

BRANISLAVA G. NIKOLOVSKI
MILAN N. SOVILJ
MIRJANA Z. ĐOKIĆ
SENKA S. VODOVIĆ

Tehnološki fakultet,
Novi Sad, Srbija

NAUČNI RAD

UDK 54-139+66.061+531.3+66.011+546.264-
-31:665.334.9

DOI: 10.2298/HEMIND0805283N

KINETIKA I MODELOVANJE EKSTRAKCIJE ULJA IZ SEMENA LANA (*Linum usitatissimum L.*) NATKRITIČNIM UGLJENDIOKSIDOM

*U ovom radu su prikazani rezultati ekstrakcije ulja iz semena lana (*Linum usitatissimum L.*) pomoću natkritičnog ugljendioksida na pritiscima od 30, 40 i 50 MPa, temperaturama od 47 i 52 °C, specifičnom protoku CO₂ od 8,8 kg/(kg h), kao i sa frakcijama polznog čvrstog materijala čestica od 0,16–0,315, 0,315–0,80 i 0,80–2,00 mm. Usitnjeno seme lana je ekstrahовано на laboratorijskoj aparaturi u vremenu od 4 časa. Određene su zavisnosti prinosa ulja od procesnih parametara (pritisak, temperatura, vreme ekstrakcije i usitnjenost čvrstog materijala), kao i kinetika ekstrakcije ulja iz semena lana pomoću natkritičnog ugljendioksida. Eksperimentalne vrednosti za prinos ekstrahovanog ulja upoređivane se sa podacima koji se dobijaju primenom kombinovanog modela Honga i saradnika [I.K. Hong, S.W. Rho, K.S. Lee, K.P. Yoo, Korean J. Chem. Eng. 7 (1990) 40].*

Lan (*Linnum usitatissimum L.*) je jedna od najstarije uzgajanih biljnih kultura na svetskom tržištu i jedna je od ekonomski najznačajnijih uljarica. Razvijene su i gaje se različite sorte lana, pre svega, zbog vlakna (tekstilni lan) i ulja (uljani lan). U poslednje vreme, prema nutricionističkim preporukama, kao neizbežni element u ishrani treba da se nađu i seme lana i hladno cedeno laneno ulje, kao specijalno ulje. Seme lana je bogato uljem sa visokim sadržajem esencijalnih masnih kiselina, visoko kvalitetnim proteinima, rastvornim i nerastvornim (dijetnim) vlaknima, lignanima, flavonoidima i fenolnim kiselinama. Sve navedene komponente prisutne u semenu lana imaju veliki biološki značaj [1].

Seme lana sadrži oko 35 do 45% ulja u odnosu na masu suvog materijala [2]. Više od 70% ovog ulja sastoji se od polinezasičenih masnih kiselina, od čega najviše ima alfa-linolenske kiseline (ALK), esencijalne omega-3 masne kiseline i linolne kiseline (LK), esencijalne omega-6 masne kiseline. Na prostorima Kanade i Severne Amerike, sadržaj ALK u ulju iznosi oko 57%, a LK oko 16% u odnosu na ukupni sadržaj svih masnih kiselina, dok se u Evropi, sadržaj ALK u ulju kreće od oko 56% pa čak i do 71%, a sadržaj LK je od 12 do 18% [2,3]. Veliki broj istraživanja pokazao je da osnovni biološki efekti omega-3 masnih kiselina mogu da im obezbede značajnu ulogu u prevenciji i lečenju hroničnih oboljenja kao što su: dijabetes tipa 2, oboljenja bubrege, reumatozni artritis, visok krvni pritisak, koronarna oboljenja srca, moždani udar i određeni tipovi raka. Konkretno, utvrđeno je da ALK služi kao prekursor za stvaranje metabolita sa dužim lancem (eikosapentaenske i dokosaheksaenske kiseline), da ima ulogu u rastu i razvoju odojčadi, da pospešuje nastanak fosfolipida ēelijske membrane i umanjuje inflamatorne reakcije [4]. Organsko laneno ulje se koristi za lečenje kožnih bolesti

kao što su psorijaza, akne, rozacea, ekcem, kao i u preparatima protiv starenja kože. Od biološki važnih neosapunjivih materija u lanenom ulju značajno je pomenuti prisustvo tokoferola i sterola.

Pored mnogobrojnih pozitivnih efekata visokonezasičenih masnih kiselina, kakva je ALK, postoji i veliki problem vezan za njihovu oksidacionu nestabilnost, kako van organizma, tako i u organizmu, pri čemu nastaju izuzetno reaktivni slobodni radikalni i štetni proizvodi oksidacije. Zbog velike sklonosti ka oksidaciji i polimerizaciji, laneno ulje se uglavnom ne primenjuje u ishrani, nego u tehničke svrhe, u industriji boja i lakova, proizvodnji linoleuma, mekih sapuna, mašinskih ulja i sličnih proizvoda. U cilju smanjenja sadržaja alfa-linolenske kiseline u ulju, kako bi ulje bilo stabilnije, razvijene su i nove sorte lana, kao što je *Linola* [5]. S obzirom na to da se postupci ekstrakcije ulja klasičnim rastvaračima odigravaju na temperaturama pri kojima termodegradabilne polinezasičene masne kiseline nisu stabilne, ekstrakcija lanenog semena ugljendioksidom u natkritičnim stanju mogla bi biti izuzetna alternativa ekstrakciji organskim rastvaračima, kako zbog niske temperature ekstrakcije, tako i zbog eliminisanja atmosferskog kiseonika iz samog procesa, odnosno minimalne degradacije osetljivih komponenata namenjenih u nutricionističke svrhe.

U literaturi se može naći svega nekoliko pokušaja da se ulje iz lanenog semena dobije ekstrakcijom ugljendioksidom u natkritičnom stanju. Bozan i Temelli [6] su ekstrakcijom lanenog ulja sa natkritičnim CO₂ utvrdili da je svega 66% od ukupno prisutnog ulja u semenu ekstrahовано u toku ovog procesa. Sadržaj ALA u lanenom ulju u toku ovog procesa (60,5%) bio je veći u odnosu na odgovarajući sadržaj u petroletarskom eks-traktu (56,7%). Barthet and Daun [7] su istražili mogućnosti primene natkritične ekstrakcije kao analitičke metode za određivanje sadržaja ulja u semenima nekoliko biljaka, među kojima je bio i lan, na pritiscima 51,7 i 62,0 MPa, temperaturama 80 i 100 °C, pri protoku ugljendioksida od 2 mL/min.

Autor za prepisku: M. N. Sovilj, Tehnološki fakultet, Bulevar cara Lazara 1, 21000 Novi Sad, Srbija.

E-pošta: miso@uns.ns.ac.yu

Rad primljen: 4. april 2008.

Rad prihvaćen: 11. jul 2008.

U ovom radu su prikazani rezultati ekstrakcije ulja iz semena lana (*L. usitatissimum* L.) pomoću natkritičnog ugljendioksida. Ispitivana je kinetika ekstrakcije ulja iz usitnjene semena lana u zavisnosti od pritiska, temperature i stepena usitnjenosti materijala. Ekstrakcija ulja sa natkritičnim CO₂ ispitivana je na pritiscima od 30, 40 i 50 MPa, na temperaturi od 52 °C, pri konstantnom protoku CO₂ od 8,8 kg/(kg h). Uticaj temperature ispitivan je pri istom protoku CO₂, na pritisku od 40 MPa. Uticaj veličine čestica na kinetiku ekstrakcije ulja ispitivan je na pritisku od 40 MPa i temperaturi od 47 °C sa frakcijama polaznog čvrstog materijala čestica od 0,16–0,315, 0,315–0,80 i 0,80–2,00 mm.

Pregledni rad kojim se može stići uvid u gotovo sve matematičke modele koji se koriste za opisivanje natkritične ekstrakcije masnih ulja napisali su del Valle i de la Fuente [8]. Za opisivanje kinetike ekstrakcije ulja iz semena lana natkritičnim ugljendioksidom u ovom radu izabran je kombinovani model koji su predložili Hong i sar. [9], a koji su primenjivali King i sar. [10] i Čretnik i sar. [11]. Rezultati modelovanja upoređeni su sa još tri jednostavnija modela koji se koriste u literaturi, modelom karakterističnog vremena (MKV) i modelima jedinične sfere; prvim, koji uzima u obzir koeficijent prenosa mase kroz film natkritičnog fluida (MJS-I), i drugim, modelom jedinične sfere koji ne uključuje spoljašnji prenos mase (MJS-II) [8]. Ova tri primenjena modela koristili su i Esquivel i sar. [12], a u navedenom radu moguće je pronaći njihov detaljan opis.

EKSPERIMENTALNI DEO

Materijal i metode

Seme lana (*Linum usitatissimum* L.) je nabavljeno od firme „Parting Trade“, Novi Sad, Srbija. Seme je usitnjeno mlevenjem na laboratorijskom mlinu („Mlynek laboratoryny WZ-1“, Bydgoszcz, Poljska). Sadržaj vlage u semenu određen je neposredno pre ekstrakcije gravimetrijskom metodom (AOCS Ai 2-75), sušenjem vazduhom u laboratorijskoj sušnici na 103 °C do konstantne mase ($\pm 0,0001$ g) merene na analitičkoj vagi (Ohaus, Adventurer SL, NY, USA). Da bi se izdvojile frakcije različitog srednjeg prečnika, samleveni materijal je prosejan na setu sita proizvođača Erweka GmbH (Heusenstamm, Nemačka) sa osam sita veličine otvora 10,00; 4,00; 3,15; 2,00; 0,80, 0,315; 0,16 i 0,10 mm. Za eksperimente su korištene tri frakcije čestica. Najkrupnije čestice dimenzija: 0,80–2,00 mm, čestice srednje veličine 0,315–0,80 mm i najsitnije čestice dimenzija 0,16–0,315 mm. Samleveno seme je do ekstrakcije čuvano u staklenim teglama na temperaturi 4 °C, a pre ekstrakcije uravnoteženo na sobnu temperaturu.

Neposredno pre određivanja sadržaja ulja, u uzorcima usitnjene semene različitog prečnika određen je sadržaj vlage sušenjem na 103 °C.

Za maksimalne vrednosti ulja koje se mogu ekstrahovati iz semena različitog stepena usitnjenosti u toku ekstrakcije natkritičnim ugljendioksidom uzete su maksimalne vrednosti koje se mogu ekstrahovati heksanom u ekstraktoru tipa Sokslet.

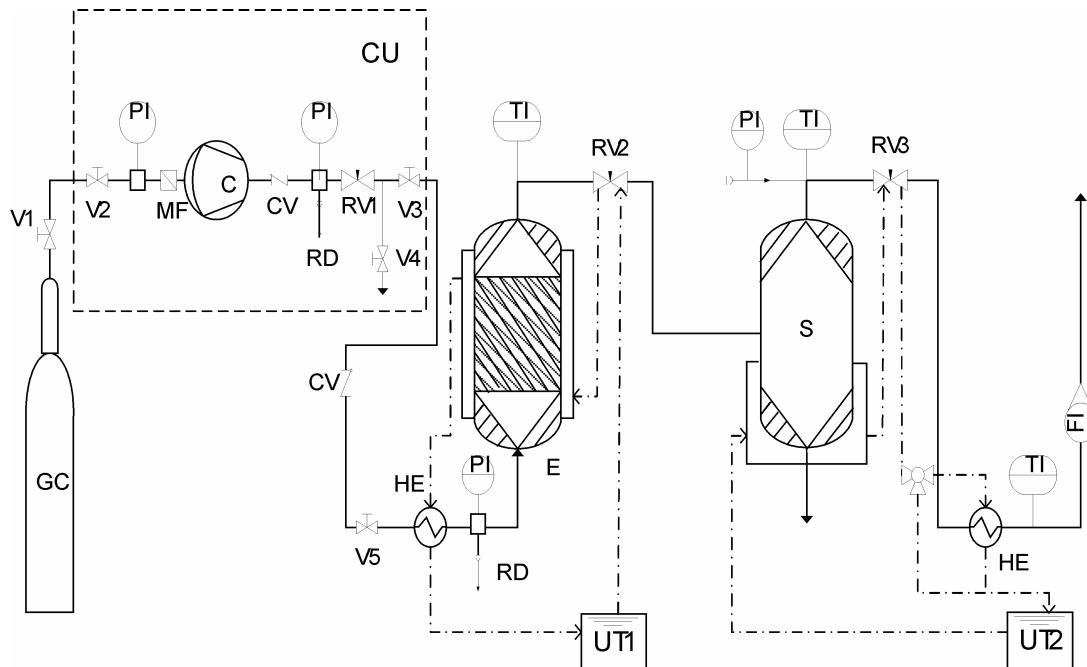
Za ekstrakciju sa natkritičnim rastvaračem korišćen je ugljendioksid 99% čistoće, proizvođača Tehnogas (Novi Sad, Srbija).

Samleveno seme lana je ekstrahовано ugljendioksidom u natkritičnom stanju u laboratorijskoj aparaturi Novaswiss High Pressure Extraction Plant 565.0156 (Nova Werke Ltd., Effretikon, Switzerland), šematski prikazanoj na slici 1. U svakom ekstracionom ciklusu, nasuti sloj materijala u ekstraktoru formiran je od oko 50 g usitnjene semene lana, čija je masa izmerena na analitičkoj vagi ($\pm 0,0001$ g). Za kompresiju ugljendioksida koristi se kompresor sa dijafragmom. Ekstraktor kapaciteta oko 200 cm³, unutrašnjeg prečnika 40 mm (projektovan za maksimalnih 70 MPa/100 °C) greje se pomoću termostatirane vode (± 1 °C) koja struji kroz grejnu oblogu, a termostatira se pomoću ultratermostata (UT1). Konstantan pritisak ($\pm 0,1$ MPa) ekstrakcije obezbeđuje regulator pritiska koji radi na principu sistema sa povratnom spregom. Kao separator se primenjuje autoklav sa grejnom oblogom (projektovan za maksimalnih 70 MPa/100 °C), zapremine 200 cm³, unutrašnjeg prečnika 40 mm, koji se termostatira pomoću ultratermostata (UT2). U sklopu aparature postoji i merač protoka ugljendioksida na izlazu iz sistema sa mernim opsegom od 0,059 do 4,950 kg/h.

Ekstrakciji prethodi termostatiranje materijala u atmosferi ugljendioksida na niskom pritisku, nakon čega se uključuje kompresor koji pumpa ugljendioksid u eks-traktor sve do postizanja željenog pritiska. Proces eks-trakcije počinje otvaranjem regulacionog ventila RV2 (ventil RV3 je otvoren). Na kompresorskoj jedinici se regulacionim ventilom RV1 može podešiti pritisak, ukoliko odstupa od željene vrednosti. Željeni protok se podešava mikrometarskim regulacionim ventilom RV2, a željeni pritisak u separatoru regulacionim ventilaom RV3. Nakon određenog vremena trajanja ekstrakcije, zatvara se regulacioni ventil RV2 na neko vreme, u toku koga se separator otvara, vadi staklena kiveta sa eks-traktom i stavљa nova. Masa ekstrahovanog ulja u staklenoj kiveti meri se na analitičkoj vagi. Nakon ovog pre-kida, nastavlja se ekstrakcija ponovnim otvaranjem ventila iza ekstraktora.

MATEMATIČKI MODEL

Pri izboru odgovarajućeg matematičkog modela kojim bi se opisala ekstrakcija ulja iz semena lana, važno je uočiti na osnovu dobijenih eksperimentalnih podataka kakav je oblik ekstracionih krivih, kojima se prikazuje zavisnost prinosa ekstrakcije od vremena. Prinos ekstrakcije se izračunava iz sledećeg izraza:



Slika 1. Šema laboratorijskog uređaja za ekstrakciju čvrstog materijala natkritičnim ugljendioksidom. GC – gasni cilindar, CU – kompresorska jedinica, C – kompresor sa dijafragmom, E – ekstraktor, S – separator, HE – razmenjivač topline, UT – ultratermostat, RV – regulacioni ventil, V – ventil, MF – mikrofilter, CV – nepovretni ventil, RD – rupturni disk, PI – merač pritiska, TI – merač temperature, FI – merač protoka.

Figure 1. Apparatus for high-pressure extraction. GC – gas cylinder, CU – compressor unit, C – compressor with diaphragm, E – extractor, S – separator, HE – heat exchanger, UT – ultra thermostat, RV – regulation valve, V – on-off valve, MF – micro filter, CV – cut-off valve, RD – rupture disc, PI – pressure indicator, TI – temperature indicator, FI – flow indicator.

$$Y(\%) = 100 \frac{m_{eks}}{m_{sm}} \quad (1)$$

gde su: m_{eks} – masa ekstrakta i m_{sm} – masa sirovog (vlažnog) materijala.

U saglasnosti sa rezultatima dosadašnjih ispitivanja kinetike ekstrakcije uljarica natkritičnim ugljendioksidom, pri visokim koncentracijama ulja u semenu proces prenosa mase je stacionaran, dok se pri niskim koncentracijama ulja u semenu brzina ekstrakcije smanjuje, odnosno proces postaje nestacionaran. Da bi se matematički opisala ova dva, po svojoj prirodi, različita perioda ekstrakcije, razvijeni su kombinovani modeli kao što je model koji su predložili Hong i sar. [9]. U ovom modelu, period u kome brzinu procesa kontroliše prenos mase kroz film natkritičnog fluida oko čestice, definisan je koeficijentom prelaza mase u filmu, k_f (m/s). Period u kome brzina ekstrakcije opada sa vremenom kontrolisan je difuzijom ulja unutar čvrste faze semena lana. Prema autorima ovog modela [9] ova dva tipa proračuna prenosa mase se izvode nezavisno jedan od drugoga, a njihovi rezultati se kombinuju na osnovu uočenih eksperimentalnih podataka. Vremenski trenutak prelaza iz jednog u drugi period, t_p , i masa dobijenog ekstrakta u tom trenutku prelaza, m_p , definišu se na osnovu eksperimentalnih podataka.

Period konstantne brzine prenosa mase

Ekstrahovana masa ulja u jedinici vremena u toku perioda konstantne brzine prenosa mase, m , može se izraziti sledećom jednačinom:

$$m = k_f A_s \rho_{CO_2} \Delta c_m \quad (2)$$

$$A_s = \frac{6V_s(1-\varepsilon)}{d} \quad (3)$$

gde su: A_s – ukupna površina za prenos mase (m^2), V_s – zapremina fiksног sloja semena lana (m^3), ε – poroznost sloja, d – srednji prečnik čestica semena lana u sloju (m), Δc_m – srednja razlika koncentracija ulja na međufaznoj površini i natkritičnom fluidu (kg ulja/kg CO_2) i ρ_{CO_2} – gustina natkritičnog ugljendioksida.

Za vrednost srednje razlike koncentracija ulja može se uzeti srednja logaritamska razlika koncentracija ulja na međufaznoj površini i u natkritičnom fluidu na ulazu i na izlazu iz ekstraktora [11], odnosno:

$$\Delta c_m = \frac{\Delta c_u - \Delta c_i}{\ln \frac{\Delta c_u}{\Delta c_i}} \quad (4)$$

$$\Delta c_u = c^* - c_u \quad (5)$$

$$\Delta c_i = c^* - c_i \quad (6)$$

gde je: c^* – koncentracija ulja na međufaznoj površini, koja se eksperimentalno može proceniti na osnovu tačke u kojoj je brzina ekstrakcije najveća, a predstavlja ordinatnu vrednost maksimuma na grafiku zavisnosti veličine kg ulja/kg CO₂ od veličine kg CO₂/kg sirovog materijala (slika 2), dok se c_i može odrediti iz nagiba ekstrakcione krive za prvi period ekstrakcije, iz zavisnosti veličine kg ulja/kg sirovog materijala od veličine kg CO₂/kg sirovog materijala [11].

Da bi se izračunao koeficijent prenosa mase kroz film natkritičnog fluida oko čestice, Brunner [13] je uveo korelaciju primenljivu za nepokretan sloj sfernih čestica i širok opseg vrednosti Rejnoldsovog broja (Re). Međutim, s obzirom na veoma uzak opseg Re u našim eksperimentima u proračunu je korišćena modifikovana korelacija koju su predložili Hong i sar. [9]:

$$Sh(1 + 1,5(1 - \varepsilon)) = mRe^{1/2}Sc^{1/3} \quad (7)$$

gde su: Sh – Šervudov broj ($Sh = kd/D_{12}$), Re – Rejnoldsov broj ($Re = ud\rho/\mu$) i Sc – Šmitov broj ($Sc = \mu/\rho D_{12}$). Hong i sar. [9] su procenili da je vrednost koeficijenta m u jednačini (7) 0,035, dok je ista veličina kod Kinga i sar. [10] procenjena na 0,2548. Vrednosti gustine ρ (kg/m³), i viskoznosti, μ (Pa s) ugljendioksida procenjene su prema preporukama iz literature [14], dok je za binarni sistem CO₂-trigliceridi ulja semena lana, binarni koeficijent difuzije, D_{12} (m²/s), procenjen iz sledeće korelacije [15]:

$$D_{12} = T\alpha\mu^\beta \quad (8)$$

gde su za parametre α i β uzete vrednosti eksperimentalno procenjene za triolein, koje redom iznose $1,986 \times 10^{-14}$ i $-0,685$, zbog nedostatka vrednosti za trilinolenin. Na pritisku od 11 MPa i temperaturi 40 °C izmerena vrednost binarnog koeficijenta difuzije za trilinolenin je $5,12 \times 10^{-9}$ m²/s, dok je ista vrednost za triolein $5,3 \times 10^{-9}$ m²/s. King i sar. [10] su za sistem ulje noćurka-ugljendioksid, na svim ispitivanim uslovima, koristili srednju vrednost binarnog koeficijenta difuzije od $8,0 \times 10^{-9}$ m²/s, iako sa porastom pritiska vrednost koeficijenta difuzije opada [15].

Period nestacionarnog prenosa mase

Difuziju ulja iz sfere, tj. čestice poluprečnika R , sa polaznom koncentracijom ulja u semenu c_0 , opisuje drugi Fikov zakon:

$$r^2 \frac{\partial c}{\partial \theta} = D_S \frac{\partial}{\partial r} (r^2 \frac{\partial c}{\partial r}) \quad (9)$$

gde je c – koncentracija ulja u čvrstoj fazi.

Početni i granični uslovi glase:

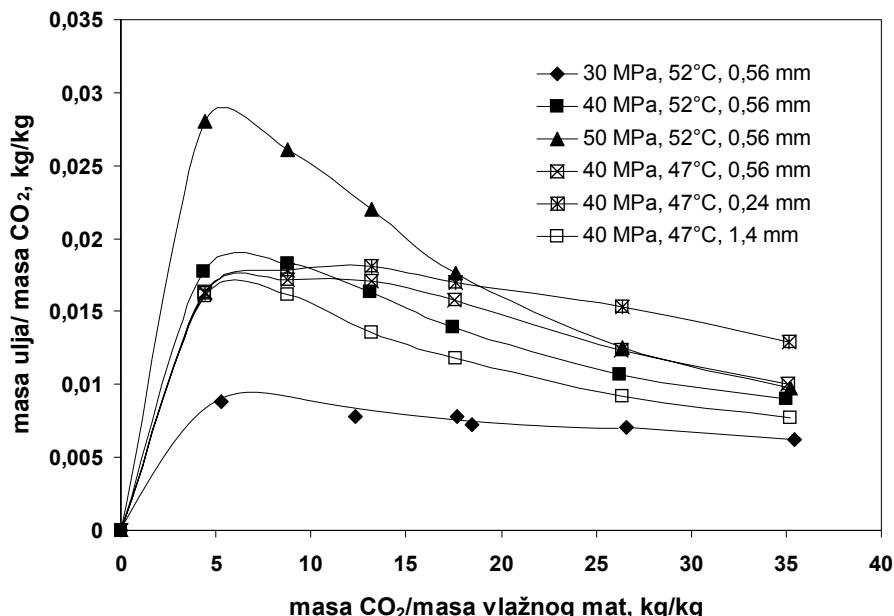
$$c = c_0, \text{ za } -R \leq r \leq R \text{ i } \theta = 0 \quad (10)$$

$$c = 0, \text{ za } r = \pm R \text{ i } \theta > 0 \quad (11)$$

$$\frac{\partial c}{\partial r} = 0, \text{ za } r = 0 \text{ i } \theta > 0 \quad (12)$$

Analitičko rešenje ove jednačine je [16]:

$$\frac{c(x, \theta)}{c_1 - c_0} = 1 + \frac{2R}{\pi r} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{(-1)^n}{n} \exp\left(-\frac{D_S n^2 \pi^2 \theta}{R^2}\right) \sin \frac{\pi n r}{R} \quad (13)$$



Slika 2. Zavisnost brzine natkritične ekstrakcije usitnjenoj semeni lana, izražene kao masa ekstrahovanog ulja po masi ugljendioksida utrošenog za ekstrakciju, od mase utrošenog ugljendioksida po jedinici mase vlažnog materijala.

Figure 2. Extraction rates of flax seed oil with supercritical carbon dioxide.

Ako se jednačina (13) prevede u oblik takav da prikazuje zavisnost mase ulja koja zaostaje u česticama čvrste faze u trenutku θ , $m(\theta)$, u odnosu na polaznu masu ulja u semenu, u ovom slučaju onu koja se dobije nakon beskonačnog vremena trajanja ekstrakcije, m_0 , dobija se:

$$\frac{m(\theta)}{m_0} = 1 - \frac{6}{\pi^2} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n^2} \exp\left(-\frac{D_S n^2 \pi^2 \theta}{R^2}\right) \quad (14)$$

Takođe, ako se zanemare svi ostali članovi opšteg reda, čija vrednost postaje zanemarljivo mala u dužem vremenskom periodu, dobija se pojednostavljeni, eksponencijalni model kao rešenje opšteg reda:

$$\frac{m_0 - m(\theta)}{m_0} = \frac{6}{\pi^2} \exp(-A\theta) \quad (15)$$

Izraz sa leve strane znaka jednakosti predstavlja odnos mase ulja koja je ekstrahovana iz materijala u nekom trenutku θ , u odnosu na masu ulja koja se može ekstrahovati iz materijala u beskonačnom vremenu trajanja ekstrakcije, odnosno početnom sadržaju ulja u materijalu, m_0 . Parametar ovog pojednostavljenog modela, A (1/s), je:

$$A = \frac{\pi^2 F_0}{\theta}, \quad F_0 = \frac{D_S \theta}{R^2} \quad (16)$$

gde su: F_0 – Furijeov broj, a D_S – efektivni koeficijent difuzije ulja u čvrstoj fazi (m^2/s). Parametar A se dobija iz nagiba krive koja daje zavisnost $\log((m_0 - m(\theta))/m_0)$ od vremena θ .

REZULTATI I DISKUSIJA

Srednja vrednost masenog udela vlage u masi vlažnog materijala, izražena u procentima, za seme lana čestica u opsegu prečnika 0,80–2,00 mm (srednji prečnik čestica: 1,40 mm) iznosila je 7,37% ($s = 0,05$ iz 4 merenja), za čestice u opsegu prečnika 0,315–0,80 mm iznosila je 7,19% ($s = 0,05$ iz 4 merenja), a za čestice u opsegu prečnika 0,16–0,315 iznosila je 6,97% ($s = 0,09$ iz 4 merenja). Statistička obrada rezultata pokazala je da ima značajne razlike u sadržaju vlage između čestica različite veličine, i da veličina čestica generalno ima statistički uticaj na određivani sadržaj vlage materijalu (F -test, $p < 0,0001$). Sadržaj vlage u materijalu može imati uticaj na ekstrakciju ulja iz materijala zbog dva različita efekta koje voda ima na materijal, ali i zbog uticaja vlage na polarnost natkritičnog ugljendioksidu. S jedne strane, povećanje sadržaja vlage u materijalu povećava permeabilnost čelijskog zida, što pospešuje ekstrakciju ulja, dok s druge strane povećava i elastičnost čvrste faze, što smanjuje prinose pri većem sadržaju vlage [17]. Takođe, iako je rastvorljivost vode u natkritičnom ugljendioksidu svega oko 0,3%, njena prisutnost u fluidu

povećava njegovu polarnost, tako da se dobijaju veći prinosi nešto polarnijih supstanci kao što su lipidi. Uticaj vode prisutne u materijalu na ekstrakciju ulja iz semena lana natkritičnim ugljendioksidom u ovom istraživanju nije ispitivan.

Početni sadržaj ulja u materijalu može se proceniti ili ekstrakcijom materijala klasičnim rastvaračima (heksan) u dovoljno dugom vremenskom periodu, ili asimptotskom regresijom eksperimentalno dobijenih ekstrakcionih krivih za beskonačno vreme ekstrakcije. Za čestice stepena usitnjenošći od najsitnijih do najkrupnijih maksimalne količine ulja, u gramima, koje se mogu ekstrahovati iz 100 g vlažnog materijala heksanom u eksstraktoru tipa Sokslet iznose redom: 48,9% ($s = 1,46\%$), 44,3% ($s = 1,54\%$) i 34,9% ($s = 2,17\%$). U literaturi je poznato da može doći do segregacije čestica materijala u toku mlevenja ili nekog drugog predtretmana u frakcije sa različitim sadržajem ulja, koje se mogu izdvajati prosejavanjem, tako da rezultati različitog sadržaja ulja u frakcijama nisu neuobičajena pojava [18]. U ovom radu, za polazni sadržaj ulja u materijalu uzeta je maksimalna vrednost sadržaja ulja dobijena ekstrakcijom heksanom u Sokslet eksstraktoru u trajanju od 8 h, koja iznosi 48,9%.

Prinos ulja semena lana dobijen natkritičnom ekstrakcijom sa CO_2 zavisi je, pre svega, od primenjenih radnih parametara (pritisak, temperatura, usitnjenošć polaznog čvrstog materijala i vreme ekstrakcije). Generalno, pri svim ispitivanim uslovima, na početku ekstrakcije postoji linearna zavisnost količine ekstrahovanog ulja iz semena lana od vremena ekstrakcije, odnosno od mase natkritičnog ugljendioksidu utrošenog za ekstrakciju (slike 3–5). Nakon početnog perioda konstantne brzine prenosa mase ulja iz semena u natkritični CO_2 , koji ni za jedan od ispitivanih radnih uslova nije trajao kraće od 1 h (0,44 kg CO_2), dolazi do usporavanja brzine procesa ekstrakcije, tj. nagib ekstrakcionih krivih počinje da se smanjuje. Ovakav oblik ekstrakcionih krivih odgovara pretpostavkama koje se usvajaju prilikom primene kombinovanog modela Honga i sar. [9].

Procenjene vrednosti koeficijenta prenosa mase ulja lana kroz film natkritičnog CO_2 za deo procesa ekstrakcije koji se odvija pri konstantnoj brzini, procenjene iz jednačine (2), prikazane su u tabeli 1. Takođe, u tabeli 1 prikazane su vrednosti koeficijenta prenosa mase kroz film natkritičnog fluida oko čestice, izračunate iz jednačine (7), sa vrednostima parametra m koje predlažu Hong i sar [9] i King i sar. [10]. U tabeli 1 date su i vrednosti odgovarajućih veličina i bezdimenzionalnih brojeva neophodnih za proračun ovog koeficijenta. Eksperimentalno određene vrednosti koeficijenta prenosa mase ulja lana kroz film natkritičnog CO_2 za deo procesa ekstrakcije koji se odvija pri konstantnoj brzini, nalaze se unutar opsega vrednosti koje bi se mogle izračunati primenom jednačine (7), sa vrednostima parametra m koje

Tabela 1. Vrednosti koeficijenta prenosa mase lanenog ulja kroz film natkritičnog ugljendioksida, k_f , oko čestice usitnjenoj semeni lana, kao i vrednosti odgovarajućih veličina neophodnih za proračun ovog koeficijenta iz modela koji predlaže Hong i sar [9], i bezdimenzionalih brojeva neophodnih za proračun ovog koeficijenta iz jednačine (7), za ispitivane vrednosti procesnih parametara (uslovi: $A_{sloj} = 12,566 \times 10^{-4} \text{ m}^2$, $V_{sloj} = 2 \times 10^{-4} \text{ m}^3$, $L_{sloj} = 0,16 \text{ m}$)

Table 1. External mass transfer coefficients of linseed oil through supercritical carbon dioxide film surrounding linseed particles, k_f , calculated by Eq. (2), as well as process parameters and data needed to apply the model of Hong et al. [9], and estimate external mass transfer coefficients by using Eq. (7) (conditions: $A_{sloj} = 12.566 \times 10^{-4} \text{ m}^2$, $V_{sloj} = 2 \times 10^{-4} \text{ m}^3$, $L_{sloj} = 0.16 \text{ m}$)

| p / MPa | 30 | 40 | 50 | 40 | 40 | 40 |
|--|--------|--------|--------|--------|--------|--------|
| T / K | 325 | 325 | 325 | 320 | 320 | 320 |
| $d_{sr} \times 10^3 / \text{m}$ | 0,56 | 0,56 | 0,56 | 0,56 | 0,24 | 1,4 |
| $\rho / \text{kg m}^{-3}$ | 863,1 | 917,4 | 957,3 | 933,9 | 933,9 | 933,9 |
| $\mu \times 10^3 / \text{Pa s}$ | 8,865 | 9,693 | 10,780 | 10,120 | 10,120 | 10,120 |
| $u \times 10^4 / \text{m s}^{-1}$ | 1,13 | 1,06 | 1,02 | 1,04 | 1,04 | 1,04 |
| $D_{12} \times 10^9 / \text{m}^2 \text{s}^{-1}$ | 3,8 | 3,5 | 3,3 | 3,4 | 3,4 | 3,4 |
| Re | 0,61 | 0,56 | 0,51 | 0,54 | 0,23 | 1,35 |
| Sc | 26,7 | 29,2 | 33,4 | 31,3 | 31,3 | 31,3 |
| Sh (Hong i sar. [9]) | 0,06 | 0,06 | 0,06 | 0,06 | 0,04 | 0,10 |
| Sh (King i sar. [10]) | 0,45 | 0,44 | 0,44 | 0,44 | 0,29 | 0,72 |
| c^* | 0,009 | 0,019 | 0,029 | 0,0176 | 0,0179 | 0,0178 |
| c_i | 0,0088 | 0,0183 | 0,0267 | 0,0165 | 0,0176 | 0,0162 |
| $k_f \times 10^7 / \text{m s}^{-1}$ (Hong i sar. [9]) | 4,2 | 3,9 | 3,6 | 3,7 | 5,7 | 2,4 |
| $k_f \times 10^7 / \text{m s}^{-1}$ (King i sar. [10]) | 30,7 | 28,4 | 26,2 | 27,2 | 41,4 | 17,8 |
| $k_f \times 10^7 / \text{m s}^{-1}$ (jednačina (2)) | 10,7 | 8,7 | 6,8 | 7,4 | 4,6 | 18,9 |

su predložili autori Hong i sar. [9] i King i sar. [10]. Sa porastom pritiska, pri konstantnoj temperaturi, povećava se njegova gustina, a prividna brzina CO_2 kroz eksstraktor se smanjuje, tako da to ima uticaja na smanjenje koeficijenta prenosa mase kroz film natkritičnog fluida. Povećanjem temperature za 5 K, na pritisku od 40 MPa, vrednost spoljašnjeg koeficijenta prenosa mase se povećala sa 7,4 na $8,7 \times 10^{-7} \text{ m/s}$. Najveći uticaj na vrednost koeficijenta prenosa mase ulja lana kroz film natkritičnog CO_2 za deo procesa ekstrakcije koji se odvija pri konstantnoj brzini, imala je veličina čestica. Rezultati pokazuju da se za krupnije čestice dobija veća vrednost koeficijenta prenosa mase. Ovo nije u skladu sa teorijski predviđenim vrednostima, a posledica je, najverovatnije, nemogućnosti adekvatne procene međufazne površine, koja za najkrupnije čestice, srednjeg prečnika 1,4 mm,

realno nije toliko mala koliko se izračunava pomoću izraza (3). Treba napomenuti da u originalnom radu Honga i sar. [9], kao i u kasnijim radovima koji su primenjivali ovaj model [10,11], uticaj veličine čestica nije razmatran, tako da se ovi eksperimentalni rezultati nisu mogli uporediti sa literaturnim podacima.

Vrednosti efektivnih koeficijenata difuzije u procesu natkritične ekstrakcije ulja iz semena lana, izračunate po kombinovanom modelu Honga i sar. [9], date su u tabeli 2. Kao poređenje, u tabeli 3 date su vrednosti iste veličine procenjene iz tri jednostavna matematička modela koji se koriste u literaturi, modelom karakterističnog vremena (MKV) i modelima jedinične sfere, prvim koji uzima u obzir koeficijent prenosa mase kroz film natkritičnog fluida (MJS-I) i drugim modelom jedi-

Tabela 2. Efektivni koeficijenti difuzije u čvrstoj fazi, D_s , u procesu natkritične ekstrakcije ulja iz semena lana određeni metodom Hong i sar. [9]

Table 2. Effective diffusion coefficients in solid phase, D_s , for supercritical fluid extraction of flax seed oil determined by method of Hong et al. [9]

| Uslovi ekstrakcije $p / \text{MPa}, T / ^\circ\text{C}, d_{sr} / \text{mm}$ | $D_s \times 10^{13} / \text{m}^2 \text{s}^{-1}$ | $AARD^* / \%$ | $SD^{**} / \%$ |
|--|---|---------------|----------------|
| 40, 47, 0,56 | 4,34 | 1,82 | 0,50 |
| 40, 47, 1,40 | 8,40 | 6,15 | 2,00 |
| 40, 47, 0,24 | 2,37 | 3,62 | 1,13 |
| 40, 52, 0,56 | 2,58 | 3,46 | 1,18 |
| 50, 52, 0,56 | 5,59 | 1,62 | 0,44 |
| 30, 52, 0,56 | 0,31 | 6,24 | 1,54 |

$$* AARD = \frac{100}{N} \sum_{i=1}^N \left| \frac{Y_{i,exp} - Y_{i,calc}}{Y_{i,exp}} \right| ; ** SD = 100 \sqrt{\sum_{i=1}^N \frac{(Y_{i,exp} - Y_{i,calc})^2}{N-1}}$$

Tabela 3. Efektivni koeficijenti difuzije u čvrstoj fazi, D_S , u procesu natkritične ekstrakcije ulja iz semena lana određeni primenom modela MJS-1, MJS-2 i MKV [12]

Table 3. Effective diffusion coefficients in solid phase, D_S , for supercritical fluid extraction of flax seed oil determined by single sphere models SSM-1 and SSM-2, and characteristic time model CTM [12]

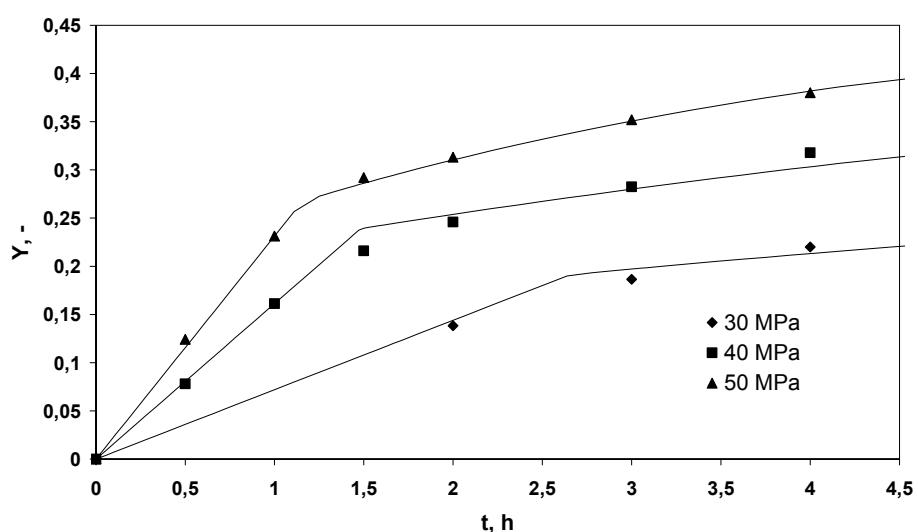
| Uslovi ekstrakcije p / MPa, T / °C, d_{sr} / mm | Model | | | | | |
|--|---|----------|---|----------|---|----------|
| | MJS-I | | MJS-II | | MKV | |
| | $D_S \times 10^{13} / \text{m}^2 \text{s}^{-1}$ | AARD / % | $D_S \times 10^{13} / \text{m}^2 \text{s}^{-1}$ | AARD / % | $D_S \times 10^{13} / \text{m}^2 \text{s}^{-1}$ | AARD / % |
| 40, 47, 0,56 | 3,90 | 23,55 | 3,74 | 24,18 | 5,45 | 6,55 |
| 40, 47, 1,40 | 13,7 | 10,03 | 13,0 | 10,68 | 23,0 | 13,97 |
| 40, 47, 0,24 | 1,19 | 35,71 | 1,16 | 36,71 | 1,49 | 14,45 |
| 40, 52, 0,56 | 3,40 | 11,48 | 2,94 | 13,92 | 4,60 | 10,82 |
| 50, 52, 0,56 | 5,50 | 9,95 | 5,28 | 10,07 | 7,46 | 9,48 |
| 30, 52, 0,56 | 0,93 | 37,47 | 1,04 | 44,97 | 2,22 | 6,93 |

nične sfere koji ne uključuje spoljašnji prenos mase (MJS-II) [8]. Ova tri primenjena modela koristili su i Esquivel i sar. [12]. Slaganje vrednosti efektivnog koefficijenta difuzije izračunatih pomoću modela koji su predložili Hong i sar. [9] i ostalih ispitivanih modela je dobro, pri čemu model Honga i sar. daje mnogo manje srednje aritmetičko odstupanje izračunatih od eksperimentalnih vrednosti (vrednosti AARD).

Iz Tabale 2 vidi se da su najlošija slaganja vrednosti za koeficijent difuzije koje predviđa model sa eksperimentalnim podacima dobijena pri ekstrakciji najkrupnijih čestica na 40 MPa i 47 °C i ekstrakciji čestica srednje veličine na pritisku od 30 MPa i 52 °C. Srednje apsolutno odstupanje podataka izračunatih pomoću modela od izmerenih vrednosti u ovim slučajevima je bilo

iznad 6%. Ovo je u najvećoj meri posledica izabrane vrednosti početnog sadržaja ulja u materijalu. Za ostale ispitivane uslove ekstrakcije, srednje apsolutno odstupanje podataka izračunatih pomoću modela od eksperimentalnih vrednosti je ispod 4%.

Zavisnost prinosa ekstrakta od korišćenog pritiska ekstrakcije, pri konstantnim vrednostima temperature od 52 °C, specifičnog protoka rastvarača od 8,8 kg/(kg h) i za čestice polaznog materijala srednjeg prečnika $d_{sr} = 0,56$ mm, prikazana je na slici 3. Primjenjeni su pritisci od 30, 40 i 50 MPa. Simbolima na slici 2 prikazani su eksperimentalni rezultati dok su linijama prikazane vrednosti izračunate primenom kombinovanog modela koji su koristili Hong i sar. [9].



Slika 3. Zavisnost prinosa ekstrakta, Y (masa ulja u odnosu na masu sirovog materijala), od vremena ekstrakcije, t , u ekstrakciji ulja iz semena lana za različite vrednosti pritiska ekstrakcije. Temperatura ekstrakcije: 52 °C, specifični protok CO_2 : 8,8 kg/(kg h), srednji prečnik čestica, d_{sr} : 0,56 mm. Simboli odgovaraju eksperimentalnim podacima, a pune linije računskim vrednostima dobijenim po modelu Honga i sar. [9].

Figure 3. Dependence of the extract yeald, Y (the mass ratio of oil, m_{oil} and row material, m_{mat}), on the extraction time, t , in the extraction of flax seed oil at different values of extraction pressure. Extraction temperature was 52 °C and specific flow of solvent 8.8 kg/(kg h); particle average diameter of ground material, $d_{av} = 0.56$ mm. Symbols represent the experimental values and full lines correspond to data calculated by the model of Hong et al. [9].

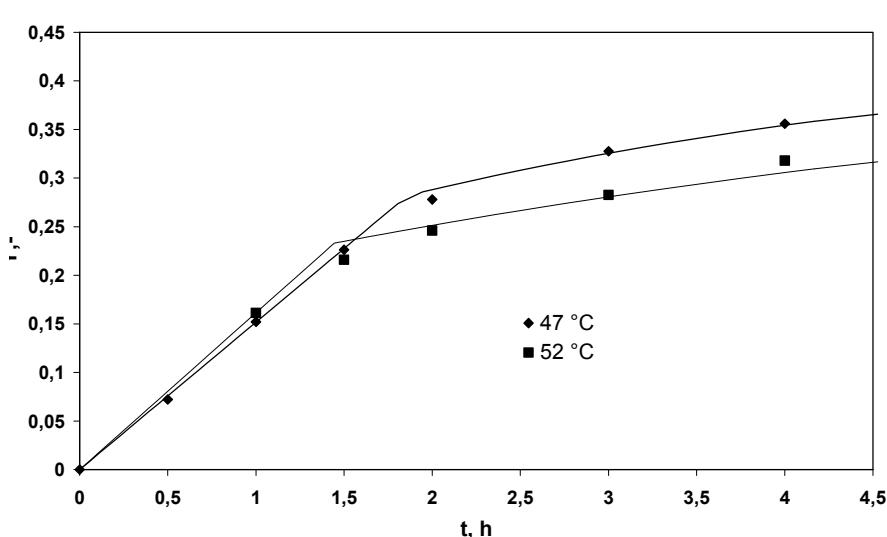
Sa slike 3 vidi se da s porastom vremena trajanja ekstrakcije raste i prinos ekstrakta, pri svim primenjenim pritiscima, što je u skladu s očekivanim rezultatima. Najviše vrednosti prinosa ekstrakta dobijaju se pri korišćenju najvišeg pritiska od 50 MPa, uz konstantno vreme trajanja ekstrakcije, zbog veće efikasnosti rastvarača pri ovim uslovima, kao posledica povećanja gustine ugljendioksida sa 840, preko 920 do 970 kg/m³, redom od najmanjeg do najvišeg ispitivanog pritiska. Povećanjem gustine natkritičnog CO₂ raste njegova rastvorna moć. Analiza eksperimentalnih vrednosti prinosa na 30 MPa, zbog malog broja merenja, može se prihvati samo uslovno, pri čemu je prvi deo ekstrakcione krive definisan tako da je koncentracija ulja u natkritičnom CO₂ na izlazu iz ekstraktora 95% od vrednosti rastvorljivosti ovog ulja pri datim uslovima temperature i pritiska.

Na slici 4 prikazana je zavisnost prinosa ekstrakta od vremena trajanja ekstrakcije za različite vrednosti temperature ekstrakcije od 47 i 52 °C, pri pritisku ekstrakcije od 40 MPa, specifičnom protoku rastvarača od 8,8 kg/(kg h) i za čestice polaznog materijala srednjeg prečnika $d_{sr} = 0,56$ mm. Vidi se da pri dužem trajanju ekstrakcije, pri konstantnoj temperaturi, raste i prinos ekstrakta, kako na 47 °C, tako i na 52 °C. Međutim, u početnom periodu trajanja ekstrakcije (do 1,5 h) uticaj temperature nije naročito značajan za prinos ekstrakta. Istovremeno, pri daljoj ekstrakciji prinos ekstrakta je viši na 47 °C, za datu vrednost vremena ekstrakcije, što nije u skladu sa uobičajenim ponašanjem rastvarača u ovim uslovima. Međutim, povećanje temperature, pri konstantnom pritisku, smanjuje gustinu natkritičnog CO₂ i povećava napon pare rastvorka. Ova dva efekta imaju

suprotno dejstvo na rastvorljivost, odnosno prinos ekstrakta. Koji će od ova dva efekta imati odlučujući uticaj, zavisi od vrednosti korišćenog pritiska. Ispod granične (prelazne) vrednosti pritiska (*engl. crossover pressure*) preovlađujući uticaj na rastvorljivost ima gustina natkritičnog fluida, tako da će prinos ulja biti veći pri nižoj temperaturi, što je ovde slučaj pri ekstrakciji na pritisku od 40 MPa (ovo ponašanje se često naziva retrogradnim). Iznad prelazne vrednosti pritiska, rastvorljivost raste sa porastom temperature zbog dominantnog efekta porasta napona pare. Da temperatura nema značajnijeg uticaja na prinos ulja na prelaznom pritisku utvrđeno je i pri ekstrakciji ulja na 30 MPa iz slične uljarice (semitikve) [19].

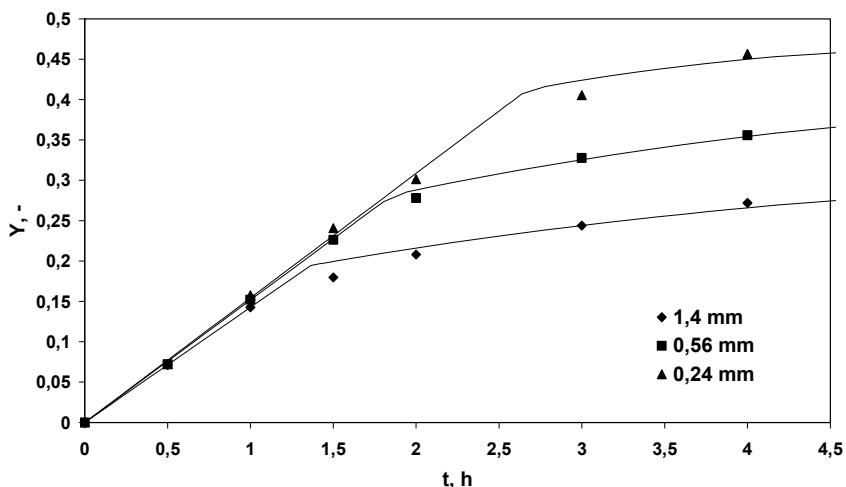
Na slici 5 data je zavisnost prinosa ekstrakta od usitnjenošti polaznog čvrstog materijala, pri primenjenom pritisku od 40 MPa, temperaturi od 47 °C i specifičnom protoku rastvarača od 8,8 kg/(kg h).

Uočava se da sa porastom vremena trajanja ekstrakcije, pri konstanom srednjem prečniku usitnjenočvrstog materijala od 0,24 do 1,40 mm, raste prinos ekstrakta, što je u skladu s literaturnim podacima. Najveći prinos ekstrakta pri konstantnom vremenu ekstrakcije, dobija se korišćenjem najsitnijih čestica. Smanjenje prečnika čestice dovodi do povećanja brzine difuzije, odnosno do skraćenja difuzionog puta. Dodatni efekat na porast prinosa ekstrakcije pri smanjenju prečnika čestica ima i povećanje specifične međufazne površine usitnjenočvrstog materijala kada su čestice manjeg prečnika, što omogućava intenzivan kontakt ugljendioksida i korišćenog materijala.



Slika 4. Zavisnost prinosa ekstrakta, Y, od vremena ekstrakcije, t, u ekstrakciji ulja iz semena lana za različite vrednosti temperature ekstrakcije. Pritisak ekstrakcije: 40 MPa, specifični protok CO₂: 8,8 kg/(kg h), srednji prečnik čestica, d_{sr} : 0,56 mm. Simboli odgovaraju eksperimentalnim podacima, a pune linije računskim vrednostima dobijenim po modelu Honga i sar. [9].

Figure 4. Dependence of the extract yield, Y, on the extraction time, t, in the extraction of flax seed oil at different values of extraction temperature. Extraction pressure was 40 MPa, specific flow of solvent 8.8 kg/(kg h); average diameter of ground material $d_{av} = 0.56$ mm. Symbols represent the experimental values and full lines correspond to data calculated by the model of Hong et al. [9].



Slika 5. Zavisnost prinosa ekstrakta, Y , od vremena ekstrakcije, t , u ekstrakciji ulja iz semena lana za čestice različitog stepena usitnjenošti. Pritisak ekstrakcije: 400 bar, temperatura ekstrakcije: 47 °C, specifični protok CO_2 : 8,8 kg/(kg h). Simboli odgovaraju eksperimentalnim podacima, a pune linije računskim vrednostima dobijenim po modelu Honga i sar. [9].

Figure 5. Dependence of the extract yield, Y , on extraction time, t , in the extraction of flax seed oil for different grinding grade of ground material. Extraction pressure was 40 MPa, temperature 47 °C and specific flow of solvent 8.8 kg/(kg h). Symbols represent the experimental values and full lines correspond to data calculated by the model of Hong et al. [9].

ZAKLJUČAK

U ovom radu su prikazani rezultati ekstrakcije ulja iz semena lana (*Linum usitatissimum L.*) pomoću natkritičnog ugljjenioksida. Ispitivan je uticaj procesnih parametara (pritisak, temperatura, vreme ekstrakcije i usitnjenošti polaznog čvrstog materijala) na ukupan prinos ulja (ekstrakta). Porast korišćenog pritiska dovodi do povišenja prinosa ekstrakta, pri stalnoj vrednosti vremena ekstrakcije. S povišenjem radne temperature ekstrakcije smanjuje se i prinos ulja, pri konstanom vremenu ekstrakcije. Uticaj temperature na prinos ulja je manje značajan od ostalih procesnih parametara. Konačno, najveći prinos ekstrakta, pri konstantnom vremenu ekstrakcije, dobija se korišćenjem najsitnijih čestica. Ovaj rezultat je posledica smanjenja difuzionog puta i povećanja specifične površine usitnjene materijala kada on ima manji srednji prečnik, što omogućava intenzivan kontakt rastvarača i materijala. Kombinovanim modelom koji su predložili Hong i sar. [9] mogu se uspešno opisati eksperimentalne vrednosti za prinos ulja.

LITERATURA

- [1] B.D. Oomah, G. Mazza, Flaxseed Products for Disease Prevention, in Functional Foods: Biochemical and Processing Aspects, G. Mazza (Ed.), Technomic Publishing Co., Inc., Lancaster, PA, 1998, pp. 91–138.
- [2] A. Karleskind, Oils and Fats Manual, Vol. 1, Intercept Ltd, Andover, Hampshire, UK, 1996.
- [3] D. Morris, Flax: A Health and Nutrition, Flax Council of Canada, Winnipeg, 2003, p. 1.
- [4] A.P. Simopoulos, Omega-3 Fatty Acids in Growth and Development, in: Omega-3 Fatty Acids in Health and Disease, R. S. Lees and M. Karel (Eds.), Marcel Dekker, New York, 1990, p. 115.
- [5] A. Green, Linola, The Australian New Crops Newsletter, Dr Rob Fletcher, No. 3 (1995) 1.
- [6] B. Bozan, T. Temelli, J. Am. Oil Chem. Soc. **79** (3) (2002) 231–235.
- [7] V.J. Barthet, J.K. Daun, J. Am. Oil Chem. Soc. **79** (3) (2002) 245–251.
- [8] J.M. del Valle, J.C. de la Fuente, Crit. Rev. Food Sci. Nutr. **46** (2006) 131.
- [9] I.K. Hong, S.W. Rho, K.S. Lee, K.P. Yoo, Korean J. Chem. Eng. **7** (1990) 40.
- [10] J.W. King, M. Cygnarowicz-Probst, F. Favati, Ital. J. Food Sci. **9** (1997) 193–204.
- [11] L. Čretnik, M. Škerget, Ž. Knez, Sep. Purif. Technol. **41** (2005) 13–20.
- [12] M.M. Esquivel, M.G. Bernardo-Gil, M.B. King, J. Supercrit. Fluids **16** (1999) 43–58.
- [13] G. Brunner, Ber. Bunsen. Phys. Chem. **88** (1984) 887.
- [14] R.C. Reid, J.M. Prausnitz, B.E. Poling, The Properties of Gases and Liquids, McGraw-Hill, 4th Ed., 1987, pp. 74, 388, 577.
- [15] T. Fanazukari, C.Y. Kong, S. Kagei, Fluid Phase Equilib. **219** (2004) 67.
- [16] J. Crank, The Mathematics of Diffusion, Oxford University Press, Oxford, 1975.
- [17] H.G. Schwartzberg, Separ. Purif. Methods **26** (1997) 1.
- [18] M. Fattori, N.R. Bulley, A. Meisen, J. Am. Oil. Chem. Soc. **65** (1988) 968.
- [19] M.N. Sovilj, B.G. Barjaktarović, Hem. Ind. **59** (2005) 238.

SUMMARY**KINETICS AND MODELING OF THE EXTRACTION OF FLAX SEED OIL (*Linum usitatissimum L.*) BY SUPERCRITICAL CARBON DIOXIDE**

Branislava G. Nikolovski, Milan N. Sovilj, Mirjana Z. Đokić, Senka S. Vidović

Faculty of Technology, Novi Sad

Scientific paper

The object of this study is supercritical carbon dioxide extraction of flax seed oil (*Linum usitatissimum L.*) at the pressures of 30, 40 and 50 MPa, temperatures of 47 and 52 °C, extraction time of 4 h, special flows of solvent of 8.8 kg/(kg h), and particle size fractions of grinding material of 0.16–0.315, 0.315–0.80 and 0.80–2.00 mm. Supercritical fluid extraction (SFE) of the flax seed oil on the laboratory scale, with the special interest in the influence of the extraction pressure, temperature, extraction time, and grinding of ground material on the overall yield of the flax seed oil was investigated. Experimental results of the oil yields were compared with the data obtained by the mathematical model of Hong et al. [I.K. Hong, S.W. Rho, K.S. Lee, K.P. Yoo, Korean J. Chem. Eng. 7 (1990) 40], presented in the literature.

Key words: Supercritical Fluid Extraction • Kinetics • Modeling • Carbon Dioxide • Flax Seed Oil

Ključne reči: Natkritična fluidna ekstrakcija • Kinetika • Modelovanje • Ugljendioksid • Ulje iz semena lana