

**UNIVERZITET U BEOGRADU**  
**TEHNOLOŠKO-METALURŠKI FAKULTET**

**Doktorska disertacija:**

**Kinetika hidrodestilacije, karakterizacija  
i frakcionisanje etarskog ulja ploda kleke  
(*Juniperus communis* L.)**

**Mr Svetomir Ž. Milojević, dipl. inž. tehnologije**

**Beograd, jul 2011.**

**Mentor:**

---

Dr **Srđan Pejanović**, vanredni profesor  
Tehnološko-metalurški fakultet  
Univerzitet u Beogradu

**Članovi  
komisije:**

---

Dr **Vlada Veljković**, redovni profesor  
Tehnološki fakultet  
Univerzitet u Nišu

---

Dr **Dejan Skala**, redovni profesor  
Tehnološko-metalurški fakultet  
Univerzitet u Beogradu

---

Dr **Slobodan Petrović**, redovni profesor  
Tehnološko-metalurški fakultet  
Univerzitet u Beogradu

Datum odbrane: \_\_\_\_\_

*Veliku zahvalnost pri izradi ovoga rada dugujem profesorima  
Dejanu Skali i Vladi Veljkoviću koji su svojim sugestijama i savetima  
doprineli uspešnom završetku ove doktorske disertacije.*

*Ovaj rad posvećujem majci Kani i ocu Živku.*

*Autor*

## IZVOD

U ovoj doktorskoj disertaciji ispitivani su kinetika hidrodestilacije, prinos, sastav i frakcionisanje etarskog ulja ploda kleke (*Juniperus communis* L.) ubrane na Šar planini, Mokroj gori, Rogozni i Kopaoniku. Određeni su prinos, sastav i fizičko-hemijske osobine etarskih ulja i razvijen dvoparametarski model kinetike hidrodestilacije etarskog ulja iz ploda kleke. Model je zasnovan na pretpostavci da se u početnoj fazi etarsko ulje sa površine čestica biljnog materijala, ili blizu nje, brzo „ispira“ („brza“ hidrodestilacija), iza koje sledi difuzija etarskog ulja iz unutašnjosti čestica biljnog materijala prema njihovoj spoljnoj površini („spora“ hidrodestilacija). Pokazano je vrlo dobro slaganje razvijenog modela sa eksperimentalnim podacima u fazi „spore“ hidrodestilacije, kao i odstupanje u fazi „brze“ hidrodestilacije. Model je potvrđen u slučaju hidrodestilacije etarskog ulja ne samo ploda kleke, već i drugih biljnih vrsta. Razvijeni dvoparametarski model se podudara sa troparametarskim fenomenološkim modelom u fazi „spore“ hidrodestilacije, za razliku od jednoparametarskih modela zasnovanih na nestacionarnoj difuziji i kinetici prvog reda, koji nisu pogodni za opisivanje kinetike hidrodestilacije etarskog ulja ploda kleke.

U cilju praćenja promene sastava etarskog ulja u toku hidrodestilacije izdvojene su frakcije i GC-MS analizom ispitivan njihov sastav. Utvrđeno je da se sastav etarskog ulja značajno menja u toku procesa. U prvim frakcijama dominiraju lako isparljive komponente:  $\alpha$ -pinen, sabinen, mircen i limonen, a u frakcijama na kraju teško isparljive: izokariofilen, humulen, germakren D i germakren B. Zbog neuporedivo veće vrednosti komponenata i njihovih frakcija od etarskog ulja, proces frakcionisanja je izveden u toku hidrodestilacije sa ugrađenom rektifikacionom kolonom od 36 teorijskih podova. Istovremenom hidrodestilacijom i rektifikacijom dobijene su dve frakcije: prva, u kojoj dominiraju lako isparljive komponente od  $\alpha$ -pinena do 1-terpinen-4-ola i druga, koja pretežno sadrži teško isparljive komponente: izokariofilen, humulen, germakren D i germakren B.

Etarsko ulje dobijeno hidrodestilacijom, separacijom je razdvojeno u više frakcija šaržnom rektifikacijom u vakuumu u koloni sa 36 teorijskih podova (8 kPa, odnosno 60 mm Hg; i 3,4 kPa, odnosno 25 mm Hg). Izdvojene su frakcije sa čistim  $\alpha$ -pinenom (>99,8 %) kao i frakcije u kojima dominiraju  $\alpha$ -pinen, sabinen, mircen i limonen. Etarsko ulje i karakteristične frakcije sa čistim  $\alpha$ -pinenom, i  $\alpha$ -pinenom i sabinenom pokazale su antimikrobne aktivnosti na neke vrste bakterija, gljiva i plesni. Najširu zonu inhibicije pokazala je frakcija sa čistim  $\alpha$ -pinenom, a najužu etarsko ulje.

Proces šaržne vakuum rektifikacije etarskog ulja kleke je analiziran i definisan korišćenjem programskog paketa ASPEN Plus. Proračun koncentracija lako isparljivih komponenata ( $\alpha$ -pinen, sabinen, mircen i limonen) u frakcijama izvršen je na osnovu predviđanja napona para tih komponenata preko Antoine-ove jednačine. Pokazalo se vrlo dobro slaganje proračunatih i eksperimentalno dobijenih koncentracija, kao i procesnih parametara, kao što su tokovi u koloni i refluksni odnos. Takođe, proračunom pri različitim refluksnim odnosima, određena je potrošnja energije pri šaržnoj vakuum rektifikaciji na osnovu koje je napravljena procena da za optimalnu separaciju etarskog ulja treba koristiti kolonu od 25 teorijskih podova pri refluksnom odnosu 7 ili većem.

**Ključne reči:** *Juniperus communis* L., etarsko ulje, hidrodestilacija, frakcionisanje, vakuum rektifikacija, matematičko modelovanje

## ABSTRACT

The kinetics of hydrodistillation, as well as the yield, the composition, the physico-chemical properties and the fractionation of essential oil from juniper (*Juniperus communis* L.) berries collected at the Šara, Mokra gora, Rogozna and Kopaonik mountains were studied. The yield, the composition and the physico-chemical properties of the essential oils were determined. A two parameter model of the essential oil hydrodistillation kinetics was developed, which was based on the assumption that in the initial process stage, the essential oil from the external surface of plant berries, or close to it, was „washed out“ very fast („fast“ hydrodistillation) followed by the diffusion of essential oil through berries toward the external surface („slow“ hydrodistillation). A good agreement between the model and the experimental data was found only in the stage of „slow“ hydrodistillation. The model was also proved for the hydrodistillation of essential oils from different parts of various plants. Derived model was shown to fit very well the experimental data during the whole hydrodistillation process, while the simpler one-parameter models based on the unsteady-state diffusion and the first-order kinetics were not applicable.

Several fractions of an essential oil were collected during the hydrodistillation process and their composition was determined by GC-MS. The first fractions contained mainly easily-volatile constituents such as  $\alpha$ -pinene, sabinene, myrcene and limonene, while the fractions collected during the final phase of the hydrodistillation contained heavily-volatile components such as isocaryophyllene, humulene, germacrene D and germacrene B. To get the compounds and the fractions more valuable than the original essential oil, hydrodistillation and fractionation were simultaneously carried out using rectification column having 36 theoretical plates. By this, so called simultaneous hydrodistillation and rectification, two fractions were obtained: one having easily-volatile compounds (from  $\alpha$ -pinene to 1-terpineol), and the other containing heavily-volatile compounds (isocaryophyllene, humulene, germacrene D and germacrene B).

The essential oil obtained by classical hydrodistillation was fractionated in the rectification column with 36 theoretical plates under vacuum (8 kPa or 60 mm Hg; and, 3,4 kPa or 25 mm Hg). In this way, the fractions containing pure  $\alpha$ -pinene (>99.8 %) and the fractions rich in  $\alpha$ -pinene, sabinene, myrcene and limonene were obtained. The essential oil and the characteristic fractions showed antimicrobial activity against some bacteria, yeast and fungi, the most active being the fraction containing pure  $\alpha$ -pinene.

The process of batch rectification of the essential oil under vacuum was simulated using the ASPEN Plus software package. The concentrations of easily volatile constituents ( $\alpha$ -pinene, sabinene, myrcene and limonene) in the fractions were calculated using the Antoine's equation to estimate the vapor pressure of individual components. A good agreement between the calculated and experimental concentrations as well as the process parameters such as flow rates through the column and the reflux ratio were shown. Also, the energy consumption in the vacuum rectification process was calculated at different reflux ratios. Based on these data, it was determined that the optimum column should have 25 theoretical plates and should operate at the reflux ratio of 7 or higher for desired separation of essential oil.

**Keywords:** *Juniperus communis* L., essential oil, hydrodistillation, fractionation, vacuum rectification, mathematical modeling

## SPISAK SIMBOLA

- $a_i$  - aktivnost  $i$ -te komponente  
 $b$  - parametar matematičkog modela  
 $D_{eff}$  - efektivni koeficijent difuzije  
 $f$  - parametar matematičkog modela  
 $k$  - parametar matematičkog modela  
 $K$  - koeficijent isparljivosti  
 $L$  - tečna faza  
 $m$  - masa  
 $m_{pm}$  - masa biljnog materijala  
 $M$  - molarna masa  
 $n$  - broj molova  
 $p_i$  - parcijalni pritisak  $i$ -te komponente  
 $P_{atm}$  - atmosferski pritisak  
 $P_{H_2O}^o$  - napon pare vode  
 $P_i^o$  - napon pare čiste  $i$ -te komponente  
 $R$  - refluksni odnos  
 $q$  - prinos etarskog ulja  
 $q_o$  - početni sadržaj etarskog ulja u biljnim česticama  
 $q_p$  - sadržaj etarskog ulja u biljnim česticama  
 $q_\infty$  - prinos etarskog ulja u beskonačnom vremenu  
 $t$  - vreme  
 $T_1, T_2$  - parametar matematičkog modela  
 $V$  - parna faza  
 $x_i$  - molski udeo  $i$ -te komponente u tečnoj fazi  
 $y_i$  - molski udeo  $i$ -te komponente u parnoj fazi  
 $y_m$  - maseni udeo etarskog ulja
- $\alpha$  - relativna isparljivost  
 $\gamma_i$  - koeficijent aktivnosti  $i$ -te komponente  
 $\rho$  - gustina

# SADRŽAJ

<b>UVOD</b> .....	<b>7</b>
<b>1. TEORIJSKI DEO</b> .....	<b>10</b>
1.1. Etarska ulja.....	10
1.1.2. Hidrodestilacija.....	15
1.1.3. Frakcionisanje etarskog ulja .....	20
1.2. Kleka ( <i>Juniperus communis</i> L) .....	27
1.2.1. Plod kleke ( <i>Fructus Juniperi</i> ).....	29
1.2.2. Upotreba i delovanje ploda kleke .....	31
1.2.3. Etarsko ulje ploda kleke ( <i>Aetheroleum Juniperi</i> ) .....	32
1.2.4. Upotreba i delovanje etarskog ulja .....	34
1.3. Kinetika hidrodestilacije etarskog ulja.....	36
1.3.1. Fizički modeli zasnovani na nestacionarnoj difuziji kroz biljni materijal.....	36
1.3.2. Uprošćeni modeli zasnovani na nestacionarnoj difuziji kroz biljni materijal.....	37
1.3.3. Drugi modeli zasnovani na difuziji etarskog ulja .....	38
1.3.4. Fenomenološki model.....	39
<b>2. EKSPERIMENT</b> .....	<b>40</b>
2.1. Poreklo, berba i priprema ploda kleke.....	40
2.2. Aparature .....	40
2.2.1. Aparatura po Clevenger-u .....	40
2.2.2. Poluindustrijski hidrodestilator.....	41
2.2.3. Aparatura za istovremenu hidrodestilaciju i rektifikaciju etarskog ulja .....	41
2.2.4. Diskontinualna vakuum rektifikacija etarskog ulja .....	42
2.3. Određivanje sastava etarskog ulja ploda kleke.....	44
2.3.1. Gasna hromatografija sa plameno-jonizujućim detekterom i GC/MS analiza etarskog ulja ploda kleke.....	44
<b>3. REZULTATI I DISKUSIJA</b> .....	<b>45</b>
3.1. Sadržaj i sastav etarskog ulja u plodu kleke različitog porekla.....	45
3.2. Kinetika hidrodestilacije .....	47
3.2.1. Mehanizam hidrodestilacije etarskog ulja .....	47
3.2.2 Modelovanje kinetike hidrodestilacije etarskog ulja: dvoparametarski model.....	48
3.2.3 Modelovanje kinetike hidrodestilacije etarskog ulja: ostali modeli .....	54
3.3. Dinamika hidrodestilacije: veza kohobaciona voda, etarsko ulje i potrošnja energije.....	55
3.4. Frakcionisanje etarskog ulja ploda kleke .....	57
3.5. Istovremena hidrodestilacija i rektifikacija etarskog ulja: kvalitativni i kvantitativni sastav .....	59

3.6. Rektifikacija .....	62
3.6.1. Frakcionisanje šaržnom vakuum rektifikacijom.....	62
3.6.2. Simulacija frakcionisanja etarskog ulja ploda kleke .....	67
3.6.3. Ekonomika procesa.....	71
<b>4. ZAKLJUČAK.....</b>	<b>72</b>
<b>Literatura .....</b>	<b>74</b>
<b>Prilog 1 Postupak izvođenja hidrodestilacije.....</b>	<b>79</b>
<b>Prilog 2 Postupak izvođenja poluindustrijske hidrodestilacije.....</b>	<b>80</b>
<b>Prilog 3 Postupak izvođenja obične hidrodestilacije radi dobijanja frakcija     etarskog ulja i ispitivanja kinetike.....</b>	<b>81</b>
<b>Prilog 4 Postupak izvođenja istovremene hidrodestilacije i rektifikacije .....</b>	<b>84</b>
<b>Prilog 5 Postupak određivanja broja teorijskih podova.....</b>	<b>87</b>
<b>Prilog 6 Postupak izvođenja šaržne vakuum rektifikacije .....</b>	<b>88</b>



## UVOD

Plodovi kleke (*Fructus Juniperi*) uobičajeno se koriste za proizvodnju klekinih esencija, čajeva, dezodorizaciju alkoholnih destilata, kao konzervans i aditiv koji proizvodu daje poseban ukus. Preradom zrelih plodova kleke mogu se dobiti: etarsko ulje, ekstrakti, vodene smeše, alkoholne smeše, aromatizovani napici, prirodni alkoholni destilat karakterističnog mirisa i ukusa, đubrivo organskog porekla i/ili briketi.

Etarsko ulje kleke je najvažniji bioaktivan sastojak, koji ima široku primenu i visoku komercijalnu vrednost. Koristi se u prehrambenoj, kozmetičkoj i farmaceutskoj industriji, kao i u veterini. Separacijom etarskog ulja rektifikacijom na niskim pritiscima, mogu se izdvojiti čiste komponente ili njihove frakcije sa izraženim: antibakterijskim, antibiotskim i antivirusnim dejstvom (Glišić i sar, 2007). Vrednost dobijenih komponenata ili njihovih frakcija je višestruka u odnosu na početno etarsko ulje. Klekin destilat (Veljković i sar, 1993) je osnova za spravljanje alkoholnih napitaka, kao što su: brinjevac, borovička i sl. Otpadni tok iz proizvodnje klekinog destilata je džibra sa malo fino suspendovanih čestica, koje su biorazgradive, a zbog antibakterijskog dejstva ne predstavljaju opasnost po životnu sredinu. Đubrivo ima visoku hranljivu vrednost, može se koristiti kao dodatak za gajenje cveća i za organsku proizvodnju povrtarskih kultura. Briketi potpuno sagorevaju zbog visokog sadržaja smola, imaju visoku kaloričnu vrednost, a gasovi i pare nastali njihovim sagorevanjem imaju prijatan miris i deluju antibakterijski.

Ulje kleke je u bobicama prisutno obično u malim količinama i neophodno je primeniti posebne tehnike radi dobijanja visokih prinosa ulja. Različite tehnike primenjivane su za dobijanje etarskog ulja kleke: hidrodestilacija (Butkienė i sar, 2004; Chatzopoulou i Katsiotis, 1995), ekstrakcija natkritičnim ugljenik(IV)–oksidom (Barjaktarević i sar, 2005; Damjanović i sar, 2003, 2006; Marongiu i sar, 2006), ekstrakcija organskim rastvaračima (Damjanović i sar, 2003) i istovremena destilacija i ekstrakcija (Chatzopoulou i Katsiotis, 1995). Svaka tehnika ima svoje prednosti i nedostatke. Ipak, etarsko ulje kleke najčešće se dobija hidrodestilacijom. Za laboratorijsko dobijanje, obično se koristi aparatura tipa Clevenger, dok se u industriji koriste različiti oblici destilacionih jedinica sa vodom, vodenom parom ili direktnom parom. Hidrodestilacija kleke, ne samo da daje ulje visokog kvaliteta, već je i relativno jednostavna i bezbedna tehnika u poređenju sa ostalim tehnikama ekstrakcije, a povoljna je i u smislu zaštite životne sredine.

Napisani su brojni radovi koji se bave prinosom i sastavom etarskog ulja bobica kleke iz raznih krajeva sveta, dobijenog različitim tehnikama. Na osnovu ovih radova, može se zaključiti da i prinos i sastav ulja kleke zavise od raznih faktora, kao što su: zemljište i klima u kojima su biljke rasle (Butkienė i sar, 2004; Tasić i sar, 1993), proces mlevenja (Chatzopoulou i Katsiotis, 1995; Damjanović i sar, 2006) i upotrebljena tehnika dobijanja ulja (Damjanović i sar, 2003, 2006). Kada je u pitanju najčešće korišćena hidrodestilacija, radni uslovi utiču i na prinos i na sastav, kao i na brzinu procesa. Interesantno je da nema objavljenih radova o kinetici destilacije ulja kleke, kao ni o efektima brzine hidrodestilacije na prinos, sastav i fizičke osobine ulja kleke. Ovo je verovatno posledica činjenice da proizvođači ulja kleke koriste tradicionalne tehnologije i pridaju malo ili nimalo značaja optimizaciji procesa. Međutim, sastav ulja kleke i fizičko-hemijske osobine određuju način njegove upotrebe, dok su saznanja o prinosu ulja i kinetičkom modelu ekstrakcije važni za tehnološku i ekonomsku analizu hidrodestilacije. Pored toga, modelovanjem kinetike hidrodestilacije etarskih ulja doprinosi se ne samo osnovnom razumevanju procesa, već i njegovoj boljoj kontroli i većoj efikasnosti.

U literaturi postoji nekoliko radova koji izveštavaju o frakcionisanju etarskih ulja pod vakuumom, uglavnom radi deterpenizacije etarskih ulja citrusa (Fang i sar, 2004; Lopes i sar, 2003; Stuart i sar, 2001). Destilacijom pod vakuumom (350-400 Pa) u koloni dužine 15 cm vrlo efikasno su odstranjeni monoterpeni iz etarskog ulja bergamota, dok separacija oksidovanih jedinjenja od neisparljivih jedinjenja nije bila zadovoljavajuća zbog više radne temperature (Fang i sar, 2004). Takođe, Lopez i sar. (2003) su frakcionisali etarsko ulje slatke pomorandže u vakuum destilacionoj koloni sa Rašigovim prstenovima na 80°C i 1000-3000 Pa sa refluksnim odnosom u opsegu 0,25-0,57. Najbolji operativni uslovi za pripremu „koncentrisanog“ ulja su 1000 i 2000 Pa, a proizvod sadrži frakciju najnižih terpenskih ugljovodonika. Stuart i sar. (2001) su utvrdili da je moguće dobiti visoko kvalitetne koncentrate etarskog ulja kore brazilske pomorandže podešavanjem operativnih uslova vakuuma destilacije. Frakcionom destilacijom poboljšan je kvalitet etarskog ulja mirte (*Myrtus communis* L.) (Farah i sar, 2006) i citronele (Beneti i sar, 2011). Arizaga i sar. (2007) su primenili vakuum-destilacionu kolonu da bi razdvojili ulje pomorandže u četiri frakcije u opsegu pritiska 60 Pa do 200 Pa, pri čemu je temperatura povećavana od 25 do 110 °C. Babu i Koul (2007) su izvršili frakcionisanje etarskog ulja divljeg nevena destilacijom pod vakuumom (30.000 Pa).

Do sada, nema objavljenih podataka o frakcionisanju etarskog ulja ploda kleke pod vakuumom, iako mnogi njegovi konstituenti imaju različite biološke aktivnosti. Tako je  $\alpha$ -pinen akutni antiseptik; sabinen ima izražene antiinflamatorne i antibakterijske osobine, dok mircen deluje kao sedativ, antiinflamatorni agens i protiv bolova perifernih organa (Damnjanović, 2000). Mircen stimuliše oporavak jetre, dok limonen deluje antiviralno, pomaže detoksikaciji jetre i može usporiti razvoj tumora (Barjaktarević i sar, 2005). Bioaktivni sastojci etarskog ulja, naročito  $\alpha$ -pinen i sabinen imaju jako inhibitorno dejstvo prema mnogim mikroorganizmima sa minimalnom inhibitornom koncentracijom (Glišić i sar, 2007).

Pošto je etarsko ulje najvredniji sastojak ploda kleke, a budući da hidrodestilacija kao tehnika izdvajanja etarskog ulja pruža mogućnost skoro potpunog iskorišćenja ostatka posle hidrodestilacije (Matović, 1997), u ovoj doktorskoj disertaciji ispitivana je hidrodestilacija etarskog ulja iz samlevenih, zrelih, nefermentisanih plodova kleke, ubranih na području Kosova i Metohije i to: južnoj strani Kopaonika (okolina Laposavića), južnoj strani Rogozne i severnoj strani Mokre Gore (okolina Zubinog Potoka), kao i na Šar planini (okolina Dragaša). Posebna pažnja posvećena je analizi prinosa etarskog ulja, njegovom sastavu, fizičko-hemijskim osobinama i kinetici hidrodestilacije. Pored toga, izvršena su ispitivanja istovremene hidrodestilacije i frakcionisanja etarskog ulja sa ugrađenom rektifikacionom kolonom, pod atmosferskim pritiskom, kao i frakcione destilacije etarskog ulja na rektifikacionoj koloni u vakuumu.

Na kraju ovog rada, korišćenjem programskog paketa ASPEN Plus, izvršena je simulacija procesa frakcione destilacije etarskog ulja ploda kleke, koje je multikomponentna smeša a za koju ne postoje ravnotežni podaci, pa se ravnoteža para-tečnost morala predvideti poznatim jednačinama za izračunavanje napona para komponenata (Đorđević, 1978).

Navedena ispitivanja izvedena su u cilju:

- definisanja uticaja operativnih parametara na: prinos, sastav, fizičko-hemijske osobine etarskog ulja i kinetiku hidrodestilacije bobica kleke
- utvrđivanja mehanizma i razvoja modela kinetike hidrodestilacije ploda kleke

- poređenja razvijenog modela kinetike hidrodestilacije ploda kleke sa literaturnim podacima o kinetici hidrodestilacije drugih biljnih vrsta, kao i sa već postojećim modelima koji su do sada korišćeni za opisivanje kinetike hidrodestilacije
- izdvajanja čistih komponenti ili njihovih frakcija iz etarskog ulja kleke na niskim pritiscima
- korišćenja programskog paketa ASPEN Plus, da bi se izvršila simulacija procesa separacije etarskog ulja ploda kleke u vakuumu, koja može pružiti vredne podatke, neophodne za projektovanje postrojenja za frakcionisanje
- provere mogućnosti istovremene hidrodestilacije i frakcionisanja etarskog ulja na aparaturi za šaržnu hidrodestilaciju sa ugrađenom rektifikacionom kolonom pri atmosferskom pritisku.

# 1. TEORIJSKI DEO

## 1.1. Etarska ulja

Eterična, esencijalna ili etarska ulja su aromatični isparljivi proizvodi, koji se dobijaju tretiranjem određenih delova biljke, destilacijom ili nekim drugim pogodnim postupkom. To su složene smeše različitih jedinjenja (može ih biti do 800 u jednom etarskom ulju) koja se mogu podeliti u dve osnovne grupe:

- grupa ugljovodonika, sastavljenih od monoterpena, seskviterpena, diterpena i triterpena
- grupa jedinjenja sa kiseonikom: alkoholi, aldehidi, ketoni, estri, fenoli i oksidi, etarska ulja mogu imati i male količine kiselina, sumpornih i azotnih jedinjenja.

Naziv „eterična“ potiče od načina izdvajanja eteričnog ili esencijalnog od čvrstog i neesencijalnog, pomoću toplote. Pridev „eterična“ pripisuje ovim složenim smešama mistične osobine.

Eterična ili etarska ulja se dobijaju iz biljaka, koje ih stvaraju u tkivima, smeštena su u sekrecionim strukturama, koje se nalaze unutar ili na površini biljke (Svoboda i sar, 2000; Jončić i sar, 1995). Sekrecione strukture se dele na (sl. 1.1):

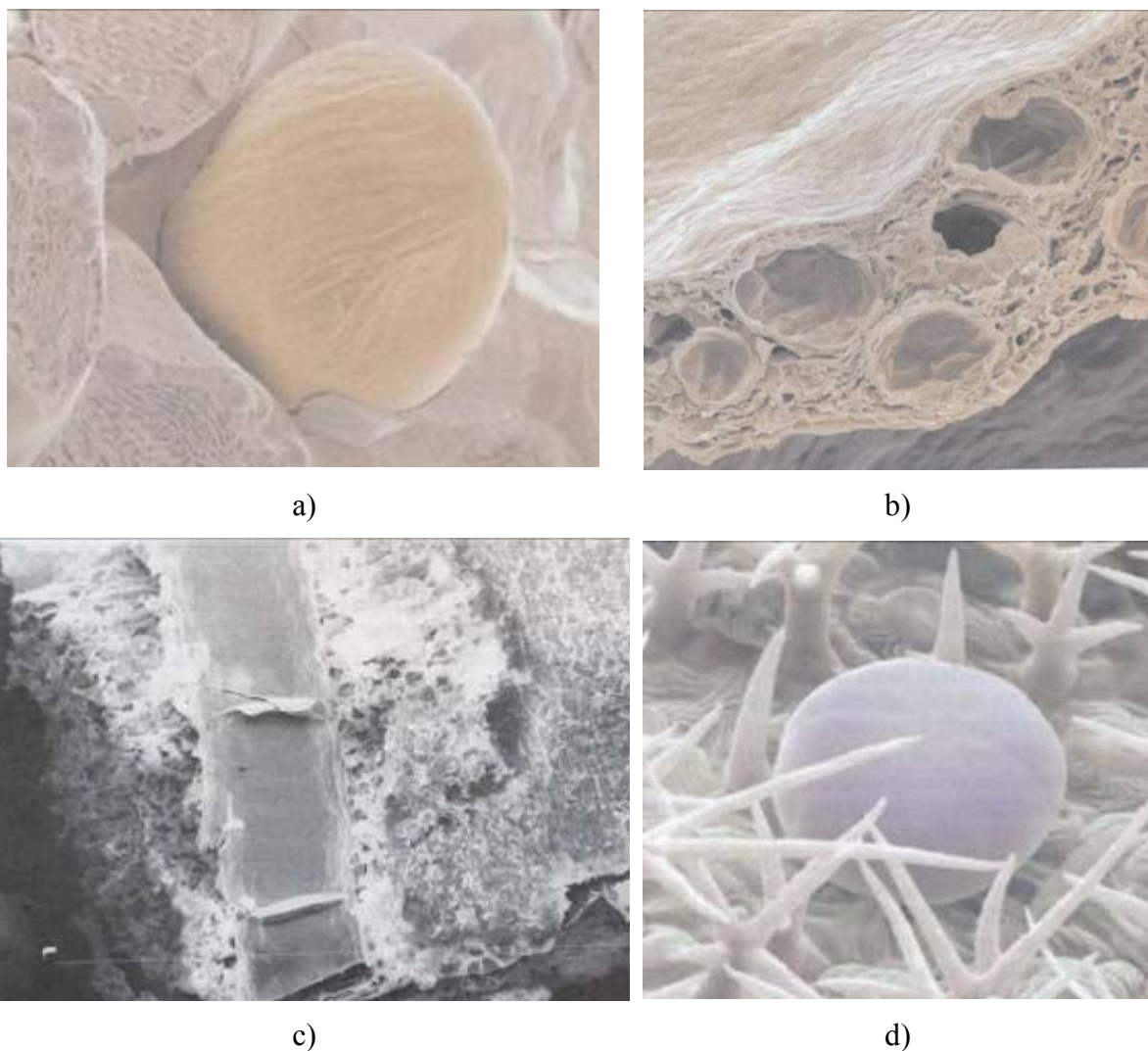
- sekrecione ćelije (najprostiji oblik koji se sreće kod mnogih biljnih vrsta: đumbir, odoljen, cimet, sl. 1.1a)
- sekrecione šupljine (sferični prostori, oivičeni sekrecionim ćelijama, odnosno epitelijumom koji proizvodi etarsko ulje; mogu se videti golim okom, ima ih u listu, zidu ploda i stabljike, sl. 1.1b)
- sekrecione cevčice (nastaju međusobnim spajanjem susednih sekrecionih šupljina, često prave mrežu; ima ih u korenu, listu, stabljici i cvetu, sl. 1.1c)
- glandulirani trihomi (modifikovane epidermalne vlasi, prekrivaju list, delove stabljike i cveta; prisutne su kod mnogih biljnih vrsta: mente, bosiljka, žalfije, origana, timijana, lavande, sl. 1.1d).

Etarska ulja su lako isparljive tečnosti, većinom bezbojne, žućkaste i tamno-smeđe boje, a neka poput ulja od nemačke kamilice imaju karakterističnu plavu boju. Konzistencija većine etarskih ulja slična je vodi ili alkoholu, ali mogu biti lepljiva i viskozna, čak i čvrsta, kao ulje ruže.

Do srednjeg veka destilacija je korišćena isključivo za pripremu hidrolata (vodica), a izdvojeno etarsko ulje na površini verovatno se smatralo nusproduktom. Prvi autentični opis destilacije etarskih ulja iz lekovitog bilja pripisan je katalonskom lekaru Arnaldu de Vilanovi (1235-1311), ali je značajno širenje proizvodnje i upotrebe etarskih ulja nastalo u 16. veku.

Neki istraživači misle da su komponente etarskog ulja metabolički neaktivne (Jončić i sar, 1995), ali ih je mnogo koji smatraju da etarsko ulje ima više bioloških funkcija, a neke od njih su:

- fiziološka funkcija; ogleda se u održavanju respiratornih koenzima, hormonske i energetske uloge i
- ekološka funkcija, koja se ispoljava kao značajan faktor biohemijske interakcije biljaka sa spoljašnjim svetom (okolinom).



Sl. 1.1 Sekrecione strukture: a) sekrecione ćelije đumbira, b) sekrecione šupljine karanfilića, c) sekrecione cevčice ploda komorača i d) glandulirane trihome na listu lavande (Svoboda i sar, 2000)

Uloga etarskih ulja u biljkama se povezuje sa odbranom od mikroorganizama, štetnih insekata, ali i sa privlačenjem insekata radi oprašivanja. Young (1996) tvrdi da je etarsko ulje za biljku isto što i krv za ljudski organizam.

Etarska ulja se odlikuju karakterističnim intenzivnim prijatnim mirisima, zbog čega su još u starom veku korišćena kao parfemi, začini, antiseptici i za balzamovanje. Poslednjih godina je primena etarskih ulja značajno proširena. Koriste se u medicini, farmaciji, prehrambenoj industriji, kozmetici, industriji aromatičnih napitaka, veterini i u aroma terapiji. Iz uverenja da se upotrebom etarskih ulja mogu ublažiti ili izlečiti najteža degenerativna oboljenja: artritis, multipleks skleroza, srčana oboljenja, čak i tumori, u porastu je potražnja za njima, a time i njihova proizvodnja. Separacijom etarskih ulja mogu se dobiti čiste komponente ili smeše komponenata, frakcije, od kojih potiče karakterističan prijatan miris, a karakteriše ih i izraženo antibakterijsko dejstvo (Glišić i sar, 2007).

Mnoge samonikle aromatične biljke, kao što su: žalfija, lovor, kleka, smilje, bor, jela, majčina dušica, kantarion, hajdučka trava i plantažirane: morač, matičnjak, nana, kamilica, korijander, ruzmarin, majčina dušica, angelika i valerijana, gaje se i sakupljaju u Srbiji. Neke od njih se tretiraju hidrodestilacijom ili nekom drugom tehnikom za dobijanje etarskih ulja, ali najveći deo se izvozi kao sirovina, što predstavlja veliku ekonomsku štetu po privredu zemlje.

Pri proizvodnji etarskog ulja najvažnije je obezbediti dobar prinos i kvalitet proizvoda. Ključni korak predstavlja pravilan izbor postupka, odnosno tehnike izdvajanja etarskog ulja. Faktori koji utiču na izbor postupka su: vrsta biljke, sadržaj ulja u biljci, deo biljke u kom je ulje locirano (koren, kora, stablo, list, cvet, plod ili seme), hemijski sastav i vrednost ulja, prinos i kvalitet etarskog ulja koji obezbeđuje primenjeni postupak, ali i vrednost ostatka, biomase, posle završenog izdvajanja etarskog ulja. U tabeli 1.1. su dati mogući postupci dobijanja etarskog ulja i ekstrakta (Skala i sar, 1999).

Tabela 1.1 Postupci dobijanja etarskog ulja i ekstrakta (Skala i sar, 1999)

Postupak	Ekstrakciono sredstvo	Proizvod
Presovanje	mehanički pritisak	tečno ulje
Ekstrakcija	lako isparljivi organski rastvarači	polučvrsto
	neutralne masti ili adsorbensi	čvrsto
	ugušćeni gasovi (freon)	tečno ulje
	ugljenik(IV)-oksid u natkritičnom ili subkritičnom stanju	polučvrsto
Hidrodestilacija	obična (sa vodom)	tečno ulje
	vodeno-parna	tečno ulje
	parna	tečno ulje
Destilacija na sniženom pritisku	voda-vodena para	tečno ulje

**Presovanje mehničkim putem.** Obavlja se na običnoj temperaturi, upotrebom ručnih ili automatskih presa. Primenjuje se na sirov biljni materijal, sa visokim sadržajem ulja smeštenim u perifernim rezervoarima biljke (*pericarp agruma*). Hladnim presovanjem dolazi do pucanja vazikula i oslobađanja ulja, pri tome se iz tkiva biljne mase izdvaja i sok, tako da zajedno daju emulziju. Iz emulzije, etarsko ulje se izdvaja: ultracentrifugiranjem (do 15000 o/min), filtriranjem, primenom enzima (pektaza) ili naknadnom destilacijom pomoću vodene pare (Skala i sar, 1999). Etarsko ulje dobijeno na ovaj način boljeg je kvaliteta nego proizvedeno destilacijom, ali prinos je manji.

**Ekstrakcija organskim rastvaračima.** Ekstrakcija etarskog ulja pomoću organskih rastvarača (petroletar, etan, aceton, i sl.) primenjuje se kod onih etarskih ulja čije su komponente termolabilne i podležu degradaciji prilikom destilacije vodenom parom. Korišćeni organski rastvarači se lako odstranjuju isparavanjem na sniženim pritiscima, pri čemu ostaje lipofilni efekt sastavljen od etarskog ulja i lipofilnih supstanci (smole, masti, voskovi). To je tzv. konkret, koji se dalje tretira etanolom kako bi se etarsko ulje odvojilo od ostalih materija. Destilacijom konkreata vodenom parom dobijaju se etarska ulja (Skala i sar, 1999). Ovim postupkom (tehnikom) dobijaju se fina etarska ulja koja su zadržala prirodni miris biljke.

**Ekstrakcija neutralnim mastima ili adsorbensima.** Poznat je tzv. Anfleraž postupak, prevashodno korišćen u Francuskoj za dobijanje visokokvalitetnih etarskih ulja. Neke masti i adsorbensi (loj, masno ulje, aktivni ugalj) imaju osobinu da vrlo lako adsorbuju mirisne materije aromatičnog bilja (npr. jasmin, pomarandža) na sobnoj temperaturi. Postupak se izvodi u specijalnim komorama, pri čemu se dobija mirisna mast koja se dalje tretira etanolom radi dobijanja etarskog ulja najfinijeg kvaliteta. Postupak je složen, a proces spor i vrlo skup.

**Ekstrakcija ugušćenim gasovima – natkrična ekstrakcija.** Ekstrakcija pomoću ugušćenih gasova ili natkričnih fluida već dugo se proučava kao alternativa konvencionalnim procesima separacije, između ostalog i u proizvodnji etarskih ulja. Natkrični fluidi rastvaraju neočekivano velike količine slabo polarnih jedinjenja koja se nalaze u biljci. Takođe, rastvorljivost teže isparljivih komponenata etarskog ulja u natkričnim fluidima znatno je veća od očekivane, s obzirom na njihov relativno mali napon pare na temperaturi na kojoj se realizuje ekstrakcija. Navedene osobine (karakteristike) su presudno uticale da se natkrični ili subkrični fluidi (npr. ugljenik(IV)-oksid) koriste kao ekstrakciona sredstva.

**Ekstrakcija natkričnim ugljenik(IV)-oksidom.** Natkrična ekstrakcija (NKE) je postupak ekstrakcije fluidom koji se nalazi u natkričnom stanju – na temperaturi iznad svoje kritične temperature i na pritisku iznad svog kritičnog pritiska. Kada se temperatura i pritisak kojima je izložena čista tečnost povećavaju, približavajući se termodinamičkoj kritičnoj tački, dolazi do drastičnih promena njenih bitnih karakteristika. Na primer, pod uslovima termodinamičke ravnoteže, nestaje vizuelna razlika između tečne i gasovite faze. Fizičke osobine fluida u natkričnom stanju nalaze se između istih osobina gasova i tečnosti (Rizvi i sar, 1986) (tabela 1.2), što ih čini pogodnim rastvaračima. Natkrični fluidi se odlikuju velikom gustinom, bliskom gustini tečnosti, što pogoduje njihovoj moći rastvarača. Sa druge strane, difuzivnost natkričnih fluida je velika i bliska difuzivnosti gasova, što im omogućava lakoću prodiranja u teksturu biljnog tkiva i rastvaranje određenih jedinjenja. Takođe, i viskoznost fluida u natkričnom stanju bliža je onoj koju imaju gasovi, što omogućava veću brzinu difuzije natkričnog fluida kroz strukturu biljnog materijala. Bitna odlika natkričnih fluida je da se u blizini kritične tačke, sa malim porastom pritiska može znatnije uvećati njegova gustina. Ovaj način ekstrakcije je naročito efikasan za izolaciju supstanci srednjih molskih masa i relativno male polarnosti, kada se kao natkrični fluid koristi ugljenik(IV)-oksid. Rastvorljivost polarnijih supstanci može se povećati dodatkom malih količina polarnih supstanci kao kosolvenata (voda, alkoholi i dr.).

Tabela 1.2. Tipične fizičke osobine u različitim stanjima fluida

Stanje fluida	Gustina (kg/m <sup>3</sup> )	Difuzivnost (m <sup>2</sup> /s)	Viskoznost (Pa·s)
Gas P=101,3 kPa T=288-303 K	0,6-2	(1-4)·10 <sup>-5</sup>	(1-3)·10 <sup>-6</sup>
Tečnost T=288-303 K	600-1600	(0,2-2)·10 <sup>-9</sup>	(0,2-3)·10 <sup>-4</sup>
Natkrično stanje P=P <sub>c</sub> , T=T <sub>c</sub>	200-500	0,710 <sup>-7</sup>	(1-3)·10 <sup>-5</sup>
P=4 P <sub>c</sub> , T=T <sub>c</sub>	400-900	0,210 <sup>-7</sup>	(3-9)·10 <sup>-5</sup>

NKE etarskih ulja, koja u sebi sadrže mirisne komponente biljaka, orijentacija je budućih istraživanja koje povećava značaj industrijske primene ovog načina ekstrakcije. Karakterističan miris biljnog materijala je obično rezultat složene interakcije na stotine komponenti. Zbog toga je dobijanje prirodnog mirisa u koncentrovanom ekstraktu kompleksan zadatak (Reverchon, 1997). Zato postoji razumljiv interes za zamenu tradicionalnih metoda dobijanja etarskih ulja nekom novom tehnikom kao što je npr. NKE.

Prisustvo termički nestabilnih komponenti i hidroliza pojedinih komponenti su ozbiljni problemi pri dobijanju prirodnih mirisa i aroma i pri izolaciji aktivnih komponenata. Mogućnost ekstrakcije na temperaturama oko 313 K, odsustvo hidrolize, laka separacija rastvarača i rastvorka i dobijanje ekstrakta bez tragova organskih rastvarača, velike su prednosti NKE u odnosu na konvencionalne metode ekstrakcije.

Osnovne prednosti procesa NKE mogu se ovako sumirati:

- Natkritični fluidi imaju moć rastvaranja sličnu tečnim organskim rastvaračima, ali istovremeno imaju veće vrednosti difuzivnosti, niže vrednosti viskoznosti i niži površinski napon.
- Separacija rastvorka od rastvarača je brza i jednostavna, pošto se moć rastvaranja natkritičnog fluida može menjati promenom pritiska i temperature.
- Dodavanjem polarnog kosolventa natkritičnom fluidu, može se uticati na selektivnost procesa.
- Primenom natkritičnih fluida u industrijskim procesima farmaceutske i prehrambene industrije eliminiše se problem „ostatka“ organskih rastvarača u proizvodima, koji je prisutan kada se koriste konvencionalni organski rastvarači.
- Sam natkritični fluid je obično jeftin i bezbedan za korišćenje. Troškovi odlaganja su izuzetno mali, a u industrijskim procesima, natkritične rastvarače je lako reciklovati.

Bez obzira na navedene prednosti u odnosu na konvencionalne postupke, osnovni nedostatak je skupa i komplikovana oprema i mali prinos, a vrednost ulja je jako visoka.

**Ekstrakcija subkritičnim ugljenik(IV)-oksidom.** Za komercijalnu ekstrakciju aromatičnih materija iz biljaka često se koristi subkritični (tečni) ugljenik(IV)-oksid na 0 °C do 10 °C i 60-80 bara.

Tečni ugljenik(IV)-oksid je rastvarač kojim se, pored etarskog ulja, rastvaraju vršne frakcije rezinoidnih materija. To su jedinjenja koja imaju sposobnost da etarskom ulju daju obojenje, stvarajući utisak onečišćenja, ali znatno povećavaju stabilnost etarskog ulja, dajući mu dugotrajni mirisni profil bez gubitaka pri rastvaranju u alkoholu. Zahvaljujući ovoj osobini povećana je primena etarskog ulja u industriji parfema (Skala i sar, 2002). Takođe, od najisparljivijih tzv. „vršnih“ komponenti u etarskom ulju potiče miris na sveže samlevene biljne vrste. Ekstrakcijom na niskim temperaturama u ulju zadržavaju se najisparljivije komponente i neke koje bi se pri hidrodestilaciji transformisale ili izgubile rastvaranjem u vodi.

Etarska ulja ekstrahovana pomoću subkritičnog ugljenik(IV)-oksida su koncentrovana od ulja dobijenih destilacijom vodenom parom ili ekstrakcijom organskim rastvaračima iz istog početnog materijala, zahvaljujući nižem sadržaju monoterpena. Monoterpeni razblažuju aktivne aromatične komponente i najčešće ne doprinose profilu mirisa, ali daju osećaj „svežine“ datom etarskom ulju (Skala i sar, 2002).



### 1.1.2. Hidrodestilacija

Hidrodestilacija vodenom parom se koristi za izdvajanje materija koje se ne mešaju ili se vrlo slabo mešaju sa vodom, a na svojim temperaturama ključanja su nestabilne i podložne oksidaciji. Etarska ulja, kao i ulje kleke, se slabo mešaju ili su nemešljiva sa vodom, pa se hidrodestilacija uspešno primenjuje za njihovo izdvajanje iz mnogih biljnih sirovina.

Na tečnu smešu komponenata koje se ne mešaju može se primeniti Raulov, a za parnu smešu Daltonov zakon (Moore, 1975). Radi se o posebnom slučaju, kada se zbog nemešanja komponente u smeši ponašaju nezavisno jedna od druge, ispoljavajući svoje napone para iznad tečne faze, za datu temperaturu parno-tečnog sistema.

Prema Raulovom zakonu parcijalni pritisak komponente u parnoj fazi data je jednačinom:

$$p_i = P_i^\circ \cdot x_i \quad (1.1)$$

a za smešu na atmosferskom pritisku

$$P_{uk} = P_{atm} = \sum p_i = \sum_{i=1}^n P_i^\circ \cdot x_i \quad (1.2)$$

Ako se komponente ne mešaju

$$p_i = x_i \cdot P_i^\circ = 1 \cdot P_i^\circ = P_i^\circ \quad (1.3)$$

tako da je ukupni pritisak iznad tečne smeše jednak sumi napona para komponenata koje se ne mešaju:

$$P_{atm} = \sum_{i=1}^n P_i^\circ \quad (1.4)$$

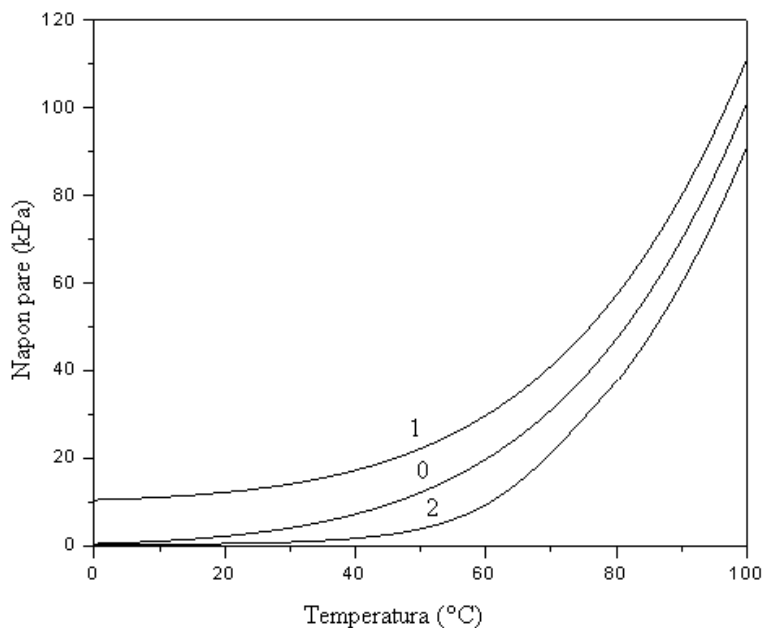
Za etarsko ulje, kao n-komponentnu smešu, i vodu

$$P_{atm} = \sum_{i=1}^n P_i^\circ + P_{H_2O}^\circ \quad (1.5)$$

Ako se etarsko ulje, kao multikomponentna smeša, predstavi sa svojim naponom pare koji je jednak sumi napona para komponenata koje ga čine, onda prethodna jednačina dobija oblik

$$P_{atm} = P_{et.ulja}^\circ + P_{H_2O}^\circ \quad (1.6)$$

Krive napona pare etarskog ulja i vode date su na sl. 1.2. Uz navedenu pretpostavku postoje tri krive, jedna je kriva napona pare vode, a druge dve su za etarska ulja. Za teže isparljivo etarsko ulje od vode (kao što je ulje kleke), kriva napona pare je ispod krive  $P_{H_2O}^\circ = f(t)$ , a za lakše isparljiva iznad nje (sl. 1.2).



Sl. 1.2 Kriva napona pare vode (0), kao i lakše (1) i teže (2) isparljivog etarskog ulja

Prema Daltonovom zakonu, parcijalni pritisak komponente  $i$  u pari jednak je  $p_i = y_i \cdot P$ , a ukupni pritisak za otvoreni sistem

$$P_{atm} = \sum_{i=1}^n p_i = P \sum_{i=1}^n y_i \quad (1.7)$$

Za etarsko ulje kao pseudokomponentu i vodu

$$P_{atm} = y_{et.ulja} \cdot P + y_{H_2O} \cdot P = (y_{et.ulja} + y_{H_2O})P \quad (1.8)$$

Prema Daltonovom i Raulovom zakonu za etarsko ulje i vodu važi

$$P(y_{et.ulja} + y_{H_2O}) = P_{et.ulja}^{\circ} + P_{H_2O}^{\circ} \quad (1.9)$$

ili

$$y_{et.ulja} \cdot P = P_{et.ulja}^{\circ} \quad (1.10)$$

i

$$y_{H_2O} \cdot P = P_{H_2O}^{\circ} \quad (1.11)$$

Deljenjem navedenih jednjčina dobija se:

$$\frac{y_{et.ulja}}{y_{H_2O}} = \frac{P_{et.ulja}^{\circ}}{P_{H_2O}^{\circ}} \quad (1.12)$$

ili

$$\frac{n_{et.u\ pari}}{n_{H_2O\ u\ pari}} = \frac{P_{et.ulja}^{\circ}}{P_{H_2O}^{\circ}} \Rightarrow \frac{m_{et.ulja}/M_{et.ulja}}{m_{H_2O}/M_{H_2O}} = \frac{P_{et.ulja}^{\circ}}{P_{H_2O}^{\circ}} \Rightarrow \frac{m_{et.ulja}}{m_{H_2O}} = \frac{M_{et.ulja}}{M_{H_2O}} \cdot \frac{P_{et.ulja}^{\circ}}{P_{H_2O}^{\circ}} = const. \quad (1.13)$$

Eksperimentalno je utvrđeno da odnos  $\left(\frac{m_{et.ulja}}{m_{H_2O}}\right)$  brzo opada u toku hidrodestilacije, što ukazuje da se sastav etarskog ulja menja i da pretpostavka o etarskom ulju kao pseudo-komponenti nije tačna.

Pretpostavka da se komponente etarskog ulja ne mešaju ili slabo mešaju sa vodom je tačna, ali nije tačna pretpostavka da one ispoljavaju svoje napone para i da je suma njihovih napona para jednaka naponu pare etarskog ulja. Pre bi se moglo pretpostaviti da se komponente etarskog ulja približno ponašaju po Raulovom zakonu, a da je parcijalni pritisak (napon pare) etarskog ulja jednak sumi parcijalnih pritisaka komponenata koje ga čine. U tom slučaju, napon pare etarskog ulja je promenljiv, jer se sa vremenom smanjuje koncentracija lakše isparljivih komponenata. Takođe, deo etarskog ulja koji je zarobljen u nerazorenim sekrecionim strukturama sporo difunduje iz unutrašnjosti čestica čvrstog materijala ka površini i tako utiče na raspodelu komponenata između faza čvrsto-tečno i tečno-para. Jasno je da na difuziju i isparavanje etaskog ulja utiču i parametri procesa hidrodestilacije. Prema tome, sastav i prinos etarskog ulja konkretne biljne vrste zavise od mnogo faktora, tako da je za svaku biljnu vrstu neophodno propisati postupak za određivanje prinosa i sastava.

Jugoslovenska farmakopeja (Pharmacopea Jugoslavica, 1984), propisuje tri postupka za određivanje prinosa i sastava etarskog ulja u drogama destilacijom sa vodom i vodenom parom (koristi se aparatura po Clevenger-u, ređe po Unger-u):

- a) prvi postupak služi za određivanje etarskih ulja sa manjom gustinom od vode
- b) drugi postupak za etarska ulja sa većom gustinom od vode
- c) treći postupak za etarska ulja sa stereoptenima koji se zadržavaju na hladnim delovima aparature tokom destilacije.

Prinos i sastav etarskog ulja ploda kleke se određuje po prvom postupku.

Mada se hidrodestilacija kao postupak dobijanja etarskog ulja koristi još od 16. veka, postoje mnogi radovi koji ukazuju da se profil mirisa i ukusa etarskog ulja dobijenog ovim postupkom razlikuje od profila koji se oseća kod sveže samlevene biljne mase (Moyer i Heath, 1986).

Picket i sar. (1975) su utvrdili da temperatura i vlaga izazivaju promene kod nekih komponenata u sastavu etarskog ulja. Takođe, hidrodestilacija izaziva gubitke u najlakše isparljivim komponentama od kojih obično potiče prijatan miris; neke komponente ostaju rastvorene u kohobacionoj vodi. Zbog visoke temperature kod nekih ulja dolazi do pojave stranog mirisa, koji potiče od razlaganja ćelijskog sadržaja.

Chialve i sar. (1982) su ispitivali sastav parne faze iznad sveže samlevene biljne mase i poredili ga sa sastavom etarskog ulja dobijenog hidrodestilacijom. Neke lako isparljive komponente detektovane u pari iznad sveže samlevenih biljki nisu nađene u dobijenom etarskom ulju. To ukazuje da treba utvrditi mehanizam delovanja vodene pare, kako bi se izbeglo njeno loše dejstvo na kvalitet etarskog ulja. Ovaj postupak obezbeđuje najveći prinos i dobar kvalitet etarskog ulja, a procesna oprema je mnogo jeftinija nego, npr. oprema za ekstrakciju sa ugušćenim gasovima.

Komercijalni aspekt prerade ploda kleke se različito sagledava u Americi i Evropi (Stanković i sar, 1994). Za američko područje osnovna upotreba ploda kleke je za proizvodnju specijalnih pića (Gildemeister i Hoffman, 1956; Morton i Meclleod, 1986; Stanković i Randelović, 1977; Tucakov, 1948). Etarsko ulje se proizvodi kao nus produkt,

hidrodestilacijom fermentisanih plodova kleke; karakteriše ga znatno izmenjen sastav od onog u samom plodu pre fermentacije i mali prinos (6-7 kg/1000 kg ploda) (Gildemeister i Hoffman, 1956; Guether, 1952). Prema evropskim merilima radi se o vrlo nerentabilnom korišćenju ploda kleke kao sirovine. U Evropi se koristi etarsko ulje dobijeno hidrodestilacijom (ređe ekstrakcijom) samlevenih zrelih, suvih ili sirovih plodova kleke (Gildemeister i Hoffman, 1956; Guether, 1952; Morton i Meclleod, 1986; Stanković i Randelović, 1977; Tucakov, 1948). Zavisno od porekla i kvaliteta ploda kleke, kao i postupka dobijanja, prinos etarskog ulja je 0,8-2 % (Gildemeister i Hoffman, 1956; Guether, 1952).

U zavisnosti od tretiranja biljne mase postoje tri načina za izvođenje hidrodestilacije:

- destilacija vodom
- destilacija vodom i vodenom parom i
- destilacija vodenom parom.

**Obična destilacija.** Obična destilacija, odnosno destilacija vodene suspenzije ploda kleke u literaturi nije opisana, jer se u industrijskim razmerama malo koristi ili uopšte ne koristi. Kod ovog postupka biljni materijal je sve vreme potopljen u vodi koja ključa. Karakteriše ga mali prinos i slab kvalitet etarskog ulja. Primenjuje se u ruralnim sredinama daleko od energana, kod malih proizvođača za koje je investicija u kotao za paru velika. Ovako se destiliše ulje lavande, majčine dušice i ružino ulje. Materijal od kog je izrađen destilator i oprema u kontaktu sa vodom, treba da je proverenog kvaliteta, jer pod uticajem metalnih primesa može doći do saponifikacije estara i značajnog smanjenja kvaliteta etarskog ulja (Skala i sar, 1999).

**Destilacija vodom i vodenom parom.** Proces destilacije izvodi se uz istovremeni kontakt vode i vodene pare sa samlevenim biljnim materijalom. Karakteriše ga veći prinos i kvalitet etarskog ulja nego kod ulja dobijenog običnom destilacijom. Ispitivanja su pokazala da je za efikasnost procesa vrlo važno obezbediti maksimalni kontakt parne, a minimalan tečne faze sa samlevenim biljnim materijalom.

Od presudnog uticaja za dobru distribuciju vodene pare kroz samleveni biljni materijal je poroznost, visina i prečnik sloja biljnog materijala kroz koji se vodena para propušta. Poznato je da homogen porozan sloj manjeg prečnika i visine obezbeđuje ravnomeran i intenzivan kontakt parne i tečne faze sa čvrstom površinom (Skala i sar, 1999).

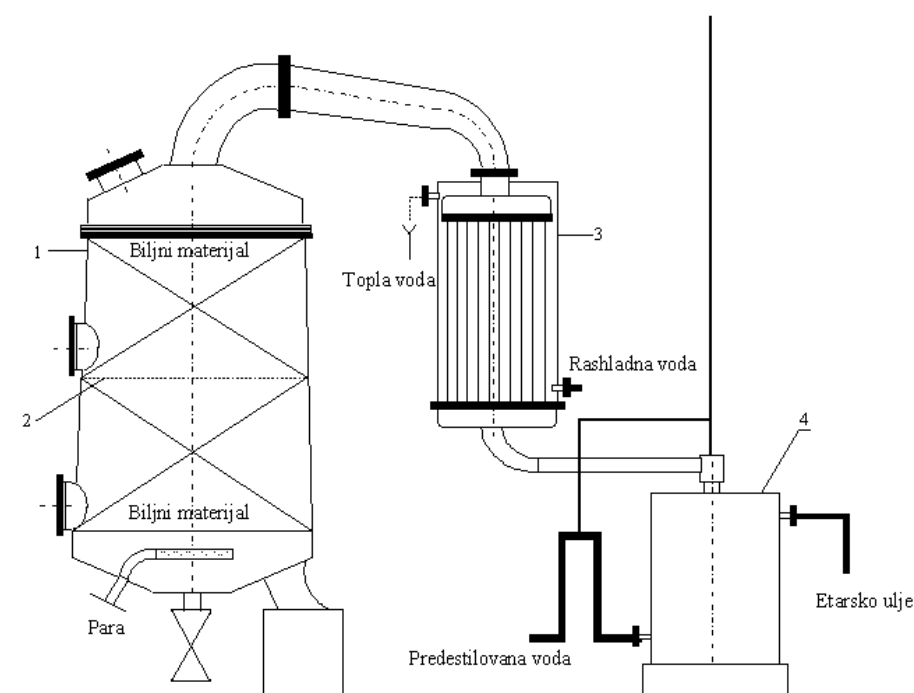
Poređenjem prinosa i kvaliteta etarskog ulja dobijnog u malim (do 0,3 m<sup>3</sup>) i većim (do 1 m<sup>3</sup>) destilatorima, pokazalo se da manji destilatori daju veći prinos i znatno bolji kvalitet. Pored toga laki su za manipulaciju, operativni u radu i ložište im može biti urađeno za čvrsto, tečno ili gasovito gorivo. Pogodni su za korišćenje u domaćinstvu i na manjim otkupnim stanicama. Poznat je destilator SP-130/250, a povezivanjem u bateriju od 4 ili 8 prevazilazi se problem malog kapaciteta (Skala i sar, 1999).

Kod većih destilatora dolazi do slepljivanja sloja biljnog materijala, zbog visine, povećanja pada pritiska kroz sloj i porasta temperature pri dnu sloja. To prouzrokuje: gubitak najlakše isparljivih komponenata od kojih potiče prijatan miris, razgradnju termolabilnih komponenata, a često i ćelijske opne uz pojavu stranog mirisa. Prinos i kvalitet etarskog ulja opada. Takođe, za veće destilatore potreban je prateći parogenerator, što uvećava investicione troškove. U praksi se izbegava njihova proizvodnja i upotreba.

**Destilacija vodenom parom.** Destilacija vodenom parom je jedan od najzastupljenijih načina dobijanja etarskog ulja. Koristi se kod biljnih vrsta bogatih etarskim

uljem, čije su komponente termički stabilne i nerastvorne u vodi. Kod biljaka sa sadržajem etarskih ulja manjim od 0,1 % destilacija sa vodenom parom je energetska nepovoljna. Odnosno etarskog ulja, oslobođenog iz čvrste biljne mase, pomoću vodene pare je jako efikasno, tako da brzina izdvajanja etarskog ulja zavisi od brzine difuzije kroz ćelijsku membranu, hidrolize nekih komponenata ulja i brzine razgradnje nekih jedinjenja na temperaturama na kojima se destilacija izvodi.

Za razliku od destilacije vodom i vodenom parom, kod ovog postupka se vodena para proizvodi u paro-generatorima i suva ili zasićena propušta kroz biljni materijal. Uređaji za destilaciju vodenom parom, pored suda za biljni materijal, moraju imati kondenzator i separator etarskog ulja (sl. 1.3). Najčešće se vodena para dovodi ispod sloja samlevenog biljnog materijala kroz perforiranu ploču ili dno korpe u kojoj je smešten biljni materijal. Nedostatak uvođenja pare odozdo je kondenzacija dela pare, kondenzat utiče na strukturu sloja i povećanje pada pritiska, stvarajući lokalna predgrevanja, što loše utiče na prinos i kvalitet etarskog ulja.



Sl. 1.3 Postrojenje za destilaciju etarskog ulja pomoću vodene pare (Heckmann, Leipzig):  
1) destilator, 2) perforirana ploča, 3) kondenzator i 4) florentinska boca

Naročit pomak u povećanju efikasnosti izdvajanja etarskog ulja postignut je kod hidrodifuzera. Vodena para niskog pritiska (105 do 120 kPa) propušta se odozgo na dole, kroz sloj biljnog materijala, izbegavajući kondenzaciju. Rešenje je prvi put predstavljeno u Švajcarskoj (Šmitov difuzer), a modifikovano u Francuskoj. Prikaz uređaja za destilaciju vodenom parom dat je na slici 1.3, a ostvarenih prinosa etarskog ulja ploda kleke različitim postupcima u tabeli 1.3 (Stanković i sar, 1994).

Ako se u obzir uzme i proces izlučivanja etarskog ulja iz čvrste biljne mase, sa vodom kao rastvaračem, nije teško zaključiti da kod hidrodestilacije mnogo parametara utiče na prinos i kvalitet etarskog ulja. Prethodnica svake ozbiljnije proizvodnje etarskog ulja je određivanje prinosa i sastava etarskog ulja u drogi.

Tabela 1.3 Prinos etarskog ulja (na primeru ploda kleke) dobijenog različitim postupcima destilacije (Stanković i sar, 1994)

Postupak destilacije	Prinos ulja	
	kg/100kg	%*
Klasični destilator	1,35	73,0
Vodeno-parna, u hidrodestilatoru (Prva Iskra) Barič	1,75	94,6
Parna, Konti-destilator (Extraktionstechnik GmbH)	1,80	97,3
Hidrodifuzer (Schmid hydrodiffusion)	2,17	117,3

\* U odnosu na sadržaj etarskog ulja kleke određen po postupku DAB-8.

### 1.1.3. Frakcionisanje etarskog ulja

Etarska ulja predstavljaju smeše velikog broja komponenata sa različitim fizičko-hemijskim osobinama, temperaturama ključanja i farmakološkim dejstvom. Ipak u toj smeši postoje grupe komponenata slične po nekim osobinama, npr. polarnosti, na osnovu kojih se mogu kao frakcije razdvojiti od ostalog dela smeše, ili od drugih grupa komponenata (frakcija), npr. monoterpeni od seskviterpena i sl.

Čiste komponente ili njihove frakcije imaju neuporedivo veću komercijalnu vrednost, a često i znatno jače farmakološko dejstvo od etarskog ulja (Glišić i sar, 2007). Kao rezultat toga, postoji težnja istraživača da ispituju kako najefikasnije obaviti separaciju etarskog ulja do čistih komponenata ili njihovih frakcija (Chatzopoulou i Katsiotis, 1995, Glišić, 2003).

Poznati postupci separacije etarskog ulja su: ekstrakcija sa ugušćenim gasovima, npr NKE sa ugljenik(IV) oksidom, frakciona destilacija etarskog ulja u rektifikacionoj koloni na sniženim pritiscima, ili sa vodenom parom, frakcionisanje etarskog ulja u toku hidrodestilacije, a za razdvajanje pojedinih komponenata može se iskoristiti i selektivna rastvorljivost u nekom od rastvarača.

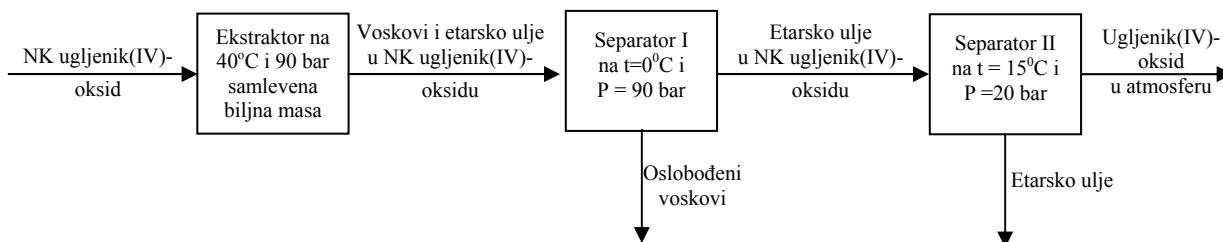
Razmatranje frakcionisanja u toku procesa izdvajanja etarskog ulja, svakako je fenomenološki složeniji problem od frakcionisanja već izdvojenog etarskog ulja, hidrodestilacijom ili nekom drugom tehnikom. U prvom slučaju, istovremeno treba dobro poznavati fenomenologiju difuzije etarskog ulja zarobljenog u čvrstim česticama prema njihovoj površini, kao i frakcionisanje destilacijom ili ekstrakcijom već rastvorenih komponenti u rastvaraču.

Ipak, problem je što kod separacije etarskog ulja, neke od komponenata (teže isparljive) nisu postojane ili se oksidišu, transformišu na temperaturama separacije ako se destilacija vrši na atmosferskom pritisku. Ovaj problem se može rešiti npr. rektifikacijom pod vrlo niskim pritiscima, rektifikacijom sa vodenom parom, ili frakcionom separacijom tokom procesa izdvajanja etarskog ulja. Za sada postoji najviše radova iz oblasti NKE sa ugljen-dioksidom, koji se bave frakcionisanjem etarskih ulja (Kubat i sar, 2001; Orav i sar, 2010; Reverchon, 1997; Reverchon i de Marco, 2006).

**Frakcionisanje natkritičnim ugljenik(IV)-oksidom.** Ekstrakcija komponenata etarskog ulja iz samlevenog biljnog materijala pomoću natkritičnog ugljenik(IV)-oksida značajnije je proučavana u poslednjih 30-ak godina. Pokazalo se da na uobičajenim

uslovima (40-50 °C i 90-100 bara) dolazi do neselektivane ekstrakcije kutikularnih voskova (parafin i masne kiseline - radi se o nepolarnim srednjim i malim molekulima) i etarskog ulja.

Dalje razdvajenje voskova od etarskog ulja zasniva se na različitoj rastvorljivosti ovih materija u zavisnosti od gustine natkritičnog ugljen-dioksida. Kako se njegova gustina u oblasti kritične tačke drastično menja sa pritiskom i temperaturom, to je razdvajenje voskova od etarskog ulja realizovano konstrukcijom ekstraktora sa dva separatora (sl. 1.4), koje je prvi put izvedeno u Italiji (Reverchon i de Marco, 2006).



Sl. 1.4 Frakcionisanje NK ugljenik(IV)-oksidom

Teorijski, sa jednim ekstraktorom i  $(n-1)$  separatora iz smeše bi se mogla izdvojiti svaka komponenta na osnovu njene rastvorljivosti. Na žalost, u praksi to nije moguće. Da bi se sagledao proces frakcionisanja ekstrakcijom sa NK ugljenik(IV)-oksidom, pored rastvorljivosti, mora se uzeti u obzir i difuzija komponenti iz unutrašnjosti čestica biljnog materijala ka površini. Dobrom pripremom, mlevenjem do sitnih čestica, razore se sekrecione strukture iz kojih se veći deo etarskog ulja razlije i rastvori. Ipak, deo etarskog ulja iz nerazorenih rezervoara ostaje zarobljen i sporo prodire ka površini.

Difuzivnost komponenata na relaciji čvrsto-rastvarač je specifična, tako da se u različitom vremenskom intervalu pojavljuju na čvrstoj površini, sa koje ih rastvarač odnosi. Ovi fenomeni ukazuju da brzina difuzije komponenata iz čvrstog u rastvarač i te kako utiče na frakcionisanje komponenata etarskog ulja. Mikroskopske analize (SEM) biljnog materijala i eksperimenti sa različitim veličinama čestica i različitim vremenom razlaganja biljnog materijala u natkritičnom fluidu, u mnogome su doprineli da se bolje razume fenomenologija ekstrakcije (Reverchon i de Marco, 2006). Pokazalo se da se sukcesivnim povećanjem pritiska NK fluida mogu selektivno rastvarati komponente ili grupe komponenata po opadajućoj rastvorljivosti u natkritičnom rastvaraču, a zatim dekompresijom u više separatora, svaki na svom pritisku i temperaturi, izvesti njihovo frakciono razdvajanje.

Pored ekstrakcije lipofilnih nepolarnih materija, dodatkom natkritičnom fluidu polarnih modifikatora, najčešće alkohola, može se povećati moć rastvaranja natkritičnog fluida prema polarnim jedinjenjima. Mehanizam delovanja je indukovanje dipol-dipol interakcije i vodonične veze sa polarnim grupama (Reverchon i de Marco, 2006).

**Frakciona destilacija sa vodenom parom.** Hidrodestilacija obuhvata: difuziju etarskog ulja iz čvrstog biljnog materijala u vodu (luženje), isparavanje i kondenzaciju etarskog ulja i vode (destilacija) i raslojavanje etarskog ulja i vode (separacija dve tečne faze). Luženje i isparavanje su simultani procesi, dok su kondenzacija i raslojavanje etarskog ulja i vode vremenski pomereni.

Radi boljeg razumevanja, luženje i destilacija se razmatraju odvojeno. Razvijeni model za kinetiku hidrodestilacije podrazumeva da je difuzija kroz čvrst materijal i nepokretnu tečnost odvojen proces i usko grlo procesa hidrodestilacije, a spiranje etarskog ulja sa čvrste površine skoro trenutni proces (Milojević i sar, 2008). Ipak, isparavanje etarskog ulja može se bolje razumeti polazeći od principa destilacije sa vodenom parom, uz uvođenje sledećih pretpostavki:

- celokupno etarsko ulje iz čvrstog biljnog materijala dostupno je za isparavanje sa vodom, jer su dezintegracijom razorene sve sekrecione ćelije u kojima je smešteno etarsko ulje. Spiranje se dešava, trenutno, sa prvim kontaktom vode-pare i etarskog ulja, razlivenog po površini čvrstih čestica
- komponente etarskog ulja se ne mešaju sa vodom i ispoljavaju svoje napone para na temperaturi destilacije. Pretpostavke su smeće, ali vrlo korisne za bolje razumevanje procesa frakcionisanja etarskog ulja u toku hidrodestilacije.

**Frakcionisanje etarskog ulja rektifikacijom.** Etarsko ulje je najčešće smeša velikog broja komponenata sa temperaturama ključanja višim od temperature ključanja vode. Na svojim temperaturama ključanja komponente su nestabilne, tako da je separacija rektifikacijom moguća samo na niskim pritiscima. Interesantna je i rektifikacija etarskog ulja uz dodatak vode ili direktna hidrodestilacija uz upotrebu rektifikacione kolone za separaciju etarskog ulja.

Separacija etarskog ulja rektifikacijom može se posmatrati kao razdvajanje multi-komponentne smeše, samo etarskog ulja od  $n$  komponenata pod vakumom ili etarskog ulja i vode, gde se ulje posmatra kao  $n$ -komponentni sistem sa vodom kao  $(n+1)$  komponentom.

Principi separacije su isti, ali se zbog nemešanja vode i etarskog ulja, ukupni pritisak izračunava kao suma napona pare  $P_{H_2O}^\circ$  i parcijalnih pritisaka komponenata  $p_i = a_i P_i^\circ$ . Ako se komponente etarskog ulja u vodi koja ih zagreva pokoravaju Raulovom zakonu, onda važi:

$$P - P_{H_2O}^\circ = \sum_{i=1}^n x_i P_i^\circ \quad (1.14)$$

Mada je smeša komponenata u etarskom ulju neidealna, ovakav uprošćeni pristup se koristi zbog mogućnosti predviđanja napona para komponenata preko poznatih termodinamičnih jednačina i izbegavanja korišćenja aktivnosti  $a_i$ , jer postoji problem određivanja koeficijenta aktivnosti  $\gamma_i$ .

Usvajanjem pretpostavke da za komponente etarskog ulja važi Raulov zakon, mogu se opisati dešavanja u rektifikacionoj koloni.

Ako kolona radi pod atmosferskim uslovima, pritisak na vrhu je

$$P_{atm} = P_{H_2O}^\circ + \sum_{i=1}^n x_i P_i^\circ \quad (1.15)$$

a na bilo kom podu  $n$  duž kolone

$$P_n = P_{nH_2O}^\circ + \sum_{i=1}^n x_{n_i} P_{n_i}^\circ \quad (1.16)$$



Pošto se raspodela komponenata od dna prema vrhu kolone vrši prema isparljivosti, lakše isparljive komponente se koncentrišu od dna prema vrhu kolone zajedno sa vodenom parom, koja je istovremeno glavni nosilac toplote od rebojlera do vrha kolone.

Komponente etarskog ulja posle kondenzacije razdvajaju se od vode u separatoru, odakle se, kao gornji sloj, odvoje, dok se kohobaciona voda vraća kao refluks u kolonu. Na početku rektifikacije u frakcijama etarskog ulja sa vrha kolone dominiraće lakše isparljive, a sa daljim tokom rektifikacije biće više teže isparljivih komponenti.

Teorijski, sa kolonom od beskonačno teorijskih podova mogla bi da se izdvoji iz etarskog ulja svaka komponenta bez primesa ostalih, i to na temperaturi manjoj od 100 °C i pri pritisku od 101,3 kPa. Drugim rečima, očekivane frakcije sa vrha kolone koja ima beskonačan broj teorijskih podova, su čiste komponente – od najlakše do najteže isparljive u etarskom ulju.

Temperature vrha kolone rastu od početne  $t_1$  na kojoj je zbir napona pare najisparljivije komponente 1 i vode jednak atmosferskom pritisku, do krajnje  $t_n$ , pri kojoj je

$$P_n^\circ + P_{H_2O}^\circ = P_{atm} \quad (1.17)$$

kada se izdvoji samo čista najteže isparljiva komponenta  $n$ .

Jasno je da je  $t_1 < t_2 < t_3 < \dots < t_n < 100$  °C, jer je voda u recirkulaciji i na kraju ostaje skoro čista u balonu – rebojleru, kada temperatura vrha kolone dostigne 100 °C.

Interesantno je na osnovu  $P_i^\circ = f(t)$  predvideti i neke druge radne pritiske u koloni pri kojima bi mogli ubrzati izdvajanje frakcija – komponenata na vrhu kolone.

Za proračun separacije multikomponentnog sistema koji se izvodi preko ključnih komponenata, koriste se različite metode proračuna od poda do poda. Ovde će biti prikazana najčešće primenjivana Lewis-Matheson-ova metoda.

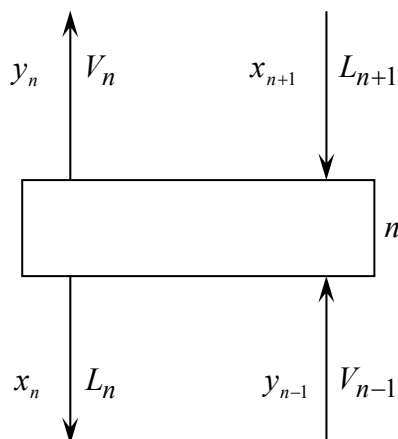
**Lewis-Matheson-ova metoda.** Primenjena na kontinualnu rektifikaciju ova metoda bazira se na istim principima kao i McCabe-Thiele-ova i Ponchon-Savarit-ova metoda. Do sastava na podovima dolazi se naizmeničnim korišćenjem ravnotežnih odnosa i materijalnog bilansa u proračunu od poda do poda i istovremeno definiše napojni (šaržni) pod.

Za izvođenje proračuna po Lewis-Matheson-ovoj metodi neophodno je specificirati sastav šarže, pritisak u koloni, raspodelu lake i teške ključne komponente, refluksni odnos i optimalni položaj napojnog poda. Procedura se izvodi po sledećem redosledu:

1. Koncentracija lakše isparljivih komponenata od lake ključne komponente uzima se da je beskonačno mala (jednaka nuli) u produktu sa dna kolone, a koncentracija teže isparljivih od teške ključne komponente takođe beskonačno mala (jednaka nuli) u destilatu odnosno proizvodu sa vrha kolone.
2. Na osnovu tačke rose (temperatura prve kapi) za sastav pare sa vrha kolone određuje se pritisak u koloni.
3. Refluks predstavlja sastav povratne tečnosti iz kondenzatora na tački rose.
4. Specificira se refluksni odnos i na osnovu materijalnog bilansa proračuna sastav pare na vrhu. Temperatura na najvišem podu se izračunava preko tačke rose.
5. Na osnovu sastava produkta sa dna i tačke proključavanja izračuna se temperatura u rebojleru.

6. Izračunava se ravnotežna raspodela šarže na ocenjenim uslovima P i T na šaržnom podu, para odlazi u zonu obogaćivanja, a tečnost u zonu iscrpljivanja. Postavlja se toplotni bilans za tečni i parni tok. Tečni i parni tok se po Lewis-Matheson-u ne menjaju duž kolone.
7. Proračun od poda do poda se izvodi na sledeći način. Idući od vrha kolone prema šaržnom podu, na osnovu tačke rose i sastava u pari  $V_n$  određuje se sastav tečnosti  $L_n$ , koja se sliva sa poda  $n$ , zatim se na osnovu operativnih linija izračuna sastav pare  $V_{n-1}$ . Idući od dna kolone prema šaržnom podu iz sastava tečnosti  $L_m$  na podu  $m$  na osnovu tačke proključavanja određuje se temperatura i sastav pare koja se diže sa tog poda  $V_m$ , a iz operativnih linija zone iscrpljivanja sastav tečnosti  $L_{m+1}$ , koja se sliva sa poda  $m+1$ .
8. Prema koncentracijama koje se dobijaju računanjem od vrha ka dnu i od dna kolone prema vrhu, utvrđuje se da li se korišćeni refluksni odnos nalazi iznad  $R_m$ , ako to već nije utvrđeno nekom od poznatih metoda za izračunavanje  $R_m$  kod multikomponentnih smeša.
9. Pri proračunu od dna prema vrhu kolone šaržni pod se određuje kao prethodni od poda za koji je  $(x_{lk}/x_{tk})_n > (x_{lk}/x_{tk})_m$ , a pri proračunu od vrha prema dnu kao prethodni od poda za koji je  $(y_{tk}/y_{lk})_m > (y_{tk}/y_{lk})_n$ .

Proračun na osnovu tačke rose i temperature proključavanja je proizašao iz modela



idealnog teorijskog poda. Prema ovom modelu na pod  $n$  dolazi tečnost  $L_{n+1}$  sa višeg (sl. 1.5), i para  $V_{n-1}$  sa nižeg poda. Ovi tokovi se intenzivno mešaju i ostaju dovoljno dugo u intimnom kontaktu tako da pod  $n$ , napuštaju kao para  $V_n$  i tečnost  $L_n$  koji su uravnoteženi. Ravnotežno stanje na podu karakteriše jednakost temperature i pritiska tokova  $V_n$  i  $L_n$ .

Sl. 1.5 Šematski prikaz teorijskog poda  $n$

Ako se za paru  $V_n$ , sastava  $y_n$  i tečnosti  $L_n$  sastava  $x_n$ , koji su u ravnoteži, primeni pravilo faza:

$$F = C - P + 2 \quad (1.18)$$

za  $k$ -komponentni dvofazni sistem,  $C = k$  i,  $P = 2$  broj stepena slobode koje treba specificirati  $F$  je:

$$F = k \quad (1.19)$$

To znači da je dovoljno da se specificira sastav u pari  $(y_1, y_2, \dots, y_{k-1})$  i pritisak na podu, pa da se na osnovu temperature rose odredi sastav tečnosti  $(x_1, x_2, \dots, x_k)$  ili da se na osnovu sastava u tečnosti  $(x_1, x_2, \dots, x_{k-1})$  i pritiska na podu a na osnovu temperature proključavanja izračuna sastav u pari  $(y_1, y_2, \dots, y_k)$ .

Proračun ravnotežnih sastava na idealnom podu zavisi od načina na koji su saopšteni ravnotežni podaci. Oni se u literaturi sreću u obliku koeficijenta raspodele  $K_i$  za čiste komponente, odakle se mogu definisati relativne isparljivosti  $\alpha_{ij}$  komponenata, a kod multikomponentnih sistema, na osnovu ovih informacija, najčešće se proračunavaju ravnotežni sastavi.

Kod sistema čije se ponašanje može opisati Raulovim i Daltonovim zakonom, za proračun se mogu iskoristiti krive napona pare komponenata  $P_i^\circ = f(T)$ .

Ako se rektifikacija izvodi diskontinualno, onda se cela kolona posmatra kao rektifikaciona zona. Proračun se izvodi polazeći od zadatog sastava destilata i refluksnog odnosa, pod po pod niz kolonu sve do sastava dna koji treba da se podudara sa poznatim sastavom etarskog ulja. S obzirom da je sastav etarskog ulja poznat, proračun se može izvesti od dna prema vrhu do željenog sastava destilata za zadati refluksni odnos.

**Proračun preko parcijalnih pritisaka.** Kod ovog proračuna se polazi od pretpostavke da se i para i tečnost ponašaju kao idealne smeše. Za proračun „niz kolonu“ koriste se sledeće dve jednačine:

$$x_{n,i} = \frac{y_{n,i} / P_i^\circ}{\sum y_{n,i} / P_i^\circ} \quad (1.20)$$

i

$$\sum x_{n,i} P_i^\circ = P_n \quad (1.21)$$

a za proračun „uz kolonu“ jednačina:

$$y_{n,i} = \frac{P_i^\circ x_{n,i}}{\sum P_i^\circ x_{n,i}} \quad (1.22)$$

Iterativna promenljiva je temperatura.

Kod proračuna „niz kolonu“ poznat je sastav pare  $y_{n,i}$  i pritisak na podu  $P_n$ , a izračunava se sastav tečnosti koja se sliva sa poda  $x_{n,i}$ . Postupak je sledeći: oceni se temperatura na podu i iz krivih napona pare  $P_i^\circ = f(T)$  odrede vrednosti  $P_i^\circ$ . Izračunaju se odnosi  $(y_{n,i} / P_i^\circ)$  i  $\sum (y_{n,i} / P_i^\circ)$ , pa se na osnovu jednačine (1.20) proračuna sastav  $x_{n,i}$ . Zatim se, na osnovu sastava tečnosti, proveriti ukupni pritisak pomoću jednačine (1.21). Postupak se ponavlja sa novom temperaturom sve dok se izračunati ukupan pritisak ne približi specificiranom na podu  $P_n$ , tako da greška bude manja od dozvoljene.

Kod proračuna uz kolonu poznat je sastav u tečnosti  $x_{m,i}$  i pritisak na podu  $P_m$ , a izračunava se sastav pare koja se diže sa poda  $y_{m,i}$ . Za pretpostavljenu temperaturu na

podu  $m$  izračunava se  $(x_{m,i}P_i^\circ)$  i  $\sum(x_{m,i}P_i^\circ)$  koja se upoređuje sa specificiranim pritiskom  $P_m$ . Nova temperatura se pretpostavlja sve dok se ne ispuni uslov:

$$\left| P_m - \sum(x_{m,i}P_i^\circ) \right| \leq \delta \quad (1.23)$$

Zatim se iz jednačine (1.22), za poslednje vrednosti  $P_i^\circ$  izračuna sastav pare  $y_{m,i}$ .

Ako se rektifikacija vrši sa vodenom parom, onda se pritisak za proračun koriguje sa naponom pare vode za datu temperaturu. U tom slučaju je  $P_n = P_n - P_{H_2O}$ , gde su  $P_n$  i  $P_m$  stvarni pritisci na podovima  $n$  i  $m$ , a korigovani pritisci  $P_n$  i  $P_m$  se koriste u jednačinama (1.21) i (1.23).

**Proračun preko  $K$ -vrednosti.** Procedura je analogna kao i u prethodnom proračunu, jedino što se ravnoteža izračunava korišćenjem sledećih jednačina:

$$y_{m,i} = K_{m,i}x_{m,i} \quad (1.24)$$

kada se proračunava sastav od dna ka vrhu kolone, odnosno

$$x_{n,i} = y_{n,i}/K_{n,i} \quad (1.25)$$

kada se proračun vodi od vrha ka dnu kolone.

$K$ -vrednosti se često nalaze u vidu tabela ili nomograma kao funkcija pritiska i temperature. U tom slučaju  $K$  se uzima na pritisku i temperaturi koja je ocenjena za posmatrani pod. Provera da li je ocenjena tačna temperatura vrši se preko tačke rose, odnosno temperature proključavanja:

- za tačku rose:

$$\sum \left( \frac{y_{n,i}}{K_{n,i}} \right) = 1 \quad (1.26)$$

- za tačku proključavanja:

$$\sum (K_{m,i}x_{m,i}) = 1 \quad (1.27)$$

Ako se suma (leva strana jednačina 1.26 i 1.27) razlikuje za više od dva procenta od jedinice, ocenjuje se nova temperatura i izračunavanje ponavlja.

Inače, udeli pojedinih komponenata u parnoj ili tečnoj fazi se izračunavaju na osnovu jednačina:

$$y_{m,i} = \frac{K_{m,i}x_{m,i}}{\sum K_{m,i}x_{m,i}} \quad (1.28)$$

$$x_{n,i} = \frac{y_{n,i}/K_{n,i}}{\sum y_{n,i}/K_{n,i}} \quad (1.29)$$

Valja napomenuti da  $K$ -vrednosti za komponente prisutne u etarskim uljima najčešće nisu poznate.

**Proračun preko relativne isparljivosti.** Ako je poznata relativna isparljivost komponentata  $\alpha_{ir}$ , ravnotežna izračunavanja se izvode pomoću sledeće dve jednačine:

- za proračun od dna ka vrhu kolone:

$$y_{m,i} = \frac{(\alpha_{m,ir} x_{m,i})}{\sum (\alpha_{m,ir} x_{m,i})} \quad (1.30)$$

- za proračun od vrha ka dnu kolone:

$$x_{n,i} = \frac{(y_{n,i} / \alpha_{n,ir})}{\sum (y_{n,i} / \alpha_{n,ir})} \quad (1.31)$$

Proračun preko relativnih isparljivosti ima nedostatak jer ne daje temperaturni profil duž kolone. Međutim, mali uticaj temperature na relativnu isparljivost omogućava da se za zonu iscrpljivanja i zonu obogaćivanja mogu koristiti odgovarajuće srednje vrednosti. Mada sastavi na pojedinim podovima nisu sasvim tačni, sastavi podova na vrhu, odnosno dnu kolone (prvi i poslednji pod) su dovoljno tačni.

Relativna isparljivost se u literaturi naješće definiše u funkciji od sastava, što je naročito pogodno za proračun od dna prema vrhu kolone. Procedura je sledeća: iz poznatog sastava tečnosti na podu  $m$ , očita se vrednost  $\alpha_{m,ir}$  sa dijagrama i primenom jednačine (1.30) izračuna sastav pare koja napušta taj pod.

Proračun od vrha prema dnu kolone se izvodi metodom pokušaja i greške. Za poznat sastav pare  $y_{n,i}$  pretpostave se vrednosti  $\alpha_{n,ir}$  i iz jednačine (1.31) izračuna sastav tečnosti koja se sliva sa poda  $x_{n,i}$ . Zatim se za izračunati sastav tečnosti sa dijagrama očitaju vrednosti  $\alpha_{n,ir}$ . Postupak se ponavlja sve dok razlika između pretpostavljenih i očitanih vrednosti  $\alpha_{n,ir}$  ne postane zanemarljiva. Metoda proračuna preko relativnih isparljivosti se koristi kod sistema kod kojih se  $\alpha_{ir}$  malo menja u opsegu koncentracija, zone obogaćivanja i zone iscrpljivanja.

Takođe, valja napomenuti da za etarska ulja nisu objavljeni ravnotežni podaci izraženi pomoću relativnih isparljivosti. Podaci o relativnoj isparljivosti pojedinih komponenti  $\alpha_{ir}$  koriste se najčešće kod trojnih sistema koji su obično azeotropni.

## 1.2. Kleka (*Juniperus communis* L)

Kleka je biljna vrsta roda *Juniperus* iz familije *Cupressaceae* reda *Conyferales* (četinari). U narodu je poznata pod imenima crna smreka, klekovina, plava kleka, smreka, smrča, smrek i dr.

Kleka je višegodišnji dvodomi, ređe jednodomi, zimzeleni žilavi grm visine 1-3 m, ili drvo kupaste ili jajaste krošnje, prečnika stabla 25-30 cm, visine do 8 m, ređe do 12 m (sl. 1.6). Grane su uzdignute ili viseće. Kleka raste veoma sporo i može doživeti veliku starost, čak i do 800 godina. Podnosi jake mrazeve i velike suše (Stanković i sar, 1994).



Sl. 1.6 Grm ili drvo

Mladi izdanci su crveno-mrke boje, trograni, trouglastog poprečnog preseka. Uspravni, kruti, igličasti i bodljikavi listovi dužine 1-2 cm, raspoređeni su pršljenasto (po tri u pršljenu). Cveti od aprila do juna, u zavisnosti od nadmorske visine. Cvetovi su dvodomi i razvijaju se u pazušicama listova, na sredini grana. Muški cvetovi su u obliku šišarica svetložute boje, jajastog oblika. Ženski cvetovi su pojedinačni, okruglastog oblika na kratkoj dršci. Sazreva u jesen druge godine vegetacije, posle precvetavanja. Plodovi su bobice prevučene ljubičastom voštanom prevlakom (sl. 1.7). Koren je jako razgranat sa izraženim glavnim korenom.



a)



b)

Sl. 1.7 Plod (bobice) kleke: a) u fazi zrenja i b) zreo

Obično uspeva na kiselom, neplodnom, zapuštenom, neobrađenom, ogoljenom, kamenitom i peskovitom zemljištu u primorskim, planinskim i brdovitim krajevima. U odnosu na klimatske i edafske faktore ima veoma široku ekološku valencu. Posebno se javlja u svetlim borovim, brezovim, hrastovim, bukovim i devastiranim bukovo-jelovim šumama; raste na zapuštenim travnjacima i pašnjacima (Skala i sar, 1999).

Veoma je rasprostranjena biljna vrsta u planinskim predelima južne i istočne Evrope (Alpi, Apenini, Pirineji, Karpati, Tatre, Dinaridi), centralne Azije, severne Amerike i severne Afrike (Rizvi i sar, 1986). U Srbiji je najviše rasprostranjena na Kosovu i Metohiji (Šar planina, Mokra Gora, Rogozna, Kopaonik), u okolini Užica, Bajine Bašte, Kremana, Bijelog Polja i Prijepolja.

Veoma je duga tradicija primene kleke, pominje se čak i u Bibliji (Matović, 1997). Ovu biljku su za sprečavanje infekcija i balzamovanje još u starom veku koristili Egipćani i Grci. U srednjem veku se verovalo da njen dim štiti od gube i bubonske kuge. U XVII veku kleka je bila poznata kao snažan diuretik, a korišćena je i za lečenje: kašlja, tuberkuloze, gubitka daha i za brz i siguran porođaj. Američki lekari u XIX veku bezrezervno preporučuju kleku za prevenciju arterioskleroze. Takođe, korišćena je za lečenje ekcema, gonoreje, upale bubrega i bešike. U Britanskoj farmakopeji danas se kleka preporučuje kod reumatskih oboljenja i cistitisa.

Prema sastavu i dejstvu kleka je klasifikovana kao biljka sa organskim kiselinama (Pharmacopea Jugoslavica, 1984), deluje kao diuretik ekspektrans, stomahik, karminativ i antiseptik.

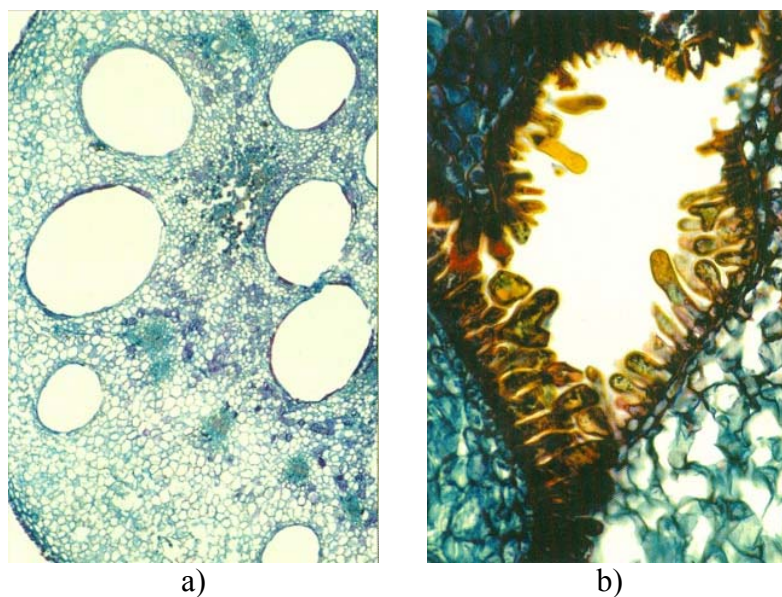
### 1.2.1. Plod kleke (*Fructus Juniperi*)

**Morfološke karakteristike.** Plod kleke je mesnata bobica, sfernog oblika, prečnika 6-10 mm, često naboran, gladak, sjajan ređe mat, violet do crno mrke, često plavkaste boje (Matović, 1997). Na vrhu ploda ima tri zvezdasto raspoređene brazdaste linije. U mesnatom tkivu ploda (parenhim) žućkaste, zeleno-braon do svetlo-braonkaste boje, nalaze se 3 (ređe 2) male duguljaste (dužina 4-5 mm), trovične, na poleđini nešto zaobljene, na vrhu špicaste, braonkaste, veoma tvrde semenke koje su u podnožju ploda srasle sa parenhimom, ali međusobno slobodne. Nezreli plodovi su različite boje (zelene, svetlo braon, crvene, sive) (Reverchon, 1997).

U parenhimu ploda, naročito na spoljnim površinama semenki, se pod lupom vide krupni sekretorni sudovi (po dva na svaku semenku) etarskog ulja u obliku zaobljeno trouglastih piramida (Reverchon, 1997). Mnogobrojni sekretorni organi nalaze se rasuti i u mezokarpu između više slojeva ćelija nežnih zidova, tako da su teško uočljivi (Skala i sar, 2002). Sekretione strukture zelenog i zrelog ploda kleke prikazane su na sl. 1.8 (Svoboda i sar, 2000).

**Mikroskopske karakteristike.** Epidermis ploda kleke se na spoljnoj strani sastoji od gusto poređanih ćelija dok se sa unutrašnje strane nalaze porozne ćelije po rubovima prekrivene međusobno sraslim, gustim papilama. Pukotine su retke i uglavnom prisutne samo na vrhu ploda. Ispod epidermisa je tanak kolenhimski sloj, a zatim sloj parenhimskih ćelija sa tankim zidovima od kojih je izgrađen najveći deo mase ploda. U njima se nalaze mnogobrojni šizogeni (razdvojeni) sudovi sa etarskim uljem, snopovi drugih sudova, kao i prilično veliki, žuti i malo zadebljali idioblasti (individualne biljne ćelije različite prirode ili sadržine od okolnog tkiva).

Semenke se sastoje iz pet slojeva: epidermis, parenhim, sklerenhim sa sadržajem kristala kalcijum-oksalata u lumenu ćelija, perisperm i unutrašnji epidermis (endosperm). Na ispupčenoj strani svaka semenka ima sa obe strane leđnog rebra po nekoliko nejednakih ulegnuća u kojima su velike (do 1 mm) mrke cevaste šupljine sa oleo-rezinskim sekretom (terpetinom). U endospermu i embrionima semenke, bogatim masnim uljem i aleuronskim zrnima, nalaze se jedan ili više globuloida i kristaloida (Skala i sar, 2002).



Sl. 1.8 Sekretorne ćelije (šupljine) a) zelenog (x44) i b) zrelog (x200) ploda (Svoboda i sar, 2000)

**Berba, sušenje, pakovanje i skladištenje.** Plod kleke se bere u periodu od kraja avgusta do kraja oktobra u drugoj godini posle cvetanja, kada plod dobije crno-plavu boju. Berba se izvodi pažljivim trešenjem, pri čemu zreli plodovi otpadaju i sakupljaju se na prethodno raširenim podmetačima (asure ili džak). Posle berbe, iglice, grančice ili drvenasti delovi se odvajaju ručno, vejanjem ili rešetanjem. Posebnu pažnju treba posvetiti da se uklone delovi drugog bilja koji plodu kleke daju neprijatan miris.

Biljni materijal se suši radi sprečavanja procesa fermentacije koji lako nastupa ako se sveži plodovi čuvaju u vrećama. Ako nema mogućnosti da se kleka odmah posle berbe (nekoliko dana) podvrgne sušenju, treba je čuvati u vrećama neočišćenu jer iglice i grančice obezbeđuju veću poroznost i bolje provetravanje, tako da teže dolazi do fermentacije - paljenja. Sušenje se obavlja na dva načina: prirodnim putem na podu magacina i veštački u sušarama na temperaturi do 30 °C. U oba slučaja se sadržaj vlage svodi na 14-16 %. Gubitak u masi ploda sušenjem je 43-51 %.

Osušeni plodovi se pakuju u vreće od višeslojne hartije ili tkanine i čuvaju u suvim prostorijama sa dobrim provetravanjem. Rok upotrebe je 3 godine.

**Sadržaj bioaktivnih komponenata.** Prosečan udeo bioaktivnih komponenata nađenih u plodu kleke naveden je u tabeli 1.4 (Stanković i sar, 1994). Suve semenke ploda sadrže 30,9% proteina i 53,9% masti. Pored navedenih komponenti, postoji još niz jedinjenja koje ulaze u sastav ploda kleke, čiji kvantitativni sadržaj nije poznat.

**Farmakološka svojstva kleke.** Lekovito dejstvo kleke najbolje je iskazao Hieronimus Bosh u svojoj knjizi o lekovitom bilju iskazom: „Celokupno delovanje i dobre osobine kleke praktično je nemoguće opisati“. Danas je poznato da aktivne komponente ploda kleke imaju: antiarterosklerotična, diuretska, karminativna, antikancerogena, urodezinfekciona, antiasmatična, antireumatska, dermoiritirajuća i druga svojstva. Ipak, kleka se ne sme koristiti peroralno duže od 6 nedelja, i to pod nadzorom lekara (Moyer, 1986). U većim dozama može izazvati iritiranje bubrega, čak i njihovo oštećenje.



Tabela 1.4 Hemijski sastav ploda kleke (Stanković i sar, 1994)

Komponenta	Sadržaj %
Etarsko ulje ( <i>Aetheroleum Juniperi</i> )	0,2-3,42
Invertni šećer	18,0-40,02
Azotne komponente	4,2
Celulozna vlakna	3,4
Smole	8,0-10,0
Pentozani	6,0
Pektini	0,7
Tanini	>5,0
Pepeo	6,4
Mravlja kiselina	1,9
Sirćetna kiselina	0,9
Jabučna kiselina	0,2

### 1.2.2. Upotreba i delovanje ploda kleke

Upotreba ploda kleke je mnogo veća u narodnoj, nego u zvaničnoj medicini.

Kod nas i u drugim balkanskim zemljama ovo je jedan od najpoznatijih i najviše upotrebljanih narodnih lekova (Gildemeister i Hoffman, 1956). Čajne mešavine ploda kleke sa delovima drugih biljaka, plodovi i etarsko ulje upotrebljavaju se za lečenje polipa, raka, otekline, tumora, kolika, vodene bolesti, kostobolje, lumbaga, išijasa, reumatizma, artritisa, arterioskleroze, bronhitisa, tuberkuloze, histerije, upala urinarnih puteva, zatim protiv zmijskog ujeda i za izbacivanje peska i kamena iz bubrega.

U zvaničnoj medicini je poznata primena preparata na bazi ekstrakta ploda kleke kao diuretikuma, urodezificijensa, stomahika (lek za želudac), karminativa (sredstvo protiv nadimanja), aborativa, za izbacivanje kamena, za lečenje disajnih organa i kože. Poznati su preparati *Baccae juniperi tostae*, *Species diureticae*, *Specijes hydragogae*, *Species Juniperi*, *Species amarae*, *Infusum baccari Juniperi*, *Spiritus Juniperi compositus*, *Mixtura hydragoga*, *Tinctura Juniperi*, *Elixir Potasii Acetatis et Juniperi*, *Extractum Juniperi fluidum* i *Succus Juniperi inspissatus* (Chatzopoulou i Katsiotis, 1995).

Ako se preparati ploda kleke uzimaju peroralno u dozama većim od dozvoljenih, dolazi do iritacije i upale bubrega i urinarnih organa, jake diureze, jakih bolova kod mokrenja, hematurije, albuminurije (izlučivanje belančevina mokraćom), makrohaturije (prisustvo krvi u mokraći), cilindurije (zbog  $\alpha$ - i  $\beta$ -pinena), a ređe do poremećaja rada srca i disajnih organa. U slučaju da se koriste spolja, može doći do iritacije i upale kože, crvenila, pojave mehurova na koži i jakih otoka (Skala i sar, 2002).

U industriji plod kleke se upotrebljava za izradu likera, džina, klekovače, brinjevca i drugih alkoholnih pića (Stanković i sar, 1994). Suv, sprasjen plod kleke koristi se u industriji konzerviranja riba i kupusa kao začim. U prehrambenoj industriji plod kleke se koristi za pripremu nekih vrsta peciva, dok etarsko ulje nalazi široku primenu kao začim (Stanković i sar, 1994) i to kao značajan začim u evropskim kuhinjama, posebno u alpskom regionu (Glišić i sar, 2004).

### 1.2.3. Etarsko ulje ploda kleke (*Aetheroleum Juniperi*)

Etarsko ulje je najvažniji bioaktivni sastojak ploda kleke. To je uljasta, lako isparljiva, bistra, bezbojna, žućkasta ili zelenkasta, lipofilna kompleksna tečna smeša terpenoidnih jedinjenja, uglavnom monoterpena i seskviterpena iz grupe ugljovodonika, alkohola, aldehida, ketona, kiselina, laktona, estara i fenola.

**Fizičko-hemijske osobine.** Kvalitet etarskog ulja najčešće se procenjuje na osnovu fizičko hemijskih karakteristika: izgleda, boje, mirisa, ukusa, gustine, indeksa refrakcije, ugla rotacije i rastvorljivosti u etanolu. Fizičko-hemijske karakteristike etarskog ulja ploda kleke propisane su Britanskom farmakopejom (British Pharmacopolia, 1992), nemačkom fitofarmaceutikom (Bisset i Wicthl, 2001) i Jugoslovenskom farmakopejom (Pharmacopea Jugoslavica, 1984) i navode se u tabeli 1.5 (Stanković i sar, 1994).

Tabela 1.5 Fizičko-hemijske karakteristike etarskog ulja ploda kleke (Pharmacopea Jugoslavica, 1984)

Opis	Bistra, bezbojna do žućkasta ili zelenkasta tečnost karakterističnog mirisa, ljutog i nagorkog ukusa
Rastvorljivost	1 cm <sup>3</sup> ulja se potpuno ili sa slabim zamućenjem rastvara u 10 cm <sup>3</sup> etanola. Ovakav rastvor mora reagovati neutralno ili slabo kiselo
Gustina (kg/m <sup>3</sup> )	855 - 866
Indeks refrakcije	1,472 – 1,482
Ugao rotacije	-1 do -15

Fizičko-hemijske karakteristike ulja zavise od porekla – staništa, prirode terena, vremenskog perioda berbe i kvaliteta ploda kleke, kao i od tehnike dobijanja i procesnih parametara. Ulje je nerastvorno u vodi, rastvorno u alkoholu, meša se sa ugljendisulfidom, benzenom, hloroformom. Čuva se u suvom, neosvetljenom i hladnom prostoru bez prisustva vazduha. Stajanjem ulje postaje tamno, viskoznije, reaguje kiselo, a može imati miris užeglosti.

**Bioaktivne komponente.** Etarsko ulje ploda kleke sastoji se uglavnom od monoterpenskih (58-85%) i seskviterpenskih (2-10,2%) ugljovodonika i njihovih derivata (Breitmaier, 2006). Sadržaj pojedinih komponenti ulja zavisi od perioda berbe, klimatskih uslova, lokaliteta, tretmana plodova posle berbe, uslova skladištenja i postupka dobijanja. U tabeli 1.6 navedeni su prosečni sadržaji najvažnijih komponenti etarskog ulja dobijenog hidrodestilacijom iz nefermentisanih zrelih plodova kleke (Stanković i sar, 1994).

**Farmakološka svojstva komponenata etarskog ulja.** Etarsko ulje ploda kleke poseduje farmakološka svojstva karakteristična za komponente koje ulaze u njegov sastav (Evans, 2009, Kovačević, 2002). Tako se diuretsko dejstvo pripisuje terpinen-4-olu, a zbog  $\alpha$ -pinena ulje deluje kao sredstvo koje proširuje krvne sudove kože, dovodi do boljeg protoka krvi; pojačava se crvenilo kože i osećaj toplote, a smanjuje se osećaj bola.

Tabela 1.6 Bioaktivne komponente etarskog ulja ploda kleke  
(Stanković i sar, 1994)

Klasa jedinjenja	Komponenta	Sadržaj u ulju (mas. %)
Monoterpeni	$\alpha$ -Pinen	3,7-86,2
	$\beta$ -Pinen	1-4,5
	Sabinen	0,1-34,0
	Mircen	1,4-53,1
	1,4-Cineol	0,4-20,5
	Tujen	1,2-2,9
	Tujon	do 0,1
	$\alpha$ -Felandren	0,3
	$\beta$ - Felandren	trag
	Kamfen	oko 0,2
	$\alpha$ - Terpinen	0,8-2,2
	$\gamma$ -Terpinen	1,9-3,7
	Terpinen-4-ol	do 0,1
	Terpinolen	0,9
	Limonen	2,0-3,8
	p-Cimol	2,4
	$\delta$ -3-Karen	*
	$\beta$ -Fenhen	*
	Santen	*
	Klekin kamfor	*
	Linalol	*
	Linalilacetat	*
	Geraniol	*
Borneol	*	
Bornilacetat	*	
Nerol	*	
Nerilacetat	*	
Seskviterpeni	$\beta$ -Kadinen	*
	$\gamma$ -Kadinen	*
	$\delta$ -Kadinen	*
	Kariofilen	*
	Cedren	*
	$\beta$ -Elemen	*
	$\beta$ -Elimicin	*
	Kalamenen	*
	$\alpha$ -Himahalen	*
	Humulen	*

Svi terpeni ugljovodonici imaju antiseptično, protivupalno i antibakterijsko dejstvo; oni su analgetici, sedativi, stimulatori i sredstva za izbacivanje sluzi. Pored toga, usporavaju akumulaciju toksina u ljudskom organizmu, pomažu izlučivanje nagomilanih toksičnih materija u bubrezima i jetri i deluju kao antispazmatični (sredstva za ublažavanje grčeva)

(Breitmaier, 2006). Tako je  $\alpha$ -pinen jak antiseptik, dok kamfen,  $\beta$ -3-karen, kadinen, kariofilen, felandren, terpinen i sabinen imaju jako izražena antiupalna i antibakterijska svojstva.  $\beta$ -mircen i etarska ulja koja sadrže ovaj monoterpen imaju široku upotrebu kao mirisne supstance koje se dodaju sapunima, deterdžentima, sredstvima za ulepšavanje i kao začinski aditivi hrani i pićima (Guether, 1952). Mircen deluje kao sedativ, antipiretik (sredstvo protiv groznice) i kao periferni analgetik. Azulen sprečava izlučivanje histamina iz tkiva aktivacijom hipofize i nadbubrežne žlezde, što uzrokuje oslobađanje kortizona. Veoma je koristan za astmatičare. Stimuliše regeneraciju jetre i poznat je kao jako antiupalno sredstvo. Farnezen i limonen su poznati po svom jakom antivirusnom dejstvu. Dalje, limonen pomaže pri detoksikaciji jetre i izlučivanju kancerogenih supstanci i može da zaustavi rast tumora. (Gildemeister i Hoffman, 1956).

*Alkoholi* u etarskim uljima su poznati kao sredstva protiv infekcija, antiseptici, sredstva sa antibakterijskim i antivirusnim dejstvom. Poznato je da generalno poboljšavaju kvalitet ulja i da ne iritiraju kožu. Tako se linalol smatra jednim od najkorisnijih alkohola u etarskim uljima, jer deluje kao jako antibakterijsko sredstvo i pojačava imunitet ljudskog organizma, dok  $\alpha$ -terpineol i citronelol, između ostalog, deluju kao sedativi.

*Estri* su veoma jaki fungicidi (sredstva protiv gljivica), sedativi i antispazmatici, linalilacetat ublažava bolove, deluje protiv gljivica i kao sredstvo za opuštanje, bornilacetat deluje kao antispazmatik, sedativ i sredstvo za izbacivanje sluzi, a nerilacetat ima antivirusno dejstvo i deluje kao antiseptik.

*Fenoli* su odgovorni za prijatan miris (aromu) ulja i poboljšavaju njihov kvalitet. Deluju kao antiseptici, stimulansi i imaju antibakterijsko dejstvo. Od svih jedinjenja koja sadrže kiseonik fenoli su najkorisniji za imunitet čoveka. Terpinen-4-ol ima jako antiseptično dejstvo, i to delom zbog aktiviranja belih krvnih zrnaca.

Od *oksida* u aromaterapiji jedino je dobro poznat eukaliptol kao veoma jako sredstvo za izbacivanje sluzi. Neželjeni efekti su iritacija kože, posebno kod dece. Kariofilen-oksid ima antiupalno dejstvo.

*Organske kiseline* deluju smirujuće i kao sredstvo koje jača, posebno nervni sistem. Imaju antiupalno i antigljivično dejstvo, deluju kao sredstvo za zaraščivanje rana i kao antispazmatik.

#### 1.2.4. Upotreba i delovanje etarskog ulja

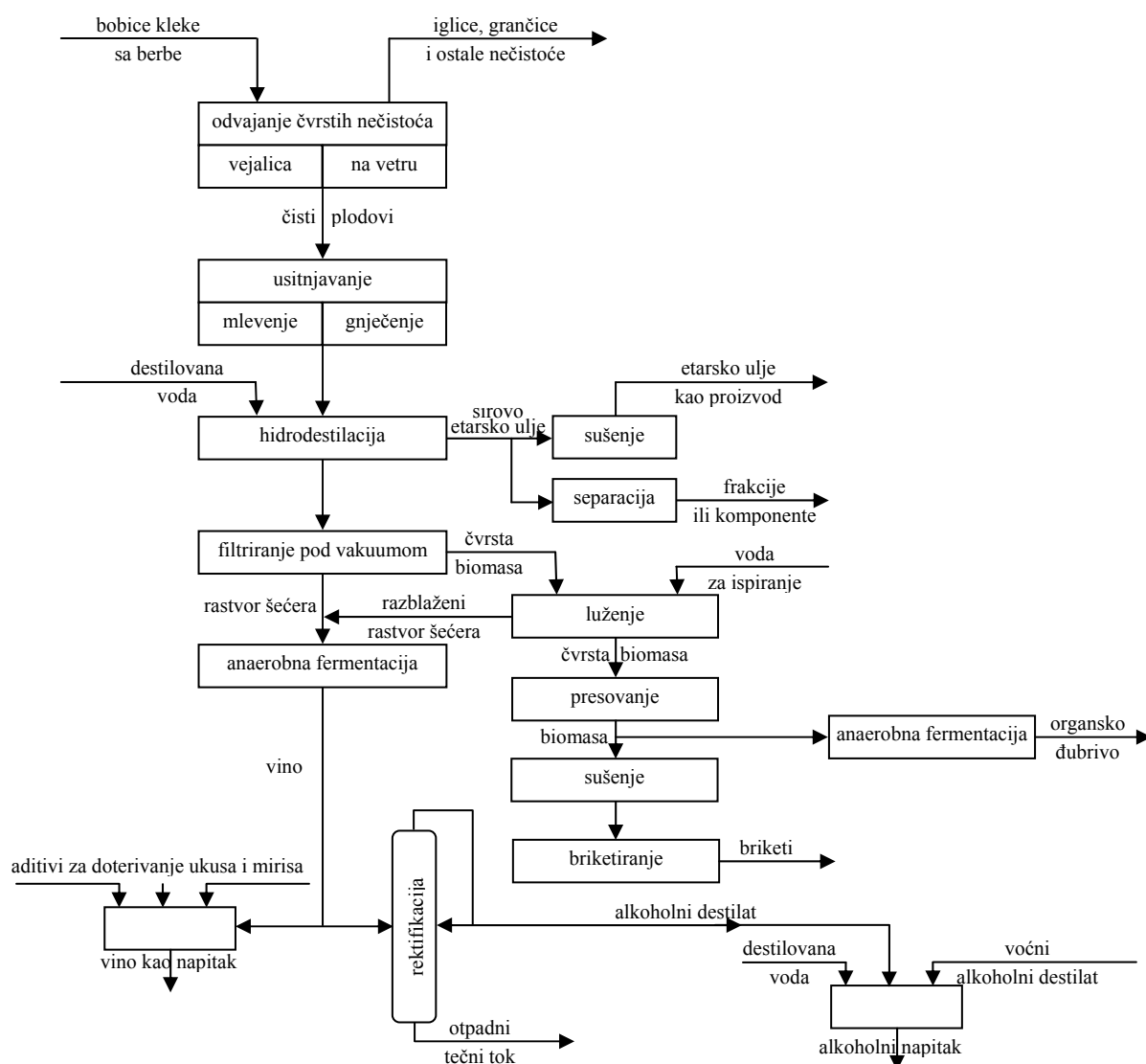
Etarsko ulje ploda kleke povoljno deluje na jetru posle prejake hrane i alkohola. Pomaže u snižavanju krvnog pritiska i u lečenju proširenih vena, hemoroida i celulita, smanjuje nivo glukoze u krvi, što može biti značajno u eventualnoj primeni ovog ulja u lečenju dijabetesa (Stanković i Randelović, 1977). Koristi se za tretman problematične masne kože, za uklanjanje peruti i lečenje ekcema. Preparati na bazi etarskog ulja poseduju antireumatska svojstva i otklanjaju bol u mišićima. Takođe, deluju umirujuće na nervni sistem i pomažu kod nesаницe i psihičkog zamora.

*Alkoholni rastvori* etarskog ulja poboljšavaju probavu, imaju karminativno i antiseptično dejstvo i pomažu kod dijareje i kolika. U malim dozama etarsko ulje olakšava iskašljavanje, zbog čega se često u savremenoj fitoterapiji koristi za inhalaciju pri oboljenju organa za disanje. Utvrđeno je da alkoholni rastvor etarskog ulja ploda kleke ima antimikrobni efekat i da je antifungalni efekat snažniji od antibakterijskog (Morton i Meclleod, 1986). Takođe, bitno je istaći, da se etarsko ulje kleke ne sme koristiti u toku trudnoće jer može da izazove njen prekid.

U farmaciji se etarsko ulje upotrebljava za izradu preparata sa diuretskim, uroantiseptičnim, antireumatskim, karminativnim i antitusivnim (protiv kašlja) dejstvom, kao i za izradu preparata za lečenje artroze, gihta, ektoparazitskih i drugih kožnih oboljenja. Etarsko ulje se upotrebljava, takođe, za izradu masti, krema i kupki protiv reume i bolju perifernu cirkulaciju. U kozmetičkoj industriji, etarsko ulje se upotrebljava za izradu različitih kozmetičkih preparata (parfemi, dezificijensi, deodoranti, dezodoransi) u obliku losiona, sprejeva i krema. U veterini se preparati na bazi etarskog ulja i ploda kleke upotrebljavljaju kao diuretici, u lečenju pleuritisa (zapaljenja plućne maramice), kao i sredstvo protiv gubitka apetita i kao antiseptici.

### 1.2.5. Ekonomski aspekt prerade kleke

Sa 4000 t ubrane kleke u toku godine, Srbija zauzima važno mesto u svetu. Preradom bobica kleke mogu se dobiti: etarsko ulje, alkoholni destilat i/ili razni napici sa karakteristikama vina, a iz čvrstog ostatka briketi i/ili đubrivo organskog porekla. Otpadni tok je džibra, kao svetlo-žuta tečnost, sa manje od 3 % fino suspendovanih čestica, koje su lako biorazgradive. Blok šema prerade ploda kleke data je na sl. 1.9.



Sl. 1.9 Šema prerade ploda kleke

U kleki sa našeg područja ima 1,5-2,5 % etarskog ulja, 20-35 % šećera, 8-10 % smole, što predstavlja sirovinu za dobijanje: kvalitetnog etarskog ulja, značajne količine prirodnog alkoholnog destilata i/ili karakterističnog vina, a iz otpadne biomase potpuno sagorivih briketa i/ili đubriva organskog porekla. Prerodom 4000 t ploda kleke uz sledeće pretpostavke: prinos etarskog ulja od 1,5 %, sastav šećera od 30 % uz iskorišćenje od 70 % može se dobiti: 60 tona etarskog ulja (prosečna cena na tržištu je 150 €/kg) oko 1.200.000 l pića (2,5 €/l) i do 3000 t briketa (0,2 €/kg), i tako može da se ostvari oko 12.600.000 €.

Najveću vrednost ima etarsko ulje, tako da je cilj ove teze pokazati kako se optimizacijom procesa izdvajanja etarskog ulja, ali i njegovim frakcionisanjem i separacijom u cilju izdvajanja pojedinih čistih komponenti, naveden ekonomski potencijal prerade ploda kleke može značajno uvećati. Naime, može se lako utvrditi, na osnovu literaturnih podataka, da su višestruko veće komercijalne vrednosti frakcija i čistih komponentata koje ulaze u sastav etarskog ulja kleke u odnosu na samo ulje. Na osnovu tržišnih vrednosti pojedinih komponenti koje ulaze u sastav etarskog ulja kleke, te optimizacijom procesa prerade kleke može se u Srbiji obezbediti finansijska dobit koja je oko 30.000.000 €.

Imajući u vidu da kleka raste u brdovito planinskom području, na lokalitetima vrlo nekvalitetnog zemljišta (kiselog i devastiranog), dobra organizacija sakupljanja i prerade ploda kleke bila bi vrlo interesantan potencijal za razvoj ruralnih seoskih sredina, smanjujući dalju migraciju na relaciji selo-grad, koja je postala ozbiljan problem Srbije.

Ovo su bili glavni razlozi da se u ovoj tezi detaljno analizira kinetika hidrodestilacije i frakcionisanje etarskog ulja ploda kleke, kao i problem dobijanja alkoholnog destilata odnosno prirodno sušenog čvrstog ostataka kleke koji potpuno sagoreva dajući prijatan miris u prostoru oko izvora energije.

### **1.3. Kinetika hidrodestilacije etarskog ulja**

#### **1.3.1. Fizički modeli zasnovani na nestacionarnoj difuziji kroz biljni materijal**

Usvajajući da je difuzija kroz česticu limitirajući stupanj, nekoliko istraživača je koristilo model zasnovan na drugom Fikovom zakonu za jednostavne geometrijske oblike (ravna ploča, cilindar ili sfera) da bi opisali kinetiku hidrodestilacije etarskog ulja iz različitih biljnih materijala, kao što su: nadzemni delovi citronela (*Cymbopogon winterianus* L. i *Cymbopogon citratus* L.) (Cassel i Vargas, 2006) i ruzmarina (*Rosmarinus officinalis* L.) (Boutekedjiret i sar, 2005), kao iz semena koriandera (*Coriandrum sativum* L.) (Benyoussef i sar, 2002). Pri tome se pretpostavlja da je etarsko ulje homogeno i istog sastava za sve biljne čestice, kao i da se svo etarsko ulje odnosi sa površine čestica parom, tako da je njegova koncentracija na površini čestica zanemarljivo mala.

Benyoussef i sar. (2002) su koristili numeričku metodu i odgovarajuće granične uslove da bi rešili parcijalnu diferencijalnu jednačinu drugog Fikovog zakona za slučaj sfernog oblika čestica. Drugi istraživači (Boutekedjiret i sar, 2005; Cassel i Vargas, 2006) su, međutim, koristili analitička rešenja ove parcijalne diferencijalne jednačine. Polazeći od drugog Fikovog zakona, izvedena je sledeća jednačina za pretpostavljeni model (Boutekedjiret i sar, 2005):

$$\frac{q}{q_{\infty}} = 1 - \frac{8}{\pi^2} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{(2n+1)^2} e^{-\frac{(2n+1)^2 \pi^2 D_{eff} t}{L^2}} \quad (1.32)$$

gde su:  $q$  i  $q_{\infty}$  - prinosi etarskog ulja u bilo kom trenutku  $t$  i beskonačnom vremenu ( $t \rightarrow \infty$ ),  $L$  - debljina ravne ploče i  $D_{eff}$  - efektivni koeficijent difuzije etarskog ulja. Odnos  $D_{eff}/L^2$  se obično izračunava minimiziranjem sume kvadrata odstupanja između eksperimentalnih podataka i vrednosti izračunatih iz modela. Za početni period, tj. za male vrednosti  $q/q_{\infty}$ , uprošćena jednačina (1.32) je:

$$\frac{q}{q_{\infty}} = \frac{4}{\pi^{1/2}} \frac{D_{eff}^{1/2}}{L} t^{1/2} \quad (1.33)$$

Za kasniji period, gde je  $q/q_{\infty}$  blizu svoje granične vrednosti tj.  $q/q_{\infty} = 1$ , jednačina (1.32) se svodi na član za  $n = 0$ :

$$\frac{q}{q_{\infty}} = 1 - \frac{8}{\pi^2} e^{-\frac{\pi^2 D_{eff} t}{L^2}} \quad (1.34)$$

Relativna greška izračunavanja  $q/q_{\infty}$  jednačinama (1.33) i (1.34) umesto jednačinom (1.32) ne prelazi 0,1% za  $q/q_{\infty} \leq 0,5$  i  $q/q_{\infty} \geq 0,5$ , respektivno (Boutekedjiret i sar, 2005).

### 1.3.2. Uprošćeni modeli zasnovani na nestacionarnoj difuziji kroz biljni materijal

Uprošćeni oblici jednačine (1.32) se često koriste za opisivanje promene prinosa etarskog ulja u toku hidrodestilacije. Logaritamska jednačina zasnovana na pretpostavci kinetike pseudo prvog reda u odnosu na etarsko ulje preostalo u biljnom materijalu je najčešće korišćeni model za vodenu (Morin i sar, 1985) i parnu (Hanci i sar, 2003) destilaciju. Osnovne pretpostavke ovih modela su sledeće:

- u sličaju destilacije sa vodenom parom, porozni sloj biljnog materijala se posmatra kao šarža i bez promene u obliku ili rasporedu za vreme procesa, dok je parna faza idealno izmešana, sa konstantnim protokom;
- u slučaju destilacije sa vodom suspenzija u destilacionom sudu je idealno izmešana;
- etarsko ulje se posmatra kao jedna komponenta;
- biljne čestice su izotropne, jednake po veličini, obliku i početnom sadržaju etarskog ulja;
- efektivni koeficijent difuzije je konstantan;
- ne postoji otpor prenosu mase etarskog ulja sa spoljne površine biljnih čestica;
- etarsko ulje i kondenzovana voda su potpuno nemešljivi.

**Kinetika pseudo prvog reda u odnosu na etarsko ulje preostalo u biljnom materijalu.** Prinos etarskog ulja iz različitih biljnih materijala se vrlo često povećava po logaritamskom zakonu, što znači da ekstrakcija etarskog ulja sledi kinetiku pseudo prvog reda u odnosu na etarsko ulje preostalo u biljnom materijalu:

$$-\frac{dq_p}{dt} = k_1 \cdot q_p \quad (1.35)$$

gde je  $q_p$  - sadržaj etarskog ulja u biljnim česticama u bilo kom trenutku  $t$ , a  $k_1$  - konstanta brzine. Na primer, kinetika pseudo prvog reda je korišćena za modelovanje ekstrakcije etarskog ulja iz lišća timijana (*Thymbra spicata* L.) (Hanci et al., 2003), semena lemon gras (*Cymbopogon* spp.) (Koul i sar, 2004), celera (*Apium graveolens* Linn.) (Sowbhagya i sar, 2007) i kumina (*Cuminum cyminum* L.) (Sowbhagya i sar, 2008) parnom destilacijom, kao i iz cvetova lavande (*Lavandula angustifolia* Mnch) hidrodestilacijom (Morin i sar, 1984).

Integracija jednačine (1.35) sa početnim uslovom  $q_p = q_o$  za  $t = 0$  daje

$$\frac{q_p}{q_o} = \exp(-k_1 \cdot t) \quad (1.36)$$

čiji je linearni oblik

$$-\ln \frac{q_p}{q_o} = k_1 \cdot t \quad (1.37)$$

Ako ne postoje gubici etarskog ulja tokom procesa i ako je deo etarskog ulja koji se rastvara u aromatizovanoj vodi zanemarljivo mali, bilans mase etarskog ulja povezuje početni sadržaj etarskog ulja u biljnom materijalu sa prinosom etarskog ulja i njegovim sadržajem u bilo kom trenutku:

$$q_o = q_p + q \quad (1.38)$$

Kombinacijom jednačina (1.36) i (1.38), dobija se

$$\frac{q}{q_o} = 1 - \exp(-k_1 \cdot t) \quad (1.39)$$

odnosno

$$-\ln \frac{q_o - q}{q_o} = k_1 \cdot t \quad (1.40)$$

Ako hidrodestilacioni sistem nije sposoban da potpuno ekstrahuje etarsko ulje iz biljnog materijala, onda se dobija maksimalni prinos ulja ( $q = q_\infty < q_o$ ) posle  $t \rightarrow \infty$ , a jednačina (1.40) ima oblik:

$$\ln \left( \frac{q_\infty - q}{q_\infty} \right) = -k_1 \cdot t \quad (1.41)$$

Konstanta brzine  $k_1$  se može izračunati kao nagib zavisnosti  $-\ln \frac{q_\infty - q}{q_\infty}$  od vremena.

### 1.3.3. Drugi modeli zasnovani na difuziji etarskog ulja

U literaturi postoje dva pokušaja poboljšanja difuzionog modela: jedan od njih razmatra rastvaranje etarskog ulja iza kojeg sledi nestacionarna difuzija (Benyoussef i sar,



2002), dok se drugi zasniva na ukupnom bilansu mase etarskog ulja u koloni za parnu destilaciju i brzini prenosa mase etarskog ulja u parnu fazu (Romdhane and Tizaoui, 2005).

**Model zasnovani na difuziji etarskog ulja.** Benyoussef i sar. (2002) je poboljšao svoj difuzioni model uključivanjem brzine rastvaranja etarskog ulja iz biljnih čestica u fluid koji ispunjava pore čestica. Ovaj model je formulisan kao sistem dve parcijalne diferencijalne jednačine koje opisuju rastvaranje i difuziju etarskog ulja. Model je složeniji od ranije pomenutih difuzionih modela i rešava se numerički. Zbog složenosti, model nije pogodan za rutinsku inženjersku primenu i neće biti detaljnije analiziran.

**Model zasnovan na linearnoj pogonskoj sili prenosa mase.** Romdhane i Tizaoui (2005) su koristili uprošćen model koji kombinuje ukupni bilans mase etarskog ulja u koloni za parnu destilaciju i brzinu prenosa mase etarskog ulja u parnu fazu. Rezultujuća jednačina modela je diferencijalna jednačina koja povezuje mase etarskog ulja u parnoj fazi i u biljnom materijalu. Definisana su dva režima koja odgovaraju ekstrakciji sa nezasićene površine i sporijem prenosu etarskog ulja iz unutrašnjosti biljnih čestica ka spoljašnjoj površini. Ovaj model zahteva neke specifične podatke, koji su retko raspoloživi i ne objavljuju se, po pravilu, u analiziranim radovima, pa ga je nemoguće proveriti.

#### 1.3.4. Fenomenološki model

**Model sa razorenim i nerazorenim biljnim ćelijama.** Sovova i Aleksovski (2006) su izveli model za vodenu destilaciju etarskog ulja iz čestica sa homogeno raspoređenim etarskim uljem i iz čestica sa delom etarskog ulja na površini. U prvom slučaju, etarsko ulje iz nerazorenih ćelija difunduje polako prema površini čestica, a u drugom slučaju, etarsko ulje koje se nalazi u ćelijama sa razorenim zidom se brzo ekstrahuje. Rezultujuća jednačina ima dve različite vremenske konstante od kojih veća po vrednosti odgovara unutrašnjoj difuziji kroz biljne čestice:

$$\frac{q}{q_{\infty}} = 1 - f \cdot \exp\left(-\frac{t}{T_1}\right) - (1 - f) \cdot \exp\left(-\frac{t}{T_2}\right) \quad (1.42)$$

Parametri modela  $f$ ,  $T_1$  i  $T_2$  se mogu izračunati fitovanjem jednačine (1.42) sa eksperimentalnim odnosima  $q/q_{\infty}$  i minimiziranjem sume kvadrata odstupanja između eksperimentalnih i izračunatih vrednosti odnosa. Model je testiran na slučaju hidrodestilacije etarskog ulja iz timijana i nerazorenog semena koriandera (Sovova i Aleksovski, 2006).

**Model zasnovan na termičkom izluživanju ulja i prenosu mase ulja u parnoj fazi.** Cerpa et al. (2008) su nedavno objavili trostepeni model koji uključuje: 1) termičko izluživanje ulja iz glandularnih trihoma, 2) ravnoteže para-tečnost na međufaznoj površini, koja razmatra individualne komponente ulja, i 3) prenos mase ulja u parnoj fazi. Tri obične diferencijalne jednačine treba integrisati simultano da bi se dostigli simulacioni rezultati. Za model se tvrdi da reprodukuje eksperimentalne podatke sa prihvatljivom tačnošću pri različitim operativnim uslovima (poroznost sloja i protok pare). Model se bazira na pretpostavci da je sastav etarskog ulja poznat, što nije uvek ispunjeno.

## 2. EKSPERIMENT

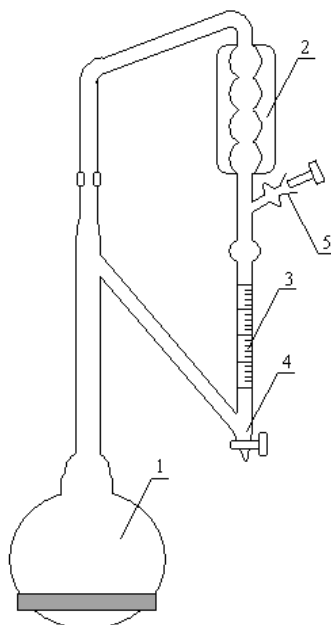
### 2.1. Poreklo, berba i priprema ploda kleke

Za eksperiment su korišćeni zreli plodovi kleke, koji su ubrani na području: Leposavića; južna strana Kopaonika; Zubinog Potoka: severna strana Mokre Gore, južna strana Rogozne u septembru i oktobru 2002. i 2005. godine, a za razvoj modela (Milojević sar, 2008) podaci o hidrodestilaciji kleke (Stojanović, 1997) ubrane na Šar planini – okolina Dragaša. Plodovi su očišćeni od iglica, grančica, trave, zemlje, sitnog kamena i sl. Čisti plodovi su sušeni prirodnim provetravanjem i ubačeni u višeslojne papirne kese. Kese su uskladištene u mračnu, suhu prostoriju na sobnoj temperaturi, sa mogućnošću povremenog provetravanja, kako bi se izbegla fermentacija i paljenje ploda. Za hidrodestilaciju u laboratorijskim uslovima plodovi su mleveni u dezintegratoru (BOSH, 500W) 2 minuta u položaju I, povremeno u položaju II, dok je za poluindustrijsku preradu mlevenje obavljeno u mehaničkom pužnom mlinu.

### 2.2. Aparature

#### 2.2.1. Aparatura po Clevenger-u

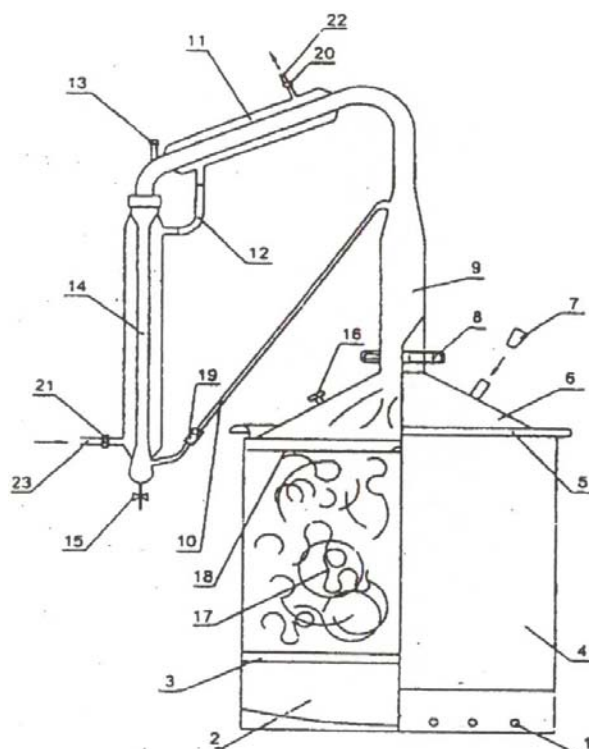
Hidrodestilacija je izvedena na aparaturi po Clevenger-u sa balonom zapremine 1,0 ili 5,0 dm<sup>3</sup> (sl. 2.1), standardnim postupkom (PRILOG 1). Takođe, ispitan je kvalitativni i kvantitativni sastav etarskih ulja. Aparatura sa manjim balonom korišćena je za određivanje sadržaja etarskog ulja u plodu kleke različitog porekla, dok je aparatura sa većim balonom upotrebljena za ispitivanje kinetike hidrodestilacije i frakcionisanje etarskog ulja.



Sl. 2.1 Aparatura za hidrodestilaciju po Clevenger-u: 1) balon za destilaciju sa nastavkom, 2) kondenzator (hladnjak), 3) graduisana cev za merenje zapremine etarskog ulja, 4) slavina sa nastavkom i 5) od vazdušenje sa brušenim zaptivačem

## 2.2.2 Poluindustrijski hidrodestilator

Za poluindustrijsko dobijanje etarskog ulja kleke korišćen je destilator SP-250 otvoren prema atmosferi (sl. 2.2), bez posebnog separatora etarskog ulja od vode, kod koga se nemešljive faze razdvajaju u toku kondenzacije smeše para (Petrović i sar,1996). Dobijeno etarsko ulje je korišćeno za ispitivanje separacije u šaržnoj vakuum rektifikacionoj koloni. Destilator je urađen od nerđajućeg čelika Č.4578, a delovi u neposrednom kontaktu sa uljem od prehrambenog čelika Č.4580. Grejanje je vršeno komercijalnim propan-butan gasom. Način rada je dat u PRILOGU 2.



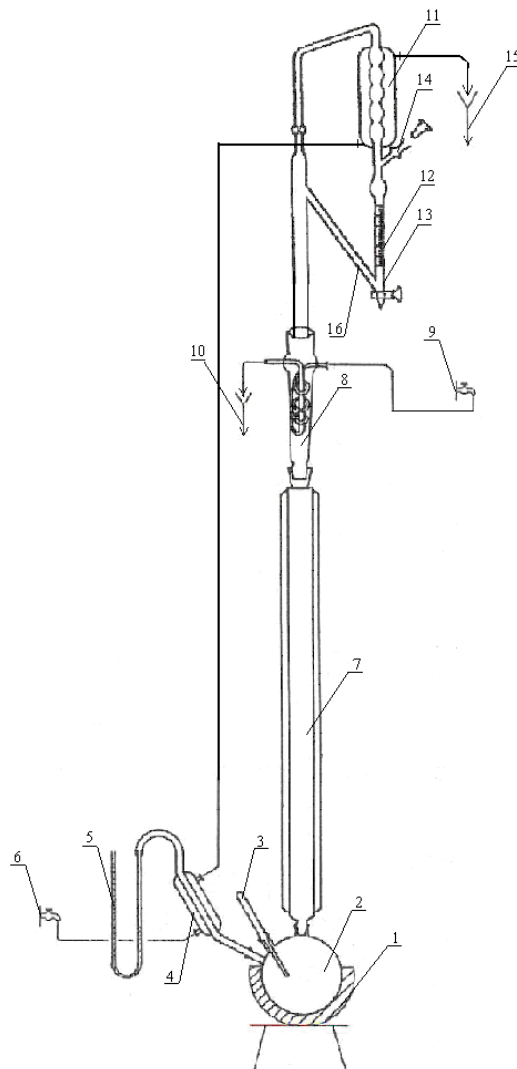
Sl. 2.2 Poluindustrijski hidrodestilator SP-250:

- 1) gasni plamenik, 2) dno suda (voda za destilaciju), 3) lažno dno (rešetka), 4) tank,
- 5) sigurnosni prsten, 6) poklopac, 7) sigurnosni ventil, 8) šlafna, 9) hladnjak, 10) čelična cev,
- 11) kondenzator, 12) plastični most, 13) sigurnosni ventil, 14) razdvajač (prihvatni sud),
- 15) teflonska slavina, 16) termometar, 17) biljni materijal, 18) gornji deo rešetke,
- 19) silikonsko crevo, 20) izlaz rashladne vode, 21) ulaz rashladne vode,
- 22) crevo za odvod rashladne vode i 23) tok vode za hlađenje

## 2.2.3 Aparatura za istovremenu hidrodestilaciju i rektifikaciju etarskog ulja

Aparatura za istovremenu hidrodestilaciju i rektifikaciju etarskog ulja, prikazana na slici 2.3, sastavljena je od balona za hidrodestilaciju ( $5 \text{ dm}^3$ ), rektifikacione kolone, deflegmatora i Clevenger-a. Karakteristike rektifikacione kolone date su u PRILOGU 5. Na balon 2, smešten u grejnoj oblozi 1 ( $2 \times 320 \text{ W}$ ), nasadena je rektifikaciona kolona 7. Na kolonu je postavljen deflegmator 8, povezan sa Clevengerom. Preko kondenzatora 4 za balon je vezan U-manometar 5, a u balon ubačen termometar 3. Kondenzator 4 i kondenzator Clevenger-a 11 su u nizu vezani na liniju za hlađenje preko slavine 6, a

deflegmator 8 na slavinu 9. Postupak izvođenja eksperimenta je dat u PRILOGU 4, a parametri procesa, prinos i sastav frakcija u tabelama P4.1, P4.2 i P4.3. Istovremena hidrodestilacija i rektifikacija etarskog ulja izvršena je pri konstantnoj temperaturi dna kolone i konstantnom padu pritiska u koloni, što predstavlja karakteristiku stacionarnog rada kolone.



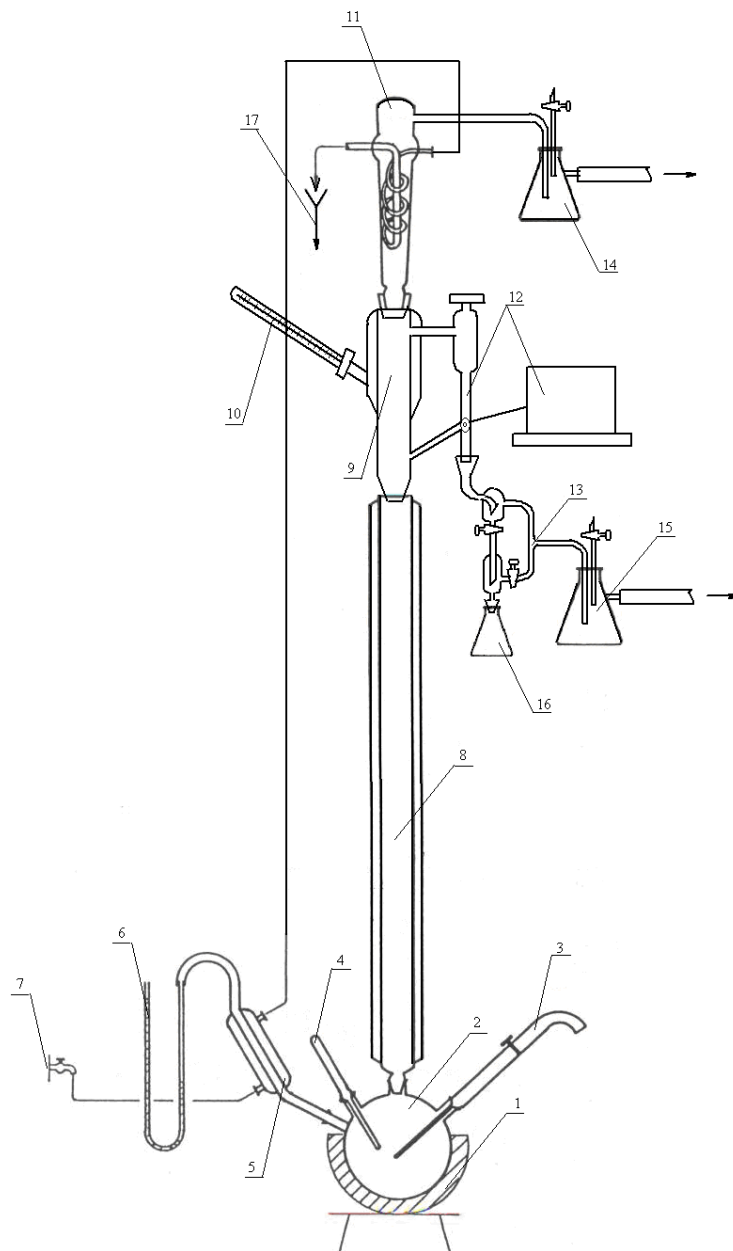
Sl. 2.3 Aparatura za istovremenu hidrodestilaciju i rektifikaciju:

- 1) obloga, 2) balon za destilaciju, 3) termometar, 4) kondenzator, 5) U manometar, 6) slavina,
- 7) rektifikaciona kolona, 8) deflegmator, 10, 15) odvod tople vode, 11) kondenzator,
- 12) graduisana cev za merenje zapremine predestilisanog ulja, 13) slavina sa nastavkom,
- 14) od vazdušenja sa brušenim zaptivačem i 16) povratna cev

## 2.2.4 Diskontinualna vakuum rektifikacija etarskog ulja

Aparatura za izvođenje diskontinualne rektifikacije pod vakuumom, prikazana na slici 2.4, sastoji se od balona (1 dm<sup>3</sup>), grejne obloge snage 410 W, rektifikacione kolone, automatskog raspodeljivača refluksa sa kondenzatorom i vakuum pumpi. Karakteristike rektifikacione kolone date su u PRILOGU 5, tabela P5.1. Veza balona 2 sa U manometrom 6 i ugrađeni termometar 4 omogućavaju merenje pritiska i temperature na dnu kolone, a termometar 10 merenje temperature na vrhu kolone u toku rektifikacije. Da bi se obezbedio

vakuom u sistemu i uzimanje uzoraka u toku izvođenja eksperimenta, vrh kolone je vezan vodenom ili uljnom vakuum pumpom preko guč-boce 14, a element za uzorkovanje za vodenu vakum pumpu preko guč-boce 15. Automatskim raspodeljivačem refluksa 12 podešava se refleksni odnos  $R=\infty$ , pri kome se uravnotežava rad kolone, i refleksni odnos  $R=5$ , kada se sakupljaju frakcije etarskog ulja kao destilat na vrhu kolone. Način izvođenja eksperimenta je dat u PRILOGU 6.



Sl. 2.4 Aparatura za diskontinualnu rektifikaciju, koristi se za separaciju etarskog ulja:

- 1) obloga, 2) balon za destilaciju, 3) uređaj za uzorkovanje, 4, 10) termometar, 5) hladnjak,
- 6) U manometar, 7) slavina, 8) rektifikaciona kolona, 9) dodatak za refluks, 11) deflegmator,
- 12) raspodeljivač refluksa, 13) element za uzorkovanje pod vakuumom,
- 14, 15) guč boca povezana na vakum pumpu, 16) sud za uzorkovanje i 17) odvod tople vode

## **2.3. Određivanje sastava etarskog ulja ploda kleke**

Sastav etarskog ulja i njegovih frakcija je određivan gasnom hromatografijom sa plameno-jonizujućim detekterom (GC-FID). Identifikacija pikova je izvršena poređenjem retencionih vremena iz hromatograma ulja kleke i korišćenjem hromatograma odgovarajućeg standarda.

### **2.3.1. Gasna hromatografija sa plameno-jonizujućim detekterom i GC/MS analiza etarskog ulja ploda kleke**

Korišćen je gasni hromatograf VARIAN 3400 sa kapilarnom kolonom DB-5 (25 m x 0,32 mm, debljine filma 25  $\mu\text{m}$ ) i plameno-jonizujućim detekterom. Temperatura injektora je 250  $^{\circ}\text{C}$ , a kolona je zagrevana po sledećem programu: izotermno 2 min na 50  $^{\circ}\text{C}$ , zatim 2  $^{\circ}\text{C}/\text{min}$  od 50  $^{\circ}\text{C}$  do 250  $^{\circ}\text{C}$  i na kraju izotermno 5 min na 250  $^{\circ}\text{C}$ . Noseći gas je bio azot sa protokom 2  $\text{cm}^3/\text{min}$ .

Korišćen je i gasni hromatograf VARIAN 3400 sa split/splitless injektorom (1:20), Finningan Ion Trap detektorom ITD-705, kolonom Supelco PTE-5 (30 m x 0,25 mm, debljine filma 25  $\mu\text{m}$ ). Programirano zagrevanje: 4,3  $^{\circ}\text{C}/\text{min}$  od 50-286  $^{\circ}\text{C}$ . Noseći gas je vodonik sa protokom 1  $\text{cm}^3/\text{min}$ . Korišćena je baza podataka AMDIS Ver. 2.1.

### 3. REZULTATI I DISKUSIJA

#### 3.1. Sadržaj i sastav etarskog ulja u plodu kleke različitog porekla

U tabeli 3.1 prikazani su rezultati određivanja maksimalnog prinosa etarskog ulja iz plodova kleke ubranih na različitim staništima u laboratorijskim i poluindustrijskim uslovima. Nezavisno od porekla ploda kleke, veći prinos etarskog ulja postignut je laboratorijskom (oko 1,5 %) nego poluindustrijskom (1,0 %) hidrodestilacijom, što je uzrokovano boljom pripremom ploda kleke, dužim trajanjem procesa i verovatno većom brzinom hidrodestilacije. Za laboratorijsku hidrodestilaciju je plod kleke mleven u dezintegratoru (Bosh, 500 W), a za poluindustrijski uređaj u mehaničkom sporohodnom mlinu koji daje mlivo većih biljnih čestica. Opšte je poznato da se dužom hidrodestilacijom dobija veći prinos etarskog ulja iz biljnog materijala, što je potvrđeno i u ovom radu u slučaju kleke. Pokazano je, takođe, da se prinos etarskog ulja ploda kleke povećava sa povećanjem brzine hidrodestilacije (Milojević i sar, 2008). Uticaj hidromodula se ne može pouzdano sagledati pri relativno bliskim vrednostim hidromodula primenjenim u laboratorijskim hidrodestilacijama. Nešto veći prinos etarskog ulja dobija se iz ploda kleke ubranog sa osunčane strane i manjem hidromodulu, mada se ovi zaključci ne mogu potkrepiti statističkom ocenom.

Tabela 3.1 Prinos etarskog ulja ploda kleke različitog porekla

Broj uzorka	Oznaka	Poreklo kleke berba	$m_{H_2O} : m_{kl}$	Vreme hidrodestilacije (h)	Prinos etarskog ulja (%)
1	JKP 2.5	Južni Kopaonik, osunčana strana, 2005.	2,5:1	6	1,55
2	JKO 2.5	Južni Kopaonik, neosunčana strana, 2005.	2,5:1	6	1,44
3	JKP 3	Južni Kopaonik, osunčana strana, 2005.	3:1	6	1,48
4	JKO 3	Južni Kopaonik, neosunčana strana, 2005.	3:1	6	1,40
5	JKPI 1.1	Južni Kopaonik, 2002.	1,1:1	4,33	1,00
6	RMGPI 1.1	Rogozna – Mokra Gora, 2002.	1,1:1	5	1,00

Pregled identifikovanih komponenti u etarskim uljima dobijenim iz plodova kleke ubranih na različitim staništima u laboratorijskim i poluindustrijskim uslovima, kao i njihove koncentracije, dat je u tabeli 3.2. Iako su sastavi etarskih ulja različiti, mogu se, prema sadržaju, navesti glavne komponente u svim etarskim uljima, i to:  $\alpha$ -pinen (34-41 %), sabinen (15-18 %), mircen (11-14 %), limonen (2,0-5,1 %), 1-terpinen-4-ol (2,3-4,7 %),  $\gamma$ -terpinen (1,4-2,7 %), p-cimen (1,1-3,8 %) i dr. Veća koncentracija  $\alpha$ -pinena i sabinena u uzorcima 5 i 6, rezultat je kraćeg vremena hidrodestilacije, zbog čega teže isparljive komponente, koje se izdvajaju na kraju procesa hidrodestilacije, ostaju nepredestilisane. Smanjenje koncentracije lakše isparljivih komponenata u uzorcima 1 do 4, uslovljeno je i osetnim zagrevanjem mliva pri usitnjavanju koje vodi gubitku dela tih komponenata isparavanjem.

Tabela 3.2 Sastav i sadržaj komponenata u etarskom ulju (mas. %)

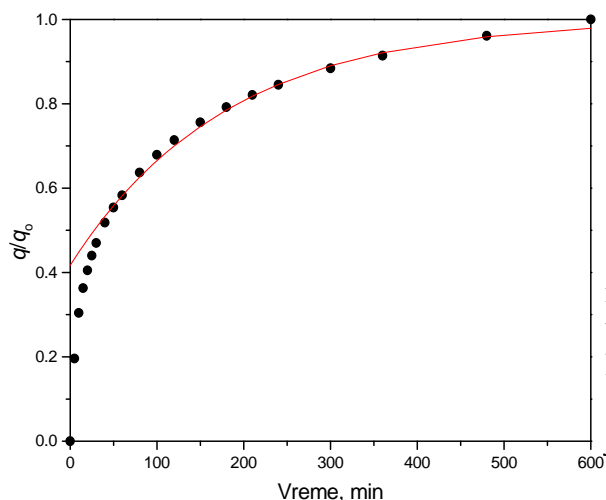
Komponente	Uzorak 1 JKP 2.5	Uzorak 2 JKO 2.5	Uzorak 3 JKP 3	Uzorak 4 JKO 3	Uzorak 5 JKPI 1.15	Uzorak 6 RMGPI 1.1
$\alpha$ -Tujon	1,60	0,84	0,32	1,78	-	-
$\alpha$ -Pinen	33,91	33,64	35,66	36,30	37,80	40,50
Sabinen	14,81	15,56	15,47	14,70	17,20	18,00
Mircen	13,35	12,88	13,80	10,81	10,80	13,50
$\beta$ -pinen	-	-	-	0,51	-	-
p-Cimen	1,65	1,29	1,13	1,19	3,80	2,30
Limonen	4,22	3,95	4,77	4,06	2,00	5,10
$\gamma$ -terpinen	2,72	2,24	1,91	1,82	1,40	2,20
Terpinolen	1,77	1,63	1,32	0,96	0,01	1,20
Pinokamfon	0,26	0,26	1,16	0,02	-	-
Borneol	0,33	0,34	1,18	0,11	-	-
1-Terpinen-4-ol	4,73	4,62	4,61	4,30	2,30	2,50
$\alpha$ -Terpineol	0,50	0,58	0,68	0,37	-	-
Mitrenal	0,15	0,18	0,21	0,13	-	-
Verbenon	0,13	0,11	-	0,55	-	-
Bornil acetat	0,21	0,20	0,17	0,23	-	-
$\alpha$ -Kubeben	0,12	0,10	-	-	1,10	1,00
$\alpha$ -Kopaen	-	-	-	-	1,1	1,4
$\beta$ -Elemen	0,55	0,58	0,53	-	1,10	1,10
$\delta$ -Kariofilen	0,32	0,30	0,28	1,16	6,00	0,60
Izokariofilen	1,09	1,15	1,07	1,60	-	-
$\gamma$ -Elemen	1,66	1,56	1,41	1,04	-	-
$\alpha$ -Humulen	1,33	1,38	1,20	1,22	1,20	0,60
$\gamma$ -Murolen	0,49	0,58	0,49	0,43	-	-
Germakren D	4,65	5,88	4,50	2,87	0,30	0,10
Biciklogermakren	-	-	-	-	3.4	1.3
$\beta$ -Kadinen	1,61	1,22	1,04	1,51	-	-
$\gamma$ -Kadinen	0,38	0,93	0,80	1,31	0,30	0,60
$\delta$ -Kadinen	1,44	1,65	1,51	1,83	0,30	0,60
Germakren B	3,72	4,53	3,14	1,83	-	-
Spatulenol	0,10	0,14	0,32	1,11	-	-
T-Kadinol	0,27	0,37	0,31	0,63	-	-
$\alpha$ -Kadinol	0,14	0,11	0,38	2,68	-	-
Ledenol	0,10	0,08	0,17	0,72	-	-



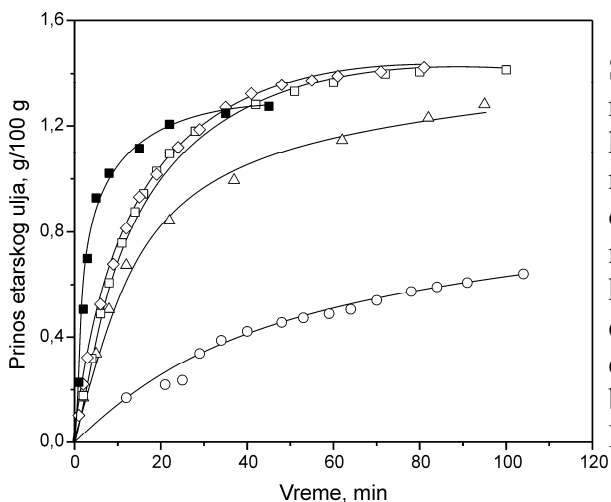
## 3.2. Kinetika hidrodestilacije

### 3.2.1. Mehanizam hidrodestilacije etarskog ulja

Sl. 3.1 i 3.2 pokazuju promenu prinosa etarskog ulja u toku hidrodestilacije kleke pri različitim brzinama hidrodestilacije i odnosima biljni materijal/voda. Promena prinosa etarskog ulja ploda kleke je tipična za hidrodestilaciju etarskog ulja iz većine biljnih materijala i potvrđuje predloženi mehanizam izdvajanja ulja. Dva stupnja destilacije ulja kleke se lako uočavaju, posebno pri većim brzinama procesa (Milojević i sar, 2008). Prinos etarskog ulja raste tokom hidrodestilacije, i to brže u početku (do oko 25. minuta), a zatim sve sporije do dostizanja ravnoteže. Mehanizam hidrodestilacije je usko povezan sa anatomijom bobica kleke i njihovim usitnjavanjem. Plodovi kleke sadrže odvojene izdužene rezervoare etarskog ulja (Shamir i sar, 2003), koji bivaju razoreni do određenog stepena usitnjavanjem, i oslobađaju deo etarskog ulja na površinu čestice biljnog materijala. Ovo etarsko ulje se brzo ukloni sa spoljašnje površine čestice u relativno kratkom početnom periodu hidrodestilacije ("brza hidrodestilacija"). U drugom stupnju, difuzija etarskog ulja iz neuništenih rezervoara unutar čestica biljnog materijala ka spoljašnjoj površini, praćena je destilacijom ("spora hidrodestilacija"). Usled spore difuzije, brzina hidrodestilacije opada tokom ovog stupnja procesa.



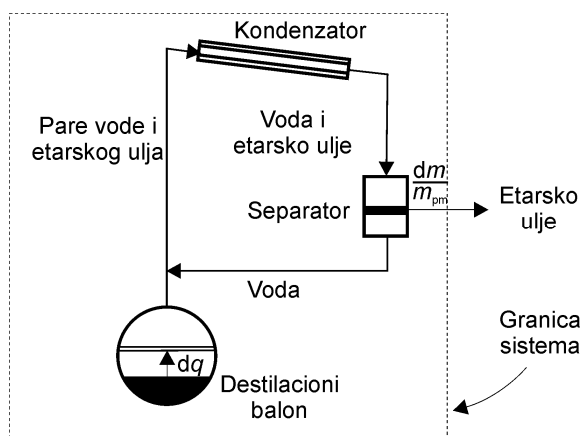
Sl. 3.1 Promena prinosa etarskog ulja, računatog kao količina ulja po jedinici mase ulja prisutnog u plodu kleke, u toku hidrodestilacije kleke (biljni materijal:voda 1:3; eksperimentalni podaci – •; puna linija – jednačina dvoparametarskog modela)



Sl. 3.2 Promena prinosa etarskog ulja, računatog kao količina ulja po 100 g ploda kleke, u toku hidrodestilacije kleke pri različitim brzinama hidrodestilacije i odnosima biljni materijal:voda (biljni materijal:voda 1:3 w/w i brzina hidrodestilacije 0,13 cm<sup>3</sup>/min: o; 3,6 cm<sup>3</sup>/min: Δ; 10,0 cm<sup>3</sup>/min: □; i 11,7 cm<sup>3</sup>/min: ◇; biljni materijal:voda 1:10 w/w i brzina hidrodestilacije 10,0 cm<sup>3</sup>/min: ■; Milojević sar, 2008)

### 3.2.2 Modelovanje kinetike hidrodestilacije etarskog ulja: dvoparametarski model

Šema aparature po Clevenger-u za hidrodestilaciju, koja se sastoji od balona, kondenzatora i separatora etarskog ulja, prikazana je na slici 3.3. Delovi biljke potopljeni su u ključalu vodu u balonu. Tokom hidrodestilacije, parna faza, koja se sastoji od vodene pare i isparljivih komponenti etarskog ulja, podiže se iz balona do kondenzatora, gde se formiraju dve nemešljive tečne faze: aromatična voda (koja sadrži rastvorne komponente etarskog ulja) i etarsko ulje. U separatoru, lakše etarsko ulje razdvaja se od aromatične vode, koja se vraća sa dna separatora u balon. Etarsko ulje se povremeno uklanja iz separatora u posudu za merenje. Zapremina sakupljenog ulja meri se tokom procesa hidrodestilacije. Vreme se meri od trenutka kada prva kap etarskog ulja iz kondenzatora stigne do separatora.



Sl. 3.3 Maseni bilans za aparaturu za hidrodestilaciju

Za modelovanje procesa hidrodestilacije uzimaju se maseni bilansi etarskog ulja za čestice biljnog materijala u ključaloj suspenziji i aparaturi za hidrodestilaciju.

Prenos mase etarskog ulja kroz čestice biljnog materijala tokom procesa hidrodestilacije odvija se u uslovima nestacionarne difuzije. Šaržna hidrodestilacija bez hemijske reakcije može se opisati drugim Fick-ovim zakonom jednodimenzionalne nestacionarne difuzije:

$$\frac{\partial q_p}{\partial t} = D_{eff} \frac{\partial^2 q_p}{\partial x^2} \quad (3.1)$$

gde je:  $q_p$  - srednja koncentracija etarskog ulja u čestici biljnog materijala u vremenu  $t$ ,  $x$  - rastojanje u pravcu difuzije, a  $D_{eff}$  - efektivni koeficijent difuzije. Da bi jednačina (3.1) bila rešena, neophodno je usvojiti sledeće pretpostavke na nivou čestica biljnog materijala:

- čestice biljnog materijala su izotropne, jednake veličine, oblika i početnog sadržaja etarskog ulja i ne menjaju oblik i veličinu tokom hidrodestilacije;
- etarsko ulje se posmatra kao pseudo-komponenta;
- deo etarskog ulja nalazi se na površini razorenih bobica kleke, a ostatak je uniformno raspoređen unutar čestica biljnog materijala;
- efektivni koeficijent difuzije je konstantan;
- koncentracija etarskog ulja na površini čestice, u bilo kom trenutku, jednaka je nuli usled trenutnog "ispiranja" sa površine; i
- ne postoji otpor prenosu mase sa spoljašnje površine čestice biljnog materijala.

Jednačina (3.1) može se rešiti integracijom za odgovarajuće početne i granične uslove (Sherwood i sar, 1975; Treybal, 1985). Za jednostavne geometrijske oblike, kao što su cilindar, sfera i sl., rešenje je (Ponomarev, 1976):

$$\frac{q_0 - q}{q_0} = A \cdot e^{-kt} \quad (3.2)$$

gde je  $q$  - prinos etarskog ulja u vremenu  $t$ ,  $q_0$  - početni sadržaj etarskog ulja u bobicama,  $A$  - konstanta i  $k$  - kinetička konstanta koja uključuje i efektivni koeficijent difuzije.

Dalji razvoj matematičkog modela koji opisuje kinetiku izdvajanja etarskog ulja iz usitnjenih bobica kleke hidrodestilacijom zasniva se na mehanizmu sličnom ekstrakciji uz pomoć organskog rastvarača (Veljković i Milenović, 2002). Prema ovom mehanizmu, hidrodestilacija ulja kleke sastoji se od dva sukcesivna stupnja: a) "ispiranja" etarskog ulja sa spoljašnje površine čestica biljnog materijala (tzv. „brza“ hidrodestilacija) u početnom, kratkom periodu hidrodestilacije (teorijski u  $t=0$ ) i b) difuzije etarskog ulja iz unutrašnjosti čestice biljnog materijala ka njenoj površini, posle čega sledi „spora“ hidrodestilacija. Prvi proces karakteriše brzo povećanje prinosa ulja na samom početku procesa: za  $t = 0$  :  $q = q_w$  ili

$$\frac{q}{q_0} = \frac{q_w}{q_0} = b \quad (3.3)$$

gde je  $q_w$  - prinos etarskog ulja u  $t = 0$  i  $b$  - relativni prinos etarskog ulja u  $t = 0$ .

Drugi stupanj karakteriše spori, eksponencijalni porast prinosa ulja u toku procesa hidrodestilacije. Osnovna kinetička jednačina za destilaciju etarskog ulja dobijena je kombinovanjem jednačina (3.2) i (3.3):

$$\frac{q_0 - q}{q_0} = (1 - b) \cdot e^{-kt} \quad (3.4)$$

Ova jednačina je specijalni slučaj jednačine (1.42). Naime, ako je jedna vremenska konstanta jednačine (1.42) mnogo manja od druge, onda se član koji je sadrži može zanemariti, tako da se ona uprošćava u jednačinu (3.4), pri čemu parameter  $f$  odgovara parametru  $b$ .

Sledeće pretpostavke usvojene su radi postavljanja masenog bilansa za aparaturu za hidrodestilaciju (sl. 3.3):

- pritisak i temperatura u aparatu su konstantni
- kondenzacija pare dešava se samo u kondenzatoru
- aromatična voda je zasićena u vodi rastvorljivim komponentama etarskog ulja
- masa vodene pare u balonu, cevi i kondenzatoru i masa vode u kondenzatoru, cevi i separatoru su mnogo manje od mase vode u balonu
- suspenzija u balonu je idealno izmešana i
- proticanje parne faze kroz balon, cev i kondenzator, kao i proticanje vodenog kondenzata kroz kondenzator, separator i cev je idealno klipno.

Masa etarskog ulja u parnoj fazi koja isparava sa slobodne površine suspenzije u intervalu između  $t$  i  $t+dt$ , računata po jedinici mase biljnog materijala u balonu, jednaka je masi etarskog ulja ekstrahovanog iz čestica biljnog materijala u balonu za isti vremenski period. Na osnovu pretpostavke o klipnom proticanju, etarsko ulje u parnoj fazi, koje isparava sa slobodne površine suspenzije, pojaviće se u separatoru sa vremenskim

zakašnjenjem  $t_d$ , koje zavisi od brzine hidrodestilacije. Za vremenski interval između  $t+t_d$  i  $t+dt+t_d$ , masa ulja kleke sakupljenog u separatoru, računata po jedinici mase biljnog materijala u balonu, povećava se za  $dm/m_{pm}$ . Jasno je da važi sledeća jednačina masenog bilansa

$$\frac{dm}{m_{pm}} = \frac{\rho \cdot HR \cdot y_m}{m_{pm}} dt = dq \quad (3.5)$$

Integracijom jednačine (3.5) dobija se sledeća jednačina:

$$\frac{m}{m_{pm}} = q \quad (3.6)$$

koja pokazuje da postoji direktna zavisnost između mase ulja kleke sakupljene u separatoru, podeljene sa masom biljnog materijala, i prinosa ulja iz bobica u balonu sa vremenskim kašnjenjem. Kao posledica, masa ulja preostalog u bobicama u suspenziji izračunava se iz jednačine (3.4).

Model, definisan jednačinom (3.4), je dvoparametarski, sa parametrom  $b$  koji karakteriše stupanj brze hidrodestilacije (tzv. koeficijent brze hidrodestilacije), i parametrom  $k$  koji karakteriše spori stupanj hidrodestilacije (tzv. koeficijent spore hidrodestilacije). Linearizovani oblik jednačine može se koristiti za izračunavanje parametara:

$$\ln\left(\frac{q_0 - q}{q_0}\right) = \ln(1 - b) - kt \quad (3.7)$$

Radi provere predloženog matematičkog modela, zavisnost  $\ln(1 - q/q_0)$  od vremena prikazana je na sl. 3.4 i 3.5. Linearizovana forma svih krivih, koje odgovaraju različitim radnim uslovima, potvrđuje predloženi kinetički model. Jednačina (3.7) fituje eksperimentalne podatke vrlo dobro (koeficijent linearne korelacije bio je veći od 0.97). Obe slike pokazuje da kinetički model koji uključuje ispiranje i unutrašnju difuziju etarskog ulja dobro opisuje kinetiku hidrodestilacije etarskog ulja ploda kleke samo u drugoj fazi operacije. Ovo je i razumljivo zbog toga što se ovaj model zasniva na pretpostavkama da difuzija etarskog ulja kroz čvrste biljne čestice limitira hidrodestilaciju etarskog ulja, a da se ispiranje etarskog ulja sa površine biljnih čestica odigra trenutno.

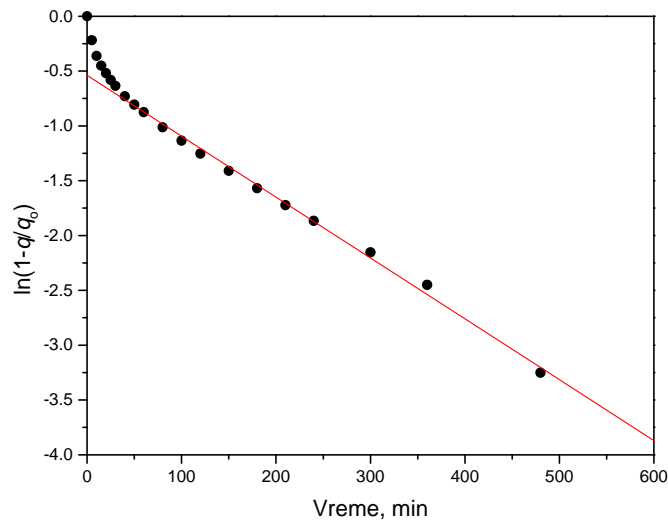
Parametri kinetičkog modela,  $b$  i  $k$ , izračunati su iz eksperimentalnih podataka metodom linearne regresije korišćenjem jednačine (3.7); dobijene vrednosti prikazane su u tabeli 3.3. Uopšteno, oba kinetička parametra povećavaju se sa povećanjem brzine hidrodestilacije. Za odnos biljni materijal:voda od 1:3 w/w, zavisnost kinetičkih parametara od brzine hidrodestilacije je eksponencijalna:

$$k = 0,0155 \cdot HR^{0,523} \quad (3.8)$$

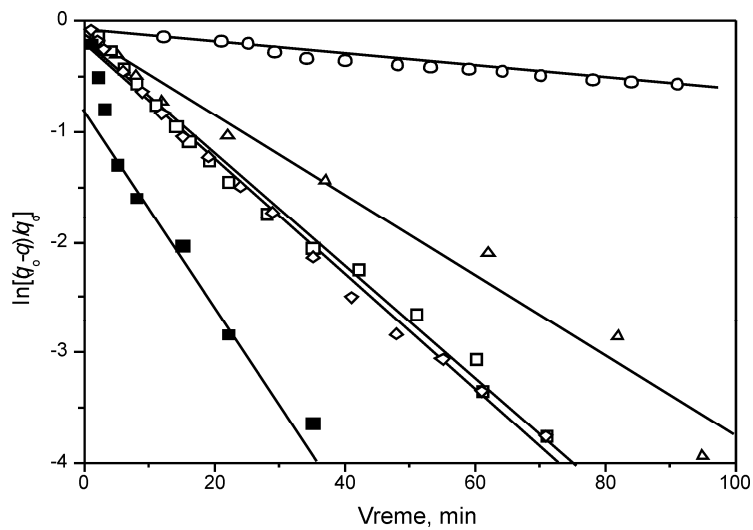
$$b = 0,1239 \cdot HR^{0,167} \quad (3.9)$$

gde je  $HR$  - brzina hidrodestilacije (ml/min); koeficijenti linearne korelacije bili su 0,995 i 0,946, respektivno. Dakle, brzina hidrodestilacije utiče na koeficijent spore destilacije mnogo više nego na koeficijent brze destilacije. Ovi rezultati ukazuju na to da povećan unos energije u sistem efektivnije doprinosi difuziji ulja u odnosu na stupanj brze destilacije. Oba kinetička parametra povećavaju se i sa povećanjem odnosa plodovi:voda od 1:3 do 1:10

w/w pri brzini hidrodestilacije od  $10 \text{ cm}^3/\text{min}$ . Čini se da je efekat odnosa plodovi: voda na koeficijent spore destilacije nešto veći nego na koeficijent brze destilacije.



Sl. 3.4 Zavisnost  $\ln(1-q/q_0)$  od vremena hidrodestilacije etarskog ulja ploda kleke (uslovi i simboli su isti kao na slici 3.1)



Sl. 3.5 Zavisnost  $\ln(1-q/q_0)$  od vremena hidrodestilacije etarskog ulja ploda kleke pri različitim brzinama hidrodestilacije i odnosima biljni materijal: voda (uslovi i simboli su isti kao na slici 3.2)

Tabela 3.3 Parametri kinetičkog dvoparametarskog modela hidrodestilacije etarskih ulja

Literatura	Biljna vrsta		$k \times 10^3$ ( $\text{min}^{-1}$ )	$b$ (1)	Greška (%)
Ovaj rad	Kleka, sušen plod				
	Hidrodestilacija		5,55	0,417	2,2
	Hidrodestilacija+ rektifikacija		24,67	0,636	6,0
Milojević i sar. (2008)	Kleka, sušen plod				
	1:3; 0.13 ml/min		5,1	0,096	9,1
	1:3; 3.6 ml/min		36,1	0,134	9,0
	1:3; 10.0 ml/min		50,3	0,199	6,5
	1:3; 11.7 ml/min		51,7	0,212	5,1
	1:10; 10.0 ml/min		89,3	0,549	14,7
Sovova i Aleksovski (2006)	Timijan, sušena herba				
	0,1 mm	1:10	8,8	0,283	9.5
		1:20	9,4	0,222	10.5
		1:30	-	-	-
		1:40	9,3	0,055	8.1
		1:50	9,6	0,041	13.7
	0,25 mm	10	9,1	0,094	7.5
		20	9,6	0,081	11.9
		30	9,2	0,049	7.4
		40	-	-	-
		50	9,9	0,030	21.6
	0,315 mm	10	12,3	0,024	6.4
		20	16,4	0,085	2.4
		30	11,3	0,009	7.6
		40	8,6	0,059	9.3
		50	7,8	0,016	15.4
	0,4 mm	10	15,7	0,316	6.4
		20	20,3	0,147	4.9
		30	15,2	0,049	7.9
		40	10,8	0,200	13.3
		50	11,2	0,096	14.7
	0,5 mm	10	10,1	0,296	7.0
		20	13,1	0,224	6.9
		30	12,7	0,246	7.7
		40	11,0	0,276	9.6
		50	9,3	0,186	11.6
	0,63 mm	10	12,0	0,317	8.6
		20	14,6	0,349	8.8
		30	12,3	0,155	7.9
		40	11,4	0,196	9.8
		50	16,3	0,027	13.0
	0,8 mm	10	10,9	0,160	3.9
		20	11,4	0,24	3.0
30		12,7	0,112	6.6	
40		8,9	0,273	6.7	
50		11,9	0,121	10.6	
1,0 mm	10	11,1	0,267	9.3	
	20	10,1	0,154	7.5	
	30	8,7	0,090	6.7	
	40	8,5	0,117	15.3	
	50	9,3	0,186	11.6	
Atti-Santos et al. (2005)	Limeta, suva kora		8,43	0,040	5,4
Benyouseff et al. (2005)	Nana, sveže lišće		18,7	0,242	12,5
Benyouseff et al. (2002)	Koriander, seme		5,2	0	5,4

Nastavak tabele 3.3

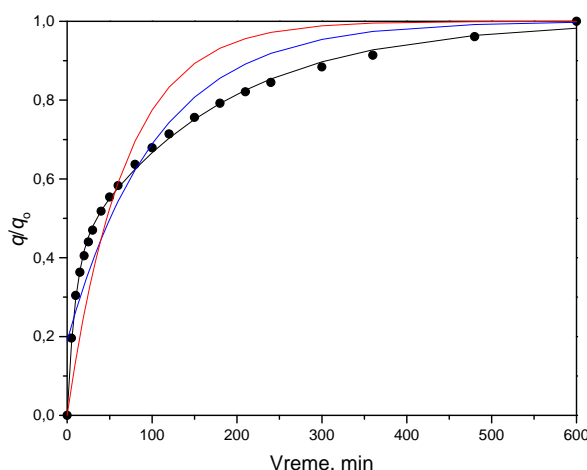
Literatura	Biljna vrsta	$k \times 10^3$ (min <sup>-1</sup> )	b (1)	Greška (%)
Hanci et al. (2003)	Timijan, sušeno lišće			
	HR=0,64 L/h,			
	2,05mm	51,6	0,173	2,6
	1,00 mm	44,3	0,172	3,7
	0,50	29,7	0,109	5,5
	HR=1,03 L/h,			
	2,05mm	50,9	0,139	17,9
	1,00 mm	47,9	0	6,2
	0,50	39,9	0	2,1
Morin et al. (1984)	Lavanda, cveče	46,1	0,406	1,1
Sowbhagya et al. (2007)	Celer, seme			
	Prašak	44,8	0	1,7
	Ljuspice	35,2	0,315	3,5
Sowbhagya et al. (2008)	Kumin, seme			
	Prašak	57,3	0,327	1,0
	Ljuspice	54,6	0,054	3,8
Romdhane and Tizaoui (2005)	Anis, seme			
	P=1,4 kPa; 2 kg	18,7	0	4,3
	P=2,0 kPa; 2 kg	25,8	0	5,8
	P=2,0 kPa; 5 kg	20,7	0	8,7
Cassel and Vargas (2006)	<i>Cymbopogon</i> , lišće	26,0	0,191	5,0
Koul et al. (2004)	Limun trava			
	100 kg, gusto pakovano, 12-15 l/h	12,2	0	9,4
	86 kg, retko pakovano, 12-15 l/h	10,8	0	17,5
	70 kg, retko pakovano, 15 l/h	14,5	0	21,1
	70 kg, retko pakovano, 12 l/h	15,0	0	5,1
	1000 kg, retko pakovano, 160 l/h	18,8	0	11,8
	1000 kg, retko pakovano, 125 l/h	18,5	0	4,0
	1000 kg, retko pakovano, 140 l/h	18,8	0	9,8
	Boutekedjiret et al. (2005)	Ruzmarin, nadzemni delovi		
Hidrodestilacija		67,5	0,010	0,30
Parna destilacija		110,8	0,480	2,6
Mateus et al. (2006)	Ruzmarin, lišće i grančice			
	Suvo, postrojenje A	-	0	-
	Sveže, postrojenje B	104,8	0,225	7,9
Silou et al. (2003)	Limun trava			
	1000 W	90,1	0	29,7
	1500 W	69,0	0	24,8
	1000 W	73,9	0	9,3
Babu and Koul (2007)	Divlji neven, nadzemni deo (uglavnom cvetovi)			
	Vakuum (225 mmHg)	23,3	0	6,5
	Atmosferski pritisak	18,5	0,032	3,2

### 3.2.3 Modelovanje kinetike hidrodestilacije etarskog ulja: ostali model

Prave linije koje prikazuju zavisnost  $\ln(1-q/q_0)$  od vremena ne prolaze kroz koordinatni početak (sl. 3.4 i 3.5), što ukazuje da model nestacionarne difuzije i model prvog reda, jednačine (1.34) i (1.39), nisu primenljivi za modelovanje kinetike hidrodestilacije etarskog ulja ploda kleke. Vrednosti parametra ove dve kinetičke jednačine su  $0,0096$  i  $0,0149 \text{ min}^{-1}$ , respektivno. Ovo se može videti na sl. 3.6, gde je prikazana zavisnost koja pokazuje da model odstupa od eksperimentalnih podataka u obe faze hidrodestilacije.

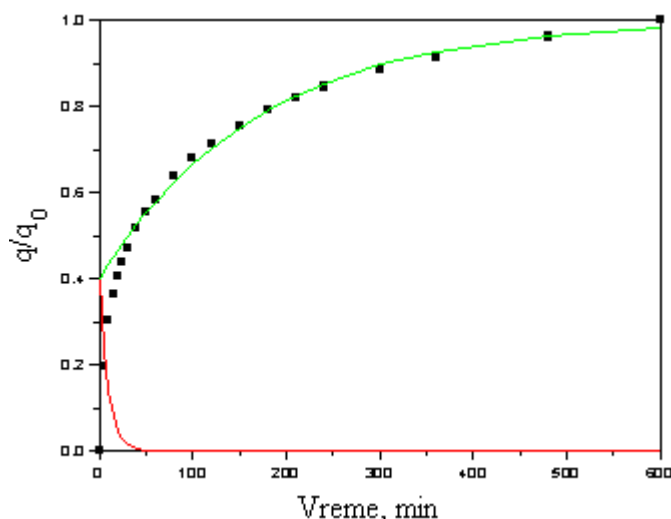
Troparametarski model Sovove i Aleksovskog (2006), jednačina (1.42), najbolje opisuje kinetiku hidrodestilacije etarskog ulja ploda kleke, kao što se može videti na slici 3.6. Vrednosti parametara ovog modela su:  $f = 0,400$ ,  $T_1 = 9,54 \text{ min}$  i  $T_2 = 170,14 \text{ min}$ . Saglasno ovom modelu, oko 40 % etarskog ulja se izdvaja „brzom“ hidrodestilacijom sa površine biljnih čestica, tj. iz razorenih sekrecionih organa, dok se oko 60% etarskog ulja ekstrahuje difuzijom u kasnijoj, „sporoj“ fazi hidrodestilacije. Odnos vremenskih konstanti „spore“ i „brze“ hidrodestilacije ( $T_2/T_1$ ) ukazuje da je prvi proces oko 18 puta sporiji od drugog.

Razlika između srednjih vrednosti odstupanja eksperimentalnih od izračunatih vrednosti prinosa etarskog ulja ploda kleke za dvoparametarski model koji uključuje ispiranje i unutrašnju difuziju etarskog ulja (Milojevića i sar, 2008) i troparametarski fenomenološki model (Sovova i Aleksovski, 2006) je relativno mala ( $\pm 2,2$  i  $1,7$  %, respektivno). Prvi model je jednostavniji i, iako je primenljiv samo u „sporoj“ fazi hidrodestilacije, može se primeniti za inženjerske proračune procesa dobijanja etarskog ulja iz ploda kleke. Na sl. 3.7 prikazani su doprinosi „brze“ i „spore“ hidrodestilacije u različitim fazama izdvajanja etarskog ulja. Lako je uočiti da se značaj „brze“ hidrodestilacije brzo gubi u početnoj fazi ovog procesa, kao i da značaj „spore“ hidrodestilacije raste sa napredovanjem procesa, čime se opravdava primena jednostavnijeg, dvoparametarskog modela.



Sl. 3.6 Poređenje modela prvog reda (plava linija), modela nestacionarne difuzije (crvena linija) i modela Sovove i Aleksovskog (crna linija) sa eksperimentom (●) (biljni materijal/voda 1:3)



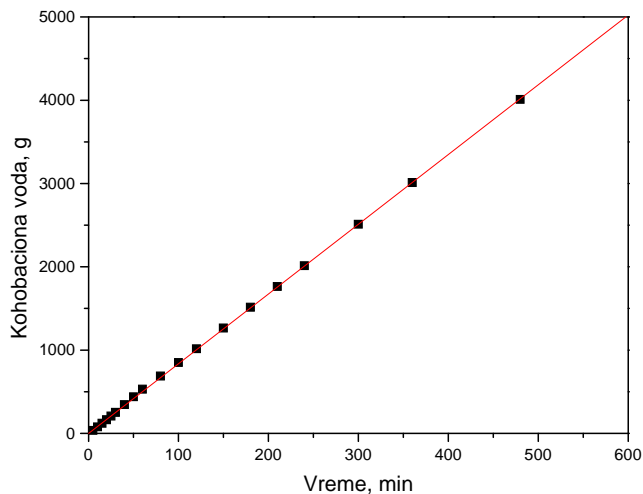


Sl. 3.7 Doprinosi „brze“ i „spore“ hidrodestilacije u različitim fazama procesa ( $0,4 \cdot \exp(-t/9,54)$  - crvena linija;  $1 - 0,6 \cdot \exp(-t/170,14)$  - zelena linija; eksperimentalni podaci - ■ )

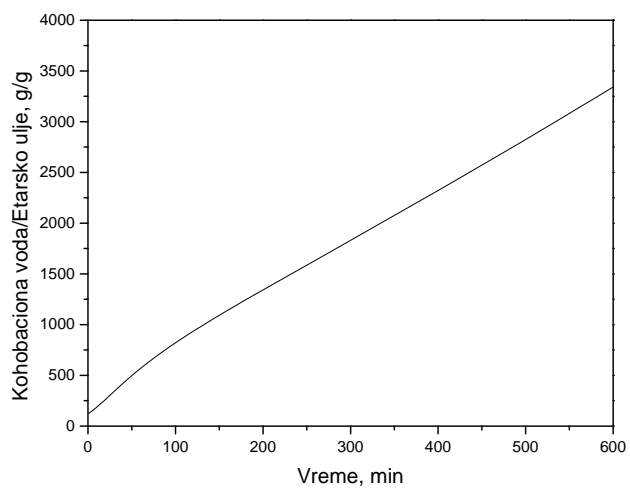
Značaj dvoparametarskog kinetičkog modela zasnovanog na nestacionarnoj difuziji etarskog ulja kroz biljne čestice proveren je na osnovu literaturnih podataka o kinetici hidrodestilacije etarskog ulja ploda kleke i nekih drugih biljnih vrsta (tabela 3.3). U slučaju hidrodestilacije etarskog ulja ploda kleke izvršene pri različitim hidromodulima i brzinama hidrodestilacije (Milojevića i sar, 2008) najmanja srednja vrednost odstupanja eksperimentalnih od izračunatih vrednosti prinosa etarskog ulja se postiže sa dvoparametarskim modelom koji uključuje ispiranje i unutrašnju difuziju etarskog ulja ( $\pm 8,8\%$ ). Sl. 3.1 ilustruje dobro slaganje ovog kinetičkog modela sa eksperimentalnim podacima u „sporoj“ fazi hidrodestilacije, nezavisno od operativnih uslova. Rezultati modelovanja podataka za hidrodestilaciju etarskog ulja iz različitih delova različitih biljaka, izvedenih pri različitim operativnim uslovima (brzina hidrodestilacije, hidromodul) bilo na laboratorijskom ili industrijskom nivou, koji su prikazani u tabeli 3.3, ukazuju na prihvatljivost dvoparametarskog modela koji uključuje ispiranje i unutrašnju difuziju etarskog ulja. Tako, na primer, za hidrodestilaciju etarskog ulja iz sušene herbe timijana za širok opseg veličine biljnih čestica (0,1 do 1,0 mm) i hidromodula (1:10 do 1:50) (Sovova i Aleksovski, 2006) srednja vrednost odstupanja eksperimentalnih od izračunatih vrednosti prinosa etarskog ulja iznosi  $\pm 9,2$ .

### 3.3. Dinamika hidrodestilacije: veza kohobaciona voda, etarsko ulje i potrošnja energije

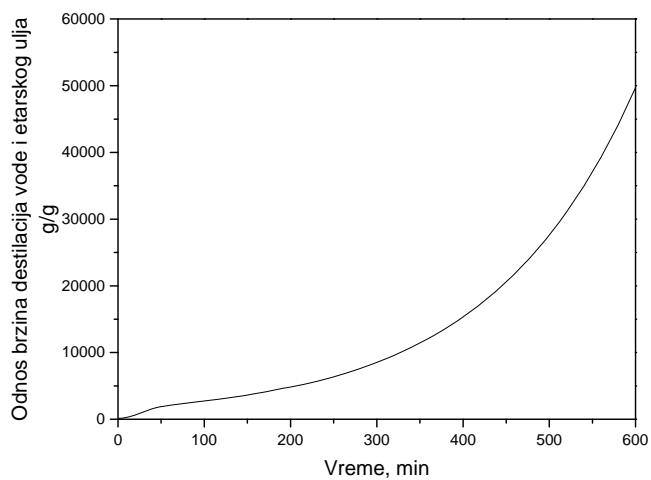
Na sl. 3.8 prikazana je promena mase kohobacione vode u toku hidrodestilacije. Linearna zavisnost mase kohobacione vode od vremena ukazuje da je zagrevanje suspenzije u balonu aparature po Cleavenger-u bilo ravnomerno i da je brzina destilacije konstantna (8,37 g/min,  $R=1,000$ ) tokom čitavog procesa hidrodestilacije. Potrošnja vodene pare po jedinici mase destilovanog etarskog ulja od početka hidrodestilacije do trenutka  $t$  prikazana je na sl. 3.9a, a odnos brzine generisanja kohobacione vode i brzine destilacije etarskog ulja na sl. 3.9b.



Sl. 3.8 Zavisnost mase kohobacione vode od vremena



a)



b)

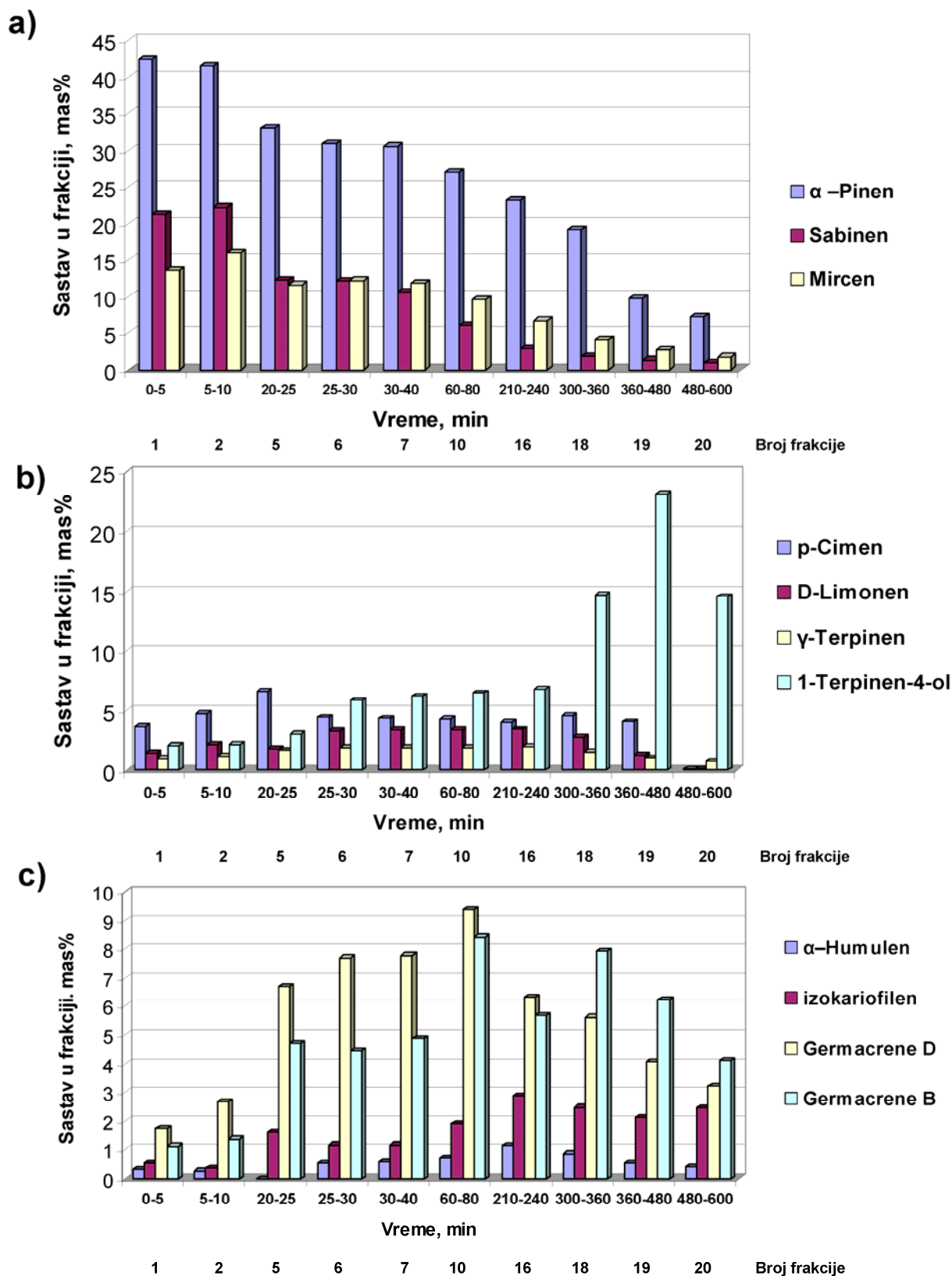
Sl. 3.9 Potrošnja vodene pare po jedinici mase destilovanog etarskog ulja (a) i odnos brzine generisanja kohobacione vode i brzine destilacije etarskog ulja u toku hidrodestilacije (b)

Potrošnja vode po jedinici mase destilovanog etarskog ulja i odnos brzine generisanja kohobacione vode i brzine destilacije etarskog ulja izračunati su na osnovu jednačina koje opisuju promene masa kohobacione vode i etarskog ulja sa vremenom. Potrošnja vode po jedinici mase destilovanog etarskog ulja raste tokom čitave hidrodestilacije (sl. 3.9a), s tim što je brzina potrošnje vode po jedinici mase destilovanog etarskog ulja veća u početnom ( $7,7 \text{ g g}^{-1} \text{ min}^{-1}$ ) nego u kasnijem ( $5,0 \text{ g g}^{-1} \text{ min}^{-1}$ ) periodu hidrodestilacije. Ovaj zaključak potvrđuje sl. 3.9b, koja ilustruje nagli porast brzine potrošnje vodene pare po jedinici brzine destilacije etarskog ulja u periodu „spore hidrodestilacije“. Zavisnost potrošnje vode po jedinici mase destilovanog etarskog ulja sa vremenom može se iskoristiti za određivanje optimalnog vremena trajanja procesa, poređenjem operativnih troškova i vrednosti dobijenog etarskog ulja ili njegovih frakcija.

### 3.4. Frakcionisanje etarskog ulja ploda kleke

U eksperimentu u kome je ispitivana kinetika hidrodestilacije izdvojene su frakcije etarskog ulja i određen njihov sastav, koji je dat u PRILOGU 3 u tabeli P3.2. Da bi se sagledala raspodela komponenata po frakcijama posmatrane su grupe komponenata po isparljivosti: 1)  $\alpha$ -pinen, sabinen i mircen kao najisparljivije, 2) p-cimen, limonen,  $\gamma$ -terpinen i 1-terpinen-4-ol, kao manje isparljive i 3) izokariofilen,  $\alpha$ -humulene, germakren D i germakren B, kao teško isparljive. Na osnovu koncentracija komponenata (tabela P3.2), urađeni su koncentracioni profili navedene tri grupe komponenata po frakcijama sa vremenom, koji su prikazani na sl. 3.10. Jasno se vidi da su koncentracije najisparljivijih komponenata ( $\alpha$ -pinen, sabinen i mircen) najveće u prvoj frakciji, koja se izdvoji u prvih 5 minuta, kao i da njihove koncentracije opadaju do kraja hidrodestilacije. Komponente druge grupe (p-cimen, D-limonen,  $\gamma$ -terpinen i 1-terpinen-4-ol) imaju najmanju koncentraciju u frakciji 1, koja je izdvojena u prvih 5 min. Koncentracije p-cimena, limonena i  $\gamma$ -terpinena rastu do frakcije 6, približno su konstantne do frakcije 18, a zatim opadaju do zanemarljive vrednosti u frakciji 20. Koncentracija 1-terpinen-4-ola postepeno raste sa velikim skokom u 18. i 19. frakciji, i padom u frakciji 20 na značajnih 14,58 mas. %. Teško isparljive komponente (izokariofilen,  $\alpha$ -humulen, germakren D i germakren B) slabo su zastupljene u frakcijama 1 i 2, koje se izdvajaju u prvih 10 minuta. Njihove koncentracije rastu u frakcijama 5, 6 i 7, izdvojenim od 20. do 40. minuta, i najveće su u frakcijama 10, 16 i 18, ali su značajne u poslednjih 240 minuta hidrodestilacije. Ovakva raspodela komponenata je očekivana i ukazuje na porast sadržaja teško isparljivih komponenata u etarskom ulju sa produžetkom hidrodestilacije.

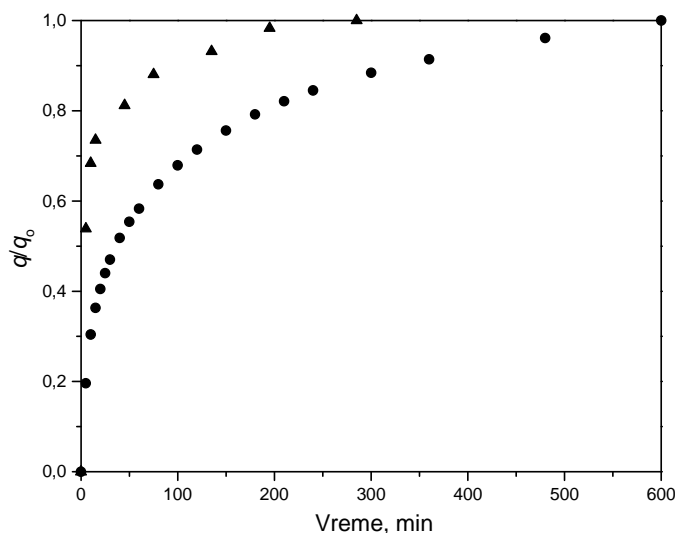
Prikazana raspodela komponenata ukazuje na mogućnost poboljšanja separacije komponenata ili grupa komponenata bliskih isparljivosti, upotrebom rektifikacione kolone u toku hidrodestilacije etarskog ulja. Ova analiza je dovela do izvođenja eksperimenta istovremene hidrodestilacije i rektifikacije etarskog ulja.



Slika 3.10 Raspodela komponenata po isparljivosti pri frakcionoj hidrodestilaciji

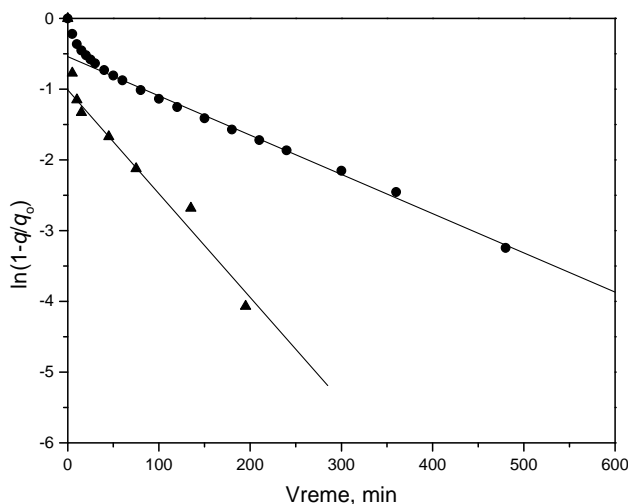
### 3.5. Istovremena hidrodestilacija i rektifikacija etarskog ulja: kvalitativni i kvantitativni sastav

Pri istovremenoj hidrodestilaciji i rektifikaciji ostvaruje se maksimalni prinos etarskog ulja 1,17 % za oko 4,5 sati, što je niže za oko 23 % od maksimalnog prinosa postignutog 10-časovnom hidrodestilacijom (1,53 %). Niži prinos etarskog ulja u procesu istovremene hidrodestilacije i rektifikacije je verovatno rezultat zadržavanja dela etarskog ulja u rektifikacionoj koloni. Međutim, sl. 3.11, gde je prikazana zavisnost  $q/q_0$  od vremena, jasno pokazuje da je promena prinosa etarskog ulja u početnoj „brzoj“ fazi brža kod istovremene hidrodestilacije i rektifikacije nego kod hidrodestilacije etarskog ulja. Praktična merenja pokazuju da je u toku prvih pet minuta (prva frakcija, tabela P4.2 u Prilogu) brzina izdvajanja etarskog ulja dvostruko veća pri istovremenoj hidrodestilaciji i rektifikaciji nego pri običnoj hidrodestilaciji, da se posle određenog vremena (~ 110 minuta) brzine izjednačavaju i da u završnom delu procesa brzina izdvajanja etarskog ulja pri običnoj hidrodestilaciji postaje veća. Ovakva promena brzine izdvajanja etarskog ulja u procesu istovremene hidrodestilacije i rektifikacije rezultat je akumulacije etarskog ulja u rektifikacionoj koloni i koncentrisanja lakše isparljivih komponenata u gornjem delu kolone.



Sl. 3.11 Prinos etarskog ulja sa vremenom za običnu hidrodestilaciju (●) i istovremenu hidrodestilaciju i rektifikaciju etarskog ulja ploda kleke (▲)

Na slici 3.12, gde je prikazana zavisnost  $\ln(1 - q/q_0)$  od vremena, izvršeno je poređenje kinetike obične hidrodestilacije sa kinetikom istovremene hidrodestilacije i rektifikacije etarskog ulja ploda kleke u skladu sa dvoparametarskim modelom koji uključuje ispiranje i unutrašnju difuziju etarskog ulja. Brojne vrednosti kinetičkih parametara, koje su date u tabeli 3.3, pokazuju da se oko 42 % i 64 % etarskog ulja „ispere“ kod obične hidrodestilacije i istovremene hidrodestilacije i rektifikacije, respektivno, kao i da je konstanta brzine difuzije drugog procesa 4,4 puta veća.

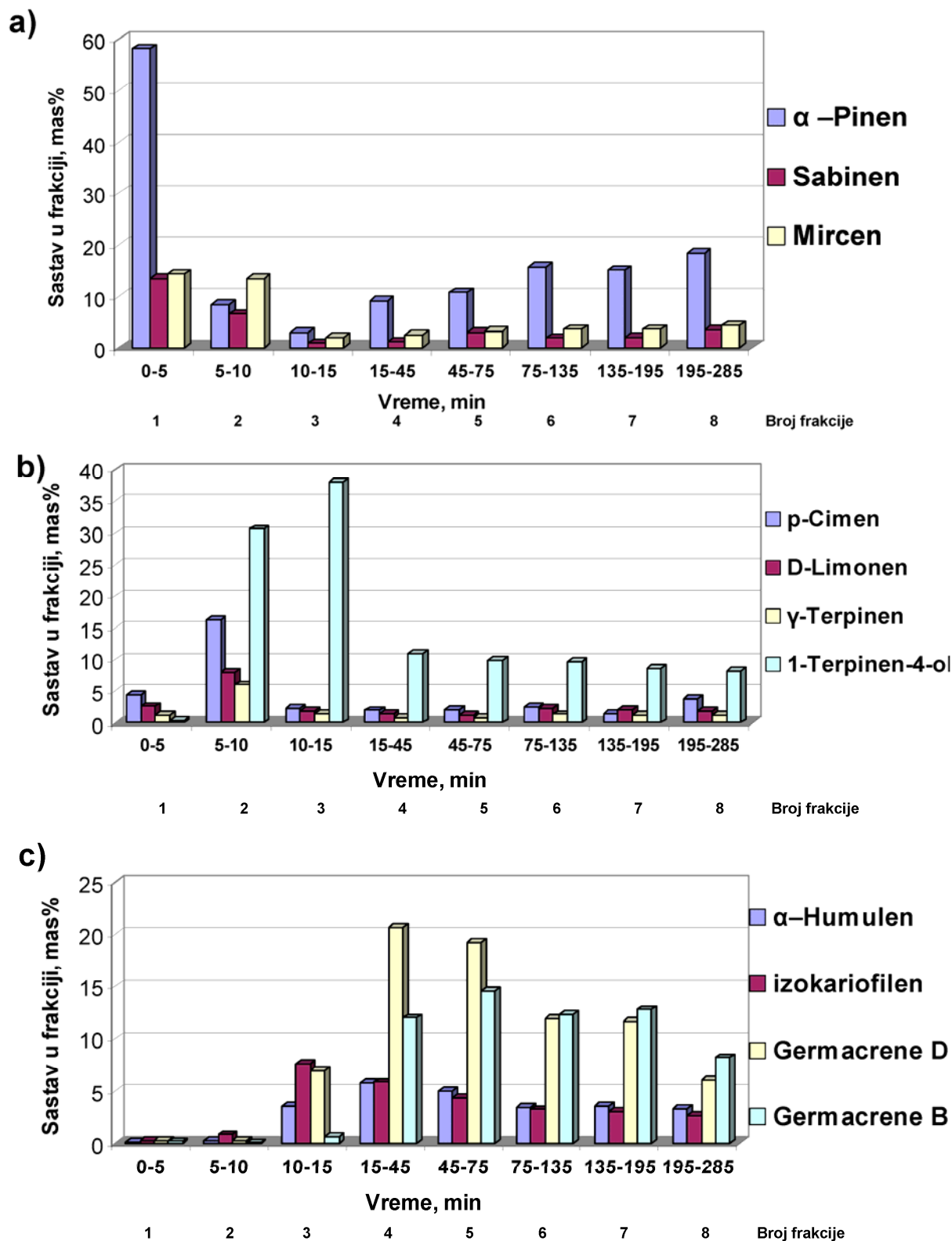


Sl. 3.12 Zavisnost  $\ln(1-q/q_0)$  od vremena za običnu hidrodestilaciju (●) i istovremenu hidrodestilaciju i rektifikaciju etarskog ulja ploda kleke (▲)

Uticaj rektifikacije na frakcionisanje komponenata u toku istovremene hidrodestilacije i rektifikacije etarskog ulja ploda kleke može se sagledati iz bilansa mase komponenata (tabela 3.4), kao i poređenjem koncentracionih profila odgovarajućih komponenata za običnu hidrodestilaciju i istovremenu hidrodestilaciju i rektifikaciju etarskog ulja ploda kleke (sl. 3.10 i 3.13). Prema bilansu mase komponenata, datog u tabeli 3.4, u prve dve frakcije izdvoji se: 90,2 %  $\alpha$ -pinena, 93,2 % sabinena, 91,0 % mircena, 87,3 % p-cimena, 82,6 % limonena i 81,5 %  $\gamma$ -terpinena, dok se u drugoj i trećoj frakciji izdvoji 69 % 1-terpinen-4-ola. Takođe, najveći deo teško isparljivih komponenata se izdvoji u srednjim frakcijama: 65 % izokariofilena u frakcijama 3, 4 i 5, 52,3 %  $\alpha$ -humena u frakcijama 4 i 5, a 74,7 % germakrena D i 77,8 % germakrena B u frakcijama 4, 5 i 6.

Tabela 3.4 Maseni bilans komponenata po frakcijama pri istovremenoj hidrodestilaciji i rektifikaciji

Komponenta	$\Sigma m_i$	Frakcija (g)							
		1	2	3	4	5	6	7	8
$\alpha$ -Pinen	361,06	313,85	11,87	1,53	7,24	7,30	8,03	6,82	4,24
Sabinen	88,15	72,85	9,30	0,46	0,89	2,00	0,95	0,90	0,80
Mircen	106,80	77,98	19,20	1,02	1,95	2,18	1,82	1,62	1,00
p-Cimen	53,54	23,60	23,15	1,10	1,53	1,43	1,23	0,66	0,84
Limonen	30,56	13,93	11,32	0,89	1,07	0,86	1,16	0,91	0,42
$\gamma$ -Terpinen	17,70	5,99	8,43	0,69	0,58	0,55	0,66	0,51	0,27
1-Terpinen-4-ol	91,10	2,11	43,47	19,33	8,80	6,73	4,94	3,88	1,88
Izokariofilen	17,60	1,35	1,22	3,89	4,66	2,90	1,65	1,37	0,60
$\alpha$ -Humulen	15,00	0,86	0,34	1,83	4,61	3,24	1,76	1,61	0,77
Germakren D	47,70	1,46	0,44	3,52	16,50	13,06	6,08	5,24	1,39
Germakren B	33,10	1,08	0,13	0,36	9,59	9,87	6,28	3,83	1,99
Ostalo	137,70	10,35	11,73	14,36	22,88	17,69	14,60	13,46	6,57
Ukupno	1000,01	525,41	140,60	48,98	80,30	67,81	49,16	40,81	20,77



Sl. 3.13 Raspodela komponenata po isparljivosti pri istovremenoj hidrodestilaciji i rektifikaciji

Koncentracioni profili najisparljivijih komponenata ( $\alpha$ -pinen, sabinen i mircen), manje isparljivih (p-cimen, limonen,  $\gamma$ -terpinen i 1-terpinen-4-ol) i slabo isparljivih (izokariofilen,  $\alpha$ -humulen, germakren D i germakren B) prikazani su na sl. 3.13. Ovi profili su urađeni na osnovu podataka o sastavu frakcija koji su dati u tabeli P 4.3 u Prilogu. Koncentracija  $\alpha$ -pinena je najveća u frakciji 1, a sabinena i mircena u frakcijama 1 i 2 (sl. 3.13a). Koncentracije ovih komponenata značajno opadaju u frakciji 3, a zatim postepeno rastu u frakcijama do kraja procesa. Ovakva raspodela komponenata po frakcijama rezultat je uspostavljenog koncentracionog profila duž kolone u toku rada pod totalnim refluksom. Sa početkom izvlačenja frakcija narušava se uspostavljeni koncentracioni profil, a posle izdvajanja frakcije 3 (odgovara zoni minimalnih koncentracija najisparljivijih komponenata u koloni) koncentracije najisparljivijih komponenata rastu jer dolazi do priliva njihovih para iz donjeg dela kolone i balona. Komponente po isparljivosti bliske prethodnoj grupi: p-cimen, limonen i  $\gamma$ -terpinen, najzastupljenije su u frakciji 2, dok je manje isparljiv 1-terpinen-4-ol najzastupljeniji u frakciji 3 (sl. 3.13b). Koncentracije p-cimena, limonena i  $\gamma$ -terpinena naglo opadaju u frakciji 3, dok se koncentracija 1-terpinen-4-ola održava konstantnom, uz manje oscilacije, do kraja procesa. Najteže isparljive komponente imaju najveće koncentracije u frakcijama 4 i 5 (sl. 3.13c). Pad njihovih koncentracija u frakcijama do kraja procesa je beznačajan, što se može tumačiti njihovim velikim sadržajem u koloni.

Upoređivanjem raspodele komponenata sličnih po isparljivosti (sl. 3.13), vidi se da kod istovremene hidrodestilacije i rektifikacije dolazi do pomeranja lakše isparljivih komponenata ( $\alpha$ -pinen do 1-terpinen-4-ol), čije su temperature ključanja u opsegu 154-184 °C, prema prvim frakcijama, tj. izdvajaju se u prvih 15 minuta procesa. Teže isparljive komponente, čije su temperature ključanja veće od 255 °C, izdvajaju se u frakcijama od 4 do 8. Samo se izokariofilen, zajedno sa 1-terpinen-4-olom, pojavljuje u značajnoj količini u frakciji 3. Dužim uravnoteženjem rada kolone i povremenim izvlačenjem frakcija u toku procesa može se poboljšati razdvajanje lakše od teže isparljivih komponenata. Na ovaj način se mogu izdvojiti grupe komponenata slične isparljivosti još u toku procesa hidrodestilacije, koje se naknadno mogu razdvojiti jedne od drugih u koloni sa većim brojem teorijskih podova.

Istovremenom hidrodestilacijom i rektifikacijom, sa kolonom od 40 teorijskih podova, etarsko ulje se može razdvojiti na dve frakcije, pri čemu će u prvoj dominirati lako isparljive komponente (do 1-terpinen-4-ola), koje će se izdvojiti za 10 do 15 minuta, dok će se u drugoj frakciji naći teško isparljive komponente (od  $\delta$ -kariofilena do germakrena B, koje će se izdvojiti za naredna dva sata. Naknadnom separacijom ovih frakcija u koloni sa većim brojem teorijskih podova mogu se dobiti čiste komponente.

## 3.6. Rektifikacija

### 3.6.1. Fracionisanje šaržnom vakuum rektifikacijom

Za eksperiment je korišćeno etarsko ulje ploda kleke proizvedeno u poluindustrijskom destilatoru, čije karakteristike su date u tabeli 3.2, uzorak 6. Fracionisanje etarskog ulja ploda kleke je izvedeno u šaržnoj rektifikacionoj koloni sa 36 teorijskih podova (tabela P5.1) pod vakuumom i pri refluksnom odnosu 5, prema postupku opisanom u PRILOGU 6. Destilisano je 360 g etarskog ulja bogatog  $\alpha$ -pinenom, sabinenom i mircenom (ukupno 72 %), kako bi se lakše došlo do frakcije sa visokim sadržajem  $\alpha$ -pinena (> 99 %). Parametri procesa su dati u tabeli P6.1. u PRILOGU 6, a sastav frakcija u tabeli 3.5. Na osnovu sastava frakcija urađeni su koncentracioni profili komponenata, koji su prikazani na sl. 3.14.



Tabela 3.5 Hemijski sastav frakcija etarskog ulja ploda kleke

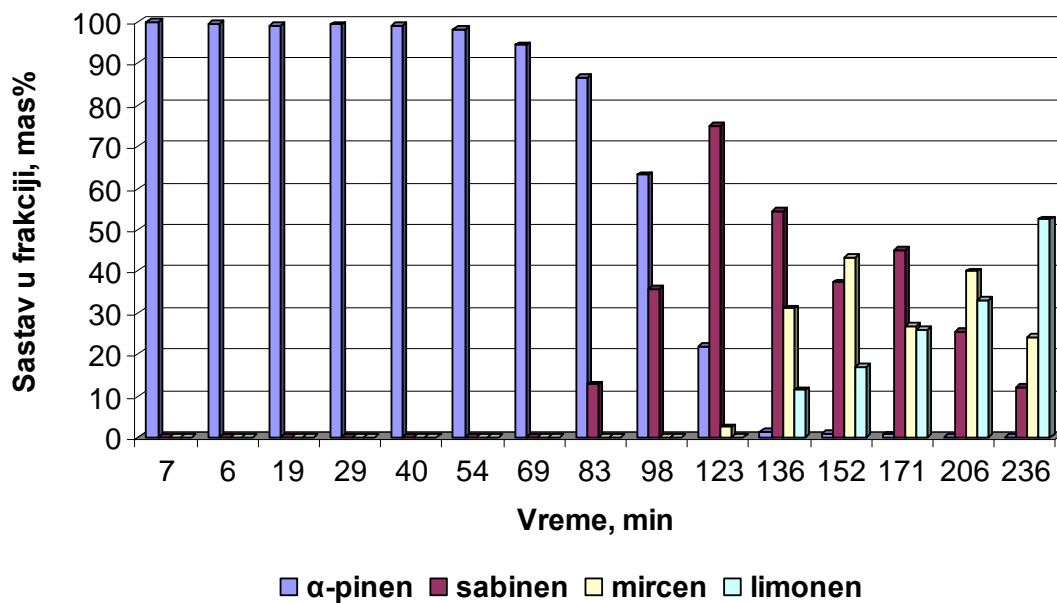
Frakcija	Sadržaj ( mas. %)			
	$\alpha$ -Pinen	Sabinen	Mircen	Limonen
1	99,8	-	-	-
2	99,1	0,4	-	-
3	99,3	0,5	-	-
4	99,0	0,8	-	-
5	98,3	1,5	-	-
6	94,4	5,4	-	-
<b>Zbir 1-6</b>	<b>98,3</b>	<b>1,7</b>	-	-
7	86,7	12,8	-	-
8	63,1	35,7	-	-
9	21,9	74,9	2,4	-
<b>Zbir 7-9</b>	<b>55,8</b>	<b>42,7</b>	<b>0,9</b>	-
10	1,3	54,4	31,1	11,4
11	0,9	37,3	43,3	17,1
12	0,7	45,0	26,8	25,8
13	-	25,4	39,9	33,1
14	-	12,0	24,0	52,4
<b>Zbir 10-14</b>	<b>0,6</b>	<b>36,1</b>	<b>34,3</b>	<b>29,0</b>

Etarsko ulje ploda kleke (tabela 3.2, uzorak 6) i frakcije 3 i 8 (tabela 3.5) pokazuju antimikrobnu aktivnost na neke vrste bakterija, gljiva i kvasaca (Glišić i sar, 2007). Frakcija 3, koja sadrži 99,3 %  $\alpha$ -pinena pokazala je veću antimikrobnu aktivnost od frakcije 8, koja sadrži 63,1 %  $\alpha$ -pinena i 35,7 % sabinena, i etarskog ulja, koje sadrži 40,5 %  $\alpha$ -pinena, 18,0 % sabinena i 13,5 % mircena. Ovi rezultati ukazuju da antimikrobna aktivnost uglavnom zavisi od sadržaja  $\alpha$ -pinena. Frakcije etarskog ulja pokazale su širi spektar inhibicionih zona čak i od komercijalnih antibiotika.

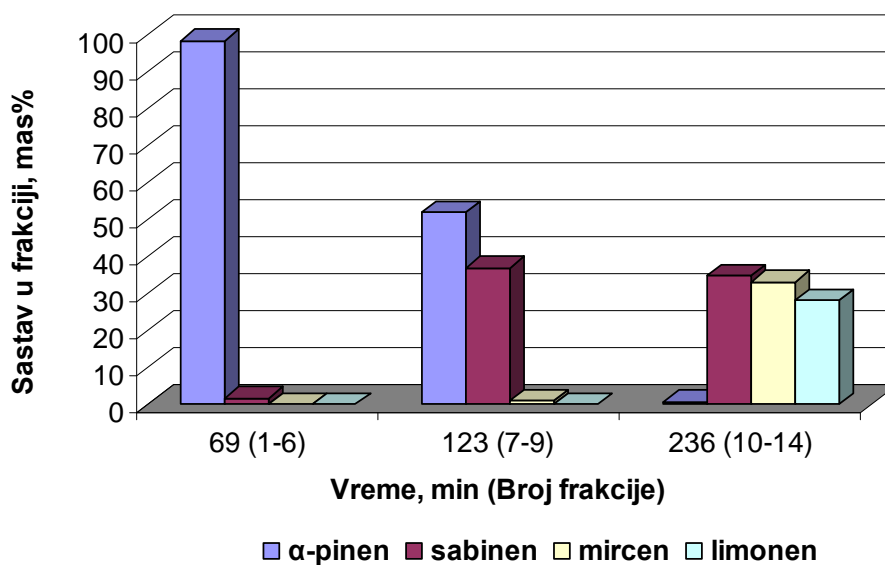
Sa slike 3.14a vidi se da prvih 6 frakcija sarži samo  $\alpha$ -pinen, koncentracije > 99,3 mas. %, frakcije 7 i 8  $\alpha$ -pinen i sabinen, dok se u frakciji 9 pojavljuje mircen. U frakcijama 10-14 sadržaj  $\alpha$ -pinena opada na 0, tako da frakcije 13 i 14 sadrže sabinen, mircen i limonen. Teže isparljive komponente nisu prisutne u destilatu, jer je proces rektifikacije zaustavljen zbog pojave žuto-zelene boje ostatka u balonu, što je znak početka njihove oksidacije.

Efekat šaržne vakuum rektifikacije na koncentrisanje isparljivih komponenata ( $\alpha$ -pinena, sabinena i mircena) se najbolje vidi na sl. 3.15, gde su prikazani koncentracioni profili ovih komponenata za različite načine frakcionisanja. Kod vakuum rektifikacije, prvih 6 frakcija, koje sadrže  $\alpha$ -pinen u koncentraciji 99,3 mas. %, izdvajaju se za 69 minuta, dok se kod obične hidrodestilacije i istovremene hidrodestilacije i rektifikacije prva frakcija izdvaja za 5 min, s tim što ona sadrži mnogo manje  $\alpha$ -pinena (58,1 % i 42,4 %, respektivno). I koncentracije sabinena i mircena su višestruko veće kod šaržne vakuum rektifikacije nego kod druga dva načina frakcionisanja. Ako bi se u toku istovremene hidrodestilacije i rektifikacije etarsko ulje razdvojilo na frakcije, a onda frakcije podvrgle vakuum rektifikaciji ili rektifikaciji sa vodenom parom na optimalnom pritisku i temperaturi u koloni efekat razdvajanja pojedinačnih komponenata bio bi još veći.

a)

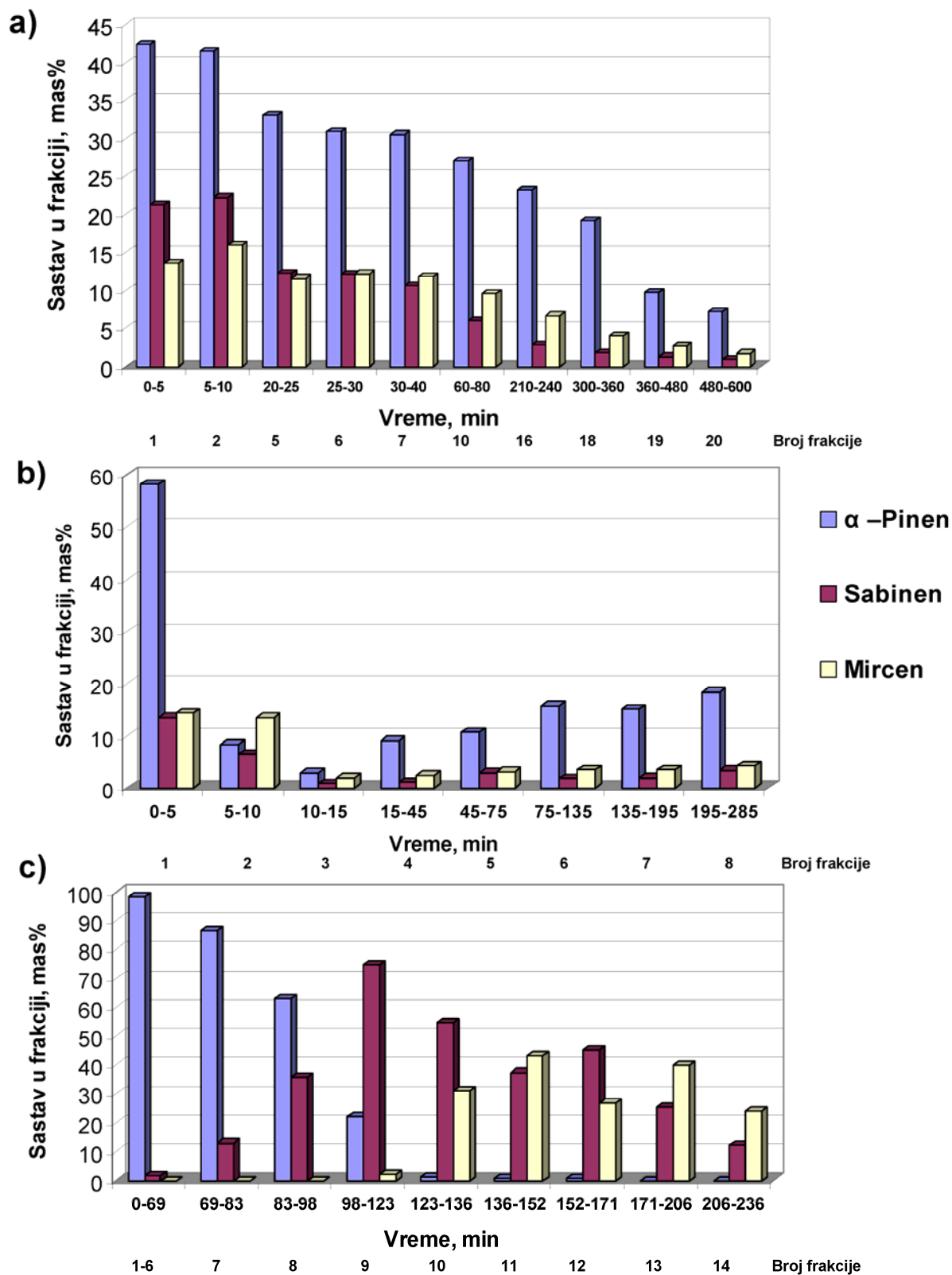


b)



Sl. 3.14. Raspodela komponenata u pojedinačnim (a) i zbirnim (b) frakcijama šaržne vakuum rektifikacije

Ostatak u koloni (u obliku holdap-a) i balonu može se analizirati na osnovu masenog bilansa komponenata (tabela 3.6), koji uključuje mase frakcija 1-14 i njihov sastav (tabela 3.5). Bilans mase pokazuje da se u prvih 6 frakcija izdvoji 104,7 g ili 78 % čistog  $\alpha$ -pinena od ukupno izolovanog u frakcijama. Na osnovu mase šarže od 360 g etarskog ulja poznatog sastava (tabela 3.2, uzorak 6) i mase i sastava frakcija sačinjen je ukupan bilans procesa šaržne rektifikacije koji je dat u tabeli 3.7.



Sl. 3.15. Raspodela komponenata pri različitim načinima fracionisanja, a) hidrodestilacija, b) istovremena hidrodestilacija i rektifikacija, c) šaržna vakuum rektifikacija

Tabela 3.6 Maseni bilans komponenata po frakcijama

Broj frakcije	Masa komponenata (g)			
	$\alpha$ -Pinen	Sabien	Mircen	Limonen
1	17,4	-	-	-
2	16,8	-	-	-
3	17,2	-	-	-
4	16,9	-	-	-
5	18,7	-	-	-
6	17,7	-	-	-
7	15,2	2,2	-	-
8	9,9	5,6	-	-
9	4,3	14,7	0,5	-
10	0,09	3,6	2,1	0,8
11	0,07	2,7	3,2	1,2
12	0,05	3,2	1,9	1,8
13	-	1,7	2,7	2,3
14	-	0,8	1,7	3,6
Укупно	134,31	34,5	12,1	9,7

Tabela 3.7 Ukupni maseni bilans rektifikacije po komponentama

Komponente	Masa komponenata (g)			
	U polaznom etarskom ulju	U frakcijama	U ostatku	U holdapu
$\alpha$ -Pinen	145,20	134,31	-	-
Sabien	64,8	34,50	-	-
Mircen	47,60	12,10	-	-
p-Cimen	8,28	-	-	-
Limonen	18,36	9,70	-	-
$\gamma$ -Terpinen	7,92	-	-	-
Terpinolen	4,32	-	-	-
l-Terpinen-4-ol	9,06	-	-	-
$\alpha$ -Kubeben	3,60	-	-	-
$\alpha$ -Kopaen	5,04	-	-	-
$\beta$ -Elemen	3,96	-	-	-
$\beta$ -Kariofilen	2,16	-	-	-
$\alpha$ -Humulen	2,16	-	-	-
Germakren D	0,36	-	-	-
Biciklogermakren	4,68	-	-	-
$\gamma$ -Kadinen	2,16	-	-	-
$\delta$ -Kadinen	2,16	-	-	-
Registrovane komponente	332,66	190,60	-	-
Ne registrovane komponente	27,34	3,8	-	-
Sve komponente	360	194,4	100,8	64,8

Iz tabele 3.7 se vidi da svega 54 % etarskog ulja predestiliše, tj. od 360 g etarskog ulja dobija se 194,4 g destilata. Veći deo od 64,8 g neregistrovanih komponenata ostaje u obliku holdapa u koloni, a manji se izgubi tokom procesa destilacije radom vakuum uljne pumpe. Izvođenjem procesa šaržne vakuum rektifikacije pri apsolutnom pritisku manjem od 133 Pa (1 mm Hg) obezbedilo bi se „izdvajanje“ znatnog dela teško isparljivih komponenata i povećala efikasnost procesa separacije etarskog ulja kleke. Bez obzira na malo iskorišćenje etarskog ulja, šaržna vakuum rektifikacija ne gubi na značaju kao način unapređenja postupka prerade etarskog ulja jer je vrednost destilata mnogo veća od vrednosti polaznog etarskog ulja.

### 3.6.2. Simulacija frakcionisanja etarskog ulja ploda kleke

Praktični rezultati frakcionisanja etarskog ulja kleke u šaržnoj vakuum rektifikacionoj koloni upotrebljeni su za simulaciju frakcionisanja etarskog ulja ploda kleke šaržnom vakuum rektifikacijom pomoću softverskog paketa ASPEN Plus. Pri tome su upotrebljeni izmereni parametri procesa vakuum frakcionisanja na laboratorijskoj koloni: pritisak, temperatura, protoci destilata i frakcija etarskog ulja (PRILOG 6, tabela P 6.1), sastavi zbirnih frakcija 1-6, 7-9 i 10-14 (tabela 3.5) i specificirani operativni uslovi (hold-up po jednom podu od 1g, hold-up tečne faze u kondenzatoru od 5 g, uz pad pritiska u koloni od 0,7 kPa). Postupak izračunavanja kritičnih parametara i napona pare za neke komponente etarskog ulja je urađen koristećenjem metode doprinosa grupa (Gani i Constantinou, 1996; Gani i sar, 1991); ovi podaci su dati u tabeli 3.8. Različiti parametri doprinosa grupa, kao i postupak izračunavanja svih fizičkih i termodinamičkih parametara, ranije su objavljeni (Gani i Constantinou, 1996; Gani i sar, 1991). Podaci o naponima pare ( $p_v$ , N/m<sup>2</sup>) izračunati su pomoću jednačine Antoine-a:

$$\ln p_v = A + \frac{B}{T + C} + D \cdot T + E \cdot \ln T + F \cdot T^G \quad (3.10)$$

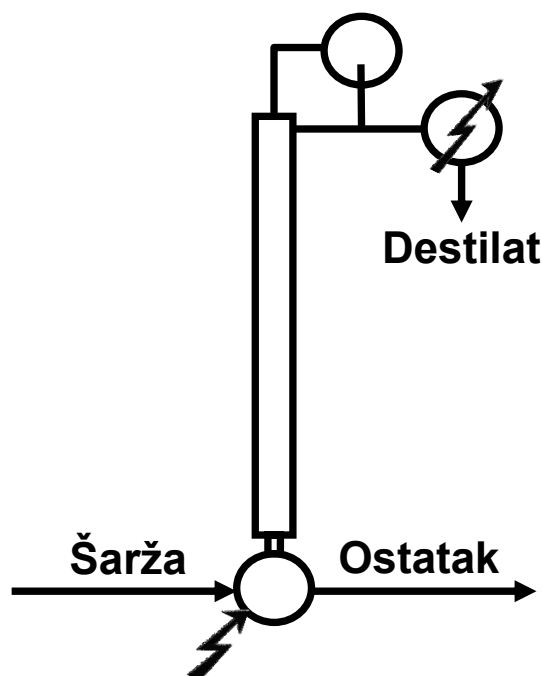
gde je  $T$  – temperatura (K), a  $A$ ,  $B$ ,  $C$ ,  $D$ ,  $E$ ,  $F$  i  $G$  – koeficijenti koji su različiti za različite komponente. Oni su uzeti iz baze podataka ASPEN Plus ili su izračunati metodom Riedel-a, koja omogućava određivanje napona pare za temperature između 200 i 1000 K (tabela 3.9). Peng Robinson jednačina stanja je korišćena kao termodinamički model za određivanje ravnotežnog sastava para-tečnost i izračunavanje neidealnosti višekomponentne smeše. Šema šaržne vakuum rektifikacije prikazana je na sl. 3.16.

Tabela 3.8 Fizički i termodinamički parametri nekih komponenata etarskog ulja ploda kleke (literaturni i izračunati podaci)

Parameter	$\alpha$ -Pinen	Sabinen	Mircen	Limonen	$\gamma$ -Terpinen	Terpinen-4-ol	Germakren
$M$ (g/mol)	136,24	136,24	136,24	136,24	136,24	136,24	204,36
$T_B$ (°C)	156,14	164,04	171,15	177,45	183,00	187,00	308,10
$V_B$ (m <sup>3</sup> /kmol)	0,1826	0,1845	0,1899	0,1906	0,1942	0,1904	0,3298
$T_C$ (K)	644,00	643,00	649,00	653,00	661,00	667,00	804,50
$P_C$ (bar)	27,60	27,60	28,00	28,20	28,00	28,20	19,42
$V_C$ (m <sup>3</sup> /kmol)	0,454	0,494	0,489	0,470	0,489	0,493	0,727
$\omega$	0,221	0,325	0,372	0,381	0,376	0,376	0,437
$Z_C$	0,234	0,255	0,254	0,244	0,249	0,251	0,211

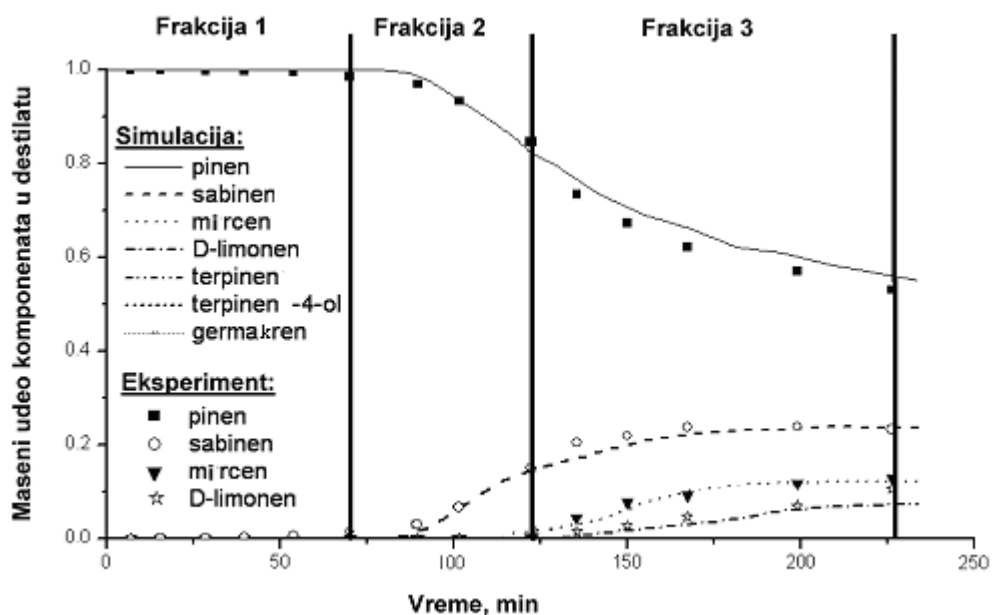
Tabela 3.9 Vrednosti parametara jednačine Antoine-a

Parametar	$\alpha$ -Pinen	Sabinen	Mircen	Limonen	$\gamma$ -Terpinen	Terpinen-4-ol	Germakren
A	97,75	73,81	67,36	91,50	75,57	64,70	72,60
B	-8491,60	-7756,10	-7924,40	-8620,50	-8079,70	-7864,70	-10211,58
C	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
D	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
E	-11,12	-7,34	-6,29	-10,11	-7,56	-5,89	-6,84
F	5,33E-06	8,04E-18	3,68E-18	4,97E-06	8,39E-18	2,72E-18	1,30E-18
G	2,00	6,00	6,00	2,00	6,00	6,00	6,00



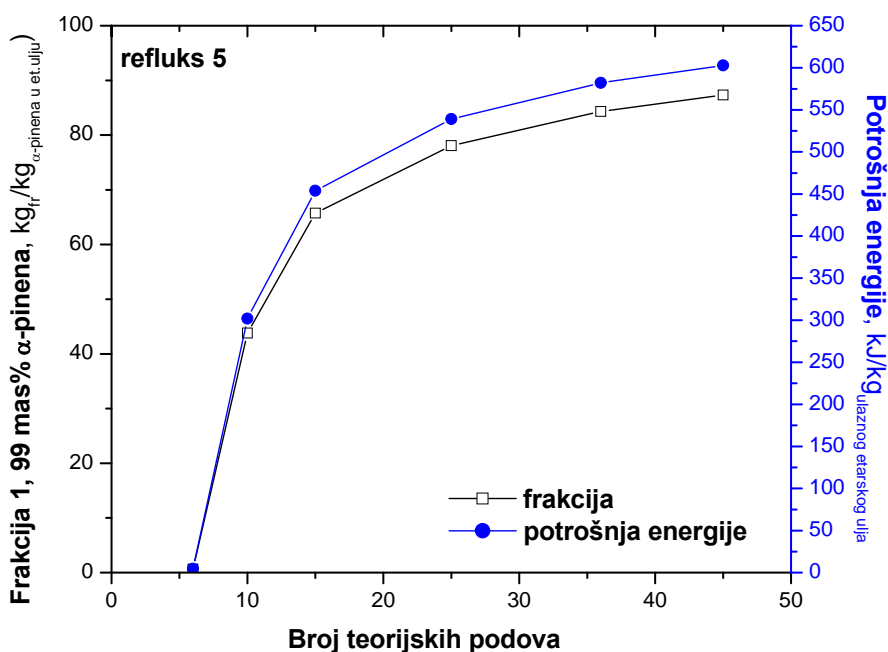
Sl. 3.16 Šema šaržne vakum rektifikacije

Simulacija šaržne vakuum rektifikacije etarskog ulja ploda kleke je izvršena ASPEN Plus-om pri istim specifikacijama kolone, kao i pri radnim uslovima prethodno opisanog eksperimenta. Korišćeni hemijski sastav ulaza je bio: 41 %  $\alpha$ -pinena, 20 % sabinena, 15 % mircena, 8 % D-limonena, 5 %  $\alpha$ -terpinena, 5 % terpinen-4-ola i 5 % germakrena. Simulacija je izvršena u tri operativna stupnja (perioda) saglasno eksperimentalnim podacima: prvi radni stupanj predstavlja zbir frakcija 1-6, drugi je zbir frakcija 7-9 i treći – zbir frakcija 10-14. Simulirano krajnje vreme prvog radnog stupnja (ciljano na < 99 %  $\alpha$ -pinena u destilatu) je bilo posle 74 min, kada je dostignuta temperatura od 100,6°C (sl. 3.17), što se dobro slaže sa eksperimentalnim podacima (68,3 min i 100,6 °C, tabela 3.5). Prinos ove frakcije određen simulacijom je bio 115 g, što je vrlo blizu eksperimentalno sakupljenoj masi 104,7 g frakcija 1-6 (tabela 3.6).



Sl. 3.17 Koncentracioni profil tokom procesa rektifikacije

Dobijeni rezultati su ukazali da simulacija šaržne vakuum rektifikacije pomoću softvera ASPEN Plus, koji uglavnom zavisi od pretpostavljenog termodinamičkog modela, i definiše tzv. "pseudo" smešu koja sadrži samo 7 jedinjenja, koja predstavljaju etarsko ulje, dobro fituje eksperimentalne podatke. Štaviše, ova simulacija bi se mogla koristiti za optimizaciju vakuum-rektifikacije etarskog ulja ploda kleke uzimajući u obzir različite radne uslove (broj podova, refluksi odnos) sa ciljem da se odredi potrošnja energije neophodna za realizaciju željene separacije.



Sl. 3.18 Uticaj broja teorijskih podova na prinos frakcije 1

Analiza zavisnosti između broja teorijskih podova i prinosa frakcije 1, koja sadrži više od 99 %  $\alpha$ -pinena je prikazana na sl. 3.18 i u tabeli 3.10. Može se zaključiti da smanjenje

broja teorijskih podova kolone smanjuje prinos frakcije 1, kao i radno vreme i potrošnju energije (sl. 3.18). Izolacija frakcije sa više od 99 %  $\alpha$ -pinena nije moguća sa kolonom koja sadrži manje od 6 teorijskih podova pri refleksnom odnosu 5. Rezultati simulacione analize za različite refleksne odnose i broj teorijskih podova za određeni sastav (čistoću) frakcije 1 prikazani su u tabeli 3.10.

Detaljan proračun izvršen za različit broj teorijskih podova u koloni pri istom refleksnom odnosu pokazuje da postoji mala razlika u energiji koja se utroši za separaciju 100 kg destilata. Na primer, za refleksni odnos 5 i kolonu sa 25, 36 odnosno 45 teorijskih podova potrošena energija je 53,9 MJ (približno 15 kWh), 58,2 MJ (16,2 kWh) i 60,3 MJ (16,8 kWh), respektivno. Znajući da je tržišna cena etarskog ulja između 100 i 150 evra, zavisno od kvaliteta ulja, dok je cena energije oko 10 evro centi za 1 kWh, čini se da se potrošena energija izražena u evrima u svim istraživanim slučajevima može zanemariti.

Prema rezultatima prikazanim u tabeli 3.10 i uzimajući u razmatranje prinos  $\alpha$ -pinena koji bi mogao biti dobijen iz jedne šarže, jasno je da optimalni refleksni odnos za 25, 36 i 45 teorijskih podova treba da bude 5. Naime, povećanje prinosa  $\alpha$ -pinena je najveće kada se refleksni odnos poveća sa 2 na 5, dok povećanje refleksnog odnosa sa 5 na 7 i 10 samo povećava prinos  $\alpha$ -pinena za 10 % (N=25) ili manje (N=36 ili 45).

Tabela 3.10 Uticaj refleksnog odnosa i broja teorijskih podova na količinu destilata i potrošnju energije za šaržu od 1 kg etarskog ulja

Parametar	Refluks 2	Refluks 5	Refluks 7	Refluks 10
<b>25 teorijskih podova</b>				
Vreme (min)	35,7	76,8	83,4	87,3
Destilat ( $\text{kg}_{\text{destilat}}/\text{kg}_{\text{input}}$ )	0,149	0,320	0,348	0,364
Temperatura na dnu ( $^{\circ}\text{C}$ )	87,3	92,7	93,9	94,7
Toplota u rebojleru (W)	58,4	116,9	155,7	213,8
Potrošena energija ( $\text{kJ}/\text{kg}_{\text{destilat}}$ )	839,5	1683,4	2238,9	3076,6
<b>36 teorijskih podova</b>				
Vreme (min)	50,8	83,0	87,4	89,8
Destilat ( $\text{kg}_{\text{destilat}}/\text{kg}_{\text{input}}$ )	0,211	0,346	0,364	0,374
Temperatura na dnu ( $^{\circ}\text{C}$ )	89,2	94,3	95,3	95,9
Toplota u rebojleru (W)	58,5	116,9	155,6	213,7
Potrošena energija ( $\text{kJ}/\text{kg}_{\text{destilat}}$ )	845,1	1682,5	2241,7	3078,6
<b>45 teorijskih podova</b>				
Vreme (min)	60,2	86,0	89,2	90,8
Destilat ( $\text{kg}_{\text{destilat}}/\text{kg}_{\text{input}}$ )	0,251	0,358	0,372	0,378
Temperatura na dnu ( $^{\circ}\text{C}$ )	90,7	95,4	96,2	96,7
Toplota u rebojleru (W)	58,6	116,9	155,6	213,7
Potrošena energija ( $\text{kJ}/\text{kg}_{\text{destilat}}$ )	843,3	1684,9	2238,6	3080,0

\* > 99 mas. %  $\alpha$ -pinena



### 3.6.3. Ekonomika procesa

Uticaj separacionog procesa zavisi od broja podova i refluksnog odnosa i mogao bi biti bolje analiziran ako bi se razmotrila preliminarna ili "short-cut" ekonomska analiza. Sledeća funkcija bazirana na masenom i energetsom bilansu je korišćena za definisanje bilansa novca za separaciju jedne šarže:

$$EO(kg) \times C_1 \left( \frac{\text{euro}}{\text{kg}} \right) + \text{Energija}(kJ) \times C_2 \left( \frac{\text{euro}}{\text{kJ}} \right) = \text{Destilat}(kg) \times C_3 \left( \frac{\text{euro}}{\text{kg}} \right) + \text{Ostatak}(kg) \times C_4 \left( \frac{\text{euro}}{\text{kg}} \right)$$

$$C_3 = n \times C_1$$

$$\text{Destilat}(kg) = Y \times EO(kg)$$

gde je:  $EO$  – masa jedne šarže etarskog ulja,  $C_1$ ,  $C_3$  i  $C_4$  – cene etarskog ulja,  $\alpha$ -pinena i ostatka (po kg) i  $C_2$  – cena energije. Takođe, u ekonomskoj analizi usvojene su sledeće pretpostavke:

- vrednost ostatka je nula,
- $C_1$  (euro/kg) = 150,
- $C_2$  (euro/kg) =  $1,94 \cdot 10^{-5}$ ,
- minimalna cena  $\alpha$ -pinena (destilat)  $C_3$  treba da bude 366 eura/kg uz zahtev da gotovina („cash flow“) po jednoj šarži ne bude negativna i
- $n=2,93$  zasnovano na pretpostavci da se zarada od 20 % može realizovati pri teorijskoj separaciji  $\alpha$ -pinena prisutnog u etarskom ulju ploda kleke.

Na osnovu ekonomskog bilansa destilacije etarskog ulja pokazano je da prinos destilata ne sme da bude manji od 34 %. Najznačajniji zaključak izveden iz izvršene ekonomske analize je pokazao da potrošnja energije ima mali uticaj na ekonomičnost procesa.

Vreme neophodno za preradu jedne šarže je vrlo značajno i određuje, zajedno sa neproizvodnim vremenom za jednu šaržu, koliko šarži po danu mogu biti podvrgnuti separaciji. Kao što se može videti iz tabele 3.9, vreme neophodno za odvajanje jedne šarže se ne menja značajno za 25, 36 i 45 teorijskih podova za sve definisane profitabilne prinose destilata ( $Y \geq 0,34$ ). Štaviše, znajući da je najmanja investicija za izradu kolone sa 25 teorijskih podova, čini se da će najprofitabilniji slučaj biti separacija etarskog ulja ploda kleke i izlovanje  $\alpha$ -pinena ( $> 99$  %) u koloni sa 25 teorijskih podova koristeći refluksni odnos 7 ili veći.

## 4. ZAKLJUČAK

Prinos etarskog ulja iz ploda kleke zavisi od staništa, pripreme ploda, hidromodula, kao i dužine trajanja, odnosno brzine hidrodestilacije. Nešto veći prinos etarskog ulja dobija se iz ploda kleke ubranog sa osunčane strane i pri manjem hidromodulu. Veći prinos etarskog ulja postignut je laboratorijskom (oko 1,5 %) nego poluindustrijskom (1,0 %) hidrodestilacijom, što je uzrokovano boljim usitnjavanjem ploda kleke, dužim trajanjem procesa i, verovatno, većom brzinom hidrodestilacije. Brzina hidrodestilacije utiče i na sastav ulja kleke. Količina  $\alpha$ -pinena smanjuje se, a količina mircena se povećava sa povećanjem brzine hidrodestilacije, najverovatnije usled transformacije  $\alpha$ -pinena u mircen tokom dužeg grejanja. Nije primećena nikakva razlika u sastavu etarskog ulja ploda kleke dobijenog pri različitim hidromodulima i istoj brzini hidrodestilacije. Glavne komponente etarskih ulja dobijenih iz kleke ubrane na različitim staništima su:  $\alpha$ -pinen (34-41 %), sabinen (15-18 %), mircen (11-14 %), limonen (2,0-5,1 %), 1-terpinen-4-ol (2,3-4,7 %),  $\gamma$ -terpinen (1,4-2,7 %) i p-cimen (1,1-3,8 %).

Kinetika hidrodestilacije etarskog ulja iz ploda kleke je tipična za hidrodestilaciju etarskog ulja iz većine biljnih materijala i potvrđuje mehanizam izolacije ulja u dva stupnja. Prvi stupanj se definiše kao „brza“ hidrodestilacija isparljivih komponenti etarskog ulja sa površine čestice biljnog materijala i njene neposredne blizine. Drugi stupanj je „spora“ hidrodestilacija ili difuzija etarskog ulja iz nerazorenih rezervoara unutar čestica biljnog materijala ka spoljašnjoj površini, koja određuje brzinu procesa hidrodestilacije. Mehanizam hidrodestilacije je usko povezan sa anatomijom bobica kleke i njihovim usitnjavanjem. Na osnovu ovog mehanizma, kinetika hidrodestilacije etarskog ulja, ne samo iz ploda kleke nego i iz različitih delova raznih biljnih vrsta, izvedena pri različitim operativnim uslovima (brzina hidrodestilacije, hidromodul), bilo na laboratorijskom ili industrijskom nivou, uspešno je opisana matematičkim modelom nestacionarne difuzije kroz biljni materijal u fazi „spore“ hidrodestilacije. Ovaj model uključuje dva parametra koji karakterišu dva stupnja hidrodestilacije: koeficijent „spore“ i koeficijent „brze“ hidrodestilacije. Veći intenzitet toplotnog fluksa (brzina grejanja tokom hidrodestilacije) znatnije utiče i povećava brzinu difuzije komponentata ulja kroz biljni materijal („spori“ stupanj hidrodestilacije) nego brzinu prvog stupnja odnosno „brze“ hidrodestilacije. Oba kinetička parametra povećavaju se sa povećanjem hidromodula od 1:3 do 1:10 w/w pri brzini hidrodestilacije od 10 cm<sup>3</sup>/min. Čini se da je uticaj hidromodula na koeficijent „spore“ destilacije nešto veći nego što je na koeficijent „brze“ destilacije. Optimalne vrednosti brzine hidrodestilacije i hidromodula za određenu jedinicu za hidrodestilaciju treba da budu određene tehnokoekonomskom analizom.

Odnos kondenzovane vode i mase destilovanog etarskog ulja raste tokom procesa hidrodestilacije, s tim što je on značajno veći u periodu „spore“ nego u periodu „brze“ hidrodestilacije. Ovaj odnos koji se menja sa vremenom trajanja hidrodestilacije može se iskoristiti za utvrđivanje optimalnog vremena trajanja procesa hidrodestilacije, na osnovu analize operativnih troškova i vrednosti dobijenog etarskog ulja ili njegovih frakcija.

Sastav frakcija etarskog ulja ploda kleke tokom obične hidrodestilacije ukazuje da su koncentracije najisparljivijih komponentata ( $\alpha$ -pinen, sabinen i mircen) najveće u frakciji koja se izdvoji u prvih 5 minuta procesa i da opadaju do kraja hidrodestilacije. Srednje isparljive komponente: p-cimen, limonen,  $\gamma$ -terpinen i 1-terpinen-4-ol imaju najmanju koncentraciju u frakciji izdvojenoj u prvih 5 minuta, a povećavaju se u kasnije izdvojenim frakcijama. Teško isparljive komponente (izokariofilen,  $\alpha$ -humulen, germakren D i

germakren B) slabo su zastupljene u frakcijama koje se izdvajaju u prvih 10 minuta, a uvećavaju se u frakcijama izdvojenim od 20. do 40. minuta procesa hidrodestilacije. Ovakva raspodela komponenata prisutnih u etarskom ulju tokom procesa hidrodestilacije ukazuje na mogućnost njihove efikasne separacije, upotrebom rektifikacione kolone sa većim brojem podova već u toku hidrodestilacije etarskog ulja.

Utvrđeno je da se istovremenom hidrodestilacijom i rektifikacijom ostvaruje manji prinos etarskog ulja ploda kleke (1,17 % za oko 4,5 sati) nego običnom hidrodestilacijom (1,53 % za 10 sati). Ovo je posledica zadržavanja dela etarskog ulja u rektifikacionoj koloni. U toku prvih pet minuta brzina izdvajanja etarskog ulja ploda kleke dvostruko je veća pri istovremenoj hidrodestilaciji i rektifikaciji nego pri običnoj hidrodestilaciji. Posle 110 minuta brzine hidrodestilacije, odnosno simultane hidrodestilacije i rektifikacije su iste, da bi u završnom delu procesa brzina izdvajanja etarskog ulja pri običnoj hidrodestilaciji bila veća. To je rezultat akumulacije etarskog ulja u rektifikacionoj koloni i koncentrisanja lakše isparljivih komponenata u gornjem delu kolone.

Kinetika izdvajanja etarskog ulja u toku simultane hidrodestilacije i rektifikacije u skladu je sa dvoparametarskim modelom koji uključuje ispiranje i unutrašnju difuziju etarskog ulja. Rektifikacija utiče na frakcionisanje etarskog ulja: u prve dve frakcije izdvoji se preko 80 %  $\alpha$ -pinena, sabinena, mircena, p-cimena, limenona i  $\gamma$ -terpinena, dok se u drugoj i trećoj frakciji izdvoji 1-terpinen-4-ol (69 %). Najveći deo teško isparljivih komponenata (izokariofilen,  $\alpha$ -humen, germakren D i germakren B), preko 50 %, izdvoji se u kasnijim frakcijama. U odnosu na običnu hidrodestilaciju, kod simultane hidrodestilacije i rektifikacije dolazi do povećane separacije lakše isparljivih komponenata ( $\alpha$ -pinen do 1-terpinen-4-ol) u prvim frakcijama. Dužim uravnotežavanjem rada kolone i povremenim izvlačenjem frakcija u toku procesa može se poboljšati razdvajanje lakše od teže isparljivih komponenata.

Vakuom rektifikacijom etarskog ulja ploda kleke dobijaju se frakcije koje sadrže samo  $\alpha$ -pinen (> 99,3 %), zatim frakcije sa  $\alpha$ -pinenom i sabinenom, i na kraju frakcije sa sabinenom, mircenom i limonenom. Udeli  $\alpha$ -pinena, sabinena i mircena mnogo su veći u frakcijama dobijenim vakuom rektifikacijom nego običnom hidrodestilacijom i istovremenom hidrodestilacijom i rektifikacijom. Nedostatak vakuom rektifikacije etarskog ulja ploda kleke je relativno malo iskorišćenje etarskog ulja (54 %), verovatno zbog zadržavanja u koloni i gubitaka tokom obezbeđenja potrebnog vakuuma u koloni. Bez obzira na malo iskorišćenje etarskog ulja, šaržna vakuom rektifikacija ne gubi na značaju kao način unapređenja postupka prerade etarskog ulja jer je tržišna vrednost destilata i pojedinih čistih komponenata mnogo veća od vrednosti polaznog etarskog ulja.

Simulacija šaržne vakuom destilacije je izvršena pomoću softvera ASPEN Plus na osnovu usvojenog termodinamičkog modela za predskazivanje realnih ravnotežnih podataka para-tečnost. Etarsko ulje je definisano pomoću odgovarajućeg broja (sedam) jedinjenja koje ulaze u sastav etarskog ulja. Ovaj model dobro odgovara eksperimentalnim podacima (temperatura i sastav sakupljenih frakcija) i iskorišćen je za optimizaciju procesa i određivanje najboljih uslova za separaciju etarskog ulja i izdvajanje pre svega  $\alpha$ -pinena koga ima i najviše u etarskom ulju kleke. Uzimajući u obzir cene etarskog ulja i destilata ( $\alpha$ -pinena, > 99 %), prinos destilata u različitim kolonama sa različitim brojem teorijskih podova i različitim operativnim uslovima (refluksni odnos), kao i utrošenu energiju neophodnu za realizovanje procesa destilacije, pokazano je da kolona sa 25 teorijskih podova sa refluksom 7 ili većim daje najprofitabilniju separaciju  $\alpha$ -pinena (> 99 %) iz etarskog ulja ploda kleke.

## Literatura

Arizaga B., de Leon A., Burguen N., Lopez A., Paz D., Martinez N., Lorenzo D., Dellacassa E., Bussi J. (2007), A clean process for the production of oxygenated limonene derivatives starting from orange oil, *J. Chem. Technol. Biotechnol.* 82, 532–538

ASPEN Plus 11.1, Aspen Physical Property System. Methods and Models 11.1.3-32.

Babu G.D., Koul V.K. (2007), Variations in quantitative and qualitative characteristics of wild marigold (*Tagetes minuta* L.) oils distilled under vacuum and at NTP, *Industrial Crops and Products* 26, 241–251

Barjaktarević B., Sovilj M., Knez Ž. (2005), Chemical composition of *Juniperus communis* L. fruits supercritical CO<sub>2</sub> extracts: dependence on pressure and extraction time, *J. Agric. Food. Chem.* 53, 2630–2636.

Beneti S., Rosset E., Corazza M.L., Frizzo C.D., Di Luccio M., Vladimir Oliveira J. (2011), Fractionation of citronella (*Cymbopogon winterianus*) essential oil and concentrated orange oil phase by batch vacuum distillation, *J. Food Eng.* 102, 348–354

Benyoussef E. H., Hasni S., Belabbes R., Bessiere J.M. (2002), Modelisation du transfert de matiere lors de l extraction de l huile essentielle des fruits de coriandre, *Chem. Eng. J.* 85, 1-5

Bisset N.G., Wichtl M. (2001), Herbal drugs and phytopharmaceuticals, second edition, Medpharm Scientific Publishers, Stuttgart.

Boutekedjiret C., Bentahar F., Belabbes R., Bessiere J.M. (2005), Comparative study of the kinetics extraction of rosemary essential oil by steam distillation and hydrodistillation, *Recents Progres en Genie des Procedes*, Numero 92-2005, Lavoisier, Paris, France.

Breitmaier E. (2006), Terpenes – Flavors, Fragrances, Pharmaca, Pheromones, Wiley Verlag GmbH, Weinheim.

British Pharmacopolia (1992).

Butkienė R., Nivinskienė O., Mockutė D., Chemical composition of unripe and ripe berry essential oils of *Juniperus communis* L. growing in Vilnius district, *Chemija* 15 (2004) 57–63.

Cerpa M.G., Mato R.B., Copcero M.J. (2008), Modeling steam distillation of essential oils: application to lavandin super oil, *AIChE J.* 54, 909-917.

Chatzopoulou P.S., Katsiotis S.T. (1995), Procedures influencing the yield and the quality of the essential oil from *Juniperus communis* L. berries, *Pharm. Acta Helv.* 70, 247–253.

Chialva F., Gabri G., Liddle P. A. P., Ulian F. (1982), Qualitative evaluation of aromatic herbs by direct headspace GC analysis. Applications of the method and comparison with the traditional analysis of essential oils, *J. High Res. Chromatogr.* 5, 182.

Damjanović B. (2000), Komparativna ispitivanja uslova ekstrakcije biološki aktivnih materija ploda kleke (*Juniperus communis* L.) u standardnim, nadkrutičnim i supkritičnim

uslovima, Magistarski rad, Univerzitet u Beogradu, Tehnološko-metalurški fakultet, Beograd.

Damjanović B., Skala D., Petrović-Djakov D., Baras J. (2003), A comparison between the oil, hexane extract and supercritical carbon dioxide extract of *Juniperus communis* L., J. Essent. Oil Res. 15, 91–93.

Damjanović B., Skala D., Baras J., Petrović-Djakov D. (2006), Isolation of essential oil and supercritical carbon dioxide extract of *Juniperus communis* L. fruits from Montenegro, Flavour Fragr. J. 21, 875–880.

Đorđević B. (1978), Hemijsko inženjerska termodinamika, Univerzitet u Beogradu, Tehnološko-metalurški fakultet, Beograd.

Cassel E., Vargas R.M.F. (2006), Experiments and Modeling of the *Cymbopogon winterianus* Essential oil Extraction by Steam Distillation, J. Mex. Chem. Soc. 50, 126-129.

Evans W. C. (2009), Pharmacognosy, 16<sup>th</sup> Edition, Trease and Evans, London.

Fang T., Goto M., Sasaki M., Hirose T. (2004), Combination of supercritical CO<sub>2</sub> and vacuum distillation for the fractionation of bergamot oil, J. Agric. Food Chem. 52, 5162-5167

Farah A., Afifi A., Fechtal M., Chhen A., Satrani B., Talbi M., Chaouch A. (2006), Fractional distillation effect on the chemical composition of Moroccan myrtle (*Myrtus communis* L.) essential oils, Flavour Fragr. J. 21, 351–354

Gani R., Nielsen B., Fredenslund A. (1991), A group contribution approach to computer-aided molecular design, AIChE J. 37, 1318–1332

Gani R., Constantinou L. (1996), Molecular structure based estimation of properties for process design, Fluid Phase Equilibria 116, 75-86

Gildemeister E., Hoffman F. (1956), Die Ätherischen Öle, Band I, Akademie Verlag, Berlin.

Gildemeister E., Hoffman F. (1956), Die ätherischen Öle. Band IV, Akademie Verlag, Berlin.

Glišić S. (2003), Frakciono razdvajanje etraskog ulja kleke, Diplomski rad, Univerzitet u Beogradu, Tehnološko-metalurški fakultet, Beograd.

Glišić S., Milojević S., Bačić S., Dimitrijević Branković S., Orlović A., Skala D. (2004), Vacuum and supercritical fractionation of the essential oil of *Juniperus communis* L. and analysis of different fractions behavior against some bacteria, yeasts and fungus, 16<sup>th</sup> International Congress of Chemical and Process Engineering – CHISA, Praha, Czech Republic, Summaries 2, C8.3, 497.

Glišić S., Milojević S.Ž., Dimitrijević S. I., Orlović A. M., Skala D. U. (2007), Antimicrobial activity of the essential oil and different fractions of *Juniperus communis* L. and a comparison with some commercial antibiotics, J. Serb. Chem. Soc 72(4), 311-320.

Guether E. (1952), The Essential Oils, vol. VI. D. Van Nostrand Company, Inc., Toronto, New York, London.

Health Centre–Herb Monographs, *Juniperus communis*, [http://healthcentre.org.uk/hc/alternatives/herbal\\_monographs/juniper.html](http://healthcentre.org.uk/hc/alternatives/herbal_monographs/juniper.html)

Jončić R., Stošić D., Dukić N. M., Lakušić B. (1995), Aromatične biljke Srbije, NIP Dečje novine, Beograd – Gornji Milanovac.

Koul V.K., Gandotra B.M., Koul S., Ghosh S., Tikoo C.L., Gupta A.K. (2004), Steam distillation of lemon grass (*Cymbopogon* spp.), Ind. J. Chem. Technol. 11, 135-139.

Kovačević N. (2002), Osnovi farmakognozije (2. dopunjeno izdanje), Srpska školska knjiga, Beograd

Kubat H., Akman U., Hortacsu Ö. (2001), Semi-batch packed-column deterpenation of origanum oil by dense carbon dioxide, Chem. Eng. Proc. 40, 119-132.

Lopes D., Raga A., Stuart G.R., de Oliveira J.V. (2003), Influence of vacuum distillation parameters on the chemical composition of a five-fold sweet orange oil (*Citrus sinensis* Osbeck), J. Essent. Oil Res. 15, 408-411.

Lukić P., Farmakognozija (1979), Farmaceutski fakultet, Univerzitet u Beogradu, Beograd.

Marongiu B., Porcedda S., Piras A., Sanna G., Murreddu M., Loddo R. (2006), Extraction of *Juniperus communis* L. ssp. *nana* Willd. essential oil by supercritical carbon dioxide, Flavour Fragr. J. 21, 148–154.

Matović M. (1997), Bezotpadna tehnologija u preradi plodova kleke (*Juniperus communis* L.), Kragujevac.

Milojević S. (1992), Projektovanje azeotropskih rektifikacionih sistema, Magistarski rad, Univerzitet u Beogradu, Tehnološko-metalurški fakultet, Beograd.

Milojević S., Metodologija istraživanja, projektovanja i izgradnje azeotropskih rektifikacionih sistema, Tehnološko-metalurški fakultet, Univerzitet u Beogradu, Beograd, 1993.

Milojević S., Glišić S.B., Skala D.U. (2010), The batch fractionation of *Juniperus communis* L. essential oil: experimental study, mathematical simulation and process economy, Chem. Ind. Chem. Eng. Q. 16(2), 183-191.

Milojević S., Stanković T.D., Plić R., Lazić M.L., Veljković V.B. (2008), Kinetics of distillation of essential oil from comminuted ripe Juniper (*Juniperus communis* L.) berries, Biochem. Eng. J. 3, 574-553.

Moore W. (1975), Fizička hemija, IV izdanje, prevod sa engleskog, Naučna knjiga, Beograd

Morin P., Gunther C., Peyron L., Richard H. (1985), Etude des phénomènes physico-chimiques intervenant lors du procédé d'hydrodistillation, Bull. Soc. Chim. Fr. 5, 921-930.

Morton I.D., Meclleod A. J., Food Flavours, Part B. The Flavour of Beverages (1986), Elsevier, Amsterdam. Oxford, New York, Tkyio.

Moyer D.A., Heath H. B. (1986), Liquid carbon dioxide extraction of essential oils: A world Perspective, Proceedings of the 10<sup>th</sup> International Congress of Essential oils, Fragrances and Flavors, Washington, D. C., U. S.A., pp. 16-20.

Orav A., Koel M., Kailas T., Müürisepp M. (2010), Comparative analysis of composition of essential oils an supercritical arbon dioxid extracs from the barries and nedles of Estonian (*Juniperus communis* L.), *Procedia Chem.* 2, 161-167.

Pavlović S., Živanović P. (1988), *Sistematika lekovitog bilja*, Zavod za udžbenike i nastavna sredstva, Beograd.

Petrović S., Matović M., Maksimović S. (1996), Prilog tehnologiji izdvajanja etarskih ulja iz lekovitih i aromaticnih biljaka principom vode i vodene pare, *Lekovite sirovine* 45(15), 41-49.

*Pharmacopea Jugoslavica*, Edition quatra (1984), Savezni zakon za zdravstvenu zaštitu, Beograd.

Picket R., Cates J., Sharpe F. R., Distortion of essential oil composition during isolation by steam distillation (1975), *Chem. Ind. (London)* 21, 571.

Ponomarev V. (1976), *Ekstragirovanie lekarstvenogo syr'ya*, Medicina, Moscow.

Porter, N. (2010), Essential oils and thier production. <http://crop.cri.nz/broadshe/essoils.htm>

Reverchon E. (1997). Supercritical fluid extraction of essential oils and related products, *J. Supercrit. fluids* 10, 1-37.

Reverchon E., De Marco I. (2006), Supercritical fluid extraction and fractionation of natural matter, *J. Supercrit. Fluids* 38, 146-166.

Rizvi S., Benado A. L., Zollweg D., Daniels, Kun J. A. (1986), Supercritical flind extraction: Fundamental principles and modeling methods. *Food Technol.* 40, 55-65.

Romdhane M., Tizaoui C. (2005), The kinetic modeling of a steam distillation unit fot the extraction of aniseed (*Pimpinella anisum*) essential oil, *J. Chem. Biotech.* 80, 759-766.

Sawistowski H., Smith W. (1963), *Mass transfer process calculations*, Interscience Publishers, New York.

Shamir F., Ahmadi L., Mirza M., Korori S.A.A. (2003), Secretary elements of needles and berries of *Juniperus communis* L. ssp. *communis* and its volatile constituents, *Flavour Fragr. J.* 18, 425–428.

Sherwood T., Pigford R., Wilke C. (1975), *Mass Transfer*, McGraw-Hill, New York.

Skala D., Žižović I., Gavrančić S. (2002), Primena natkritične ekstrakcije u prehambenoh industriji, *Hem. Ind.* 56, 19-28.

Skala D., Žižović I., Petrović S. (1999), Etarska ulja – destilacija, ekstrakcija, izbor tehnologije i kvalitet, *Hem. Ind.* 53, 123-139.

Sovova H., Aleksovski S.A. (2006), Mathematical model for hidrodistillation of essential oils, *Flavour Fragr. J.* 21, 881-889.

Sowbhagya H.B., Sathiendra Rao B.V., Krishnamurthy N. (2008), Evaluation of size reduction and expansion on xield and quality of cumin (*Cuminum cuminum*) seed oil, *J. Food Eng.* 84, 595-600.

Stanković M., Randelović M., Tehnološki postupak dobijanja etarskog ulja iz ploda kleke (*Juniperus communis* L.), Fabrika farmaceutskih i hemijskih proizvoda „Zdravlje“, Leskovac, 1977.

Stanković M., Veljković V.B., Lazić M.L. (1994), Bioaktivni proizvodi iz ploda kleke (*Juniperus communis* L.), Monografija, Univerzitet u Nišu, Tehnološki fakultet, Leskovac.

Stuart G.R., Lopes D., Oliveira J.V. (2001), Deterpenation of Brazilian orange peel oil by vacuum distillation, J. Amer. Oil Chem. Soc. 78, 1041-104.

Svoboda K.P., Svoboda T.G., Syred A.D. (2000), Secretary structures of aromatic and medicinal plants a review and an atlas of micrographs, Microscopix Publications, Middle Travelly, Beguildy, Knighton, UK.

Šamanc F. (1985), Dobijanje i karakterizacija ulja hajdučke trave i kleke, Diplomski rad, Univerzitet u Beogradu, Tehnološko-metalurški fakultet, Beograd.

Šilić Č. (1988), Atlas drveća i grmlja, III izdanje, Svetlost, Sarajevo, Zavod za udžbenike i nastavna sredstva, Beograd.

Tasić S.R., Menković N.R., Ristić M.S., Kovačević N.N., Samardžić Z.J. (1993), Comparative studies of juniper berry oil from different regions of the central Balkan, Acta Horticulture 334, 574–577.

Treybal R.E. (1985), Mass-Transfer Operations, third ed., McGraw-Hill, Singapore.

Tucakov J. (1948), Farmakologija, Naučna knjiga, Beograd.

Veljković V., Milenović D. (2002), Analiza ekstrakcije rezinoida kantariona (*Hypericum perforatum* L.). II. Poređenje modela kinetike ekstrakcije, Hem. Ind. 56, 60–67.

Veljković V., Stanković M., Lazić M., Rutić D. (1993), Postupak dobijanja alkoholnog destilata iz vodenog ekstrakta ploda kleke, Patent YU 46,196.

Young N.D. (1996), Aromatherapy: The essential Beginning Essential Science Publishing, Salem, UT.

Žižović I. (2006), Ekstrakcija etarskih ulja nekritičnim ugljenik(IV) oksidom. Matematičko modelovanje i optimizacija procesa, Doktorska disertacija, Univerzitet u Beogradu, Tehnološko-metalurški fakultet, Beograd.

Automated Mass Spectral Deconvolution and Identification System software (AMDIS ver.2.1.), National Institute of Standards and Technology (NIST), Standard Reference Data Program, Gaithersburg, MD (USA).



## Prilog 1

### Postupak izvođenja hidrodestilacije

Samleveni plodovi kleke 200 g kvantitativno se prenesu u balon 1, zapremine 1 dm<sup>3</sup>, ubaci se 500 cm<sup>3</sup> ( $m_{H_2O}/m_{kl} = 2,5$ ) ili 600 cm<sup>3</sup> ( $m_{H_2O}/m_{kl} = 3,0$ ) destilovane vode. Sklopi se aparatura po Clevenger-u, pusti voda za hlađenje i uključi grejanje (grejač 400 W) u položaj II, varijak na 120 V. Proces hidrodestilacije traje 6 h, pri čemu se etarsko ulje sakuplja u graduisanom delu separatora, kao lakše od vode, a kohobaciona voda, preko povratne cevi recirkuliše. Na kraju procesa hidrodestilacije očitava se zapremina izdvojenog etarskog ulja. Etarsko ulje se preko slavine 4 ispusti u odmerni stakleni sud, izmeri prinos na analitičkoj vagi i suši dodatkom natrijum-sulfata. Suvo etarsko ulje se čuva u tamnim bocama u mračnom prostoru, spremno je za upotrebu, a može se podvrgnuti separaciji na frakcije ili čiste komponente. Urađeno je više hidrodestilacija sa klekom različitog porekla.

## **Prilog 2**

### **Postupak izvođenja poluindustrijske hidrodestilacije**

Urađene su dve hidrodestilacije:

- 1) 23 kg bobica kleke, ubranih 2003. godine na području južnog Kopaonika – Leposavić, i 25 dm<sup>3</sup> destilovane vode i
- 2) 90 kg bobica kleke, ubranih 2003. na Rogozni i Mokroj Gori, okolina Zubinog Potoka, i 100 dm<sup>3</sup> destilovane vode.

Samleveni plodovi su prebačeni u destilator, dodata je predviđena zapremina destilovane vode i uređaj je pušten u rad. Prva hidrodestilacija je trajala 260 min, a druga 300 min. Dobijeno etarsko ulje je sušeno sa natrijum sulfatom, mereno na analitičkoj vagi i ispitano GC-FID analizom. Sastav i sadržaj etarskog ulja je dat u tabeli 3.2, uzorci 5 i 6.

### **Prilog 3**

## **Postupak izvođenja obične hidrodestilacije radi dobijanja frakcija etarskog ulja i ispitivanja kinetike**

Eksperiment je izveden na aparaturi po Clevenger-u sa balonom od 5 dm<sup>3</sup> (slika 2.1), smeštenim u oblozi sa dva grejača po 320 W. Za eksperiment su korišćeni plodovi kleke sa južne strane Kopaonika, osojna strana. Očišćeni plodovi kleke (1100 g) samleveni su u dezintegratoru (BOSH, 500 W) i kvantitativno preneseni u balon 1 u koji je dodato 3300 cm<sup>3</sup> destilovane vode. Sklopljena je aparatura, puštena voda za hlađenje i uključeno grejanje (potencijometar na 150 V), pri čemu je brzina destilacije prosečno 8,3 ± 0,5 cm<sup>3</sup>/min. Sa pojavom prvih kapi kondenzata, beleženo je vreme i merena zapremina frakcija u graduisanoj cevi 3 prema sledećoj dinamici:

- prvih pola sata na svakih 5 min.
- drugih pola sata na svakih 10 min,
- u toku drugog sata na 20 min,
- treći i četvrti sat na 30 min i
- poslednje dve frakcije posle 8 i 10 sati rada,

Frakcije etarskog ulja i kohobaciona voda su brzo ispuštane u levak za odvajanje i posle raslojavanja merena je zapremina frakcija etarskog ulja i kohobacione vode (sakupljeno 20 frakcija). Rezultati merenja su dati u tabeli P3.1. Kohobaciona voda je vraćana u sistem, a frakcije etarskog ulja merene na analitičkoj vagi i sušene sa natrujum sulfatom. Sastav osušenih frakcija je određen GC-FID analizom i dat u tabeli P 3.2. Merenjem vremena punjenja separatora poznate zapremine, posle svakog ispuštanja frakcije, proveren je protok destilata.

Tabela P 3.1 Mase frakcija, izdvojenog etarskog ulja i recirkulisane kohobacione vode u toku hidrodestilacije

Redni broj frakcije	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20
Masa frakcije (g)	3,3	1,8	1	0,7	0,6	0,5	0,8	0,6	0,5	0,9	0,7	0,6	0,7	0,6	0,5	0,4	0,65	0,5	0,82	0,63
Masa etarskog ulja (g)	3,3	5,1	6,1	6,8	7,4	7,9	8,7	9,3	9,8	10,7	11,4	12	12,7	13,3	13,8	14,2	14,8	15,35	16,2	16,8
Vreme izdvajanja frakcija (min)	5	5	5	5	5	5	10	10	10	20	20	20	30	30	30	30	60	60	120	120
Vreme izdvajanja etarskog ulja (min)	5	10	15	20	25	30	40	50	60	80	100	120	150	180	210	240	300	360	480	600
Masa kohobacione vode po frakciji et. ulja (g)	35,7	42	42,7	42,4	43,8	44,2	92,5	93,5	86,1	162,2	161,1	165	247,8	248	~248	248,3	~496	497,5	995	995
Ukupna masa kohobacione vode (g)	~36	78	121	164	208	252	345	439	525	688	849	1014	1262	1510	1758	2006	2502	3000	3995	4990
$\Delta m_{kon.vode} / \Delta m_{frak}$	11	23	42,7	60,6	73	88	116	156	172	181	230	275	354	413	496	621	763	995	1213	1579

Tabela P3.2 Sastav i sadržaj frakcija etarskog ulja dobijenih hidrodestilacijom kleke

Komponente	Frakcija 1 0-5 min	Frakcija 2 5-10 min	Frakcija 5 20-25min	Frakcija6 25-30 min	Frakcija7 30-40 min	Frakcija 10 60-80 min	Frakcija 16 210-240min	Frakcija18 300-360 min	Frakcija19 360-480 min	Frakcija 20 480-600 min
$\alpha$ -Tujon	0,004	0,02	0,04	0,005	0,006	-	0,008	0,024	0,9	0,02
$\alpha$ -Pinen	42,38	41,46	32,96	30,90	30,56	27,04	23,15	19,11	9,73	7,27
Sabinen	21,26	22,19	12,26	12,12	10,62	6,01	2,92	1,85	1,33	0,95
Mircen	13,66	16,00	11,63	12,22	11,86	9,56	6,71	4,14	2,81	1,78
$\beta$ -pinen	0,93	1,34	0,81	1,96	2,08	2,01	1,96	2,04	2,63	5,21
p-Cimen	3,68	4,74	6,60	4,42	4,33	4,30	4,01	4,53	4,06	0,1
Limonen	1,42	2,15	1,77	3,27	3,41	3,40	3,42	2,73	1,25	0,11
$\gamma$ -terpinen	0,93	1,14	1,62	1,87	1,86	1,88	1,95	1,48	1,01	0,74
Terpinolen	-	-	0,43	0,13	0,15	0,01	0,03	0,03	0,5	0,23
Pinokamfon	-	-	0,41	0,09	0,39	0,25	0,13	0,11	0,42	0,25
Borneol	-	-	0,16	0,41	0,43	0,28	0,13	0,04	0,5	0,14
1-Terpinen-4-ol	2,04	2,11	3,04	5,84	6,21	6,47	6,79	14,72	23,15	14,58
$\alpha$ -Terpineol	-	0,14	0,7	0,49	0,54	0,67	1,34	0,86	2,72	2,53
Mitrenal	-	0,09	0,25	0,21	0,21	0,18	0,23	0,17	0,53	0,45
Verbenon	-	-	0,12	0,20	0,21	0,17	0,06	0,06	0,22	0,2
Bornil acetat	-	-	0,41	0,27	0,29	0,30	0,2	0,15	0,27	0,24
$\alpha$ -Kubeben	0,37	0,37	1,12	0,69	0,67	0,096	1,26	0,81	0,7	0,69
$\alpha$ -Kopaen	0,07	0,19	0,59	0,36	0,34	0,72	1,04	0,69	0,63	0,8
$\beta$ -Elemen	0,54	0,37	1,61	1,16	1,17	1,90	2,88	2,48	2,12	2,47
$\delta$ -Kariofilen	0,93	0,92	2,59	2,02	2,00	2,54	3,48	3,15	2,47	2,32
Izokariofilen	0,71	0,11	0,6	0,46	0,46	0,96	2,05	1,82	1,45	2,84
$\gamma$ -Elemen	0,76	0,61	2,06	1,70	1,73	2,37	2,73	2,01	2,16	2,09
$\alpha$ -Humulen	0,34	0,28	-	0,54	0,60	0,73	1,15	0,87	0,56	0,42
$\gamma$ -Murolen	1,74	2,68	6,69	7,69	7,78	9,37	6,3	5,61	4,08	3,22
Germakren D	-	0,40	0,87	1,14	1,06	1,74	3,28	3,91	1,51	1,28
Biciklogermakren	-	0,42	1,4	0,33	1,23	3,25	1,7	1,97	1,36	1,79
$\beta$ -Kadinen	0,45	0,38	1,7	1,79	2,00	2,41	4,27	6,06	4,46	3,84
$\gamma$ -Kadinen	1,12	1,38	4,7	4,44	4,87	8,41	5,67	7,91	6,24	4,12
$\delta$ -Kadinen	0,96	-	0,71	0,28	0,15	0,14	0,76	1,15	1,62	3,74
Germakren B	0,38	-	0,41	0,21	0,26	0,25	0,91	2,86	3,26	5,57
Spatulenol	1,70	-	0,43	0,26	0,32	0,66	1,1	3,22	3,74	6,17
T-Kadinol	0,39	-	0,17	0,12	0,14	0,15	1,65	3,67	0,53	0,94
Ukupno	96,764	99,49	98,32	97,595	97,936	98,226	93,268	90,244	88,92	76,08

## Prilog 4

### Postupak izvođenja istovremene hidrodestilacije i rektifikacije

Izveden je nulti eksperiment sa destilovanom vodom, radi provere intenziteta grejanja i više eksperimenata sa različitom masom samlevene kleke: 1.100, 1.200 i 1.500 g. Kao reprezentativan, opisan je eksperiment sa 1.500 g, jer je ostvarena najbolja separacija etarskog ulja. Očišćeni plodovi kleke (1500 g) su samleveni u dezintegratoru (BOSH), kao što je opisano, i kvantitativno preneseni u balon od 5 dm<sup>3</sup>, u koji je dodato 4,5 dm<sup>3</sup> destilovane vode. Uključena su oba grejača (položaj 2) i varijak podešen na 150 V, puštena je voda za hlađenje (slavine 6 i 9). Kada je temperatura u balonu porasla do 80 °C, varijak je vraćen na 120 V i praćeno je podizanje para etarskog ulja i vode. Sa pojavljivanjem para u deflegmatoru (80 minuta od početka grejanja) podešen je protok vode za hlađenje slavinom 9, tako da se visina zone kondenzacije održava na 2 do 3 cm iznad priključka deflegmatora na kolonu. Ovim su stvoreni uslovi za uspostavljanje stacionarnog režima rada kolone pri refluksnom odnosu  $R = \infty$ , i najefikasniju separaciju. Uspostavljanje stabilnog režima rada kolone je praćeno preko pada pritiska ( $\Delta h$ ) na U- manometru 5. Za ~100 min došlo je do stabilizacije  $\Delta h$  od početnih 5340 Pa (40 mm Hg) na 4400 Pa (33 mm Hg), što je bio znak za početak uzimanja uzoraka, izdvajanja frakcija (napomena: za potpuno uravnoteženje kolone navedenih karakteristika, potrebno je 8 do 10 h rada pri  $R = \infty$  i konstantnom grejanju). Zatvorena je slavina 9 za dovod rashladne vode u deflegmator i posle pojavljivanja kondenzata u separatoru 13 mereno je vreme izdvajanja frakcija: prve tri frakcije su sakupljene svaka za 5 min, 4. i 5. za po 30 min, 6. i 7. za po 60 min i poslednja 8. frakcija za 90 min. U toku izdvajanja frakcija u separatoru, pad pritiska duž kolone iznosio je 4005 Pa (30 mm Hg). Potpunim otvaranjem slavine frakcije etarskog ulja i kohobaciona voda su brzo ispuštane u levak za odvajanje, a odmah nakon raslojavanja kohobaciona voda vraćana je u separator, kako bi se prekid refluksovanja (vraćanja refluksne tečnosti) sveo na oko 20 s. Izdvojene frakcije etarskog ulja su prenošene u prethodno izmerene staklene posude i merene na analitičkoj vagi. Sušene su sa natrijum-sulfatom i poslate na GC-FID analizu. Mereni parametri su dati u tabeli P4.1, dok su mase izdvojenog etarskog ulja i frakcija u toku istovremene hidrodestilacije i rektifikacije date u tabeli P 4.2. Sastav frakcija dobijenih istovremenom hidrodestilacijom i separacijom etarskog ulja kleke dat je u tabeli P 4.3.

Tabela P 4.1 Parametri procesa istovremene hidrodestilacije i separacije etarskog ulja

$m_{\text{voda}}/m_{\text{kleke}}$ (g/g)	Vreme zagrevanja (min)	Vreme uravnotežavanja kolone (min)	Pad pritiska duž kolone (mmVS)			Temperatura dna (°C)
			Početak rada	Stacionaran rad ( $R=\infty$ )	U toku izdvajanja frakcije	
4500:1500	80	100	40	33	30	101

Tabela P 4.2 Masa frakcija i izdvojenog etarskog ulja u toku istovremene hidrodestilacije i rektifikacije

Redni broj frakcije	$m_{fr}$ (g)	$\Delta\tau$ (min)	$m_{etar.ulja}$ (g)	$\tau$ (min)
0	0	180	0	180
1	9,5	5	9,5	185
2	2,5	5	12,0	190
3	0,9	5	12,9	195
4	1,4	30	14,3	225
5	1,2	30	15,5	255
6	0,9	60	16,4	315
7	0,8	60	17,2	375
8	0,4	90	17,6	465

Prinos nulte frakcije je 0, jer se radi o vremenu zagrevanja i uravnotežavanja kolone pre početka izdvajanja frakcija.

Tabela P4.3 Sastav i sadržaj frakcija (mas. %) dobijenih istovremenom hidrodestilacijom i rektifikacijom etarskog ulja kleke

Komponenta	Frakcija 1	Frakcija 2	Frakcija 3	Frakcija 4	Frakcija 5	Frakcija 6	Frakcija 7	Frakcija 8
$\alpha$ -Tujen	0,012	-	-	0,53	-	0,82	-	-
$\alpha$ -Pinen	58,12	8,36	3,0	9,05	10,73	15,75	15,15	18,44
Sabinen	13,49	6,55	0,9	1,11	2,94	1,86	2,01	3,47
Mircen	14,44	13,53	2,0	2,44	3,2	3,56	3,6	4,34
$\beta$ -Pinen	2,2	1,39	0,57	0,76	0,71	1,34	1,21	1,0
p-Cimen	4,37	16,3	2,29	1,91	2,1	2,42	1,46	3,66
Limonen	2,58	7,97	1,75	1,34	1,26	2,27	2,03	1,81
$\gamma$ -Terpinen	1,11	5,94	1,35	0,73	0,81	1,27	1,14	1,18
Terpinolen	0,015	0,99	0,79	0,14	0,14	0,17	0,15	0,2
Pinokamfon	0,03	0,33	0,41	0,08	0,1	0,13	0,11	0,14
Borneol	-	0,67	1,29	0,2	0,21	0,17	0,19	0,22
l-Terpinen-4-ol	0,39	30,61	37,91	11,0	6,95	9,69	8,63	8,17
$\alpha$ -Terpineol	0,05	0,22	4,55	1,62	1,08	1,76	1,64	1,82
Mirlenal	0,01	0,12	1,71	0,47	0,33	0,5	0,45	0,51
Verbenon	0,01	0,2	0,81	0,18	0,14	0,16	0,17	0,2
Bornil acetat	0,04	0,44	1,21	0,32	0,22	0,22	0,23	0,25
$\alpha$ -Kubeben	0,08	1,22	3,77	1,42	1,1	0,73	0,72	0,68
$\beta$ -Elemen	0,1	0,61	1,94	0,83	0,69	0,53	0,55	0,6
$\delta$ -Kariofilen	0,19	0,95	6,04	4,49	3,38	2,76	2,48	2,21
Izokariofilen	0,25	0,86	7,62	5,82	4,3	3,24	3,05	2,62
$\gamma$ -Elemen	0,16	0,16	1,0	2,05	1,95	2,27	1,74	1,76
$\alpha$ -Humulen	0,16	0,24	3,59	5,76	4,97	3,45	3,58	3,33
$\gamma$ -Murolen	0,1	0,06	0,84	-	-	1,22	-	-
Germakren D	0,27	0,31	6,91	20,63	19,2	11,93	11,64	6,04
$\beta$ -Kadinen	0,19	0,12	1,56	5,22	5,12	4,49	4,31	3,25
$\gamma$ -Kadinen	0,2	0,21	0,28	1,54	1,43	1,81	1,21	1,05
$\delta$ -Kadinen	0,3	0,07	0,7	6,26	7,45	6,02	8,52	6,38
Germakren B	0,2	0,09	0,7	11,99	14,51	12,32	12,75	8,18
Spatulenol	0,04	0,03	0,1	0,2	0,19	0,28	1,33	1,52
T-kadinol	0,08	0,05	0,12	0,44	1,05	1,37	2,13	2,98
$\alpha$ -kadinol	0,06	0,04	0,13	0,42	1,02	1,47	2,3	3,32
Ledenol	0,25	0,39	0,33	0,17	0,46	0,39	0,46	0,82
ukupno	99,497	99,3	96,15	99,12	97,74	96,37	95,94	90,15



## Prilog 5

### Postupak određivanja broja teorijskih podova

Za određivanje broja teorijskih podova koristi se poznata zavisnost indeksa refrakcije od koncentracije ugljentetrahlorida u smeši sa benzolom, odnosno zavisnost broja teorijskih podova od indeksa refrakcije. Podaci za snimanje krive zavisnosti teorijskih podova od indeksa refrakcije i postupak određivanja broja teorijskih podova nalaze se u literaturi (Milojević, 1993). Rezultati određivanja broja teorijskih podova kolone koja je korišćena za šaržnu vakuum rektifikaciju dati su u tabeli P 5.1. Određeno je da broj teorijskih podova iznosi 36, pa je visina ekvivalentna teorijskom podu 0,057 m (pri visini punjenja u koloni 1,7 m).

Tabela P 5.1 Rezultati određivanja broja teorijskih podova rektifikacione kolone

Broj merenja	Indeks refrakcije		Broj teorijskih podova
	Dno kolone	Vrh kolone	
1	1,4810	1,4632	36
2	1,4797	1,4629	36
3	1,4811	1,4634	36

## Prilog 6

### Postupak izvođenja šaržne vakuum rektifikacije

Za ispitivanje uslova separacije, korišćeno je etarsko ulje kleke (tabela 3.2, uzorak broj 6), poznatog sastava. Eksperimenti su izvedeni na aparaturi za šaržnu vakuum rektifikaciju (sl. 2.4). U balon, zapremine  $1 \text{ dm}^3$ , ubačeno je 360 g etarskog ulja, uključene su vakum pumpe 14 i 15, za  $\sim 30$  min uspostavljen pritisak od 6670 Pa (50 mm Hg). Zatvaranjem vakum slavine na uređaju za uzorkovanje 13, izolovan je rad vakum pumpe 15, pri čemu je pritisak u aparaturi porastao do 7340 Pa (55 mm Hg). Stabilizovanjem pritiska, stvoreni su uslovi za izvođenje eksperimenta. Otvorena je slavina za rashladnu vodu 7, uključen grejač 1 (410 W), varijak na 110 V, i praćeno zagrevanje do pojave pare na vrhu kolone ( $\sim 40$  min). Tokom zagrevanja raspodeljivač refluksa 12 je podešen na totalni refluks ( $R=\infty$ ) i stvoreni uslovi za uravnotežavanje rada kolone. Nakon 2 h uspostavljen je stacionaran režim rada: pritisak 8000 Pa (60 mm Hg), konstantne temperature duž kolone, čime su stvoreni uslovi za izdvajanje frakcija (uzimanje uzoraka). Raspodeljivač refluksa 12 je prebačen u položaj  $R=5$  i, pri tom refluksnom odnosu, uzeto 9 frakcija, svaka  $\sim 20 \text{ cm}^3$ . Između sakupljanja frakcija kolona 8 je radila pod totalnim refluksom 15 minuta. Mereno je vreme izdvajanja uzoraka, praćen pritisak na dnu i beležene temperature dna i vrha kolone. Pri prvom opažanju promene boje sadržaja u balonu,  $t_{\text{dna}} = 117 \text{ }^\circ\text{C}$ , zaustavljen je proces rektifikacije. Nakon hlađenja, sadržaj balona je prenešen u čist balon od  $0,5 \text{ dm}^3$ , zamenjena je vakuum pumpa 14 sa uljnom pumpom i nastavljeno sa radom. Pri istom intenzitetu grejanja ostvaren je pritisak od 3335 Pa (25 mm Hg) i stabilizovan rad kolone pri  $R=\infty$  za  $\sim 2$  h. Raspodeljivač refluksa 12 je prebačen u položaj  $R=5$  i uzeti uzorci 10 do 14, svaki  $\sim 10 \text{ cm}^3$ , uz uravnotežavanje kolone, između uzimanja uzoraka 10 minuta pri  $R=\infty$ . Tokom izdvajanja frakcija beležene su temperature dna i vrha kolone i mereno vreme. Zbog smanjenja protoka kondenzata (destilata) pri uzimanju frakcija (uzoraka) 13 i 14, pojačano je grejanje (napon sa 110 V na 115 V, a zatim 120 V), pri tome je pritisak na dnu kolone ostao nepromenjen. Beleženi parametri u toku izvođenja procesa rektifikacije su dati u tabeli P 6.1.

Tabela P 6.1 Procedura frakcionisanja etarskog ulja ploda kleke šaržnom vakuum rektifikacijom

Frakcija	Zapremina frakcije (cm <sup>3</sup> )	Masa frakcije (g)	Temperatura na vrhu (°C)		Temperatura na dnu (°C)		Vreme
			Početak	Kraj	Početak	Kraj	
<b>Pritisak: 8000 Pa (60 mm Hg)</b>							
<b>1</b>	21,0	17,8	<40,0	49,0	83,0	85,0	<b>7</b>
<b>2</b>	20,0	17,0	49,0	59,0	85,0	91,0	<b>15,55</b>
<b>3</b>	20,0	17,3	59,0	59,0	91,0	91,5	<b>28,52</b>
<b>4</b>	20,0	17,1	64,0	64,0	94,0	94,0	<b>39,72</b>
<b>5</b>	23,0	19,0	64,0	64,0	95,5	96,0	<b>53,85</b>
<b>6</b>	23,0	18,7	64,0	64,5	96,0	100,2	<b>68,78</b>
<b>Zbir 1-6</b>	<b>124,0</b>	<b>106,9</b>	<b>&lt;40,0</b>	<b>66,2</b>	<b>83,0</b>	<b>100,2</b>	<b>68,78</b>
<b>7</b>	22,0	17,5	66,2	66,2	102,0	104,2	<b>82,65</b>
<b>8</b>	19,0	15,7	66,0	67,0	105,5	107,5	<b>98,25</b>
<b>9</b>	23,0	19,6	67,0	67,0	108,0	117,0	<b>123,25</b>
<b>Zbir 7-9</b>	<b>64,0</b>	<b>52,8</b>	<b>66,2</b>	<b>66,8</b>	<b>102,0</b>	<b>117,0</b>	<b>123,25</b>
<b>Pritisak: 3335 Pa (25 mm Hg)</b>							
<b>10</b>	9,0	6,6	47,0	47,8	121,0	127,0	<b>136,22</b>
<b>11</b>	10,0	7,3	47,4	48,0	129,0	131,5	<b>152,22</b>
<b>12</b>	10,0	7,1	46,8	47,6	134,5	137,5	<b>171,20</b>
<b>13</b>	10,0	6,8	47,5	47,8	139,0	141,0	<b>206,03</b>
<b>14</b>	10,0	6,9	48,0	50,0	146,0	148,8	<b>235,95</b>
<b>Zbir 10-14</b>	<b>49,0</b>	<b>34,7</b>	<b>47,0</b>	<b>50,0</b>	<b>121,0</b>	<b>146,0</b>	<b>235,95</b>

## OSNOVNI BIOGRAFSKI PODACI

Mr Svetomir Ž. Milojević, rođen 24.08.1958. godine, upisao je Tehnološko-metalurški fakultet u Beogradu 1977. godine na kome je diplomirao 1982. godine. Na istom fakultetu je magistrirao 1992. godine, odbranivši magistarski rad „Projektovanje azeotropskih rektifikacionih sistema“, čime je stekao akademski naziv magistar tehničkih nauka. Na ovom fakultetu prijavio je izradu doktorske disertacije pod naslovom „Kinetika hidrodestilacije, karakterizacija i frakcionisanje etarskog ulja ploda kleke (*Juniperus communis* L.)“, koju je Veće naučnih oblasti tehničkih nauka Univerziteta u Beogradu odobrilo 1.04.2008. godine (odluka br. 612-28/50/08).

Mr Svetomir Ž. Milojević ima bogato radno iskustvo inženjera istraživača i projektanta, vodećeg istraživača projektanta, asistenta i predavača za poverenu nastavu. Od 1984. do 1989. godine radio je kao inženjer istraživač i projektant u SOUR UTVA, RO PROMAG, OOUR IRA a od 1990. do 1991. godine u UTVA PROMAG d.p. sa p.o. iz Pančeva. Kao vodeći istraživač projektant radio je od 1991. do 1993. godine u Mešovitom preduzeću za inženjering „UTVA INŽENJERING“ d.d. iz Beograda. Na Rudarsko-metalurškom, odnosno Tehničkom fakultetu Univerziteta u Prištini sa sedištem u Kosovskoj Mitrovici Univerziteta u Prištini sa sedištem u Kosovskoj Mitrovici radio je kao asistent i predavač za poverenu nastavu od 1995. godine. Nacionalni je ekspert UNIDO-a za čistiju proizvodnju (2006. godine).

Mr Svetomir Milojević objavio je jedan rad u vrhunskom međunarodnom časopisu  $M_{21}$ , dva rada u časopisima međunarodnog značaja  $M_{23}$ , tri rada u vodećim časopisima nacionalnog značaja, jedan rad u časopisu nacionalnog značaja, poglavlje u monografiji nacionalnog značaja, dva saopštenja na skupovima međunarodnog značaja i pet saopštenja na skupovima nacionalnog značaja koja su štampana u celini kao i pet saopštenja na skupovima nacionalnog značaja štampanih u izvodu. Većina ovih radova pripada oblasti hemijskog inženjerstva. Autor je jedne patentne prijave. Mr Svetomir Milojević učestvovao je u realizaciji velikog broja naučnih projekata i projekata direktne saradnje sa privrednim organizacijama.

### Spisak naučnih i stručnih radova

#### **$M_{20}$ - RADOVI OBJAVLJENI U NAUČNIM ČASOPISIMA MEĐUNARODNOG ZNAČAJA**

##### **$M_{21}$ - Radovi u vrhunskom međunarodnom časopisu**

21.1. S. Ž. Milojević, T. D. Stojanović, R. Palić, M. L. Lazić, V. B. Veljković, Kinetics of distillation of essential oil from comminuted ripe juniper (*Juniperus communis* L.) berries, Biochemical Engineering Journal 39 (2008) 547-553.

##### **$M_{23}$ - Radovi u časopisima međunarodnog značaja**

23.1. S. Glisic, S. Ž. Milojević, S. I. Dimitrijević, A. M. Orlović and D. U. Skala, Antimicrobial activity of the essential oil and different fractions of *Juniperus communis* L. and a comparison with some commercial antibiotics, Journal of the Serbian Chemical Society 72 (2007) 311-320.

23.2. Svetomir Ž. Milojević, Sandra B. Glišić, Dejan U. Skala, The batch fractionation of *Juniperus communis* L. essential oil: experimental study, mathematical simulation and process economy, Chemical Industry and Chemical Engineering Quarterly 16 (2010) 183-191.

**M<sub>30</sub> - ZBORNICI MEĐUNARODNIH NAUČNIH SKUPOVA**

**M<sub>33</sub> – Saopštenje sa međunarodnog skupa štampani u celini**

- 33.1. Sandra Glišić, **Svetomir Milojević**, Svetozar Bačić, Suzana Dimitrijević Branković, Aleksandar Orlović, Dejan Skala, Vacuum and supercritical fractionation of the essential oil of *Juniperus communis* L. and analysis of different fractions behavior against some bacteria, yeasts and fungus, 16<sup>th</sup> International Congress of Chemical and Process Engineering - CHISA 2004, Praha, Czech Republic, Summaries 2, C8.3, 497. Full Text CD Rom.
- 33.2. D. Radosavljević, **S. Milojević**, N. Milenković, J. Ristić, MS EXCEL u matematici, Međunarodna konferencija MIT 2009, pp.(325-330), Kopaonik 27. - 31.08.2009.

**M<sub>40</sub> – NACIONALNE MONOGRAFIJE, TEMATSKI ZBORNICI**

- 40.1. Pejin Dušanka, Popov Stevan, Mojović Ljiljana, Rakin Marica, Vukašinović Maja, Orlović Aleksandar, Skala Dejan, **Milojević Svetomir**, Nedović Viktor i Leskošek Čukalović Ida, Tehnologija proizvodnje bioetanol, u: Bioetanol kao gorivo: stanje i perspektive, Tehnološki fakultet, Leskovac (2007) 62-100.

**M<sub>50</sub> – ČASOPISI NACIONALNOG ZNAČAJA**

**M<sub>51</sub> - Radovi u vodećim časopisima nacionalnog značaja**

- 51.1. **Svetomir Milojević**, Separacioni procesi, I Azeotropska rektifikacija, Hemijska industrija 59 (2005) 141-150.
- 51.2. **Svetomir Milojević**, Dejan Skala, Projektovanje destilacionih sistema, Hemijska industrija 60 (2006) 92-102.
- 51.3. **Svetomir Milojević**, Maja Đurović–Petrović, Dragana Radosavljević, Sandra Glišić, Marko Stamenić, Using Geothermal Water For Greenhouse Heating, Thermal Science 10 (2006) 205 – 209.

**M<sub>52</sub> - Radovi u časopisima nacionalnog značaja**

- 52.1. Vesna Nikolić, Svetlana Nikolić, **Svetomir Milojević**, Smiljka Milosavljević, Karakteristike geotermalnih voda Banjske, Ecologica 12 (2006) 119-122.

**M<sub>63</sub> – Saopštenje sa skupa nacionalnog značaja štampano u celini**

- 63.1 Dušanka Pejin, Josip Baras, Ljiljana Mojivić, Marica Rakin, Dragan Povrenović, Vlada Veljković, **Svetomir Milojević**, Proizvodnja bioetanol za gorivo, Racionalno korišćenje energije u metalurgiji i procesnoj industriji, JINA, Beograd, mart 2006, Zbornik radova, str. 131-138.
- 63.2 **S. Milojević**, S. Milisavljević, D. Radosavljević, Zamena konvencionalnog goriva sa geotermalnom energijom, uticaj na životnu sredinu, Okrugli sto sa međunarodnim učešćem: Zaštita životne sredine u industrijskim područjima, Fakultet tehničkih nauka Kosovska Mitrovica, 2007, Zbornik radova, strp. 96-99.
- 63.3 J. Ristić, D. Radosavljević, **S. Milojević**, Informacioni sistemi životne sredine, Okrugli sto sa međunarodnim učešćem: Zaštita životne sredine u industrijskim područjima, Fakultet tehničkih nauka Kosovska Mitrovica, 2007, Zbornik radova, strp. 123-130.
- 63.4 M. Milosavljević, **S. Milojević**, A. Marinković, Determination of remaining thiocyanate in waste water from the production of vulkacite, Druga internacionalna konferencija - Zaštita životne sredine u industrijskim područjima, Kosovska Mitroviца 28-29. April 2009., Zbornik radova, strp. 133-138

- 63.5 M. Barać, **S. Milojević**, Z. Barać, Povećanje energetske efikasnosti tehnoloških faza rafinerije olova Trepča u Zvečanu, 11 Simpozijum termičara Srbije i Crne Gore, Zlatibor, 2003, Zbornik radova

**M<sub>64</sub> – Saopštenje sa skupa nacionalnog značaja štampano u izvodu**

- 64.1. Sandra Glišić, **Svetomir Milojević**, Suzana Dimitrijević- Branković, Aleksandar Orlović, Dejan Skala, Antimikrobna aktivnost etarskog ulja i pojedinih komponenti (*Juniperus communis* L.) i poređenje sa antibioticima, VI Simpozijum “Savremene tehnologije i privredni razvoj”, Leskovac 2005, sekcija HI-2, Knjiga izvoda, стр. 209.
- 64.2. **Svetomir Milojević**, Dobijanje apsolutnog etanola azeotropskom rektifikacijom, VI Simpozijum “Savremene tehnologije i privredni razvoj”, Leskovac 2005, sekcija HI-3, Knjiga izvoda, стр. 211.
- 64.3. **Milojević S**, Radosavljević D, Milisavljević S, Koeficijent prolaza toplote pri grejanju platenika geotermalnom vodom, VII simpozijum sa sa međunarodnim učešćem – Savremene tehnologije i prvredni razvoj, Leskovac, 19-20 oktobar 2007.
- 64.4. **S. Milojević**, S. Glišić, V. Veljković, S. Pejanović, D. Skala, Frakciona destilacija etarskog ulja ploda kleke, Naučno stručni skup TMF, Beograd, 27-28. novembar, 2008.
- 64.5. S. Glišić, D. Sinzc, **S. Milojević**, D. Skala, Dehidracija etanola korišćenjem azeotropske destilacije sa cikloheksanom, Naučno stručni skup TMF, Beograd, 27-28. novembar, 2008.

**M70 – MAGISTARSKE I DOKTORSKE TEZE**

**M<sub>72</sub> - Odbranjena magistarska teza**

- 72.1. **Svetomir Milojević**, Projektovanje azeotropskih rektifikacionih sistema, Magistarski rad, Tehnološko-metalurški fakultet, Univerzitet u Beogradu, Beograd, 1992.

**M<sub>92</sub> - PATENT**

- 92.1. М. Милосављевић, А. Маринковић, **С. Милојевић**, Б. Маравић, С. Петровић, Нови поступак синтезе алкилтионкарбамата оксидацијом аминских соли ксантогене киселине помоћу водоник-пероксида, П - 2010/О305. Савезни завод за патенте, Београд, 2010.

**Naučni projekti i saradnja sa privredom:**

- Fundametalne nauke: NIP 08M07, „Istraživanje novih tehnologija i metoda eksploatacije, opreme i upravljačkih sistema u cilju racionalnog iskorišćenja energetskih mineralnih sirovina“, Beograd, 1995-2000.
- Strateška istraživanja: Inovacioni projekat: „Supstitucija energije eksplozivna (miniranja) i mehaničkom energijom“, I.P.5.1810, Beograd, 1998-1999.
- Energetska efikasnost: „Povećanje energetske efikasnosti u procesima metalurgije olova „Trepča“ u Zvečanu“, N.P.E.E. 302-5a, Ministarstvo za nauku, tehnologije i razvoj R. Srbije, Beograd, 2002-2003.
- Tehnološki razvoj: „Razvoj tehnološkog postupka prerade bazalta u visokokvalitetne proizvode postupcima sinterovanja ili topljenja“, T.R. 0232, Ministarstvo za nauku, tehnologije i razvoj R. Srbije, Beograd, 2002-2004.
- Program istraživanja u oblasti tehnološkog razvoja: „Proizvodnja etil alkohola fermentacijom različitih poljoprivrednih i obnovljivih sirovina i njegova primena kao energenta“, MNZŽS, TD007049, Beograd, 2005-2007.

- Razvojni projekat, Nacionalni program energetska efikasnost: „Projektovanje i izgradnja demonstracionog sistema za korišćenje geotermalne energije Jošaničke Banje u poljoprivredi“, 715-1064-B P-300064, 2004-2005
- Projekat: Strategija uvođenja Čistije proizvodnje u Republici Srbiji, MNZŽS, 2006-2007.
- Razvoj projekat, Nacionalni program energetska efikasnost: „Projektovanje i izgradnja demonstracionog sistema za korišćenje geotermalne energije banje „Banjska“ kod Zvečana“, KP06-8122B, 2006 (12 meseci).

#### **Istraživanja i projektovanja u hemijskoj industriji:**

- Postrojenje za apsolutizaciju etanola azeotropskom rektifikacijom za “Alkaloid” – Skoplje, laboratorija, projektovanje, izgradnja i puštanje u rad, 1984-85
- Postrojenje za dobijanje glacijalne sirćetne kiseline za “Prvu iskr” – Barič, laboratorija, projektovanje, izgradnja i puštanje u rad, 1985-86
- Postrojenje za koncentrisani izopropil alkohol za “Milan Blagojević” – Lučane, laboratorija, projektovanje, izgradnja i puštanje u rad, 1984-85
- Postrojenje za fizički tretman i preradu meda “ZZ Dečani” kod Peći, projektovanje i puštanje u rad, 1988-89
- Postrojenje za korišćenje toplote u fabrici cepanja masnoća “Radeljević” – Dubrovnik, projektovanje, 1989
- Postrojenje za hidrodestilaciju i ekstrakciju lekovitog bilja, institut “Josif Pančić” – Beograd, projektovanje, izgradnja i puštanje u rad, 1991-92
- Postrojenje za proizvodnju voćnih rakija, “PKB voćarske plantaže” – Boleč, projektovanje, izgradnja i puštanje u rad, 1993-94
- Hemijsko inženjerska analiza i predlog rekonstrukcije destilerije “Vino Župa” – Aleksandrovac, 2001
- Hemijsko inženjerska analiza postrojenja za dobijanje etra, projektovanje, 1985
- Projektovanje postrojenja za rekuperaciju rastvarača iz proizvodnje baruta, “Milan Blagojević” – Lučani, 1988
- Projektovanje postrojenja za preradu lekovitog bilja, ZP “Vrtača” – Bosanski Petrovac, 1992-93
- Istraživački učestvovao u programu dobijanja čistih komponenata azeotropnom rektifikacijom etanola, izopropanola, sirćetne kiseline, fosforne kiseline.

Прилог 1.

## Изјава о ауторству

Изјављујем да је докторска дисертација под насловом

### **Kinetika hidrodestilacije, karakterizacija i frakcionisanje etarskog ulja ploda kleke (*Juniperus communis* L.)**

---

---

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

Потпис

у Београду, 22.07-2015.

С. Милојевић



Прилог 2.

## Изјава о коришћењу

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

**Kinetika hidrodestilacije, karakterizacija  
i fracionisanje etarskog ulja ploda kleke  
(*Juniperus communis* L.)**

која је моје ауторско дело.

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

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

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

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

Потпис

С. Милошевић

У Београду, 22.07.2015.