

# Kinetički modeli za ekstrakciju uljarica superkritičnim CO<sub>2</sub> - pregledni rad

Stela Jokić<sup>1</sup>, B. Nagy<sup>2</sup>, D. Velić<sup>1\*</sup>, Ana Bucić-Kojić<sup>1</sup>, M. Bilić<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Sveučilište Josipa Jurja Strossmayera u Osijeku, Prehrambeno-tehnološki fakultet Osijek, Franje Kuhača 20, 31000 Osijek, Hrvatska

<sup>2</sup>MOL Mađarska naftna kompanija, H-2443 Százhalombatta, P.O. Box 1, Mađarska

pregledni rad

## Sažetak

Ekstrakcija uljarica superkritičnim fluidima u posljednjih nekoliko desetljeća nailazi na sve veće zanimanje u pogledu njene moguće komercijalne primjene. Razlog tome su brojne prednosti superkritične ekstrakcije, u odnosu na klasične ekstrakcijske postupke pomoću organskih otapala, kao i činjenicu da CO<sub>2</sub>, kao otapalo, ima oznaku GRAS te se smatra potpuno sigurnim za primjenu u proizvodnji i preradi hrane. Superkritična ekstrakcija, na industrijskoj razini, trenutno je usmjerena na dekofeinizaciju kave i čaja, ekstrakciju hmelja, proizvodnju sezamovog ulja te ekstrakciju pojedinih naftnih derivata. Za moguću industrijsku primjenu, ekstrakcije uljarica superkritičnim fluidima, od iznimne je važnosti ispitati primjenjivost odgovarajućih matematičkih modela koji omogućuju prijenos rezultata istraživanja iz laboratorijskog u industrijsko mjerilo. U radu je dan pregled značajnijih matematičkih modela objavljenih u literaturi, koji se koriste za opisivanje kinetike ekstrakcije superkritičnim fluidima.

*Ključne riječi:* ekstrakcija superkritičnim CO<sub>2</sub>, kinetički modeli, uljarice

## Uvod

Posljednjih godina porasla je svijest čovjeka o zaštiti prirode i okoliša. 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 superkritičnog fluida promjenom tlaka i temperature te jednostavno uklanjanje otapala iz ekstrakta. 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). Superkritični fluidi imaju veliku mogućnost primjene u mnogim procesima, ali glavni interes je još uvijek

usmjeren na ekstrakciju eteričnih ulja i drugih sustanci koje se koriste u farmaceutskim proizvodima. Razvoj svakog novog procesa koji uključuje upotrebu superkritičnih fluida zahtjeva novi projekat s odgovarajućim materijalnim ulaganjima i drugim relevantnim čimbenicima o kojima 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, tržišno interesantni, proizvodi oni koji se dobivaju iz prirodnih biljnih sirovina te koji imaju klasičnu primjenu u prehrambenoj, farmaceutskoj i kozmetičkoj industriji. Budući da se u sve većem broju zemalja zabranjuje upotreba organskih otapala, s ciljem zaštite životne sredine i krajnjeg potrošača, u skorijoj budućnosti se može očekivati komercijalna primjena navedenih 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 1.

\*Corresponding author: Tel.: +385 31 224 352, Fax: +385 31 207 115; E-mail address: [darko.velic@ptfos.hr](mailto:darko.velic@ptfos.hr)

**Tablica 1.** Primjeri primjene superkritične ekstrakcije biljnih ulja u posljednjem desetljeću  
**Table 1.** Some examples of supercritical fluid extraction of vegetable oil in the last decades

BILJNI MATERIJAL	REFERENCE
Zrna soje	(Nodar i sur., 2002; Artz i sur., 2005; Jokić i sur., 2010, 2011a,b)
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; 2005c; 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)
Sjemenke peršina	(Louli i sur., 2004)
Sjemenke maka	(Bozan i Temelli, 2003)
Sjemenke lana	(Nikolovski i sur., 2008)
Sjemenke rajčice	(Eller i sur., 2010)
Palmine sjemenke	(Zaidul i sur., 2006; Norhuda i Jusoff, 2009)

## Matematičko modeliranje superkritične ekstrakcije

Matematičko modeliranje procesa superkritične ekstrakcije ima veliku važnost s obzirom na to da svojom primjenom 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 s ciljem kvantitativnog opisivanja kinetike različitih ekstrakcijskih procesa. Niti jedan od matematičkih modela, danih u literaturi, nije u potpunosti primjenjiv za univerzalno opisivanje složenih procesa superkritične ekstrakcije. Razlog tome je izuzetno velika raznolikost ekstrakcijskih procesa koji obuhvaćaju mnogo različitih tipova polaznih 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

komponentata 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 dijelova aromatskih biljaka. Kod ekstrakcije eteričnih ulja superkritičnim CO<sub>2</sub>, prinosi su mali, 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). Žižović i sur. (2005, 2007) ukazali su na važnost poznavanja specifične sekretorne strukture pojedinog biljnog tkiva s ciljem boljeg razumijevanja procesa superkritične ekstrakcije eteričnih ulja. Autori su predložili matematički model na mikrorazini koji je uspješno primjenjen za opisivanje procesa superkritične ekstrakcije eteričnih ulja iz biljaka porodice *Asteraceae*, *Apiaceae* i *Lamiaceae*. Međutim, ovaj model nije prikladan za opisivanje procesa superkritične ekstrakcije pri višim tlakovima jer se, pored ekstrakcije eteričnih ulja iz sekretornih struktura, ekstrahiraju i drugi spojevi veće molekularne mase koji su prisutni u biljnom materijalu. Za više tlakove prikladniji je Sovová model koji je ujedno i najčešće korišten model za opisivanje procesa superkritične ekstrakcije različitih

komponenti iz biljnog materijala (StameniĆ i sur., 2010). Iako je matematiĉko modeliranje na mikrorazini vrlo zahtjevno u smislu odreĊivanja dimenzija sekretornih struktura (kanala, Ńupljina i stanica) te statistiĉke analize snimaka elektronskog mikroskopa (*engl. SEM statistical analysis*), ono daje detaljniji uvid u fenomene prijenosa tvari unutar ĉestica usitnjenog materijala i moguĆnost optimiranja procesa superkritiĉne ekstrakcije sa znatnom uštedom energije (StameniĆ i sur., 2008). Navedeni model na mikrorazini, kao i model koji je predloŹila Sovov (1994) te model koji su razvili Hong i sur. (1990) korišteni su za matematiĉku simulaciju kinetike tijekom procesa superkritiĉne ekstrakcije iz smjesa klinĉić/origano i klinĉić/timijan (Ivanović i sur., 2011). U modelu koji su predloŹili Hong i sur. (1990), poĉetni period ekstrakcije, u kome je brzina prijenosa tvari konstantna, kontrolira prijenos tvari kroz sloj superkritiĉnog fluida formiran oko ĉestica, 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 proraĉuni prijenosa tvari, nezavisno jedan od drugog, a njihovi rezultati se kombiniraju na osnovu uoĉenih eksperimentalnih podataka.

U sluĉaju biljnih (jestivih) ulja, prinosi ekstrakata superkritiĉnim CO<sub>2</sub> su veliki te se proces, u tom sluĉaju, moŹe matematiĉki opisati kao jednostepena ekstrakcija jedne pseudo-komponente. Noviji pregled matematiĉkih modela koji se koriste za opisivanje superkritiĉne ekstrakcije biljnih ulja dali su del Valle i de la Fuente (2006) te Oliveira i sur. (2011).

Matematiĉki modeli koji se koriste za opisivanje procesa ekstrakcije superkritiĉnim 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 (Sovov, 1994; Perrut i sur., 1997; Marrone i sur., 1998; Reverchon i Marrone, 2001).

OdreĊivanje parametara matematiĉkih modela i ispitivanje njihove funkcionalne ovisnosti o ispitanim procesnim uvjetima olakšava predviĊanje mehanizama prijenosa tvari. Fenomenološki gledano, razlikuju se modeli u kojima je ekstrakcija objašnena kao kemijska reakcija i modele u kojima je ekstrakcija promatrana kao fizikalni fenomen. Iako je po definiciji ekstrakcija fizikalni fenomen, postojanje

grupe modela zasnovanih na kemijskoj reakciji, moŹe se opravdati praktiĉnim razlozima, buduĆi da dostupnost nekih supstanci koje treba ekstrahirati 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, sliĉni modeli su takoĊer korišteni i za superkritiĉnu ekstrakciju eteriĉnih ulja. Kandiah i Spiro (1990) primjenili su reakcijski model za superkritiĉnu ekstrakciju đumbira:

$$Y_e = x_0 \{1 - [fr_1 \exp(-k_1 t) + fr_2 \exp(-k_2 t)]\} \quad (1)$$

Ovaj model pretpostavlja da je otpor unutrašnjem prijenosu tvari znaĉajan od samog poĉetka procesa ekstrakcije, iako postoje dva perioda difuzije. Navedeni autori uoĉili su znaĉajnu ovisnost brzine ekstrakcije o veliĉini ĉestica đumbira. Modele temeljene na kemijskoj reakciji moguće je primjenjivati samo u sluĉajevima kada je kemijska reakcija tijekom ekstrakcijskog procesa vrlo spora i samim time kontrolirajuĆi ĉimbenik procesa, dok su brzine desorpcije, otapanja i difuzije ekstrahiranih komponenata prevelike da bi usporavale proces. Kod ekstrakcije jestivih i eteriĉnih ulja to nije sluĉaj, jer se ona ne sintetiziraju u prirodnom matriksu tijekom ekstrakcije, već kao takva postoje u njemu i nisu kemijski vezana za njega. S druge strane, modeli temeljeni na fizikalnim fenomenima, naglasak stavljaju na fizikalne fenomene tijekom ekstrakcije. Većina matematiĉkih modela u literaturi promatra ekstrakciju fluidima u superkritiĉnom stanju kao ĉisto fizikalni fenomen i temelje se na diferencijalnom prijenosu tvari.

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

- 1) difuzija superkritiĉnog fluida do površine ĉestice kroz film fluida koji je okruŹuje;
- 2) prodiranje i difuzija superkritiĉnog fluida kroz vanjski sloj sfernog omotaĉa, krutog, inertnog materijala;
- 3) kontakt superkritiĉnog fluida s otopljenom tvari na površini neizreagirane jezgre i ekstrakcija otopljene tvari;
- 4) difuzija otopljene tvari (ulja) u superkritiĉnom fluidu kroz sloj vanjskog sfernog omotaĉa krutog inertnog materijala na vanjsku površinu ĉestice;
- 5) difuzija otopljene tvari (ulja) u superkritiĉnom fluidu kroz film superkritiĉnog fluida koji okruŹuje ĉesticu u glavnu struju fluida.

Većina matematičkih modela koji opisuju ekstrakcijske krivulje temelje se na bilanci tvari u procesu ekstrakcije i fenomenima prijenosa koji se javljaju unutar njega. 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) tekuća faza, koja se sastoji od superkritičnog otapala s topljivom supstancu 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:

$$\frac{\partial Y}{\partial t} + u_i \frac{\partial Y}{\partial h} = \frac{\partial}{\partial h} \left( D_{xy} \frac{\partial Y}{\partial h} \right) + \frac{J(x, y)}{\varepsilon} \quad (2)$$

$$\frac{\partial X}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial h} \left( D_{yx} \frac{\partial X}{\partial h} \right) - \frac{J(x, y) \rho_f}{(1 - \varepsilon) \rho_s} \quad (3)$$

Kao što se može vidjeti iz jednadžbe (2) i (3) fenomeni prijenosa koji postoje tijekom procesa superkritične ekstrakcije su sljedeći: akumulacija u obje faze, konvekcija i disperzija u fluidnoj fazi, difuzija u krutoj fazi i površinski prijenos tvari.

### Jednostavni model baziran na kinetici prvog reda

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

$$Y_E = x_0 (1 - e^{-kt}) \quad (4)$$

Ovo je najjednostavniji model ekstrakcije koji pretpostavlja da se proces ekstrakcije odvija u jednom stupnju pri čemu je difuzija kontrolirana samo pomoću unutrašnjeg prijenosa tvari.

Kako bi se izbjegli složeni numerički proračuni, koriste se sustavi parcijalnih diferencijalnih jednadžbi, koji proizilaze iz jednadžbi diferencijalnih bilanci tvari za krutu i fluidnu fazu, 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.

### Model koji isključuju aksijalnu disperziju

Papamichail i sur. (2000) iznijeli su 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:

$$J = \rho_f \varepsilon \left( \frac{\partial y}{\partial t} + u_i \frac{\partial y}{\partial h} \right) \quad (5)$$

$$J = -\rho_s (1 - \varepsilon) \frac{\partial x}{\partial t} \quad (6)$$

Uz pretpostavku da nema akumulacije otopljene tvari u fluidnoj 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:

$$Y_E = x_0 (1 - \exp[-A_1 K (1 - A_2) t]) \quad (7)$$

gdje je:

$$A_1 = a_i k_f \rho_f \frac{1}{\rho_s (1 - \varepsilon)} \quad (8)$$

$$A_2 = \frac{A_1}{\frac{\dot{m}_f}{m_s} - A_1} \quad (9)$$

$$K = \frac{y^*}{x} \text{ konstanta ravnoteže.}$$

#### II. pojednostavljenje modela:

$$Y_E = y^* A_1 (1 - A_2) \cdot t \quad \text{ako je } x \geq (1 - q)x_0 \text{ ili} \\ t \leq \frac{x - (1 - q)x_0}{y^* A_1 (1 - A_2)} \quad (10)$$

$$Y_E = x_0 \left\{ 1 - (1-q) \exp \left[ -A_1 K (1-A_2) \left( t - \frac{x - (1-q)x}{y^* A_1 (1-A_2)} \right) \right] \right\},$$

ako je  $x < (1-q)x_0$ , ili  $t > \frac{x - (1-q)x}{y^* A_1 (1-A_2)}$  (11)

Tri su podesiva parametara u prvom modelu ( $x_0$ ,  $A_1$ ,  $K$ ).  $x_0$  je početna količina otopljene tvari u materijalu; parametar  $A_1$  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  $q$ .

### Model u kojem 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<sub>2</sub>. 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:

$$k_p = \frac{k_f}{1 + \frac{Bi}{5}} \quad (12)$$

gdje je:

$$Bi = \frac{k_f R_p}{D_{eff}} \quad (13)$$

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

$$\varepsilon \frac{dy}{dt} + \frac{y}{t} = -k_p a_t (1-\varepsilon)(y-x) \quad (14)$$

Koncentracija čestica je prikazana pomoću sljedeće jednadžbe:

$$\varepsilon_p \frac{dx}{dt} = -k_p a_t (y-x) + (1-\varepsilon_p) \frac{dx_f}{dt} \quad (15)$$

gdje je:

$$x_f = K_{ad} x \quad \text{koncentracija topljive supstance na površini (kg/kg).}$$

Prinos tijekom perioda ekstrakcije izračunava se prema jednadžbi (16):

$$Y_E = x_0 \frac{A_3}{(1-\varepsilon)} \left( \frac{\exp\left(g_1 \frac{t}{\bar{t}}\right) - 1}{g_1} - \frac{\exp\left(g_2 \frac{t}{\bar{t}}\right) - 1}{g_2} \right) \quad (16)$$

$$g_{1,2} = \frac{-b_1 \pm \sqrt{b_1^2 - 4c_1}}{2} \quad (17)$$

$$b_1 = \frac{k_p a_t \bar{t}}{[\varepsilon_p + (1-\varepsilon_p)K]} + \frac{1}{\varepsilon} + \frac{k_p a_t \bar{t} (1-\varepsilon)}{\varepsilon} \quad (18)$$

$$c_1 = \frac{k_p a_t \bar{t}}{\varepsilon [\varepsilon_p + (1-\varepsilon_p)K]} \quad (19)$$

$$A_3 = \frac{(1-\varepsilon)k_p a_t \bar{t}}{\varepsilon [\varepsilon_p + (1-\varepsilon_p)K] [g_1 - g_2]} \quad (20)$$

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<sub>2</sub>, a na osnovi prethodnog modela koji su razvili Goto i sur. (1993) te su predložili drugačije rješenje modela na osnovi sljedećih pretpostavki:

- aksijalna disperzija može se zanemariti;
- zbog malog promjera kolone ekstraktora, radijalna disperzija se također može zanemariti;
- proces je izoterman i izobaran proces;
- nema interakcije između otopljene tvari u fluidnoj fazi ili krutoj fazi;
- lokalna ravnotežna adsorpcija između otopljene tvari i sirovine u porama sjemenki;

- diferencijalni sloj sa smanjenim (ograničenim) gradijentom krute i tekuće faze;
- fizikalna svojstva superkritičnog fluida su konstantna.

$$Y_E = x_0 \frac{A_4}{1-\varepsilon} \frac{1}{\bar{t}^2} \left[ \frac{\exp(f_1 t) - 1}{f_1} - \frac{\exp(f_2 t) - 1}{f_2} \right] \quad (21)$$

gdje je:

$$f_{1,2} = \frac{-b_2 \pm \sqrt{b_2^2 - 4c_2}}{2} \quad (22)$$

$$b_2 = \frac{1}{\varepsilon \cdot \bar{t}} + \frac{k_p a_i (1-\varepsilon)}{\varepsilon} + \frac{k_p a_i}{[\varepsilon_p + (1-\varepsilon_p)K]} \quad (23)$$

$$c_2 = \frac{k_p a_i}{\varepsilon \cdot \bar{t} [\varepsilon_p + (1-\varepsilon_p)K]} \quad (24)$$

$$A_4 = \frac{(1-\varepsilon)k_p a_i \bar{t}}{\varepsilon [\varepsilon_p + (1-\varepsilon_p)K] [f_1 - f_2]} \quad (25)$$

Linearna pogonska sila kao aproksimacija primjenjena 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 (26) primjenjiv je za sve visine kolone ekstraktora:

$$Y_E = x_0 \left[ 1 - \exp \left( -n_{ces} (n_{ces} + 2) D_{eff} \frac{t - \frac{h_E \varepsilon}{u_i}}{R_p^2} \right) \right] \quad (26)$$

### 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 (27):

$$\frac{\partial x}{\partial t} = D_{eff} \left( \frac{\partial^2 x}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial x}{\partial r} \right) \quad (27)$$

Crank (1975) pretpostavlja da u takvim 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:

$$Y_E = x_0 \left( 1 - \frac{6}{\pi^2} \sum_{j=1}^{\infty} \frac{1}{j^2} \exp \left( -\frac{j^2 \pi^2 D_{eff} t}{R_p^2} \right) \right) \quad (28)$$

### Model desorpcije

Tan i Liou (1989) predložili su model desorpcije (29) 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.

$$Y_E = x_0 \frac{\dot{m}_f \rho_s}{m_s \rho_f} \frac{1-\varepsilon}{\varepsilon} \frac{1}{k_d} \left( 1 - \exp \left( k_d \frac{\varepsilon \cdot h_E}{u_s} \right) \right) (\exp(-k_d t) - 1) \quad (29)$$

### 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 su sve ekstrahirane u istoj fazi, odnosno 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. Također, usvaja se i pretpostavka da je vrijednost koncentracije otopljene tvari u masi fluida zanemariva, što je posljedica dovoljno velike brzine strujanja otapala oko čestica. Kada se primjenjuju modeli pojedinačne kugle, 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 kugle mogu se, pored otpora unutrašnjem prijenosu tvari, uzimati u obzir ili zanemariti otpori prijenosu tvari u filmu otapala (fluida) koji okružuje česticu.

Jednadžba (30) je matematički analogna s prijenosom topline odnosno hlađenjem vrela 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.

$$\dot{m}_p = -\rho_s x_0 D_{eff} \left( \frac{1}{r^2} \frac{\partial (r^2 X)}{\partial r} \right) \quad (30)$$

Opće rješenje jednadžbe (30), koje se dobije primjenom *Fourier*-ovih transformacija, koristeći

$$m_{ep} = 4R_p(\rho_s x_0 - \rho_f y) \left[ \sum_{k=1}^{\infty} \frac{(\sin \beta_k - \beta_k \cos \beta_k)^2}{\beta_k^3 (2\beta_k - \sin 2\beta_k)} \left( 1 - \exp\left( \left( \frac{\beta_k}{R_p} \right)^2 (-D_{eff} t) \right) \right) \right] \quad (31)$$

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

$$A_p = 4\pi R_p^2 \quad (32)$$

$$V_p = \frac{8\pi R_p^3}{6} \quad (33)$$

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

$$N_p = \frac{6V(1-\varepsilon)}{\pi 8R_p^3} \quad (34)$$

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

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

$$Y_E = x_0 \left[ 12 \sum_{k=1}^{\infty} \frac{(\sin \beta_k - \beta_k \cos \beta_k)^2}{\beta_k^3 (2\beta_k - \sin 2\beta_k)} \left( 1 - \exp\left( \left( \frac{\beta_k}{R} \right)^2 (-D_{eff} t) \right) \right) \right] \quad (35)$$

$$\beta_k \cot \beta_k = 1 - \frac{k_f R}{D_{eff}} \quad (36)$$

Esquivel i sur. (1999) su ovaj model primjenili na modeliranje ekstrakcije ulja iz maslina superkritičnim CO<sub>2</sub>. Kako bi se izračunao  $\beta_k$  potrebno je odrediti vanjski koeficijent prijenosa tvari  $k_f$  i koeficijent difuzije  $D_{eff}$ . Reverchon i sur. (1993) predložili su da se vanjski koeficijent prijenosa tvari određuje prema *Sherwood*-ovoj jednadžbi ukoliko nam 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) koristili su *Sherwood*-ovu korelaciju 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 (35) može pojednostaviti te se dobiva model (28).

analogiju prijenosa topline i tvari (Wong, 1977) je sljedeće:

### 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 ploča, a ne oblika kugle 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 ploča;
- sve čestice nalaze se, u određenom trenutku, u istom periodu ekstrakcije;
- unutrašnji prijenos tvari opisan je procesom difuzije kroz čestice;
- koncentracija u tekućoj 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 tekućoj fazi se zanemaruje).

Uzimajući u obzir navedene pretpostavke, predložen je prvi model u sljedećoj formi:

$$Y_E = x_0 \left[ 1 - \sum_{j=0}^{\infty} \frac{8}{(2j+1)^2} \exp\left( \frac{-D(2j+1)^2 j^2 t}{\delta_p^2} \right) \right] \quad (37)$$

Drugi model (*engl. Single Plate model – SP*) ima iste pretpostavke kao i prethodni model (SSP), s tim što se kod ovog modela vanjski otpor ne zanemaruje. SP model (38) je sličan jednostavnom modelu pojedinačne kugle (35), s tom razlikom što su elementarne čestice oblika ploča, a ne kugle. Prinos ekstrakta u ovom slučaju ima sljedeći oblik:

$$Y_E = x_0 \left( 4 \sum_{n=1}^{\infty} \frac{\sin^2 \beta_n}{2\beta_n^2 + \beta_n \sin 2\beta_n} \left[ 1 - \exp \left( - \left( \frac{2\beta_n}{\delta_p} \right)^2 D \cdot t \right) \right] \right) \quad (38)$$

$$\beta_n \tan \beta_n = \frac{k_f \delta_p}{2D} \quad (39)$$

Treći model (*engl. Fluid Phase/Simple Single Plate model – FP/SSP*) bazira se na činjenici da unutrašnja difuzija kontrolira brzinu ekstrakcije. Također, model pretpostavlja da je na početku ekstrakcije dio topljivih supstanci u ulju ( $q$ ) ravnomjerno raspoređen u fluidnoj fazi, dok je drugi dio  $(1-q)$  jednoliko raspršen unutar čestica oblika ploča. 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:

$$Y_E = \frac{\int_0^t \rho_f y(h = H_t, t) u_s A_E dt}{x_0 m_s} \quad (40)$$

$$\rho_f \frac{\partial y}{\partial t} = \rho_f \frac{D_{ay}}{\varepsilon} \frac{\partial^2 y}{\partial h^2} - \rho_f \frac{u_s}{\varepsilon} \frac{\partial y}{\partial h} + \frac{x_0 m_s}{A_E H_t \varepsilon} \sum_{j=0}^{\infty} \frac{8D}{\delta_p^2} \exp \left( - D \cdot t \left[ \frac{(2j+1)\pi}{\delta_p} \right]^2 \right) \quad (41)$$

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

$$y_0 = \frac{q x_0 m_s}{A_E H_t \varepsilon \rho_f} \quad (42)$$

### 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  $\delta_D$ . Prinos ekstrakta je izražen u funkciji vremena sljedećom jednadžbom:

$$Y_E = x_0 \left( 1 - \frac{\beta \frac{\dot{m}_f}{\rho_f}}{\beta \varepsilon V_t - \frac{\dot{m}_f}{\rho_f}} \left( \frac{\varepsilon V_t \rho_f}{\dot{m}_f} \cdot e^{-\frac{\dot{m}_f t}{\rho_f \varepsilon V_t}} - \frac{1}{\beta} \cdot e^{-\beta t} \right) \right) \quad (43)$$

gdje je  $\beta$  konstanta koja se odnosi na prijenos topljive supstance od matriksa do fluida (1/s) i izražava se kao  $\beta \sim \frac{a_t V_t D}{\delta_D}$ .

### 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 fluidnoj fazi budući da navedeni fenomeni nemaju značajan utjecaj na proces kada se usporede s konvekcijom. Pretpostavlja se da obje faze (kruta i tekuća) zauzimaju cjelokupni volumen ekstraktora. Prema ovoj pretpostavci, bilance tvari se mogu izraziti pomoću sljedeće jednadžbe:

$$\frac{\partial Y}{\partial t} + u_i \frac{\partial Y}{\partial h} = \frac{\partial}{\partial h} \left( D_{ay} \frac{\partial Y}{\partial h} \right) + \frac{F(X, Y)}{\varepsilon} \quad (44)$$

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:

$$u_i \frac{\partial Y}{\partial h} = \frac{F(X, Y)}{\varepsilon} \quad (45)$$

Rješavanjem logističkih jednadžbi, dobila se je sljedeća korelacija za prinos ekstrakta:

$$Y_E = x_0 \frac{1}{\exp(B_2 t_m)} \left\{ \frac{1 + \exp(B_2 t_m)}{1 + \exp(B_2 (t_m - t))} - 1 \right\} \quad (46)$$



## Model neizreagirane jezgre

Jedan od načina matematičkog opisivanja mehanizma unutrašnjeg prijenosa tvari je pomoću modela neizreagirane jezgre (*engl. Shrinking Core model*). Model su prvi put u području ekstrakcije fluidom u superkritičnom stanju primijenili King i Catchpole (1993) za matematičko opisivanje ekstrakcije ulja iz kikirikija. 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. Diferencijalna bilanca mase otopljene tvari u fluidu unutar pora krutog materijala se u ovom slučaju prikazuje sljedećom jednadžbom:

$$\frac{D_c}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left( r^2 \frac{\partial x}{\partial r} \right) = 0 \quad (47)$$

Vrijede sljedeći granični uvjeti:

$$r_c = R_p \quad \text{za} \quad t = 0 \quad (48)$$

$$x = 0 \quad \text{za} \quad t = 0 \quad (49)$$

U slučaju čestica oblika kugle vrijedi sljedeća korelacija:

$$\frac{x}{x_0} = \left( \frac{r_c}{R_p} \right)^3 \quad (50)$$

Koristeći gore navedeni izraz (50), prinos ekstrakta se može izračunati prema sljedećoj jednadžbi:

$$Y_E = x_0 \left[ 1 - \left( \frac{r_c}{R_p} \right)^3 \right] \quad (51)$$

Analiza ovog modela pokazuje da se takav model, ili modeli koji bi proizašli iz njegovog pojednostavljenja, mogu uspješnije primijeniti 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 zasniva se 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 kugle, što u praksi 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:

$$\left( \frac{r_c}{R_p} \right)^3 = 1 - \frac{3A_6 Bi \frac{D_{eff}}{R_p^2} t - \frac{h}{H_i \cdot A_5}}{1 - Bi \left( 1 - \frac{r_c}{R_p} \right)} \exp \left( - \frac{1 - \varepsilon}{\varepsilon \cdot a_i} \frac{3Bi \frac{h}{H_i}}{1 - Bi \left( 1 - \frac{r_c}{R_p} \right)} \right) \quad (52)$$

gdje je:

$$A_5 = \frac{u_i R_p^2}{D_{eff} H_i} \quad (53)$$

$$A_6 = \frac{y^*}{x_0} \quad (54)$$

$$a_i \sim \left( \frac{u_s}{h_E} \right) \cdot \left( \frac{R_p^2}{D_{eff}} \right) \quad (55)$$

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

$$-\rho_s(1-\varepsilon)\frac{\partial x}{\partial t} = J(x, y) \quad (56)$$

$$\rho_f \varepsilon \cdot \frac{\partial y}{\partial t} + \rho_f u_s \frac{\partial y}{\partial h} = J(x, y) \quad (57)$$

Koncentracijski profili krute i fluidne faze se računaju prema izrazima (56) i (57) integracijom nakon supstitucije za brzinu prijenosa tvari  $J(x, y)$ . Vrijede sljedeći granični uvjeti:

$$x(h, t = 0) = x_0 \quad (58)$$

$$y(h = 0, t) = 0 \quad (59)$$

Prinos ekstrakta se izračunava prema sljedećem izrazu:

$$Y_E(t) = x_0 - \frac{1}{H_t} \int_0^{H_t} x(h, t) dh \quad (60)$$

$$Y_E(t) = \frac{\dot{m}_f}{m_s} \int_0^t y(H_t, t) dt \quad (61)$$

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

$$J(x, y) = k_s a_i \rho_s (y^* - y) \quad \text{ako je } x > (1-q)x_0 \quad (62)$$

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:

$$J(x, y) = k_s a_i \rho_s (x - x_f) \quad \text{ako je } x \leq (1-q)x_0 \quad (63)$$

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  $x$  ( $x_f \ll x$ ) te jednadžba (63) postaje:

$$J(x, y) = k_s a_i \rho_s x \quad \text{ako je } x \leq (1-q)x_0 \quad (64)$$

Lack (1985) je također brzinu prijenosa tvari tijekom brzog perioda ekstrakcije opisao pomoću jednadžbe (62) te je predložio sljedeću relaciju:

$$J(x, y) = k_f a_i \rho_f (y^* - y) \frac{x}{qx_0} \quad \text{ako je } x \leq (1-q)x_0 \quad (65)$$

Cygnarowicz-Provost i sur. (1992) napravili su supstituciju za brzinu prijenosa tvari u jednadžbama (56) i (57) sa empirijskom relacijom sa desne strane u izrazu (65) pomnoženom sa koeficijentom koji je jednak  $x=x_0$  i umanjeno kontinuirano tijekom ekstrakcije:

$$J(x, y) = k_f a_i \rho_f (y^* - y) \exp\left[\ln(0,001) \frac{x_0 - x}{x_0(1-q)}\right] \quad (66)$$

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

$$J(x, y) = k_s a_i \rho_s x \left(1 - \frac{y}{y^*}\right) \quad \text{ako je } x \leq (1-q)x_0 \quad (67)$$

Ako se uvedu bezdimenzionalne varijable u jednadžbu (56) sa zadanim graničnim uvjetima (58) i (59) dobivaju se sljedeće jednadžbe:

$$J_{\max}(x, y) = k_f a_i \rho_f y^* \quad (68)$$

$$-\frac{\rho_s(1-\varepsilon)\dot{m}_f m_s x_0}{k_f a_i \rho_f y^* \dot{m}_f m_s x_0} \frac{\partial x}{\partial t} = \frac{J(x, y)}{J_{\max}(x, y)} \quad (69)$$

Dani su sljedeći bezdimenzionalni parametri:

$$g = \frac{t}{\tau} = t \frac{\dot{m}_f y^*}{m_s x_0} \quad \text{bezdimenzionalno vrijeme.} \quad (70)$$

gdje je:

$$\tau = \frac{m_s x_0}{\dot{m}_f y^*} \text{ minimalno vrijeme ekstrakcije (s). (71)}$$

$$J^*(X, Y) = \frac{J(x, y)}{J_{\max}(x, y)} \text{ bezdimenzionalna brzina ekstrakcije. (72)}$$

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

$$Q = \frac{m_s k_f a_f \rho_f}{\dot{m}_f (1 - \varepsilon) \rho_s} \text{ bezdimenzionalni parametar modela. (73)}$$

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

$$S = \frac{m_s k_s a_s x_0}{\dot{m}_f (1 - \varepsilon) y^*} \text{ bezdimenzionalni parametar modela. (74)}$$

Sljedeće bezdimenzionalne grupe modela definirane su kao:

$$Y = \frac{y}{y^*} \text{ bezdimenzionalna koncentracija. (75)}$$

$$Z = \frac{h_E}{H_i} \text{ bezdimenzionalna kordinata. (76)}$$

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

$$Z_k = \frac{1}{S} \ln \left[ 1 + \frac{1}{q} \left\{ \exp \left[ S \left( \vartheta - \frac{q}{Q} \right) \right] - 1 \right\} \right] \quad (77)$$

Nakon vremena  $\vartheta_k$  cjelokupni topljivi materijal nestaje s površine čestica u ekstraktoru.

$$\vartheta_k = \frac{q}{Q} + \frac{1}{S} \ln \{ 1 - q [ 1 - \exp(S) ] \} \quad (78)$$

Sovová model definira tri perioda ekstrakcije. Prvi period je konstantni period ekstrakcije (razdoblje brze ekstrakcije) pri čemu je konvekcija dominantni mehanizam ekstrakcije. Količina ekstrahiranog ulja uvjetovana je njegovom topljivošću u superkritičnom CO<sub>2</sub>. 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. Količine ekstrahirane tvari koje se

uklone tijekom prvog, drugog i trećeg perioda ekstrakcije mogu se opisati sljedećim jednadžbama:

$$\frac{Y_E}{x_0} = \vartheta [ 1 - \exp(-Q) ] \text{ ako je } \vartheta < \frac{q}{Q} \quad (79)$$

$$\frac{Y_E}{x_0} = \vartheta - \frac{q}{Q} \exp[ Q(Z_k - 1) ] \text{ ako je } \frac{q}{Q} \leq \vartheta < \vartheta_k \quad (80)$$

$$\frac{Y_E}{x_0} = 1 - \frac{1}{S} \ln \left\{ 1 + [\exp(S) - 1] \exp \left[ S \left( \frac{q}{Q} - \vartheta \right) \right] (1 - q) \right\}$$

$$\text{ako je } \vartheta \geq \vartheta_k. \quad (81)$$

## Zaključak

Ekstrakcija superkritičnim fluidima je inovativna tehnologija te predstavlja izvrsnu alternativu komercijalnim postupcima ekstrakcije. Primjena ekstrakcije superkritičnim fluidima predmet je interesa velikog broja znanstvenika u svijetu zbog brojnih prednosti CO<sub>2</sub> u odnosu na organska otapala kao što su bolja difuzija, niža viskoznost te manja površinska napetost. Osim navedenog, superkritični CO<sub>2</sub> je netoksičan, nezapaljiv, neeksplodivan, nekorozičan, lako dostupan i jeftin, bez mirisa i boje te mu kritična temperatura (31,1 °C) značajno ne prelazi vrijednost sobne temperature.

Ekstrakcija se može opisati različitim matematičkim modelima, pri čemu izbor modela zavisi od mehanizama ekstrakcije. Modeli se razlikuju po načinu opisivanja fazne ravnoteže, tipu protjecanja superkritičnog fluida kroz ekstraktor, tipu čestica i različitim otporima difuziji otopljenog tvari kroz krutu fazu. Karakteristike komponenata koje se ekstrahiraju, kao i sličnosti i razlike odgovarajućih karakteristika prisutnih komponenata, imaju veliki utjecaj na izbor matematičkog modela kojim je moguće opisati proces. U ovom radu prikazani su i objašnjeni značajniji matematički modeli koji se koriste za opisivanje kinetike supekritične ekstrakcije. Općenito, matematički modeli koji se koriste za opisivanje procesa superkritične fluidne ekstrakcije mogu se podijeliti u sljedeće skupine: empirijski modeli, modeli zasnovani na analogiji s prijenosom topline te modeli zasnovani na diferencijalnoj bilanci tvari. Jedan od uspješnijih modela, koji sadrži i vanjski i unutrašnji koeficijent prijenosa tvari, je model koji je razvila Sovová. Matematičko modeliranje, u procesima superkritične fluidne 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.

## Popis oznaka i simbola

$A_1, A_2$	parametri u jednadžbi (7)
$A_3$	parametar u modelu (16), koji se računa prema izrazu (20)
$A_4$	parametar u modelu (21), koji se računa prema izrazu (25)
$A_5, A_6$	parametri u modelu (52) koji se računaju prema izrazima (53) i (54)
$A_E$	površina sloja punjenja materijala u ekstraktoru ( $m^2$ )
$A_p$	površina čestica oblika kugle ( $m^2$ )
$a_i$	parametar suprotan bezdimenzionalnom vremenu zadržavanja (-)
$a_t$	specifična površina čestica u ekstraktoru ( $m^2/m^3$ )
$B_2$	parametar modela (46) (1/min)
$b_1$	parametar u kvadratnoj jednadžbi (17) koji se računa prema izrazu (18)
$b_2$	parametar u kvadratnoj jednadžbi (22) koji se računa prema izrazu (23)
$Bi$	Biot-ov broj (-)
$c_1$	parametar u kvadratnoj jednadžbi (17) koji se računa prema izrazu (19)
$c_2$	parametar u kvadratnoj jednadžbi (22) koji se računa prema izrazu (24)
$D$	koeficijent difuzije ( $m^2/s$ )
$D_{ax}$	efektivni koeficijent difuzije u krutoj fazi ( $m^2/s$ )
$D_{ay}$	koeficijent aksijalne disperzije ( $m^2/s$ )
$D_{eff}$	efektivni koeficijent difuzije ( $m^2/s$ )
$F$	tok prijenosa tvari na granici faza (1/s) u jednadžbi (44)
$fr_1, fr_2$	frakcije ekstrahirane otopljene tvari u modelu (1)
$f_1, f_2$	parametri modela (21) koji se računaju prema izrazu (22)
$g_1, g_2$	parametri modela (16) koji se računaju prema izrazu (17)
$h$	aksijalna koordinata sloja punjenja u ekstraktoru (m)
$h_E$	visina ekstraktora (m)
$H_t$	visina sloja punjenja materijala u ekstraktoru (m)
$J$	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 (4)
$K$	konstanta ravnoteže temperature i tlaka (-) u modelu (7)
$k_1, k_2$	konstante brzine u dva perioda difuzije (1/s), u modelu (1)
$K_{ad}$	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)
$m_{ep}$	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)
$m_s$	masa materijala u ekstraktoru (kg)
$n_{\acute{e}es}$	faktor oblika čestica (ploča $n = 1$ ; cilindar $n = 2$ ; kugla $n = 3$ )
$N_p$	broj elementarnih čestica u sloju materijala u ekstraktoru
$q$	lako topljiva frakcija na površini čestica (kg/kg)
$\underline{Q}$	bezdimenzionalni parametar Sovová modela (-)
$R$	opća plinska konstanta: 8,314 (J/(mol K))
$r$	polumjer (m)
$r_c$	polumjer jezgre (m)
$R_p$	polumjer čestice (m)
$S$	bezdimenzionalni parametar Sovová modela (-)
$t$	vrijeme ekstrakcije (s)
$\bar{t}$	vrijeme zadržavanja otapala u ekstraktoru (s)

$t_m$	parametar modela (46) (min)
$u_i$	brzina ekstrakcije otopljene tvari (m/s)
$u_s$	brzina strujanja fluida (m/s)
$V$	volumen otopine (ml)
$V_p$	volumen čestica oblika kugle ( $m^3$ )
$V_i$	volumen ekstraktora ( $m^3$ )
$x$	bezdimenzionalna koncentracija otopljene supstance u krutoj fazi (-)
$X$	bezdimenzionalna koncentracija (-)
$x_0$	početni sadržaj topljive supstance (kg/kg)
$x_f$	koncentracija topljive supstance na površini krutih čestica (kg/kg)
$y$	bezdimenzionalna koncentracija otopljene supstance u tekućoj fazi (-)
$y^*$	topljivost komponente u superkritičnom fluidu (kg topljive tvari/kg CO <sub>2</sub> )
$y_0$	koncentracija na izlazu iz sloja punjenja materijala u ekstraktoru (kg/kg)
$Y$	bezdimenzionalna koncentracija (-)
$Y_E$	prinos ekstrakta (%)
$Y_E(t)$	prinos ekstrakta (kg ekstrakta/kg inertnog dijela krute faze)
$Z$	bezdimenzionalna koordinata (-)
$Z_k$	bezdimenzionalna koordinata granice između zone spore i brze ekstrakcije (-)
$\beta$	konstanta prijenosa topljive tvari od matriksa do fluida (1/s)
$\beta_k$	vrijednost svakog člana serije u periodičnoj jednadžbi (36)
$\beta_n$	pozitivni korijen implicitne jednadžbe (39)
$\delta_D$	debljina sloja difuzije (m)
$\delta_p$	debljina sloja čestica (m)
$\varepsilon$	dostupna poroznost čestica ( $m^3/m^3$ )
$\varepsilon_p$	poroznost čestica punila ( $m^3/m^3$ )
$\rho_f$	gustoća superkritičnog fluida ( $kg/m^3$ )
$\rho_s$	gustoća čestica ( $kg/m^3$ )
$\tau$	minimalno vrijeme ekstrakcije (s)
$\mathcal{G}$	bezdimenzionalno vrijeme (-)
$\mathcal{G}_k$	vrijeme kada završava prijelazni period i počinje period spore ekstrakcije (-)

## Zahvala

Ovaj rad je temeljen na znanstvenom programu "Development of quality-oriented and harmonized R+D+I strategy and functional model at BME" projekta, sufinanciranom od New Hungary Development Plan (Project ID: TÁMOP-4.2.1/B-09/1/KMR-2010-0002). Nadalje, ovi materijali temelje se i na radu koji je sufinancirala Nacionalna zaklada za znanost, visoko školstvo i tehnološki razvoj Republike Hrvatske (03.01/O-3511-2010).

## Literatura

- Abbas, K.A., Mohamed, A., Abdulmir, A.S., Abas, H.A. (2008): A review on supercritical fluid extraction as new analytical method, *Am. J. Biochem. Biotechnol.* 4, 345–353.
- Artz, W.E., Kinyanjui, T., Cheryan, M. (2005): Solubility optimization of oil components in supercritical carbon dioxide, *J. Food Lipids.* 12, 91–102.
- Bartle, K.D., Clifford, A.A., Hawthorne, S.B., Langenfeld, J.J., Miller, D.J., Robinson, R.A. (1990): A model for dynamic extraction using a supercritical fluid, *J. Supercrit. Fluids.* 3, 143–147.
- Bernardo-Gil, G., Oneto, C., Antunes, P., Rodriguez, M.F., Empis, J.M. (2001): Extraction of lipids from cherry seed oil using supercritical carbon dioxide, *Eur. Food Res. Technol.* 212, 170–174.
- Bernardo-Gil, M.G., Grenha, J., Santos, J., Cardoso, P. (2002): Supercritical fluid extraction and characterisation of oil from hazelnut, *Eur. J. Lipid Sci. Tech.* 104, 402–409.
- Bhattacharjee, P., Singhal, R.S., Tiwari, S.R. (2007): Supercritical carbon dioxide extraction of cottonseed oil, *J. Food Eng.* 79, 892–898.
- Boutin, O., De Nadaï, A., Perez, A.G., Ferrasse, J.H., Beltran, M., Badens, E. (2011): Experimental and modelling of supercritical oil extraction from rapeseeds and sunflower seeds, *Chem. Eng. Res. Des.* 89, 2477–2484.
- Bozan, B., Temelli, F. (2003): Extraction of poppy seed oil using supercritical CO<sub>2</sub>, *J. Food Sci.* 68, 422–426.
- Bravi, M., Bubbico, R., Manna, F., Verdone, N. (2002): Process optimisation in sunflower oil extraction by supercritical CO<sub>2</sub>, *Chem. Eng. Sci.* 57, 2753–2764.

- Bravi, M., Spinoglio, F., Verdone, N., Adami, M., Aliboni, A., D'Andrea, A., De Santis, A., Ferri, D. (2007): Improving the extraction of  $\alpha$ -tocopherol-enriched oil from grape seeds by supercritical CO<sub>2</sub>. Optimisation of the extraction conditions, *J. Food Eng.* 78, 488–493.
- Brunner, G. (1984): Mass transfer from solid material in gas extraction, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* 88, 887–891.
- Brunner, G. (2005): Supercritical fluids: technology and application to food processing, *J. Food Eng.* 67, 21–33.
- Catchpole, O.J., Grey, J.B. (1996): Near-critical extraction of sage, celery, and coriander seed, *J. Supercrit. Fluids.* 9, 273–279.
- Corsoa, M.P., Fagundes-Klena, M.R., Silva, E.A., Filho, L.C., Santos, J.N., Freitas, L.S., Dariva, C. (2010): Extraction of sesame seed (*Sesamum indicum* L.) oil using compressed propane and supercritical carbon dioxide, *J. Supercrit. Fluids.* 52 56–61.
- Crank, J. (1975): *The Mathematics of Diffusion*, Oxford: Clarendon Press, pp. 85.
- Cygnarowicz-Provost, M., O'Brien, D.J., Maxwell, R.J., Hampson, J.W. (1992): Supercritical Fluid Extraction of fungal lipids using mixed solvents: experiment and modeling, *J. Supercrit. Fluids.* 5, 24–30.
- del Valle, J.M., Rivera, O., Mattea, M., Ruetsch, L., Daghero, J., Flores, A. (2004): Supercritical CO<sub>2</sub> processing of pretreated rosehip seeds: effect of process scale on oil extraction kinetics, *J. Supercrit. Fluids.* 31, 159–174.
- del Valle, J.M., de la Fuente, J.C. (2006): Supercritical CO<sub>2</sub> Extraction of oilseeds: Review of kinetic and equilibrium models, *Crit. Rev. Food Sci.* 46, 131–160.
- Diaz, M.S., Brignole, E.A. (2009): Modeling and optimization of supercritical fluid processes, *J. Supercrit. Fluids.* 47, 611–618.
- Dong, J., Gu, B. (2010): Simulation of supercritical CO<sub>2</sub> extraction for peanut oil based on artificial neural networks, *Appl. Mech. Mater.* 37–38, 1172–1175.
- Döker, O., Salgin, U., Yildiz, N., Aydogmus, M., Çalimli, A. (2010): Extraction of sesame seed oil using supercritical CO<sub>2</sub> and mathematical modeling, *J. Food Eng.* 97, 360–366.
- Eisenmenger, M., Dunford, N.T., Eller, F., Taylor, S., Martinez, J. (2006): Pilot-scale supercritical carbon dioxide extraction and fractionation of wheat germ oil, *J. Am. Oil Chem. Soc.* 83, 1–6.
- Eller, F.J., Moser, J.K., Kenar, J.A., Taylor, S.L. (2010): Extraction and analysis of tomato seed oil, *J. Am. Oil Chem. Soc.* 87, 755–762.
- Esquivel, M.M., Bernardo-Gil, M.G., King, M.B. (1999): Mathematical models for supercritical extraction of olive husk oil, *J. Supercrit. Fluids.* 16, 43–58.
- Fiori, L. (2007): Grape seed oil supercritical extraction kinetic and solubility data: Critical approach and modeling, *J. Supercrit. Fluids.* 43, 43–54.
- Gaspar, F., Lu, T., Santos, R., Al-Duri, B. (2003): Modelling the extraction of essential oils with compressed carbon dioxide, *J. Supercrit. Fluids.* 25, 247–260.
- Gelmez, N., Kincal, N.S., Yener, M.E. (2009): 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, *J. Supercrit. Fluids.* 48, 217–224.
- Goto, M., Smith, J.M., McCoy, B.J. (1990): Kinetics and mass transfer for supercritical fluid extraction of wood, *Ind. Eng. Chem. Res.* 29, 282–289.
- Goto, M., Sato, M., Hirose, T. (1993): Extraction of peppermint oil by supercritical carbon dioxide, *J. Chem. Eng. Jpn.* 26, 401–407.
- Goto, M., Roy, B.C., Hirose, T. (1996): Shrinking-core leaching model for supercritical fluid extraction, *J. Supercrit. Fluids.* 9, 128–133.
- Hong, I.K., Rho, S.W., Lee, K.S., Lee, W.H., Yoo, K.P. (1990): Modeling of soybean oil bed extraction with supercritical carbon dioxide, *Korean J. Chem. Eng.* 7, 40–46.
- Ivanović, J., Žižović, I., Ristić, M., Stamenić, M., Skala, D. (2011): The analysis of simultaneous clove/oregano and clove/thyme supercritical extraction, *J. Supercrit. Fluids.* 55, 983–991.
- Jokić, S., Zeković, Z., Vidović, S., Sudar, R., Nemet, I., Bilić, M., Velić, D. (2010): Supercritical CO<sub>2</sub> extraction of soybean oil: process optimisation and triacylglycerol composition, *Int. J. Food Sci. Tech.* 45, 1939–1946.
- Jokić, S., Svilović, S., Zeković, Z., Vidović, S. (2011a): Mathematical modelling of soybean oil solubility in supercritical carbon dioxide, *Int. J. Food Sci. Tech.* 46, 1031–1037.
- Jokić, S., Svilović, S., Zeković, Z., Vidović, S., Velić, D. (2011b): Solubility and kinetics of soybean oil and fatty acids in supercritical CO<sub>2</sub>, *Eur. J. Lipid Sci. Tech.* 113, 644–651.
- Kandiah, M., Spiro, M. (1990): Extraction of ginger rhizome – kinetic-studies with supercritical carbon dioxide, *Int. J. Food Sci. Tech.* 25, 328–338.
- King, M.B., Catchpole, O.J. (1993): Physicochemical data required for the design of near-critical fluid extraction process. In: *Extraction of Natural Products Using Near-Critical Solvents*, King, M.B. and Bott, T.R. (eds.), London, UK: Blackie Academic Professional, pp. 184–231.
- Kiriamiti, H.K., Rascol, E., Marty, A., Condoret, J.S. (2002): Extraction rates of oil from high oleic sunflower seeds with supercritical carbon dioxide, *Chem. Eng. Process.* 41, 711–718.
- Lack, E.A. (1985): Kriterien zur Auslegung von Anlagen für die Hochdruckextraktion von Naturstoffen, doktorski rad, TU Graz.
- Leo, L., Rescio, L., Ciurlia, L., Zacheo, G. (2005): Supercritical carbon dioxide extraction of oil and  $\alpha$ -tocopherol from almond seeds, *J. Sci. Food Agr.* 85, 2167–2174.

- Louli, V., Folas, G., Voutsas, E., Magoulas, K. (2004): Extraction of parsley seed oil by supercritical CO<sub>2</sub>, *J. Supercrit. Fluids*. 30, 163–174.
- Machmudah, S., Kawahito, Y., Sasaki, M., Goto, M. (2007): Supercritical CO<sub>2</sub> extraction of rosehip seed oil: Fatty acids composition and process optimization, *J. Supercrit. Fluids*. 41, 421–428.
- Marrone, C., Poletto, M., Reverchon, E., Stassi, A. (1998): Almond oil extraction by supercritical CO<sub>2</sub>: experiments and modeling, *Chem. Eng. Sci.* 53, 3711–3718.
- Martínez, J., Monteiro, A.R., Rosa, P.T.V., Marques, M.O.M., Meireles, M.A.A. (2003): Multicomponent model to describe extraction of ginger oleoresin with supercritical carbon dioxide, *Ind. Eng. Chem. Res.* 42, 1057–1063.
- Martínez, M.L., Mattea, M.A., Maestri, D.M. (2008): Pressing and supercritical carbon dioxide extraction of walnut oil, *J. Food Eng.* 88, 399–404.
- Mezzomo, N., Martínez, J., Ferreira, S.R.S. (2009): Supercritical fluid extraction of peach (*Prunus persica*) almond oil: Kinetics, mathematical modeling and scale-up, *J. Supercrit. Fluids*. 51, 10–16.
- Mitra, P., Ramaswamy, H.S., Chang, K.S. (2009): Pumpkin (*Cucurbita maxima*) seed oil extraction using supercritical carbon dioxide and physicochemical properties of the oil, *J. Food Eng.* 95, 208–213.
- Mongkholkhajornsilp, D., Douglas, S., Douglas, P.L., Elkamel, A., Teppaitoon, W., Pongamphai, S. (2005): Supercritical CO<sub>2</sub> extraction of nimbin from neem seeds - a modelling study, *J. Food Eng.* 71, 331–340.
- Nagy, B., Simándi, B., András, Cs.D. (2008): Characterization of packed beds of plant materials processed by supercritical fluid extraction, *J. Food Eng.* 88, 104–113.
- Nikolovski, B. (2009): Kinetika i modelovanje ekstrakcije ulja iz bobica kleke (*Juniperus communis* L.) i semenki tikve (*Cucurbita pepo* L.) natkritičnim ugljendioksidom, doktorski rad, Novi Sad.
- Nikolovski, B., Sovilj, M., Đokić, M., Vidović, S. (2008): Kinetika i modelovanje ekstrakcije ulja iz semena lana (*Linum usitatissimum* L.) natkritičnim ugljendioksidom, *Hem. Ind.* 62, 283–292.
- Nodar, M.D, Gómez, A.M., Martínez de la Ossa, E. (2002): Characterisation and process development of supercritical fluid extraction of soybean oil, *Food Sci. Technol. Int.* 8, 337–341.
- Norhuda, I., Jusoff, K. (2009): Supercritical carbon dioxide (SC-CO<sub>2</sub>) as a clean technology for palm kernel oil extraction, *J. Biochem. Technol.* 1, 75–78.
- Nyam, K.L., Tan, C.P., Karim, R., Lai, O.M., Long, K., Che Man, Y.B. (2010): Extraction of tocopherol-enriched oils from Kalahari melon and roselle seeds by supercritical fluid extraction (SFE-CO<sub>2</sub>), *Food Chem.* 119, 1278–1283.
- Oliveira, E.L.G., Silvestre, A.J.D., Silva, C.M. (2011): Review of kinetic models for supercritical fluid extraction, *Chem. Eng. Res. Des.* 89, 1104–1117.
- Papamichail, I., Louli, V., Magoulas, K. (2000): Supercritical fluid extraction of celery seed oil, *J. Supercrit. Fluids*. 18, 213–226.
- Peker, H., Srinivasan, M.P., Smith, J.M., McCoy, B.J. (1992): Caffeine extraction rates from coffee beans with supercritical carbon dioxide, *AIChE J.* 38, 761–770.
- Perrut, M., Clavier, J.Y., Poletto, M., Reverchon, E. (1997): Mathematical modelling of sunflower seed extraction by supercritical CO<sub>2</sub>, *Ind. Eng. Chem. Res.* 36, 430–435.
- Özkal, S.G., Salgın, U., Yener, M.E. (2005a): Supercritical carbon dioxide extraction of hazelnut oil, *J. Food Eng.* 69, 217–223.
- Özkal, S.G., Yener, M.E., Bayındırlı, L. (2005b): Response surfaces of apricot kernel oil yield in supercritical carbon dioxide, *LWT Food Sci. Technol.* 38, 611–616.
- Özkal, S.G., Yener, M.E., Bayındırlı, L. (2005c): Mass transfer modeling of apricot kernel oil extraction with supercritical carbon dioxide, *J. Supercrit. Fluids*. 35, 119–127.
- Özkal, S.G., Yener, M.E., Bayındırlı, L. (2006): The solubility of apricot kernel oil in supercritical carbon dioxide, *Int. J. Food Sci. Tech.* 41, 399–404.
- Reverchon, E., Donsi, G., Osseo, L.S. (1993): Modeling of supercritical fluid extraction from herbaceous matrices, *Ind. Eng. Chem. Res.* 32, 2721–2726.
- Reverchon, E., Marrone, C. (2001): Modeling and simulation of the supercritical CO<sub>2</sub> extraction of vegetable oils, *J. Supercrit. Fluids*. 19, 161–175.
- Reverchon, E., De Marco, I. (2006): Supercritical fluid extraction and fractionation of natural matter, *J. Supercrit. Fluids*. 38, 146–166.
- Reverchon, E., Donsi, G., Osséo, L.S. (1993): Modeling of supercritical fluid extraction from herbaceous matrices, *Ind. Eng. Chem. Res.* 32, 2721–2726.
- Reverchon, E., Osséo, L.S., Gorgoglion, D. (1994): Supercritical CO<sub>2</sub> extraction of basil oil: characterization of products and process modeling, *J. Supercrit. Fluids*. 7, 185–190.
- Sahena, F., Zaidul, I.S.M., Jinap, S., Karim, A.A., Abbas, K.A., Norulaini, N.A.N., Omar, A.K.M. (2009): Application of supercritical CO<sub>2</sub> in lipid extraction – A review, *J. Food Eng.* 95, 240–253.
- Salgın, U., Döker, O., Çalimli, A. (2006): Extraction of sunflower oil with supercritical CO<sub>2</sub>: experiments and modelling, *J. Supercrit. Fluids*. 38, 326–331.
- Sánchez-Vicente, Y., Cabanas, A., Renuncio, J.A.R., Pando, C. (2009): Supercritical fluid extraction of peach (*Prunus persica*) seed oil using carbon dioxide and ethanol, *J. Supercrit. Fluids*. 49, 167–173.
- Shao, P., Sun, P., Ying, Y. (2008): Response surface optimization of wheat germ oil yield by supercritical carbon dioxide extraction, *Food Bioprod. Process.* 86, 227–231.
- Skala, D., Žižović, I., Gavrančić, S. (2002): Primena natkritične ekstrakcije u prehrambenoj industriji, *Hem. Ind.* 56, 179–190.
- Sovilj, M., Barjaktarović, B. (2005): Kinetika ekstrakcije ulja iz sjemena uljane tikve (*Cucurbita pepo* L.) natkritičnim CO<sub>2</sub>, *Hem. Ind.* 59, 238–242.

- Sovová, H. (1994): Rate of the vegetable oil extraction with supercritical CO<sub>2</sub> - I. Modelling of extraction curves, *Chem. Eng. Sci.* 49, 409-414.
- Sovová, H., Kučera, J., Jež, J. (1994): Rate of Vegetable Oil Extraction with Supercritical CO<sub>2</sub>-II. Extraction of Grape Oil, *Chem. Eng. Sci.* 49, 415-420.
- Stamenić, M., Žižović I., Eggers, R., Jaeger, P., Heinrich, H., Róž, E., Ivanović, J., Skala, D. (2010): Swelling of plant material in supercritical carbon dioxide, *J. Supercrit. Fluids* 52, 125-133.
- Stamenić, M., Žižović I., Orlović, A., Skala, D. (2008): Mathematical modelling of essential oil SFE on the microscale-Classification of plant material, *J. Supercrit. Fluids* 46, 285-292.
- Stastová, J., Jež, J., Bártlová, M., Sovová, H. (1996): Rate of Vegetable Oil Extraction with Supercritical CO<sub>2</sub>-III. Extraction from sea buckthorn, *Chem. Eng. Sci.* 51, 4347-4352.
- Subra, P., Castellani, S., Jestin, P., Aoufi, A. (1998): Extraction of β-carotene with supercritical fluids: experimental and modeling, *J. Supercrit. Fluids* 12, 261-269.
- Škerget, M., Knez, Ž. (2001): Modelling high pressure extraction processes, *Comput. Chem. Eng.* 25, 879-886.
- Tan, C.S., Liou, D.C. (1989): Modeling of desorption at supercritical conditions, *AIChE J.* 35, 1029-1031.
- Tan, C.S., Liang, S.K., Liou, D.C. (1988): Fluid-solid mass transfer in a supercritical fluid extractor, *Chem. Eng. J.* 38, 17-22.
- Temelli, F. (2009): Perspectives on supercritical fluid processing of fats and oils, *J. Supercrit. Fluids* 47, 583-590.
- Veress, T. (1994): Sample preparation by supercritical fluid extraction for quantification, A model based on the diffusion-layer theory for determination of extraction time, *J. Chromatogr. A* 668, 285-291.
- Wakao, N., Kaguei, S. (1982): Heat and Mass transfer in Packed Beds, New York, USA: Gordon and Breach, pp. 156.
- Wang, L., Weller, C.L. (2006): Recent advances in extraction of nutraceuticals from plants, *Trends Food Sci. Tech.* 17, 300-312.
- Wenli, Y., Yaping, Z., Jingjing, C., Bo, S. (2004): Comparison of two kinds of pumpkin seed oils obtained by supercritical CO<sub>2</sub> extraction, *Eur. J. Lipid Sci. Tech.* 106, 355-358.
- Wong, H.Y. (1977): Heat transfer for Engineers, Birmingham, AL: Longman Group. Ltd., pp. 36.
- Zaidul, I.S.M., Norulaini, N.N.A., Omar, A.K.M., Smith, Jr.R.L. (2006): Supercritical carbon dioxide (SC-CO<sub>2</sub>) extraction and fractionation of palm kernel oil from palm kernel as cocoa butter replacers blend, *J. Food Eng.* 73, 210-216.
- Zhang, Q.A., Fan, X.H., Zhang, Z.Q., Zhang, B.S., Zhang, Z.Q., Jia, X.Y. (2009): Optimization of SC-CO<sub>2</sub> extraction of oil from almond pretreated with autoclaving, *LWT Food Sci. Technol.* 42, 1530-1537.
- Žižović, I., Stamenić, M., Orlović, A., Skala, D. (2005): Supercritical carbon dioxide essential oil extraction of Lamiaceae family species: Mathematical modelling on the micro-scale and process optimization, *Chem. Eng. Sci.* 60, 6747-6756.
- Žižović, I., Stamenić, M., Orlović, A., Skala, D. (2007): Supercritical carbon dioxide extraction of essential oils from plants with secretory ducts: Mathematical modelling on the micro-scale, *J. Supercrit. Fluids* 39, 338-346.

---

Received: October 18, 2011

Accepted: December 21, 2011

## Kinetic models for supercritical CO<sub>2</sub> extraction of oilseeds - a review

Stela Jokić<sup>1</sup>, B. Nagy<sup>2</sup>, D. Velić<sup>1</sup>, Ana Bucić-Kojić<sup>1</sup>, M. Bilić<sup>1</sup>

<sup>1</sup>University of Josip Juraj Strossmayer in Osijek, Faculty of Food Technology Osijek, Franje Kuhaca 20, 31000 Osijek, Croatia

<sup>2</sup>MOL Hungarian Oil and Gas Company, H-2443 Százhalombatta, P.O. Box 1, Hungary

review

### Summary

The supercritical fluid extraction of oilseeds is gaining increasing interest in commercial application for the last few decades, most particularly thanks to technical and environmental advantages of supercritical fluid extraction technology compared to current extraction methods with organic solvents. Furthermore, CO<sub>2</sub> as a solvent is generally recognized as safe (GRAS). At present moment, supercritical fluid extractions on a commercial scale are limited to decaffeination, production of soluble hops extracts, sesame seed oil production and extraction of certain petroleum products. When considering industrial application, it is essential to test the applicability of the appropriate model for supercritical fluid extraction of oilseeds used for scale up of laboratory data to industrial design purposes. The aim of this paper is to review the most significant kinetic models reported in the literature for supercritical fluid extraction.

**Keywords:** supercritical CO<sub>2</sub> extraction, kinetic models, oilseeds