Matematičko modeliranje ekstrakcije ulja iz zrna soje superkritičnim CO2

Jokić, Stela

Doctoral thesis / Disertacija

2011

Degree Grantor / Ustanova koja je dodijelila akademski / stručni stupanj: **Josip Juraj Strossmayer University of Osijek, FACULTY OF FOOD TECHNOLOGY / Sveučilište Josipa Jurja Strossmayera u Osijeku, Prehrambeno-tehnološki fakultet Osijek**

Permanent link / Trajna poveznica: https://urn.nsk.hr/urn:nbn:hr:109:366202

Rights / Prava: Attribution-NonCommercial 4.0 International/Imenovanje-Nekomercijalno 4.0 međunarodna

Download date / Datum preuzimanja: **2024-03-28**

Repository / Repozitorij:

Repository of the Faculty of Food Technology Osijek

SVEUČILIŠTE JOSIPA JURJA STROSSMAYERA U OSIJEKU
PREHRAMBENO-TEHNOLOŠKI FAKULTET OSIJEK

Stela Jokić, dipl. ing.

MATEMATIČKO MODELIRANJE EKSTRAKCIJE ULJA IZ ZRNA SOJE SUPERKRITIČNIM CO_2

DOKTORSKI RAD

Osijek, prosinac 2011.

TEMELJNA DOKUMENTACIJSKA KARTICA

DOKTORSKI RAD

Sveučilište Josipa Jurja Strossmayera u Osijeku
Prehrambeno-tehnološki fakultet Osijek
Zavod za procesno inženjerstvo
Katedra za projektiranje tehnoloških procesa i konstrukcijske materijale
Franje Kuhača 20, 31000 Osijek, Hrvatska
UDK: 66.011 : 66.061.34 + 633.34 (043)

Znanstveno područje: Biotehničke znanosti
Znanstveno polje: Prehrambena tehnologija
Tema rada je prihvaćena na X. redovitoj sjednici Fakultetskog vijeća Prehrambeno-tehnološkog fakulteta Osijek održanoj 05. srpnja 2011.
Mentor: *Darko Velić*, prof. dr. sc.
Komentor: *Mate Bilić*, prof. dr. sc.

MATEMATIČKO MODELIRANJE EKSTRAKCIJE ULJA IZ ZRNA SOJE SUPERKRITIČNIM CO_2

Stela Jokić, 18/D-07

Sažetak:
Cilj rada bio je ispitati utjecaj tlaka (300–500 bar), temperature (40–60 °C), protoka CO_2 (0,194–14,125 kg/h) i veličine čestica (0,238–1,059 mm), kao i utjecaj veličine (dimenzija) ekstraktora, na prinos ulja iz zrna soje sorte „Ika“ superkritičnim CO_2. Na osnovi vanjskog koeficijenta prijenosa tvari tijekom superkritične ekstrakcije ulja s površine kvarcnog pijeska, konstruirana je nova *Sherwood*-ova korelacija. Iznesen je i detaljan prikaz matematičkih modela koji se koriste za opisivanje kinetike superkritične ekstrakcije biljnih ulja. Praćena je promjena kvalitete sojinog ulja tijekom provedbe ekstrakcije i to: ispitivanjem dobivenih frakcija na sastav masnih kiselina i tokoferola, primjenom plinske kromatografije, kao i pojedinačnih triacilglicerola, primjenom tekućinske kromatografije visoke djelotvornosti. Rezultati su pokazali da su, prema statističkoj značajnosti (ANOVA) utjecaja različitih procesnih uvjeta na ekstrakciju ulja iz zrna soje, tlak ekstrakcije, protok CO_2 i veličina čestica imali značajan utjecaj na prinos ulja ($p < 0,05$), dok temperatura ekstrakcije nije pokazala statistički značajan utjecaj ($p = 0,07$) na prinos ulja. Smanjenjem veličine čestica te povećanjem tlaka i protoka CO_2 povećavao se prinos ulja. Pri tlaku 300 bar, u intervalu od 40 do 60 °C, temperatura nije utjecala na prinos ulja te se može smatrati da je prijelazni tlak za sustav ulje iz zrna soje – superkritični CO_2 upravo pri ispitanom tlaku, ili se nalazi u nekom uskom intervalu oko navedene vrijednosti tlaka. Svi ispitani matematički modeli (Kandiah i Spiro, Brunner, Tan i Liou, Martinez i sur., te Sovová model) bili su prikladni za opisivanje kinetike superkritične ekstrakcije. Međutim, na osnovi niskih AARD vrijednosti Sovová model je pokazao najbolja slaganja eksperimentalnih i modelom predviđenih podataka. Prijenos rezultata istraživanja iz laboratorijskog u poluindustrijsko mjerilo (*scale-up*), uspješno je proveden na temelju geometrijske sličnosti ekstraktora i mehanizma prijenosa tvari u procesu ekstrakcije. Važnost nove *Sherwood*-ove korelacije je u mogućnosti procjene vanjskog koeficijenta prijenosa tvari u slučajevima superkritične ekstrakcije ulja s površine neporoznih materijala, posebice kada je u pitanju prijenos rezultata iz laboratorijskog u industrijsko mjerilo. Odabirom relevantnih procesnih uvjeta superkritične ekstrakcije, kao i periodičnim frakcioniranjem, dobiveno je sojino ulje različitih masenih koncentracija masnih kiselina, triacilglicerola i tokoferola.

Ključne riječi: Ekstrakcija superkritičnim CO_2, matematičko modeliranje, sojino ulje

Rad sadrži: 150 stranica
46 slika
45 tablica
4 priloga
190 literaturnih referenci

Jezik izvornika: hrvatski

Sastav Povjerenstva za obranu:

1. dr. sc. *Rezica Sudar,* znan. savjetnica — predsjednik

2.	dr. sc. *Darko Velić,* izv. prof.	član-mentor
3.	dr. sc. *Mate Bilić,* red. prof.	član-komentor
4.	dr. sc. *Ana Bucić-Kojić,* doc.	zamjena člana

Datum obrane: 16. prosinac, 2011.

Rad je u tiskanom i elektroničkom (pdf format) obliku pohranjen u Knjižnici Prehrambeno-tehnološkog fakulteta Osijek, Franje Kuhača 20, Osijek; Nacionalnoj i sveučilišnoj knjižnici u Zagrebu, Hrvatske bratske zajednice bb; Gradskoj i sveučilišnoj knjižnici Osijek, Europske avenije 24; Rektoratu Sveučilišta J. J. Strossmayera u Osijeku, Trg Sv. Trojstva 3; Sveučilišnoj knjižnici Rijeka, Dolac 1; Sveučilišnoj knjižnici Split, Zagrebačka 3; Sveučilišnoj knjižnici Pula, Herkulov prolaz 1; Sveučilišnoj knjižnici Zadar, Obala kralja Petra Krešimira IV br. 2 i Sveučilišnoj knjižnici Dubrovnik, Ćira Carića 4.

BASIC DOCUMENTATION CARD

PHD THESIS

University Josip Juraj Strossmayer in Osijek
Faculty of Food Technology Osijek
Department of Process Engineering
Subdepartment of technological design process and construction materials
Franje Kuhača 20, HR-31000 Osijek, Croatia
UDC: 66.011 : 66.061.34 + 633.34 (043)

Scientific area: Biotechnical sciences
Scientific field: Food technology
Thesis subject was approved by the Faculty Council of the Faculty of Food Technology Osijek at its session no. X. held on July 05, 2011.
Mentor: *Darko Velić*, associate prof.
Comentor: *Mate Bilić*, full prof.

MATHEMATICAL MODELLING OF SUPERCRITICAL CO_2 EXTRACTION OF OIL FROM SOYBEAN SEEDS

Stela Jokić, 18/D-07

Summary:
The aim of this research was to determine the influence of pressure (300–500 bar), temperature (40–60 °C), CO_2 flow rate (0.194–14.125 kg/h) and particle size (0.238–1.059 mm), as well as the influence of extractor size on the oil yield from soybean cultivar "Ika" by supercritical CO_2. According to the external mass transfer coefficient during the supercritical extraction of soybean oil from the surface of spiked quartz sand a new *Sherwood* correlation was developed. A detailed review of mathematical models used to describe the kinetics of supercritical extraction of vegetable oils is also given. The quality change of soybean oil during the extraction was investigated as follows: the composition of fatty acids and tocopherols was determined in the extract fractions, using gas chromatography, as well as individual triacylglycerols, using high performance liquid chromatography. The results show that the extraction yield was statistically significantly (ANOVA) affected by applied operational extraction parameters of pressure, CO_2 flow rate and particle size ($p < 0.05$). However, extraction temperature did not show statistically significant influence on extraction yield ($p = 0.07$). An increase of pressure and solvent flow rate, and decrease of particle size improved the extraction yield. At pressure of 300 bar and temperature interval from 40 to 60 °C, the temperature did not affect the oil yield. Thus, it can be considered that the above mentioned pressure (or pressure close to 300 bar) represents crossover pressure for soybean oil. All examined mathematical models (Kandiah and Spiro, Brunner, Tan and Liou, Martinez et al., and Sovová) were suitable for describing extraction kinetics. However, Sovová model showed the best accordance between experimental and model predicted data which was confirmed by very low AARD values. The extraction was successfully scaled-up to pilot plant according to the geometrical similarity of extractor and to the mass transfer mechanism involved on the extraction. The importance of the new *Sherwood* correlation lies in the fact that enables estimation of the external mass transfer coefficient in the case of supercritical extraction of oil from the surface of nonporous materials, particularly in scale-up of the results from the laboratory to industrial plant. By selecting the relevant process conditions of supercritical extraction, as well as by fractionation, it is possible to obtain soybean oil with different mass concentrations oil fatty acids, triacylglycerols and tocopherols.

Key words: Supercritical CO_2 extraction, mathematical modelling, soybean oil

Thesis contains: 150 pages
46 figures
45 tables
4 supplements
190 references

Original in: Croatian

Defense committee:

1.	*Rezica Sudar*, PhD	chair person
2.	*Darko Velić*, PhD, associate prof.	supervisor
3.	*Mate Bilić*, PhD, full prof.	Co-supervisor
4.	*Ana Bucić-Kojić*, PhD, assistant prof.	stand-in

Defense date: December 16, 2011.

Printed and electronic (pdf format) version of thesis is deposited in Library of the Faculty of Food Technology Osijek, Franje Kuhača 20, Osijek; National and University Library in Zagreb, Hrvatske bratske zajednice bb; City and University Library Osijek, Europske avenije 24; University of J. J. Strossmayer in Osijek, Trg Sv. Trojstva 3; University Library Rijeka, Dolac 1; University Library Split, Zagrebačka 3; University Library Pula, Herkulov prolaz 1; University Library Zadar, Obala kralja Petra Krešimira IV br. 2 and University Library Dubrovnik, Ćira Carića 4.

Veliko hvala dugujem svojim mentorima prof. dr. sc. Mati Biliću i prof. dr. sc. Darku Veliću na vodstvu, vjeri u mene te podršci tijekom izrade ovog rada.

Zahvaljujem prof. dr. sc. Zoranu Zekoviću s Tehnološkog fakulteta u Novom Sadu koji me uveo u problematiku procesa superkritične ekstrakcije i pružio mi iskrenu podršku tijekom izrade doktorske disertacije.

Zahvaljujem prof. dr. sc. Béli Simándiju i dr. sc. Bence Nagy sa Budapest University of Technology and Economics, Department of Chemical and Environmental Process Engineering, Budimpešta na nesebičnoj pomoći i stručnim savjetima te pruženoj mogućnosti izrade dijela eksperimentalnog rada.

Dr. sc. Rezici Sudar, znan. savjetnici s Poljoprivrednog Instituta Osijek zahvaljujem na pomoći u HPLC i GC analizama te stručnim komentarima koji su pridonijeli da ovaj rad bude jasniji i potpuniji.

Posebno se zahvaljujem mojoj dragoj kolegici dr. sc. Senki Vidović sa Tehnološkog fakulteta u Novom Sadu na prijateljstvu, razumijevanju i nesebičnoj pomoći koju mi je pružila prilikom izrade moje doktorske disertacije.

Hvala mojoj kolegici sa Kemijsko-tehnološkog fakulteta u Splitu doc. dr. sc. Sandri Svilović na pruženoj pomoći kad god je to trebalo.

Zahvaljujem se Branimiru Mariću, dipl. ing. iz SGS laboratorija Novi Sad na odrađenim analizama tokoferola.

Hvala kolegici doc. dr. sc. Ani Bucić-Kojić na pomoći, konstruktivnim raspravama i savjetima.

Zahvaljujem se i prof. dr. sc. Ibrahimu Mujiću sa Veleučilišta u Rijeci, na zajedničkom radu i entuzijazmu tijekom izrade doktorske disertacije.

Hvala i mojim kolegama s Tehnološkog fakulteta u Novom Sadu, Mariji Radojković, Aleksandri Tepić i Zdravku Šumiću, na iskrenom prijateljstvu i potpori tijekom mog boravka u inozemstvu.

Veliko hvala dugujem svojim prijateljima koji su uvijek bili uz mene u trenucima kada mi je pomoć i podrška bila najpotrebnija.

Zahvaljujem i svima onima koji su mi na bilo koji drugi način pomogli pri izradi ovog rada.

Posebno zahvaljujem svojoj obitelji – mami, tati i bratu na neizmjernoj ljubavi te dečku na razumijevanju, strpljenju i nesebičnoj potpori od prvog dana.

Sadržaj

1. UVOD ... 1

2. TEORIJSKI DIO ... 5

2.1. EKSTRAKCIJA SUPERKRITIČNIM FLUIDIMA ... 6

2.1.1. Superkritični CO_2 ... 14

2.1.2. Industrijska primjena i razvoj tehnologija baziranih na superkritičnim fluidima ... 18

2.2. PRORAČUN FIZIKALNIH KARAKTERISTIKA UGLJIČNOG DIOKSIDA (CO_2) ... 22

2.2.1. Određivanje gustoće CO_2 pomoću Bender-ove jednadžbe stanja ... 22

2.2.2. Određivanje koeficijenta dinamičke viskoznosti CO_2 ... 23

2.2.3. Određivanje koeficijenta difuzije CO_2 ... 25

2.2.4. Određivanje topljivosti komponenata u superkritičnom CO_2 ... 27

2.2.5. Određivanje vanjskog koeficijenta prijenosa tvari ... 30

2.3. KARAKTERIZACIJA BILJNOG MATERIJALA ... 32

2.3.1. Određivanje raspodjele veličine čestica ... 32

2.3.2. Određivanje specifične površine čestica ... 32

2.4. MATEMATIČKO MODELIRANJE SUPERKRITIČNE EKSTRAKCIJE ... 34

2.4.1. Jednostavni model baziran na kinetici prvog reda ... 36

2.4.2. Model koji isključuju aksijalnu disperziju ... 37

2.4.3. Model u kojima je pogonska sila linearna ... 38

2.4.4. Model difuzije ... 41

2.4.5. Model desorpcije ... 42

2.4.6. Model pojedinačne kugle ... 42

2.4.7. Model pojedinačne ploče ... 44

2.4.8. Model temeljen na teoriji difuzijskog sloja ... 46

2.4.9. Logistički model ... 47

2.4.10. Model neizreagirane jezgre ... 48

2.4.11. Sovová model ... 50

3. EKSPERIMENTALNI DIO ... 56

3.1. ZADATAK ... 57

3.2. MATERIJALI ... 57

3.2.1. Soja ... 57

3.2.2. Kemikalije ... 59

3.3. METODE ... 60

3.3.1. Priprema uzoraka za ekstrakciju ... 60

3.3.2. Određivanje udjela suhe tvari u zrnu soje ... 60

3.3.3. Određivanje gustoće čestica soje ... 61

3.3.4. Kruto-tekuća ekstrakcija ulja iz zrna soje pomoću organskih otapala ... 62

3.3.5. Ekstrakcija ulja iz zrna soje superkritičnim CO_2 ... 64

3.3.5.1. Laboratorijski uređaj za superkritičnu ekstrakciju ... 64

3.3.5.2. Poluindustrijsko postrojenje za superkritičnu ekstrakciju ... 65

3.3.5.3. Procesni uvjeti ekstrakcije ulja iz zrna soje superkritičnim CO_2 ... 67

3.3.6. Prijenos rezultata iz laboratorijskog u poluindustrijsko mjerilo ... 67

3.3.7. Matematičko modeliranje kinetike ekstrakcije ulja iz zrna soje superkritičnim CO_2 68
3.3.8. Izrada nove *Sherwood*-ove korelacije 69
3.3.9. Analize ekstrakata zrna soje 72
3.3.9.1. Određivanje sastava masnih kiselina u ekstraktima 72
3.3.9.2. Određivanje pojedinačnih triacilglicerola u ekstraktima 73
3.3.9.3. Određivanje tokoferola u ekstraktima 74
3.3.10. Analize izoflavona u sojinoj sačmi 74
3.3.11. Statistička obrada podataka 75
4. REZULTATI 76
4.1. RASPODJELA VELIČINE ČESTICA, GUSTOĆA ČESTICA I SUHA TVAR UZORAKA 77
4.2. UDIO ULJA U ZRNU SOJE DOBIVEN EKSTRAKCIJOM POMOĆU ORGANSKIH OTAPALA 78
4.3. UTJECAJ RAZLIČITIH PROCESNIH UVJETA SUPERKRITIČNE EKSTRAKCIJE NA PRINOS ULJA IZ ZRNA SOJE 78
4.3.1. Utjecaj tlaka 79
4.3.2. Utjecaj temperature 80
4.3.3. Utjecaj protoka CO_2 81
4.3.4. Utjecaj veličine čestica 83
4.4. MATEMATIČKO MODELIRANJE SUPERKRITIČNE EKSTRAKCIJE 84
4.4.1. Modeliranje kinetike ekstrakcije ulja iz zrna soje superkritičnim CO_2 84
4.4.2. Topljivost sojinog ulja u superkritičnom CO_2 87
4.5. UTJECAJ VELIČINE (DIMENZIJA) EKSTRAKTORA NA EKSTRAKCIJU ULJA IZ ZRNA SOJE SUPERKRITIČNIM CO_2 91
4.6. EKSTRAKCIJA SOJINOG ULJA S POVRŠINE KVARCNOG PIJESKA SUPERKRITIČNIM CO_2 ... 92
4.7. UTJECAJ RAZLIČITIH PROCESNIH UVJETA SUPERKRITIČNE EKSTRAKCIJE NA SASTAV POJEDINAČNIH KOMPONENTI U DOBIVENIM EKSTRAKTIMA 95
4.7.1. Utjecaj uvjeta ekstrakcije na sastav masnih kiselina u dobivenim ekstraktima 98
4.7.2. Utjecaj uvjeta ekstrakcije na sastav triacilglicerola u dobivenim ekstraktima 102
4.7.3. Utjecaj uvjeta ekstrakcije na sastav tokoferola u dobivenim ekstraktima 106
4.8. SASTAV IZOFLAVONA U SOJINOJ SAČMI 109
5. RASPRAVA 110
5.1. UTJECAJ RAZLIČITIH PROCESNIH UVJETA SUPERKRITIČNE EKSTRAKCIJE NA PRINOS ULJA IZ ZRNA SOJE 111
5.2. MATEMATIČKO MODELIRANJE KINETIKE EKSTRAKCIJE ULJA IZ ZRNA SOJE SUPERKRITIČNIM CO_2 115
5.3. UTJECAJ VELIČINE EKSTRAKTORA NA EKSTRAKCIJU ULJA IZ ZRNA SOJE SUPERKRITIČNIM CO_2 119
5.4. EKSTRAKCIJA SOJINOG ULJA S POVRŠINE KVARCNOG PIJESKA SUPERKRITIČNIM CO_2 . 121
5.5. UTJECAJ RAZLIČITIH PROCESNIH UVJETA SUPERKRITIČNE EKSTRAKCIJE NA SASTAV POJEDINAČNIH KOMPONENTI U DOBIVENIM EKSTRAKTIMA 123
5.6. SASTAV IZOFLAVONA U SOJINOJ SAČMI 127
6. ZAKLJUČCI 129
7. LITERATURA 133
8. PRILOZI 146

OZNAKE

a	konstanta linearne jednadžbe (3.6)
a_1-a_{20}	konstante Bender-ove jednadžbe stanja
a_{21}- a_{28}	konstante jednadžbe (2.9)
a_{29}- a_{30}	konstante u jednadžbi (2.14)
a_{31}- a_{33}	konstante Chrastil-ovog modela (2.25)
a_{34}-a_{36}	konstante Chrastil-ovog modela (2.26)
a_{37}-a_{40}	konstante modela (2.27)
a_{41}-a_{46}	konstante modela (2.29)
a_{47}-a_{52}	konstante modela (2.30)
a_{53}- a_{58}	konstante modela (2.31)
a_{59}-a_{63}	konstante modela (2.32)
a_{64}-a_{67}	konstante modela (2.33)
A_1-A_7	konstante Bender-ove jednadžbe stanja u ovisnosti o temperaturnim članovima
A_8	parametar koji ovisi o molekularnoj masi i promjeru molekula a računa se prema izrazu (2.18)
A_9-A_{10}	parametri u jednadžbama (2.23) i (2.24)
A_{11}-A_{12}	parametri u modelu (2.62), (2.65) i (2.66) koji se računaju prema izrazima (2.63) i (2.64)
A_{13}	parametar u modelu (2.71), koji se računa prema izrazu (2.75)
A_{14}	parametar u modelu (2.76), koji se računa prema izrazu (2.80)
A_{15}-A_{16}	parametri u modelu (2.107) koji se računaju prema izrazima (2.108) i (2.109)
A_E	površina sloja punjenja materijala u ekstraktoru (m^2)
A_p	površina čestica oblika sfere (m^2)
a_i	parametar suprotan bezdimenzionalnom vremenu zadržavanja (-)
a_t	specifična površina čestica u ekstraktoru (m^2/m^3)
b	segmenti ili odsječci na *y*-osi u jednadžbi (3.6)
B_2	parametar modela (2.101) (1/h)
b_1	parametar u kvadratnoj jednadžbi (2.72) koji se računa prema izrazu (2.73)
Bi	*Biot*-ov broj (-)
c_1	parametar u kvadratnoj jednadžbi (2.72) koji se računa prema izrazu (2.74)
D	koeficijent difuzije (m^2/s)
d	promjer otvora sita (mm)
d_0	promjer veličine čestica (mm)
D_{22}	koeficijent samodifuzije CO_2 (cm^2/s)
D_{12}	koeficijent difuzije topljive komponente u otapalu (m^2/s)
D_{ax}	koeficijent difuzije u krutoj fazi (m^2/s)

D_{ay}	koeficijent aksijalne disperzije (m^2/s)
D_c	koeficijent difuzije u kritičnoj točki, koji se računa prema izrazu (2.21)
d_E	promjer ekstraktora (m)
D_{eff}	efektivni koeficijent difuzije (m^2/s)
d_p	promjer čestica (mm)
d_{sv}	trodimenzijski prosječni promjer čestica (mm)
F	tok prijenosa tvari na granici faza (1/s) u jednadžbi (2.99)
fr_1, fr_2	frakcije ekstrahirane otopljene tvari u modelu (2.56)
$f_{1,2}$	parametri modela (2.76) koji se računaju prema izrazu (2.77)
$f(d_p)$	funkcija raspodjele gustoće veličina čestica; računa se prema izrazu (2.51)
G	varijabla u gamma funkciji (2.53)
g	ubrzanje sile teže (m/s^2)
$g_{1,2}$	parametri modela (2.71) koji se računaju prema izrazu (2.72)
h	aksijalna koordinata sloja punjenja u ekstraktoru (m)
h_0	razina tekućine u praznom zračnom piknometru (m)
h_i	visina razine tekućine u napunjenom zračnom piknometru (m)
h_E	visina ekstraktora (m)
H_t	visina sloja punjenja materijala u ekstraktoru (m)
I	varijabla u gama funkciji (2.53)
J	specifična brzina prijenosa tvari ($kg/(m^3s)$)
$J(x,y)$	tok prijenosa tvari na granici faza (1/s)
J^*	bezdimenzionalna brzina ekstrakcije (-)
k	koeficijent brzine ekstrakcije (1/s) u modelu (2.59)
K	konstanta ravnoteže temperature i tlaka (-) u modelu (2.62)
k_1,k_2	konstante brzine u dva perioda difuzije (1/s), u modelu (2.56)
K_{ad}	apsorpcijska konstanta ravnoteže (-)
k_d	konstanta desorpcije (-)
k_f	koeficijent prijenosa tvari u fluidnoj fazi (m/s)
k_p	kombinirani koeficijent prijenosa tvari (m/s)
k_s	koeficijent prijenosa tvari u krutoj fazi (m/s)
L	zbroj ostatka na situ (%), nakon prosijavanja na standardnoj seriji sita
M_1	molekularna masa topljive supstance (kg/mol)
M_2	molekularna masa CO_2 (kg/mol)
m_{CO_2}	masa CO_2 (kg)
m_{ep}	masa ekstrahirane tvari po jedinici površine (kg/m^2)
$\dot{m}_{ep}$	maseni protok fluida po jedinici površine (kg/sm^2)
$\dot{m}_f$	maseni protok CO_2 (kg/s)
m_i	masa krutog materijala u zračnom piknometru (kg)

m_s	masa materijala u ekstraktoru (kg)
m_1	masa uzorka prije sušenja (g)
m_2	masa uzorka nakon sušenja (g)
n	koeficijent uniformnosti (-)
n	broj eksperimenata
N_A	*Avogard*-ov broj ($6{,}022045 \cdot 10^{23}$ mol^{-1})
$n_{čes}$	faktor oblika čestica (ploča n = 1; cilindar n = 2; kugla n = 3)
N_p	broj elementarnih čestica u sloju materijala u ekstraktoru
p	tlak (bar)
P_c	kritični tlak (bar)
P_E	tlak ekstrakcije (bar)
p_0	atmosferski tlak (bar)
q	lako topljiva frakcija na površini čestica (kg/kg)
Q	bezdimenzionalni parametar Sovová modela (-)
R	opća plinska konstanta: 8,314 (J/(mol K))
r	polumjer (m)
r_c	polumjer jezgre (m)
Re	*Reynolds*-ov broj (-)
R_p	polumjer čestice (m)
S	bezdimenzionalni parametar Sovová modela (-)
Sc	*Schmidt*-ov broj (-)
Sh	*Sherwood*-ov broj (-)
t	vrijeme ekstrakcije (s)
$\bar{t}$	vrijeme zadržavanja otapala u ekstraktoru (s)
T	temperatura (°C)
T_c	kritična temperatura (°C)
T_E	temperatura ekstrakcije (°C)
t_m	parametar modela (2.101) (h)
T_r	reducirana temperatura (-)
u_i	brzina ekstrakcije (m/s)
u_s	brzina strujanja fluida (m/s)
V	volumen otopine (ml)
V_0	prazan volumen zračnog piknometra (m^3)
V_i	volumen zraka u zračnom piknometru s određenom masom krutog materijala (m^3)
V_{AB}	volumen između oznake A i B u zračnom piknometru (m^3)
V_{c1}	kritični volumen molekule topljive supstance (m^3/mol)
V_{c2}	kritični volumen molekule CO_2 (m^3/mol)
V_d	difuzijski volumen (m^3/mol)
V_m	molarni volumen (m^3/mol)

V_{ms}	molarni volumen sfere hipotetičke molekule (m^3/mol)
V_p	volumen čestica oblika kugle (m^3)
V_t	volumen ekstraktora (m^3)
$w_{s.t.}$	udio suhe tvari u uzorku (%)
x	bezdimenzionalna koncentracija krute faze (-)
X	bezdimenzionalna koncentracija (-)
x_0	početni sadržaj topljive supstance (kg/kg)
x_f	koncentracija topljive supstance na površini krutih čestica (kg/kg)
y	bezdimenzionalna koncentracija fluidne faze (-)
y^*	topljivost komponente u superkritičnom fluidu (kg topljive tvari/kg CO_2)
Y	bezdimenzionalna koncentracija (-)
Y_E	prinos ekstrakta (%)
$Y_{eks,i}$	eksperimentalno dobiven prinos ekstrakta (%)
$Y_{izr,i}$	modelom izračunan prinos ekstrakta (%)
Z	bezdimenzionalna koordinata (-)
Z_c	faktor stlačivosti (-)
Z_k	bezdimenzionalna koordinata granice između zone spore i brze ekstrakcije (-)

SIMBOLI

α	eksponencionalni parametar definiran jednadžbom (2.17)
β	konstanta prijenosa topljive tvari od matriksa do fluida (1/s)
β_k	vrijednost svakog člana serije u periodičnoj jednadžbi (2.91)
β_n	pozitivni korijen implicitne jednadžbe (2.94)
Γ	gama funkcija
δ	nasipna gustoća (kg/m^3)
δ_D	debljina sloja difuzije (m)
δ_p	debljina sloja čestica (m)
ε	dostupna poroznost čestica (m^3/m^3)
ε_p	poroznost čestica punila (m^3/m^3)
η	viskoznost (Pa·s)
η_0	viskoznost plina koja se računa prema izrazu (2.10)
ρ_c	kritična gustoća CO_2 (kg/m^3)
ρ_f	gustoća superkritičnog fluida (kg/m^3)
ρ_m	gustoća tekućine (vode) u zračnom piknometru (kg/m^3)
ρ_r	reducirana gustoća CO_2 (kg/m^3)
ρ_s	gustoća čestica (kg/m^3)
σ_1	promjer molekule topljive supstance (m)

σ_2	promjer molekule CO_2 (m)
σ_{12}	binarni molekularni promjer koji se računa prema izrazu (2.16)
τ	minimalno vrijeme ekstrakcije (s)
ϑ	bezdimenzionalno vrijeme (-)
ϑ_k	vrijeme kada završava prijelazni period i počinje period spore ekstrakcije (-)

INDEKSI

c	kritični
E	ekstrakcija
eks	eksponent
f	fluid
0	početno stanje
s.t.	suha tvar
∞	beskonačno

KRATICE

AARD	srednja vrijednost relativnog odstupanja podataka (*engl. Average Absolute Relative Deviation*)
ANOVA	analiza varijance (*engl. Analysis of variance*)
Ar	argon
C	kompresor sa dijafragmom (*engl. Compressor with diaphragm*)
CH_4	metan
C_2H_6	etan
C_3H_8	propan
CO_2	ugljični dioksid
CN	broj ugljika (*engl. Carbon number*)
CP	kritična točka (*engl. Critical point)*
CU	kompresorska jedinica (*engl. Compressor unit*)
CV	nepovratni ventil (*engl. Cut-off valve*)
DAD	detektor s diodnim nizom (*engl. Diode Array Detector*)
DV	dvostruka veza (*engl. Double bond*)
E	ekstraktor (*engl. Extractor*)
ECN	ekvivalentan broj ugljika (*engl. Equivalent Carbon number*)
EtOH	etanol
FAME	metilni esteri masnih kiselina (engl. *Fatty Acid Methyl Ester*)
FI	uređaj za mjerenje protoka (*engl. Flow indicator*)
FID	plameni ionizacijski detektor (*engl. Flame Ionization Detector*)

FP/SSP	Fluidno fazni/jednostavni model ploče (*engl. Fluid Phase/Simple Single Plate model*)
GC	plinska kromatografija (*engl. Gas Chromatography*)
GRAS	generalno prihvaćeno kao sigurno (*engl. Generally recognised as safe*)
GT	spremnik plina (*engl. Gas tank*)
HCl	kloridna kiselina
HE	izmjenjivač topline (*engl. Heat exchanger*)
H_2O	voda
HPLC	tekućinska kromatografija visoke djelotvornosti (*engl. High-Performance Liquid Chromatography*)
IUPAC	Međunarodna unija za čistu i primijenjenu kemiju (*engl. International Union of Pure and Applied Chemistry*)
Kr	kripton
LDF	model linearne pogonske sile (*engl. Linear Driving Force model*)
MF	mikrofilter (*engl. Micro filter*)
MS	masena spektrometrija (*engl. Mass Spectrometry*)
N_2	dušik
Ne	neon
O_2	kisik
PI	instrument za mjerenje tlaka (*engl. Pressure indicator*)
RD	sigurnosni disk (*engl. Rupture disc*)
RRB	Rosin-Rammler-Bennet model
RV	regulacijski ventil (*engl. Regulation valve*)
S	separator (*engl. Separator*)
SD	standardna devijacija (*engl. Standard deviation*)
SFE	ekstrakcija superkritičnim fluidima (*engl. Supercritical Fluid Extraction*)
SSP	jednostavan model ploča (*engl. Single Simple Plate model*)
SP	model ploča (*engl. Single Plate model*)
TAG	triacilgliceroli (*engl. Triacylglycerols)*
TI	instrument za mjerenje temperature (*engl. Temperature indicator*)
UT	ultratermostat (*engl. Ultra thermostat*)
V	ventil otvoreno-zatvoreno (*engl. On-off valve*)
Xe	ksenon
C14:0	miristinska kiselina (*engl. Myristic acid*)
C16:0	palmitinska kiselina (*engl. Palmitic acid*)
C18:0	stearinska kiselina (*engl. Stearic acid*)
C18:1	oleinska kiselina (*engl. Oleic acid*)
C18:2	linolna kiselina (*engl. Linoleic acid*)
C18:3	linolenska kiselina (*engl. Linolenic acid*)
C20:0	arahinska kiselina (*engl. Arachidic acid*)

C22:0	behenska kiselina (*engl. Behenic acid*)
C22:1	eruka kiselina (*engl. Erucic acid*)
C24:0	lignocerinska kiselina (*engl. Lignoceric acid*)
LnLnLn	trilinolenin *(engl. Trilinolenoin)*
LnLnL	dilinolenolinolein (*engl. Dilinolenolinolein*)
LnLnO	dilinolenoolein (*engl. Dilinolenoolein*)
LnLL	linolenodilinolein (*engl. Linolenodilinolein*)
LnLnP	dilinolenopalmitin (*engl. Dilinolenopalmitin*)
LLL	trilinolein (*engl. Trilinolenoin*)
LnLO	linolenolinoleolin (*engl. Linolenolinoleoolein*)
LLO	dilinoleolin (*engl. Dilinoleoolein*)
LLP	dilinolopalmitin (*engl. Dilinoleopalmitin*)
LOO	linoleodiolein (*engl. Linoleodiolein*)
LOP	linoleooleopalmitin (*engl. Linoleooleopalmitin*)
PLnP	linolenodipalmitin (*engl. Linolenodipalmitin*)
OOO	triolein (*engl. Triolein)*
LOS	linoleooleostearin (*engl. Linoleooleostearin*)
OOP	diooleopalmitin (*engl. Dioleopalmitin*)
OOS	dioleostearin (*engl. Dioleostearin*)
SOP	stearooleopalmitin (*engl. Stearinoleopalmitin*)

1. UVOD

Posljednjih godina porasla je svijest čovjeka o zaštiti prirode i okoliša pa tako i znanstvenika. Shodno tome, javila se potreba za uporabom ekološki prihvatljivih supstanci i netoksičnih kemikalija, pri provođenju različitih istraživačkih i proizvodnih procesa, s ciljem očuvanja okoliša, kao i poboljšanja kvalitete naših života. Otkrićem superkritičnih otapala napravljen je iskorak u tom pogledu te oni, između ostalog, postupno zamjenjuju toksična i ekološki neprihvatljiva organska otapala. Ekstrakcija superkritičnim fluidima je inovativna tehnologija te predstavlja izvrsnu alternativu klasičnim postupcima ekstrakcije pomoću organskih otapala. Razlog tome su i brojne prednosti superkritičnog otapala kao što su bolja difuzija, niža viskoznost i manja površinska napetost, čime je omogućeno njegovo bolje prodiranje u materijal iz kojeg se ekstrahira željena tvar. Također, ovim postupkom omogućena je visoka selektivnost i kontrola sposobnosti otapanja željene komponente u superkritičnom fluidu promjenom tlaka i temperature te jednostavno uklanjanje otapala iz ekstrakta. Nadalje, CO_2 ima oznaku GRAS (*engl. Generally recognised as safe*) te se smatra potpuno sigurnim za primjenu u proizvodnji i preradi hrane. Ovaj energetski efikasan proces pripada „čistoj tehnologiji“, jer nema sekundarnih proizvoda štetnih za okolinu i kao takav nalazi značajno mjesto u prehrambenoj industriji (Brunner, 2005; Wang i Weller, 2006; Reverchon i De Marco, 2006; Abbas i sur., 2008; Sahena i sur., 2009; Temelli, 2009; Norhuda i Jusoff, 2009).

Sojino ulje je proizvod koji se dobiva prešanjem ili ekstrakcijom usitnjenog zrna soje. Ulja dobivena hladnim prešanjem su visoke kvalitete, ali značajna količina ulja nakon prešanja zaostaje u pogači. Ekstrakcija ulja obuhvaća izdvajanje ulja pomoću organskih otapala (uglavnom heksana) kojom se postiže gotovo potpuno iskorištenje ulja. Ova metoda ima određene nedostatke kao što su degradacija termolabilnih komponenti, nemogućnost potpunog uklanjanja otapala, toksičnost heksana i visoka cijena otapala (Hammond i sur., 2005).

Ulje ekstrahirano iz zrna soje pomoću superkritičnog CO_2 ne sadrži fosfolipide, čime se u proizvodnom procesu eliminira faza degumiranja. Osim toga, ekstrakcija ulja superkritičnim CO_2 ne zahtjeva naknadnu rafinaciju, što je slučaj kod komercijalnih metoda ekstrakcije (Friedrich i List, 1982; Friedrich i Pryde, 1984; Nodar i sur., 2002). Superkritični CO_2 ima i brojne prednosti u odnosu na organska otapala jer je netoksičan, nezapaljiv, neeksplozivan, nekorozivan, lako dostupan i jeftin, bez mirisa i boje te mu kritična temperatura (31,1 °C) značajno ne prelazi vrijednost sobne temperature.

Matematičko modeliranje, u procesima ekstrakcije superkritičnim fluidima, ima veliku važnost s obzirom na to da omogućava relativno brzo i jeftino procjenjivanje utjecaja različitih procesnih parametara na izlazne varijable procesa uz smanjenje broja potrebnih eksperimentalnih podataka (Diaz i Brignole, 2009). Matematički modeli koji se koriste za opisivanje procesa ekstrakcije superkritičnim fluidima mogu se podijeliti u sljedeće skupine: (1) empirijski modeli (Kandiah i Spiro, 1990; Subra i sur., 1998; Papamichai i sur., 2000), (2) modeli zasnovani na analogiji s prijenosom topline (Reverchon i sur., 1993; Esquivel i sur., 1999), (3) modeli zasnovani na diferencijalnoj bilanci tvari (Sovová, 1994; Perrut i sur., 1997; Marrone i sur., 1998; Reverchon i Marrone, 2001). Određivanje parametara modela i ispitivanje njihove funkcionalne ovisnosti o ispitanim procesnim uvjetima olakšava predviđanje mehanizama prijenosa tvari.

Razvoj suvremenih metoda za ekstrahiranje visokovrijednih komponenata iz biljnog materijala i projektiranje komercijalne opreme nisu mogući bez poznavanja mehanizama prijenosa tvari u procesu ekstrakcije kao i parametara koji kontroliraju brzinu prijenosa tvari. S obzirom na navedeno, cilj ovog rada bio je doprinjeti boljem poznavanju mehanizama ekstrakcije i dubljem razumijevanju osnovnih fenomena prijenosa tvari u suvremenom separacijskom postupku, kakav je ekstrakcija superkritičnim fluidima.

Nadalje, cilj ovog rada bio je istražiti utjecaj različitih procesnih uvjeta ekstrakcije (tlak, temperatura, stupanj usitnjenosti čestica te protok fluida) na ekstraktibilnost ulja iz zrna soje pomoću superkritičnog CO_2. Istraživanja su obuhvatila i određivanje parametara koji kontroliraju brzinu prijenosa tvari u procesima ekstrakcije topljivih komponenata iz zrna soje superkritičnim CO_2. Također, cilj je bio ispitati i utjecaj veličine (dimenzija) ekstraktora na ekstrakciju ulja superkritičnim CO_2. Prijenos rezultata istraživanja iz laboratorijskog u poluindustrijsko mjerilo (*scale-up*), proveden je na temelju geometrijske sličnosti ekstraktora i mehanizma prijenosa tvari u procesu ekstrakcije.

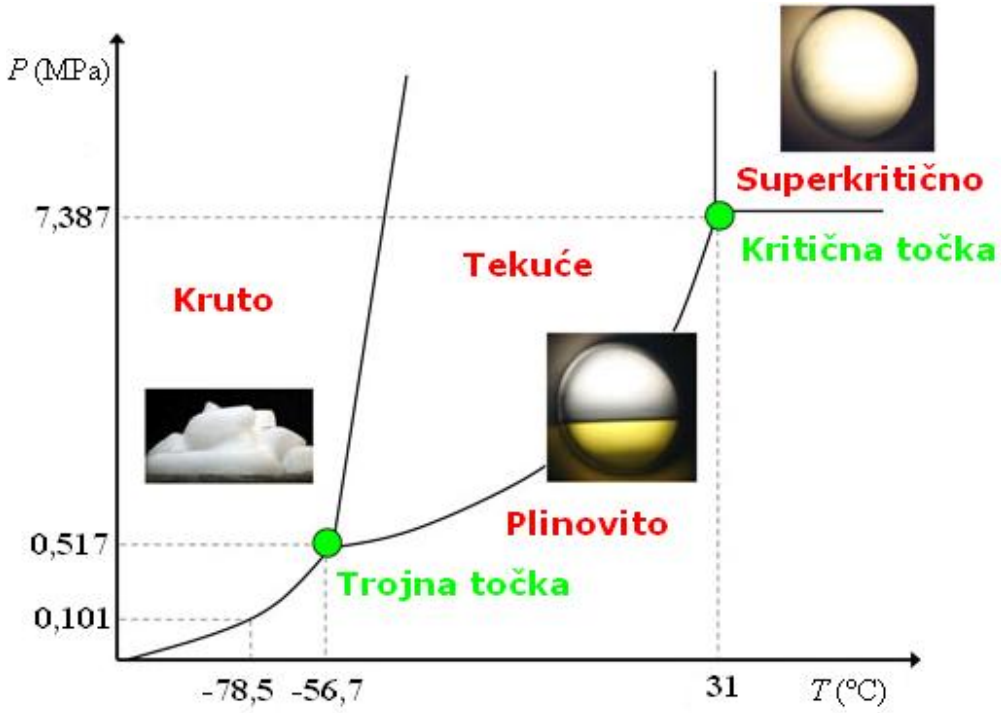
Isto tako, cilj je bio iznijeti detaljan prikaz matematičkih modela koji se koriste za opisivanje ekstrakcije biljnih ulja superkritičnim fluidima te ispitati primjenjivost nekih od navedenih modela za opisivanje kinetike ekstrakcije ulja iz zrna soje superkritičnim CO_2. Također, u okviru ovoga rada cilj je bio konstruirati novu *Sherwood*-ovu korelaciju čija bi važnost bila u mogućnosti procjene vanjskog koeficijenta prijenosa tvari, posebno kada je u pitanju prijenos rezultata iz laboratorijskog u industrijsko mjerilo. Nadalje, cilj rada bio je pratiti promjenu kvalitete ulja tijekom provedbe ekstrakcije ispitivanjem dobivenih frakcija na sastav masnih kiselina i tokoferola, primjenom plinske kromatografije te pojedinačnih triacilglicerola, primjenom tekućinske kromatografije visoke djelotvornosti.

U svijetu još uvijek ne postoji komercijalno industrijsko postrojenje u kojem bi se sojino ulje proizvodilo ekstrakcijom pomoću superkritičnog CO_2 (kao što je to slučaj kod dekofeinizacije kave i čaja, ekstrakcije hmelja, proizvodnje sezamovog ulja) (Gamse, 2005; Hammond i sur., 2005). U skoroj budućnosti predviđa se projektiranje takvih postrojenja, što predstavlja dodatni razlog zbog kojeg je iznimno važno odrediti utjecaj različitih procesnih parametara u procesu ekstrakcije superkritičnim fluidima na ekstraktibilnost i kvalitetu ulja iz zrna soje. Poznavanje utjecaja procesnih parametara na iskorištenje i kvalitetu ulja korisno je za optimizaciju i upravljanje procesima superkritične ekstrakcije ulja te za projektiranje industrijskih postrojenja (Mezzomo i sur., 2009). Na taj bi se način, osim dobivanja kvalitetnijeg proizvoda, poboljšala energetska i ekonomska učinkovitost procesa. Pri tom je od izuzetne važnosti pronaći ravnotežu između eksploatacije prirodnih resursa, očuvanja prirode i okoliša te ekonomske isplativosti proizvoda i procesa.

2. TEORIJSKI DIO

2.1. EKSTRAKCIJA SUPERKRITIČNIM FLUIDIMA

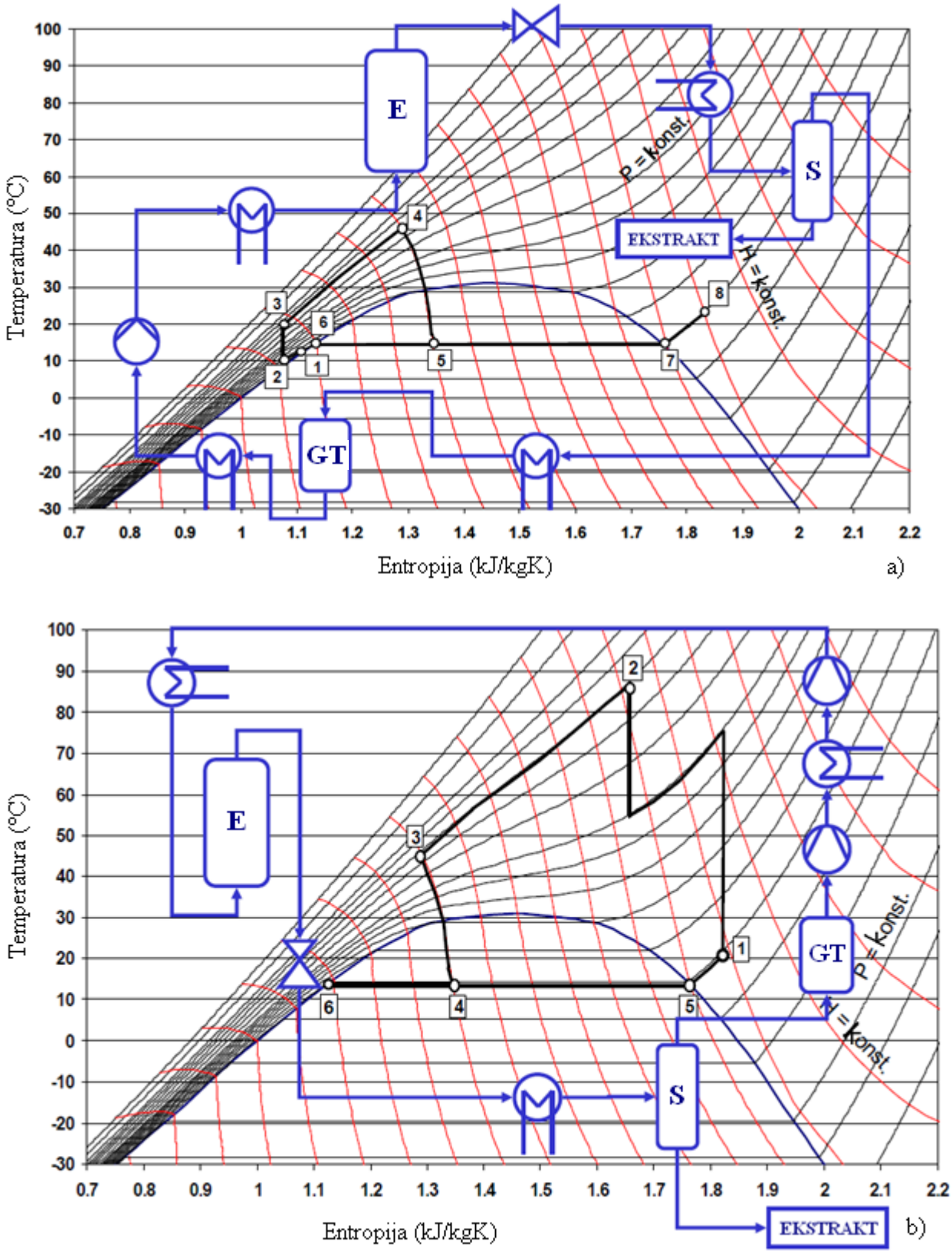
Ekstrakcija superkritičnim fluidima (*engl. Supercritical fluid extraction* – SFE), ili, prema navodima nekih autora, superkritična ekstrakcija, je operacija prijenosa tvari bazirana na činjenici da pojedini plinovi postaju izuzetno dobra otapala za određene vrste kemijskih spojeva u blizini svoje kritične točke, ili u superkritičnom području. Plinovi kao što su ugljični dioksid, propan, butan i dr., mogu se zagrijavanjem iznad kritične temperature (T_c) ili komprimiranjem iznad kritičnog tlaka (P_c) prevesti u superkritično stanje. Kritična temperatura i kritični tlak te kritična gustoća definiraju kritičnu točku neke čiste tvari koja predstavlja krajnju točku razdvajanja plinske i tekuće faze. Iznad kritične točke ne mogu zasebno postojati ni tekuća ni plinovita faza, zbog čega superkritični fluidi imaju svojstva i plinova i tekućina (**Slika 1**) (Mukhopadhyay, 2000; Brunner, 2005).



Slika 1 Fazni dijagram (tlak-temperatura) za CO_2

Slika 2 prikazuje temperaturno-entropijski dijagram za proces superkritične ekstrakcije. Visokotlačna pumpa/kompresor komprimira CO_2 (koji se nalazi u spremniku) do željenog tlaka i dovodi ga u ekstraktor s uzorkom na njegovom dnu. CO_2 prelazi preko uzorka obavljajući ekstrakciju topljivih komponenti. Temperatura u ekstraktoru regulira se pomoću grijanog plašta i održava se konstantnom. Potom ekstrahirane komponente, nošene sa CO_2, odlaze u separator gdje se pod sniženim tlakom i temperaturom provodi razdvajanje ekstrakta, koji se skuplja na dnu separatora. Izdvojeni superkritični CO_2 dalje se odvodi do kondenzatora u kojemu se vraća

iz plinovitog u tekuće stanje. Iz kondenzatora se „pročišćeni“ CO_2 dalje odvodi u spremnik plina odakle se ponovno koristi za iduću ekstrakciju.



Slika 2 Dijagram temperatura-entropija za superkritičnu ekstrakciju (NATEX, 2009)

(a – Proces rada pumpe; b – Proces rada kompresorske jedinice)

Ovaj način ekstrakcije se pokazao učinkovitim za izolaciju supstanci srednjih molekularnih masa i relativno male polarnosti. Najčešće korišten fluid u superkritičnom stanju je ugljični dioksid (CO_2). Budući da je CO_2 nepolarno otapalo, najbolju učinkovitost pokazuje u ekstrakciji nepolarnih ili slabo polarnih spojeva niže molekularne mase, dok su spojevi veće molekularne mase slabo topljivi u superkritičnim fluidima. Topljivost polarnih supstanci u superkritičnom CO_2 može se poboljšati dodatkom malih količina drugih polarnih supstanci tzv. kootapala (*engl. Co-solvent*) te se na taj način povećava ekstraktibilnost u odnosu na ekstrakciju superkritičnim fluidima bez kootapala, što je izuzetno važno za ekstrakciju biljnih ulja. Kootapalo je organska supstanca s hlapljivošću između otapala u superkritičnom stanju i tvari koja se ekstrahira. Dodaje se u vrlo malim količinama (1 do 5 mol %) superkritičnom fluidu radi promjene karakteristika otapala kao što su polarnost, specifične interakcije bez znatnih promjena u gustoći i kompresibilnosti originalnog otapala u superkritičnom stanju. Budući da interakcija između molekula kootapala i topljive supstance igra važnu ulogu u procesu superkritične ekstrakcije, važno je odabrati odgovarajuće kootapalo za željenu supstancu. Kootapalo se odabire na osnovi njegove toksičnosti, cijene i konačne primjene ekstrakta te ovisno o spojevima koji se ekstrahiraju. U prehrambenoj industriji etanol i voda su najčešće korištena kootapala za polarne spojeve (Lang i Wai, 2001; Skala i sur., 2002). Osnovna prednost superkritične ekstrakcije u odnosu na druge vrste separacije je ta što se ona provodi na umjerenim temperaturama te se može primijeniti za separaciju slabo hlapivih i temperaturno osjetljivih komponenti. Stoga je ovaj način ekstrakcije od posebnog interesa za prehrambenu i farmaceutsku industriju (Skala i sur., 2002).

Isto tako, ovaj način ekstrakcije, osim već navedenih, ima mnoge druge prednosti (Lang i Wai, 2001; Luque de Castro i Jimenéz-Carmona, 2002; King 2002; Wang i Weller, 2006; Norhuda i Jusoff, 2009; Sahena i sur., 2009) u odnosu na postupak ekstrakcije s organskim otapalima:

- Superkritični fluidi imaju sposobnost otapanja kao i organska otapala, ali s boljom difuzijom, nižom viskoznosti i manjom površinskom napetosti fluida (**Tablica 1**).

Tablica 1 Vrijednost pojedinih fizikalno-kemijskih svojstava za plinovito, tekuće i superkritično stanje fluida

STANJE FLUIDA	Plin	Tekućina	Superkritični fluid
Gustoća (kg/m^3)	1	300-900	1000
Koeficijent difuzije (cm^2/s)	10^{-1}	10^{-3}-10^{-4}	10^{-5}
Viskoznost (Pa·s)	10^{-5}	10^{-4}	10^{-3}

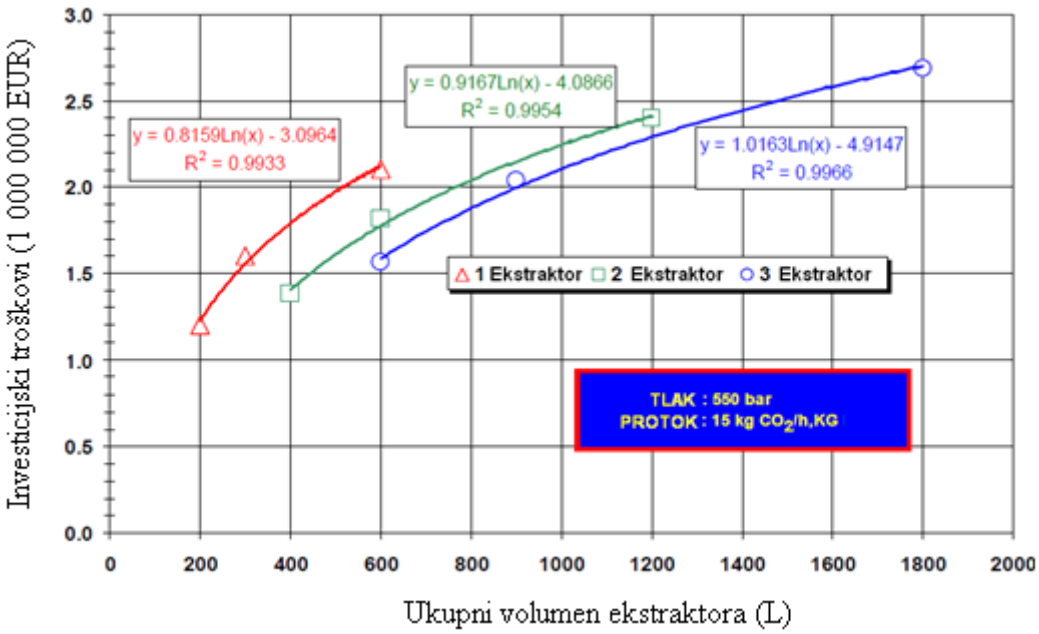
- Razdvajanje ekstrakta od otapala je lako i brzo zbog mogućnosti reguliranja topljivosti komponenata promjenom tlaka ili temperature.
- Dodavanjem kootapala (metanola, etanola, vode i dr.) u CO_2, moguće je poboljšati topljivost polarnih supstanci čime se postiže veća selektivnost prilikom separacije.
- Otapala korištena u superkritičnoj ekstrakciji su jeftina i sigurna za okoliš. Troškovi odlaganja nisu visoki, a u industrijskim procesima moguće je i recikliranje otapala.
- Ekstrahiranje termolabilnih komponenata s minimalnim deformacijama.
- Ekstrahiranje komponenata visokih temperatura ključanja na relativno niskim temperaturama.
- Zeleni proces.
- Ekstrakcija superkritičnim fluidima se može primjeniti na sustave različitog kapaciteta - od analitičkih (manje od grama do nekoliko grama uzorka), preparativnih (nekoliko stotina grama uzorka), poluindustrijskih postrojenja (kilogram uzorka) do velikih industrijskih postrojenja (tone sirovine; npr. postrojenje za dekofeinizaciju kave i čaja).

Principi na kojima se bazira ekstrakcija superkritičnim fluidima su direktna korelacija topljivosti i gustoće utvrđene eksperimentima za superkritične fluide. Svaki plin iznad kritične točke pokazuje veliku promjenu gustoće (što osigurava selektivnost u ekstrakciji) povećanjem tlaka. Na taj način superkritični fluid postaje dobro otapalo za kompatibilne supstance. Poslije faze otapanja, superkritični fluid se ponovno dovodi u stanje tlaka nižeg od kritičnog, pri kome djelomično ili u cjelini (selektivnost u raspodjeli) izgubi moć otapala i oslobodi dio ili kompletno otopljenu supstancu.

Nedostatci ekstrakcije superkritičnim fluidima u usporedbi s drugim postupcima ekstrakcije očituju se u sljedećem:

- rad pri relativno visokim tlakovima;
- veliki utošak energije za komprimiranje plinova;
- složena regeneracija korištenih otapala $\rightarrow$ znatni energetski troškovi;
- veliki investicijski troškovi za procesnu opremu;
- kompleksnost procesa.

Slika 3 prikazuje ovisnost investicijskih troškova postrojenja u odnosu na volumen ekstraktora. Investicijski troškovi za procese ekstrakcije superkritičnim fluidima viši su u odnosu na klasične tipove ekstrakcije, ali su zato pogonski troškovi znatno niži zahvaljujući lakoj regeneraciji otapala.



Slika 3 Investicijski troškovi postrojenja u odnosu na volumen ekstraktora (NATEX, 2009)

Općenito, proces ekstrakcije superkritičnim fluidima odvija se u pet uzastopnih faza (stadija) (Wakao i Kaguei, 1982; Nikolovski, 2009):

1) difuzija superkritičnog fluida do površine čestice kroz film fluida koji je okružuje;

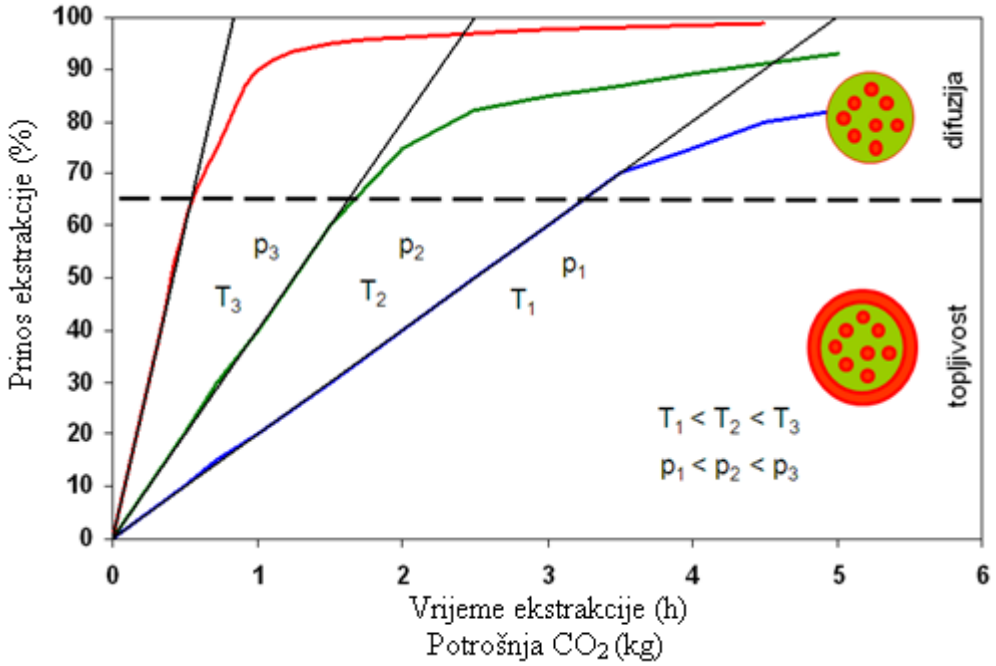
2) prodiranje i difuzija superkritičnog fluida kroz vanjski sloj sfernog omotača, krutog, inertnog materijala;

3) kontakt superkritičnog fluida s otopljenom tvari na površini neizreagirane jezgre i ekstrakcija otopljene tvari;

4) difuzija otopljene tvari (ulja) u superkritičnom fluidu kroz sloj vanjskog sfernog omotača krutog inertnog materijala na vanjsku površinu čestice;

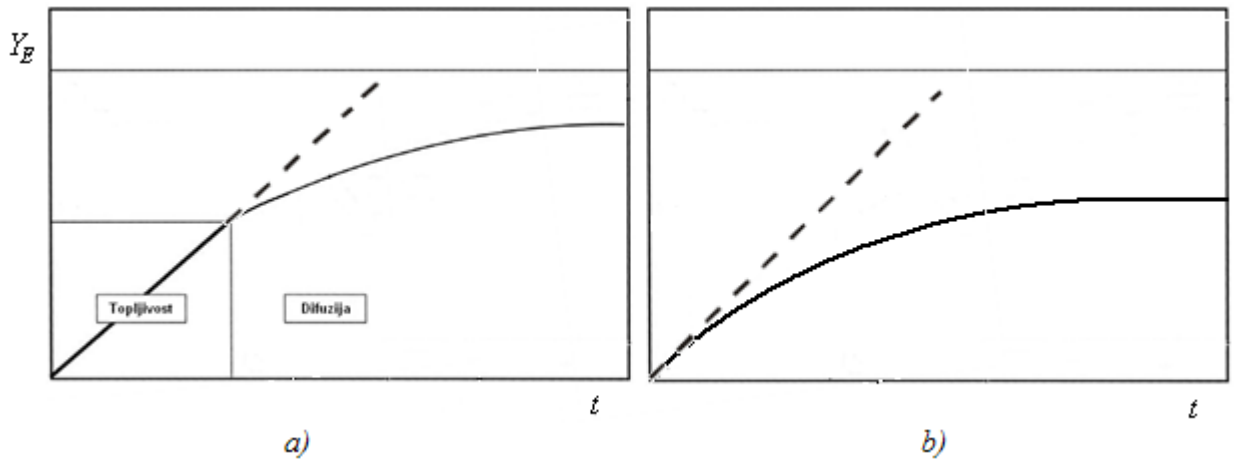
5) difuzija otopljene tvari (ulja) u superkritičnom fluidu kroz film superkritičnog fluida koji okružuje česticu u glavnu struju fluida.

Proces ekstrakcije superkritičnim fluidima najednostavnije je prikazati pomoću krivulje ekstrakcije, koja daje ovisnost mase ekstrakta o vremenu ekstrakcije, ili o utrošenoj masi CO_2, odnosno o specifičnoj potrošnji CO_2 (kg CO_2/kg materijala) (**Slika 4**).



Slika 4 Prikaz krivulja ekstrakcije (Gamse, 2009)

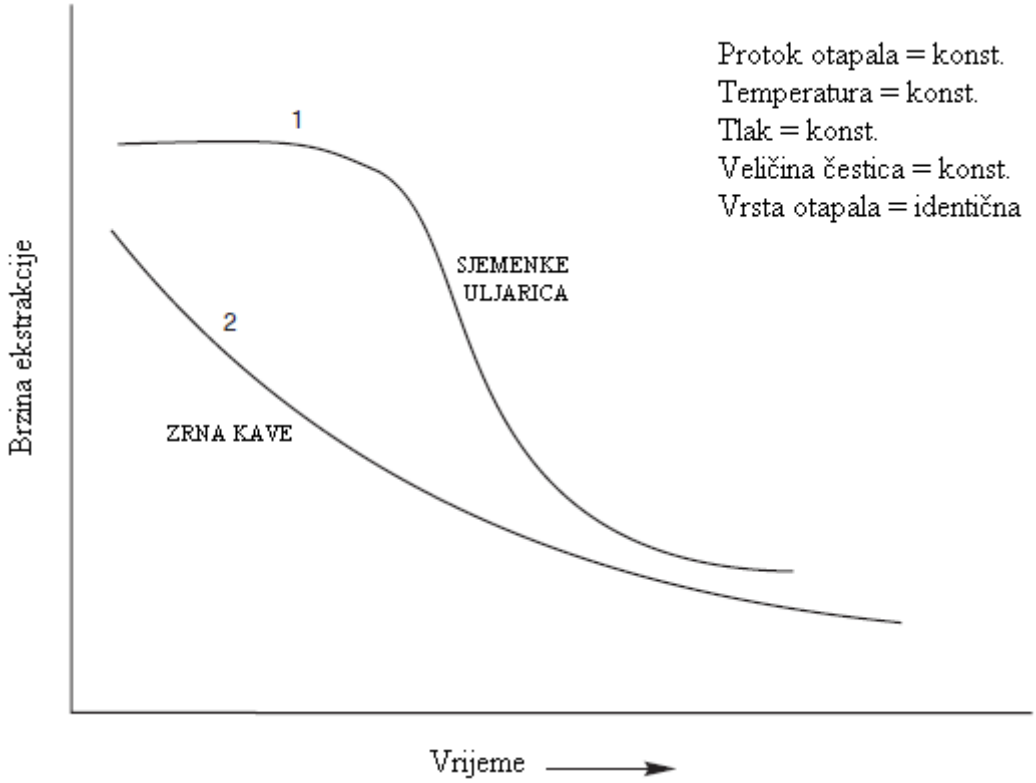
Budući da se razlikuju sirovine s visokim i niskim polaznim sadržajem topljive komponente, krivulja ovisnosti prinosa ekstrakta o vremenu poprima dva općenita oblika (**Slika 5** i **Slika 6)**. **Slika 5a** odgovara ekstrakciji sirovina bogatih topljivom komponentom, kao što su sjemenke uljarica. Proces ekstrakcije ulja u ovom slučaju je stacionaran na početku. Nakon početnog stacionarnog perioda, dolazi do smanjenja koncentracije topljive komponente u otapalu na izlazu iz ekstraktora, odnosno proces postaje nestacionaran.



Slika 5 Oblici ovisnosti prinosa ekstrakta Y_E o vremenu ekstrakcije t

a) sirovina s visokim početnim sadržajem topljive komponente
b) sirovina s niskim početnim sadržajem topljive komponente

U slučajevima ekstrakcije komponenata čiji sadržaj u polaznom materijalu u samom početku nije visok (zrna kave), tipična krivulja ekstrakcije prikazana je na **Slici 5b**. Proces je od samog početka nestacionaran, a koncentracija topljive komponente u otapalu na izlazu iz ekstraktora neprekidno se smanjuje tijekom procesa (Mukhopadhyay, 2000; Nikolovski, 2009).

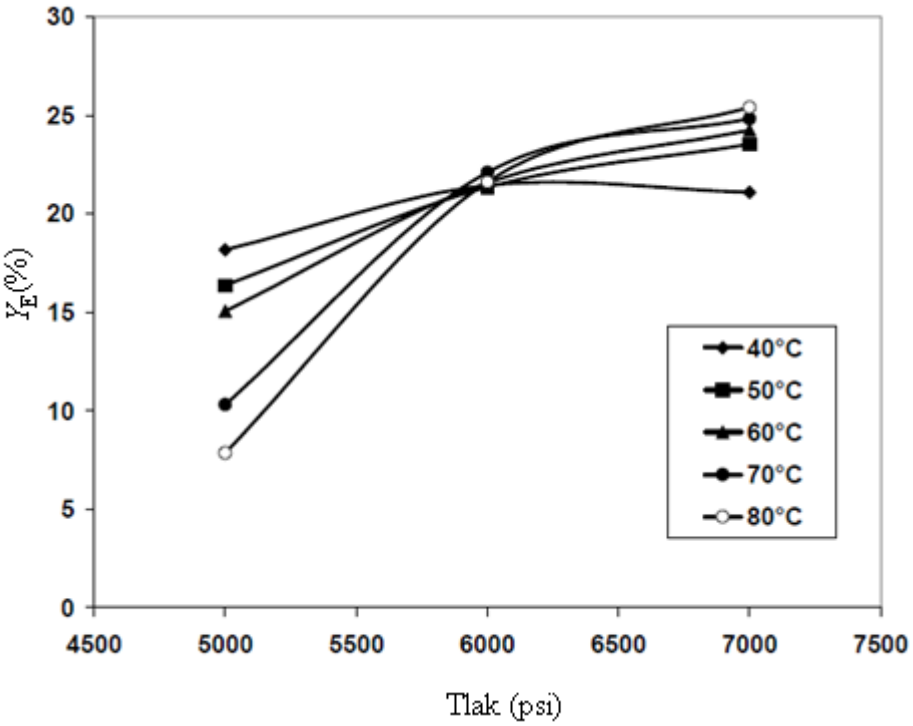


Slika 6 Ovisnost brzine ekstrakcije o vremenu (Mukhopadhyay, 2000)

U većini suvremenih komercijaliziranih postupaka ekstrakcije prirodnih proizvoda superkritičnim fluidima, ekstrakt se dobiva iz nasutog sloja krutog materijala u ekstraktoru. Mnogobrojni čimbenici (Reverchon i De Marco, 2006; Wang i Weller, 2006; Pourmortazavi i Hajimirsadeghi, 2007; Martinez, 2008) utječu na proces ekstrakcije, a najznačajniji među njima su:

- tlak, temperatura, vrijeme ekstrakcije te protok otapala;
- gustoća, viskoznost i difuzivnost otapala i supstance koja se ekstrahira;
- interakcije između molekula otapala, topljive supstance i netopljivog dijela krutog materijala (matriksa) u kome se nalazi topljiva supstanca, koje utječu na faznu ravnotežu i koeficijente difuzije;
- dodatak različitih kootapala;
- oblik, veličina i raspodjela veličina čestica materijala u sloju, poroznost čestica i
- poroznost sloja.

Malim promjenama tlaka i temperature fluidima u superkritičnom stanju mijenja se sposobnost otapanja bez promjene sastava otapala. Osim topljivosti, važnu ulogu u procesu ekstrakcije ima prijenos tvari. Na početku procesa, tijekom prve faze ekstrakcije, učinkovitost ekstrakcije je uvjetovana topljivošću supstance u superkritičnom otapalu. Topljivost spojeva raste s povećanjem tlaka ekstrakcije pri konstantnoj temperaturi, što je direktno vezano s povećanjem gustoće superkritičnog fluida. Povećanje temperature izaziva smanjenje gustoće superkritičnog fluida, ali i povećanje tlaka pare supstance. Povećanje temperature pri višim tlakovima ima povoljan utjecaj na proces ekstrakcije, odnosno povećava topljivost supstance. To je posljedica toga što je na višim tlakovima povećanje tlaka pare supstance veće u odnosu na smanjenje gustoće superkritičnog fluida pri povećanju temperature. Za svaku supstancu postoji vrijednost tlaka pri kojoj temperatura nema utjecaja na prinos ekstrakata i ta je vrijednost u literaturi poznata kao prijelazni tlak (*engl. Crossover pressure*), a sam efekat se naziva „temperaturna inverzija“ (**Slika 7**). Na tlakovima ispod prijelaznog tlaka, povećanjem temperature, usljed smanjenja gustoće superkritičnog fluida, smanjit će se i njegova sposobnost otapanja, odnosno topljivost supstance u superkritičnom fluidu će se smanjivati. Brzina druge faze ekstrakcije uvjetovana je brzinom difuzije i ovaj dio procesa značajno produžava trajanje samog procesa ekstrakcije (Chimowitz i sur., 1988; Mukhopadhyay, 2000).



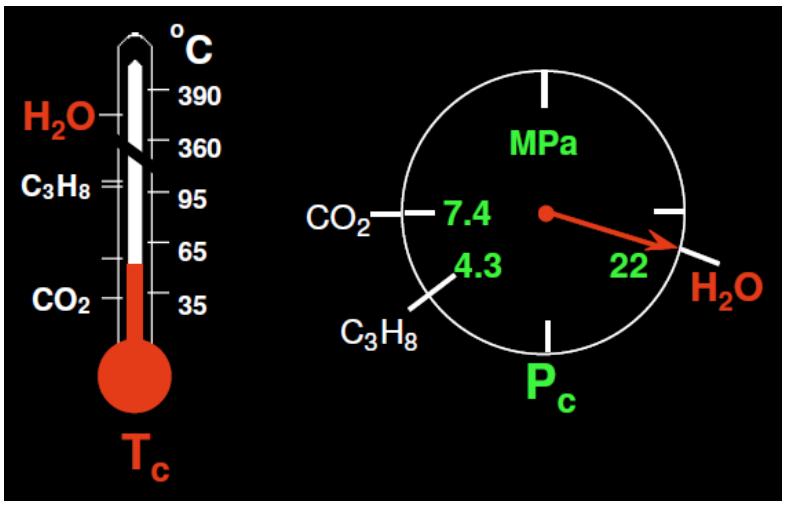
Slika 7 Primjer temperaturne inverzije topljivosti ulja iz kikirikija u superkritičnom CO_2 (Matricardi i sur., 2001)

2.1.1. Superkritični CO_2

U potrazi za ekološki prihvatljivim otapalima, sve veća pozornost posvećuje se superkritičnim otapalima zbog široke primjene. Superkritično otapalo je bilo koja tvar koja se nalazi pri uvjetima iznad svoje kritične temperature (T_c) i kritičnog tlaka (P_c). Vrijednosti različitih fizikalnih svojstava superkritičnih otapala navedena su u **Tablici 2** i na **Slici 8**. Gustoće superkritičnih otapala su niže od gustoća otapala koja nisu u superkritičnom stanju. Difuzitet superkritičnih otapala je mnogo viši od ostalih tekućih otapala, što ima za poslijedicu brži prijenos tvari, a samim time je i brži ukupni proces ekstrakcije. Niska viskoznost i napetost površine omogućuju jednostavno prodiranje otapala u materijal iz kojeg se obavlja ekstrakcija aktivne komponente (Brunner, 2005; Martinez, 2008; Abbas i sur., 2008; Sahena i sur., 2009).

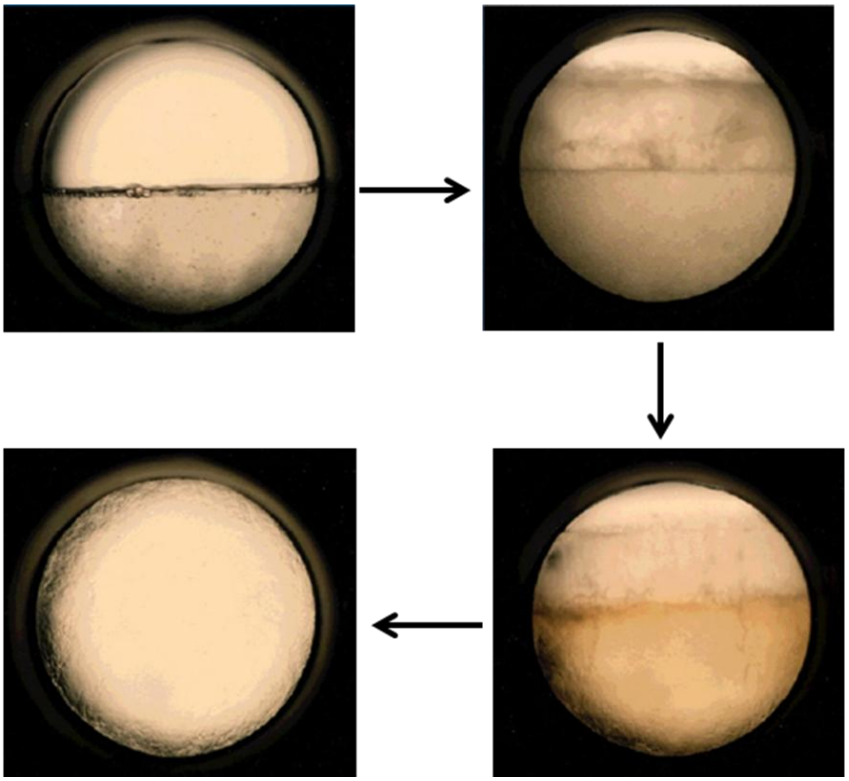
Tablica 2 Kritične vrijednosti fizikalnih svojstava različitih otapala

OTAPALO	T_c (K)	P_c (MPa)	ρ_c (g/cm^3)
Metan	191	4,06	0,162
Etilen	282	5,03	0,218
Ugljični dioksid	304	7,38	0,468
Dietil-eter	467	3,64	0,265
Aceton	508	4,70	0,287
Metanol	513	8,09	0,272
Voda	647	22,0	0,322



Slika 8 Kritične vrijednosti tlaka i temperature za CO_2, H_2O i C_3H_8

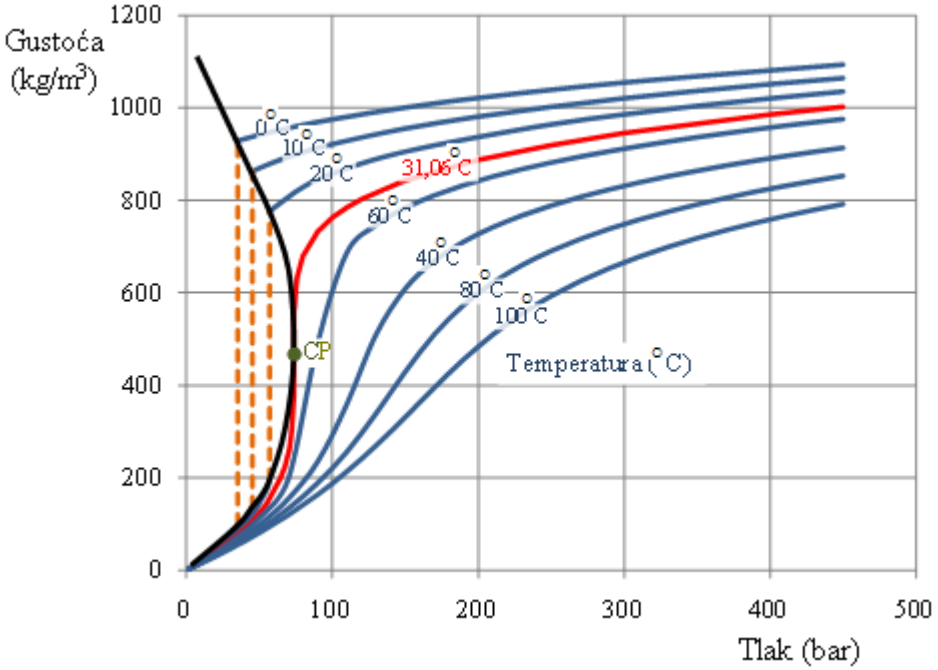
Kao najpoželjnije otapalo u procesima superkritične ekstrakcije pokazao se CO_2 zbog toga što je neotrovan, nezapaljiv, bez okusa i mirisa, jeftin i lako dostupan u većim količinama, kao i zbog toga što je ekološki prihvatljivo i GRAS (generalno prihvaćen kao sigurno) otapalo. CO_2 iz okoline, gdje dospijeva kao nusprodukt koji nastaje u fermentacijskim procesima i industriji umjetnih gnojiva, koristi se kao komercijalni CO_2 za proces superkritične ekstrakcije. Stoga, kao otapalo za ekstrakciju ne uzrokuje povećanje ukupne količine CO_2 u atmosferi i ne pridonosi nastajanju efekta staklenika. Nakon ekstrakcije nema ostataka otapala u ekstraktu. Superkritični CO_2 ima nisku kritičnu temperaturu (31,1 °C) što ga čini idealnim za ekstrakciju termolabilnih prirodnih produkata. Nadalje, energija potrebna za održavanje superkritičnog stanja CO_2 je često niža nego energija potrebna za destilaciju organskog otapala (Mukhopadhyay, 2000).



Slika 9 Prijelaz CO_2 u superkritično stanje

Prijelaz CO_2 u superkritično stanje prikazan je na **Slici 9**. Ispod kritičnih parametara, temperature i tlaka, CO_2 postoji u dvije faze (tekućoj i pinovitoj). Povećanjem temperature vidljivost granice između faza se smanjuje jer gustoća plinovite i tekuće faze postaje sve sličnija. Kada je postignuta kritična temperatura (31,06 °C) i kritični tlak (7,38 MPa), razlika između tekuće i plinovite faze prestaje biti uočljiva te one formiraju novu homogenu fazu – superkritično otapalo (Knežević, 2008).

U superkritičnom stanju, s promjenom tlaka i temperature (promjena gustoće i dielektrične konstante) mijenja se sposobnost otapanja CO_2 u širokim granicama (**Slika 10**). Stoga ekstrakcija superkritičnim fluidima, prije svega superkritičnim CO_2, omogućuje da se iz biljnog materijala dobiju eterična i biljna ulja, začini i aromatične komponente, kao i komponente s antioksidacijskim, antibakterijskim i farmakološki aktivnim djelovanjem.



Slika 10 Ovisnost gustoće CO_2 o tlaku i temperaturi (Gamse, 2009)

Ekstraktibilnost spojeva sa superkritičnim CO_2 ovisi o prisutnosti pojedinačnih funkcionalnih grupa u tim spojevima, njihovoj molekularnoj masi i polarnosti. Budući da je CO_2 nepolarno otapalo, najbolju učinkovitost pokazuje u ekstrakciji nepolarnih ili slabo polarnih spojeva niže molekularne mase dok su spojevi veće molekularne mase slabo topljivi u superkritičnim fluidima. Postoje određena pravila (**Tablica 3**) za topljivost pojedinih supstanci u superkritičnom CO_2 (Brunner, 2005):

- kisikovi organski spojevi s niskom ili srednjom molekularnom masom (ketoni, esteri, alkoholi) su vrlo topljivi;
- većina nepolarnih organskih supstanci niske molekularne mase (alkani, alkeni, terpeni) su dobro topljivi;
- polarne organske tvari (npr. karboksilne kiseline) su topljive ako imaju pogodne molekularne mase;

- prisutnost polarnih skupina (karboksilna, hidroksilna) obično smanjuje topljivost sastojaka;
- slobodne masne kiseline i njihovi gliceridi imaju slabu topljivost;
- pigmenti su slabo topljivi;
- voda ima slabu topljivost (<0,5% m/m) na temperaturama ispod 100 °C.

Tablica 3 Topljivost pojedinih supstanci u superkritičnom CO_2 (NATEX, 2009)

Lako topljive	Slabo topljive	Netopljive
esteri, alkoholi	jestiva ulja iz uljarica	šećeri
aldehidi, ketoni	voskovi	voćne kiseline
hlapljiva ulja	polifenoli	škrob
arome		proteini
mono i seskviterpeni		mineralne soli
		glikozidi

2.1.2. Industrijska primjena i razvoj tehnologija baziranih na superkritičnim fluidima

Tehnologija bazirana na superkritičnim fluidima prvo se razvila u Njemačkoj (1979. godine) i doživjela je industrijsku primjenu u prehrambenoj industriji (ekstrakcija kofeina iz zrna kave i čaja, ekstrakcija hmelja) (**Slika 11**). Bez konkurencije u 80-tim godinama, njemačke tvrtke koriste i superkritične ekstraktore manjih kapaciteta pri dobivanju aditiva za prehrambenu industriju (arome i drugi aditivi), prirodnih boja, lipida te farmaceutskih i kozmetički aktivnih komponenata (Gamse, 2009).

Slika 11 Industrijsko postrojenje u Njemačkoj za dekofeinizaciju kave i čaja (Gamse, 2009)

U međuvremenu je izgrađeno nekoliko industrijskih postrojenja (**Slika 12**) u SAD (za dekofeinizaciju kave, ekstrakciju hmelja), u Južnoj Koreji (za ekstrakciju ulja iz sjemenki sezama), u Poljskoj (za ekstrakciju hmelja), u Italiji (ekstrakcija kofeina iz zrna kave i čaja), Taiwan (za preradu riže) u Španjolskoj (za ekstrakciju nepoželjnih komponenti iz različitih frakcija nafte) itd. Izgrađena su i postrojenja manjih kapaciteta za dobivanje lijekova, kozmetičkih preparata i prirodnih proizvoda (Japan, Južna Koreja, Indija). Na Dalekom istoku su projektirana postrojenja za ekstrakciju fitokemikalija i drugih prirodnih spojeva iz sirovina, gdje superkritični fluidi daju bolje krajnje proizvode uz mogućnost da se selektivnim putem ukloni iz ekstrakta prisustvo različitih nepoželjnih supstanci (npr. pesticidi).

Slika 12 Industrijska postrojenja za ekstrakciju superkritičnim fluidima (Gamse, 2009)

Veliki značaj imaju i superkritični fluidi koji se koriste za impregnaciju i bojanje. Bojanje vlakana i tkanina pomoću superkritičnog CO_2 ima prednost u tome što se u ovom procesu ne pojavljuje otpadna voda, a zaostala boja se može ponovno iskoristiti. Impregniranje drveta se već industrijski primjenjuje u jednom postrojenju u Danskoj. Posljednjih godina superkritični fluidi koriste se i za formiranje nano i mikro čestica posebno u farmaceutskoj industriji. Na tržište se također uvode i tzv. „uređaji za suho pranje" koji koriste superkritični CO_2 umjesto perkloroetilena ili drugih nepoželjnih otapala. Superkritično sušenje je metoda uklanjanja otopine bez efekta površinske napetosti. Upotreba takvog načina sušenja je u proizvodnji aerogelova i sušenju osjetljivih materijala kao što su arheološki uzorci i biološki uzorci za elektronsku mikroskopiju. Za oksidaciju opasnog otpada koristi se oksidacija superkritičnom vodom, eliminirajući produkte toksičnog izgaranja. Upotrebom superkritičnog CO_2 kao reagensa se dobiva *Supramics*, ekološki povoljna, jeftina zamjena za krutu termoplastiku i pečenu keramiku. Kromatografija sa superkritičnim fluidima koristi se za pročišćavanje polinezasićenih masnih kiselina (postrojenja većih kapaciteta instalirana su u Španjolskoj i Engleskoj). Jedinstveno svojstvo superkritičnog CO_2 je visoka topljivost za fluorirane spojeve. Može biti

korišten kao zamjena za freone koji se konvencionalno koriste kao otapala za sintezu perfluoro-polimera. Ima sposobnost miješanja s plinovima npr. H_2, pri čemu heterogene reakcije u kojima se koriste ovi plinovi mogu postati homogene u superkritičnom CO_2. Osim navedenog, primjena superkritičnih fluida je i kod proizvodnje biodizela, dekontaminacije zemljišta, stvaranju energije i u druge svrhe (Skala i sur., 2002; Gamse, 2005; Abbaş i sur., 2008; Gamse, 2009). Superkritični fluidi imaju veliku mogućnost primjene u mnogim procesima, ali glavni interes je još uvijek kod ekstrakcije eteričnih ulja i drugih sustanci koje se koriste u farmaceutskim proizvodima.

Razvoj svakog novog procesa koji uključuje upotrebu superkritičnih fluida zahtjeva novi projekt s odgovarajućim materijalnim ulaganjima i drugim relevantnim čimbenicima od kojih ovisi učinkovitost procesa. Postoje slučajevi u kojima je primjena procesa superkritične ekstrakcije mnogo ekonomičnija nego primjena nekog drugog klasičnog procesa, odnosno, u slučaju kada složenost obrade polazne sirovine i potrebna investicijska ulaganja nisu glavni čimbenik u definiranju proizvodne cijene krajnjeg proizvoda. Jedna od čestih potreba je tržišni zahtjev za proizvodom visoke kvalitete koji se ne može postići bez primjene superkritične ekstrakcije, kao što je npr. slučaj s bezkofeinskom kavom (Skala i sur., 2002).

Na osnovi navedenih podataka jasno je da su najvažniji proizvodi koji su interesantni za tržište oni koji se dobivaju iz prirodnih biljnih sirovina i koji imaju klasičnu primjenu u prehrambenoj, farmaceutskoj i kozmetičkoj industriji. Budući da se u sve većem broju zemalja zabranjuje upotreba organskih otapala u cilju zaštite životne sredine i krajnjeg potrošača, može se u budućnosti očekivati komercijalna primjena ovakvih procesa i kod dobivanja biljnih ulja (Temelli, 2009). Primjeri primjene superkritične ekstrakcije pri dobivanju biljnih (jestivih) ulja u laboratorijskom i poluindustrijskom mjerilu u posljednjem desetljeću prikazani su u **Tablici 4**.

Tablica 4 Primjeri primjene superkritične ekstrakcije biljnih ulja u posljednjem desetljeću

BILJNI MATERIJAL	REFERENCE
Zrna soje	(Nodar i sur., 2002; Artz i sur., 2005; Jokić i sur., 2010; Jokić i sur., 2011a, Jokić i sur., 2011b)
Sjemenke suncokreta	(Salgin i sur., 2001; Kiriamiti i sur., 2002; Bravi i sur., 2002; Boutin i sur., 2011)
Sjemenke repice	(Boutin i sur., 2011)
Sjemenke bundeve	(Wenli i sur., 2004; Sovilj i Barjaktarović, 2005; Mitra i sur., 2009)
Sjemenke grožđa	(Cao i Ito, 2003; Fiori, 2007; Bravi i sur., 2007)
Sjemenke sezama	(Corsoa i sur., 2010; Döker i sur., 2010)
Sjemenke pamuka	(Bhattacharjee i sur., 2007)
Sjemenke breskve	(Mezzomo i sur., 2009; Sánchez-Vicente i sur., 2009)
Sjemenke marelice	(Özkal i sur., 2005b; Özkal i sur., 2005c; Özkal i sur., 2006)
Sjemenke trešnje	(Bernardo-Gil i sur., 2001)
Sjemenke dinje	(Nyam i sur., 2010)
Sjemenke šipka	(del Valle i sur., 2004; Machmudah i sur., 2007)
Pšenične klice	(Eisenmenger i sur., 2006; Shao i sur., 2008; Gelmez i sur., 2009)
Kukuruzne klice	(Nagy i sur., 2008)
Kikiriki	(Dong i Gu, 2010)
Orah	(Martínez i sur., 2008)
Badem	(Leo i sur., 2005; Zhang i sur., 2009)
Lješnjak	(Bernardo-Gil i sur., 2002; Özkal i sur., 2005a)
Žir	(Bernardo-Gil i sur., 2007)
Sjemenke korijandera	(Grosso i sur., 2008)
Sjemenke peršina	(Louli i sur., 2004)
Sjemenke maka	(Bozan i Temelli, 2003)
Sjemenke šafranike	(Han i sur., 2009)
Sjemenke lana	(Nikolovski i sur., 2008)
Sjemenke rajčice	(Eller i sur., 2010)
Palmine sjemenke	(Zaidul i sur., 2006; Norhuda i Jusoff, 2009)

2.2. PRORAČUN FIZIKALNIH KARAKTERISTIKA CO_2

2.2.1. Određivanje gustoće CO_2 pomoću Bender-ove jednadžbe stanja

Volumetrijska svojstva fluida s niskim acentričnim faktorom (Ar, CH_4, C_2H_6, Kr, N_2, Ne, O_2, Xe), kao i gustoća CO_2 dobro su opisani pomoću Bender-ove jednadžbe stanja. Ova jednadžba je linearna funkcija parametara a_1-a_{20} koji su određeni iz podataka o svojstvima fluida, koristeći linearni numerički postupak (Ghazouani i sur., 2005).

Bender-ova jednadžba stanja **(2.1)** općenito je napisana u obliku koeficijenta stlačivosti Z_c kao funkcija temperature T i gustoće superkritičnog CO_2 ρ_f:

$$Z_c = \frac{pM_2}{RT\rho_f} = 1 + \frac{A_1\rho_f}{R} + \frac{A_2\rho_f^{\ 2}}{R} + \frac{A_3\rho_f^{\ 3}}{R} + \frac{A_4\rho_f^{\ 4}}{R} + \frac{A_5\rho_f^{\ 5}}{R} + (A_6 + A_7\rho_f^{\ 2})\frac{\rho_f^{\ 2}}{R} \cdot e^{\frac{-\rho_f^{\ 2}}{a_{20}^2}} \quad (2.1)$$

$$A_1 = a_1 + \frac{a_2}{T} + \frac{a_3}{T^2} + \frac{a_4}{T^3} + \frac{a_5}{T^4} \quad (2.2)$$

$$A_2 = a_6 + \frac{a_7}{T} + \frac{a_8}{T^2} \quad (2.3)$$

$$A_3 = a_9 + \frac{a_{10}}{T} \quad (2.4)$$

$$A_4 = a_{11} + \frac{a_{12}}{T} \quad (2.5)$$

$$A_5 = \frac{a_{13}}{T} \quad (2.6)$$

$$A_6 = \frac{a_{14}}{T^3} + \frac{a_{15}}{T^4} + \frac{a_{16}}{T^5} \quad (2.7)$$

$$A_7 = \frac{a_{17}}{T^3} + \frac{a_{18}}{T^4} + \frac{a_{19}}{T^5} \quad (2.8)$$

gdje su:

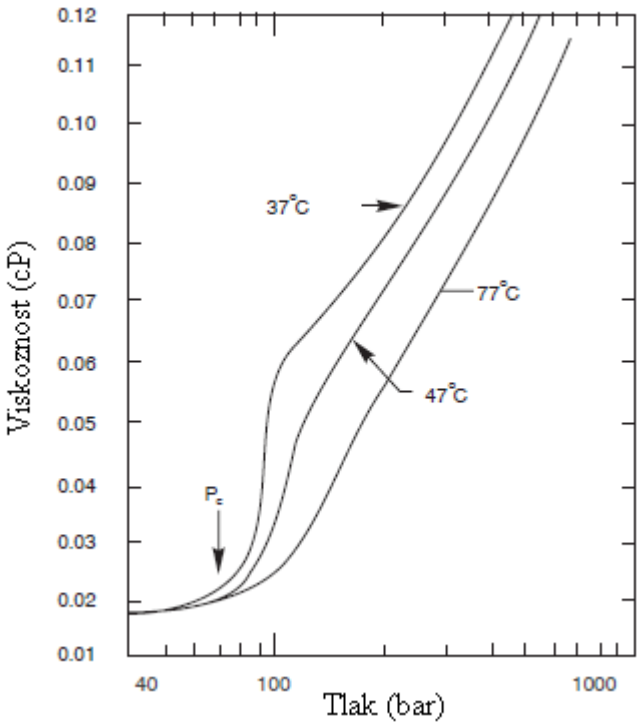
$a_1 = 9{,}2695 \cdot 10^{-3}$; $a_2 = -5{,}6387$; $a_3 = -3{,}7608 \cdot 10^2$; $a_4 = -2{,}9838 \cdot 10^5$; $a_5 = 1{,}4837 \cdot 10^7$; $a_6 = 4{,}1742 \cdot 10^{-6}$; $a_7 = 1{,}5959 \cdot 10^{-3}$; $a_8 = 1{,}1767$; $a_9 = 1{,}1034 \cdot 10^{-8}$; $a_{10} = -8{,}3435 \cdot 10^{-6}$; $a_{11} = 4{,}9083 \cdot 10^{-12}$; $a_{12} = -9{,}2096 \cdot 10^{-10}$; $a_{13} = 3{,}7029 \cdot 10^{-12}$; $a_{14} = -1{,}7365 \cdot 10^3$; $a_{15} = 1{,}1409 \cdot 10^6$; $a_{16} = -1{,}8758 \cdot 10^8$; $a_{17} = -2{,}0563 \cdot 10^{-4}$; $a_{18} = -1{,}2645$; $a_{19} = 5{,}3148 \cdot 10^2$; $a_{20} = 4{,}676 \cdot 10^2$;

a_1-a_{20}	konstante Bender-ove jednadžbe stanja,
Z_c	faktor stlačivosti (-),

A_1-A_7	konstante Bender-ove jednadžbe stanja (2.1) u ovisnosti o temperaturnim članovima,
p	tlak (bar),
M_2	molekularna masa CO_2 (g/mol),
R	8,314 (J/(mol K)),
T	temperatura (°C),
ρ_f	gustoća superkritičnog fluida (kg/m^3).

2.2.2. Određivanje koeficijenta dinamičke viskoznosti CO_2

Viskoznost CO_2 ovisi o temperaturi i tlaku i vrlo brzo se mijenja u blizini kritične točke te u superkritičnom području. Pri konstantnoj vrijednosti temperature, viskoznost superkritičnog otapala raste s povećanjem tlaka. U kritičnoj točki viskoznost teži minimumu, a u blizini kritične točke, pri konstantnom tlaku, postoje dva karakteristična svojstva, jedno u kojem viskoznost raste s povećanjem temperature (svojstvo plina) te drugo pri kojem viskoznost opada s povećanjem temperature (svojstvo tekućine). **Slika 13** prikazuje ovisnost viskoznosti o tlaku pri različitim temperaturama. Iako se viskoznost vrlo brzo mijenja u blizini kritične točke i u superkritičnom području, njezina vrijednost je samo jedan red veličine manja od vrijednosti organskih otapala čak i na visokim vrijednostima tlaka (300–400 bar) (Mukhopadhyay, 2000).



Slika 13 Viskoznost CO_2 u ovisnosti o tlaku

Izračunavanje viskoznosti superkritičnog CO_2 bitno je za procese prijenosa tvari i hidrodinamičko ponašanje. Za izračunavanje viskoznosti (η) superkritičnih fluida preporučeno je korištenje empirijskih jednadžbi **(2.9)** i **(2.13)** (Sovová i Procházka, 1993).

Altunin i Sakhabetdinov (1972) predložili su sljedeću jednadžbu **(2.9)** za izračunavanje viskoznosti:

$$\eta = \eta_0 \cdot \exp\left(a_{21}\rho_r + a_{22}\frac{\rho_r}{T_r} + a_{23}\rho_r^{\ 2} + a_{24}\frac{\rho_r^{\ 2}}{T_r} + a_{25}\rho_r^{\ 3} + a_{26}\frac{\rho_r^{\ 3}}{T_r} + a_{27}\rho_r^{\ 4} + a_{28}\frac{\rho_r^{\ 4}}{T_r} \right) \tag{2.9}$$

$$\eta_0 = T_r^{\ 0,5} \cdot \left(27{,}2246461 - \frac{16{,}6346068}{T_r} + \frac{4{,}66920556}{T_r^{\ 2}} \right) \tag{2.10}$$

$$T_r = \frac{T}{T_c} \tag{2.11}$$

$$\rho_r = \frac{\rho_f}{\rho_c} \tag{2.12}$$

a_{21}= 0,248566120; a_{22}= 0,004894942; a_{23}= -0,373300660; a_{24}= 1,22753488;
a_{25}= 0,363854523; a_{26}= -0,774229021; a_{27}= -0,0639090755; a_{28}= 0,142507049;

gdje je:

η, η_0	viskoznost (Pa·s),
T_c	kritična temperatura (*K*),
T_r	reducirana temperatura (-),
ρ_c	kritična gustoća CO_2 (kg/m^3),
ρ_r	reducirana gustoća CO_2 (-),
a_{21}, a_{22}, a_{23}, a_{24}, a_{25}, a_{26}, a_{27}, a_{28}	konstante jednadžbe.

Empirijska jednadžba **(2.9)** koristi se za određivanje viskoznosti pri sljedećim procesnim uvjetima: pri temperaturama od 220 K < *T* < 1300 K i pri tlaku *p* < 1200 bar.

Vesović i sur. (1986) predložili su jednadžbu **(2.13)** za izračunavanje viskoznosti:

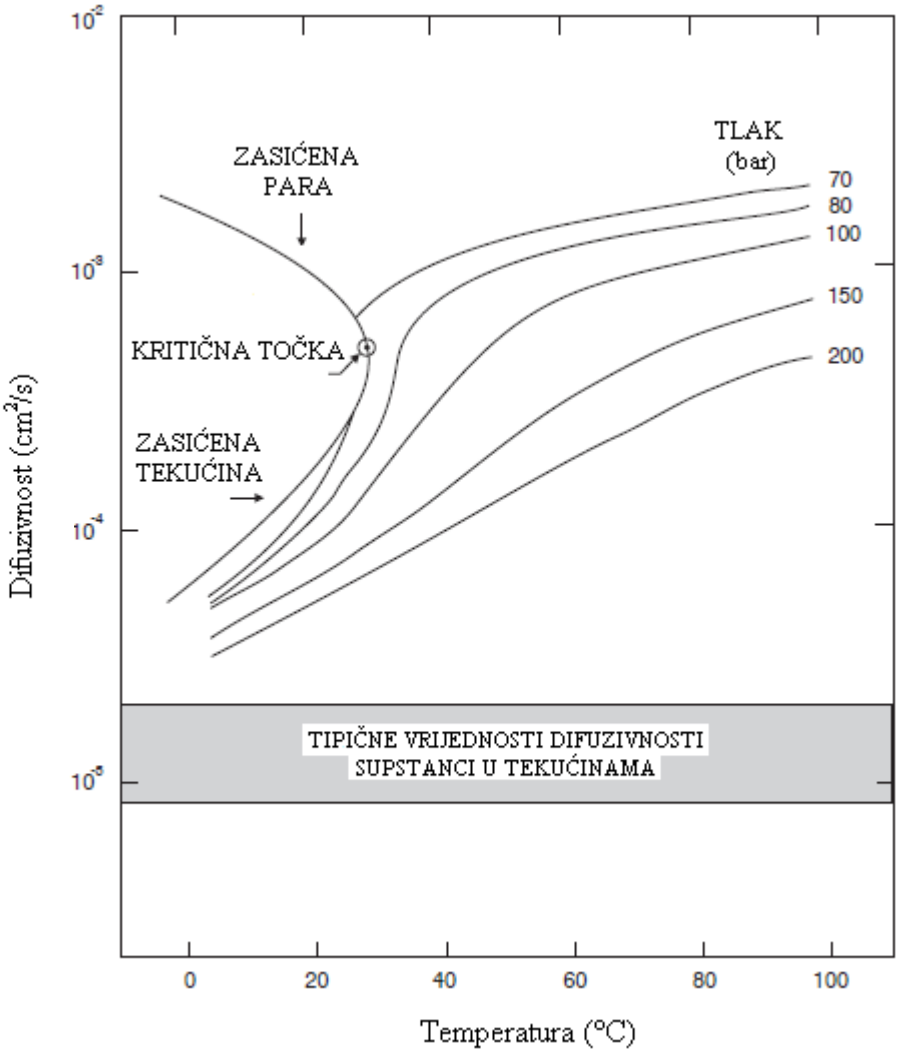
$$\eta = \left[\left(8{,}56 + 0{,}014 \cdot T\right) \cdot \left(\left(\frac{1}{\rho_f}\right) - 7{,}41 \cdot 10^{-4} + 3{,}3 \cdot 10^{-7} \cdot T \right) \right]^{-1} \tag{2.13}$$

gdje je:

η	viskoznost $(\mu\mathrm{Pa} \cdot \mathrm{s})$,
T	temperatura (K),
ρ_f	gustoća superkritičnog fluida (kg/m^3).

2.2.3. Određivanje koeficijenta difuzije CO_2

Koeficijent difuzije, prema Fickov-om zakonu, je molekularni parametar i obično se eksperimentalno određuje kao binarni koeficijent difuzije pri beskonačnom razrjeđenju. Jedan je od parametara u *Schmidt*-ovom (*Sc*) i *Sherwood*-ovom broju (*Sh*), čije vrijednosti uvelike ovise o primjenjenom tlaku. U blizini kritične točke fluida, vrijednosti *Sc* i *Sh* broja su velike. Vrijednosti koeficijenta difuzije supstance u superkritičnim fluidima su oko 10 puta veće nego u tekućinama i oko 100 do 1000 puta manje nego u plinovima. Vrijednosti koeficijenta samodifuzije CO_2 u širokom intervalu temperatura i tlakova prikazuje **Slika 14** (Mukhopadhyay, 2000).



Slika 14 Difuzivnost CO_2 u ovisnosti o temperaturi

Eaton i Akgerman (1997) konstruirali su jednadžbu **(2.14)** za određivanje koeficijenta difuzije (D_{12}). Parametri jednadžbe određeni su iz molekularne dinamike primjenjujući sfernu teoriju

difuzije (engl. *Rough-hard-sphere theory*) i iz prethodno izmjerenih eksperimentalnih podataka o difuziji 1-oktena u superkritičnom etanu, propanu i heksanu u širokom intervalu ispitanih temperatura i tlakova. U tom slučaju, koeficijent difuzije ovisi o promjeru molekule topljive supstance (σ_1) i promjeru molekule CO_2 (σ_2), njihovim molekularnim masama (M_1, M_2), molarnom volumenu (V_m), i molarnom volumenu sfere hipotetičke molekule (V_{ms}).

$$D_{12} = a_{29}\sqrt{T}\left(\frac{\sigma_1}{\sigma_2}\right)^{a_{30}}\left[\frac{M_1+M_2}{M_1M_2}\right]^{\frac{1}{2}}\left(\frac{V_{ms}}{\sigma_{12}^2}\right)\left[\left(\frac{V_m}{V_{ms}}\right)^{\alpha} - A_8\right] \tag{2.14}$$

Za proračun molarnog volumena sfere hipotetičke molekule (V_{ms}) koristi se sljedeći izraz **(2.15)**:

$$V_{ms} = N_A\frac{\sigma_2^{\,3}}{2}, \tag{2.15}$$

$$\sigma_{12} = \frac{\sigma_1}{2}\left(1+\frac{\sigma_2}{\sigma_1}\right) \tag{2.16}$$

$$\alpha = \frac{\sigma_2}{\sigma_1} - \frac{1}{3} \tag{2.17}$$

$$A_8 = \left[-0{,}2440\left(\frac{\sigma_2}{\sigma_1}\right)^2 + 0{,}8491\left(\frac{\sigma_2}{\sigma_1}\right) + 0{,}6001\right]\left(\frac{M_1}{M_2}\right)^{-0{,}03587} \tag{2.18}$$

gdje je:

D_{12}	koeficijent difuzije topljive komponente u otapalu (m^2/s),
σ_1	promjer molekule topljive supstance (m),
σ_2	promjer molekule CO_2 (m),
N_A	Avogadrov broj,
M_1	molekularna masa topljive supstance (kg/mol),
M_2	molekularna masa CO_2 (kg/mol).

$$a_{29} = 4{,}486599\cdot 10^{-29}\left(\frac{m}{s}\sqrt{\frac{g\ g\ mol}{K}}\right),\ a_{30} = 1{,}7538.$$

Catchpole i sur. (1993) predložili su sljedeće korelacije za proračun koeficijenta difuzije:

$$\left(\frac{D_{22}\rho_r}{D_cT_r}\right) = 1, \text{ kada je reducirana gustoća } (\rho_r) \text{ niža od 0,4, i} \tag{2.19}$$

$$\left(\frac{D_{22}\rho_r}{D_cT_r}\right) = \left(\frac{\rho_r^{1/3} - 0{,}4358\rho_r}{0{,}5642}\right), \quad \text{kada je } 0{,}4<\rho_r<2{,}5. \tag{2.20}$$

gdje je:

D_{22} koeficijent samodifuzije CO_2 (cm^2/s),

D_c koeficijent difuzije u kritičnoj točki, koji se računa prema izrazu (2.21):

$$D_c = \frac{\left(4{,}30 \cdot 10^{-7} M_2^{1/2} T_c^{0{,}75}\right)}{V_d^{2/3} \rho_c} \tag{2.21}$$

ρ_r reducirana gustoća CO_2 (-),

T_r reducirana temperatura (-),

T_c kritična temperatura (K),

ρ_c kritična gustoća CO_2 (kg/m^3),

V_d difuzijski volumen (m^3/mol).

Vrijednost za difuzijski volumen (V_d) može se uzeti iz literature gdje vrijednost molarnog volumena za CO_2 iznosi $2{,}69 \cdot 10^{-5}$ m^3/mol (Fuller i sur., 1966).

Catchpole i sur. (1993) predložili su proračun binarnog koeficijenta difuzije D_{12} **(2.22)** iz koeficijenta D_{22}:

$$D_{12} = 2{,}83 D_{22} \left(A_{10} / A_9\right) \tag{2.22}$$

$$A_9 = \frac{\left(1 + \left(V_{c1} / V_{c2}\right)^{1/3}\right)^2}{\left(1 + M_2 / M_1\right)} \tag{2.23}$$

$$A_{10} = 0{,}664 A_9^{0{,}17}, \; 2 < A_9 < 10 \tag{2.24}$$

gdje je:

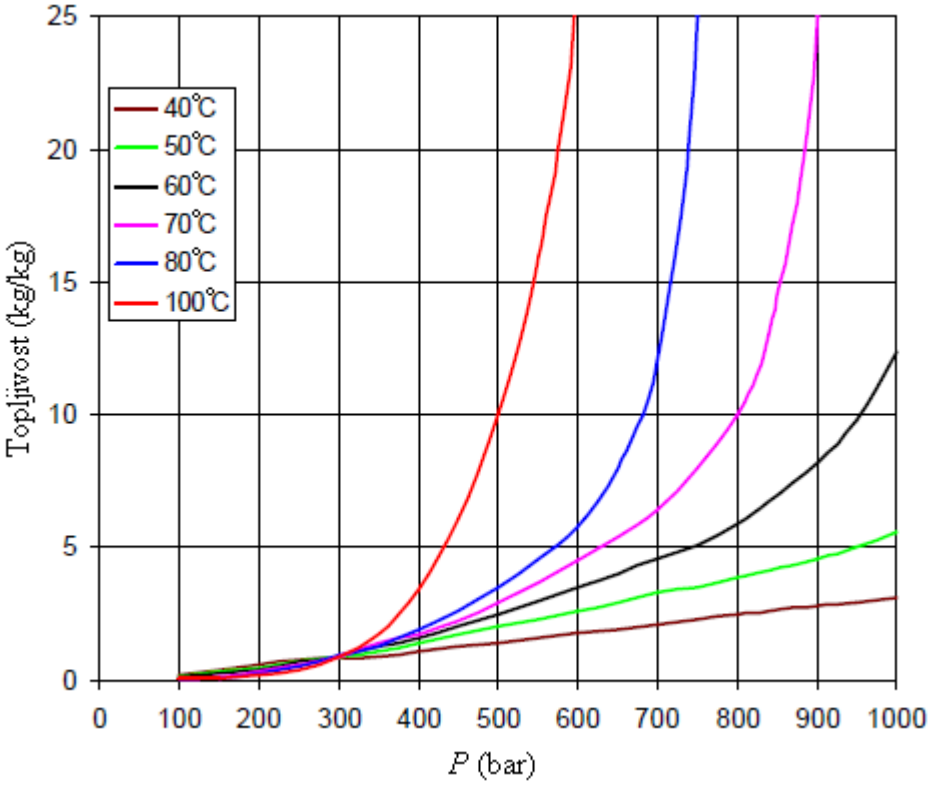
V_{c1} kritični volumen molekule topljive supstance (m^3/mol); vrijednost se može predvidjeti primjenom *Joback*-ove korelacije (Reid i sur.,1986),

V_{c2} kritični volumen molekule CO_2 (m^3/mol).

2.2.4. Određivanje topljivosti komponenata u superkritičnom CO_2

Pored mnogih drugih čimbenika prijenosa tvari, kao što su vanjski koeficijent prijenosa tvari, unutrašnji koeficijent prijenosa tvari te aksijalna disperzija, brzina ekstrakcije ulja iz biljnog materijala ovisi i o njegovoj topljivosti (*engl. Solubility*) u superkritičnom CO_2 kao i o načinu na koji je ulje vezano za kruti materijal iz kojeg se ekstrahira. Približavajući se kritičnoj temperaturi ekstrakcije, topljivost se često smanjuje s povećanjem temperature, a zatim ponovno raste. **Slika 15** prikazuje ovisnost topljivosti sojinog ulja u superkritičnom CO_2 o tlaku, pri različitim

vrijednostima temperature. Ovisnost parametara topljivosti nekog fluida o tlaku slična je ovisnosti njegove gustoće o tlaku.



Slika 15 Topljivost sojinog ulja u superkritičnom CO_2 (Anitescu i sur., 2006)

Chrastil (1982) je predložio linearnu ln-ln vezu **(2.25)** između topljivosti komponente y^* i gustoće superkritičnog otapala ρ_f:

$$\ln\frac{y^*}{\rho_f} = a_{31} + \frac{a_{32}}{T} + a_{33}\ln\rho_f \qquad (2.25)$$

gdje su:

a_{31}-a_{33} konstante modela koje odgovaraju konstantama a_{34}-a_{36} u izrazu **(2.26)**.

Odnosno vrijedi:

$$y^* = \rho^{a_{34}}\exp\left(a_{35} + \frac{a_{36}}{T}\right) \qquad (2.26)$$

gdje je:

a_{34} broj molekula CO_2 u kompleksu otapala i topljive tvari,

a_{35} konstanta, koja ovisi o ukupnoj toplini reakcije topljivosti,

a_{36} konstanta; ovisi o molekularnoj masi topljive supstance i otapala i o a_{34},

y^* topljivost komponente u superkritičnom fluidu (kg topljive tvari/kg CO_2),

ρ_f gustoća superkritičnog fluida (kg/m^3).

Del Valle i Aguilera (1988) izmijenili su i dopunili Chrastil-ovu jednadžbu **(2.25)** te su dobili sljedeću jednadžbu **(2.27)**:

$$y^* = \rho^{a_{37}} \exp\left(a_{38} + \frac{a_{39}}{T} + \frac{a_{40}}{T^2} \right) \tag{2.27}$$

gdje je:

a_{37}-a_{40} konstante modela,

ρ_f gustoća superkritičnog fluida (kg/m^3).

Del Valle i Aguilera (1988) su na osnovi velikog broja eksperimentalnih podataka odredili parametre u korelaciji **(2.27)** koju su predložili za procjenu topljivosti biljnih ulja. Dobili su sljedeći izraz **(2.28)**, primjenjiv za tlakove u intervalu od 152 do 892 bara, za temperature od 20 do 80 °C i za topljivost ulja manju od 100 kg/m^3:

$$\ln \frac{y^*}{\rho_f} = 40{,}361 - \frac{18708}{T} + 10{,}724 \cdot \ln \frac{\rho_f}{1000} + \frac{2186840}{T^2} \tag{2.28}$$

Yu i sur. (1994) su predložili sljedeću jednadžbu za topljivost komponenata u superkritičnom CO_2:

$$\ln y^* = a_{41} + a_{42} p + a_{43} p^2 + a_{44} pT(1 - y^*) + a_{45} T + a_{46} T^2 \tag{2.29}$$

gdje je:

p tlak (bar),

a_{41}-a_{46} konstante modela.

Gordillo i sur. (1999) predložili su sličnu empirijsku jednadžbu:

$$\ln y^* = a_{47} + a_{48} p + a_{49} p^2 + a_{50} pT + a_{51} T + a_{52} T^2 \tag{2.30}$$

gdje je:

a_{47}-a_{52} konstante modela.

Jouyban i sur. (2002) pregledali su dostupne literaturne, eksperimentalne podatke o topljivosti komponenata u superkritičnom CO_2 te su na temelju dotadašnjih empirijskih jednadžbi topljivosti zaključili postojanje:

(a) ne-linearnog odnosa između ln y^* i tlaka u izotermnim uvjetima;

(b) ne-linearnog odnosa između ln y^* i temperature u izobarnim uvjetima;

(c) linearnog odnosa između ln y^* i ln ρ_f u određenom intervalu tlaka i temperature.

S obzirom na navedene uvjete, autori su predložili sljedeću empirijsku jednadžbu **(2.31)** kako bi omogućili točnije proračune topljivosti komponenata:

$$\ln y^* = a_{53} + a_{54}p + a_{55}p^2 + a_{56}\cdot pT + \frac{a_{57}T}{p} + a_{58}\ln\rho_f \tag{2.31}$$

gdje je:

ρ_f gustoća superkritičnog fluida (g/cm^3),

a_{53}-a_{58} konstante modela.

Adachi i Lu (1983) su modificirali Chrastil-ovu jednadžbu za topljivost komponenti na način da su konstantu a_{34} iz izraza **(2.25)** prikazali ovisnom o gustoći fluida prema izrazu:

$$y^* = \rho_f^{(a_{59}+a_{60}\rho_f+a_{61}\rho_f^2)}\exp\left(a_{62}+\frac{a_{63}}{T}\right) \tag{2.32}$$

gdje su:

a_{59}-a_{63} konstante modela.

Adachi i Lu jednadžba **(2.32)** može se pojednostaviti (Sparks i sur., 2008) u sljedeći oblik:

$$y^* = \rho_f^{(a_{64}+a_{65}\rho_f)}\exp\left(a_{66}+\frac{a_{67}}{T}\right) \tag{2.33}$$

gdje su:

a_{64}-a_{67} konstante modela.

U jednadžbi **(2.33)** konstanta a_{34} iz izraza **(2.25)** je izražena kao linearna funkcija gustoće.

2.2.5. Određivanje vanjskog koeficijenta prijenosa tvari

Sherwood-ova korelacija općenito je napisana u funkciji bezdimenzionalnih značajki *Schmidt*-ovog (*Sc*) i *Reynolds*-ovog (*Re*) broja. Neke od najčešće primjenjivanih *Sherwood*-ovih korelacija predložene su od strane navedenih autora:

$$Sh = 0{,}82\mathrm{Re}^{0{,}66}\,Sc^{0{,}3333} \quad \text{(Catchpole, 1993)} \tag{2.34}$$

$$Sh = 0{,}38\mathrm{Re}^{0{,}83}\,Sc^{0{,}3333} \quad \text{(Tan i sur., 1988)} \tag{2.35}$$

$$Sh = 0{,}206\mathrm{Re}^{0{,}8}\,Sc^{0{,}3333} \quad \text{(Puiggene i sur., 1997)} \tag{2.36}$$

$$Sh = 0{,}2548\mathrm{Re}^{0{,}5}\,Sc^{0{,}3333} \quad \text{(King i sur., 1997)} \tag{2.37}$$

$Sh = 2 + 1{,}1\mathrm{Re}^{0,6}\, Sc^{0,3333}$ (Wakao i Funazkri, 1978) (2.38)

$Sh = 0{,}035\mathrm{Re}^{0,5}\, Sc^{0,33}$ (Hong i sur., 1990) (2.39)

$Sh = 1{,}309 - 0{,}258\mathrm{Re}^{-0,023}\, Sc^{0,463}$ (Mongkholkhajornsilp i sur., 2005) (2.40)

$Sh = 1{,}661 - 0{,}517\mathrm{Re}^{-0,014}\, Sc^{0.333}$ (Mongkholkhajornsilp i sur., 2005) (2.41)

$Sh = 0.541 - 0.133\mathrm{Re}^{0.5}\, Sc^{0.3333}$ (Mongkholkhajornsilp i sur., 2005) (2.42)

$Sh = 3{,}173\mathrm{Re}^{-0,06}\, Sc^{-0,85}$ (Mongkholkhajornsilp i sur., 2005) (2.43)

$Sh = 0{,}085\mathrm{Re}^{-0,298}\, Sc^{0,333}$ (Mongkholkhajornsilp i sur., 2005) (2.44)

$Sh = 0{,}135\mathrm{Re}^{0,5}\, Sc^{0,33}$ (Mongkholkhajornsilp i sur., 2005) (2.45)

gdje je:

$Sh = \dfrac{k_f d_{sv}}{D_{12}}$ *Sherwood*-ov broj (-), (2.46)

$Re = \dfrac{d_{sv}\rho_f u_s}{\eta}$ *Reynolds*-ov broj (-), (2.47)

$Sc = \dfrac{\eta}{\rho_f D_{12}}$ *Schmidt*-ov broj (-), (2.48)

u_s	brzina strujanja fluida (m/s),
k_f	koeficijent prijenosa tvari u fluidnoj fazi (m/s),
d_{sv}	trodimenzijski prosječni promjer čestica (m),
ρ_f	gustoća superkritičnog fluida (kg/m^3),
D_{12}	koeficijent difuzije topljive komponente u otapalu (m^2/s),
η	viskoznost (Pa·s).

Vanjski koeficijent prijenosa tvari k_f (u fazi superkritičnog fluida) izračunava se iz vrijednosti *Sherwood*-ovog broja na osnovi jednadžbe **(2.46)**.

2.3. KARAKTERIZACIJA BILJNOG MATERIJALA

2.3.1. Određivanje raspodjele veličine čestica

Raspodjela veličine čestica nakon prosijavanja usitnjenog krutog materijala na standardnoj seriji sita dobro je opisana Rosin-Rammler-Bennett-ovim modelom (RRB) (Allen, 1981; Rosin i Rammler, 1933; Bennett, 1936). Ovaj model je razvijen na primjeru usitnjenog ugljena, ali se primjenio i na mnoge druge vrste materijala do sada.

Prema navedenom modelu, postotak čestica materijala većih od promjera otvora sita *d* može se opisati sljedećom funkcijom:

$$L = 100 \exp\left[-\left(\frac{d}{d_0} \right)^n \right] \tag{2.49}$$

gdje je:

L	zbroj ostatka na situ (%), dobiven iz eksperimentalnih podataka,
d	promjer otvora sita (mm),
d_0	promjer veličine čestica (mm), gdje je L=36,8% od kumulativne raspodjele vjerojatnosti,
n	koeficijent uniformnosti (-).

Ukoliko se dvaput logaritmira jednadžba (2.49) dobije se jednadžba **(2.50)**:

$$\ln\left(-\ln\left(\frac{L}{100} \right) \right) = n \cdot \ln d - n \cdot \ln d_0 \tag{2.50}$$

Funkcija raspodjele gustoće veličina čestica računa se prema sljedećem izrazu **(2.51)**:

$$f(d_p) = \left(\frac{n}{d_0} \right) \cdot \left(\left(\frac{d_p}{d_0} \right)^{n-1} \right) \cdot \exp\left(-\left(\frac{d_p}{d_0} \right)^n \right) \tag{2.51}$$

gdje je:

d_p	promjer čestica (mm).

2.3.2. Određivanje specifične površine čestica

Trodimenzijski prosječni promjer čestica (d_{sv}), koji se kod praktičnih proračuna koristi za izračun površine po jedinici volumena, izračunava se prema formuli **(2.52)** (Nagy i sur., 2008):

$$d_{sv} = \frac{1}{\frac{1}{d_0}\,\Gamma\left(1 - \frac{1}{n}\right)} \tag{2.52}$$

gdje je:

Γ gama funkcija:

$$\Gamma(G) = \int_0^{\infty} e^{-I} I^{G-1} dI \tag{2.53}$$

Specifična površina čestica u ekstraktoru (a_t), uz pretpostavku da je čestica sfernog oblika, računa se prema jednadžbi **(2.54)**:

$$a_t = \frac{6}{d_{sv}}(1-\varepsilon) \tag{2.54}$$

Poroznost materijala ε računa se prema sljedećem izrazu **(2.55)**:

$$\varepsilon = 1 - \frac{\delta}{\rho_s} \tag{2.55}$$

gdje je:

ε dostupna poroznost čestica (m^3/m^3),

δ nasipna gustoća (kg/m^3),

ρ_s gustoća čestica (kg/m^3).

2.4. MATEMATIČKO MODELIRANJE SUPERKRITIČNE EKSTRAKCIJE

Matematičko modeliranje u procesima superkritične ekstrakcije ima veliku važnost s obzirom na to da omogućava relativno brzo i jeftino procjenjivanje utjecaja različitih procesnih parametara na izlazne varijable procesa uz smanjenje broja potrebnih eksperimentalnih podataka (Diaz i Brignole, 2009). Ukoliko se želi optimirati proces ekstrakcije, ili se pak želi povećati kapacitet i dimenzije uređaja (*scale-up*), tada je potrebno matematički opisati proces prijenosa tvari odgovarajućim modelom. Matematički modeli se primjenjuju u cilju kvantitativnog opisivanja kinetike različitih ekstrakcijskih procesa.

Niti jedan od matematičkih modela danih u literaturi u potpunosti ne zadovoljava zahtjev jednog univerzalnog matematičkog modela kojim bi se opisao proces superkritične ekstrakcije. Razlog za to je izuzetno velika raznolikost ekstrakcijskih procesa koji obuhvaćaju mnogo različitih prirodnih sirovina za koje mogu biti vezani različiti kemijski spojevi. Stoga su raspoloživi matematički modeli najčešće primjenjivi samo za određene sustave, ili imaju neko drugo ograničenje u primjeni (Nikolovski 2009; Oliveira i sur., 2011).

Nativna svojstva materijala te karakteristike komponenata koje se ekstrahiraju imaju veliki utjecaj na izbor matematičkog modela kojim je moguće opisati proces ekstrakcije. Najčešća primjena superkritične ekstrakcije je u ekstrakciji jestivih ulja iz uljarica te eteričnih ulja iz različitih proizvodnih dijelova aromatskih biljaka. U slučaju biljnih ulja, prinosi ekstrakata superkritičnim CO_2 su visoki i proces se može matematički opisati kao jednostepena ekstrakcija jedne pseudo-komponente. Kod ekstrakcije eteričnih ulja superkritičnim CO_2, prinosi su niski, a sam proces ekstrakcije je složen, pri čemu je proizvod koji se dobiva sačinjen od velikog broja spojeva koja spadaju u grupu terpena i njihovih derivata (Nikolovski, 2009). Noviji pregled matematičkih modela koji se koriste za opisivanje superkritične ekstrakcije biljnih ulja dali su del Valle i de la Fuente (2006) te Oliveira i sur. (2011).

Matematički modeli koji se koriste za opisivanje procesa ekstrakcije superkritičnim fluidima mogu se podijeliti u sljedeće skupine:

(1) empirijski modeli (Kandiah i Spiro, 1990; Subra i sur., 1998; Papamichai i sur., 2000),

(2) modeli zasnovani na analogiji s prijenosom topline (Reverchon i sur., 1993; Esquivel i sur., 1999),

(3) modeli zasnovani na diferencijalnoj bilanci tvari (Sovová, 1994; Perrut i sur., 1997; Marrone i sur., 1998; Reverchon i Marrone, 2001).

Fenomenološki gledano, razlikuju se modeli u kojima je ekstrakcija objašnjena kao kemijska reakcija i modele u kojima je ekstrakcija promatrana kao fizikalni fenomen. Većina matematičkih modela u literaturi promatra ekstrakciju fluidima u superkritičnom stanju kao čisto fizikalni fenomen i temelji se na diferencijalnom prijenosu tvari. Iako je po definiciji ekstrakcija fizikalni fenomen, postojanje grupe modela baziranih na kemijskoj reakciji može se opravdati činjenicom da dostupnost nekih supstanci u potpunosti ovisi o kemijskim reakcijama kojima se one dobivaju u prirodnom matriksu. Iako su ovakvi modeli korišteni uglavnom za opisivanje ekstrakcije lignina iz biomase, odnosno iz drveta, slični modeli su također korišteni i za superkritičnu ekstrakciju eteričnih ulja.

Kandiah i Spiro (1990) su primjenili reakcijski model **(2.56)** za superkritičnu ekstrakciju topljive tvari iz đumbira:

$$Y_E = x_0 \left\{1 - [\, fr_1 \exp(-k_1 t) + fr_2 \exp(-k_2 t)] \right. \qquad (2.56)$$

gdje je:

Y_E	prinos ekstrakta (%)
x_0	početni sadržaj topljive supstance (kg/kg)
fr_1, fr_2	frakcije ekstrahirane otopljene tvari
k_1,k_2	konstante brzine u dva perioda difuzije (1/s)
t	vrijeme ekstrakcije (s).

Ovaj model pretpostavlja da je otpor unutrašnjem prijenosu tvari značajan od samog početka procesa ekstrakcije, iako postoje dva perioda difuzije. Navedeni autori uočili su značajnu ovisnost brzine ekstrakcije o veličini čestica đumbira. Modele temeljene na kemijskoj reakciji moguće je primjenjivati samo u slučajevima kada je kemijska reakcija tijekom ekstrakcijskog procesa vrlo spora i samim time kontrolirajući čimbenik procesa, dok su brzine desorpcije, otapanja i difuzije ekstrahiranih komponenata prevelike da bi usporavale proces. Kod ekstrakcije jestivih i eteričnih ulja to nije slučaj jer se ona ne sintetiziraju u prirodnom matriksu tijekom ekstrakcije, već kao takva postoje u njemu i nisu kemijski vezana za njega.

Većina matematičkih modela koji opisuju ekstrakcijske krivulje temelje se na bilanci tvari fenomenima prijenosa topline i tvari u procesu ekstrakcije. Sloj punjenja materijala u ekstraktoru može se podijeliti u dvije faze: (a) kruta faza, koja se sastoji od sirovine iz koje se dobiva ekstrakt i (b) fluidna faza, koja se sastoji od superkritičnog otapala s topljivom supstancom u njemu.

Pretpostavlja se da je ekstraktor cilindričnog oblika te da superkritično otapalo prolazi aksijalno kroz sloj materijala u ekstraktoru pri čemu odnosi topljivu supstancu iz krute faze. Obje faze, i kruta i tekuća, zauzimaju volumen ekstraktora. Prema ovim pretpostavkama, bilance tvari u obje faze mogu se prikazati sljedećim izrazima:

$$\frac{\partial Y}{\partial t} + u_i \frac{\partial Y}{\partial h} = \frac{\partial}{\partial h}\left(D_{ay} \frac{\partial Y}{\partial h} \right) + \frac{J(x, y)}{\varepsilon} \tag{2.57}$$

$$\frac{\partial X}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial h}\left(D_{ax} \frac{\partial X}{\partial h} \right) - \frac{J(x, y)}{(1-\varepsilon)} \frac{\rho_f}{\rho_s} \tag{2.58}$$

gdje je:

x i y	bezdimenzionalna koncentracija krute i fluidne faze (-),
u_i	brzina ekstrakcije (m/s),
h	aksijalna koordinata sloja punjenja u ekstraktoru (m/s),
D_{ax}	koeficijent difuzije u krutoj fazi (m^2/s).
D_{ay}	koeficijent aksijalne disperzije (m^2/s)
ρ_f, ρ_s	gustoća superkritičnog fluida i gustoća čestica materijala (kg/m^3),
$J(x,y)$	tok prijenosa tvari na granici faza (1/s)

Kao što se može vidjeti iz jednadžbe **(2.57)** i **(2.58)** fenomeni prijenosa tvari koji postoje tijekom procesa superkritične ekstrakcije su sljedeći: akumulacija u obje faze, konvekcija i disperzija u tekućoj fazi, difuzija u krutoj fazi i površinski prijenos tvari. Razlika između modela danih u literaturi je u njihovom tumačenju pojedinih fenomena i zanemarivanja nekih od njih (Oliveira i sur., 2011).

2.4.1. Jednostavni model baziran na kinetici prvog reda

Brunner (1984), koji daje detaljnu raspravu o osnovama modeliranja superkritične ekstrakcije, predložio je jednostavni model koji se bazira na reakcijama prvog reda, gdje je prinos ekstrakta u funkciji vremena opisan sljedećom jednadžbom:

$$Y_E = x_0 \left(1 - e^{-kt} \right) \tag{2.59}$$

gdje je:

Y_E	prinos ekstrakta (%)
x_0	početni sadržaj topljive supstance (kg/kg)
k	koeficijent brzine ekstrakcije (1/s),
t	vrijeme ekstrakcije (s).

Ovo je najjednostavniji model ekstrakcije koji pretpostavlja da se proces ekstrakcije odvija u jednom stupnju gdje je difuzija kontrolirana samo pomoću unutrašnjeg prijenosa tvari. Kako bi se izbjegli komplicirani numerički proračuni, koriste se sustavi parcijalnih diferencijalnih jednadžbi koji proizilaze iz jednadžbi diferencijalnih bilanci tvari za krutu fazu i fazu fluida u cilju dobivanja analitičkog rješenja. To se postiže uvođenjem određenih pojednostavljenja i pretpostavki. Na taj način olakšava se procjena vrijednosti parametara modela na osnovi eksperimentalnih rezultata.

2.4.2. Model koji isključuju aksijalnu disperziju

Papamichail i sur. (2000) su iznijeli pojednostavljene modele bilanci tvari na osnovi sljedećih pretpostavki:

- ekstrakt se promatra kao samo jedna komponenta;
- aksijalna disperzija se može zanemariti;
- temperatura, tlak, gustoća i protok otapala su konstantni u svakoj točki sloja;
- otapalo ne sadrži topljivu supstancu na ulazu u ekstraktor;
- sloj materijala u ekstraktoru je homogen.

Prema gore navedenim pretpostavkama, može se napisati sljedeće:

$$J = \rho_f \varepsilon \left(\frac{\partial y}{\partial t} + u_i \frac{\partial y}{\partial h} \right) \tag{2.60}$$

$$J = -\rho_s (1 - \varepsilon) \frac{\partial x}{\partial t} \tag{2.61}$$

gdje je J brzina izmjene otopljene tvari između faza.

Uz pretpostavku da nema akumulacije otopljene tvari u tekućoj fazi $\frac{\partial y}{\partial t} = 0$ i da je proces ekstrakcije ravnomjeran u svakoj točki sloja materijala $\frac{\partial y}{\partial h} = konst.$, Papamichail i sur. (2000) napravili su dva pojednostavljena modela:

I. pojednostavljenje modela:

$$Y_E = x_0 (1 - \exp[-A_{11} K (1 - A_{12} t)]) \tag{2.62}$$

gdje je:

$$A_{11} = a_t k_f \rho_f \frac{1}{\rho_s (1 - \varepsilon)} \tag{2.63}$$

$$A_{12} = \frac{A_{11}}{\frac{\dot{m}_f}{m_s} - A_{11}} \tag{2.64}$$

a_t specifična površina čestica u ekstraktoru (m^2/m^3),

k_f koeficijent prijenosa tvari u fluidnoj fazi (m/s),

$K = \frac{y^*}{x}$ konstanta ravnoteže temperature i tlaka (-).

II. pojednostavljenje modela:

$$Y_E = y^* A_{11} \left(1 - \exp\left(-A_{12} \cdot t\right)\right) \quad \text{ako je} \quad x \geq \left(1 - q\right) x_0 \quad \text{ili} \quad t \leq \frac{x - \left(1 - q\right) x}{y^* A_{11} \left(1 - \exp\left(-A_{12}\right)\right)} \tag{2.65}$$

$$Y_E = x_0 \left\{ 1 - \left(1 - q\right) \exp\left[-A_{11} K \left(1 - \exp\left(-A_{12}\right)\right) \left(t - \frac{x - \left(1 - q\right) x}{y^* A_{11} \left(1 - \exp\left(-A_{12}\right)\right)} \right) \right] \right\}, \text{ ako je } x < \left(1 - q\right) x_0, \text{ ili}$$

$$t > \frac{x - \left(1 - q\right) x}{y^* A_{11} \left(1 - \exp\left(-A_{12}\right)\right)} \tag{2.66}$$

gdje je:

y^* topljivost komponente u superkritičnom fluidu (kg topljive tvari/kg CO_2),

q lako topljiva frakcija na površini čestica (kg/kg).

Tri su podesiva parametara u prvom modelu (x_0, A_{11}, K). x_0 je početna količina topljive tvari u materijalu; parametar A_{11} direktno je proporcionalan ukupnom koeficijentu prijenosa tvari, dok je K konstanta ravnoteže tlaka i temperature. Dva parametra koja je potrebno odrediti u drugom pojednostavljenom modelu su y^* i q.

2.4.3. Model u kojima je pogonska sila linearna

U slučaju kada se može usvojiti pretpostavka da je pogonska sila unutrašnje difuzije linearna, mogu se kombinirati procesi prijenosa tvari u krutoj fazi i u okolnom fluidu. Peker i sur. (1992) pokazali su da je linearnu pogonsku silu (*engl. Linear Driving Force* - LDF) moguće primjeniti u slučaju kada je koncentracijski profil topljive supstance u krutoj fazi paraboličan. Navedeni autori su proučavali ekstrakciju kofeina iz zrna kave pomoću superkritičnog CO_2.

Goto i sur. (1990) pretpostavili su da parabolni koncentracijski profil unutar čestica dobro aproksimira proces gdje se uz ekstrakciju odvija i kemijska reakcija te produkt reakcije

difundira kroz poroznu česticu. Prema ovoj pretpostavci, kombinacija unutrašnje difuzije i vanjskog prijenosa tvari može se prikazati ukupnim koeficijentom prijenosa tvari (k_p). Kombinirani koeficijent prijenosa tvari, izražen pomoću *Biot*-ovog (*Bi*) broja, prikazan je sljedećim izrazom:

$$k_p = \frac{k_f}{1 + \frac{Bi}{5}} \tag{2.67}$$

gdje je:

k_p	kombinirani koeficijent prijenosa tvari (m/s),
Bi	*Biot*-ov broj:

$$Bi = \frac{k_f R_p}{D_{eff}} \tag{2.68}$$

gdje je:

R_p	polumjer čestice (m),
D_{eff}	efektivni koeficijent difuzije (m^2/s).

Goto i sur. (1993) proučavali su superkritičnu ekstrakciju eteričnog ulja paprene metvice te su izveli diferencijalne jednadžbe u sljedećem obliku:

$$\varepsilon \frac{dy}{dt} + \frac{y}{\bar{t}} = -k_p a_t \left(1 - \varepsilon\right)\left(y - x\right) \tag{2.69}$$

gdje je:

$\bar{t}$	vrijeme zadržavanja otapala u ekstraktoru (s).

Koncentracija čestica je prikazana pomoću sljedeće jednadžbe:

$$\varepsilon_p \frac{dx}{dt} = -k_p a_t \left(y - x\right) - \left(1 - \varepsilon_p\right)\frac{dx_f}{dt} \tag{2.70}$$

gdje je:

$x_f = K_{ad} x$	koncentracija topljive supstance na površini krutih čestica (kg/kg),
K_{ad}	apsorpcijska konstanta ravnoteže (-).

Prinos tijekom perioda ekstrakcije izračunava se prema jednadžbi **(2.71)**:

$$Y_E = x_0 \frac{A_{13}}{\left(1 - \varepsilon\right)} \left(\frac{\exp\left(g_1 \frac{t}{\bar{t}}\right) - 1}{g_1} - \frac{\exp\left(g_2 \frac{t}{\bar{t}}\right) - 1}{g_2} \right) \tag{2.71}$$

$$g_{1,2} = \frac{-b_1 \pm \sqrt{b_1^{\,2} - 4c_1}}{2} \tag{2.72}$$

$$b_1 = \frac{k_p a_t \bar{t}}{\varepsilon_p + (1-\varepsilon_p)K} + \frac{1}{\varepsilon} + \frac{k_p a_t \bar{t}(1-\varepsilon)}{\varepsilon} \tag{2.73}$$

$$c_1 = \frac{k_p a_t \bar{t}}{\varepsilon\left[\varepsilon_p + (1-\varepsilon_p)K\right]} \tag{2.74}$$

$$A_{13} = \frac{(1-\varepsilon)k_p a_t \bar{t}}{\varepsilon\left[\varepsilon_p + (1-\varepsilon_p)K\right](g_1 - g_2)} \tag{2.75}$$

gdje je:

A_{13}	parametar u modelu (2.71), koji se računa prema izrazu (2.75)
$g_{1,2}$	parametri modela (2.71) koji se računaju prema izrazu (2.72)
a_t	specifična površina čestica u ekstraktoru (m^2/m^3)
ε_p	poroznost čestica punila (m^3/m^3)

Pojednostavljene modele, koje su razvili Peker i sur. (1992) i Goto i sur. (1993), uspješno su primjenili Škerget i Knez (2001) za opisivanje superkritične ekstrakcije ulja i drugih aktivnih komponenata iz biljnog materijala.

Mongkholkhajornsilp i sur. (2005) istraživali su ekstrakciju nimbina iz sjemenki nima superkritičnim CO_2 te su predložili drugačije rješenje modela **(2.76)** uz sljedeće pretpostavke:

- aksijalna disperzija se može zanemariti;
- zbog malog promjera kolone ekstraktora, radijalna disperzija se također može zanemariti;
- izotermni proces;
- u koloni vladaju izobarni uvjeti;
- nema interakcije između otopljene tvari u fluidnoj fazi ili krutoj fazi;
- postojanje lokalne ravnotežne adsorpcije između otopljene tvari i sirovine u porama sjemenki;
- postojanje diferencijalnog sloja sa smanjenim (ograničenim) gradijentom krute i tekuće faze;
- fizikalna svojstva superkritičnog fluida su konstantna.

$$Y_E = x_0 \frac{A_{14}}{1-\varepsilon} \frac{1}{\bar{t}^{\,2}} \left[\frac{\exp(f_1 t) - 1}{f_1} - \frac{\exp(f_2 t) - 1}{f_2} \right] \tag{2.76}$$

gdje je:

$$f_{1,2} = \frac{-b_2 \pm \sqrt{b_2^{\,2} - 4c_2}}{2} \tag{2.77}$$

$$b_2 = \frac{1}{\varepsilon \cdot \bar{t}} + \frac{k_p a_t (1-\varepsilon)}{\varepsilon} + \frac{k_p a_t}{[\varepsilon_p + (1-\varepsilon_p)K]} \tag{2.78}$$

$$c_2 = \frac{k_p a_t}{\varepsilon \cdot \bar{t}\,[\varepsilon_p + (1-\varepsilon_p)K]} \tag{2.79}$$

$$A_{14} = \frac{(1-\varepsilon)k_p a_t \bar{t}}{\varepsilon\,[\varepsilon_p + (1-\varepsilon_p)K]\,[f_1 - f_2]} \tag{2.80}$$

Ovaj model primjenjen je kod ekstrakcije kadulje, celera i sjemenki korijandera (Catchpole i Grey, 1996). Catchpole i Grey (1996) razvili su novi model na osnovi modela koji su predložili Goto i sur. (1993). Model sadrži samo jedan nepoznati parametar, koeficijent difuzije D_{eff} koji je konstantan za svaku pojedinačnu biljku. Izmijenjeni model **(2.81)** je primjenjiv za sve visine kolone ekstraktora:

$$Y_E = x_0 \left[1 - \exp\left(-n_{čes}(n_{čes} + 2) D_{eff} \frac{t - \frac{h_E \varepsilon}{u_i}}{R_p^{\,2}} \right) \right] \tag{2.81}$$

gdje je:

$n_{čes}$	faktor oblika čestica (n = 1 za oblik ploče, za cilindar n = 2, dok je za kuglu n = 3).
u_i	brzina ekstrakcije (m/s),
h_E	visina ekstraktora (m),
D_{eff}	efektivni koeficijent difuzije (m^2/s).

2.4.4. Model difuzije

U nekim slučajevima, kruta faza se promatra kao jedinstvena faza, odnosno homogeni matriks, a difuzija se smatra jedinim mehanizmom prijenosa tvari. Difuziju ulja iz čestica sfernog oblika polumjera r, s polaznom koncentracijom ulja u sjemenkama x_0, opisuje drugi Fick-ov zakon **(2.82)**:

$$\frac{\partial x}{\partial t} = D_{eff} \left(\frac{\partial^2 x}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial x}{\partial r} \right) \tag{2.82}$$

gdje je:

D_{eff} efektivni koeficijent difuzije (m^2/s).

Crank (1975) pretpostavlja da u tim slučajevima nema razlike između koncentracije topljive supstance u krutom matriksu i u njegovim porama tj. koncentracija se ne mijenja te zaključuje da se prinos ekstrakta u vremenu *t* može prikazati pomoću sljedećeg izraza **(2.83)**:

$$Y_E = x_0\left(1-\frac{6}{\pi^2}\sum_{j=1}^{\infty}\frac{1}{j^2}\exp\left(-\frac{j^2\pi^2 D_{eff}t}{R_p^2}\right)\right) \tag{2.83}$$

gdje je:

R_p polumjer čestice (m),

D_{eff} efektivni koeficijent difuzije (m^2/s),

t vrijeme ekstrakcije (s).

2.4.5. Model desorpcije

Tan i Liou (1989) predložili su model desorpcije **(2.84)** koji sadrži konstantu desorpcije te predstavlja površinski tok prijenosa tvari koristeći model kinetike prvog reda. Jedini prilagodljiv parametar u ovom modelu je koeficijent desorpcije, koji ovisi o temperaturi. Tan i Liou (1989) zanemarili su aksijalnu disperziju i unutrašnju difuziju čestica.

$$Y_E = x_0\frac{\dot{m}_f\rho_s}{m_s\rho_f}\frac{1-\varepsilon}{\varepsilon}\frac{1}{k_d}\left(1-\exp\left(k_d\frac{\varepsilon\cdot h_E}{u_s}\right)\right)\left(\exp\left(-k_d t\right)-1\right) \tag{2.84}$$

gdje je:

h_E visina ekstraktora (m),

u_s brzina strujanja fluida (m/s),

k_d konstanta desorpcije (-).

2.4.6. Model pojedinačne kugle

U modelu pojedinačne kugle (engl. *Single Sphere Model*) pretpostavlja se da se otopljena tvar ekstrahira iz sloja koji se sastoji od poroznih inertnih kugli jednakih veličina te da je srednja koncentracija otopljene tvari u svakoj od kugli ista u svakom trenutku procesa (Reverchon i sur., 1993; Reverchon i sur., 1994). Koncentracijski profil ostaje sferno simetričan tijekom procesa ekstrakcije. Također, pretpostavlja se da je koncentracija otopljene tvari u glavnoj masi fluida zanemariva, što je posljedica dovoljno velike brzine strujanja otapala oko čestica. Kada se primjenjuju modeli pojedinačne sfere, najčešće se smatra da se ekstrakt sastoji od jedne pseudo-komponente. Otapalo se kroz sloj punjenja materijala u ekstraktoru kreće

mehanizmom „sličnim difuziji“. U modelima pojedinačne sfere mogu se, pored otpora unutrašnjem prijenosu tvari, uzimati u obzir ili zanemariti otpori prijenosu tvari u filmu otapala (fluida) koji okružuje česticu.

Jednadžba **(2.85)** je matematički analogna s prijenosom topline odnosno hlađenjem vrele kugle uronjene u hladan fluid te se može usporediti s prijenosom tvari sa čestice oblika kugle na fluid u kojem nema otopljene tvari, pri čemu je prijenos tvari definiran Fick-ovim zakonom. Postoji analogija prijenosa tvari i prijenosa topline u ova dva slučaja.

$$\dot{m}_{ep} = -\rho_s x_0 D_{eff} \left(\frac{1}{r^2} \frac{\partial \left(r^2 X \right)}{\partial r} \right) \tag{2.85}$$

gdje je:

$\dot{m}_{ep}$	maseni protok fluida po jedinici površine (kg/sm^2),
X	bezdimenzionalna koncentracija (-),
D_{eff}	efektivni koeficijent difuzije (m^2/s),
r	polumjer (m),
x_0	početni sadržaj topljive supstance (kg/kg).

Opće rješenje jednadžbe **(2.85)**, koje se dobije primjenom Fourier-ovih transformacija, koristeći analogiju prijenosa topline i tvari (Wong, 1977) je slijedeće:

$$m_{ep} = 4R_p(\rho_s x_0 - \rho_f y)\left[\sum_{k=1}^{\infty} \frac{\left(\sin \beta_k - \beta_k \cos \beta_k \right)^2}{\beta_k^{\,3} \left(\beta_k - \sin 2\beta_k \right)} \left(1 - \exp\left(\left(\frac{\beta_k}{R_p} \right)^2 \left(-D_{eff} t \right) \right) \right) \right] \tag{2.86}$$

gdje je:

m_{ep}	masa ekstrahirane tvari po jedinici površine (kg/m^2),
R_p	polumjer čestice (m).

Površina (A_p) i volumen čestica kugle (V_p) računaju se pomoću sljedećih formula:

$$A_p = 4\pi R_p^{\,2} \tag{2.87}$$

$$V_p = \frac{8\pi R_p^{\,3}}{6} \tag{2.88}$$

Broj čestica sloja punjenja u ekstraktoru (N_p) računa se prema sljedećem izrazu:

$$N_p = \frac{6V\left(1-\varepsilon\right)}{\pi 8 R_p^{\,3}} \tag{2.89}$$

$$m_s x_0 = N_p V_p \rho_s x_0$$

gdje je:

m_s masa materijala u ekstraktoru (kg).

Uzimajući u obzir da je ekstraktor ispunjen elementarnim česticama te činjenicu da je koncentracija topljive supstance u fluidnoj fazi zanemariva ($x_0 >> y$) (Esquivel i sur., 1999) prinos ekstrakta u funkciji vremena može se napisati u sljedećem obliku **(2.90)**:

$$Y_E = x_0 \left[12 \sum_{k=1}^{\infty} \frac{\left(\sin \beta_k - \beta_k \cos \beta_k \right)^2}{\beta_k^{\,3} \left(\beta_k - \sin 2\beta_k \right)} \left(1 - \exp\left(\left(\frac{\beta_k}{R} \right)^2 D_{eff}\, t \right) \right) \right] \tag{2.90}$$

$$\beta_k \cot \beta_k = 1 - \frac{k_f R}{D_{eff}} \tag{2.91}$$

gdje je:

k_f koeficijent prijenosa tvari u fluidnoj fazi (m/s),

β_k vrijednost svakog člana serije u periodičnoj jednadžbi (2.91).

Esquivel i sur. (1999) su ovaj model primjenili na modeliranje ekstrakcije ulja iz masline superkritičnim CO_2.

Kako bi se izračunao β_k, potrebno je odrediti vanjski koeficijent prijenosa tvari k_f i efektivni koeficijent difuzije D_{eff}. Reverchon i sur. (1993) predložili su da se vanjski koeficijent prijenosa tvari određuje prema *Sherwood*-ovoj jednadžbi ukoliko je poznata vrijednost D_{eff}. Koeficijent difuzije koristi se kao parametar modela kako bi se postigla najbolja slaganja s eksperimentalnim rezultatima. Reverchon i sur. (1993) su koristili *Sherwood*-ovu korelaciju **(2.35)** koju su predložili Tan i sur. (1988) za kruto-tekući prijenos tvari tijekom procesa superkritične ekstrakcije.

Ukoliko se otpor prijenosu otopljene tvari u fluidnoj fazi zanemari ($k_f = \infty$), tada se jednadžba **(2.90)** može pojednostaviti te se dobiva model **(2.83**).

2.4.7. Model pojedinačne ploče

Gaspar i sur. (2003) razvili su tri modela za opisivanje procesa superkritične ekstrakcije eteričnog ulja iz lista origana. Modele su razvili na temelju pretpostavke da su čestice oblika ploče, a ne sfernog oblika, te su proveli brojna eksperimentalna istraživanja mijenjajući različite procesne uvjete ekstrakcije.

Prvi model (*engl. Single Simple Plate model* – SSP) koji su izvorno predložili Bartle i sur**.** (1990) modificiran je sukladno sljedećim pretpostavkama:

- ekstrahirano ulje je ravnomjerno raspoređeno unutar čestica oblika ploče;

- u određenom trenutku sve čestice se nalaze u istom periodu ekstrakcije;
- unutrašnji prijenos tvari je opisan procesom difuzije kroz česticu;
- koncentracija tvari (ulja) u fluidnoj fazi je zanemariva u odnosu na krutu fazu;
- otpor prijenosu tvari na granici filma je zanemariv;
- ekstrahirana masa iz sloja punjenja materijala jednaka je ekstrahiranoj masi iz čestica (prijenos tvari u fluidnoj fazi se zanemaruje).

Uzimajući u obzir nevedene pretpostavke, predložen je prvi model **(2.92)**:

$$Y_E = x_0\left[1-\sum_{j=0}^{\infty}\frac{8}{(j+1)^2}\exp\left(\frac{-D(j+1)^2 j^2 t}{\delta_p^{\,2}}\right)\right] \tag{2.92}$$

gdje je:

D	koeficijent difuzije (m^2/s),
δ_p	debljina sloja čestica (m).

Drugi model (*engl. Single Plate model* - SP) ima iste pretpostavke kao i prethodni model (SSP), s tim što se kod ovog modela vanjski otpor prijenosu tvari ne zanemaruje. SP model **(2.93)** je sličan jednostavnom modelu pojedinačne sfere **(2.90)**, s tom razlikom što su elementarne čestice oblika ploče, a ne kugle. Prinos ekstrakta u ovom slučaju ima sljedeći oblik:

$$Y_E = x_0\left(4\sum_{n=1}^{\infty}\frac{\sin^2\beta_n}{2\beta_n^2+\beta_n\sin 2\beta_n}\left[1-\exp\left(-\left(\frac{2\beta_n}{\delta_p}\right)^2 D\cdot t\right)\right]\right) \tag{2.93}$$

$$\beta_n \tan\beta_n = \frac{k_f\delta_p}{2D} \tag{2.94}$$

gdje je:

β_n	pozitivni korijen implicitne jednadžbe,
k_f	koeficijent prijenosa tvari u fluidnoj fazi (m/s).

Treći model (*engl. Fluid Phase/Simple Single Plate model* – FP/SSP) se bazira na činjenici da unutrašnja difuzija kontrolira brzinu ekstrakcije. Također, model pretpostavlja da je na početku ekstrakcije dio topljivih supstanci u ulju ravnomjerno raspoređen u fluidnoj fazi, dok je drugi dio jednoliko raspršen unutar čestica oblika ploče. Unutrašnji prijenos tvari može se opisati SSP modelom. Model pretpostavlja da su aksijalna disperzija, gustoća fluida te poroznost sloja punjenja konstantne vrijednosti u svakoj točki sloja i neovisne o vremenu ekstrakcije. U tom slučaju, prinos ekstrakta je izražen sljedećom jednadžbom **(2.95)**:

$$Y_E = \frac{\int_0^t \rho_f \, y(h = H_t, t) \, u_s A_E \, dt}{x_0 m_s} \tag{2.95}$$

gdje je:

A_E	površina sloja punjenja materijala u ekstraktoru (m^2),
H_t	visina sloja punjenja materijala u ekstraktoru (m).

$$\rho_f \frac{\partial y}{\partial t} = \rho_f \frac{D_{ay}}{\varepsilon} \frac{\partial^2 y}{\partial h^2} - \rho_f \frac{u_s}{\varepsilon} \frac{\partial y}{\partial h} + \frac{x_0 m_s}{A_E H_t \varepsilon} \sum_{j=0}^{\infty} \frac{8D}{\delta_p^{\,2}} \exp\left(- D \cdot t \left[\frac{(2j+1)\pi}{\delta_p} \right]^2 \right) \tag{2.96}$$

gdje je:

h	aksijalna koordinata sloja punjenja u ekstraktoru (m),
D_{ay}	koeficijent aksijalne disperzije (m^2/s).

Koncentracija na izlazu iz sloja punjenja materijala u ekstraktoru potrebna za računanje prinosa ekstrakta, dobivena numeričkom metodom, izračunava se pomoću formule:

$$y_0 = \frac{q x_0 m_s}{A_E H_t \varepsilon \rho_f} \tag{2.97}$$

2.4.8. Model temeljen na teoriji difuzijskog sloja

Model temeljen na teoriji sloja difuzije (*engl. Diffusion-layer theory model*) koji proizlazi iz prvog Fick-ovog zakona difuzije predložio je Veress (1994). Prema ovoj teoriji, brzina ekstrakcije je kontrolirana brzinom difuzije molekula otopljenih tvari kroz sloj difuzije debljine δ_D. Prinos ekstrakta izražen je u funkciji vremena sljedećom jednadžbom **(2.98)**:

$$Y_E = x_0 \left(1 - \frac{\beta \frac{\dot{m}_f}{\rho_f}}{\beta \varepsilon V_t - \frac{\dot{m}_f}{\rho_f}} \left(\frac{\varepsilon V_t \rho_f}{\dot{m}_f} \cdot e^{-\frac{\dot{m}_f t}{\rho_f \varepsilon V_t}} - \frac{1}{\beta} \cdot e^{-\beta t} \right) \right) \tag{2.98}$$

gdje je:

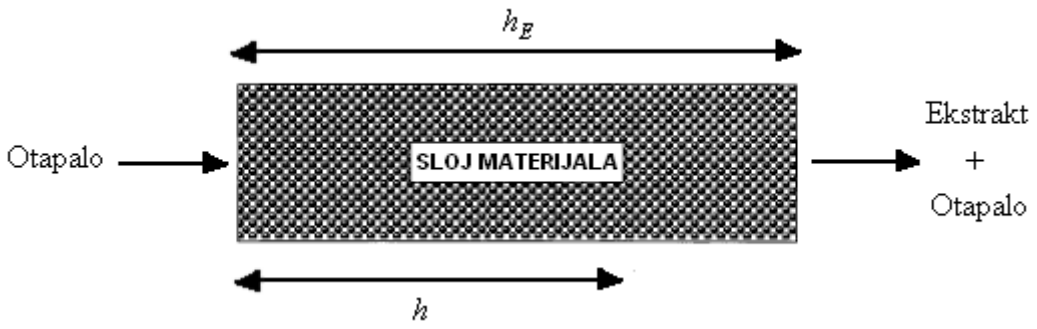
β	konstanta prijenosa topljive tvari od matriksa do fluida (1/s). $\beta \sim \frac{a_t V_t D}{\delta_D}$
V_t	volumen ekstraktora (m^3),
a_t	specifična površina čestica u ekstraktoru (m^2/m^3),
D	koeficijent difuzije (m^2/s),

δ_D	debljina sloja difuzije (m),
$\dot{m}_f$	maseni protok CO_2 (kg/s).

2.4.9. Logistički model

Martinez i sur. (2003) pretpostavili su da ulje nije pseudo-komponenta već da je ono smjesa različitih komponenti. Pri tom su zanemarili akumulaciju i disperziju u tekućoj fazi budući da navedeni fenomeni nemaju značajan utjecaj na proces kada se usporede s konvekcijom.

Ekstrakcija superkritičnim fluidima je proces u kojem superkritično otapalo prolazi aksijalno kroz cilindrični sloj čestica koji se nalaze u ekstraktoru, odnoseći otopljenu tvar iz materijala kao što je prikazano na **Slici 16**.



Slika 16 Princip ekstrakcije superkritičnim fluidima

Pretpostavlja se da obje faze (kruta i fluidna) zauzimaju cjelokupni volumen ekstraktora.

Prema ovoj pretpostavci bilance tvari se mogu izraziti pomoću sljedeće jednadžbe **(2.99)**:

$$\frac{\partial y}{\partial t} + u_i \frac{\partial y}{\partial h} = \frac{\partial}{\partial h}\left(D_{ay} \frac{\partial y}{\partial h} \right) + \frac{F(x, y)}{\varepsilon} \qquad (2.99)$$

gdje je:

x i y	bezdimenzionalna koncentracija krute i fluidne faze (-),
u_i	brzina ekstrakcije (m/s),
F	tok prijenosa tvari na granici faza (1/s).

Zanemarivanjem akumulacije $\left(\frac{\partial Y}{\partial t}\right)$ i disperzije (D_{ay}) u tekućoj fazi, Martinez i sur. (2003) su pojednostavili gornju jednadžbu u sljedeći oblik:

$$u_i \frac{\partial y}{\partial h} = \frac{F(x, y)}{\varepsilon} \tag{2.100}$$

Rješavanjem logističkih jednadžbi dobivena je sljedeća korelacija **(2.101)** za prinos ekstrakta:

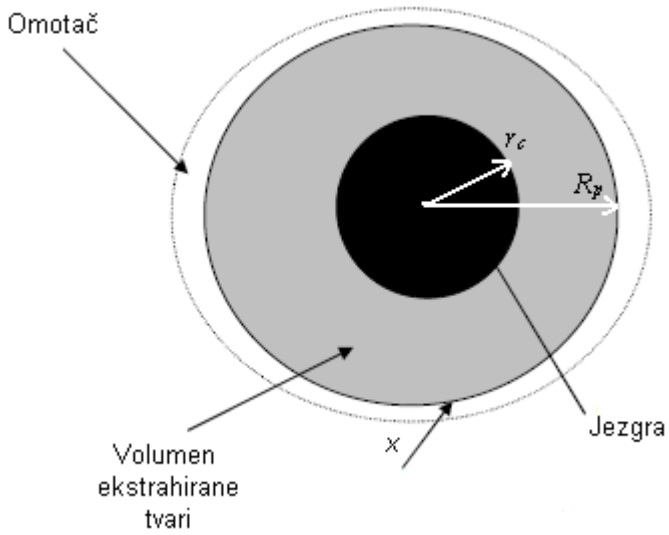
$$Y_E = x_0 \frac{1}{\exp(B_2 t_m)} \left\{ \frac{1 + \exp(B_2 t_m)}{1 + \exp(B_2 (t_m - t))} - 1 \right\} \tag{2.101}$$

gdje su:

B_2, t_m parametri modela izraženi u (1/h) i (h).

2.4.10. Model neizreagirane jezgre

Jedan od načina matematičkog opisivanja mehanizma unutrašnjeg prijenosa tvari je pomoću modela neizreagirane jezgre (*engl. Shrinking Core model*) (**Slika 17**). Model su prvi put u području ekstrakcije fluidom u superkritičnom stanju primjenili King i Catchpole (1993) za matematičko opisivanje ekstrakcije ulja iz kikirikija.



Slika 17 Shema čestice prema modelu neizreagirane jezgre

Ovaj model pretpostavlja da je na početku ekstrakcije topljiva supstanca ravnomjerno raspoređena u porama krutog materijala te da ga u poroznoj strukturi drže mehaničke ili kapilarne sile. Ekstrakcija topljive supstance prvo se provodi na vanjskoj površini krutog materijala, a zatim u njegovoj unutrašnjosti. U svakom trenutku od početka ekstrakcije postoji jasno definirana granica između unutrašnjeg dijela čestice (neizreagirana jezgra) i vanjskog sfernog omotača od krutog inertnog materijala.

Da bi se dobilo aproksimativno matematičko rješenje ovog problema s promjenljivim graničnim uvjetom, mora se pretpostaviti da se difuzija otopljene tvari u vanjskom sfernom omotaču odvija u pseudo-stacionarnim uvjetima. Izraz, za bilancu mase otopljene tvari u fluidu unutar pora krutog materijala, u diferencijalnom obliku:

$$\frac{D_e}{r^2}\frac{\partial}{\partial r}\left(r^2\frac{\partial x}{\partial r}\right)=0 \tag{2.102}$$

Vrijede sljedeći granični uvjeti:

$$r_c = R_p \quad \text{za} \quad t = 0 \tag{2.103}$$

$$x = 0 \quad \text{za} \quad t = 0 \tag{2.104}$$

U slučaju sfernih čestica vrijedi sljedeća korelacija:

$$\frac{x}{x_0}=\left(\frac{r_c}{R_p}\right)^3 \tag{2.105}$$

gdje je:

r_c polumjer jezgre (m),

R_p polumjer čestice (m).

Koristeći gore navedeni izraz **(2.105)**, prinos ekstrakta se može izračunati prema sljedećoj jednadžbi **(2.106)**:

$$Y_E = x_0\left[1-\left(\frac{r_c}{R_p}\right)^3\right] \tag{2.106}$$

Analiza ovog modela pokazuje da se takav model, ili modeli koji bi proizašli iz njegovog pojednostavljenja, mogu uspješnije primjeniti na ekstrakciju ulja iz sjemenki uljarica (triglicerida), nego na ekstrakciju eteričnih ulja koja sadrže veliki broj supstanci različitih karakteristika (del Valle i de la Fuente, 2006). Ovakvo mišljenje je bazirano na činjenici da je vanjski sferni omotač od krutog inertnog materijala oslobođen prisustva bilo kakve topljive supstance, a u nekim slučajevima pojedine supstance, na svom putu prema površini čestice, mogu se adsorbirati na stjenke pora. Ukoliko se to dogodi, model podrazumijeva da mehanizmi kao što su adsorpcija i desorpcija ne upravljaju brzinom ekstrakcije. Također, polazna pretpostavka modela je da su čestice oblika idealne sfere, što u praksi nikada nije slučaj. Ukoliko fluid protječe klipnim tokom tada u modelu ulogu imaju dva parametra, koeficijent prijelaza tvari s krute faze na fluid i difuzivnost unutar čestice. Treći parametar se

pojavljuje kada se promatra dispergirani klipni tok, odnosno ako postoji aksijalna disperzija (Goto i sur., 1996).

U slučaju kada se aksijalna disperzija može zanemariti Goto i sur. (1996) su predložili sljedeći izraz:

$$\left(\frac{r_c}{R_p}\right)^3 = 1 - \frac{3A_{16}Bi\,\frac{D_{eff}}{R_p^{\,2}}t - \frac{h}{H_t \cdot A_{15}}}{1 - Bi\left(1 - \frac{r_c}{R_p}\right)} \exp\left(-\frac{1-\varepsilon}{\varepsilon \cdot a_i}\,\frac{3Bi\,\frac{h}{H_t}}{1 - Bi\left(1 - \frac{r_c}{R_p}\right)}\right) \tag{2.107}$$

gdje je:

$$A_{15} = \frac{u_i R_p^{\,2}}{D_{eff} H_t} \tag{2.108}$$

$$A_{16} = \frac{y^*}{x_0} \tag{2.109}$$

gdje je:

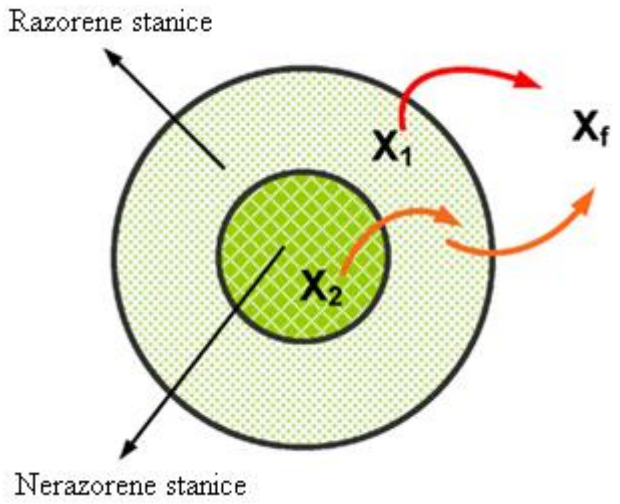
a_i parametar suprotan bezdimenzionalnom vremenu zadržavanja (-). $a_i \sim \left(\frac{u_s}{h_E}\right) \cdot \left(\frac{R_p^{\,2}}{D_{eff}}\right)$,

A_{15}-A_{16} parametri modela (2.107),

Bi *Biot*-ov broj (-).

2.4.11. Sovová model

Sovová (1994) je razvila model koji je proširenje modela klipnog toka (Lack, 1985). Prošireni Lack-ov model (*engl. Extended Lack's Model*) sadrži oba koeficijenta prijenosa tvari, vanjski i unutrašnji. U ukupni otpor prijenosu tvari uključeni su otpori prijenosu tvari u filmu otapala koji okružuje česticu i u unutrašnjosti čestice. Tvar koja se ekstrahira nalazi se u biljnim stanicama i zaštićena je staničnom stjenkom. Međutim, jedan dio stjenke se tijekom mljevenja biljnog materijala razori te je stoga taj dio materijala direktno izložen otapalu (**Slika 18**). U Sovová modelu (Sovová, 1994) jedan dio čestica koje se nalaze na vanjskoj površini se prvo ekstrahira (*q* frakcija), dok drugi dio aktivnih tvari (1-*q*) ostaje unutar čestica i ekstrahira se u zadnjem periodu ekstrakcije gdje je glavni mehanizam prijenosa tvari difuzija.



Slika 18 Shema čestice prema Sovová modelu

Prijenos tvari tijekom procesa ekstrakcije može se opisati sljedećim izrazom (Sovová, 1994; Sovová i sur., 1994; Stastová i sur., 1996):

$$-\rho_s(1-\varepsilon)\frac{\partial x}{\partial t} = J(x,y) \tag{2.110}$$

$$\rho_f \varepsilon \cdot \frac{\partial y}{\partial t} + \rho_f u_s \frac{\partial y}{\partial h_E} = J(x,y) \tag{2.111}$$

gdje je:

J	specifična brzina prijenosa tvari (kg/(m^{3}s)),
x, y	bezdimenzionalna koncentracija krute i fluidne faze (kg/kg),
ρ_f, ρ_s	gustoća superkritičnog fluida i gustoća čestica materijala (kg/m^3),
h_E	visina ekstraktora (m),
t	vrijeme ekstrakcije (s),
u_s	brzina strujanja fluida (m/s),
ε	dostupna poroznost čestica (m^3/m^3).

Koncentracijski profili krute i fluidne faze se računaju prema izrazima **(2.110)** i **(2.111)** integracijom nakon supstitucije za brzinu prijenosa tvari $J(x, y)$.

Vrijede sljedeći granični uvjeti:

$$x(h_E, t=0) = x_0 \tag{2.112}$$

$$y(h_E = 0, t) = 0 \tag{2.113}$$

gdje je:

x_0 početni sadržaj topljive supstance (kg/kg).

Prinos ekstrakta se izračunava prema sljedećem izrazu:

$$Y_E(t) = x_0 - \frac{1}{H_t}\int_0^{H_t} x(h,t)dh \tag{2.114}$$

$$Y_E(t) = \frac{\dot{m}_f}{m_s}\int_0^{t} y(H_t,t)dt \tag{2.115}$$

gdje je:

Y_E prinos ekstrakta (%),

H_t visina sloja punjenja materijala u ekstraktoru (m),

$\dot{m}_f$ maseni protok CO_2 (kg/s),

m_s masa materijala u ekstraktoru (kg).

U prvom periodu ekstrakcije gdje se lako topljiva supstanca nalazi na površini čestica vrijedi sljedeća relacija:

$$J(x,y) = k_f a_t \rho_f (y^* - y) \quad \text{ako je} \quad x>(1-q)x_0 \tag{2.116}$$

gdje je:

k_f koeficijent prijenosa tvari u fluidnoj fazi (m/s),

a_t specifična površina čestica u ekstraktoru (m^2/m^3),

y^* topljivost komponente u superkritičnom fluidu (kg topljive tvari/kg CO_2),

q lako topljiva frakcija na površini čestica (kg/kg).

U drugom periodu ekstrakcije, kada više nema lako topljive supstance na površini čestica, već se ona nalazi u unutrašnjosti (difuzija je glavni mehanizam prijenosa tvari) vrijedi:

$$J(x,y) = k_s a_t \rho_s (x - x_f) \quad \text{ako je} \quad x\leq(1-q)x \tag{2.117}$$

gdje je:

k_s koeficijent prijenosa tvari u krutoj fazi (m/s),

x_f koncentracija topljive supstance na površini krutih čestica (kg/kg).

Budući da je otpor difuziji u krutoj fazi puno veći od otpora u superkritičnoj fazi, površinska koncentracija x_f može se zanemariti u usporedbi s koncentracijom unutar čestice x ($x_f<<x$) te jednadžba **(2.117)** postaje:

$$J(x,y) = k_s a_t \rho_s x \quad \text{ako je} \quad x \leq (1\text{-}q)x_0 \tag{2.118}$$

Lack (1985) je također brzinu prijenosa tvari tijekom brzog perioda ekstrakcije opisao pomoću jednadžbe **(2.116)** te je predložio sljedeću relaciju:

$$J(x,y) = k_f a_t \rho_f (y^* - y)\frac{x}{qx_0} \quad \text{ako je} \quad x \leq (1\text{-}q)x_0 \tag{2.119}$$

Cygnarowicz-Provost i sur. (1992) napravili su supstituciju za brzinu prijenosa tvari u jednadžbama **(2.110)** i **(2.111)** s empirijskom relacijom sa desne strane u izrazu **(2.116)** pomnoženom sa koeficijentom koji je jednak $x=x_0$ i umanjen kontinuirano tijekom ekstrakcije:

$$J(x,y) = k_f a_t \rho_f (y^* - y)\exp\left[\ln(0{,}001)\frac{x_0 - x}{x_0(1-q)}\right] \tag{2.120}$$

Sovová (1994) je predložila analitičko rješenje za drugu fazu ekstrakcije:

$$J(x,y) = k_s a_t \rho_s x(1 - \frac{y}{y^*}) \text{ ako je } x \leq (1\text{-}q)x_0 \tag{2.121}$$

Ako se uvedu bezdimenzionalne varijable u jednadžbu **(2.110)** sa zadanim graničnim uvjetima **(2.112)** i **(2.113)** dobivaju se sljedeće jednadžbe:

$$J_{\max}(x,y) = k_f a_t \rho_f y^* \tag{2.122}$$

$$-\frac{\rho_s(1-\varepsilon)\dot{m}_f m_s x_0}{k_f a_t \rho_f y^* \dot{m}_f m_s x_0}\frac{\partial x}{\partial t} = \frac{J(x,y)}{J_{\max}(x,y)} \tag{2.123}$$

Dani su sljedeći bezdimenzionalni parametri:

$$\vartheta = \frac{t}{\tau} = t\frac{\dot{m}_f y^*}{m_s x_0} \quad \text{bezdimenzionalno vrijeme.} \tag{2.124}$$

gdje je:

$$\tau = \frac{m_s x_0}{\dot{m}_f y^*} \quad \text{minimalno vrijeme ekstrakcije (s).} \tag{2.125}$$

$$J^*(X,Y) = \frac{J(x,y)}{J_{\max}(x,y)} \quad \text{bezdimenzionalna brzina ekstrakcije.} \tag{2.126}$$

Parametar Q je direktno proporcionalan koeficijentu prijenosa tvari u fluidnoj fazi k_f, a obrnuto je proporcionalan masenom protoku otapala $\dot{m}_f$:

$$Q = \frac{m_s k_f a_t \rho_f}{\dot{m}_f (1-\varepsilon)\rho_s} \text{ bezdimenzionalni parametar modela.} \tag{2.127}$$

Parametar S je direktno proporcionalan koeficijentu prijenosa tvari u krutoj fazi k_s, a obrnuto je proporcionalan masenom protoku otapala $\dot{m}_f$:

$$S = \frac{m_s k_s a_t x_0}{\dot{m}_f (1-\varepsilon) y^*} \text{ bezdimenzionalni parametar modela.} \tag{2.128}$$

Sljedeće bezdimenzionalne grupe modela definirane su kao:

$$Y = \frac{y}{y^*} \text{ bezdimenzionalna koncentracija,} \tag{2.129}$$

$$Z = \frac{h_E}{H_t} \text{ bezdimenzionalna koordinata.} \tag{2.130}$$

Bezdimenzionalna koordinata granice između zone spore i brze ekstrakcije dana je sljedećim izrazom:

$$Z_k = \frac{1}{S} \ln\left[1 + \frac{1}{q}\left\{\exp\left[S\left(\vartheta - \frac{q}{Q}\right)\right] - 1\right\}\right] \tag{2.131}$$

Nakon vremena ϑ_k cjelokupni topljivi materijal nestaje s površine čestica u ekstraktoru.

$$\vartheta_k = \frac{q}{Q} + \frac{1}{S} \ln\left[1 - q\left[1 - \exp(S)\right]\right] \tag{2.132}$$

Za određivanje bezdimenzionalnih koncentracija u različitim periodima ekstrakcije mogu se primjeniti sljedeće jednadžbe:

$$X = 1 - Q\vartheta \exp(-QZ) \text{ ako je } \vartheta < \frac{q}{Q} \tag{2.133}$$

$$X = 1 - q \exp[-Q(Z - Z_k)] \text{ ako je } \frac{q}{Q} \le \vartheta < \vartheta_k \text{ i } Z > Z_k \tag{2.134}$$

$$X = \left\{1 + \left[\frac{\exp\left(S\left[\vartheta - q/Q\right]\right)}{1-q}\right] \exp(-SZ)\right\}^{-1} \text{ ako je } \vartheta \ge \vartheta_k \text{ ili } \frac{q}{Q} \le \vartheta < \vartheta_k \text{ i } Z \le Z_k \tag{2.135}$$

Sovová model definira tri perioda ekstrakcije (konstantni period ekstrakcije, prijelazni period ekstrakcije i period difuzije). Količine ekstrahirane tvari koje se uklone tijekom prvog, drugog i trećeg perioda ekstrakcije mogu se opisati sljedećim jednadžbama:

$$\frac{Y_E}{x_0} = \vartheta \left[-\exp(-Q) \right] \text{ ako je } \vartheta < \frac{q}{Q} \tag{2.136}$$

$$\frac{Y_E}{x_0} = \vartheta - \frac{q}{Q}\exp[Q(Z_k - 1)] \text{ ako je } \frac{q}{Q} \le \vartheta < \vartheta_k \tag{2.137}$$

$$\frac{Y_E}{x_0} = 1 - \frac{1}{S}\ln\left\{1 + \left[\exp(S) - 1\right]\exp\left[S\left(\frac{q}{Q} - \vartheta\right)\right](1-q)\right\} \text{ ako je } \vartheta \ge \vartheta_k . \tag{2.138}$$

3. EKSPERIMENTALNI DIO

3.1. ZADATAK

Zadatak rada bio je:

- ispitati utjecaj različitih procesnih uvjeta ekstrakcije (tlak, temperatura, stupanj usitnjenosti čestica te protok fluida) na ekstraktibilnost ulja iz zrna soje pomoću superkritičnog CO_2;
- ispitati utjecaj veličine (dimenzija) ekstraktora na ekstrakciju ulja superkritičnim CO_2;
- provesti prijenos rezultata istraživanja iz laboratorijskog u poluindustrijsko mjerilo tzv. „*scale-up*“ na temelju geometrijske sličnosti ekstraktora i mehanizma prijenosa tvari u procesu ekstrakcije;
- iznijeti detaljan prikaz matematičkih modela koji se koriste za opisivanje superkritične ekstrakcije biljnih ulja te ispitati primjenjivost određenih matematičkih modela na proces ekstrakcije ulja iz zrna soje superkritičnim CO_2;
- ispitati topljivost ulja u superkritičnom CO_2 pri različitim ekstrakcijskim uvjetima te usporediti dobivene eksperimentalne rezultate s postojećim empirijskim jednadžbama;
- istražiti vanjski koeficijent prijenosa tvari tijekom ekstrakcije superkritičnim CO_2 pri čemu će se kao polazni materijal koristiti kvarcni pijesak pomiješan sa sojinim uljem koje će se prethodno dobiti pomoću superkritičnog CO_2;
- konstruirati novu *Sherwood*-ovu korelaciju;
- pratiti promjenu kvalitete ulja tijekom provedbe ekstrakcije i to: ispitivanjem dobivenih frakcija na sastav masnih kiselina i tokoferola, primjenom plinske kromatografije (*engl. Gas Chromatography* - GC), kao i pojedinačnih triacilglicerola, primjenom tekućinske kromatografije visoke djelotvornosti (*engl. High-Performance Liquid Chromatography* - HPLC) te odrediti uvjete ekstrakcije koji pokazuju najbolje rezultate za ispitane komponente.

3.2. MATERIJALI

3.2.1. Soja

U radu su korištena zrna soje sorte „Ika“ s Poljoprivrednog instituta u Osijeku. Soja sorte „Ika“ (**Slika 19**) je sadašnji lider u proizvodnji soje. To je srednje rana sorta (0-1 grupa zriobe) visokog genetskog potencijala rodnosti do 6 t/ha, visoke kakvoće zrna (bjelančevine do 42%, ulje do 23%), stabilnosti u visini i kakvoći zrna, široke adaptabilnosti te otpornosti na polijeganje i vrlo visoke tolerantnosti na glavne bolesti. Vodeća je po površinama u Republici

Hrvatskoj, a značajno je proširena i u Republici Mađarskoj. Visina biljaka je od 90 do 120 cm, indeterminiranog je tipa rasta, izrazito zbitog habitusa, ljubičastog je cvijeta, svijetlosivih dlačica i žutog hiluma (http://www.poljinos.hr/pdf/katalogSoja.pdf).

Slika 19 Soja „Ika“

3.2.2. Kemikalije

U istraživanju su korištena sljedeća klasična organska otapala: *n*-heksan p.a. (J.T. Baker, Milano, Italija), *n*-pentan p.a. (Reanal Ltd., Budimpešta, Mađarska) i petroleter p.a., temperature ključanja 40 – 60 °C (Merck KGaA, Darmstadt, Njemačka).

Smjesa metilnih estera masnih kiselina FAME mix C14-C24 (AOCS 3 standard, Restek, SAD) (engl. *Fatty Acid Methyl Ester* - FAME) koja se sastoji od sljedećih masnih kiselina: miristinske (C14:0), palmitinske (C16:0), linolenske (C18:3), linolne (C18:2), oleinske (C18:1 cis), stearinske (C18:0), arahinske (C20:0), behenske (C22:0), eruka (C22:1) i lignocerinske (C24:0) kiseline, korištena je za pripravu standardnih otopina pri određivanju sastava masnih kiselina u ekstraktima zrna soje.

Metanol (HPLC čistoće), koji je korišten za GC analizu ulja iz zrna soje, kupljen je od proizvođača Baker J.T. (Milano, Italija), a kalij hidroksid je kupljen od proizvođača Centrohem (Stara Pazova, Srbija).

Standardi lipida (LnLnLn, LLL, OOO) proizvođača Sigma chemical (St. Louis, SAD) su korišteni u HPLC analizama pojedinačnih triacilglicerola u ekstraktima zrna soje.

Aceton i acetonitril (HPLC čistoće), metanol i octena kiselina (HPLC čistoće) te etanol, koji su korišteni za ekstrakciju i kao mobilna faza u HPLC analizi, kupljeni su od proizvođača Baker J.T. (Milano, Italija).

Tokoferoli (α-, β-, γ- i δ-tokoferol) su kupljeni od proizvođača Supelco (Bellefonte, USA) i Dr. Ehrenstorfer (Augsburg, Njemačka).

Standardi aglikona izoflavona (daidzein, glycitein i genistein) kupljeni su od proizvođača Acros Organics (SAD), interni standard β-naftol kupljen je od proizvođača Merck (Njemačka). Koncentrirana kloridna kiselina je kupljena od proizvođača Merck (Njemačka).

Za laboratorijsku superkritičnu ekstrakcije korišten je CO_2 čistoće 99,97%, proizvođača Messer Tehnogas (Novi Sad, Srbija). Za eksperimente sa superkritičnim CO_2 provedene na poluindustrijskom uređaju u Budimpešti, korišten je CO_2 čistoće 99,5%, proizvođača Linde Gas Hungary Co. Ltd. (Budimpešta, Mađarska).

Kvarcni pijesak, koji je korišten za superkritičnu ekstrakciju, kupljen je od proizvođača Spektrum-3D KFT (Budimpešta, Mađarska).

3.3. METODE

3.3.1. Priprema uzoraka za ekstrakciju

Prije ekstrakcije, zrna soje usitnjena su mlinom (Cutting mill, Rapid 205-L, Njemačka) (**Slika 20**) s mogućnošću podešavanja finoće mljevenja.

Slika 20 Mlin (Rapid 205-L)

Nakon mljevenja, provedeno je klasiranje prosijavanjem radi utvrđivanja raspodjele veličine čestica (granulometrijska analiza) u uzorcima. Prosijavanje je provedeno pomoću tresilice (Retsch AS 200, Njemačka) kroz 9 sita s veličinama otvora: 1,4 mm; 0,8 mm; 0,63 mm; 0,5 mm; 0,4 mm; 0,315 mm; 0,2 mm; 0,1 mm i 0,05 mm, u tri ponavljanja. Za utvrđivanje raspodjele veličine čestica korišten je Rosin-Rammler-Bennet-ov (RRB) model **(2.49)** i program *Statistica 8.0*. (Stat Soft Inc., USA). Usitnjena zrna soje su vakumirana i čuvana u hladnjaku na temperaturi +4 °C do provedbe ekstrakcije.

3.3.2. Određivanje udjela suhe tvari u zrnu soje

Udio suhe tvari u uzorcima određivan je sušenjem svježe usitnjenih uzoraka soje (5 g) u električnom sušioniku na 105 °C do konstantne mase. Određivanje je provedeno u tri ponavljanja. Udio suhe tvari ($w_{s.t.}$) izražen je u postotcima (%), a izračunan je prema sljedećem izrazu:

$$w_{s.t.}(\%)=\left(\frac{m_2}{m_1}\right)\cdot 100 \qquad (3.1)$$

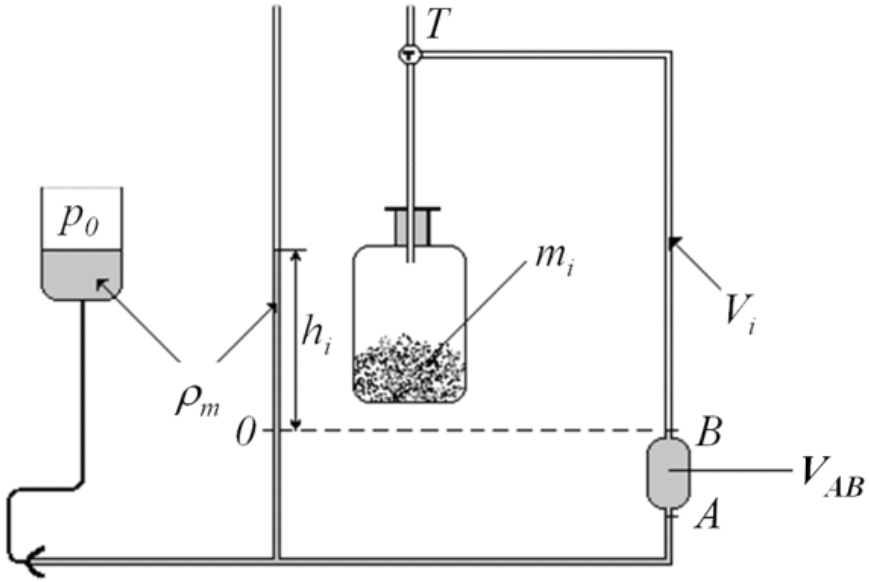
gdje su :

m_1 – masa uzorka prije sušenja (g)

m_2 – masa uzorka nakon sušenja (g).

3.3.3. Određivanje gustoće čestica soje

Gustoća krutog materijala (zrna soje) određena je pomoću Hofsäss zračnog piknometra (**Slika 21**) koji je konstruiran na Zavodu za strojarstvo za kemijsku industriju na Budapest University of Technology and Economics (Budimpešta, Mađarska) (Nagy i sur., 2008).



Slika 21 Zračni piknometar

Pod pretpostavkom da su temperatura, volumen i tlak konstantne veličine vrijedi sljedeća relacija:

$$p_0 V_0 = (p_0 + \rho_m h_0 g)(V_0 - V_{AB}) \tag{3.2}$$

gdje je:

p_0	atmosferski tlak (bar),
V_0	volumen praznog zračnog piknometra (m^3),
ρ_m	gustoća tekućine (vode) u zračnom piknometru (kg/m^3),
h_0	razina tekućine u praznom zračnom piknometru (m),
g	ubrzanje sile teže (m/s^2),
V_{AB}	volumen tekućine između oznake A i B u zračnom piknometru (m^3).

Volumen praznog zračnog piknometra (V_0) može se izračunati prema sljedećem izrazu:

$$V_0 = \frac{(p_0 + \rho_m h_0 g)}{\rho_m h_0 g} V_{AB} \tag{3.3}$$

Kada je poznata masa krute tvari u zračnom piknometru (m_1), izraz za volumen krute tvari mase (m_1) u zračnom piknometru V_1 glasi:

$$V_1 = \frac{(p_0 + \rho_m h_1 g)}{\rho_m h_1 g} V_{AB} \tag{3.4}$$

Volumen zraka u zračnom piknometru očitavan je sa i bez krutog materijala te je volumen krutog materijala izračunan kao razlika između ta dva volumena (V_1-V_0). U zračni piknometar stavljena je različita masa krutog materijala m_i te je gustoća izračunana kao:

$$\rho_s = \frac{m_i}{V_0 - V_i} = \frac{m_i}{V_{AB}} \frac{\rho_m h_0 g}{p_0} \frac{h_i}{h_i - h_0} \tag{3.5}$$

S ciljem smanjenja pogreške pri mjerenju ista su ponovljena tri puta stavljajući različitu masu krutog materijala (m_i) u zračni piknometar. Prema jednadžbi **(3.5)**, recipročna vrijednost manometra ($1/h_i$) može se izraziti kao linearna funkcija mase materijala u zračnom piknometru (m_i):

$$\frac{1}{h_i} = -\frac{\rho_m g}{\rho_s p_0 V_{AB}} m_i + \frac{1}{h_0} = a m_i + b \tag{3.6}$$

Gustoća krutog materijala izračunana je prema sljedećem izrazu **(3.7)**:

$$\rho_s = -\frac{\rho_m g}{a p_0 V_{AB}} \tag{3.7}$$

gdje je:

a konstanta linearne jednadžbe (3.6).

3.3.4. Kruto-tekuća ekstrakcija ulja iz zrna soje pomoću organskih otapala

Početni sadržaj ulja u usitnjenom zrnu soje određen je ekstrakcijom organskim otapalima (*n*-heksan, *n*-pentan) u aparaturi po *Soxhlet*-u (**Slika 22**). Odvagano je oko 30 g usitnjenih zrna soje u tuljak od filtar-papira koji je potom stavljen u ekstraktor. U tikvicu je dodano 250 mL otapala i provedena je ekstrakcija na sobnoj temperaturi 16 sati, nakon čega je dobiveni ekstrakt uparen na rotavaporu (Devarot, Elektomedicina, Ljubljana). Svaki eksperiment s pojedinačnim otapalom proveden je u tri ponavljanja.

Slika 22 *Soxhlet*-ova aparatura za ekstrakciju

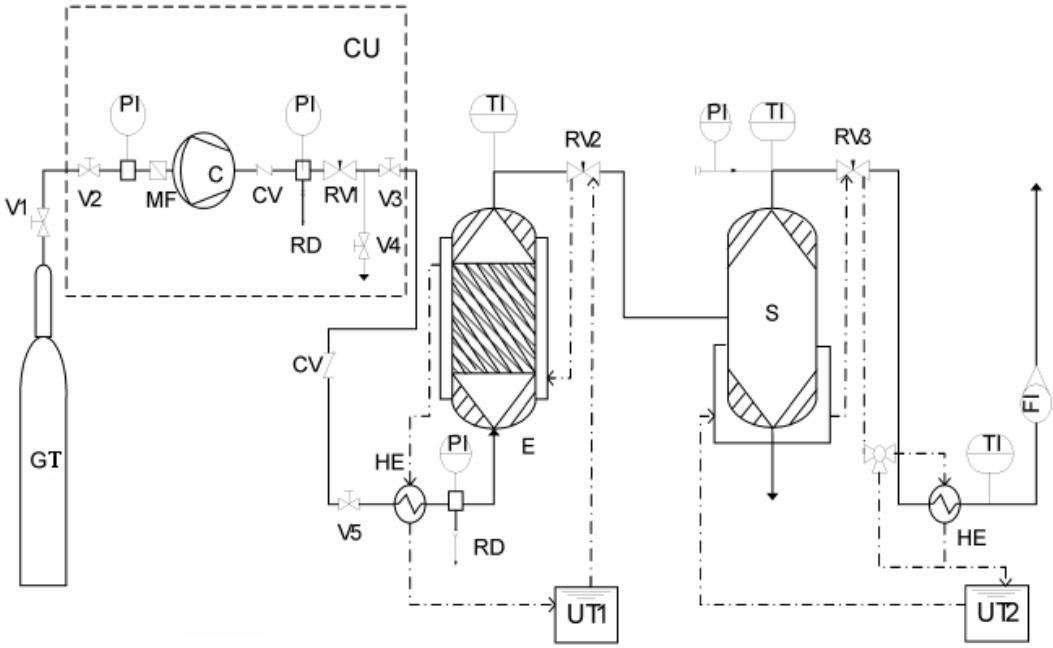
S ciljem usporedbe klasične metode *Soxhlet* ekstrakcije s otapalom, ekstrakcija ulja iz zrna soje provedena je i pomoću petroletera (vrelišta 40-60 °C) u *Soxtec* uređaju (model 1040 ekstrakcijske jedinice, Foss, Švedska) (**Slika 23**) te je raspodijeljena u tri faze koje ukupno traju 75 min: ekstrakcija (15 min), ispiranje (30 min) i sušenje (30 min) na 95-100 °C. Svi dobiveni ekstrakti prikupljeni su i izvagani. Eksperiment je proveden u tri ponavljanja.

Slika 23 Prikaz uređaja za ekstrakciju (*Soxtec* sustav)

3.3.5. Ekstrakcija ulja iz zrna soje superkritičnim CO_2

3.3.5.1. Laboratorijski uređaj za superkritičnu ekstrakciju

Superkritična ekstrakcija provedena je na laboratorijskom uređaju NOVA-Swiss, High Pressure Extraction Plant 565.0156 (Nova Werke LTD, Effertikon, Švicarska) u Istraživačkom laboratoriju Katedre za biotehnologiju i farmaceutsko inženjerstvo, na Tehnološkom fakultetu u Novom Sadu (Srbija) pomoću superkritičnog CO_2, čiji su osnovni dijelovi prikazani na **Slici 24** (Zeković, 1998).



GT - spremnik plina, CU - kompresorska jedinica, C - kompresor sa dijafragmom, E - ekstraktor, S - separator, HE - izmjenjivač topline, UT - ultratermostat, RV - regulacijski ventil, V - ventil, MF - mikrofilter, CV- nepovratni ventil, RD - sigurnosni disk, PI - instrument za mjerenje tlaka, TI - instrument za mjerenje temperature, FI- instrument za mjerenje protoka.

Slika 24 Laboratorijski uređaj za ekstrakciju superkritičnim fluidima (High pressure Extraction plant, NOVA-Swiss)

Za kompresiju CO_2 iz spremnika (GT) koristi se kompresorska jedinica (CU) čiji je osnovni dio kompresor s dijafragmom (C). Konstantan tlak tijekom procesa ekstrakcije omogućuje regulator tlaka koji radi na principu sustava s povratnom spregom. U okviru kompresorske jedinice nalaze se i regulacijski vrentil RV1, kojim se podešava željeni radni tlak, kao i kontaktni manometar na kome se postavljaju najniža i najviša vrijednost tlaka u ovisnosti o željenom radnom tlaku. Nakon izlaska iz kompresorske jedinice, CO_2 se zagrijava u

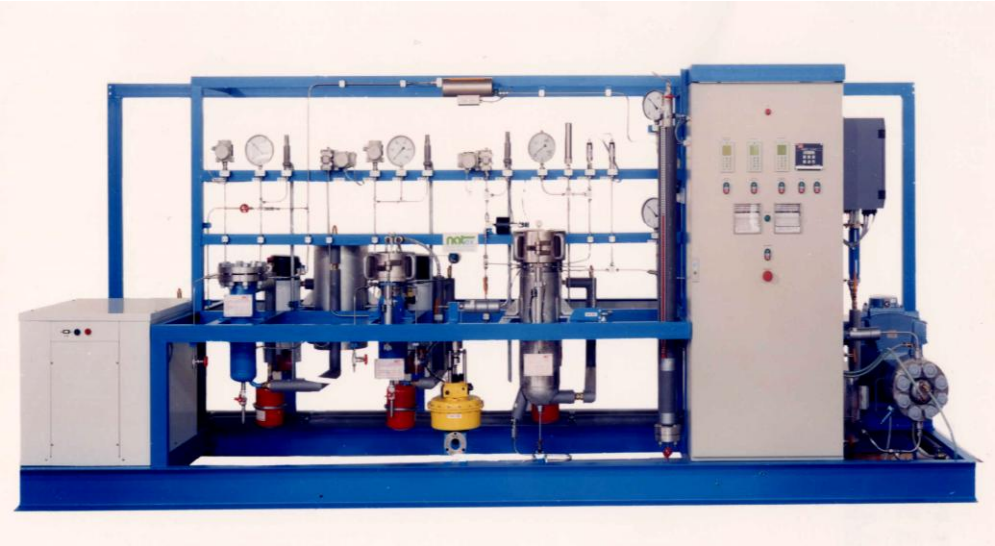
izmjenjivaču topline (HE) te se potom uvodi u ekstraktor (E) na njegovom dnu. Na ulazu u ekstraktor postavljen je indikator tlaka (±0,1 MPa) (PI). Ekstraktor je kapaciteta oko 0,2 L, unutrašnjeg promjera 0,04 m i visine 0,148 m, projektiran za maksimalnih 70 MPa/100 °C. Oko ekstraktora se nalazi ogrjevni plašt kroz koji struji termostatirana voda. Indikator temperature (TI), na vrhu ekstraktora, omogućava digitalno praćenje temperature ekstrakcije (±1 °C). Nakon prolaska CO_2 kroz nasuti sloj materijala, on izlazi na vrhu ekstraktora i zatim se propušta kroz zagrijani ekspanzioni regulacijski ventil (RV2). Ovim ventilom se, također, podešava željeni protok CO_2. Spomenuti regulacijski ventil, ekstraktor i izmjenjivač topline zagrijavaju se istim ogrjevnim fluidom, vodom koja se grije i održava na željenoj vrijednosti temperature (±1 °C) ultratermostatom (UT1). Ekstrakt koji je bio otopljen u CO_2 na tlaku ekstrakcije, nakon smanjenja tlaka izdvaja se i sakuplja u staklenoj kiveti smještenoj na dnu separatora (S). Separator je autoklav projektiran za maksimalnih 70 MPa/100 °C, volumena 0,2 L, unutrašnjeg promjera 0,04 m, a radna temperatura u separatoru se održava prolaskom termostatiranog fluida kroz ogrjevni plašt (ultratermostat UT2). Željeni tlak u separatoru održava se pomoću regulacijskog ventila RV3, postavljenog na cjevovod, kojim se CO_2 oslobođen od ekstrakta izvodi iz separatora. Odgovarajućim indikatorima omogućeno je praćenje temperature i tlaka u separatoru. Prije izlaska iz uređaja, CO_2 prolazi kroz još jedan izmjenjivač topline te mu se mjeri temperatura, a zatim, na samom izlazu iz sustava, prolazi kroz instrument za mjerenje protoka (maksimalni protok je 4,95 kg/h).

Ekstrakciji prethodi termostatiranje materijala u atmosferi CO_2 pri niskom tlaku (oko 2 MPa), nakon čega se uključuje kompresor koji pumpa CO_2 u ekstraktor sve do postizanja željenog tlaka. Kompresor se automatski isključuje kada tlak dostigne najvišu zadanu vrijednost na kontaktnom manometru. Proces ekstrakcije počinje otvaranjem regulacijskog ventila RV2 (ventil RV3 je otvoren). Nakon određenog trajanja procesa ekstrakcije, zatvara se regulacijski ventil RV2 na neko vrijeme, tijekom koga se separator otvara te se vadi staklena kiveta sa ekstraktom i stavlja nova. Masa ekstrahiranog ulja u staklenoj kiveti mjeri se na analitičkoj vagi s preciznošću ±0,00001 g.

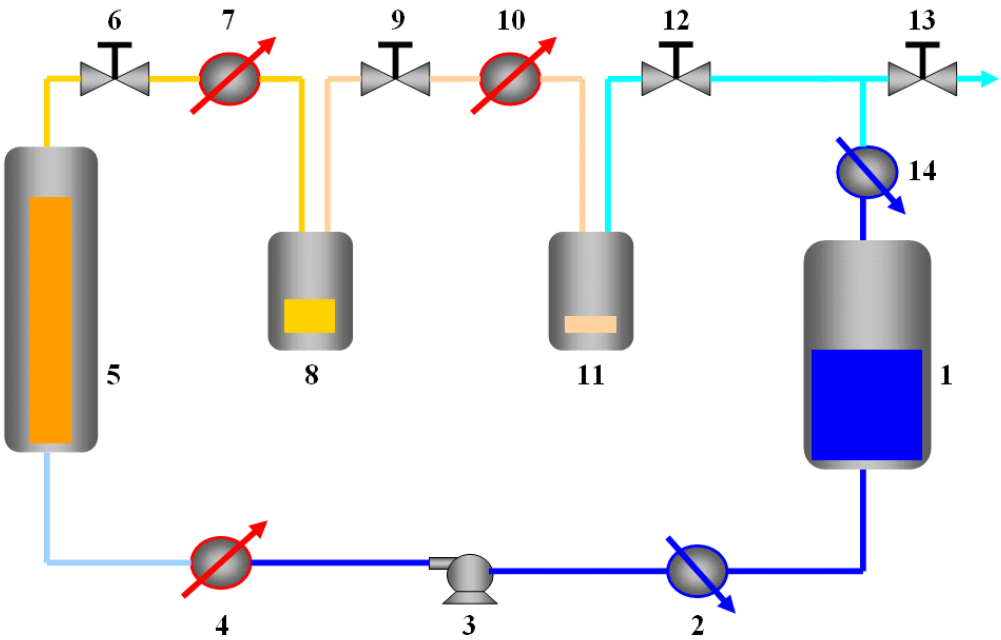
3.3.5.2. Poluindustrijsko postrojenje za superkritičnu ekstrakciju

Superkritična ekstrakcija je provedena na poluindustrijskom postrojenju (NATEX, Austrija) u Laboratoriju za superkritičnu ekstrakciju na Budapest University of Technology and Economics (Department of Chemical and Environmental Process Engineering) u Budimpešti (Mađarska) pomoću superkritičnog CO_2 (**Slika 25**). Postrojenje je opremljeno ekstraktorom

kapaciteta 5 L, unutrašnjeg promjera 0,098 m i visine 0,585 m, a može razviti maksimalni tlak 500 bara i temperaturu 200 °C.



Slika 25 Poluindustrijsko postrojenje za ekstrakciju superkritičnim fluidima (NATEX, Austrija)



1- spremnik plina, 2- izmjenjivač topline, 3- visokotlačna pumpa, 4- izmjenjivač topline, 5 – ekstraktor, 6- ventil, 7- izmjenjivač topline, 8 - separator 1, 9 – ventil, 10 - izmjenjivač topline, 11- separator 2, 12- ventil, 13- ventil, 14 - izmjenjivač topline

Slika 26 Shematski prikaz procesa ekstrakcije sa superkritičnim fluidima na poluindustrijskom postrojenju

Superkritični CO_2 se pomoću visokotlačne pumpe dovodi u ekstraktor pod visokim tlakom u kojem prelazi preko uzorka obavljajući ekstrakciju topljivih komponenti. Potom ekstrahirane komponente nošene s CO_2 odlaze u separator gdje se pod sniženim tlakom i temperaturom odvija razdvajanje ekstrakta, koji se skuplja na dnu separatora, od CO_2 koji se odvodi iz sustava (**Slika 26**). Temperatura u autoklavu regulira se pomoću grijanog plašta i održava se konstantnom. Postrojenje je opremljeno i mjeračem protoka CO_2 (Mikro Motion RFT 9729) (Rónyai i sur., 1998).

3.3.5.3. Procesni uvjeti ekstrakcije ulja iz zrna soje superkritičnim CO_2

Ekstrakcija ulja iz zrna soje superkritičnim CO_2 provedena je pri sljedećim procesnim uvjetima:

- tlak (300 – 500 bar laboratorijski uređaj),
- temperatura (40 – 60 °C laboratorijski uređaj),
- protok fluida (0,194 – 0,436 kg/h laboratorijski uređaj),
  (4 – 14 kg/h poluindustrijsko postrojenje), te
- veličina čestica (0,238 – 1,059 mm laboratorijski uređaj).

Prinos ekstrakta je praćen u određenim vremenskim intervalima sve dok promjena mase dobivenog ekstrakta u dva uzastopna ciklusa nije izgubila statistički značaj, odnosno do konstantne mase ekstrakta. Razdvajanje CO_2 i ekstrakta provedeno je u separatoru pri tlaku 15 bara i temperaturi 25 °C.

3.3.6. Prijenos rezultata iz laboratorijskog u poluindustrijsko mjerilo za superkritičnu ekstrakciju

Prijenos rezultata istraživanja iz laboratorijskog u poluindustrijsko mjerilo tzv. „*scale-up*“ proveden je na temelju geometrijske sličnosti ekstraktora i mehanizma prijenosa tvari u procesu ekstrakcije. Pretpostavljeno je da je omjer visine sloja punjenja materijala u ekstraktoru i promjera kolone ekstraktora i u laboratorijskom i u poluindustrijskom mjerilu konstantan:

$$\frac{h_{sloja\ punjenja\ materijala}}{d_{kolone\ ekstraktora}} = \text{konst.} \qquad (3.8)$$

Sljedeća pretpostavka odnosila se na mehanizam prijenosa tvari u procesu ekstrakcije (Clavier i Perrut, 2004) odnosno na konstantan omjer protoka otapala i mase materijala u ekstraktoru i u laboratorijskom i u poluindustrijskom mjerilu:

$$\frac{\dot{m}_f}{m_s} = \text{konstantan} \tag{3.9}$$

gdje je:

$\dot{m}_f$ maseni protok CO_2 (kg/h),

m_s masa materijala u ekstraktoru (kg).

Uvjeti superkritične ekstrakcije u laboratorijskom mjerilu bili su sljedeći: masa usitnjenog zrna soje u ekstraktoru iznosila je 130 g, maseni protok CO_2 je bio 0,436 kg/h. Ekstrakcija je provodena pri tlaku 400 bar i pri temperaturi od 40 °C. Na osnovi mase materijala u ekstraktoru i protoka fluida te na osnovi izmjerene visine sloja punjenja materijala u ekstraktoru i promjera ekstraktora izračunani su potrebni parametri za ekstrakciju na poluindustrijskom postrojenju koja je provedena pri istim uvjetima tlaka i temperature kao i ekstrakcija na laboratorijskom uređaju s time da je izračunana masa materijala u poluindustrijskom ekstraktoru iznosila 1,914 kg, a izračunan maseni protok CO_2 iznosio je 6,413 kg/h.

3.3.7. Matematičko modeliranje kinetike ekstrakcije ulja iz zrna soje superkritičnim CO_2

Za opisivanje kinetike ekstrakcije ulja iz zrna soje superkritičnim CO_2 ispitana je primjenjivost sljedećih modela:

- Kandiah i Spiro (1990),
- Brunner (1984),
- Tan i Liou (1989),
- Martinez i sur. (2003),
- Sovová model (1994).

Za određivanje topljivosti sojinog ulja i ostalih komponenata u superkritičnom CO_2 primjenjeni su empirijski modeli sljedećih autora:

- Chrastil (1982),
- Del Valle i Aguilera (1988),
- Adachi i Lu (1983),

- Sparks i sur. (2008),
- Gordillo i sur. (1999).

Uspješnost aproksimacije eksperimentalnih podataka ekstrakcije odabranim matematičkim modelima procijenjena je na osnovi srednje vrijednosti relativnog odstupanja (*engl. Average Absolute Relative Deviation* - AARD) izračunanih vrijednosti pomoću modela ($Y_{izr,i}$) i eksperimentalno određenih vrijednosti ($Y_{eks,i}$):

$$\mathrm{AARD} = \frac{1}{n} \cdot \sum_{i=1}^{n} \left| \frac{Y_{eks,i} - Y_{izr,i}}{Y_{eks,i}} \right| \cdot 100 \qquad (3.10)$$

gdje je:

n broj eksperimenata.

3.3.8. Izrada nove *Sherwood*-ove korelacije

Prvi dio eksperimenta vezan je za ekstrakciju ulja iz zrna soje superkritičnim CO_2 koja je provedena na poluindustrijskom postojenju za superkritičnu ekstrakciju (NATEX, Austrija) pri eksperimentalnim uvjetima prikazanim u **Tablici 5.**

Tablica 5 Eksperimentalni uvjeti ekstrakcije ulja iz zrna soje superkritičnim CO_2

Broj eksperimenta*	m_s (g)	$\dot{m}_f$ (kg/h)
1	1004,3	14,125
2	1002,4	9,103
3	1003,4	11,354
4	1003,0	9,053
5	1002,5	6,551
6	1000,7	9,092
7	1001,3	4,065

* *Uvjeti ekstrakcije*: T_E=40 °C; P_E=400 bar; d_0= 0,394 mm

Sojino ulje dobiveno ekstrakcijom superkritičnim CO_2 korišteno je u drugom dijelu eksperimenta u kojem je provedena ekstrakcija sojinog ulja s površine kvarcnog pijeska superkritičnim CO_2 pri različitim masenim protocima otapala. Ovaj dio istraživanja proveden je na poluindustrijskom postojenju (NATEX, Austrija). Kvarcni pijesak, kao neporozni i

inertni materijal, pomiješan je sa sojinim uljem (10% m/m) koje je prethodno dobiveno ekstrakcijom pomoću superkritičnog CO_2. Ovaj omjer odabran je u cilju dobivanja što homogenije smjese uzorka.

Ukupno je provedeno 12 eksperimenata (**Tablica 6**) vezanih za ekstrakciju sojinog ulja s površine kvarcnog pijeska superkritičnim CO_2. Eksperimenti su provedeni pri različitim masenim protocima CO_2, s time da je eksperiment pri masenom protoku CO_2 od 9 kg/h proveden u tri ponavljanja kako bi se usporedile krivulje prinosa ekstrakta. Pet eksperimenata provedeno je na različitoj visini sloja punjenja materijala u ekstraktoru. Raspodijela veličine čestica usitnjenog zrna soje (u prvom dijelu eksperimenta) i kvarcnog pijeska (u drugom dijelu eksperimenta), određena Rosin-Rammler-Bennet-ovim modelom **(2.49),** bila je identična.

Tablica 6 Eksperimentalni uvjeti pri ekstrakciji sojinog ulja s površine kvarcnog pijeska superkritičnim CO_2

Broj eksperimenta*	m_s (g)	$\dot{m}_f$ (kg/h)
1	1638,9	9,128
2	1643,3	8,996
3	1644,4	9,033
4	1643,6	11,588
5	1644,5	14,056
6	1644,3	6,539
7	1644,4	4,068
8	2088,5	9,147
9	2087,6	4,080
10	2093,3	14,089
11	2095,9	14,001
12	2089,0	4,116

* *Uvjeti ekstrakcije:* T_E*=40 °C;* P_E*=400 bar;* d_0*= 0,397 mm*

U navedenom slučaju ekstrakcije sojinog ulja s površine kvarcnog pijeska, Sovová model (Sovová, 1994) je pojednostavljen prema sljedećim pretpostavkama:

- aksijalna disperzija se može zanemariti;
- kvarcni pijesak je neporozni material, te prema tome unutrašnja difuzija ne postoji; sav topljivi materijal nalazi se na površini čestica;
- proces je izoterman i izobaran;
- fizikalna svojstva superkritičnog fluida su konstantna;
- nema interakcije između pijeska (kruta tvar) i sojinog ulja.

Prema gore navedenim pretpostavkama, Sovová model može biti dodatno pojednostavljen ukoliko se pretpostavi da je $q = 1$ (sav topljivi materijal se nalazi na površini čestica).

U slučaju gdje je $q = 1$, izraz za bezdimenzionalnu dužinu koordinate **(2.131)**, koji označava granicu između zone spore i brze ekstrakcije, može se pojednostavljeno napisati u obliku:

$$Z_k = \left[\vartheta - \frac{1}{Q} \right] \tag{3.11}$$

Bezdimenzionalna koordinata vremena **(2.132)** poprima sljedeći oblik:

$$\vartheta_k = \left[1 + \frac{1}{Q} \right] \tag{3.12}$$

Prinos ekstrakta u funkciji vremena **(3.13)** - **(3.15)**, može se izračunati prema sljedećim pojednostavljenim jednadžbama za tri perioda ekstrakcije:

$$\frac{Y_E}{x_0} = \vartheta \cdot \left[1 - \exp(-Q) \right], \text{ ako je } \vartheta < \frac{1}{Q} \tag{3.13}$$

$$\frac{Y_E}{x_0} = \vartheta - \frac{1}{Q} \cdot \exp\left[Q \cdot \left(\vartheta - \frac{1}{Q} - 1 \right) \right], \text{ ako je } \frac{1}{Q} \le \vartheta < 1 + \frac{1}{Q} \tag{3.14}$$

$$\frac{Y_E}{x_0} = 1, \text{ ako je } \vartheta \ge 1 + \frac{1}{Q} \tag{3.15}$$

Vanjski koeficijent prijenosa tvari na strani fluida (k_f) određen je iz bezdimenzionalnog parametra modela Q prema sljedećoj jednadžbi:

$$k_f = \frac{Q \dot{m}_f (1 - \varepsilon) \rho_s}{m_s a_p \rho_f} \tag{3.16}$$

Iz izračunanog vanjskog koeficijenta prijenosa tvari u fluidnoj fazi, *Sherwood*-ov broj (*Sh*) određen je prema jednadžbi **(2.46)**.

Bird i sur. (2002) sugeriraju da se bezdimenzionalne značajke *Sh*, *Sc* i *Re* općenito pišu u obliku jednadžbe **(3.17)**:

$$Sh = \text{konst} \cdot \text{Re}^{\text{eks1}} \cdot Sc^{\text{eks2}} \quad (3.17)$$

Pretpostavljeno je da je eksponent na *Sc* broj = 1/3.

$$Sh = \text{konst} \cdot \text{Re}^{\text{eks1}} \cdot Sc^{0,33} \quad (3.18)$$

Logaritmiranjem jednadžbe **(3.18)** dobivene su sljedeće jednadžbe:

$$\log(Sh/(Sc^{0,33})) = \log(\text{konst}) + \text{eks1} \cdot \log(\text{Re}) \quad (3.19)$$

Budući da je *Sherwood*-ov broj općenito napisan u funkciji bezdimenzionalnih značajki *Reynolds*-ovog **(2.47)** i *Schmidt*-ovog broja **(2.48)**, konstruirana je nova *Sherwood*-ova korelacija nanoseći u koordinatni sustav izračunane vrijednosti za log (*Re*) na *x*-os i vrijednosti log ($Sh/Sc^{0,33}$) na *y*-os, a potom su linearnom regresijom određene vrijednosti konstante (konst) i eksponenta na *Re* broj (eks1) iz nagiba krivulje.

3.3.9. Analize ekstrakata zrna soje

Pri različitim procesnim uvjetima ekstrakcije, praćena je promjena kvalitete ekstrakata (sojinog ulja) tijekom provedbe ekstrakcije, tako što su skupljane frakcije ekstrakata u određenim vremenskim intervalima. U tako dobivenim frakcijama ekstrakata određivane su značajnije makro i mikrokomponenate.

3.3.9.1. Određivanje sastava masnih kiselina u ekstraktima

Za određivanje sastava masnih kiselina u ekstraktima metodom plinske kromatografije, metilni esteri masnih kiselina su pripremljeni prema ISO normi-bortrifluorid metoda (Hrvatski zavod za norme, 2000). Identifikacija i kvantifikacija masnih kiselina u dobivenim ekstraktima/frakcijama provedena je metodom plinske kromatografije na Shimadzu sustavu GC-2010 Plus (Japan). Sustav se sastoji od autosemplera (Auto Sampler AOC-20i), pećnice, FID detektora i software-a Lab solution (verzija 2.32.00). Razdvajanje je provedeno na koloni Forte GC, dužine 30 m, unutrašnjeg promjera 0,25 mm i debljine filma stacionarne faze 0,25 μm. Uvjeti kromatografiranja prikazani su u **Tablici 7**. 1 μl uzorka je injektiran u uređaj, koristeći SPL injekcioni ulaz. Temperatura kolone je mijenjana tijekom razdvajanja na sljedeći način: temperatura od 150 °C je održavana 7 min, a zatim je povećana na 240 °C brzinom od 8 °C/min, nakon čega je brzinom od 250 °C/min zagrijana do 250 °C i ta krajnja temperatura je održavana još 5 min. Trajanje analize iznosilo je 25 min. Sastav ispitivanih

uzoraka izračunan je na osnovi metode normalizacije površine dobivenog pika. Primjer kromatograma nalazi se u **Prilogu 1**.

Tablica 7 Uvjeti GC metode za određivanje masnih kiselina

Kolona:	Forte GC; 30 m x 0,25 mm x 0,25 μm (SGE International, Australia)
Detektor:	FID
Početna temperatura:	150 °C
Temperatura injektora:	225 °C
Temperatura detektora:	280 °C
Volumen injektiranja:	1 μl
Split odnos:	30:1
Plin nosač:	Helij s protokom 0,8 ml/min

3.3.9.2. Određivanje pojedinačnih triacilglicerola u ekstraktima

Uzorci za tekućinsku kromatografiju pripremljeni su otapanjem 0,5 g ulja u 10 ml acetona. Određivanje pojedinačnih triacilglicerola (TAG) u dobivenim ekstraktima/frakcijama provedeno je na PE HPLC sustavu 200 (Perkin Elmer, SAD), koji se sastoji od izokratne pumpe, pećnice, injektora, RI detektora i softwera TotalChrom Navigator (verzija 6.2.1.) pomoću kojeg su prikupljeni i obrađeni podaci analiza. TAG su razdvojeni prema ekvivalentnom broju ugljika (ECN = CN – 2 DV) i identificirani usporedbom retencijskih vremena sa standardom. Kvantifikacija je provedena metodom normalizacije površina (IUPAC, 1986; Sudar i sur., 2003; Jokić i sur., 2010). Uvjeti tekućinske kromatografije prikazani su u **Tablici 8**. Trajanje analize iznosilo je 15 minuta. Analiza svakog ekstrakta provedena je u tri ponavljanja. Primjer kromatograma nalazi se u **Prilogu 2**.

Tablica 8 Uvjeti HPLC metode za određivanje triacilglicerola

Kolona:	Dvije Pecosphere C18 kolone (83 x 4,0 mm; 3µm)
Detektor:	RI
Mobilna faza:	A= 70% aceton, B = 30% acetonitril
Protok:	2,5 mL/min
Temperatura:	30 °C
Volumen injektiranja:	20 μl

3.3.9.3. Određivanje tokoferola u ekstraktima

Uzorci za kromatografiju pripremljeni su otapanjem 0,5 g ulja u 50 cm^3 kalij hidroksida. Identifikacija i kvantifikacija tokoferola u dobivenim ekstraktima/frakcijama provedena je metodom plinske kromatografije na plinskom kromatografu (Agilent 7890 A) s masenim detektorom (Agilent 5975 MSD) koristeći postupak opisan u AGILENT aplikacijskoj noti (GC and GC/MS Applications, 2011) s određenim modifikacijama. Uvjeti za GC/MS metodu za određivanje tokoferola su prikazani u **Tablici 9**.

Tablica 9 Uvjeti GC/MS metode za određivanje tokoferola

Kolona:	Kapilarna kolona HP-5MS; 30 m x 0.250 mm x 0.25 µm (Agilent J&W 19091S-433)
Detektor:	Agilent 5975 MSD
Autoinjektor:	Agilent 7683 B
Temperatura injektora:	250 °C
Volumen injektiranja:	1 μl
Splitless mod	
Plin nosač:	Helij
Temperaturni program:	200 °C, 3 min; 8 °C/min do 280 °C, 12 min
MSD parametri:	Scan (45 to 450 amu), threshold 100 MS quad 150 °C, MS source 250 ºC
Vrijeme uravnoteženja kolone između analiza:	4 minute

Kvalitativno određivanje pojedinačnih tokoferola je provedeno na osnovi masenih spektara i retencijskih vremena, pri čemu je korištena biblioteka masenih spektara NIST (Nacionalni Institut za Standarde i Tehnologiju) 2008. Kvantitativna analiza je provedena metodom kalibracijske krivulje sa citiranim standardima. Analiza svakog ekstrakta provedena je u dva ponavljanja, a vrijednosti su prikazane kao aritmetičke sredine. Primjer kromatograma nalazi se u **Prilogu 3**.

3.3.10. Analize izoflavona u sojinoj sačmi

Izoflavoni su određeni prema prilagođenoj metodi Vyn i sur. (2002). 0,5 g sojine sačme odvagano je u epruvetu s čepom, otpipetirano je 10 mL EtOH (HPLC čistoće) i 2 mL konc. HCl. Smjesa je hidrolizirana 2 sata na 60 °C u vodenoj kupelji te je ohlađena. Potom je

dodano 50 μL 0,001 β-naftola (interni standard), centrifugirano 10 min na 3000 rpm i bistri supernatant je profiltriran kroz 0,45 μm PTFE filter. Razdvajanje aglikona provedeno je na HPLC sustavu (Perkin Elmer, SAD) koji je opremljen kvarternom pumpom, autosamplerom, pećnicom, fotodiodnim detektorom (200-300 nm) i TotalChrom Navigator-om (software verzija 6.2.1.). Kao mobilna faza korišten je metanol i octena kiselina uz gradijentno eluiranje, a razdvajanje je provedeno na Nova-Pak C18 (Waters) koloni. Uvjeti HPLC metode za određivanje izoflavona (aglikona) u sojinoj sačmi prikazani su u **Tablici 10**. Ukupno trajanje analize iznosilo je 24 min. Izoflavoni su identificirani iz ekstrakta prema vremenu zadržavanja u usporedbi sa standardima te kvantificirani postupkom internog standarda (β-naftol) pomoću površine pikova (Sudar i sur., 2010). Primjer kromatograma nalazi se u **Prilogu 4**.

Tablica 10 Uvjeti HPLC metode za određivanje izoflavona

Kolona	Waters Nova-Pak C18 (dužina 3,9 x 150 mm; veličina čestica 5 μm)
Detektor:	DAD
Mobilna faza:	A = 4% octena kiselina, B = 100% metanol 0 min - 70% A 30% B 19,7 min - 70% A 30% B 22,7 min - 50% A 50% B 24 min - 30% A 70% B 27 min - 70% A 30% B
Protok:	1,5 mL/min
Temperatura:	25 °C
Volumen injektiranja:	1 μl
Vrijeme uravnoteženja kolone između analiza:	4 minute

3.3.11. Statistička obrada podataka

Za statističku obradu eksperimentalnih podataka korišteni su računalni programi *Statistica* 8.0 (StatSoft, Inc., SAD) te programski paket *Microsoft Excel* 2007 s odgovarajućim dodacima za analizu podataka koji uključuju i analizu varijance (ANOVA). Parametri matematičkih modela određeni su primjenom metode najmanjih kvadrata pomoću programskog paketa *Mathcad* 14, kao i pomoću standardnog *Excel* dodatka *Solver*, pri čemu su odgovarajući programi za ispitivane modele napisani pomoću *Visual Basic* editora u *Excel*-u.

4. REZULTATI

Prikaz rezultata rada podijeljen je u nekoliko osnovnih dijelova:

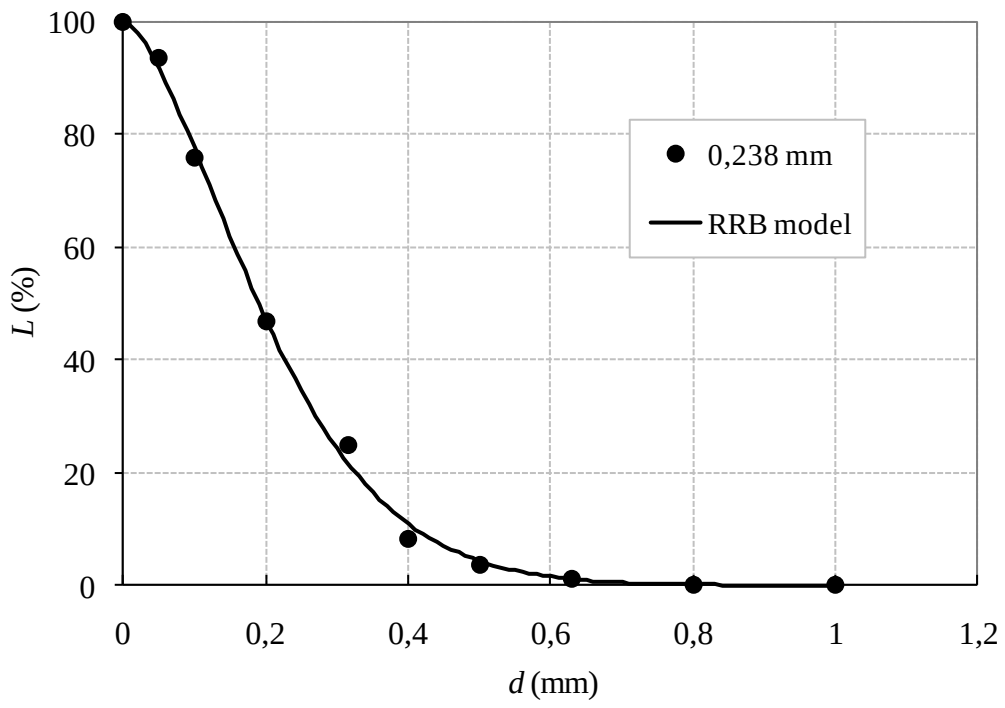
- određivanje utjecaja tlaka ekstrakcije, temperature ekstrakcije, protoka superkritičnog CO_2 te veličine čestica na ekstraktibilnost ulja iz zrna soje praćenjem kinetike ekstrakcije;
- matematičko modeliranje kinetike ekstrakcije ulja iz zrna soje superkritičnim CO_2 te usporedba primjenjenih matematičkih modela;
- ispitivanje utjecaja veličine (dimenzija) ekstraktora na ekstrakciju ulja superkritičnim CO_2;
- izrada nove *Sherwood*-ove korelacije;
- određivanje utjecaja procesnih uvjeta na sastav dobivenih ekstrakata (identifikacija i kvantifikacija masnih kiselina, pojedinačnih triacilglicerola i tokoferola);
- određivanje sastava izoflavona u sojinoj sačmi nakon superkritične CO_2 ekstrakcije ulja iz zrna soje.

4.1. RASPODJELA VELIČINE ČESTICA, GUSTOĆA ČESTICA I SUHA TVAR UZORAKA

Prosječna veličina čestica svakog uzorka određena je pomoću Rosin-Rammler-Bennet-ovog (RRB) modela **(2.49)** i prikazana je u **Tablici 11.**

Tablica 11 Prosječna veličina čestica u usitnjenim uzorcima utvrđena RRB modelom, gustoća čestica i udio suhe tvari

Prosječna veličina čestica		
d_0 (mm)	n (-)	R^2 (-)
0,238 ± 0,03	4,03	0,992
0,383 ± 0,01	2,85	0,999
1,06 ± 0,06	1,41	0,993
Udio suhe tvari (%)	88,98 ± 0,11	
Gustoća čestica soje (kg/m^3)	1245,23 ± 21,68	



Slika 27 Primjer određivanja prosječne veličine čestica pomoću RRB modela

4.2. UDIO ULJA U ZRNU SOJE DOBIVEN EKSTRAKCIJOM POMOĆU ORGANSKIH OTAPALA

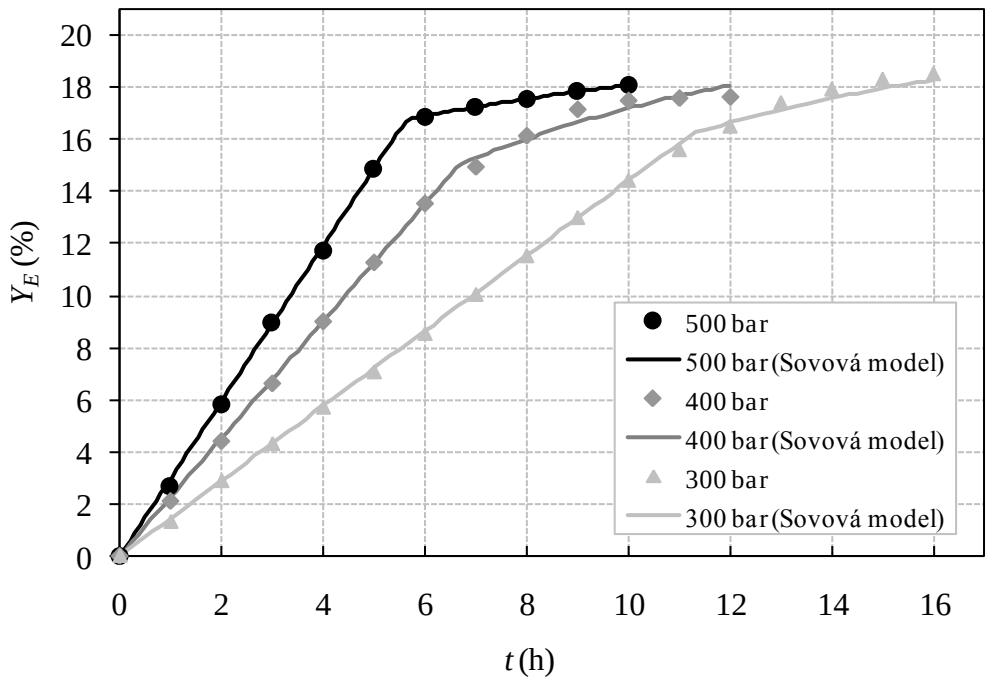
Tablica 12 Udio ulja iz zrna soje dobiven ekstrakcijom pomoću organskih otapala

Otapalo	Udio ulja (%)
n-heksan	20,19 ± 0,72
n-pentan	20,08 ± 0,14
petroleter	19,54 ± 1,7

4.3. UTJECAJ RAZLIČITIH PROCESNIH UVJETA SUPERKRITIČNE EKSTRAKCIJE NA PRINOS ULJA IZ ZRNA SOJE

Aproksimacija eksperimentalnih podataka, dobivenih na laboratorijskom uređaju za superkritičnu ekstrakciju, u ovom dijelu rada provedena je korištenjem matematičkog modela koji je razvila Sovová (1994) budući da je u literaturi naveden kao jedan od najuspješnijih modela koji se koriste za opisivanje procesa superkritične ekstrakcije.

4.3.1. Utjecaj tlaka



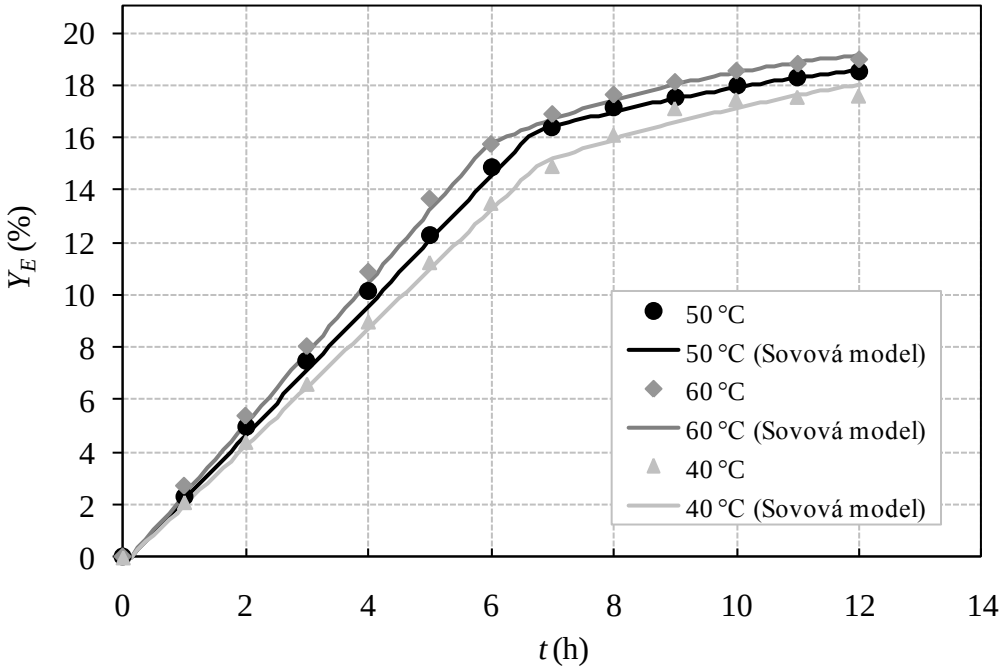
Slika 28 Utjecaj tlaka ekstrakcije na ekstraktibilnost ulja iz zrna soje (veličina čestica: 0,383 mm) pomoću superkritičnog CO_2 pri temperaturi ekstrakcije 40 °C i protoku CO_2 0,194 kg/h (simboli - eksperimentalni podaci, linije - aproksimacijske krivulje prema Sovová modelu)

Tablica 13 Statistička značajnost (ANOVA) utjecaja tlaka ekstrakcije na ukupni prinos ulja iz zrna soje

Izvori varijabilnosti	*SS*	*df*	*MS*	*F* vrijednost	*Prob* > *F* (p < 0,05)
Model	12,353	2	6,176	330,780*	0,003
Ostatak	0,037	2	0,019		
Ukupno	12,390	4			

SS-suma kvadrata odstupanja podataka od prosječne vrijednosti; df-stupnjevi slobode; MS-varijanca
**utjecaj faktora je statistički značajan uz p = 0,05*

4.3.2. Utjecaj temperature

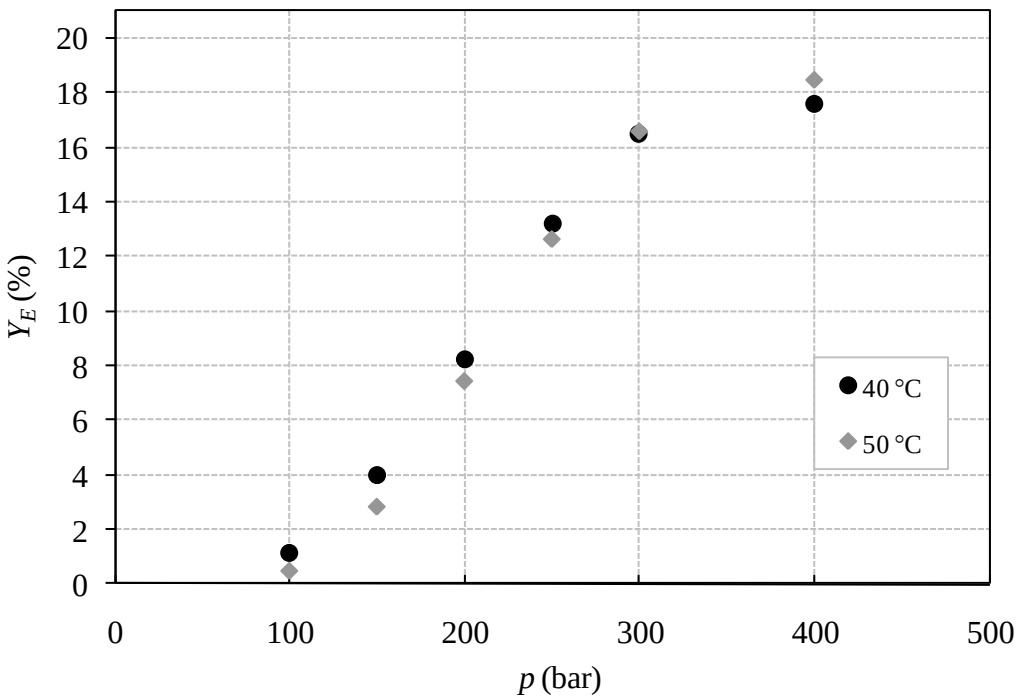


Slika 29 Utjecaj temperature ekstrakcije na ekstraktibilnost ulja iz zrna soje (veličina čestica: 0,383 mm) pomoću superkritičnog CO_2 pri tlaku ekstrakcije 400 bar i protoku CO_2 0,194 kg/h (simboli - eksperimentalni podaci, linije - aproksimacijske krivulje prema Sovová modelu)

Tablica 14 Statistička značajnost (ANOVA) utjecaja temperature ekstrakcije na ukupni prinos ulja iz zrna soje

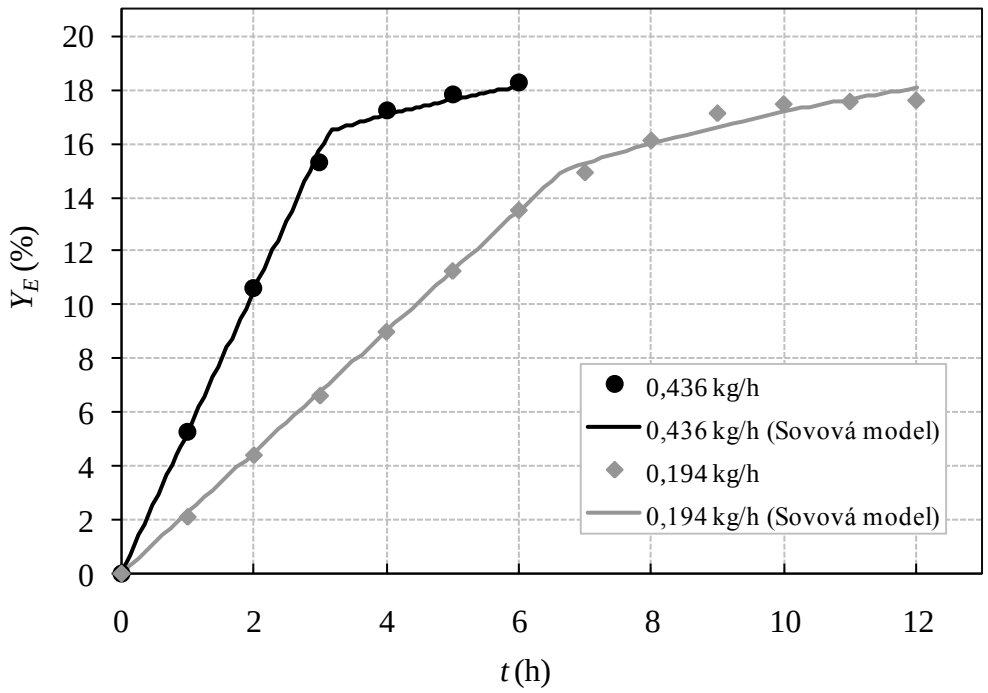
Izvori varijabilnosti	*SS*	*df*	*MS*	*F* vrijednost	*Prob* > *F* ($p < 0,05$)
Model	1,603	2	0,802	$13,287^{ns}$	0,070
Ostatak	0,121	2	0,060		
Ukupno	1,724	4			

SS-suma kvadrata odstupanja podataka od prosječne vrijednosti; df-stupnjevi slobode; MS-varijanca
^{ns}utjecaj faktora nije statistički značajan



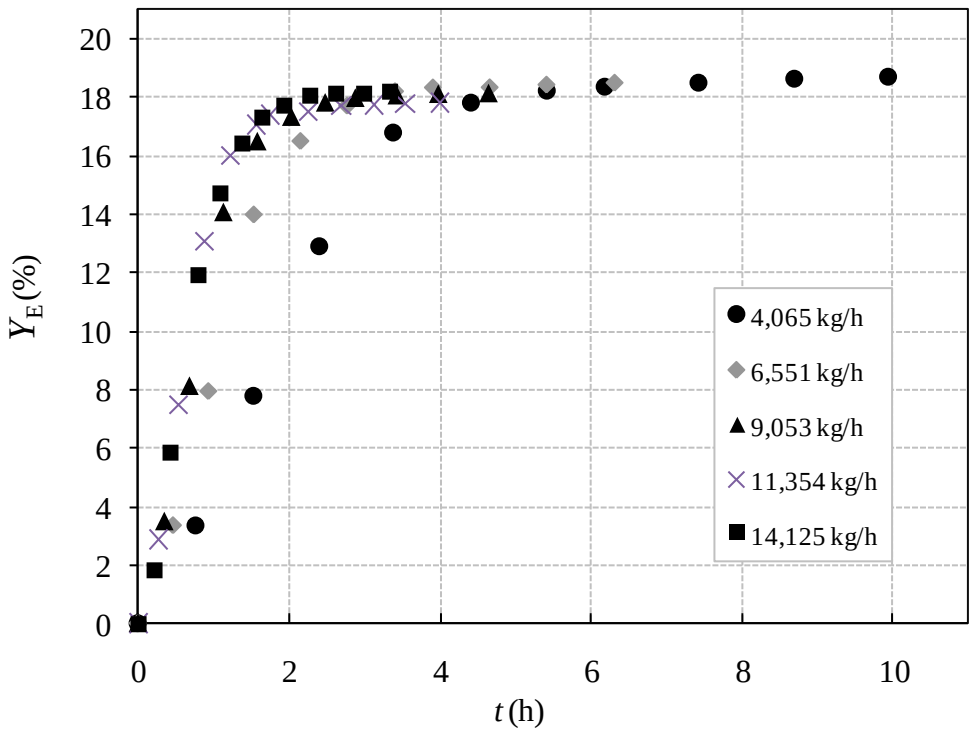
Slika 30 Temperaturna inverzija topljivosti sojinog ulja u superkritičnom CO_2 (vrijeme trajanja pojedine ekstrakcije 12 h)

4.3.3. Utjecaj protoka CO_2

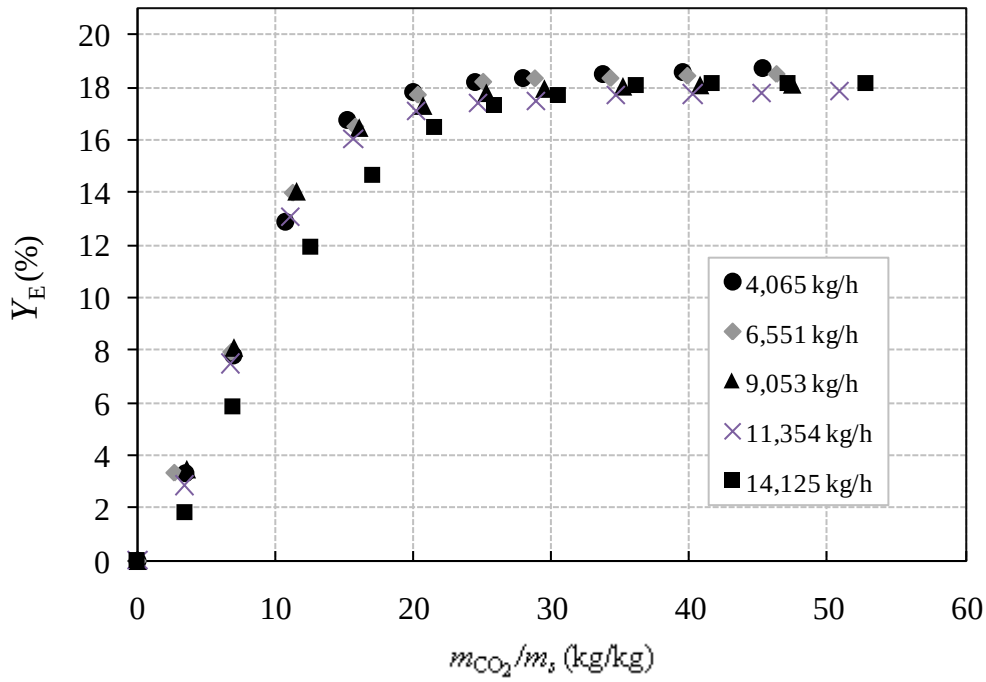


Slika 31 Utjecaj protoka CO_2 na ekstraktibilnost ulja iz zrna soje (veličina čestica: 0,383 mm) pomoću superkritičnog CO_2 pri tlaku ekstrakcije 400 bar i temperaturi 40 °C na laboratorijskom uređaju

(simboli - eksperimentalni podaci, linije - aproksimacijske krivulje prema Sovová modelu)



Slika 32 Utjecaj protoka CO_2 na ekstraktibilnost ulja iz zrna soje na poluindustrijskom postrojenju (tlak ekstrakcije: 400 bar, temperatura: 40 °C, veličina čestica: 0,383 mm)



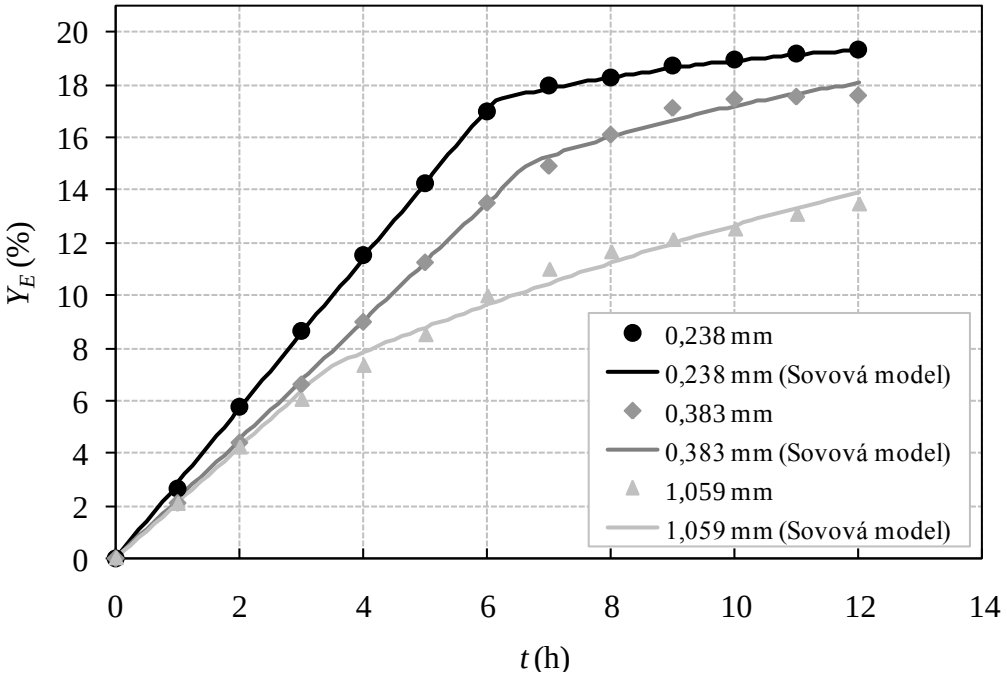
Slika 33 Prinos ulja iz zrna soje u ovisnosti o specifičnoj potrošnji CO_2 pri različitim protocima fluda na poluindustrijskom postrojenju (tlak ekstrakcije: 400 bar, temperatura: 40 °C, veličina čestica: 0,383 mm)

Tablica 15 Statistička značajnost (ANOVA) utjecaja protoka CO_2 na ukupni prinos ulja iz zrna soje na laboratorijskom uređaju

Izvori varijabilnosti	*SS*	*df*	*MS*	*F* vrijednost	*Prob* > *F* ($p < 0,05$)
Model	14,181	1	14,181	31580,638*	0,004
Ostatak	0	1	0		
Ukupno	14,182	2			

SS-suma kvadrata odstupanja podataka od prosječne vrijednosti; df-stupnjevi slobode; MS-varijanca
**utjecaj faktora je statistički značajan uz p = 0,05*

4.3.4. Utjecaj veličine čestica



Slika 34 Utjecaj veličine čestica na ekstraktibilnost ulja iz zrna soje pomoću superkritičnog CO_2 pri tlaku ekstrakcije 400 bar, temperaturi ekstrakcije 40 °C i protoku CO_2 0,194 kg/h (simboli - eksperimentalni podaci, linije - aproksimacijske krivulje prema Sovová modelu)

Tablica 16 Statistička značajnost (ANOVA) utjecaja veličine čestica na ukupni prinos ulja iz zrna soje

Izvori varijabilnosti	*SS*	*df*	*MS*	*F* vrijednost	*Prob* > *F* ($p < 0,05$)
Model	26,197	2	13,098	266,475	0,004
Ostatak	0,098	2	0,049		
Ukupno	26,295	4			

SS-suma kvadrata odstupanja podataka od prosječne vrijednosti; df-stupnjevi slobode; MS-varijanca
**utjecaj faktora je statistički značajan uz p = 0,05*

4.4. MATEMATIČKO MODELIRANJE SUPERKRITIČNE EKSTRAKCIJE

Tablica 17 Procesni uvjeti provedenih ekstrakcija ulja iz zrna soje superkritičnim CO_2 na laboratorijskom uređaju

Broj eksperimenta	p (bar)	T (°C)	$\dot{m}_f$ (kg/h)	d_0 (mm)	Ukupan prinos ulja (%)
1	500	40	0,194	0,383	18,05 ± 2,04
2	400	40	0,194	0,383	17,61 ± 1,12
3	400	50	0,194	0,383	18,51 ± 2,57
4	400	60	0,194	0,383	19,01 ± 3,23
5	400	40	0,194	1,06	13,49 ± 1,38
6	400	40	0,436	0,383	18,29 ± 3,11
7	300	40	0,194	0,383	18,52 ± 0,54
8	400	40	0,194	0,238	19,33 ± 0,34

Matematički modeli koji se koriste za opisivanje procesa superkritične ekstrakcije najčešće imaju jedan, dva ili više parametara, koje je neophodno izračunati, odnosno prilagoditi njihove vrijednosti eksperimentalnim podacima. Kao rezultat matematičkog modeliranja dobivene su vrijednosti parametara različitih primjenjenih modela minimiziranjem odstupanja vrijednosti prinosa izračunanih modelom od odgovarajućih eksperimentalnih vrijednosti te izračunane srednje vrijednosti pogreške (AARD).

4.4.1. Modeliranje kinetike ekstrakcije ulja iz zrna soje superkritičnim CO_2

Tablica 18 Fizikalna svojstva CO_2 te izračunane vrijednosti bezdimenzionalnih značajki

Broj eksperimenta	ρ_f (kg/m^3)	η (Pa·s)	D_{12} (m^2/s)	Re (-)	Sc (-)	Sh (-)
1	992,0	$1{,}18\cdot10^{-4}$	$5{,}39\cdot10^{-9}$	0,101	22,12	0,119
2	957,2	$1{,}07\cdot10^{-4}$	$5{,}45\cdot10^{-9}$	0,110	20,59	0,122
3	924,6	$9{,}69\cdot10^{-5}$	$5{,}59\cdot10^{-9}$	0,122	18,91	0,124
4	891,6	$8{,}78\cdot10^{-5}$	$5{,}75\cdot10^{-9}$	0,135	17,43	0,127
5	957,2	$1{,}07\cdot10^{-4}$	$5{,}45\cdot10^{-9}$	0,136	20,59	0,135
6	957,2	$1{,}07\cdot10^{-4}$	$5{,}45\cdot10^{-9}$	0,249	20,59	0,183
7	911,5	$9{,}49\cdot10^{-5}$	$5{,}53\cdot10^{-9}$	0,125	18,87	0,126
8	957,2	$1{,}07\cdot10^{-4}$	$5{,}45\cdot10^{-9}$	0,078	20,59	0,102

U **Tablicama 19 – 26** uz parametre različitih modela, navedene su i njihove srednje relativne pogreške AARD (%).

Tablica 19 Parametri Kandiah i Spiro modela pri različitim procesnim uvjetima ekstrakcije

Broj eksperimenta	fr_1	fr_2	k_1 (1/h)	k_2 (1/h)	AARD (%)
1	0,5280	0,5277	0,2321	0,2321	7,680
2	0,5299	0,5286	0,1738	0,1738	6,235
3	0,5310	0,5309	0,1980	0,1980	6,430
4	0,5301	0,5305	0,2178	0,2178	6,085
5	0,4910	0,4810	0,0951	0,0951	4,946
6	0,5143	0,5143	0,3968	0,3868	5,911
7	0,5426	0,5430	0,1207	0,1207	10,514
8	0,5345	0,5345	0,2399	0,2399	7,113

Tablica 20 Parametri Brunner modela

Broj eksperimenta	k (1/h)	AARD (%)
1	0,2191	10,939
2	0,1631	11,090
3	0,1859	10,808
4	0,2052	9,681
5	0,0995	5,434
6	0,3857	6,657
7	0,1099	16,792
8	0,2248	10,853

Tablica 21 Parametri Tan i Liou modela

Broj eksperimenta	k_d (1/h)	AARD (%)
1	0,2662	14,036
2	0,2019	14,734
3	0,2313	15,013
4	0,2564	13,845
5	0,1225	3,175
6	0,4397	7,867
7	0,1372	20,934
8	0,2780	15,055

Tablica 22 Parametri Martinezovog modela

Broj eksperimenta	B_2 (1/h)	t_m (h)	AARD (%)
1	0,2205	-20,4692	10,602
2	0,1631	-52,0567	11,086
3	0,1859	-55,4845	10,807
4	0,1865	-71,0132	9,082
5	0,0995	-90,1187	5,438
6	0,3852	-36,1482	6,643
7	0,1099	-75,7722	16,784
8	0,2249	-45,005	10,858

Tablica 23 Parametri Sovová modela pri različitim tlakovima (uvjeti ekstrakcije: T_E = 40 °C, $\dot{m}_f$ = 0,194 kg/h, d_0 = 0,383 mm)

p (bar)	τ (s)	Q (-)	S (-)	q (kg/kg)	k_f (m/s)	k_s (m/s)	AARD (%)
300	50123,6	86,12	2,662	0,578	$2{,}52\cdot10^{-6}$	$2{,}44\cdot10^{-9}$	1,618
400	32086,7	86,32	1,475	0,571	$2{,}40\cdot10^{-6}$	$2{,}12\cdot10^{-9}$	1,854
500	24329,6	79,75	0,844	0,772	$2{,}32\cdot10^{-6}$	$1{,}60\cdot10^{-9}$	1,176

Tablica 24 Parametri Sovová modela pri različitim temperaturama (uvjeti ekstrakcije: p_E = 400 bar, $\dot{m}_f$ = 0,194 kg/h, d_0 = 0,383 mm

T (°C)	τ (s)	Q (-)	S (-)	q (kg/kg)	k_f (m/s)	k_s (m/s)	AARD (%)
40	32086,7	86,32	1,475	0,571	$2{,}40\cdot10^{-6}$	$2{,}12\cdot10^{-9}$	1,854
50	29191,7	87,50	1,606	0,668	$2{,}52\cdot10^{-6}$	$2{,}53\cdot10^{-9}$	1,325
60	26705,4	88,60	2,117	0,589	$2{,}64\cdot10^{-6}$	$3{,}65\cdot10^{-9}$	0,619

Tablica 25 Parametri Sovová modela pri različitim protocima CO_2 (uvjeti ekstrakcije: p_E = 400 bar, T_E = 40 °C, d_0 = 0,383 mm)

$\dot{m}_f$ (kg/h)	τ (s)	Q (-)	S (-)	q (kg/kg)	k_f (m/s)	k_s (m/s)	AARD (%)
0,194	32086,7	86,32	1,475	0,571	$2{,}40\cdot10^{-6}$	$2{,}12\cdot10^{-9}$	1,854
0,436	13756,5	57,50	0,874	0,752	$3{,}61\cdot10^{-6}$	$2{,}92\cdot10^{-9}$	1,615

Tablica 26 Parametri Sovová modela pri različitim veličinama čestica (uvjeti ekstrakcije: p_E = 400 bar, T_E = 40 °C, $\dot{m}_f$ = 0,194 kg/h)

d_0 (mm)	τ (s)	Q (-)	S (-)	q (kg/kg)	k_f (m/s)	k_s (m/s)	AARD (%)
0,238	25354,2	112,51	1,779	0,761	$2{,}86\cdot10^{-6}$	$2{,}27\cdot10^{-9}$	1,032
0,383	32086,7	86,32	1,475	0,571	$2{,}40\cdot10^{-6}$	$2{,}12\cdot10^{-9}$	1,854
1,06	34237,0	63,31	1,009	0,255	$2{,}17\cdot10^{-6}$	$1{,}67\cdot10^{-9}$	2,999

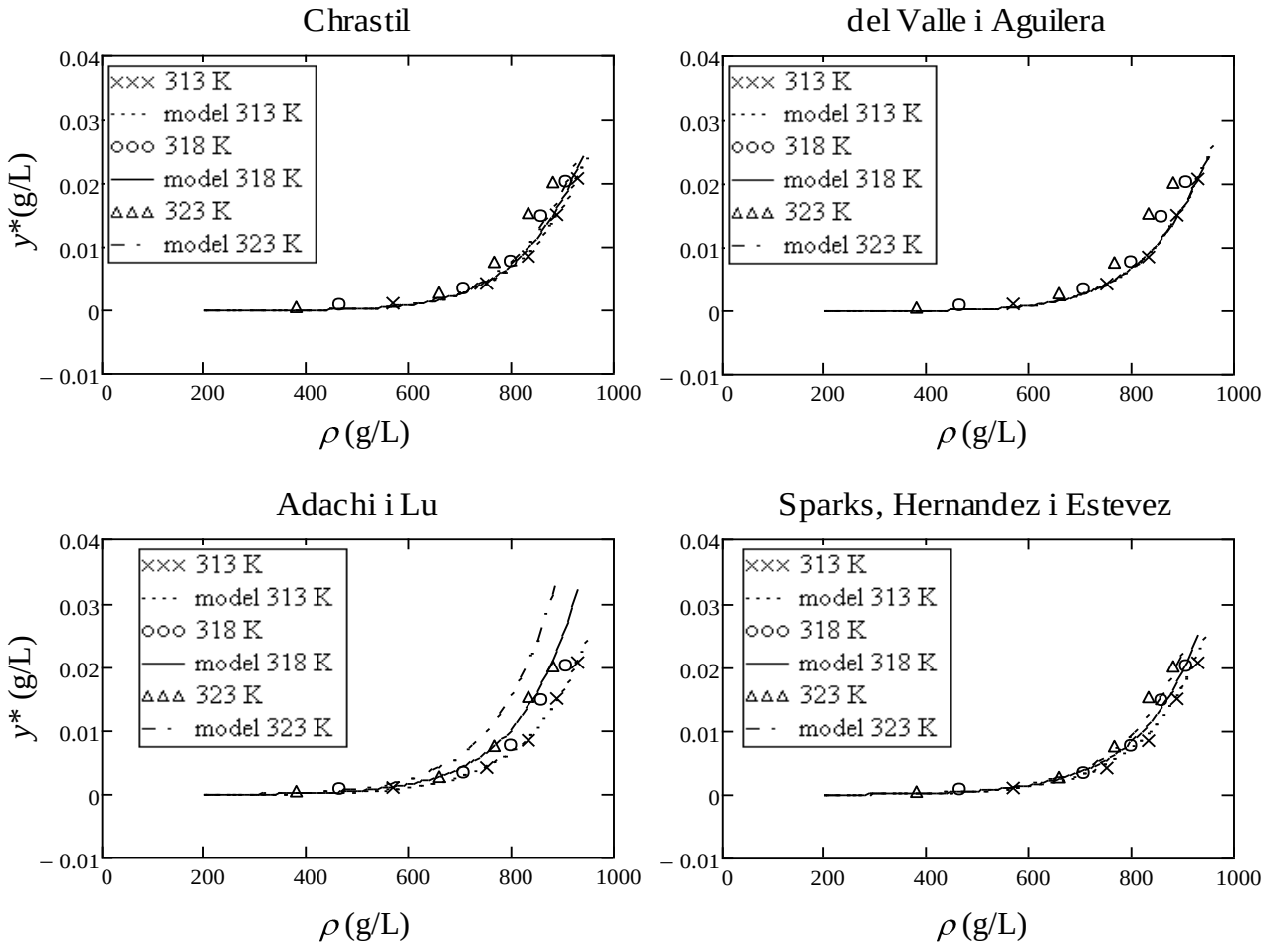
4.4.2. Topljivost sojinog ulja u superkritičnom CO_2

Iz nagiba početnog (linearnog) dijela krivulja ekstrakcije (odnos između prinosa ulja i vremena ekstrakcije) dobivena je topljivost sojinog ulja u CO_2.

U ovom djelu prikazani su rezultati topljivosti sojinog ulja u superkritičnom CO_2 pri sljedećim ispitanim procesnim uvjetima:

- različiti tlakovi ekstrakcije: 100, 150, 200, 250 i 300 bar,
- različite temperature ekstrakcije: 313, 318 i 323 K,
- protok CO_2: 0,194 kg/h, te
- veličina čestica: 0,383 mm.

Simbolima su prikazane eksperimentalno utvrđene topljivosti sojinog ulja, dok su punim linijama prikazane izoterme topljivosti ulja izračunane primjenom različitih modela.



Slika 35 Ovisnost topljivosti sojinog ulja o gustoći CO_2[1]

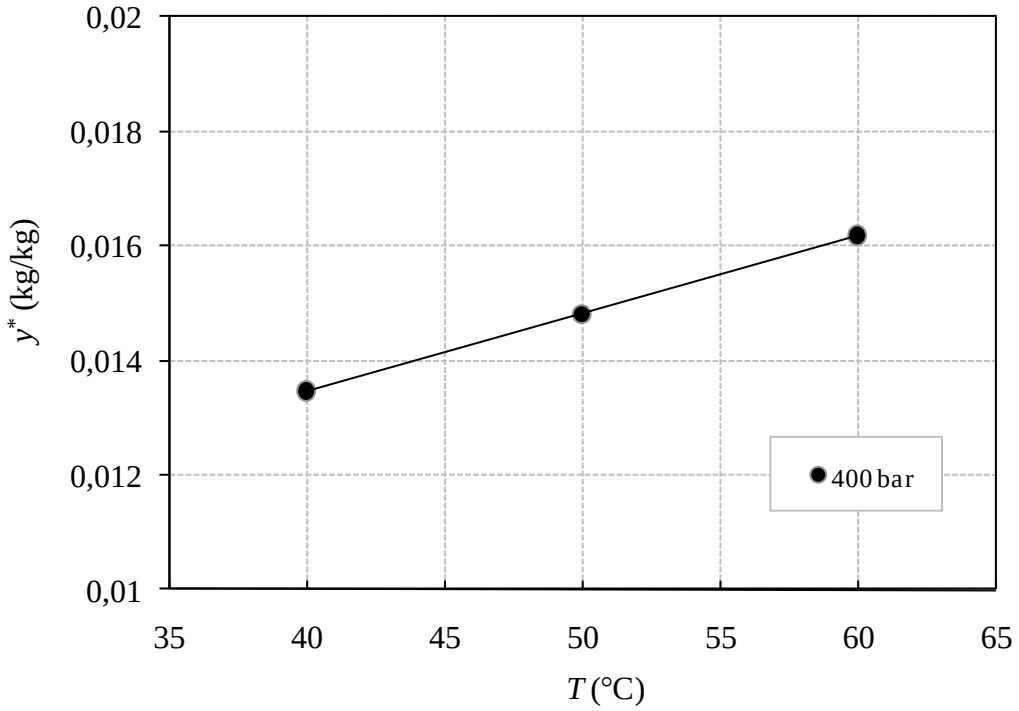
(simboli - eksperimentalni podaci, linije - aproksimacijske krivulje prema modelu)

[1] S obzirom na postavke programa *MathCad*, na **Slici 35** nije bilo moguće zamijeniti decimalne točke sa zarezima

Tablica 27 Parametri primjenjenih modela i srednje relativne pogreške AARD (%) za topljivost sojinog ulja u superkritičnom CO_2 pri različitim procesnim uvjetima ekstrakcije

Matematički model	Parametri modela		T_E (K)	AARD (%)
Chrastil	a_{34}	7,55424		
	a_{35}	-50,82585		
	a_{36}	-1464,777		
			313	**10,80**
			318	**27,71**
			323	**42,91**
del Valle i Aguilera	a_{37}	7,55424		
	a_{38}	81,96668		
	a_{39}	-8557,2757		
	a_{40}	-55,68		
			313	**10,81**
			318	**32,93**
			323	**50,75**
Adachi i Lu	a_{59}	3,059124		
	a_{60}	0,000621		
	a_{61}	0,000000003		
	a_{62}	-1,62166		
	a_{63}	-8541,536		
			313	**6,09**
			318	**9,83**
			323	**25,74**
Sparks i sur.	a_{64}	1,071564		
	a_{65}	0,000934		
	a_{66}	-8,900814		
	a_{67}	-2558,40188		
			313	**4,57**
			318	**7,81**
			323	**18,37**

Svi primjenjeni modeli (**Slika 35**, **Tablica 27**) zahtjevaju podatak o gustoći superkritičnog CO_2, koja ovisi o temperaturi i tlaku ekstrakcije. Prema tome, puno je praktičnije pretpostaviti topljivost kao funkciju temperature i tlaka bez računanja podataka o gustoći fluida. Linearna promjena topljivosti u ovisnosti o temperaturi prikazana je na **Slici 36**.



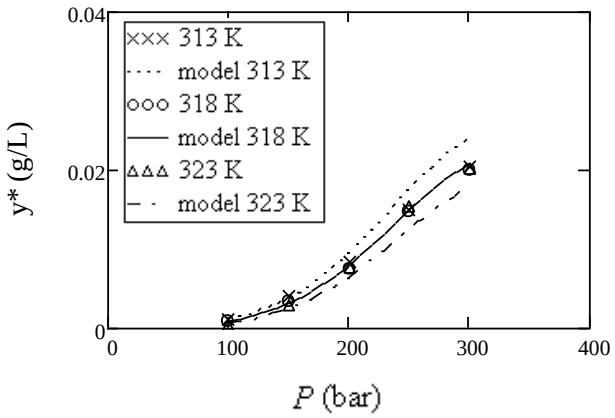
Slika 36 Izoterma topljivosti sojinog ulja u superkritičnom CO_2 pri tlaku ekstrakcije 400 bar

Prema tome, svaka izoterma se može prikazati linearnom jednadžbom oblika y^* = a + bT. Praćena je promjena topljivosti ulja u superkritičnom CO_2 u ovisnosti o tlaku i temperaturi ekstrakcije, te je na osnovu modela (**2.30**) koji su predložili Gordillo i sur. (1999), napravljena modifikacija navedenog modela topljivosti kao funkcija tlaka i temperature ekstrakcije (Jokić i sur., 2011b). Budući da je iz **Tablice 28** vidljivo da temperatura ima mali utjecaj na topljivost (član jednadžbe $a_{52} \cdot T^2$ u modelu **2.30**), predložen je modificirani model u sljedećem obliku:

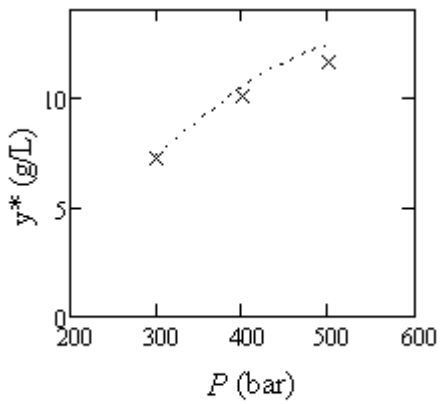
$$\ln y^* = a_{68} + a_{69} \cdot P + a_{70} \cdot P^2 + a_{71} \cdot P \cdot T + a_{72} \cdot T \qquad (3.20)$$

gdje su $a_{68} - a_{72}$ konstante modela, P je tlak (bar) a T je temperatura ekstrakcije (K).

Prikladnost modificiranog modela za opisivanje topljivosti sojinog ulja u superkritičnom CO_2 prikazuje **Slika 38** (procesni uvjeti ekstrakcije: tlak 300-500 bar, temperatura 313 K, protok CO_2 0,194 kg/h, te veličina čestica 0,383 mm).



Slika 37 Topljivost sojinog ulja o ovisnosti o tlaku i temperaturi ekstrakcije[2] (simboli – eksperimentalni podaci, linije - aproksimacijske krivulje prema modelu Gordilla)



Slika 38 Topljivost sojinog ulja (simboli – eksperimentalni podaci, linija – modificirani Gordillo model)

Tablica 28 Parametri modela i srednje relativne pogreške (%) za topljivost sojinog ulja u CO_2 pri različitim procesnim uvjetima ekstrakcije

Matematički model	Parametri modela		T_E (K)	AARD (%)
Gordillo i sur.	a_{47}	-1,55356		
	a_{48}	0,01151		
	a_{49}	-0,00006		
	a_{50}	0,00009		
	a_{51}	0,00134		
	a_{52}	0,00009		
			313	**10,93**
			318	**4,84**
			323	**20,66**
Modificirani Gordillo	a_{68}	13,0678		
	a_{69}	0,00883		
	a_{70}	-0,000009		
	a_{71}	0,000003		
	a_{72}	-0,04213		
			313	**4,56**

[2] S obzirom na postavke programa *MathCad*, na **Slikama 37** i **38** nije bilo moguće zamijeniti decimalne točke sa zarezima

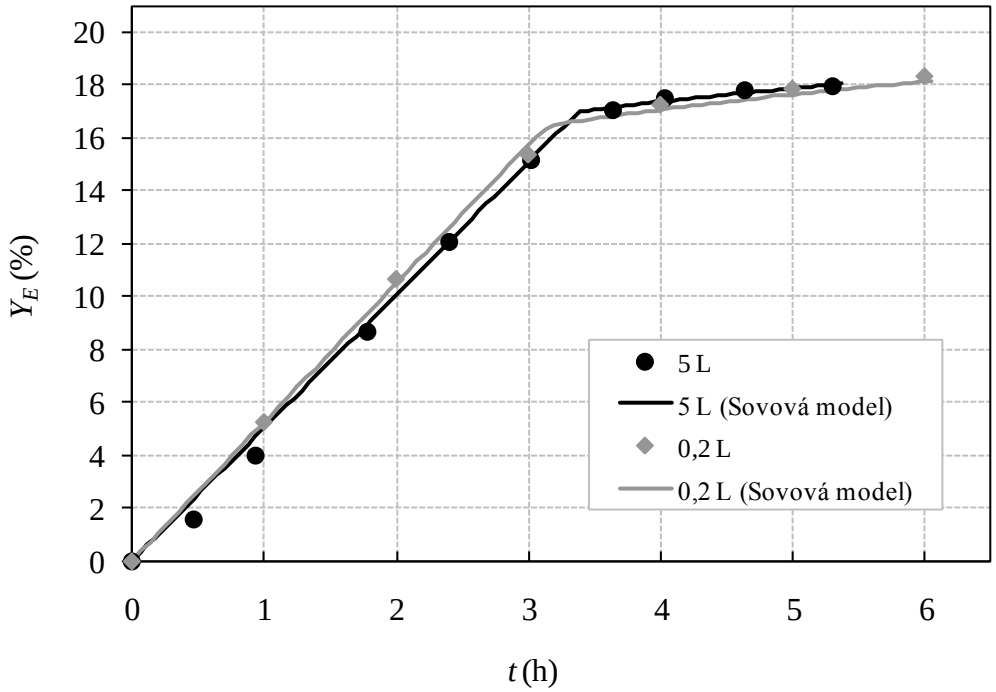
4.5. UTJECAJ VELIČINE (DIMENZIJA) EKSTRAKTORA NA EKSTRAKCIJU ULJA IZ ZRNA SOJE SUPERKRITIČNIM CO_2

Eksperimentalni podaci su uspoređeni s odgovarajućim vrijednostima procijenjenim pomoću odabranih modela te je na osnovi određenog statističkog kriterija (AARD) utvrđeno da je, općenito gledajući, Sovová model najprikladniji za modeliranje i simulaciju superkritične ekstrakcije. Stoga je taj model odabran kod prijenosa rezultata iz laboratorijskog u poluindustrijsko mjerilo (tzv. „*scale-up*“) za ekstrakciju ulja iz zrna soje superkritičnim CO_2.

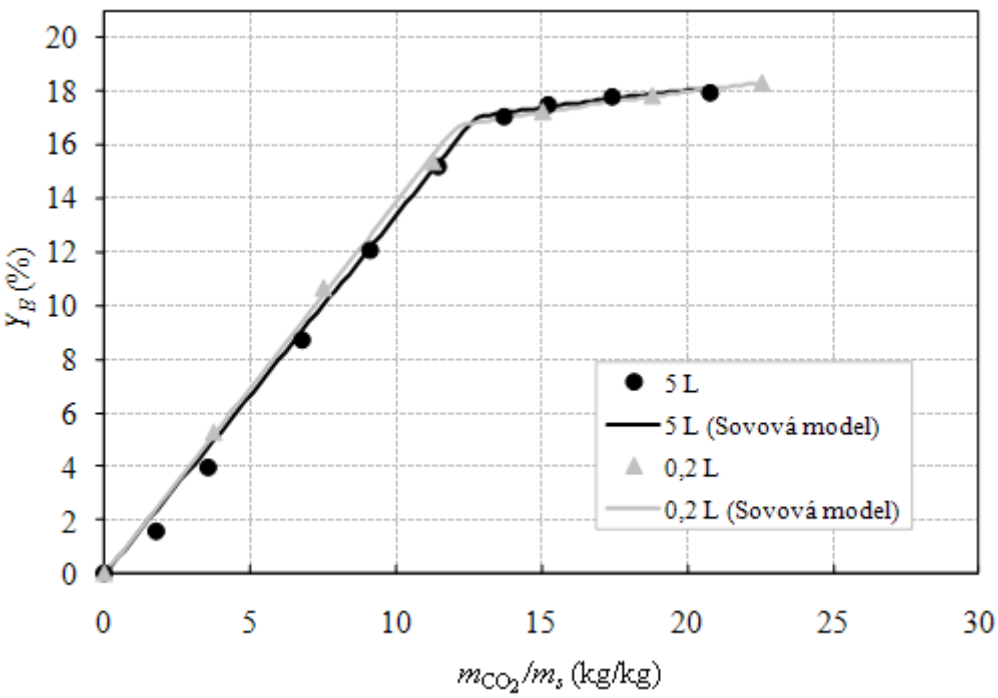
Tablica 29 Izračunani parametri Sovová modela i srednje relativne pogreške AARD (%) za ekstrakciju ulja iz zrna soje na laboratorijskom uređaju i poluindustrijskom postrojenju

Ekstraktor*	m_s (kg)	$\dot{m}_f$ (kg/h)	k_f (m/s)	τ (s)	Q (-)	S (-)	q (kg/kg)	k_s (m/s)	AARD (%)
0,2 L	0,130	0,436	$3{,}61\cdot10^{-6}$	13756	57,50	0,874	0,752	$2{,}92\cdot10^{-9}$	1,854
5 L	1,914	6,413	$1{,}38\cdot10^{-5}$	14366	220,8	0,865	0,787	$2{,}77\cdot10^{-9}$	8,259

**Uvjeti ekstrakcije: p_E=400 bar, T_E=40 °C, d_0= 0,383 mm*



Slika 39 Utjecaj veličine ekstraktora na ekstraktibilnost ulja iz zrna soje pomoću superkritičnog CO_2 pri tlaku 400 bar, temperaturi 40 °C za veličinu čestica 0,383 mm (simboli - eksperimentalni podaci, linije - aproksimacijske krivulje prema Sovová modelu)



Slika 40 Prinos ulja iz zrna soje u ovisnosti o specifičnoj potrošnji CO_2 za različite veličine (dimenzije) ekstraktora pri tlaku ekstrakcije 400 bar, temperaturi 40 °C za veličinu čestica 0,383 mm

(simboli - eksperimentalni podaci, linije - aproksimacijske krivulje prema Sovová modelu)

4.6. EKSTRAKCIJA SOJINOG ULJA S POVRŠINE KVARCNOG PIJESKA SUPERKRITIČNIM CO_2

Tablica 30 Koeficijent viskoznosti, koeficijent difuzije, gustoća CO_2 te *Schmidt*-ov broj

η (Pa·s)	$1{,}07 \cdot 10^{-4}$
D_{12} (m^2/s)	$5{,}45 \cdot 10^{-9}$
ρ_f (kg/m^3)	957,2
Sc (-)	20,59

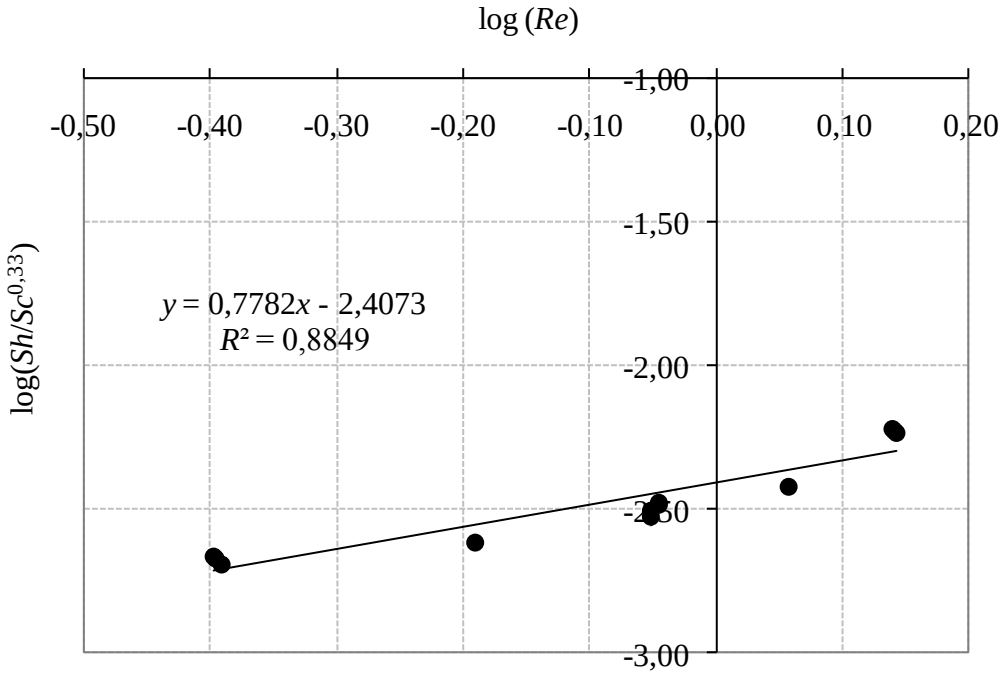
Tablica 31 Izračunane vrijednosti *Reynolds*-ovog broja i minimalnog vremena ekstrakcije za ekstrakciju sojinog ulja s površine kvarcnog pijeska superkritičnim CO_2[3]

Broj eksperimenta	u_s (m/s)	*Re* (-)	τ (s)
1	0,00035	0,8995	4885
2	0,00035	0,8865	4959
3	0,00035	0,8869	4965
4	0,00045	1,1419	3867
5	0,00054	1,3851	3216
6	0,00025	0,6444	6877
7	0,00016	0,4008	11056
8	0,00035	0,9013	6815
9	0,00016	0,4019	15532
10	0,00054	1,3883	4554
11	0,00054	1,3796	4486
12	0,00016	0,4056	15179

Tablica 32 Parametar modela *Q* te izračunani vanjski koeficijent prijenosa tvari k_f i *Sherwood*-ov broj dobiveni pod različitim uvjetima superkritične ekstrakcije

Broj eksperimenta	*Q* (-)	k_f (m/s)	*Sh* (-)
1	0,822	$1{,}70\cdot10^{-7}$	0,0089
2	0,791	$1{,}61\cdot10^{-7}$	0,0085
3	0,758	$1{,}55\cdot10^{-7}$	0,0081
4	0,747	$1{,}96\cdot10^{-7}$	0,0103
5	0,961	$3{,}05\cdot10^{-7}$	0,0160
6	0,853	$1{,}26\cdot10^{-7}$	0,0066
7	1,211	$1{,}11\cdot10^{-7}$	0,0058
8	1,167	$1{,}73\cdot10^{-7}$	0,0091
9	1,684	$1{,}11\cdot10^{-7}$	0,0058
10	1,324	$3{,}00\cdot10^{-7}$	0,0159
11	1,363	$3{,}09\cdot10^{-7}$	0,0162
12	1,584	$1{,}05\cdot10^{-7}$	0,0055

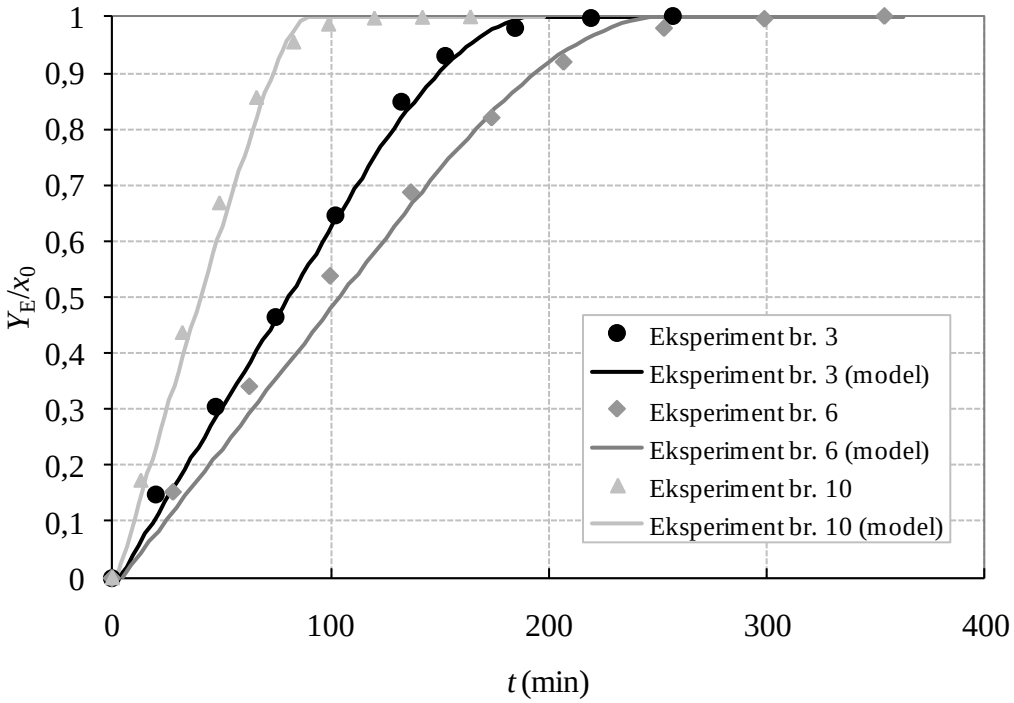
[3] Uvjeti ekstrakcije su opisani u **Tablici 6** u eksperimentalnom dijelu rada



Slika 41 Određivanje nove *Sherwood*-ove korelacije

Prema dobivenim podacima o vanjskom koeficijentu prijenosa tvari, konstruirana je nova *Sherwood*-ova korelacija nanošenjem izračunanih vrijednosti za log(*Re*) na *x*-os i vrijednosti log($Sh/Sc^{0,33}$) na *y*-os u koordinatni sustav te su primjenom linearne regresije određene vrijednosti konstante i eksponenta na *Re* broj iz nagiba krivulje (**Slika 41**). Nova *Sherwood*-ova korelacija ima sljedeći oblik:

$$Sh = 0{,}0039Re^{0,78}Sc^{0,33} \tag{3.21}$$



Slika 42 Eksperimentalne i modelom dobivene krivulje ekstrakcije za odabrane eksperimente

Tablica 33 Izračunane vrijednosti *Sherwood*-ovog broja i vanjskog koeficijenta prijenosa tvari za ekstrakciju ulja iz zrna soje superkritičnim CO_2[4]

Broj eksperimenta	u (m/s)	Re (-)	Sh^* (-)	k_f (m/s)
1	0,00054	1,3794	0,0136	$2{,}61\cdot10^{-7}$
2	0,00035	0,8889	0,0097	$1{,}85\cdot10^{-7}$
3	0,00044	1,1087	0,0115	$2{,}20\cdot10^{-7}$
4	0,00035	0,8841	0,0096	$1{,}85\cdot10^{-7}$
5	0,00025	0,6398	0,0075	$1{,}44\cdot10^{-7}$
6	0,00035	0,8879	0,0096	$1{,}85\cdot10^{-7}$
7	0,00016	0,3969	0,0051	$9{,}89\cdot10^{-8}$

**Vrijednosti Sh broja određene su korištenjem nove Sherwood-ove korelacije*

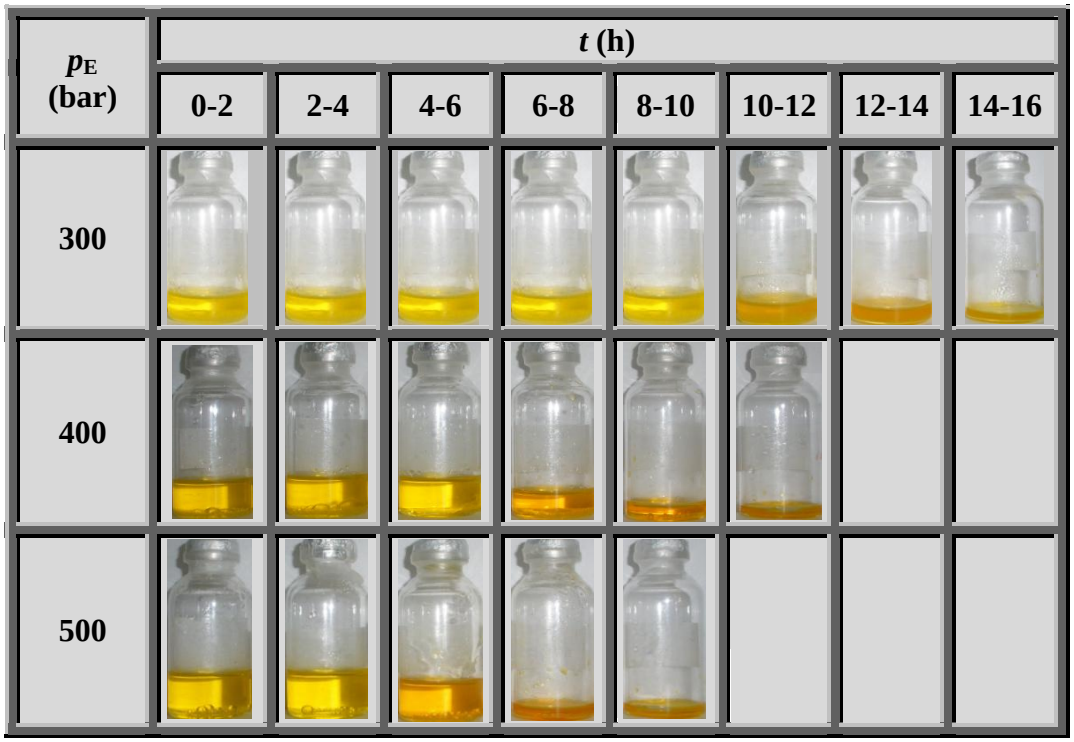
4.7. UTJECAJ RAZLIČITIH PROCESNIH UVJETA SUPERKRITIČNE EKSTRAKCIJE NA SASTAV POJEDINAČNIH KOMPONENTI U DOBIVENIM EKSTRAKTIMA

U ovom djelu prikazani su rezultati ispitivanja:

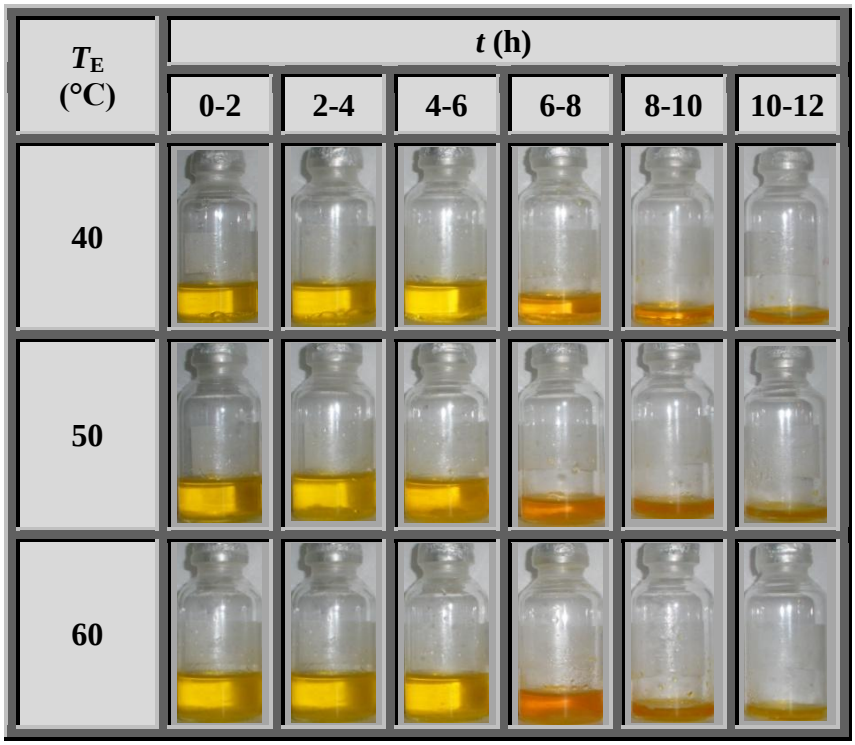
- utjecaja različitih procesnih uvjeta superkritične ekstrakcije na sastav masnih kiselina u dobivenim ekstraktima;
- utjecaja različitih procesnih uvjeta superkritične ekstrakcije na sastav triacilglicerola u dobivenim ekstraktima;
- utjecaja različitih procesnih uvjeta superkritične ekstrakcije na sastav tokoferola u dobivenim ekstraktima;
- sastava masnih kiselina, triacilglicerola i tokoferola u ekstraktima ulja dobivenim u *Soxhlet* aparaturi korištenjem *n*-heksana kao otapala.

Sastav masnih kiselina, pojedinačnih triacilglicerola te tokoferola određen je u frakcijama ekstrakata skupljenim u određenim vremenskim intervalima ekstrakcije: (0-2), (2-4), (4-6), (6-8), (8-10), (10-12), (12-14), (14-16) h, ovisno o zadanim procesnim uvjetima u laboratorijskom uređaju za superkritičnu ekstrakciju. Rezultati su prikazani kao aritmetičke sredine dobivenih eksperimentalnih podataka. Statistička značajnost utjecaja procesnih uvjeta ekstrakcije na ekstraktibilnost pojedinačnih komponenti u dobivenim frakcijama/ekstraktima procijenjena je analizom varijance (ANOVA) uz primjenu Duncanovog *post-hoc* testa.

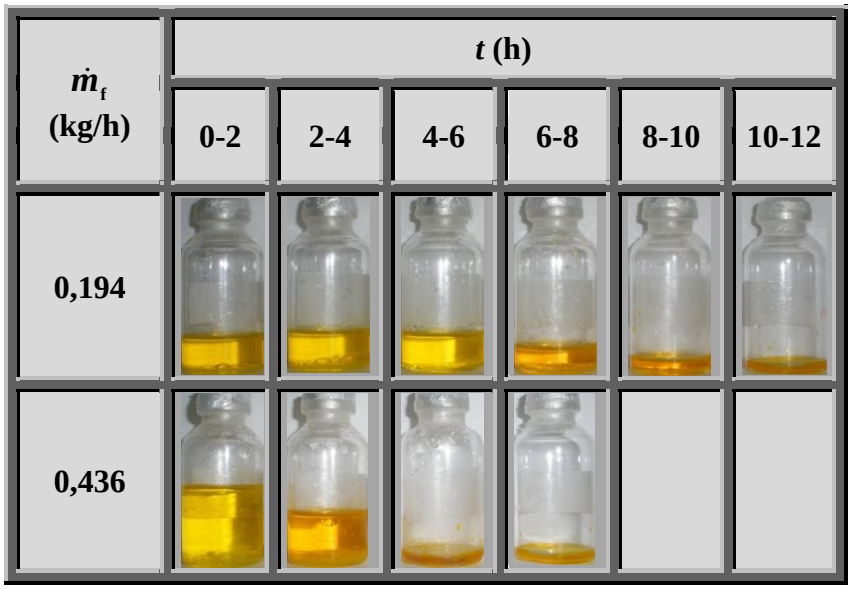
[4] Uvjeti ekstrakcije su dani u **Tablici 5** u eksperimentalnom dijelu rada



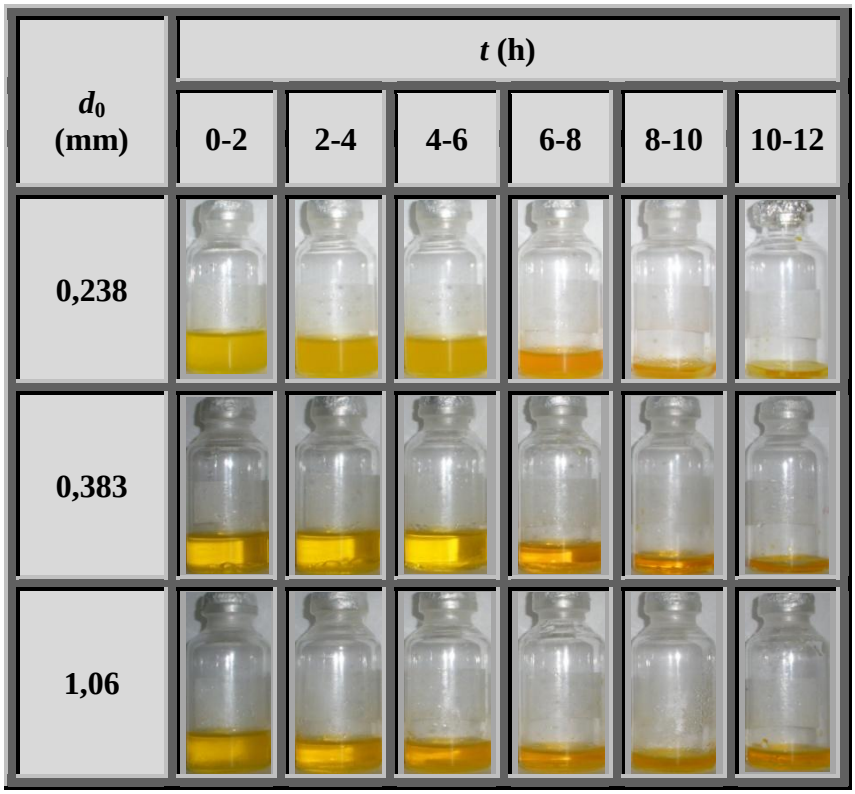
Slika 43 Fotografije ekstrakata zrna soje dobivenih u različitim vremenskim intervalima tijekom ekstrakcije superkritičnim CO_2 pri različitim tlakovima (uvjeti ekstrakcije: T_E = 40 °C, $\dot{m}_f$ = 0,194 kg/h, d_0 = 0,383 mm



Slika 44 Fotografije ekstrakata zrna soje dobivenih u različitim vremenskim intervalima tijekom ekstrakcije superkritičnim CO_2 pri različitim temperaturama (uvjeti ekstrakcije: p_E = 400 bar, $\dot{m}_f$ = 0,194 kg/h, d_0 = 0,383 mm)



Slika 45 Fotografije ekstrakata zrna soje dobivenih u različitim vremenskim intervalima tijekom ekstrakcije superkritičnim CO_2 pri različitim protocima CO_2 (uvjeti ekstrakcije: p_E = 400 bar, T_E = 40 °C, d_0 = 0,383 mm)



Slika 46 Fotografije ekstrakata zrna soje dobivenih u različitim vremenskim intervalima tijekom ekstrakcije superkritičnim CO_2 pri različitim veličinama čestica (uvjeti ekstrakcije: p_E = 400 bar, T_E = 40 °C, $\dot{m}_f$ = 0,194 kg/h)

4.7.1. Utjecaj uvjeta ekstrakcije na sastav masnih kiselina u dobivenim ekstraktima

Tablica 34 Utjecaj temperature ekstrakcije na sastav i maseni udio masnih kiselina u ekstraktima/frakcijama skupljenim u različitim vremenskim periodima ekstrakcije i u ekstraktu dobivenom primjenom *n*-heksana

SFE* T_E (°C)	***t*** (h)	**C14:0** (%)	**C16:0** (%)	**C18:0** (%)	**C18:1** (%)	**C18:2** (%)	**C18:3** (%)	**C20:0** (%)	**C22:0** (%)	**C22:1** (%)	**C24:0** (%)
40	0-2	0,076^{a}	11,562^{a}	4,141^{a}	21,240^{a}	55,758^{a}	6,314^{a}	0,369^{a}	0,180^{a}	0,297^{a}	0,064^{a}
	2-4	0,071^{a}	11,352^{a}	4,347^{a}	21,631^{a}	55,366^{a}	6,259^{a}	0,422^{b}	0,202^{a}	0,283^{a}	0,071^{a}
	4-6	0,027^{b}	9,018^{b}	6,752^{b}	25,390^{b}	51,346^{b}	5,268^{b}	0,985^{c}	0,541^{b}	0,501^{b}	0,233^{b}
	6-8	0,043^{c}	9,419^{b}	6,800^{b}	24,868^{c}	50,982^{c}	5,209^{b}	1,002^{c}	0,734^{c}	0,592^{c}	0,351^{c}
50	0-2	0,075^{a}	11,672^{a}	4,231^{a}	21,472^{a}	55,359^{a}	6,247^{a}	0,378^{a}	0,185^{a}	0,294^{a}	0,067^{a}
	2-4	0,073^{a}	11,590^{a}	4,243^{a}	21,478^{a}	55,395^{a}	6,297^{a}	0,412^{b}	0,187^{a}	0,299^{a}	0,067^{a}
	4-6	0,042^{c}	10,365^{c}	5,318^{c}	23,282^{d}	53,767^{d}	5,812^{c}	0,610^{d}	0,329^{d}	0,349^{d}	0,124^{d}
	6-8	0,037^{c}	9,521^{b}	6,201^{b}	24,470^{c}	52,141^{e}	5,426^{b}	0,872^{e}	0,565 ^{b}	0,488^{b}	0,290^{e}
60	0-2	0,077^{a}	11,802^{a}	4,337^{a}	21,606^{a}	55,166^{a}	6,100^{a}	0,386^{a}	0,192^{a}	0,266^{e}	0,070^{a}
	2-4	0,076^{a}	11,727^{a}	4,292^{a}	21,472^{a}	55,458^{a}	6,198^{a}	0,375^{a}	0,182^{a}	0,254^{e}	0,066^{a}
	4-6	0,048^{c}	10,539^{c}	4,978^{d}	22,730^{e}	54,527^{f}	6,050^{c}	0,515^{f}	0,275^{e}	0,285^{a}	0,089^{f}
	6-8	0,038^{d}	9,306^{b}	6,178^{b}	23,900^{d}	52,463^{e}	5,785^{c}	0,889^{e}	0,639^{f}	0,508^{b}	0,295^{e}
SOXHLET (n-heksan)		0,060^{e}	11,083^{a}	4,894^{d}	22,334^{e}	54,350^{f}	6,007^{c}	0,535^{f}	0,298^{e}	0,319^{a}	0,120^{d}

**Uvjeti ekstrakcije: p_E=400 bar, $\dot{m}_f$ =0,194 kg/h, d_0= 0,383 mm*

Slova označavaju statistički različite grupe podataka uz $p \leq 0,05$ prema Duncanovom post-hoc testu

Tablica 35 Utjecaj tlaka ekstrakcije na sastav i maseni udio masnih kiselina u ekstraktima/frakcijama skupljenim u različitim vremenskim periodima ekstrakcije

p_E (bar)	***t*** (h)	**C14:0** (%)	**C16:0** (%)	**C18:0** (%)	**C18:1** (%)	**C18:2** (%)	**C18:3** (%)	**C20:0** (%)	**C22:0** (%)	**C22:1** (%)	**C24:0** (%)
300	0-2	0,079^{a}	11,740^{a}	4,108^{a}	21,191^{a}	55,788^{a}	6,236^{a}	0,359^{a}	0,178^{a}	0,256^{a}	0,064^{a}
	2-4	0,078^{a}	11,697^{a}	4,080^{a}	21,181^{a}	55,757^{a}	6,383^{a}	0,354^{a}	0,171^{a}	0,237^{a}	0,062^{a}
	4-6	0,079^{a}	11,722^{a}	4,094^{a}	21,151^{a}	55,788^{a}	6,346^{a}	0,356^{a}	0,170^{a}	0,232^{a}	0,062^{a}
	6-8	0,066^{b}	11,531^{a}	4,115^{a}	21,371^{a}	55,883^{a}	6,269^{a}	0,349^{a}	0,169^{a}	0,195^{b}	0,061^{a}
	8-10	0,039^{c}	10,465^{b}	4,853^{b}	23,003^{b}	54,699^{b}	5,989^{a}	0,469^{b}	0,213^{b}	0,296^{c}	0,075^{b}
	10-12	0,028^{d}	8,995^{c}	6,711^{c}	25,370^{c}	51,460^{c}	5,288^{b}	0,889^{c}	0,552^{c}	0,489^{d}	0,227^{c}
400	0-2	0,076^{a}	11,562^{a}	4,141^{a}	21,240^{a}	55,758^{a}	6,314^{a}	0,369^{a}	0,180^{a}	0,297^{c}	0,064^{a}
	2-4	0,068^{b}	11,352^{a}	4,347^{a}	21,631^{a}	55,366^{a}	6,259^{a}	0,422^{b}	0,202^{b}	0,283^{c}	0,071^{b}
	4-6	0,027^{d}	9,018^{c}	6,752^{c}	25,390^{c}	51,346^{c}	5,268^{b}	0,925^{c}	0,541^{c}	0,501^{d}	0,233^{c}
	6-8	0,043^{c}	9,219^{c}	6,800^{c}	24,868^{d}	50,982^{d}	5,209^{b}	1,002^{c}	0,734^{d}	0,592^{e}	0,351^{d}
500	0-2	0,074^{a}	11,379^{a}	4,035^{a}	21,048^{a}	56,071^{a}	6,494^{a}	0,379^{a}	0,171^{a}	0,291^{c}	0,058^{a}
	2-4	0,067^{b}	11,243^{a}	4,107^{a}	21,351^{a}	55,968^{a}	6,358^{a}	0,388^{a}	0,181^{a}	0,254^{a}	0,063^{a}
	4-6	0,037^{c}	10,255^{b}	6,130^{d}	24,863^{d}	51,703^{c}	5,162^{b}	0,745^{d}	0,437^{e}	0,400^{f}	0,170^{e}

Uvjeti ekstrakcije: T_E*=40 °C,* $\dot{m}_f$ *=0,194 kg/h,* d_0*= 0,383 mm*

Slova označavaju statistički različite grupe podataka uz $p \leq 0{,}05$ *prema Duncanovom post-hoc testu*

Tablica 36 Utjecaj protoka CO_2 na sastav i maseni udio masnih kiselina u ekstraktima/frakcijama skupljenim u različitim vremenskim periodima ekstrakcije

$\dot{m}_f$ (kg/h)	***t*** (h)	**C14:0** (%)	**C16:0** (%)	**C18:0** (%)	**C18:1** (%)	**C18:2** (%)	**C18:3** (%)	**C20:0** (%)	**C22:0** (%)	**C22:1** (%)	**C24:0** (%)
0,194	0-2	0,076^{a}	11,562^{a}	4,141^{a}	21,240^{a}	55,758^{a}	6,314^{a}	0,369^{a}	0,180^{a}	0,297^{a}	0,064^{a}
	2-4	0,071^{a}	11,352^{a}	4,347^{a}	21,631^{a}	55,366^{a}	6,259^{a}	0,422^{b}	0,202^{a}	0,283^{a}	0,071^{a}
	4-6	0,027^{b}	9,018^{b}	6,752^{b}	25,390^{b}	51,346^{b}	5,268^{b}	0,985^{c}	0,541^{b}	0,501^{b}	0,233^{b}
	6-8	0,043^{c}	9,419^{b}	6,800^{b}	24,868^{c}	50,982^{c}	5,209^{b}	1,002^{c}	0,734^{c}	0,592^{c}	0,351^{c}
0,436	0-2	0,059^{d}	11,002^{a}	4,907^{a}	22,848^{d}	54,078^{a}	5,812^{c}	0,539^{d}	0,309^{d}	0,315^{a}	0,131^{d}
	2-4	0,072^{a}	11,468^{a}	4,132^{a}	21,346^{a}	55,739^{a}	6,346^{a}	0,384^{a}	0,179^{a}	0,272^{a}	0,061^{a}
	6-8	0,039^{c}	10,170^{c}	5,881^{c}	24,309^{c}	52,382^{b}	5,425^{b,c}	0,726^{e}	0,486^{b}	0,383^{d}	0,199^{b}

Uvjeti ekstrakcije: p_E=400 bar, T_E=40 °C, d_0= 0,383 mm

Slova označavaju statistički različite grupe podataka uz $p \leq 0,05$ prema Duncanovom post-hoc testu

Tablica 37 Utjecaj veličine čestica na sastav i maseni udio masnih kiselina u ekstraktima/frakcijama skupljenim u različitim vremenskim periodima ekstrakcije

d_0 (mm)	***t*** (h)	**C14:0** (%)	**C16:0** (%)	**C18:0** (%)	**C18:1** (%)	**C18:2** (%)	**C18:3** (%)	**C20:0** (%)	**C22:0** (%)	**C22:1** (%)	**C24:0** (%)
0,238	0-2	0,078^{a}	11,638^{a}	4,136^{a}	21,220^{a}	55,650^{a}	6,358^{a}	0,391^{a}	0,179^{a}	0,285^{a}	0,065^{a}
	2-4	0,075^{a}	11,444^{a}	4,124^{a}	21,250^{a}	55,792^{a}	6,413^{a}	0,390^{a}	0,181^{a}	0,267^{a}	0,065^{a}
	4-6	0,048^{b}	10,946^{b}	4,844^{b}	22,760^{b}	54,379^{b}	5,901^{b}	0,474^{b}	0,248^{b}	0,305^{a}	0,093^{b}
	6-8	0,021^{c}	9,078^{c}	7,055^{c}	25,933^{c}	50,436^{c}	4,985^{c}	0,977^{c}	0,700^{c}	0,507^{b}	0,308^{c}
0,383	0-2	0,076^{a}	11,562^{a}	4,141^{a}	21,240^{a}	55,758^{a}	6,314^{a}	0,369^{a}	0,180^{a}	0,297^{a}	0,064^{a}
	2-4	0,071^{a}	11,352^{a}	4,347^{a}	21,631^{a}	55,366^{a}	6,259^{a}	0,422^{d}	0,202^{a}	0,283^{a}	0,071^{a}
	4-6	0,027^{c}	9,018^{c}	6,752^{d}	25,390^{c,d}	51,346^{d}	5,268^{c}	0,985^{c}	0,541^{d}	0,501^{b}	0,233^{d}
	6-8	0,043^{b}	9,419^{c}	6,800^{d}	24,868^{d}	50,982^{c}	5,209^{c}	1,002^{c}	0,734^{c}	0,592^{c}	0,351^{c}
1,06	0-2	0,071^{a}	11,476^{a}	4,249^{a}	21,495^{a}	55,509^{a}	6,251^{a}	0,405^{a}	0,192^{a}	0,286^{a}	0,066^{a}
	2-4	0,059^{d}	10,955^{b}	4,793^{b}	22,333^{b}	54,570^{b}	6,038^{b}	0,517^{e}	0,298^{b}	0,331^{a,d}	0,107^{b,e}
	4-6	0,050^{b}	10,704^{d}	5,150^{e}	23,102^{e}	53,902^{b,e}	5,737^{b}	0,571^{e,f}	0,320^{b,e}	0,338^{d}	0,125^{e}
	6-8	0,049^{b}	10,582^{d}	5,377^{e}	23,598^{e}	53,280^{e}	5,545^{b,c}	0,636^{f}	0,397^{e}	0,364^{d}	0,172^{e}

Uvjeti ekstrakcije: p_E*=400 bar,* T_E*=40 °C,* $\dot{m}_f$ *=0,194 kg/h*

Slova označavaju statistički različite grupe podataka uz $p \leq 0{,}05$ *prema Duncanovom post-hoc testu*

4.7.2. Utjecaj uvjeta ekstrakcije na sastav triacilglicerola u dobivenim ekstraktima

Tablica 38 Utjecaj temperature ekstrakcije na sastav i maseni udio triacilglicerola u ekstraktima/frakcijama skupljenim u različitim vremenskim periodima ekstrakcije

SFE* T_E (°C)	***t*** (h)	LnLnLn (%)	LnLnL (%)	LnLnO (%)	LnLL (%)	LnLnP (%)	LLL (%)	LnLO (%)	LLO (%)	LLP (%)	LOO (%)	LOP (%)	PLnP (%)	OOO (%)	LOS (%)	OOP (%)	OOS (%)	SOP (%)
40	0-2	0,45	1,56	0,17	7,25	0,14	22,99	1,98	16,04	15,39	7,22	12,07	2,31	1,98	5,46	2,02	1,06	1,06
	2-4	0,38	1,56	0,16	7,32	0,12	22,65	1,89	16,35	15,27	7,65	12,38	2,28	2,11	5,87	2,08	1,09	0,86
	4-6	0,32	1,35	0,17	6,91	0,19	22,72	1,75	16,50	14,64	7,85	12,24	2,09	2,09	6,34	2,09	1,53	1,01
	6-8	n.d.	1,01	0,08	5,52	0,10	19,95	1,2	17,07	12,43	9,15	13,96	1,04	3,26	7,88	2,38	2,74	1,45
	8-10	n.d.	1,15	0,08	5,70	0,16	20,02	1,35	16,44	12,81	8,81	13,61	1,12	3,49	7,54	2,38	2,99	1,63
50	0-2	n.d.	1,49	0,15	7,04	0,26	22,94	1,91	16,19	15,53	7,35	12,30	2,33	1,91	5,92	2,06	1,39	0,92
	2-4	n.d.	1,49	0,15	7,19	0,19	23,13	1,94	16,17	15,61	7,35	12,32	2,31	2,02	5,77	2,05	1,21	0,90
	4-6	0,44	1,44	0,17	6,41	0,19	21,28	1,68	16,63	13,56	8,16	13,11	1,44	2,61	6,75	2,28	1,84	1,18
	6-8	0,32	1,25	0,14	5,84	0,13	20,14	1,42	16,81	12,23	8,79	13,24	1,19	3,02	7,80	2,36	2,73	1,5
	8-10	0,46	1,48	0,20	6,90	0,21	21,74	1,86	16,24	14,19	7,74	12,30	2,05	2,46	6,23	2,18	1,78	1,13
60	0-2	0,61	1,32	0,23	6,81	0,21	22,17	2,14	16,07	15,50	7,25	12,32	2,42	2,19	5,73	2,20	1,36	0,93
	2-4	0,61	1,35	0,24	6,78	0,22	22,26	2,17	15,96	15,44	7,25	12,34	2,45	2,18	5,73	2,22	1,27	0,91
	4-6	0,51	1,32	0,25	6,89	0,20	22,37	2,01	16,02	15,25	7,31	12,21	2,42	2,34	6,11	2,17	1,45	0,94
	6-8	0,39	1,36	0,21	6,75	0,15	22,37	1,82	16,15	14,18	7,98	12,79	1,90	2,43	6,46	2,21	1,9	0,60
	8-10	0,36	1,42	0,25	6,50	0,18	21,44	1,61	16,26	13,67	7,68	12,88	1,25	2,82	7,03	2,26	2,43	1,31

Uvjeti ekstrakcije: p_E*=400 bar,* $\dot{m}_f$ *=0,194 kg/h,* d_0*= 0,383 mm*

Tablica 39 Utjecaj tlaka ekstrakcije na sastav i maseni udio triacilglicerola u ekstraktima/frakcijama skupljenim u različitim periodima ekstrakcije

p_E (bar)	t (h)	LnLnLn (%)	LnLnL (%)	LnLnO (%)	LnLL (%)	LnLnP (%)	LLL (%)	LnLO (%)	LLO (%)	LLP (%)	LOO (%)	LOP (%)	PLnP (%)	OOO (%)	LOS (%)	OOP (%)	OOS (%)	SOP (%)
300	0-2	0,53	1,73	0,33	7,05	0,19	22,97	2,14	15,22	16,22	6,49	12,51	2,54	1,77	5,57	2,38	1,07	0,97
	2-4	0,53	1,72	0,39	7,15	0,20	22,92	1,99	14,94	16,48	6,35	12,56	2,51	1,69	5,51	2,30	1,22	0,93
	4-6	0,51	1,75	0,41	7,12	0,28	22,98	1,96	14,88	16,61	6,29	12,57	2,51	1,61	5,52	2,31	1,11	0,94
	6-8	0,47	1,70	0,38	7,11	0,38	23,20	1,98	15,07	16,01	6,37	12,71	2,49	1,70	5,57	2,40	1,17	0,96
	8-10	0,34	1,47	0,22	6,37	0,27	22,37	1,58	16,17	14,63	7,19	13,92	1,22	2,02	6,47	2,49	1,52	1,18
	10-12	0,38	1,22	0,25	5,49	0,16	19,95	1,16	16,36	12,67	8,19	14,75	0,83	2,54	8,43	2,67	2,43	1,65
	12-14	0,53	1,18	0,38	5,18	0,15	18,99	1,25	15,54	12,54	8,01	14,44	0,99	2,59	8,72	2,70	3,16	2,02
	14-16	0,25	1,44	0,93	4,58	0,28	18,48	0,74	15,19	12,74	7,91	15,11	0,54	2,42	9,31	2,66	4,14	1,94
400	0-2	0,45	1,56	0,17	7,25	0,14	22,99	1,98	16,04	15,39	7,22	12,07	2,31	1,98	5,46	2,02	1,06	1,06
	2-4	0,38	1,56	0,16	7,32	0,12	22,65	1,89	16,35	15,27	7,65	12,38	2,28	2,11	5,87	2,08	1,09	0,86
	4-6	0,32	1,35	0,17	6,91	0,19	22,72	1,75	16,50	14,64	7,85	12,24	2,10	2,09	6,34	2,09	1,53	1,01
	6-8	n.d.	1,01	0,08	5,52	0,10	19,95	1,20	17,07	12,43	9,15	13,96	1,04	3,26	7,88	2,38	2,74	1,45
	8-10	n.d.	1,15	0,08	5,70	0,16	20,02	1,35	16,44	12,81	8,81	13,61	1,12	3,49	7,54	2,38	2,99	1,63
500	0-2	0,39	1,65	0,14	7,57	0,19	23,62	2,00	16,33	15,43	7,28	11,94	2,27	1,94	5,44	1,95	0,91	0,53
	2-4	0,31	1,56	0,10	7,49	0,10	23,46	1,90	16,05	15,25	7,24	11,82	2,15	2,02	5,46	2,00	1,47	1,23
	4-6	0,15	1,03	0,09	5,37	0,16	19,55	1,32	16,89	12,92	9,08	14,16	1,26	2,94	8,16	2,48	2,49	1,48
	6-8	0,41	1,34	0,16	5,28	0,15	18,68	1,37	15,39	12,61	8,47	13,70	1,22	3,25	8,70	2,55	3,59	1,74

Uvjeti ekstrakcije: T_E*=40 °C,* $\dot{m}_f$ *=0,194 kg/h,* d_0*= 0,383 mm*

Tablica 40 Utjecaj protoka CO_2 na sastav i maseni udio triacilglicerola u ekstraktima/frakcijama skupljenim u različitim vremenskim periodima ekstrakcije i u ekstraktu dobivenom primjenom *n*-heksana

$\dot{m}_f$ (kg/h)	***t*** (h)	LnLnLn (%)	LnLnL (%)	LnLnO (%)	LnLL (%)	LnLnP (%)	LLL (%)	LnLO (%)	LLO (%)	LLP (%)	LOO (%)	LOP (%)	PLnP (%)	OOO (%)	LOS (%)	OOP (%)	OOS (%)	SOP (%)
0,194	0-2	0,45	1,56	0,17	7,25	0,14	22,99	1,98	16,04	15,39	7,22	12,07	2,31	1,98	5,46	2,02	1,06	1,06
	2-4	0,38	1,56	0,16	7,32	0,12	22,65	1,89	16,35	15,27	7,65	12,38	2,28	2,11	5,87	2,08	1,09	0,86
	4-6	0,32	1,35	0,17	6,91	0,19	22,72	1,75	16,50	14,64	7,85	12,24	2,10	2,09	6,34	2,09	1,53	1,01
	6-8	n.d.	1,01	0,08	5,52	0,10	19,95	1,20	17,07	12,43	9,15	13,96	1,04	3,26	7,88	2,38	2,74	1,45
	8-10	n.d.	1,15	0,08	5,70	0,16	20,02	1,35	16,44	12,81	8,81	13,61	1,12	3,49	7,54	2,38	2,99	1,63
0,436	0-2	0,36	1,75	0,17	7,19	0,15	23,51	1,54	14,90	16,74	6,26	12,94	2,35	1,96	5,69	2,13	1,26	0,96
	2-4	0,39	1,36	0,11	5,83	0,11	21,44	0,84	16,15	13,58	7,61	14,99	0,61	2,06	8,15	2,11	2,60	1,37
	4-6	0,71	1,41	0,64	5,93	0,20	20,42	1,80	15,31	14,30	7,27	13,35	2,32	2,30	6,97	2,49	2,10	1,40
SOXHLET		0,33	1,675	0,13	6,6	0,21	22,26	1,78	16,27	14,67	7,71	12,52	2,12	2,28	6,29	2,22	1,61	1,05

Uvjeti superkritične ekstrakcije: T_E*=40 °C,* p_E*=400 bar,* d_0*= 0,383 mm*

Tablica 41 Utjecaj veličine čestica na sastav i maseni udio triacilglicerola u ekstraktima/frakcijama skupljenim u različitim vremenskim periodima ekstrakcije

d_0 (mm)	t (h)	LnLnLn (%)	LnLnL (%)	LnLnO (%)	LnLL (%)	LnLnP (%)	LLL (%)	LnLO (%)	LLO (%)	LLP (%)	LOO (%)	LOP (%)	PLnP (%)	OOO (%)	LOS (%)	OOP (%)	OOS (%)	SOP (%)
0,238	0-2	0,71	1,69	0,39	7,11	0,36	23,31	1,63	14,77	16,72	6,19	12,99	2,26	1,54	5,78	2,01	1,27	0,95
	2-4	0,51	2,00	0,17	7,36	0,32	23,28	2,05	14,61	16,82	6,04	12,74	2,36	1,70	5,44	2,10	1,17	0,88
	4-6	0,65	1,36	0,33	6,44	0,20	22,48	1,32	15,46	15,64	6,77	13,40	2,04	1,73	6,66	2,38	1,64	1,15
	6-8	0,55	1,25	0,15	4,87	0,10	19,06	0,95	16,08	12,34	8,26	15,44	0,53	2,34	8,93	2,71	3,59	1,93
	8-10	0,38	1,33	0,21	4,45	0,14	16,34	1,22	15,88	10,86	9,39	15,22	0,87	3,39	10,37	2,48	3,86	2,18
0,383	0-2	0,45	1,56	0,17	7,25	0,14	22,99	1,98	16,04	15,39	7,22	12,07	2,31	1,98	5,46	2,02	1,06	1,06
	2-4	0,38	1,56	0,16	7,32	0,12	22,65	1,89	16,35	15,27	7,65	12,38	2,28	2,11	5,87	2,08	1,09	0,86
	4-6	0,32	1,35	0,17	6,91	0,19	22,72	1,75	16,50	14,64	7,85	12,24	2,10	2,09	6,34	2,09	1,53	1,01
	6-8	n.d.	1,01	0,08	5,52	0,10	19,95	1,20	17,07	12,43	9,15	13,96	1,04	3,26	7,88	2,38	2,74	1,45
	8-10	n.d.	1,15	0,08	5,70	0,16	20,02	1,35	16,44	12,81	8,81	13,61	1,12	3,49	7,54	2,38	2,99	1,63
1,06	0-2	0,53	1,61	0,22	7,16	0,26	22,40	2,14	15,70	15,86	6,77	12,49	2,27	1,96	5,77	2,16	1,20	1,20
	2-4	0,51	1,61	0,19	6,80	0,20	22,51	1,46	15,63	14,95	7,02	14,04	1,61	1,90	6,39	1,99	1,75	1,20
	4-6	0,50	1,62	0,19	6,05	0,31	21,85	1,54	15,65	14,99	7,15	14,23	1,22	2,03	6,92	2,48	1,79	1,07
	6-8	0,43	1,46	0,22	5,96	0,22	21,38	1,34	15,94	14,98	7,38	14,34	1,05	2,05	7,29	2,36	1,97	1,33
	8-10	0,42	1,46	0,34	6,03	0,12	21,43	1,32	15,56	14,92	7,25	14,53	1,03	1,99	7,50	2,35	2,00	1,32

Uvjeti ekstrakcije: p_E*=400 bar,* T_E*=40 °C,* $\dot{m}_f$ *=0,194 kg/h*

4.7.3. Utjecaj uvjeta ekstrakcije na sastav tokoferola u dobivenim ekstraktima

Tablica 42 Utjecaj tlaka ekstrakcije na sastav tokoferola (mg/kg) u ekstraktima/frakcijama skupljenim u različitim vremenskim periodima ekstrakcije

p_E (bar)	***t*** (h)	α-tokoferol (mg/kg)	β-tokoferol (mg/kg)	γ-tokoferol (mg/kg)	δ-tokoferol (mg/kg)	**Ukupno (mg/kg)**
400	0-2	288,50^{a}	19,97^{a}	802,56^{a}	299,52^{a}	**1410,55**
	2-4	215,94^{b}	17,55^{b}	594,82^{b}	237,53^{b}	**1065,84**
	4-6	193,55^{c}	15,70^{b}	581,59^{b}	213,00^{c}	**1003,84**
	6-8	141,43^{d}	10,42^{c}	568,68^{b}	196,51^{d}	**917,03**
	8-10	124,77^{e}	1,55^{d}	556,02^{b}	177,57^{e}	**859,91**
	10-12	83,75^{f}	n.d.^{e}	264,56^{c}	96,64^{f}	**444,95**
500	0-2	122,47^{e,g}	9,84^{c}	700,87^{d}	221,82^{c}	**1054,99**
	2-4	114,32^{g}	n.d^{e}	508,14^{e}	168,38^{e,g}	**790,84**
	4-6	92,54^{f}	n.d.^{e}	441,67^{f}	160,74^{g}	**694.95**
	6-8	85,25^{f}	n.d.^{e}	285,44^{c}	126,92^{h}	**497,61**
	8-10	29,97^{h}	n.d.^{e}	195,91^{g}	61,40^{i}	**287,28**

Uvjeti ekstrakcije: T_E=40 °C, $\dot{m}_f$ =0,194 kg/h, d_0= 0,383 mm

Slova označavaju statistički različite grupe podataka uz $p \leq 0,05$ prema Duncanovom post-hoc testu

Tablica 43 Utjecaj temperature ekstrakcije na sastav tokoferola (mg/kg) u ekstraktima skupljenim u različitim vremenskim periodima ekstrakcije

T_E (°C)	***t*** (h)	α-tokoferol (mg/kg)	β-tokoferol (mg/kg)	γ-tokoferol (mg/kg)	δ-tokoferol (mg/kg)	**Ukupno** (mg/kg)
40	0-2	288,50[a]	19,97[a]	802,56[a]	299,52[a]	**1410,55**
	2-4	215,94[b]	17,55[b]	594,82[b]	237,53[b]	**1065,84**
	4-6	193,55[c]	15,70[b]	581,59[b,c]	213,00[c]	**1003,84**
	6-8	141,43[d]	10,42[c]	568,68[b,c]	196,51[d]	**917,03**
	8-10	124,77[e]	1,55[d]	556,02[c]	177,57[e]	**859,909**
	10-12	83,75[f]	n.d.[e]	264,56[d]	96,64[f]	**444,95**
60	0-2	226,87[g]	n.d.[e]	404,65[e]	37,00[g]	**668,52**
	2-4	166,99[h]	n.d.[e]	377,79[e]	26,62[g]	**571,14**
	4-6	50,32[i]	n.d.[e]	329,52[f]	8,03[h]	**387,87**
	6-8	11,25[j]	n.d.[e]	153,44[g]	6,90[h]	**171,59**
	8-10	n.d.[k]	n.d.[e]	32,74[h]	n.d.[i]	**32,74**
	10-12	n.d.[k]	n.d.[e]	31,74[h]	n.d.[i]	**31,74**

Uvjeti ekstrakcije: p_E*=400 bar,* $\dot{m}_f$ *=0,194 kg/h,* d_0*= 0,383 mm*

Slova označavaju statistički različite grupe podataka uz $p \leq 0{,}05$ *prema Duncanovom post-hoc testu*

Tablica 44 Utjecaj protoka CO_2 na sastav tokoferola (mg/kg) u ekstraktima skupljenim u različitim vremenskim periodima ekstrakcije i sastav tokoferola u ulju dobivenom u Soxhlet aparaturi

SFE* $\dot{m}_f$ (kg/h)	***t*** (h)	*α*-tokoferol (mg/kg)	*β*-tokoferol (mg/kg)	*γ*-tokoferol (mg/kg)	*δ*-tokoferol (mg/kg)	**Ukupno** (mg/kg)
0,194	0-2	288,50[a]	19,97[a]	802,56[a]	299,52[a]	**1410,55**
	2-4	215,94[b]	17,55[b]	594,82[b]	237,53[b]	**1065,84**
	4-6	193,55[c]	15,70[b]	581,59[b,c]	213,00[c]	**1003,84**
	6-8	141,43[d]	10,42[c]	568,68[b,c]	196,51[d]	**917,03**
	8-10	124,77[e]	1,55[d]	556,02[c]	177,57[e]	**859,909**
	10-12	83,75[f]	n.d.[e]	264,56[d]	96,64[f]	**444,95**
0,436	0-2	141,29[d]	n.d.[e]	411,56[e]	139,83[g]	**692,68**
	2-4	84,06[f]	n.d.[e]	351,04[f]	3,40[h]	**438,50**
	4-6	61,92[g]	n.d.[e]	255,06[d]	2,97[h]	**319,94**
SOXHLET (*n*- heksan)		194,73[c]	17,02[b]	722,37[g]	225,27[b,c]	**1159,39**

Uvjeti ekstrakcije: p_E*=400 bar,* T_E*=40 °C,* d_0*= 0,383 mm*

Slova označavaju statistički različite grupe podataka uz $p \leq 0,05$ *prema Duncanovom post-hoc testu*

4.8. SASTAV IZOFLAVONA U SOJINOJ SAČMI

Tablica 45 Udio izoflavona (mg/100 g) u sojinoj sačmi nakon ekstrakcije ulja iz zrna soje superkritičnim CO_2 pri različitim uvjetima tlaka i temperature ekstrakcije

T_E (°C)	p_E (bar)	Daidzein (mg/100g)	Genistein (mg/100g)	**Ukupni izoflavoni** (mg/100g)
40	100	32,14	35,13	67,26
	150	28,34	58,89	87,23
	200	43,19	44,76	87,95
	250	34,61	51,25	85,86
	300	34,78	36,88	71,66
45	100	25,95	46,42	72,37
	150	30,38	48,24	78,61
	200	30,32	51,17	81,49
	250	31,18	48,71	79,89
	300	39,65	45,10	84,75
50	100	40,97	43,53	84,49
	150	42,67	42,32	84,99
	200	33,95	36,40	70,35
	250	46,86	51,54	98,39
	300	42,31	41,16	80,60
NETRETIRANI UZORAK		60,79	52,97	113,76

Uvjeti ekstrakcije: $\dot{m}_f$ *=0,194 kg/h,* d_0*= 0,383 mm*

5. RASPRAVA

5.1. UTJECAJ RAZLIČITIH PROCESNIH UVJETA SUPERKRITIČNE EKSTRAKCIJE NA PRINOS ULJA IZ ZRNA SOJE

Brojni procesni uvjeti, koji mogu djelovati zavisno ili nezavisno, imaju utjecaj na učinkovitost procesa superkritične ekstrakcije. Praktično je nemoguće odrediti i kontrolirati sve parametre procesa, stoga je neophodno odabrati one koji imaju najveći utjecaj na promatrani proces. Pri određivanju utjecaja različitih procesnih uvjeta (tlaka, temperature, protoka otapala, veličine čestica) na ekstrakciju ulja iz zrna soje superkritičnim CO_2, uvijek se mijenjao samo jedan parametar dok su ostali bili konstantni.

Aproksimacija eksperimentalnih podataka u ovom djelu provedena je modelom koji je predložila Sovová te se iz grafičkih prikaza (**Slika 28, Slika 29, Slika 31 i Slika 34**) uočava da primjenjeni model izvrsno aproksimira eksperimentalne podatke što potvrđuje njegovu prikladnost za opisivanje kinetike ekstrakcije ulja iz zrna soje superkritičnim CO_2 pri različitim eksperimentalnim uvjetima. Parametri Sovová modela detaljno su objašnjeni u poglavlju 5.2. Matematičko modeliranje kinetike ekstrakcije ulja iz zrna soje superkritičnim CO_2.

Prema statističkoj značajnosti (ANOVA) utjecaja različitih procesnih uvjeta na ekstrakciju ulja iz zrna soje (**Tablice 13-16**) vidljivo je da tlak ekstrakcije, protok CO_2 i veličina čestica imaju značajan utjecaj na prinos ekstrakta ($p < 0,05$) dok temperatura ekstrakcije nije pokazala statistički značajan utjecaj ($p = 0,07$) na prinos ekstrakta.

Utjecaj tlaka

Slika 28 prikazuje promjenu ukupnog prinosa ekstrakta (Y_E) dobivenog iz usitnjenog zrna soje, srednjeg promjera čestica 0,383 mm, tijekom ekstrakcije superkritičnim CO_2, pri različitim tlakovima. Prikazani eksperimenti provedeni su na laboratorijskom uređaju, volumena ekstraktora 0,2 L (**Slika 24**). Korišteni su tlakovi od 300, 400 i 500 bar, dok je temperatura ekstrakcije bila konstantna i iznosila 40 °C. Maseni protok superkritičnog CO_2 iznosio je 0,194 kg/h.

Općenito, zrno soje sadrži 18-24% ulja, ovisno o sorti i uvjetima uzgoja (Vratarić i Sudarić, 2008). Zbog visokog sadržaja ulja u zrnu soje, nije bilo efikasno primjenjivati niže vrijednosti tlaka od 300 bara, zbog same dugotrajnosti procesa ekstrakcije i izuzetno malih prinosa ekstrakta, što je i dokazano u preliminarnom istraživanju gdje su primjenjene vrijednosti tlaka od 100 do 300 bar (Jokić i sur., 2010).

Pri konstantnom vremenu ekstrakcije, prinos ekstrakta raste sa povećanjem tlaka, zbog veće učinkovitosti otapala na višim tlakovima, što je posljedica povećanja gustoće CO_2, od 912 do 992 kg/m^3, od najmanjeg do najvišeg ispitivanog tlaka. Povećanjem gustoće superkritičnog CO_2 raste njegova moć otapanja, odnosno povećava se topljivost ulja u superkritičnom CO_2. Sojino ulje ima vrlo slabu topljivost pri nižim vrijednostima tlaka od 300 bar (King, 1997; Jokić i sur., 2011a). Dobivene eksperimentalne vrijednosti za topljivost sojinog ulja u superkritičnom CO_2 od 0,00862 do 0,01703 kg/kg (**Slika 36**) dobro se slažu s vrijednostima izračunanim prema modelu **(2.28)** koji su predložili del Valle i Aguilera (1988).

Prinos ekstrakata (ulja) dobiven pri tlaku ekstrakcije 300 bar iznosio je 18,52±0,54% za period ekstrakcije od 16 h. Iako je brzina ekstrakcije ulja pri tlaku 300 bar bila manja u odnosu na primjenjene više tlakove, njezina vrijednost tijekom prvih 12 h bila je uglavnom konstantna. Primjenom tlaka od 400 bara, dobiveno je 17,61±1,12% ulja za 12 h, dok je pri tlaku 500 bar dobiveno 18,05±2,04% ulja za 10 h.

Utjecaj temperature

Utjecaj temperature na prinos ulja iz zrna soje tijekom ekstrakcije superkritičnim CO_2 pri tlaku 400 bar, pri protoku CO_2 od 0,194 kg/h, za čestice srednjeg promjera 0,383 mm, prikazuje **Slika 29**. Ispitivane su temperature 40, 50 i 60 °C.

Prinosi ekstrakata superkritičnim CO_2 nakon 12 h ekstrakcije pri 40, 50 i 60 °C iznosili su redom 17,61±1,12%, 18,51±2,57% i 19,01±3,23%, iz čega je vidljivo da povećanje temperature pri tlaku 400 bara dovodi do povećanja prinosa ulja, ali dobivene razlike u prinosima nisu statistički značajne. Prema literaturnim podacima (Eggers, 1996; Goodrum i sur., 1996; Salgın i sur., 2006) vidljivo je značajno povećanje topljivosti biljnih ulja sa povećanjem temperature pri 400 bar i višim tlakovima što je u skladu sa dobivenim podacima u ovom eksperimentu. Suprotan učinak temperature na prinos ulja vidljiv je na tlakovima ispod 300 bar (**Slika 30**). Pri tlaku 300 bar temperatura ne utječe na prinos ekstrakta. Objašnjenje za ovaj rezultat nalazi se u vrijednosti „*crossover*“ tlaka tj. prijelaznog tlaka za sustav ulje iz zrna soje - superkritični CO_2. Naime, pri konstantnom tlaku ekstrakcije, utjecaj povećanja temperature ovisit će o vrijednosti tlaka. Na tlakovima ispod prijelaznog tlaka, povećanjem temperature, uslijed smanjenja gustoće superkritičnog fluida, smanjivat će se i njegova moć otapanja, odnosno, u ovom slučaju, topljivost ulja u superkritičnom CO_2 će se smanjivati. Suprotno tome, na tlakovima višim od prijelaznog tlaka, povećanje temperature utjecat će na povećanje topljivosti ulja u superkritičnom CO_2, iako se gustoća superkritičnog

fluida smanjuje, zbog većeg utjecaja temperature na porast tlaka pare ulja. Na osnovi dobivenih rezultata, može se zaključiti da je prijelazni tlak za ulje iz zrna soje 300 bar, ili se nalazi u nekom uskom intervalu koji obuhvaća ovu vrijednost što pokazuje i prijašnje istraživanje Kinga (1997).

Utjecaj protoka CO_2

Slika 31 prikazuje utjecaj protoka CO_2 na ekstrakciju ulja iz zrna soje na laboratorijskom uređaju, dok **Slika 32** prikazuje utjecaj protoka CO_2 na poluindustrijskom postrojenju. Vidljivo je da prinos ulja na početku raste s povećanjem protoka CO_2 (period brze ekstrakcije) te je potrebno kraće vrijeme ekstrakcije kako bi se dobili isti prinosi ulja. Trajanje perioda konstantne brzine ekstrakcije na laboratorijskom uređaju smanjeno je sa 6,9 h na 3,2 h s povećanjem masenog protoka CO_2 od 0,194 kg/h do 0,436 kg/h. Ukoliko se prinos ekstrakta prikaže u ovisnosti o specifičnoj potrošnji CO_2 (potrošnja CO_2 po jedinici mase materijala), kao što to prikazuje **Slika 33**, vidljivo je da pri različitim protocima CO_2 od 4,065 do 14,125 kg/h ekstrahirana gotovo ista količina ulja s istom potrošnjom CO_2. Dobiveni eksperimentalni rezultati u ovom radu su u skladu s prijašnjim istraživanjem Özkala (2004) kod superkritične ekstrakcije ulja iz sjemenki marelica pri protocima CO_2 od 1 do 5 g/min.

Općenito, pri svim ispitivanim uvjetima, na početku ekstrakcije postoji linearna ovisnost količine ekstrahiranog ulja iz zrna soje o vremenu ekstrakcije, odnosno o masi superkritičnog CO_2 utrošenog za ekstrakciju (**Slike 28-29, Slike 31-33**). Prvi dio procesa imao bi značaja za eventualnu industrijsku primjenu i bilo bi poželjno da se tijekom navedenog, konstantnog perioda, ekstrahira najveći dio ulja prisutan u materijalu, odnosno da se ekstrakcija završi u što kraćem vremenu. Nakon početnog perioda konstantne brzine prijenosa tvari (ulja iz zrna soje u superkritični CO_2) gdje je konvekcija dominantni mehanizam ekstrakcije, dolazi do usporavanja brzine procesa ekstrakcije, tj. nagib ekstrakcijskih krivulja se smanjuje, počinje razdoblje spore ekstrakcije gdje je difuzija glavni mehanizam prijenosa tvari. Slične rezultate za utjecaj tlaka na ekstraktibilnost ulja iz zrna soje objavili su i drugi autori (Friedrich i List, 1982; Nodar i sur., 2002).

Utjecaj veličine čestica

Utjecaj veličine čestica na prinos ulja iz zrna soje superkritičnim CO_2 ispitan je pri tlaku 400 bar i temperaturi 40 °C, pri protoku CO_2 od 0,194 kg/h (**Slika 34**). Promjena prinosa ekstrakta, Y_E, u vremenu ekstrakcije, t, praćena je za tri različite klase čestica srednjeg

promjera 0,238 mm, 0,383 mm i 1,059 mm. Prosječna veličina čestica svakog uzorka određena je pomoću Rosin-Rammler-Bennet-ovog (RRB) modela **(2.49)** i prikazana je u **Tablici 11**. Prema **Slici 27** vidljivo je da odabrani RRB model dobro aproksimira eksperimentalne podatke što potvrđuje njegovu prikladnost za utvrđivanja raspodjele veličine čestica u usitnjenim uzorcima materijala.

Na samom početku procesa, brzina ekstrakcije ulja iz zrna soje ne ovisi o veličini čestica što odgovara pretpostavkama da na brzinu procesa u prvom dijelu utječu fazna ravnoteža i topljivost ulja u superkritičnom fluidu. To je posebno izraženo za čestice veličine 0,383 mm i 1,059 mm gdje je i nakon prva 3 h količina ekstrahiranog ulja gotovo identična. Osim navedenog, vidljiv je i manji nagib krivulje ekstrakcije kod većih čestica u prvom periodu ekstrakcije u usporedbi sa krivuljom ekstrakcije dobivenom primjenom sitnijih čestica zrna soje, što upućuje na zaključak da CO_2 nije zasićen s ekstrahiranim uljem, što pokazuju i prijašnja istraživanja (Krimiti i sur., 2002; Özkal, 2004; Özkal i sur., 2005b; Han i sur., 2009; Mezzomo i sur., 2009; Döker i sur., 2010).

Najveća količina ulja (19,33±0,34%) ekstrahirana je iz najmanje klase čestica (0,238 mm), a najmanja (13,49±1,38%) iz najveće klase čestica (1,059 mm) budući da smanjenje promjera čestica dovodi do povećanja brzine difuzije, odnosno do smanjenja difuzionog puta što ubrzava proces ekstrakcije. Slične rezultate objavili su Salgin i sur. (2006) gdje je provedena ekstrakcija ulja iz sjemenki suncokreta pri tlaku 400 bar i temperaturi 40 °C sa sličnom raspodjelom veličine čestica od 0,23 mm do 1,09 mm. Osim toga, navedeni autori dokazali su i da nema značajne razlike u prinosu ekstrakta za veličinu čestica 1,09 mm i 2,18 mm.

Veličina čestica i svojstva krutog materijala imaju izravan utjecaj na brzinu prijenosa tvari. Općenito, usitnjavanjem materijala povećava se površina kontakta kruta tvar-CO_2, što pogoduje prijenosu tvari. Međutim, poznato je da vrlo sitne čestice mogu imati sklonost aglomeraciji čime se smanjuje učinkovitost ekstrakcije. U svom radu Nikolovski (2009) je dokazala navedenu tvrdnju i to ekstrakcijom ulja iz usitnjenih sjemenki bundeve (promjer čestica 0,24 mm) na poluindustrijskom ekstraktoru, pri čemu je došlo do pojave kanala u sloju materijala, odnosno dio materijala u sloju je ostao neekstrahiran. Stoga, ukoliko su čestice presitne, unutar ekstrakcijskog sloja formiraju se kanali kroz koje prolazi otapalo, tako da otapalo ne dolazi u kontakt sa materijalom koji se ekstrahira, što posljedično dovodi do smanjenja učinkovitosti i prinosa ekstrakta. To je posebno česta pojava kod procesa superkritične ekstrakcije u industrijskom mjerilu. Prema literaturnim podacima (Reverchon i De Marco, 2006) veličina čestica trebala bi se kretati u intervalu od 0,25 mm do 2 mm.

5.2. MATEMATIČKO MODELIRANJE KINETIKE EKSTRAKCIJE ULJA IZ ZRNA SOJE SUPERKRITIČNIM CO_2

Prema rezultatima dosadašnjih ispitivanja kinetike ekstrakcije uljarica superkritičnim CO_2, pri visokim sadržajima ulja u sjemenkama, proces prijenosa tvari je stacionaran, dok se pri niskim sadržajima ulja u sjemenkama, brzina ekstrakcije smanjuje, odnosno proces postaje nestacionaran. Vrijeme trajanja stacionarnog dijela procesa se smanjuje sa povećanjem tlaka ekstrakcije od 300 do 500 bar.

Jedan od najvažnijih čimbenika koji utječe na matematičko modeliranje je dobra procjena polaznog sadržaja ulja u materijalu. U ovom radu, za potrebe modeliranja je kao polazni sadržaj ulja u zrnu soje uzeta vrijednost maksimalnog prinosa ekstrakta koji je dobiven ekstrakcijom usitnjenog materijala organskim otapalom (*n*-heksanom) (**Tablica 12**). Za vrijednosti gustoće i koeficijenta dinamičke viskoznosti superkritične faze uzete su odgovarajuće vrijednosti za CO_2. Gustoća CO_2 određena je pomoću Bender-ove jednadžbe stanja **(2.1)**, a koeficijent dinamičke viskoznosti potreban za računanje *Reynolds*-ovog i *Schmidt*-ovog broja određen je prema izrazu **(2.13)** kojeg su predložili Vesović i sur. (1986). Za proračun molekularnog koeficijenta difuzije ulja u superkritičnom CO_2 korišten je izraz **(2.14)** koji su predložili Eaton i Akgerman (1997). Vrijednosti vanjskog koeficijenta prijenosa tvari (u fazi superkritičnog CO_2) procjenjene su na osnovi vrijednosti *Sherwood*-ovog broja (*Sh*) prema izrazu **(2.45)**.

Kinetika ekstrakcije ulja iz zrna soje superkritičnim CO_2 praćena je pri različitim procesnim uvjetima, u laboratorijskom ekstraktoru, danim u **Tablici 17**. Vrijednosti *Reynolds*-ovog broja (*Re*) u svim provedenim eksperimentima kretale su se od 0,078 do 0,249, a vrijednosti *Schmidt*-ovog broja (*Sc*) od 17,43 do 22,12. Izračunane vrijednosti za koeficijent dinamičke viskoznosti kretale su se od $1{,}07 \cdot 10^{-4}$ do $9{,}69 \cdot 10^{-5}$ Pa·s. Nadalje, povećanje tlaka ekstrakcije kao i smanjenje temperature pokazali su neznatno smanjenje u vrijednostima koeficijenta difuzije D_{12} (**Tablica 18**).

Za opisivanje kinetike superkritične ekstrakcije u ovom radu ispitano je pet modela (Kandiah i Spiro, Brunner, Tan i Liou, Martinez i sur., Sovová) prema izrazima **(2.56, 2.59, 2.84, 2.101, 2.136-2.138)** danim u teorijskom dijelu rada. Programskim paketima *Mathcad* 14 i *Solver* dodatkom unutar Microsoft Excel 2007, određeni su parametri ispitanih modela u cilju najboljeg slaganja modela sa ekperimentalnim podacima (**Tablice 19-26**). Uspješnost aproksimacije primijenjenih matematičkih modela analizirana je na osnovi srednje relativne pogreške (AARD, %) za koju se smatra da je prihvatljiva do 5%, dok iznad 10% označava

loše slaganje eksperimentalno određenih i modelom predviđenih vrijednosti podataka. Iz **Tablice 19** vidljivo je da su vrijednosti parametara Kandiah i Spiro modela, baziranog na postojanju kemijske reakcije, k_1 i k_2 identične te da su vrijednosti za frakcije ekstrahirane otopljene tvari fr_1 i fr_2, procjenjene kao točka infleksije eksperimentalnih ekstrakcijskih krivulja, vrlo slične. Stoga se može zaključiti da je modele bazirane na kemijskoj reakciji moguće primjenjivati samo u slučajevima kada je kemijska reakcija tijekom ekstrakcijskog procesa vrlo spora i samim time kontrolirajući čimbenik procesa, dok su brzine desorpcije, otapanja i difuzije ekstrahiranih komponenata prevelike da bi usporavale proces. To nije slučaj kod ekstrakcije ulja iz sjemenki uljarica, koja se ne sintetiziraju u prirodnom matriksu tijekom ekstrakcije, već kao takva postoje u njemu i nisu kemijski vezana za njega. **Tablica 20** prikazuje rezultate modeliranja superkritične ekstrakcije pomoću jednostavnog modela koji je predložio Brunner (1984). Ovaj model pretpostavlja da se proces ekstrakcije odvija u jednom stupnju gdje je difuzija kontrolirana samo pomoću unutrašnjeg prijenosa tvari. AARD vrijednosti se kreću od 5,434% do 16,792% za sve ispitivane eksperimentalne uvjete ekstrakcije dane u **Tablici 17**. Rezultati modeliranja superkritične ekstrakcije modelom desorpcije kojeg su predložili Tan i Liou (1989) prikazani su u **Tablici 21**. Vidljivo je povećanje koeficijenta desorpcije k_d s povećanjem tlaka i temperature ekstrakcije. Slične rezultate objavili su Campos i sur (2005) kod superkritične ekstrakcije oleoresina iz nevena. Rezultati modeliranja ekstrakcije ulja iz zrna soje superkritičnim CO_2 modelom koji su predložili Martinez i sur. (2003) prikazani su u **Tablici 22**. Kao rezultat modeliranja dobiveni su parametri modela B_2 i t_m. Najbolje slaganje eksperimentalnih i modelom predviđenih vrijednosti prinosa ulja dobiveno je pri sljedećim procesnim uvjetima: tlaku 400 bar, temperaturi 40 °C, protoku CO_2 0,194 kg/h te veličini čestica 1,059 mm. Nadalje, vidljivo je da su dobivene vrijednosti parametra modela t_m negativne, što znači da nagib krivulja ekstrakcije opada tijekom vremena te da je najveći prinos ekstrakta na samom početku ekstrakcije (Elisa Sousa i sur., 2005). Fizikalno značenje podesiva parametra B_2 još uvijek nije potpuno definirano, ali iz rezultata u **Tablici 22** uočeno je da se vrijednost parametra B_2 povećavala s povećanjem tlaka pri izotermnim uvjetima, što ukazuje na to da je u sustavu s višim tlakom ravnoteža brže uspostavljena. Nadalje, vrijednost parametra B_2 raste i s povećanjem temperature, što znači da je pri konstantnom tlaku 400 bar na višim temperaturama ekstrakcije brže uspostavljena ravnoteža. Prema AARD vrijednostima za sve eksperimentalne uvjete ekstrakcije, model desorpcije pokazuje lošije slaganje eksperimentalno određenih i modelom izračunanih prinosa ulja u usporedbi s logističkim modelom, što se objašnjava činjenicom da su u logističkom modelu dva podesiva parametra

(B_2 i t_m) koji podrazumijevaju i mehanizme konvekcije i difuzije za razliku od modela desorpcije gdje je samo jedan podesivi parametar (k_d). Prema rezultatima za sve primjenjene modele (**Tablice 19 – 22**) vidljivo je da se povećanjem protoka CO_2 smanjuje srednja relativna pogreška (AARD) između eksperimentalno izmjerenih i modelom izračunanih vrijednosti prinosa ulja. Ova činjenica se objašnjava smanjenjem vanjskog otpora prijenosu tvari s povećenjam protoka otapala, dok otpor unutrašnjem prijenosu tvari ostaje konstantan.

Model koji je predložila Sovová

Najbolje slaganje eksperimentalnih i modelom predviđenih podataka pokazao je model klipnog toka koji je razvila Sovová (1994). Rezultati modeliranja superkritične ekstrakcije usitnjenog zrna soje za osam eksperimentalnih uvjeta danih u **Tablici 17**, modelom koji je predložila Sovová, prikazani su u **Tablicama 23-26**. Kao rezultat modeliranja dobiveni su koeficijenti prijenosa tvari u krutoj (k_s) i u fluidnoj fazi (k_f). Prema izračunanim niskim AARD vrijednostima, za sve eksperimentalne uvjete ekstrakcije, može se uočiti da primijenjeni model dobro aproksimira eksperimentalne podatke. Pri svim primjenjenim procesnim uvjetima, oblik krivulja ekstrakcije (**Slika 28, Slika 29, Slika 31 i Slika 34**) upućuje na to da se proces ekstrakcije može podijeliti u tri perioda. Prvi period je konstantni period ekstrakcije (razdoblje brze ekstrakcije) gdje je konvekcija dominantni mehanizam ekstrakcije. Količina ekstrahiranog ulja uvjetovana je topljivošću ulja u superkritičnom CO_2. Drugi period je prijelazni period ekstrakcije (pad brzine ekstrakcije) – kombinacija konvekcije i difuzije. Treći period ekstrakcije je period difuzije (razdoblje spore ekstrakcije) – difuzija je glavni mehanizam prijenosa tvari (Sovová, 1994; Esquível i sur., 1999; Ferreira i Meireles, 2002). Sovová model definira sva tri perioda ekstrakcije jednadžbama **(2.136-2.138)** što objašnjava njegovu uspješnost u aproksimaciji eksperimentalnih podataka. Vrijednosti vanjskog koeficijenta prijenosa tvari kretale su se u intervalu od $2{,}17\cdot10^{-6}$ do $3{,}61\cdot10^{-6}$ m/s, dok su se vrijednosti unutrašnjeg koeficijenta prijenosa tvari kretale u intervalu od $1{,}60\cdot10^{-9}$ do $3{,}65\cdot10^{-9}$ m/s. Rezultati pokazuju da su dobivene vrijednosti unutrašnjeg koeficijenta prijenosa tvari niže od vrijednosti vanjskog koeficijenta prijenosa tvari pri svim eksperimentalnim uvjetima budući da je otopljenoj tvari koja se nalazi u unutrašnjosti čestica potrebno duže vrijeme za prelazak iz unutrašnjosti čestice u otapalo nego što je to slučaj sa česticama koje se nalaze na površini usitnjenog materijala (Weinhold i sur., 2008).

Povećanje tlaka ekstrakcije pokazuje smanjenje vrijednosti vanjskog koeficijenta prijenosa tvari (**Tablica 23**) zbog smanjenja difuzivnosti ulja u superkritičnom CO_2, dok k_f raste s povećanjem protoka CO_2 (**Tablica 25**) i povećanjem temperature (**Tablica 24**) zbog smanjenja otpora prijenosu tvari odnosno zbog povećanja difuzivnosti ulja u superkritičnom CO_2 (Özkal, 2004; Salgin i sur., 2006). Povećanje tlaka ekstrakcije sa 300 na 500 bar uzrokuje smanjenje minimalnog vremena ekstrakcije, τ, dva i pol puta. Özkal (2004) je dokazao da povećanje tlaka sa 300 na 600 bar tijekom superkritične ekstrakcije ulja iz sjemenki marelice uzrokuje smanjenje τ za 2,8 puta.

Analiza unutrašnjeg koeficijenta prijenosa tvari pokazuje smanjenje vrijednosti k_s sa povećanjem promjera čestica usitnjenog zrna soje zbog smanjenja specifične površine uzorka te smanjenja dužine difuzionog puta (**Tablica 26**). Prijašnja istraživanja (Özkal i sur., 2005c; Han i sur., 2009; Mezzomo i sur., 2009) potvrđuju tu tvrdnju. Nadalje, k_s vrijednost raste sa povećanjem protoka otapala zbog smanjenja vanjskog sloja debljine čestica (**Tablica 25**). Povećanje tlaka ekstrakcije pokazuje smanjenje vrijednosti k_s (**Tablica 23**).

Na osnovi vrijednosti srednjeg relativnog odstupanja izračunanih od izmjerenih vrijednosti (AARD) može se zaključiti da je od svih ispitivanih modela najbolje slaganje sa eksperimentalnim rezultatima dao model koji je predložila Sovová. Vrijednosti za AARD pri svim ispitivanim eksperimentalnim uvjetima ekstrakcije kretale su se od 0,62% do 2,99% što ukazuje na izvrsno slaganje eksperimentalnih vrijednosti s vrijednostima izračunanim pomoću navedenog modela.

Topljivost sojinog ulja u superkritičnom CO_2

Topljivost sojinog ulja u superkritičnom CO_2 procjenjena je iz nagiba početnog (linearnog) dijela krivulja ekstrakcije (odnos između prinosa ulja i vremena ekstrakcije). **Slika 35** prikazuje topljivost sojinog ulja u superkritičnom CO_2 u ovisnosti od gustoće CO_2. Simbolima su prikazane eksperimentalno utvrđene topljivosti sojinog ulja, dok su punim linijama prikazane izoterme topljivosti ulja izračunane primjenom empirijskih modela **(2.26, 2.27, 2.32, 2.33)** koje su predložili Chrastil (1982), del Valle i Aguilera (1988), Adachi i Lu (1983), te Sparks i sur. (2008). Vrijednosti dobivenih parametara navedenih modela kao i njihove AARD vrijednosti za sve primjenjene eksperimentalne uvjete dane su u **Tablici 27**. Topljivost i gustoća izražene su u g/L, a temperatura u K. Vidljivo je da je vrijednost parametara a_{34} u Chrastil-ovoj jednadžbi **(2.26)** i vrijednost parametra a_{37} u del Valle i Aguilera jednadžbi **(2.27)** identična. Najveće vrijednosti AARD (10,81% - 50,75%) imao je del Valle i Aguilera

model **(2.27)** dok je najbolje slaganje eksperimentalnih i modelom predviđenih podataka pokazao model koji su predložili Sparks i sur. **(2.33)**. Za predviđanje topljivosti sojinog ulja u superkritičnom CO_2 primjenjen je i model Gordilla i sur. (1999) **(2.30)** **(Slika 37)** koji za razliku od primjenjenih modela u **Tablici 27** koji zahtjevaju podatak o gustoći CO_2, topljivost prikazuje kao funkciju temperature i tlaka što je puno praktičnije jer nema potrebe za računanjem podataka o gustoći CO_2. Parametri navedenog modela kao i AARD vrijednosti su dane u **Tablici 28** gdje je vidljivo najbolje slaganje eksperimentalnih i modelom predviđenih podataka primjenom temperature ekstrakcije 45 °C. Budući da je iz **Tablice 28** vidljivo da temperatura ima mali utjecaj na topljivost (član jednadžbe $a_{52} \cdot T^2$ u modelu **2.30**), predložen je modificirani model **(3.20)** koji je korišten za procjenu topljivosti ulja pri višim tlakovima i temperaturama ekstrakcije (**Slika 38**), a parametri modificiranog modela za sve ispitivane tlakove pri konstantnoj temperaturi 40 °C dani su u **Tablici 28**. Vidljivo je dobro slaganje eksperimentalnih i modelom izračunanih vrijednosti topljivosti ulja u superkritičnom CO_2.

5.3. UTJECAJ VELIČINE (DIMENZIJA) EKSTRAKTORA NA EKSTRAKCIJU ULJA IZ ZRNA SOJE SUPERKRITIČNIM CO_2

Implementacija određenog ekstrakcijskog procesa u industrijsko mjerilo zahtijeva preliminarna laboratorijska istraživanja kako bi se utvrdila izvedivost procesa. Takva istraživanja obuhvaćaju pronalaženje optimalnih uvjeta ekstrakcije radi postizanja visoke učinkovitosti uz prihvatljive investicijske i pogonske troškove. Što se tiče primjene superkritične ekstrakcije ulja iz sjemenki uljarica, ova istraživanja su još uvijek nedovoljno istražena te postoji prostor za takvu vrstu istraživanja.

Prijenos rezultata istraživanja iz laboratorijskog u poluindustrijsko mjerilo tzv. „*scale-up*“, u ovom radu, proveden je na temelju geometrijske sličnosti ekstraktora i mehanizma prijenosa tvari u procesu ekstrakcije prema izrazima **(3.8)** i **(3.9)**. Kako bi se utvrdilo kako veličina (dimenzije) ekstraktora utječu na navedeni proces, usitnjeno zrno soje istog promjera čestica ekstrahirano je na laboratorijskom i poluindustrijskom postrojenju za superkritičnu ekstrakciju. U **Tablici 29** prikazani su uvjeti pri kojima su provedeni eksperimenti superkritične ekstrakcije usitnjenog zrna soje, srednjeg promjera čestica 0,383 mm pri tlaku 400 bar i temperaturi 40 °C, u ekstraktoru volumena 0,2 L pri protoku CO_2 0,436 kg/h te u ekstraktoru volumena 5 L pri protoku CO_2 6,413 kg/h izračunanom prema izrazu **(3.9)**. Također, **Tablica 29** daje rezultate za vrijednost vanjskog (k_f) i unutrašnjeg koeficijenta (k_s) prijenosa tvari, za parametre Sovová modela kao i za izračunane AARD vrijednosti. Vanjski

koeficijent prijenosa tvari k_f raste s povećanjem dimenzija ekstraktora, kao i bezdimenzionalni parametar modela Q. Vrijednosti bezdimenzionalnog parametra modela (S), minimalnog vremena ekstrakcije (τ), topljive frakcije na površini čestica (q) kao i unutrašnjeg koeficijenta prijenosa tvari (k_s) ne ovise o veličini ekstraktora. Slične rezultate pokazao je i Nagy (2010) koji je ispitao kako veličina ekstraktora (od poluindustrijskog do industrijskog mjerila) utječe na parametre Sovová modela. Značajno niža vrijednost parametra modela q je dobivena primjenom ekstraktora volumena 80 L u usporedbi s ekstraktorom volumena 5 L. Opadanje vrijednosti lako topljive frakcije s površine čestica može se objasniti sa promjenama strukture sloja punjenja kolone i protoka fluida zbog različite strukture materijala, raspodjele otapala te potencijalnog formiranja kanala u sloju kroz koje prolazi otapalo.

Slike 39 i **40** pokazuju izvrsno poklapanje krivulja ekstrakcije dobivenih na laboratorijskom uređaju i poluindustrijskom postrojenju što upućuje na činjenicu da je moguće predvidjeti prinos ulja iz zrna soje u ovisnosti o vremenu ekstrakcije odnosno o specifičnoj potrošnji CO_2 na temelju geometrijske sličnosti ekstraktora i mehanizma prijenosa tvari u procesu ekstrakcije. Prijašnja istraživanja (Mezzomo i sur., 2009) na ekstrakciji ulja iz sjemenki breskve također pokazuju da je prijenos rezultata iz laboratorijskog u poluindustrijsko mjerilo uspješno proveden upravo na temelju te dvije pretpostavke. Autori su istražili četiri različite tzv. „*scale-up*“ metodologije. Prva pretpostavka temeljila se na konstantnom omjeru mase otapala i mase materijala u ekstraktoru između laboratorijskog i industrijskog mjerila. Druga pretpostavka odnosila se na konstantan omjer protoka CO_2 i mase materijala. U trećoj pretpostavci su oba omjera (navedena u prvoj i drugoj pretpostavci) bili konstanti, a u četvrtoj pretpostavci konstantan je bio *Reynolds*-ov broj između laboratorijskog i industrijskog mjerila. Najbolji rezultati su dobiveni kada je pretpostavljeno da je omjer protoka CO_2 i mase materijala u ekstraktoru konstantan.

Nadalje, uočljivo je dobro slaganje izmjerenih vrijednosti prinosa sojinog ulja s izračunanim vrijednostima prema Sovová modelu (1994) za laboratorijsko (**Slika 39**) i poluindustrijsko (**Slika 40**) mjerilo. Martínez i sur. (2007) dobili su slične rezultate kod superkritične ekstrakcije eteričnog ulja klinčića i vetivera pri čemu se Sovová model pokazao izvrsnim za predviđanje kinetike ekstrakcije.

5.4. EKSTRAKCIJA SOJINOG ULJA S POVRŠINE KVARCNOG PIJESKA SUPERKRITIČNIM CO_2

Superkritična CO_2 ekstrakcija sojinog ulja s površine kvarcnog pijeska provedena je pri različitim protocima fluida i pri različitoj visini sloja punjenja materijala u ekstraktoru (**Tablica 6)**. Budući da je kvarcni pijesak neporozni i inertni materijal pretpostavljeno je da unutrašnja difuzija ne postoji te da se cjelokupni topljivi materijal nalazi na površini čestica. Prema nevedenim pretpostavkama koje su opisane u eksperimentalnom dijelu rada (Poglavlje 3.3.8. Izrada nove *Sherwood*-ove korelacije), Sovová model je pojednostavljen u sljedeće izraze (**3.13** – **3.15**). Svojstva polaznog materijala (gustoća i veličina usitnjenih čestica soje te udio ulja u zrnu soje) kao i sloj punjenja materijala u ekstraktoru, određeni su pomoću jednostavnih metoda (prosijavanje, zračni piknometar, Soxhlet ekstrakcija). Za određivanje potrebnih parametara matematičkih modela korištene su empirijske jednadžbe za određivanje gustoće CO_2 (Ghazouani i sur., 2005), dinamičke viskoznosti (Vesović i sur., 1986), za određivanje raspodijele veličine čestica (Rosin i Rammler, 1933), topljivosti (del Valle i Aguilera, 1988) te koeficijenta difuzije (Eaton i Akgerman, 1997). **Tablica 30** prikazuje izračunane vrijednosti za koeficijent viskoznosti, koeficijent difuzije i gustoće CO_2 tijekom superkritične ekstrakcije sojinog ulja s površine kvarcnog pijeska, a prema izrazu **(2.48)** izračunan je i *Schmidt*-ov broj koji iznosi 20,59. Vrijednosti *Reynolds*-ovog broja za sve eksperimentalne uvjete ekstrakcije određene su prema izrazu **(2.47)** i dane su u **Tablici 31** zajedno sa vrijednostima minimalnog vremena ekstrakcije τ određenim prema izrazu (**2.125**). Vrijednosti *Reynolds*-ovog broja kretale su se u intervalu od 0,4008 do 1,3883, a τ od 3216 do 15532 s ovisno o eksperimentalnim uvjetima ekstrakcije.

Vanjski koeficijent prijenosa tvari na strani fluida (k_f) određen je iz bezdimenzionalnog parametra modela Q prema izrazu (**3.16**). Iz izračunanog vanjskog koeficijenta prijenosa tvari u fluidnoj fazi, *Sherwood*-ov broj (Sh) određen je prema jednadžbi **(2.46)**. Određene vrijednosti vanjskog koeficijenta prijenosa tvari k_f, bezdimenzionalnog parametra modela Q *i Sherwood*-ovog broja prikazane su u **Tablici 32**. Vrijednosti vanjskog koeficijenta prijenosa tvari kretale su se u intervalu od $1{,}05\cdot10^{-7}$ do $3{,}09\cdot10^{-7}$ m/s. Prema vanjskom koeficijentu prijenosa tvari, konstruirana je nova *Sherwood*-ova korelacija (**3.21**) nanošenjem izračunanih vrijednosti za log(Re) na x-os i vrijednosti log($Sh/Sc^{0,33}$) na y-os u koordinatni sustav, te primjenom linearne regresije (**Slika 41).** Prema **Slici 42** vidljivo je izvrsno slaganje eksperimentalno određenih i pojednostavljenim Sovová modelom izračunanih vrijednosti za bezdimenzionalni prinos ulja. U **Tablici 33** prikazane su izračunane vrijednosti *Sherwood*-

ovog broja i vanjskog koeficijenta prijenosa tvari za ekstrakciju ulja iz zrna soje superkritičnim CO_2 čiji su eksperimentalni uvjeti dani u **Tablici 5**. Vrijednosti *Sherwood*-ovog broja određene su korištenjem nove *Sherwood*-ove korelacije (**3.21**), a vanjski koeficijent prijenosa tvari k_f izračunan je iz vrijednosti *Sherwood*-ovog broja na osnovi jednadžbe **(2.46)**. Vidljivo je da su se vrijednosti vanjskog koeficijenta prijenosa tvari kretale u intervalu od $1{,}44 \cdot 10^{-7}$do $2{,}61 \cdot 10^{-7}$ m/s, osim u slučaju gdje je korišten mali protok CO_2 (4,065 kg/h) gdje je vrijednost vanjskog koeficijenta prijenosa tvari iznosila $9{,}89 \cdot 10^{-8}$ m/s.
U dosadašnjem pregledu literature pronađeni su radovi koji se odnose na izradu nove *Sherwood*-ove korelacije tijekom superkritične ekstrakcije (Wakao i Funazkri, 1978; Tan i sur., 1988; Hong i sur. 1990; Catchpole, 1993; Stüber i sur., 1996; King i sur., 1997; Puiggene i sur., 1997; Mongkholkhajornsilp i sur., 2005; Norhuda i Mohd Omar, 2009), ali do sada nema objavljenih znanstvenih radova koji se odnose na *Sherwood*-ovu korelaciju tijekom superkritične ekstrakcije biljnih ulja s površine neporoznih materijala. Stoga je značajan znanstveni doprinos ovog istraživanja upravo u mogućnosti procjene vanjskog koeficijenta prijenosa tvari u slučajevima superkritične ekstrakcije ulja s površine neporoznih materijala, posebice kada je u pitanju prijenos rezultata iz laboratorijskog u industrijsko mjerilo. U skoroj budućnosti planira se napraviti valorizacija dobivene *Sherwood*-ove korelacije na ekstrakciji drugih biljnih ulja superkritičnim CO_2 s površine neporozog materijala.

Najbliža usporedba dobivenih rezultata iz ovog rada napravljena je sa rezultatima dobivenim modeliranjem ekstrakcije sojinog ulja superkritičnim CO_2 koje su objavili Hong i sur. (1990). U modelu koji su predložili Hong i sur. (1990), početni period ekstrakcije, u kome je brzina prijenosa tvari konstantna, kontrolira prijenos tvari kroz sloj superkritičnog fluida formiran oko čestica, odnosno vrijednost vanjskog koeficijenta prijenosa tvari k_f. S druge strane, period u kojem brzina ekstrakcije opada kontroliran je brzinom difuzije ulja unutar krute faze. Prema autorima ovog modela, za svaki period ekstrakcije izvode se zasebni proračuni prijenosa tvari, nezavisno jedan od drugog, a njihovi rezultati se kombiniraju na osnovu uočenih eksperimentalnih podataka. Dobivene vrijednosti vanjskog koeficijenta prijenosa tvari tijekom superkritične ekstrakcije sojinog ulja slične su vrijednostima k_f dobivenim u ovom radu.

5.5. UTJECAJ RAZLIČITIH PROCESNIH UVJETA SUPERKRITIČNE EKSTRAKCIJE NA SASTAV POJEDINAČNIH KOMPONENTI U DOBIVENIM EKSTRAKTIMA

Na **Slikama 43-46** su dane fotografije ekstrakata zrna soje dobivenih u različitim vremenskim intervalima tijekom ekstrakcije superkritičnim CO_2 pri različitim uvjetima tlaka ekstrakcije, temperature ekstrakcije, protoka CO_2 i veličine čestica. Ekstrakti su se vizualno razlikovali po boji, odnosno, boja ulja mijenjala se tijekom ekstrakcije, postajući tamnija u odnosu na svjetložutu boju na početku procesa tj. u ranije skupljenim frakcijama. Tijekom vremena ekstrakcije uočeno je smanjenje količine skupljenih frakcija/ekstrakata te povećanje obojenosti istih.

Utjecaj uvjeta ekstrakcije na sastav masnih kiselina u dobivenim ekstraktima

U frakcijama ekstrakata dobivenim pri različitim procesnim uvjetima ekstrakcije određen je sastav masnih kiselina metodom plinske kromatografije. **Tablica 34** prikazuje utjecaj temperature ekstrakcije na sastav masnih kiselina u frakcijama skupljenim u različitim vremenskim periodima ekstrakcije pri konstantnom tlaku 400 bar. Sastav masnih kiselina u sojinom ulju dobivenom pomoću *n*-heksana u aparaturi po *Soxhlet*-u je također analiziran i prikazan u istoj tablici. Sastav masnih kiselina je glavna karakteristika kvalitete ulja. Kvaliteta ulja se uglavnom ocjenjuje prema udjelu nezasićenih masnih kiselina, uglavnom oleinske i linolne. Rezultati upućuju na to da je ulje dobiveno iz zrna soje superkritičnim CO_2 bogato polinezasićenim masnim kiselinama. Najzastupljenija nezasićena masna kiselina u sojinom ulju je linolna kiselina sa sadržajem većim od 50% u svim analiziranim frakcijama. Oleinska kiselina, koja pripada mononezasićenim masnim kiselinama, druga je po redu nezasićena masna kiselina po zastupljenosti od 21 do 25%. Linolenske kiseline u dobivenom ulju ima od 5 do 6%. Najzastupljenija zasićena masna kiselina je palmitinska kiselina. U svim analiziranim frakcijama nisu bile detektirane masne kiseline s dužinom lanca kraćom od C14 i masne kiseline sa lancem dužim od C24. Prema rezultatima u **Tablici 34** vidljivo je statistički značajna razlika u sastavu masnih kiselina prikupljenim tijekom različitih perioda ekstrakcije (ANOVA, Duncanov *post-hoc* test na $p < 0{,}05$). Veća koncentracija nezasićenih masnih kiselina (linolne i linolenske), kao i zasićene palmitinske kiseline, dobivena je u ranije skupljenim frakcijama, dok su se koncentracije oleinske i stearinske kiseline povećavale od prve prema posljednjoj prikupljenoj frakciji. Koncentracija dugolančanih masnih kiselina (C20 – C24), koje su prisutne u malim količinama, povećavala se od prve prema posljednjoj

frakciji. **Tablica 35** prikazuje sastav masnih kiselina u različitim frakcijama prikupljenim pri tlakovima od 300 do 500 bar pri konstantnoj temperaturi 40 °C. Budući da je proces ekstrakcije pri primjenjenim tlakovima trajao različito, skupljen je i različit broj frakcija. Poznata je činjenica da s povećanjem tlaka, raste i količina ekstrahiranog ulja što je direktno povezano s povećanjem gustoće otapala. Prijašnja istraživanja (Louli i sur., 2004; Wang i sur., 2007; Rubio-Rodríguez i sur., 2008) potvrđuju navedeno. Prema rezultatima u **Tablici 35** vidljivo je statistički značajna razlika u sastavu masnih kiselina prikupljenim tijekom različitih perioda ekstrakcije (ANOVA, Duncanov *post-hoc* test na $p < 0,05$). Sličan trend u sastavu masnih kiselina od prve do zadnje prikupljene frakcije ulja vidljiv je u **Tablici 36** i **Tablici 37**, bez obzira radi li se o promjenama protoka CO_2 ili o različitim veličinama čestica materijala. Veće koncentracije linolne, linolenske i palmitinske kiseline dobivene su u ranije skupljenim frakcijama, dok su koncentracije oleinske i stearinske kiseline veće u kasnije skupljenim frakcijama.

Fattori i sur. (1987) proveli su frakcioniranje lipida iz ekstrakata usitnjene uljane repice dobivenih superkritičnim CO_2 i pokazali da su zadnje frakcije bogatije sa C22 i C24 masnim kiselinama nego ranije skupljene frakcije. Ragunath i sur. (1993) proučavali su frakcioniranje masnih kiselina C6, C12, C16 i C18:1 pomoću superkritičnog CO_2 na temperaturama od 40 do 80 °C i pri konstantnom tlaku 300 bar. Autori su pokazali da topljivost navedenih komponenata raste s povećanjem tlaka, a pri konstantnom tlaku topljivost opada kako broj ugljikovih atoma u lancu masnih kiselina raste. Fatouh i sur. (2007) su dokazali da je ekstrakcija superkritičnim CO_2 korisna metoda za proizvodnju uljne frakcije bizonove masti koje pokazuju značajnu razliku u ispitanim svojstvima ulja. Frakcioniranje je provedeno pri 50 i 70 °C, a ispitani interval tlaka bio je od 109 do 401 bar. Koncentracije kratkolančanih masnih kiselina (C4–C8), srednjelančanih masnih kiselina (C10–C14) i zasićenih masnih kiselina opadaju od prve prema zadnjoj frakciji, dok koncentracije dugolančanih masnih kiselina (C16–C18:3) i nezasićenih masnih kiselina rastu. Hassan i sur. (2000) pokazali su različitost u sastavu masnih kiselina u frakcijama ulja iz sjemenki palme skupljenima pri ekstrakciji 345 bar i 70 °C. Koncentracije C8, C10 i C12 masnih kiselina opadaju s vremenom, dok koncentracije C16, C18:0, C18:1 i C18:2 masnih kiselina rastu s vremenom ekstrakcije. Sastav masne kiseline C14 ostaje nepromijenjen. Zaidul i sur. (2006) su pokazali primjenu superkritične ekstrakcije u frakcioniranju ulja iz palminih sjemenki (koncentracije C8–C14 masnih kiselina opadaju, a koncentracije C16–C18:2 masnih kiselina rastu).

Utjecaj uvjeta ekstrakcije na sastav triacilglicerola u dobivenim ekstraktima

Triacilgliceroli su esteri masnih kiselina i glicerola. Kao trovalentni alkohol glicerol može graditi monoestere, diestere i triestere, koji se nazivaju monoacilgliceroli, diacilgliceroli odnosno triacilgliceroli (Sahena i sur., 2009). Sojino ulje prosječno sadrži 97,9% triacilglicerola, 1,0% diacilglicerola i 1,1% ostalih netriacilglicerolnih komponenti (Jakab i sur., 2002). Razlika u molarnoj masi, kao i razlika u broju nezasićenih molekula masnih kiselina koje tvore sastav triacilglicerola, određuje njihova fizikalna i nutritivna svojstva (Soares i sur., 2007). Identifikacija i kvantifikacija pojedinačnih triacilglicerola u dobivenim ekstraktima provedena je reverzno-faznom tekućinskom kromatografijom visoke djelotvornosti. Uspješno odvajanje triacilglicerola provedeno je u 15 minuta s jednostavnom pripremom uzorka (Sudar i sur., 2003). Kromatogram svakog uzorka pokazao je 17 pojedinačnih TAG pikova. Triacilgliceroli iz sojinog ulja sadrže zasićene masne kiseline: palmitinsku (16:0), stearinsku, (18:0) te nezasićene: oleinsku (18:1), linolnu (18:2) i linolensku kiselinu (18:3). Sojino ulje ekstrahirano pomoću superkritičnog CO_2 ima veći udio linolne i linolenske kiseline i niži udio palmitinske i stearinske kiseline u usporedbi s uljem dobivenim s organskim otapalom (Jokić i sur., 2010). Navedeno je povezano s topljivošću određenih komponenti u superkritičnom CO_2, odnosno s činjenicom da su TAG s većim stupnjem nezasićenosti bolje topljivi u superkritičnom CO_2 nego TAG s manjim stupnjem nezasićenosti (Davarnejad i sur., 2008).

Najzastupljeniji triacilgliceroli u dobivenim uljima iz zrna soje pomoću superkritičnog CO_2 su: LLL, LLO, LLP, LOP (**Tablice 38 – 41**). Utjecaj temperature na sastav triacilglicerola u dobivenim ekstraktima skupljenim u različitim vremenskim periodima prikazan je u **Tablici 38**. Vidljivo je da je najzastupljeniji TAG LLL (19,95-22,37%), zatim LLO (15,96-17,07%), LLP (12,23-15,52%) te LOP (12,07-13,96%). Udio LnLnLn, LnLnL, LnLnO, LnLnP, LnLO, PLnP, OOO, OOP, OOS i SOP je relativno nizak u svim ispitivanim ekstraktima (manje od 4%). Slične rezultate za sastav masnih kiselina objavili su Neff i sur. (1992), Holčapek i sur. (2003), Sudar i sur. (2003), sa specifičnim razlikama zbog upotrebe različitih sorti soje. Udio LnLL u ispitanim uzorcima kretao se je od 5,52 do 7,32%, udio LOO od 7,22 do 9,15%, a udio LOS od 5,46 do 7,88%. Rezultati prikazani u **Tablici 38** potvrda su dobivenih rezultata iz **Tablice 34** koja prikazuje sastav masnih kiselina u dobivenim ekstraktima skupljenim u različitim vremenskim periodima ekstrakcije pri različitim temperaturama ekstrakcije gdje je vidljiva veća koncentracija linolne, linolenske te palmitinske kiseline dobivena u ranije

skupljenim frakcijama, dok su koncentracije oleinske i stearinske kiseline veće u kasnije prikupljenim frakcijama. Sličan trend u sastavu triacilglicerola od prve do zadnje prikupljene frakcije ulja vidljiv je i u **Tablicima 39-41** s time da je sastav najzastupljenijih TAG u **Tablici 39** koja prikazuje utjecaj tlaka ekstrakcije na sastav TAG u prikupljenim frakcijama sljedeći: LLL (18,48-23,62%), LLO (14,88-17,07%), LLP (12,43-16,61%) te LOP (11,82-15,11%). U **Tablici 40** prikazan je utjecaj protoka CO_2 na sastav TAG u dobivenim frakcijama gdje se je udio najzastupljenijih TAG kretao u sljedećem intervalu: LLL (19,95-23,51%), LLO (14,90-17,07%), LLP (12,43-16,67%) te LOP (12,07-14,99%), dok je u **Tablici 41,** koja prikazuje utjecaj veličine čestica na sastav TAG, udio LLL u intervalu od 16,34 do 23,31%, LLO od 14,61 do 17,07%, LLP od 10,86 do 16,82% te LOP od 12,07 do 15,44%.

Utjecaj uvjeta ekstrakcije na sastav tokoferola u dobivenim ekstraktima

Utjecaj tlaka na udio α-, β-, γ- i δ-tokoferola, odnosno ukupnih tokoferola, u frakcijama ekstrakata sakupljanim tijekom različitih vremenskih intervala u procesu superkritične ekstrakcije usitnjenog zrna soje, prikazuje **Tablica 42**. Temperatura ekstrakcije bila je 40 °C, maseni protok CO_2 kroz ekstraktor 0,194 kg/h, a veličina čestica materijala 0,383 mm. Ukupni udio tokoferola u frakcijama ekstrakata je različit i kreće se u intervalu od 287,28 do 1410,55 mg/kg. U svim dobivenim ekstraktima udio γ-tokoferola je značajno veći od udjela α- i δ-tokoferola, dok je udio β-tokoferola nizak ili nije uopće detektiran u dobivenim frakcijama. Pri nižem tlaku veći je udio tokoferola, što je posljedica različitog utjecaja povećanja tlaka na brzinu ekstrakcije ulja i brzinu ekstrakcije tokoferola. Smanjenje udjela tokoferola u ulju pri višim tlakovima nije posljedica manje topljivosti tokoferola na višim tlakovima, nego velikog porasta ukupnog prinosa ekstrahiranog ulja s povećanjem tlaka, odnosno povećanja topljivosti ostalih komponenti ulja. Slične rezultate dobila je Nikolovski (2009) kod ekstrakcije ulja iz usitnjenih sjemenki tikve pri primjenjenim tlakovima 225, 300 i 400 bar pri konstantnoj temperaturi 40 °C. De Lucas i sur. (2002) također su pokazali da je udio ukupnih tokoferola veći pri nižem tlaku ekstrakcije (250 bar) u usporedbi s prinosom tokoferola dobivenim pri tlakovima 350 i 450 bar.

Utjecaj ispitanih temperatura 40 i 60 °C na udio pojedinačnih i ukupnih tokoferola u uljima (**Tablica 43**) značajno je izražen u svim dobivenim frakcijama. Naime, na početku procesa sa povećanjem temperature raste i topljivost tokoferola u superkritičnom CO_2, tako da se to odražava i na porast udjela tokoferola u ekstrahiranom ulju. Udio ukupnih tokoferola u dobivenim frakcijama pri temperaturi ekstrakcije 40 °C opada od 1410,55 mg/kg (prva

frakcija) do 444,95 mg/kg (zadnja frakcija), dok pri temperaturi 60 °C udio ukupnih tokoferola opada od 668,52 do 31,74 mg/kg. Nadalje, u zadnje dvije frakcije skupljene pri temperaturi 60 °C nije detektiran udio *α*- i *δ*-tokoferola, dok udio *β*-tokoferola uopće nije detektiran niti u jednoj frakciji.

Tablica 44 prikazuje promjenu udjela pojedinačnih i ukupnih tokoferola u frakcijama ulja iz zrna soje veličine čestica 0,383 mm, u ovisnosti o različitim protocima CO_2 pri tlaku 400 bar i temperaturi 40 °C. U istoj tablici je dan i sastav tokoferola u ulju dobivenom primjenom *n*-heksana kao otapala. Vidljivo je da protok CO_2 ima statistički značajan utjecaj na udio tokoferola (ANOVA, Duncanov *post-hoc* test, $p < 0,05$). Osim toga, vidljiv je i niži udio tokoferola u sojinom ulju dobivenom pomoću *n*-heksana u odnosu na ulje dobiveno superkritičnim CO_2. Prijašnja istraživanja (Bravi i sur., 2007) dokazuju da je također udio tokoferola niži u uljima dobivenim primjenom organskih otapala u usporedbi s uljima dobivenim superkritičnim CO_2.

5.6. SASTAV IZOFLAVONA U SOJINOJ SAČMI

Nakon ekstrakcije ulja iz zrna soje superkritičnim CO_2 zaostaje sojina sačma koja osim proteina sadrži i značajnu količinu fenolnih spojeva poznatih kao izoflavoni. Budući da izoflavoni pripadaju skupini polarnih komponenti, nemoguće ih je ekstrahirati superkritičnim CO_2 budući da je on nepolarno otapalo, te se njegovom primjenom iz ispitivanog materijala mogu ekstrahirati samo nepolarne komponente. Izoflavoni bi se mogli ekstrahirati dodatkom kootapala u procesu superkritične ekstrakcije što nije bio slučaj u ovom radu, stoga su oni zaostali u sojinoj sačmi. Izoflavoni pripadaju skupini fitoestrogena, spojeva biljnog podrijetla koji pokazuju estrogenu aktivnost. Soja i sojini proizvodi su najbogatiji izvor izoflavona u ljudskoj prehrani. Soja sadrži dva glavna izoflavona: genistin i daidzin te male količine izoflavona glicitina. Izoflavoni su u soji prisutni u obliku glukozida (vezani su za molekule šećera) i slabe su estrogenske aktivnosti (Božanić, 2006). Fermentacijom ili probavom glukozid se oslobađa molekule šećera pa ostaje biološki aktivan aglikon izoflavona. Glukozidi sojinih izoflavona su genistin, daidzin i glicitin, te malonil i acetil glikozidi, a njihovi aglikoni su genistein, daidzein i glicitein (Wang i Murphy, 1994). Dosadašnja istraživanja znanstvenika pokazuju da izoflavoni pomažu u snižavanju razine kolesterola, sprečavaju rak prostate i rak dojke, osteoporozu, kardiovaskularne bolesti te pridonose olakšavanju simptoma menopauze kod žena (Head, 1998; Messina 1999; Venter 1999). Izoflavoni soje čine oko 72% od ukupnih fenola i njihova koncentracija ovisi o vrsti i sortama soje, kao i o području,

uvjetima i godini uzgoja (Wang i Murphy, 1994; Hoeck i sur., 2000; Lee i sur., 2003; Seguin i sur., 2004). Do sada je velik broj znanstvenih radova objavljen na određivanju izoflavona u soji (Carrão-Panizzi i Kitamura, 1995; Tsukamoto i sur., 1995; Hutabarat i sur., 1998; Hoeck i sur., 2000; Lee i sur., 2003; Penalvo i sur., 2004; Seguin i sur., 2004; Kim i sur., 2005; Malenčić i sur., 2007; Devi i sur., 2009; Slavin i sur., 2009; Kumar i sur., 2010; Mujić i sur., 2011), ali je vrlo malo radova koji se odnose na određivanje izoflavona u sojinoj sačmi nakon superkritične ekstrakcije (Rostango i sur., 2002; Zuo i sur., 2008; Nakada i sur., 2009; Kumhom i sur., 2011).

Sadržaj ukupnih izoflavona u sojinoj sačmi nakon ekstrakcije ulja iz zrna soje superkritičnim CO_2, pri različitim uvjetima tlaka i temperature ekstrakcije, u ovom istraživanju kretao se u intervalu od 67,26 do 98,39 mg/100g soje (**Tablica 45**). Radi usporedbe, određen je i sastav i udio izoflavona u usitnjenom uzorku zrna soje prije superkritične ekstrakcije. U netretiranom uzorku soje, ukupni sadržaj izoflavona iznosio je 113,76 mg/100g soje. Sadržaj gliciteina nije prikazan jer je u ispitivanim uzorcima bio ispod granice detekcije. Najveći sadržaj daidzeina (46,86 mg/100g) i genisteina (51,54 mg/100g) dobiven je u sojinoj sačmi nakon superkritične ekstrakcije pri tlaku 250 bar i temperaturi 50 °C. Slične rezultate za sadržaj daidzeina i genisteina u sortama soje uzgojenim na Poljoprivrednom Instituti Osijek objavili su Sudar i sur. (2010) gdje se je sadržaj daidzeina kretao u intervalu od 23,05 do 38,14 mg/100g, a sadržaj genisteina od 22,08 do 45,00 mg/100g soje. Mujić i sur. (2011) objavili su da se je sadržaj izoflavona u različitim kultivarima soje kretao od 80,7 do 213,6 mg/100g soje. Većina autora smatra da su izoflavoni najznačajnije fenolne komponente i da je njihov ukupni sadržaj u intervalu od 126,1 do 409,2 mg/100g soje (Wang i Murphy, 1994; Tsukamoto i sur., 1995; Carrão-Panizzi i Kitamura, 1995). Yamabe i sur. (2007) objavili su da se sadržaj ukupnih izoflavona u pet različitih kultivara soje kretao u intervalu od 221 do 444 mg/100g soje. Nadalje, objavljeno je također da pojedini kultivari soje sadrže i manje od 100 mg ukupnih izoflavona/100g soje (Simonne i sur., 2000).

Iz rezultata prikazanih u **Tablici 45** vidljivo je da nema pravilnosti u sadržaju izoflavona u sojinoj sačmi u odnosu na utjecaj tlaka i temperature ekstrakcije. Isti slučaj vidljiv je i kod istraživanja koje su objavili Rostango i sur. (2002).

6. ZAKLJUČCI

Ispitivanjem utjecaja tlaka ekstrakcije (300-500 bar), temperature ekstrakcije (40-60 °C), masenog protoka CO_2 (0,194 i 0,436 kg/h na laboratorijskom uređaju te 4,065-14,125 kg/h na poluindustrijskom postrojenju), veličine čestica (0,238-1,059 mm) kao i veličine ekstraktora (0,2 L i 5 L) na ekstraktibilnost ulja iz zrna soje mogu se izvesti sljedeći zaključci:

- Dobivene eksperimentalne vrijednosti prinosa ulja iz zrna soje superkritičnim CO_2 kretale su se u rasponu od 13,49 do 19,33% za ispitane procesne uvjete ekstrakcije.
- Prema statističkoj značajnosti (ANOVA) utjecaja različitih procesnih uvjeta na ekstrakciju ulja iz zrna soje vidljivo je da tlak ekstrakcije, protok CO_2 i veličina čestica imaju značajan utjecaj na prinos ekstrakta ($p < 0,05$) dok temperatura ekstrakcije nije pokazala statistički značajan utjecaj ($p = 0,07$) na prinos ekstrakta. Smanjenjem veličine čestica, te povećanjem tlaka i protoka CO_2 povećavao se prinos ekstrakta (ulja). Prinosi rastu zbog toga što se povećanjem tlaka ekstrakcije povećava i gustoća CO_2, odnosno povećava se topljivost sojinog ulja u superkritičnom CO_2. Smanjenje promjera čestica dovodi do smanjenja difuzionog puta što ubrzava proces ekstrakcije. Dodatni učinak na povećanje prinosa ekstrakta, pri smanjenju promjera čestica, ima i povećanje specifične međufazne površine usitnjenog materijala kada su čestice manjeg promjera, čime se omogućuje intenzivan kontakt krute tvari i CO_2 što pogoduje prijenosu tvari.
- Ispitivanje utjecaja tlaka pri različitim temperaturama na prinose ekstrakta pokazalo je da je prijelazni tlak za sustav ulje – superkritični CO_2 300 bar. Pri tlakovima ispod prijelaznog tlaka, povećanjem temperature, uslijed smanjenja gustoće superkritičnog fluida, smanjuje se i njegova moć otapanja, odnosno smanjuje se topljivost ulja u superkritičnom CO_2. Suprotno tome, pri tlakovima višim od prijelaznog tlaka, povećanje temperature utječe na povećanje topljivosti ulja u superkritičnom CO_2, iako se gustoća superkritičnog fluida smanjuje, zbog većeg utjecaja temperature na porast tlaka pare topljive komponente.
- Kada se prinos ekstrakta prikaže u ovisnosti o specifičnoj potrošnji CO_2 (količina utrošenog CO_2 po masi usitnjenog materijala), može se zaključiti da pri istoj vrijednosti specifične potrošnje CO_2 nema značajne razlike u prinosima ulja iz zrna soje.
- Proces ekstrakcije ulja iz zrna soje, pri svim ispitanim procesnim uvjetima, odvijao se u tri perioda. Na početku ekstrakcije postoji linearna ovisnost količine ekstrahiranog ulja iz zrna soje o vremenu ekstrakcije. Nakon početnog perioda konstantne brzine prijenosa ulja iz zrna soje u superkritični CO_2, dolazi do usporavanja brzine procesa

ekstrakcije (prijelazni period ekstrakcije) te potom slijedi razdoblje spore brzine ekstrakcije, gdje je glavni mehanizam prijenosa tvari difuzija.

- Iako su svi ispitivani matematički modeli (Kandiah i Spiro, Brunner, Tan i Liou, Martinez i sur., Sovová) prikladni (prema AARD vrijednostima) za opisivanje kinetike superkritične ekstrakcije, Sovová model je najbolje aproksimirao eksperimentalne podatke u odnosu na ostale modele uz niske AARD vrijednosti (0,62% do 2,99%).
- Prijenos rezultata istraživanja iz laboratorijskog u poluindustrijsko mjerilo (*scale-up*), uspješno je proveden na temelju geometrijske sličnosti ekstraktora i mehanizma prijenosa tvari u procesu ekstrakcije. Sovová model se pokazao prikladnim za modeliranje i simulaciju superkritične ekstrakcije. Vrijednost vanjskog koeficijenta prijenosa tvari k_f povećala se s povećanjem dimenzija ekstraktora, kao i bezdimenzionalni parametar modela Q. Vrijednosti bezdimenzionalnog parametara modela (S), minimalnog vremena ekstrakcije (τ), topljive frakcije na površini čestica (q) kao i unutrašnjeg koeficijenta prijenosa tvari (k_s) ne ovise o veličini ekstraktora.
- Prema vanjskom koeficijentu prijenosa tvari tijekom superkritične ekstrakcije sojinog ulja s površine kvarcnog pijeska konstruirana je nova *Sherwood*-ova korelacija: $Sh = 0{,}0039Re^{0{,}78}Sc^{0{,}33}$. Važnost nove *Sherwood*-ove korelacije je u mogućnosti procjene vanjskog koeficijenta prijenosa tvari u slučajevima superkritične ekstrakcije ulja s površine neporoznih materijala, posebice kada je u pitanju prijenos rezultata iz laboratorijskog u industrijsko mjerilo.
- Analiza varijance (ANOVA) je pokazala da tlak, temperatura, protok CO_2 te veličina čestica nemaju značajan utjecaj na sastav masnih kiselina, dok je vrijeme ekstrakcije imalo značajan utjecaj na promjenu sastava masnih kiselina pri svim ispitivanim procesnim uvjetima. Više koncentracije linolne, linolenske i palmitinske kiseline dobivene su u ranije skupljenim frakcijama, dok su koncentracije oleinske i stearinske kiseline više u kasnije skupljenim frakcijama.
- Analizom tokoferola u svim ispitivanim frakcijama ulja, pokazano je da je ukupni sastav tokoferola u frakcijama ekstrakata različit pri ispitivanim procesnim uvjetima ekstrakcije i kreće se u intervalu od 31,74 do 1410,55 mg ukupnih tokoferola/kg ekstrakta. U svim dobivenim ekstraktima sadržaj γ-tokoferola je značajno veći od sadržaja α-i δ-tokoferola, dok je sadržaj β-tokoferola nizak ili nije uopće detektiran u dobivenim frakcijama.

- Nakon ekstrakcije ulja iz zrna soje superkritičnim CO_2 zaostala je sojina sačma sa značajnim sadržajem izoflavona (67,26 do 98,39 mg ukupnih izoflavona/100 g usitnjenog zrna soje).

Razvoj suvremenih metoda za ekstrahiranje visokovrijednih komponenata iz biljnog materijala i projektiranje komercijalne opreme nisu mogući bez poznavanja mehanizama prijenosa tvari u procesu ekstrakcije i parametara koji kontroliraju brzinu prijenosa tvari. Stoga su rezultati ovog rada doprinjeli boljem poznavanju mehanizama ekstrakcije i dubljem razumijevanju osnovnih fenomena prijenosa tvari u suvremenom separacijskom postupku, kakav je ekstrakcija superkritičnim fluidima. Odabirom relevantnih procesnih uvjeta superkritične ekstrakcije, kao i periodičnim frakcioniranjem, dobiveno je sojino ulje različitih masenih koncentracija masnih kiselina, triacilglicerola i tokoferola.

S obzirom da je matematičkom modeliranju cilj predviđanje složenih procesa, uz ekonomsko-energetsku uštedu, rezultati ovoga rada mogli bi poslužiti kao polazište za implementaciju ekstrakcije ulja iz zrna soje superkritičnim fluidima u industrijsko mjerilo.

7. LITERATURA

Abbas KA, Mohamed A, Abdulamir AS, Abas HA, *A review on supercritical fluid extraction as new analytical method*, American Journal of Biochemistry and Biotechnology **4** (2008), 345–353.

Adachi Y, Lu BCY, *Supercritical fluid extraction with carbon dioxide and ethylene*, Fluid Phase Equilibria **14** (1983), 147-156.

AGILENT aplikacijska nota (GC and GC/MS Applications), http://www.crawfordscientific.com/downloads/pdf_new/Agilent-Catalogue-GC-GCMS-Applications-2011-12.pdf (14.08.2011.)

Allen T, *Particle size measurement*, Chapman and Hall, London, str. 139-140, 1981.

Altunin VV, Sakhabetdinov MA, *Viscosity of liquid and gaseous carbon dioxide at temperatures 220-1300 K and pressure up to 1200 bar*, Teploenergetika **8** (1972), 85-89.

Anitescu G, Deshpande A, Rice PA, Tavlarides LL, *Integrated multistage supercritical technology to produce high quality vegetable oil and biofuels*. Prepared for The new york state energy research and development authority, Syracuse University, US, 2006. http://www.powernaturally.org/publications/final%20report%20edited%20by%20communications.pdf (10.08.2011.)

Artz WE, Kinyanjui T, Cheryan M, *Solubility optimization of oil components in supercritical carbon dioxide*, Journal of Food Lipids **12** (2005), 91–102.

Bartle KD, Clifford AA, Hawthorne SB, Langenfeld JJ, Miller DJ, Robinson RA, *A model for dynamic extraction using a supercritical fluid*, The Journal of Supercritical Fluids **3** (1990), 143-147.

Bennett JG, *Broken coal*, Journal of the Institute of Fuel **15** (1936), 22-29.

Bernardo-Gil G, Oneto C, Antunes P, Rodriguez MF, Empis JM, *Extraction of lipids from cherry seed oil using supercritical carbon dioxide*, European Food Research and Technology **212** (2001), 170–174.

Bernardo-Gil MG, Grenha J, Santos J, Cardoso P, *Supercritical fluid extraction and characterisation of oil from hazelnut*, European Journal of Lipid Science and Technology **104** (2002), 402–409.

Bernardo-Gil MG, Lopes IMG, Casquilho M, Ribeiro MA, Esquıvel MM, Empis J, *Supercritical carbon dioxide extraction of acorn oil*, The Journal of Supercritical Fluids **40** (2007), 344–348.

Bhattacharjee P, Singhal RS, Tiwari SR, *Supercritical carbon dioxide extraction of cottonseed oil*, Journal of Food Engineering **79** (2007), 892–898.

Bird RB, Stewart WE, Lightfoot EN, *Transport Phenomena*, JohnWiley & Sons, NewYork, 2002.

Boutin O, De Nadaï A, Perez AG, Ferrasse JH, Beltran M, Badens E, *Experimental and modelling of supercritical oil extraction from rapeseeds and sunflower seeds*, Chemical Engineering Research and Design **89** (2011), 2477-2484.

Bozan B, Temelli F, *Extraction of poppy seed oil using supercritical CO_2*, Journal of Food Science **68** (2003), 422–426.

Božanić R, *Proizvodnja, svojstva i fermentacija sojinog mlijeka*, Mljekarstvo **56** (2006), 233-254.

Bravi M, Bubbico R, Manna F, Verdone N, *Process optimisation in sunflower oil extraction by supercritical CO_2*, Chemical Engineering Science **57** (2002), 2753–2764.

Bravi M, Spinoglio F, Verdone N, Adami M, Aliboni A, D'Andrea A, De Santis A, Ferri D, *Improving the extraction of α-tocopherol-enriched oil from grape seeds by supercritical CO_2. Optimisation of the extraction conditions*, Journal of Food Engineering **78** (2007), 488–493.

Brunner G, *Mass Transfer from Solid Material in Gas Extraction*, Berichte der Bunsen-Gesellschaft fur Physikalische Chemie **88** (1984), 887-891.

Brunner G, *Supercritical fluids: technology and application to food processing*, Journal of Food Engineering **67** (2005), 21–33.

Campos LMAS, Michielin EMZ, Danielski L, Ferreira SRS, *Experimental data and modeling the supercritical fluid extraction of marigold (Calendula officinalis) oleoresin*, The Journal of Supercritical Fluids **34** (2005), 163–170.

Cao X, Ito Y, *Supercritical fluid extraction of grape seed oil and subsequent separation of free fatty acids by high-speed counter-current chromatography*, Journal of Chromatography A **1021** (2003), 117–124.

Catchpole OJ, *Supercritical Packed Bed Extraction: A Review*, Process Industries Power the Pacific Rim: Sixth Conference of the Asia Pacific Confederation of Chemical Engineering; Twenty-first Australasian Chemical Engineering Conference, Official Proceedings of Combined Conference, Barton, ACT: Institution of Engineers, Australia, str. 233-236, 1993.

Carrão-Panizzi MC, Kitamura K, *Isoflavone content in brazilian soybean cultivars*, Breeding Science **45** (1995), 295-300.

Catchpole OJ, King MB, Bott TR, *A new correlation for predicting diffusion coefficients in typical near-critical solvents*, CHEMPOR'93 – International Chemical Engineering Conference, Porto, Portugal, 1993.

Catchpole OJ, Grey JB, *Near-Critical Extraction of Sage, Celery, and Coriander Seed*, The Journal of Supercritical Fluids **9** (1996), 273-279.

Chimowitz EH, Kelley FD, Munoz FM, *Analysis of retrograde behavior and the cross-over effect in supercritical fluids*, Fluid Phase Equilibria **44** (1988), 23-52.

Chrastil J, *Solubility of solids and liquids in supercritical gases*, Journal of Physical Chemistry **86** (1982), 3016-3021.

Clavier JY, Perrut M, *Scale-up issues for supercritical fluid processing in compliance with GMP*. U P. York i U.B. Kompella (Editori), Supercritical fluid technology for drug product development (str. 627–631). New York: Marcel Dekker, Inc., 2004.

Corsoa MP, Fagundes-Klena MR, Silva EA, Filho LC, Santos JN, Freitas LS, Dariva C, *Extraction of sesame seed (Sesamun indicum L.) oil using compressed propane and supercritical carbon dioxide*, The Journal of Supercritical Fluids **52** (2010), 56–61.

Crank J, *The Mathematics of Diffusion*, Clarendon Press, Oxford, str. 85, 1975.

Cygnarowicz-Provost M, O'Brien DJ, Maxwell RJ, Hampson JW, *Supercritical Fluid Extraction of fungal lipids using mixed solvents: experiment and modeling*, The Journal of Supercritical Fluids **5** (1992), 24-30.

Davarnejad R, Kassim KM, Zainal A, Sata SA, *Phase equilibrium study of triacylglycerols from crude palm oil using CO_2*, World Applied Sciences Journal **5** (2008), 68-75.

de Lucas A, Martinez de la Ossa E, Rincón J, Blanco MA, Gracia I, *Supercritical fluid extraction of tocopherol concentrates from olive tree leaves*, Journal of Supercritical Fluids **22** (2002), 221–228.

del Valle JM, Aguilera JM, *An improved equation for predicting the solubility of vegetable oils in supercritical CO_2*, Industrial and Engineering Chemistry Research, **27** (1988), 1551-1553.

del Valle JM, Rivera O, Mattea M, Ruetsch L, Daghero J, Flores A, *Supercritical CO_2 processing of pretreated rosehip seeds: effect of process scale on oil extraction kinetics*, The Journal of Supercritical Fluids **31** (2004), 159-174.

del Valle JM, de la Fuente JC, *Supercritical CO_2 Extraction of oilseeds: Review of kinetic and equilibrium models*, Critical Reviews in Food science and Nutrition **46** (2006), 131-160.

Devi MKA, Gondi M, Sakthivelu G, Giridhar P, Rajasekaran T, Ravishankar GA, *Functional attributes of soybean seeds and products, with reference to isoflavone content and antioxidant activity*, Food Chemistry **114**, (2009), 771–776.

Diaz MS, Brignole EA, *Modeling and optimization of supercritical fluid processes*, The Journal of Supercritical Fluids **47** (2009), 611–618.

Dong J, Gu B, *Simulation of supercritical CO_2 extraction for peanut oil based on artificial neural networks*, Applied Mechanics and Materials **37-38** (2010), 1172-1175.

Döker O, Salgin U, Yildiz N, Aydogmus M, Çalimli A, *Extraction of sesame seed oil using supercritical CO_2 and mathematical modeling*, Journal of Food Engineering **97** (2010), 360–366.

Eaton AP, Akgerman A, *Infinite-Dilution Diffusion Coefficients in Supercritical Fluids*, Industrial and Engineering Chemistry Research **36** (1997), 923-931.

Eggers R, *Supercritical fluid extraction (SFE) of oilseeds/lipids*. In J.W. King, & G.R. List (Eds.), Supercritical Fluid Technology in Oil and Lipid Chemistry (str. 34). Illinois: AOCS Press., 1996.

Eisenmenger M, Dunford NT, Eller F, Taylor S, Martinez J, *Pilot-Scale Supercritical Carbon Dioxide Extraction and Fractionation of Wheat Germ Oil*, Journal of the American Oil Chemists Society **83** (2006), 1-6.

Elisa Sousa MBD, Martınez J, Chiavone-Filho O, Rosa PTV, Domingos T, Meireles MAA, *Extraction of volatile oil from Croton zehntneri Pax et Hoff with pressurized CO_2: solubility, composition and kinetics*, Journal of Food Engineering **69** (2005), 325–333.

Eller FJ, Moser JK, Kenar JA, Taylor SL, *Extraction and Analysis of Tomato Seed Oil*, Journal of the American Oil Chemists Society **87** (2010), 755–762.

Esquivel MM, Bernardo-Gil MG, King MB, *Mathematical models for supercritical extraction of olive husk oil*, The Journal of Supercritical Fluids **16** (1999), 43-58.

Fatouh AE, Mahran GA, El-Ghandour MA, Singh RK, *Fractionation of buffalo butter oil by supercritical carbon dioxide*, LWT- Food Science and Technology **40** (2007), 1687–1693.

Fattori M, Bulley NR, Meisen A, *Fatty acid and phosphorus content of canola seed extracts obtained with supercritical carbon dioxide*, Journal of Agricultural and Food Chemistry **35** (1987), 739–743.

Ferreira SRS, Meireles MAA, *Modeling the supercritical fluid extraction of black pepper (Piper nigrum L.) essential oil*, Journal of Food Engineering **54** (2002), 263–269.

Fiori L, *Grape seed oil supercritical extraction kinetic and solubility data: Critical approach and modeling*, The Journal of Supercritical Fluids **43** (2007), 43–54.

Friedrich JP, List GR, *Characterization of soybean oil extracted by supercritical carbon dioxide and hexane*, Journal of Agricultural and Food Chemistry **30** (1982), 192–193.

Friedrich JP, Pryde EH, *Supercritical CO_2 extraction of lipid-bearing materials and characterization of the products*, Journal of the American Oil Chemists' Society **61** (1984), 223–228.

Fuller EN, Schettler PD, Giddings JC, *A new method for prediction of binary gas-phase diffusion coefficients*, Industrial and Engineering Chemistry **58** (1966), 18-27.

Gamse T, *Industrial applications and current trends in supercritical fluid technologies*, Hemijska industrija **59** (2005), 207-212.

Gamse T, Supercritical Fluid Extraction of Solid Materials – From Lab Scale to Industrial Application, Socrates Life Long Learning Intensive Course: Supercritical Fluids-Green Solvents in Chemical Engineering (Benadda, B., Bertucco, A., Bourne, R., Busch, M., Cocero, M. J., Erkey, C., Fages, J., Gamse, T., Harröd, M., Kikic, I., de Loos, T., Kleintjens, L., Knez, Ž., Lack, E., Nunes da Ponte, M., Panayiotou, C., Recasens, F., Schaschke, C.J., Simandi, B., Skala, D., Sovova, H., Schlücker, E., Zetzl, C.), Istambul, 2009.

Gaspar F, Lu T, Santos R, Al-Duri B, *Modelling the extraction of essential oils with compressed carbon dioxide*, The Journal of Supercritical Fluids **25** (2003), 247-260.

Gelmez N, Kıncal NS, Yener ME, *Optimization of supercritical carbon dioxide extraction of antioxidants from roasted wheat germ based on yield, total phenolic and tocopherol contents, and antioxidant activities of the extracts*, The Journal of Supercritical Fluids **48** (2009), 217–224.

Ghazouani J, Chouaieb O, Bellagi A, *Evaluation of the parameters of the Bender equation of state for low acentric factor fluids and carbon dioxide*, Thermochimica Acta **432** (2005), 10-19.

Goodrum JW, Kilgo MK, Santtera CR, *Oil seed solubility and extraction modelling*. U J.W. King i G.R. List (Editori), Supercritical Fluid Technology in Oil and Lipid Chemistry (str. 101). Illinois: AOCS Press, 1996.

Gordillo MD, Blanco MA, Molero A, Martinez de la Ossa E, *Solubility of the antibiotic penicillin G in supercritical carbon dioxide*, The Journal of Supercritical Fluids **15** (1999), 183-190.

Goto M, Smith JM, McCoy BJ, *Kinetics and Mass Transfer for Supercritical Fluid Extraction of Wood*, Industrial and Engineering Chemistry Research **29** (1990), 282-289.

Goto M, Sato M, Hirose T, *Extraction of Peppermint Oil by Supercritical Carbon Dioxide*, Journal of Chemical Engineering of Japan **26** (1993), 401-407.

Goto M, Roy BC, Hirose T, *Shrinking-Core Leaching Model for Supercritical Fluid Extraction*, The Journal fo the Supercritical Fluids **9** (1996), 128-133.

Grosso C, Ferraro V, Figueiredo AC, Barroso JG, Coelho JA, Palavra AM, *Supercritical carbon dioxide extraction of volatile oil from Italian coriander seeds*, Food Chemistry **111** (2008), 197–203.

Hammond EG, Johnson LA, Su C, Wang T, White PJ, *Edible oil and fat products: Edible oils*. U F. Shahidi (Editor), Bailey's Industrial Oil and Fat Products (str. 592-614). Hoboken, New Jersey: John Wiley & Sons, Inc., 2005.

Han X, Cheng L, Zhang R, Bi J, *Extraction of safflower seed oil by supercritical CO_2,* Journal of Food Engineering **92** (2009), 370–376.

Hassan MN, Rahman NNAb, Ibrahim MH, Omar AKM, *Simple fractionation through the supercritical carbon dioxide extraction of palm kernel oil*, Separation and Purification Technology **19** (2000), 113–120.

Head KA, *Isoflavones and other soy constituents in human health and disease*, Alternative Medicine Review **3** (1998), 433–450.

Hoeck JA, Fehr WR, Murphy PA, Welke GA, *Influence of genotype and environment on isoflavone contents of soybean*, Crop Science **40** (2000), 48–51.

Holčapek M, Jandera P, Zderadička P, Hruba L, *Characterization of triacylglycerol and diacylglycerol composition of plant oils using high-performance liquid chromatography–atmospheric pressure chemical ionization mass spectrometry*, Journal of Chromatography A **1010** (2003), 195–215.

Hong IK, Rho SW, Lee KS, Lee WH, Yoo KP, *Modeling of soybean oil bed extraction with supercritical carbon dioxide*, Korean Journal of Chemical Engineering **7** (1990), 40-46.

Hrvatski zavod za norme: Životinjske i biljne masti i ulja – Priprava metilnih estera masnih kiselina. HRN EN ISO 5509:2000.

Hutabarat LS, Mulholland M, Greenfield H, *Development and validation of an isocratic high-performace liquid chromatographic method for quantitative determination of phytoestrogens in soya bean*, Journal of Chromatography A **795** (1998), 377–382.

IUPAC, *Standard Methods for the Analysis of Oils, Fats and Derivatives*, (7 izdanje, broj 2.325). Oxford: Blackwell Scientific Publications, 1986.

Jakab A, Heberger K, Forgacs E, *Comparative analysis of different plant oils by high-performance liquid chromatography–atmospheric pressure chemical ionization mass spectrometry*, Journal of Chromatography A **976** (2002), 255–263.

Jokić S, Zeković Z, Vidović S, Sudar R, Nemet I, Bilić M, Velić D, *Supercritical CO_2 extraction of soybean oil: process optimisation and triacylglycerol composition*, International Journal of Food Science and Technology **45** (2010), 1939–1946.

Jokić S, Svilović S, Zeković Z, Vidović S, *Mathematical modelling of soybean oil solubility in supercritical carbon dioxide*. International Journal of Food Science & Technology **46** (2011a), 1031–1037.

Jokić S, Svilović S, Zeković Z, Vidović S, Velić D, *Solubility and kinetics of soybean oil and fatty acids in supercritical CO_2*, European Journal of Lipid Science and Technology **113** (2011b), 644–651.

Jouyban A, Chan HK, Foster NR, *Mathematical representation of solute solubility in supercritical carbon dioxide using empirical expressions*, The Journal of Supercritical Fluids **24** (2002), 19-35.

Kandiah M, Spiro M, *Extraction of ginger rhizome – kinetic-studies with supercritical carbon dioxide*, International Journal of Food Science and Technology **25** (1990), 328–338.

Kim JJ, Kim SH, Hahn SJ, Chung IM, *Changing soybean isoflavone composition and concentrations under two different storage conditions over three years*, Food Research International **38** (2005), 435–444.

King JW, *Critical fluids for oil extraction (Poglavlje 17)*, U „Technology and Solvents for Extracting Oilseeds and Nonpetroleum Oils" (Editori P.J. Wan i P.J. Wakelyn), str. 283-307. Champaign, Illinois: AOCS Press., 1997.

King JW, *Supercritical Fluid Extraction: Present Status and Prospects*, Grasas y Aceites **53** (2002), 8-21.

King MB, Catchpole OJ, *Physicochemical data required for the design of near-critical fluid extraction process* u knjizi "Extraction of Natural Products Using Near-Critical Solvents", (King MB i Bott TR, editori), Blackie Academic Professional, London, UK, str. 184-231, 1993.

King JW, Cygnarowicz-Provost M, Favati F, *Supercritical fluid extraction of evening primrose oil kinetic and mass transfer effects*, Italian Journal of Food Science **9** (1997), 193-204.

Kiriamiti HK, Rascol E, Marty A, Condoret JS, *Extraction rates of oil from high oleic sunflower seeds with supercritical carbon dioxide*, Chemical Engineering and Processing **41** (2002), 711–718.

Knežević V, *Superkritične tekućine* (2008), www.pbf.unizg.hr/hr/content/download/.../Esuperkriticne+tekucine.pdf (08.08.2011.)

Kriamiti HK, Rascol E, Marty A, Condoret JS, *Extraction rates of oil from high oleic sunflower seeds with supercritical carbon dioxide*, Chemical Engineering Process **41** (2002), 711–718.

Kumar V, Rani A, Dixit AK, Pratap D, Bhatnagar D, *A comparative assessment of total phenolic content, ferric reducing-anti-oxidative power, free radical-scavenging activity, vitamin C and isoflavones content in soybean with varying seed coat colour*, Food Research International **43** (2010), 323–328.

Kumhom T, Elkamel A, Douglas PL, Douglas S, Pongamphai S, Teppaitoon W, *Prediction of isoflavone extraction from soybean meal using supercritical carbon dioxide with cosolvents*, Chemical Engineering Journal **172** (2011), 1023– 1032

Lack EA, *Kriterien zur Auslegung von Anlagen für die Hochdruckextraktion von Naturstoffen*, Doktorski rad, TU Graz, 1985.

Lang Q, Wai CM, *Supercritical fluid extraction in herbal and natural product studies — a practical review*, Talanta **53** (2001), 771–782.

Lee SJ, Yan W, Ahn JK, Chung IM, Effect of year, site, genotype and their interactions on various soybean isoflavones, Field Crops Research **81** (2003), 181-192.

Leo L, Rescio L, Ciurlia L, Zacheo G, *Supercritical carbon dioxide extraction of oil and α -tocopherol from almond seeds*, Journal of the Science of Food and Agriculture **85** (2005), 2167–2174.

Louli V, Folas G, Voutsas E, Magoulas K, *Extraction of parsley seed oil by supercritical CO_2*, The Journal of Supercritical Fluids **30** (2004), 163–174.

Luque de Castro MD, Jimenéz-Carmona MM, *Where is supercritical fluid extraction going?*, Trends in analytical chemistry **19** (2000), 223-228.

Machmudah S, Kawahito Y, Sasaki M, Goto M, *Supercritical CO_2 extraction of rosehip seed oil: Fatty acids composition and process optimization*, The Journal of Supercritical Fluids **41** (2007), 421–428.

Malenčić D, Popović M, Miladinović J, *Phenolic content and antioxidant properties of soybean (Glycine max (L.) Merr.) seeds*, Molecules **12** (2007), 576-581.

Marrone C, Poletto M, Reverchon E, Stassi A, *Almond oil extraction by supercritical CO_2: experiments and modeling*, Chemical Engineering Science **53** (1998), 3711–3718.

Martinez JL, Supercritical fluid extraction of naturaceuticals and bioactive compounds. CRC Press Taylor i Francis Group, Boca Raton, 2008.

Martínez J, Monteiro AR, Rosa PTV, Marques MOM, Meireles MAA, *Multicomponent model to describe extraction of ginger oleoresin with supercritical carbon dioxide*, Industrial and Engineering Chemistry Research **42** (2003), 1057–1063.

Martínez J, Rosa PTV, Meireles MAA, *Extraction of clove and vetiver oils with supercritical carbon dioxide: modeling and simulation*, The Open Chemical Engineering Journal **1** (2007), 1–7.

Martínez ML, Mattea MA, Maestri DM, *Pressing and supercritical carbon dioxide extraction of walnut oil*, Journal of Food Engineering **88** (2008), 399–404.

Matricardi M, Hesketh R, Farrell S, Savelski MJ, *Effect of Operating Conditions on Static/Dynamic Extraction of Peanut Oil Using Supercritical Carbon Dioxide*, AIChE 2001 Annual Meeting, Reno, NV, Session T5018, 2001.

Messina MJ, *Legumes and soybeans grown foods: overview of their nutritional profiles and health*, American Journal of Clinical Nutrition **70** (1999), 439–450.

Mezzomo N, Martínez J, Ferreira SRS, *Supercritical fluid extraction of peach (Prunus persica) almond oil: Kinetics, mathematical modeling and scale-up*, The Journal of Supercritical Fluids **51** (2009), 10–16.

Mitra P, Ramaswamy HS, Chang KS, *Pumpkin (Cucurbita maxima) seed oil extraction using supercritical carbon dioxide and physicochemical properties of the oil*, Journal of Food Engineering **95** (2009), 208–213.

Mongkholkhajornsilp D, Douglas S, Douglas PL, Elkamel A, Teppaitoon W, Pongamphai S, *Supercritical CO_2 extraction of nimbin from neem seeds- a modelling study*, Journal of Food Engineering **71** (2005), 331-340.

Mukhopadhyay M, Natural extracts using supercritical carbon dioxide, CRC Press, Boca Raton, 2000.

Mujić I, Šertović E, Jokić S, Sarić Z, Alibabić V, Vidović S, Živković J, *Isoflavone content and antioxidant properties of soybean seeds*, Croatian Journal of Food Science and Technology **3** (2011), 9-13.

Nagy B, *A Szuperkritikus Extrakció Modellezése (Modelling of supercritical fluid extraction)* (str. 75-76). Doktorski rad. Budapest University of Technology and Economics, Hungary (2010).

Nagy B, Simándi B, András CsD, *Characterization of packed beds of plant materials processed by supercritical fluid extraction*, Journal of Food Engineering **88** (2008), 104–113.

Nakada M, Imai M, Suzuki I, *Impact of ethanol addition on the solubility of various soybean isoflavones in supercritical carbon dioxide and the effect of glycoside chain in isoflavones*, Journal of Food Engineering **95** (2009), 564–571.

NATEX, Supercritical Fluid Extraction, Socrates Life Long Learning Intensive Course: Supercritical Fluids-Green Solvents in Chemical Engineering (Benadda, B., Bertucco, A.,

Bourne, R., Busch, M., Cocero, M. J., Erkey, C., Fages, J., Gamse, T., Harröd, M., Kikic, I., de Loos, T., Kleintjens, L., Knez, Ž., Lack, E., Nunes da Ponte, M., Panayiotou, C., Recasens, F., Schaschke, C.J., Simandi, B., Skala, D., Sovova, H., Schlücker, E., Zetzl, C.), Istambul, 2009.

Neff WE, Selke E, Mounts TL, Rinsch W, Frankel EN, Zeitoun MAM, *Effect of triacylglycerol composition and structures on oxidative stability of oils from selected soybean germplasm*, Journal of the American Oil Chemists' Society **69** (1992), 111-118.

Nikolovski B, Kinetika i modelovanje ekstrakcije ulja iz bobica kleke (*Juniperus communis* L.) i semenki tikve (*Cucurbita pepo* L.) natkritičnim ugljendioksidom. Doktorski rad, Novi Sad, 2009.

Nikolovski B, Sovilj M, Đokić M, Vidović S, *Kinetika i modelovanje ekstrakcije ulja iz semena lana (Linum usitatissimum L.) natkritičnim ugljendioksidom*, Hemijska industrija **62** (2008), 283-292.

Nodar MD, Gómez AM, Martínez de la Ossa E, *Characterisation and process development of supercritical fluid extraction of soybean oil*, Food Science and Technology International **8** (2002), 337–341.

Norhuda I, Mohd Omar AK, *Mass Transfer Modeling in a Packed Bed of Palm Kernels under Supercritical Conditions*, International Journal of Chemical and Biological Engineering **2:1** (2009), 10-13.

Norhuda I, Jusoff K, *Supercritical carbon dioxide (SC-CO_2) as a clean technology for palm kernel oil extraction*, Journal of Biochemical Technology **1** (2009), 75–78.

Nyam KL, Tan CP, Karim R, Lai OM, Long K, Che Man YB, *Extraction of tocopherol-enriched oils from Kalahari melon and roselle seeds by supercritical fluid extraction (SFE-CO_2)*, Food Chemistry **119** (2010), 1278-1283.

Oliveira ELG, Silvestre AJD, Silva CM, *Review of kinetic models for supercritical fluid extraction*, Chemical Engineering Research and Design **89** (2011), 1104–1117.

Papamichail I, Louli V, Magoulas K, *Supercritical fluid extraction of celery seed oil*, The Journal of Supercritical Fluids **18** (2000), 213-226.

Peker H, Srinivasan MP, Smith JM, McCoy BJ, *Caffeine Extraction Rates from Coffee Beans with Supercritical Carbon Dioxide*, AIChE Journal **38** (1992), 761-770.

Penalvo JL, Nurmi T, Adlercreutz H, *A simplified HPLC method for total isoflavones in soy products*, Food Chemistry **87** (2004), 297–305.

Perrut M, Clavier JY, Poletto M, Reverchon E, *Mathematical modelling of sunflower seed extraction by supercritical CO_2*. Industrial & Engineering Chemistry Research **36** (1997), 430–435.

Pourmortazavi SM, Hajimirsadeghi SS, *Supercritical fluid extraction in plant essential and volatile oil analysis*, Journal of Chromatography A **1163** (2007), 2–24.

Puiggené J, Larrayoz MA, Recasens F, *Free liquid-to-supercritical fluid mass transfer in packed beds*, Chemical Engineering Science **52** (1997), 195-212.

Özkal SG, *Supercritical carbon dioxide extraction of apricot kernel oil*. Doktorski rad, Ankara, Turska, 2004.

Özkal SG, Salgın U, Yener ME, *Supercritical carbon dioxide extraction of hazelnut oil*, Journal of Food Engineering **69** (2005a), 217–223.

Özkal SG, Yener ME, Bayındırlı L, *Response surfaces of apricot kernel oil yield in supercritical carbon dioxide*, LWT - Food Science and Technology **38** (2005b), 611–616.

Özkal SG, Yener ME, Bayındırlı L, *Mass transfer modeling of apricot kernel oil extraction with supercritical carbon dioxide.* The Journal of Supercritical Fluids **35** (2005c), 119–127.

Özkal SG, Yener ME, Bayındırlı L, *The solubility of apricot kernel oil in supercritical carbon dioxide*, International Journal of Food Science and Technology **41** (2006), 399–404.

Ragunath B, Yamane S, Inomata H, Adschiri T, Arai K, *Phase equilibria of supercritical CO_2 fatty oil component binary systems*, Fluid Phase Equilibria **83** (1993), 183–192.

Reid RC, Prausnitz JM, Poiling BE, *The properties of gases and liquids*, McGraw Hill, New York, 1986.

Reverchon E, Donsi G, Osseo LS, *Modeling of supercritical fluid extraction from herbaceous matrices*, Industrial & Engineering Chemistry Research **32** (1993), 2721–2726.

Reverchon E, Marrone C, *Modeling and simulation of the supercritical CO_2 extraction of vegetable oils*, The Journal of Supercritical Fluids **19** (2001), 161–175.

Reverchon E, De Marco I, *Supercritical fluid extraction and fractionation of natural matter*, The Journal of Supercritical Fluids **38** (2006), 146–166.

Reverchon E, Donsi G, Osséo LS, *Modeling of Supercritical Fluid Extraction from Herbaceous Matrices*, Industrial and Engineering Chemistry Research **32** (1993), 2721-2726.

Reverchon E, Osséo LS, Gorgoglion D, *Supercritical CO_2 extraction of basil oil: characterization of products and process modeling*, The Journal of Supercritical Fluids **7** (1994), 185-190.

Rosin P, Rammler E, *Laws governing the fineness of powdered coal*, Journal of the Institute of Fuel **7** (1933), 29-36.

Rostagno MA, Araújo JMA, Sandi D, *Supercritical fluid extraction of isoflavones from soybean flour*, Food Chemistry **78** (2002), 111–117.

Rónyai E, Simándi B, Tömösközi S, Deák A, Vigh L, Weinbrenner Zs, *Supercritical fluid extraction of corn germ with carbon dioxide–ethyl alcohol mixture*, The Journal of Supercritical Fluids **14** (1998), 75–81.

Rubio-Rodríguez N, De Diego SM, Beltrán S, Jaime I, Sanz MT, Rovira J, *Supercritical fluid extraction of the omega-3 rich oil contained in hake (Merluccius capensis–Merluccius paradoxus) by-products: Study of the influence of process parameters on the extraction yield and oil quality*, The Journal of Supercritical Fluids **47** (2008), 215–226.

Sahena F, Zaidul ISM, Jinap S, Karim AA, Abbas KA, Norulaini NAN, Omar AKM, *Application of supercritical CO_2 in lipid extraction – A review*, Journal of Food Engineering **95** (2009), 240–253.

Salgin U, Döker O, Çalimli A, *Extraction of sunflower oil with supercritical CO_2: experiments and modelling*, Journal of Supercritical Fluids **38** (2006), 326–331.

Sánchez-Vicente Y, Cabanas A, Renuncio JAR, Pando C, *Supercritical fluid extraction of peach (Prunus persica) seed oil using carbon dioxide and ethanol*, The Journal of Supercritical Fluids **49** (2009), 167–173.

Seguin P, Zheng W, Smith DL, Deng W, *Isoflavone content of soybean cultivars grown in eastern Canada*, Journal of The Science of Food and Agriculture **84** (2004), 1327–1332.

Shao P, Sun P, Ying Y, *Response surface optimization of wheat germ oil yield by supercritical carbon dioxide extraction*, Food and Bioproducts Processing **86** (2008), 227–231.

Simonne AH, Smith M, Weaver DB, Vail T, Barnes S, Wei CI, *Retention and Changes of Soy Isoflavones and Carotenoids in Immature Soybean Seeds (Edamame) during Processing*, Journal of Agricultural and Food Chemistry **48** (2000), 6061–6069.

Skala D, Žižović I, Gavrančić S, *Primena natkritične ekstrakcije u prehrambenoj industriji*, Hemijska industrija **56** (2002), 179-190.

Slavin M, Cheng Z, Luther M, Kenworthy W, Yu L, *Antioxidant properties and phenolic, isoflavone, tocopherol and carotenoid composition of Maryland-grown soybean lines with altered fatty acid profiles*, Food Chemistry **114** (2009), 20–27.

Soares BMC, Gamarra FMC, Paviani LC, Goncalves LAG, Cabral FA, *Solubility of triacylglycerols in supercritical carbon dioxide*, The Journal of Supercritical Fluids **43** (2007), 25–31.

Sovilj M, Barjaktarović B, *Kinetika ekstrakcije ulja iz sjemena uljane tikve (Cucurbita pepo L.) natkritičnim CO_2.* Hemijska industrija **59** (2005), 238-242.

Sovová H, *Rate of the vegetable oil extraction with supercritical CO_2- I. Modelling of extraction curves*, Chemical Engineering Science **49** (1994), 409-414.

Sovová H, Procházka J, *Calculations of compressed carbon dioxide viscosities*, Industrial and Engineering Chemistry Research **32** (1993), 3162-3169.

Sovová H, Kučera J, Jež J, *Rate of Vegetable Oil Extraction with Supercritical CO_2-II. Extraction of Grape Oil*, Chemical Engineering Science **49** (1994), 415-420.

Sparks DL, Hernandez R, Estévez LA, *Evaluation of density-based models for the solubility of solids in supercritical carbon dioxide and formulation of a new model*, Chemical Engineering Science **63** (2008), 4292-4301.

Stastová J, Jež J, Bártlová M, Sovová H, *Rate of Vegetable Oil Extraction with Supercritical CO_2-III. Extraction from sea buckthorn*, Chemical Engineering Science **51** (1996), 4347-4352.

Stüber F, Vázquez AM, Larrayoz MA, Recasens F, *Supercritical fluid extraction of packed beds: external mass transfer in upflow and downflow operation*, Industrial & Engineering Chemistry Research **35** (1996), 3618–3628.

Subra P, Castellani S, Jestin P, Aoufi A, *Extraction of β-carotene with supercritical fluids: experimental and modeling*, The Journal of Supercritical Fluids **12** (1998), 261–269.

Sudar R, Jurković Z, Vratarić M, Sudarić A, Duvnjak T, *Triacylglycerols composition of oil in OS soybean cultivars*, European Food Research and Technology **217** (2003), 115–119.

Sudar R, Sudarić A, Vratarić M, Nemet I, Jurković V, *Optimizacija ekstrakcije izoflavona iz soje*. U 45rd Croatian and 5rd International Symposium on Agriculture, Opatija, HR, str. 108-109, 2010.

Škerget M, Knez Ž, *Modelling high pressure extraction processes*, Computers and Chemical Engineering **25** (2001), 879-886.

Tan CS, Liang SK, Liou DC, *Fluid-solid mass transfer in a supercritical fluid extractor*, The Chemical Engineering Journal **38** (1988), 17-22.

Tan CS, Liou DC, *Modeling of desorption at supercritical conditions*, AIChE Journal **35** (1989), 1029-1031.

Temelli F, *Perspectives on supercritical fluid processing of fats and oils*, The Journal of Supercritical Fluids **47** (2009), 583–590.

Tsukamoto C, Shimada S, Igita K, Kudou S, Kokubun M, Okubo K, Kitamura K, *Factors affecting isoflavone content in soybean seeds: changes in isoflavones, saponins composition of fatty acids at different temperatures during the seeds development*, Journal of Agricultural and Food Chemistry **43** (1995), 1184-1192.

Venter CS, *Health benefits of soy beans and soy products: a review*, Journal of Family Ecology and Consumer Sciences **27** (1999), 24-33.

Veress T, *Sample preparation by supercritical fluid extraction for quantification, A model based on the diffusion-layer theory for determination of extration time*, Journal of Chromatography A **668** (1994), 285-291.

Vesović V, Wakeham WA, Olchowy GA, Sengers JV, Watson JTR, Millat J, *The transport properties of carbon dioxide*, Journal of Physical and Chemical Reference Data **267** (1986), 1038-1043.

Vratarić M, Sudarić A, (2008). Soja Glycine Max. (L.) Merr. Poljoprivredni institut, Osijek

Vyn TJ, Yin X, Bruulsema TW, Jackson CC, Rajcan I, Brouder SM, *Potassium Fertilization Effects on Isoflavone Concentrations in Soybean (Glycine max (L.) Merr.)*, Journal of Agricultural and Food Chemistry **50** (2002), 3501–3506.

Wakao N, Funazkri T, *Effect of fluid dispersion coefficients on particle-to-fluid mass transfer coefficients in packed beds: Correlation of sherwood numbers*, Chemical Engineering Science **33** (1978), 1375-1384.

Wakao N, Kaguei S, "*Heat and Mass transfer in Packed Beds*", Gordon and Breach, New York, str. 156, 1982.

Wong HY, *Heat transfer for Engineers*, Longman Group. Ltd.: Birmingham, AL, (1977), str. 36.

Wang L, Weller CL, *Recent advances in extraction of nutraceuticals from plants*, Trends in Food Science & Technology **17** (2006), 300–312.

Wang HJ, Murphy PA, *Isoflavone content in commercial soybean foods*, Journal of Agricultural and Food Chemistry **42** (1994), 1666–1673.

Wang H, Suo Y, Wang X, Li Y, You J, Zhao X, *Extraction of Nitraria tangutorum seed oil by supercritical carbon dioxide and determination of free fatty acids by HPLC/APCI/MS with fluorescence detection*, Separation and Purification Technology **56 (**2007), 371–377.

Weinhold TS, Bresciani LFV, Tridapalli CW, Yunes RA, Hense H, Ferreira SRS, *Polygala cyparissias oleoresin: comparing CO_2 and classical organic solvent extractions*, Chemical Engineering and Processing **47** (2008), 109–117.

Wenli Y, Yaping Z, Jingjing C, Bo S, *Comparison of two kinds of pumpkin seed oils obtained by supercritical CO_2 extraction*, European Journal of Lipid Science and Technology **106** (2004), 355–358.

Yamabe S, Kobayashi-Hattori K, Kaneko K, Endo H, Takita T, *Effect of soybean varieties on the content and composition of isoflavone in rice-koji miso*, Food Chemistry **100** (2007), 369-374.

Yu Z, Singh B, Rizvi SSH, Zollweg JA, *Solubilities of fatty acids, fatty acid esters, and fats and oils in supercritical carbon dioxide*, The Journal of Supercritical Fluids **7** (1994), 51-59.

Zaidul ISM, Norulaini NNA, Omar AKM, Smith JrRL, *Supercritical carbon dioxide (SC–CO_2) extraction and fractionation of palm kernel oil from palm kernel as cocoa butter replacers blend*, Journal of Food Engineering **73** (2006), 210–216.

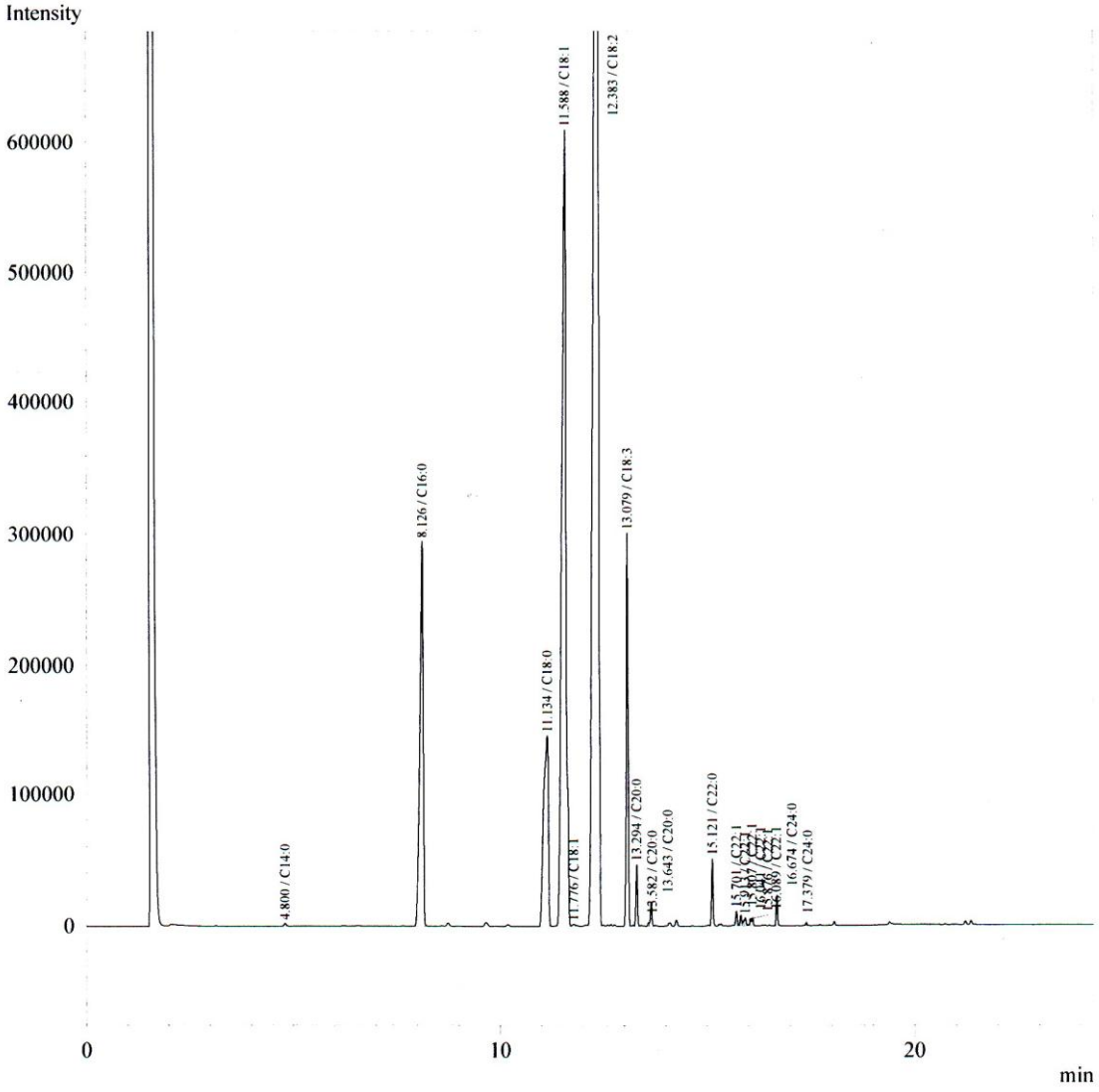
Zeković Z, *Ekstrakcija timijana (Thymus vulgaris L.) superkritičnim ugljendioksidom*. Doktorski rad. Univerzitet u Novom Sadu, Tehnološki fakultet, 1998.

Zhang QA, Fan XH, Zhang ZQ, Zhang BS, Zhang ZQ, Jia XY, *Optimization of SC-CO_2 extraction of oil from almond pretreated with autoclaving*, LWT - Food Science and Technology **42** (2009), 1530–1537.

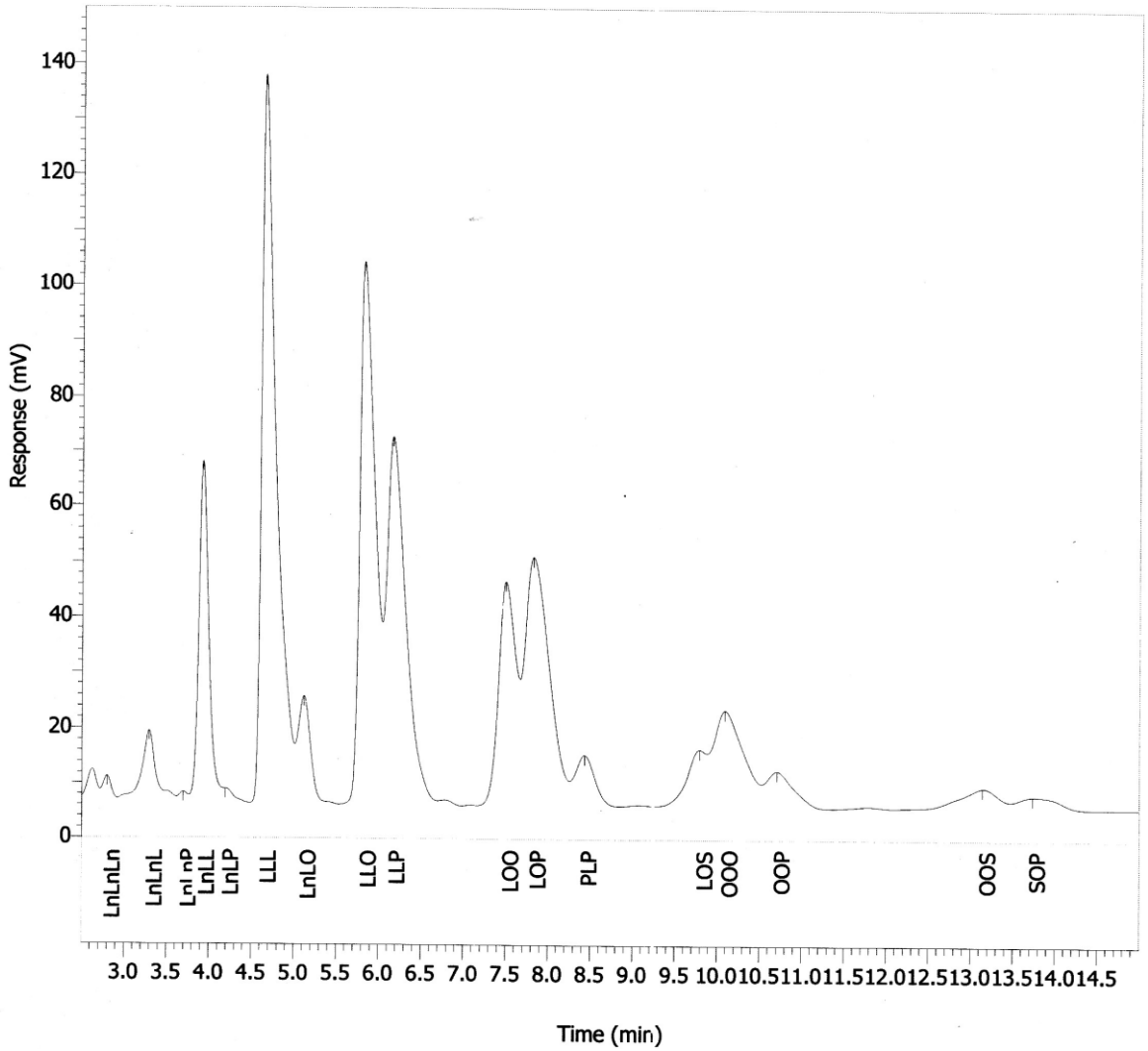
Zuo YB, Zeng AW, Yuan XG, Yu KT, *Extraction of soybean isoflavones from soybean meal with aqueous methanol modified supercritical carbon dioxide*, Journal of Food Engineering **89** (2008), 384–389.

http://www.poljinos.hr/pdf/katalogSoja.pdf, OS SORTE SOJE katalog (06.08.2011.)

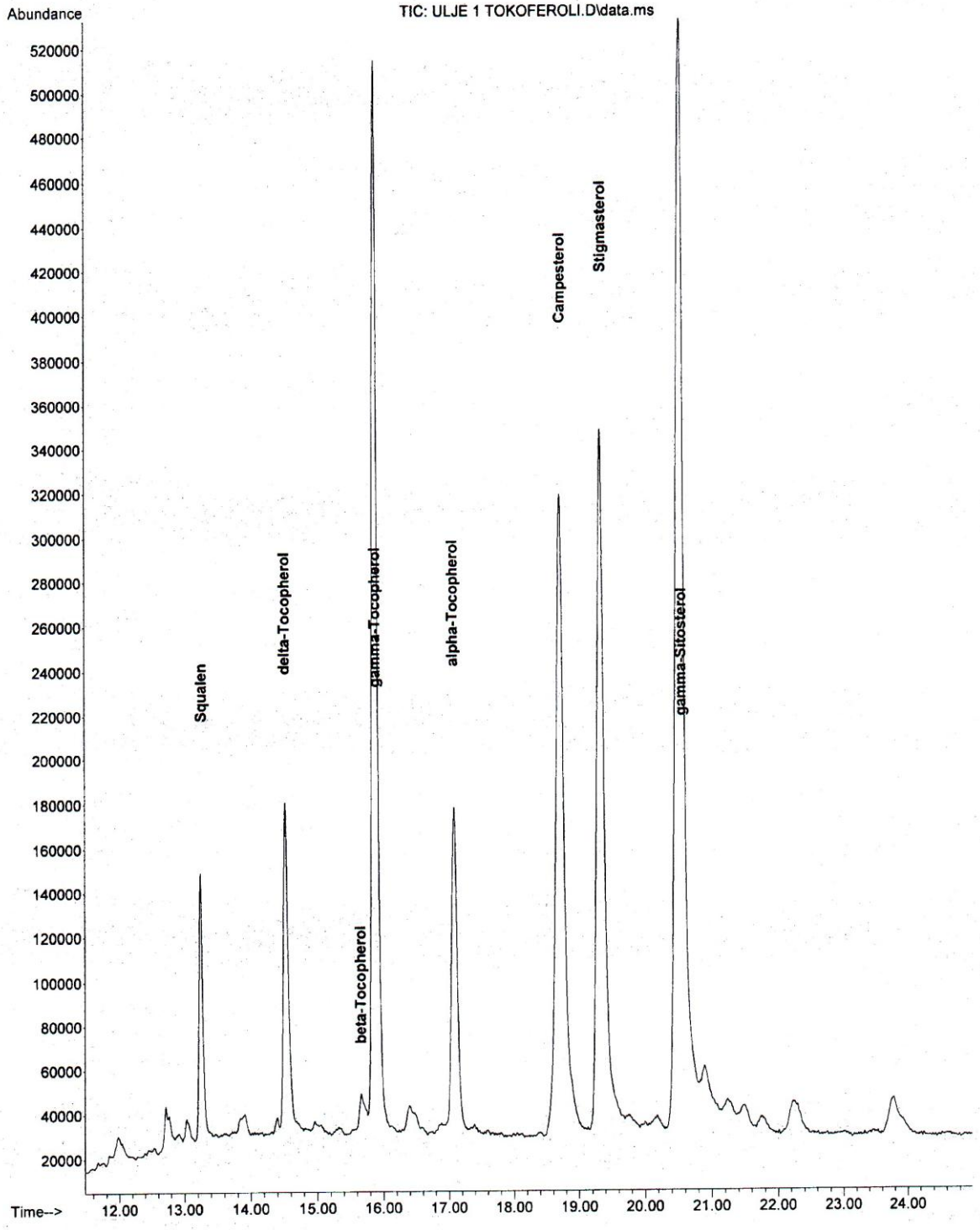
8. PRILOZI



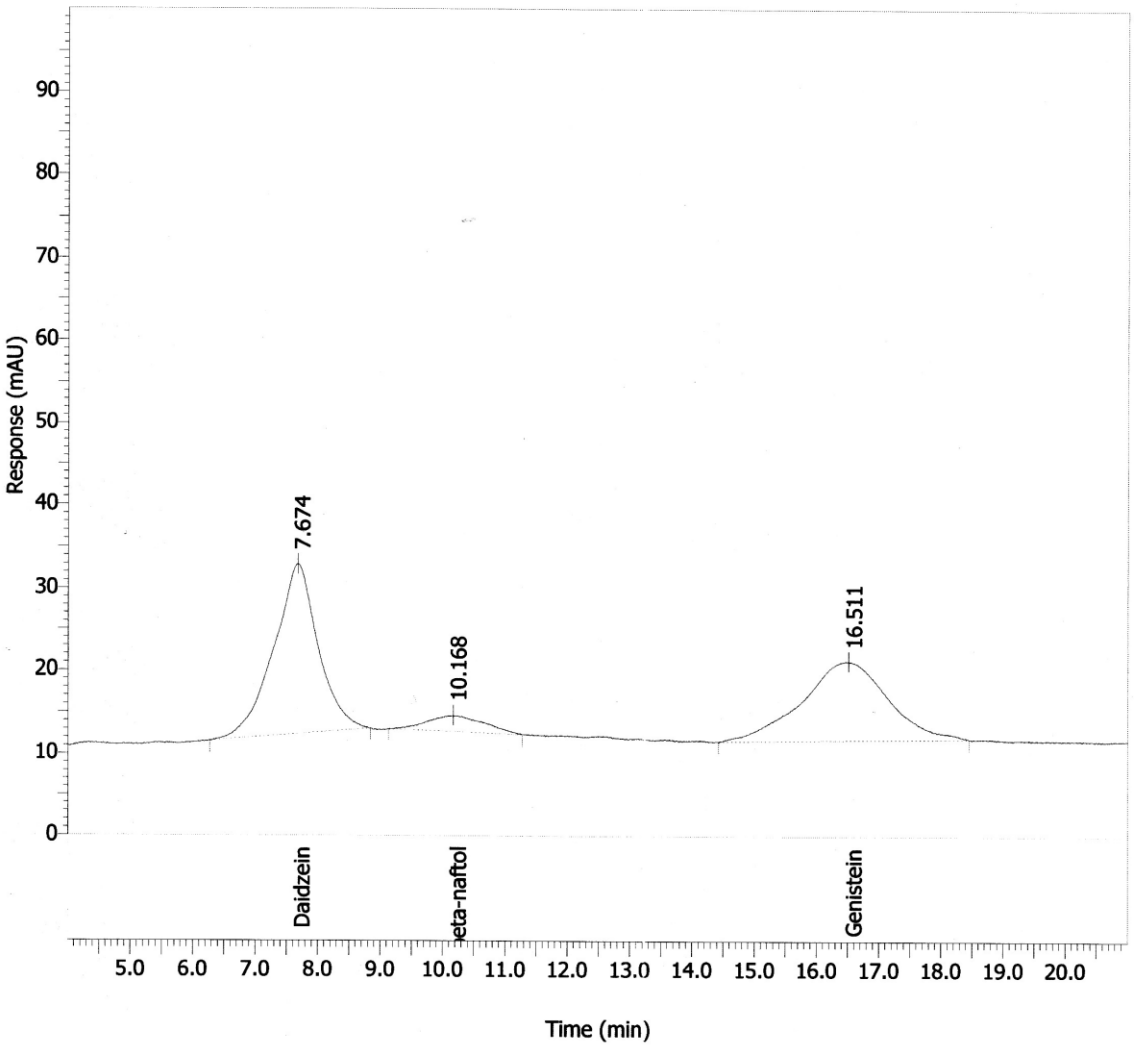
Prilog 1 Primjer GC kromatograma za masne kiseline



Prilog 2 Primjer HPLC kromatograma za triacilglicerole



Prilog 3 Primjer GC kromatograma za tokoferole



Prilog 4 Primjer HPLC kromatograma za izoflavone