

## Савремени сепарациони процеси за изолацију биљних екстраката намијењених за прехранбено и фармацеутско процесно инжењерство

Кирил Лисичков, Стефан Кувенџиев, Мирко Маринковски

***Сажетак** Живимо у времену које намеће општу еколошку борбу за што здравију и квалитетнији живот. Исцрпљујући начин живота захтијева нагли пораст истраживања у прехранбеној индустрији, како би се побољшао квалитет хране и како би се могло одговорити на захтјеве људског организма. Потрошачи захтијевају од модерне хемијске индустрије да развије нове технологије које ће бити усклађене са општим модерним и еколошки прихватљивим трендовима у свијету који би производили готове производе у складу са строгим еколошким критеријумима (Lisichkov et al. 2017).*

*На значај и перспективу употребе природних антиоксиданата у производњи здраве хране указује велики број научника и нутрициониста широм свијета. У фармацији је успостављена релација између слободних радикала кисеоника и њиховог утицаја на патогенезу артериосклерозе, карцинома, повишеног крвног притиска и болести срца, са једне стране, и антиоксиданаса и слободних радикала, са друге стране (Lisichkov and Najdenova 2005).*

---

Лисичков К, Кувенџиев С, Маринковски М (2020) Савремени сепарациони процеси за изолацију биљних екстраката намијењених за прехранбено и фармацеутско процесно инжењерство. У: Перспективе развоја прехранбене индустрије (Грујић Р, Јањић В, Тркуља Р, уредници). Академија наука у умјетности Републике Српске, Бања Лука: 177- 204.

Kiril Lisichkov, Stefan Kuvendžiev, Mirko Marinkovski (2020) Contemporary Separation Processes for Insulation of Plant Extract for Food and Pharmaceutical Process Engineering. In: Food industry development prospects (Grujić R, Janjić V, Trkulja R, Eds). The Academy of Sciences and Arts of Republic of Srpska, Banja Luka: 177-204.

Проблем изоловања природних биљних антиоксиданаса је прилично сложен. У ствари, они су посебно осјетљиви на повишене температуре, кисеоник из ваздуха, свјетлост и различите врсте органских растварача. Отуда произлази потреба за проналажењем алтернативних сепарационих поступака за изолацију биоактивних компоненти (Najdenova and Lisichkov 2005).

За разлику од класичне екстракције, алтернативни поступци екстракције (ултразвучна екстракција, микроталасна екстракција, суперкритична флуидна екстракција) имају низ предности у односу на класичне, првенствено због практичног и еколошког карактера. Ови неконвенционални поступци екстракције одвијају се под повољним оперативним условима (ниска температура) и уз примјену безбједних, зелених растварача, при чему није потребна велика количина енергије за регенерацију растварача (Lisichkov and Kuvendziev 2009).

Сврха овог рада је презентација примјене прецизних процесних еко-технолошких поступака за изолацију биоактивних једињења из радних матрица биљног поријекла.

**Кључне ријечи:** Прехранбено инжењерство, Екстракција супстанци биљног поријекла, Савремене методе сепарације

## 6.1. Увод

Сировине биљног поријекла су увијек биле извор различитих биолошки активних једињења. Производи биљног поријекла представљају широк спектар различитих структурних карактеристика, од релативно једноставних до веома сложених молекула. Како су комплексне структуре често веома сложене за лабораторијску или индустријску синтезу, много је једноставније и јефтиније екстрахирати их и изоловати од природних материјала (Lisichkov 2002). Истраживања, иновације и примјена нових технологија у области прераде биљних сировина су важни и неспорно неопходни поступци, имајући у виду растући тренд кориштења препарата на бази биљних биоактивних компоненти, као и стално повећање улоге биљака у другим областима, као што су козметичка, прехранбена, хемијска индустрија итд (Baysal et al. 2000). Данас се велики дио свјетске популације враћа традиционалној медицини и природним производима. С друге стране, развијенија свијест о негативним утицајима људских активности на околину допринијела је развоју концепта „зелене“ технологије (Filip et al. 2015).

Екстракција је поступак за изолацију неких супстанци из чврстих или течних смјеша на основу њихове растворљивости у растварачима, у којима се остали састојци смјеше не растварају. Фитохемијски, екстракција биоактивних компоненти се може дефинисати као поступак сепарације који се користи за рекулперацију и пречишћавање биљних материјала, што га чини корисним у широком опсегу примјенљивих подручја (Raventos et al. 2002). Екстракционе операције су

неопходан сепарацијски поступак у индустрији. Екстракција чврсто-течно и течностечно су основне операције у процесима изолације активних компоненти и дефинисане су општим законима преноса масе, карактеристикама и полазним материјалом, као и физичко-хемијским карактеристикама растварача и активних биљних једињења. У оквиру концепта „зелених“ технологија развијене су савремене методе екстракције (ултразвучна, микроталасна, суперкритична, итд), чија примјена има за циљ постизање компромиса између економских и еколошких захтјева (de Lucas et al. 2002).

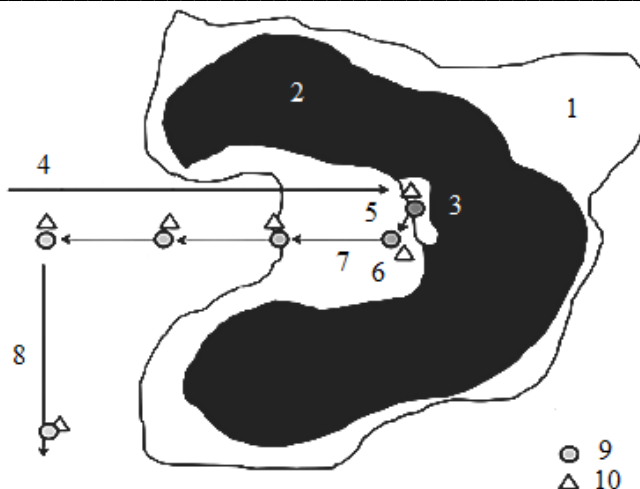
## 6.2. Екстракција чврсто-течно

За изоловање полазних једињења за производњу природних производа користи се низ конвенционалних и модерних техника екстракције, а избор поступка екстракције зависи од својстава природних састојака који се екстрахују (Ferreira et al. 1999).

Екстракција чврсто-течно је операција дифузије, позната и као "исцјеђивање", која се састоји од уклањања растворљивог дијела у облику раствора из нерастворљиве чврсте фазе. Екстракција може бити резултат растворљивости супстанце у течности (растварачу), или се може постићи хемијском реакцијом. Дио чврстог порозног биљног материјала који не учествује у размјени масе представља инертни дио. Кинетика екстракције зависи од брзине екстракције растворљивог дијела растварача. Ова операција се састоји од три одвојена корака (Слика 6.1):

- контакт фазног састава растворене компоненте, тако да се раствара у растварачу;
- компонента дифундује кроз растварач, лоциран у порама чврстог материјала на површини честица;
- компонента се преноси из раствора, који је у контакту са чврстим материјалом у маси растварача.

Пренос масе у овом комплексном систему чврсто-течно је под утицајем бројних фактора, као што су облик, величина и хемијски састав честица чврстог порозног материјала, његова унутрашња структура, те величина и облик пора (Ghoreishi and Heidari 2013). Протоплазма живих ћелија свјежег материјала је полупропусна мембрана, кроз коју могу проћи активни састојци растворени у ћелијском соку. Квашењем овог материјала, путем осмозе, долази до продора одговарајућег растварача у ћелијама. Сушењем, или другим начинима конзервације биљног или животињског материјала, долази до денатурације протоплазме, тако да ћелијски зид прима својство порозног медија, који пропушта растворене супstrate у оба смјера (Nei et al. 2008).



Слика 6.1. Екстракција растворљивих компоненти из нерастворљивог чврстог материјала  
1 - полазни органски материјал, 2-честица материјала, 3-активна површина, 4- унос  
растварача, 5-фазни контакт, 6-растварање, 7-дифузија, 8-излаз растварача са  
екстрактом, 9-активне компоненте, 10-екстракт

Figure 6.1. Extraction of soluble components from insoluble solid material  
1 – initial organic material, 2 - material particle, 3 - active surface, 4- solvent  
penetration, 5-phase contact, 6-solution, 7-diffusion, 8-extract enriched solvent  
evacuation, 9-active components, 10-extract

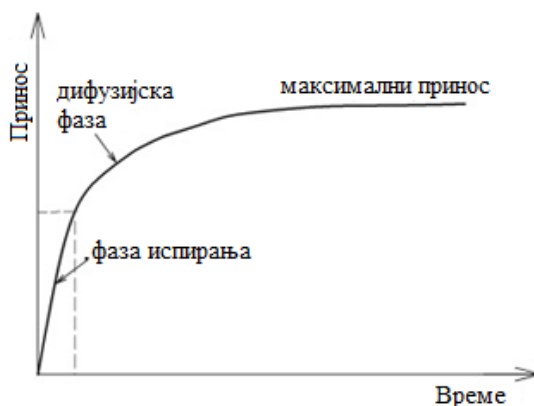
Што се тиче физичких и хемијских карактеристика растварача, поред капацитета растворљивости, који је кључни фактор у избору средства за екстракцију, постоје додатни критеријуми за избор одговарајућег солвента (растварача):

- селективност;
- обновљивост растварача;
- вискозност – висока вриједност вискозности растварача смањује ефикасност преноса масе и ствара потешкоће у неким фазама процеса екстракције;
- површински напон – ниска вриједност површинског напона доводи до бољег продирања растварача у матрицу природног материјала;
- токсичност и запаљивост;
- корозивност;
- термичка и хемијска стабилност;
- доступност и цијена;
- утицај на животну средину.

Уопштено, процес преноса масе је пренос материје у правцу успостављања равнотеже. Процес дифузије је одговоран за процес преноса масе, тј. молекуларна дифузија се јавља као посљедица концентрационог градијента растворених супстанци у контактної фази, као и због хаотичног кретања молекула (честица) материје које посједују одређену кинетичку енергију (Yaneva et al. 2008). Када

температура расте, кинетичка енергија честица се повећава, брзина кретања је већа и као резултат има позитиван ефекат на брзину дифузије. Пошто систем тежи да постигне термодинамичку равнотежу, честице материје ће се дифундовати из средине са већом у средини са мањом концентрацијом (Markovska et al. 2001). Приликом екстракције компоненти биљног материјала, присутни су сљедећи коефицијенти преноса масе: коефицијент унутрашње дифузије, коефицијент слободне дифузије и коефицијент турбулентне дифузије (Khaјeh 2011).

У процесу чврсто-течне екстракције материјала из сировина биљног поријекла, механизам екстракције се састоји од двије главне фазе (Слика 6.2). У првој фази или фази "испирања" долази до брзе екстракције, усљед брзог растварања активних компоненти у растварачу који се налази на површини девастираних честица. Прва фаза екстракције је неколико пута бржа од друге и зависи од хидродинамичких услова, као и од величине честица материјала. Ова фаза покрива првих 10-20 минута екстракције, што може довести до екстракције и до 90% укупног садржаја активног састојка. У другој фази екстракције, тј. фази "споре екстракције" долази до унутрашње дифузије, тј. почиње сепарација растворљивих супстанци из унутрашњости честица биљног материјала. Трајање овог процеса се креће у интервалу од 60 до 100 мин.



Слика 6.2. Типична крива екстракције за чврсто-течну екстракцију активних једињења из биљног материјала

Figure 6.2. Typical extraction curve of a solid – liquid extraction of active components from plant material

За чврсто-течни систем, брзина преноса масе може се приближно одредити на граници фаза у маси течности, сљедећом једначином:

$$\frac{dN}{dt} = \frac{kA(c_s - c)}{b}$$

гдје је:  $N$  количина [mol] компоненте која се преноси у времену  $t$  [s],  $k$  је коефицијент дифузије [ $m^2/s$ ] који је приближно једнак коефицијенту дифузије флуида  $D_L$ ,  $A$  је међуфазна површина [ $m^2$ ],  $c_s$  је концентрација [ $mol/m^3$ ] компоненте у засићеном раствору у контакту са чврстом честицом,  $c$  је концентрација [ $mol/m^3$ ] компоненте у течности,  $b$  је дебљина [m] граничног слоја око чврстих честица. Ако се чврсто-течна екстракција одвија као дисконтинуирани процес, укупна пренесена маса компоненте може се изразити на следећи начин:

$$\frac{dc}{dt} = \frac{kA(c_s - c)}{bV}$$

гдје је:  $V$  запремина [ $m^3$ ] раствора, која се може сматрати константном током размијене масе. Вријеме потребно да концентрација компоненте у раствору течности расте од почетне вриједности  $c_0$  до вриједности  $c_s$  одређена је интегралном једначином, под условом да су међуфаза  $A$  и дебљина граничног слоја  $b$  константне:

$$\int_{c_0}^c \frac{dc}{(c_s - c)} = \int_0^t \frac{kA}{Vb} dt$$

### 6.3. Конвенционални екстракциони поступци

Сепарација активних компоненти биљног поријекла се обично изводи следећим конвенционалним техникама екстракције: двострука мацерација, дигестија и перколација. Ови поступци екстракције се обично користе у шаржним условима рада. У индустријским условима (семиконтинуираним и континуираним) највише се користи перколација са континуираним ослобађањем екстракта, тј. примјена вишестепене противструјне екстракције.

У зависности од потреба процеса екстракције, данас су основне методе модификоване на различите начине, како би се обезбиједио већи принос и бољи квалитет производа и екстракта. Из ових разлога, савремене технике екстракције и изолације су описане као алтернативне технике са значајним смањењем потрошње растварача и убрзавање процеса екстракције (Rostagno et al. 2002).

### 6.3.1. Преглед конвенционалних поступака екстракције

- Мацерација је једнократна екстракција која се најчешће изводи на температури до 50°C. Радни материјал се мијеша са одговарајућим растварачем у добро затвореној посуди (екстрактору), а настали мацерат се сепарира од чврсте фазе путем филтрације.
- Дигестија је једнократна екстракција активних састојака из уситњеног радног материјала, али се одвија на температури вишој од 50°C. Процес се обично изводи у термостатираном воденом купатилу, а добијени екстракт се раздваја дестилацијом. Да би се спријечила термичка деградација било које од екстрахованих компоненти, дестилација се може обавити под сниженим притиском (вакуумдестилација) на температури од 40°C.
- Перколација је екстракција активних компоненти из биљног материјала, која се врши континуирано, уз константно протицање растварача кроз биљни материјал, у смјеру од врха ка доље, на собној температури.
- Вишестепена протуструјна екстракција је процес у којем се растварач и сировина крећу у супротним смјеровима, један према другом, при чему се екстракт једног перколатора користи као средство за екстракцију у сљедећем. На овај начин, пропуштајући екстракт кроз неколико перколатора који садрже свјежу или благо исцрпљену сировину, може се добити екстракт који садржи потребну количину екстрахованих активних састојака.
- Континуирана протуструјна екстракција је процес чији је основни принцип противсмјерно кретање чврсте сировине и растварача. Овај метод се користи за обраду велике количине радног материјала.
- Циркулациона екстракција, уз повремено ослобађање екстракта, је поступак који се изводи уз примјену лако испарљивих растварача у Soxhlet-овом екстрактору и користи се у припремне или аналитичке сврхе.

### 6.4. Савремени поступци екстракције

Развој нових и функционалних производа у прехранбеној и фармацеутској индустрији је стални изазов за инжењере технологије. Од посебног интереса су методе у којима се не примјењује термичка обрада, односно методе примјене ултразвука, примјена високог притиска, пулсирајућа електрична и магнетна поља итд. Готово да нема технолошког процеса у било којој грани хемијске индустрије у којој се не користи екстракција (Natami et al. 2012). Екстракција природних производа у фармацеутској, козметичкој и прехранбеној индустрији сматра се „чистим“ процесом у односу на основну хемијску индустрију, али је његов утицај

на животну средину већи од очекиваног. Велика потрошња енергије и растварача, као и мали принос жељених једињења, су највећи проблеми који се појављују. Стога постоји потреба да се нађе рјешење које ће смањити употребу органских растварача, док ће се истовремено постићи интензиван процес и економска производња квалитетних екстраката (Lisichkov and Kuvendziev 2011). Високи приноси интересантних једињења из обновљивих биљних извора Кроз, , треба да се добију имплементацијом модерних процедура и коришћењем алтернативних растварача. То обезбјеђује смањење потрошње енергије или кружно кретање енергије, обезбјеђује искориштење нуспроизвода, смањење броја операција у процесу производње и добијање неденатурисаних, биоразградивих екстраката без контаминаната. „Зелени“ поступци сепарације имају за циљ да обезбиједу високоефикасне процесе и релативно високе приносе из обновљивих природних извора, без употребе опасних хемикалија (Kuvendziev et al. 2018).

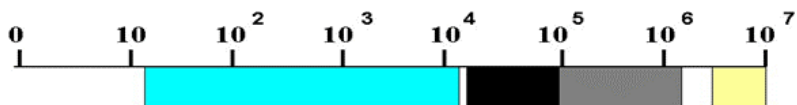
#### **6.4.1. Ултразвучна екстракција**

Екстракција биоактивних компоненти уз помоћ ултразвука (20-100 kHz) (Ultrasound-Assisted Extraction, UAE) је једна од новијих техника, која омогућава високу репродуктивност у кратком временском периоду, једноставно руковање, примјену нижих температура и мање садржаја растварача. Употреба ултразвука је раније, углавном, била ограничена на чишћење и емулговање, али данас се високи интензитет ултразвука примјењује у широком спектру хемијских и индустријских процеса, као што су чишћење, бушење, лемљење, стерилизација, хомогенизација, разградња, разрушавање биолошких ћелија, екстракција, кристализација, оксидација, итд. Ултразвук се, такође, сматра потенцијалним извором за побољшање хемијске реактивности, тј. ултразвучно зрачење је моћно средство убрзавања различитих корака у аналитичким процесима (Stojchevski et al. 2015).

Ултразвук је звук чија је фреквенција изнад горње границе чујности (осјетљивости) људског уха, која је изнад 20 kHz, а према фреквенцији, ултразвучни таласи се даље дијеле на: ниско-фреквентне 20-100 kHz, средње-фреквентне 0,1-10 MHz и високо-фреквентне 10 MHz -1 GHz (Слика 6.3).

Познато је да се звук преноси кроз медијум стимулацијом вибрационог кретања молекула под његовим дјеловањем. Оно се може представити као синусоидни талас у коме је интензитет у релацији са амплитудом таласа (Слика 6.4). На мјесту гдје су линије близу једна другој, притисак је виши од нормалног (тзв. регион компресије), док је на мјесту гдје су линије удаљене, притисак нижи од нормалног (тзв. регион експанзије).



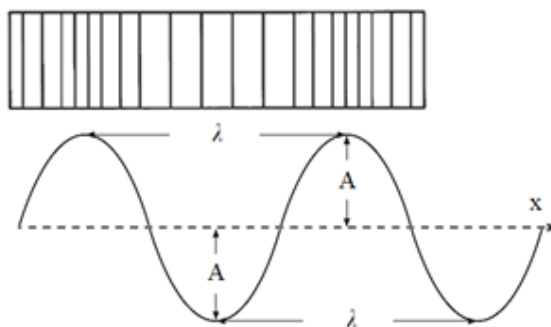


Слика 6.3. Подјела звука према фреквенцији

■ чујност (осјетљивост) људског уха 16 Hz–18 kHz, ■ 20–100 kHz (чишћење пластичних варова), ■ 20 kHz–2 MHz (ултразвучна екстракција), ■ висока фреквенција 5–10 MHz (медицинска дијагноза, хемијска анализа)

Figure 6.3. Sound classification by frequency

■ hear-ability (sensitivity) of human ear 16 Hz–18 kHz, ■ 20–100 kHz (cleaning of plastic welds), ■ 20 kHz–2 MHz (ultrasonic extraction), ■ high frequency 5–10 MHz (medical diagnosis, chemical analysis)



Слика 6.4. Шематски приказ звучног таласа

Figure 6.4. Schematic overview of a sound wave

Ултразвучно зрачење у течном медију доводи до стварања акустичног притиска  $P_a$ , који се додаје хидростатском притиску  $P_h$  који је присутан у течном медију. Звучни притисак зависи од времена, према сљедећем изразу:

$$P_a = P_A \sin 2\pi ft$$

где:  $P_a$  је акустички притисак [Pa],  $P_A$  је максимални амплитудни притисак [Pa] таласа,  $t$  је вријеме [s],  $f > 16$  kHz. Интензитет звука се може дефинисати као енергија која се преноси у одређеном тренутку на јединичну површину течности и у релацији је са  $P_A$  према изразу:

$$I = P_A^2 (2\rho v)^{-1}$$

гдје је:  $I$  интензитет [ $Jm^2/s$ ] звука,  $\rho$  је густина [ $kg/m^3$ ] хомогеног медијума,  $v$  је брзина [ $m/s$ ] ширења ултразвука. Молекуларне вибрације узроковане звучним

таласима доводе до смањења интензитета таласа који се претвара у топлоту. Гријање се одвија на компресионим мјестима, а хлађење у мјестима експанзије. Пошто је компресибилност флуида ниска, загријавање узроковано ултразвучним таласима током простирања кроз медијум је ниско. Ефекат загријавања је узрокован деградацијом акустичне енергије усљед апсорпције:

$$I = I_0 e^{-2ax}$$

Гдје је:  $I_0$  почетни интензитет ултразвучног таласа,  $a$  је коефицијент апсорпције [ $m^{-1}$ ]. Када се звучни талас шири у течном медију као лонгитудинални талас, стварају се наизменични циклуси и експанзивни вртлози (Слика 6.5). Дјеловање експанзивних вртлога у флуиду генерише негативни притисак. Када се на течности примјењује велики негативни притисак  $P_c$ :

$$P_c = P_a - P_h$$

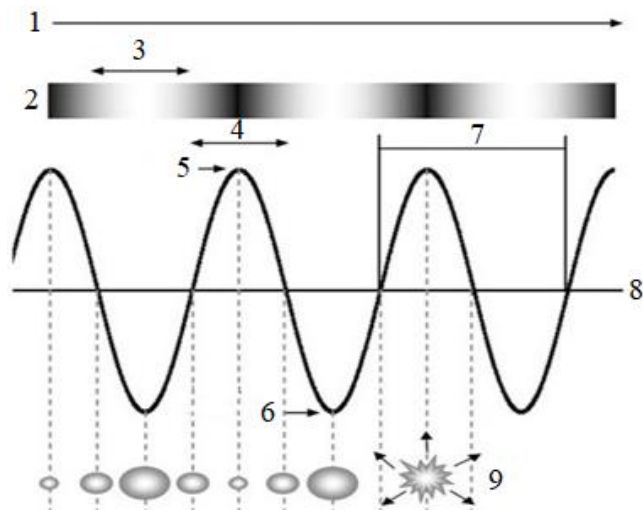
растојање између молекула може прећи критичну удаљеност  $R$ , при којој се формирају мјехурићи. Удаљеност  $R$  за воду је око  $10^{-8}$  cm при притиску од  $10.1 \times 10^5 kPa$ :

$$P_c = \frac{2\sigma}{R}$$

гдје је:  $R$  интермолекуларна удаљеност [m],  $\sigma$  је површинска напетост [N/m]. Као резултат осцилације притиска у медијуму, мјехурићи осцилирају. У фази експанзије, повећање је увијек нешто веће од смањења у времену компресије. То значи да се током сваког циклуса експанзије - компресије, мјехурићи шире и скупљају. Настанак и формирање мјехурића је познато као феномен кавитације. Процес кавитације се такође може примијетити и при знатно мањем негативном притиску (нпр.  $10.1 \times 10^4 kPa$ ), усљед присуства гасовитих језгара у облику раствореног гаса, суспендованих мјехурића гаса или мјехурића гаса изазваних топлотним флукуацијама у течности. Почетак кавитације се смањује са повећањем хидростатског притиска. Кавитација се може подијелити у двије групе: периодична и стабилна.

Кавитација индуцирана дјеловањем ултразвука ниског интензитета (фреквенција 1-10 MHz) и врло ниском снагом (која узрокује стварање мјехурића чија величина благо осцилира током дјеловања, односно дијаметар мјехурића се минимално мијења) позната је као стабилна кавитација. Ултразвук дјелује тако да мјехурићи вибрирају унутар стабилне кавитације, око одређене величине равнотеже  $R_0$ . На фреквенцији од око 1 MHz постоји мања могућност појаве кавитације, а на фреквенцијама већим од 2 MHz нема појаве никаквих физичких или хемијских промјена у својствима медија на који се примјењује. Стога се она сматра неинвазивном аналитичком техником и користи у контроли квалитета

прехранбених производа, мјерењу текстуре, састава, вискозности итд (Stevanato and da Silva 2019).



Слика 6.5. Механизам формирања и распада (колапса) ваздушног мјехура при ултразвучној кавитацији  
 1-Смијер ширења ултразвука, 2-Ултразвук, 3-Експанзија, 4-Компресија, 5-Максимални притисак, 6-Минимални притисак, 7-Циклус, 8-Вријеме, 9- Осцилација и колапс

Figure 6.5. Mechanism of formation and collapse of air bubbles during ultrasonic cavitation  
 1-Ultrasound direction, 2-Ultrasound, 3-Expansion, 4-Compression, 5-Maximal pressure, 6-Minimal pressure, 7-Cycle, 8-Time, 9- Oscillation and collapse

При проласку ултразвука са високим интензитетом (фреквенција 20-100 kHz) и великом снагом кроз течни медијум, величина мјехурића значајно осцилира. Контактна површина мјехурића се повећава током наредних циклуса експанзије и компресије, повећавајући дифузију гаса. Као резултат тога, величина мјехурића се повећава током сваког циклуса. У неком тренутку, када мјехур достигне одређену критичну величину, он више не може ефикасно апсорбовати енергију, а без улазне енергије шупљина се не може одржати сама и мјехур се распада (колабира). Ови периодични мјехури обично постоје током једног акустичног циклуса и затим се разлажу на мање мјехуриће. Вријеме потребно за колапс мјехура је обично мање од периода акустичног таласа, тако да се  $P_m$  (тј. притисак флуида у тренутку периодичног колапса,  $P_m = P_h + P_a$ ), може сматрати константним за вријеме колапса. Вријеме се може изразити као:

$$t = 0.915R_m \left( \frac{\rho}{P_m} \right)^{\frac{1}{2}}$$

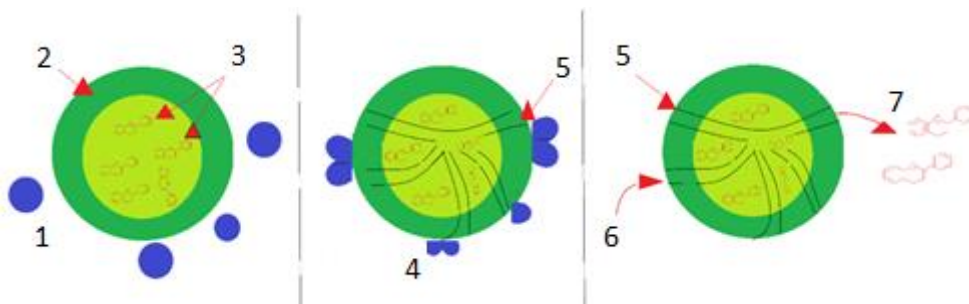
гдје је:  $R_m$  полупречник [m] мјехура у тренутку колапса. Критична величина мјехурића зависи од примјењене фреквенције и третиране средине, на примјер: на фреквенцији ултразвука од 20 kHz, критична величина је око 170  $\mu\text{m}$ . Током распада молекули око мјехурића сударају се при великој брзини производећи ударне таласе и стварајући микропросторе са екстремно високом температуром (до 5500 °C) и високим притиском (до 100 МПа), што доводи до промјене физичко-хемијских особина локалних молекула. Овај феномен је познат као краткорочна или периодична кавитација.

Да би се створила кавитација, најважнији фактор је фреквенција ултразвука. Поред фреквенције и интензитета ултразвука, појава кавитације зависи од својстава производа, вискозности медијума, његове густине и површинског напона, присуства растворених гасова, итд. Такође, температура је обрнуто пропорционална почетку кавитације. Међутим, интензитет кавитације која се јавља у течном медијуму увелико зависи од својстава медијума. Енергија потребна за формирање кавитацијских мјехурића у течном медијуму је пропорционална површинској напетости и притиску паре (Kuvendziev 2014).

Изолација биоактивних компоненти из сировина природног поријекла је централна тачка интереса у примјени ултразвука у процесима екстракције. Сепарација под дејством ултразвука објезбеђује високу репродукцибилност, краће вријеме екстракције, нижу радну температуру и употребу мање количине средства за екстракцију (Vilkhu et al. 2008). За вријеме процеса UAE, различити физички и хемијски феномени доводе до убрзања преноса масе из чврсте у течну фазу. Ова појава укључује: кавитацију, агитацију, вибрације, притисак, ударне таласи, трење, микрострујење, компресију, експанзију и стварање слободних радикала. Акустична кавитација је главна покретачка снага у ултразвучној екстракцији, а колапс мјехурића додатно узрокује тренутно изненадно локално повећање температуре и притиска (Albu et al. 2004). Између многих врста ултразвучних уређаја данас се екстракција обично изводи употребом два типа уређаја: ултразвучно купатило и екстрактор са ултразвучном сондом. У случају хетерогених средина постоје два типа кавитационих колапса који могу да утичу на површину чврстих честица: кавитацијски колапс на површини чврстих честица и кавитацијски колапс у близини површине чврстих честица.

Може се примијетити да ултразвучно зрачење може да изазове раздвајање честица или разрушавање, што доводи до смањења величине честица и повећања реакционе површине (Слика 6.6). Тренутни пораст температуре и притиска, који се јавља на површини биљног материјала, доводи до деградације ћелија кроз оштећење ћелијског зида и мембране. Ово додатно доводи до лакшег продирања растварача у ћелије, растварања биоактивног садржаја и убрзане дифузије једињења из чврсте материје у течну фазу. На UAE процес утиче неколико параметара, који зависе од типа ултразвучног реактора (купатило, сонда итд), ултразвучног зрачења (фреквенције и снаге) и других фактора као што су (Kuvendziev 2014):

- Снага зрачења - повећана снага зрачења узрокује ерозију сонде, појачава мијешање и може довести до деградације осјетљивих једињења;
- Фреквенција - ниже фреквенције обично пружају већи принос екстракције;
- Температура - виша температура повећава интеракцију чврсте и течне фазе и повећава капацитет растворљивости растварача, смањена температура интензивира акустичну кавитацију;
- Вријеме екстракције - дуже вријеме екстракције обезбјеђује већи принос, али може довести до хемијских промјена у екстракту;
- Својства растварача - вискозност растварача смањује кавитацију, поларитет утиче на селективност екстракције, а парни и површински напон утичу на кавитацију;
- Биљни материјал - величина честица и модул биљка/растварач утичу на пренос масе.



Слика 6.6. Разрушавање ћелијске структуре под утицајем ултразвука

1-мјехурићи; 2-ћелијски зид; 3-активне компоненте; 4-колапс мјехурића; 5-разрушавање ћелијског зида; 6-дифузија растварача; 7-екстракција компоненти

Figure 6.6. Ultrasonic degradation of cell structure

1-bubbles; 2-cell wall; 3-active components; 4-collapse of bubbles; 5- cell wall degradation; 6-solvent diffusion; 7-extraction of components

Истраживања су показала да се UAE углавном користи за екстракцију поларних и умјеренополарних једињења, као што су полифеноли. Примјена UAE код неполарних једињења, као што су етерична уља, каротеноиди и масне киселине, представља велики изазов са аспекта "зелене" хемије, због малог броја неполарних зелених растварача (Devittori et al. 2000).

#### 6.4.2. Микроталасна екстракција

Посљедњих година, микроталасна екстракција (*Microwave-Assisted Extraction*, MAE) се интензивно користи за изолацију једињења из биљног материјала. Принцип ове технике је у примјени електромагнетног зрачења са фреквенцијом од

0.3-300 GHz, која продире кроз одређене материјале и због интеракције са поларним молекулама настаје топлотна енергија. МАЕ је процес сепарације, који се изводи у средини са микроталасним генератором. Микроталаси, познати као радиоталаси са супер-високом фреквенцијом, имају таласну дужину од 1 m до 1mm (Слика 6.7). Међутим, границе између доњег дијела инфрацрвеног свјетла, микроталасних и радио таласа су условне и имају различите примјене у различитим областима (Lisichkov et al. 2008). Зрачење микроталаса спада у нејонизујућу групу, односно ови таласи немају довољно енергије да индукују кретање електрона у орбитали атома који су под њиховим дејством, али доводе до других биолошких феномена, као што су загријавање или одређене хемијске реакције у ткивима.



Слика 6.7. Електромагнетни спектар

Figure 6.7. Electromagnetic specter

Током микроталасног загријавања, пренос енергије се јавља као резултат два механизма: ротације дипола и јонске проводљивости. У многим апликацијама ова два механизма се појављују истовремено. Јонска проводљивост представља електрофорезу јона, који се покрећу када се примјењује електромагнетно поље, а као резултат отпора смјеше овом протоку долази до трења које загријава раствор (Srbnovska et al. 2005).

Основе процеса микроталасне екстракције биоактивних компоненти разликују се од оних код конвенционалних метода (чврсто-течна екстракција), јер се екстракција јавља као резултат промјена у структури ћелија узрокованих електромагнетним таласима. Код МАЕ, убрзавање процеса и повећање приноса активних компоненти могу бити резултат синергистичког дјеловања два феномена: градијенти топлоте и масе, који се одвијају у истом правцу (Gironi and Maschietti 2008). Иако се код конвенционалне екстракције топлота преноси из топлог медија унутар чврстог узорка, код МАЕ се топлота и маса преносе из чврстог у течну фазу, загријавањем поларних молекула у биљном материјалу (Слика 6.8).

Из тог разлога, растварач лако продире у чврсту матрицу дифузијом, а растварање компоненти унутар ткива одвија се док се не постигне концентрација која је ограничена квалитетом чврстог материјала (Fiori 2007). Раствор, који садржи биоактивне компоненте, дифундира до површине путем ефективне дифузије. Коначно, са природном или присилном конвекцијом, биоактивне компоненте се

преносе у примијењени растварач. Код МАЕ, степен апсорпције микроталасног зрачења зависи од диелектричне константе растварача, као и од присуства воде у биљном материјалу (Cassol et al. 2019).



Слика 6.8. Основни механизми преноса масе и топлоте у микроталасној и конвенционалној екстракцији природних производа

Figure 6.8. Basic mechanisms of mass and heat transfer during microwave-assisted and conventional extraction of natural material

Најважнија својства укључена у микроталасну диелектричну обраду су комплексна релативна диелектричност  $\epsilon$  и тангенс губитка  $\tan \delta$ :

$$\epsilon = \epsilon' - j\epsilon''$$

$$\tan \delta = \frac{\epsilon''}{\epsilon'}$$

$$j = \sqrt{-1}$$

Комплексни капацитет материјала повезан је са његовом способношћу интеракције са електромагнетном енергијом, док  $\epsilon'$  представља реални дио или диелектричну константу, а  $\epsilon''$  представља имагинарни дио, или тзв. фактор губитка. Диелектрична константа показује колики дио инцидентне енергије ће се рефлектовати на граничној површини ваздуха и узорка и колико те енергије улази у узорак (за вакуум  $\epsilon' = 1$ ). Фактор губитка заузврат мјери ефикасност конверзије апсорбоване микроталасне енергије у топлоту. Тангента губитка ( $\tan \delta$  или диелектрични губитак) је најважнија карактеристика у микробној обради, јер мјери способност матрице да апсорбује микроталасну енергију и шири топлотну енергију на околне молекуле, чинећи диелектричне губитке директно одговорне за ефикасност микроталасног загријавања. Тако материјал са високим фактором губитка и  $\tan \delta$ , комбинован са просјечном вриједношћу  $\epsilon'$ , омогућава конверзију микроталасне енергије у топлотну енергију (Llompert et al. 2019).

Приликом избора микроталасних физичких константи, први фактор, који треба узети у обзир, је растварач који се користи (Табела 6.1). Посебно је важно изабрати растварач са високом снагом растворљивости, који истовремено има јаку интеракцију са матрицом и анализом. Поларни молекули и јонски раствори (обично раствори киселина) имају тенденцију да јако апсорбују микроталасну енергију, као резултат константног диполног момента. С друге стране, када су неполарни растварачи изложени микроталасима, као што је хексан, они неће бити загријани.

Табела 6.1. Физичке константе и фактори дисипације најчешће коришћених растварача у МАЕ

Table 6.1. Physical constants and dissipation factors of most utilized solvents during MAE

Растварач	Диелектрична константа $\epsilon'$ (на 20°C)	Фактор дисипације $\tan \delta$ ( $\cdot 10^{-4}$ )	Вискозност [cP] (на 25°C)
Ацетон	20.7	5555	0.30
Ацетонитрил	37.5		
Етанол	24.3	2500	0.69
Хексан	1.89		0.30
Метанол	32.6	6400	0.54
2-Пропанол	19.9	6700	0.30
Вода	78.3	1570	0.89
Етил ацетат	6.02	5316	0.43

Степен микроталасне апсорпције обично расте са диелектричном константом. Табела 6.1. приказује физичке параметре (укључујући диелектричне константе и факторе дисипације) најчешће коришћених растварача. Једноставно поређење између воде и метанола показује да је метанол у основи мање способан да блокира микроталасе током њиховог пролаза, али, с друге стране, има већу способност да дисипира микроталасну енергију у топлоту. Већа диелектрична константа воде, међутим, указује на значајно нижи дисипативни фактор, што значи да систем апсорбује већу количину микроталасне енергије у односу на количину коју може да дисипира. Овај феномен је познат као супер-загријавање и јавља се у присуству воде у матрици. Таква јака апсорпција омогућава повећање температуре у узорку, што доводи до разлагања ћелија изазваних *in situ* водом. У неким случајевима то може бити узрок деградације неких циљних компоненти, или „експлозије растварача“, док у неким случајевима може повећати дифузију компоненте од интереса у самој матрици. Због тога, снага микроталаса мора бити довољно висока да достигне тачку кључања воде, или другог растварача, постављањем температуре сепарације. Други фактор који треба узети у обзир је чврстоћа матрице материјала. Његова вискозност утиче на способност да апсорбује микроталасну енергију, узимајући у обзир да она утиче и на молекуларну ротацију. Када се молекули стационарају као вискозни молекули, њихова покретљивост је смањена. То отежава распоређивање молекула око



микроталасног поља. Због тога се топлота коју производи диполна ротација смањује, узимајући у обзир фактор високе дисипације  $\delta$ , знајући да што је већи фактор дисипације, брже ће се топлота пренијети у растварач (Mostafa et al. 2019).

Дистрибуција електричног поља зависи од геометрије озраченог објекта и његових диелектричних својстава. Дубина продирања таласа  $d$  може, такође, играти важну улогу у избору радне фреквенције, што зависи од дебљине матрице која се третира. Апсорпција енергије у чврстом материјалу узрокује електрично поље које се смањује са растојањем од површине материјала. Приближна дубина пенетрације је удаљеност од површине материјала, гдје је апсорбовано електрично поље  $\epsilon$  редуковано на  $1 / \epsilon$  из електричног поља на површини (то одговара губитку енергије од око 37%). Дубина пенетрације је обрнуто пропорционална фреквенцији и диелектричним својствима материјала, а у условима  $\delta \ll 1$  е дефинисана је изразом:

$$d = \frac{\lambda_0 \sqrt{\epsilon_r'}}{2\pi\epsilon_r''}$$

гдје је:  $\lambda_0$  таласна дужина [m] у вакууму,  $d$  је приближна дубина [m] пенетрације. Ако је дубина продирања микроталаса знатно нижа од дебљине материјала, онда се само површина загријава, а остатак материјала се загријава провођењем.

МАЕ системи могу имати усмјерено и неусмјерено дејство. Обично се системи са неусмјереним дејством користе за екстракцију под притиском, који су повезани у затвореним системима, док се усмјерено зрачење користи за екстракцију под атмосферским притиском (отворени систем). Ефикасност процеса МАЕ је под великим утицајем радних параметра (Rodsamran and Sothornvit 2019). Параметри који утичу на МАЕ процес су:

- Својства растварача – избор растварача зависи од селективности и афинитета ка интересним компонентама, растворљивости и диелектричне константе;
- Вријеме екстракције – вријеме је важан фактор, јер је микроталасна екстракција много краћа у поређењу са конвенционалним техникама;
- Микроталасна и температурна снага – ови параметри су међусобно повезани, јер висока микроталасна снага може повећати температуру система и резултати повећањем приноса екстракције;
- Садржај биљног материјала и влаге – смањењем величине честица, повећава се контактна површина. У многим случајевима, принос екстракције је већи при већем садржају влаге у материјалу, који дјелује као растварач;
- Агитација – употреба агитације у МАЕ убрзава екстракцију побољшањем десорпције и растварањем активних супстанци које се налазе у матрици.

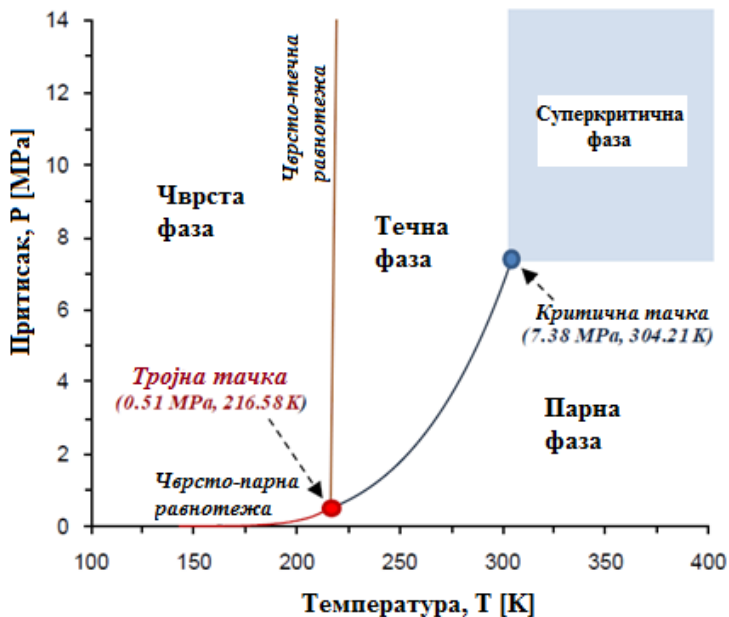
Као и све друге модерне технике екстракције, МАЕ се однедавно нашироко користи, првенствено за екстракцију на лабораторијском нивоу. У погледу механизма екстракције, опсег једињења која се могу изоловати у овој техници није тако широк као у случају ултразвучне или екстракције принјемом флуида под притиском (Tonthubthimthong et al 2001). МАЕ се до сада показала као адекватна техника за сепарацију полифенола, кинона, терпена и алкалоида.

### **6.4.3. Суперкритична флуидна екстракција**

Одређени број биолошки активних компоненти може се одвојити из почетне сировине биљног поријекла екстракцијом са растварачем, чије вриједности притиска и температуре се одржавају изнад критичних. Суперкритична флуидна екстракција (SFE) је екстракција у којој се као растварач користи одређени флуид (обично гас  $\text{CO}_2$ ) који, у условима високе температуре и притиска, прелази у суперкритични флуид који дјелује као солвент, што доводи до модификације неких физичких својстава (Castro-Vargas et al. 2011).

Када се у флуиду два молекула приближе један другом на температури на којој су њихове релативне брзине мале, њихове интермолекуларне силе резултирају привременом асоцијацијом ових двају молекула. Ако је густина молекула довољно велика, онда су осигурани услови за кондензацију течности. С друге стране, ако су температура и, сходно томе, релативне брзине молекула високе, интермолекуларне силе су превише слабе да би изазвале значајно смањење ових брзина, па је кондензација немогућа без обзира на молекуларну густину (Rubio-Rodriguez et al. 2012). На основу ових молекуларних карактеристика флуида може се закључити да за сваку супстанцу постоји критична температура, под којом су могући процеси кондензације и испаравања, али изнад којих супстанца постоји као суперкритични флуид, који по својим својствима није ни гас ни течност (Lisichkov et al. 2009). С обзиром да се свака супстанца (материја) може наћи у једном од три агрегатна стања (чврсто, течно и гасовито) у условима суперкритичне температуре и притиска, постоји само једна фаза (суперкритична флуидна фаза) у зависности од услова. Појава овог феномена видљива је у фазном дијаграму дате супстанце (Слика 6.9).

У овом карактеристичном фазном дијаграму очигледна су подручја егзистирања сваког агрегатног стања дате супстанце, као и тројна тачка у којој све три фазе коегзистирају (Слика 6.10). Криве на овом дијаграму представљају коегзистенцију два агрегатна стања. Пратећи раст кривуље гас-течно, која даје зависност напона паре од функције радне температуре, притисак и температура се континуирано повећавају. Са порастом температуре, усљед топлотног ширења у течној фази, густина се смањује, док се у гасној фази густина повећава са порастом притиска. На критичној тачки ове криве, густине обје фазе постају идентичне и не постоји дистинкција између гаса и течне фазе (Lisichkov et al. 2009).

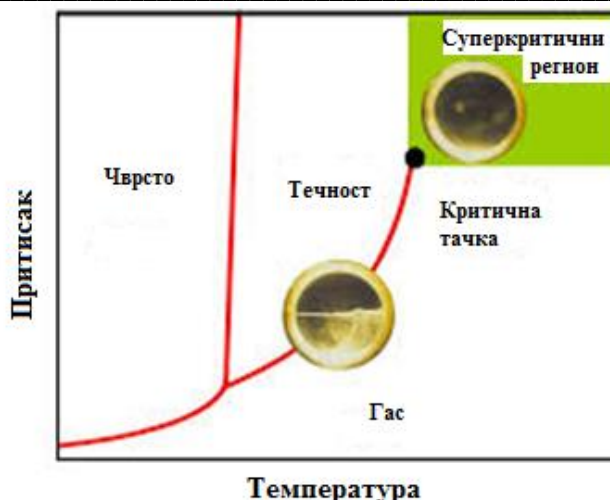


Слика 6.9. Фазни дијаграм CO<sub>2</sub>  
Figure 6.9. Phase diagram of CO<sub>2</sub>

Координате ове тачке су критична температура и критични притисак. Оне су карактеристичне за дату супстанцу. Примјена технологије суперкритичних флуида у производњи природних сировина била је од посебног интереса у последњих неколико година, посебно када је коначни производ од великог интереса за прехранбену и фармацеутску индустрију (Lisichkov et al. 2011). Суперкритичним флуидима се сматрају флуиди у којима су редуковани притисак, температура и густина дефинисани сљедећим једначинама:

$$P_r = \frac{P}{P_c} \quad T_r = \frac{T}{T_c} \quad \rho_r = \frac{\rho}{\rho_c}$$

гдје су:  $T_c$  и  $T_r$  критична и редукована температура [K], односно  $P_c$  и  $P_r$  су критични и смањени притисак [Pa],  $\rho_c$  и  $\rho_r$  су критична и смањена густина [kg/m<sup>3</sup>], респективно.



Слика 6.10. Фазна граница гас-течност у суб- и супер- критичним условима  
 Figure 6.10. Phase border gas-liquid under sub- and supercritical conditions

У подручју изнад критичне тачке, коју карактерише једна фаза (суперкритична), флуид поседује интермедијерне карактеристике између гаса и течности (Табела 4.2). Карактерише га густина која одговара течностима, а вискозност и дифузивност су адекватне за гасове. Стога суперкритични флуиди имају истовремено високу снагу растворљивости и одличне транспортне карактеристике (Kuvendziev et al. 2014). У табели 6.3. приказуане су критичне карактеристике различитих растварача (Табела 6.3).

Табела 4.2. Физичке карактеристике гасова, течности и суперкритичних флуида  
 Table 4.2. Physical properties of gases, liquids and supercritical fluids

Физичко стање	$\frac{P-T}{T[K]}$ $P[MPa]$	Густина [kg/m <sup>3</sup> ]	Вискозност [Pa·s]	Дифузивност [m <sup>2</sup> /s]	Површински напон [mN/m]
Гас	(298/01)	0.5–2	10 <sup>-5</sup>	10 <sup>-5</sup>	0
SCF	(T <sub>c</sub> , P <sub>c</sub> )	200–500	1.3·10 <sup>-5</sup>	0.7·10 <sup>-7</sup>	0
	(T <sub>c</sub> , 4P <sub>c</sub> )	40–900	3.9·10 <sup>-5</sup>	0.2·10 <sup>-7</sup>	0
Течност	(298/01)	600–1600	10 <sup>-3</sup>	10 <sup>-9</sup>	25–80

Својства суперкритичног флуида могу се промијенити промјеном притиска и температуре, омогућавајући селективност у екстракцији. Упркос знатно већег потенцијала растворљивости и степену селективности, флуиди у суперкритичном стању имају многе друге предности у односу на класичне течне раствараче који се користе за екстракцију (Lisichkov et al. 2014). Наиме, суперкритични флуид има густину као течност, али супериорнији (много бржи) пренос масе у односу на течне раствараче због његове велике дифузивности и веома мале вриједности

површинског напона, што олакшава улазак у порозну структуру чврстог матрикса, односно има вискозност карактеристичну за гасове. Као резултат, вријеме екстракције се значајно скраћује, као и раздвајање фракција екстракта (Reverchon and De Marco 2006).

Табела 6.3. Критичне тачке код најчешће кориштених растварача  
Table 6.3. Critical points for most utilized solvents

Растварач	$T_c$ [K]	$P_c$ [Mpa]	$\rho_c$ [g/cm <sup>3</sup> ]
Угљен диоксид	304.1	7.38	0.469
Вода	647.1	22.06	0.322
Метан	190.4	4.60	0.162
Етан	305.3	4.87	0.203
Пропан	369.8	4.25	0.217
Етилен	28.4	5.04	0.215
Пропилен	364.9	4.60	0.232
Метанол	512.6	8.09	0.272
Етанол	513.9	6.14	0.276
Ацетон	508.1	4.70	0.278
Бензен	562	4.89	0.302

У пракси, ова SFE се може користити за екстракцију течности из природних матрица као што су храна, сировине биљног поријекла за фармацеутске потребе, зачинске биљке и слично, које подсећају на конвенционалну течну екстракцију. Одвајање жељене компоненте од суперкритичне течности је веома једноставно и постиже се смањењем притиска или температуре радног флуида, као и других релативно једноставних техника. Суперкритична екстракција је посебно ефикасна у изоловању супстанци са просјечном моларном масом и релативно ниском испарљивошћу и поларитетом (Reverchon and Marrone 2001).

Упућивање на дефиницију суперкритичне фазе флуида је студија Baron Cagniard de la Tour, који је 1822. године уочио овај феномен у одређеним супстанцама, које су загријавањем у затвореној посуди, довеле до нестанка граничне фазе гас-течност. Највећи напредак у технологијама суперкритичних флуида постигнут је након 1960. године, када је Zosel дефинисао и патентирао више од 80 процеса екстракције са суперкритичним флуидима, од којих је најважнији процес декофеинизације зрна зелене кафе са суперкритичним CO<sub>2</sub> (Lisichkov, 2002). Од осамдесетих година прошлог вијека дошло је до значајног напретка у развоју суперкритичне флуидне екстракције, а бројна постројења за екстракцију изграђена су широм свијета како би се изоловале различите комерцијалне компоненте у индустријским оквирима, користећи суперкритични CO<sub>2</sub> као растварач. Данас многи процеси укључују примјену суперкритичних флуида као растварача, као што су екстракција суперкритичног флуида (SFE), фракционисање (SFF), хроматографија (SFC), а у другим поступцима се суперкритични флуиди користе као медијум за ензимске реакције или формирање чврстих честица (Lisichkov et al. 2002).

Супкритични угљен диоксид је најкориснији флуид, с обзиром на чињеницу да он представља зелени растварач, није токсичан, јефтин је и незапаљив, а његови критични услови су релативно благи ( $T_c=304.15$  К,  $P_c=7.38$  Мра). Супкритични угљен-диоксид у односу на воду и метанол има значајно мање критичне параметре. С друге стране, у односу на органска једињења има сличне критичне параметре, као што су диметил етар, етилен и пропан, па зато има велику предност с обзиром на захтјеве сигурности (неексплозиван). Такви критични услови омогућавају процесирање термолабилних компоненти, као што су омега-3 полинезасићене масне киселине, а оперативни трошкови су минимални (Ollanketo et al. 2001). Пошто је  $CO_2$  при амбијенталним условима у гасовитом стању, сепарација екстрираних компоненти је једноставна. Када се SFE примјењује у индустријским размјерима, могуће је рециклирати  $CO_2$  у таквом процесу и поново га користити за екстракцију (Palmer and Ting, 1995).  $CO_2$  представља добар растварач за неполарна једињења, а главни недостатак му је низак афинитет према поларним једињењима, тако да се за превазилажење овог проблема обично користе поларни модификатори и косолвенти, који се уводе у SFE екстракционом систему (Barth et al. 1995).

У SFE- $CO_2$  процесу, оперативни параметри имају велики утицај на процес екстракције (Kuvendziev 2014):

- Притисак – повећавање притиска утиче на повећање густине флуида и тиме на повећање приноса екстракције;
- Температура – повећање температуре доводи до смањења густине  $CO_2$ , што негативно утиче на укупни принос екстракције, међутим, температура представља параметар који утиче и на напон паре екстрахованих једињења, што позитивно утиче на принос укупног екстракта. Стога, овај оперативни параметар има комплексни утицај на процес SFE- $CO_2$ , који зависи од вриједности осталих процесних параметара (притисак, проток екстракционог флуида);
- Проток  $CO_2$  – директно утиче на феномен преноса масе и повећање овог параметра, што резултира повећањем приноса укупног екстракта;
- Косолвенти и величина честица – да би се смањила селективност растварача у SFE- $CO_2$ , као и да би се створили услови за екстракцију поларних једињења, обично се у процес уводи косолвент. Просјечна величина честица чврстог порозног материјала има директни утицај на кинетику и укупан принос екстракта.

Екстракција растворљивих компоненти из чврстог матрикса одвија се кроз четири различита механизма. Ако нема интеракције између растворљиве компоненте и чврсте фазе, онда је процес екстракције једноставно растварање растворљиве супстанце у погодан растварач. Ако постоји интеракција између чврсте фазе и растворљиве компоненте, онда се процес екстракције назива десорпција. Апсорпцијска изотерма растворљиве супстанце у присуству растварача одређује равнотежу. Већина процеса екстракције из чврстих компоненти припада овој категорији. Трећи механизам укључује „бубрење“ чврсте фазе под утицајем погодног растварача, након чега слиједи екстракција „заробљених“ растворљивих

компоненти кроз један од прва два механизма. Четврти механизам представља реактивну екстракцију, при чему нерастворне компоненте реагују са растварачем, а реакциони производи су растворљиви, односно екстрактибилни. Наравно, сваки поступак екстракције је праћен сепарацијом, при чему су екстраховане компоненте одвојене од растварача (Kuvendziev 2014; Lisichkov 2002).

## **6.5. Закључак и препоруке**

Савремено друштво од обичног човјека захтијева да све више користи различите врсте производа за личне потребе, које су еколошки прихватљиве и добијају се примјеном модерног индустријског дизајна. У складу са модерним трендовима процесног инжењерства, који се уклапају у оквиру зелених технологија и цикличних производних поступака, све актуелнија је примјена алтернативних сепарационих поступака, као што су ултразвучна екстракција, микроталасна екстракција итд.

Истраживања су показала да се UAE углавном користи за екстракцију поларних и умјерено поларних једињења, јер примјена ове технике код неполарних једињења, као што су етерична уља, каротеноиди и масне киселине, представља велики изазов са аспекта "зелене" хемије због малог броја неполарних зелених растварача, адекватних за ову сепарациону технику.

MAE се однедавно нашироко користи, првенствено за екстракцију на лабораторијском нивоу. У погледу механизма екстракције, опсег једињења која се могу изоловати у овој техници није тако широк као у случају ултразвучне, или екстракције примјеном флуида под притиском.

У процесима екстракције активних састојака врхунског квалитета, суперкритични флуиди се преферирају у односу на конвенционалне раствараче у складу са најновијим прописима међународних здравствених организација, које са здравственог и еколошког становишта не препоручују употребу токсичних органских растварача. Активни састојци су обично термолабилне супстанце високе економске вриједности, које се користе у фармацеутској, козметичкој, или прехранбеној индустрији.

Екстракција суперкритичним флуидом је неконвенционалан поступак сепарације за изолацију компоненти врхунског квалитета, чија чистоћа и еколошка подобност су у складу са савременим прописима међународних здравствених организација. Примат суперкритичног екстракционог флуида има угљен-диоксид, управо због његових позитивних специфичних карактеристика, као што су: нетоксичност, незапаљивост, економска подобност, лака доступност и друге. Наравно, након процеса екстракције, његово присуство у добијеном екстракту је незнатно концентрисано.

Примарна предност екстракције помоћу суперкритичног флуида је лакоћа са којом се екстраховане растворне компоненте могу одвојити од суперкритичног течног

растварача и добијени екстракти остају чисти, односно без присуства органских растварача, тешких метала или различитих врста микроорганизама.

Екстракција биолошки активних компоненти из биљних сировина је дифузиони поступак који омогућава трансфер растворљиве супстанце из комплексног порозног биљног ткива у суперкритични флуид. У дизајнирању екстракцијских процеса, од највећег је значаја да се квалитативно и квантитативно одреди принос екстракта, користећи минималне лабораторијске податке, који се изводе примјеном динамичке методе за предвиђање растворљивости активних компоненти.

Развој нових и функционалних производа из прехранбене и фармацеутске индустрије је стални изазов за инжењере технологије. Од посебног интереса су методе нетоплинске обраде, које укључују примјену ултразвука, високопритисне обраде (суперкритична екстракција), примјену пулсирајућих електричних и магнетних поља, итд.

Данас се, суперкритична флуидна екстракција (SFE) као прецизан, процесан екосепарациони поступак, сматра адекватном замјеном за конвенционалне поступке екстракције, као што су хидродестилација и чврсто-течна екстракција са органским растварачима. Ова процедура се уклапа у оквир Зеленог процесног инжењерства и нуди могућност да се примјеном одговарајућег scale-up метода имплементира у индустријске размјере за производњу висококвалитетних природних производа.

## Литература

- Albu S, Joyce E, Paniwnyk L, Lorimer P and Mason J (2004) Potential for the use of ultrasound in the extraction of antioxidants from *Rosmarinus officinalis* for the food and pharmaceutical industry. *Ultrasonics Sonochemistry* 11: 261–265
- Barth MM, Zhou C, Kute KM and Rosenthal GA (1995) Determination of optimum conditions for supercritical fluid extraction of carotenoids from carrot (*Daucus carota L.*) tissue. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 43(11): 2876–2878
- Baysal T, Ersus S, Starmans DSJ (2000) Supercritical CO<sub>2</sub> extraction of carotene and lycopene from tomato paste waste. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 48(11): 5507–5511
- Castro-Vargas HI, Rodriguez Varela LI and Parada Alfonso F (2011) Guava (*Psidium guajava L.*) seed oil obtained with a homemade supercritical fluid extraction system using supercritical CO<sub>2</sub> and co-solvent. *Journal of Supercritical Fluids* 56: 238–242
- Cassol L, Rodrigues E, Pelayo C and Noreña Z (2019) Extracting phenolic compounds from *Hibiscus sabdariffa L.* calyx using microwave assisted extraction. *Industrial Crops and Products* 133: 168–177



- de Lucas A, Martinez de la Ossa E, Rincon J, Blanco MA and Gracia I (2002) Supercritical fluid extraction of tocopherol concentrates from olive tree leaves. *Journal of Supercritical Fluids* 22: 221–228
- Devittori C, Gumy D, Kusy A, Colarow L, Bertoli C and Lambelet P (2000) Supercritical Fluid Extraction of Oil from Millet Bran. *JAOCS* 77: 573–579
- Ferreira SRS, Nikolov ZL, Doraiswamy LK, Meireles MAA and Petenate AJ (1999) Supercritical fluid extraction of black pepper (*Piper nigrum* L.) essential oil. *Journal of Supercritical Fluids* 14: 235–245
- Filip S, Djarmati Z, Lisichkov K, Csanadi J and Jankov RM (2015) Isolation and characterization of *Maclura* (*Maclura pomifera*) extracts obtained by supercritical fluid extraction. *Industrial Crops and Products* 76: 995–1000
- Fiori L (2007) Grape seed oil supercritical extraction kinetic and solubility data: critical approach and modeling. *Journal of Supercritical Fluids* 43: 43–54
- Ghoreishi SM, Heidari E (2013) Extraction of epigallocatechin-3-gallate from greentea via supercritical fluid technology: neural network modeling and response surface optimization. *Journal of Supercritical Fluids* 74: 128–136
- Gironi F, Maschietti M (2008) Continuous countercurrent deterpenation of lemon essential oil by means of supercritical carbon dioxide: experimental data and process modeling. *Chemical Engineering Science* 63: 651–661
- Hatami T, Cavalcanti RN, Takeuchi TM, Angela M and Meireles A (2012) Supercritical fluid extraction of bioactive compounds from *Macela* (*Achyrocline satureioides*) flowers: Kinetic, experiments and modeling. *Journal of Supercritical Fluids* 65: 71–77
- Khajeh M (2011) Optimization of process variables for essential oil components from *Satureja hortensis* by supercritical fluid extraction using Box–Behnken experimental design. *Journal of Supercritical Fluids* 55: 944–948
- Kuvendziev S, Lisichkov K, Zeković Z, Marinkovski M and Musliu ZH (2018) Supercritical fluid extraction of fish oil from common carp (*Cyprinus carpio* L.) tissues. *Journal of Supercritical Fluids* 133(1): 528–534
- Kuvendziev S (2014) Application of neural network modeling to study mass transfer parameters and solubility of natural unsaturated fatty acids in supercritical CO<sub>2</sub>, PhD thesis, Faculty of Technology and metallurgy, University “Ss. Cyril and Methodius”, Skopje, R. Macedonia
- Kuvendziev S, Lisichkov K, Zekovic Z and Marinkovski M (2014) Artificial neural network modeling of supercritical fluid CO<sub>2</sub> extraction of polyunsaturated fatty acids from common carp (*Cyprinus carpio* L.) viscera. *Journal of Supercritical fluids* 92: 242–248
- Lisichkov K (2002) Separation of active components from lichen flora by application of supercritical fluid extraction, PhD thesis, Faculty of Technology and metallurgy, University of Ss. Cyril and Methodius, Skopje, R. Macedonia
- Lisichkov K, Saiti Z, Marinkovski M, Kuvendziev S and Radevski A (2017) Design of a quality management system in the food processing industry: Analysis of meat processing industrial capacities. *International Journal Knowledge* 17(3): 1337–1342

- Lisichkov K, Kuvendziev S, Zekovic Z and Marinkovski M (2014) Influence of operating parameters on the supercritical carbon dioxide extraction of bioactive components from common carp (*Cyprinus carpio L.*) viscera. *Separation and Purification Technology* 138: 191–197
- Lisichkov K, Kuvendziev S and Lisichkov B (2011) Isolation of tomato seed oil from tomato waste by application of supercritical fluid CO<sub>2</sub> extraction. *Quality of Life* 2(1-2): 5-12
- Lisichkov K and Kuvendziev S (2011) Supercritical fluid CO<sub>2</sub> extraction on lichen *Usnea barbata L.* *Journal of Engineering and Processing Management* 3(1): 59-69
- Lisichkov K and Kuvendziev S (2009) Green chemistry and clean technologies, Book 1 *Sustainable technologies*, part of the Tempus project, 158989-Tempus-1-2009-1-BE-Tempus-JPHES “Creation of university-enterprise cooperation networks for education on sustainable technologies”, University of Novi Sad, Faculty of Technology in Novi Sad, Serbia, 186-194
- Lisichkov K, Kuvendziev S and Djarmati Z (2009) Design of process - control schemes for isolation and purification of usnic acid - byproduct in perfume industry. *Journal of Oil, Soap and Cosmetics* 58(3): 37-43
- Lisichkov K, Raykov V and Kuvendziev S (2009) Application of modern precise ecotechnology process for separation of fish oil from animal samples. *Journal of Environmental Protection and Ecology* 10(3): 760-773
- Lisichkov K, Rusheva R and Kuvendziev S (2008) Operations and processes in contemporary production of cold pressed vegetable oils by using of dynamic quality control. *Review of Agricultural Knowledge* 18(5): 66-70
- Lisichkov K and Najdenova V (2005) Characterization of the lichen flora from R. Macedonia as ecological raw material for the needs of the pharmaceutical and cosmetic industry. *Ovidius University Annals of Chemistry* 16(1): 100-103
- Lisichkov K, Najdenova V and Zoltan D (2002) Application of supercritical CO<sub>2</sub> extraction for separation of natural antibiotics from lichens. *Herba Polonica* 48(1): 32-39
- Llompарт M, Celeiro M and Dagnac T (2019) Microwave-assisted extraction of pharmaceuticals, personal care products and industrial contaminants in the environment. *TrAC Trends in Analytical Chemistry* 116: 136-150
- Markovska L, Meshko V, Noveski V and Marinkovski M (2001) Solid diffusion control of the adsorption of basic dyes onto granular activated carbon and natural zeolite in fixed bed columns. *Journal of Serbian Chemical Society* 66(7): 463–475
- Mostafa HY, El Naggat AMA, Elshamy EA, Farag AS and Hashem AI (2019) Microwave-assisted extraction for refining of petroleum wax distillate feedstock. *Journal of Cleaner Production* 228: 1034-1047
- Najdenova V and Lisichkov K (2005) Application of the hydrodistillation and different chemical methods for separation of active components of essential oil of lavender (*Lavandula Officinalis L.*). *Ovidius University Annals of Chemistry* 16(1): 85-88
- Nei HZN, Fatemi S, Mehrnia MR and Salimi A (2008) Mathematical modeling and study of mass transfer parameters in supercritical fluid extraction of fatty acids from Trout powder. *Biochemical Engineering Journal* 40: 72–78

- Ollanketo M, Hartonen K, Riekkola ML, Holm Y and Hiltunen R (2001) Supercritical carbon dioxide extraction of lycopene in tomato skins. *European Food Research and Technology* 212(5): 561–565
- Palmer MV and Ting SST (1995) Applications for supercritical fluid technology in food processing. *Food Chemistry* 52(4): 345–352
- Raventós M, Duarte S and Alarcón R (2002) Application and Possibilities of Supercritical CO<sub>2</sub> Extraction in Food Processing Industry: An Overview. *Food Science and Technology International* 8: 269-284
- Reverchon E and De Marco I (2006) Supercritical fluid extraction and fractionation of natural matter. *Journal of Supercritical Fluids* 38: 146–166
- Reverchon E and Marrone C (2001) Modeling and simulation of the supercritical CO<sub>2</sub> extraction of vegetable oils. *Journal of Supercritical Fluids* 19: 161–175
- Rodsamran P and Sothornvit R (2019) Extraction of phenolic compounds from lime peel waste using ultrasonic-assisted and microwave-assisted extractions. *Food Bioscience* 28: 66-73
- Rostagno MA, Araujo JMA and Sandi D (2002) Supercritical fluid extraction of isoflavones from soybean flour. *Food Chemistry* 78: 111–117
- Rubio-Rodríguez H, de Diego SM, Beltrán S, Jaime I, Sanz MT and Rovira J (2012) Supercritical fluid extraction of fish oil from fish by-products: A comparison with other extraction methods. *Journal of Food Engineering* 109: 238–248
- Srbínovska M, Najdenova V and Lisichkov (2005) Characterization of various sorts of tobacco from R. Macedonia as raw material for obtaining ecological extracts. *Ovidius University Annals of Chemistry* 16(1): 104-106
- Stevanato N and da Silva C (2019) Radish seed oil: Ultrasound-assisted extraction using ethanol as solvent and assessment of its potential for ester production. *Industrial Crops and Products* 132: 283-291
- Stojchevski M, Stavrov A, Petrovski M, Grujic R, Kuvendziev S, Marinkovski M and Lisichkov K (2015) Isolation of oil from white (*Sinapis alba* L.) seeds by ultrasound-assisted extraction. *International Journal Knowledge* 15(1): 431-438
- Tonthubthimthong P, Chuaprasert S, Douglas P and Luewisutthichat W (2001) Supercritical CO<sub>2</sub> extraction of nimbin from neem seeds – an experimental study. *Journal of Food Engineering* 47: 289–293
- Yaneva Z., Marinkovski M, Markovska L, Meshko V and Koumanova B (2008) Dynamic studies of nitrophenols sorption on perfl in a fixed-bed column. *Macedonian Journal of Chemistry and Chemical Engineering* 27(2): 123-132
- Vilkhu K, Mawson R, Simons L and Bates D (2008) Applications and opportunities for ultrasound assisted extraction in the food industry — A review. *Innovative Food Science & Emerging Technologies* 9(2): 161–169

## **Contemporary Separation Processes for Insulation of Plant Extract for Food and Pharmaceutical Process Engineering**

**Kiril Lisichkov, Stefan Kuvendžiev, Mirko Marinkovski**

We live in a time that imposes a general ecological struggle for a healthier and better life. Exhaustive lifestyles require a rapid increase in research in the food industry, in order to improve food quality and to respond to the demands of the human organism. Consumers demand from the modern chemical industry to develop new technologies that will fit with the general modern and environmentally friendly trends in the world, that produce finished products in accordance with strict ecological criteria (Lisichkov et al., 2017).

The significance and prospect of natural antioxidants in the production of healthy food is indicated by a large number of scientists and nutritionists around the world. In pharmacy, a relationship was established between free oxygen radicals and their influence on the pathogenesis of arteriosclerosis, cancer, increased blood pressure and heart disease on the one hand, and antioxidants and free radicals on the other (Lisichkov and Najdenova, 2005).

The problem of isolating natural plant antioxidants is quite complicated. In fact, they are particularly sensitive to elevated temperatures, oxygen from the air, light and various types of organic solvents. Hence, there is a need for finding alternative separation procedures for the isolation of bioactive components (Najdenova and Lisichkov, 2005).

In contrast to classical extraction, alternative extraction methods (ultrasonic extraction, microwave extraction, supercritical fluid extraction) have a number of advantages over classical, primarily of practical and ecological character. These unconventional extraction procedures take place under favorable operational conditions (low temperatures) and with the use of safe, green solvents, whereby a large amount of energy for regenerating solvents is not used (Lisichkov and Kuvendziev, 2009).

The purpose of this work is to present the application of precise process eco-technological procedures for the isolation of bioactive compounds from selected matrices of plant origin.

**Key woeds:** Food engineering, Insulation of plant extracts, Contemporary Separation Processes