenih sekrecionih struktura.

Na osnovu navedenih postavki, mogu se napisati sledeće jednačine za član ST :

$$ST = a_w k (c^* - c^{sf}) \quad \text{za } t \leq t_w \quad (62)$$

$$ST = M a_c \frac{\bar{D}_m}{\delta} (c - c^{sf}) \quad \text{za } t > t_w \quad (63)$$

gde je: a_w – specifična površina nakvašenih čestica u odnosu na zapreminu NK CO₂ koja zavisi od vremena, položaja u ekstraktoru i količine ulja koje je nakvasilo čestice na početku procesa;

k – koeficijent prenosa mase u filmu NK CO₂ oko čestice;

c^* - ravnotežna koncentracija etarskog ulja u NK CO₂ na međufaznoj površini;

M – broj manjih sekrecionih struktura koje su ostale netaknute

\bar{D}_m - srednja vrednost koeficijenta difuzije u biljnom materijalu;

δ – razlika između srednjeg poluprečnika čestice i srednjeg poluprečnika netaknute sekrecione strukture;

a_c – specifična površina sekrecione strukture u odnosu na zapreminu NK CO₂;

c – koncentracija ulja u netaknutoj sekrecionoj strukturi.

Optimizacioni parametri modela su ξ i \bar{D}_m

1.4 Naučni ciljevi

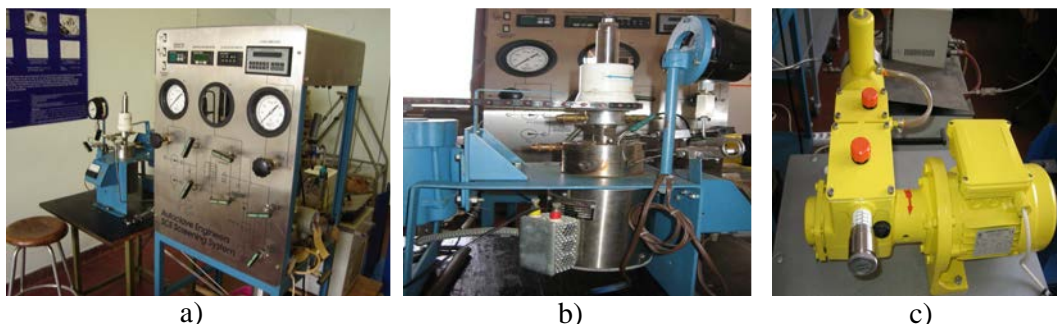
Naučni ciljevi ovog rada su:

1. Ispitivanje uticaja natkritičnog ugljenik (IV) oksida na biljna tkiva – ispitivanje bubrenja usitnjenog biljnog materijala, kao i industrijskih granulata.
2. Razvoj matematičkih modela koji opisuju procese NKE, koji uključuju uticaj natkritičnog ugljenik (IV) oksida na biljna tkiva.
3. Optimizacija procesa NKE u odnosu na potrošnju natkritičnog fluida.

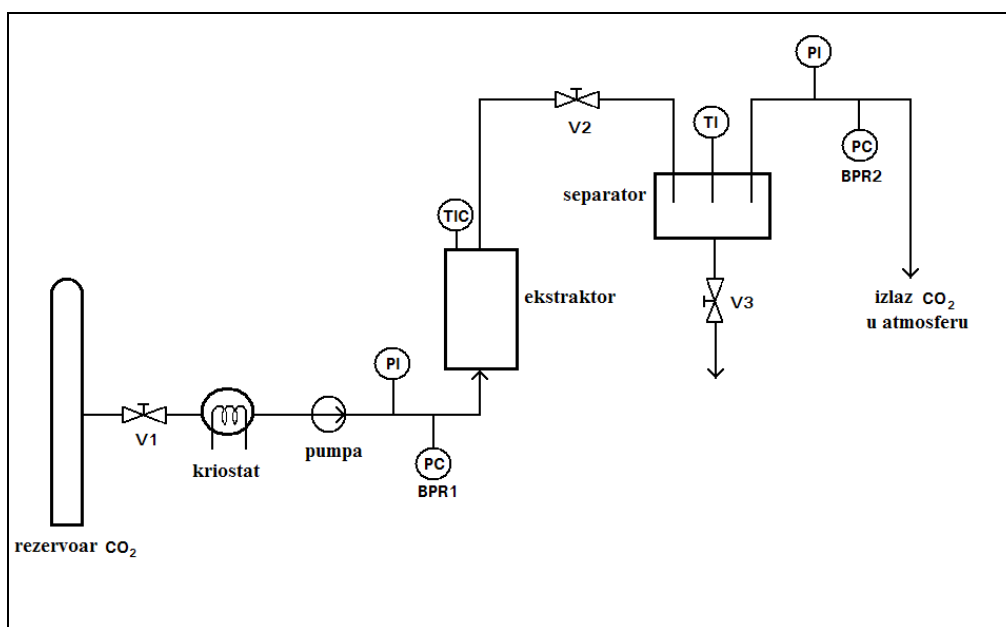
Eksperimentalno postrojenje

2.1 Opis postrojenja za NKE

Eksperimentalna ispitivanja kinetike procesa NKE iz biljnog materijala izvršeni su na laboratorijskom postrojenju *Autoclave Engineers Screening System* koje je prikazano na slici 2.1. Šema ovog postrojenja prokazana je na slici 2.2



Slika 2.1 Laboratorijsko postrojenje Autoclave Engineers SCE Screening System:
a) postrojenje, b) ekstraktor i c) pumpa



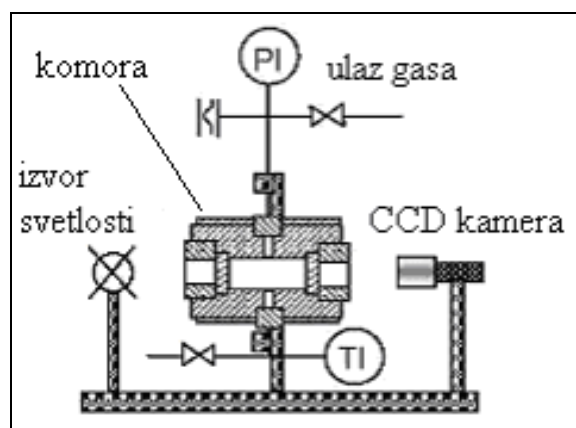
Slika 2.2 Šema laboratorijskog postrojenja za NKE - Autoclave Engineers Screening System

Ovaj sistem predviđen je za laboratorijska ispitivanja sa šaržama biljnog materijala uz korišćenje ugljenik(IV)-oksida kao natkritičnog medijuma pri najvećem dozvoljenom radnom pritisku od 41.3 MPa na 511 K. Tečni ugljenik(IV)-oksid, nakon isticanja iz boce sa sifonom, prolazi kroz kriostat, kako bi se sprečilo isparavanje pre ulaza u pumpu visokog pritiska koja je predviđena za rad sa tečnostima. Maksimalni izlazni pritisak pumpe je 41,3 MPa, a opseg protoka je od 38 do 380 ml/hr. Ugljenik(IV)-oksid zatim prolazi kroz ekstraktor radne zapremine 150 ml sa biljnim materijalom i u kome se odvija proces NKE na željenim uslovima pritiska i temperature. Ekstraktor je opremljen sa dva grejača radi održavanja neophodne temperature. Nakon toga, ugljenik(IV)-oksid obogaćen ekstraktom prolazi kroz separator zapremine 500 ml u kome se, promenom pritiska, odvaja rastvarač od rastvorka. Pritisci u ekstraktoru i separatoru regulišu se pomoću dva povratna regulatora pritiska (BPR). Uzorci ekstrakta mogu se uzeti otvaranjem ventila na dnu separatora. Za indikaciju protoka

ugljenik(IV)-oksida kroz sistem predviđen je merač protoka, a protok se može podešavati *micro-metering* ventilom.

2.2 Bubrenje biljnog materijala

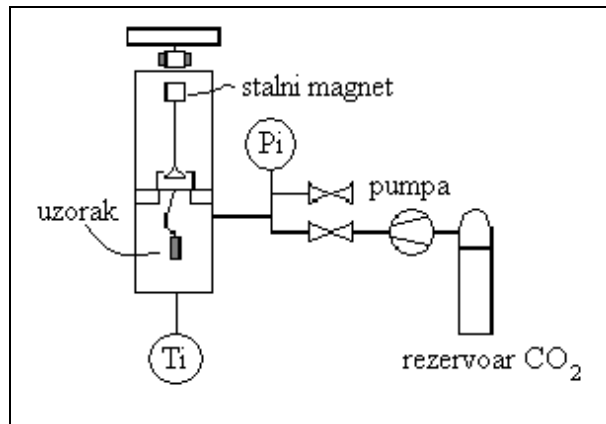
Uticaj natkritičnog ugljenik(IV)-oksida na biljni materijal ispitivan je pomoću kamere u *Eurotechnica* komori za procese pod visokim pritiscima. Maksimalni pritisak koji se može primeniti na ovoj aparaturi je 35 MPa na temperaturi od 473 K. Šematski prikaz aparature dat je na slici 2.3. Uzorak biljnog materijala postavlja se unutar komore u koju se, nakon zatvaranja, ispušta gas do postizanja željenog pritiska, dok se temperatura održava preko postojećeg grejača. Ponašanje uzorka prati se pomoću CCD kamere, a obrada rezultata vrši se na PC računaru koji je povezan sa kamerom.



Slika 2.3 Šematski prikaz komore za procese pod visokim pritiscima

2.3 Sorpcija i desorpcija

Kvantifikovanje uticaja ugljenik(IV)-oksida na biljni materijal izvršeno je pomoću *Eurotechnica* gravimetrijskog uređeja u sklopu komore za procese pod visokim pritiscima. Maksimalni pritisak na ovoj aparaturi je 35 MPa na temperaturi od 393 K. Aparatura je šematski prikazana na slici 2.4. Uzorak biljnog materijala postavlja se unutar staklenog cilindra prečnika 6,5 mm. Ovim je omogućeno merenje mase uzorka biljnog materijala pri izlaganju natkritičnom ugljenik(IV)-oksidu. Masa uzorka povećavaće se ili smanjivati u zavisnosti od toga da li se odvija proces sorpcije ili desorpcije. Vremenska zavisnost mase uzorka pri sorpciji i desorpciji ugljenik(IV)-oksida beleži se na PC računaru. Obrada dobijenih podataka podrazumeva primenu Fick-ovog zakona difuzije u cilju određivanja koeficijenta difuzije ugljenik(IV)-oksida kroz biljni materijal pre i nakon izlaganja natkritičnom fluidu. Ovaj parametar koristi se kao pokazatelj uticaja natkritičnog fluida na biljni materijal jer su očekivane vrednosti pri desorpciji veće od istih pri sorpciji ugljenik(IV)-oksida.



Slika 2.4 Šematski prikaz gravimetrijskog uređaja i komore za procese pod visokim pritiscima

2.4 SEM analiza

Mikrografi uzoraka biljnog materijala dobijeni su primenom Scanning Electron Microscopy (SEM) na dva *skening* elektronska mikroskopa (JSM-T20, Japan) na Tehnološko-metalurškom fakultetu u Beogradu. Uzorci suvog materijala su postavljeni na metalne cilindre koristeći srebrnu pastu (Dell Pena, Inc.), a zatim prevučeni legurom Au-Pd (85:15). Jedan uređaj prikazan je na slici 2.5.

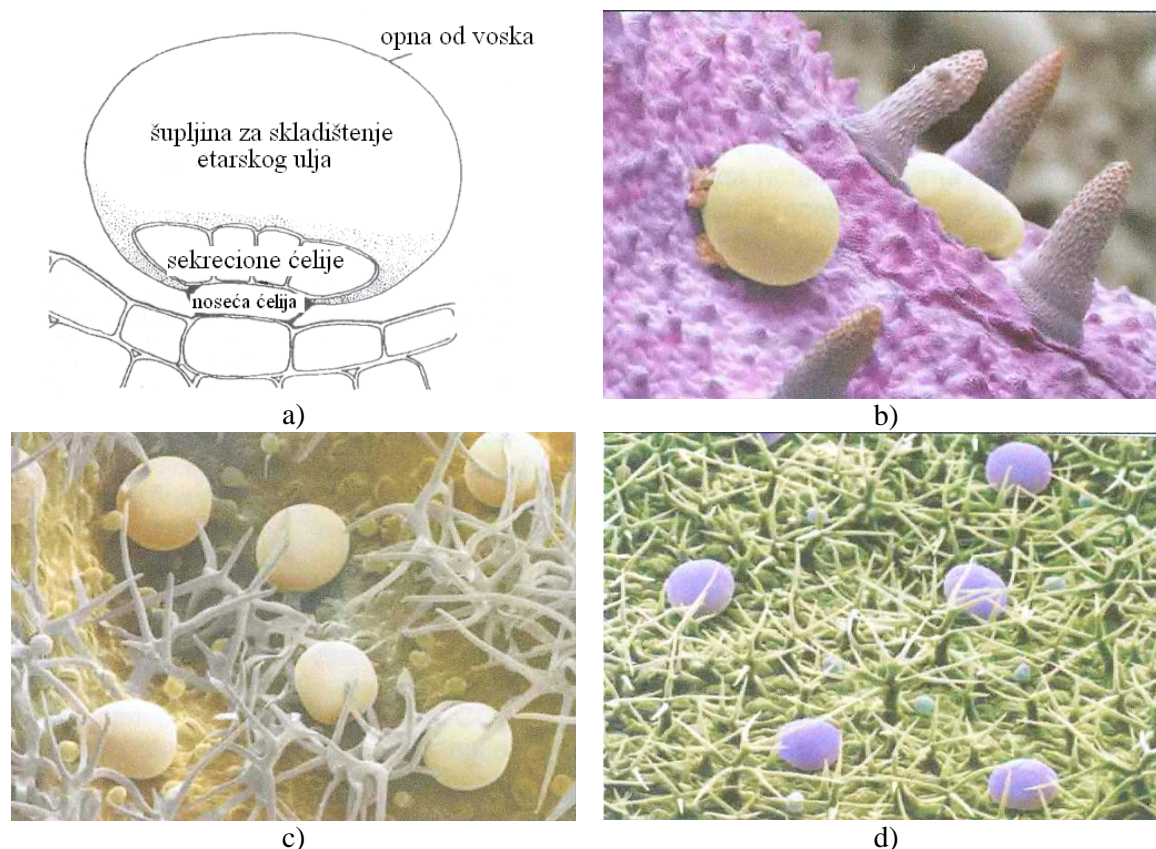


Slika 2.5 Scanning elektronski mikroskop

*Bubrenje i natkritična ekstrakcija iz biljaka
familije Lamiaceae*

3.1 Natkritična ekstrakcija iz glandularnih trihoma

Sekrecione strukture na površini biljke su tzv. glandularni trihomi – vrsta epidermalnih vlasi, koje mogu prekrivati list, stabljiku, pa čak i delove cveta (Ascenso i sar., 1998, 1999, Ascensao i Pais, 1998., Bosabalidis i Skoula, 1998, Bourett i sar., 1994, Brun i sar., 1991, Fahn, 1979, Gersbach, 2002). Ova vrsta sekrecione strukture je karakteristična za familiju Lamiaceae u koju spadaju aromatične biljke kao što su bosiljak, ruzmarin, majoran, oregano, razne vrste nane, žalfija, lavanda, izop, majčina dušica i druge (Croteau i sar., 1981, Gavalas i sar., 1998, Gershenzon i sar., 1989, 2000, Maffei i sar., 1986, 1989, McCaskill i sar., 1992, McConkey i sar., 2000, Viorin i Bayet, 1996, Werker i sar., 1985.). One, na površini svoga lista, poseduju dve vrste glandularnih trihoma, nazvane *peltate* i *capitate* žlezde (Gang i sar., 2001, Turner i sar., 2000a, , 2000b, Ascensao i sar., 1995, Werker i sar., 1993, Bruni i Modenesi, 1983). Nedavna istraživanja (Gang i sar., 2001) su pokazala da je najveći deo (ako ne i svo) etarsko ulje smešteno na površini lista u *peltate* glandularnim trihomima.



Slika 3.1 *Peltate* glandularni trihomi: a) strukturalni prikaz; trihomi b) mente, c) ruzmarina i d) lavande (Svoboda i sar., 2000).

Peltate i *capitate* trihomi su brojni na obe strane lista. U *peltate* trihomima, sekrecioni proizvod (etarsko ulje), ostaje akumuliran i oslobađa se tek ukoliko neki spoljni faktor naruši njihovu strukturu (Ascensao i sar., 1995). Mnogo manji *capitate* trihomi sadrže normalne ugljovodonike i alkohole manje molekulske mase. U određenom trenutku razvoja dolazi do njihovog pucanja i ispuštanja sekrecionog proizvoda u okolinu. *Peltate* glandularni trihomi (u daljem tekstu samo trihomi) se sastoje od noseće ćelije kojom su pričvršćeni za list, četiri do osam sekrecionih ćelija pričvršćenih za noseću ćeliju i prostora za ulje koji se nalazi iznad

sekrecionih ćelija (slika 3.1a). Kako se trihom razvija, ovaj prostor, ograničen tankom i rastegljivom membranom, puni se etarskim uljem i širi (Gang i sar., 2001). Kako list raste i njegove epidermalne ćelije ekspanduju, trihomi biljaka ove familije ne bivaju uvučeni u epidermalni sloj (kao što to biva kod nekih vrsta), već ostaju na samoj površini lista. Na slici 3.1 su prikazani trihomi nekih vrsta familije *Lamiaceae*.

3.1.1 Modelovanje na nivou sekrecione strukture

U poglavlju 1.3.5 predstavljen je matematički model na nivou sekrecione strukture za proces NKE etarskih ulja iz glandularnih trihoma. Optimizacioni parametri ovog modela su udeo trihoma koji puca usled predtretmana biljnog materijala (ϕ), udeo trihoma koji puca usled izloženosti NK CO₂ (Φ) i difuzivnost etarskog ulja kroz membranu trihoma (D_m). Vreme nakon kog dolazi do pucanja trihoma usled izloženosti NK CO₂ određuje se na osnovu eksperimentalnih rezultata, tj. vizuelnom procenom tenutka u kome dolazi do priliva nove količine tek oslobođenog ulja iz trihoma.

Do pucanja trihoma dolazi usled rastvaranja NK CO₂ u etarskom ulju unutar trihoma, tj. u onom trenutku kada membrana trihoma nije u stanju da izdrži pritisak sa unutrašnje strane koji se usled pomenutog rastvaranja NK CO₂ povećava sa trajanjem procesa. Pošto su ovi događaji spotnani, odnosno nekontrolisani, praktično je nemoguće da su sve membrane trihoma potpuno iste, kao i da je dinamika procesa rastvaranja NK CO₂ unutar trihoma ista za sve trihome. Drugim rečima, praktično je nemoguće da se pucanje svih trihoma odvija istovremeno. Veliki broj literaturnih podataka koji se odnose na kinetiku procesa NKE iz glandularnih trihoma ukazuje na to da većina trihoma puca usled izloženosti NK CO₂ u kratkom vremenskom intervalu, što se u eksperimentalnim rezultatima vidi kao nagli porast nagiba krive prinosa usled priliva etarskog ulja iz tek pukih trihoma. Ovo omogućava usavršavanje modela na nivou sekrecionih struktura za proces NKE iz glandularnih trihoma, tako što bi novi model uzimao u obzir gore navedene činjenice.

Osnovna pretpostavka novog modela je da postoji raspodela vremena pucanja trihoma (CTD – *Cracking Time Distribution*) usled rastvaranja NK CO₂.

Da bi se došlo do matematičkog izraza za funkciju CDT izvršen je niz eksperimenata u kojima je ispitivan uticaj NK CO₂ na glandularne trihome majčine dušice (*Thymus serpyllum*)

3.1.2 Materijali

U eksperimentima koji su izvršeni u cilju određivanja CTD funkcije korišćeni su celi osušeni listovi timijna (*Thymus serpyllum*). U eksperimentima u kojima je praćena kinetika procesa NKE iz glandularnih trihoma, a u cilju primene poboljšanog matematičkog modela, korišćeno je suvo lišće mente, izopa i timijana.

3.1.3 Metode

U cilju određivanja matematičke funkcije koja bi opisala raspodelu vremena pucanja trihoma majčine dušice izvedeni su eksperimenti na aparaturi *Autoclave Engineers SCE Screening System*. Uobičajeno je da se proces NKE izvodi sa biljnim materijalom koji je prošao određeni fizički predtretman (mlevenje, presovanje i sl.). Međutim, pošto predtretman takođe izaziva pucanje određenog dela trihoma, a cilj ovih eksperimenata je određivanje

raspodele vremena pucanja trihoma pod uticajem NK CO₂, u eksperimentima su korišćeni celi listovi majčine dušice. Eksperimenti su izvršeni u pet serija u odnosu na trajanje izloženosti biljnog materijala uticaju NK CO₂ (tabela 3.1). Pritisak u svim eksperimentima je bio 10 MPa, a temperatura 40°C, što su najčešće vrednosti procesnih parametara prilikom NKE etarskih ulja.

Tabela 3.1 Vreme trajanja eksperimenata po serijama u cilju određivanja *CTD*.

| Seriya eksperimenata | Vreme izloženosti uticaju NK CO ₂ , min |
|----------------------|--|
| I | 20 |
| II | 40 |
| III | 60 |
| IV | 80 |
| V | 100 |

Nakon isteka vremena izloženosti biljnog materijala uticaju NK CO₂, pritisak u sistemu je, odvrtnjem ventila, veoma sporo 'obaran' na vrednost atmosferskog pritiska. U ovom delu eksperimenta bitno je izbeći brzu dekompresiju u sistemu, jer bi ona mogla da dovede do pucanja dela onih trihoma koji su do tog trenutka ostali celi, što bi narušilo pouzdanost statističke analize rezultata eksperimenata.

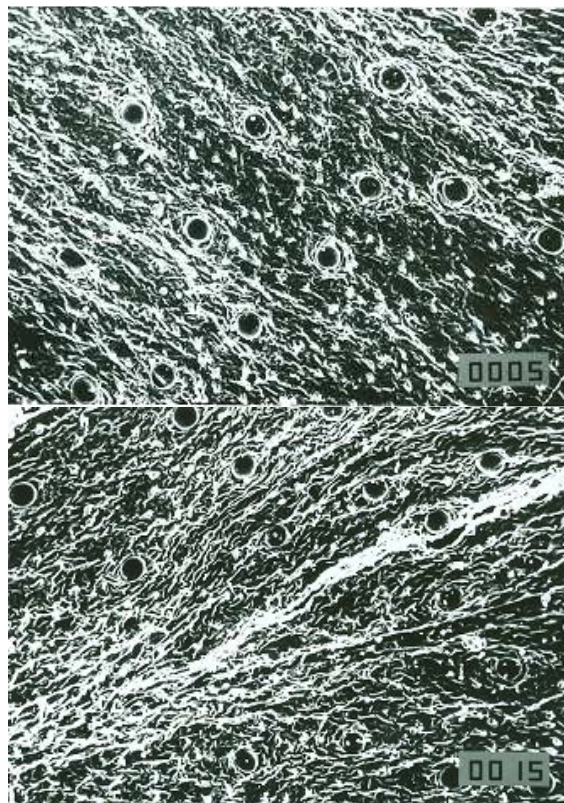
Sledeća faza bilo je posmatranje svakog od dobijenih uzoraka na SEM aparatu. Po nekoliko uzoraka iz svake serije eksperimenata podvrgnuto je ovom ispitivanju, nakon čega su dobijeni mikrografi statistički obrađeni, da bi se odredio udeo trihoma koji su napukli usled izlaganja NK CO₂.

Na aparaturi *Autoclave Engineers SCE Screening System* obavljani su eksperimenti u kojima je praćena kinetika procesa NKE iz lišća majčine dušice. Biljni materijal je samleven u blenderu, a zatim prosejan. U eksperimentima je korišćen biljni materijal srednjeg prečnika 0,7 mm. Rezultati eksperimenta iskorišćeni su za proveru poboljšanog modela na nivou sekrecionih struktura.

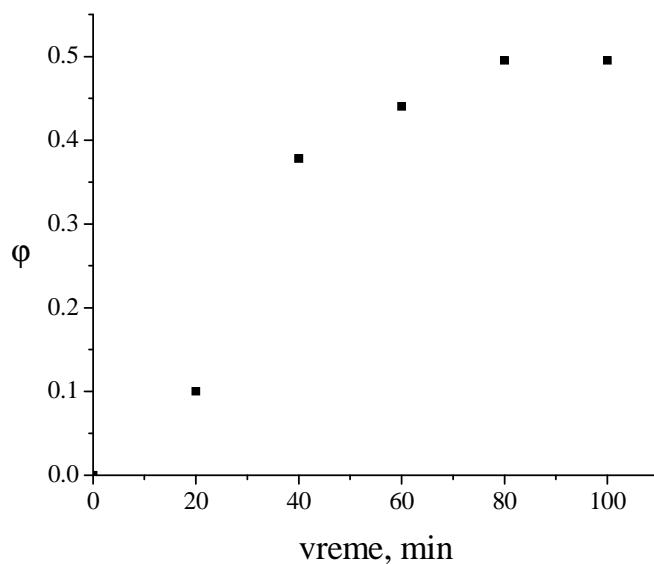
3.1.4 Rezultati

Rezultati statističke analize mikrografa dobijenih ispitivanjem na SEM uređaju (od kojih su neki prikazani na slici 3.2) prikazani su na slici 3.3, gde φ predstavlja udeo trihoma napuklih usled izlaganja NK CO₂ nakon oderđenog vremenskog intervala.

Nakon 20 min izloženosti NK CO₂ svega 10 % trihoma je napuklo, dok je nakon 40 minuta ovaj procenat već oko vrednosti 40 %, da bi se asimptotski približio vrednosti od oko 60 % nakon 80-og minuta. Ovakvi rezultati potvrđuju zaključke prethodnih istraživanja, da najveći broj trihoma puca oko 30-og minuta izloženosti NK CO₂ na pritisku od 10 MPa i temperaturi 40°C.



Slika 3.2 SEM mikriografi lista majčine dušice



Slika 3.3 Udeo trihoma napuklih usled rastvaranja CO_2 , kao funkcija vremena izlaganja NK CO_2 .

Analizom matematičkih funkcija raspodele, za predstavljanje *CTD* trihoma izabrana je Gama-distribucija čija je gustina verovatnoće predstavljena jednačinom (7)

$$f(\chi, \nu, \theta) = \frac{(\chi^2)^{\nu/2-1}}{\theta^{\nu/2}\Gamma(\nu/2)} \exp\left(-\frac{\chi^2}{\theta}\right) \quad (64)$$

gde su θ i ν pozitivni parametri od kojih zavisi oblik krive raspodele, i pri čemu je Gama-funkcija po definiciji:

$$\Gamma(\alpha) = \int_0^{\infty} e^{-x} x^{\alpha-1} dx, \text{ za } \alpha > 0 \quad (65)$$

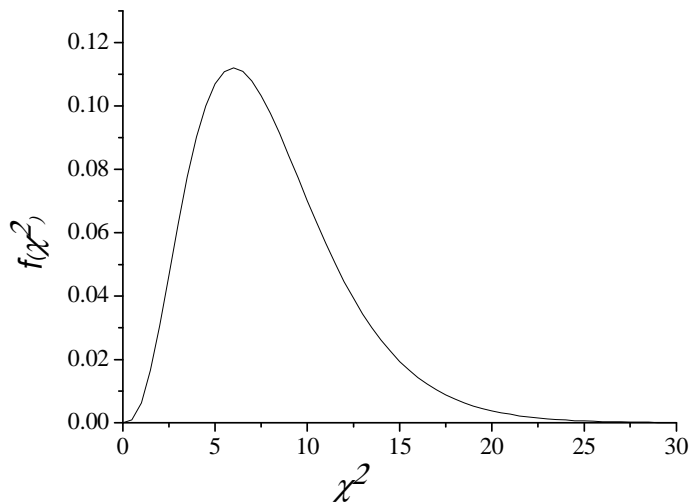
Ukoliko je α ceo broj, Gama-funkcija ima oblik:

$$\Gamma(\alpha + 1) = \alpha! \quad (66)$$

Kumulativna funkcija Gama-distribucije ima oblik:

$$f(\chi, \nu, \theta) = 1 - \sum_{i=0}^{k-1} \frac{(\chi/\theta)^i}{i!} \exp(-\chi/\theta) \quad (67)$$

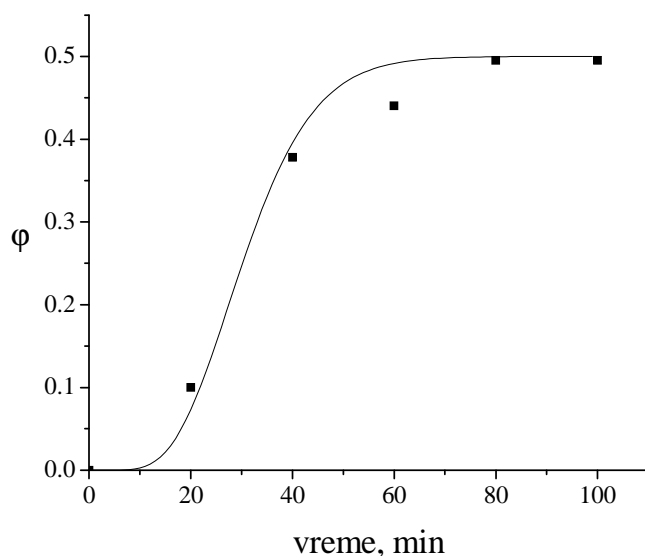
Vrednosti parametara θ i ν , izabrane na osnovu najboljeg slaganja sa eksperimentalnim podacima prikazanim na slici 3.3, su 2 i 8, respektivno, pri čemu zavisno promenljivoj χ^2 odgovara vreme $t/4$. Dobijena funkcija gustine verovatnoće sa pomenutim vrednostima parametara prikazana je na slici 3.4.



Slika 3.4 Funkcija gustine verovatnoće Gama-distribucije ($\theta = 2$, $\nu = 8$).

Na slici je izražen 'pik' pri vrednosti oko 7 za χ^2 , što odgovara vrednosti od oko 28 za vreme trajanja procesa. Kako funkcija ima izražen priraštej pre, i opadanje posle 'pika', ovo praktično znači da najveći broj trihoma prilikom izloženosti NK CO₂ puca oko 28og minuta trajanja procesa. Ovaj podatak se slaže sa rezultatima ranijih israživanja u oblasti NKE etarskih ulja iz glandularnih trihoma.

Slika 3.5 prikazuje slaganje sa rezultatima statističke analize SEM mikrografa.



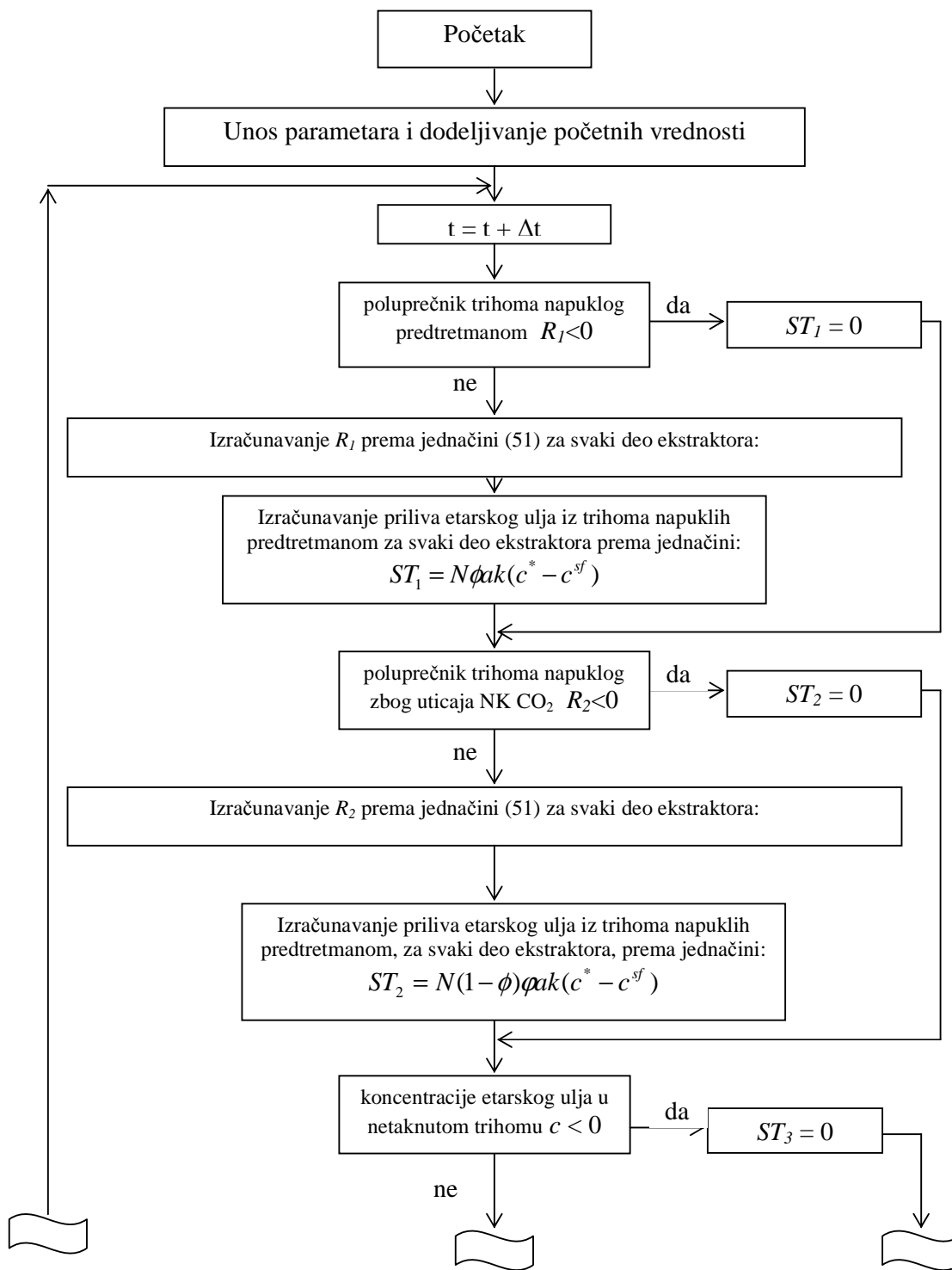
Slika 3.5 Slaganje kumulativne funkcije Gama-distribucije sa rezultatima statističke analize SEM mikrografa uzoraka majčine dušice.

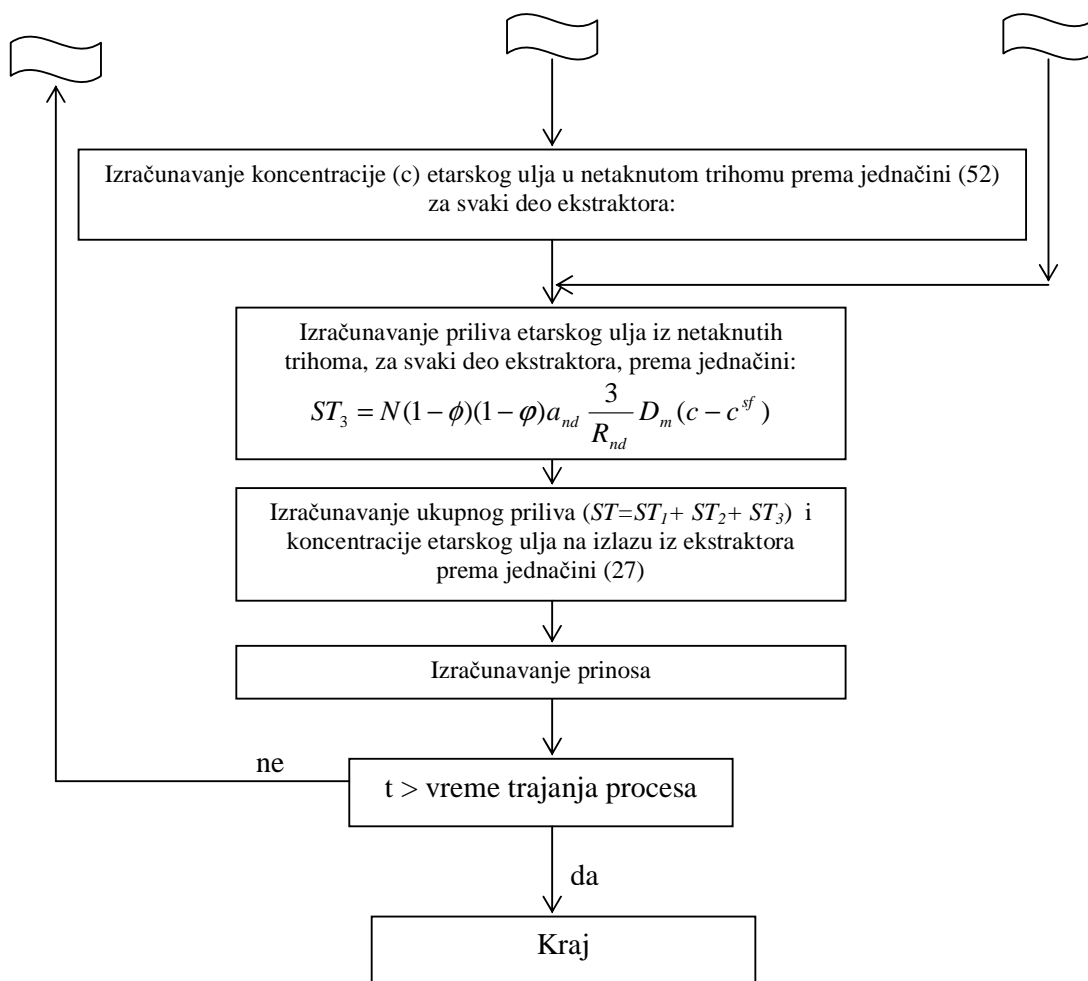
Uočljivo je da je slaganje veoma dobro, što opravdava upotrebu Gama-distribucije za opisivanje fenomena pucanja trihoma usled izloženosti NK CO₂. CTD funkcija je uvršćena u postojeći model na nivou sekrecionih struktura za proces NKE etarskih ulja iz glandularnih trihoma opisan u poglavlju 1.3.5.2. Parametar ϕ u jednačini (46) predstavlja udeo trihoma puklih usled izloženosti NK CO₂. U postojećem modelu ovaj parametar ima konstantnu vrednost, kao i t_d , vreme pucanja trihoma, pri čemu su vrednosti oba parametra optimizovana kako bi se postiglo što bolje slaganje sa eksperimentalnim rezultatima.

$$ST = N\phi ak(c^* - c^{sf}) + N(1 - \phi)ak(c^* - c^{sf}) + N(1 - \phi)(1 - \phi)a_{nd} \frac{3}{R_{nd}} D_m (c - c^{sf}) \quad \text{za } t > t_d \quad (46)$$

U poboljšanom modelu ne postoji parametar t_d kao jedinstveno vreme pucanja trihoma, već parametar ϕ ima određenu (promenljivu) vrednost u zavisosti od vremena trajanja procesa. U kontinualnom procesu parametar ϕ bi u svakom trenutku imao vrednost drugačiju od vrednosti u prethodnom trenutku. Iz praktičnih razloga, za potrebe primene matematičkog modela na nivou sekrecionih struktura, vreme trajanja procesa NKE iz glandularnih trihoma podeljeno je na deset jednakih, pri čemu parametar ϕ ima određenu vrednost u svakom od intervala. Vrednosti parametra ϕ u svakom od vremenskih intervala određene su kao površina ispod krive funkcije gustine verovatnoće Gama-distribucije (slika 3.4) podeljene na deset jednakih intervala. U nastavku je prikazan algoritam rešavanja jednačina matematičkog modela na nivou sekrecione strukture za proces NKE iz glandularnih trihoma.

ALGORITAM REŠAVANJA JEDNAČINA MATEMATIČKOG MODELA NA NIVOU SEKRECIONE STRUKTURE ZA PROCES NKE ETARSKIH ULJA IZ GLANDULARNIH TRIHOMA





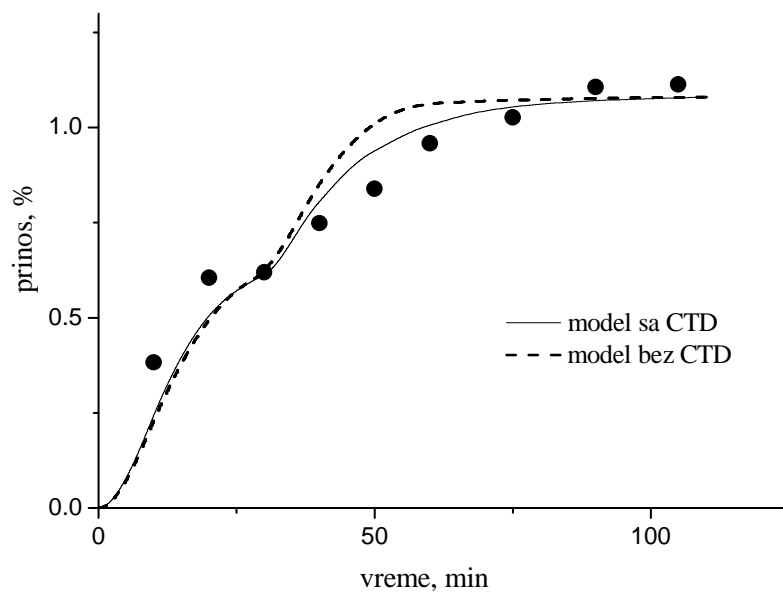
Rezultati primene matematičkog modela sa raspodelom vremena pucanja trihoma prikazani su na slikama 3.5-3.7. Parametri modela prikazani su u tabeli 3.2. Na slikama su prikazani i rezultati primene matematičkog modela na nivou sekrecionih struktura bez raspodele vremena pucanja trihoma. Očigledno je da CTD funkcija značajno doprinosi poboljšanju rezultata. Kvantitativno, ovo poboljšanje je prikazano u tabeli 3.3, poređenjem kriterijuma za optimizaciju modela koji se izračunava prema jednačini (68):

$$J = (1/m) \sum_{j=1}^m [Y_j - Y_{mod,j}]^2 \quad (68)$$

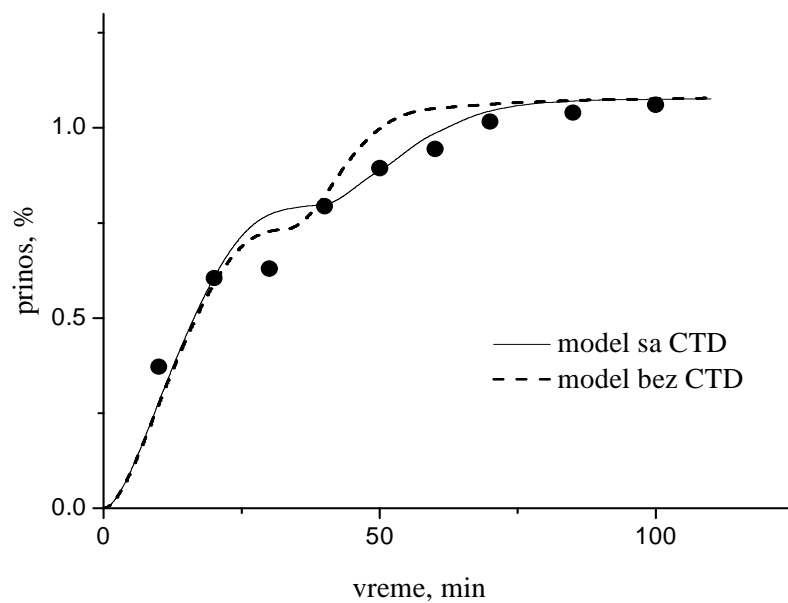
gde je: m - broj eksperimentalnih tačaka,

Y_j - eksperimentalno određen prinos u tački j ,

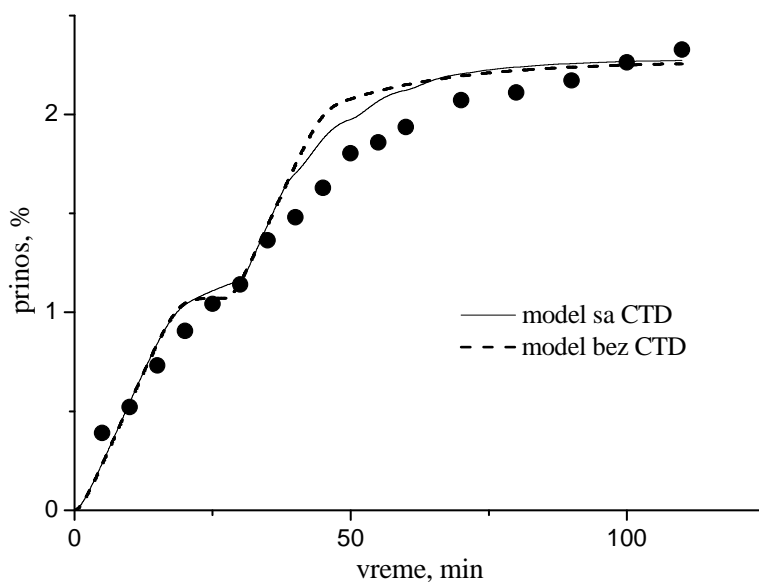
$Y_{mod,j}$ - prinos u tački j izračunat primenom matematičkog modela.



Slika 3.5 Rezultati primene matematičkog modela sa raspodelom vremena pucanja trihoma na eksperimentalne rezultate NKE iz lista izopa.



Slika 3.6 Rezultati primene matematičkog modela sa raspodelom vremena pucanja trihoma na eksperimentalne rezultate NKE iz lista timijana.



Slika 3.7 Rezultati primene matematičkog modela sa raspodelom vremena pucanja trihoma na eksperimentalne rezultate NKE iz lista mente.

Tabela 3.2 Parametri modela na nivou sekrecionih struktura sa funkcijom *CTD*.

| Biljka | P/T (MPa/K) | Prečnik čestice (mm) | Protok NK CO ₂ (kg/h) | $k \cdot 10^5$ (m/s) | $D_m \cdot 10^{12}$ (m ² /s) | $D_r \cdot 10^7$ (m ² /s) | $c^* \cdot 10^3$ (kmol/m ³) |
|---------|----------------|----------------------------|--|-------------------------|--|---|--|
| Izop | 10/323 | 0,7 | 0,3 | 2,91 | 7,5 | 2,17 | 5,0 |
| Menta | | | | 2,97 | 9,5 | 2,13 | 15,0 |
| Timijan | | | | 3,21 | 8,5 | 1,83 | 5,0 |

Tabela 3.3 Poređenje vrednosti optimizacionog kriterijuma za modela sa i bez *CTD* funkcije.

| Biljka | <i>J</i> | |
|---------|-------------------------------|-------------------------------|
| | model sa <i>CTD</i> funkcijom | model bez <i>CTD</i> funkcije |
| Izop | 0,0025 | 0,0047 |
| Menta | 0,0168 | 0,0280 |
| Timijan | 0,0018 | 0,0027 |

3.2 Natkritična ekstrakcija težih frakcija

Kao što je napomenuto u poglavlju **1.2.1** fizička svojstva ugljenik(IV)-oksida, kao što su gustina, viskoznost i difuzivnost, značajno variraju sa promenom pritiska i temperature u natkritičnoj oblasti. Fizička svojstva natkritičnog fluida u najvećoj meri određuju njegovu mogućnost rastvaranja drugih komponenti, tako da izbor procesnih parametara za proces NKE u nekoj meri unapred određuje i sastav ekstrakta nakon procesa NKE. Tako se etarska ulja, koja su smeše uglavnom lakših komponenti, dobijaju na pritiscima između 10 i 15 MPa, i

temperaturama od 40 do 50°C. Na pritiscima višim od 15 MPa ekstrahuju se i teže komponente, od kojih su od posebnog značaja antioksidansi koji se koriste u prehrambenoj industriji za konzerviranje namirnica (najčešće masti i jestivih ulja), u industriji gume, u proizvodnji kozmetičkih i farmaceutskih preparata, mazivih ulja, i dr. Stoga je u okviru ovog rada izvršena analiza uticaja NK CO₂ na tkivo biljaka familije *Lamiaceae*, kao i mogućnost uštede u energiji i potrošnji NK CO₂.

3.2.1 Materijali

U eksperimentima su korišćeni listovi ruzmarina poreklom iz Albanije i žalfije poreklom iz Hercegovine.

Komercijalni ugljenik(IV)-oksid (čistoće 99%, Tehno-gas, Novi Sad, Srbija) je korišćen za proces NKE.

3.2.2 Metode

Osušena biljna sirovina je najpre samlevena u blenderu, a zatim prosejana pomoću sita na nekoliko frakcija različitih srednjih prečnika. Frakcija željenog prečnika je potom korišćena u eksperimentima. NKE iz ruzmarina i žalfije izvršena je na pritisku od 30 MPa i temperaturama od 40°C i 100°C, i to u dve serije, kako bi se ispitaio uticaj bubrenja biljnog materijala na kinetiku procesa. U prvoj seriji eksperimenata kontinualna NKE je izvedena odmah po dostizanju radnih uslova, dok je u drugoj seriji eksperimenata kontinualna NKE započeta nakon predtretmana biljne sirovine. Predtretman se sastojao u tome da je biljni materijal u ekstraktoru izlagan natkritičnom fluidu u periodu od jednog časa na radnim uslovima (P, T), a zatim se iz nabubrelih uzoraka vršila kontinualna NKE.

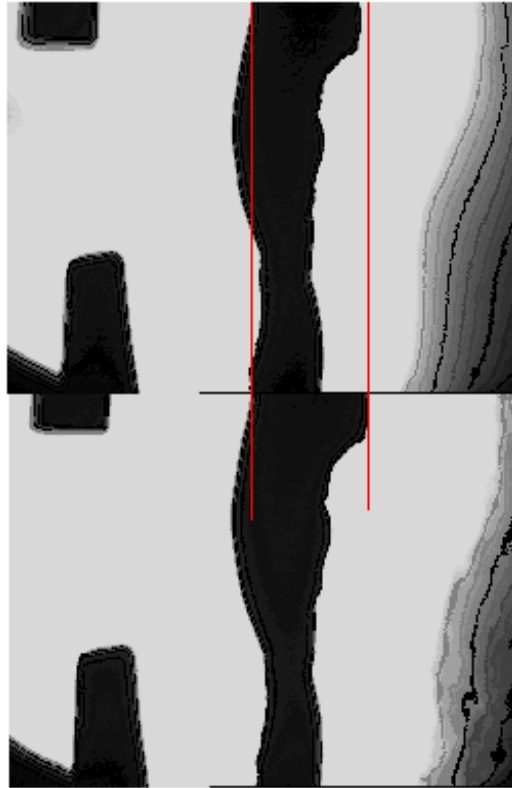
U eksperimentima su korišćene čestice biljnog materijala prečnika 0,5 mm. Protok NK CO₂ bio je 0,28 kg/h u svim eksperimentima.

Bubrenje biljnog materijala vizuelno je praćeno u *Eurotechica* komori za procese pod visokim pritiscima. Uzorci lista biljnog materijala stavljeni su unutar komore i izloženi uticaju NK CO₂ na različitim uslovima pritiska i temperature.

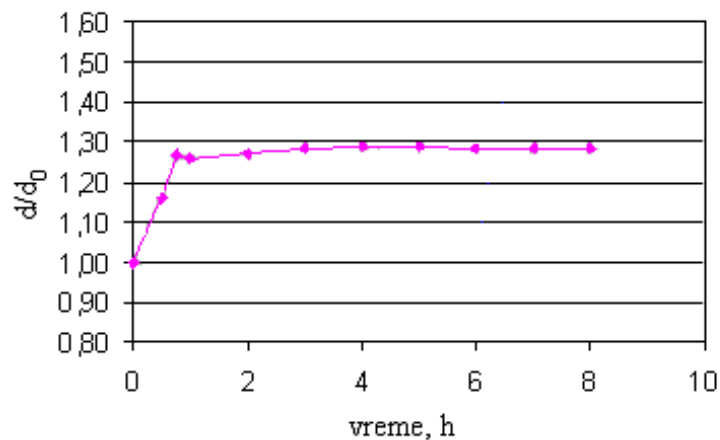
Na rezultate eksperimenata NKE iz ruzmarina i žalfije primenjen je matematički model Sovove, kako bi se efekat bubrenja biljnog materijala kvalitativno opisao paramerima modela.

3.2.3 Rezultati

Rezultati ispitivanja efekta bubrenja lista mente pod uticajem NK CO₂ prikazani su na slikama 3.8 i 3.9. Eksperimenti izvedeni u komori za procese pod visokim pritiscima pokazali su da izloženost visokim pritiscima utiče na pojavu bubrenja. Relativna promena prečnika lista mente iznosila je, na pritisku od 10 MPa i temperaturi od 40 °C, oko 30 %.



Slika 3.8 List mente pre (gornja slika) i tokom izloženosti NK CO₂ (donja slika).

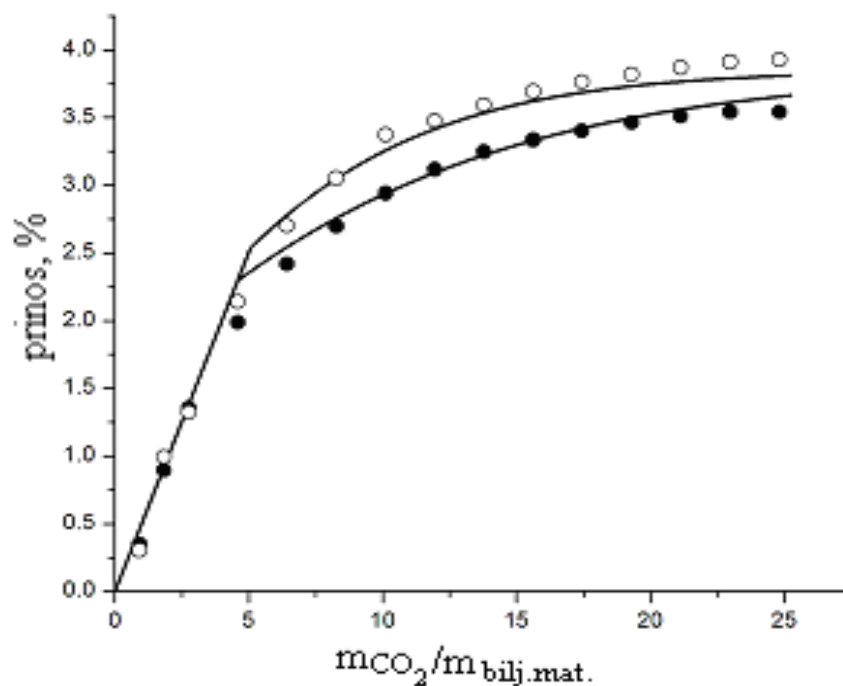


Slika 3.9 Promena prečnika lista mente tokom ispitivanja bubrenja.

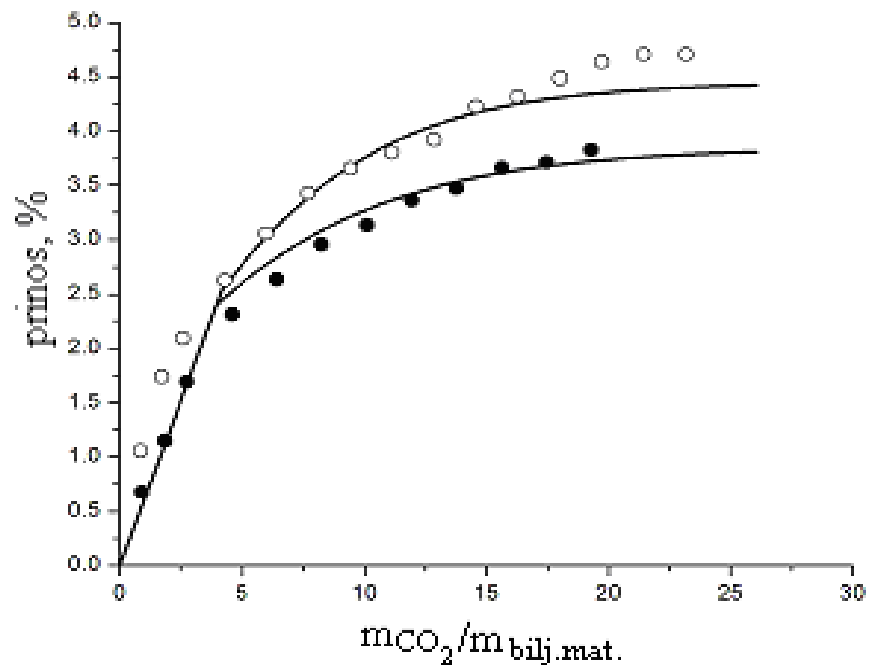
Rezultati eksperimenta i rezultati primene matematičkog modela Sovove prikazani su na slikama 3.10-3.13. Prinos ekstrakta prikazan je kao funkcija mase NK CO₂ protekle kroz sistem. U sva četiri slučaja, eksperimentalni rezultati pokazali su isti trend u dinamici procesa NKE. Vidljiva su dva stupnja procesa NKE koji odgovaraju ekstrakciji dve frakcije ulja. Na početku procesa odvija se ekstrakcija ulja koje je oslobođeno predtretmanom biljnog materijala, tzv. lako dostupna frakcija. U kasnijoj fazi procesa odvija se spora ekstrakcija preostalog ulja iz uutrašnjosti čestice biljnog materijala. Ekstrakcija lako dostupne frakcije odlikuje se brzim porastom prinosa, a matematički ovaj deo procesa je predstavljen pravom

linijom čiji je nagib uslovljen rastvorljivošću ulja u NK CO₂, koja i predstavlja limitirajući faktor što se brzine odvijanja procesa tiče. Sa grafika je uočljivo da brzina procesa, u ovom periodu, ne zavisi od predtretmana biljne sirovine, što je očekivano imajući u vidu da u eksperimentima sa i bez predtretmana nema razlike u pritisku i temperaturi na kojima se odvija proces, te je i rastvorljivost, kao ograničavajući faktor, ista u oba slučaja. Jedina razlika proizilazi iz činjenice da je predtretmanom koji uključuje izlaganje biljnog materijala NK CO₂ u periodu od 1 h, veća frakcija ulja postala lako dostupna u odnosu na biljni materijal koji je prošao samo predtretman mlevenjem. Ovaj efekat vidljiv je i na ekstrakcionoj krivi koja prestavlja matematički model procesa; linearni deo krive je nešto duži kod ekstrakcije iz biljnog materijala koji je podvrgnut uticaju NK CO₂. Odavde proizilazi i razlika u ukupnom prinosu između procesa sa i bez predtretmana NK CO₂-om. Izlaganje NK CO₂-u oslobađa deo ulja koji inače pripada teže dostupnoj frakciji.

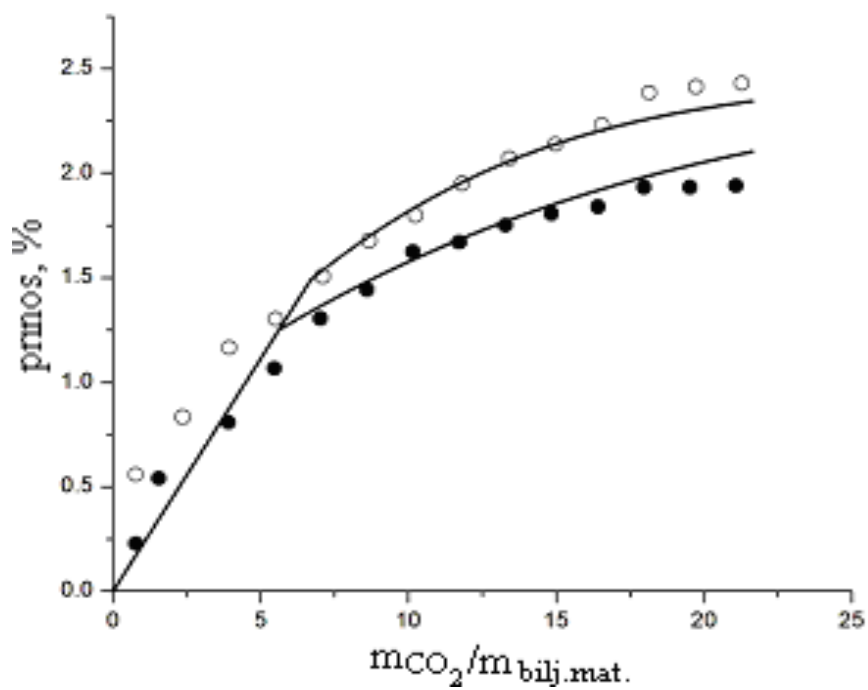
Parametri matematičkog modela Sovove prikazani su u tabelama 3.4 i 3.5. Iz vrednosti parametra k_s , koji predstavlja koeficijent difuzije kroz česticu biljnog materijala, očigledno je da predtretman u vidu izlaganja biljnog materijala NK CO₂-u utiče na povećanje brzine procesa NKE u sporom stupnju, tj. kada je u toku ekstrakcija teže dostupne frakcije iz unutrašnjosti čestice biljnog materijala.



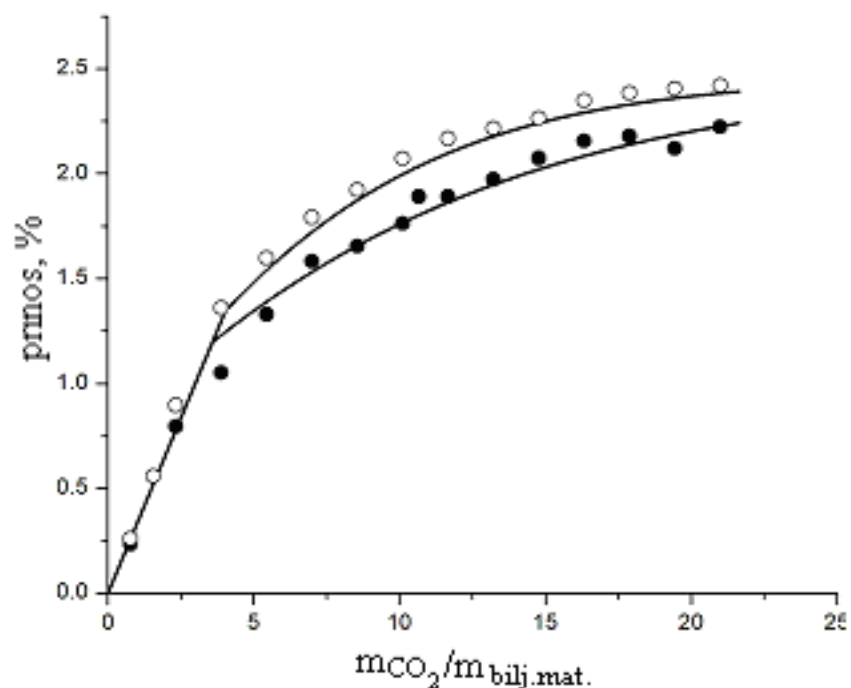
Slika 3.10 Eksperimentalni i rezultati primene matematičkog modela za NKE iz lista žalfije na 30 MPa i 40°C (— model, ● NKE bez predtretmana, ○ NKE sa predtretmanom)



Slika 3.11 Eksperimentalni i rezultati primene matematičkog modela za NKE iz lista žalfije na 30 MPa i 100°C (— model, • NKE bez predtretmana, ○ NKE sa predtretmanom)



Slika 3.12 Eksperimentalni i rezultati primene matematičkog modela za NKE iz lista ruzmarina na 30 MPa i 40°C (— model, • NKE bez predtretmana, ○ NKE sa predtretmanom)



Slika 3.13 Eksperimentalni i rezultati primene matematičkog modela za NKE iz lista ruzmarina na 30 MPa i 100°C (— model, • NKE bez predtretmana, ○ NKE sa predtretmanom)

Tabela 3.4 Parametri modela Sovove nezavisni od predtretmana biljne sirovine.

| Biljni materijal | Pritisak, MPa | Temperatura, K | $k_f \cdot 10^6$, m/s | y_r | x_o |
|------------------|---------------|----------------|------------------------|-------|--------|
| Žalfija | 30 | 313 | 6,05 | 0,018 | 0,0445 |
| | | 373 | 15,0 | 0,030 | |
| Ruzmarin | 30 | 313 | 5,59 | 0,008 | 0,0246 |
| | | 373 | 13,6 | 0,012 | |

Tabela 3.5 Koeficijent difuzije kroz česticu biljnog materijala u zavisnosti od procesnih uslova i predtretmana biljne sirovine

| Biljni materijal | Pritisak, MPa | Temperatura, K | Predtretman | $k_s \cdot 10^6$, m/s |
|------------------|---------------|----------------|-------------|------------------------|
| Žalfija | 30 | 313 | da | 0,95 |
| | | | ne | 0,55 |
| | | 373 | da | 1,55 |
| | | | ne | 0,80 |
| Ruzmarin | 30 | 313 | da | 0,85 |
| | | | ne | 0,45 |
| | | 373 | da | 0,95 |
| | | | ne | 0,55 |

Potrošnja natkritičnog ugljenik(IV)-oksida i odgovarajuća ušteda energije za odgovarajuće prinose izračunati su na osnovu eksperimentalnih rezultata (slike 3.8-3.11) i vrednosti specifične entalpije ugljenik(IV)-oksida (tabela 3.6). Pri proračunu smanjenja

potrošnje energije uzeti su obzir potrošnja energije (promena entalpije) pri procesu hlađenja ugljenik(IV)-oksida koji je skladišten u boci na 20 °C i 6 MPa do ulaza u pumpu za visoke pritiske na 5 °C i 6 MPa kao i pri zagrevanju ugljenik(IV)-oksida od uslova na ulazu u pumpu za visoke pritiske do uslova na kojima se odvija ekstrakcija (30 MPa i 40 °C odnosno 100 °C). Izračunate vrednosti količine ugljenik(IV)-oksida po g NK ekstrakta odnosno uštede energije koja se pritom ostvaruje date su u tabeli 3.7.

Tabela 3.6 Enatalpije ugljenik(IV)-oksida (Temperatur Entropie (T, s)-Diagramm für Kohlensäure (CO₂), CARBO- Kohlensäurewerke GmbH&Co.KG)

| | Pumpa | Boca | Ekstraktor | Ekstraktor |
|-----------------|--------------|-------------|-------------------|-------------------|
| t, °C | -5 | 20 | 40 | 100 |
| p, MPa | 6 | 6 | 30 | 30 |
| h, kg/kJ | 682 | 746 | 764 | 883 |

Masa NKE za dati prinos NK ekstrakta, $g = (\text{dati prinos} \cdot m_{\text{čvrsto}}) / 100$

$$\text{Ušteta NK CO}_2/\text{g NK ekstrakta} = \frac{1}{1000} \frac{\Delta m \text{CO}_2}{m_{\text{čvrsto}}} \cdot m_{\text{čvrsto}} \left(\frac{\text{kgCO}_2}{\text{gNKE}} \right) \quad (69)$$

$$\text{Ušteta energije po g NK ekstrakta} = \frac{1}{1000} \frac{\Delta m \text{CO}_2}{m_{\text{čvrsto}}} \cdot m_{\text{čvrsto}} \cdot \Delta h_{\text{ukupno}} \left(\frac{\text{kJ}}{\text{gNKE}} \right) \quad (70)$$

U skladu sa očekivanjima, uticaj bubrenja na uštedu rastvarača i energije za postizanje određenog prinosa bio je izraženiji u fazi kada brzina NKE zavisi od difuzije kroz poroznu strukturu biljnog materijala. U početnoj fazi NKE kada brzina zavisi od ravnoteže faza (rastvorljivosti posmatranih komponenti) na datom pritisku i temperaturi, uticaj predtretmana bio je najmanji.

Tabela 3.7 Rezultati ispitivanja uticaja predtretmana na potrošnju energije u procesu NKE ruzmarina i žalfije na 30 MPa i 40 °C i 100 °C.

| <u>Biljna sirovina</u> Uslovi | m čvrsto (g) | Protok (kg / h) | Prinos (mas%) | $\Delta m_{CO_2} / m_{čvrsto}$ (g / g) | m_{NK CO₂} ekstrakta (g) | -Δm_{CO_2} (kg/g NK CO₂ ekstrakta) | Δh_{uk} (kJ / kg) | Ušteda energije (kJ / g NK CO₂ ekstrakta) |
|--|---------------------|------------------------|----------------------|--|--|---|---|---|
| <u>Ruzmarin</u> 30MPa 40°C | 63,7 | 0,224 | 1,9 | 17,3-11,3=6 | 1,210 | 0,317 | 146 | 46 |
| <u>Ruzmarin</u> 30MPa 100°C | 64,3 | 0,26 | 2,18 | 16,6-11,89=4,71 | 1,402 | 0,216 | 265 | 57 |
| <u>Žalfija</u> 30MPa 40°C | 54,4 | 0,276 | 3,54 | 23-13,13=9,87 | 1,926 | 0,279 | 146 | 41 |
| <u>Žalfija</u> 30MPa 100°C | 56,4 | 0,300 | 3.5 | 19,1-12=7,1 | 1,974 | 0,203 | 265 | 54 |

Bubrenje i natkritična ekstrakcija iz hmelja

Hmelj je, sa stanovišta mogućnosti optimizacije procesa NKE, jedna od najzanimljivijih biljaka pošto je dobijanje ekstrakta iz hmelja pomoću NK CO₂ uveliko prisutno u industrijskim postrojenjima širom sveta. Štaviše, uz proces dekofeinizacije kafe, ekstrakcija iz hmelja je prvi proces u kome je ostvarena industrijska primena NK CO₂. Danas je hmelj svakako najpoznatiji po upotrebi u industriji piva, gde se određene komponente ekstrakta hmelja koriste kako bi pivo imalo svoj prepoznatljiv ukus i gorčinu. Hmelj je dobro poznat i u tradicionalnoj medicini, gde se njegovi sastojci koriste najviše kao sedativi.

Dobijanje ekstrakata hmelja posebno dobija na značaju imajući u vidu da se danas u industriji uglavnom koriste upravo ekstrakti hmelja umesto celih delova biljke. Korišćenje ekstrakata ima niz prednosti: lakši transport, jeftinije skladištenje, vremenom se ne menja kvalitet, lako doziranje.

Za dobijanje ekstrakata koriste se osušene šišarice hmelja ili, češće, granulati hmelja dobijeni presovanjem usitnjenih šišarica (slika 4.1).



Slika 4.1 Šišarice i granulati hmelja

U ovom radu ispitivan je efekat bubrenja šišarica i granulata hmelja na kinetiku procesa NKE.

4.1 Materijali

U eksperimentima su korišćene šišarice i granulati hmelja (vrste *Marynka* i *Magnum*) poreklom iz Poljske. Srednji prečnik granulata bio je oko 6 mm, a dužina oko 10 mm.

Komercijalni ugljenik(IV)-oksid (čistoće 99 %, Tehno-gas, Novi Sad, Srbija) je korišćen za ekstrakciju.

4.2 Metode

Bubrenje biljnog materijala praćeno je vizuelno u *Eurotechica* komori za procese pod visokim pritiscima. Uzorci lista i granulata biljnog materijala stavljeni su unutar komore i izloženi uticaju NK CO₂ na različitim uslovima pritiska i temperature.

Bubrenje granulata hmelja ispitivano je na pritiscima od 10, 15 i 29 MPa i temperaturi od 50 °C. Kako bi se ispitao uticaj bubrenja granulata na dinamiku procesa ekstrakcije, u komori za procese pod visokim pritiscima, opremljenoj gravimetrijskim aparatom za merenje težine uzorka, izvršeni su i eksperimenti u kojima je praćena sorpcija i desorpcija NK CO₂ granulata hmelja.

Na šišaricama hmelja ispitan je i uticaj vlažnosti biljnog materijala na proces bubrenja, tako što su u eksperimentima korišćeni uzorci vlažnosti 11 i 15 %. Eksperimenti su izvršeni na 25 MPa i 40 °C.

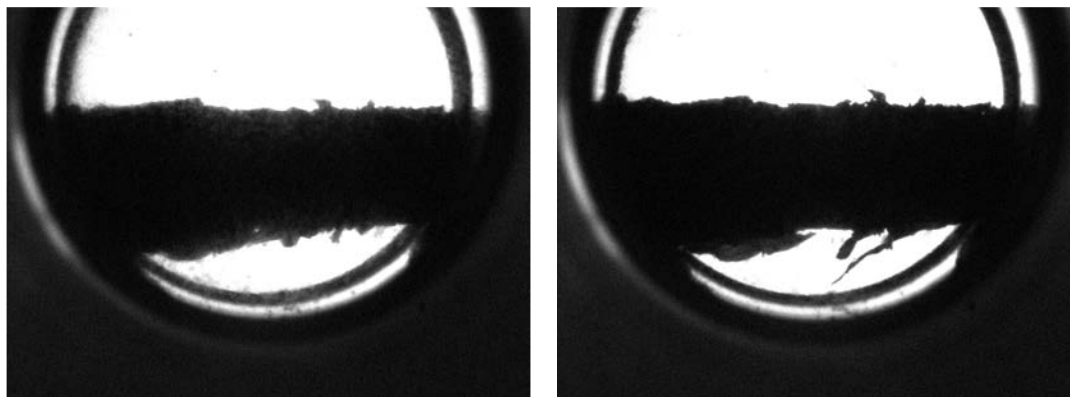
NKE iz granulata hmelja izvršena je sa celim granulatum na pritisku od 29 MPa i temperaturama od 40, 50 i 60 °C. Kako bi se ispitaio uticaj bubrenja biljnog materijala na kinetiku procesa izvršeno je nekoliko eksperimenata sa različitim predtretmanom granulata na 29 MPa i 50 °C:

- 1) Eksperiment bez predtretmana: kontinualni proces NKE započeo je odmah po dostizanju radnih uslova pritiska i temperature;
- 2) Eksperiment sa dekompresijom do atmosferskog pritiska: uzorak je 15 min izložen uticaju NK CO₂ na radnim uslovima pritiska i temperature, a zatim je izvršena brza dekompresija do atmosferskog pritiska nakon čega je, po ponovnom uspostavljanju radnih uslova pritiska i temperature, nastavljeno sa kontinualnim procesom NKE;
- 3) Eksperiment sa dekompresijom do pritiska CO₂ u boci: uzorak je 15 min izložen uticaju NK CO₂ na radnim uslovima pritiska i temperature, a zatim je izvršena brza dekompresija do izjednačavanja pritiska u ekstraktoru sa pritiskom CO₂ u boci (cca 55 bar) nakon čega je, po ponovnom uspostavljanju radnih uslova pritiska i temperature, nastavljeno sa kontinualnim procesom NKE;

Protok NK CO₂ u svim eksperimentima je bio 0,3 kg/h.

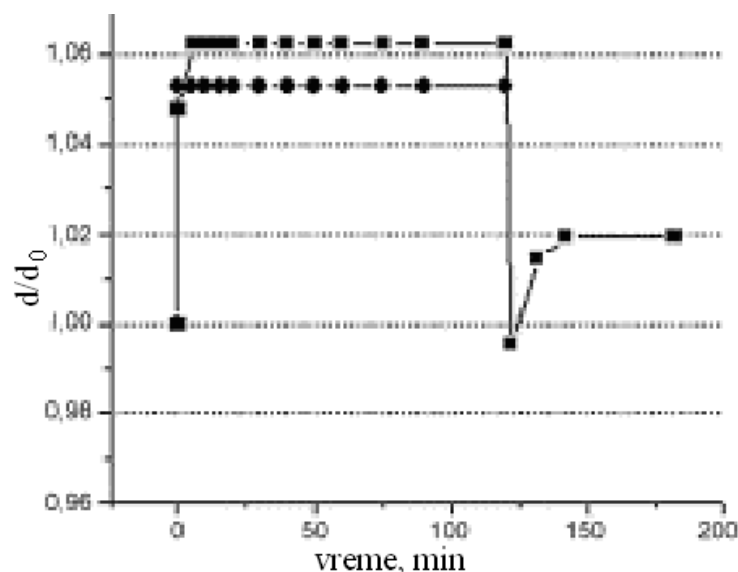
4.3 Rezultati

Na slici 4.2 prikazana je šišarica hmelja prilikom izlaganja uticaju NK CO₂ na pritisku od 25 MPa i temperaturi od 40 °C.



Slika 4.2 Šišarica hmelja na atmosferskim uslovima (levo) i tokom izloženosti NK CO₂ (desno)

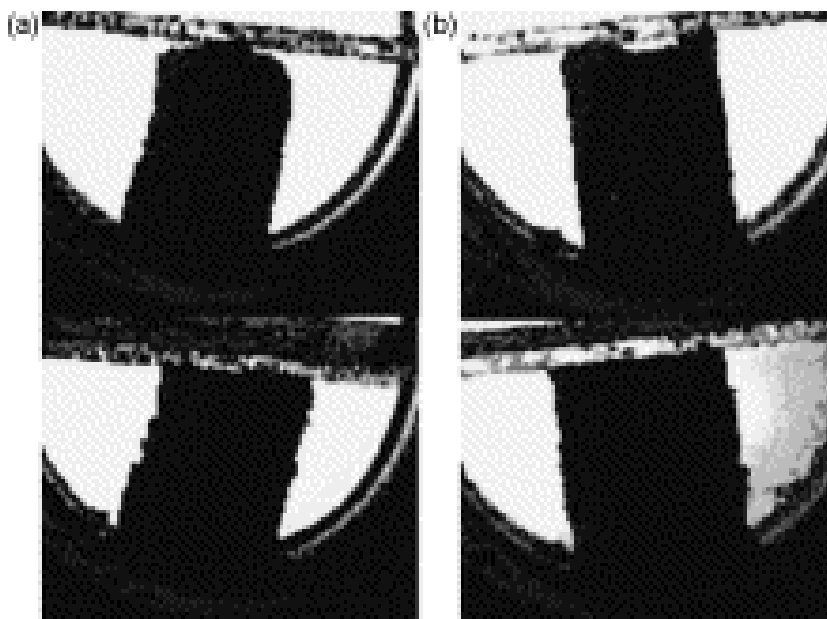
Na slici 4.3 prikazana je relativna promena debljine šišarica hmelja različite vlažnosti pri izlaganju NK CO₂ na 25 MPa i 40 °C.



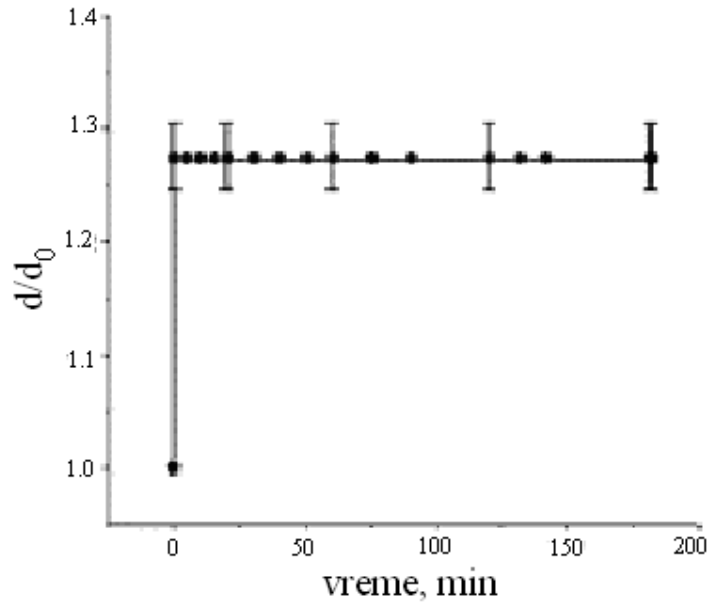
Slika 4.3 Relativna promena debljine šišarice hmelja tokom izloženosti NK CO₂ (● – vlažnost šišarice 11 %, ■ - vlažnost šišarice 15 %)

Uočljivo je da je do veće promene došlo kod uzorka veće vlažnosti, a razlog je u tome što veća vlažnost utiče na veću elastičnost materijala. Zbog toga je debljina uzorka veće vlažnosti nakon dekompresije bila 'vraćena' na početnu vrednost, dok je uzorak manje vlažnosti, dakle i manje elastičnosti, potpuno izgubio svoj prvobitni oblik.

Slika 4.4 prikazuje ponašanje granulata hmelja prilikom izlaganja uticaju NK CO₂. Sadržaj vlage uzorka bio je između 11 i 13 %, s obzirom da se process granulacije odvija pri ovom opsegu vlažnosti materijala. Eksperimenti su pokazali da do značajnog bubrenja kod oba tipa uzorka, kako *Marynka* tako i *Magnum*, dolazi još za vreme podizanja pritiska unutar komore za rad pod visokim pritiscima. Takođe je uočeno, na osnovu nekoliko ponavljanja eksperimenata, da pritisak, u opsegu od 10 do 29 MPa korišćenom u ovom radu, ne utiče na stepen bubrenja koji se uvek kretao između 25 i 33 % (slika 4.5).

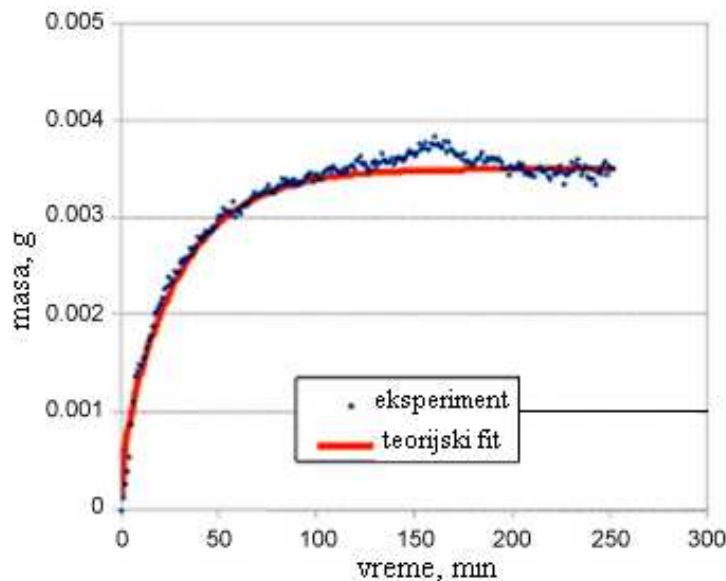


Slika 4.4 Granulat hmelja na atmosferskim uslovima (gornja slika) i tokom izloženosti NK CO₂ (donja slika) (a-Marynka, b-Magnum)

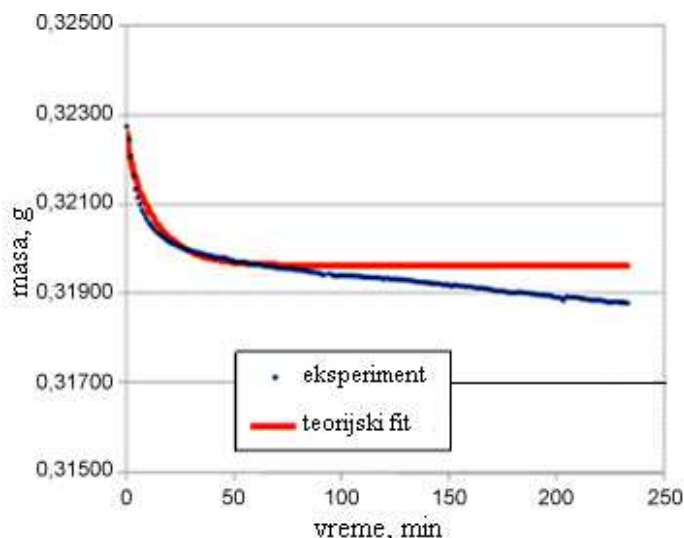


Slika 4.5 Relativna promena prečnika granulata hmelja tokom izloženosti NK CO₂

Slike 4.6 i 4.7 prikazuju rezultate eksperimenata u kojima su ispitivane sorpcija i desorpcija ugljenik(IV)-oksida u granulatu hmelja. Rezultati jasno pokazuju da se na pritisku od 5,8 MPa i temperaturi 40 °C masa uzorka poveća za nešto više od 0,003 g, što je pripisano sorpciji ugljenik(IV)-oksida. Fitovanje eksperimentalnih podataka izvršeno je u skladu sa Fick-ovim zakonom difuzije, pri čemu je izračunata vrednost koeficijenta difuzije od $9,3 \cdot 10^{-8} \text{ m}^2/\text{s}$. Isti postupak, primenjen na eksperiment u kome je vršena desorpcija ugljenik(IV)-oksida iz granulata hmelja, rezultovao je koeficijentom difuzije od $2,0 \cdot 10^{-7} \text{ m}^2/\text{s}$. Na osnovu ovih vrednosti zaključeno je da izlaganje granulata hmelja NK CO₂ utiče na povećanje koeficijenta difuzije kroz biljni material, čime se proces ekstrakcije ubrzava.

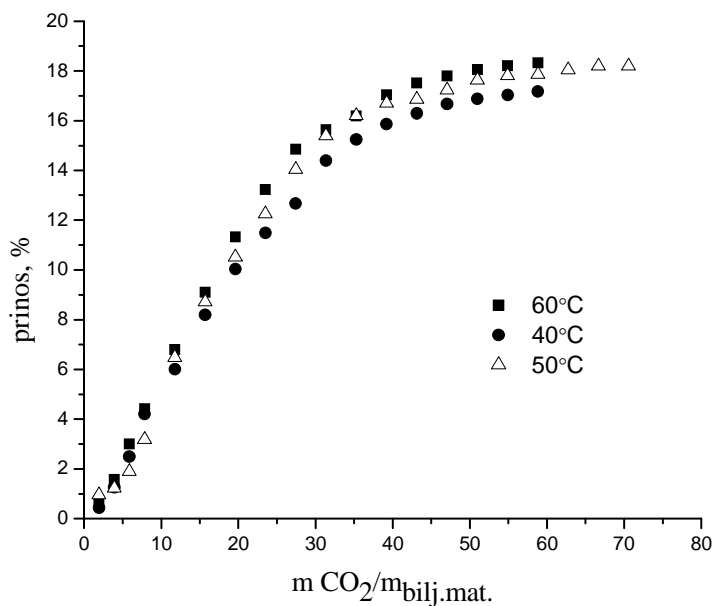


Slika 4.6 Sorpcija ugljenik(IV)-oksida u granulatu hmelja



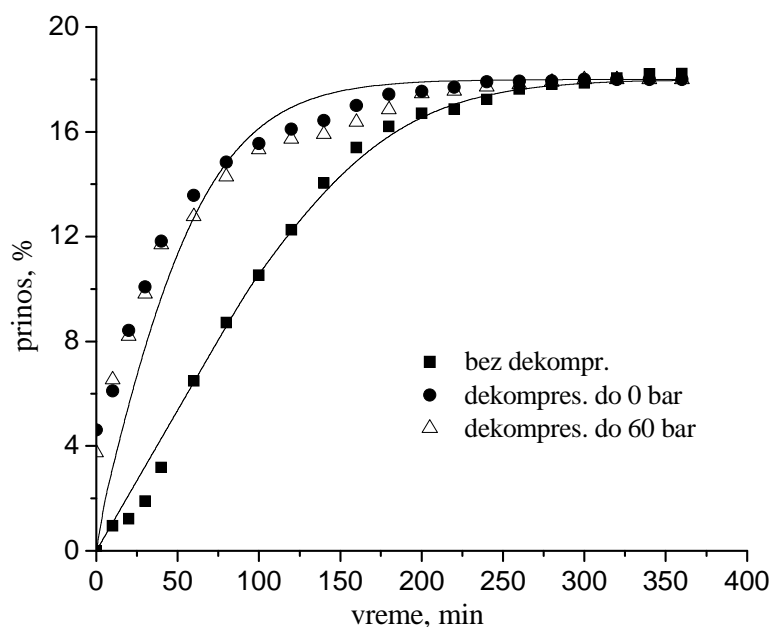
Slika 4.7 Desorpcija ugljenik(IV)-oksida iz granulata hmelja

Na slici 4.8 prikazani su rezultati eksperimenata kojima je praćena kinetika procesa NKE iz granulata hmelja na različitim temperaturama pri pritisku od 29 MPa. Može se primetiti da temperatura nije imala značajnijeg udela na ukupni prinos ekstrakcije, kao ni na kinetiku procesa uopšte. Ovakav rezultat može se objasniti činjenicom da se u postupku pravljenja granulata koji su korišćeni u eksperimentima koriste usitnjene čestice biljnog materijala. Naime, vrlo je verovatno da je sam postupak usitnjavanja doveo do otvaranja većeg broja sekrecionih struktura hmelja, te oslobađanja veće količine ulja koje je postalo lako dostupno za NK CO₂. Na ovo ukazuje i podatak sa krive prinosa da je skoro 80 % od ukupne količine ekstrakta 'lako' ekstrahovano, na šta upućuje linearni deo krive koji je praktično istovetan za sve tri primenjene temperature.



Slika 4.8 NKE iz granulata hmelja na 29 MPa i različitim temperaturama.

Uticaj predtretmana na kinetiku procesa NKE iz granulata hmelja, kao i rezultat primene matematičkog modela Sovove, prikazani su na slici 4.9. Uočljivo je da predtretman dovodi do značajnog povećanja prinosa na početku procesa NKE, što je posledica uticaja NK CO₂ na granulate hmelja. Izlaganje granulata NK CO₂ dovodi do prodiranja natkritičnog fluida unutar pora čestica biljnog materijala koje čine granulata. Prilikom brze dekompresije dolazi do naglog povlačenja NK CO₂ iz ovih čestica, kojom prilikom dolazi i do ekstrakcije određene količine ekstrakta. Sa grafika se može videti da ova količina iznosi nešto manje od 30 % ukupnog ekstrakta. Takođe je uočljivo da stepen dekompresije ne utiče na početni prinos ekstrakta, ili drugim rečima, i dekompresija do atmosferskog pritiska, i dekompresija do pritiska u boci sa CO₂ dovele su do praktično istih rezultata. Prilikom izvođenja procesa NKE sa predtretmanom granulata postignuta je ušteda u potrošnji natkritičnog fluida od oko 250 g.



Slika 4.9 Uticaj predtretmana na kinetiku NKE iz granulata hmelja na 29 MPa i 50 °C.

Koeficijent prenosa mase kroz čvrstu fazu iznosi $8,7 \cdot 10^{-8}$ m/s za granulate koji nisu podvrgnuti predtretmanu dekompresijom. Kod granulata koji su podvrgnuti dekompresiji, ovaj koeficijent iznosi $1,07 \cdot 10^{-8}$ m/s. Ovo znači da je podvrgavanjem biljnog materijala predtretmanu ubrzan proces NKE.

***5. Bubrenje i natkritična ekstrakcija iz
korena i rizoma***

Proces NKE koristi se i za dobijanje ekstrakta iz korena biljnog materijala. Mogućnost optimizacije procesa NKE je u ovom slučaju interesantna zbog toga što koren predstavlja 'tvrđi' deo biljke, te kao takav može ispoljiti drugačije ponašanje prilikom izlaganja natkritičnom fluidu od 'mekih' delova, kao što su list i dr.

5.1 Materijali

U eksperimentima su korišćeni koren odoljena uzgajanog u severnoj Srbiji, i rizom đumbira uvezen iz Kine.

5.2 Metode

Praćenje bubrenja biljnog materijala izvršeno je u *Eurotechnica* komori za procese pod visokim pritiscima. Bubrenje korena odoljena praćeno je na pritisku od 15 MPa i temperaturi od 50 °C, a bubrenje rizoma đumbira na pritisku od 28 MPa i temperaturi od 60 °C.

Eksperimenti u kojima je praćena kinetika procesa NKE iz korena odoljena i rizoma đumbira izvršeni su na labaratorijskom postrojenju *Autoclave Engineers Screening System* na Tehnološko-Metalurškom fakultetu Univerziteta u Beogradu. Proces NKE iz korena odoljena izvršen je na pritisku od 15 MPa i temperaturi od 50 °C, a eksperimenti sa korenom đumbira na 30 MPa i 40 °C. U eksperimentima su korišćene fino mlevene čestice korena odoljena prečnika 0,4 mm, dok je koren đumbira samo grubo tretiran pa se prečnik čestica kretao u opsegu 0,3 – 3 mm. Maseni protok NK CO₂ bio je u svim eksperimentima 0,25 kg/h. Svi eksperimenti izvršeni su u dve serije. U prvoj seriji eksperimenata, biljni material je podvrgnut procesu NKE neposredno nakon dostizanja radnih uslova (pritiska i temperature). U drugoj seriji eksperimenata biljni material je nakon postizanja radnih uslova na istima držan 1 h nakon čega je izvršena dekompresija do pritiska od 6 MPa, da bi nakon ponovnog postizanja radnih uslova otpočeo proces NKE.

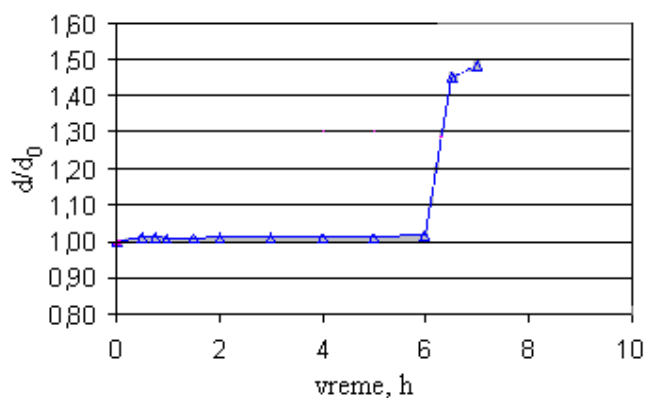
Na rezultate eksperimenata u kojima je praćena kinetika procesa NKE primenjen je matematički model Sovove (detaljan opis u poglavlju 1.3.4), kako bi se proces bubrenja opisao i pomoću vrednosti parametara modela.

5.3 Rezultati

Rezultati ispitivanja efekta bubrenja korena odoljena pod uticajem NK CO₂ prikazani su na slikama 5.1 i 5.2. Eksperimenti izvedeni u komori za procese pod visokim pritiscima pokazali su da izloženost visokim pritiscima ne utiče na pojavu bubrenja korena odoljena. Međutim, značajno bubrenje nastalo je prilikom dekompresije do atmosferskog pritiska, pri čemu je debljina uzorka povećana i do 45 % u odnosu na početnu vrednost.

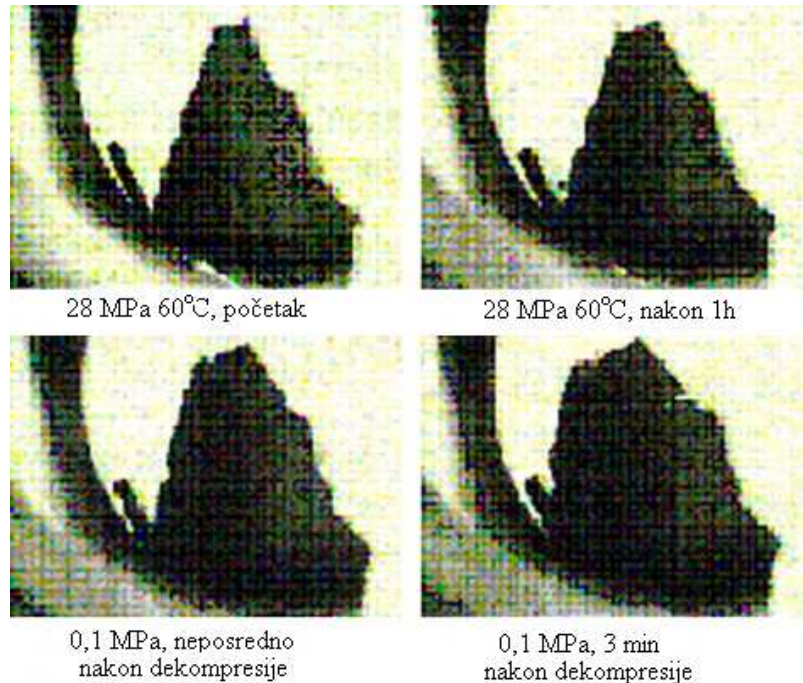


Slika 5.1 Koren odoljena tokom izloženosti NK CO₂ (gornja slika) i nakon dekompresije.

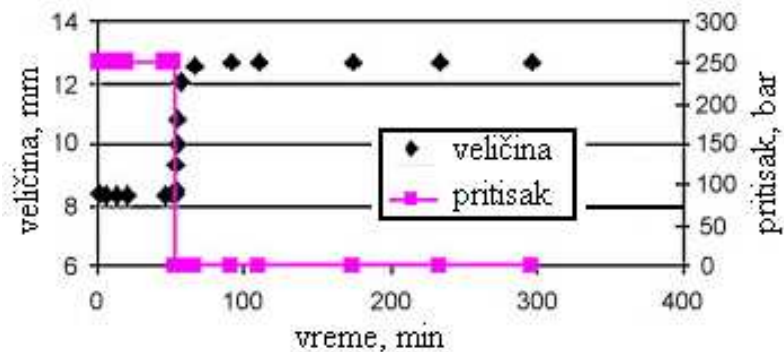


Slika 5.2 Relativna promena prečnika korena odoljena tokom ispitivanja bubrenja.

Na slikama 5.3 i 5.4 prikazan je uzorak rizoma đumbira prilikom izlaganja NK CO₂. Rezultati su slični kao kod korena odoljena, tj. nema vidljivih promena tokom izloženosti NK CO₂, ali do značajnog bubrenja dolazi nakon dekompresije do atmosferskog pritiska. U slučaju rizoma đumbira, stepen bubrenja iznosi i do 60 % u odnosu na početnu veličinu uzorka.



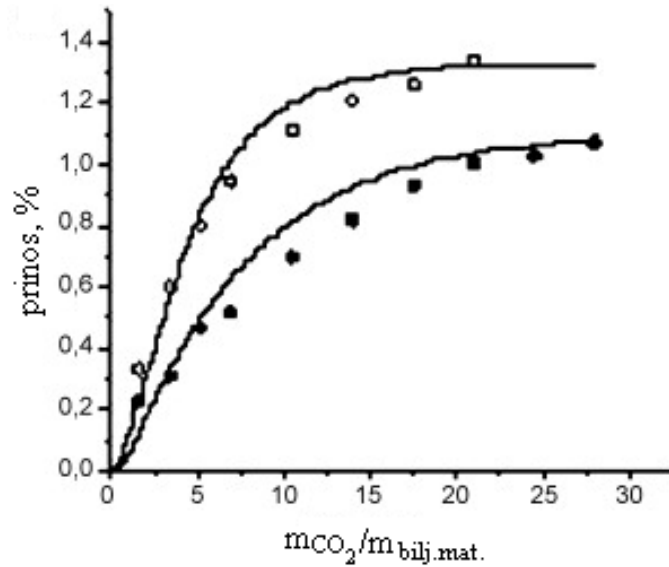
Slika 5.3 Koren đumbira tokom izloženosti NK CO₂ i nakon dekompresije.



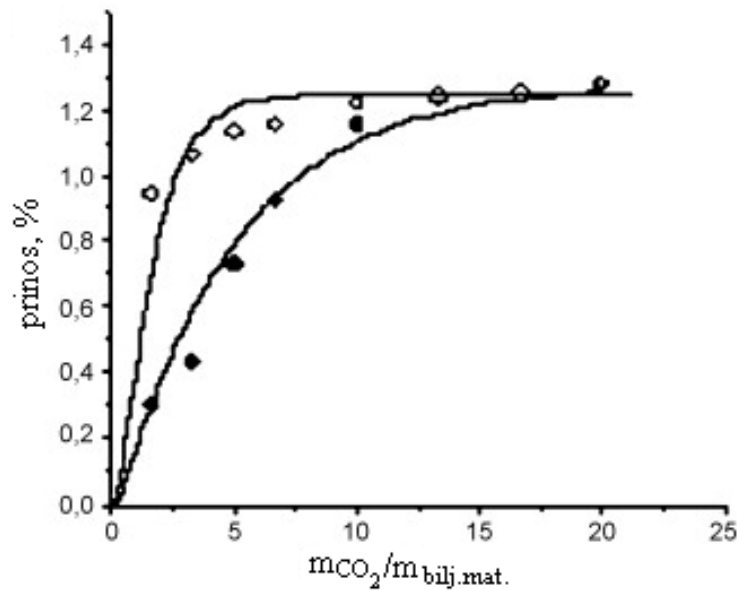
Slika 5.4 Promena prečnika korena đumbira tokom ispitivanja bubrenja.

Rezultati eksperimenata u kojima je ispitivano bubrenje korena odoljena i rizoma đumbira ukazuju na to da je za optimalan predtretman, pored izlaganja NK CO₂, neophodno primeniti i dekompresiju, kako bi efekat bubrenja došao do izražaja. Pošto na industrijskom nivou dekompresija do atmosferskog pritiska nije poželjna prilikom procesa NKE, u eksperimentalnim uslovima, sa uzorcima korena odoljena, ispitana je dekompresija do pritiska od 6 MPa na kome se CO₂ nalazi uskladišten. Rezultati ovih eksperimenata (PRILOG) pokazali su da je promena prečnika korena odoljena prilikom dekompresije do 6 MPa iznosila oko 30 % promene prilikom dekompresije do atmosferskog pritiska.

Slike 5.5 i 5.6 prikazuju eksperimentalne i rezultate primene matematičkog modela Sovove na proces NKE iz korena gajenog i divljeg odoljena. Kod gajenog odoljena, sprovođenje optimalnog predtretmana uticalo je na značajno povećanje kako brzine odvijanja procesa NKE, tako i ukupnog prinosa. U slučaju divljeg odoljena, ovaj efekat je, takođe, izražen kada je u pitanju brzina procesa, dok izostaje povećanje ukupnog prinosa.

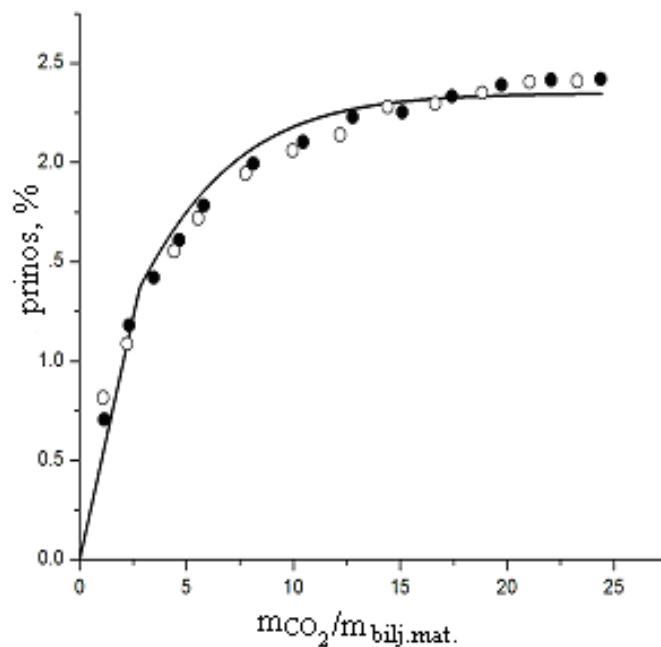


Slika 5.5 Rezultati eksperimenata i matematičkog modelovanja za proces NKE iz korena gajenog odoljena (● bez predtretmanom, ○ sa predtretmanom, — model).

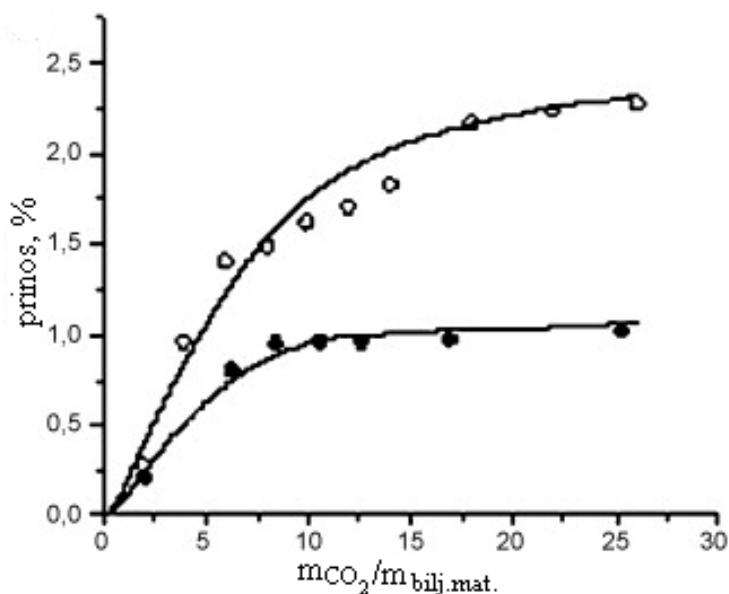


Slika 5.6 Rezultati eksperimenata i matematičkog modelovanja za proces NKE iz korena divljeg odoljena (● bez predtretmanom, ○ sa predtretmanom, — model).

Rezultati eksperimenata sa rizomom đumbira prikazani su na slikama 5.7 i 5.8. Za razliku od rezultata NKE iz korena odoljena, u ovom slučaju predtretman nije uticao na proces NKE iz fino mlevenog biljnog materijala, dok je kod grubo mlevenog uticaj više nego očigledan. Na ovakve rezultate utiče činjenica da su sekretorne ćelije đumbira mnogo veće od sekretornih ćelija odoljena. Stoga, većina ćelija đumbira biva otvorena već prilikom finog mlevenja biljnog materijala, pa je predtretman u vidu izlaganja uticaju NK CO₂ i nagle dekompresije praktično nepotreban.



Slika 5.7 Rezultati eksperimenata i matematičkog modelovanja za proces NKE iz fino mlevenog rizoma đumbira (● bez predtretmanom, ○ sa predtretmanom, — model).



Slika 5.8 Rezultati eksperimenata i matematičkog modelovanja za proces NKE iz grubo mlevenog rizoma đumbira (● bez predtretmanom, ○ sa predtretmanom, — model).

U tabeli 5.1 prikazani su osnovni parametri modela Sovove, koji ukazuju na dinamiku procesa NKE, u zavisnosti od predtretmana biljnog materijala. Vrednosti rastvorljivosti ekstrakta u NK CO_2 (c^*) i koeficijenta prenosa mase kroz film natkritičnog fluida (k) ostale su nepromenjene jer se uslovi pritiska i temperature odvijanja eksperimenata nisu menjali. S druge strane, sprovođenje optimalnog predtretmana direktno je uticalo na povećanje

koeficijenta difuzije kroz česticu biljnog materijala, što je uticalo na brže odvijanje procesa NKE.

Tabela 5.1 Parametri modela Sovove

| Biljni materijal | Predtretman | $k \cdot 10^5, (\text{m/s})$ | $c^*, (\text{kmol/m}^3)$ | $k_s \cdot 10^{10}, (\text{m/s})$ |
|-------------------------|--------------------|------------------------------|--------------------------|-----------------------------------|
| Gajeni odoljen | da | 2,35 | 0,008 | 7,0 |
| | ne | | | 4,0 |
| Divlji odoljen | da | 2,55 | 0,009 | 2,99 |
| | ne | | | 0,76 |
| Đumbir | da | 9,4 | 0,04 | 255 |
| | ne | | | 0,55 |

6. Zaključak

Ova doktorska disertacija plod je višegodišnjeg rada, prevashodno u oblasti matematičkog modelovanja procesa natkritične ekstrakcije iz biljnih sirovina. Radovima proisteklim iz ove disertacije, u stručnoj literaturi je prvi put detaljno opisan proces bubrenja biljnog materijala pod uticajem natkritičnog ugljenik(IV)-oksida i uticaj bubrenja na kinetiku procesa natkritične ekstrakcije. Takođe, kroz mogućnosti uštede kako u potrošnji natkritičnog fluida tako i u potrošnji energije, prikazan je i optimizacioni potencijal izlaganja biljnog materijala uticaju natkritičnog ugljenik(IV)-oksida. Preko parametara matematičkih modela, primenjenih na eksperimentalne rezultate, promene do kojih dolazi usled bubrenja biljnog materijala su i kvantitativno opisane.

Analizom eksperimentalnih rezultata i primenom matematičkih modela ostvareni su sledeći rezultati:

1. Kroz fenomen bubrenja dokazan je uticaj natkritičnog ugljenik(IV)-oksida na biljni materijal.
2. Za proces NKE etarskih ulja iz glandularnih trihoma razvijen je kompleksan matematički model koji uključuje raspodelu vremena pucanja glandularnih trihoma, koji opisuje proces NKE iz ove biljne familije sa znatno većom tačnošću u odnosu na, u literaturi, postojeće matematičke modele.
3. Za proces NKE iz familije *Lamiaceae* na višim pritiscima, na osnovu rezultata analize bubrenja, definisan je optimalan predtretman biljnog materijala kojim se postižu značajne uštede natkritičnog fluida. Promene u samom biljnom materijalu, do kojih dolazi usled procesa bubrenja kvantitativno su opisane parametrima matematičkog modela Sovove. Koeficijent prenosa mase kroz čvrstu fazu veći je kod biljnog materijala koji je podvrgnut optimalnom predtretmanu.
4. Detaljno je opisan proces bubrenja granulata i šišarica hmelja na različitim usovima pritiska i temperature. Hmelj je jedna od osnovnih sirovina u industrijskoj primeni NKE, a rezultati prikazani u ovom poglavlju objasnili su pojave koje se dešavaju na industrijskom nivou, a pre svega nepoželjno očvršćavanje ekstrakcione pogače.
5. Na osnovu rezultata eksperimenata u kojima je praćeno bubrenje i kinetika procesa NKE iz koena odoljena i rizoma đumbira, definisan je optimalan predtretman za proces NKE iz podzemnih delova biljke, kojim se postižu značajne uštede u potrošnji natkritičnog fluida.

Literatura

- Andrews, T., 1887, On the properties of matter in gaseous and liquid state under various conditions of temperature and pressure, Phil. Trans. Roy. Soc. 178, 45
- Ascensao, L., Marques, N., Pais, M., 1995. Glandular trichomes on vegetative and reproductive organs of *Leonotis leonurus* (Lamiaceae). *Annals of Botany* 75, 619-626.
- Ascensao, L., Figueiredo, A.C., Barroso, J.G., Pedro, L.G., Schripsema, J., Deans, S.G., Scheffer, J.J.C., 1998. *Plectranthus madagascariensis*: morphology of the glandular trichomes, essential oil composition, and its biological activity. *International Journal of Plant Sciences* 159, 31-38.
- Ascensao, L., Pais, M.S., 1998. The leaf capitate trichomes of *Leonotis leonurus*: histochemistry, ultrastructure and secretion. *Annals of Botany* 81, 263-271.
- Ascensao, L., Mota, L., Castro, M. de M., 1999. Glandular trichomes on the leaves and flowers of *Plectranthus ornatus*: morphology, distribution and histochemistry. *Annals of Botany* 84, 437-447.
- Bartle, K.D., Clifford, A.A., Hawthorne, S.B., Langenfeld, J.J., Miller, D.J., Robinson, R., 1990. A model for dynamic extraction using a supercritical fluid. *Journal of Supercritical Fluids* 3, 143-149.
- Basta, N., 1984, Supercritical fluids, High Technology, SIT 75
- Bosabalidis, A., Tsekos, I., 1982. Ultrastructural studies of secretory cavities of *Citrus deliciosa* Ten. II. Development of the essential oil-accumulating central space of the gland and process of active secretion. *Protoplasma* 112, 63-70.
- Bourett, T.M., Howard, R.J., O Keefe, D.P., Hallahan, D.L., 1994. Gland development on leaf surfaces of *Nepeta racemosa*. *International Journal of Plant Sciences* 155, 623-632.
- Brun, N., Colson, M., Perrin, A., Voirin, B., 1991. Chemical and morphological studies of the effects of aging on monoterpene composition in *Mentha x piperita* leaves. *Canadian Journal of Botany* 69, 2271-2278.
- Bruni, A., Modenesi, P., 1983. Development, oil storage and dehiscence of peltate trichomes in *Thymus vulgaris* (Lamiaceae). *Nordic Journal of Botany* 3, 245.
- Brunner, G., 1984. Mass Transfer from solid material in gas extraction. *Berichte der Bunsengesellschaft für Physikalische Chemi* 88, 887.
- Buchner, E.H., 1906, Liquid carbon dioxide as a solvent, *Zeitschr. Phys. Chern.* 54, 665
- Carnahan, B., Luther, H.A., Wilkes, J.O., 1969. *Applied Numerical Methods*. John Wiley & Sons, Inc., New York, 432.
- Catchpole, O.J., King, M.B., 1994. Measurement and Correlation of Binary Diffusion Coefficients in Near Critical fluids. *Industrial & Engineering Chemistry Research* 33, 1828.
- Croteau, R., Felton, M., Karp, F., Kjonaas, R., 1981. Relationship of camphor biosynthesis to leaf development in sage (*Salvia officinalis*). *Plant Physiology* 67, 820-824.
- Elgin, J.C., Weinstock, J.J., 1959, Phase equilibrium at elevated pressures in ternary systems of ethylene and water and organic liquids. Salting out with a supercritical gas, *Journal of Chemical & Engineering Data* 4, 3
- Fahn, A., 1979. *Secretory tissues in plants*. Academic Press, New York, str 162-64.
- Gang, D.R., Wang, J., Duradeva, N., Nam, K.H., Simon, J.E., Lewinsohn, E., Pichersky, E., 2001. An investigation of the storage and biosynthesis of phenylpropenes in Sweet basil. *Plant Physiology* 125, 539-555.
- Gaspar, F., Lu, T., Santos, R., Al-Duri, B., 2003a. Modelling the extraction of

- essential oils with compressed carbon dioxide. *Journal of Supercritical Fluids* 25, 247-260.
- Gaspar, F., Leeke, G.A., Al-Duri, B., Santos, R., 2003b. Modelling the disruption of essential oils glandular trichomes with compressed CO₂. *Journal of Supercritical Fluids* 25, 233-245.
- Gavalas, N., Bosabalidis, A.M., Kokkini, S., 1998. Comparative study of leaf anatomy and essential oils in the hybrid *Mentha x villosa -nervata* and its parental species *M. longifolia* and *M. spicata*. *Israel Journal of Plant Sciences* 46, 27-33.
- Gersbach, P.V., 2002. The essential oil secretory structures of *Prostanthera ovalifolia* (Lamiaceae). *Annals of Botany* 89, 255-260.
- Gersbach, P.V., Reddy, N., 2002. Non-invasive Localization of Thymol Accumulation in *Carum copticum* (Apiaceae) Fruits by Chemical Shift Selective Magnetic Resonance Imaging, *Annals of Botany* 90, 253.
- Gershenson, J., McConkey, Croteau, R., 1989. Biochemical and histochemical localization of monoterpene biosynthesis in the glandular trichomes of spearmint (*Mentha spicata*). *Plant Physiology* 89, 1351-1357.
- Gershenson, J., McConkey, Croteau, R., 2000. Regulation of monoterpene accumulation in leaves of peppermint (*Mentha x piperita* L.). *Plant Physiology* 122, 205-213.
- Goodarznia, I., Eikani, M.H., 1998. Supercritical carbon dioxide extraction of essential oils: Modeling and simulation. *Chemical Engineering Science* 53, 1387-1395.
- Goto, M., Sato, M., Hirose, T., 1993. Extraction of peppermint oil by supercritical carbon dioxide. *Journal of Chemical Engineering of Japan* 26, 401-407.
- Hannay, L.B., Hogarth, J., 1879, On the solubility of solids in gases, *Proc. Roy. Soc.* 29, 324
- Jossi, J.A., Stiel, L.I., Thodos, G., 1962. The viscosity of pure substances in the dense gaseous and liquid phases. *A.I.Ch.E. Journal* 8, 59-63.
- Kandiah, M., Spiro, M., 1990. Extraction of ginger rhizomes: studies with supercritical carbon dioxide. *International Journal of Food Sciences and Technology* 25, 328-338.
- Kim, K.H., Hong, J., 1999. Equilibrium solubilities of spearmint oil components in supercritical carbon dioxide. *Fluid Phase Equilibria* 164, 107.
- Maffei, M., Chilava, F., Sacco, T., 1989. Glandular trichomes and essential oils in developing peppermint leaves: I. Variation of peltate trichome number and terpene distribution within leaves. *New Phytology* 111, 707-716.
- Maffei, M., Gallino, M., Sacco, T., 1986. Glandular trichomes and essential oils in developing leaves of *Mentha viridis lavanduliodora*. *Planta Med* 52, 187-193.
- McCaskill, D., Gesherson, J., Croteau, R., 1992. Morphology and monoterpene biosynthetic capabilities of secretory cell clusters isolated from glandular trichomes of peppermint (*Mentha piperita* L.). *Planta* 187, 445-454.
- Messmore, H.E., 1947, Asphaltic materials, U.S. patent 2,420,185
- Mišić D., Zizovic I., Stamenić M., Ašanin R., Ristić M., Petrović S.D., Skala D., 2008. Antimicrobial activity of celery fruit isolates and SFE process modeling. *Biochemical Engineering Journal* 42, 148-152.
- Nguyen, K., Barton, P., Spencer, J., 1991. Supercritical carbon dioxide of vanilla. *Journal of Supercritical Fluids* 4, 40-46.
- Parojčić D, Stupar D., 2003. Istorijski osvrt na lekovito bilje i njegovu upotrebu u farmakologiji. *Timočki Glasnik* 28, 101-109.
- Reis-Vasco, E.M.C., Coelho, J.A.P., Palavra, A.M.F., Marrone, C., Reverchon, E., 2000. Mathematical modelling and simulation of pennyroyal essential oil supercritical extraction. *Chemical Engineering Science* 55, 2917-2922.

- Reverchon, E., 1997, Supercritical fluid extraction and fractionation of natural matter, *Journal of Supercritical Fluids* 10 1-37.
- Reverchon, E., 1992. Fractional Separation of SCF Extracts from Marjoram Leaves: Mass Transfer and Optimization. *Journal of Supercritical Fluids* 5, 256-261.
- Reverchon, E., De Marco, I., 2006, Supercritical fluid extraction and fractionation of natural matter, *Journal of Supercritical Fluids* 38, 146-166.
- Reverchon, E., Senatore, F., 1992a. Isolation of Rosemary oil: Comparison between Hydrodistillation and Supercritical CO₂ Extraction. *Flavour and Fragrance Journal* 7, 227-230.
- Reverchon, E., Donsi, G., Sesti, O., 1993. Modeling of Supercritical Fluid Extraction from Herbaceous Matrices. *Industrial & Engineering Chemistry Research* 32, 2721-2726.
- Reverchon, E., Sesti, O., Gorgoglione, D., 1994. Supercritical CO₂ Extraction of Basil Oil: Characterization of Products and Process Modeling. *Journal of Supercritical Fluids* 7, 185-190.
- Reverchon, E., Sesti, O., 1994a. Modelling the supercritical extraction of basil oil, in: M. Perrut, G. Brunner (Eds.), *Proceedings of the Third Symposium on Supercritical Fluids* 2, 189.
- Reverchon, E., 1996. Mathematical Modeling of Supercritical Extraction of Sage Oil. *Bioengineering, Food and Natural Products* 42, 1765-1771.
- Rizvi, S. S. H., Benado, A.L., Zollweg, J.A., Daniels, J.A., 1986, Supercritical Fluid Extraction: Fundamental Principles and Modeling Methods, *Food Technology* 55, 55-65
- Roselius, R., Vitzthum, O., Hubert, P., 1972a, Nicotine removal from tobacco, Gennan patent 2,043,537
- Roselius, R., Vitzthum, O., Hubert, P., 1972b, Recovery of coffee oil containing aroma ingredients from roasted coffee, German patent 2.106,133
- Roselius, R., Vitzthum, O., Hubert, P., 1973, Selective extraction of nicotine. from tobacco, German patent 2,142,205
- Roselius, R., Vitzthum, O., Hubert, P., 1978, Extracting cocoa butter, U.S. patent 3,923.847
- Roy, B.C., Goto, M., Hirose, T., 1996. Extraction of ginger oil with supercritical carbon dioxide: experiments and modelling. *Industrial & Engineering Chemistry Research* 35, 607-612.
- Russell C.A., 2000. *Chemistry, Society and Environment: A New History of the British Chemical Industry*. Royal Society of Chemistry. str.69. ISBN 0854045996.
- Simmonds C., 1919. *Alcohol: With Chapters on Methyl Alcohol, Fusel Oil, and Spirituous Beverages*. Macmillan and Co. Ltd. str. 6.
- Sovova, H., 1994. Rate of vegetable oil extraction with supercritical CO₂ – modelling of extraction curves. *Chemical Engineering Science* 49, 409-414.
- Sovova, H., Komers, R., Kucera, J., Jez, J., 1994. Supercritical Carbon Dioxide extraction of caraway essential oil. *Chemical Engineering Science* 49, 2499-2505.
- Sovova, H., 2005. Mathematical model for supercritical fluid extraction of natural products and extraction curve evaluation, *Journal of Supercritical Fluids* 33, 35.
- Stamenić, M., 2006. Ekstrakcija etarskih ulja natkritičnim ugljen dioksidom iz korena odoljena (*Valeriana officinalis*) i ploda šargarepe (*Daucus carota*) - matematičko modelovanje na nivou sekrecionih struktura, *Magistarska teza, Tehnološko-metalurški fakultet Univerziteta u Beogradu*.
- Stamenic M., Zizovic I., Orlovic A., Skala D., 2008. Mathematical modelling of essential oil SFE on the micro-scale—Classification of plant material, *Journal of Supercritical Fluids* 46, 285-292.

- Tan, C.S., Liang, S.K., Liou, D.C., 1988. Fluid-solid mass transfer in supercritical fluid Extractor. *Chemical Engineering Journal* 38, 17-22.
- Tan, C.S., Liou, D.C., 1989. Axial dispersion of Supercritical carbon dioxide in packed beds. *Industrial & Engineering Chemistry Research* 28, 1246-1250.
- Todd, D.B., Elgin, J.C, 1955, Phase equilibria in systems with ethan above its critical temperature, *AIChE J.* 1, 20
- Turner, G.W., Gershenzon, J., Croteau, R.B., 2000a. Development of peltate glandular trichomes of Peppermint. *Plant Physiology* 124, 665-680.
- Turner, G.W., Gershenzon, J., Croteau, R.B., 2000b. Distribution of peltate glandular trichomes on developing leaves of Peppermint. *Plant Physiology* 124, 655-663.
- Vitzthum, O., Hubert, P., 1972, Recovering fats and oils from plant seeds, German patent 2,127,569
- Vitzthum, O., Hubert, P., 1973, Extraction of caffeine from coffee, German patent 2,212,281
- Vitzthum, O., Hubert, P., 1976, Spice Extracts, Canadian patent 989,662 9
- Vitzthum, O., Hubert, P., Sirtl, W., 1975, Decaffeination of crude coffee, German patent 2,357,590
- Vitzthum, O., Hubert, P., Sirtl, W., 1976, Hop Extracts, Canadian patent 987,250
- Voirin, B., Bayet, C., 1996. developmental changes in the monoterpene composition of *Mentha x piperita* leaves from individual peltate trichomes. *Phytochemistry* 43, 573-580.
- Werker, E., Ravid, U., Putievsky, E., 1985. Structure of glandular hairs and identification of main components of their secreted material in some species of the Labiateae. *Israel Journal of Botany* 34, 31-45.
- Werker, E., Putievsky, E., Ravid, U., Dudai, N., Katzir, I., 1993. Glandular hairs and essential oil in developing leaves of *Ocimum basilicum*L. (Lamiaceae). *Annals of Botany* 71, 43-50.
- Zhuze, T.P., 1959, Use of compressed hydrocarbons as solvents, *Vestnik Akademii nauk SSSR* 29, 47
- Zhuze, T.P., 1960, Use of compressed hydrocarbons as solvents, *Petroleum* 23, 298
- Zhuze, T.P., Sufrovna, N., 1958, Solubility of natural gas components in crude oil at elevated temperatures and pressures, *Invest. Akad. Nauk S.S.S.R., Otdel Tekh. Nauk.* 3, 104
- Zhuze, T.P., Yushkhevich, G.N., 1957, Compressed hydrocarbon gases as solvents for crude oils and residuums 1. *Invest. Akad. Nauk S.S.S.R., Otdel. Tekh. Nauk.* 11 (63
- Zhuze, T.P., Yushkhevich, G.N., 1957, Compressed hydrocarbon gases as solvents for crude oils and residuums 1. *Invest. Akad. Nauk S.S.S.R., Otdel. Tekh. Nauk.* 12, 83
- Zhuze, T.P., Yushkhevich, G.N., Gekker, J.E., 1958, Extraction of lanolin from wool fat with the aid of compressed gas, *Ivlaslob-Zhir. Prom.* 24, 34
- Zhuze, T.P., Yushkhevich, G.N., Gekker, J.E., Vainshtok., V.V., Bondarevskii, G.D., 1959, Complex reprocessing of wool fat, *Maslob-Zhir. Prom.* 25, 25
- Zizovic, I., Stamenic, M, Orlovic, A., Skala, D., 2005a. Supercritical carbon dioxide essential oil extraction of Lamiaceae family species – mathematical modeling on the micro-scale and process optimization, *Chemical Engineering Science* 60, 6747-6756.
- Zizovic, I., Stamenic, M, Orlovic, A., Skala, D., 2005b. Supercritical carbon dioxide extraction of essential oils from aromatic and medicinal plants – mathematical modelling and simulation, 7th World Congress of Chemical Engineering, Glasgow 2005, Scotland. *Book of Abstracts, C10-001, 208.* Full text CD Rom.
- Zizovic, I., Stamenic, M., Orlovic, A., Skala, D., 2006. Energy saving in supercritical

- carbon dioxide extraction of essential oils from Lamiaceae family species. *Chemical Industry & Chemical Engineering Quarterly*, 12, 164-167.
- Zizovic, I., Stamenic, M., Orlovic, A., Skala, D., 2007a. Supercritical carbon dioxide extraction of essential oils from plants with secretory ducts: Mathematical modelling on the micro-scale. *Journal of Supercritical Fluids*, 39, 338-346.
- Zizovic, I., Stamenic, M., Ivanović, J., Orlovic, A., Ristic, M., Đorđević, S., Petrović, S.D, Skala, D., 2007b. Supercritical extraction of sesquiterpenes from valerian root. *Journal of Supercritical Fluids* 43, 249-258.
- Žižović, I., 2010, Monografija, Ekstrakcija etarskih ulja natkritičnim ugljenik(IV)-oksidom – matematičko modelovanje na nivou sekrecione strukture, Tehnološko-metalurški fakultet, Beograd
- Zosel, K., 1971, Decaffeinizing coffee, French patent 2,079,261
- Zosel, K., 1972, Caffeine from crude coffee, German patent 2,221,560
- Zosel, K., 1974, Deodorization of plant oils, German patent 2,332,038
- Zosel, K., 1975, Simultaneous hydrogenation and deodorization of fats and/or oils, German patent 2,441,152)

Prilog

Rezultati NKE iz lista izopa na 10 MPa i 40°C

| Vreme, min | Prinos, % |
|------------|-----------|
| 10 | 0,456 |
| 20 | 0,623 |
| 30 | 0,817 |
| 40 | 0,87 |
| 50 | 1,027 |
| 60 | 1,109 |
| 70 | 1,157 |
| 85 | 1,214 |
| 100 | 1,221 |

Rezultati NKE iz lista majčine dušice na 10 MPa i 40°C

| Vreme, min | Prinos, % |
|------------|-----------|
| 10 | 0,372 |
| 20 | 0,605 |
| 30 | 0,63 |
| 40 | 0,794 |
| 50 | 0,894 |
| 60 | 0,944 |
| 70 | 1,016 |
| 85 | 1,04 |
| 100 | 1,06 |

Rezultati NKE iz lista mente na 10 MPa i 40°C

| Vreme, min | Prinos, % |
|------------|-----------|
| 5 | 0,39 |
| 10 | 0,521 |
| 15 | 0,732 |
| 20 | 0,906 |
| 25 | 1,042 |
| 30 | 1,14 |
| 35 | 1,364 |
| 40 | 1,481 |
| 45 | 1,628 |
| 50 | 1,803 |
| 55 | 1,859 |
| 60 | 1,937 |
| 70 | 2,072 |
| 80 | 2,11 |
| 90 | 2,172 |
| 100 | 2,263 |
| 110 | 2,327 |

Rezultati NKE iz lista ruzmarina na 30 MPa

| Vreme, min | Prinos, % | |
|------------|-----------|--------|
| | 40°C | 100°C |
| 0,78 | 0,1183 | 0,1757 |
| 2,33 | -- | 0,5171 |
| 2,35 | 0,2867 | -- |
| 3,89 | -- | 0,7854 |
| 3,92 | 0,4296 | -- |
| 5,44 | -- | 0,9017 |
| 5,49 | 0,5337 | -- |
| 7 | -- | 1,007 |
| 7,05 | 0,6226 | -- |
| 8,55 | -- | 1,0988 |
| 8,62 | 0,7157 | -- |
| 10,11 | -- | 1,1708 |
| 10,19 | 0,8172 | -- |
| 11,66 | -- | 1,2907 |
| 11,76 | 0,8861 | -- |
| 13,22 | -- | 1,293 |
| 13,32 | 0,9635 | -- |
| 14,77 | -- | 1,3627 |
| 14,89 | 1,0119 | -- |
| 16,33 | -- | 1,374 |
| 16,46 | 1,048 | -- |
| 17,88 | -- | 1,5098 |
| 18,03 | 1,0707 | -- |
| 19,44 | -- | 1,5386 |
| 19,59 | 1,0922 | -- |
| 21 | -- | 1,567 |

Rezultati NKE iz lista žalfije na 30 MPa

| Vreme, min | Prinos, % | |
|------------|-----------|--------|
| | 40°C | 100°C |
| 0,89 | -- | 0,2783 |
| 1,33 | 0,1874 | -- |
| 2,67 | 0,3856 | 0,6786 |
| 4,44 | 0,6004 | 0,9897 |
| 6,22 | 0,7536 | 1,1642 |
| 7,99 | 0,8908 | 1,3028 |
| 9,77 | 0,9843 | 1,4 |
| 11,54 | 1,047 | 1,4769 |
| 13,32 | 1,1209 | 1,5689 |
| 15,1 | 1,2032 | 1,6205 |
| 16,87 | 1,234 | 1,671 |
| 18,68 | 1,3158 | 1,7076 |
| 20,46 | 1,3448 | 1,744 |

Rezultati NKE iz granulata hmelja na 29 MPa

| masa CO ₂ /masa biljnog materijala | Prinos, % | | |
|---|-----------|--------|--------|
| | 40°C | 50°C | 60°C |
| 1,961 | 0,714 | 0,961 | 0,961 |
| 3,922 | 1,573 | 1,228 | 1,228 |
| 5,882 | 3,004 | 1,898 | 1,898 |
| 7,843 | 4,416 | 3,184 | 3,184 |
| 11,765 | 6,808 | 6,486 | 6,486 |
| 15,686 | 9,098 | 8,718 | 8,718 |
| 19,608 | 11,314 | 10,518 | 10,518 |
| 23,529 | 13,235 | 12,247 | 12,247 |
| 27,451 | 14,843 | 14,043 | 14,043 |
| 31,373 | 15,627 | 15,396 | 15,396 |
| 35,294 | 16,192 | 16,2 | 16,2 |
| 39,216 | 17,039 | 16,706 | 16,706 |
| 43,137 | 17,51 | 16,855 | 16,855 |
| 47,059 | 17,796 | 17,231 | 17,231 |
| 50,98 | 18,059 | 17,631 | 17,631 |
| 54,902 | 18,204 | 17,816 | 17,816 |
| 58,823 | 18,325 | 17,859 | 17,859 |
| 62,745 | | 18,039 | |
| 66,667 | | 18,2 | |
| 70,588 | | 18,2 | |

Rezultati NKE iz granulata hmelja na 29 MPa i 50°C

| masa CO ₂ /masa biljnog materijala | Prinos, % | | |
|---|------------------|---------------------------|----------------------------|
| | bez predtretmana | sa dekompresijom do 0 bar | sa dekompresijom do 60 bar |
| 0 | 0 | 4,616 | 3,753 |
| 1,961 | 0,961 | 6,114 | 6,537 |
| 3,922 | 1,228 | 8,416 | 8,204 |
| 5,882 | 1,898 | 10,082 | 9,82 |
| 7,843 | 3,184 | 11,816 | 10,694 |
| 11,765 | 6,486 | 13,576 | 11,765 |
| 15,686 | 8,718 | 14,839 | 12,694 |
| 19,608 | 10,518 | 15,557 | 13,22 |
| 23,529 | 12,247 | 16,102 | 14,278 |
| 27,451 | 14,043 | 16,427 | 14,804 |
| 31,373 | 15,396 | 16,996 | 15,169 |
| 35,294 | 16,2 | 17,427 | 15,251 |
| 39,216 | 16,706 | 17,537 | 15,463 |
| 43,137 | 16,855 | 17,706 | 15,757 |
| 47,059 | 17,231 | 17,902 | 16 |
| 50,98 | 17,631 | 17,929 | 16 |
| 54,902 | 17,816 | 17,937 | 16 |
| 58,823 | 17,859 | 18 | 16 |
| 62,745 | 18,039 | 18 | 16 |
| 66,667 | 18,2 | 18 | 16 |
| 70,588 | 18,2 | 18 | 16 |

Rezultati NKE iz korena gajenog odoljena na 15 MPa i 50°C

| masa CO ₂ /masa biljnog materijala | Prinos, % | |
|---|------------------|------------------|
| | bez predtretmana | sa predtretmanom |
| 1,75 | 0,219 | 0,325 |
| 3,5 | 0,309 | 0,6 |
| 5,24 | 0,461 | 0,794 |
| 7 | 0,511 | 0,941 |
| 10,5 | 0,69 | 1,109 |
| 14 | 0,814 | 1,203 |
| 17,5 | 0,93 | 1,253 |
| 21 | 0,999 | 1,336 |
| 24,48 | 1,022 | 1,338 |
| 28 | 1,067 | |

Rezultati NKE iz korena divljeg odoljena 15 MPa i 50°C

| masa CO ₂ /masa biljnog materijala | Prinos, % | |
|---|------------------|------------------|
| | bez predtretmana | sa predtretmanom |
| 1,75 | 0,295 | 0,975 |
| 3,5 | 0,423 | 1,723 |
| 5,24 | 0,717 | 1,140 |
| 7 | 0,904 | 1,162 |
| 10,5 | 1,138 | 1,222 |
| 14 | - | 1,253 |
| 17,5 | 1,255 | 1,269 |
| 21 | 1,275 | 1,272 |

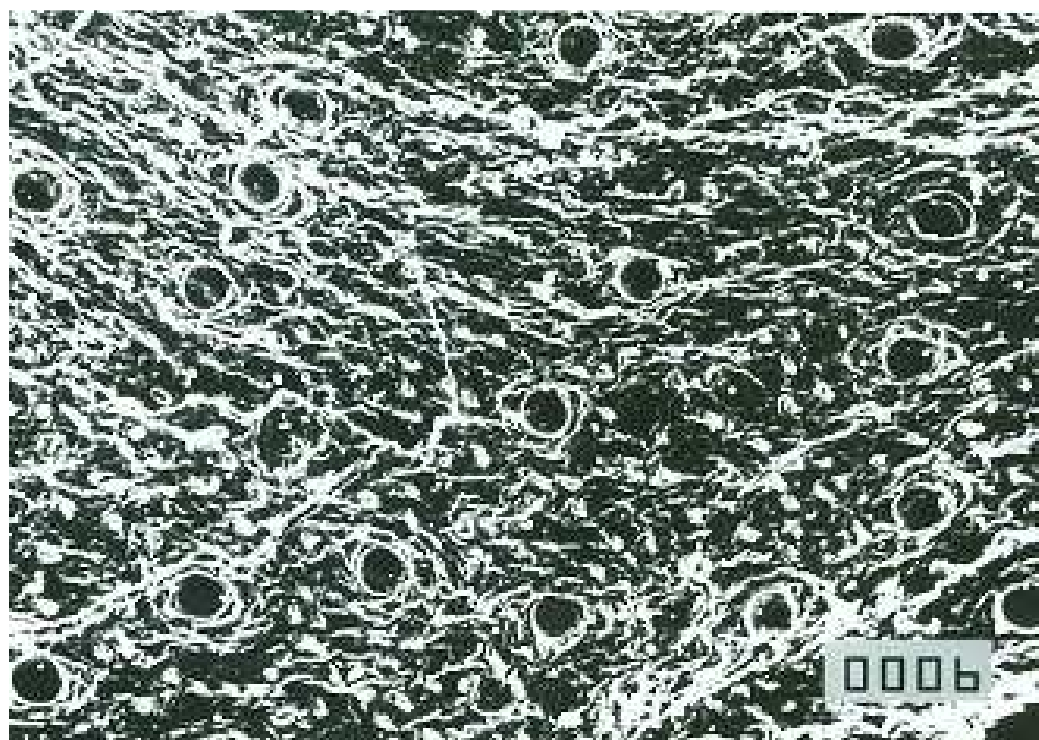
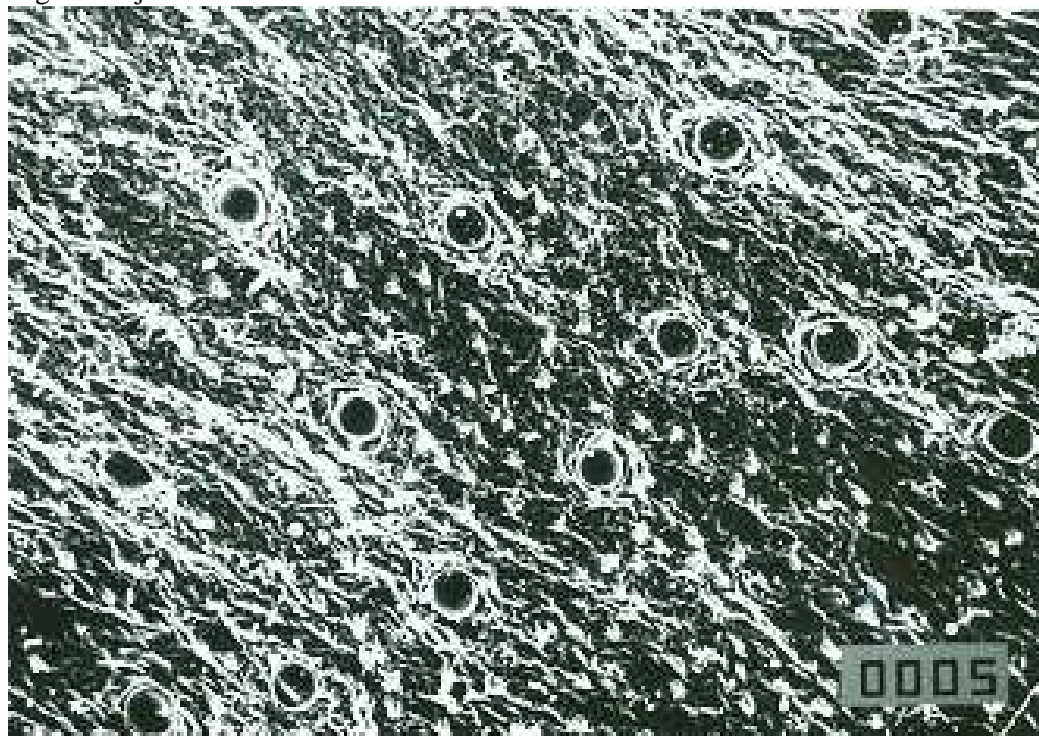
Rezultati NKE iz fino mlevenog rizoma đumbira na 30 MPa i 40°C

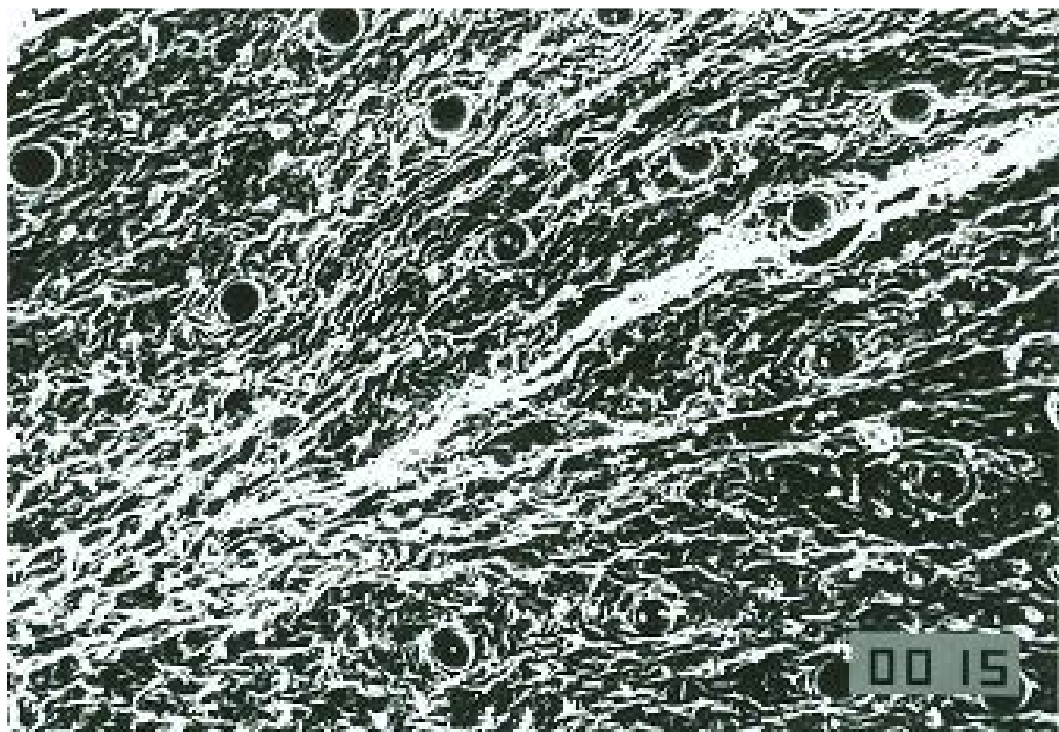
| masa CO ₂ /masa biljnog materijala | Prinos, % | |
|---|------------------|------------------|
| | bez predtretmana | sa predtretmanom |
| 1,11 | -- | 0,815 |
| 1,16 | 0,706 | -- |
| 2,22 | -- | 1,086 |
| 2,32 | 1,181 | -- |
| 3,33 | -- | 1,355 |
| 3,48 | 1,42 | -- |
| 4,43 | -- | 1,554 |
| 4,65 | 1,609 | -- |
| 5,54 | -- | 1,719 |
| 5,81 | 1,783 | -- |
| 7,76 | -- | 1,945 |
| 8,13 | 1,994 | -- |
| 9,98 | -- | 2,06 |
| 10,46 | 2,104 | -- |
| 12,19 | -- | 2,14 |
| 12,78 | 2,228 | -- |
| 14,41 | -- | 2,279 |
| 15,09 | 2,254 | -- |
| 16,63 | -- | 2,297 |
| 17,42 | 2,333 | -- |
| 18,85 | -- | 2,351 |
| 19,74 | 2,391 | -- |
| 21,06 | -- | 2,405 |
| 22,07 | 2,416 | -- |
| 23,28 | -- | 2,41 |
| 24,39 | 2,4213 | -- |

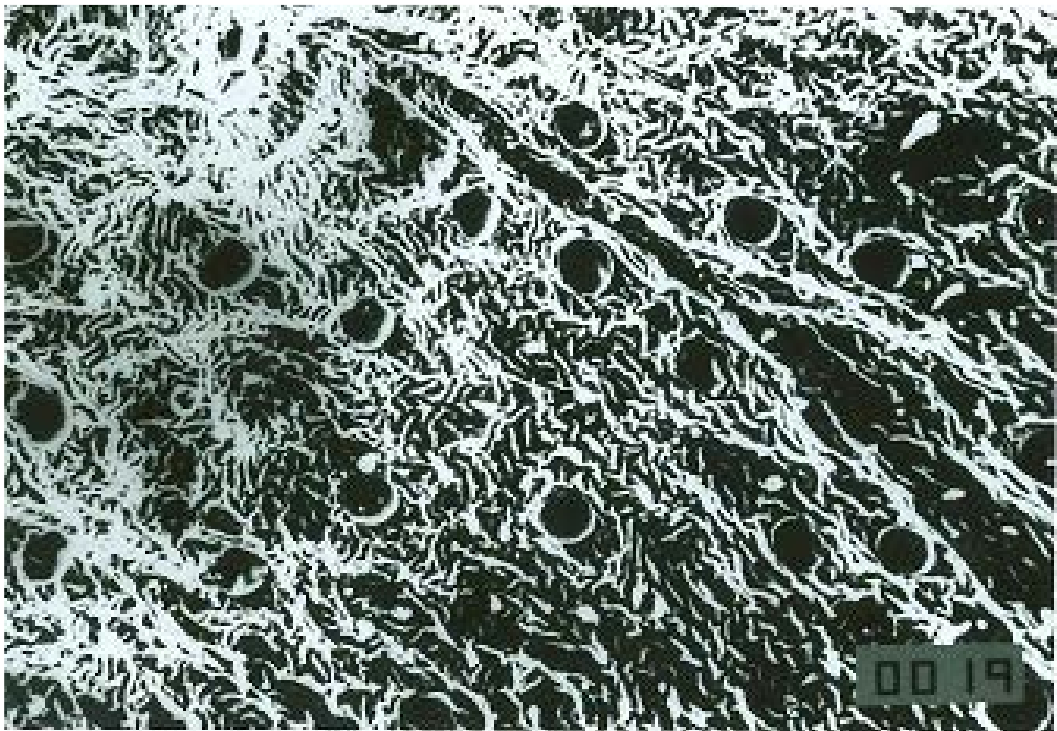
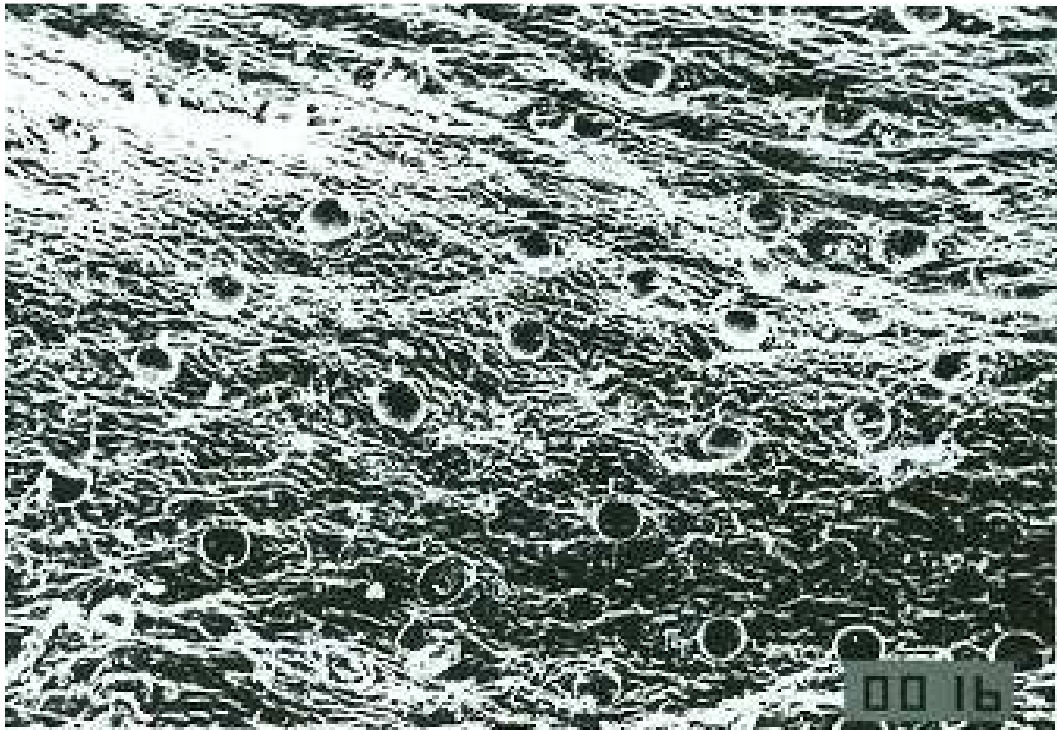
Rezultati NKE iz grubo mlevenog rizoma đumbira na 30 MPa i 40°C

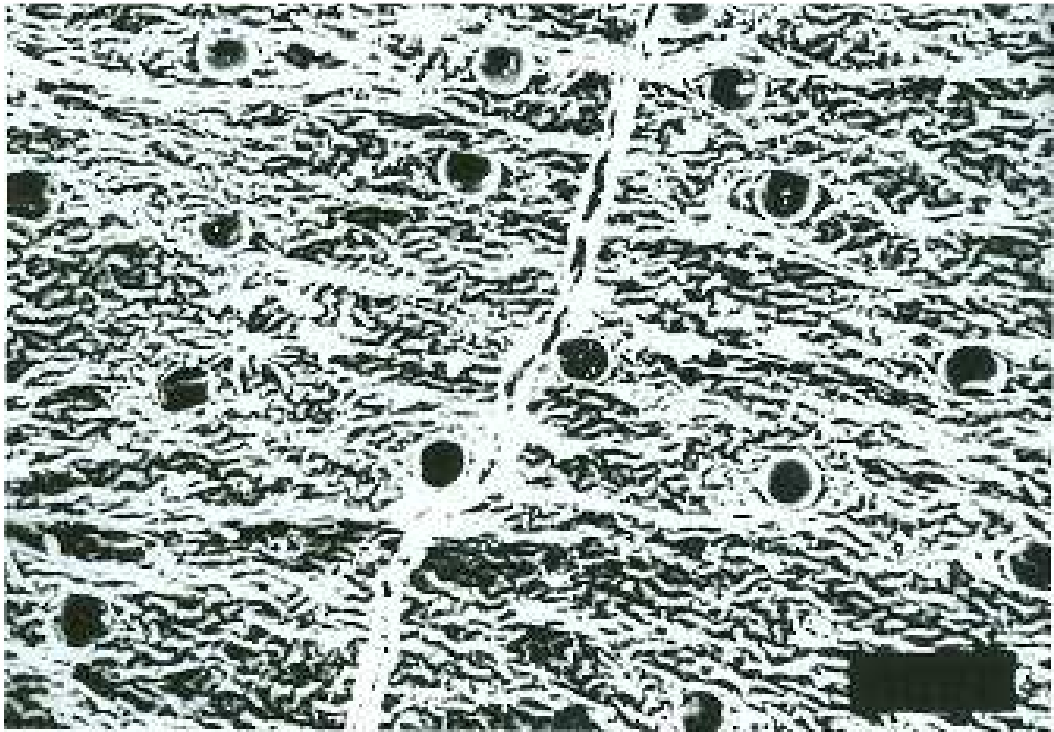
| masa CO ₂ /masa biljnog materijala | Prinos, % | |
|---|------------------|------------------|
| | bez predtretmana | sa predtretmanom |
| 2 | -- | 0,271 |
| 2,113 | 0,197 | -- |
| 4 | -- | 0,961 |
| 6 | -- | 1,393 |
| 6,34 | 0,795 | -- |
| 8 | -- | 1,487 |
| 8,45 | 0,946 | -- |
| 10 | -- | 1,61 |
| 10,57 | 0,954 | -- |
| 12 | -- | 1,698 |
| 12,68 | 0,959 | -- |
| 14 | -- | 1,818 |
| 16,91 | 0,972 | -- |
| 18 | -- | 2,164 |
| 22 | -- | 2,23 |
| 25,3 | 1,023 | -- |
| 26 | -- | 2,275 |

Mikrografi majčine dušice

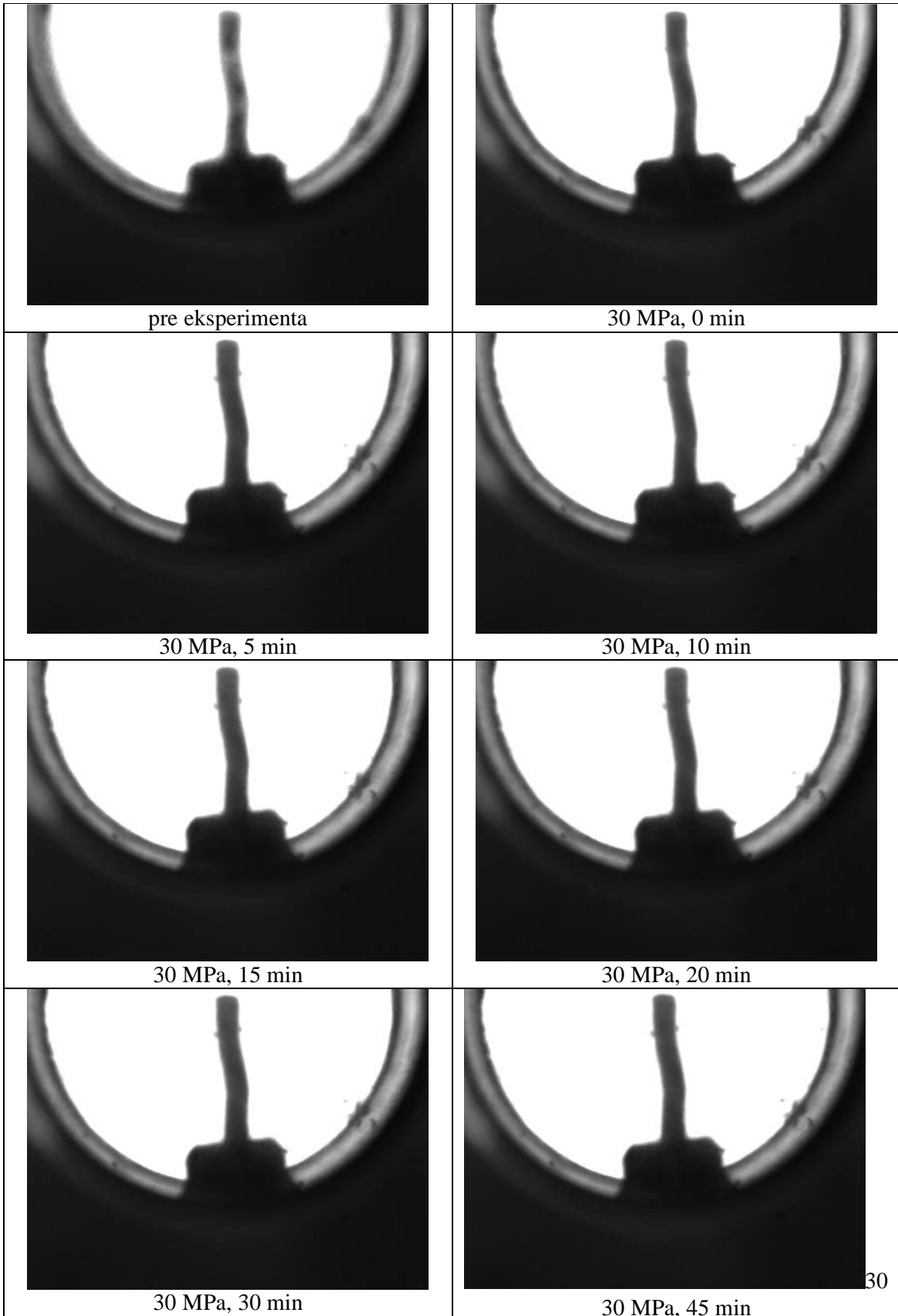




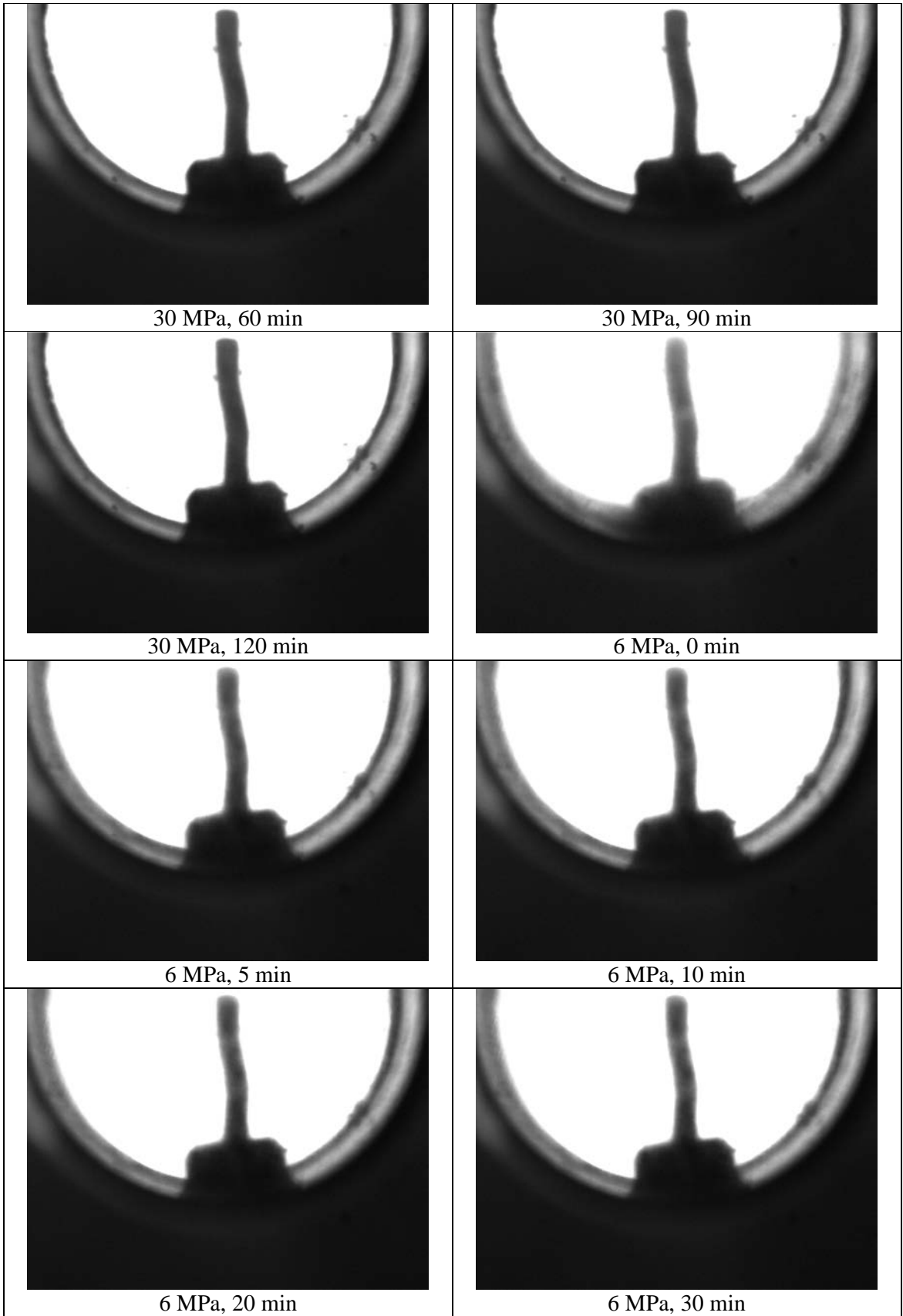




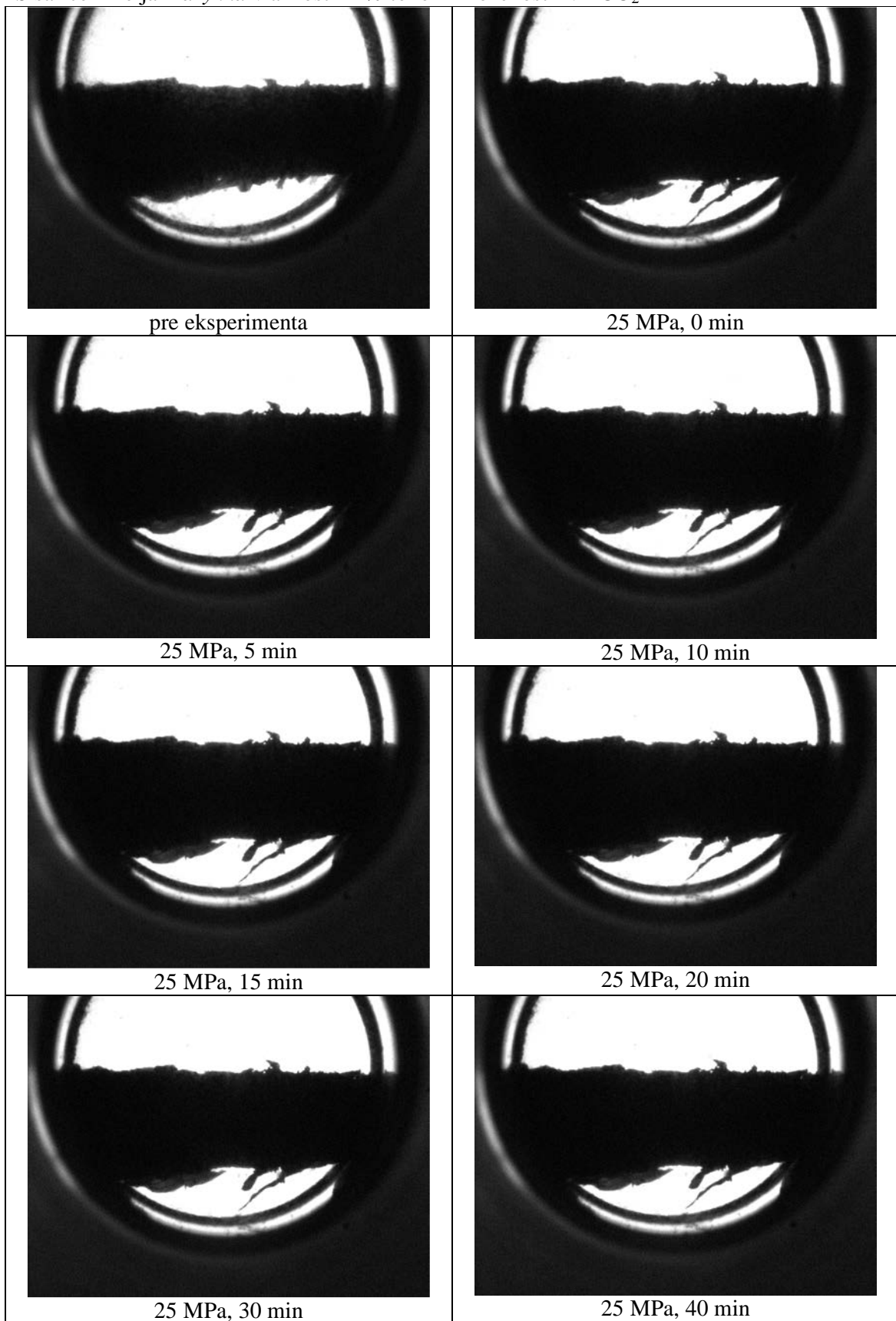
Valerian tokom izloženosti NK CO₂

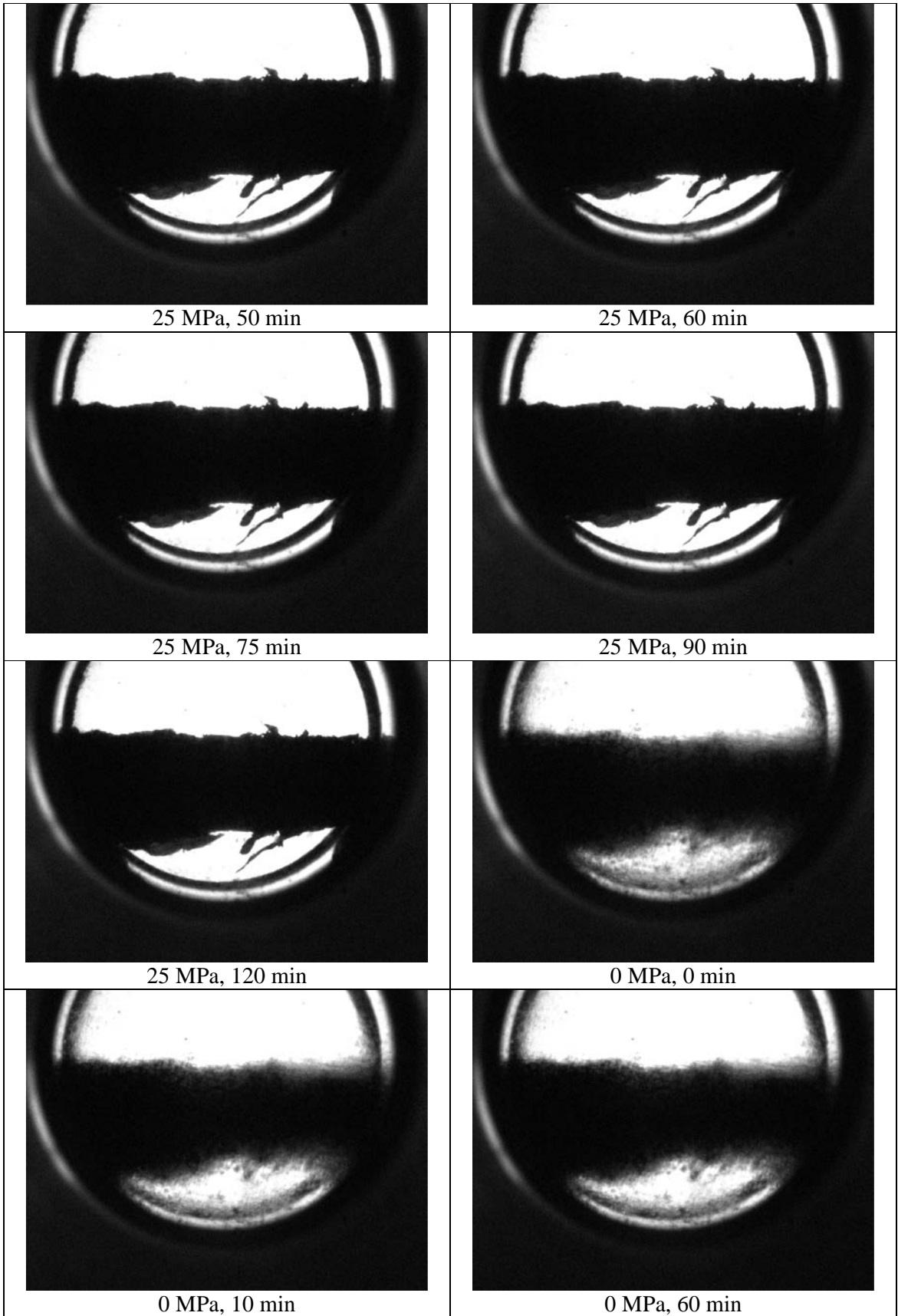


30

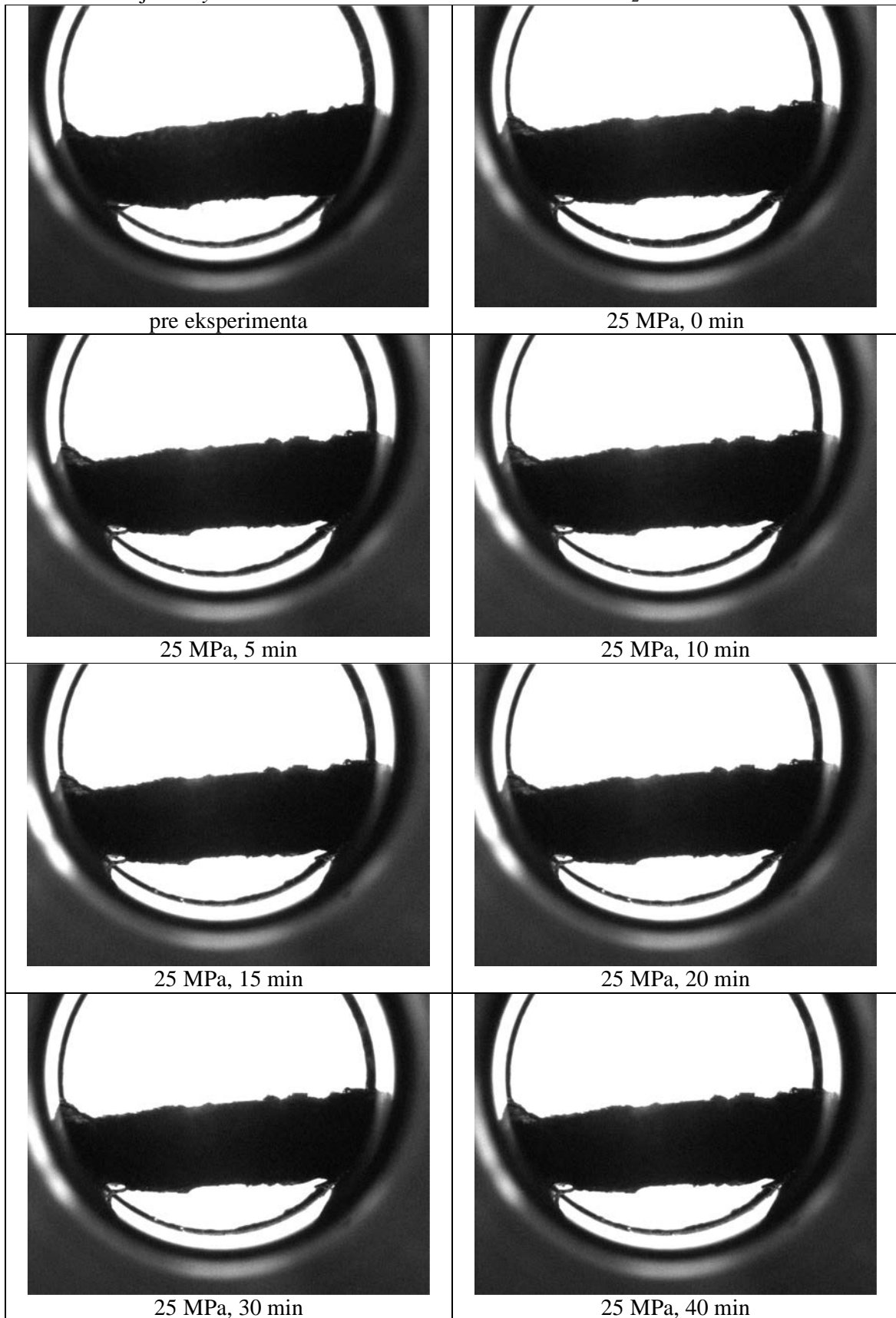


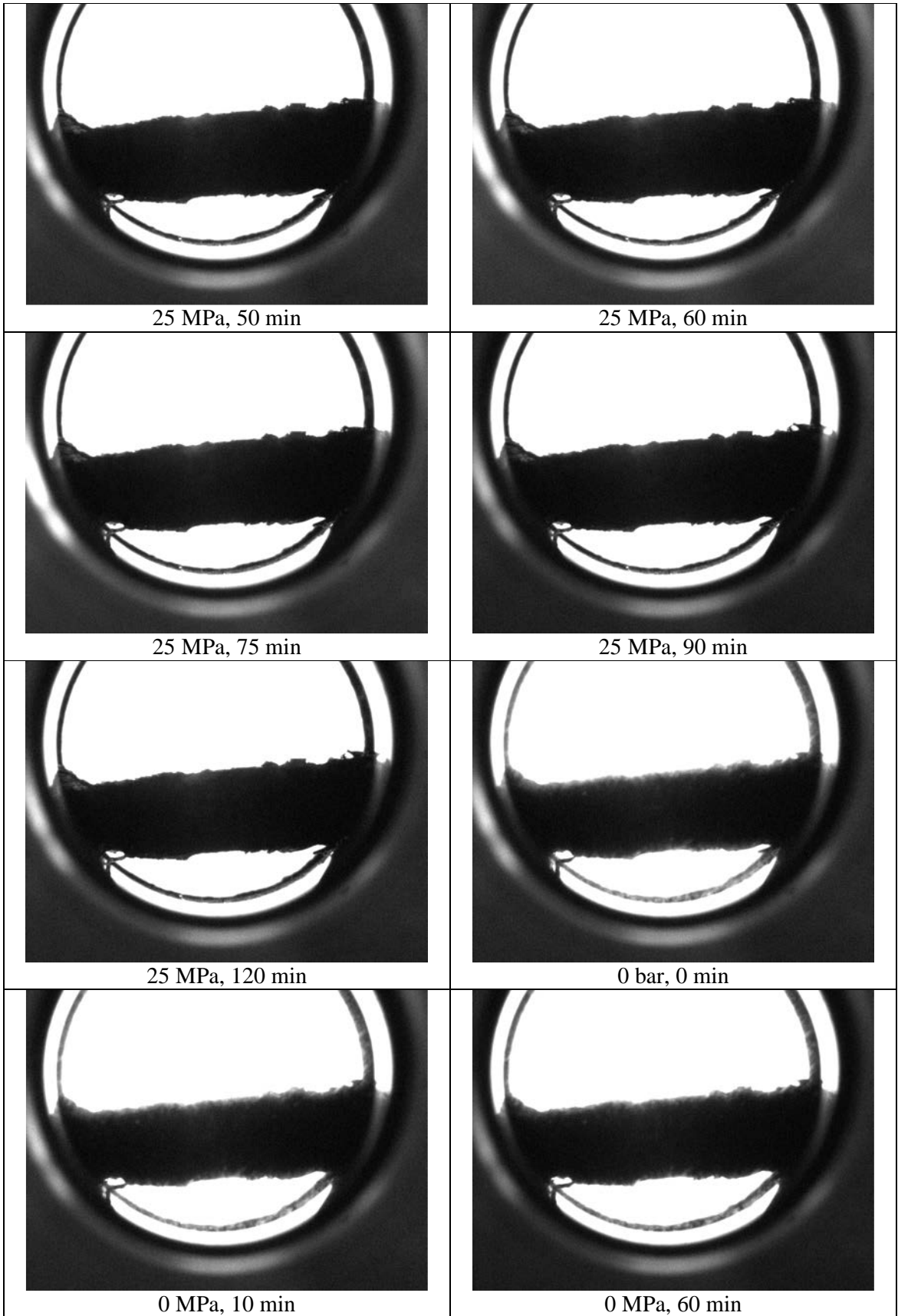
Šišarice hmelja *Marynka* vlažnosti 11% tokom izloženosti NK CO₂



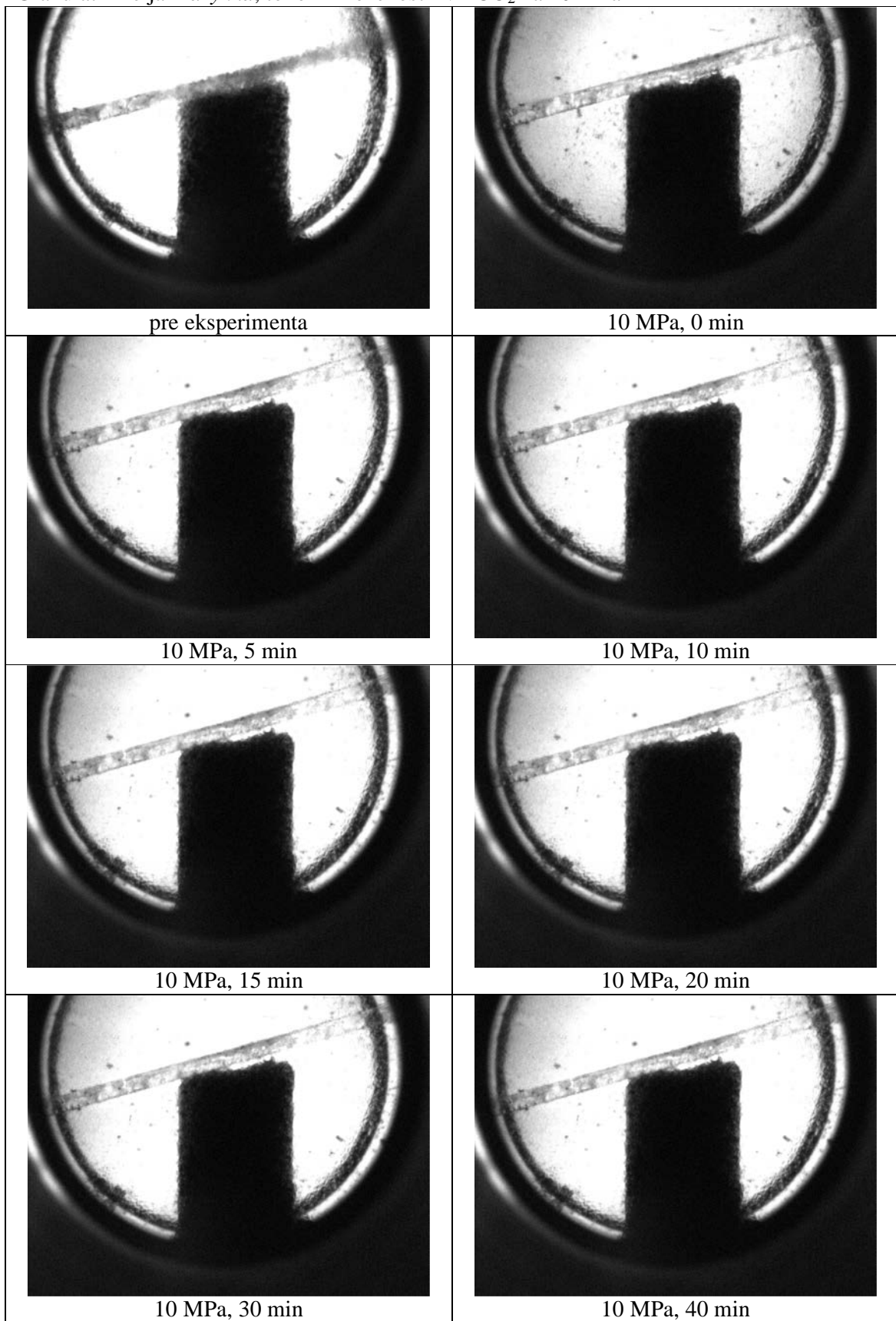


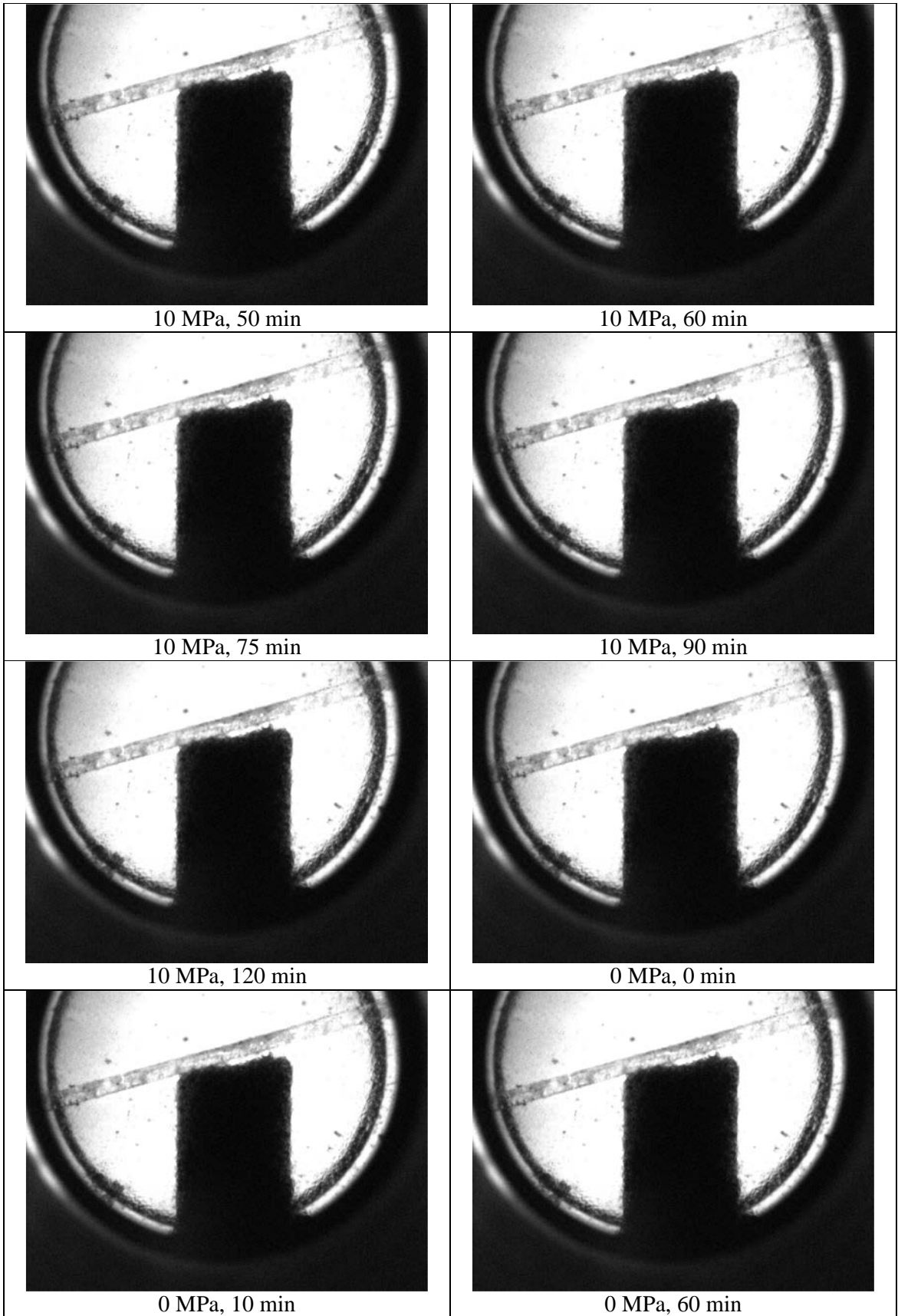
Šišarice hmelja *Marynka* vlažnosti 15% tokom izloženosti NK CO₂



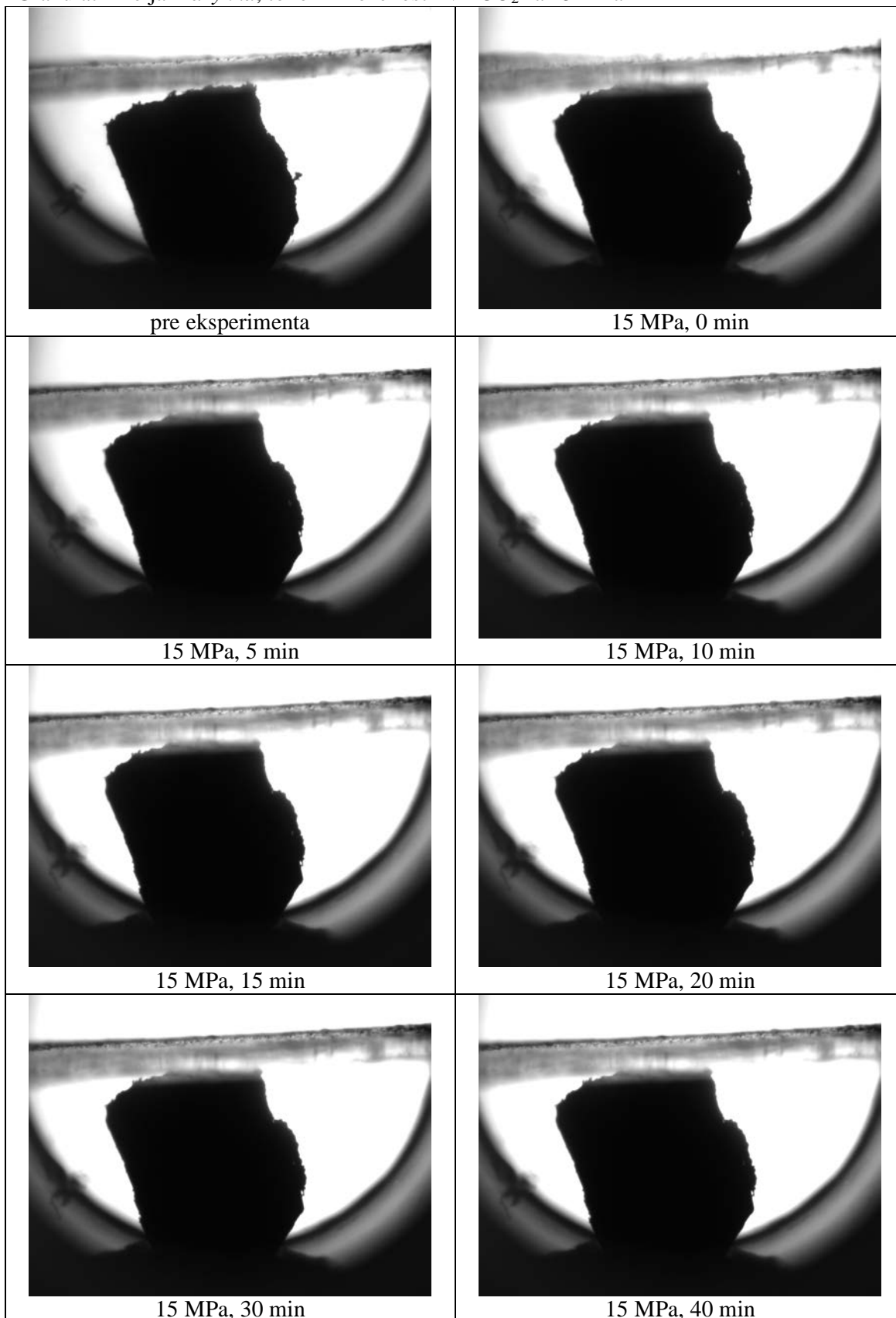


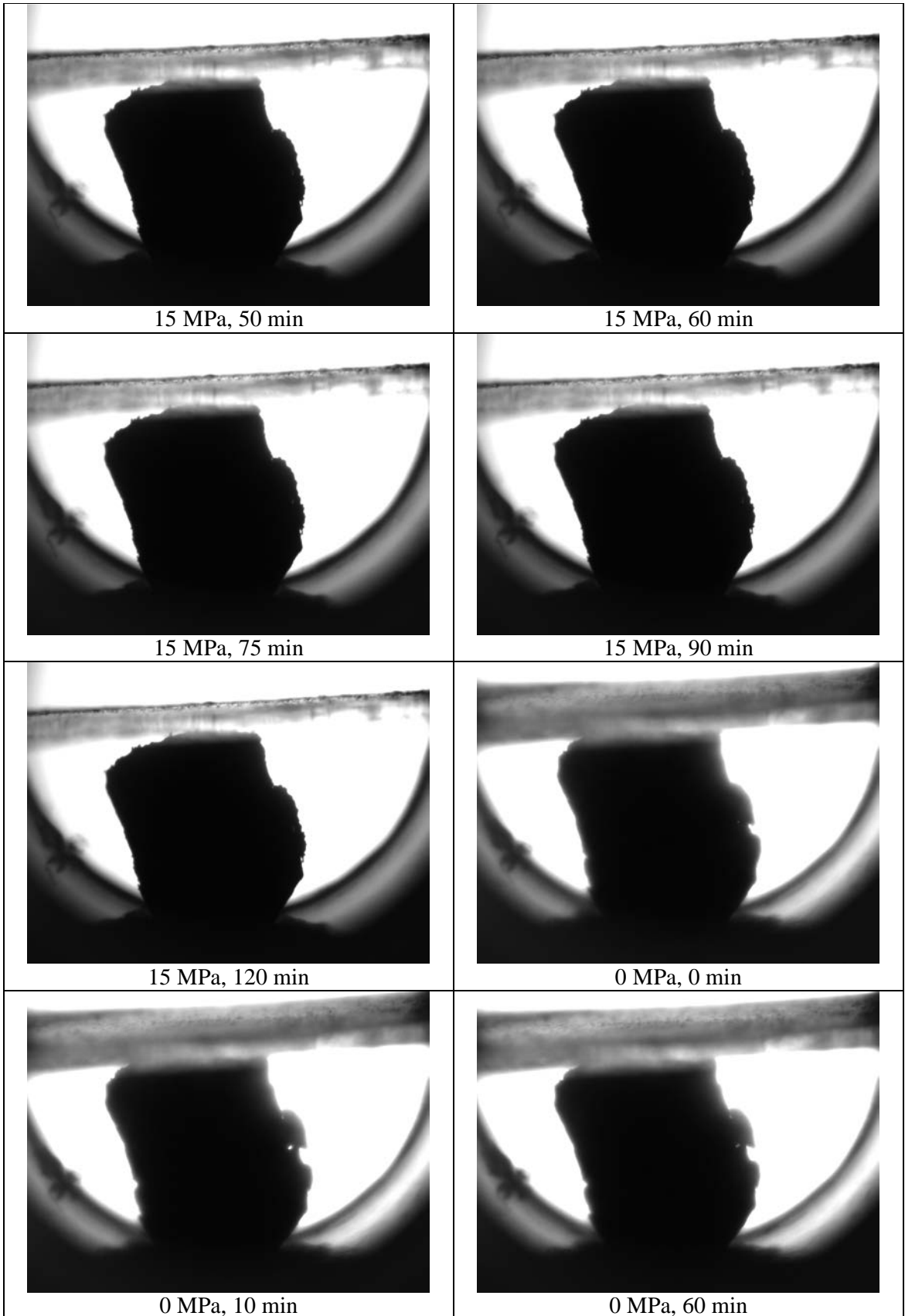
Granulat hmelja *Marynka*, tokom izloženosti NK CO₂ na 10 MPa



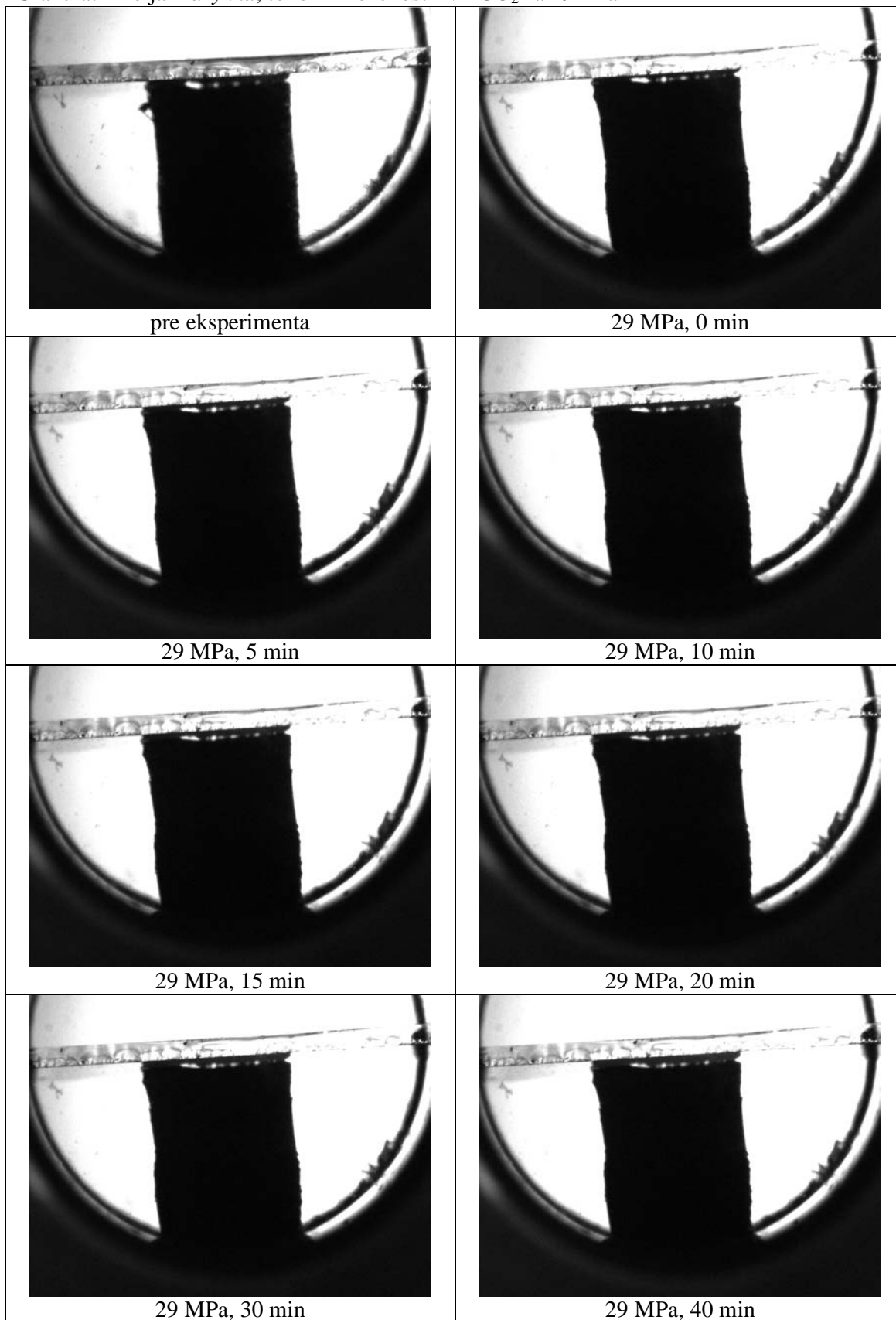


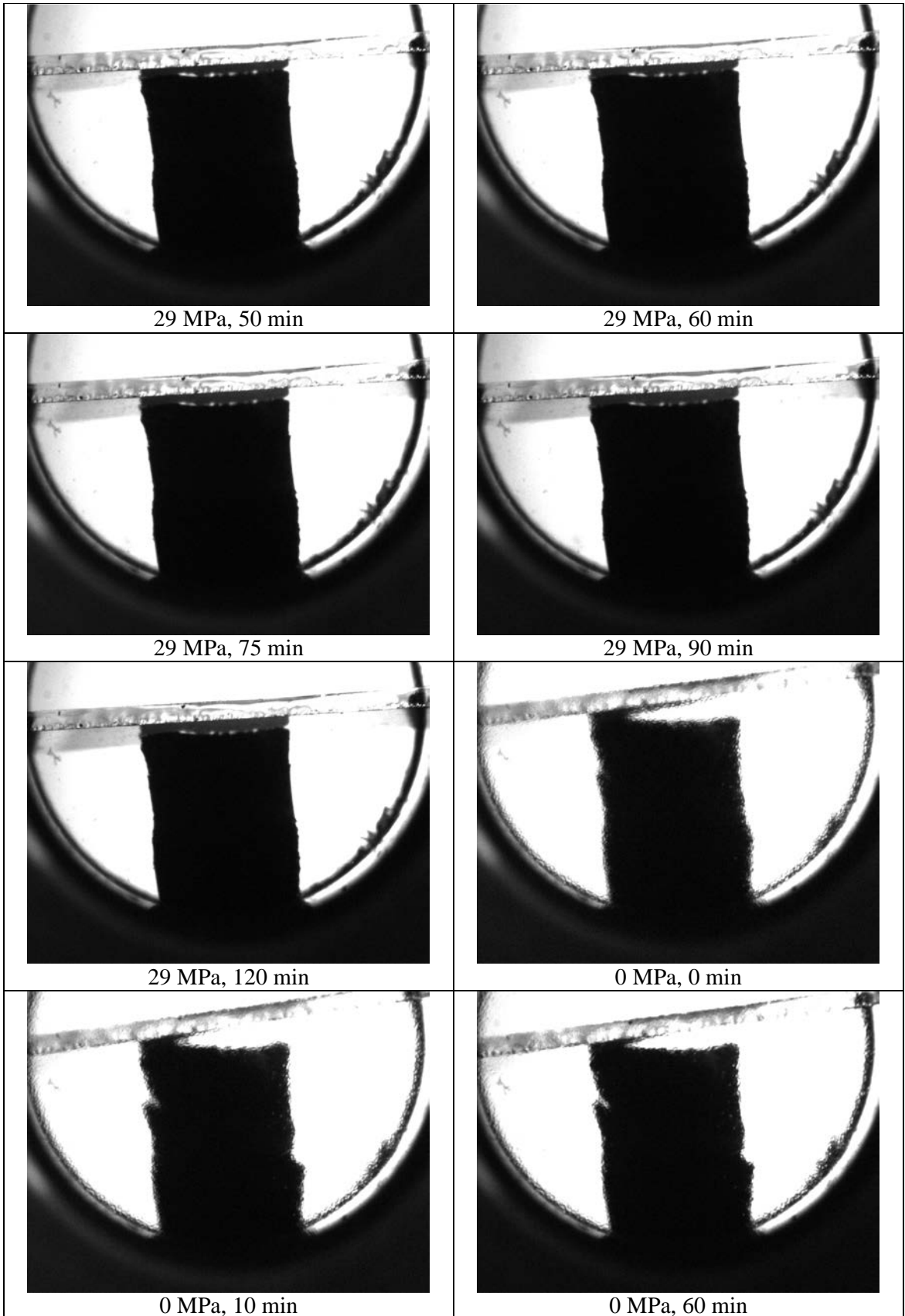
Granulat hmelja *Marynka*, tokom izloženosti NK CO₂ na 15 MPa



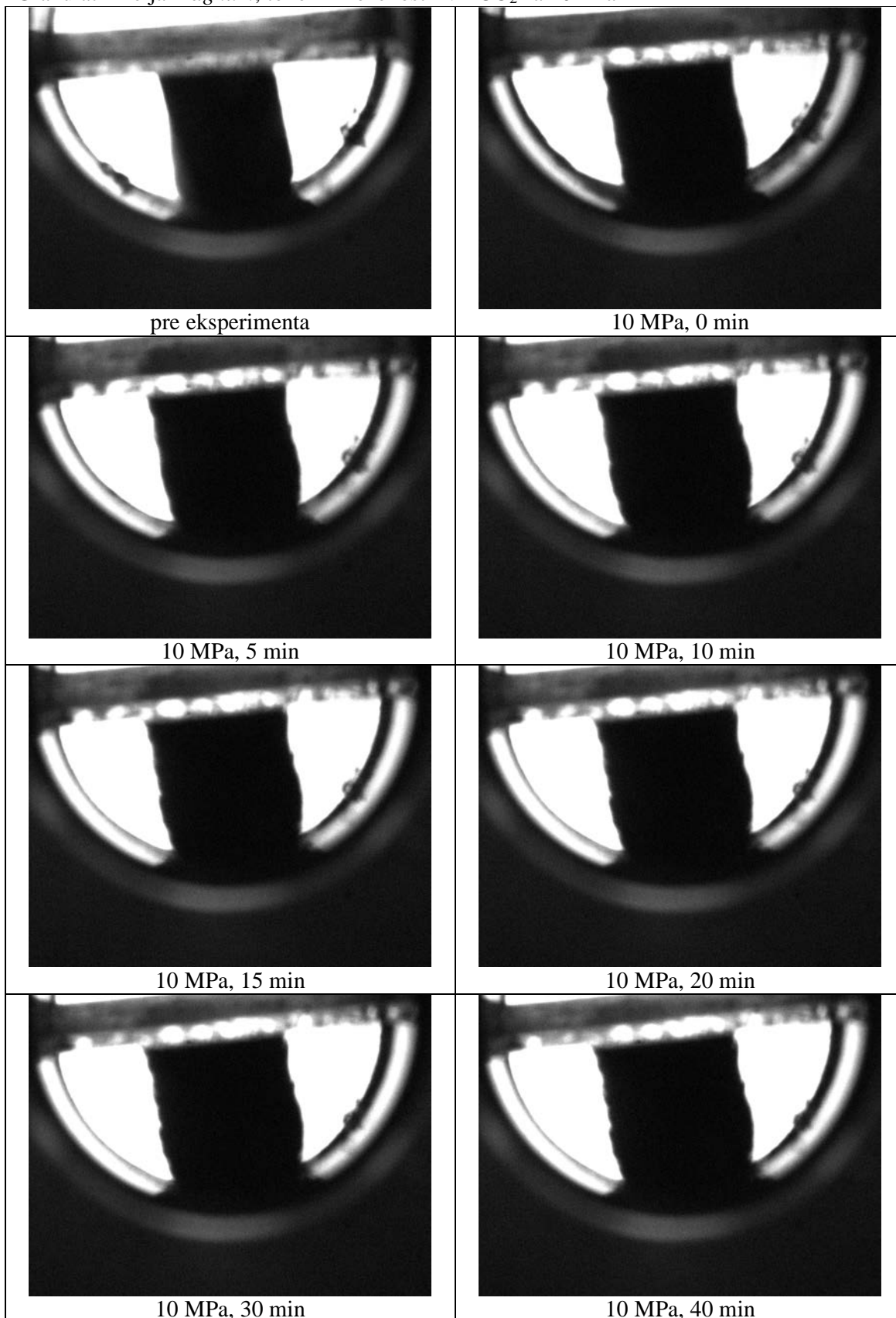


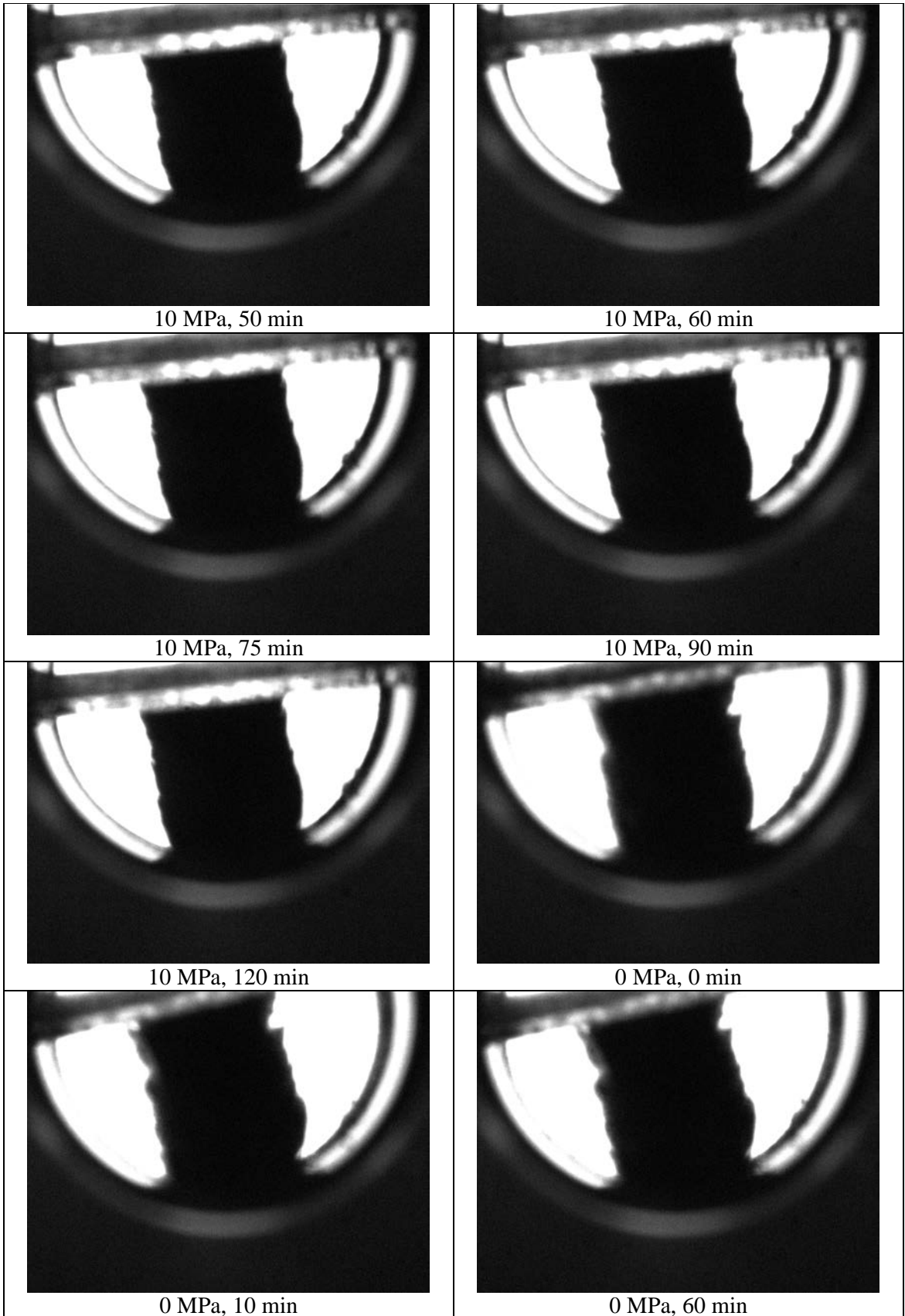
Granulat hmelja *Marynka*, tokom izloženosti NK CO₂ na 29MPa



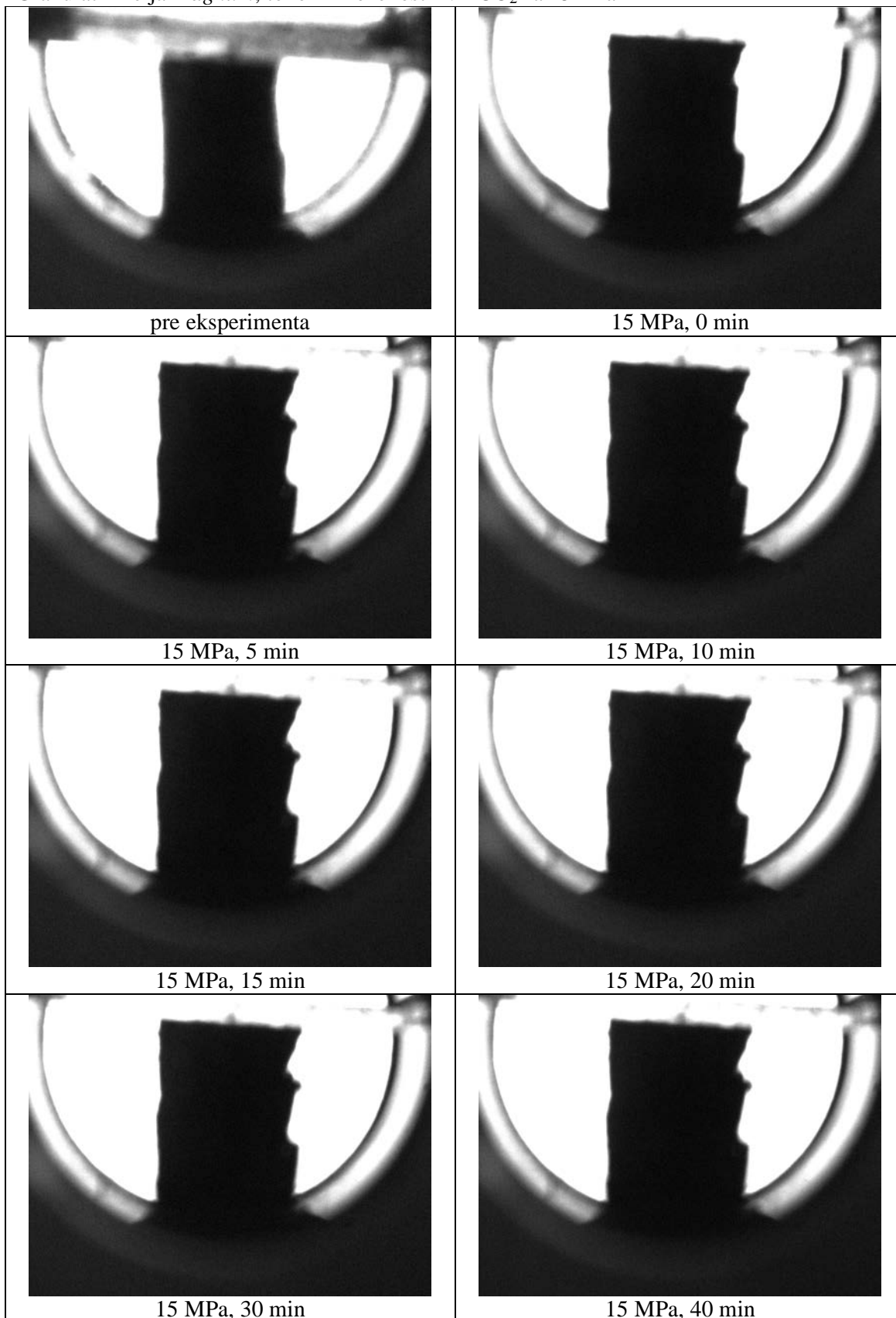


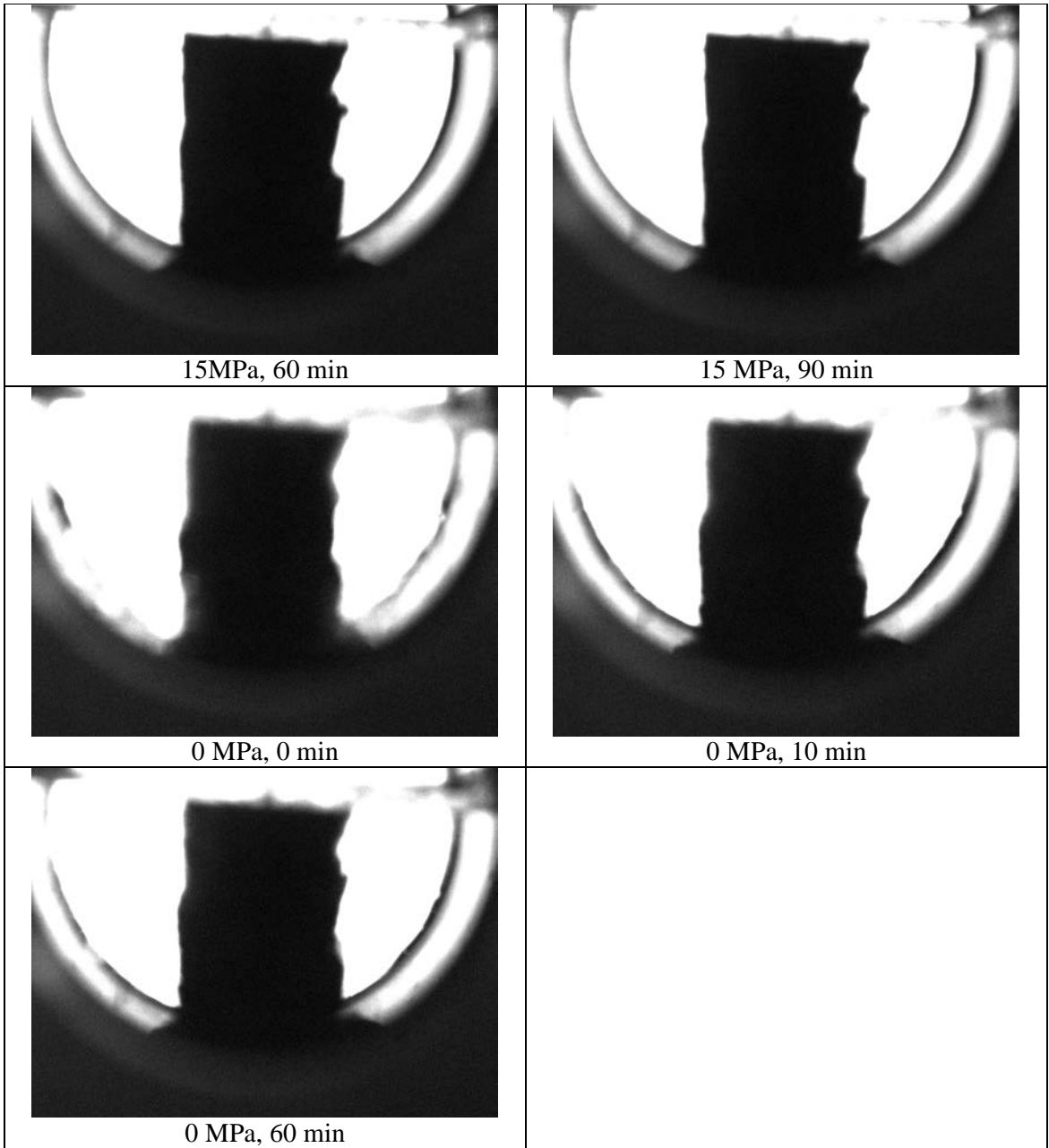
Granulat hmelja *Magnum*, tokom izloženosti NK CO₂ na 10MPa



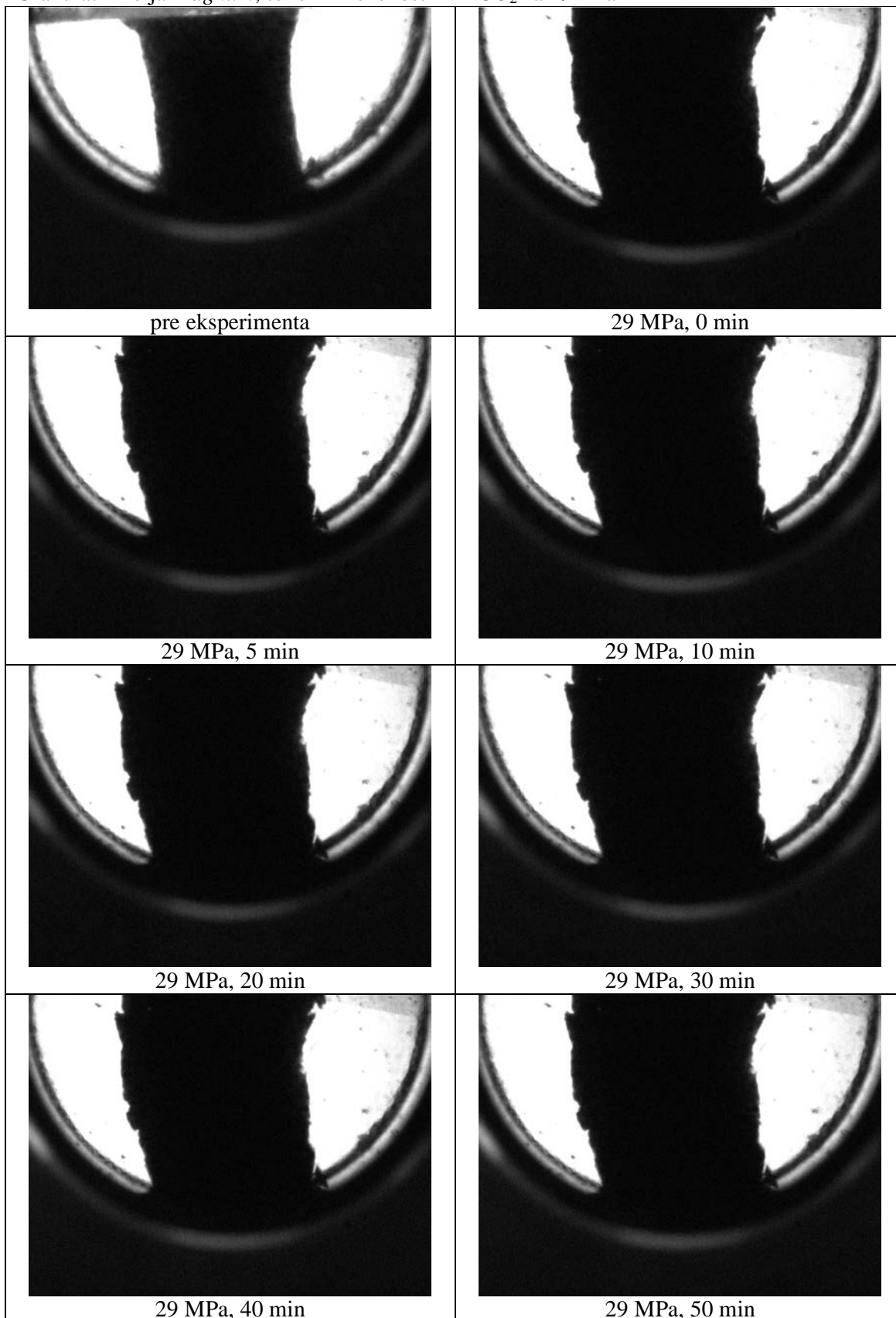


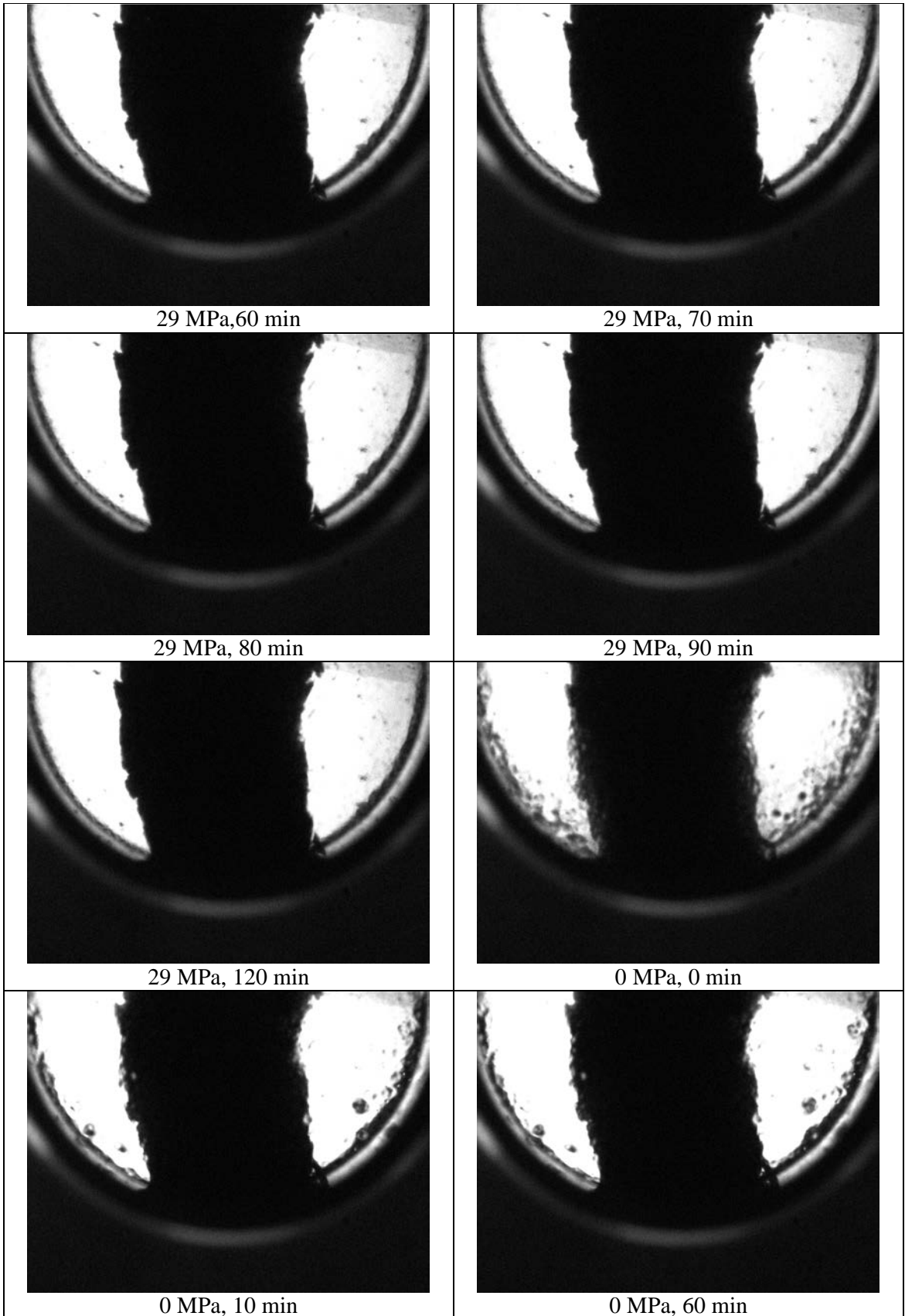
Granulat hmelja *Magnum*, tokom izloženosti NK CO₂ na 15MPa





Granulat hmelja *Magnum*, tokom izloženosti NK CO₂ na 29MPa





BIOGRAFIJA

Mr Marko Stamenić dipl. ing. rođen je u Beogradu 1979. godine. Diplomirao je 2004. god., a magistrirao 2006. god. na Tehnološko-metalurškom fakultetu Univerziteta u Beogradu. Osnovne studije završio je sa prosekom 8,39 i ocenom 10 na diplomskom radu. Magistarske studije završio je sa prosekom 10,00 i odbranjenom tezom "Екстракција етарских уља наткритичним угљеник (IV)-оксидом из корена одољена (*Valeriana officinalis*) и плода шаргарепе (*Daucus carota*) – математичко моделовање на нивоу секретационих структура" на Катедри за Organsku hemijsku tehnologiju Tehnološko-metalurškog fakulteta u Beogradu.

Od 2005. godine zaposlen je kao istraživač-pripravnik, a zatim i istraživač-saradnik na Катедри за Organsku hemijsku tehnologiju Tehnološko-metalurškog fakulteta Univerziteta u Beogradu.

Прилог 1.

Изјава о ауторству

Изјављујем да је докторска дисертација под насловом

Бубрење биљног материјала под утицајем наткритичног угеник(IV)-оксида – математичко моделовање и оптимизација процеса наткритичне екстракције

- резултат сопственог истраживачког рада,
- да нисам кршио/ла ауторска права и користио интелектуалну својину других лица.

Потпис

У Београду, 13.02.2014.

Марија Савић

Изјава о коришћењу

Овлашћујем Универзитетску библиотеку „Светозар Марковић“ да у Дигитални репозиторијум Универзитета у Београду унесе моју докторску дисертацију под насловом:

Бубрење биљног материјала под утицајем наткритичног угеник(IV)-оксида – математичко моделовање и оптимизација процеса наткритичне екстракције

која је моје ауторско дело.

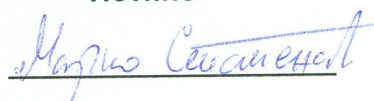
Сагласан/на сам да електронска верзија моје дисертације буде доступна у отвореном приступу.

Моју докторску дисертацију похрањену у Дигитални репозиторијум Универзитета у Београду могу да користе сви који поштују одредбе садржане у одабраном типу лиценце Креативне заједнице (Creative Commons) за коју сам се одлучио/ла.

1. Ауторство
2. Ауторство - некомерцијално
3. Ауторство – некомерцијално – без прераде
4. Ауторство – некомерцијално – делити под истим условима
5. Ауторство – без прераде
6. Ауторство – делити под истим условима

(Молимо да заокружите само једну од шест понуђених лиценци. Кратак опис лиценци дат је на следећој страници.)

Потпис



У Београду, 13.02.2014.

1. Ауторство - Дозвољавање умножавања, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, и прераде, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце, чак и у комерцијалне сврхе. Ово је најслободнија од свих лиценци.

2. Ауторство – некомерцијално. Дозвољавање умножавања, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, и прераде, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце. Ова лиценца не дозвољава комерцијалну употребу дела.

3. Ауторство - некомерцијално – без прераде. Дозвољавање умножавања, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, без промена, преобликовања или употребе дела у свом делу, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце. Ова лиценца не дозвољава комерцијалну употребу дела. У односу на све остале лиценце, овом лиценцом се ограничава највећи обим права коришћења дела.

4. Ауторство - некомерцијално – делити под истим условима. Дозвољавање умножавања, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, и прераде, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце и ако се прерада дистрибуира под истом или сличном лиценцом. Ова лиценца не дозвољава комерцијалну употребу дела и прерада.

5. Ауторство – без прераде. Дозвољавање умножавања, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, без промена, преобликовања или употребе дела у свом делу, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце. Ова лиценца дозвољава комерцијалну употребу дела.

6. Ауторство - делити под истим условима. Дозвољавање умножавања, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, и прераде, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце и ако се прерада дистрибуира под истом или сличном лиценцом. Ова лиценца дозвољава комерцијалну употребу дела и прерада. Слична је софтверским лиценцама, односно лиценцама отвореног кода.