

**JOURNAL OF ENGINEERING & PROCESSING
MANAGEMENT**
An International Journal

Supported by
Ministry of Science and Technology of Republic of Srpska and Academy of Science and Arts of
Republic of Srpska

Name of Journal/Naziv časopisa:

Journal of Engineering & Processing Management

Editors/Urednici:

Prof. Miladin Gligorić, kourednik/co-editor

Prof. Mitar Perušić, kourednik/co-editor

Editorial board/Uređivački odbor:

Prof. Miladin Gligorić, University of East Sarajevo, Faculty of Technology Zvornik, RS, B&H

Prof. assistant Mitar Perušić, University of East Sarajevo, Faculty of Technology Zvornik, RS, B&H

Prof. Miomir Pavlović, University of East Sarajevo, Faculty of Technology Zvornik, RS, B&H

Prof. Milovan Jotanović, University of East Sarajevo, Faculty of Technology Zvornik, RS, B&H

Prof. Andrzej Kowal, Institute of Catalysis and Surface Chemistry, Polish Academy of Sciences, Krakow, Poland,

Prof. Vladimir Srdić, Universty of Novi Sad, Faculty of Technology, Serbia

Prof. Zdravko Krivokapić, University of Podgorica, Faculty of Mechanical Engineering, Monte Negro

Prof. Željko Grbavčić, University of Belgrade, Faculty of Technology and Metallurgy, Serbia

Prof. Svetomir Hadži Jordanov, University "St. Kiril and Metodij" Skopje, Faculty of Technology and Metallurgy, Macedonia

Prof. Ivan Krastev, Institute of Physical Chemistry, Bulgarian Academy of Sciences, Bulgaria

Prof. Regina Fuchs-Godec, University of Maribor, Faculty of Chemistry and Chemical Engineering, Slovenia

Prof. Ivan Esih, University of Zagreb, Faculty of Mechanical Engineering and Naval Architecture, Croatia.

Publisher/Izdavač:

University of East Sarajevo, Faculty of Technology Zvornik, Republic of Srpska, Bosnia & Herzegovina

For publisher/ Za izdavača:

Prof. Milovan Jotanović

Print/Štampa

Eurografika, Karakaj bb, Zvornik

Number of copies/Tiraž:

300

Journal of Engineering & Processing Management

Karakaj bb, 75 400 Zvornik

Republic of Srpska, Bosnia & Herzegovina

☎ + 387(56) 261 072 ☎ + 387(56) 260 190 ✉ journal.tfzv@gmail.com
www.tfzv.org

Predgovor

Ovaj drugi broj časopisa „Journal of Engineering & Processing Management“ posvećen i II Međunarodnom kongresu „Inženjerstvo, ekologija i materijali u procesnoj industriji“, Jahorina, 09-11. mart, 2011. godine.

Cilj časopisa je prezentacija i diskusija rezultata koji su neposredno vezani za teorijske, inženjerske i menadžerske aspekte, kako u hemijskoj i procesnoj industriji, tako i u metalurgiji, građevinarstvu i industriji, kao i tema iz oblasti zaštite životne sredine. Ovom prilikom pozivamo autore sa univerziteta, istraživačkih centara i industrije da uzmu učešće u narednim brojevima ovog časopisa.

Uređivački odbor

Preface

This second number of publication “Journal of Engineering & Processing Management” is dedicated to 2nd International Congress “Engineering, Ecology and Materials in Processing Industry”, Jahorina Mountain, March 09-11, 2011.

The main objective of the Journal is presentation and discussion of the results that are directly linked to theoretical managing and engineering aspects in chemical and processing industry, as well as in metallurgy, construction and industrial finishing, also including themes related to environment and environmental protection. The authors from universities, research centres and industry are invited to submit papers and take part in future numbers of this publication.

Editorial board

CONTENTS

1.	CHROMATOGRAPHIC BEHAVIOR AND LIPOPHILICITY OF N-(4-PHENYLSUBSTITUTED)-2,3-DIPHENYLPROPANAMIDES	7
	Dj. Vastag, N. Perisic-Janjic, S. Apostolov, S. Petrovic	
2.	PET PACKAGING CHARACTERIZATION BY MEANS OF DIELECTRIC THERMAL ANALYSIS AND IMPEDANCE SPECTROSCOPY	17
	D. Chamovska, D. Lazova, T. Grchev, M. Cvetkovska	
3.	SYSTEMS USING ENERGY SOLAR RADIATION	31
	V. Ščekić, S. Pušica, S. Marković	
4.	THE USAGE OF MICROWAVE TECHNIQUE TO DESTROY POTATO SAMPLES IN ORDER TO DETERMINE HEAVY METALS BY ATOMIC ABSORPTION SPECTROFOTOMETRY	43
	M. B. Rajković, I. D. Sredović, S. R. Milojković, D. V. Tošković, D. D. Stanojević	
5.	SUPERCRITICAL FLUID CO₂ EXTRACTION ON LICHEN <i>Usnea barbata</i> L.	59
	K. Lisichkov, S. Kuvendziev	
6.	EXAMPLES OF LCA METHODOLOGY IMPLEMENTATION IN STEEL INDUSTRY	71
	A. Mitovski, D. Živković, N. Štrbac, Lj. Balanović, D. Manasijević, I. Mihajlović, Ž. Živković	
7.	INFLUENCE OF PARTICLE SIZE TO EXTRACTION KINETICS OF SAGE BY SUPERCRITICAL CARBON DIOXIDE	83
	V. Mičić, M. Jotanović, V. Damjanović, Ž. Lepojević, B. Pejović	
8.	PHOTOCHEMICAL ACTIVATION OF AIR POLLUTANTS, RELATED TO THE PRESERVATION OF CULTURAL HERITAGE	91
	I. Juranić	
9.	THE INFLUENCE OF THE TYPE OF STARTER CULTURE ON RIPENING PROCESSES, PHYSICO-CHEMICAL AND SENSORIC CHARACTERISTICS OF WHITE CHEESE	101
	T. Bogojevski	
10.	THE EFFECT OF ADDITIVES ON α-Al₂O₃ OCCURRENCE KINETICS DURING HEATING OF INDUSTRIAL ALUMINUM HYDROXIDE	115
	M. Perušić, Z. Obrenović, M. Gligorić	

SADRŽAJ

1.	HROMATOGRAFSKO PONAŠANJE I LIPOFILNOST N-(4-FENILSUPSTITUISANIH)-2,3-DIFENILPROPANAMIDA Dj. Vastag, N. Perisic-Janjić, S. Apostolov, S. Petrović	7
2.	KARAKTERIZACIJA PET AMBALAŽE POMOĆU DIELEKTRIČNE TERMIČKE ANALIZE I IMPEDANSNE SPEKTROSKOPIJE D. Chamovska, D. Lazova, T. Grčev, M. Cvetkovska	17
3.	SISTEMI KORIŠĆENJA ENERGIJE SUNČEVOG ZRAČENJA V. Šćekić, S. Pušica, S. Marković	31
4.	PRIMENA MIKROTALASNE TEHNIKE ZA RAZARANJE UZORAKA KROMPIRA U CILJU ODREĐIVANJA TEŠKIH METALA ATOMSKOM APSORPCIONOM SPEKTROFOTOMETRIJOM M. B. Rajković, I. D. Sredović, S. R. Milojković, D. V. Tošković, D. D. Stanojević	43
5.	NADKRITIČNA EKSTRAKCIJA FLUIDA CO ₂ IZ LIŠAJA <i>Usnea barbata</i> L. K. Lisichkov, S. Kuvendziev	59
6.	PRIMERI PRIMENE LCA METODOLOGIJE U INDUSTRIJI ČELIKA A. Mitovski, D. Živković, N. Štrbac, Lj. Balanović, D. Manasijević, I. Mihajlović, Ž. Živković	71
7.	UTICAJ USITNJENOSTI ČESTICA NA KINETIKU EKSTRAKCIJE ŽALFIJE SUPERKRITIČNIM UGLJENDIOKSIDOM V. Mičić, M. Jotanović, V. Damjanović, Ž. Lepojević, B. Pejović	83
8.	FOTOHEMIJSKA AKTIVACIJA ZAGAĐIVAČA VAZDUHA I VEZA SA OČUVANJEM KULTURNOG NASLEĐA I. Juranić	91
9.	UTICAJ TIPRA STARTER KULTURE NA FIZIČKO-HEMIJSKA I SENZORNA SVOJSTVA BELOG SIRA T. Bogojevski	101
10.	UTICAJ ADITIVA NA KINETIKU NASTANKA α -Al ₂ O ₃ U TOKU ZAGRIJAVANJA INDUSTRIJSKOG ALUMINIJUM-HIDROKSIDA M. Perusić, Z. Obrenović, M. Gligorić	115

Dj. Vastag, N. Perisic-Janjic, S. Apostolov, S. Petrovic

UDK 543.5.068.7:544.722.123

Scientific paper

CHROMATOGRAPHIC BEHAVIOR AND LIPOPHILICITY OF N-(4-PHENYLSUBSTITUTED)-2,3-DIPHENYLPROPANAMIDES

Đ. Vaštag¹, N. Perišić-Janjić¹, S. Apostolov¹, S. Petrović²
djendji.vastag@dh.uns.ac.rs

¹Department of Chemistry, Biochemistry and Environmental Protection, Faculty of Science,
University of Novi Sad, Trg D. Obradovića 3, Novi Sad.

²Faculty of Technology and Metallurgy, Karnegijeva 4, Beograd

Abstract

Retention behavior of some N-(4-phenylsubstituted)-2,3-diphenylpropanamides was investigated on reversed phase thin layer chromatography (RP-C₁₈). Retention constants of investigated compounds were determined in the following solvent systems: water-ethanol, water-n-propanol and water-i-propanol. Linear relationships were obtained between retention, R_M and volume fraction of organic solvent, φ . As a measure of lipophilicity of tested propanamides, Hansch's lipophilicity parameter, π , were calculated. Chromatography retention constants R_M^0 were correlated with Hansch's lipophilicity parameter, and good linear relationships were obtained. These results confirm, that retention constants, (R_M^0), determined in reversed phase thin-layer chromatography (RP-TCL) can be used, as criteria of lipophilicity.

Key words: Chromatography, Compound, Structure.

1. INTRODUCTION

Hydrophobic or lipophilic character is important physicochemical parameter of a molecule, which affected the activity of bioactive compounds. Lipophilicity plays an important role in the transport of compounds through a biological system and it may also influence the formation of complex between a compound and receptor or biomacromolecule.

There are different ways of expression lipophilicity. In the most cases the lipophilicity can be quantitatively characterized as $\log P$ (the logarithm of the ratio of the concentrations of solute in a saturated 1-octanol-water system) and as Hansch's lipophilicity parameter, π [1-3]. The Hansch's lipophilicity parameter, π , measures the free energy change caused by a substituent and usually used to characterized the effect of a particular substituent to the lipophilic nature of a molecule [1,2].

Processes of drug absorption, distribution and excretion in the pharmacokinetic phase of drug action, as well as drug–receptor interactions in the pharmacodynamic phase, are dynamic in nature as are the analyte's distribution processes in chromatography. As consequence, the chromatography can be used as powerful techniques for estimating physico-chemical parameters and biological activities [4-13]. That is the reason why reversed phase liquid chromatography (RPLC) has received considerable attention to predict the pharmacological and pharmacokinetic properties of drugs in the early stages of the drug discovery phase. Owing to its simplicity, as well as efficiency, reversed-phase thin-layer chromatography was selected for this investigation.

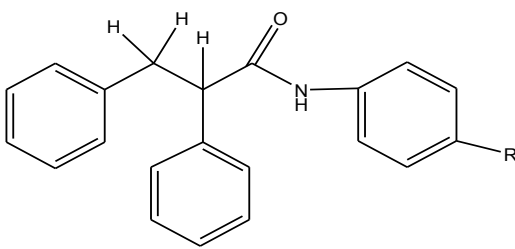
Studying hydrophobicity of phenylpropanamide derivatives is a very interesting problem because several derivatives of phenylamides exhibit different biological activities. Some phenylamide derivatives displayed potent analgesic [14-16], anticonvulsant [17,18], antileishmanial [19], antimicrobial, antifungal[20-22] and cytotoxic activity [23,24]. Some of them can inhibit measles virus [25] and the enzyme aldoze reductase [26]. In the most of case, strength of activities and spectrum of activity varied markedly depending upon the substituents on the phenyl ring [22, 23, 27].

Aim of this study was to investigate the chromatographic behavior and lipophilicity of a series of newly synthesized derivatives of phenylpropanamide, which differ in the nature of the substituents in *para* position on phenyl ring.

2. EXPERIMENTAL

The structures of the investigated compounds are presented in Table 1. Solutions (2 mg mL⁻¹) for chromatographic investigations were prepared by dissolving of compounds in ethanol. These solutions (0.2 μL) were spotted on RP TLC C₁₈/UV₂₅₄ plates (Macherey-Nagel). The plates were developed in unsaturated chambers by ascending technique with aqueous solutions of three organic modifiers: ethanol (φ = 0.55-0.75, v/v), n-propanol (φ = 0.45-0.65, v/v) and i-propanol (φ = 0.45-0.65, v/v). The measurements temperature was equal to 25⁰C. After development the dried plates were examined in UV light at λ =254 nm as dark spots. At least three chromatograms were developed for each solute-solvent combination and R_f values averaged. R_M values were calculated from $R_M = \log (1/R_f - 1)$. All calculations were carried out using the computer program Origin, version 6.1.

Table 1. Structures of the investigated compounds

			
Compound	-R	Compound	-R
1	-COCH ₃	7	-OH
2	-NO ₂	8	-CH ₃
3	-N(CH ₃) ₂	9	-Br
4	-Cl	10	-I
5	-H	11	-OCH ₃
6	-COOH		

3. RESULTS AND DISCUSSION

The chromatographic retention mechanism is dependent basically on the solute size and its hydrogen bonding capability. The solute size depends on the molecular structure of the parent molecule and also of the substituents existing in the molecule. The chromatographic retention behavior of the newly synthesized N-(4-phenylsubstituted)-2,3-diphenylpropanamide derivatives in reversed-phase thin layer chromatography are presented in Table 2, from which is evident that their retention behavior were affected by the presence of the substituent in the *para* position of a molecule. The retention data obtained for separation on the C-18 bonded silica gel in all three mobile phases are generally typical of reversed phase chromatographic behavior: less polar solute are more strongly retained. For example, halogens generally increase the retention and also the hydrophobicity of molecule in the order: Cl < Br < I. This is possibly a consequence of differences between the London dispersion interactions between halogen atom and the non-polar stationary phase [28, 29]. Also presence of non-polar alkyl substituents CH₃ and N(CH₃)₂ results in an increase in RP retention. The retention of compound with polar substituents, (except OH group), decrease mainly in the order COCH₃ < NO₂ < OCH₃ < COOH. Unusual retention behavior of compound with OH group could be explained by ionization of OH group. The charge formed upon ionization can be stabilized through resonance delocalization. The keto form of the molecule occurs as a result. That form is less polar than enol form and has much longer retention than expected.

Table 2. The chromatographic retention behavior of diphenylpropanamides on RP-TCL C_{18} in different modifier ($\varphi = 0.65, v/v$)

Compound	<i>R_f</i>			
	Substituents	n-propanol	i-propanol	ethanol
1.	COCH ₃	0.65	0.56	0.30
2.	NO ₂	0.70	0.59	0.33
3.	N(CH ₃) ₂	0.60	0.68	0.35
4.	Cl	0.67	0.53	0.27
5.	H	0.69	0.59	0.39
6.	COOH	0.81	0.78	0.54
7.	OH	0.51	0.39	0.10
8.	CH ₃	0.63	0.57	0.36
9.	Br	0.59	0.51	0.25
10.	I	0.58	0.50	0.18
11.	OCH ₃	0.73	0.65	0.43

Information about the effect of mobile phase modifiers on chromatographic retention behavior of N-(4-phenylsubstituted)-2,3-diphenylpropanamides was investigated by changing the amount of organic solvent in mobile phase. Determined R_M values by TLC is usually in linear relationship on the organic modifier volume fraction (φ) in the mobile phase:

$$R_M = R_M^0 + m\varphi$$

Where φ is the volume fractions of the organic solvent in the mobile phase and m (slope of TLC equation) is the change in R_M caused by unit change of organic modifier volume fraction in the mobile phase and R_M^0 (intercept) is the retention constant. The equations of these straight lines are given in Table 3. The relationships were characterized by high correlation coefficients.

In reversed phase chromatography, in which the solvation effect plays a very important role the retention depends on the molecular structure of the solute so obtained R_M^0 values are different for each compounds. But it is also known that R_M^0 depends on the nature of organic modifier of the binary aqueous eluents employed in the RPC [30]. As a consequence, different R_M^0 values were obtained for ethanol, n-propanol and i-propanol as modifiers. The R_M^0 values from water- ethanol system are larger than corresponding data determined for water-i-propanol and water- n-propanol systems. This difference can be explained by larger polarity of ethanol than i-propanol and n-propanol. The compounds were more mobile in the modifier with n-propanol than with ethanol. N-propanol as less polar of the tested solvents interacts strongly with non-polar solutes than more polar solvents as i-propanol and ethanol.

Table 3. Extrapolated R_M^0 values, slope of TCL equations, m , and correlation coefficients, r , of
TCL equations $R_M = R_M^0 + m\varphi$

Comp.	Water-ethanol			Water-n-propanol			Water-i-propanol		
	R_M^0	m	r	R_M^0	m	r	R_M^0	m	r
1.	2.530	-3.764	0.999	1.448	-2.619	0.978	2.391	-3.847	0.999
2.	2.994	-4.113	0.994	1.715	-3.185	0.995	2.441	-4.017	0.998
3.	1.972	-2.713	0.981	2.119	-3.578	0.998	1.888	-3.532	0.981
4.	3.267	-4.382	0.996	1.968	-3.463	0.990	2.595	-4.077	0.997
5.	2.595	-3.700	0.993	1.532	-2.894	0.984	2.261	-3.774	0.995
6.	2.285	-3.657	0.993	1.198	-2.849	0.986	2.148	-3.762	0.998
7.	5.925	-7.571	0.999	2.710	-4.187	0.991	3.010	-4.242	0.980
8.	2.789	-4.002	0.999	1.618	-2.862	0.990	2.471	-3.978	0.998
9.	3.572	-4.755	0.993	1.564	-2.656	0.995	3.048	-4.072	0.999
10.	3.937	-4.934	0.989	1.938	-3.208	0.986	2.997	-4.549	0.998
11.	2.415	-3.507	0.999	1.441	-2.852	0.993	2.312	-3.999	0.999

Obtained values of slope, m , are not the same for all investigated substances. For the examined group of compounds, m depends not only on the solvent applied as a component of the mobile phase, but also on a considerable extent of specific interaction between solutes, stationary and mobile phase. It is apparent from the data in Table 3. that the obtained R_M^0 values and absolute value of m increase with increasing hydrophobicity of the N-(4-phenylsubstituted)-2,3-diphenylpropanamides. Because of that there is a linear relationship between these two constants, with good correlation coefficients r (Table 4).

Table 4. Relationship between intercept R_M^0 and slope m of TCL equations

Modifier	Equation	r	sd
Ethanol	$R_M^0 = -0.601 - 0.868 m$	0.990	0.160
n-propanol	$R_M^0 = -0.670 - 0.786 m$	0.969	0.104
i-propanol	$R_M^0 = -2.392 - 1.229 m$	0.874	0.193

Obtained linear equation indicates that both, R_M^0 values and m seem to be related to the same physico-chemical factors and therefore they are intercorrelated. From that reason some authors have suggested that the slope, m , may be used as another criteria for estimating the lipophilicity of compounds. [31, 32].

The lipophilicity of a substance is one of the parameters that influence its biological activity. Lipophilicity is usually measured by the partition coefficient of the organic compound between a non-polar phase and water ($\log P$) [33]. Hansch's lipophilicity parameter, π ,

specifically address the effect of a substituent on the partitioning of a molecule between two solvents. Values of π measure the free energy change caused by a particular substituent and relate to biological activity. The difference between the substitute and unsubstituted $\log P$ values gives the π value for that particular substituent. By definition, the π value for hydrogen is zero. The partition coefficients, $\log P$, of tested propanamides were calculated using the computer software Chem.Office 7.0. Found data were used to obtain Hansch's lipophilicity parameter, π for investigated diphenyl propanamides.

Hansch's parameters π , for individual substituents when they are in position 4 for benzene ring [1] and π related to the same substituents in position 4 in the investigated diphenyl propanamide derivatives are presented in Table 5.

Table5. Hansch's lipophilicity parameter, π

Compound	Substituents	π according to Hansch of benzene system [1]	Calculated π to diphenylpropan amides
1.	COCH ₃	-0.55	-0.09
2.	NO ₂	-0.28	-0.18
3.	N(CH ₃) ₂	+0.18	+0.16
4.	Cl	+0.71	+0.97
5.	H	0	0
6.	COOH	-0.28	-0.06
7.	OH	-0.67	-0.67
8.	CH ₃	+0.56	+0.50
9.	Br	+0.86	+1.12
10.	I	+1.26	+1.38
11.	OCH ₃	-0.02	-0.06

Results in Table 5 show that the values of the parameter π , obtained for investigated propanamide derivatives follow the trend of the influence of substituents on lipophilicity. Obtained results (Table 5) show that presence of N(CH₃)₂ group, non polar alkyl substituents CH₃, and halogenides (Cl < Br < I) cause, as expected an increase (positive π), whereas polar substituents (COOH < OCH₃ < COCH₃ < NO₂ < OH) cause a decrease (negative π) of lipophilic character of molecule, in relation to unsubstituted (compound 5).

Table 6. Equations of relationships between R_M^0 and Hansch's lipophilicity parameter, π

Modifier	Positive π		Negative π	
	Equation	r	Equation	r
Ethanol	$\pi = -1.156 + 0.638 R_M^0$	0.989	$\pi = 0.338 - 0.170 R_M^0$	0.999
n-propanol	-	-	$\pi = 0.526 - 0.434 R_M^0$	0.985
i-propanol	$\pi = -1.730 + 0.983 R_M^0$	0.941	$\pi = 1.694 - 0.775 R_M^0$	0.971

We correlated chromatography retention constants R_M^0 and obtained Hansch's lipophilicity parameter, π , separately for substituents with negative and substituents with positive π values, because R_M^0 are often used to assess the lipophilicity (biological activity) of various molecular species. Figure 1 shows the dependence of these parameters in ethanol as modifier.

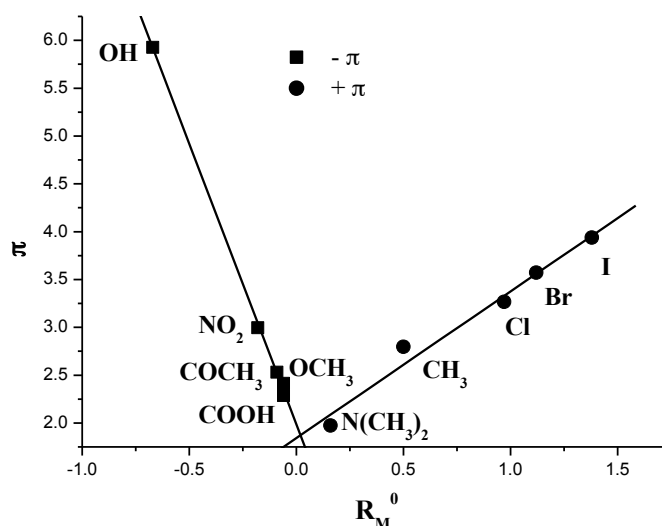


Figure 1. Relationship between retention R_M^0 and Hansch's parameter, π , for ethanol as modifier

Good linear relationships (Table 6) were obtained in both of case (except $+\pi$ values in n-propanol) in all modifier. This points to the fact that retention constant of a molecule (R_M^0) in reversed phase thin-layer chromatography (RP-TCL) can be used, as criteria of its lipophilicity and potential biological activity prediction.

4. CONCLUSION

The chromatographic behavior of N-(4-phenylsubstituted)-2,3-diphenylpropanamides was investigated using reversed phase thin-layer chromatography. The mixture of water-ethanol, water-n-propanol and water-i-propanol were used as solvent systems. The effect of solvents and the nature of substituents on the retention behavior of diphenylpropanamides were investigated. Halogenides, N(CH₃)₂ group and non-polar alkyl substituent, CH₃, increase, the polar substituents (COCH₃, OCH₃, COOH) caused decrease retention. Chromatography retention constant, R_M^0 was calculated. The R_M^0 values from water-ethanol system are larger than corresponding data determined for water-i-propanol and water-n-propanol systems. Hansch's lipophilicity parameter, π , as measure of lipophilicity of tested propanamides was calculated. Presence of N(CH₃)₂, nonpolar alkyl substituents CH₃ and halogenides (Cl < Br < I) cause an increase, while polar substituents (COOH < OCH₃ < COCH₃ < NO₂ < OH) cause a decrease in π .

value, in relation to unsubstituted molecule. Chromatography retention constants R_M^0 were correlated with obtained Hansch's lipophilicity parameter, and good linear relationships were obtained. The results show that retention constant of molecule (R_M^0), determined in reversed phase thin-layer chromatography (RP-TCL) can be used, as criteria of its lipophilicity and potential biological activity prediction.

Acknowledgment

These results are the part of project No. OI-172013: "Investigation of synthesis structure and characteristics of natural and synthetic organic compounds", which is supported financially by the Serbian Ministry of Science and Technologies.

REFERENCES

- [1] C. Hansch, T. Fujita, J. Am.Chem. Soc., 86 (1964) pp.5175-5180.
- [2] C. Hansch, A. Leo, Substituent Constants for Correlation Analysis in Chemistry and Biology, Wiley, New York, 1979.
- [3] R. Kaliszan, In Advances in Chromatography, Brown, P.R., Grushka, E. (Eds.), Marcel Decker, New York, 1993.
- [4] S. Gocan, F. Imre, G. Cimpan, J. Chromatogr., A 675 (1994) pp.282-285.
- [5] K. Dross, R.F. Rekker, G. de Vries, R. Mannhold, Quant. Stuct.-Act.Relat., 17 (1999) pp. 549-557.
- [6] T. Djaković-Sekulić, S. Petrović, N. Perišić-Janjić and S. Petrović, J. Chromatogr., 54 (2001) pp. 60-64.
- [7] R. Kaliszan, P. Haber, T. Baczek and D. Siluk, Pure Appl.Chem., 73 (2001) pp.1465 – 1475.
- [8] C. Sarbu, K. Kuhajda, S. Kevrešan, J. Chromatog., A, 917 (2001) pp. 361–366.
- [9] T.Djaković-Sekulić, N. Perišić-Janjić and S. Petrović, J. Planar Chromatogr., 15(2002) pp. 274-279.
- [10] A. Nasal, D. Siluk, R. Kaliszan, Curr. Med. Chem., 10 (5) (2003) pp. 381-426.
- [11] N. Perišić-Janjić, Gy. Vastag, J. Tomić, and S. Petrović, J. Planar Chromatogr., 20 (2007) pp. 353-359.
- [12] K. Heberger, J. Chromatogr., A 1158 (2007) pp.273–305.
- [13] R. D. Briciu, A. Kot-Wasik, A. Wasik, J. Namieśnik, C. Sârbu, J. Chromatogr., A 1217 (23) (2010) pp. 3702-3706
- [14] A. A. Abou Oauf, M. A. Eldawy, H. H. Farag, J. Pharm. Sci., 60,(1) (1971) pp.158–159.
- [15] Ü. D. Özkay, Y. Özkay and Ö. D. Can, Med. Chem. Res., 20 (2) (2010) pp.152-157.
- [16] W.F. Van Bever, C.J. Niemegeers, K.H. Schellekens, P.A. Janssen, Arzneimittelforschung., 26(8) (1976) pp.1548-1551.

- [17] A.V. Shindikar, F. Khan and C.L. Viswanathan, *Eur. J. Med. Chem.*, 41(2006) pp.786-792.
- [18] Z. Soyera, F. S. Kılıçb K.Erolb and V.Pabuçcuolu, *Il Farmaco*, (2004) 595-600.
- [19] N. P. Sahu, C. Pal, N.B. Mandal, S. Banerjee, M. Raha, A.P. Kundu, A. Basu, M. Ghosh, K. Roy, and S. Bandyopadhyay, *Bioorg. Med. Chem.*, (2002) pp. 1687- 1693.
- [20] E. Akı-ener, K.K. Bingöl, Ö. Temiz-Arpacı, S. Yalçın, and N. Altanlar, *Il Farmaco* (2002) 451-456.
- [21] H. Takenaka, M. Ichinary, N. Tanimoto, Y.Hayase, M. Niikawa, T.Ichiba, M.Masuko, Y. Hayashi and R. Takeda, *J. Pesticide Sci.*, 23(1998) pp. 107-112.
- [22] Z. Soyer, B. Era, *FABAD J. Pharm. Sci.*, 32 (2007) pp.167-171.
- [23] R. Modi Neha, J. Shah Ravi, J. Patel Manish, Suthar Maulik, F.Chauhan Bhupendrasinh , J. Patel Laxmanbhai , *Med. Chem. Res.*, 20(5) (2011) pp.615-625.
- [24] P. S. Sukhramani, S. A. Desai, M. P. Suthar, *J. Pharm. Res.*, 4 (1)(2011) pp. 124-127.
- [25] K. Singethan, G. Hiltensperger, S. Kendl, J. Wohlfahrt, P. Plattet, U. Holzgrabe and J. Schneider-Schaulies *J. Gen. Virol.*, 91 (2010) pp. 2762-2772.
- [26] Patent 5430060
- [27] A. Catto, G. Motta, A. Tajana, P. Cazzulani, D. Nardi, A. Leonardi, *J Med Chem.*, 30(1) (1987) pp. 13-19.
- [28] S.M. Petrović, E. Lončar, N.U. Perisić-Janjić, M.Lazarević, *J. Planar Chromatogr.*, 10 (1997) pp. 26-30.
- [29] G. Ionita, T. Constantinescu, P. Ionita, *J. Planar Chromatogr.*, 11 (1998) pp. 141-144.
- [30] LC. Tan, PW. Carr, *J. Chromatogr.*, A 799 (2007) pp. 1-19.
- [31] G.L. Biagi, A.M. Barbaro, A. Sapone, M. Recanatini, *J. Chromatogr.*, A 662 (1994) pp. 341-361.
- [32] C.Sarbu, S. Todor, *J. Chromatogr.*, A 822 (1998) pp. 263-269.
- [33] M.K. Hargreaves, J.G. Pritchard, H.R. Dave, *Chem. Rev.*, 70 (1970) pp. 439-469.

HROMATOGRAFSKO PONAŠANJE I LIPOFILNOST N-(4-FENILSUPSTITUISANIH)-2,3-DIFENILPROPANAMIDA

Đ. Vaštag¹, N. Perišić-Janjić¹, S. Apostolov¹, S. Petrović²
djendji.vastag@dh.uns.ac.rs

¹Department of Chemistry, Biochemistry and Environmental Protection, Faculty of Science,
University of Novi Sad, Trg D. Obradovića 3, Novi Sad.

²Faculty of Technology and Metallurgy, Karnegijeva 4, Beograd

Izvod

Ispitivano je retenciono ponašanje N-(4-fenilsupstituisanih)-2,3-difenilpropanamida primenom hromatografije na tankom sloju RP-C₁₈. Određene su retencione konstante ispitivanih jedinjenja u sledećim sistemima rastvarača: voda-etanol, voda-n-propanol i voda-i-propanol. Dobijene su linearne zavisnosti između određenih, R_M vrednosti i zapreminskog udela organskog rastvarača, φ . Kao merilo lipofilnosti testiranih propanamida izračunat je Hanšov parametar lipofilnosti, π . Hanšov parametar, π , koreliran je sa hromatografskim parametrom lipofilnosti, R_M^0 , ispitivanih jedinjenja. Dobijena je dobra linearna zavisnost ova dva parametra, što ukazuje na činjenicu da se retenciona konstanta (R_M^0), određena tankoslojnom hromatografijom na obrnutoj fazi može koristiti kao merilo lipofilnosti.

Ključne riječi: Hromatografija, smješa, struktura.

KARAKTERIZACIJA PET AMBALAŽE POMOĆU DIELEKTRIČNE TERMIČKE ANALIZE I IMPEDANSNE SPEKTROSKOPIJE

Dragica Chamovska, Daniela Lazova, Toma Grchev, Maja Cvetkovska
dragica@tmf.ukim.edu.mk

*SS. Cyril and Methodius University, Faculty of Technology and Metallurgy, Skopje,
R. Macedonia,*

Izvod

Poli(etilen teraftalat) (PET) je osobito pogodan za ambalažu za hranu, pogotovu za vodu i različita pića, zbog svoje hemijske inertnosti i fizičkih svojstava kao što su adekvatna barijera za gasove, transparentnost, dobra mehanička svojstva, mogućnost recikliranja. Međutim, neka su istraživanja ukazala na prisustvo supstancija u zapakovanoj hrani ili flaširanoj vodi i drugim pićima koja a priori nisu očekivana. Jedan od mogućih izvora tih supstancija je migracija nekih od konstituenata PET ambalaže (monomera, katalizatora, aditiva, degradacionih produkata, nečistoća iz polaznih sirovina i sl.). Ovo je razlog za ogroman broj kontinuiranih istraživanja migracije mogućih kontaminanata iz PET ambalaže u normalnim i ekstremnim uslovima. Budući da je proces migracije iz plastike tesno povezan sa strukturom i fizičkim svojstvima materijala za pakovanje, cilj ovoga rada je ispitivanje strukturnih promena PET ambalaže u različitim medijumima, kod različitih uslova i korelacija dobijenih podataka sa mogućnostima za migraciju mogućih kontaminanata u hranu sa kojom dolazi u kontakt.

Pokazano je da obe instrumentalne tehnike, a pogotovu DETA, mogu da ukažu na strukturne promene u polimernom materijalu, u određenim uslovima, uporedivim sa primenom ambalaže, a koje mogu da budu uzrok migracije.

Ključne reči: PET ambalaža za hranu, kontejneri, BoPET folija, flaše, karakterizacija, DETA, IS

1. UVOD

Poslednjih dvadesetak godina aktuelne su debate i istraživanja o mogućnostima migracije različitih supstanci iz polimerne ambalaže u zapakovanu hranu kao što su, na primer: različite hemikalije koje mogu da zaostanu iz procesa sinteze polimera (monomeri, inicijatori, rastvarači i sl.), i različiti dodatci u plastiku prilikom prerade i proizvodnje ambalaže, tipa plastifikatora, termičkih i UV stabilizatora, antioksidanasa, lubrikanata, antistatika, pigmenata i boja i posledica po ljudsko zdravlje [1-6].

Prema međunarodnoj regulativi, između polimernih materijala i proizvoda koji se koriste u farmaciji, medicini ili za pakovanje u kozmetičkoj i prehranbenoj industriji i sadržaja koji dolazi u kontakt sa tim materijalima, ili okoline, ne smeju da postoje nikakva fizička ili hemijska uzajamna dejstva. Mogućnosti za migraciju različitih aditiva iz polimernih materijala moraju da se monitoriraju i minimiziraju. Iz tih razloga razvoj postojećih, kao i novih i brzih metoda za karakterizaciju polimernih materijala, za identifikaciju i određivanje aditiva u plastici predstavljaju stalni izazov.

Neki pokazatelji dielektričnih svojstava [7] koji su određivani u ovom radu, kao dielektrična konstanta i dielektrični gubici, zavise od hemijske građe i strukture polimera, kao i od temperature, frekvencije i amplitude napona primenjenog električnog polja. Postojanje veze između dielektričnih svojstava i strukture polimera omogućava primenu impedansne spektroskopije (IS) i dielektične termičke analize (DETA) za studiranje i procenu strukture i strukturnih promena kod polimera. S druge strane, struktura polimera i promene u strukturi su tesno povezane sa mnogim svojstvima (na primer, mehaničkim, sa otpornošću prema različitim medijumima, sa propustljivošću za gasove i tečnosti i sl.) što je od značaja ako se polimeri koriste za proizvodnju ambalaže i osobito za ambalažu za hranu.

Cilj ovoga rada je da se uspostavi odgovarajuća korelacija između dielektričnih svojstava i strukturnih promena PET [8] u različitim uslovima vezanim za primenu PET ambalaže i na osnovu dobijenih saznanja da se izvuku zaključci o mogućim interakcijama između ambalaže i hrane sa kojom dolazi u kontakt.

2. EKSPERIMENTALNI DEO

2.1. Uzorci za analizu i njihova priprema

Ispitivani su uzorci PET ambalaže i to: flaše za vino (2l), flaše za sok (0.5 i 1l), kontejneri za hranu i BoPET folije. Flaše su dobijane duvanjem iz odgovarajućih predformi, kontejneri termičkim presovanjem u odgovarajućim kalupima, a folija je dvoosno orientisana. Svi uzorci su komercijalni proizvodi i svi su bezbojni i transparentni. U ovom su radu predstavljeni dobijeni rezultati samo za PET kontejner. Budući da se radi o uglavnom amorfnom materijalu, očekuju se najizraženije strukturne promene, kao posledica različitih tretmana, a samim tim najizraženije su i mogućnosti da se sagleda potencijal korišćenih instrumentalnih tehnika.

Probe (epruvete za ispitivanje) su pripremane sečenjem u obliku krugova sa dijametrom od 3 cm i čišćenjem u alkoholu. Za svaku zavisnost korišćene su po dve epruvete istog uzorka, a u slučaju da dobijene krive nisu identične, snimana je i treća proba. Različite probe su tretirane različito vreme, na različitim temperaturama i u različitim medijumima (96%-ni alkohol, maslinovo ulje, aceton) (15 ml), uglavnom, u zavisnosti od uslova primene.

2.2. Korišćene instrumentalne tehnike i određivane fizičke veličine

Određivane su: dielektrična konstanta, ϵ' , dielektrični gubitci, ϵ'' , fazno kašnjenje, $\tan \delta = \epsilon''/\epsilon'$ i ukupna impedansa Z , kod različitih temperatura i frekvencija, u različitim uslovima.

Dielektrična svojstva su ispitivana pomoću Polymer Laboratories Dielectric Thermal Analyzer (PL-DETA), sa kapacitetnom ćelijom sa paralelnim pločama ($A = 7.07 \text{ cm}^2$) i *ac* električnim poljem, u temperaturnom intervalu od 20 do 180 °C i brzinom zagrevanja od 2, 5 i 15 °C/min.

Impedansna (IS) merenja su izvođena u frekventnom području od 100 kHz do 10 mHz i *ac* signalom od 10 mV. Elektronska oprema se sastoji od potencijostata sa mogućnošću za brzo zadavanje potencijala (za vreme od 3 μs), funkcijskog generatora i frekventnog analizatora (Voltech, TF 2000) i kapacitetne ćelije PL-DET analizatora. Impedansa i fazni ugao θ su mereni na sobnoj temperaturi (20 °C). Dobijeni rezultati su predstavljeni kao Bode-ovi dijagrami. Budući da se radi o materijalima sa dobrim dielektričnim svojstvima, impedansa je predstavljena paralelnim ekvivalentnim električnim kolom (EEC), sa kapacitetom C i omskim otporom R . Tako, za poznatu debljinu primerka možemo da izračunamo vrednost za C , kao i za dielektričnu konstantu, iz dobijene frekventne zavisnosti za Z i fazni ugao θ , pomoću jednačina:

$$C' = [\sin \theta / (|Z| 2\pi f)] 10^{12}$$

$$C'' = [\cos \theta / (|Z| 2\pi f)] 10^{12}$$

$$\epsilon' = 11.3 \times L \times C' / A$$

$$\epsilon'' = 11.3 \times L \times C'' / A$$

$$\epsilon'' / \epsilon' = \tan \delta$$

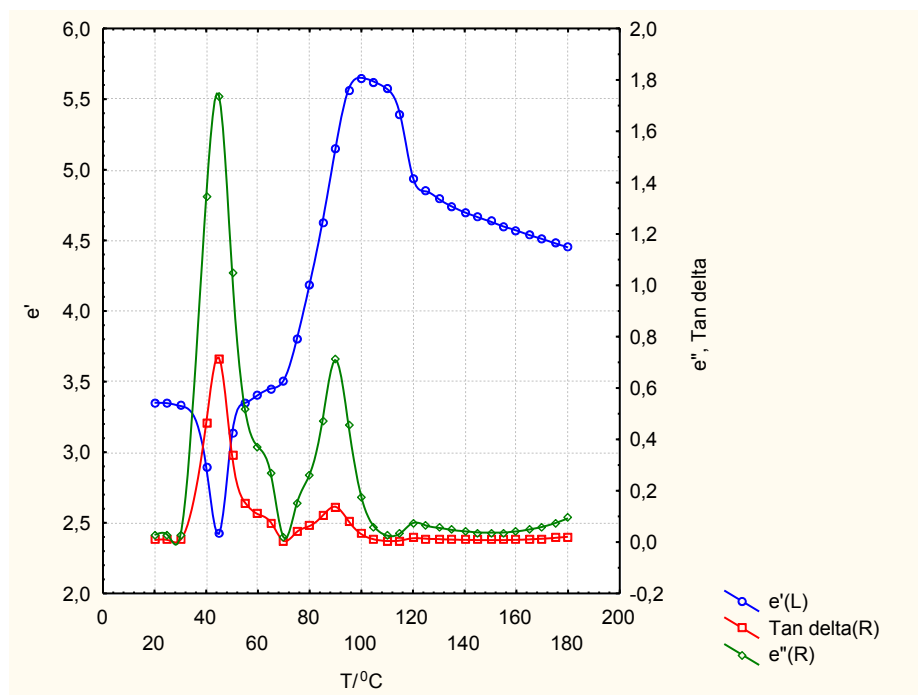
$$\rho = R / L = |Z|_{\omega \rightarrow 0} / L$$

gde su C' i C'' realni i imaginarni deo kapaciteta (pF), θ je fazni ugao (stepen), Z je impedansni otpor (Hz), ϵ' i ϵ'' su realni i imaginarni deo dielektrične konstante, A je površina elektrode (cm^2), $\tan \delta$ je faktor dielektričnih gubitaka, R i ρ su električni otpori (ohm cm^2 i ohm cm) i L je debljina probe.

DETA daje praktično iste rezultate kao i IS, s tim što direktno meri C_p za paralelno EEC i $\tan \delta$ kao D ($\tan \delta = \tan (90^\circ \cdot D)$), u temperaturno kontroliranom režimu. Pomoću poznatih C_p i D može da se izračuna R_p , kao $R_p = 1 / (\omega C_p D)$.

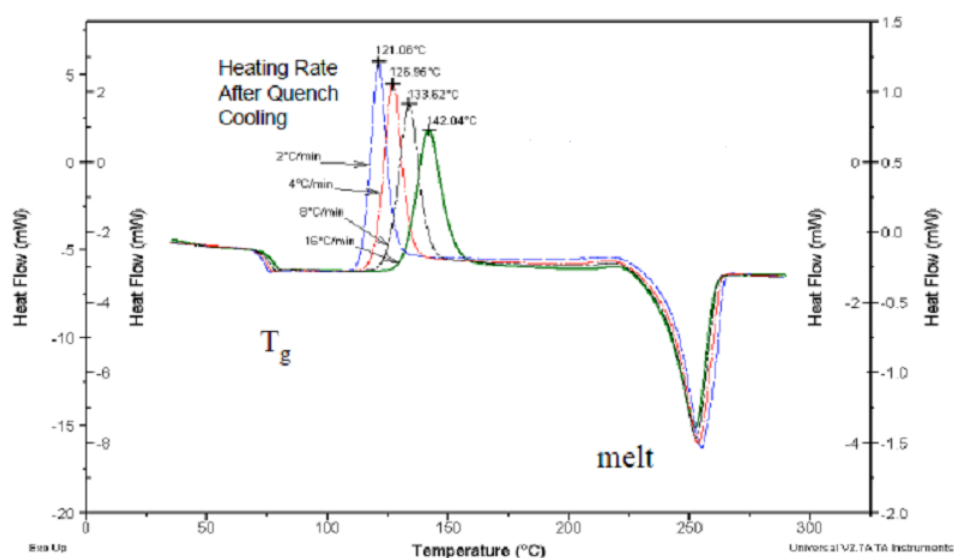
3. REZULTATI I DISKUSIJA

3.1. Karakterizacija PET kontejnera

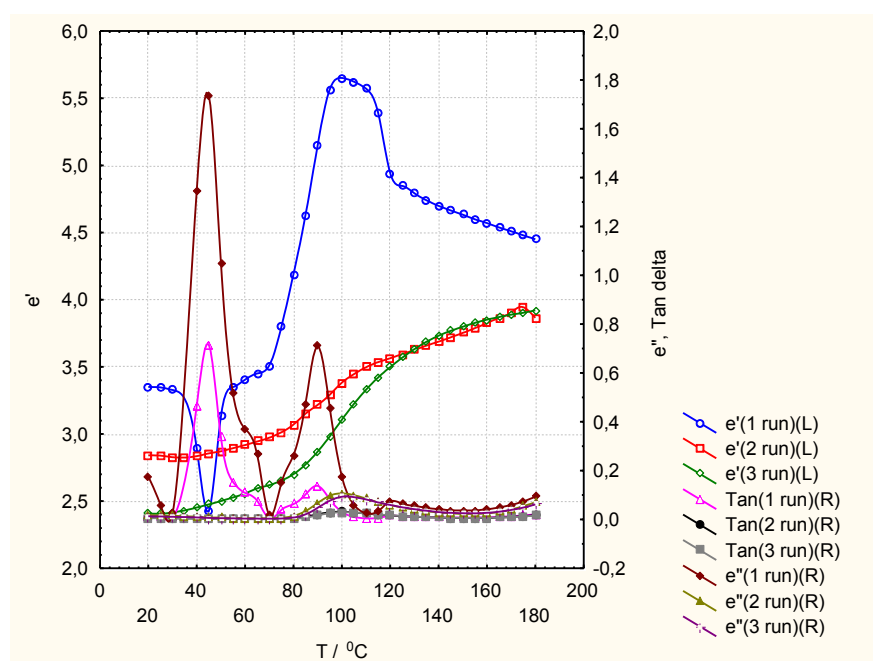


Slika 1. Temperaturna zavisnost ϵ' , $\tan \delta$ i ϵ'' za PET kontejner (brzina zagrevanja $2^\circ\text{C}/\text{min.}$; 1 kHz)

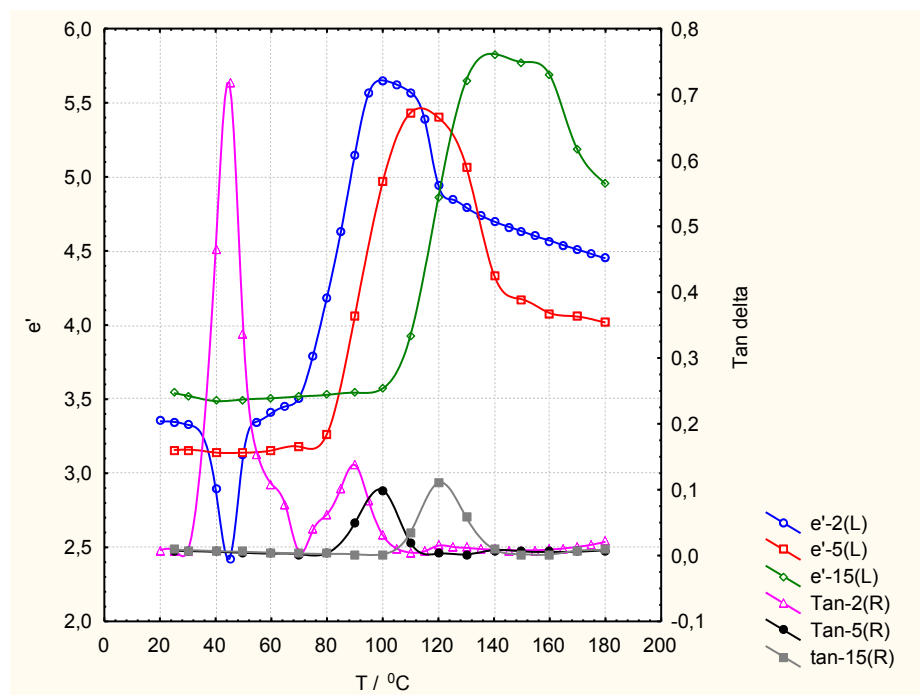
Na slici 1 je predstavljena temperaturna zavisnost ϵ' , $\tan \delta$ i ϵ'' za PET kontejner. Maksimum za $\tan \delta$ između 30 i 70°C odgovara uticaju absorbovane vlage i T_g . Temperaturi ostakljivanja odgovara rame na krivoj u temperaturnom području između 60 i 70°C , s obzirom da se u literaturi za aPET referira T_g od 67°C , a za cPET, 81°C . ϵ' u temperaturnom području od 20 do 70°C iznosi 3.3 do 3.5 (sa disperzijom (t.j. minimumom) na mestu maksimuma za $\tan \delta$) što su vrednosti koje se sreću i u literaturi, ali, na prvi pogled čudi dalja temperaturna zavisnost. Međutim, ona se može objasniti odvijanjem procesa hladne kristalizacije što je potvrđeno DSC analizom (slika 2) [9], kao i DET analizom na istom primerku posle hladne kristalizacije (slika 3). Kao što se može videti, u drugom i u trećem ciklusu, prvi pik za dielektrične gubitke se sasvim gubi, drugi se smanjuje, a ϵ' -T zavisnost dobija uobičajeni oblik. Vizuelan dokaz da dolazi do procesa hladne kristalizacije je činjenica da transparentni primerak na kraju testiranja postaje neproziran i mlečno beo. Promena mase u toku prvog ciklusa snimanja (od 20 do 180°C) (first run) je oko $78\text{ }\mu\text{g}$ (0.14%) što verovatno odgovara absorbovanoj vlazi.



Slika 2. Uticaj brzine zagrevanja na temperaturu hladne kristalizacije PET-a



Slika 3. Temperaturna zavisnost ϵ' , $\tan \delta$ i ϵ'' za PET kontejner (tri ciklusa), brzina zagrevanja 2 °C/min.; 1 kHz.



Slika 4. Temperaturna zavisnost ϵ' i $\text{tg } \delta$ za PET kontejner (brzina zagrevanja 2, 5 i 15 °C/min.; 1 kHz)

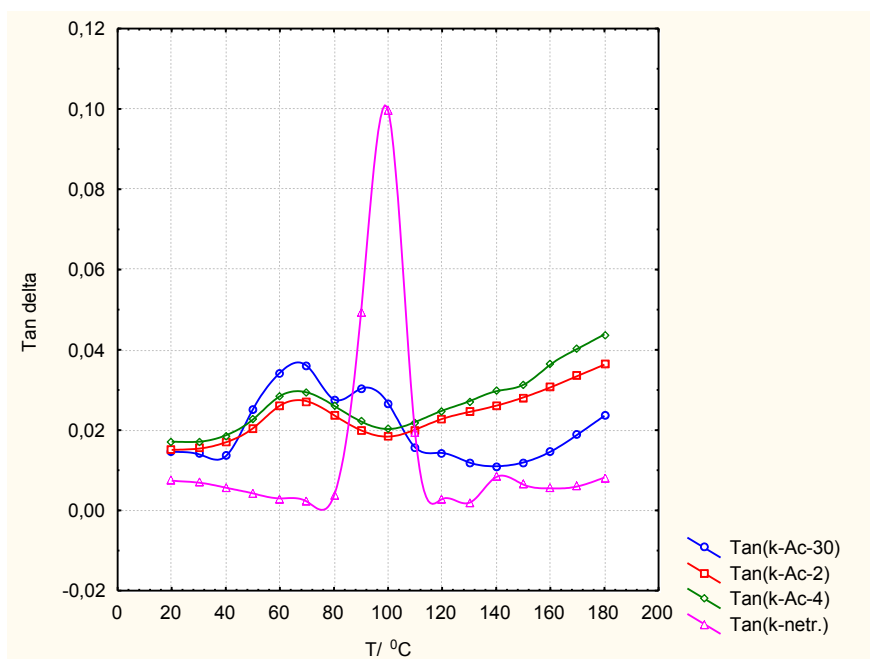
Na slici 4 su prikazane zavisnosti za ϵ' i $\text{tg } \delta$ od temperature, za probe iz istog kontejnera, snimljenih različitim brzinama zagrevanja (2, 5 i 15 °C/min). Vidi se da se temperature kristalizacije pomeraju ka višim vrednostima sa povećavanjem brzine zagrevanja, a T_g se ne registruje, što znači da je brzina zagrevanja veća od vremena relaksacije. (U daljim ispitivanjima, najveći broj primeraka je analiziran brzinom zagrevanja od 5 °C/min, smatrajući da na ovakav način, imajući "čisto područje" do oko 80 °C, može lakše da se zaključi dali dolazi do eventualnih promena u strukturi kao posledica odgovarajućih tretmana, ili kontakta sa određenim medijumom).

3.2. Tretiranje uzorka iz PET kontejnera na različitim temperaturama, u maslinovom ulju ili u acetonu i njihova karakterizacija

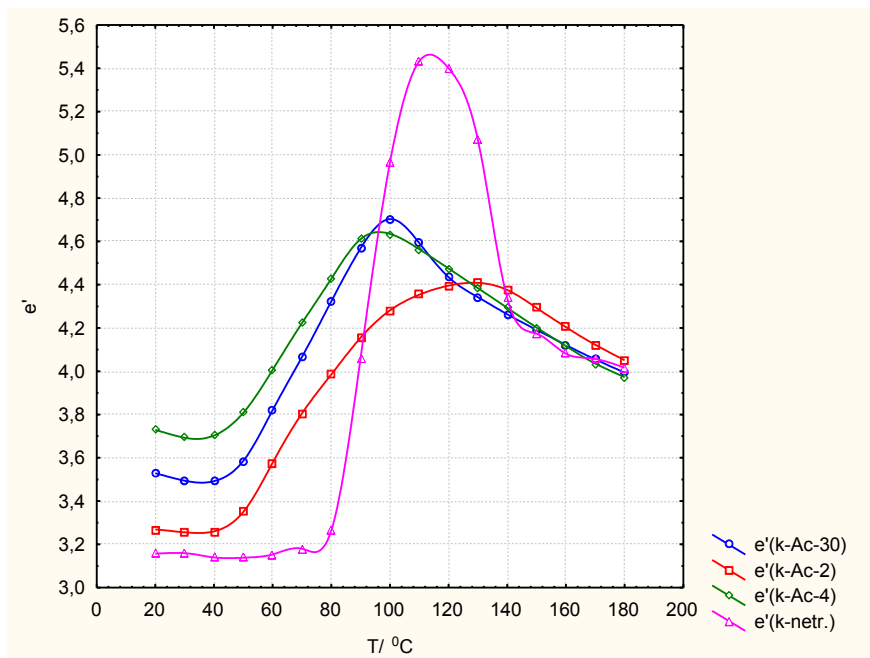
Konstatovano je da epruveta iz PET kontejnera počinje da pobeljuje potapanjem u acetonu još u prvoj minuti, na sobnoj temperaturi; što ukazuje na odvijanje procesa kristalizacije. Zato su probe iz PET kontejnera tretirane u acetonu, 30 min., 2 i 4 sata, na 45 °C, a dielektrični gubitci su prikazani na slici 5.

Kao što se može videti i kao što je već diskutovano, kod netretiranog uzorka dielektrični gubitci su najmanji do 80 °C, a u temperaturnom području od 80 do ~ 120 °C se javlja veliki, jasno izražen maksimum koji odgovara procesu ladne kristalizacije amorfno polimera. U acetonu, kristalizacija započinje praktično u prvim minutima, ali 30 minuta nije dovoljno da process kristalizacije završi i zato kriva ima dva maksimuma. Prvi (do 80 °C) odgovara kristalizaciji podpomognutoj acetonom (na 45 °C), a drugi, završavanju tog procesa zagrevanjem u toku snimanja. Krive koje odgovaraju tretmanu u acetonu 2 i 4 sata pokazuju da je to vreme uglavnom dovoljno za završavanje procesa kristalizacije u tim uslovima. Zato se ne registruje

pik u temperaturnom području od 80 do 120 °C. Dokaz za ovo je potpuno bela boja primerka još pre početka snimanja do intenziteta boje za netretirani primerak u acetonu, posle završenog snimanja (do 180 °C). Temperaturna zavisnost dielektrične konstante (slika 6) ukazuje na iste procese.

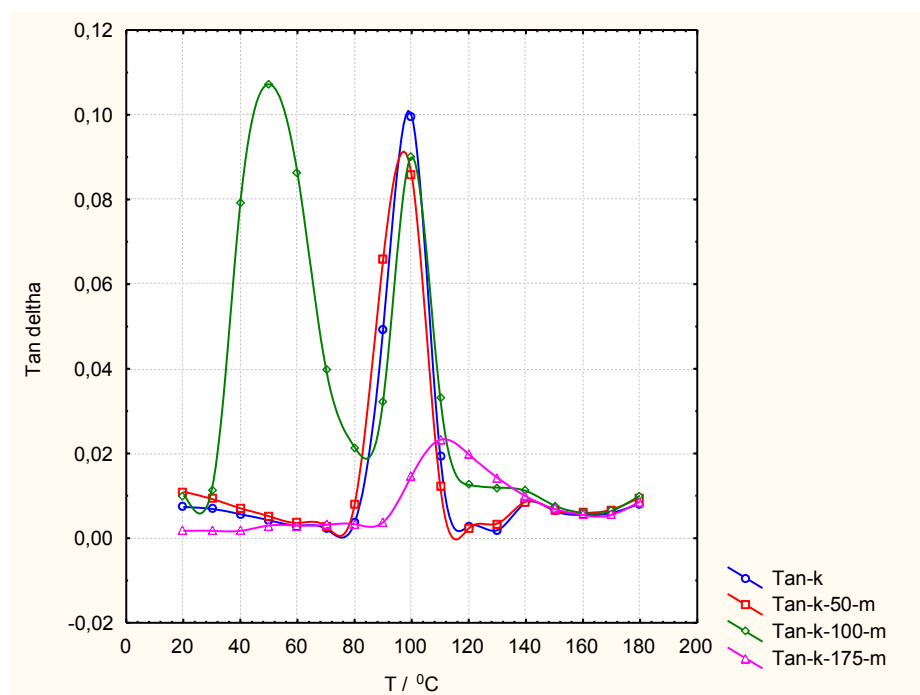


Slika 5. Dielektrični gubici za PET kontejner netretiranog i tretiranog u acetonu (30 min., 2 i 4 sata); brzina zagrevanja 5 °C/min.; 1 kHz



Slika 6. ϵ' -T zavisnosti za PET kontejner netretiranog (k) i tretiranog u acetonu (k-Ac-30; k-Ac-2; k-Ac-4) 30 min., 2 i 4 sata; brzina zagrevanja 5 °C/min.; 1 kHz

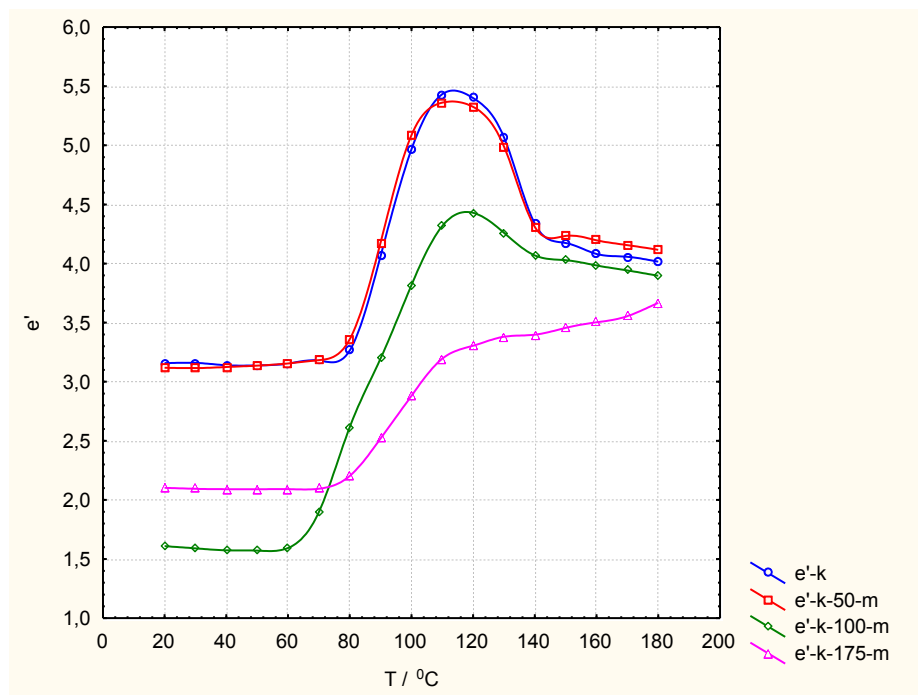
Za termički tretman primerka iz PET kontejnera u maslinovom ulju su odabrane temperature i vremena kod kojih su registrovane najizraženije migracije eventualno dodatih aditiva (UV stabilizator Tinuvin, na primer) [10].



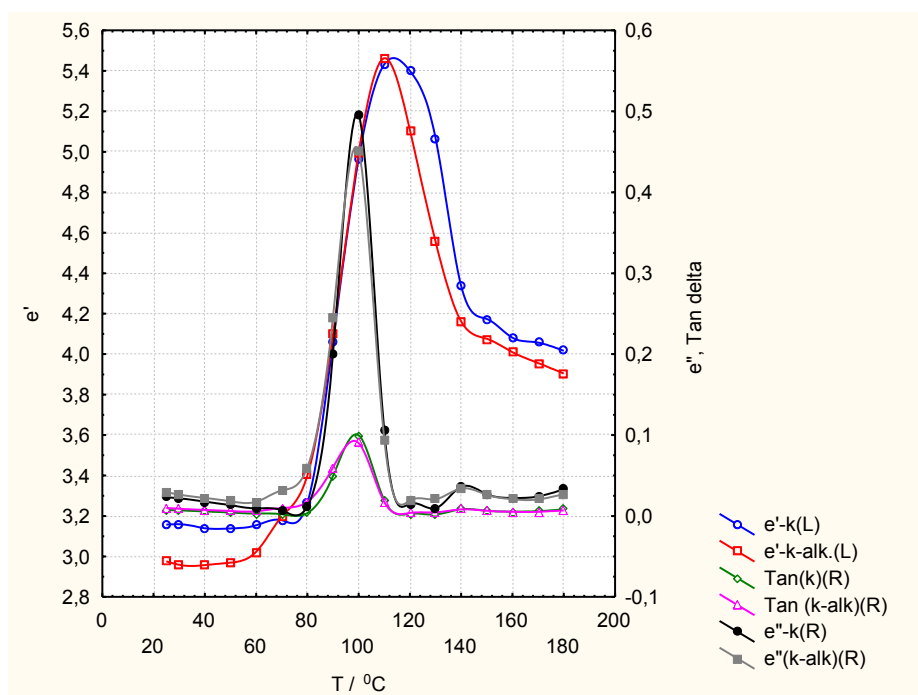
Slika 7. Dielektrični gubitci za PET kontejner, netretirani (*k*) i tretirani u maslinovom ulju 2 sata (*k-50*; *k-100* i *k-175*); na temperaturi od 50, 100 i 175 °C; brzina zagrevanja 5 °C/min.; 1 kHz

Imajući u vidu podatke iz reference 10, probe iz PET kontejnera su tretirane 2 sata u maslinovom ulju, na 50, 100 i 175 °C. Rezultati su prikazani na slikama 7 i 8. Dok je kriva za $tg \delta - T$ (sl. 7) za tretman na 50 °C praktično identična sa onom za netretirani primerak, kriva za tretman na 100 °C se drastično razlikuje. S obzirom na činjenicu da je to temperatura na kojoj započinje ili se odvija hladna kristalizacija, znači da se najpre, sa povećavanjem pokretljivosti polimernih lanaca povećava slobodni volumen čime se stvaraju uslovi za prodor ulja u strukturu. Ovo ima dopunski plastificirajući uticaj što se odražava na drastično povećavanje dielektričnih gubitaka, odnosno na pojavu velikog, jasno oformljenog pika u temperaturnom području između 30 i 80 °C. Drugi pik koji odgovara procesu završavanja kristalizacije praktično se poklapa sa onima za proces hladne kristalizacije kod netretiranog i tretiranog primerka na 50 °C.

Kod primerka tretiranog na 175 °C, najveći deo procesa kristalizacije je već završen i zato, kao rezultat snimanja, pik je znatno manji i pomaknut je ka višim temperaturama. Promene dielektrične konstante (sl. 8) odgovaraju već diskutovanim promenama dielektričnih gubitaka. Kriva za tretman na 175 °C govori o već završenoj kristalizaciji. Kristalizacija je izazvana visokom temperaturom, a podpomognuta je prisustvom maslinovog ulja. Uticaj ulja je potvrđen ispitivanjem uzorka iz PET kontejnera, termički tretiranih na 110 °C, 30 minuta, 2 i 4 sata, u odsustvu ulja. Na odgovarajućim zavisnostima odsustvuju efekti u temperaturnom području, do 80 °C.



Slika 8. Temperaturna zavisnost dielektrične konstante za PET kontejner netretiranog (*k*) i termički tretiranog u maslinovom ulju 2 sata (*k*-50; *k*-100 i *k*-175); na temperaturi od 50, 100 i 175 °C; brzina zagrevanja 5 °C/min.; 1 kHz



Slika 9. Temperaturna zavisnost dielektrične konstante i faktora dielektričnih gubitaka za PET kontejner (brzina zagrevanja 5 °C/min; 1 kHz); netretiranog (*k*) i tretiranog u 96%-nom alkoholu 5 nedelja na sobnoj temperaturi

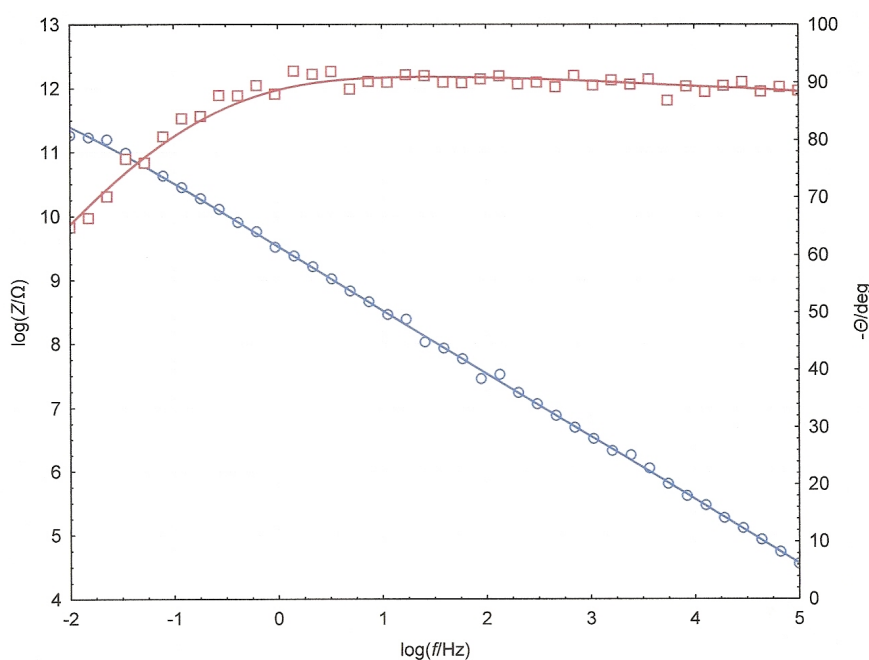
Da bi se proverilo dali eventualno alkohol (jedan od simulanata u kojima se ispituje eventualna migracija komponenata iz plastike) na neki način utiče na PET kontejner, probe iz

PET kontejnera su potapane u 15 ml 96 %-nog alkohola i čuvane na sobnoj temperaturi 5 nedelja. Pre snimanja, primerci su transparentni, a zavisnost $\varepsilon' - T$ je prikazana na slici 9. Pik koji odgovara hladnoj kristalizaciji je tešniji u odnosu na isti za netretirani PET što može da znači da su se u toku 5 nedelja u alkoholu odvijali izvesni procesi relaksacije i restrukturiranja. Naime, ovo upućuje na moguću sorpciju izvesne količine alkohola sa plastificirajućim dejstvom. Promena mase nakon sorpcije je 0.4%.

Napravljen je pokušaj da se sorpcija acetona i maslinovog ulja potvrdi primenom odgovarajuće boje. Tako, probe iz aPET-a su potapane u 15 ml acetona, obojenog crvenim mastilom, 24 sata na sobnoj temperaturi i 30 minuta, 2 i 4 sata, na 45 °C. Sve su probe izgubile transparentnost i dobile mat, intenzivno roze obojenje.

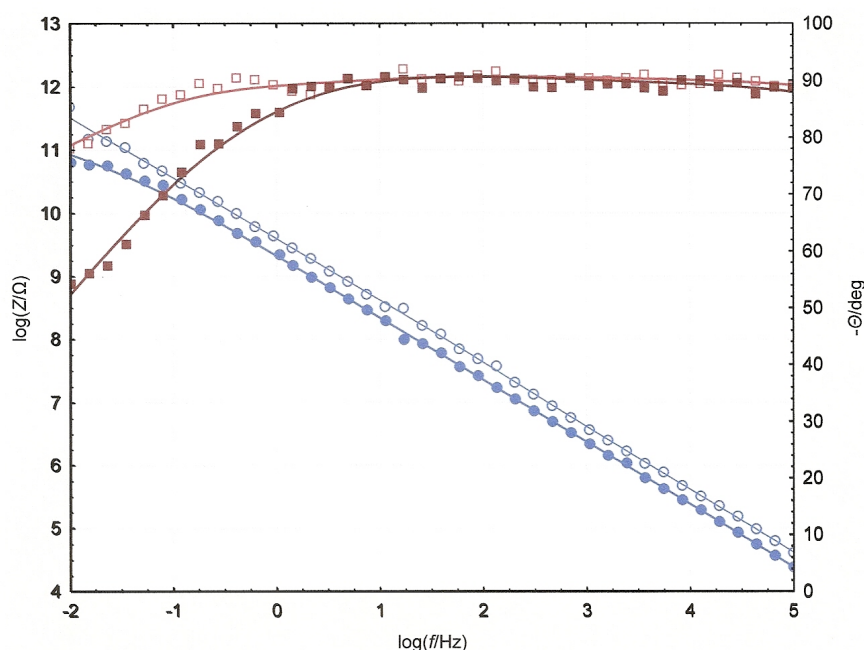
S obzirom da je pretpostavljena sorpcija maslinovog ulja na 100 °C, proba iz PET kontejnera je potopljena u maslinovo ulje (15 ml) obojeno bojom Sudan III i ostavljena da stoji 2 sata na 100 °C. Primerak uglavnom ostaje još uvek transparentan, ali je obojen roze sa crvenim tačkastim petnima koja najverovatnije ukazuju na defektnija mesta u strukturi. Ova se petna ne mogu ukloniti alkoholom.

Analiza primeraka iz PET kontejnera, pre i posle termičke kristalizacije i kristalizacije u acetonu, pomoću IS je potvrdila rezultate dobijene DET analizom.



Slika 10. Bode-ovi dijagrami za netretirani PET kontejner, sobna temperatura

Iz Bode-ovih dijagrama (sl. 10 i 11) se vidi da termički kristalizovan aPET ima veće vrednosti za Z , od onoga koji je kristalizovan u acetonu. Takođe, kod uzorka kristalizovanog u acetonu, ugao θ počinje da opada kod viših frekvencija. Sve ovo govori da termički kristalizovan PET ima manju provodljivost od kristalizovanog u acetonu, što je u saglasnosti sa diskutovanim rezultatima za iste uzorke, dobijenih pomoću DETA.



Slika 11. Bodeovi dijagrami za termički kristalizovan PET kontejner (-o-; -□-) i PET kontejner tretiran u acetonu (-•-; -■-); sobna temperatura

Tabela 1. Izračunate vrednosti za pokazatelje dielektričnih svojstava (20 °C)

Primerak PET kontejnera	ϵ' (1 kHz)	$\text{tg } \delta$ (1 kHz)	ρ (ohm cm)
Dominantno amorfni, pre kristalizacije	3.28	0.009	$8.06 \cdot 10^{12}$
Iskristalizovan termički	2.97	0.006	$1.04 \cdot 10^{13}$
Iskristalizovan u acetonu (na sobnoj temperaturi)	3.53	0.016	$3.38 \cdot 10^{12}$

U tabeli 1 su predstavljene izračunate vrednosti za ϵ' i $\text{tg } \delta$ kod frekvencije od 1 kHz (20 °C), kod koje su isti pokazatelji određivani pomoću DETA. Vidi se da su vrednosti prekično identične.

Izračunate vrednosti za specifični električni otpor takođe potvrđuju diskutovano o razlikama u provodljivosti.

4. ZAKLJUČAK

DETA i IS nisu standardne instrumentalne tehnike za karakterizaciju ambalaže za hranu, odnosno, prema literaturnim podacima relativno retko se koriste u tu svrhu. Međutim, ovim radom je pokazano da DETA i IS, preko pokazatelja dielektričnih svojstava, mogu da ukažu na strukturne karakteristike polimernog materijala, kao i na promene u strukturi u zavisnosti od temperature ili u kontaktu sa različitim medijumima od značaja za ambalažu za hranu. Promene u strukturi ambalažnog materijala mogu da dovedu do migracije eventualnih

kontaminanata iz ambalaže u hranu, ili do sorpcije komponenta iz hrane u ambalažu. Budući, da u oba slučaja mogu da se jave posledice po kvalitet i bezbednost hrane, od značaja je da se uspostave tešnje korelacije za strukturne promene u različitim uslovima, a ovim je radom pokazano da i ove korišćene tehnike mogu da daju doprinos u tom pravcu.

LITERATURA

- [1] Poly(ethylene terephthalate)(PET) for Food Packaging Applications, Report on Packaging Materials, International Life Sciences Institute, 2000.
- [2] M. Haldimann, A. Blanc, V. Dudler, Exposure to antimony from poly(ethylene terephthalate)(PET) trays used in ready-to-eat meals, *Food Additiv Contam*, 24 (2007) pp.860-868.
- [3] H. Bach, X. Dauchy, S. Etienne, Characterization of Poly(ethylene terephthalate)(PET) used in commercial bottles water, *IOP Conf. Series: Materials Science and Engineering*, 5(2009) 012005.
- [4] G.J.M. Fechine., M.S. Rabello, R.M. Souto Maior, L.H. Catalani, Surface characterization of photodegraded Poly(ethylene terephthalate). The effect of ultraviolet absorbers, *Polymer*, 45 (2004) pp. 2303-2308.
- [5] I.E. Helmroth, Release of additives from packaging plastics, Ph.D. thesis, Wageningen Iniversity, The Netherlands, 2002.
- [6] Ch. Simoneau, Recent Developments in the Analysis of Specific Migrants from Food Contact Materials, Safetechnopack Brokerage event, Istanbul, JRC, June 2009.
- [7] A. Porjazoska, T. Grcev, M. Cvetkovska, O. Karal-Yilmaz, M.B. Baysal, Thermal aging of poly(D,L-lactide-co-glycolide) films followed by impedance spectroscopy and dielectric thermal analyses, *Bulletin of the Chemists and Technologists of Macedonia*, 21(2) (2002) pp.199-206.
- [8] D. Price, Dielectric Thermal Analysis, IPTME, Loughborough University, D.M.Price@lboro.ac.uk(2006).
- [9] <http://pioneer.netserv.chula.ac.th/~sanongnl/course.html>
- [10] T. Begley et al., Evaluation of migration models that might be used in support of regulations for food-contact plastics, *Food Additives and Contaminants*, 22(1)(2005) pp. 73-90

PET PACKAGING CHARACTERIZATION BY MEANS OF DIELECTRIC THERMAL ANALYSIS AND IMPEDANCE SPECTROSCOPY

Dragica Chamovska, Daniela Lazova, Toma Grchev, Maja Cvetkovska
dragica@tmf.ukim.edu.mk

*SS. Cyril and Methodius University, Faculty of Technology and Metallurgy, Skopje,
R. Macedonia,*

Abstract

Chemical inertness and physical properties like adequate gas barrier, transparency, light weight and good recyclability, have made poly(ethylene therephtalate) (PET) particularly suitable in food packaging applications, especially in beverages and drinking water. However, several studies have shown the presence of compounds not expected a priori in packed food or bottled water and other beverages. One of the possible sources of these substances is a migration of constituents like monomers, catalysts, additives, degradation products, impurities in starting substances etc, from PET packaging. Therefore, migration of possible contaminants from PET, in normal and extreme conditions, is extensively studied and huge amount of data are reported elsewhere. As the migration process from plastics is closely related to the structure and physical properties of the packaging material, the aim of this work was to study structural changes of PET packaging in different media and under different conditions, and to correlate the data with the possibilities for migration of possible contaminants into the food in contact.

It was shown that both techniques, especially DETA, could indicate structural changes into the polymer material, under certain conditions related with packaging applications, which could promote migration process.

Key words: PET packaging, containers, BoPET foil, bottles, characterization, DETA, IS.

SISTEMI KORIŠĆENJA ENERGIJE SUNČEVOG ZRAČENJA

Velimir Šćekić¹, Saša Pušica², Sanja Marković¹
smajsoft@yahoo.com

¹ Fakultet za Industrijski Menadžment, Majke Jugovića 4, 37000 Kruševac, Srbija

² Agencija Smaj Business, Crnovrških brigada 6/1, 19210 Bor, Srbija,

Izvod

Energija je danas jedna od najvažnijih komponenti razvoja i funkcionisanja privrede i društva uopšte. Razvoj civilizacije "doneo" je nove izvore energije - fosilna goriva ali i druge izvore energije poput vode i vetra koji su se koristili za pogon vetrenjača, vodenica i plovila. Mnoge države započinju racionalizaciju u sferi potrošnje energije, istovremeno sve više primenjujući alternativne izvore energije (sunčevog zračenja, vetra itd.) nebi li umanjile svoju energetska zavisnost. U skladu sa time, ovaj rad daje pregled sistema korišćenja energije sunčevog zračenja kao jedan od vidova racionalizacije potrošnje energije.

Ključne riječi: Energija, zračenje, grejanje.

1. UVOD

Energetika ima ključni geopolitički značaj, pri čemu dominantan doprinos ovakvom stanju stvaraju klimatske promene i sigurnost snabdevanja energentima, uzimajući u obzir pre svega činjenicu, da su rezerve nafte i prirodnog gasa ograničene i koncentrisane u malom broju država. Borbe oko pristupa energetske izvorima, tokom istorije često su dovodile do energetske kriza, koje su prouzrokovale poremećaje u snabdevanju energijom na tržištu, a njihovo produbljivanje često i do brojnih sukoba uključujući i ratove.

Sa industrijskom revolucijom i pronalaskom: parne mašine, motora sa unutrašnjim sagorevanjem, a kasnije i električne energije, dolazi do nagle ekspanzije korišćenja fosilnih goriva. Potrošnja svih oblika energije (uključujući i nuklearnu) se intenzivira nakon II svetskog rata, što se odrazilo na povećanje cene nafte i njenih derivata koje su prema ostalim gorivima tokom predhodnog perioda bile veoma niske. Verovalo se da je reč o čistom i neiscrpnom izvoru energije, tako da se nafta, uostalom kao i svi drugi oblici fosilnih goriva, nekontrolisano koristila. Trend intenzivne potrošnje fosilnih goriva se zadržao sve do energetske krize 1973 god., kada je izbio i treći izraelsko-arapski rat, tokom kojeg zemlje Srednjeg istoka koriste naftu "kao oružje" protiv industrijski razvijenih država Zapada (koje su direktno i indirektno pomagale Izrael). Cena sirove nafte je znatno povećana, a nekim državama (npr. Holandiji) nafta uopšte

nije bila isporučivana, što je dovelo do poremećaja u snabdevanju energijom. Tokom naftne krize, mnoge države počinju istraživati sopstvene izvore sirove nafte, započinju racionalizaciju u sferi potrošnje energije, istovremeno sve više primenjujući alternativne izvore energije vetra, sunčevog zračenja sa ciljem smanjenja energetske zavisnosti.

2. PODELA SISTEMA ZA KORIŠĆENJE ENERGIJE SUNČEVOG ZRAČENJA

Sistemi za korišćenje energije sunčevog zračenja mogu se klasifikovati na:

- prijemnike sunčeve energije (PSE)
- solarne energetske sisteme

Solarni energetske sistemi predstavljaju zaokružene instalacije za definisani vid korišćenja solarne energije [1]. Toplotna konverzija sunčevog zračenja vrši se u:

- pasivnim i
- aktivnim solarnim sistemima

Aktivnim solarnim sistemima pripadaju: ravni, fokusirajući i termoelektrični kolektori, a pasivnim solarnim sistemima: solarne kuće, staklenici, itd. Osnovna prednost pasivnih sistema grejanja u odnosu na aktivne leži u neposrednijem prenosu toplote dobijene zračenjem Sunca prostoru koji se greje, što se postiže integracijom dela grejanog objekta i prijemnika sunčeve energije. U tabeli 1 je data podela PSE na osnovu pokretljivosti panela.

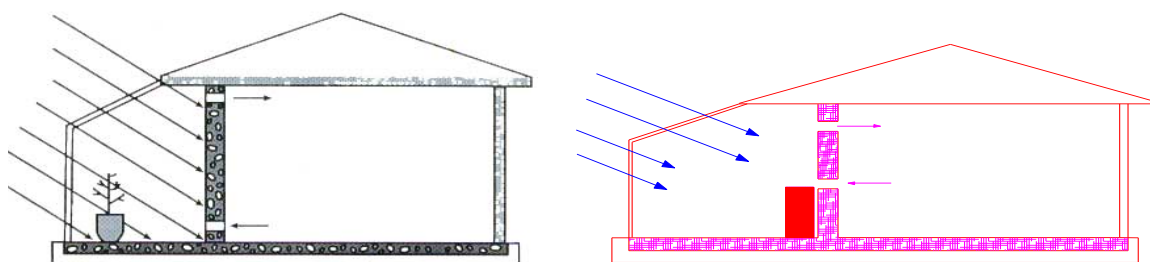
Tabela 1. Podela PSE na osnovu pokretljivosti panela [2]

Pokretljivost	Tip kolektora	Koncentracioni odnos	Radne temperature
Sa nepokretnim panelom	Ravni niskotemperaturni kolektor	1	30-80
	Vakuumski vodeni kolektori	1	50-200
	Višedelni parabolični kolektor	5-15	60-300
sa pokretnim panelom oko jedne ose	Linerani Freshnel-ov reflektor	10-40	60-250
	Parabolični kolektor	10-85	60-400
	Parabolični koncentrador	100-1500	600-2000
sa pokretnim panelom oko jedne ose	Centralni prijemnik sa poljem heliostata	300-1500	150-2000

3. PASIVNI SISTEMI GREJANJA OBJEKATA SUNČEVOM ENERGIJOM

Pasivni sistemi grejanja objekata sunčevom energijom su poznati od prvih ljudskih naselja do danas. Grčki filozof Sokrat opisao je način orjentisanja objekata u skladu sa principima pasivnog grejanja: *"U kućama koje gledaju prema jugu, zimi Sunce sija u tremove, a leti se kreće iznad nas i iznad krovova, te čini hladovinu. Prema tome, ako je lepo tako da bude, ne treba li južnu stranu kuće podizati više, da se ne odbije zimsko Sunce, a severnu stranu niže, da ne udaraju studeni vetrovi?"* ("Uspomene o Sokratu" Ksenofont). Rimski senator Plinije Mlađi, je početkom nove ere, u jednoj od soba kuće u severnoj Italiji, na prozore postavio transparentne liskune kao termoizolatore [3].

Danas, sa gledišta investicionih ulaganja, pasivni sistemi grejanja objekata sunčevom energijom predstavljaju najekonomičniji i najjednostavniji način grejanja objekata. Reč je o veoma jednostavnim sistemima (sam objekat predstavlja PSE) koji neposrednim prijemom sunčevog zračenja (južno orjentisanim površinama), obezbeđuju zagrevanje objekata: intenziviranjem ulaska sunčevih zraka u prostorije objekta (postavljanjem većih prozorskih površina na južnoj strani objekta), prilagođavanjem delova površina južnih fasada i krovova vršenju funkcije prijemnika sunčeve energije (bojenjem površina tamnom bojom i njihovim zastakljivanjem transparentnom pločom), pravilnim rasporedom prostorija u objektu (dnevna soba treba biti orjentisana prema južnoj strani) ili postavljanjem staklene bašte na zidove objekata koji su orjentisani prema jugu, slika 1.



Slika 1. Pasivno solarno grejanje sa staklenikom na južnoj strani objekta i akumulatorom toplote prislonjenim uz osunčani zid objekta [4]

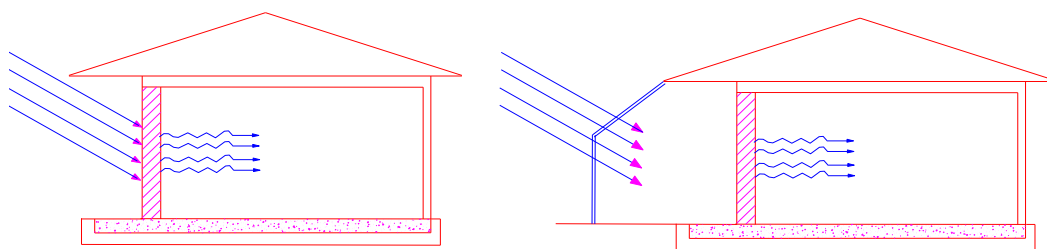
Prema načina prelaza toplote pasivni sistemi grejanja objekata sunčevom energijom mogu biti:

- sistemi sa neposrednim upadom sunčevih zraka u grejanu prostoriju objekta,
- sistemi kod kojih postoji cirkulacija vazduha iz kolektorskog prostora u grejani prostor objekta, slika 2.
- sistemi kod kojih ne postoji cirkulacija vazduha iz kolektorskog prostora u grejani prostor objekta, već se prostorija zagreva prolazom toplote kroz zid, slika 3.



Slika 2. Pasivno solarno grejanje prostora sa akumulatorom toplote ispod grejanog objekta [5]

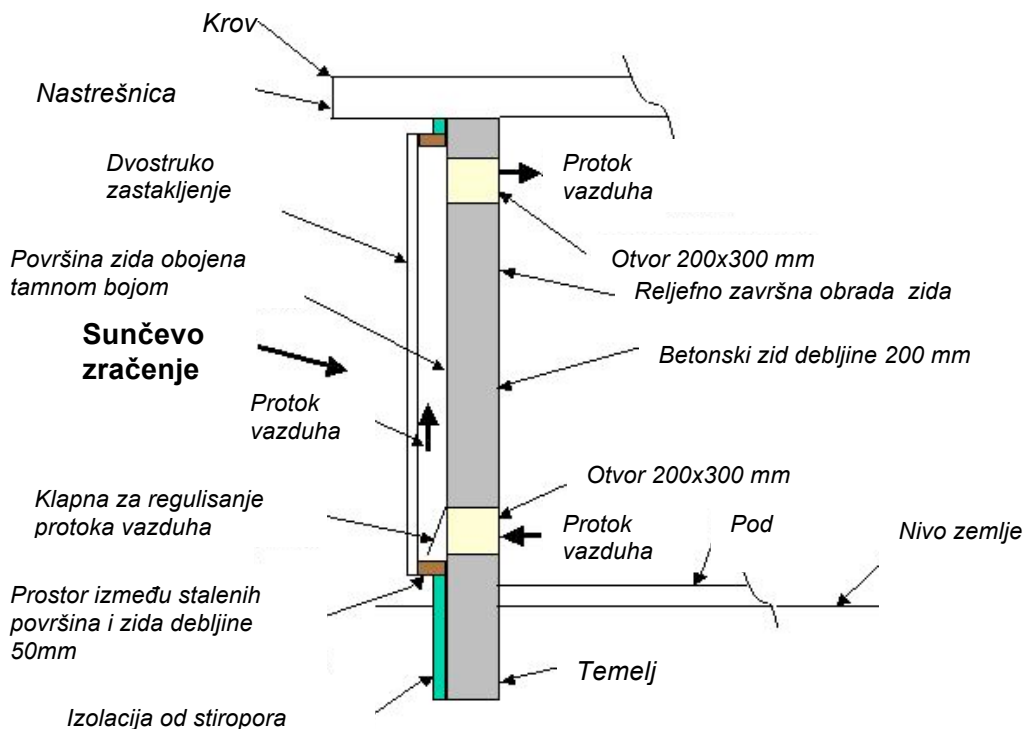
Postavljanjem velikih prozorskih površina na južne fasade objekta, intenzivira se upad sunčevih zraka u prostoriju, što obezbeđuje veću količinu svetlosti tokom dana, ali je tokom letnjih meseci (zbog višeg položaja Sunca na nebeskoj sferi), neophodno postavljanje nastrešnice ili zastora, kako bi se sprečilo termičko opterećenje prostorije. Zastorima se sprečava prijem neželjenog kratkotalasnog zračenja leti, dok se noću sprečava gubitak dugotalasnog zračenja. Efikasan način prijema energije sunčevog zračenja se u praksi ostvaruje tamno obojenim i zastakljenim Trombeovim zidom (znatno masivniji od običnog zida). Trombeovim zidom se osim apsorbovanja toplote obezbeđuje i duže akumulisanje toplote.



Slika 3. Pasivni sistem bez cirkulacije vazduha iz kolektorskog prostora u prostor koji se greje

3.1 TROMBEOV ZID

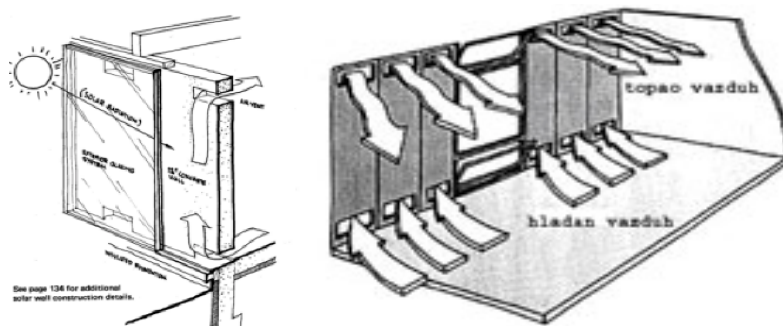
Ideju o korišćenju masivnog zida za apsorbovanje energije Sunca razvio je francuski inženjer Feliks Trombe, 1956 god. Iako je reč o relativno novoj tehnologiji, Trombeov zid je od prvobitne konstrukcije doživeo niz poboljšanja i modifikacija, slika 4. Trombeov zid je zid od građevinskog materijala velikog toplotnog kapaciteta (kamen, cigla, beton), najčešće obojen apsorbujućom tamnom ili mat crnom bojom, zastakljen sa jednim ili više staklenih površina na rastojanju od 20 do 100 mm, čime se stvara prostor tzv. "zarobljenog vazduha". Trombeov zid apsorbuje toplotu na strani orjentisanoj prema Suncu, što dovodi do postepenog povećanja temperature zida, koja rezultira provođenjem toplote ka unutrašnjoj najčešće reljefno obrađenoj strani zida. Reljefno obrađenom površinom unutrašnjeg zida se intenzivira razmena toplote, kondukcijom i zračenjem prema vazduhu u unutrašnjosti prostorije.



Slika 4. Modifikovan Trombeov zid

Savremen Trombeov zid predstavlja istovremeno PSE, akumulator toplote i grejno telo. Direktni prodor sunčevog zračenja u prostoriju se podstiče postavljanjem prozora na južnoj strani zida, a strujanje vazduha u zagrevanoj prostoriji se obezbeđuje otvorima koji su postavljeni na dnu i vrhu prostorije, celom dužinom zida, slika 5. Postavljanjem ventilatora u jedan od otvora intenzivira se strujanje vazduha. U toku letnjih meseci, termičko opterećenje prostorije se sprečava hlađenjem Trombeovog zida - postavljanjem zastora, nastrešnice ili postavljanjem spoljašnjih klapni.

Lepljenjem selektivnih površina (specijalne metalne folije) na prijemnu površinu Trombeovog zida, se smanjuje količina reflektovanog infracrvenog zračenja, a samim tim i toplotni gubici tokom noći. Selektivna površina naime, apsorbira skoro celokupnu količinu zračenja iz vidljivog spektra i emituje veoma male količine infracrvenog zračenja. Količina apsorbovane toplote zavisi od debljine zida (deblji zid akumulira više toplote).



Slika 5. Trombeov zid sa otvorima pri dnu i vrhu zida

Debljina zida δ se određuje prema [6]:

$$\delta = \frac{m'}{\rho} \quad (1)$$

gde je : $\rho \left[\frac{kg}{m^3} \right]$ - specifična gustina materijala zida,

$m' [kg]$ - masa zida

Masa zida se određuje na osnovu količine sunčeve energije koja prolazi kroz jednostruko ili dvostruko zastakljenje. Na porast temperature zida utiče količina apsorbirane energije (toplote)

Q_z prema $\Delta T = \frac{Q_z}{mc}$ (gde je : c - specifični toplotni kapacitet materijala zida).

Kod nekih proračuna uzima se u obzira da je oko 2/3 energije nije predato okolini, tj. ostalo je akumulirano u zidu.

$$m' = \frac{2I_s}{3c\Delta T} \quad (2)$$

odnosno $m' = \frac{m}{A}$

gde je: $I_s \left[\frac{J}{m^2} \right]$ - dozračena količina energije po 1 m²,

$m [kg]$ - ukupna masa zida,

$A [m^2]$ - ukupna prijemna površina zida

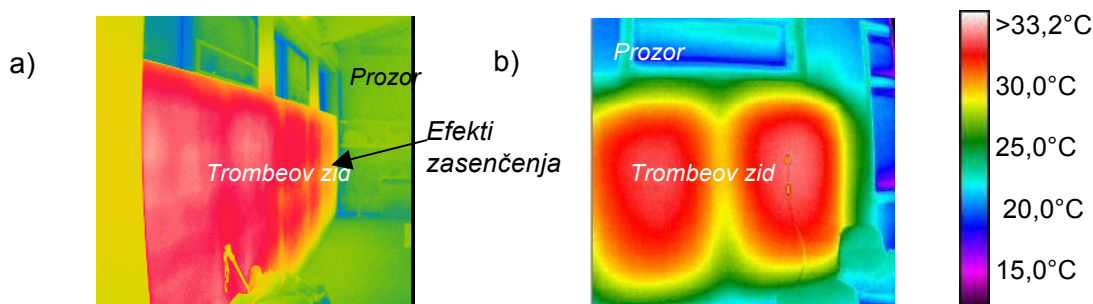
Toplota sa prijemne površine zida od 20 cm do unutrašnje površine zida (i obrnuto) dospeva za 8-10 časova (tabela 2.).

*Tabela 2. Temperaturni otklon i čas temperaturnog maksimuma
za masivne betonske zidove raznih debljina*

Debljina zida [cm]	Temperaturni otklon ΔT [K]	Čas temperaturnog maksimuma t [h]
20	8	18
30	4	20
40	2	22.30
50	1	0.30
60	0,4	4.30

To znači da se prostorija postepeno zagreva, čak i više časova nakon zalaska Sunca, što u velikoj meri smanjuje potrebu za konvencionalnim grejanjem. Kako bi se obezbedilo nesmetano zračenje zida u prostoriju, neophodno je ukloniti prepreke u vidu nameštaja sa unutrašnje strane Trombeovog zida, jer u suprotnom, efikasnost može biti smanjenja čak za 40%. Tokom grejne

sezone 2001.-2002. god. ispitivane su vrednosti temperaturnog gradijenta u zgradama Nacionalnog parka Zion (Juta, SAD) i laboratorije OIE (Kolorado, SAD), gde Trombeov zid pokriva 34% ukupne površine južno orjentisanog zida. Na slici 6 je prikazan snimak Trombeovog zida infracrvenom kamerom, na obe lokacije. Maksimalne vrednosti temperatura u zidu 32-36°C se postižu u vremenskom intervalu od 20:00 - 21:00 [7]. Na slici 6 prikazano je smanjenje temperature Trombeovog zida usled zasenčenja zgrade u posle podnevnim časovima.



Slika 6. Snimak Trombeovog zida infracrvenom kamerom a) zid zgrade Nacionalnog parka Zion, Juta, Sad, 16.12.2000.god. u 20:30; b) zid zgrade laboratorije OIE -za istraživanje energije vetra u Koloradu 21.01.2002.u 20:00. [7]

Slabe kondukционе karakteristike zidova, kao i činjenica da ujutru nakon izlaska Sunca, treba da prođe izvestan vremenski period do zagrevanja zida (do temperature veće od temperature vazduha u prostoriji) su glavni nedostaci ovog vida grejanja sunčevom energijom.

4. AKTIVNI SISTEMI KORIŠĆENJA ENERGIJE SUNČEVOG ZRAČENJA

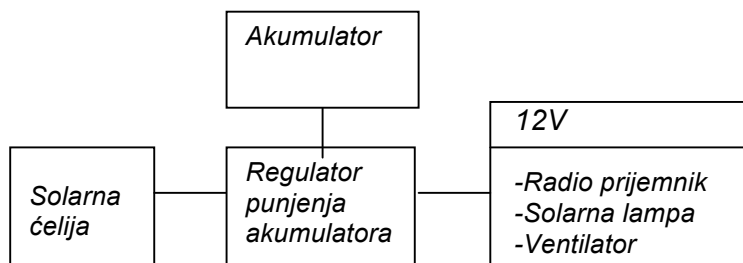
Aktivni solarni energetske sistemi se koriste za: pripremu tople (sanitarne i tehnološke) vode, zagrevanje i hlađenje prostora, proizvodnju električne energije, desalinizaciju vode, procese sušenja poljoprivrednih i industrijskih proizvoda, kao i u ostalim tehnološkim procesima (pasterizacije, sterilizacije). Obavezan deo solarnog sistema predstavlja PSE, a ostali delovi zavise od namene aktivnog solarnog sistema i vrste radnog fluida kao nosioca toplote, pa postoje:

- solarni sistemi sa tečnošću kao nosiocem toplote i
- solarni sistemi sa vazduhom kao nosiocem toplote.

Osim PSE, sastavni delovi aktivnih sistema sa tečnošću kao nosiocem toplote su: bojler, razmenjivači toplote, diferencijalni termostati sa temperaturskim senzorima, ekspanzion posuda (zatvorenog ili otvorenog tipa), cirkulaciona pumpa, sistem cevi i jedinica za praćenje i kontrolu sistema. Sastavni delovi sistema sa vazduhom kao nosiocem toplote su: takođe PSE, bojler, razmenjivači toplote, diferencijalni termostati sa temperaturskim senzorima, cevovodi sa termičkom izolacijom, cirkulacione pumpe ili ventilatori i dr.

Ukoliko je prijemnik solarnog sistema FN ćelija, reč je o **FN sistemima za proizvodnju (i akumulaciju) električne energije**, pomoću koga se vrši snabdevanje potrošača jednosmernom i naizmeničnom strujom.

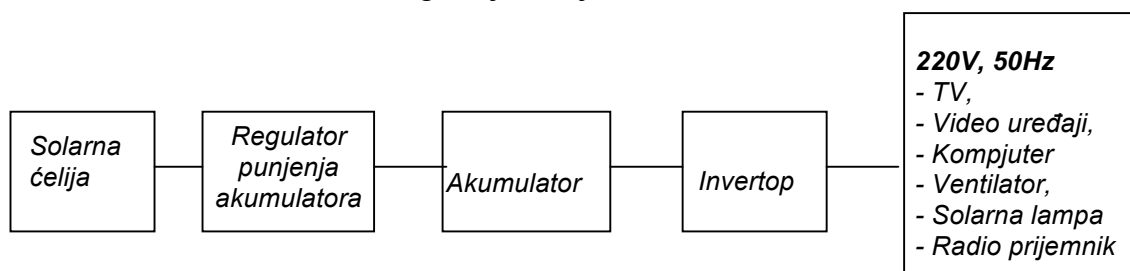
Fotonaponski sistem za snabdevanje potrošača električnom strujom sastoji se od FN ćelija, regulatora punjenja akumulatora, invertora i akumulatora. Koje od komponenti FN sistema će biti korišćene zavisi od potrebe potrošača za snabdevanjem jednosmernom strujom, slika 7 ili naizmeničnom, slika 8.



Slika 7. Fotonaponski sistem za snabdevanje potrošača jednosmernom strujom [5]

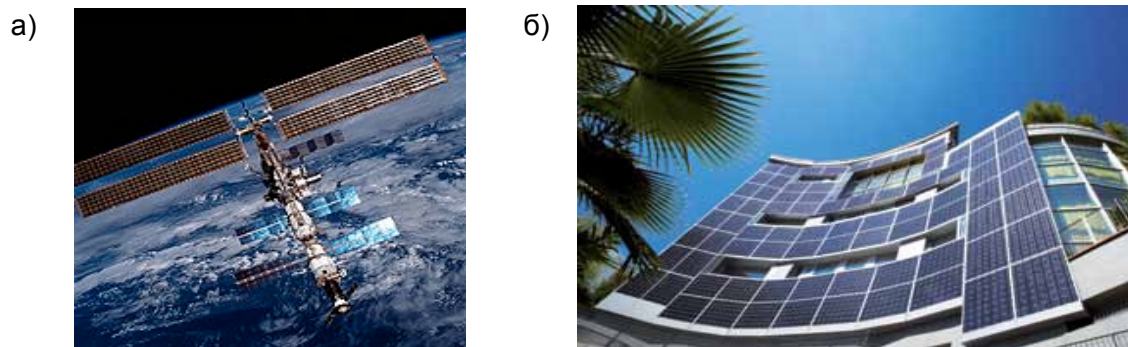
Prema načinu ugradnje solarni fotonaponski sistemi mogu biti:

- samostalni (autonomni) – izdvojeni od objekta,
- integrisani u objekat- kao deo solarne arhitekture,
- kao sistemi za naknadnu ugradnju u objekat



Slika 8. Fotonaponski sistem za snabdevanje potrošača naizmeničnom strujom [5]

Samostalni fotonaponski sistemi nisu povezani na elektro - distributivnu mrežu, upotrebljavaju se samostalno, i najčešće se koriste u udaljenim oblastima za napajanje: ruralnih objekata, signalizacije, svetionika, istraživačkih platformi na moru, ali i telekomunikacione opreme ili npr.svemirskih stanica, slika 9a. Mogu da proizvode od električnu energiju u rasponu od nekoliko μW do MW.



Slika 9. Fotonaponski sistemi: a) FN ćelije napajaju Međunarodnu svemirsku stanicu električnom energijom b) FN ćelije kao deo solarne arhitekture

Solarna arhitektura podrazumeva integraciju fotonaponskih ćelija u deo fasade zgrade, slika 9b, a sistemi za ugradnju se postavljaju na željeno mesto nakon izgradnje objekta.

Prema načinu skladištenja energije FN sistemi se dele na:

- direktne, samostalne solarne FN sisteme (*off-grid sistemi*) - koji se koriste tamo gde ne postoji mogućnost snabdevanja električnom energijom iz sistema za proizvodnju i distribuciju. Ovi sistemi ne akumuliraju proizvedenu energiju, već je odmah troše),
- baterijske samostalne sisteme - akumuliraju višak proizvedene električne energije u akumulatore, koji kasnije, po potrebi troše,
- umrežene FN sisteme (*on-grid sistemi*) - koji su povezani i sinhronizovani sa javnim sistemom za proizvodnju i distribuciju električne energije

Prema veličini fotonaponske sisteme možemo podeliti na [8]:

- solarne aplikacije
- energetske fotonaponske sisteme i
- FN solarne elektrane

Solarne aplikacije su mali proizvođači i potrošači električne energije (npr. svetiljke, kalkulatori, solarni ventilatori).

Energetski fotonaponski sistemi proizvode električnu energiju za potrebe izdvojenih većih stambenih objekata ili potrošača. Tokom 2007. god. u zemljama u razvoju više od 2,5 miliona domaćinstava je koristilo električnu energiju proizvedenu na ovaj način [8].

U FN solarnim elektranama se vrši konverzija sunčeve energije u električnu energiju. U tabeli 3. je dat pregled najvećih realizovanih FN solarnih elektrana u svetu. Trenutno najveća solarna elektrana na svetu je *Olmedilla de Alarcón* u Španiji (prikazana na sl. 10.).

Tabela 3. Najveće realizovane FN solarne elektrane u svetu (april 2010. godine) (izvor: PV Resources)

	Snaga [MW_p]	Lokacija	Opis	Realiz.	Proizvodnja [GWh]
1.	60	Španija, Olmedilla (Castilla-La Mancha)	Parque Fotovoltaico Olmedilla de Alarcón	2008	85
2.	54	Nemačka, Straßkirchen	Solarpark Straßkirchen	2009	57
3.	53	Nemačka, Turnow-Preilack	Solarpark Lieberose	2009	
4.	50	Španija, Puertollano* (Castila-La Mancha)	Puertollano	2008	
5.	46	Portugal, Moura **	Moura photovoltaic power plant	2008	
6.	45	Nemačka, Köthen	Solarpark Köthen	2010	
7.	42	Nemačka, Finsterwalde	Solarpark Finsterwalde	2009	
8.	40	Nemačka, Brandis***	Solarpark Waldpolenz	2007- 2008	
9.	34,5	Španija, Trujillo	Planta Solar La Magascona & La Magasquila	2008	
10.	34	Španija, Arnedo	Planta Solar Arnedo	2008	

* Planirano je povećanje snage elektrane na 70 MW

** Planirano je povećanje snage elektrane na 62 MW

*** Najveća FN solarna elektrana sa FN ćelijama nanosenim u vidu tankog filma (CdTe) [9]



Slika 10. Najveća realizovana FN solarna elektrana na svetu - Olmedilla de Alarcón u Huerta Solar Citruenigo u Španiji (izvor: Acciona Energia)

5. ZAKLJUČAK

Živimo u svetu energije i sve što nas okružuje zasnovano je na korišćenju energije. Energija se danas u velikom procentu dobijaju iz neobnovljivih izvora energije (nafta, uglja, gasa i dr.) kojih je sve manje tako da je u svetu neophodna globalna racionalizacija potrošnje energije. Obnovljivi

izvori energije predstavljaju neiscrpan prirodan vid energije koja se nalazi svuda oko nas. Jedna od njih je sunčeva (solarna) energija i ovim radom dat je pregled mogućnosti praktičnog korišćenja energije sunčevog zračenja u cilju racionalizacije potrošnje energije.

LITERATURA

- [1] T. Lipman, J. Edwards, D. Kammen, D., Fuel cell system economics: comparing the costs of generating power with stationary and motor vehicle PEM fuel cell, Elsevier (2004)pp.101-125, <http://www.its.ucdavis.edu/publications/2004/UCD-ITS-RP-04-21.pdf>
- [2] S.A. Kalogirou, Solar Energy Engineering: Processes and Systems, 1-st edition, Elsevier Inc., London, 2009.
- [3] J. Randolph, G. Masters, Energy for Sustainability, Technology, Planning, Policy, Island Press, Washington, 2008.
- [4] N. Harris, C. Miller, Solar Energy Systems Design, John Wiley, New York, 1985.
- [5] M. Pagliaro, G. Palmisano, R. Ciriminna, Flexible Solar Cells, Willey-VCH Verlag GmbH&Co. KGaA, Weinheim, 2008.
- [6] M. Lambić, D. Stojićević, Solarna tehnika, Srbija Solar, Zrenjanin, 2004.
- [7] M. Tešić, S. Igić, D. Adamović, Proizvodnja energije – novi zadatak i izvor prihoda za poljoprivredu, Savremena poljoprivredna tehnika, Vol.32, Novi Sad, (2006)No.1-2.
- [8] Official Journal of the European Union, DIRECTIVE 2009/28/EC OF THE EUROPEAN PARLIAMENT AND OF THE COUNCIL of 23 April 2009 on the promotion of the use of energy from renewable sources and amending and subsequently repealing Directives 2001/77/EC and 2003/30/EC , L140/16 (2009)str.0016-0062.
- [9] N. Harris, C. Miller, Solar Energy Systems Design, John Wiley, New York, 1985.

SYSTEMS USING ENERGY SOLAR RADIATION

Velimir Šćekić¹, Saša Pušica², Sanja Marković¹
smajsoft@yahoo.com

¹ *Fakultet za Industrijski Menadžment, Majke Jugovića 4, 37000 Kruševac, Srbija*

² *Agencija Smaj Business, Crnovrških brigada 6/1, 19210 Bor, Srbija,*

Abstract

Energy is now one of the most important components of development and functioning of the economy and society in general. The development of civilization use different energy sources – fossil fuels and other energy sources like wind and water that are used to drive windmills, water mills and boats. Many countries begin the rationalization of energy consumption in the field, while applying more and more alternative energy sources (solar radiation, wind, etc.) would reduce its energy dependence. In line with this, this paper provides an overview of the system energy use sunlight as an aspect of rationalization of energy consumption.

Key words: *Energy, Heating, Radiation.*

PRIMENA MIKROTALASNE TEHNIKE ZA RAZARANJE UZORAKA KROMPIRA U CILJU ODREĐIVANJA TEŠKIH METALA ATOMSKOM APSORPCIONOM SPEKTROFOTOMETRIJOM

M. B. Rajković¹, I. D. Sredović¹, S. R. Milojković¹, D. V. Tošković², D. D. Stanojević²

rajmi@agrif.bg.ac.rs

¹ Univerzitet u Beogradu, Poljoprivredni fakultet, Zemun, Srbija

² Univerzitet u Istočnom Sarajevu, Tehnološki fakultet Zvornik, Republika Srpska, BiH

Izvod

Priprema uzoraka mikrotalasnom tehnikom obuhvata veći broj faza, od uzimanja uzoraka do dobijanja homogenog rastvora za instrumentalnu analizu. Priprema uzoraka može uključiti kombinaciju sušenja, kvašenja, ekstrakcije, digestiranja, analitičkog razdvajanja i ukljanjanja rastvarača. Ispitivanje sadržaja teških metala u krompiru Braničevskog okruga primenom atomske asporpcione spektrofotometrije (AAS) pokazalo je da pojedini uzorci krompira sadrže više od 1 ppm olova, a da pojedini uzorci sadrže olovo čak 4 puta više od dozvoljene MDK vrednosti. Što se tiče kadmijuma, svi uzorci premašuju dozvoljenu MDK vrednost od 7 do čak 20 puta. Hrom i nikl nisu predviđeni Zakonom da se nalaze u proizvodima namenjenim ishrani, a ispitivanjem je utvrđeno da svi uzorci krompira sadrže hrom (ukupni). Ni u jednom od ispitivanih uzoraka nije utvrđeno prisustvo nikla. Dobijeni rezultati ispitivanja ukazuju da je na ovim zemljištima korišćena velika količina veštačkih (mineralnih) količina đubriva. Na osnovu dobijenih rezultata može se zaključiti se da je zemljište, ali i povećana upotreba fosfatnih đubriva glavni izvor teških metala u krompiru.

Ključne reči: mikrotalasna kisela razgradnja, krompir, teški metali, atomska apsorpciona spektrofotometrija (AAS).

1. UVOD

Uobičajeni način dovođenja toplote pri izvođenju hemijskih reakcija konvencionalnim (klasičnim) metodama bilo je korišćenje plamenika, uljanog ili nekog drugog kupatila, ili električne grejne obloge. Krajem 70-ih godina XX veka mikrotalasna tehnika je prvo primenjena u neorganskoj hemiji, a od sredine 80-ih i u organskoj hemiji za izvođenje i kontrolisanje hemijskih reakcija. U nekim drugim oblastima, kao što je prehrambena tehnologija, mikrotalasna tehnika se inače primenjuje već više od pola veka [1,2].

Kraće vreme trajanja reakcije, kao i sve veći broj reakcija koje se odvijaju uz pomoć mikrotalasne tehnike, pogoduje primeni ove tehnike i u industriji. Na primer, savremena farmaceutska industrija zahteva sintetisanje sve većeg broja novih molekula što, na taj način, primorava hemičare da koriste veći broj eksperimenata u što kraćem vremenskom periodu [2]. Takođe, mikrotalasna tehnika se koristi i u prehrambenoj industriji kao i u pirolizi otpadnog materijala [3], pripremi uzoraka za analizu [4], ekstrakciji prirodnih jedinjenja [5] i hidrolizi proteina i peptida [6].

U ovome radu izvršeno je ispitivanje krompira sorte *Desiree* uzetih sa različitih lokaliteta u blizini TE „Kostolac” u cilju određivanja sadržaja teških metala. Uzorci krompira su, umesto konvencionalnim putem (mokrom digestijom), pripremani mikrotalasnim zagrevanjem (mikrotalasno-podpomognuta mokra digestija pod pritiskom). Sadržaj teških metala u krompiru određivan je primenom atomske apsorpcione spektrofotometrije (AAS).

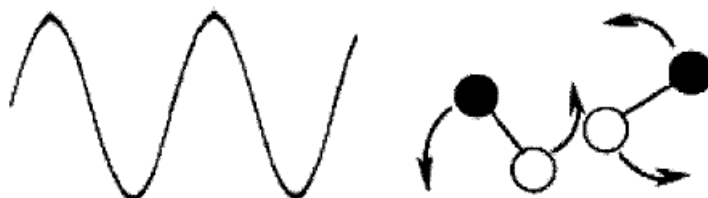
Teorijski osnov

U elektromagnetnom spektru, oblast mikrotalasnog zračenja se nalazi između infracrvenog zračenja i radio talasa. Mikrotalasi su elektromagnetni talasi, poput radio talasa ili svetlosti, talasne dužine znatno kraće od onih kod radio talasa: u mikrotalasnim pećima 12,45 cm, što je mikro red veličine odnosu na talasne dužine radio talasa. Mikrotalasi imaju frekvenciju između 0,3 GHz i 300 GHz, što odgovara talasnim dužinama između 1 cm i 1 m. Da bi se izbegla interferencija frekvenci telekomunikacionih i radarskih uređaja, sve industrijske, laboratorijske i kuhinjske mikrotalasne pećnice koriste frekvenciju od 2,45 GHz (talasna dužina od 12,2 cm) za rad, što znači da u izvesnoj tački u prostoru električno polje promeni orijentaciju oko dve milijarde puta u sekundi. Ove frekvencije su istog reda veličine kao i rotacione frekvencije malih molekula u tečnosti što je ključno svojstvo za njihovu primenu u pećima.

Mikrotalasna peć radi na principu dielektričkog zagrevanja. Zagrevanje pomoću mikrotalasa zasniva se na sposobnosti nekih tečnosti i čvrstih supstanci da prevode elektromagnetno zračenje u toplotu pri čemu dolazi do hemijskih reakcija. Energiju mikrotalasa mogu da apsorbuju samo polarni molekuli, poput vode, koji nastoje da se orijentišu u pravcu lokalnog električnog polja (jer tako smanjuju potencijalnu energiju), i ako električno polje osciluje, molekuli će ga slediti. U tom praćenju molekuli vode preuzimaju energiju od promenljivog električnog polja i predaju je okolini preko unutrašnjeg trenja u tečnosti, što znači da mikrotalasi deluju na molekule vode, ubrzavaju njihovu rotaciju, što rezultira povišenjem temperature. Promene električnog polja ne utiču na nepolarne ili slabo polarne molekule, recimo ulja, pa otuda ne mogu ni da apsorbuju mikrotalase i ne doprinose aktivno procesu kuvanja. Zato se namirnice u kojima nema vode ne mogu ni kuvati u mikrotalasnoj peći.

Da bi došlo do interakcije neke supstance ili reakcione smeše sa mikrotalasima, tako da dođe do njenog zagrevanja, potrebno je da budu ispunjeni određeni uslovi. Prvo, potrebno je da reakciona smeša sadrži dipolarne molekule ili jone. Samo zagrevanje je posledica dva mehanizma: dipolarne polarizacije i kondukcije.

Dipoli su osetljivi na dejstvo spoljašnjeg električnog polja i pokušavaju da se usklade sa oscilovanjem polja, kao što je prikazano na slici 1. Polje obezbeđuje energiju, a kretanjem dipoli gube energiju usled trenja čime dolazi do zagrevanja. Stepem zagrevanja zavisi od prirode dipola i frekvencije primenjene radijacije. Ukoliko je frekvencija previsoka, dipol ne može da prati promene polja i pošto nema kretanja nema ni zagrevanja. Zagrevanja nema ni ako dipol prati promene polja idealno što se dešava pri niskim frekvencijama. Pri mikrotalasnom zračenju dipoli mogu da prate polje, ali su promene dovoljno brze tako da se stvara fazna razlika između orijentacije polja i dipola. Ova fazna razlika dovodi do gubitaka energije dipola i zagrevanja.



Slika 1. Dipolarni molekuli u oscilarnom električnom polju

Zagrevanje kretanjem jona usled mikrotalasnog zračenja je mnogo jače nego što se pri zagrevanju usled dipolarne polarizacije. Zato se supstance ili reakcione smeše naglo zagrevaju pri mikrotalasnom zračenju, što se može iskoristiti za poboljšanje zagrevanja nepolarnih rastvarača pri mikrotalasnom zračenju, kao što je i prikazano na slici 2.



Slika 2. Joni u rastvoru prate primenjeno električno polje

Pri poređenju sposobnosti rastvarača za interakciju sa mikrotalasnim zračenjem važna sposobnost rastvarača je:

- da apsorbuje mikrotalasnu energiju, i da
- apsorbovanu energiju prevede u toplotnu energiju.

Interakcija rastvarača sa mikrotalasnim zračenjem veoma je složena, jer zavisi od dielektričnih svojstava rastvarača koja, sa druge strane, zavise od temperature rastvarača i frekvencije primenjenog polja, kao i od viskoznosti rastvarača.

Najbolja aproksimacija za poređenje rastvarača je upotreba ugla gubitka δ koja se obično izražava u formi tangensa ($\tan \delta$) i definiše se kao odnos između *dielektrične konstante* ili *relativne permitivnosti* ϵ' (koja definiše sposobnost rastvarača da apsorbuje mikrotalasnu

energiju) i *faktora gubitka* ϵ'' (koja kvantifikuje efikasnost sa kojom se apsorbirana energija prevodi u toplotnu): $\tan \delta = \frac{\epsilon''}{\epsilon'}$.

Kada su dielektrična svojstva uzorka preslaba za efikasno zagrevanje mikrotalasnim zračenjem, dodatak malih količina aditiva (soli ili polarnih rastvarača) može pomoći da se ovaj problem reši. Na ovaj način moguće je koristiti nepolarne rastvarače u mikrotalasnoj sintezi.

Da bi se napravila razlika između sintetskog efekta usled termalnog i mikrotalasnog zagrevanja, uveden je termin „specifičan mikrotalasni efekat”, koji se može uočiti u slučaju razlike u prinosu između mikrotalasne i termalne, konvencionalne sinteze. Glavna prednost mikrotalasne sinteze je kraće vreme trajanja.

MIKROTALASNA TEHNIKA

Komercijalne mikrotalasne pećnice

Glavni razlog za upotrebu komercijalnih mikrotalasnih pećnica za zagrevanje hrane u domaćinstvu je u njihovoj dostupnosti i niskoj ceni. Upotreba ovih pećnica je, sa druge strane, veoma rizična za korisnike u organskoj sintezi jer može dovesti do eksplozije i drugih akcidenata usled neefikasne kontrole reakcije. Jedan od načina da se ovakvi problemi prevaziđu je korišćenje reakcija u kojima se neće koristiti rastvarač i izvođenje reakcija na čvrstim nosačima kao što su razne gline, Al_2O_3 i/ili SiO_2 . Reakcije u odsustvu rastvarača mogu se smatrati bezbednim i za čovekovu okolinu, jer se izbegava upotreba organskih rastvarača i obezbeđuje se lakše prečišćavanje proizvoda reakcija.

Refluksni sistemi

Razvijen je veći broj refluksnih sistema u cilju korišćenja rastvarača u mikrotalasnoj pećnici bez opasnosti od eksplozije. Neki sistemi predstavljaju modifikovane komercijalne pećnice za domaćinstvo, dok su druge mikrotalasne pećnice posebno projektovane. Kod refluksnih sistema je mala opasnost od eksplozije zbog otvorenog sistema pošto se mikrotalasnim zagrevanjem na atmosferskom pritisku zapaljive pare rastvarača ne mogu osloboditi unutar mikrotalasne pećnice. Temperatura se ipak ne može povišiti za više od 13-26°C iznad normalne temperature ključanja rastvarača, a to se ostvaruje samo u kratkom vremenskom periodu.

Sistemi pod pritiskom

Reakcije koje se odvijaju na povišenom pritisku u mikrotalasnoj pećnici karakterišu se brzim zagrevanjem, ali usled nedostatka kontrole temperature reakcione smeše često je dolazilo do eksplozije. Ovaj problem danas je prevaziđen upotrebom modernih laboratorijskih pećnica opremljenih meračima i kontrolorima temperature i pritiska, što ostvaruje uslove za jednostavnu i brzu metodu za analizu.

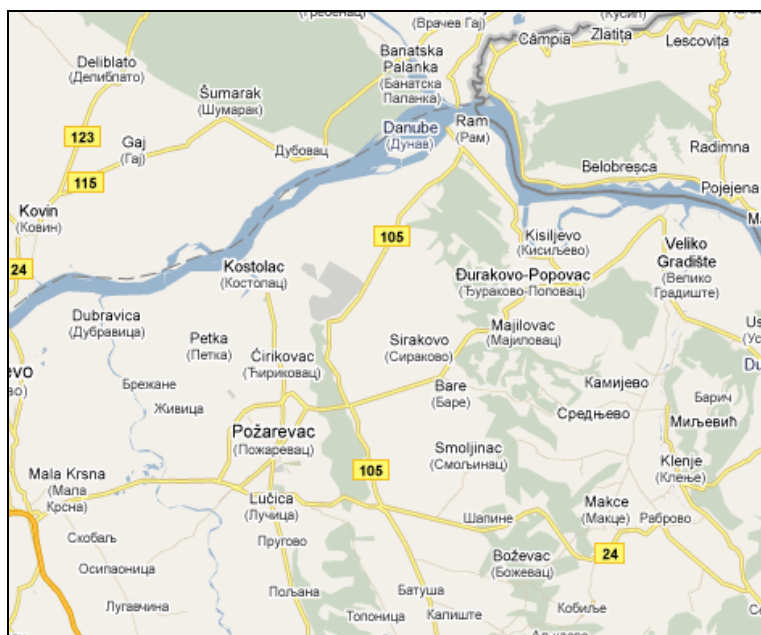
Koninualni sistemi

Kada se radi sa zapreminama uzoraka većim od 500 cm^3 , upotreba klasičnih mikrotalasnih pećnica sa jednim otvorom (rernom) nije najbolji izbor. Tada treba koristiti pećnice sa više otvora ili kontinualni protočni sistem u koji se reagensi ubacuju tako da se samo deo reakcione smeše ozračava. Na ovaj način može se zadržati željeni profil zagrevanja. Glavni nedostatak je u tome što se pre ili posle zračenja kod nekih reakcija dešava da nisu sve supstance u rastvoru, što može izazvati poremećaj strujanja reakcione smeše, pa samim tim i prestanak rada sistema.

2. EKSPERIMENTALNI DEO

U ovom radu određivan je sadržaj teških metala u krompiru koji je gajen na poljima različitih lokaliteta Braničevskog okruga i različite udaljenosti od TE „Kostolac”: **uzorak 1:** Požarevac (udaljenost *ca.* 11 km), **uzorak 2:** Dubravica (12-15 km), **uzorak 3:** Žagubica (preko 20 km), **uzorak 4:** Vukovac (preko 20 km), **uzorak 5:** Drmno (nalazi se u sklopu termoelektrane), **uzorak 6:** Kličevac (10 km), **uzorak 7:** Ćirikovac (10 km), **uzorak 8:** Bradarac (*ca.* 10 km), **uzorak 9:** Stari Kostolac (nalazi se u sklopu termoelektrane), **uzorak 10:** Klenovnik (nalazi se u sklopu termoelektrane), **uzorak 11:** Petka (5-10 km), **uzorak 12:** Ostrvo (*ca.* 10 km)

Mapa mesta u kojima je izvršeno uzorkovanje prikazana je na slici 3.



Slika 3. Mapa mesta u kojima je izvršeno uzorkovanje

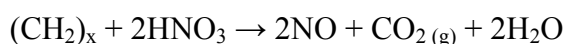
Svi ispitivani uzorci pripadaju sorti krompira *Desiree* koja je selekcionisana u Holandiji 1962. godine. Prema dužini vegetacionog perioda spada u srednje kasne sorte, srastava za 125 dana. Biljke su visoke, razgranate, formira veći broj dugačkih i prilično debelih, kasnije nešto poleglim stabljika, tamno zelene boje, pigmentisano, srednje jako. List je zavorenog tipa, prilično mali, čvrsti, listići mali, ovalni sa dubokim nervima, tamno zelene boje, srednje obrastao dlačicama. Cvet je krupan, ljubičaste boje, cveta obilno, zameće veći broj srednje krupnih bobica. Krtola je okruglo-ovalna, relativno pravilnog oblika, ujednačene veličine, pokožica je glatka, crvene boje, meso je svetlo žute boje, okca su srednje duboka. Spada u grupu odomaćenih sorti krompira koje se uzgajaju u Srbiji i danas zauzima 58% od ukupno zasađenih površina pod krompirom. Odlikuje je visoka stabilnost naročito u manje intenzivnim gajenjima. Prinosi su standardni, ali sa relativno niskim učešćem tržišnih krtola. Otpornost na bolesti je relativno visoka, pa uz solidan kvalitet ova sorta predstavlja nezamenljivu sortu krompira za naše uslove i nivo proizvodnje.



Razaranje uzoraka krompira mikrotalasnom kiselom digestijom [7-10]

Najveći broj analitičkih metoda za određivanje teških metala zahteva digestiju (razaranje) rastvorenih uzoraka. Mokra digestija (digestija mokrim putem) je metoda za prevođenje komponenata iz kompleksnog matriksa u jednostavne hemijske forme. Za digestiju se najčešće koriste kombinacije oksidujućih agenasa (HNO_3 , topla H_2SO_4 , topla HClO_4) i neoksidujućih kiselina (HCl , HF , H_3PO_4 , razblažena H_2SO_4 , razblažena HClO_4).

Azotna kiselina je najopštiji oksidujući agens koji se koristi, saglasno sledećoj jednačini:



Pod atmosferskim pritiskom temperatura ključanja HNO_3 je veoma niska, međutim, njena oksidaciona svojstva se povećavaju sa reakcionom temperaturom. Zbog toga mikrotalasi zahtevaju pritisak od 25 bara (2,5 MPa) i temperaturu od 225°C.

Radi pripreme za razaranje u mikrotalasnoj pećnici, uzorci krompira su prvo dobro oprani, najpre sa običnom a zatim i sa destilovanom vodom, iseckani, samleveni u laboratorijskom mlinu, a zatim je izmereno 500 g od svakog uzorka na laboratorijskoj analitičkoj vagi Metler AE 260 Delta Range.

Nakon merenja, uzorci su prebačeni u specijalne posude za digestiju u mikrotalasnoj pećnici (*engl. digestion bomb*), izrađene od PTFE (politetrafluoroetilen), dodato 3,5 cm³ koncentrovane HNO_3 i 0,8 cm³ vodonik-peroksida i prebačeno u mikrotalasnu pećnicu CEM Corporation (Matthews, North Carolina, USA) MDS 2100 Microwave Digestion System.

Uzorci su u mikrotalasnoj pećnici razarani oko 28 minuta a nakon razaranja hlađeni najmanje 15 minuta. Razoreni uzorci pažljivo su preneti u volumetrijske flašice od 50 cm³ koje su, nakon hlađenja, dopunjene destilovanom vodom.

Određivanje teških metala atomskom apsorpcionom spektrofotometrijom (AAS)

Atomska apsorpciona spektrometrija (AAS) je metoda spektrohemijske analize koja se zasniva na selektivnoj rezonantnoj apsorpciji atoma za sopstvene rezonantne spektralne linije. Različiti atomi apsorbuju zračenje na određenim rezonantnim talasnim dužinama karakterističnim za svaki element posebno. Za apsorpciju zračenja osnovni nivo atoma treba da je dovoljno zaposednut, tj. da se veliki broj atoma nalazi u svom osnovnom stanju [11].

AAS je moderna metoda koja je našla široku primenu u mnogim područjima, a njena najvažnija primena je u analizi biološkog materijala, u kliničkoj, biohemijskoj i agrohemijskoj analizi [12]. Uzorci su često u tečnom stanju, tako da se mogu analizirati direktno nakon rastvaranja. Mineralizacija, koja je često dosta težak proces može se na taj način izbeći.

Princip rada AAS

1. Izabrati određenu talasnu dužinu, tj. talasnu dužinu na kojoj supstanca, čija se koncentracija određuje, ima maksimum apsorpcije,
2. Doterati tehničku nulu aparata,
3. Koristeći blank-slepu probu (sadrži sve komponente rastvora kao i uzorak, sem supstance čija se koncentracija određuje) doterati spektrofotometar tako da apsorpcija blanka bude jednaka nuli (transmisija 100%),
4. U tako doteranom spektrofotometru, zameniti blank probu sa uzorkom i očitati vrednost apsorpcije,
5. Na kraju se konstruiše standardna kriva - zavisnost absorbance od koncentracije u skladu sa Lambert-Beer-ovim zakonom.

Sva ispitivanja izvršena su na Atomskom apsorpcionom spektrofotometru – plamenom, SpectrAA 220FS, Sample preparation Sistem SPS 5, PC AT 486 Varian, Australija, a rezultati su iskazani u mg/kg (ppm).

3. REZULTATI I DISKUSIJA

Rezultati ispitivanja sadržaja teških metala u uzorcima krompira uzetih sa različitih lokaliteta Braničevskog okruga prikazani su u Tabeli 1.

Tabela 1. Rezultati određivanja sadržaja teških metala u krompiru (u ppm)

Uzorak	<i>m</i> (pre sušenja) (u g)	% vlage	<i>m</i> (posle sušenja) (u g)	Cd	Cr	Pb	Ni
1	0,7810	73,05	0,2105	0,59	1,54	4,28	-
2	0,5337	71,52	0,1520	0,99	2,96	1,81	-
3	0,5145	69,71	0,1558	0,64	2,09	3,05	-
4	0,5503	50,92	0,2701	0,46	1,02	0,28	-
5	0,5412	52,55	0,2568	0,58	0,97	-	-
6	0,5101	82,24	0,2808	0,36	1,24	0,09	-
7	0,5640	78,77	0,3023	0,41	1,41	0,58	-
8	0,5217	56,05	0,2293	0,65	0,98	0,55	-
9	0,5538	82,02	0,2699	0,37	0,46	1,11	-
10	0,5024	67,52	0,1632	0,61	2,30	1,07	-
11	0,5174	80,91	0,2531	0,49	1,18	0,69	-
12	0,5063	65,16	0,1764	0,71	3,68	3,96	-
MDK*	-	-	-	0,05	-	1	-

* Maksimalno dozvoljene količine (MDK) teških metala u krompiru u ppm [13-15].

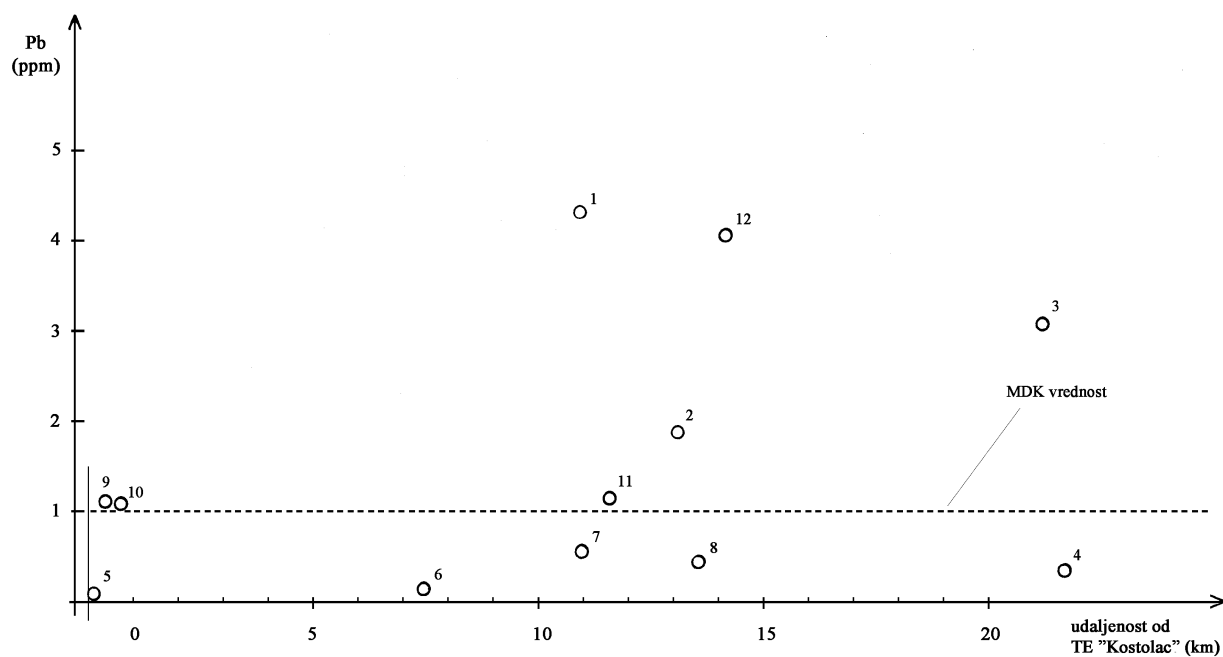
Na osnovu rezultata, prikazanih u Tabeli 1. može se zaključiti da blizina TE „Kostolac” ne utiče na povišenje sadržaja teških metala u krompiru, jer uzorci koji se nalaze u neposrednoj blizini termoelektrane (uzorci 9 i 10) su, po sadržaja olova, sa samoj dozvoljenoj granici (1,11 i 1,07 ppm, respektivno), dok se u uzorku 5 olovo nalazi ispod granice detekcije. krompir koji je uzgajan na relativno velikoj udaljenosti od TE „Kostolac” (preko 5 km, pa čak i preko 20 km od termoelektrane) (uzorak 1 (iz samog grada Požarevca), 3 i 12) sadrže više od 3 ppm olova. Najviše olova sadrži krompir koji raste u samom gradu Požarevcu (čak 4,28 ppm, odnosno više od 4 puta od vrednosti dozvoljene Zakonom).

Što se tiče kadmijuma, svi uzorci premašuju MDK vrednost od 7 do čak 20 puta. Kadmijuma najviše ima u uzorku krompira koji je uzgajan na rastojanju 12-15 km od TE „Kostolac” (uzorak 2).

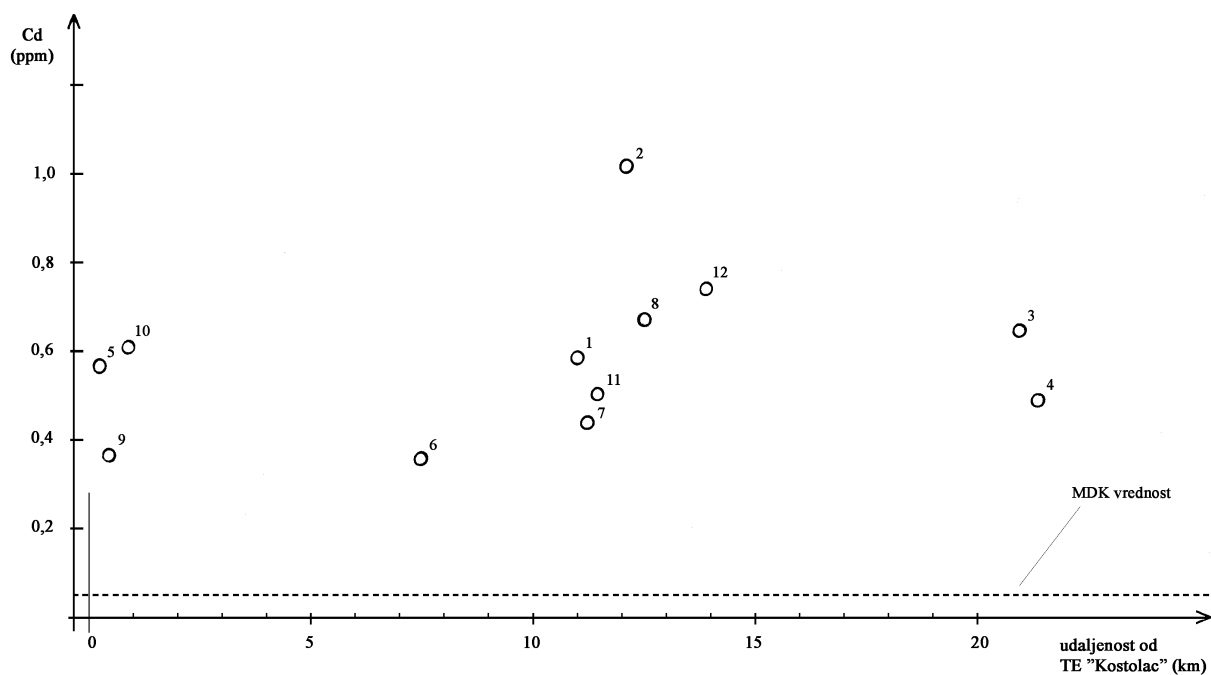
Hrom i nikel nisu predviđeni Zakonom da se nalaze u uzorcima, a ispitivanjem je utvrđeno da svi uzorci krompira sadrže hrom (ukupni) i da se hrom najviše nalazi u uzorku koji je na relativno veliko udaljenosti od TE „Kostolac” (uzorak 12).

Ni u jednom od ispitivanih uzoraka nije utvrđeno prisustvo nikla.

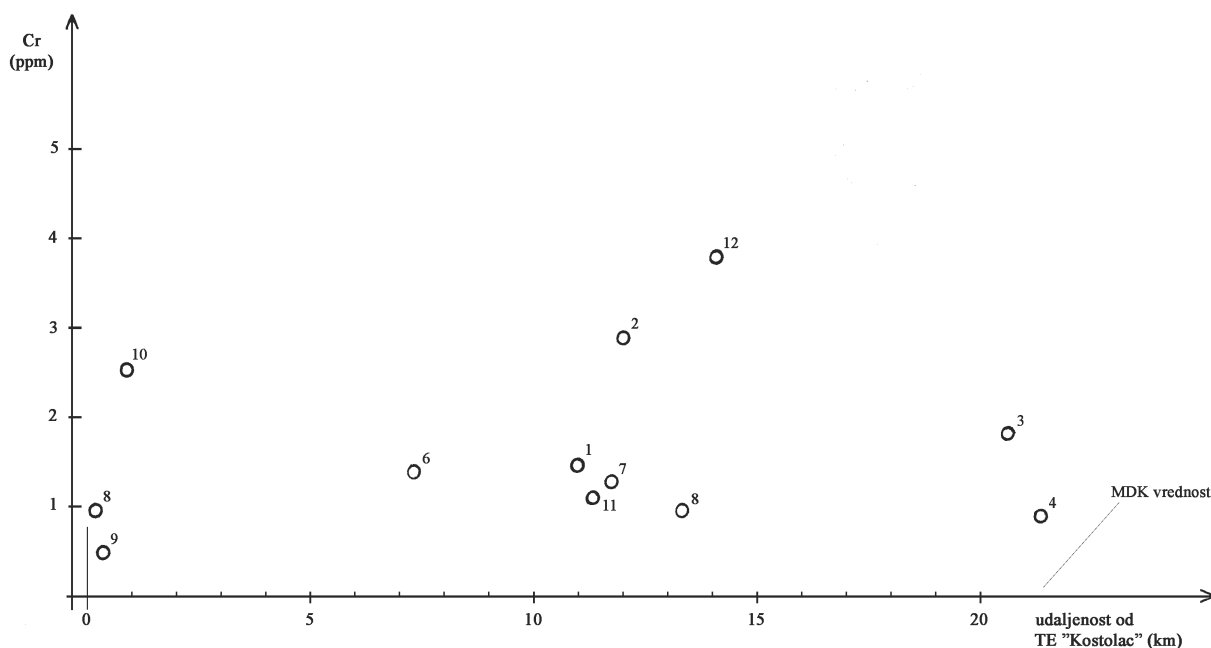
Distribucija teških metala (olovom, kadmijumom i hromom) u krompiru koji je uzgajan na lokalitetima koji se nalaze na različitoj udaljenosti od TE „Kostolac” prikazana je na slikama 4-6.



Slika 4. Sadržaj olova u krompiru koji je uzgajan na lokalitetima koji se nalaze na različitoj udaljenosti od TE „Kostolac”



Slika 5. Sadržaj kadmijuma u krompiru koji je uzgajan na lokalitetima koji se nalaze na različitoj udaljenosti od TE „Kostolac”

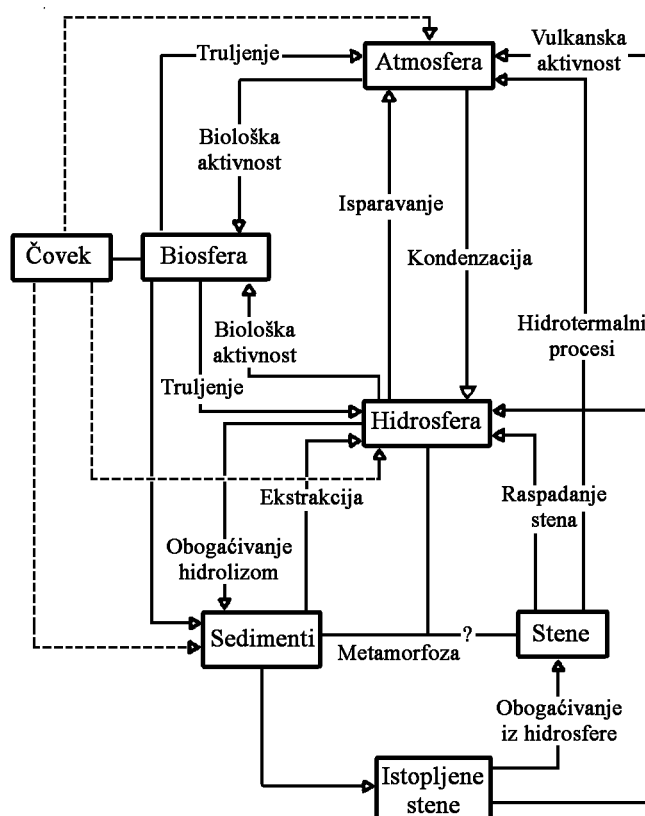


Slika 6. Sadržaj hroma (ukupnog) u krompiru koji je uzgajan na lokalitetima koji se nalaze na različitoj udaljenosti od TE „Kostolac”

Sa slike 3 može se videti da udaljenost lokaliteta na kojima je uzgajan krompir nema značaja na sadržaj olova u krompiru. Uzorci krompira koji se nalaze u neposrednoj blizini TE „Kostolac” sadržali su uglavnom dozvoljenu količinu olova (≈ 1 ppm). Kontaminiranost krompira olovom rasla je sa udaljenošću od TE „Kostolac”, ali nije zapažena odgovarajuća pravilnost.

Izvor olova može biti i olovo koje se nalazi u izduvnim gasovima motora sa unutrašnjim sagorevanjem [16], budući da je najveći sadržaj olova zabeležen u uzorku krompira koji je uzgajan u samom Požarevcu (uzorak 1 – 4,28 ppm). Olovo u vazduhu, očim čovekove aktivnosti, rezultat je i biogeochemijskog ciklusa olova, što je prikazano na slici 7 [17].

Distribucija kadmijuma u krompiru, u zavisnosti od udaljenosti od TE „Kostolac” (slika 5) takođe ukazuje na relativnu ujednačenost kadmijuma u krompiru, ali i da je najkritičnija oblast 10-15 km na udaljenosti od termoelektrane, a da je najviša vrednost zabeležena u uzorku 2 (≈ 1 ppm Cd). Dobijeni podaci ukazuju da je cela regija kontaminirana kadmijumom. Ali, nije jedini izvor kadmijuma u zemljištu i biljnim kulturama upotreba fosfornih đubriva, već se kadmijum može unositi i zaoravanjem žetvenih ostataka ili stajnjakom [18]. Kadmijum, prema Međunarodnoj agenciji za istraživanje rada (*The International Agency for Research on Cancer* – IARC), spada u grupu 1 izazivača zloćudnih oboljenja (= poznati kancerogen). Prema tome, unos kadmijuma treba da bude što manji. Sem toga, kadmijum je opštetoksičan jer izaziva poremećaje na većini organa.

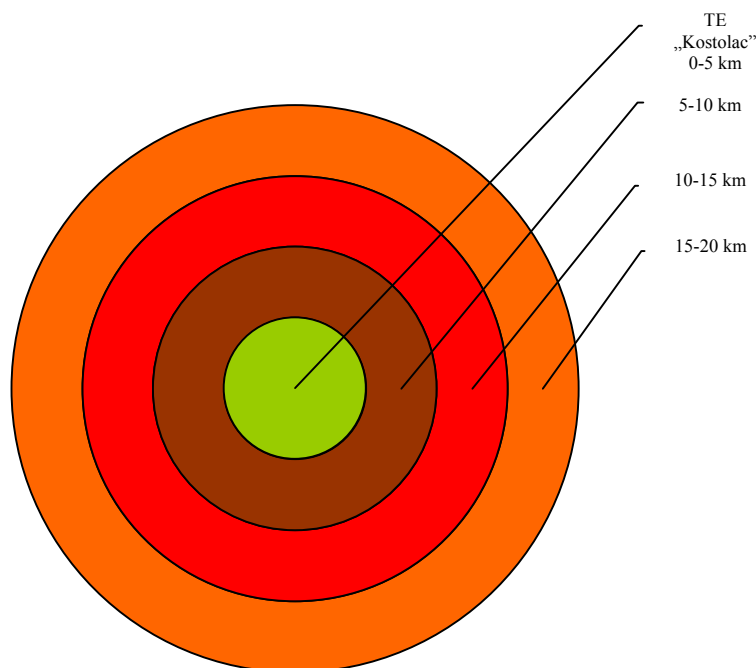


Slika 7. Biogeohemijski ciklus olova u prirodi povezan sa najvažnijim čovekovim aktivnostima

Distribucija hroma (ukupnog) u krompiru u zavisnosti od udaljenosti od TE „Kostolac” (slika 6) ukazuje na kontaminiranost krompira hromom. Hrom u krompiru je posledica prisustva hroma u zemljištu u koje dospeva najčešće antropogenim putem: iz poljoprivrednih materijala, atmosferskim depozitom, muljevima i dr. I u slučaju hroma potvrđena je kontaminiranost zone 10-15 km udaljenosti od TE „Kostolac”.

Kako se primenom AAS određuje samo ukupni hrom, nije utvrđeno da li je dominantnija forma hroma Cr(III) (koji je nerastvorljiv i manje pokretan u oksidima i hidroksidima) ili Cr(VI) koji je mnogo toksičniji za biljke od Cr(III).

Na osnovu dobijenih rezultata, s obzirom da su uzorci uzimani u zonama oko TE „Kostolac” i samo u odnosu na njenu udaljenost, može se uočiti zona najveće kontaminiranosti krompira teškim metalima, što je prikazano na slici 8.



Slika 8. Kontaminirane zone oko TE „Kostolac”

Sa slike 8. uočava se da se u zoni 5-10 km od TE „Kostolac” najviše nalazi olovo, dok se zona sa najvećim sadržajem teških metala nalazi na udaljenosti od 10-15 km od TE „Kostolac”. Mogući uzrok je taj da se u tom pojasu nalazi najveća površina poljoprivrednog zemljišta koja koristi i najviše mineralnog đubriva ili na toj udaljenosti dolazi do deponovanja čestica iz vazduha (atmosferski depozit).

Dobijeni rezultati ispitivanja ukazuju da je na ovim zemljištima korišćena velika količina đubriva, ali da se posebno po kontaminiranosti izdvaja uzorak 12, koji je uzorkovan sa područja Ostrva, a koji je uzgajan na udaljenosti 5-10 km od TE „Kostolac”.

U Tabeli 2. prikazane su kritične koncentracije predviđene za biljke koje se koriste u različite svrhe.

Na osnovu dobijenih podataka za sadržaj teških metala u krompiru može se zaključiti da, zbog sadržaja $Cd > 0,15$ ppm, koliko je dozvoljeno Zakonom nijedan uzorak krompira nije za ljudsku ali ni za stočnu ishranu, a zbog sadržaja $Pb > 1$ ppm, uzorci 1, 2, 3 i 12 i zbog olova se ne smeju koristiti za ishranu ljudi, već samo za ishranu stoke.

Tabela 2. Kritične koncentracije teških metala predviđene za biljke koje se koriste u različite svrhe (ppm suve materije)

Metal	Korišćenje biljke		
	Za ljudsku ishranu	Za ishranu stoke	Za industrijsku upotrebu
Cd	< 0,15	< 0,5	> 0,5
Zn	< 50	< 100	> 100
Pb	< 1,0	< 10	> 10
Cu	< 20	25-50*	> 30
Ni	< 10	< 50	> 50
Cr	< 5	-	-

* Veće vrednosti su prihvatljive u izuzetnim slučajevima i u ograničenom obimu

4. ZAKLJUČAK

Mikrotalasna tehnika predstavlja veoma efikasno sredstvo u rukama hemičara i inženjera u obavljanju zadataka sa kojima se sreću u laboratoriji i industriji. Mikrotalasna tehnika nalazi sve veću primenu u organskoj hemiji i organskoj hemijskoj tehnologiji pre svega zbog značajno kraćeg vremena trajanja reakcija i jednostavnosti pripreme uzoraka, u odnosu na konvencionalne analitičke metode.

Na osnovu rezultata može se zaključiti da uzorci krompira 1, 2, 3 i 12 sadrže više od 1 ppm olova, a da najviše Pb sadrže uzorci 11 i 12 (oko 4 ppm, odnosno čak 4 puta više od dozvoljene MDK vrednosti). Uzorci 9 i 10 su na samoj granici MDK vrednosti (≈ 1 ppm).

Što se tiče kadmijuma, svi uzorci premašuju MDK vrednost od 7 do čak 20 puta. Kadmijuma najviše ima u drugom uzorku.

Hrom i nikl nisu predviđeni Zakonom da se nalaze u uzorcima, a ispitivanjem je utvrđeno da svi uzorci krompira sadrže hrom (ukupni) i da se hrom najviše nalazi u uzorku 12.

Ni u jednom od ispitivanih uzoraka nije utvrđeno prisustvo nikla.

Dobijeni rezultati ispitivanja ukazuju da je na ovim zemljištima korišćena velika količina đubriva, ali da se posebno po kontaminiranosti izdvaja uzorak 12, koji je uzorkovan sa područja Ostrva.

Na osnovu dobijenih rezultata zaključuje se da je zemljište, ali i povećana upotreba fosfatnih đubriva, glavni izvor teških metala u prehrambenim proizvodima, a da blizina termoelektrane ne utiče na povećani sadržaj teških metala. Blizina termoelektrane ima uticaj na sadržaj kalijuma. Udaljenost od termoelektrane, ali i gradskih sredina, doprinosi smanjenju sadržaja olova u krompiru.

Acknowledgement

Ovaj rad je finansiralo Ministarstvo nauke i zaštite životne sredine Republike Srbije (Projekat III 43009).

LITERATURA

- [1] P. Lindstrom, J. Tiemeze, B. Wathez, J. Westman, "Microwave Assisted Organic Synthesis a Review", *Tetrahedron*, **27** (2001) pp. 9225-9283.
- [2] B. Wathey, J. Tirney, P. Lindstrom, J. Westman, "The impact of microwave-assisted organic chemistry on drug discovery", *Drug Discovery Today*, **7**(6) (2002) pp. 373-380.
- [3] D. Mijin, S. D. Petrović, „Primena mikrotalasne tehnike u Organskoj hemiji i Organskoj hemijskoj tehnologiji”, *Hemijska industrija*, **59**(9-10) (2005) s. 224-229.
- [4] P. J. Walter, S. Chaik, H. M. Kingston, "Microwave-Enhanced Chemistry, Fundamentals, Sample Preparations and Applications", H.M.Kingston and S.J.Haswell (eds.), American Chemical Society, Washington, D.C., 1997, pp. 55-222.
- [5] L. Jassie, R. Savesz, T. Kierstead, E. Hasty, S. Matz, "Microwave-Enhanced Chemistry, Fundamentals, Sample Preparations and Applications", H.M.Kingston and S.J.Haswell (eds.), American Chemical Society, Washington, D.C., 1997, pp. 569-611.
- [6] W. G. Engelhart, "Microwave-Enhanced Chemistry, Fundamentals, Sample Preparations and Applications", H.M. Kingston and S.J. Haswell (eds.), American Chemical Society, Washington, D.C., 1997, pp. 613-638.
- [7] EPA Method 3051: "Microwave assisted Acid Digestion of Sediments, Sludges, Soils and Oils". <http://nexus.chemistry.duq.edu/dir/3051method.html>
- [8] H. M. Kingston, S. J. Haswell, "Microwave-Enhanced Chemistry. Fundamentals, Sample Preparation, and Applications", American Chemical Society, Washington, D.C., 1997.
- [9] K. E. Levine, J. D. Batchelor, C. B. Rhoades, B. T. Jones, "Evaluation of a high-pressure, high-temperature microwave digestion system", *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, **14** (1999) pp. 49-59.
- [10] C. B. Rhoades Jr., "Clean Laboratory Chemistry for the Microwave-assisted Digestion of Botanical Samples", *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, **11** (1996) pp. 751-757.
- [11] B. Welz, "Atomic Absorption Spectrometry", Second, Completely Revised Edition, VCH Verlagsgesellschaft mbH, Weinheim, 1985.
- [12] M. B. Rajković, „Hemijske metode analize”, autorizovana skripta, Poljoprivredni fakultet, Zemun, 2010.
- [13] Službeni list SRJ (1992): „Dozvoljene količine metala, nemetala i nekih specifičnih kontaminanata u namirnicama izražene u mg/kg odn. mg/l”, Broj 5, od 15. maja 1992, s. 83-85.

- [14] M. B. Rajković, L. Perić, D. Kovačević, "Quality of Potatoes Grown in Various Regions of Serbia as Influenced by Heavy Metal and Pesticide Residues Concentrations", *Journal of Agricultural Sciences*, 47(2) (2002) pp. 161-177.
- [15] S. Milojković, „Ispitivanje uticaja Termoelektrane „Kostolac” na kvalitet krompira Braničevskog okruga”, diplomski rad, Poljoprivredni fakultet, Zemun, 2010.
- [16] V. Miletić, B. Blagojević, M. B. Rajković, A. Đorđević, M. Stojanović, „Ispitivanje uticaja koncentracije olova u vazduhu, modelom MLuS-82, na kvalitet životne sredine”, *Journal of Engineering & Processing Management*, 2011. (in press)
- [17] J. Đuković, V. Bojanić, „Aerozagadenje”, D.P. Institut zaštite i ekologije, Banja Luka i Mrlješ, D.O.O., Beograd, Banja Luka, s. 58-70.
- [18] „Teški metali u životnoj sredini”, R. Kastori (Ed.), Naučni institut za ratarstvo i povrtarstvo, Novi Sad, 1997.

M. B. Rajković, I. D. Sredović, S. R. Milojković, D. V. Tošković, D. D. Stanojević

UDK 543.42:635.21

Scientific paper

THE USAGE OF MICROWAVE TECHNIQUE TO DESTROY POTATO SAMPLES IN ORDER TO DETERMINE HEAVY METALS BY ATOMIC ABSORPTION SPECTROFOTOMETRY

M. B. Rajković¹, I. D. Sredović¹, S. R. Milojković¹, D. V. Tošković², D. D. Stanojević²
rajmi@agrif.bg.ac.rs

¹ Univerzitet u Beogradu, Poljoprivredni fakultet, Zemun, Srbija

² Univerzitet u Istočnom Sarajevu, Tehnološki fakultet Zvornik, Republika Srpska, BiH

Abstract

Preparation of samples by microwave technique consists of large number of phases, from taking samples till receiving homogeneous solution for instrumental analysis. Samples preparation can include combination of drying, wetting, extraction, digestion, analytic separation and solvent removing. The analysis of content of heavy metals in potato from Braničevo Region by the usage of atomic absorption spectrophotometry (AAS) showed that certain samples of potato contain more than 1ppm of lead, and that certain samples contain amount of lead which is even 4 times higher than allowed MDK value. As for cadmium, all samples contains amount which is 7 to even 20 times higher than allowed MDK value. Chrome and nickel are not allowed by Law to be in products for human diet, and by this analysis it is determined that these samples contain chrome (total). In none of these samples was determined the presence of nickel. Received results of the analysis showed that large amounts of chemical (mineral) fertilizers were used at these soils. According to received results it can be concluded that the soil as well as increased usage of phosphate fertilizers are main cause for the presence of heavy metals in potato.

Key words: microwave acid digestion, potato, heavy metals, atomic absorption spectrophotometry (AAS)

SUPERCRITICAL FLUID CO₂ EXTRACTION ON LICHEN

Usnea barbata L.

Kiril Lisichkov, Stefan Kuvendziev

klisickov@yahoo.com

*Faculty of Technology and Metallurgy, University "Ss. Cyril and Methodius",
Skopje, R. Macedonia*

Abstract

Non-conventional separation procedure - supercritical fluid CO₂ extraction (SFE-CO₂) conforms to the strict demands of the precise process eco-technologies. It represents a perspective method especially in obtaining eco-friendly extracts from vegetable and animal raw materials. The influence of operating parameters (raw material' granulation, extraction fluid' flow rate, operating pressure, operating temperature and extraction time) on the yield of extract and usnic acid, has been studied throughout the extraction process on Usnea barbata L., by application of supercritical CO₂ (SFE-CO₂). The separation process in all experiments was conducted at operating temperature of 25 °C and operating pressure of 50-55 bar. The extraction of active components from the lichens by supercritical CO₂ was performed in a high-pressure, extraction "pilot-plant" for processing solid raw materials.

Keywords: SFE-CO₂, usnic acid, lichen.

1. INTRODUCTION

The lichens are lower tallow phytogenic herbs and represent a symbiosis between algae and fungi. The lichens vegetate on different substratum as: ground, branches, different kind of trunks, stones even on big rocks. The talus of lichens is different by size, shape and color depending of appearance and family to which belongs [1,2].

The lichens – symbiotic organisms from fungi and algae consist of huge number of organic compounds, so-called lichen's substances that are more or less typical for that group of cryptogames [3,4].

The lichens consists many different chemical compounds as: amino acids derivatives, sugar alcohols, aliphatic acids γ -, δ - and macrocyclic lactones, mono cyclic aromatic compounds, quinines, chromones, xanthonones, dibenzofuranes, depsides, depsidones, depsones, terpenoids, steroids and carotenoids [1,5].

In the recent years, there has been growing interest in supercritical fluid extraction in chemical, pharmaceutical, cosmetical, food industry and medicine. The term supercritical refers to the fact that the solvent is at a temperature above or near its vapour – liquid critical point. Thus the solvent or fluid cannot be liquefied by increasing the pressure. Under these conditions the properties of supercritical fluids are unusual. Supercritical fluids have densities greater than those of gases but rather comparable to those of liquid. The viscosity and diffusivity values are intermediate between liquids and gases.

Thus, supercritical fluids are solvent power like liquids with mass transfer characteristics like gases. The solvent power can be varied over a wide range by varying the pressure or temperature. The extract can be separated by precipitation or condensation from supercritical fluid by varying the temperature and pressure [9,10].

The most commonly used supercritical fluid is carbon dioxide. It has advantages over other supercritical solvents because it is non – toxic, non – flammable, environmentally acceptable, inexpensive, and it leaves no solvent residue. Because of low critical temperature (31⁰C), extraction can be accomplished at a moderate temperature with minimal thermal degradation of heat labile materials. The addition of a co-solvent to the system can modify the properties of the supercritical fluid CO₂ so that higher selectivity may be achieved and more components can be extracted.

Supercritical fluid extraction (SFE) is an effective process on some pharmaceutical and cosmetic industries as it readily produces solvent free extracts [11,12,13].

2. EXPERIMENTAL PART

Oak tree' obtained lichene *Usnea barbata* L. was used as a working raw material in the experimental researching (Figure 1). This kind of lichen is widely spread in deciduous and evergreen woods. The material was gathered during a year and was kept in herbarium form, with humidity of 10.46 %. Working raw material that was use for performing of our experiments was gathered from the woods of Kozuf region, R. Macedonia. The lichen was granulated in inert area and for the experiment where in use fraction of 0.5-1.0 mm [1,6,7].

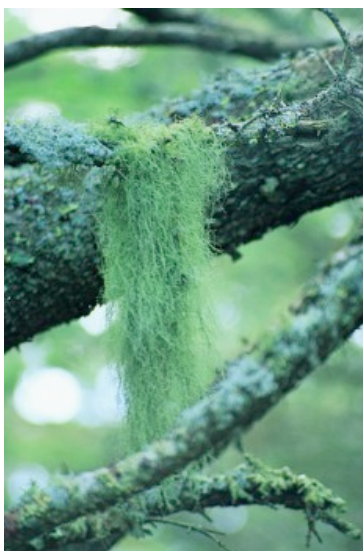


Fig. 1. Lichen Usnea barbata L.

Supercritical fluid extraction from working raw material was done in semi industrial pilot plant. The extraction apparatus used for the studies is manufactured at Uhde GmbH – Germany (Fig. 2). It is depicted schematically in Figure 3. The extractor C_1 is filled with granulated raw material which is dosed in special metallic tube. From the reservoir D_1 in which the cooled liquid CO_2 is at 50 bar pressure, the extraction fluid through F_1 filter and E_1 heat exchanger (temperature to $+5\text{ }^{\circ}C$) pass to the P_1 membrane pump where the pressure increases to the needful value of extraction. CO_2 is heated to the extraction temperature passing through E_2 heat exchange where the CO_2 is transformed in supercritical fluid at condition the temperature to be under the critical temperature of $31,1\text{ }^{\circ}C$. The supercritical fluid filling the extractor comes in contact with the raw material and dissolves the components from the raw material. With the reduction valve P_1 is set the extraction pressure, the valve P_1 is open and starts continually to pass the saturated extraction fluid through the heat exchanger E_1 , which cools the fluid to the saturation temperature in separator S_1 . The pressure in the separator is regulated with the boundary valve PV_2 , which is opened at defined pressure, not lower than 5 bar under the pressure (P_D) in the reservoir D_1 . The boundary valve PV_2 is opened to levelling of the pressures in the separator and the reservoir. After levelling of the pressures the valve PV_2 is closed, the pressure in the separator increases to the value put on the PV_2 . The fluid through the PV_2 valve passed across the F_2 filter and comes in the reservoir of CO_2 (D_1). So, the working regime of the boundary valve is bounded with the pressures: $P_{\max}=PV_{2\max}$ and $P_{\min}=PV_{2\min}$, $P_{\min}>P_D$ and $P_{\max}>P_{\min}$. With discontinuous working of the valve PV_2 in the reservoir comes the CO_2 free of extract which remains in the separator.

The equipment has extraction and separation vessels of 4 dm^3 and 4 dm^3 in volume, respectively. Maximum working pressure is limited at 500 bar and the extraction temperature can be varied from ambient to $130\text{ }^{\circ}C$. The sample is loaded into extraction vessel and extracted with supercritical carbon dioxide. Pressure and temperature changes in the separation vessel cause the condensation or precipitation of the soluble components from CO_2 fluid. After

separation, CO₂ is recycled. The average mass flow rate of CO₂ is about 20 kg/h and extraction time 3 hours (Figure 3) [8].



Fig. 2. SCGE pilot plant (Uhde GmbH, Germany)

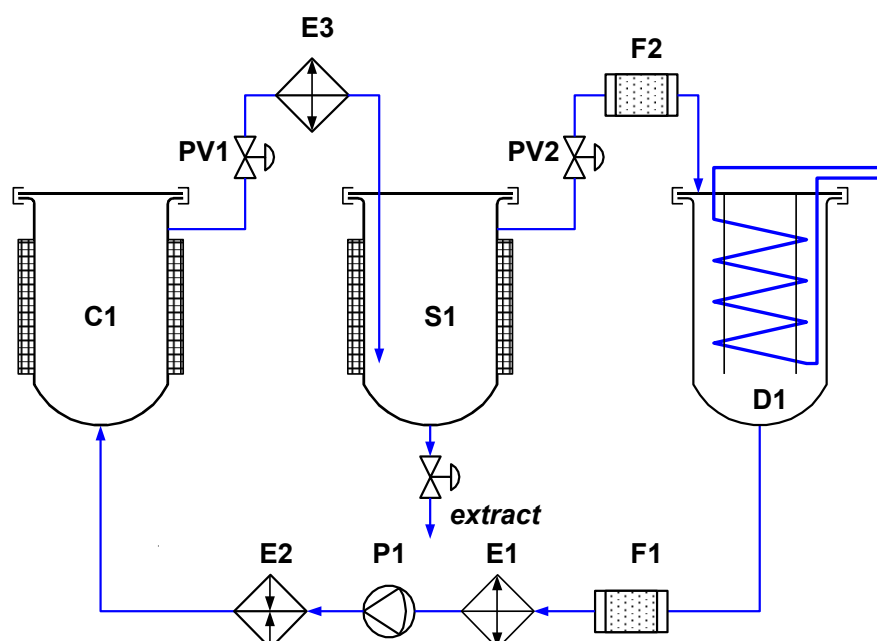


Fig. 3. Schematic flow sheet of supercritical extraction pilot plant (Uhde, Germany)
(C1 – extractor; S1 – separator; D1 – CO₂ tank)

For purification of active component to determined purity, the obtained extract was many times treated with warm 96% ethanol, in which case the result where yellow crystals which present pure usnic acid.

The extract quality (quantity of the usnic acid) is followed by applying of HPLC method, on the instrument type HP 1090, column ET 250/8/4 nucleosil C18 Machery - Nagel, mobile phase isocratic 30% 0.05 M (NH₄)₂CO₃ +70% CH₃OH at 0.5 ml/min flow rate and DAD detector (298 nm, 35 °C).

3. RESULTS AND DISSCUSION

Supercritical fluid CO₂ extraction on lichen *Usnea barbata* L.

The influence of the operating conditions (raw material' granulation, extraction fluid' flow rate, operating pressure, operating temperature and extraction time) on the yield of extract and the yield of usnic acid has been analyzed during the supercritical fluid CO₂ extraction on lichen *Usnea barbata* L. The separation process in all of the experiments was conducted at the following operating conditions: operating temperature at 25 °C and operating pressure at 50-55 bar.

Influence of the granulation of the raw material on the SFE-CO₂ process

Obtained results for the influence of the material' granulation on the yield of total extract and the yield of usnic acid are presented graphically (Figure 4):

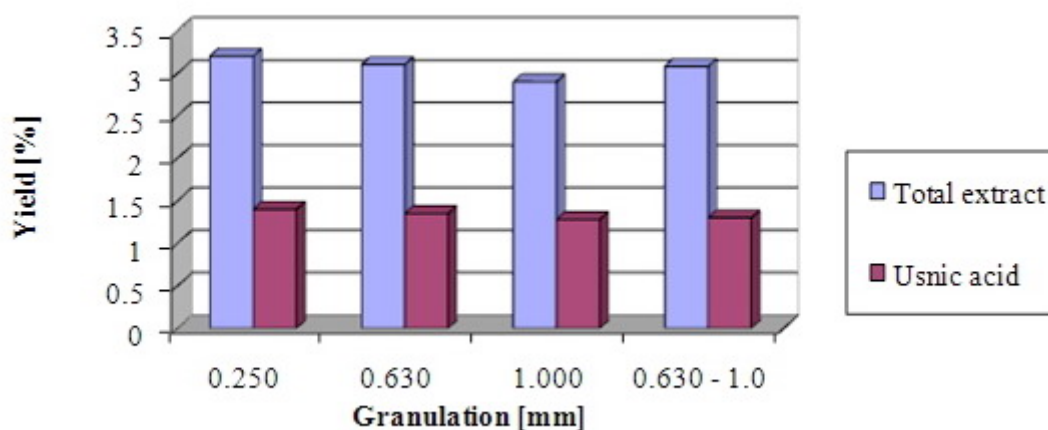


Fig. 4. Influence of lichen' granulation on SFE-CO₂ process

(Operating parameters: $P = 300$ bar; $t = 60$ °C; $Q = 20$ kg CO₂/h; 3 h; $W = 10.46\%$)

Presented results indicate that the variation of the lichen' granulation has no great influence on the yield of total extract and usnic acid. Although, at smaller granulation of the material, slightly higher values of yield were recorded which is in accordance to the Fick law of mass transfer as smaller granulation of the material provides greater mass transfer contact surface for the extraction fluid and the raw material. When analyzed systematically, going from smaller to bigger granulation as well as focusing on mixed granulation fraction, experimental results indicate a minor difference for yield percentage values. This is due to the symbiotic nature of the lichen, algae - fungus, that provides specific physical constitution. Namely, algae have a specific „threadlike” constitution and the granulating process of the lichen produces „threadlike” shaped particles that have only minor influence on the total yield at higher operating

pressure. Therefore, for all further experiments were performed by using the mixed material granulation with particle diameter of 0.630 - 1.0 mm.

Influence of operating flow rate on the SFE-CO₂ process

In order to determine the influence of the extraction agent' (CO₂) operating flow rate on the yield following experiments were conducted at constant values of operating pressure, operating temperature, extraction time and granulation while the operating flow rate of the extraction agent (CO₂) was altered in the range 10-30 kg CO₂/h.

Obtained results are given graphically (Figure 5):

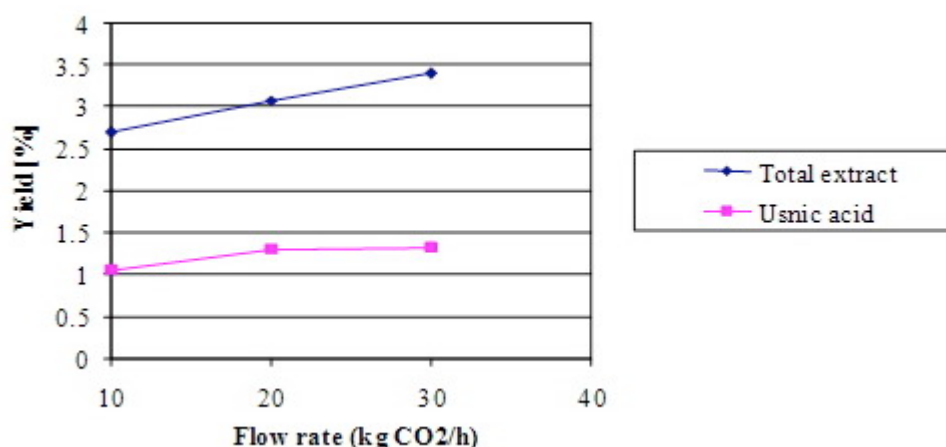


Fig. 5. Influence of operating flow rate of SFE – CO₂ fluid

(Operating parameters: $P = 300$ bar; $t = 60$ °C; 3 h; $d = 0.630$ -1.0 mm; $W = 10.46\%$)

Analysis of presented results suggests that higher operating flow rate has a positive influence on the total extraction yield. On the other hand, the positive proportional influence of the operating flow rate on the active component - usnic acid' yield is only minor. Considering the main goal of the extraction process, that is obtaining higher yield values of the active component- usnic acid, further experiments were performed at a constant flow rate of supercritical CO₂ at 20 kg CO₂/h.

Influence of operating pressure on the SFE-CO₂ process

The influence of the operating pressure on the process was examined at isothermal conditions. The operating pressure of the extraction fluid was being altered in the range from 100 - 400 bar by application of the "step-wise" technique and at a constant operating temperature.

The results of these experiments are given graphically (Figure 6):

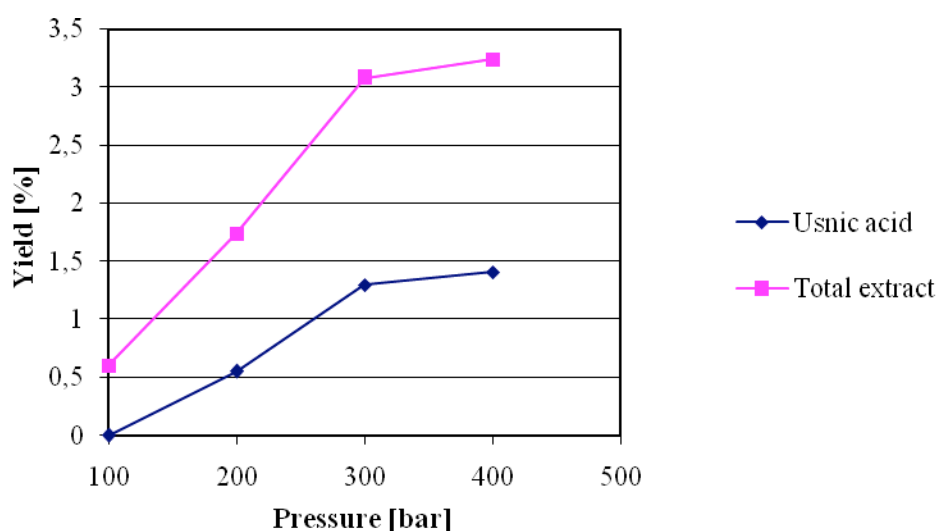


Fig. 6. Influence of operating pressure on SFE- CO_2 process
(Operating parameters: $t = 60\text{ }^\circ\text{C}$; 3 h; $Q = 20\text{ kg CO}_2/\text{h}$; $d = 0.630\text{--}1.0\text{ mm}$; $W = 10.46\%$)

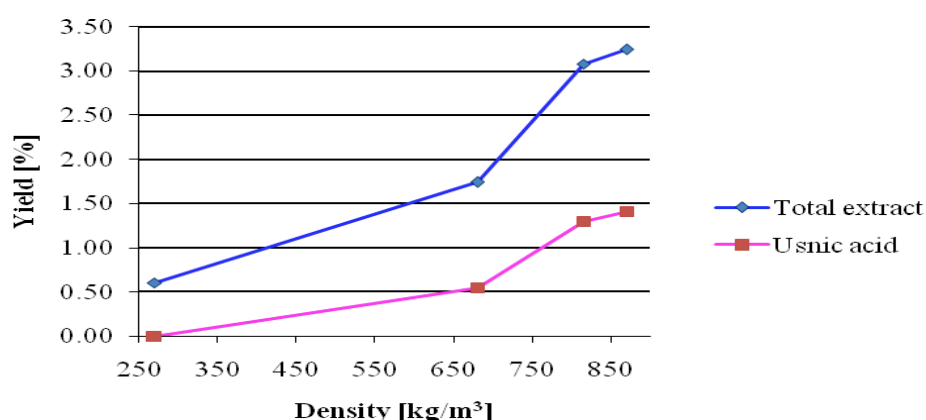


Fig. 7. Influence of the density of the supercritical fluid CO_2 on the yield of extract during SFE- CO_2 at isothermic conditions

The usnic acid extraction process begins at a pressure value higher than 100 bar. Regarding the density of the supercritical fluid, highest yield variations are achieved at a density range from 700 to 850 kg/m^3 (Figure 7).

Influence of operating temperature on the SFE- CO_2 process

The influence of operating temperature on the yield of extract during SFE- CO_2 at isobaric conditions is given on Figures 8 and 9.

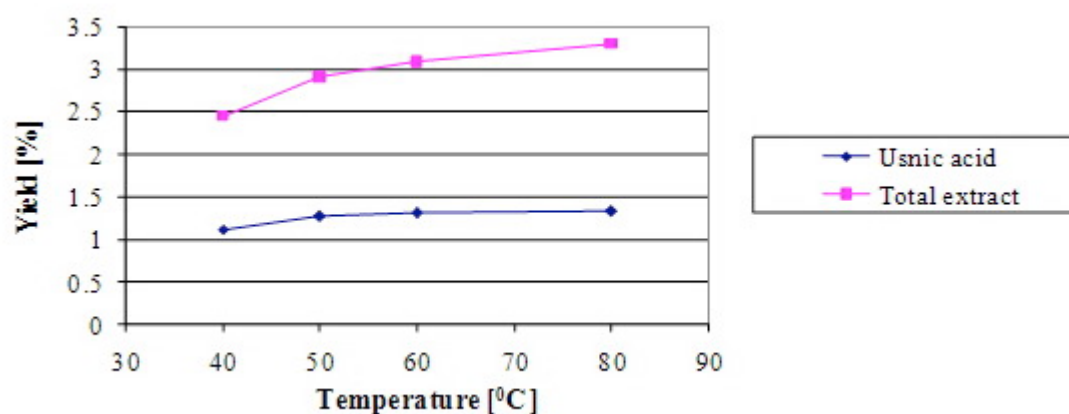


Fig. 8. Influence of operating temperature on SFE- CO_2

(Operating parameters: $P = 300$ bar; 3 h; $Q = 20$ kg CO_2/h ; $d = 0.630\text{--}1.0$ mm; $W = 10.46\%$)

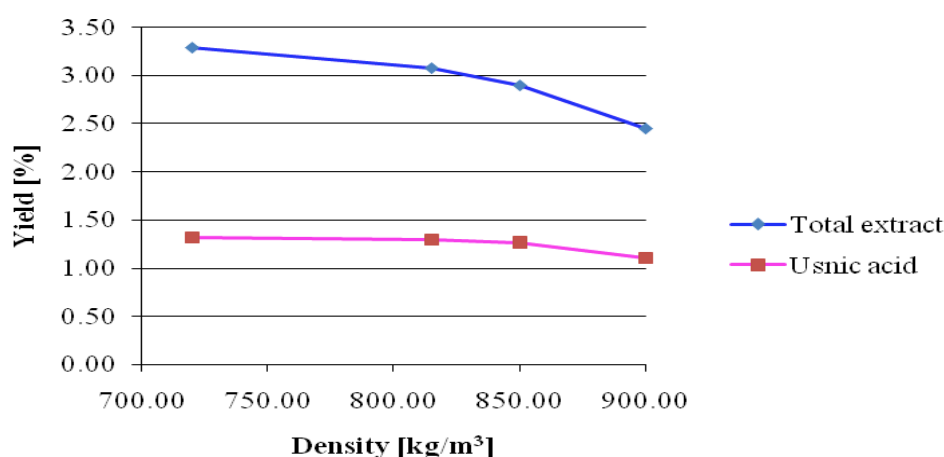


Fig. 9. Influence of the density of the supercritical fluid CO_2 on the yield of extract during SFE- CO_2 at isobaric conditions

Regarding the temperature's positive influence on the yield of usnic acid (Figure 8), the range from 40 to 60 °C is of particular importance and interest due to the fact that this positive influence is accompanied by the adequate yield increase resulting from the increase of the vapour pressure. Actually, further experiments were guided at a constant temperature of 60 °C.

During the extraction process at isobaric conditions, an increase of the operating temperature induces a significant increase of the total yield of extract. The cause of this phenomenon is not the increase of density but because of the increase of the vapour pressure (Figure 9).

Influence of extraction time on the SFE-CO₂ process

The process dynamics of the supercritical fluid CO₂ extraction on the lichen *Usnea barbata* L. is presented on Figure 10:

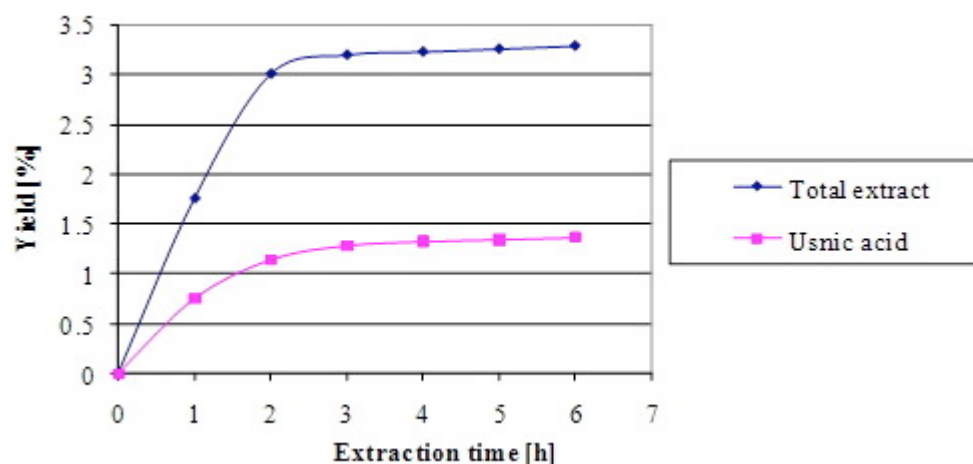


Fig. 10. Influence of extraction time on SFE-CO₂ process

(Operat. parameters: $P = 350$ bar; $t = 60$ °C; $Q = 20$ kg CO₂/h; $d = 0.630$ - 1.0 mm; $W = 10.46$ %)

The functional dependency of total yield and the usnic acid' yield from the extraction time (Figure 10) presents the supercritical extraction process dynamics. The interpretation of the results indicates a desired range from 3 to 4 hours, as the process enters equilibrium state.

In the frames of this investigation, liquid CO₂ was used as extraction fluid, but the yield values for usnic acid are very low compared to the SFE-CO₂ extraction process. That results due to the low solubility of usnic acid in liquid CO₂.

The isolated and purified usnic acid from the lichen *Usnea barbata* L., can be used in cosmetic products as a natural antibiotic. In perfume industry' functional products, usnic acid can be applied as Na-usneate, a salt that is also a natural antibiotic.

Process parameters' legend:

Q - Supercritical CO₂ flow rate [kg/h]

W - Raw material humidity [% wt]

d - Particle granulation [mm]

τ - Extraction time [h]

4. CONCLUSION

Appropriate interpretation and analysis of the experimentally obtained results provide the following conclusions:

- By supercritical fluid extraction of usnic acid from oak tree *Usnea barbata* L. Lichen, highest yield values (up to 56% mass) were achieved at a operating pressure of 300 bar, operating temperature at 60 °C and extraction time of 3 h.

- At operating temperature of 40 °C and lower pressure values, extraction agent' density is much higher hence providing greater solubility capacity. On the other hand, the usnic acid has higher vapour pressure values at higher temperatures and therefore higher solubility at higher temperatures. Accordingly, this contradicts the extraction fluid (CO₂) density at lower pressure values. It can be concluded that the extraction process should be performed "deep" in the supercritical region, at temperature and pressure values exceeding 60 °C and 300 bar;
- Obtained results regarding usnic acid extraction yield, extracted from *Usnea barbata* L., are clearly indicating the significant advantage of the supercritical extraction process over the classic solid-liquid extraction process, where a maximal yield value obtained by application of ethanol as an extraction agent, is only 27.22% mass.

REFERENCES

- [1] K. Lisichkov, Separation of active components from lichen flora by application of supercritical fluid extraction, PhD Thesis, Fac. of tech. and metall., Skopje, 2002
- [2] V. Ahmadjian, E.H. Mason, *The Lichens*, Academic Press, New York and London, 1973
- [3] J. Brash, P. Jacobsen, *Alergologie*, 1991, 14, 99
- [4] C.R. Bhupesh et al., *Int. Journal of Food Sci. and Tech.*, 1996, 31, 137
- [5] C.F. Culberson, J.A. Elix, *Lichen substances*, Academic Press, London, 1989, p. 509
- [6] E. Dausgas et al., *J. Agric. Food. Chem.*, 1998, 46, 4347
- [7] B. Ribar, Z. Djarmati et al. *J. Crystall. Spectr. Research*, 1993, 23-2, 107
- [8] B. Lisichkov, Model development for design and optimization of mass transfer performances with simulation of high pressure extraction, Master thesis, Faculty of Technology and Metallurgy, Skopje, Macedonia, 2007.
- [9] R. Santos, T. Lu, L. Schlieper, M. B. King, J. Bastos, Extraction of useful components from herbs using supercritical CO₂: experimental findings and data modelling, 3rd International Symposium On high-pressure engineering; von Rohr, Ph. R., Trepp, Ch., Eds.; Elsevier: Amsterdam; (1996) p 399,
- [10] E. Reverchon, I. De Marco, Supercritical fluid extraction and fractionation of natural matter, *J. Supercrit. Fluids* 38 (2), (2006) 146–166,
- [11] J.M. del Valle, J.C. de la Fuente, D.A. Cardarelli, Contributions to supercritical extraction of vegetable substrates in Latin America, *J. Food Eng.* 67 (1/2), (2005)35–57,
- [12] E. Reverchon, C. Marrone, Modeling and simulation of the supercritical CO₂ extraction of vegetable oils, *J. Supercrit. Fluids* 19 (2), (2001) 161–175,
- [13] T.H.J. Beveridge, B. Girard, T. Kopp, J.C.G. Drover, Yield and composition of grape seed oils extracted by supercritical carbon dioxide and petroleum ether: varietal effects, *J. Agric. Food Chem.* 53 (5),(2005), 1799–1804.

NADKRITIČNA EKSTRAKCIJA FLUIDA CO₂ IZ LIŠAJA *Usnea barbata* L.

Kiril Lisichkov, Stefan Kuvendziev
klisickov@yahoo.com

*Faculty of Technology and Metallurgy, University "Ss. Cyril and Methodius",
Skopje, R. Macedonia*

Izvod

*Nekonvencionalni postupak separacije –superkritična ekstrakcija fluida CO₂ (SFE-CO₂) je u skladu sa strogim zahtevima preciznih procesnih eko-tehnologija. On predstavlja perspektivan metod naročito u dobijanju ekološki čistih ekstrakta iz biljnih i životinjskih sirovina. Uticaj radnih parametara (granulacija sirovine, brzina protoka fluida ekstrakcije, radni pritisak, radna temperature i vreme ekstrakcije) na prinos ekstrakta i usninske kiseline je proučavan kroz process ekstrakcije na *Usnea barbata* L., primenom nadkritičnog CO₂ (SFE-CO₂). Proces separacije u svim eksperimentima je izvršen na radnoj temperaturi od 25 °C i pri radnom pritisku od 50-55 bara. Ekstrakcija aktivnih komponenata iz lišaja putem nadkritičnog CO₂ je izvršena u pilot postrojenju za ekstrakciju za procesuiranje čvrstih sirovina na visokom pritisku.*

Ključne reči: SFE-CO₂, usninska kiselina, lišaj.

A. Mitovski, D. Živković, N. Štrbac, Lj. Balanović, D. Manasijević, I. Mihajlović, Ž. Živković

UDK 669.1:504.06

Professional paper

EXAMPLES OF LCA METHODOLOGY IMPLEMENTATION IN STEEL INDUSTRY

A. Mitovski, D. Živković, N. Štrbac, Lj. Balanović, D. Manasijević, I. Mihajlović, Ž. Živković

amitovski@tf.bor.ac.rs

Technical faculty in Bor, University of Belgrade

Abstract

Steel industry kept pace with actual trends for environmental protection in many ways – through different technological improvements considering environment protection, important share of recycling in the steel production, design of so called “eco-steels”, materials designed according to recent environmental directives and legislatives, etc. In the frame of steel production monitoring, LCA methodology is very important for obtaining an accurate environmental picture of a process, due to the fact that the process should be evaluated over its entire life cycle. A number of tools and methodologies have been developed in recent years to assess the potential environmental impacts associated with a product, process or activity during its entire life cycle. The examples of Life Cycle Assessment (LCA) are used by large steel industrial companies as potentially helpful tool for improving the production processes, efficiency of resource utilization and significantly reduction of waste generation and emissions are presented in this paper.

Key words: *steel industry, Life Cycle Assessment (LCA), environmental protection.*

1. PREFACE

At the beginning of the 21st Century it is thought to be very hard for the world economy to continue developing. Iron and steel are two of the most popular materials on the Earth and will remain so in future. Therefore, the development of such materials into an eco-material will greatly affect both issues - resources and environment. In producing iron and steel, a lot of resources such as electricity, water, fossil fuels, iron ore, limestone, refractories and metallic elements like molybdenum, cobalt, vanadium, niobium, nickel, chromium, zinc, aluminum, manganese and silicon are consumed, and further technological progress and development is required to save resources and energy from a viewpoint of ongoing depletion of resources [1].

Steel production is an energy- and CO₂- intensive activity, as much of the production process takes place at high temperatures. Besides, iron ore is converted in metallic iron by using carbon

as reducing agent. As global warming due to CO₂-emissions is considered one of today's main environmental problems, publications about the environmental impact of steel production mainly focus on reduction of energy use. For example, ArcelorMittal Gent decreased its energy use from 25 GJ/ton hot rolled coil in 1980 to 17,9 GJ/ton in 2005. The reduction of specific energy demand is the result of important process-integrated measures such as the switch from ingot casting to continuous casting (realised during 1989-1996), the reduction of material losses in the various production steps, as well as of good company management practices. Next to CO₂, large industrial steelworks also emit pollutants that may have other environmental impacts [2].

Steel, as a construction material, provides many beneficial and essential services to society. However the processes linked to the production, transportation, use, maintenance, deconstruction, reuse, recycling and ultimate disposal of steel construction products contribute to the global environmental pressures being exerted on our planet. It is essential to understand how, where and why these environmental impacts occur and to quantify them. This will allow strategies to be implemented so that steel can continue to provide benefits to society but at a reduced or acceptable environmental cost. LCA is increasingly gaining acceptance as the most useful and relevant decision-support tool when assessing the environmental impacts of the built environment [3].

To obtain an accurate environmental picture of a process, it is essential that the process will be evaluated over its entire life cycle. A number of tools and methodologies have been developed in recent years to assess the potential environmental impacts associated with a product, process or activity during its entire life cycle. Life Cycle Assessment (LCA) is one such tool, and is sometimes referred to as "cradle-to-grave" analysis.

2. LIFE CYCLE ASSESSMENT METHOD – IMPLEMENTATION IN STEEL INDUSTRY

LCA is an environmental assessment method for evaluation of impacts that a product, process or technology has on the environment over the entire period of its life – from the extraction of the raw material through the manufacturing, packaging and marketing processes, the use, re-use and product or technology maintenance, to its eventual recycling or disposal as waste at the end of its useful life. LCA can assist steel plants in the environmental management. LCA is a method of the evaluation of environmental aspects and potential impacts associated with all stages of the life of product, process and technology. The LCA method consists of four phases defined by the Society of Environmental Toxicology and Chemistry (SETAC) and more recently by the International Standards Organization (ISO):

1. **Goal Definition and Scoping** lays out the rationalization for conducting the LCA and its general intent, as well as specifying the product systems and data categories to be studied,

2. **Life-Cycle Inventory (LCI)** involves the quantification of raw material and fuel inputs, and solid, liquid, and gaseous emissions and effluents,
3. **Life-Cycle Impact Assessment (LCIA)** characterizes the environmental burdens identified in the LCI and assesses their effects on human and ecological health, as well as other abiotic effects, such as smog formation and global warming,
4. **Improvement Assessment or Interpretation of Results** uses findings from the analysis to identify and evaluate opportunities for reducing life-cycle environmental impacts of a product, process, or activity, or to reach conclusions and provide recommendations.

LCA evaluates the life-cycle environmental impacts from each of five major life-cycle stages: raw materials extraction/acquisition, materials processing, product manufacture, product use, and final disposition/end-of-life. Figure 1. shows the steel life cycle.

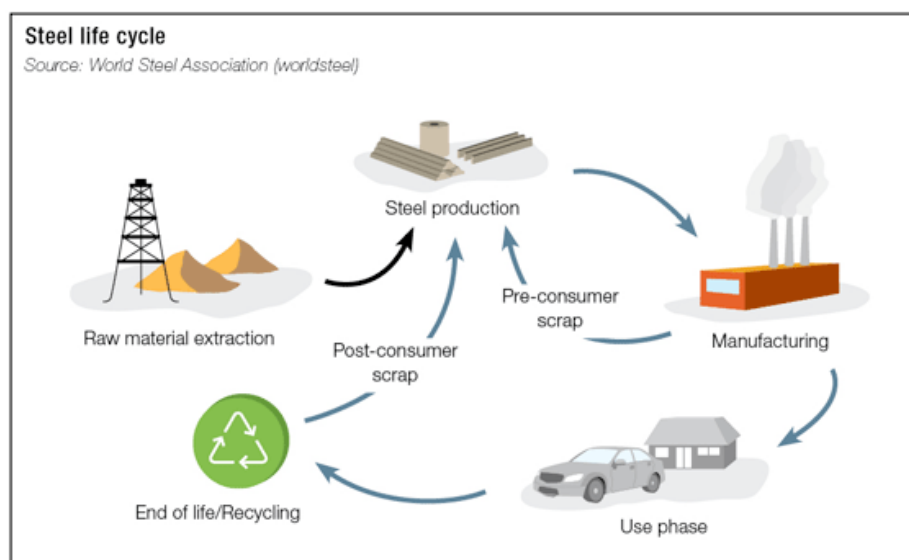


Figure 1. Steel life cycle

World Steel Association leads perform of LCA analyses in the metallurgical sector. Life Cycle Assessment (LCA) is undertaken as the most holistic approach for evaluation environmental impact and selecting new technologies to reduce emissions for iron and steel industry.

3. EXAMPLES OF LCA IMPLEMENTATION IN STEEL INDUSTRY

LCA methodology is being used by large industrial companies as potentially helpful tool for improving the production processes, efficiency of resource utilization and significant reduce of waste generation and emissions.

3.1. Nippon Steel Corporation

Nippon Steel has developed various environmentally compliant products eco-products by making the most of the excellent properties and functions of iron as a member of the steel industry and will greatly contribute to global environmental protection also in the 21st Century as an eco-company manufacturing eco-products by ecoprocesses and eco-technologies.

Steel can contribute to the environment from the standpoints of steel manufacture and products in the following four main stages:

1. steel manufacture (from raw materials to finished steel products),
2. fabrication and assembly of final products using steel,
3. use of final products,
4. scrapping or recycling for reuse.

The first stage is concerned with the steel manufacturing process itself. It is essential to establish steel production processes with small energy and low environmental loads, or eco-processes. The steel industry is a large energy consumer. Two successive oil crisis in the 1980's prompted the Japanese steel industry to implement positive energy-saving measures. Japanese steel production is one of the most energy-efficient processes in the world now [4].

The second stage is concerned with the contribution to the manufacturing processes of customers using steel. The user can improve or reduce its environmental load by using a given type of steel. For example, the use of appropriate steel helps the customer to enhance manufacturing efficiency in its fabrication process, eliminate some of its fabrication steps, or simplify its fabrication process itself.

The third stage is concerned with contribution to the environment when end products made by using steel are actually used. For example, better steel products contribute to the fuel mileage improvement of automobiles and the efficiency enhancement of motors.

In the fourth stage, the used products are scrapped or recycled for reuse. In this stage, steel scraps are returned to the steel industry, normally. In the stages after the second stage, steel products contribute to the environment when they are utilized as commercial products by customers and end users. These steel products can be called environmentally conscious steel products or eco-steel products [5].

3.2. LCA of automobiles and steel

In considering the LCA of automobiles, the energy consumption concerned can be roughly divided into two areas: one for the manufacturing of the vehicles; and the other for driving them. For the lifetime energy consumption for passenger cars, energy for motion accounts for 75-80%, while the percentage for material energy is only 15-20%. It is evident from this that priority should be given to the development of materials to reduce the vehicle weight for the purpose of energy consumption for producing motion rather than pursuing reduction of the energy consumption for manufacturing materials. The ratio of each material for passenger cars 2000cc class, in terms of weight, accounts for 75% of all the materials for passenger cars. Although steel products, used to ensure safety of automobiles, cannot be reduced, if the strength of

hightensile steel can be improved, the weight of the steel products used can be decreased, thereby enabling contribution to improving fuel economy for producing motion [6,7].

As for the relationship between vehicle weight and fuel economy of Japanese, a 10% decrease in the vehicle weight corresponds to a 10-12% improvement in fuel economy. Present passenger cars have achieved some 5% decrease in weight by the use of high-tensile steel, compared with those in and around 1970. Furthermore, in the future, nearly 10% reduction in weight is expected by increasing the use ratio of high-tensile steel.

As refining technologies improve and advance, steel products become purer, resulting in the improvement of corrosion resistance. It is well known, for instance, that ferritic stainless steel corrosion resistance is improved sharply when its carbon plus nitrogen content is reduced to 100 ppm or less. Recently, this knowledge has been applied in Japan. In addition, recently surface-treated steel sheets for automobiles that remain corrosion resistant for 10 years of service have been developed.

3.3. LCA between a steel-framed house and a conventional wooden structure

The iron and steel industry has just launched a drive to promote steel-framed houses. At a recent academic meeting, the results of a study carried out at a correlative iron-making course at Tokyo University on the comparison of the carbon dioxide emission in terms of LCA between a steel-framed house and a conventional wooden structure were reported. Metaphorically, steel products are masses of energy. This means that the emission of carbon dioxide in building a steel-framed house is greater than that of a wooden house. However, when viewed by the method of disposal at the end of their service life the wooden house is burned and produces carbon dioxide, while the CO₂ emission from the steel-framed house can be held to one-quarter of the wooden house's as the waste steels are scrapped and recycled. Furthermore, when the longer service life of the steel framed house is taken into account, the results obtained show that the total carbon dioxide emission from the steel-framed house is reduced to as low as some 20% of that of the wooden house.

3.4. CSIRO Minerals

A Life Cycle Assessment (LCA) of stainless steel production, including nickel, ferronickel, ferrochromium and iron feedstocks was carried out using inventory data derived from the literature. The environmental impact categories considered in the study were Global Warming Potential (GWP), Acidification Potential (AP) and total (or full cycle) energy consumption. The effects of different sources of electricity (black coal, natural gas and hydroelectricity) were also examined in the study.

While other environmental impact categories are also important in LCA studies, the data necessary to evaluate these impact categories are often not available in the literature. In the case of toxicity impact categories (human toxicity and eco-toxicity), there are also concerns that even when such data are available, they do not truly reflect what occurs in the environment [8].

The functional unit for the study was 1 kg of refined stainless steel, with all impacts being expressed per kg of refined stainless steel.

The following processing routes were considered in the LCA study:

- iron and steel production by the integrated steel route (Blast Furnace and Basic Oxygen Furnace),
- nickel metal production by flash smelting and Sherritt-Gordon refining,
- ferrochromium and ferronickel production by the rotary kiln/arc furnace process,
- stainless steel production by the electric arc furnace/argon-oxygen decarburization (EAF-AOD) process.

The feedstocks to each process and their compositions as used in the LCA study are given in Table 1.

Table 1. Processes and feedstocks included in LCA study

Metal	Feedstock	Process
Iron/steel	Iron ore (64% Fe)	Blast furnace & Basic Oxygen furnace
Nickel	Sulphide ore (2.3% Ni)	Flash smelting & Sherritt-Gordon refining
Ferrochromium	Chromite ore (27.0% Cr, 17.4% Fe)	Pelletising/sintering/pre-reduction/ submerged arc furnace
Ferronickel	Laterite ore (2.4% Ni, 13.4% Fe)	Rotary kiln / electric furnace
Stainless steel	Pig iron (94% Fe, 4.4% C)	Electric arc furnace / argon oxygen decarburization
	Ferrochromium (55% Cr, 30% Fe)	
	Ferronickel (23% Ni, 69% Fe)	
	Nickel (100% Ni)	

Stainless steels are typically produced by a two-stage process. Raw materials (including scrap) are melted together in an electric arc furnace, with the composition of the molten metal used corresponding approximately to that of the desired steel product, apart from the carbon content. The molten metal is then transferred to a refining vessel (most commonly an argon-oxygen decarburization (AOD) vessel) which reduces the impurities (especially the carbon content) to the low levels required in the final product.

A schematic flowsheet of stainless steel production by the electric furnace-argon/oxygen decarburization (EAF-AOD) process is shown in Figure 2. The compositions of the various metal inputs into this process given in Table 1 were used to estimate the required amounts of the various metal inputs to produce 304 stainless steel (which accounts for more than 50% of all stainless steels produced) with a composition of 68,6% Fe, 19,0% Cr, 9,3% Ni and 0,08% C.

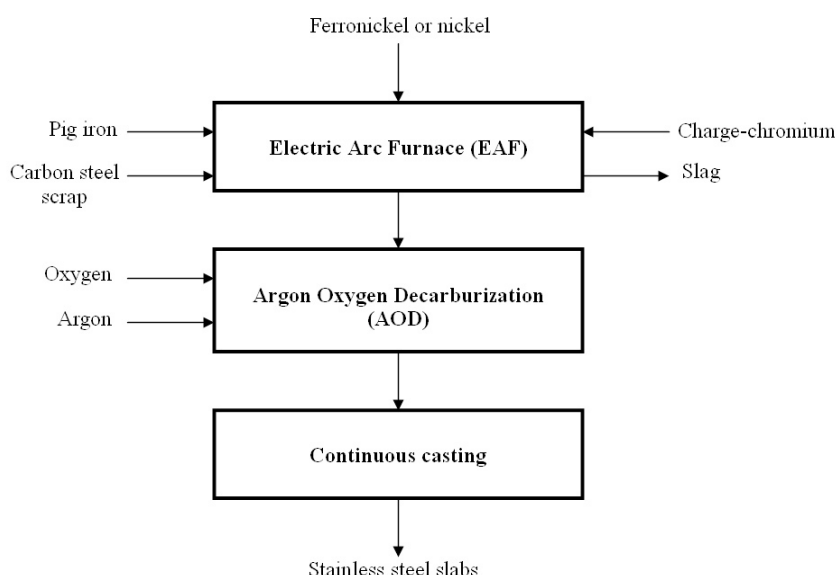


Figure 2. Schematic flowsheet of stainless steel production

Individual LCA spreadsheet models of the various metal production processes outlined in Table 1 were set up using the CSIRO Minerals in-house LCA software LCA-PRO (Excel-based). The relevant inventory data were incorporated into the respective models and the results generated by the models are summarised in Table 2.

Table 2. LCA results for stainless steel production

Environmental impact	Feedstock materials for stainless steel production				304 Stainless steel	
	Iron	Nickel	Ferrochrome	Ferronickel	From nickel	From ferronickel
Total energy (MJ/kg)	22	114	56	110	49	75
Gaseous emissions						
CO ₂ (kg/kg)	2.0	11.1	5.1	8.9	4.8	6.6
CO (g/kg)	1.9	2.9	5.4	5.6	3.4	4.7
N ₂ O (g/kg)	0.02	0.05	0.06	0.07	0.04	0.06
CH ₄ (g/kg)	2.6	16.6	6.2	18.4	6.0	10.8
NO _x (g/kg)	12.6	44.6	29.6	70.6	24.8	44.1
NM VOC ** (g/kg)	0.20	2.7	0.17	1.6	0.4	0.8
SO ₂ (kg/kg)	0.007	0.107	0.018	0.026	0.022	0.020
GWP (kg CO ₂ e/kg)	2.1	11.4	5.3	9.3	4.9	6.8
AP (kg SO ₂ e/kg)	0.015	0.138	0.039	0.075	0.039	0.051

** Non-Methane Volatile Organic Compounds

The results of the LCA showed that when ferronickel is used as the nickel source, the total energy consumption for stainless steel production is approximately 50% higher than when nickel metal is used as the nickel source (75 MJ/kg cf. 49 MJ/kg). This result comes about largely because the Fe units in ferronickel have a much higher energy intensity than do the Fe units in pig iron, and the greater the use of the former at the expense of the latter, the greater is the total energy consumption.

The results also showed that the production of ferronickel made by far the largest contribution (59%) to the total energy consumption for stainless steel production when this feedstock is used as the nickel source, but when nickel metal is used as the nickel source the contributions of the various stages are more evenly distributed. It was also observed that the electricity consumption of the electric furnaces used in the production of ferronickel, ferrochromium and stainless steel contributed approximately 50% to the total energy consumed in stainless steel production. Given the relatively low efficiencies associated with electrical power generation, significant reductions in the total energy of stainless steel production could be anticipated if more direct use of thermal energy was made in the ferronickel, ferrochromium and/or stainless steel smelting stages, for example by utilising bath smelting processes.

The energy intensity of stainless steel production relative to the production of a number of other metals is shown in Figure 3. where the results from this LCA study are compared with the results from previous LCA studies by the authors [9-11].

It can be seen from this figure that the energy intensity of stainless steel is comparable with that for copper and zinc, lower than that for aluminium and nickel, but higher than that for steel and lead. Toxicity concerns often associated with copper and lead and the generally shorter life span of steel compared to stainless steel due to its lower corrosion resistance, means that when all three factors (energy intensity, toxicity and lifespan) are considered together, stainless steel is probably the most suitable candidate of all the metals shown in Figure 2. for meeting sustainable development goals.

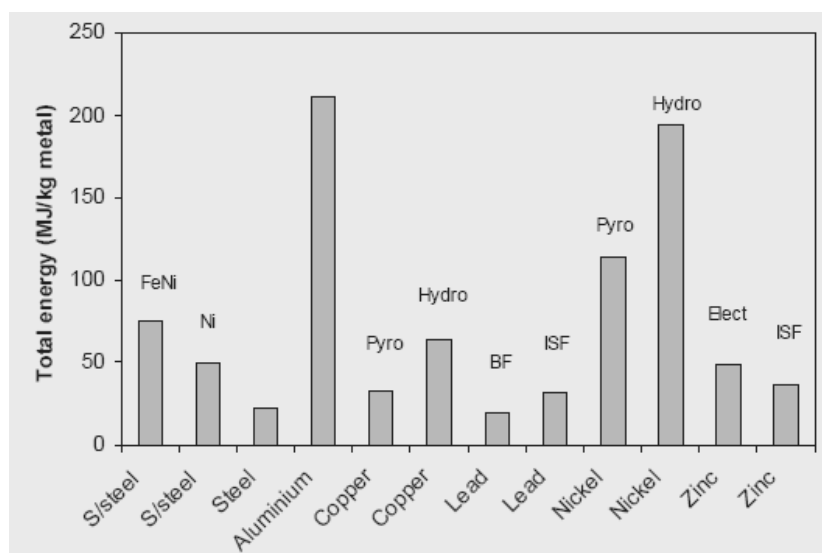


Figure 3. Total energy consumption for stainless steel production compared to other metals

The energy intensity of the pyrometallurgical processes in Figure 3. can potentially be reduced in a number of ways, including:

- eliminating the need to reheat the feed materials into the process,
- recovering the thermal energy contained in the slag products and utilising this energy within the process.

Using the stainless steel LCA model in conjunction with process simulation software, it was estimated that 1,4 MJ/kg stainless steel (400 kWh/t) would be saved by removing the need to reheat the feed materials shown in Figure 2. This saving constitutes two-thirds of the electricity input, with the total energy consumption and GWP being reduced by approximately 6% to 71 MJ/kg and 6,4 CO₂ e/kg respectively (with ferronickel feedstock), bearing in mind the electricity generation efficiency of 35% [12].

If the energy intensity of stainless steel production relative to the other metals in Figure 3. could be reduced even further, it would enhance stainless steel's attractiveness from a sustainable development viewpoint. As mentioned earlier, this may be possible by more direct use of thermal energy in the smelting stages used to produce the various metallic feedstocks. Work is currently in progress at CSIRO Minerals to investigate the use of bath smelting processes for more direct routes to stainless steel.

3.5. ArcelorMittal Gent (Belgium)

ArcelorMittal Gent with a production capacity of $5 \cdot 10^6$ ton of steel per year, it is one of the major production sites of the ArcelorMittal Group, which is the largest steel producer in the world. ArcelorMittal Gent represents a fully integrated steelwork, meaning that every step of the production process, from the supply of raw materials to the production of finished products such as coated steel sheets and laser-welded blanks, takes place on site.

By using LCA method, a detailed evaluation of the evolution of the environmental impact of the ArcelorMittal Gent site was done.

In order to evaluate the evolution of the environmental impact of ArcelorMittal Gent over the period 1995–2005, six partial ecoefficiency indicators or “eco-intensities” taking into account the evolution in production were proposed.

For the impact category acidification, the eco-efficiency improved between 1995 and 2005 with 45% as a result of improved production efficiency and by a number of process-integrated measures.

The impact of emissions contributing to photo-oxidant formation was 4% lower in 2005 than in 1995, despite a relative increase in own sinter production (which is the main source of photo-oxidants).

The partial eco-efficiency indicator for emissions to air contributing to human toxicity decreased with 52% between 1998 and 2005 (1998 was chosen as reference year for this theme, since for 1995 and 1996 there exists no accurate emission data for some pollutants). This decrease is the result of both process-integrated and end-of-pipe measures leading to a significant reduction of PAH- and PCDD/F-emissions.

The emissions to water only accounted for less than 0,3% of the total impact (of all the emissions to air and water) in the impact category human toxicity. The partial eco-efficiency indicator for freshwater aquatic ecotoxicity (only emissions to air) decreased with 9% between 1998 and 2005.

The impact of the pollutants in the discharged wastewater is in the same order of magnitude as the impact of the emissions to the air. In some years the impact was negative because the concentration of heavy metals e.g. vanadium and nickel in wastewater discharged in the canal was lower than the concentration in the canal water used.

NO_x is the major contributor to eutrophication; its emission decreased with 11% from 1995 to 2005 as a result of improved production efficiency and because of the switch to certain types of anthracite as fuel in the sinter plant.

As for ecotoxicity, the concentration of eutrophying pollutants is lower in the wastewater than in the canal water. The (negative) impact of N- and P-containing substances in the wastewater is 10 times lower than the impact of NO_x-emission to air. ArcelorMittal's water use per ton of liquid steel produced decreased by 33% as a result of the realisation of an intelligent recycling system.

The extraction of non-phreatic groundwater was stopped in 2002. For the impact categories acidification, human toxicity (emissions to air) and water use, ArcelorMittal Gent succeeded in an absolute decoupling of environmental impact and steel production.

For photo-oxidant formation, freshwater aquatic ecotoxicity and eutrophication, the decoupling of environmental impact and steel production was relative [13-15]

4. CONCLUSIONS

The technology of ferrous metals is well established. The use of iron and steel, in particular, is considerable and widespread. However, the processing of these materials is resource intensive and generates considerable pollutants, despite continual development. To maintain the use of these popular and versatile materials in the future will necessitate an increased attention to reductions in the consumption of natural resources and power, and greater sensitivity to the environment. As human civilization advances, it is inevitable that iron and steel will increase in quantity on the global scale. Therefore, in production and application processes of such materials, their eco-material-oriented, i.e. to take ecology into consideration development is a serious issue that is indispensable for the world economy to continue growing. This involves a lot of engineering and industrial issues and requires rapid development in the future. Furthermore, by releasing the implementation results of LCA correctly and having consumers utilize it, consumers can choose more eco-friendly products and whether a company's product development is eventually considered environmentally friendly can be evaluated. LCA has been a topic of growing interest to the steel industry. Several steel companies and associations have already independently carried out LCA studies, each different in purpose, system boundary and methodology, and some of the examples are shown in this paper. The challenges posed by a competitive market are forcing steel makers to switch over to cleaner production by adopting the best practices at each stage in the life cycle of steel making. This shift may be gradual but is unmistakable. Heavy investment programmes, top management support, employee education and

training are all contributing towards enhanced environmental performance. It is hoped that in the coming years, the use of new and innovative management tools such as LCA will be increased.

REFERENCES

- [1] G.S. Brady, H.R. Clauser, J.A. Vaccari, *Materials Handbook*, 14th Ed., McGraw-Hill, 1997.
- [2] J. Van Caneghem, C. Block, P. Cramm, R. Mortier, C. Vandecasteele, Improving eco-efficiency in the steel industry: The ArcelorMittal Gent case, *Journal of Cleaner Production* 18 (2010) 807-814
- [3] M. Sansom, J. Meijer, Life-cycle assessment (LCA) for steel construction, European Commission, Luxembourg, 2002, pp. 1-160. ISSN 1018-5593
- [4] T. Asamura, Third International Conference of Ecomaterials, Proceedings, 1997, 34
- [5] K. Marukawa, K. L. Edwards, Development of iron and steel into eco-material, *Materials and Design* 22 (2001) 133-136
- [6] G.E. Dieter editor. *ASM Handbook*, Vol 20, Materials Section & Design, ASM International, 1997.
- [7] L. Alting, *Manufacturing Engineering Processes*, 2nd Ed., Marcel Dekker, 1994.
- [8] Norgate, T. E. and Rankin, W. J., "The role of metals in sustainable development", *Green Processing* 2002, (The AusIMM), Cairns, May 2002, pp. 49-55.
- [9] Norgate, T. E. and Rankin, W. J., "Life cycle assessment of copper and nickel production", *Proceedings of MINPREX 2000*, pp. 133-138 (The Australian Institute of Mining and Metallurgy; Melbourne).
- [10] Norgate, T. E. and Rankin, W. J., "Greenhouse gas emissions from aluminium production – a life cycle approach", *Proceedings of Symposium on Greenhouse Gas Emissions in the Metallurgical Industries: Policies, Abatement and Treatment*, COM2001, MetSoc. of CIM, Toronto, Canada, August 2001, pp.275-290.
- [11] Norgate, T. E. and Rankin, W. J., "An environmental assessment of lead and zinc production processes", *Green Processing* 2002, (The AusIMM), Cairns, May 2002, pp. 177-184
- [12] T.E. Norgate, S. Jahanshahi and W.J. Rankin, *Alternative routes to stainless steel – a life cycle approach*, CSIRO Minerals, Box 312, Clayton South Vic 3169, Australia
- [13] ArcelorMittal Gent. *Environmental report 2005–2006*. (Available at: http://www.arcelormittal.com/gent/prg/selfware.pl?id_sitemap¼&language¼EN).
- [14] Guine' e, B.J., Gorre' e, M., Heijungs, R., Huppes, G., Kleijn, R., de Koning, A., van Oers, L., Wegener Sleeswijk, A., Suh, S., Udo de Haes, H.A., de Bruijn, H., van Duin, R., Huijbregts, M.A.J., 2002. *Handbook on life cycle assessment – operational guide to the ISO standards*. Kluwer Academic Publishers, Dordrecht
- [15] Hauschild, M., Wenzel, H., *Environmental assessment of products*. In: *Scientific background*, vol. 2. Chapman and Hall, London, 1998.

A. Mitovski, D. Živković, N. Štrbac, Lj. Balanović, D. Manasijević, I. Mihajlović, Ž. Živković

UDK 669.1:504.06

Stručni rad

PRIMERI PRIMENE LCA METODOLOGIJE U INDUSTRIJI ČELIKA

A. Mitovski, D. Živković, N. Štrbac, Lj. Balanović, D. Manasijević, I. Mihajlović, Ž. Živković

amitovski@tf.bor.ac.rs

Technical faculty in Bor, University of Belgrade

Izvod

Industrija čelika je uhvatila korak sa najnovijim trendovima u oblasti zaštite životne sredine na nekoliko načina- kroz različita tehnološka poboljšanja u pogledu zaštite životne sredine, preko značajnog udela recikliranja u proizvodnji čelika, kao i proizvodnje takozvanog “eko-čelika”, materijala nastalih prema najnovijim ekološkim direktivama i zakonskim odredbama itd. U okviru monitoringa proizvodnje čelika LCA metodologija je veoma važna za dobijanje precizne ekološke slike nekog procesa, zbog činjenice da se taj process mora evaluirati tokom čitavog svog životnog ciklusa. Poslednjih godina je razvijen niz oruđa i metodologija kako bi se procenili potencijalni ekološki uticaji u vezi sa nekim proizvodom, procesom ili aktivnošću tokom čitavog životnog ciklusa. U ovom radu su predstavljeni primeri procene životnog ciklusa (LCA) koje velike kompanije koje se bave proizvodnjom čelika koriste kao korisno oruđe u poboljšanju proizvodnih procesa, efikasnosti korišćenja resursa i značajnom smanjenju količine nastalog otpada i emisije.

Ključne reči: *Industrija čelika, procena životnog ciklusa (LCA), zaštita životne sredine*

UTICAJ USITNJENOSTI ČESTICA NA KINETIKU EKSTRAKCIJE ŽALFIJE SUPERKRITIČNIM UGLJENDIOKSIDOM

Vladan Mičić¹, Milovan Jotanović¹, Vladimir Damjanović¹, Žika Lepojević², Branko Pejović¹,
vlad1@spinter.net

¹ Tehnološki fakultet Zvornik, Univerzitet u Istočnom Sarajevu

² Tehnološki fakultet Novi Sad, Univerzitet u Novom Sadu

Izvod

Žalfija različitog stepena usitnjenosti ekstrahovana je u postrojenju za ekstrakciju gasovima pod pritiskom (HPEP, Nova Swiss, Švajcarska). Biljni material - drogu činilo je osušeno lišće žalfije (*Salviae folium*), sakupljeno od ubranih samoniklih biljaka posle cvetanja (*Salvia officinalis* L.) u okolini opštine Trebinje tokom 2007. godine. Određen je početni sadržaj ekstrahovanih materija ($q_0 = 3,70 \text{ g}/100 \text{ g}$ droge) u listu žalfije (*Salviae folium*) i ispitana kinetika ekstrakcije određivanjem sadržaja zaostalih materija u drogi (q_i , $\text{g}/100 \text{ g}$ droge) tokom vremena ekstrakcije. Na osnovu rezultata određeni su koeficijent brze ekstrakcije, b^* , koeficijent spore ekstrakcije, k , i vrednost koeficijenta unutrašnje difuzije, D_u , za pretpostavljene oblike mliva (ploča, cilindar). Pokazano je da sa porastom usitnjenosti droge rastu vrednosti koeficijenta brze ekstrakcije, b^* ($0,02 - 0,20$) i koeficijenta spore ekstrakcije, k ($0,292 - 0,480 \text{ h}^{-1}$). Vrednost koeficijenta unutrašnje difuzije, D_u se smanjivala sa porastom stepena usitnjenosti droge sa $6,11 \cdot 10^{-8} - 0,35 \cdot 10^{-8} \text{ cm}^2/\text{s}$ za mlivo u obliku ploče, odnosno sa $10,4 \cdot 10^{-8} - 0,59 \cdot 10^{-8} \text{ cm}^2/\text{s}$ za mlivo u obliku cilindra.

Ključne reči: superkritična ekstrakcija, žalfija, ugljendioksid, difuzija.

1. UVOD

Pri ekstrakciji lekovitog i aromatičnog bilja posebnu pažnju treba posvetiti čvrsto - tečnoj ekstrakciji, koju definišu opšti zakoni prenosa mase, svojstvo polaznog materijala i fizičko - hemijska sličnost rastvarača i aktivnih principa koji se ekstrahuju [1, 2, 3]. U osnovi, proces prenosa mase proizilazi iz procesa difuzije koja može biti molekulska i turbulentna [4, 5]. Pri ekstrakciji biljnog materijala, pripremljenog usitnjavanjem, vrši se kvašenje, rastvaranje i brzi prenos mase supstanci iz razorenih ćelija kao i spora difuzija rastvorenih supstanci iz nerazorenih ćelija [3, 6]. Prva operacija teče nekoliko puta brže od druge i zavisi, u osnovi, od

hidrodinamičkih uslova. Druga operacija teče sporo i zavisi od koeficijenta prenosa mase unutar biljnog materijala (koeficijenta unutrašnje difuzije, D_u). Proizilazi, da operacija ekstrakcije ima dva perioda, brzu i sporu ekstrakciju [3, 7, 8]. Koeficijent brze ekstrakcije (b^*), je parametar koji karakteriše operaciju ekstrakcije. Ako je u usitnjenoj sirovini količina razorenih ćelija mala, ekstrakcija se veoma usporava i određena je u osnovi brzinom difuzije supstance iz biljnog materijala. Nasuprot tome, pri povećanju količine razorenih ćelija u sirovini dolazi do povećanja brzine ekstrakcije, kao posledica povećanja koeficijenta brze ekstrakcije [3, 5, 7].

U zavisnosti od stanja rastvarača moguća je ekstrakcija gasovima u tečnom i superkritičnom stanju. Posebnu mogućnost pruža ekstrakcija gasovima u superkritičnom stanju [3, 5, 6, 8]. Zapaženo je da fluidi u superkritičnom stanju rastvaraju neočekivano velike količine relativno neisparljivih supstanci. Nizak viskozitet, velika vrednost koeficijenta difuzije, zanemarljiv površinski napon, i pored gustine koja je slična gustini tečnosti, čine da je prenos mase pri ekstrakciji sa superkritičnim fluidima bolji u poređenju sa organskim rastvaračima [5, 6, 8].

Od velikog broja različitih gasova pod pritiskom koji se primenjuju kao rastvarači, za ekstrakciju prirodnih supstanci (mirisne, začinske i farmaloški aktivne supstance) izrazitu prednost ima ugljendioksid. Prednost ugljendioksida kao ekstragensa, nad ostalim gasovima ogleda se u sledećem [3, 4, 6]:

- fiziološki je inaktivan i ne izaziva štetne posledice na ljudski organizam;
- nezapaljiv je i njime se jednostavno rukuje;
- dostupan je u velikim količinama iz domaćih resursa i nije skup;
- prirodni je proizvod i hemijski je inertan, tako da nema opasnosti od toksičkih primesa koje zaostaju u ekstraktu;
- sa njim se ne ekstrahuju pesticidi i produkti njihovog raspadanja, često prisutni u biljnim sirovinama;
- omogućava rad na niskim temperaturama, što se povoljno odražava na kvalitet ekstrakta;
- omogućava selektivnu ekstrakciju i frakcionisanje ekstrakata, što ga čini atraktivnim za primenu u farmaceutskoj i kozmetičkoj industriji;
- ekstrakcioni postupak sa ugljendioksidom spada u tzv. čiste tehnologije;
- ekstrahovane biljne sirovine se mogu koristiti kao stočna hrana, jer nema opasnosti od štetnih primesa, koje često zaostaju kada se kao ekstragensi koriste organski rastvarači.

U okviru istraživanja u različitim vremenskim intervalima ekstrakcije određivan je sadržaj ekstrahovanih materija (q'_i , g/100 g droge), pomoću koga se na osnovu početnog sadržaja materija u polaznoj drogi (q_0 , g/100g droge), izračunavao sadržaj zaostalih materija (q_i , g/100g droge; $q_i = q_0 - q'_i$). Određivanje parametara brze ekstrakcije (osnov za karakterizaciju brze ekstrakcije) vršeno je grafoanalitičkom metodom, metodom najmanjih kvadrata [9, 10].

2. EKSPERIMENTALNI DEO

Biljni material - drogu činilo je osušeno lišće žalfije (*Salviae folium*), sakupljeno od ubranih samoniklih biljaka posle cvetanja (*Salvia officinalis* L.) u okolini opštine Trebinje (Istočna Hercegovina), tokom 2007. godine, dobijena od firme „Ljekobilje“ D.O.O. Trebinje. Lišće je sušeno u zatvorenom prostoru na promaji i čuvano na hladnom mračnom mestu u papirnim vrećama do momenta prerade (korišćenja). Osušeni list je bio sive boje. Uzorak za ekstrakciju je pripremljen tako što je lišće skidano sa glavne i bočnih grana delova biljke. U konačnom uzorku bio je prisutan izvestan procenat vršnih delova biljke.

Za usitnjavanje biljnog materijala korišćen je komercijalni mlin (Multi Moulinex, 260W, $n = 1200 \text{ min}^{-1}$; Øčekića = 60mm). Granulometrijski sastav mliva je određen primenom seta sita proizvođača Erweka Apparatebau GmbH (Nemačka).

Usitnjeni biljni materijal (100g), prenošen je na set sita i vršeno ručno prosejavanje (30min). Nakon merenja mase svake frakcije (m_i), izračunavanje stepena usitnjenosti droge izraženog srednjim prečnikom čestica (d_{sr}) vršeno je po formuli:

$$\frac{100}{d_{sr}} = \sum \left(\frac{m_i}{d_i} \right)$$

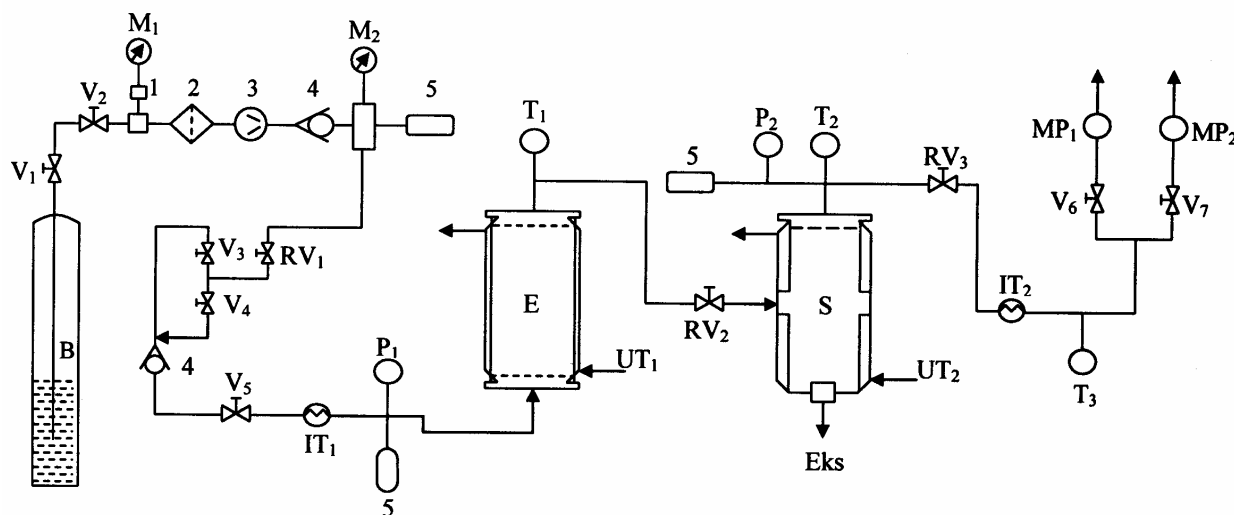
gde je:

m_i – maseni procenat i-te frakcije,

d_i – prečnik otvora sita.

Za ekstrakciju je korišćeno postrojenje za ekstrakciju gasovima pod pritiskom (HPEP, Nova Swiss, Švajcarska, slika 1.). Kao ekstragens upotrebljen je ugljendioksid u superkritičnom stanju (temperatura i pritisak iznad kritičnih vrednosti) zbog niza prednosti u odnosu na druge gasove. Za dobijanje ekstrakta primenom superkritičnog ugljendioksida korišćen je izobarno – izotermni postupak (ekstrakcija i izdvajanje proizvoda je vršeno na konstantnom pritisku i temperaturi).

Ukupna zapremina ekstraktora odnosno separatora iznosila je 200 cm^3 , a visina droge u ekstraktoru je bila $h = 140 \text{ mm}$. U separatoru je bila smeštena kiveta (Ø=30mm, $h = 115 \text{ mm}$) u koju se sakupljao izdvojeni ekstrakt.

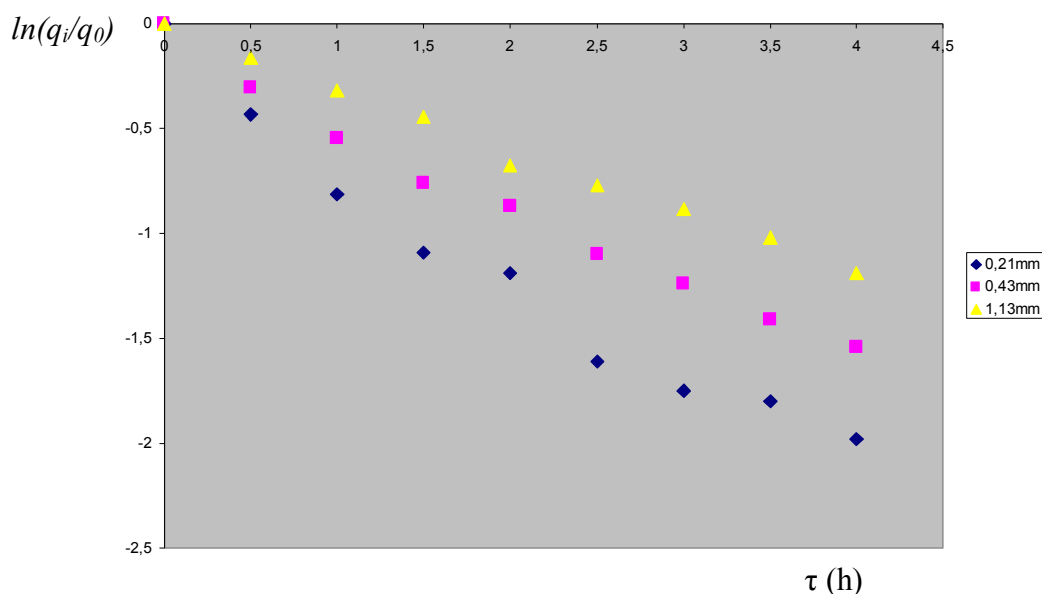


Slika 1. Šema uređaja za ekstrakciju pod visokim pritiskom

3. REZULTATI I DISKUSIJA

Biljni materijal - list žalfije pripremljen usitnjavanjem (srednjeg prečnika čestica $d_1 = 0,21\text{mm}$, $d_2 = 0,43\text{mm}$, $d_3 = 1,13\text{mm}$) je ekstrahovan primenom superkritičnog ugljendioksida kao ekstragenta. Ekstrakcija je vršena pri pritisku $p = 100\text{bar}$, temperaturi $T = 313\text{K}$ i protoku rastvarača $w = 3,23 \cdot 10^{-3} \text{ kg/min}$. Najpre je određen početni sadržaj ekstrahovanih materija u polaznoj drogi ($q_0 = 3,70\text{g}/100\text{g droge}$) tako što je list žalfije fino usitnjen pomoću mlina i potom ekstrahovan pri zadatim parametrima ekstrakcije za vreme $\tau = 15\text{h}$.

Potom je u različitim vremenskim intervalima ekstrakcije meren sadržaj ekstrahovanih materija (q_i , g/100g droge) i na osnovu početnog sadržaja materija u polaznoj drogi (q_0 , g/100g droge) izračunat sadržaj zaostalih materija (q_i , g/100g droge). Rezultati ispitivanja prikazani su na slici 2.



Slika 2. Dijagram zavisnosti $\ln(q_i/q_0)$ od vremena ekstrakcije

Na osnovu datih rezultata ispitivanja, grafoanalitičkom metodom izračunati su parametri kinetičke jednačine ekstrakcije ekstraktivnih supstanci iz biljnog materijala. Koristeći metodu najmanjih kvadrata određene su vrednosti koeficijenta brze i spore ekstrakcije (tabela 1).

Tabela 1. Vrednosti koeficijenta brze (b^*) i spore ekstrakcije (k)

d (mm)	Oblik jednačine $Y = \ln \frac{q_i}{q_0} = \ln a - k\tau$	Parametar			$ r $
		a	b^*	k (h^{-1})	
0,21	$Y = -0,224 - 0,480\tau$	0,80	0,20	0,480	0,977
0,43	$Y = -0,116 - 0,373\tau$	0,89	0,11	0,373	0,992
1,13	$Y = -0,022 - 0,292\tau$	0,98	0,02	0,292	0,997

$|r|$ - koeficijent linearne korelacije

Na osnovu dobijene vrednosti koeficijenta linearne korelacije, $|r|$ (0,977 – 0,997) zaključeno je da data jednačina jako dobro aproksimira eksperimentalne rezultate. Za pretpostavljene oblike mliva (ploča, cilindar) izračunat je koeficijent unutrašnje difuzije, po izrazu:

za ploču: $D_u = 0,059kd_s^2$

za cilindar: $D_u = 0,1kd_s^2$

Tabela 2. Vrednosti koeficijenta unutrašnje difuzije za pretpostavljene oblike mliva

d (mm)	$Du \cdot 10^8$ (cm^2/s)	
	ploča	cilindar
0,21	0,35	0,59
0,43	1,13	1,91
1,13	6,11	10,40

Na osnovu rezultata ispitivanja kinetike ekstrakcije lista žalfije superkritičnim ugljendioksidom kao ekstragensom moglo se zaključiti da se sa porastom usitnjenosti droge za oko 5,4 puta koeficijent brze ekstrakcije povećava 20 puta a koeficijent spore ekstrakcije 1,65 puta. Ovako veliko povećanje koeficijenta brze ekstrakcije sa porastom usitnjenosti biljnog materijala je posledica znatno manjeg otpora difuziji kroz česticu i pokazuje znatni uticaj stepena razaranja strukture biljnog tkiva na brzinu ekstrakcije. Sa povećanjem stepena usitnjenosti biljnog materijala vrednost koeficijenta unutrašnje difuzije, D_u se znatno smanjuje. Povećanjem usitnjenosti za oko 5,4 puta koeficijent unutrašnje difuzije se smanjio oko 17,5 puta.

4. ZAKLJUČAK

Ispitivanjem uticaja usitnjenosti čestica na kinetiku ekstrakcije žalfije primenom superkritičnog ugljendioksida kao ekstragensa određene su kinetičke jednačine za određivanje prinosa ekstraktivnih supstanci iz biljnog materijala (žalfije) tokom vremena ekstrakcije za svaki od tri stepena usitnjenosti. Na osnovu vrednosti koeficijenta linearne korelacije $|r|$ (0,977 – 0,997) zaključeno je da date jednačine dobro fituje eksperimentalne podatke, pri čemu je najbolje fitovanje bilo za drogu sa najmanjim stepenom usitnjenosti. Sa porastom stepena usitnjenosti povećavale su se vrednosti koeficijenta brze ekstrakcije, b^* (0,02 – 0,20) i koeficijenta spore ekstrakcije, k (0,292 – 0,480 h⁻¹) čime je potvrđena saglasnost sa teorijskim principima da se sa povećanjem količine razorenih ćelija smanjuje otpor difuziji.

Na kraju su izračunate i vrednosti koeficijenta difuzije D_u za pretpostavljene oblike mliva i ploče. Njihova vrednost se smanjivala sa porastom usitnjenosti kod mliva oblika ploče sa $6,11 \cdot 10^{-8}$ na $0,35 \cdot 10^{-8}$ cm²/s a kod mliva u obliku cilindra sa $10,40 \cdot 10^{-8}$ na $0,59 \cdot 10^{-8}$ cm²/s.

LITERATURA

- [1] B. Pekić, Ž. Lepojević, Industrijska prerada lekovitog i aromatičnog bilja, Medicinal Plant Report, Vol. 1 (1994), 8 – 15.
- [2] J. Muller, W. Muhlbauer, M. Koll-Weber, W. Kraus, Effects of drying on essential oil of Chamomilla recutita and Salvia officinalis, Medicinal Plant Report, Vol.3 (1996), 65–67.
- [3] Ž. Lepojević, Praktikum hemije i tehnologije farmaceutskih proizvoda, Univerzitet u Novom Sadu, Tehnološki fakultet, Novi Sad, 2000.
- [4] M. Perrut, Supercritical fluid application: Industrial Developments and Economic Issues, Ind. Eng. Chem. Res., Vol. 39 (2000), 4531 – 4535.
- [5] Q. Lang, C. M. Wai, Supercritical fluid extraction in herbal and natural product studies – a practical review, Talanta 53 (2001), 771 – 778.

- [6] O. Hortacsu, Supercritical Fluids, Fundamentals and Application, Eds. E. Kiran et al., Kluwer Academic Publishers, Netherlands, 2000, 499 – 516.
- [7] E. Lack, H. Seidlitz, M. Sova, New Industrial Applications of supercritical Fluid Extraction, 8th International Symposium on Supercritical Fluids, Kyoto, Japan 2006, 46 – 49.
- [8] A. Šmelcerović, Ž. Lepojević, S. Đorđević, Sub and Supercritical CO₂ – extraction of *Hypericum perforatum* L., Chem. Eng. Technol., 2004, 1327 – 1329.
- [9] M. Stević, M. Rodić, D. Novaković, Automatizacija toka i podsistema eksperimentalnih istraživanja, XXII Jugoslovenski simpozijum za operaciona istraživanja, Donji Milanovac, 1995, 47 - 51
- [10] A. Zinnai, U. Nesti, F. Venturi, G. Andrich, R. Fiorentini, Supercritical CO₂ extraction of Oil from Microalgae. A Kinetic Evaluation, 8th Conference on Supercritical Fluids and Their Applications Ischia, Italy, 2006, 119-125.

INFLUENCE OF PARTICLE SIZE TO EXTRACTION KINETICS OF SAGE BY SUPERCRITICAL CARBON DIOXIDE

Vladan Mičić¹, Milovan Jotanović¹, Vladimir Damjanović¹, Žika Lepojević², Branko Pejović¹

vlado1@spinter.net

¹ Tehnološki fakultet Zvornik, Univerzitet u Istočnom Sarajevu

² Tehnološki fakultet Novi Sad, Univerzitet u Novom Sadu

Abstract

Sage with different degrees of fragmentation was extracted at the plant for extraction of gases under pressure (HPEP, Nova Swiss, Switzerland). Plant material - drug consisted of dried leaves of sage (Salviae folium), collected from harvested wild plants after flowering (Salvia officinalis L.) in the region of Trebinje during 2007. year. The initial content of extracted substances ($q_0 = 3.70$ g/100g drug) in leaves of sage (Salviae folium) was determined and the kinetics of extraction was tested by determining the content of residual substances in drug (q_i , g/100g drug) during the extraction time. From these results the rapid extraction coefficient, b^ , slow extraction coefficient, k , and coefficient of internal diffusion, D_u , were determined for the assumed forms (plate, cylinder). It is shown that with increasing fragmentation of drugs fast extraction coefficient, b^* (0.02 to 0.20) and slow extraction coefficient, k (0.292 to 0.480 h⁻¹) are increasing. The value of the coefficient of internal diffusion, D_u was decreasing with increasing degree of fragmentation of drugs with $6.11 \cdot 10^{-8}$ to $0.35 \cdot 10^{-8}$ cm²/s for the grist in the form of plate, or with $10.4 \cdot 10^{-8}$ – $0.59 \cdot 10^{-8}$ cm²/s for the grist in the form of a cylinder.*

Key words: supercritical extraction, sage, carbon dioxide, diffusion.

PHOTOCHEMICAL ACTIVATION OF AIR POLLUTANTS, RELATED TO THE PRESERVATION OF CULTURAL HERITAGE

Ivan Juranić
ijuranic@chem.bg.ac.rs

University of Belgrade, Institute for Chemistry, Technology and Metallurgy,
Studentski trg 12-16, 11000 Belgrade, Serbia

Abstract

It is well known that the exposition to air and weather markedly enhances derogation of all artifacts. In this report, the contribution of light (particularly sunlight) to marked speed-up of the oxidation and other changes by exposition to atmosphere will be analyzed. Five major mechanisms of the effect of insolation can be identified:

1. First is a trivial one – the heating effect which enhances all chemical processes. 2. Photoexcitation of material from which the item is made, turning it more reactive toward air oxygen (and to other present substances). 3. Sensitization of oxygen by excitation to singlet state in which it is extremely reactive, and can react even with inert materials. 4. Photochemical transformation of volatile organic compounds (VOC), primarily aldehydes and ketones, that can with oxygen yield organic acids and hydroperoxides which definitely harm majority of materials. 5. In contact of oxygen and another material, upon the absorption of light quanta, a charge transfer process can occur, giving yield to pairs of ion-radicals, which further can be transformed in various reactive products.

Key words: Photooxygenation, Chemical mechanisms, Air pollutants.

1. INTRODUCTION

Derogation of all items exposed to atmospheric condition is a well known fact. Under 'atmospheric conditions' we understand a number of particular influences: Outside temperature, availability of molecular oxygen, moisture, air pollutants, etc. One least systematically studied effect is the insolation. Insolation is the extent of the exposition to the sunlight. And can affect the essentially all materials in, at least five, different mechanistic paths. Every mechanism has variants specific for particular substances, or combination of substances. Here we shall discuss five different mechanisms for interference of sunlight with various materials.

2. DISCUSSION

Effect of heating (1). This is a trivial one, because heat always accelerates the chemical reaction. This aspect will not be further discussed here, 2 and 3 Photoexcitation of target molecules. Presence of aromatic ring and double bonds, particularly polar double bonds ($>C=O$, $>C=N-$, $-N=O$; etc., so called chromophores) in molecule is the basis for efficient absorption of light quanta in visible and near-ultra violet range. Energies of these quanta match the energy of the majority of chemical bonds. Absorption of light quantum promotes the molecule in the excited state. In essence, one electron from filled orbital is promoted in one empty antibonding molecular orbital. Formerly paired electrons are now two single electrons, which can be in singlet (antiparallel spins) or triplet (parallel spins) state.

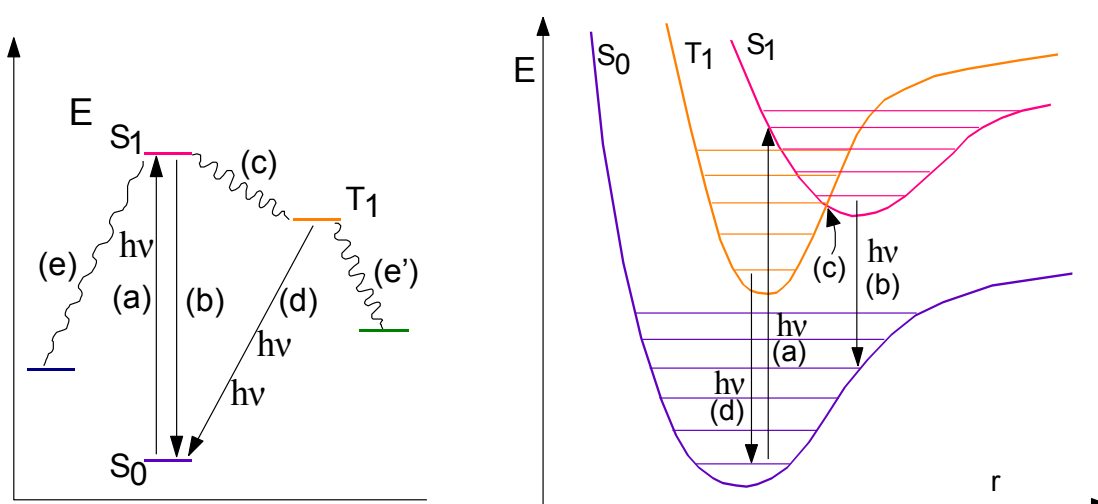
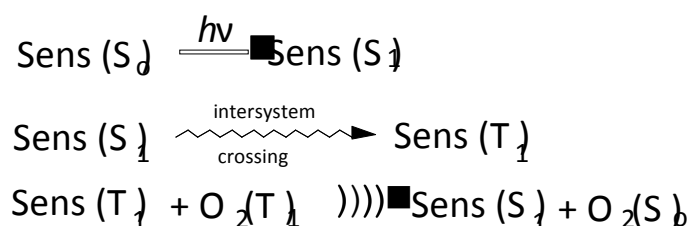


Figure 1. Schematic representation of electronic states of molecule and of related photophysical processes (right: a schematic representation of potential energy surfaces/curves; left: Jablonski diagram – a simplified representation of electronic transitions in molecules), (a) light absorption, (b) fluorescence, (c) intersystem crossing, (d) phosphorescence, (e and e') non-radiative relaxation (e.g. photo-chemical reaction)

An excited molecule is very rich in energy, and has several modes for the relaxation. Since almost all molecules are in singlet ground state, normally the primary photophysical process populates excited singlet state. This state has a short life-time and the major secondary process is emission of photon and the transition in ground state. Part of molecules (through the spin-orbit coupling mechanism) undergoes so called intersystem crossing, giving more stable triplet excited state. Because of the mismatch of spin states among ground and excited triplet state, this one has much longer life-time. It can decay at much slower rate and this type of photoemission is known as phosphorescence. The relative long life of triplet gives opportunity to undergo the chemical change. The most common types of chemical transformations are addition to other molecules, rearrangement, and fragmentation. All these processes yield highly reactive

intermediates. Molecular oxygen, present in the air, readily reacts with photoexcited molecules, and end products are oxygenated molecular species, as hydroperoxides, acids, and other.. It's well known that such species can harm any surface in contact with them.

4 *Sensitization of oxygen in excited singlet state*, in which it is extremely reactive, and can react even with inert materials. As sensitizers serve the molecules which efficiently absorb the light, and easily populate triplet excited state (most common examples are: eosine, methylene blue, dicyanoanthracene, rose bengal, and other). Energy transfer between molecules which causes the change of the spin multiplicity (e.g., singlet to triplet) has very low probability (because of different symmetry of wave functions). But, the simultaneous change of the multiplicity of both molecules has no such constraint, because overall spin state of the system does not change.



Many organic and coordination compounds work as triplet sensitizers. The major products of singlet oxygen are oxygenated compounds with high potential to oxidize other compounds and materials. Occasionally, these reactions can proceed without sensitizer, but the substrate itself can play that role. An interesting example is recently reported depletion of 1,4-dimethyl-dibenzothiophene (DMDBT), a persistent fuel oil contaminant.

It was shown that sensitizers can activate oxygen to form endo- and hydroperoxides of carbohydrates, which leads to derogation of natural fabrics and items of wood. It must be emphasized that many molecules which efficiently absorb light, behave like biradicals in excited state and are quenched with molecular oxygen producing oxygenated secondary radicals. These radicals, in turn, react quickly with any available surrounding molecule, and can change the surface of materials exposed to the light.

Combination of air pollutants, oxygen and light gives rise to, so called 'photochemical smog', which is recognized as a big problem in inhabited and industrialized areas with heavy traffics. Complex secondary reactions induced by sunlight are the major source of ozone in lower atmosphere, and it raises serious concerns about its influence to health.

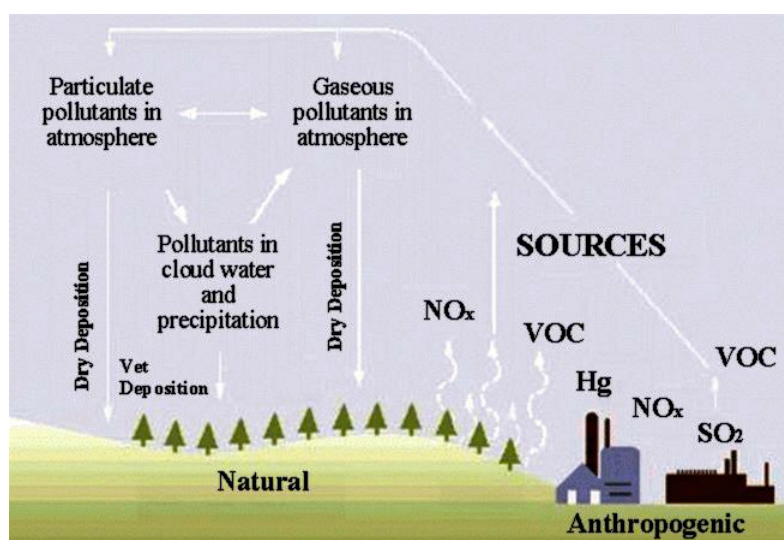
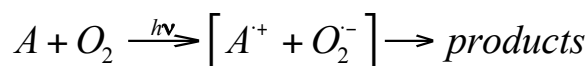


Figure 2. Circulation of pollutants in the air

Not only anthropogenic pollution is a source of reactive species in air. The numerous natural sources emit volatile (mostly organic) compounds to atmosphere. All living beings produce a variety of volatile organic compounds (VOC) which are constantly present in the troposphere. The emission of organic compounds from plants contains in a high extent the various photoactive compounds, aromatics, aldehydes, ketones, etc...(almost all fragrances from plants). The photochemodynamics of these compounds has been studied recently.

5⁻ In contact of oxygen and another material, upon the absorption of light quanta, a charge transfer(CT) process can occur, giving yield to pairs of ion-radicals.

Although this is the least studied mechanism of photooxidation, it is completely acceptable in theory. It can account for numerous instances of nonsensitized photooxygenations.



The reliability of the CT mechanism can be justified by the following considerations.

The formation of radical-ion pairs is well known in the photochemistry of singlet exciplexes. The wave function for the excited state is described as:

$$\Psi = c_1(A^*D) + c_2(AD^*) + c_3(A\cdot + D\cdot^-)$$

Triplet exciplexes can be treated in the same way, but c_1 and c_2 are always much smaller than c_3 . In the ground state of the substrate-oxygen complex, the only attraction is due to the London forces. Namely, in the triplet state the exchange interactions are repulsive. The result is that in the ground state only a loose encounter complex can be formed between substrate and oxygen, having very short life time. Repulsion potential is practically the same in the excited triplet state as in the ground state. MNDO calculations show that the last energy transition in the $X\cdots O_2$ complex is between HOMO, which is practically completely located on substrate moiety, and

one of the SOMO orbitals on oxygen. In this way, the excitation is accompanied by the practically complete electron transfer from the substrate to oxygen. Excited states have a highly dipolar character and the two moieties, although not covalently bonded, are mutually attracted by a strong electrostatic force. The potential energy curve for the excited triplet state can be evaluated by superposition of the ground state repulsive potential and electrostatic attraction of two moieties. The depth of the PE minimum for the excited state is estimated as more than 100 kJ/mol. This can account for the considerably high stability of oxygen-substrate exciplex. It provides a relatively long lifetime, enabling different relaxation paths, such as the spin flip, hydrogen ion migration, etc. Oxygenations in the dark are also well known. The mechanism outlined above can also be valid for these oxygenations if it could be proved that nonpolar and CT PE curves cross not far from the equilibrium distance for nonpolar structure.

The actual reaction rate inherent to this mechanism is very low because it comprises a three body (substrate and oxygen molecules and photon) collision, which is a very rare event. It can become more plausible if the concentrations of pollutant molecules and/or oxygen is elevated. The surfaces of dispersed particles or of artifacts can serve as adsorbent on which the contact between various molecules is very probable. As the example, the partial pressure of oxygen in water can be 3.3 times higher than its partial pressure in the air. Moreover, the solvent can provide a kind of 'cage' which slows the dissociation of the encounter (instantaneous) complex between oxygen and other molecule.

Recently, several articles concerning direct photooxygenations were published. A truly non-sensitized photooxygenation was reported for the functionalization of carbon nanowires. The experiment was done using photoionization light, and resembles in a large extent to charge-transfer excitation. Another interesting example is a non-sensitized (direct) photooxygenation of luciferin analogs yielding hydroperoxides. A very convincing example of non-sensitized photo-oxygenation was reported for pyrimido[5,4-g]pteridine-5-oxide, and end-product is usually a hydroxylated one.

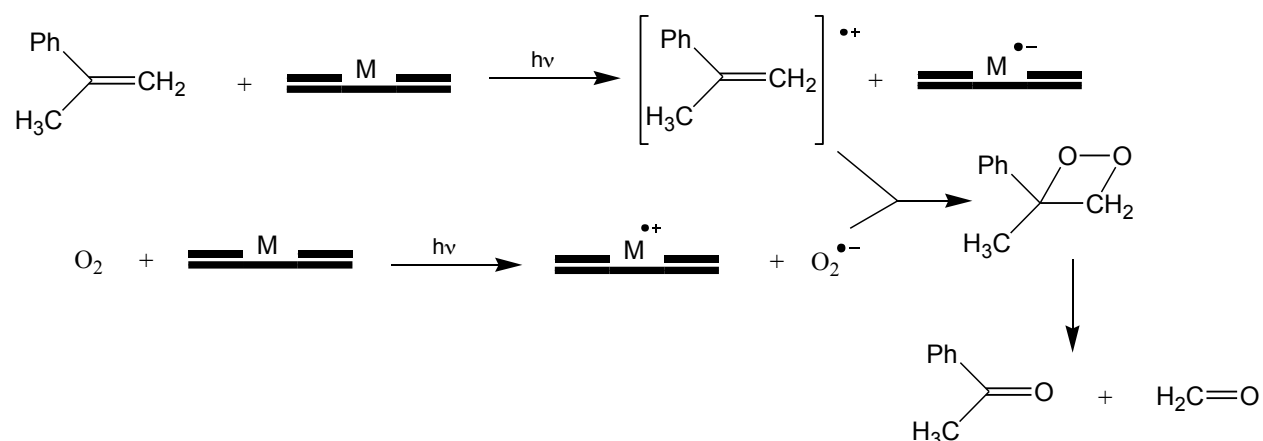
The photo-oxygenation of 8-methoxyberberinephenolbetaine was done without, and in the presence of a sensitizer (bengal rose), but with very different distribution of products.

In another study it was proven that photooxygenation is not enhanced by the presence of Rose Bengal, an efficient sensitizer of singlet oxygen.

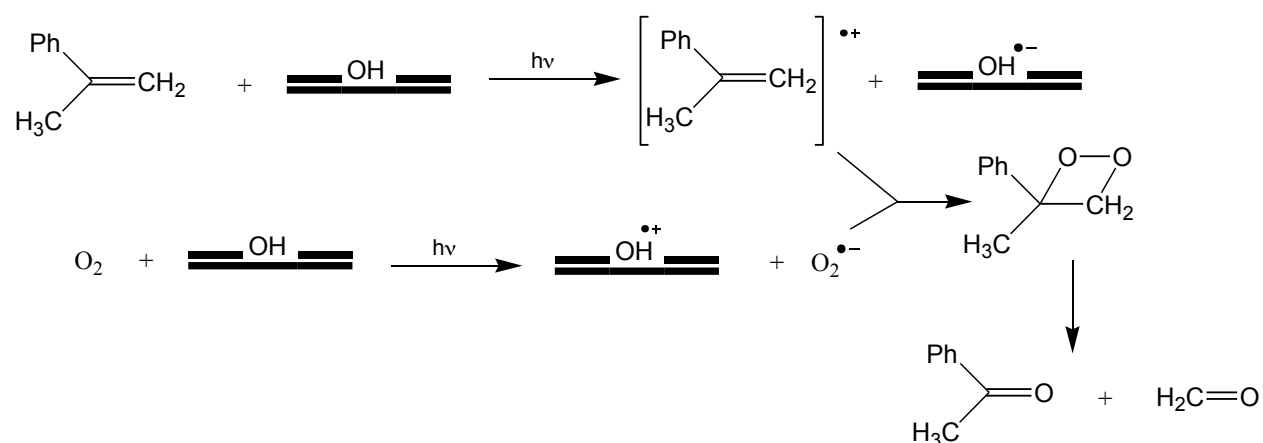
Obviously, a general mechanism for photo-oxygenation exists – one that doesn't require sensitization. Just reactants and light are needed, in concentration just enough that reaction is not forbiddingly slow. All studied nonsensitized photo-oxygenations are reported in condensed phase.

A specific case of Lewis acid catalyzed photooxygenation was found when the photolysis of olefins adsorbed on silica or alumina was studied. Here, the surface of the adsorbent serves as the charge-transfer mediator for the catalysis of oxygenation. Two mechanisms are outlined:

For acidic solids:



For basic solids:



When 1,1-diphenylethylene, and its derivatives were used as substrate, Ph₂CO and corresponding epoxides were obtained. A study on the photooxidation of organic impurities in water using thin film of titanium dioxide was reported as a possible efficient method for the purification of water. Almost the same mechanism was proposed for the photoactivated reaction of CO with O₂ on a silica gel surface.

3. CONCLUSION

The light can markedly promote the processes of the ruination of artifacts. Particular role of light is in process of photooxygenation, which can happen through number of mechanistic paths. The photoactive molecules in their excited states can react with dioxygen in several modes: direct reaction as diradicals, or by the transfer of excitation to dioxygen giving rise to reactive singlet dioxygen.

Another, the most general mode of photooxygenation is the CT absorption of light quanta by molecules adsorbed on the solid surface, or dissolved in an adsorbed liquid film, and in contact with oxygen.

The reaction with dioxygen, can involve all kinds of substrates: organic, inorganic, natural, or artificial.

A general conclusion is self-evident. The protection of artifacts must involve the removal of pollution (both natural and anthropogenic) and (in the first place) protection against exposure to light.

Acknowledgment: *This work was supported by the Serbian Ministry of Education and Science, Grant No 172035.*

REFERENCES

- [1] R. D. Small, J. C. Sciano, J. Am. Chem. Soc. 100 (1978) 4512
- [2] C. W. Shoppee, J. Chem. Soc. Perkin, Trans. 2(1985) 45
- [3] I. Andreu, I. M. Morera, F. Bosc'a, L. Sanchez, P. Camps, M. A. Miranda, Org. Biomol. Chem., (2008) 6, 860–867.
- [4] C.S. Foote, Accounts Chem. Res. 1, 104 (1968); C.S.Foote & S.Wexler, J. Am. Chem. Soc. 86, 3880 (1964).
- [5] M. A. Gondal, H. M. Masoudi, J. Pola, Chemosphere 71 (2008) 1765–1768.
- [6] F. Cermola, M.R. Iesce, S. Montella, Letters in Organic Chemistry, 2004, 1, 271-755.
- [7] <http://www.epa.gov/airmarkets/acidrain>
- [8] J. Tadić, I. Juranić, Geert K. Moortgat, Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry 143 (2001) 169–179, J. Tadić, I. Juranić, G. K. Moortgat, Molecules 2001, 6, 287–299, J. Tadić, I. Juranić, G. K. Moortgat, J. Chem. Soc., Perkin Trnas. 2. 2002. 135-140.
- [9] I. Juranić, H.S. Rzepa, MinYan Yi, J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2, 1990, 877-883.
- [10] I. Juranić, J. Serb. Chem. Soc. 53 (12) 647-661 (1988); and references cited therein.
- [11] T. Miyashi, M. Kamata, T. Mukai, J. Am. Chem. Soc., 109 (1987) 2870; J. Mattay, Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 26 (1987) 825
- [12] E. C. Lim, Acc. Chem. Res. 20 (1987) 8
- [13] I. Juranić, 1st Yugoslav Symposium on Molecular Sciences, Zagreb 1986, Book of Abstracts, p. 163; I. Juranić, M. Dabović, Collision Dynamic of Clusters and Long-lived States, Brioni 1986, Book of Abstracts, p. 13
- [14] I. Juranić, S. R. Niketić: J. Serb. Chem. Soc., 54(11) (1989) 639-641
- [15] T. Kametani, K. Takahashi, T. Ohsawa, M. Ihara, Synthesis (1977) 245; A. Nishinaga, T. Itahara, K. Nakamura, T. Matsuura, A. Rieker, J. Bracht, H. J. Lindner, Tetrahedron 34 (1978) 3037; F. Toda, N. Dan, K. Tanaka, Y. Takehira, J. Am. Chem. Soc. 99 (1977) 4529; A. Huth, H. Straub, E. Mueller, Liebigs Ann. Chem. (1973) 1893; P. J. Machin,

- A. E. A. Porter, P. G. Sammes, J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2 (1973), 1404; H. D. Becker, T. Elebring, J. Org. Chem. 50 (1985) 1319; R. Criege, G. Lohaus, Chem. Ber. 84 (1951) 219
- [16] T. Yamada, M. Sato, Y. Kamiishi, K. Miyashita, H. Kihara, S. Otani, A. Kojima, T. Yoshikawa, Journal of Photopolymer Science and Technology, 11(2) (1998) 271-276.
- [17] K. Usami, M. Isobe, Tetrahedron Letters. 36(47) (1995) 8613-8616.
- [18] M. Sako, S. Ohara, K. Shimada, K. Hirota, Y. Maki, J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1 1990, 863-8.
- [19] M. Hanaoka, C. Mukai, Heterocycles (1977) 6(72), 1981-1984.
- [20] F. Çetin, N. Yenil, L. Yüceer, Carbohydrate Research 340 (2005) 2583–2589.
- [21] Lj. Lorenc, I. Juranić, M. Lj. Mihailović, J. Chem. Soc. Chemical Communications, 1977, 749-51.
- [22] Ch. Aronovich, Y. Mazur, J. Org. Chem. 50 (1985) 149; J. V. Sinisterra, J. M. Marinas, Tetrahedron Lett. 27 (1986) 4971.
- [23] T. Kanno, T. Oguchi, H. Sakuragi, K. Takumaru, Kokagaku. Toronkai Koen Yoshishu (1979) 212
- [24] R. W. Mathews, J. Phys. Chem., 91 (1987) 3328
- [25] A. Ogata, A. Kazusaka, M. Enyo, J. Phys. Chem., 90 (1986) 6201.

FOTOHEMIJSKA AKTIVACIJA ZAGAĐIVAČA VAZDUHA I VEZA SA OČUVANJEM KULTURNOG NASLEĐA

Ivan Juranić

ijuranic@chem.bg.ac.rs

¹University of Belgrade, Institute for Chemistry, Technology and Metallurgy,
Studentski trg 12-16, 11000 Belgrade, Serbia

Izvod

Dobro je poznato da izloženost vazduhu i vremenskim prilikama dovodi do značajnog narušavanja stanja svih rukotvorina. U ovom radu ćemo anaizirati uticaj svetlosti (naročito sunčeve svetlosti) na značajno ubrzanje oksidacije i drugih promena kao posledica izloženosti atmosferskim prilikama. Može se identifikovati pet glavnih mehanizama efekta insolacije: 1. Prvi je trivijalni- uticaj zagrevanja koji ubrzava sve hemijske procese 2. Fotoekscitacija materijala od koga je predmet izrađen, što ga čini reaktivnijim prema kiseoniku iz vazduha(i drugim prisutnim supstancama). 3. Senzibilizacija kiseonika putem ekscitacije u stanje singleta u kojem je on ekstremno reaktivan i može reagovati čak i sa inertnim materijalima. 4. Fotohemijska transformacija isparljivih organskih jedinjenja(VOC), prvensveno aldehida i ketona, koja sa kiseonikom mogu dati organske kiseline i hidroperokside koji definitivno oštećuju većinu materijala. 5. U dodiru sa kiseonikom i nekim drugim materijalom, nakon apsorpcije kvantuma svetlosti može doći do procesa prenosa naelektrisanja, što dovodi do parova jon-radikala, koji se dalje mogu transformisati u razne reaktivne produkte.

Ključne reči: fotooksigenacija, hemijski mehanizmi, zagađivači vazduha.

UTICAJ TIPA STARTER KULTURE NA FIZIČKO-HEMIJSKA I SENZORNA SVOJSTVA BELOG SIRA

Toni Bogojevski

bogojevski_toni@yahoo.com

TMF, Skopje, R. Macedonia

Izvod

*Tradicionalni starteri koji se koriste za dobijanje različitih vrsta sireva, predstavljaju mešovite asocijacije mikroorganizama. Mešovite satrter kulture sadrže više tipova i sojeva bakterija izolovane iz tradiconalnih startera. U zavisnosti od tipa sira koji se proizvodi, u njima preovlađuju mezofilne bakterije: *Leuconostoc lactis* ssp. *lactis* i *Leuconostoc lactis* ssp. *cremoris*, sojevi roda *Leuconostoc* ili termofilne bakterije: *Streptococcus thermophilus*, *Lactobacillus delbrueckii* ssp. *bulgaricus* *Lactobacillus delbrueckii* ssp. *lactis* i *Lactobacillus Helveticus*. Starter kulture se koriste za proizvodnju sira t.j. za konverziju laktoze iz mleka u mlečnu kiselinu pri čemu se smanjuje pH vredost sredine, pri čemu utiču na aromu i na ukus proizvedenog sira putem fermentacije laktoze uz kombinaciju sa degradacijom proteina . Sir koji je dobijen upotrebom starter kulture imaće bolja organileptička svojstva i biće prihvaćeniji sa strane potrošača. Bakterije starter kulture su aktivne tokom celog procesa proizvodnje sira. U ovom radu su razmatrana najznačajnija pitanja koja definišu biohemijske promene tokom tridesetdnevnog zrenja belog sira koji je proizveden upotrebom starter kultura. Za proizvodnju belog mekog sira upotrebljene su dve starter kulture: 1. Termofilni starter (*Lactobacillus delbrueckii* ssp. *bulgaricus* i *Streptococcus thermophilus*) 2. Mešoviti starter (*Lactococcus lactis* subsp. *lactis*, *Lactococcus lactis* subsp. *cremoris*, *Streptococcus thermophilus* i *Lactobacillus delbruecki*, subspecies *bulgaricus*). Promene koje nastaju kod laktoze, proteina, sadržaju vlage, sadržaju mlečnih masti, doprinose stvaranju arome i teksture sira. Na osnovu dobijenih rezultata, zaključuje se da je sir dobijen upotrebom mešovitog startera pokazao bolja senzorna svojstva, na osnovu čega se može pretpostaviti da će biti bolje prihvaćen sa strane potrošača.*

Ključne reči: mleko, starter kulture, beli sir, zrenje, biohemijske promene, senzorna svojstva.

1. UVOD

Nutritivna vrednost mleka, čoveku je bila poznata od davnina. Problem je bio sačuvati mleko u ispravnom stanju što duže vreme. Jedan od mogućih načina konzerviranja mleka jeste njegova prerada u sir, upotrebom sirila ili mlečne kiseline.

Mikroorganizmi i njihovi enzimi imaju ključnu ulogu na proces zrenja sira. Uloga starter kulture u proizvodnji sireva je višestruka. Najznačajnija i primarna je acidogena aktivnost (transformacija laktoze u mlečnu kiselinu), čime starter kulture utiču na povećanje kiselosti, poptomažu proces koagulacije, regulišu sadržaj vode u sir čime utiču i na teksturu i senzorna svojstva sira. Kod sireva koji zreju, dodate mezofilne-termofilne starter kulture (u zavisnosti od tipa sira) utiču i na razgradnju proteina i mlečnih masti na primarne i sekundarne produkte putem različitih biohemijskih, hemijskih i mikrobioloških procesa [4]. Bakterije starter kultura su aktivne tokom celog procesa proizvodnje sira. Osnovna uloga starter bakterije je redukcija sadržaja laktoze (20-30%) i proizvodnja mlečne kiseline što predstavlja glavni biohemijski proces koji se odvija tokom proizvodnje sira.

Smanjenjem pH vrednosti mleka kazeinska micela gubi stabilnost, koaguliše se i uklapa se u druge sastojke t.j. iz stanja soli prelazi u stanje gela [4].

Delovanjem startera iz aldehida, acetona, diacetila, etil alkohola i nekih isparljivih masnih kiselina nastaju mlečna, propionska i sirćetna kiselina koje utiču na ukus i miris sira [11]. Bakterija *Str.lactis.ss.diacetilactis* utiče na stvaranje ukusa zbog sposobnosti stvaranja diacetila (za vreme skladištenja sira na niske temperature) a stimuliše se dodatkom limunske kiseline ili soli ove kiseline [2].

Starter kulture koje se koriste u mlekarstvu, po svom sastavu i načinu dobijanja dele se na dve glavne grupe: tradicionalni starteri i starteri definisanog sastava [6].

Tradicionalni starteri predstavljaju mešovite (nedefinisane) asocijacije mikroorganizama i u njima se nalaze i nepoželjne (koliformne) bakterije [1].

Mešoviti starteri sadrže više tipova i sojeva bakterija koje su izolovane iz tradicionalnih startera. U zavisnosti od tipa sira koji se proizvodi u njima preovladjuju sledeće mezofilne bakterije: *Lc.lactis ssp lactis* i *Lc.lactis ssp cremoris*, sojevi roda *Leuconostoc* ili termofilne bakterije: *Str. thermophilus*, *Lb. delbrueckii ssp bulgaricus* *Lb. delbrueckii ssp lactis* i *Lb. Helveticus* [7]. Sve više se proizvode i takozvani mešoviti starteri koji imaju definisan sastav, a koji predstavljaju mešavinu više sojeva poznatih karakteristika a mogu biti: mezofini, termofilni ili mešavinu i jednih i drugih.

Optimalna temperatura rasta mezofilnih starter kultura je 20-30°C, dok termofilnih starter kultura je 37-42°C [1]. Mezofilne mešovite starter kulture po sastavu grupišu se u: O-kulture (sadrže *Lactococci* koji ne fermentišu citarat), L-kulture (sadrže *Leuconostoc ssp* koje fermentišu citrat i *Lactococci* koje ne fermentišu citrat), D-kulture (sadrže *Lactococci*, ali umesto *Leuconostoc ssp.* sadrže *Lactococcus lactis ssp. Diacetylactis*), LD-starter kulture (sadrže *Leuconostoc ssp.* Mlečnokisele bakterije D-starter kulture) [8].

Veoma često za proizvodnju belog salamurenog sira koristi se i mezofilna jogurt kultura (*Str. Thermophilus*) koja koristi laktozu iz mleka kao izvor energije za dobijanje L(+) mlečne kiseline dok *Lactobacillus delbrueckii* daje D(-) mlečnu kiselinu iz laktoze.

Predmet ovog rada je bio proizvodnja belog kravjeg sira upotrebom dva tipa startera sa ciljem da se dokaže uticaj različitih starter kultura na proces zrenja, na fizičko-hemijska i senzorna svojstva dobijenih sireva.

Tokom zrenja sireva praćena je dinamika laktoze u sirevima, dinamika vlage, dinamika masti i dinamika proteina. Merenja su obavljena prvog, desetog, dvadesetog i tridesetog dana zrenja sireva.

Nakon tridesetog dana zrenja obavljena je mikrobiološka i senzorna analiza sireva i na osnovu dobijenih rezultata dobijena su saznanja o uticaju starter kultura na kvalitet sireva.

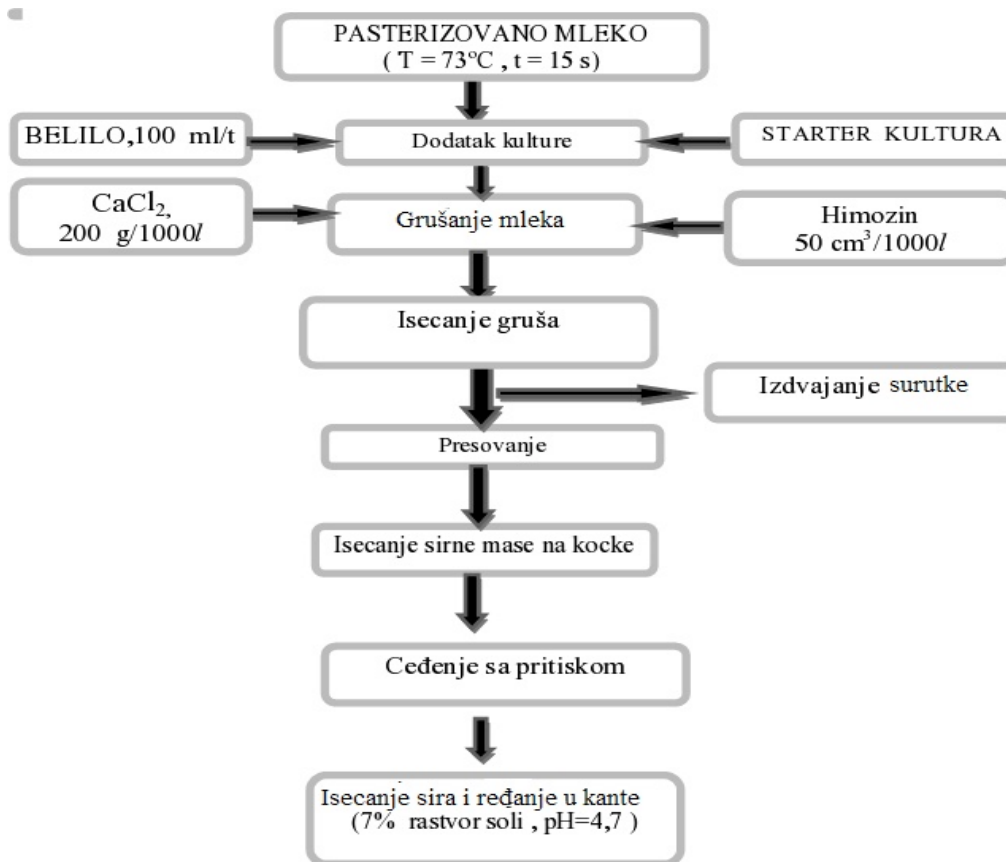
2. MATERIJAL ZA RAD

Sirevi su pravljani u kadama koje sadrže po 900 l mleka. Uradjene su 5 probe sa termofilnim starterom i 5 probe sa mešovitim starterom. Primenjena je klasična tehnologija proizvodnje sira.

- **Kravje mlijeko**, pH = 6,7 $t=7,3^{\circ}\text{C}$. Pasterizacija mleka na 73°C , vreme 15 s. Posle pasterizacije mleko je ohlađeno na $35-36^{\circ}\text{C}$.
- **Sirišni enzim**, 100% rastvor himozina, $50\text{ cm}^3/\text{t}$.
- **Starter kulture**, Termofini starter (*Lactobacillus delbrueckii ssp. bulgaricus* i *Streptococcus thermophilus*), Mešoviti starter (*Lactococcus lactis subsp. lactis*, *Lactococcus lactis subsp. cremoris*, *Streptococcus thermophilus* i *Lactobacillus delbrueckii, subspecies bulgaricus*), 100 U na 1000l mleka.
 - **Belilo**, C-130-WS-Blego, 100 cm^3 na 1000 l mleka.
 - **CaCl₂**, 200g CaCl₂ na 1000l mleka.

3. METODA RADA

Tehnologija proizvodnje sira predstavljena je na sledećoj slici :



Slika 1. Proizvodnja belog sira

Analitičke metode

Analize kravjeg mleka i sireva su obavljene su na Veterinarnom Fakultetu u Skopju dok senzorska analiza na Tehnološko-Metalurškom Fakultetu u Skopju. Primenjeni su sledeći analitički metodi:

- Mikrobiološka analiza mleka, IDF 161A:1995, ISO 21187
- Mikrobiološka analiza sira, ISO 11290-1:1996 Amd 1:2004, ISO 16649-1:2001, ISO 6888-1:1999 Amd 1:2003
- Sadržaj vode i suvih materija u mleku i u mlečne proizvode, AOAC(2005), Method 990.20 , Method 990.19D
- Sadržaj ukupnih proteina, Kjeldahlova metoda, ISO-8968-1:2001, IDF 20-1:2001
- Sadržaj laktoze u siru, AOAC 930.28
- Sadržaj masti u siru, Gerberova metoda, ISO-2446 : 1999
- Određivanje rezidua antibiotika i sulfonamida u siru, „Copan milk test”, Italija, Regulation 2377/90 ff EEC

- Hemijska analiza mleka, IDF 141C
- Određivanje pH vrednosti, pH merap, Metler Toledo 120,
- Sadržaj soli, titracijska metoda
- Senzorna analiza sireva, metoda rangiranja(ocene od 1 do 5)

4. REZULTATI I DISKUSIJA

4.1. Mikrobiološki i hemijski sastav korišćenog mleka

Obavljena je mikrobiološka analiza i analiza prisutnosti mikroorganizama i rezidua na antibiotike u kravjem mleku koje je korišćeno za proizvodnju sireva a rezultati su dati u tabelama 1 i 2:

Tabela 1. Mikrobiološka analiza kravjeg mleka

SUROVO KRAVJE MLEKO	<i>nalaz</i>
Broj mikroorganizama (cfu/cm ³)	895 x 1000
Broj somatskih stanica (cfu/cm ³)	403 x 1000
Koagulaza pozitivne stafilokoke (cfu/cm ³)	0,000
<i>streptomycin</i> (mg/kg)	0,000
<i>penicillin</i> (mg/kg)	0,000
<i>neomycin</i> (mg/kg)	0,000
<i>oxytetracyclin</i> (mg/kg)	0,000
<i>chlorotetracyclin</i> (mg/kg)	0,000
<i>erythromycin</i> (mg/kg)	0,000
<i>sulfonamidi</i> (mg/kg)	0,000
<i>tetracyclin</i> (mg/kg)	0,000

Tabela 2. Hemijska analiza kravjeg mleka

SUROVO KRAVJE MLEKO	<i>nalaz</i>
Masti (g/100 cm ³)	3,550
proteini (g/100 cm ³)	3,610
laktoza (g/100 cm ³)	4,760
Ukupne suve tvari (g/100 cm ³)	12,550
Suve tvari bez masti (g/100 cm ³)	9,120

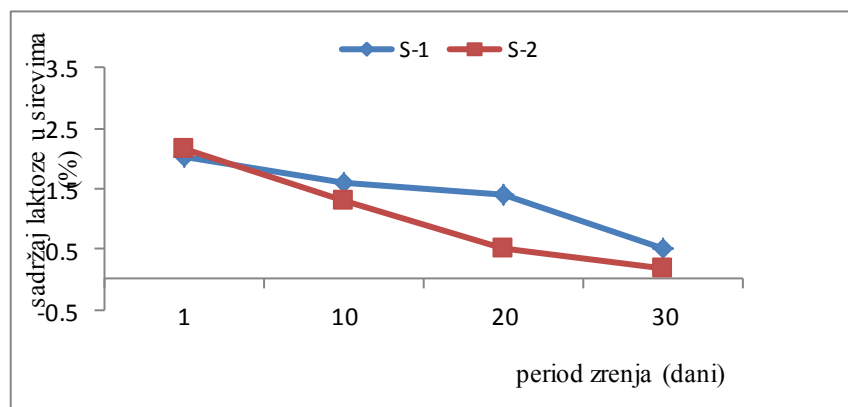
4.2. Promene koje nastaju tokom zrenja sireva

Tokom zrenja sireva nastaju složeni biohemijski procesi zbog kojih dolazi do promene sadržaja laktoze, proteina i mlečnih masti zbog šega dolazi do promene strukture sireva i njihovih sastavnih komponenata, čime sirevi dobijaju karakterističan miris i ukus.

U svim šemama i u svim tabelama date su prosečne vrednosti 5 proba za svaki sir a sirevi su označeni sa: S-1 za sir dobiven upotrebom startera termofilnih bakterija, S-2 za sir dobiven upotrebom mešovito startera.

- Promena sadržaja laktoze u sirevima

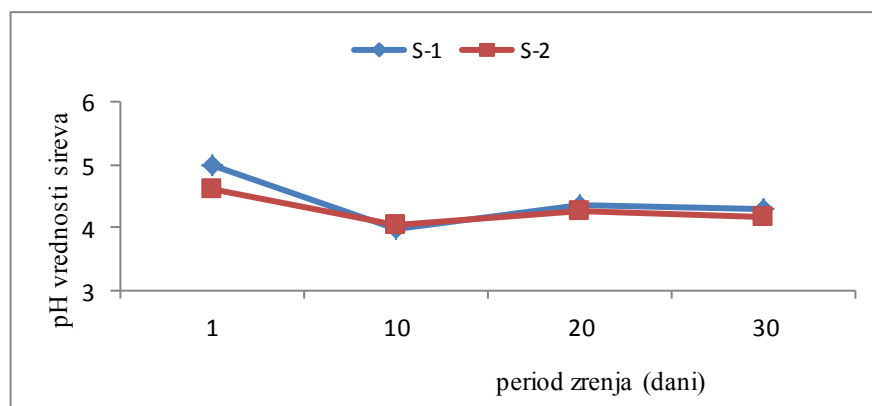
Tokom zrenja sireva dolazi do kontinuiranog smanjenja sadržaja laktoze. Dobijene vrednosti predstavljene grafički izgledaju ovako:



Slika 2. Promena sadržaja laktoze u sirevima tokom zrenja

- Promena pH vrednosti sireva

pH vrednost sira je indikator stepena konverzije laktoze u mlečnu kiselinu. Dobijena mlečna kiselina smanjuje pH vrednost sira. pH vrednost za beli salamureni sir treba da bude u granicama 4,11-5,65 [12].

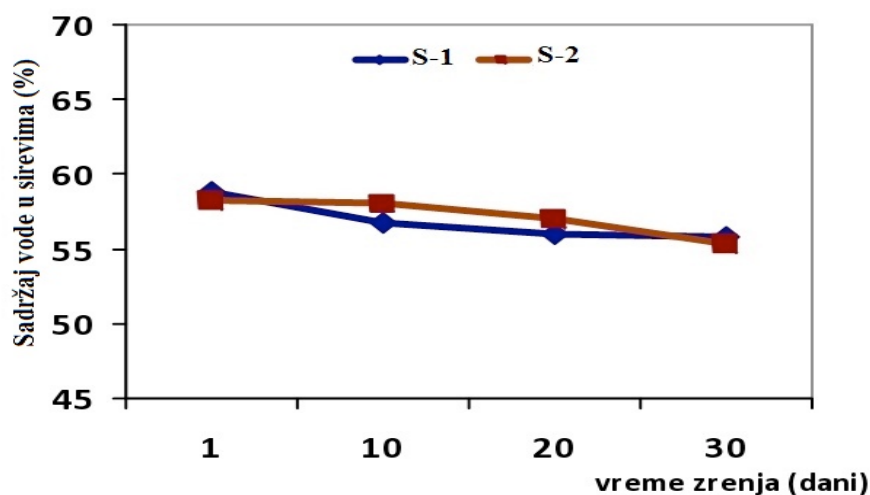


Slika 3. Promena pH vrednosti sireva

- Dinamika sadržaja vlage u sirevima tokom zrenja

Do smanjenja sadržaja vode dolazi i zbog konverzije laktoze u mlečnu kiselinu pri čemu mlečna kiselina istiskuje vodu na površinu sira. Tokom zrenja sira dolazi do difuzije jona Na^+ i Cl^- u sir kao posledica razlike osmotskog pritiska između sadržaja vode u sir i sadržaja vode u u salamuri. U vodi se sadrže rastvorene kiseline, P, Ca, Mg i svi oni difunduju iz matrice sa fluksom koji je dva puta veći od fluksa NaCl, a sve sa ciljem postizanja ravnoteže osmotskog pritiska [3]. Beli salamureni sir spada u grupi mekih sireva i treba da sadrži 45-55% vode [11].

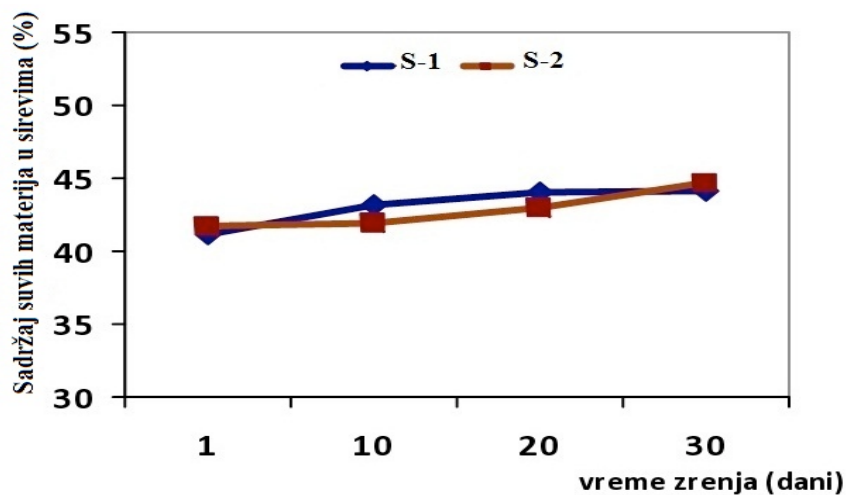
Dobijeni rezultati su predstavljani na slici 4:



Slika 4. Promjena sadržaja vlage u sirevima

- Dinamika sadržaja suvih materija u sirevima tokom zrenja

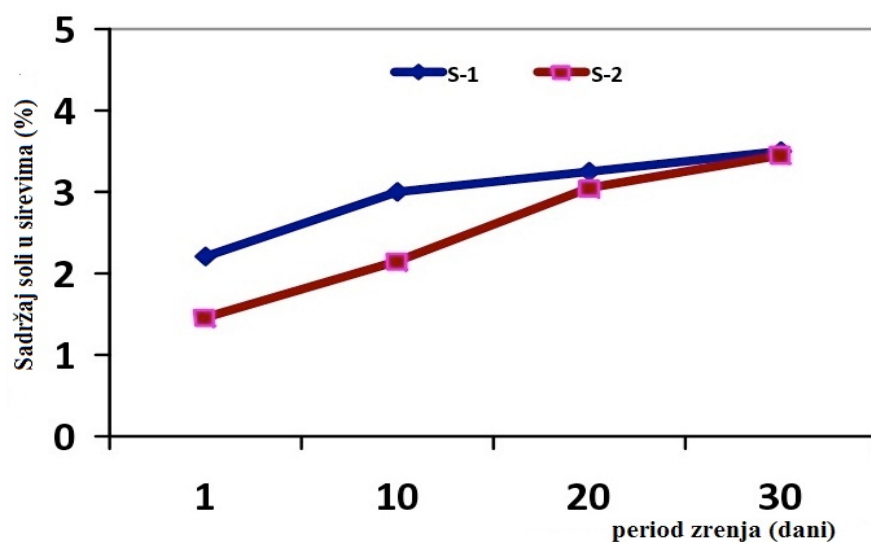
Smanjanjem sadržaja vode u siru dolazi i do povećanja sadržaja suvih materija u sir jer njihovi sadržaji su u obrnuto proporcionalnoj korelaciji. Sadržaj suvih materija u belom salamurenom siru trebalo bi da bude u granicama od 45-55% [11]. Analizom sireva dobijeni su sledeći rezultati:



Slika 5. Dinamika ukupnih suvih materija u sirevima

- Dinamika sadržaja soli u sirevima

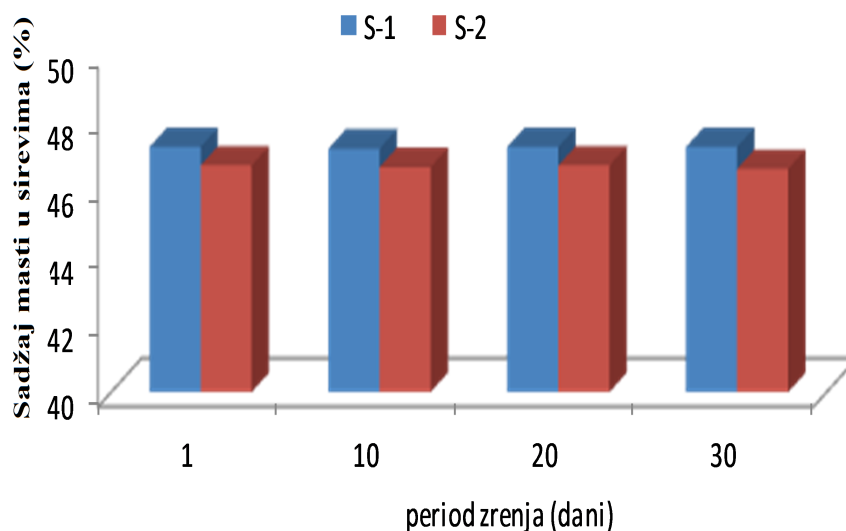
Procentualni sadržaj soli u sirevima se menja tokom procesa zrenja i pritom se povećava različitom dinamikom. Dobijeni rezultati su predstavljani na slici 6:



Slika 6. Dinamika sadržaja soli u sirevima

- Dinamika sadržaja masti u sirevima

Sadržaj mlečne masti u sir utiče na randman sira, na strukturu i na njegovu konzistenciju. Beli meki sir treba da sadrži 38,01 do 44,16 % masti [5]. Dobijeni rezultati tokom zrenja sireva su predstavljani grafički:

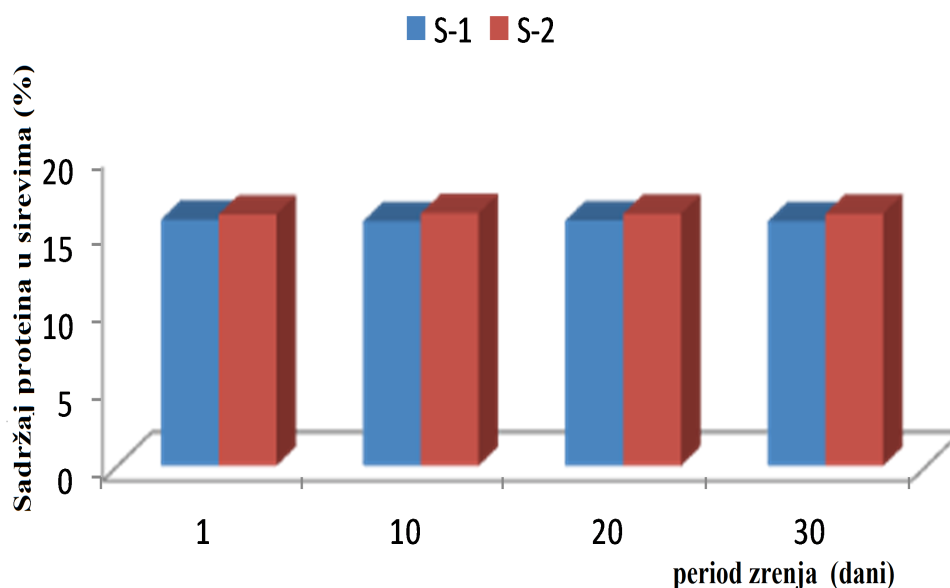


Slika 7. Dinamika sadržaja masti u sirevima

- Dinamika sadržaja proteina u sirevima

Upotreba starter kulture za proizvodnju sira uzrokuje hidrolizu k-kazeina na mjestu metionin-fenilalaninove veze (105-106) i pri tome dolazi do destabilizacije micela i onda se koagulišu α i β kazeinati preko Ca^{2+} -jona i kolidnog kalcium fosfata. Određivanje ukupnog

sadržaja proteina vrši se preko određivanja ukupnog sadržaja azota. Dobijeni rezultati pretstavljeni graficki izgledaju ovako:



Slika 8. Dinamika sadržaja proteina u sirevima

- Analiza prisutnosti antibiotika i sulfonamida u sir i mikrobiološka analiza

Obavljena je analiza prisutnosti antibiotika i sulfonamida kao i mikrobiološka analiza sireva:

Tabela 3. Analiza prisutnosti antibiotika i sulfonamida u siru

SIR-1 i SIR-2	nalaz
<i>streptomycin</i> (mg/kg)	0,000
<i>tetracyclin</i> (mg/kg)	0,000
<i>erythromycin</i> (mg/kg)	0,000
<i>oxytetracyclin</i> (mg/kg)	0,000
<i>hlorotetracyclin</i> (mg/kg)	0,000
<i>neomycin</i> (mg/kg)	0,000
<i>sulfonamidi</i> (mg/kg)	0,000
<i>penicillin</i> (mg/kg)	0,000

Tabela 4. Mikrobiološka analiza sira

SIR-1 i SIR-2	nalaz
<i>Listeria monocytogenes</i>	Nije potvrđeno
<i>E. coli</i> (cfu/cm ³)	0
Koagulaza pozitivne stafikokoce (cfu/cm ³)	0

4.3. Senzorna analiza sireva

Senzorna analiza sireva je obavljena na Tehnološko-metalurškom fakultetu u Skopju. Laboratorija u kojoj je obavljena ova analiza bila je osvetljena dnevnim i neonskim svetlom, temperatura 22°C dok je relativna vlažnost prostorije bila 70%. Testiranje je obavilo 13

degustatora (neobučenih) koji su ocenivali kvalitet sireva ocenama od 1 do 5 (od najniže-1 do najviše-5). Ocenivanje je obavljeno na osnovu opisnih parametara [9] koje je dobio svaki od testatora i prema kojima je izvršio ocenivanje i rangiranje. Dobiveni rezultati su obradjeni i dati u tabelama 6 i 7.

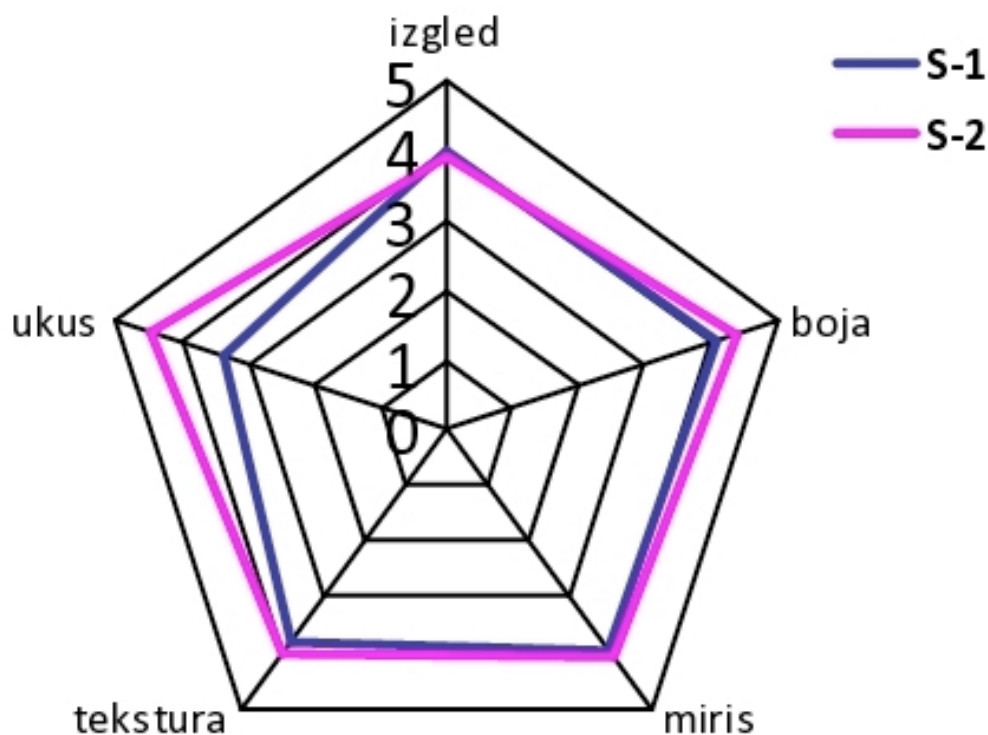
Tabela 6. Senzorna analiza sira S-1

SIR-1	Xmin	Xmax	$\bar{X}$	SD
<i>izgled</i>	2	5	4.00	1.0377
<i>boja</i>	3	5	4.08	0.8285
<i>miris</i>	2	5	3.93	0.9970
<i>tekstura</i>	1	5	3.77	1.1009
<i>ukus</i>	1	5	3.38	0.4865

Tabela 7. Senzorna analiza sira S- 2

SIR-2	Xmin	Xmax	$\bar{X}$	SD
<i>izgled</i>	3	5	3.92	0.6154
<i>boja</i>	3	5	4.38	0.7378
<i>miris</i>	2	5	4.08	1.0714
<i>tekstura</i>	1	5	4.00	1.1094
<i>ukus</i>	2	5	4.46	0.7845

Dobijeni rezultati su predstavljani na SPIDER dijagramu :



Slika 9. Rezultati senzorne analize sireva

5. ZAKLJUČAK

Na osnovu dobijenih rezultata fizičko-hemijske, mikrobiološke i senzorne analize sireva može se konstatovati sledeće :

- Prema propisanim standardima za kvalitet mleka [10] možemo konstatovati da korišćeno mleko za proizvodnju ovih sireva zadovoljava ove standarde.
- Na osnovu dobijenih rezultata (prosečnih vrednosti) konstatujemo da sirevi proizvedeni upotrebom mešovitog startera nakon tridesednevnog zrenja imaju manji sadržaj laktoze, što znači da ovaj starter ubrzava proces konverzije laktoze u mlečnu kiselinu.
- Na osnovu dobijenih rezultata konstatujemo da se pH vrednost sireva smanjuje, tako da na kraju poslije 30 dana zrenja manaju pH vrijednost (4.18) ima sir S-2 (kao rezultat mješovitog startera) a veću pH vrednost (4.28) ima sir S-1.
- Možemo zaključiti da kod obe vrste sireva dolazi do smanjenja sadržaja vode ali različitom dinamikom. Posle 30 dana zrenja sadržaja vode kod S-1 je 55,83% dok S-2, sadrži 55,31% vode.
- Na osnovu dobijenih rezultata zaključujemo da dinamika difuzije soli kod S-2 je ravnomernija tako da posle tridesetodnevnog zrenja oba sira imaju približno jednak sadržaj soli.
- Zaključujemo da nakon tridesetodnevnog zrenja sireva nema značajnijih oscilacija u sadržaju masti. Prema sadržaju masti ovi sirevi spadaju u grupi polumasnih sireva.
- Kao rezultat upotrebljene starter kulture S-1 ima manji sadržaj proteina a S-2 ima veći sadržaj proteina. Dobijene vrednosti su u granicama predviđenje Pravilnikom za bezbednost hrane u RM [10].
- Na osnovu dobijenih rezultat o prisutnosti antibiotika i sulfonamida kao i na osnovu rezultata mikrobiološke analize može se zaključiti da kvalitet proizvedenih sireva odgovara uslovima koje su propisane sa Pravilnikom za bezbednost hrane u RM [10].
- Može se zaključiti da sirevi dobijeni upotrebom mešovite starter kulture pokazuje bolja senzorna svojstva (ukus, boja, miris i tekstura) u poređenju sa sirom koji je dobijen upotrebom termofilnih starter bakterija ima najvišu ocjenu samo za izgled.

Opšti zaključak je da ako se u RM započne proizvodnja sira upotrebom mešovitog startera (*Lactococcus lactis subsp. lactis*, *Lactococcus lactis subsp. cremoris*, *Streptococcus thermophilus* i *Lactobacillus delbruecki, subspecies bulgaricus*), dobit će se sir boljih senzornih svojstva koji će biti bolje prihvaćen sa strane potrošača. Svi dobijeni rezultati ovog istraživanja se mogu iskoristiti za standardizovanje proizvodnje belog salamurenog sira sa ciljem dobijanja standardnog kvaliteta i boljeg plasmana ovog proizvoda.

LITERATURA

- [1] T.M. Cogan, & J.-P. Accolas, Dairy Starter Cultures, CH Publishers, Incorporation, New York, (1995)
- [2] A. Dimitrovski, Mikrobiologija sa mikrobiologjom hrane, drugo izdanje, Univerzitet „Sv. Kiril i Metodij“, Tehnološko-Metalurški fakultet, Skopje, 2000.
- [3] P.F. Fox, (Ed.), Advanced Dairy Chemistry, Volume 3, Lactose, Water, Salts, and Vitamins. 2nd ed. New York, 1997.
- [4] P.F. Fox, Cheese Chemistry, Physics and Microbiology, Volume 1 and 2, Published by applied science publishers, London and New York, 1998.
- [5] M. Guven, & O.B. Karaca, Proteolysis levels of White cheeses salted and ripened in brines prepared from various salts. International Journal of Dairy Technology, 54, (2001), pp. 29–33.
- [6] E. Hynes, J.C. Ogier & A. Delacroix-Buchet, Proteolysis during Ripening of Miniature Washed Curd Cheeses Manufactured with Different Strains of Starter Bacteria and a Lactobacillus plantarum Adjunct Culture. Int.Dairy J., 11, (2001), 587.
- [7] W. Kneifel, Functional foods with lactic acid bacteria: probiotics-prebiotics-nutraceuticals, In: Food Biotechnology (S.Bielecki, J.Tramper and J.Polak, eds), Elsevier Science B.V., (2000), p.101-107.
- [8] T.A. Lodics & L.R. Steenson, Phage-host interactions in commercial mixed-strain dairy starter cultures: practical significance-a review. Journal Dairy Science, 76, (1993), pp. 2380-2387.
- [9] M. Ritz, Sistem bodiranja u senzornoj analizi, Mliječarstvo 41, (1991), pp. 127-135.
- [10] Službeni list RM, br. 118/2005, br. 151/2007, br. 7/2008
- [11] A. Tamime, Brined Cheeses, Dairy Science and Technology Consultant Ayr, UK Can., Ottawa, Ont., (2003).
- [12] F. Turantas, A. Unluturk & D. Gotkan, Microbiological and compositional status of Turkish white cheese. International Journal of Food Microbiology, 8, (1989), pp. 19–24.

THE INFLUENCE OF THE TYPE OF STARTER CULTURE ON RIPENING PROCESSES, PHYSICO-CHEMICAL AND SENSORIC CHARACTERISTICS OF WHITE CHEESE

Toni Bogojevski
bogojevski_toni@yahoo.com

TMF, Skopje, R. Macedonia

Abstract

*Traditional starters are used for different types of cheese, a mixed associations of microorganisms. The mixed starters contain more species and strains of bacteria isolated from traditional starters. Depending on the type of cheese are produced, they prevail mesophilous bacteria: *Leuconostoc lactis* ssp *lactis* and *Leuconostoc lactis* ssp *cremoris*, strains of the genus *Leuconostoc* or thermophilous: *Streptococcus thermophilus*, *Lactobacillus delbrueckii* ssp *bulgaricus* *Lactobacillus delbrueckii* ssp *lactis* and *Lactobacillus Helveticus*. Starter cultures are used for cheese production for conversion into lactic acid from lactose from milk, decreases with pH value of the middle and have influence on the aroma of the resulting cheese with fermentation of lactose in combination with the degradation of proteins, thus affecting the taste of cheese. Cheese which is obtained by using starter cultures have better organoleptic properties and is more acceptable by consumers. Starter cultures of bacteria are active during the whole process of producing the cheese. In this thesis are considered the most important issues that define the biochemical changes during thirty days ripening of the white cheese obtained with the use of starter cultures. In order to obtain soft white cheese two starter cultures are used: 1. Thermophil starter (*Lactobacillus delbrueckii* ssp. *Bulgaricus* and *Streptococcus thermophilus*) and 2. Mixed starter (*Lactococcus lactis* subsp. *Lactis*, *Lactococcus lactis* subsp. *Cremoris*, *Streptococcus thermophilus* and *Lactobacillus delbruecki*, subspecies *bulgaricus*). Changes that occur in lactose, protein, moisture content, the content of milk fat, contributes to the formation of aroma and texture of the cheese. Based on the results obtained it can be deferred that the cheese obtained with mixed starter has showed improved sensory features, which means a greater acceptance of the same the consumers.*

Key words: milk, starter cultures, white cheese, ripening, biochemical changes, sensory Features.

UTICAJ ADITIVA NA KINETIKU NASTANKA α - Al_2O_3 U TOKU ZAGRIJAVANJA INDUSTRIJSKOG ALUMINIJUM-HIDROKSIDA

Mitar Perušić¹, Zoran Obrenović², Miladin Gligorić¹
mperusic@teol.net

¹Univerzitet u Istočnom Sarajevu, Tehnološki fakultet Zvornik, RS, BiH

²Fabrika „Birač“ Zvornik, RS, BiH

Izvod

U ovom radu su prezentovani rezultati uticaja osnovnih aditiva u postupku zagrijavanja (kalcinacije) industrijskog aluminijum-hidroksida i nastanka konačne stabilne faze α - Al_2O_3 .

Sam uticaj aditiva (mineralizatora) se fokusirao na rezultat uticaja, tj. na kinetiku kristalizacije α - Al_2O_3 , te su uporednim analizama određene pripadajuće energije aktivacije za svaki od korištenih aditiva. Na osnovu dobijenih eksperimentalnih rezultata, korištenjem pogodnih fundamentalnih principa Arrheniusove jednačine i pogodnih statističkih alata, došlo se do zaključka o mogućem kvantitetu uticaja pojedinih aditiva na kinetiku procesa kristalizacije, čiji su rezultati prikazani u ovom radu.

Ključne riječi: aditivi, alumina, zagrijavanje.

1. UVOD

Usljed različitog tumačenja mehanizma i hemizma uticaja aditiva u procesu kalcinacije aluminijum-hidroksida, u industrijskoj praksi se ovom načinu i mogućnosti snižavanja temperature kalcinacije ne daje dovoljno značaja iz više razloga, koji, između ostalog, mogu imati uticaj na samu kristalnu strukturu finalnog proizvoda. U ovom radu je obrazložen mehanizam uticaja različitih aditiva, tj. onih koji se potencijlno nalaze u kupki za elektrolitičko dobijanje aluminijuma, ovim aditivima treba posvetiti posebnu pažnju, kako sa aspekta njihovog djelovanja u procesu kalcinacije, posebno kinetiku ovog procesa nastanka α - Al_2O_3 , tako i sa drugih aspekta koji se njihovim dodatkom u procesu kalcinacije postižu a nisu predmet ovog rada. Analitikom ove problematike, omogućava se bolje razumijevanje hemizma i mehanizma kalcinacije aluminijum-hidroksida i bolje upravljanje rezultatima, koji se postižu dodatnim različitih aditiva. Imajući u vidu realnu industrijsku praksu i upravljanje sirovinskom osnovom, korisno je efekat uticaja mineralizatora na proces kalcinacije aluminijum-hidroksida razmotriti korištenjem onih aditiva koji su prisutni u kupki ćelije za elektrolitičko dobijanje aluminijuma. Ovakav pristup omogućava da se izvrši selekcija onih aditiva koji imaju određenog efekta u procesu zagrijavanja aluminijum-hidroksida, što omogućava korištenje raspoloživih aditiva u unaprijed zadatim količinama kako bi se u procesu kalcinacije aluminijum-hidroksida ostvario željeni rezultat.

2. EKSPERIMENTALNI DIO

Izotermska ispitivanja procesa kristalizacije α -Al₂O₃ vršena su tako što je uzeta odgovarajuća količina industrijskog aluminijum-hidroksida odgovarajućeg hemijskog sastava, te podijeljeni uzorci prethodno zagrijavani na 823 K 10 sati, da bi se postigla potpuna dehidratacija uzoraka. Tako pripremljeni uzorci su zatim na zadatoj temperaturi zadržavani 5, 10, 15 i 20 minuta. Granulometrija i odvaga uzoraka u svim slučajevima je bila ista. Eksperimentalni podaci predstavljeni su u slijedećim proračunima. Izotermske temperature se odabrane na osnovu empirijskih saznanja o stepenu odvijanja reakcije. Kao što je poznato, brzina hemijske reakcije po pravilu raste sa povećanjem temperature. Zavisnost konstante brzine reakcije od temperature i energije aktivacije daje Arrhenius-ova jednačina:

$$k = A \cdot e^{-E_A/RT} \quad [1]$$

gdje je:

k - konstanta brzine reakcije

A - predeksponencijalni faktor

E_A - energija aktivacije

R - univerzalna gasna konstanta

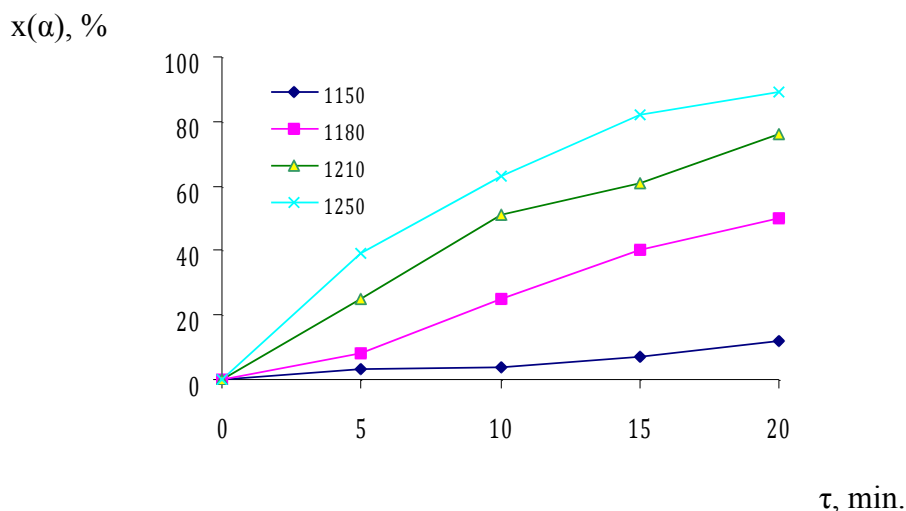
T - apsolutna temperatura

Primjenom odgovarajuće jednačine za heterogene reakcije, te na osnovu eksperimentalnih rezultata, oristi se funkcija $\ln k = f(\ln T)$. Ova funkcionalna jednačina linearizuje prethodnu eksponencijalnu zavisnost, te olakšava određivanje vrijednosti energije aktivacije E_a.

3. REZULTATI I DISKUSIJA

Proces nastanka i kristalizacije analiziran je sa kinetičkog aspekta, za slučaj bez dodatka aditiva i sa dodatkom aditiva u određenim količinama, koji mogu imati određeni uticaj na isti, pri izotermkim uslovima.

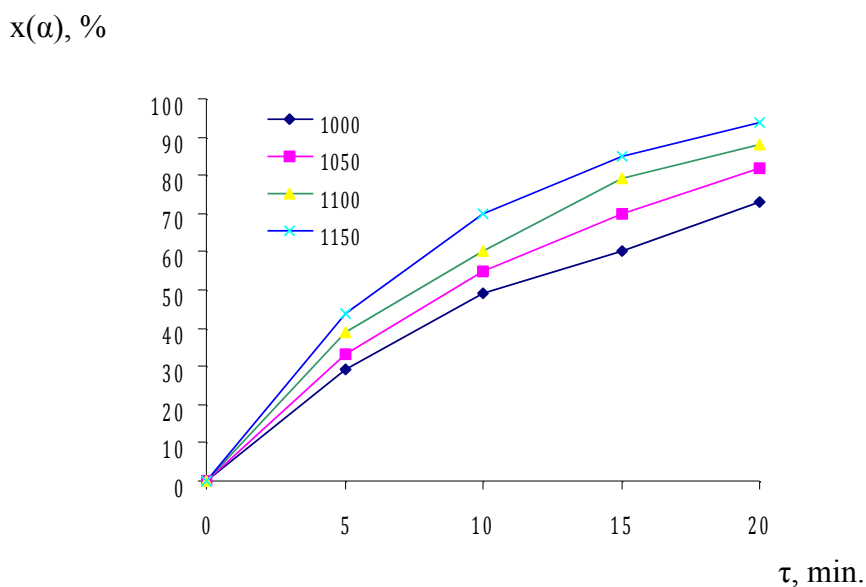
Kinetika procesa nastanka α -Al₂O₃ bez dodatka aditiva. Proces kristalizacije α -Al₂O₃ praćen je na temperaturama 1423K, 1453K i 1523K, za vremena 5, 10, 15 i 20 minuta. Eksperimentalno dobijeni rezultati prikazani su u vidu funkcije $x(\alpha) = f(t)$, gdje $x(\alpha)$, predstavlja % udio α -Al₂O₃.



Slika 1. Uticaj temperature i vremena zagrijavanja na udio α -Al₂O₃ u postupku zagrijavanja industrijskog aluminijum-hidroksida

Iz prikazanih rezultata jasno se vidi da je uticaj temperature na stepen odvijanja reakcije jako izražen. Na temperaturama ispod 1423 K nije moguće postići veliki stepen odvijanja reakcija za neko realno vrijeme (npr. vrijeme prolaska čestice kroz peć za kalcinaciju u industrijskim uslovima). Na većim temperaturama, za kraće vrijeme, se postiže veći stepen odvijanja reakcije.

Kinetika procesa nastanka α -Al₂O₃ sa dodatkom AlF₃. Kinetika procesa kristalizacije α -Al₂O₃ praćena je na temperaturama 1273 K, 1323 K, 1373 K, 1423 K, u trajanju od 5, 10, 15 i 20 minuta, a polaznom Al(OH)₃ dodano je 1% maseno F, preračunato na AlF₃.

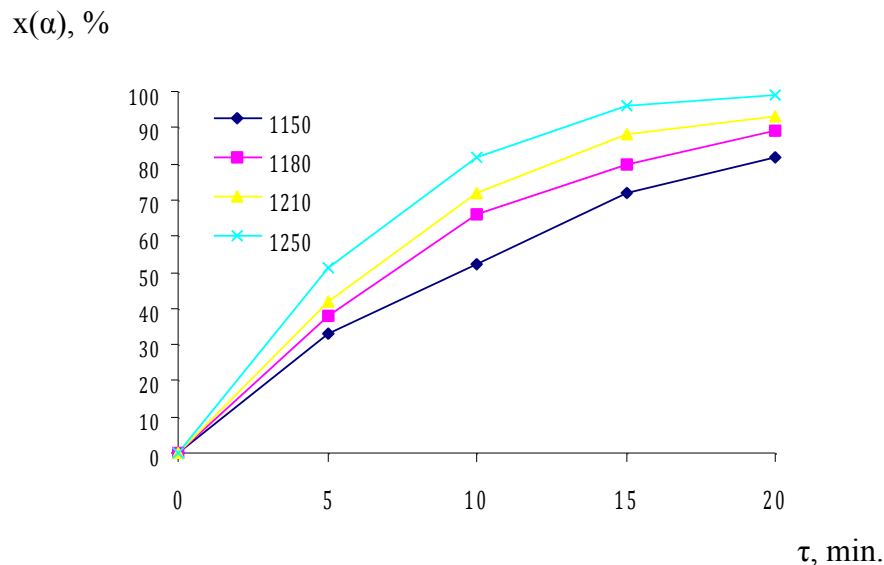


Slika 2. Uticaj temperature i vremena zagrijavanja na udio α -Al₂O₃ u postupku zagrijavanja industrijskog aluminijum-hidroksida uz dodatak 1% AlF₃

Objašnjenje koje smo dali za sličan dijagram za proces kristalizacije α -Al₂O₃ bez dodataka mineralizatora, važi i u ovom slučaju. U ovom slučaju je evidentno da na nižim temperaturama pri dodatku 1% maseno AlF₃ imamo veći stepen odvijanja reakcije tj. veći udio α -Al₂O₃.

Kinetika procesa nastanka α - Al_2O_3 sa dodatkom CaF_2 polaznom aluminijum-hidroksidu.

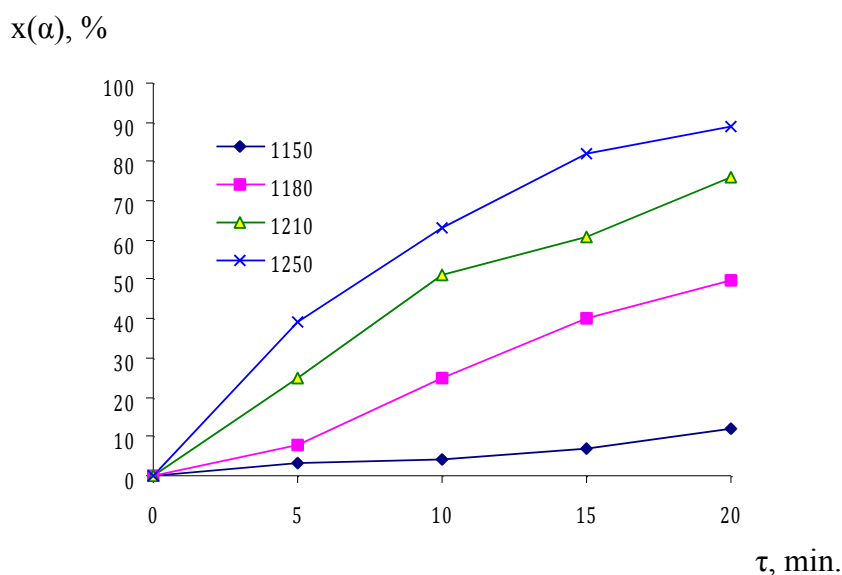
Kinetika procesa kristalizacije α - Al_2O_3 praćena je na temperaturama 1423 K, 1453 K, 1483 K i 1523 K u trajanju 5, 10, 15 i 20 minuta, polaznom $\text{Al}(\text{OH})_3$ dodano je 1% maseno F, preračunato na CaF_2 . Eksperimentalno dobijeni rezultati prikazani su u obliku funkcije $\alpha=f(t)$, slika 3.



Slika 3. Uticaj temperature i vremena zagrijavanja na udio α - Al_2O_3 u postupku zagrijavanja industrijskog aluminijum-hidroksida uz dodatak 1% CaF_2

Sa slike se može vidjeti da za iste temperature i vremena zagrijavanja, imamo veći udio α - Al_2O_3 sa dodatkom CaF_2 , nego bez dodatka mineralizatora.

Kinetika procesa kristalizacije α - Al_2O_3 sa dodatkom H_3BO_3 polaznom aluminijum-hidroksidu. Kinetika procesa kristalizacije α - Al_2O_3 praćena je na temperaturama 1423 K, 1453 K, 1483 K i 1523 K u trajanju od 5, 10, 15 i 20 minuta, polaznom $\text{Al}(\text{OH})_3$ dodano je 1% maseno BO_2 , preračunato na H_3BO_3 . Eksperimentalno dobijeni rezultati prikazani su u obliku funkcije $\alpha=f(t)$, slika 4.



Slika 4. Uticaj temperature i vremena zagrijavanja na udio α - Al_2O_3 u postupku zagrijavanja industrijskog aluminijum-hidroksida uz dodatak 1% H_3BO_3

Na osnovu obrade rezultata evidentno je da proces kristalizacije α - Al_2O_3 najbolje opisuje jednačina $1-(1-\alpha)^{1/3} = k \cdot t$. Jedino ova jednačina krivu $\alpha=f(t)$ linearizuje u koordinatnom sistemu $1-(1-\alpha)^{1/3} = k \cdot t$, što daje mogućnost da na osnovu nagiba pravca odredimo vrijednosti za konstantu brzine. Statističkom metodom najmanjih kvadrata, kao pogodnim statističkim alatom, određen je koeficijent pravca i izračunate odgovarajuće energije aktivacije, koje su prikazane u tabeli 1.

Tabela 1. Vrijednosti energije aktivacije za proces nastanka α - Al_2O_3

R/br	Iznos, E_a , kJ/mol	Aditiv
a)	427	-
b)	415	1%, H_3BO_3
c)	109	1%, CaF_2
d)	58	1%, AlF_3

4. ZAKLJUČAK

Na osnovu rezultata dobijenih pri proučavanju kinetike procesa kristalizacije α - Al_2O_3 , funkcija R_3 po Sharp-u, linearizuje eksperimentalno dobijene izoterme, što znači da brzinu procesa kristalizacije α - Al_2O_3 možemo definisati jednačinom:

$$1-(1-\alpha)^{1/3} = k \cdot t$$

Za uzorke aluminijum-hidroksida bez dodataka mineralizatora, zatim za uzorke aluminijum-hidroksida sa dodatkom od 1% maseno, AlF_3 , CaF_2 i H_3BO_3 , određene su energije aktivacije i data zavisnost stepena odvijanja reakcije kristalizacije α - Al_2O_3 od temperature i vremena.

Dodatak mineralizatora, snižava energiju aktivacije procesa kristalizacije α -Al₂O₃. Najveći efekat na smanjenje energije aktivacije ima AlF₃, zatim CaF₂, a veoma mali efekat na smanjenje energije aktivacije kristalizacije α -Al₂O₃ ima H₃BO₃. Prikazani rezultati mogu imati praktičnu primjenu, jer stvaraju pretpostavke za bolje upravljanje procesom kalcinacije aluminijum-hidroksida posebno u cilju dobijanja proizvoda unaprijed zadatih karakteristika.

LITERATURA

- [1] R. Vračar, Ž. Živković, Ekstraktivna metalurgija aluminijuma, Naučna knjiga, Beograd 1993.
- [2] Ž. Živković, N. Štrbac, J. Šestak, *Thermodynamica Acta*, 266 (1995) 293.
- [3] N. Tezuka, et. al., Effect of Fluoride and Oxide Additives on the Phase Transformations in Alumina/Clay Ceramics, *Journal of the Australian Ceramic Society*, Vol. 45, No. 1 (2009) 19.
- [4] B. M. Fedorov, et. al.; *Kinetika i kataliz*, 3 (1990) 760.
- [5] Ž. Živković; *Teorija metalurških procesa*, Tehnički fakultet, Bor, 1991.
- [6] E. Wallin *et al*, Effects of additives in α - and θ -alumina: an ab initio study, *J. Phys.: Condens. Matter*, Vol. 16, No. 49. (2004) 8971.

M. Perušić, Z. Obrenović, Miladin Gligorić

UDK 543.632.5

Scientific paper

THE EFFECT OF ADDITIVES ON α -Al₂O₃ OCCURRENCE KINETICS DURING HEATING OF INDUSTRIAL ALUMINUM HYDROXIDE

Mitar Perušić¹, Zoran Obrenović², Miladin Gligorić¹
mperusic@teol.net

¹*University of East Sarajevo, Faculty of Technology Zvornik, RS, BiH*

²*Factory of Alumina „Birac“ Zvornik, RS, BiH*

Abstract

This paper presents the results of the impact of basic additives in the process of heating (calcinations) of industrial aluminum hydroxide and the formation of the final stable phase α -Al₂O₃. The influence of additives have been focused on the result of the impact, ie. on the kinetics of crystallization of α -Al₂O₃, and the comparative analysis of the corresponding activation energies determined for each of the additives used. Based on the experimental results, using a suitable fundamental principles of the Arrhenius equation and suitable statistical tools, it can be concluded about the possible impact of certain quantity additives on the kinetics of the crystallization process, whose results are presented in this paper.

Key words: *additives, alumina, heating.*

UPUTSTVO ZA AUTORE

1. Rukopise radova, sa predlogom kategorizacije, napisane u Wordu 2003 ili novijem, poslati isključivo putem elektronske pošte, na adresu: Journal.tfzv@gmail.com
2. Časopis objavljuje sledeće kategorizovane radove:
 - a) naučni radovi (Original scientific papers),
 - b) saopštenja (Short and Preliminary communications),
 - c) pregledi (Reviews),
 - d) stručni radovi (Professional papers),
 - e) izlaganja sa naučnih skupova-samo ako nisu štampana u zbornicima radova (Conference papers).
3. Maksimalan obim rada je do 12 strana (a, d, e), do 6 strana (b) i do 30 strana (c) A4 formata, uključujući tekst, priloge i ilustracije (slike, fotografije i tabele) i to:

- Font	12 pt Times New Roman
- Margine	gornja i donja 2.0 cm, leva 2.5 cm i desna 2.0 cm
- Gornji lijevi ugao, autori u formi: I. Petrovic, S.Smith	
- Naslov (na srpskom)	14 pt bold (centered alignment)
- Naslov (na engleskom)	14 pt bold (centered alignment)
- Autori	12 pt normal (centered alignment), sa mejl kontaktom prvog autora,
- Institucije	12 pt italic (centered align.)
- Izvod (na srpskom)	12 pt italic (centered align.), ne više od 200 reči
- Abstract (na engleskom)	12 pt italic (centered align.), tj. prevod izvoda
- Podnaslovi	12 pt bold, (left alignment)
- Tekst, navodi	12 pt normal (justified alignment)
- Slike, natpisi	natpisi ispod slika, 12 pt italic (centered align.)
- Tabele, natpisi	natpisi iznad tabela, 12 pt italic (centered align.)
4. Kroz **uvod, eksperimentalni dio, rezultate i diskusiju i zaključke** treba da budu korišćeni standardni sistemi jedinica i opšte prihvaćeni pojmovi u tehničkoj struci. Izbjegavati matematička izvođenja. Neophodna matematička izvođenja se, po potrebi, mogu dati kao cjeline u vidu jednog ili više priloga. Pozive na jednačine navesti i malim zagradama, pozive na literaturu obilježavati u uglastim zagradama, a citira se na uobičajeni način prema redoslijedu korišćenja.
5. Reference radova moraju da citiraju naziv članka i njegove početne i krajnje stranice, primjer:

[1] P. P. Sangiovanni, A. S. Bergen, Chem. Eng. Sci., 26(1971)pp.533-547.

Navodi iz knjiga trebaju da citiraju autore, naziv knjige, izdavača, godinu izdanja i stranice, primjer:

[2] A.B. Smith, Textbook of Organic Chemistry, D. C. Jones, New York, 1961, pp.123-126.
6. Pri tekstualnoj obradi rukopisa koristiti stranice bez paginacije, prored multiple 1,3. Koristiti isključivo obrađene crno-bijele ilustracije. Tekst i oznake na ilustracijama treba da budu čitljivi. Slike i dijagrami moraju biti kvalitetno obrađeni sa kvalitetnim papirnim otiskom.

Autor dostavom rada Uredniku/Uređivačkom odboru, prenosi pravo publikovanja istog, u suprotnom slučaju mora obavijestiti Urednika/Uređivački odbor da povlači rad iz procedure publikovanja. Radovi svrstani u kategorije, u skladu sa priloženim uputstvom, podliježu, ocjeni jednog ili više anonimnih recenzenta. Rad će se objaviti jedino na osnovu pozitivnih recenzija. Recenzenti se biraju među stručnjacima u predmetnoj oblasti istraživanja na koju se odnosi rad predložen za objavljivanje. Autori mogu predložiti imena recenzenata, a Uređivački odbor može, ali ne mora, prihvatiti isti predlog. Recenzija je anonimna. Jezik časopisa je srpski, engleski ili službeni jezici naroda Jugoslavije. **Autor (autori) je potpuno odgovoran za sadržaj i autorsko pravo, vjerodostojnost i originalnost rada i sve druge posljedice koje mogu proisteći po publikovanju istog.** Vremenski period u kojem će rad biti objavljen zavisi o tome koliko rukopis (tekst) odgovara kvalitetu po mišljenju recenzenata i predloženom uputstvu. Radovi koji zahtijevaju određene dorade biće vraćeni prvom autoru prije ili poslije recenzije. Ispravljeni manuskript prije ili nakon recenzija treba dostaviti na istu elektronsku adresu.

INSTRUCTIONS FOR AUTHORS

1. Word processing manuscripts and proposed categorization should be submitted in Serbian, English or official languages of the people of former Yugoslavia and sent only by e-mail to Journal.tfzv@gmail.com
2. There should be next categorized papers:
 - a) Scientific papers,
 - b) Short and Preliminary communications,
 - c) Reviews,
 - d) Professional papers,
 - e) Conference papers (if conference proceedings are not printed)
3. The maximum length of the paper is up to 14 pages (a, d, e), up to 6 pages (b), up to 30 pages (c), A4 page size, including text, figures and tables.
 - Font 12 pt Times New Roman
 - Margins top and bottom 2.0 cm, left 2.5 cm and right 2.0 cm
 - Upper left corner, name of author(s): I. Petrovic, S. Smith
 - Title **14 pt bold (centered alignment)**
 - Authors 12 pt normal (centered alignment), including mail contact of first author,
 - Institutions 12 pt italic (centered align.)
 - Abstract (in Serbian), Abstract (in English) 12 pt italic (centered align.)
 - Subtitles **12 pt bold, (left alignment)**
 - Text 12 pt normal (justified alignment)
 - Figures, captions captions below the figures, 12 pt italic (centered align.)
 - Tables, captions captions above the tables, 12 pt italic (centered align.)
4. The SI system nomenclature and commonly used expressions in techniques should be used in the **introduction, experimental part, results and discussion and conclusions**. Detailed mathematical expressions should be avoided. References should be in square brackets [], and placed before the punctuation; citation should be made in usual manner by the using order.
5. Journal references must cite the title of the paper and its starting and ending pages, thus:

[1] P. P. Sangiovanni, A. S. Bergen, Chem. Eng. Sci., 26(1971) pp.533-547.

References to books should cite the authors, title, publisher, publication date, and page:

[2] A.B. Smith, Textbook of Organic Chemistry, D. C. Jones, New York, 1961, pp.123-126.
6. Text should be multiple spaced (1.3) and pages must not be numbered. Only black and white Widespread PC format illustrations should be used. Text and signs on the illustrations should be visible and readable.

Delivery of the manuscript to the Editor/Editorial Board, transfers the right to publish the same, otherwise the case, Autor/s must notify the Editor/Editorial Board to withdraw the manuscript from the procedure of publication. Papers, classified into categories, and in accordance with the instructions enclosed, are subject to the evaluation by one or more anonymous reviewers. Potential papers will be published based on positive reviews only. Reviewers are selected among professionals in the relevant field of research. Authors can suggest the names of the reviewers, and the Editorial Board may or may not accept their proposals. The languages of the journal are Serbian, English or the official languages of the peoples of Former Yugoslavia. **The Auhtor(s) are entirely responsible for the content and copyright, validity or originality of papers and all other legal consequences, which could appear after the publishing of the paper.** Time period for the publishing of a paper will depend on how much the manuscript (text) meets the standards/quality according to reviewers and proposed instructions. Papers that require certain corrections will be sent back to the first author before or after the review. Corrected manuscript before or after reviews is to be delivered to the same e-mail address.

CIP - Katalogizacija u publikaciji
Nacionalna i univerzitetska biblioteka
Bosne i Hercegovine, Sarajevo

62:65.012

Journal of Engineering & Processing Management / glavni
urednik Miladin Gligorić. - God. 3, br. 1 (2011)-. - Zvornik
: Tehnološki fakultet Zvornik,
2011-

Godišnje

ISSN 1840-4774(Print)