

TECHNOLOGICA ACTA

NAUČNO STRUČNI ČASOPIS ZA HEMIJU I TEHNOLOGIJU TEHNOLOČKOG FAKULTETA U TUZLI

Vol. 2 Broj 1, str. 1 – 62, Tuzla, novembar 2009. Godine

TECHNOLOGICA ACTA

NAUČNO STRUČNI ČASOPIS ZA HEMIJU I TEHNOLOGIJU TEHNOLOČKOG FAKULTETA U TUZLI

Vol. 2 Broj 1, str. 1 – 62, Tuzla, novembar 2009. godine

Izdavač/Publisher

Tehnološki fakultet Univerziteta u Tuzli



Glavni i odgovorni urednik/Editor in chief

Mirjana Radić

Urednik/Editor

Jasminka Sadadinović

Zamjenik urednika/Deputy Editor

Ivan Petric

Sekretar uredništva/Administrative Secretary

Vedran Stuhli

Urednički odbor/Editorial Board

Ranka Kubiček, Jozo Budimir, Sabit Begić, Midhat Suljkanović, Muhamed Bijedić,
Vahida Selimbašić, Midhat Jašić, Meho Bašić, Snježana Marić, Mustafa Burgić.

Izdavački Savjet/Advisory Board

Džemo Tufekčić, Sadik Latifagić, Nihada Latifagić, Slavoljub Perdija, Vjekoslav Selak,
Esma Habul, Mirsad Kurtović, Radoslav Grujić, Drago Šubarić.

Međunarodni izdavački savjet/International Advisory Board

Vlasta Piližota (Osijek), Tomislav Lovrić (Zagreb), Vesna Rek (Zagreb), Žaneta Ugarčić-Hardi (Osijek),
Jovica Hardi (Osijek), Vladimir Jović (Beograd), Drago Šubarić (Osijek), Tatjana Krička (Zagreb),
Xavier Flotats (Lleida), Mirjana Huković-Metikoš (Zagreb), Marijan Šeruga (Osijek),
Božidar Šantek (Zagreb), Zoltan Zavare (Novi Sad).

Tehnički urednik/Technical Editor

Mirsad Fejzić

Štampa/Printing

Ars grafika

Časopis izlazi dva puta godišnje

Časopis se referira u sljedećim bazama: CAB Abstracts, COBISS

Tiraž/Edition: 300

Uredništvo/Editorial Office

Sekretar/Secretary: Nermina Jahić
Tehnološki fakultet, Univerzitet u Tuzli
Univerzitetska 8, 75000 TUZLA
Tel/fax: +387 35 320 740

TECHNOLOGICA ACTA

NAUČNO STRUČNI ČASOPIS ZA HEMIJU I TEHNOLOGIJU TEHNOLOŠKOG FAKULTETA U TUZLI

Vol. 2 Broj 1, str 1 – 62, Tuzla, novembar 2009. godine

SADRŽAJ

Riječ urednika	1
Riječ Dekanese	
50 godina postojanja i rada Tehnološkog fakulteta Tuzla	3
I. Matić, M. Radnić, I. Furčić, B. Nagy	
Biotehnologija i besmrtnost stanice	5
M. Salkić, A. Selimović	
Spektrofotometrijsko određivanje L-askorbinske kiseline u prisustvu etilendiamintetra - sirćetne kiseline, limunske kiseline i dinatrijevog hidrogenfosfata	13
Z. Iličković, M. Donlagić, E. Redžić	
Sekundarne sirovine u proizvodnji biodizela – ostatak (toz) od kave	19
Z. Petrović, P. Dugić, V. Aleksić, M. Perušić	
Uticaj kiselinski aktiviranog boksita na strukturni sastav solvent neutralnih baznihulja.....	27
Z. Hodžić, A. Cipurković, H. Pašalić, A. Memišević	
Antioksidativna aktivnost i ukupni polifenoli u vodenim ekstraktima komercijalnih proizvoda od žitarica i soje	39
EDUKACIJA:	
Midhat Suljkanović, Nidret Ibrić, Edisa Avdihodžić	
Od rješavanja zadatka ka rješavanju problema	46
TEHNOLOŠKE ZABILJEŠKE	56
OPREMA RUKOPISA	59

TECHNOLOGICA ACTA

NAUČNO STRUČNI ČASOPIS ZA HEMIJU I TEHNOLOGIJU TEHNOLOČKOG FAKULTETA U TUZLI

UPUTE AUTORIMA

1. TECHNOLOGICA ACTA objavljuje radove koji podliježu recenziji i svrstavaju se u slijedeće kategorije:
- izvorni naučni radovi (Original scientific papers)
 - kratka saopštenja (Short communications)
 - prethodna saopštenja (Preliminary communications)
 - pregledi (Reviews)
 - stručni radovi (Professional papers)
 - izlaganja sa naučnih skupova (Conference papers)

Autori predlažu kategoriju svojih radova, ali konačnu odluku o tome donosi redakcija na osnovu zaključaka recenzenata.

2. TECHNOLOGICA ACTA objavljuje tekstove koji se ne recenziraju u slijedećim rubrikama:

- edukacija
- tehnološke zabilješke
- prikazi i saopćenja iz prakse u obliku dopisa ili prevoda stranih članaka

U posebnim rubrikama koje uređuju urednici, objavljuju se industrijsko – privredni pregledi, prikazi knjiga, društvene vijesti, pregled tehničke literature i dokumentacije itd.

3. Izvorni naučni radovi sadrže neobjavljene rezultate izvornih istraživanja. Naučne informacije trebaju biti izložene da se može:

- Ponoviti eksperiment i dobiti rezultat jednake tačnosti ili tačnosti unutar granica eksperimentalne greške, kako navodi autor
- Provjeriti tačnost analiza i dedukcija na kojima se temelje rezultati.

Kratka saopštenja sadrže rezultate kratkih, ali završenih istraživanja ili opise izvornih laboratorijskih tehnika (metoda, aparata itd.)

Prethodna saopštenja sadrže nova naučna saznanja čija narav zahtijeva hitno objavljivanje. Ne moraju omogućavati ponavljanje ni provjeru iznesenih rezultata.

Pregledi su cjelokupni prikazi nekog područja ili problema izrađeni na osnovu već publiciranog materijala koji je u pregledu sakupljen, analiziran i raspravljen.

Izlaganja sa naučnih i stručnih skupova bit će po pravilu objavljena samo ako nisu štampana u dotičnim zbornicima. Iznimno će se štampati bitno prerađeni i dopunjeni članci.

Stručni radovi su korisni prilozi iz struke čija problematika nije vezana za izvorna istraživanja. To znači da materija ne mora značiti novost u svjetskim razmjerama. To se naprimjer, odnosi na reprodukciju u svijetu poznatih istraživanja koja čine vrijedan material u smislu širenja znanja i prilagođavanje izvornih istraživanja potrebama industrije i nauke.

4. Radovi svrstani u te kategorije podliježu ocjenjivanju dvaju anonimnih recenzenata. Rad će se objaviti jedino na temelju pozitivnih recenzija, o čemu će Uredništvo obavjestiti autora. Recenzenti se biraju među stručnjacima u neposrednom području istraživanja na koja se odnosi rad predložen za objavljivanje. Autori mogu predložiti imena recenzenata, a Uredništvo može, ali ne mora ,prihvatiti njihov prijedlog. U pravilu recenzent ne može biti autorov saradnik niti pretpostavljeni.

5. Autor je potpuno odgovoran za sadržaj rada. Uredništvo pretpostavlja da su autori prije podnošenja rada regulisali pitanje objavljivanja sadržaja rada saglasno pravilima ustanove ili preduzeća u kojem rade.

6. Brzina kojom će se rad objaviti zavisit će o tome koliko rukopis (tekst) odgovara uputama. Radovi koji zahtijevaju veće prepravke ili dopune bit će vraćeni autoru na prerađu prije recenzije.

RIJEČ UREDNIKA

Povodom 50-te godišnjice od osnivanja Tehnološkog fakulteta Univerziteta u Tuzli, zadovoljstvo nam je obavijestiti Vas da ponovno započinje izlaženje naučno-stručnog časopisa za hemiju i tehnologiju „TECHNOLOGICA ACTA“ osnovanog 2004. godine. Namjera nam je da se omogući publiciranje naučno-istraživačkih rezultata i stvori mogućnost za afirmaciju Fakulteta, časopisa i autora radova.

Časopis je do sada izašao u dva broja, jedan 2004. i drugi 2005. godine, ali je zbog nedostatka finansijskih sredstava njegovo izlaženje zaustavljeno.

Časopis TECHNOLOGICA ACTA, izlazit će dva puta godišnje, uz stalna poboljšanja, koja će u prvom redu doprinijeti njegovom širem referiranju u bazama podataka i međunarodnim publikacijama, te povećati svrsishodnost njegovog izlaženja.

Cilj nam je i da časopis ima svoju internetsku stranicu primjerenog kvaliteta, a uskoro će radovi biti dostupni na adresi koja će biti naknadno data.

Autori svoje naučne radove mogu da objavljuju i na engleskom jeziku, čime se stvara pretpostavka verifikacije radova od strane svjetske naučne javnosti.

Naravno, dostupnost radova svjetskim krugovima ne treba poistovjećivati sa njihovim kvalitetom. Različita su tumačenja dobre i loše nauke ili, kako ih Huxley dijeli: «Dobra, loša i nepristrasna (nauka) ovisi o tome kako se obavlja i sa kojom svrhom. Dobra ako olakšava oslobađanje; nepristrasna, ako ne pomaže, ali i ne smeta; loša, ako intenziviranjem opsjednutosti osobnošću otežava oslobađanje.».

Časopis je namjenjen za publiciranje naučno-istraživačkih i stručnih

radova iz oblasti: **hemijskog inženjerstva, hemijske i prehrambene tehnologije, zaštite okoline i ekološkog inženjerstva, prehrambenog inženjerstva, hemije i dr.**

TECHNOLOGICA ACTA objavljuje radove koji podliježu recenziji, dva anonimna recenzenta koji su eksperti i priznati stručnjaci iz naučne oblasti radova. Recenzentima se posebno zahvaljujemo, na temeljito obavljenoj recenziji.

U toku je prijavljivanje radova za slijedeći broj časopisa TECHNOLOGICA ACTA, koji bi izašao u prvoj polovini 2010. godine.

Cijenjene kolegice i kolege i možda budući autori, pozivamo Vas da pošaljete svoje radove, kako bi Vaši kvalitetni radovi »ugledali svjetlo dana« putem našeg časopisa. Samo kvalitetni radovi »donijet će bodove« koji će nas održati u društvu po kvalitetu izjednačenih časopisa.

Hasana Durmiševića bb, 76250 Gradačac
Tel./Fax.: + 387 35 819 947 GSM: + 387 61 727 323
ID broj: 209668070001
e-mail: zipp.ing@bih.net.ba dzavid@bih.net.ba

DJELATNOSTI:

- **usluge zaštite od požara, zaštite na radu i zaštite okoline**
- **izrada Pravilnika, Programa i Elaborata ZOP i ZNR**
- **obuka i obrazovanje**
- **servis i prodaja protivpožarnih aparata i opreme**
- **širok djelokrug zaštitne opreme zaštite na radu i zaštite od požara**
- **tehnički i specijalni plinovi**
- **metalni program – oprema i alati za varenje**
- **obuča profesional raznih specijalnosti visoke kvalitete i sl.**

50 GODINA POSTOJANJA I RADA TEHNOLOŠKOG FAKULTETA



Tehnološki fakultet u Tuzli osnovan je 1959. godine, kao prva visokoškolska institucija u Tuzli i kao prvi fakultet Univerziteta u Sarajevu, izvan Sarajeva. Jedan od suštinskih razloga osnivanja Fakulteta bila je potreba za educiranim kadrom koji bi bio nosilac razvoja Tuzle i tuzlanske regije u razvijenu hemijsku industrijsku regiju.

Tehnološki fakultet u Tuzli je prva visokoškolska institucija u BiH koja je otvorila postdiplomski studij 1963. godine. Prva doktorska disertacija na Fakultetu odbranjena je 1962. godine. Značaj Fakulteta u regiji sjeveroistočne Bosne i u Bosni i Hercegovini može se iskazati brojnim pokazateljima, od mijenjanja struk-

ture stanovništva, proširenja i izgradnje industrijskih kapaciteta, većeg zapošljavanja radnika i sl. Nakon osnivanja Univerziteta u Tuzli, 1976. godine, Tehnološki fakultet počinje da djeluje u njegovom sastavu.

Pored naučno-istraživačkih projekata i realizacije magistarskih i doktorskih radova, na Fakultetu je realizirano nekoliko TEMPUS projekata, WUS-projekata, REINTRO i drugih razvojnih projekata sa nevladinim agencijama i projekata finansiranih od strane Federalnog i Kantonalnog ministarstva za obrazovanje. Nastavu na Fakultetu izvodi vlastiti nastavni kadar, ali i gostujući profesori sa partnerskih univerziteta u BiH, kao i Univer-

ziteta/Sveučilišta država u okruženju. Postoji stalna potreba a otvaraju se i mogućnosti za internacionalizaciju studijskih programa, za međunarodnu saradnju i osiguranje kvaliteta u svim segmentima.

Fakultet je uspostavio dobre veze i nastavio trend uspješne saradnje sa srodnim fakultetima na univerzitetima u bližem i daljem okruženju kao što su: Poljoprivredno-prehrambeni fakultet u Sarajevu, Tehnološki fakultet u Banja Luci, Građevinski fakultet Univerziteta "Džemal Bijedić" u Mostaru, Agronomski fakultet Sveučilišta u Mostaru, Filozofski fakultet-odjel za biologiju Sveučilišta u Zagrebu, Prehrambeno tehnološki fakultet

Sveučilišta u Osijeku, Fakultet kemijske tehnologije Sveučilišta u Splitu, Centar za multidisciplinarnu studiju Univerziteta u Beogradu, Fakultet za tehnologiju i metalurgiju Univerziteta u Skoplju, Univerzitet u Mariboru, Tehnološki fakultet Univerziteta u Novom Sadu, Univerzitet Jena, Njemačka, University of Lleida, High school of agricultural Engineering, Katalonija-Španija, University Cranfield, Institute of Bioscience and Technology, London-Velika Britanija, Universidade Catolica Portuguesa, Escola Superior de Biotechnologia-Portugalija i dr. Dobra međunarodna saradnja omogućava da se uhvati korak u reformskim procesima visokog obrazovanja, ali i da se zajednički realiziraju međunarodni projekti i organiziraju međunarodni skupovi. Povodom 45-te godišnjice od osnivanja Fakulteta pokrenuto je izdavanje časopisa TEHNOLOGICA ACTA, sa međunarodnom recenzijom. Časopis je namijenjen za publiciranje naučnih i stručnih radova iz oblasti procesnog/hemijskog i ekološkog inženjstva, hemijske i prehrambene tehnologije, zaštite okoline, kao i za tehnološke zabilješke.

Danas, Tehnološki fakultet pred-

stavlja dobro organiziranu visokoškolsku instituciju, na kojoj se realizira nastavni proces na tri studijska odsjeka.:

- hemijsko-tehnološki (smjerovi: hemijsko inženjerstvo i ekološko inženjerstvo)
- prehrambena tehnologija i
- zaštita okoline.

Studij traje četiri godine. Prva generacija po Bolonjskom procesu, upisana je 2003/2004. godine. Uveden je evropski sistem prijenosa kredita, koji predstavlja jedinstven sistem kvantitativnog vrijednovanja uloženog rada studenata u sticanju znanja, sposobnosti i vještina predviđenih kako studijskim programom, tako i svakim predmetom u okviru tog programa.

Naučnonastavni i naučno-istraživački rad realizira se na Kate-drama za:

- Procesno inženjerstvo,
- Prehrambenu tehnologiju,
- Hemijsku tehnologiju,
- Zaštitu okoline,
- Analitičku hemiju,

- Organsku hemiju i
- Fizikalnu hemiju i elektrohemiju.

Do 01.10.2009. godine, na Tehnološkom fakultetu diplomiralo je 2912 studenata, magistriralo 147, a doktorsku disertaciju odbranio 71 kandidat.

Ciljevi Fakulteta su kontinuirano inoviranje i osavremenjivanje nastavnih planova i programa studija, obezbjeđenje najviših akademskih standarda za sticanje znanja i vještina u skladu sa potrebama društva, podizanje i akademski razvoj mladog nastavnčkog kadra, što brže uključivanje u evropske standarde visokog obrazovanja, kako bi postigli validnost stečenih diploma na dodiplomskom i postdiplomskom studiju i realizirali profesionalnu kompetentnost.

Misija Fakulteta je da kreira i širi savremena znanja iz oblasti hemijskog i ekološkog inženjerstva, prehrambene tehnologije, te zaštite okoline.

Vizija Tehnološkog fakulteta je da postane mjesto respektabilnih naučno-istraživačkih rezultata, efikasnog transfera znanja i vještina, vrhunskih uslova rada i života te otvorenosti za nove ideje inicijative i stremljenja.

Dekanesa Fakulteta

Dr.sc.Mirjana Radić, red.prof.

BIOTEHNOLOGIJA I BESMRTNE STANICE

IZVORNI NAUČNI RAD

Igor Matić, Maja Radnić, Ivana Furčić, Biserka Nagy*

Sveučilište u Zagrebu, Prirodoslovno matematički fakultet, Biološki odsjek,
Horvatovac 102 A, Zagreb 10000, Hrvatska

SAŽETAK: Životni vijek animalnih stanica u kulturi u uvjetima *in vitro* je ograničen i genetički kontroliran. Djelovanjem karcinogena moguće je postići besmrtnost stanica, a sami koraci koji vode do besmrtnosti nisu dovoljno poznati. Tumor supresor gen p53 je uključen u kontrolu staničnog ciklusa i postoje dokazi o njegovoj ulozi u kontroli životnog vijeka ljudskih stanica i stanica glodavaca. Postavili smo pitanje, jesu li mutacije u genu p53 uključene u proces spontanog prijelaza mišjih embrionalnih stanica u besmrtne stanične? Tri stanične linije mišjih embrionalnih fibroblasta, NIH 3T3 stanice, FADD^{+/+} stanice divljeg tipa i FADD^{-/-} knockout stanice, dobivene su iz mišjih embrija. Četiri kodona p53 gena umnožena su lančanom reakcijom polimeraze (PCR) korištenjem četiri specifične početnice. Korištenjem uzvodnih početnica specifičnih za određeni tip mutacije i univerzalnih nizvodnih početnica, sljedovi genomske DNA p53 gena ispitani su AS-PCR-om (eng. *allele-specific polymerase chain reaction*) na prisutnost CC u TT mutacije na kodonima 154-155 i 175-176 eksona 5 te C u T mutacije na kodonima 270 i 275 eksona 8. Produkti AS-PCR reakcije analizirani su gel elektroforezom. Tri stanične linije nisu pokazale prisutnost mutacija na kodonima 154-155, 175-176 i 275, dok je početnica specifična za mutaciju na kodonu 270 umnožila PCR produkt veličine 134 parova baza u svim ispitivanim staničnim linijama. Možemo zaključiti da se p53 mutacije pojavljuju i pogoduju stanicama koje su postale besmrtne.

KLJUČNE RIJEČI: stanična kultura, besmrtnost, spontane mutacije, tumor supresor gen p53, mutacijski spektar.

UVOD

Zadnjih nekoliko godina znatno se povećala upotreba animalnih staničnih linija u biotehnologiji u svrhu dobivanja raznih produkata (1,2). Broj proizvoda dobivenih upotrebom animalnih staničnih linija u biotehnologiji neprestano raste, a među njima su najpoznatiji: enzimi – urokinaza i tkivni plazminogen aktivator; hormoni – hormon rasta; čimbenici rasta; ljudska virusna cjepiva – rubeola i zaušnjak; veterinarska cjepiva – New Castle virusna bolest, FMD cjepivo; monoklonska protutitijela; bioinsekticidi – Baculovirus; imunoregulatori – interferon i interleukini; stanice – za toksikološka ispitivanja; matične stanice.

Kako raste interes i upotreba animalnih staničnih linija u biotehnologiji tako se otvaraju i pitanja o sigurnosti proizvoda dobivenih upotrebom animalnih stanica u kulturi. Mehanizam stanične

diobe, prolaz u i iz stanica, komunikacija među stanicama i odgovor na vanjske utjecaje samo su neki od ključnih izazova upotrebe stanica u biotehnologiji. Posebna pažnja usmjerena je na stabilnost genske ekspresije stanica korištenih u biotehnoškom (masovnom) uzgoju.

Normalne stanice u uvjetima uzgoja u staničnoj kulturi imaju ograničeni proliferativni potencijal i nakon određenog broja dioba dolaze u stanje mirovanja nakon kojeg počinju ugibati (3). Iznimno, stanice uspiju izbjeći stanje mirovanja i nastave se dijeliti i prijeđu u kontinuiranu staničnu liniju koja ima obilježja besmrtnosti. Mehanizam besmrtnosti do sada nije u potpunosti razjašnjen. Stanica mora proći određene genetske promjene da bi postala besmrtne, što je dokazano istraživanjima u kojima je besmrtnost stanica izazvana karcinogenim agensima ili virusima. Dva su pristupa u razjašnjenju procesa besmrtnosti stanica.

* Korespondentni autor

Jedan se temelji na negativnoj regulaciji gena odgovornih za prolaz stanica kroz stanični ciklus (4), a drugi na genetskim promjenama koje proizlaze iz aktivnosti telomeraze (5). Pretpostavlja se da dolazi do promjene u genima koji kontroliraju stanični ciklus čime je stanicama omogućeno nesmetano dijeljenje. Međutim, uvođenje aktivnosti telomeraze u normalne stanice ne dovodi do promjena fenotipa (6).

Naša istraživanja usmjerena su na promjene u jednom tumor supresor genu u stanicama koje su prešle u kontinuiranu staničnu liniju s obilježjem besmrtnosti, bez utjecaja virusa ili karcinogena. Cilj istraživanja je bio ustanoviti posjeduju li normalne netretirane stanice mutaciju u p53 genu. Ispitana su četiri kodona u dva eksona koja su najčešće mutirana u eksperimentima u kojima su korišteni karcinogeni.

MATERIJALI I METODE

Stanice

U ovom istraživanju korištene su tri normalne embrionalne stanične linije: NIH 3T3 stanice - mišji embrionalni fibroblasti izolirani davne 1962. godine koji se koriste u brojnim laboratorijima kao normalne stanice miša u kulturi (7); FADD^{+/+} stanice - mišje embrionalne stanice dobivene iz embrija miša divljeg tipa (wt); i FADD^{-/-} stanice - mišje embrionalne stanice dobivene iz embrija knockout (k/o) miša (8). Ukratko, mišji embriji stari 9.5 dana su genotipizirani metodom PCR, potom mehanički usitnjeni i homogenizirani. Dobivena stanična suspenzija je tripsinizirana i presađivana kroz više od 50 dioba. Sve stanice su uzgajane u kulturi pri 37°C u atmosferi s 5% CO₂ u Dulbecco modificiranom Eagle mediju (DMEM Sigma) obogaćenom s 10% fetalnim goveđim serumom (Gibco) te uz dodatak 100 U/ml penicilina i 100 µg/ml streptomicina. Stanice su presađene svakih 3-4 dana korištenjem Trypsin-EDTA otopine.

Izolacija genomske DNA

Najmanje 5 x 10⁶ stanica je tripsinizirano i centrifugirano 5 minuta na 300 g.

GenElute Mammalian Genomic DNA Purification Kit (Sigma) omogućio je jednostavnu izolaciju genomske DNA visoke čistoće. Prema uputama

proizvođača, stanice su resuspendirane i lizirane u puferu koji sadrži jaki denaturirajući agens. Dodatkom etanola omogućeno je vezivanje DNA na silikatnu membranu kolumne, ostatak onečišćenja uklonjen je ispiranjem i DNA je eluirana Tris-EDTA puferom.

Alel-specifična lančana reakcija polimerazom (AS-PCR)

Genomska DNA analizirana je AS-PCR-om na CC u TT tranzicije kodona 154-155 i 175-176 na eksonu 5 te C u T tranzicije kodona 270 i 275 na eksonu 8 p53 gena. Za umnožavanje navedenih mutacija korištene su univerzalne nizvodne (engl. *reverse*) početnice koja hibridiziraju s mutiranim i divljim tipom p53 alela: 5'GAGGGCTTACCATCA CCATC3' za kodone 154-155 i 175-176; te 5'GCCTGCGTACCTCTC TTTGC3' za kodone 270 i 275. Uzvodna (engl. *forward*) početnica (5'CCTCCAGCTGGGAGCCGTGCTT3') specifična je za mutaciju na kodonu 154-155. Hibridizira samo s mutiranim kodonom jer zadnja tri nukleotida početnice (CTT) odgovaraju mutiranim bazama kodona 154-155. Na isti način su dizajnirane početnice za određivanje mutacija CC u TT na kodonu 175-176 i mutacija C u T na kodonima 270 i 275 (5'TCGTGAGACGCT GCCCCATT3', 5'GGACGGGACAGCTTTGAGG TTT3' i 5'GTGTTTGTGCCTGCCT3').

AS-PCR-om umnoženo je 360 ng genomske DNA izolirane iz NIH 3T3, FADD^{+/+} i FADD^{-/-} stanica. PCR reakcijska smjesa od 50 µL sadržavala je 0,55µM svake od početnica, 2,8mM MgCl₂, 0,12mM dNTP-ova i 1,85U AmpliTaq Gold® DNA Polymerase (Applied Biosystems). Uvjeti reakcije su bili slijedeći: denaturacija 6 minuta na 95°C; 35 ciklusa denaturacije 1 minutu na 94°C; vezivanja početnica 1 minutu na 63°C (za kodon 175-176), 65°C (za kodon 275) i 69°C (za kodon 154-155 i 270); i produljivanja lanca 1 minutu na 72°C; s konačnim produljivanjem lanca 7 minuta na 72°C. Produkti PCR reakcije analizirani su u 2 % gelu agaroze uz bojanje SybrSafe (Invitrogen).

Početnice specifične za mutaciju na određenom kodonu umnože sekvencu dužine 119

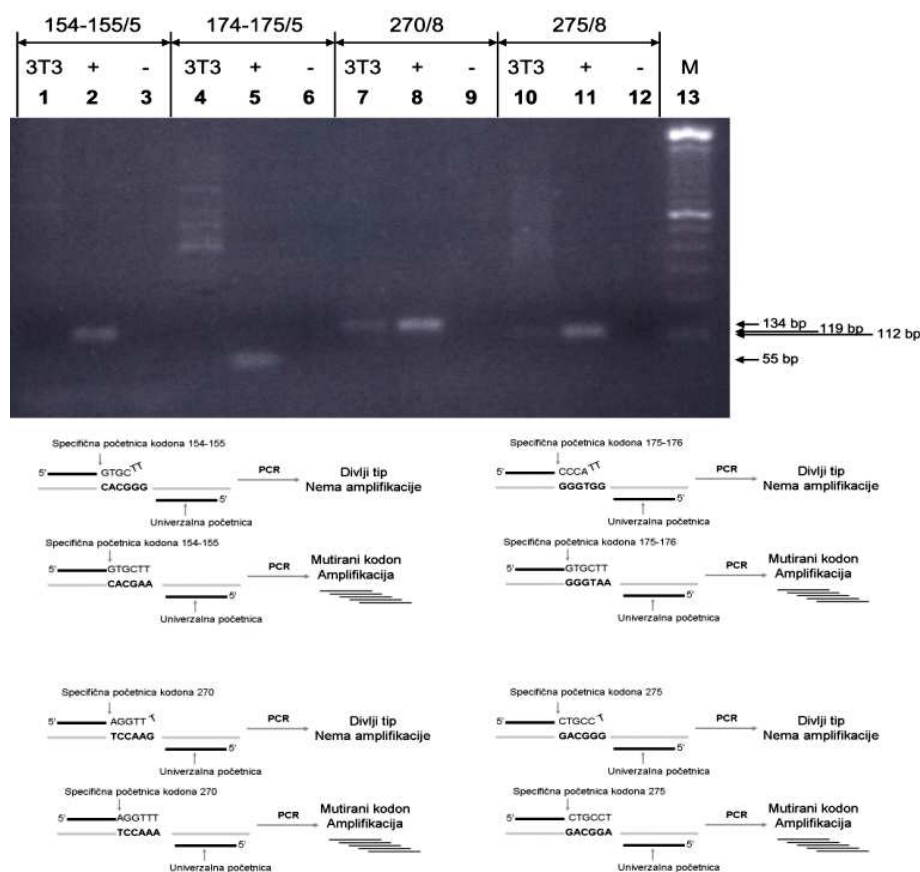
parova baza (za kodon 154-155), 55 parova baza (za kodon 175-176), 134 parova baza (za kodon 270) i 112 parova baza (za kodon 275).

REZULTATI

Određivanje mutacija u genu p53 u NIH 3T3 stanicama

Za određivanje mutacijskih promjena u NIH 3T3 mišjim embrionalnim fibroblastima, ispitani su kodoni 154-155 i 175-176 na eksonu 5 tumor supresor gena p53. Promjena para CC u TT na ovim kodonima je posljedica tretiranja ovih stanica s

raznim karcinogenima (9). Rezultati ispitivanja ovih stanica na promjenu u tom tzv. „hot spot“ mjestu su pokazali da početnice specifične za mutaciju na ta dva kodona nisu umnožile DNA izoliranu iz NIH 3T3. Isto je dobiveno i za kodon 275 koji se nalazi na eksonu 8 gena p53. Međutim, upotrebom početnica specifičnih za mutacijsku promjenu na kodonu 270 istog eksona, umnožen je produkt veličine 134 parova baza. To označava prisutnost mutacije na kodonu 270 u DNA izoliranoj iz NIH 3T3 mišjih embrionalnih stanica u kulturi. Slika 1. prikazuje rezultate AS-PCR analize i shematsku prezentaciju umnožavanja.



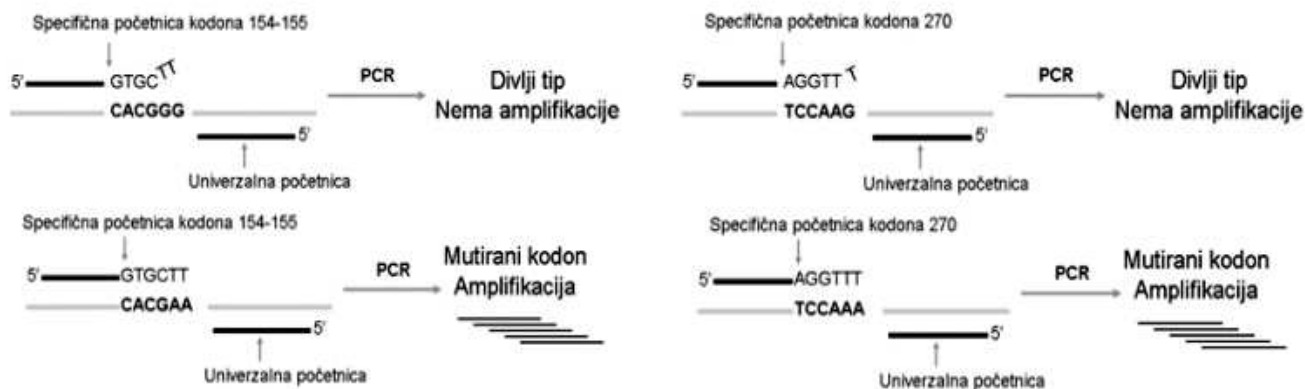
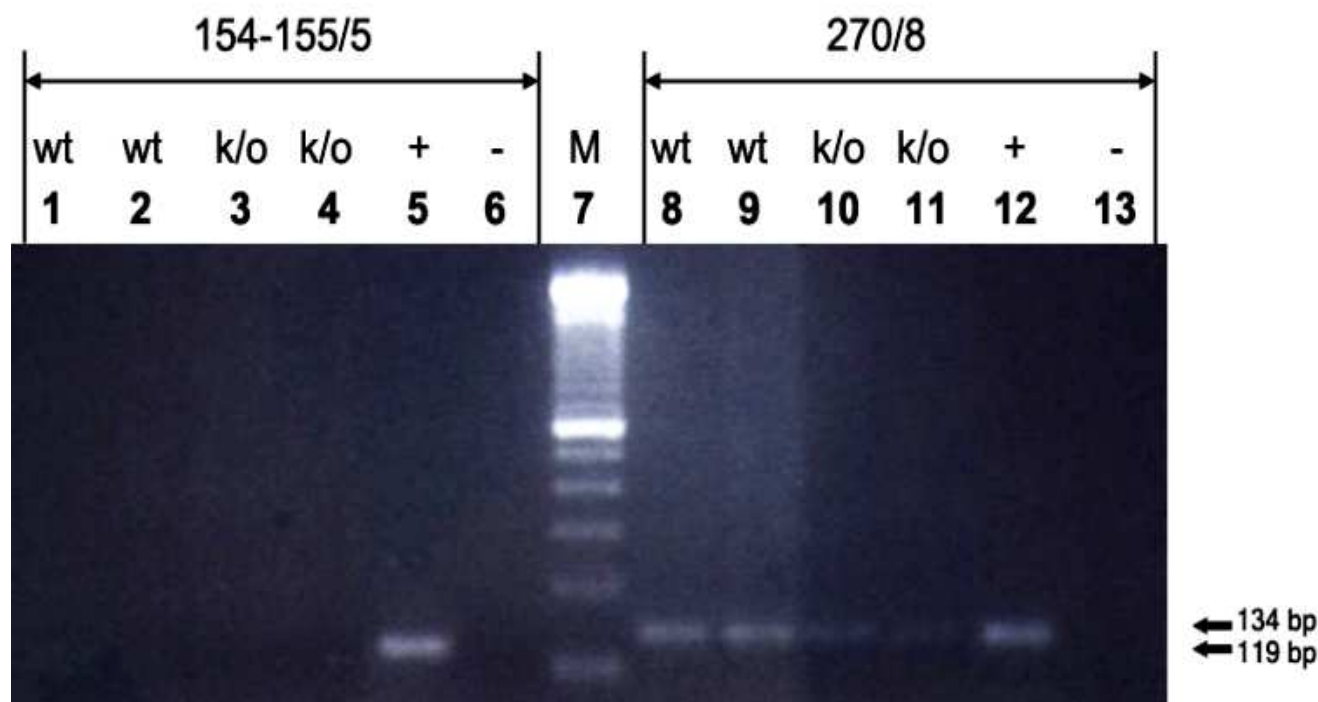
Slika 1. Određivanje mutacije u genu p53 u staničnoj kulturi NIH 3T3 mišjih embrionalnih fibroblasta metodom alel-specifične lančane reakcije polimerazom (AS-PCR). DNA je izolirana iz NIH 3T3 stanica i umnožena korištenjem početnica specifičnih za određenu mutaciju, 5'-CTT specifične za kodone 154-155, 5'-CTT specifične za kodone 174-175, 5'-TTT specifične za kodon 270 i 5'-CCT specifične za kodon 275. Linije 1, 4, 7, i 10 pokazuju uzorke dobivene iz NIH 3T3 stanica, linije 2, 5, 8 i 11 pokazuju pozitivne, a linije 3, 6, 9 i 12 negativne kontrole. Linija M pokazuje oznaku veličine DNA fragmenata. Umnoženi AS-PCR produkt, vidljiv u liniji 7, označava mutaciju na kodonu 270 prisutnu u DNA izoliranoj iz NIH 3T3 stanica. Mutacije na kodonima 154-155, 174-175 i 275 nisu dokazane.

Figure 1 Detection of p53 mutations in mouse embryonic fibroblasts cells NIH 3T3, using allele-specific polymerase chain reaction (AS-PCR). DNA was extracted from normal, untreated cells, and amplified using mutant-specific primers, 5'-CTT specific for mutation at codon 154-155, 5'-CTT specific for mutation at codon 174-175, 5'-TTT specific for mutation at codon 270 and 5'-CCT specific for mutation at codon 275. Lanes 1, 4, 7, and 10 present samples from NIH 3T3 cells. Lanes 2, 5, 8 and 11 present positive and lanes 3, 6, 9 and 12 negative controls. Lane M shows DNA size marker. Amplified AS-PCR product shown in lane 7, presents mutation at the codon 270 of genomic DNA isolated from normal untreated NIH 3T3 cells. Mutations at codons 154-155, 174-175 and 275 were not detected.

Tipizacija mutacija u genu p53 u stanica dobivenih od embrija divljeg tipa i knockout miša.

Alel-specifičnom lančanom reakcijom polimeraze (AS-PCR) analizirana je genomska DNA na CC u TT tranzicije kodona 154-155 i 175-176 na eksonu 5 te C u T tranzicije kodona 270 i

275 na eksonu 8 p53 gena. Slika 2. prikazuje produkte dobivene umnožavanjem genomske DNA dobivene iz NIH 3T3 stanica, FADD^{+/+} embrionalnih stanica divljeg (wt) tipa i FADD^{-/-} embrionalnih stanica iz knockout (k/o) miša.



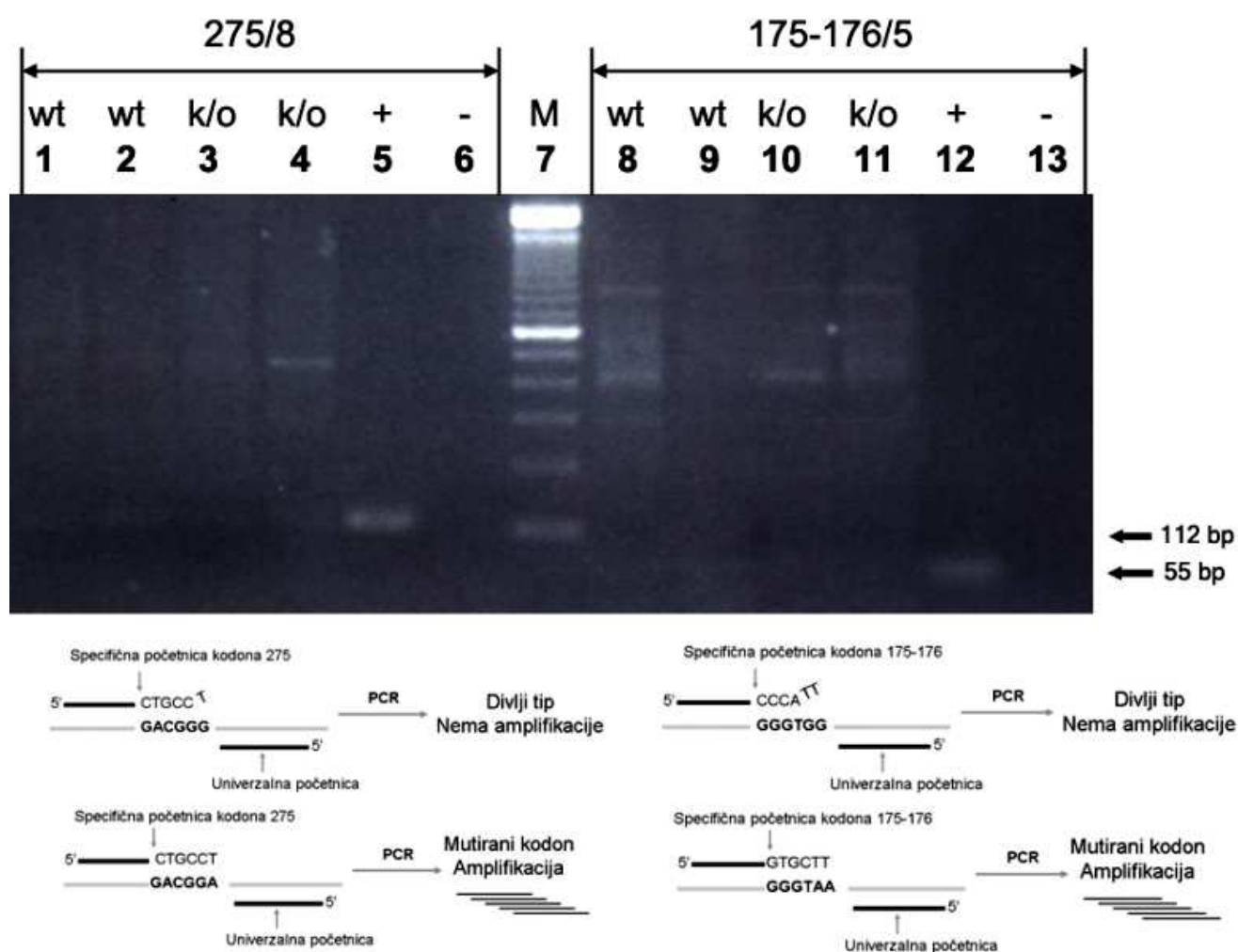
Slika 2. Određivanje mutacije u gena p53 u stanicama FADD^{+/+} dobivenih iz embrija miša divljeg tipa (wt) i stanicama FADD^{-/-} iz knockout miša (k/o) metodom alel-specifične lančane reakcije polimerazom (AS-PCR). DNA je izolirana iz FADD^{+/+} i FADD^{-/-} stanica i umnožena korištenjem početnica specifičnih za određenu mutaciju, 5'-CTT specifične za kodone 154-155 i 5'-TTT specifične za kodon 270. Umnoženi AS-PCR produkt veličine 134 bp, vidljiv u linijama 8, 9, 10 i 11, označava mutaciju na kodonu 270 prisutnu u DNA izoliranoj iz FADD^{+/+} (wt) i FADD^{-/-} (k/o) stanica. Mutacija na kodonu 154-155 nije dokazana.

Figure 2 Detection of p53 mutations in mouse embryonic fibroblasts cells derived from FADD wild mice embryos and from FADD deficient mutant embryos using allele-specific polymerase chain reaction (AS-PCR). DNA was extracted from FADD^{+/+} wild (wt) i FADD^{-/-} knockout (k/o) cells. DNA was extracted from untreated cells, and amplified using mutant-specific primers: 5'-CTT specific for codon 154-155 and 5'-TTT specific for codon 270. Amplified AS-PCR products of 134 base pairs shown in lanes 8, 9, 10 and 11 present mutation at codon 270 present in DNA isolated from FADD^{+/+} (wt) i FADD^{-/-} (k/o) cells Mutation at codon 154-155 is not detected.

Dijagrami prikazuju strategiju korištenu za umnožavanje mutacija na kodonu 154-155 i na kodonu 270, gdje su uvijek korištene pozitivne i negativne kontrole za umnožavanje fragmenta od 134 i 119 baznih parova. Rezultati pokazuju da mutacija na kodonu 154-155 nije prisutna u DNA izoliranoj iz stanica dviju nezavisnih kultura stanica divljeg (wt) tipa (linija 1 i 2) kao niti u DNA izoliranoj iz stanica dviju nezavisnih kultura

knockout (k/o) stanica (linija 3 i 4). Amplifikacijom kodona 270 u DNA izoliranim iz stanica divljeg (wt) tipa i knockout (k/o) stanica dobiven je AS-PCR specifični produkt veličine 134 parova baza (linije 8,9,10,11).

Slika 3. pokazuje gel elektroforezu AS-PCR produkata specifičnih za mutacije na kodonima 275 i 175-176.



Slika 3. Određivanje mutacije u genu p53 u stanicama $FADD^{+/+}$ dobivenih iz embrija miša divljeg tipa (wt) i stanicama $FADD^{-/-}$ iz knockout miša (k/o) metodom alel-specifične lančane reakcije polimerazom (AS-PCR). DNA je izolirana iz $FADD^{+/+}$ i $FADD^{-/-}$ stanica i umnožena korištenjem početnica specifičnih za određenu mutaciju, 5'-CTT specifične za kodone 174-175 i 5'-CCT specifične za kodon 275. Mutacije na kodonima 174-175 i 275 nisu dokazane.

Figure 3 Detection of p53 mutations in mouse embryonic fibroblasts cells derived from FADD wild mice embryos and from FADD deficient mutant embryos using allele-specific polymerase chain reaction (AS-PCR). DNA was extracted from $FADD^{+/+}$ wild (wt) i $FADD^{-/-}$ knockout (k/o) cells. DNA was extracted from untreated cells, and amplified using mutant-specific primers: 5'-CTT specific for codon 174-175 and 5'-CCT specific for codon 275. Mutations at codons 174-175 and 275 were not detected.

Dijagrami prikazuju strategiju korištenu za umnožavanje mutacija na ovim kodonima p53 gena. U ponovljenim analizama DNA izoliranih iz embrionalnih stanica iz miša divljeg (wt) tipa (linije 1, 2, 8, 9) i embrionalnih stanica iz knockout (k/o) miša (linije 3, 4, 10, 11) nisu dobiveni AS-PCR produkti niti na jednom od ispitivanih kodona. Iz dobivenih rezultata možemo zaključiti da se kod ispitivanih besmrtnih stanica divljeg tipa i knockout stanica radi o promjeni samo na kodonu 270 ispitivanog tumor supresor gena p53.

DISKUSIJA

U istraživanjima su ispitane mutacije na genu p53 kod tri stanične linije: NIH 3T3 stanice - mišji embrionalni fibroblasti koji se koriste kao normalne ne-transformirane stanice miša u kulturi; FADD^{+/+} stanice - mišje embrionalne stanice dobivene iz embrija miša divljeg tipa (wt); FADD^{-/-} stanice - mišje embrionalne stanice dobivene iz embrija knockout (k/o) miša. Rezultati pokazuju da sve tri stanične linije u kulturi posjeduju mutacije u tumor supresor genu p53. Tumor supresor gen p53 kodira transkripcijski faktor p53 koji je prisutan u stalnoj koncentraciji u svim ljudskim i animalnim stanicama (10). Djelovanjem različitih stresnih čimbenika dolazi do postranslacijske aktivacije i stabilizacije p53. To ima za posljedicu ili zastoj u prolazu stanica kroz stanični ciklus (u G1 fazi putem p21, u G2 putem 14-3) ili do apoptoze (putem GENAX, Bax, Puma, Noxa). Protein p53 ima pet domena koje su jako konzervirane: transaktivacijska domena se proteže od 1-42, prolin bogata domena od 63-97, DNA vezna domena od 102-292, 3 nuklearna lokalizacijska signala od 305-322, nuklearni eksportni signal od 325 do 355, a domena negativne regulacije od 360 do 393. U ovom istraživanju su nađene mutacije gena p53 u ispitivanim staničnim linijama na poziciji 270 dok su pozicije 154, 175 i 275 pokazivale nepromijenjeni slijed. Iz rezultata možemo zaključiti da je inaktivacija oba divlja alela p53, mutacijom na poziciji 270, i selektivna ekspresija

mutiranog p53 ključan događaj u izazivanju besmrtnosti stanica. Budući da je kontinuirana linija NIH 3T3, stanice divljeg tipa i stanice knockout miša sadržavale istu mutaciju.

Mutacije u p53 genu su jedan od glavnih događaja u procesu karcinogeneze i povezane su s učinkom specifičnih karcinogenih (11). Mutacijska tzv. „hot spot“ mjesta na CpG dinukleotidima se nalaze u segmentu koji kodira vezno mjesto za DNA na pozicijama 175, 248, 273 i 282 dok je kodon 72 uglavnom polimorfno mjesto u zdravim stanicama. Promjena kodona 153, 158 i 273 uglavnom je prisutna u tumorima pluća pušača i povezuje se s karcinogenim djelovanjem duhana (12). Mutacije u genu p53 su zastupljene u više od 50% humanih tumora te je inaktivacija tog tumor supresor gena p53 univerzalni događaj u razvoju tumora kod ljudi (13). Brojni pokazatelji ukazuju da je gubitak funkcije gena p53 povezan s promjenom stanične proliferacije i stabilnosti ekspresije cijelog niza gena (14). Rezultati ovog istraživanja potvrđuju da p53 ima važnu ulogu u postizanju besmrtnosti stanica u kulturu i da to vrijedi jednako za embrionalne stanice divljeg tipa kao i za knockout stanice. U literaturi je opisano da je besmrtnost mišjih stanica praćena gubitkom funkcije p53 gena popratna pojava transformacije stanica u tumorsku stanicu (5, 15). Rezultati ovog istraživanja dokazuju da i stanice koje se koriste kao normalne, prilikom uzgoja u in vitro uvjetima sadrže specifičnu mutaciju na kodonu 270 gena p53.

Normalne animalne stanice moraju biti besmrtnost kako bi bile korištene u biotehnologiji. Iako besmrtnost animalnih stanica omogućuje njihov masovan uzgoj za potrebe biotehnologije, jasno je da takve stanice u kulturi sadrže genetske promjene nastale tijekom njihovog presađivanja u uvjetima in vitro. Za upotrebu biotehnoloških produkata stanica in vivo, potrebno je s posebnom pažnjom pratiti mutacijske promjene tumor supresor gena p53 vezanog uz proces karcinogeneze. Možemo pretpostaviti da mutacija na kodonu 270 gena p53 omogućuje abnormalnosti u kontroli rasta i staničnog ciklusa, te daje stanicama prednost u populaciji tijekom uzgoja u kulturi. Budući da se

ova mutacija dogodila DNA vezujućoj domeni p53 tumorsupresora moguće je da je izgubio afinitet vezivanja za kontrolnu regiju, što je vjerovatno transformiralo stanicu u besmrtnu. Iako besmrtnost stanica predstavlja siguran način za dobivanje velikog broja stanica, potreban je poseban oprez i stalno praćenje stanica korištenih u biotehnologiji. Upotreba knockout tehnologije u kombinaciji s tehnologijom transgeničnih organizama zahtjeva poseban oprez i stalno praćenje s obzirom da rezultati ovog istraživanja pokazuju da i knockout stanice tijekom prijelaza u besmrtnu staničnu liniju razvijaju istu mutaciju kao i stanice divljeg tipa.

LITERATURA

1. J.B.Griffiths, In "Animal Cell Biotechnology" Vol.2. (1985) pp 3-11
2. W.S. Hu, T.C. Dodge, Biotechnol. Prog. 1(1985) 209
3. L.Hayflick, P.S. Moorhead, Exp.Cell Res. 25 (1961) 585
4. T.M.Bryan, R.R.Reddel, Crit.rev.Oncog. 5 (1994) 331
5. D.M.Harley, A.J.Levine, Genes Dev. 5(1991) 2375
6. H.Nakumura, H.Fukuma, Y. Hayashi, T. Kiyono, S. Nakatsugawa, S. Hamaguchi, K. Ishizaki, Radiat.Res. 43 (2002) 167
7. G.J.Todaro, H.Green, JCB.17(1963) 299.
8. W.C. Yeh, J.L. Pompa, E.M. McCurrach, H.B. Shu, A.J. Elia, Ng,M. Shahinian, A., Wakeham, W, Khoo, K. Mitchell, W.S. El-Deiry, S.W. Lowe, D.V. Goeddel, and T.W. Mak, Science 279, (1998) 1954
9. S.Kanjilal, W.E. Pierceall, K.K.Cummings, M.L.Kripke, H.N. Ananthaswamy, Cancer Res. 53(1993)2961.
10. M. Hergenhahn, J.L.Lou, M. Hollstein, Cell Cycle 3 (2004) 738
11. M. Hollstein,Science, 253 (1991):49).
12. M.Reinbold, J-L,Luo, T.Nedelko, B.Jerchow, M.E.Murphy, C.Whibley, Q.Wei, M.Hollstein, Oncogene 27(2008) 2788
13. A.J.Levine, J.Momand, C.A.Finlay, Nature 351 (1991) 453
14. S.E.Kern, J.A.Thiagalingam, A.Seymour, Science 256 (1992) 827
15. W.C.Hahn, R.A. Weinberg, Nat.Rev.Cancer 2(2002) 331

BIOTECHNOLOGY AND IMMORTALIZED CELLS

I. MATIĆ, M. RADNIĆ, I. FURČIĆ, B. NAGY

ABSTRACT: The in vitro life span of animal and human cells is under genetic control and limited. Immortalized cells, however, can be obtained after carcinogen treatments through the immortalization steps that are not well understood. Tumor suppressor gene p53 has been implicated in cell cycle regulation and evidences suggest it may have a role in controlling life span in rodent and human cells. We have asked whether p53 mutations are involved in the process of spontaneous immortalization of mouse embryonic cells. Cells from mouse embryos were used to prepare FADD^{+/+} wild type and FADD^{-/-} knockout cells and the mouse embryonic fibroblasts NIH 3T3. After emerging the confluency, genomic DNA was isolated and p53 sequences were amplified by polymerase chain reaction (AS-PCR) using four mutant specific primers corresponding to four codons. Genomic DNA was analyzed by allele-specific polymerase chain reaction (AS-PCR) for CC to TT mutation at codons 154-155 and 175-176 in exon 5 and for C to T mutations at codons 270 and 275 in exon 8 of the p53 gene, using mutant specific forward primer for each mutation and universal reverse primer. Allele-specific PCR detection of p53 mutations in genomic DNA from knockout and wild type cells were analyzed by gel electrophoresis. The AS-PCR product of the aggregated DNA from each of three lines showed no evidence of mutation at the codons 154-155, 175-176, 275. In contrast, the mutant-specific primer for codon 270 amplified 134-base pair product on DNA from all tested cell lines. We conclude that p53 mutation in 270th codon arise and are strongly selected for immortalized cells.

KEYWORDS: Cell cultures, immortalization, tumor suppressor p53, mutation spectrum

SPEKTROFOTOMETRIJSKO ODREĐIVANJE L-ASKORBINSKE KISELINE U PRISUSTVU ETILENDIAMINTETRASIRČETNE KISELINE, LIMUNSKKE KISELINE I DINATRIJEVOG HIDROGENFOSFATA

IZVORNI NAUČNI RAD

Mirsad Salkić*, Amra Selimović

Tehnološki fakultet, Univerzitet u Tuzli,
Univerzitetska 8, 75 000 Tuzla, BiH

SAŽETAK: Razvijena je brza i tačna metoda za direktno spektrofotometrijsko određivanje L-askorbinske kiseline. Za stabilizaciju L-askorbinske kiseline u vodenoj sredini korišćena je etilendiamintetrasirćetna kiselina ($2,68 \times 10^{-4} \text{ mol/dm}^3$) u puferu limunska kiselina- Na_2HPO_4 . Mjerenja apsorbancije su vršena na 250 nm. Određivanje L-askorbinske kiseline je moguće u linearnom opsegu od $2,67 \times 10^{-6}$ do $9,08 \times 10^{-5} \text{ mol/dm}^3$, sa molarnom apsorptivnošću od $8,69 \times 10^3 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$. Granica detekcije iznosi $8,02 \times 10^{-7} \text{ mol/dm}^3$, a relativno standardno odstupanje 0,67% za $4,54 \times 10^{-5} \text{ mol/dm}^3$ L-askorbinske kiseline ($n = 7$).

Metalni joni, anioni, organske kiseline, šećeri i aminokiseline obično prisutne u proizvodima vitamina C ne predstavljaju smetnju određivanju L-askorbinske kiseline, dok željezo(II), drugi vitamini i nitrit smetaju. Predložena metoda je uspješno primijenjena za određivanje L-askorbinske kiseline u tabletama vitamina C. Rezultati dobijeni primjenom predložene metode slažu se sa rezultatima titrimetrijske metode s jodom kao titrantom.

KLJUČNE RIJEČI: L-askorbinska kiselina, spektrofotometrija, etilendiamintetrasirćetna kiselina

UVOD

L-Askorbinska kiselina (2-okso-L-treo-heksono-1,4-lakton-2,3-endiol) se zbog odgovarajućih fizioloških i fizičko-hemijskih osobina široko primjenjuje u prehrambenoj industriji, te je mnogi proizvodi sadrže i kao dodatu. Dodaje se u cilju povećanja sadržaja vitamina C, održivosti boje, arome i opšte postojanosti prehrambenih proizvoda. U literaturi je opisan veliki broj analitičkih metoda za određivanje L-askorbinske kiseline, kao što su visoko efikasna tečna hromatografija,¹ spektrofotometrija,²⁻⁵ fluorimetrija,⁶ titrimetrija,⁷ hemiluminiscencijske⁸ i elektrohemijske⁹ metode. Glavni problem kod određivanja L-askorbinske

kiseline je njena brza oksidacija u dehidro-L-askorbinsku kiselinu, te prisustvo pratećih supstanci u realnim uzorcima, naročito metalnih jona.

Cilj ovog rada je bio da se odabere pogodan stabilizator koji će inhibirati oksidaciju L-askorbinske kiseline u vodenim rastvorima i time omogućiti njeno kvantitativno određivanje u proizvodima vitamina C. Za ovu svrhu predložena je primjena etilendiamintetrasirćetne kiseline (EDTA) u puferu limunska kiselina- Na_2HPO_4 . U ovom radu je također ispitan uticaj nekih metalnih jona, aniona, organskih kiselina, aminokiselina i šećera na direktno spektrofotometrijsko određivanje

* Korespondentni autor

vitamina C u prisustvu odabranog stabilizatora i pufera.

EKSPERIMENTALNI DIO

Za pripremu rastvora korišćeni su reagensi analitičkog stepena čistoće.

Rastvor stabilizatora koji se sastoji od limunske kiseline ($7,30 \times 10^{-3}$ mol/dm³), dinatrijevog hidrogenfosfata ($7,30 \times 10^{-3}$ mol/dm³) i EDTA ($2,68 \times 10^{-4}$ mol/dm³) pripremljen je rastvaranjem 1,40 g C₆H₈O₇ (Fluka), 1,30 g Na₂HPO₄·2H₂O (Merck) i 0,10 g C₁₀H₁₄N₂Na₂O₈·2H₂O (Fluka) u destilovanoj vodi i razblaživanjem vodom do 1 dm³.

Rastvor L-askorbinske kiseline koncentracije $1,13 \times 10^{-3}$ mol/dm³ pripremljen je rastvaranjem 0,05 g L-askorbinske kiseline (Riedel-de Haën) u 250 cm³ rastvora stabilizatora.

Rastvori metalnih jona, aniona, organskih kiselina, šećera i aminokiselina pripremljeni su rastvaranjem poznatih količina ovih supstanci u rastvoru stabilizatora.

Za mjerenje apsorbancija korišćen je spektrofotometar Cecil 2021, Velika Britanija.

Izmjerena količina praška dobijenog mrvljenjem nekoliko tableta rastvori se u rastvoru stabilizatora i smjesa razblaži istim rastvorom do 50 ili 100 cm³. Ukoliko je potrebno, rastvor se filtrira i prvih nekoliko cm³ filtrata se odbace.

Alikvotni dio rastvora uzorka prenese se u volumetrijsku tikvicu od 25 cm³ i razblaži rastvorom stabilizatora do oznake. Apsorbancija ovako pripremljenog rastvora se mjeri na 250 nm prema rastvoru stabilizatora kao slijepoj probi. Za određivanje količine L-askorbinske kiseline u uzorku koristi se prethodno izvedeni baždarni pravac.

Kod ispitivanja uticaja koegzistirajućih supstanci, alikvotni dio standardnog rastvora koji sadrži 200 µg L-askorbinske kiseline prenese se u odmjernu tikvicu od 25 cm³, nakon čega se doda poznata količina standardnog rastvora koegzistirajuće supstance. Tikvica se dopuni rastvorom stabilizatora do oznake i apsorbancija mjeri na 250 nm prema rastvoru stabilizatora kao slijepoj probi. Koncentracija askorbinske kiseline u

ovako pripremljenom rastvoru iznosi $4,54 \times 10^{-5}$ mol/dm³.

REZULTATI I DISKUSIJA

Stabilnost L-askorbinske kiseline

L-Askorbinska kiselina je u vodenoj sredini vrlo osjetljiva prema djelovanju topline, alkalija, kiseonika i svjetlosti. Mnogi metalni joni, naročito Cu(II) i Fe(III) prisutni i u tragovima, katalizuju njenu oksidaciju molekularnim kiseonikom u dehidro-L-askorbinsku kiselinu. Stoga je glavni problem pri analizi L-askorbinske kiseline u realnim uzorcima sprječavanje degradacije ovog vitamina. U ovom radu je za stabilizaciju L-askorbinske kiseline u vodenim rastvorima korišćena etilendiamintetrasirćetna kiselina koncentracije $2,68 \times 10^{-4}$ mol/dm³ u puferu limunska kiselina-Na₂HPO₄. Prisustvo pufera je bilo poželjno zbog činjenice da položaj apsorpcijskog maksimuma za L-askorbinsku kiselinu ovisi o pH vrijednosti vodene sredine.^{10,11} U rastvorima koji su sadržavali EDTA, limunsku kiselinu i Na₂HPO₄, L-askorbinska kiselina je bila stabilna najmanje pet sati nakon pripreme rastvora, što pokazuje da odabrani stabilizator efikasno inhibira oksidaciju ovog vitamina u vodenoj sredini.

Analitičke karakteristike predložene spektrofotometrijske metode

Baždarni pravac, dobijen metodom najmanjih kvadrata, linearan je do koncentracije L-askorbinske kiseline od $9,08 \times 10^{-5}$ mol/dm³. Molarna apsorptivnost (ϵ), granica detekcije i ostale analitičke karakteristike predložene spektrofotometrijske metode za određivanje L-askorbinske kiseline date su u Tabeli 1. Vrijednost koeficijenta korelacije (r) ukazuje na jaku linearnu vezu između koncentracije L-askorbinske kiseline i apsorbancije pri 250 nm. Preciznost predložene spektrofotometrijske metode je provjerena analizom rastvora L-askorbinske kiseline koncentracije $4,54 \times 10^{-5}$ mol/dm³ i izračunavanjem relativnog standardnog odstupanja ($n = 7$).

Tabela 1. Analitičke karakteristike predložene spektrofotometrijske metode za određivanje L-askorbinske kiseline

Table 1. Analytical characteristics of the proposed spectrophotometric method for the determination of L-ascorbic acid

Nagib baždarnog pravca Slope of the calibration line	8692,21
Odsječak baždarnog pravca Intercept of the calibration line	0,004
Standardna greška Nagiba Standard error of the slope	37,36
Standardna greška odsječka Standard error of the intercept	0,0023
Koeficijent korelacije (r) Correlation coefficient (r)	0,999982
Granica detekcije Limit of detection	$8,02 \times 10^{-7} \text{ mol/dm}^3$
Granica određivanja Limit of quantification	$2,67 \times 10^{-6} \text{ mol/dm}^3$
Linearni opseg Linear range	$2,67 \times 10^{-6} - 9,08 \times 10^{-5} \text{ mol/dm}^3$ (0,47 – 16,0 $\mu\text{g/cm}^3$)
Molarna apsorptivnost Molar absorptivity	$8,69 \times 10^3 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$
Relativno standardno odstupanje Relative standard deviation	0,67 %

Selektivnost predložene metode

Selektivnost predložene spektrofotometrijske metode je provjerena ispitivanjem uticaja nekih kationa, aniona, šećera, organskih kiselina i aminokiselina na određivanje $4,54 \times 10^{-5} \text{ mol/dm}^3$ L-askorbinske kiseline (H_2A). Usvojeno je da koegzistirajuća supstanca u dodanoj količini ne

predstavlja ozbiljnu smetnju predloženoj metodi ukoliko pri određivanju L-askorbinske kiseline ne uzrokuju relativnu grešku veću od $\pm 5,0 \%$.

Od kationa, ispitan je uticaj Ca(II) , Mg(II) , Cu(II) , Zn(II) , Mn(II) , Fe(II) , P(V) i Ni(II) koji su česti pratioci L-askorbinske kiseline u prirodnim i komercijalnim proizvodima. Rezultati ispitivanja uticaja ovih supstanci na spektrofotometrijsko određivanje L-askorbinske kiseline predloženom metodom prikazani su u Tabeli 2. Nikl(II), bakar(II), željezo(II) i mangan(II) joni u obliku sulfata i Ca(II) joni u obliku nitrata dovode do pozitivnih grešaka, jer apsorbiraju pri 250 nm. Jedino Fe(II) joni mogu ozbiljno smetati određivanju L-askorbinske kiseline predloženom spektrofotometrijskom metodom, s obzirom da uzrokuju grešku veću od 5,0%. Rezultati ovih istraživanja su pokazali da EDTA efikasno inhibira oksidaciju L-askorbinske kiseline u prisustvu metalnih jona. EDTA s metalnim jonima gradi stabilne helatne komplekse, čime se sprječava formiranje kompleksa L-askorbinska kiselina-metalni jon, a nastali metalni helati nisu efikasni katalizatori oksidacije L-askorbinske kiseline.

Tabela 2. Uticaj ispitanih kationa na spektrofotometrijsko određivanje L-askorbinske kiseline (H_2A)

Table 2. The effect of tested cations on the spectrophotometric determination of L-ascorbic acid (H_2A)

Kation Cation	Maseni odnos kation: H_2A Mass ratio cation: H_2A	Greška (%) Error (%)
Mg(II)	2	0,00
Fe(II)	0,02	> 5,00
Mn(II)	1	2,00
Zn(II)	2	0,00
P(V)	4,5	0,00
Ni(II)	0,4	2,26
Ca(II)	5	4,70
Cu(II)	0,02	2,50

Relativne greške pri spektrofotometrijskom određivanju L-askorbinske kiseline predloženim postupkom u prisustvu nekih aniona i organskih kiselina navedene su u Tabeli 3. Od ispitanih

aniona, jedino nitrit ozbiljno smeta predloženoj metodi, zbog toga što u primijenjenim eksperimentalnim uslovima može lako oksidovati L-askorbinsku kiselinu. Oksalat i jabučna kiselina uzrokuju pozitivne greške u određivanju L-askorbinske kiseline predloženom metodom, jer apsorbuju pri 250 nm.

Tabela 3. Uticaj ispitanih aniona i organskih kiselina na spektrofotometrijsko određivanje L-askorbinske kiseline (H_2A)

Table 3. The effect of tested anions and organic acids on the spectrophotometric determination of L-ascorbic acid (H_2A)

Supstanca Substance	Maseni odnos supstanca: H_2A Mass ratio substance: H_2A	Greška (%) Error (%)
SO_4^{2-}	10	0,00
Cl^-	10	0,00
NO_2^-	1	-7,36
Citrat Citrate	20	0,00
HCO_3^-	10	0,00
CO_3^{2-}	5	0,00
PO_4^{3-}	5	0,00
Oksalat Oxalate	2	2,77
Jabučna kiselina Malic acid	10	2,50
Limunska kiselina Citric acid	24	0,00
Vinska kiselina Tartaric acid	10	0,00

Eksperimentalno se pokazalo da 100 puta veće količine D(+)-laktoze i D(+)-maltoze, 200 puta veće količine D(+)-glukoze, D(-)-fruktoze i saharoze i 10 puta veće količine aminokiselina L-leucina, L-arginina, L(+)-asparagina, L-prolina i DL-alanina ne smetaju spektrofotometrijskom određivanju L-askorbinske kiseline. Predložena metoda nije pogodna za analizu multivitaminskih

proizvoda, s obzirom da vitamini B₁, B₂, PP, B₅, B₆ i B₁₂, zbog apsorpcije u ultraljubičastom području, ozbiljno smetaju određivanju vitamina C.

Primjena predložene metode

Predložena spektrofotometrijska metoda je uspješno primijenjena za određivanje L-askorbinske kiseline u nekim tabletama vitamina C. Titrimetrijska metoda s jodom kao titrantom korišćena je kao referentna metoda.⁷ Rezultati određivanja deklarisanе količine L-askorbinske kiseline u proizvodima vitamina C titrimetrijskom metodom s jodom i novom spektrofotometrijskom metodom prikazani su u Tabeli 4. Rezultati analize tableta vitamina C dobijeni primjenom predložene metode slažu se sa rezultatima dobijenim titrimetrijskom metodom i s količinama deklariranim na proizvodima. Preciznost i tačnost predložene metode provjerene su primjenom *F* i *t*-testa na rezultate dobijene referentnom i predloženom metodom. Rezultati pokazuju da predloženi postupak ima zadovoljavajuću preciznost i tačnost, s obzirom da su eksperimentalno dobijene *F* i *t* vrijednosti u svim slučajevima manje od teorijskih pri 95%-tnom nivou povjerenja. Tačnost predložene metode provjerena je i analizom realnih uzoraka uz dodatak standardne L-askorbinske kiseline (2,40 i 6,00 $\mu\text{g}/\text{cm}^3$), a određivanje je vršeno prije i nakon dodatka standarda. Konačni rezultati analiza dobijeni su oduzimanjem koncentracije L-askorbinske kiseline u samom uzorku od koncentracije u smjesi uzorka i standarda, dijeljenjem ove razlike s koncentracijom dodanog standarda te množenjem sa 100%. Dobijeni rezultati su se kretali u području od 99 do 101%, što pokazuje da supstance prisutne u matrici analiziranih uzoraka nisu smetale određivanju vitamina C predloženom metodom.

Tabela 4. Deklarisana količina L-askorbinske kiseline u proizvodima vitamina C određena titrimetrijskom metodom s jodom i novom spektrofotometrijskom metodom

Table 4. The amount of L-ascorbic acid in vitamin C preparations as declared, determined by titrimetric iodine method and new spectrophotometric method

Naziv proizvoda (Proizvođač) Commercial name (Supplier)	L-askorbinska kiselina (mg/tableta) L-Ascorbic acid (mg/tablet)			F^b	t^c
	Deklarisana na proizvodu Declared concentration	Metoda s jodom ^a Iodine method ^a	Predložena metoda ^a Proposed method ^a		
Plivit C (Pliva)	500	498,33 ± 5,12	501,76 ± 4,42	1,34	1,40
Cevitbos (Bosnalijek)	500	490,89 ± 4,81	493,41 ± 2,38	4,08	1,30
Upsavit (Laboratoires UPSA)	1000	992,94 ± 8,51	1001,01 ± 7,17	1,41	2,01
Bio-C 500 (Pharmamed)	500	494,04 ± 4,93	495,44 ± 2,33	4,46	0,71

^a 95% Granice pouzdanosti za srednju vrijednost ($n = 5$); ^a The 95% confidence limits of the mean ($n = 5$)

^b Teorijska vrijednost za $F = 6,39$ ($P = 0,05$); ^b Theoretical value for F is 6.39 ($P = 0,05$)

^c Teorijska vrijednost za $t = 2,306$ ($P = 0,05$); ^c Theoretical value for t is 2.306 ($P = 0,05$)

ZAKLJUČCI

Etilendiamintetrasirćetna kiselina u puferu limunska kiselina- Na_2HPO_4 efikasno stabilizuje L-askorbinsku kiselinu u vodenim rastvorima i omogućuje njeno direktno spektrofotometrijsko određivanje. Mnoge supstance obično prisutne u komercijalnim proizvodima ne smetaju određivanju L-askorbinske kiseline predloženom metodom. Ozbiljnu smetnju predstavljaju drugi vitamini, Fe(II) joni i nitrit. Predložena metoda je brza, jednostavna, precizna i tačna i može se primijeniti za kvantitativno određivanje L-askorbinske kiseline u proizvodima vitamina C.

LITERATURA

- H. Iwase, Talanta 60 (2003) 1011.
- E. K. Janghel, V. K. Gupta, M. K. Rai, J. K. Rai, Talanta 72 (2007) 1013.
- M. Özyürek, K. Güclü, B. Bektasoglu, R. Apak, Anal. Chim. Acta 588 (2007) 88.
- O. W. Lau, S. F. Luk, K. S. Wong, Analyst 112 (1987) 1023.
- M. Salkić, R. Kubiček, Eur. J. Sci. Res. 3 (2008) 351.
- X. Wu, Y. Diao, C. Sun, J. Yang, Y. Wang, S. Sun, Talanta 59 (2003) 95.
- J. S. Fritz, G. H. Schenk, Quantitative Analytical Chemistry, Prentice Hall, New Jersey, 1987, pp. 594-597.
- T. Kato, O. Ohno, T. Nagoshi, Y. Ichinose, S. Igarashi, Anal. Sci. 21 (2005) 579.
- C. X. Li, Y. L. Zeng, Y. J. Liu, C. R. Tang, Anal. Sci. 22 (2006) 393.
- R. R. Eitenmiller, W. O. Landen, Vitamin Analysis for the Health and Food Sciences, CRC Press, USA, 1999, pp. 224-228.
- F. J. Francis, Encyclopedia of Food Science and Technology, John Wiley & Sons, USA, 2000, pp. 2449-2452.

SPECTROPHOTOMETRIC DETERMINATION OF L-ASCORBIC ACID IN THE PRESENCE OF ETHYLENEDIAMINETETRAACETIC ACID, CITRIC ACID AND DISODIUM HYDROGENPHOSPHATE

M. SALKIĆ, A. SELIMOVIĆ

ABSTRACT: A rapid and accurate method was developed for the direct spectrophotometric determination of L-ascorbic acid. Ethylenediaminetetraacetic acid ($2.68 \times 10^{-4} \text{ mol/dm}^3$) in the citric acid- Na_2HPO_4 buffer was used to stabilize L-ascorbic acid in aqueous medium. The absorbance measurements were made at 250 nm. The ascorbic acid determination is possible with a linear range of $2.67 \times 10^{-6} - 9.08 \times 10^{-5} \text{ mol/dm}^3$ with a molar absorptivity of $8.69 \times 10^3 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$. The detection limit was $8.02 \times 10^{-7} \text{ mol/dm}^3$ and the relative standard deviation 0.67% for the determination of $4.54 \times 10^{-5} \text{ mol/dm}^3$ ascorbic acid ($n = 7$).

Metal cations, anions, organic acids, sugars and amino acids commonly present in vitamin C products do not interfere with the determination of L-ascorbic acid. Iron(II), other vitamins and nitrite interfere with the determination. The proposed method was applied successfully to the determination of L-ascorbic acid in vitamin C tablets. The results obtained by the proposed method agree with those obtained by the titrimetric method using iodine as titrant.

KEYWORDS: L-ascorbic acid, spectrophotometry, ethylenediaminetetraacetic acid

SEKUNDARDNE SIROVINE U PROIZVODNJI BIODIZELA – OSTATAK (TOZ) OD KAVE

STRUČNI RAD

Zoran Iličković^{1*}, Mirsad Donlagić², Eldin Redžić¹

¹Tehnološki fakultet, Univerzitet u Tuzli,
Univerzitetska 8, 75 000 Tuzla, BiH

²Fakultet Elektrotehnike, Univerzitet u Tuzli,
Franjevačka 2, 75 000 Tuzla, BiH

SAŽETAK: Biogoriva su se nametnula kao značajna alternativa fosilnim gorivima u prvom redu zbog svog obnovljivog karaktera te zbog bitno smanjenog negativnog utjecaja na okolinu. Tu prije svega treba istaći biodizel koji je imao značajnu ekspanziju proizvodnje tokom zadnjeg desetljeća. Problem ipak predstavlja cijena biodizela koja je u uvjetima relativno niske cijene sirove nafte nešto viša nego cijena fosilnog dizela, što ograničava njegovu upotrebu. Rast proizvodnje i upotrebe biogoriva doveo je posredno do smanjenja tržišnih viškova hrane (kukuruz, ulja) na svjetskom tržištu što je opet dovelo do povećanja cijena hrane na globalnom nivou. Stoga je danas dosta onih koji biogoriva vide kao jednog od glavnih krivaca za nastalu situaciju. Zbog svega toga istraživači koji se bave biogorivima pokušavaju da iznađu nove alternativne sirovine za proizvodnju biogoriva koje će reducirati proizvodne troškove a s druge strane neće učestvovati u prehrambenom lancu. Pored diatomnih algi koje pokazuju najveći potencijal veoma su značajne tzv. sekundarne sirovine, odnosno materijali koji se javljaju kao otpad u nekim proizvodnjama, operacijama ili općenito u nekoj ljudskoj djelatnosti (otpadno ulje domaćinstava, restorana, pogona za preradu hrane, otpadne životinjske masnoće klaonice i pogona za preradu mesa, masnoće izdvojene iz otpadnih voda itd.) Jedna od tih sirovina koja u zadnje vrijeme pobuđuje značajan interes kod istraživača koji se bave biodizelom je čvrsti ostatak (toz) nakon konzumiranja kave. Ovaj otpad sada zauzima mjesto na odlagalištima ili začepљуje kanalizacione odvođe a mogao bi biti vrlo vrijedna sekundarna sirovina kako za proizvodnju biodizela tako i za druge namjene.

KLJUČNE RIJEČI: biodizel, toz od kave, ulje od kave, transesterifikacija

UVOD

Kava predstavlja jedan od najznačajnijih poljoprivrednih proizvoda na globalnom nivou sa godišnjom proizvodnjom od oko 7 miliona tona (117 miliona vreća po 60 kg).[1] Ova količina bi potencijalno mogla dati oko 1.3 miliona m³ biodizela. U tabeli 1 je dat pregled ukupne proizvodnje kave u svijetu po kontinentima te izdvojeni najveći svjetski proizvođači kave.(u hiljadama tona).

Tržište kave u BiH se u zadnjih nekoliko godina kreće u vrijednostima od oko 20000 tona, što

potencijalno predstavlja količinu od oko 3-3.500 t ulja koje je upotrebljiva sirovina za proizvodnju biodizela. Očito je da se ne radi o količinama koje će riješiti ovisnost naše zemlje o uvozu nafte međutim to su svakako značajne količine za naše uvjete, posebno zbog činjenice da bi se na taj način postigle višestruke koristi; dobila određena količina goriva iz sekundarnih sirovina, riješio jedan ne tako mali ekološki problem (odbacivanje ostataka od kave najčešće u kanalizaciju ili na deponije), otvorili novi proizvodni pogoni i nova radna mjesta.

* Korespondentni autor

Zrna kave pored ostalih sastojaka sadrže i značajan udio ulja (od 11-20% mas.) koje se može prevesti u biodizel. Količina ulja u kavi je veoma značajna i

može se usporediti sa onom koja se nalazi u nekim biljkama koje su poznate sirovine za dobijanje

Tabela 1. Najveći svjetski proizvođači kave ^[1]
Table 1. World largest coffee producers^[1]

	1988-2000 (x 1000 t)	1998-2000 (x 1000 t)	2010* (x 1000 t)
AFRIKA	1 139	961	1 114
Uganda	143	207	222
Obala Bjelokosti	232	149	217
Etiopija	181	177	207
Kamerun	112	99	124
Kenija	89	79	88
AZIJA	778	1 413	1 732
Indonezija	422	554	654
Vijetnam	69	459	561
Indija	153	300	409
LATINSKA AMERIKA	3 577	4 215	4 037
Brazil	1 496	2 103	1 339
Kolumbija	754	699	747
Gvatemala	195	293	348
Meksiko	315	276	273
Kostarika	145	128	194
El Salvador	135	112	165
OKEANIJA	65	100	150
Papua Nova Gvineja	65	100	150
SVIJET UKUPNO	5 559	6 689	7 033

biodizela npr. Soja (20% mas). Sadržaj ulja u kavi ne opada značajnije ni nakon njene upotrebe za spravljanje napitka tako da se čvrsti materijal koji zaostane nakon toga (toz) može upotrijebiti kao sirovina za dobijanje biodizela.

Na slici 1 prikazana je pržena i mljevena kava.



Slika 1. Zrna pržene kave i mljevena kava
Fig.1. Roasted coffee beans and ground coffee

Na slici 2 prikazano je jedno komercijalno pakovanje ulja od kave.



Slika 2. Ulje od kave
Fig.2. Coffee oil

Iskorištenje u mnogome zavisi i od sorte kave a posebno je bitno je istaći činjenicu da biodizel

dobijen iz ulja kave ima mnogo bolju stabilnost nego biodizel dobijen iz drugih sirovina što se pripisuje značajnom sadržaju antioksidanata u ovom ulju.[2]. U kavi se nalazi značajan broj antioksidanata; kofeinska kiselina, 5-hidroksitriptamidi dugolančanih masnih kiselina (npr.arašidne), fenolne kiseline, polifenoli, melanoidini, kinini itd. Oni su u kavi prisutni u količinama koje variraju od 0.5% pa sve do 20%. Posebno je značajno da se izborom vrste kave i uvjeta prženja može postići odgovarajući sastav i količina antioksidanata.

Ulje dobijeno iz toza kave je dobra sirovina za biodizel i zbog činjenice da se u toku spravljanja napitka (ekstrakcija sa vrelom vodom) iz kave uklanjaju, kofein, azotne komponente i drugi sastojci koji bi mogli negativno utjecati na svojstva dobijenog biodizela.

Tržišni potencijali dobijanja biodizela iz ostataka kave mogu se sagledati iz tabele 2 u kojoj je prezentiran primjer analize naveden u literaturi [3] gdje su u razmatranje uzeti podaci o generiranju otpada vodećeg Američkog prerađivača kave firme Starbuck's. Proračun je rađen na osnovu podataka dostupnih u oktobru 2008. (1Galon biodizela = 4.5 \$; 1 tone peleta = 225 \$)

Dobijanje ulja iz kave

Da bi se iz ostataka (toza) kave dobilo ulje primjenjuju se procesi presovanja ili ekstrakcije sa organskim otapalima. Proces presovanja se manje koristi iz razloga što su potrebni veći pritisci a i iskorištenje je značajno manje nego kod ekstrakcije sa organskim otapalima. U procesu ekstrakcije primjenjuju se različita organska otapala prije svega to su; n-heksan, petrol etar, dietil eter, smjese dva ili više otapala (npr smjesa etanola i metanola) itd. Ranije su se koristila i hlorna otapala (hloroform, dihlor metan itd.) ali se zbog ekoloških razloga više ne koriste. Što je polarnost otapala veća to je veći i udio slobodnih masnih kiselina u ulju pa tako i pH ulja.

Tabela 2. Primjer tržišnog potencijala proizvodnje biodizela iz ostatak kave [3]

Table 2. Example for spent coffee grounds market potential[3]

Tržište Starbuck's-a	USA	Svijet	Ukupno
Sirovina (lb/godina)	210 000 000	294 000 000	15 000 000 000
Biodizel (G/godina)	2 920 000	4 080 000	208 000 000
Peleti (tona/godina)	89 150	125 000	6 375 000
Zarada od biodizela \$	13 140 000	18 360 000	936 000 000
Zarada od peleta \$	20 080 000	28 114 000	1 434 375 000
Ukupna zarada	33 220 000	46 474 000	2 370 375 000
Operativni troškovi	25 200 000	35 280 000	1 800 000 000
Ukupni profit	8 020 000	11 194 000	570 375 000

S druge strane polarna otapala ekstrahiraju veću količinu antioksiadanta. Najboljim se pokazao n-heksan koji daje ulje sa skoro neutralnim pH (6.8) što će reći da je i udio slobodnih masnih kiselina u ulju dobijenom ekstrakcijom sa n-heksanom značajno niži nego što je to slučaj sa drugim otapalima.

Priprema sirovine se sastoji u sušenju čvrstog ostatka (toz-a) što se može postići ostavljanjem na toplom od 8-12 sati ili zagrijavanjem (do 50 °C) čime se ukloni višak vode. Voda (vlaga) će se lakše ukloniti ukoliko se toz rasprostire u tanke slojeve i ako se povremeno izmiješa. Nakon toga toz se refluksira sa nekim pogodnim otapalom (najbolje n-heksanom) u ekstraktoru u cilju dobijanja ulja. U tu svrhu se može upotrijebiti šaržni postupak gdje se toz prelije sa određenom količinom otapala i ostavi da stoji izvjesno vrijeme. Što je vrijeme duže bolje je izdvajanje ulja iz toza. Zadovoljavajući rezultati se postižu u vremenu od 10-12 sati. Količina otapala koja se dodaje je u omjeru (kava:otapalo) od 1:3 do 1:10 g/cm³. Bolji rezultati se postižu sa većim omjerom otapala u odnosu na količinu toza.

Druga i bolja varijanta je da se ekstrakcija izvodi u nekom ekstraktoru kontinuiranog tipa kao što je npr. Soxhletov aparat gdje se vrši refluksiranje u trajanju od 1-4 sata i gdje se postiže puno veće iskorištenje.[3] Nakon završetka ekstrakcije ulje je potrebno odvojiti od otapala što se postiže destiliranjem, ili isparavanjem u rotacionom isparivaču pod sniženim pritiskom. Vrijednost pritiska ovisi o vrsti upotrijebljenog otapala. Nakon toga se otapalo ponovo koristi za ekstrakciju ulja iz toza, a ulje se vodi dalje na proizvodnju biodizela. Izdvajanje triacilglicerola iz toza se može vršiti i tzv. metodom suhe destilacije odnosno zagrijavanjem toza pod sniženim pritiskom na temperaturu od 100-400°C gdje se triacilgliceroli izdvajaju iz čvrstog ostatka u vidu pare i naknadno kondenziraju.[3] Čvrsti ostatak koji zaostane nakon izdvajanja ulja se može koristiti kao kompost ili đubrivo.

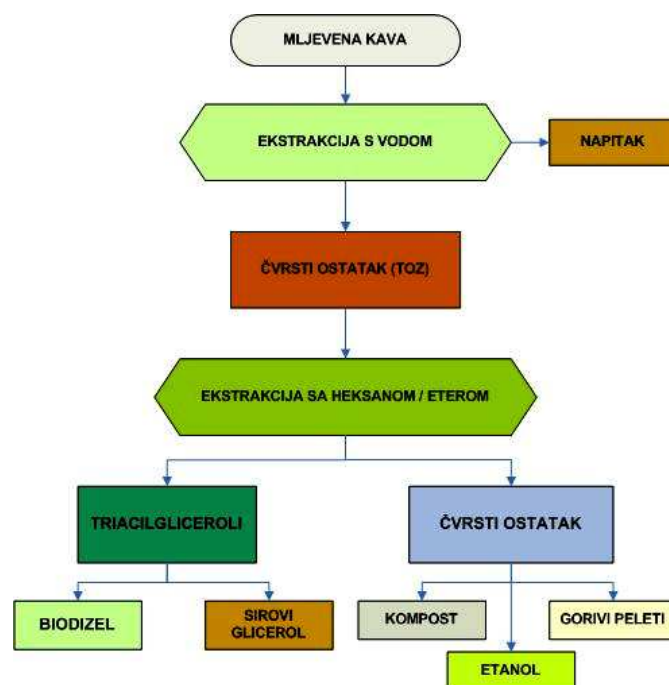
Literaturni podaci [4] pokazuju da se izdvajanjem ulja iz toza bitno ne mijenja omjer C/N i on za neprocesirani toz iznosi 20:1 dok za toz iz kojeg je izdvojeno ulje ovaj omjer iznosi 16/1. Čvrsti ostatak

nakon izdvajanja ulja se može upotrijebiti i kao sirovina za proizvodnju etanola ili pak za proizvodnju gorivih peleta.(uz dodatak sirovog glicerola od 1 do 10%). [5]

Dobijanje biodizela iz ulja kave

Prije nego se podvrgne procesu transesterifikacije, ulju se analizira prije svega na ukupni sadržaj slobodnih masnih kiselina. Ovo se na najjednostavniji način može obaviti mjerenjem pH ulja. Kiseli pH oko 6.7 i niže, sugerira na prisustvo slobodnih masnih kiselina.[6] Ove kiseline se mogu neutralizirati dodatkom baznog katalizatora ili neke druge baze. Drugi način je tzv. pranje sa alkoholima (metanol ili etanol) ili sa nekom od organskih kiselina npr. octenom kiselinom. Višestrukim pranjem se može znatno smanjiti sadržaj slobodnih masnih kiselina a pH ulja dovesti do skoro neutralnog područja.(pH = 6.7) Ukoliko će se u daljem toku proizvodnje biodizela koristiti bazna transesterifikacija potrebno je iz ulja ukloniti višak vode što se obavlja sušenjem sa molekularnim sitima ili nekim drugim pogodnim sredstvima kao što su zeoliti, silika-gel, Natrij sulfat, Kalcij hlorid, Magnezij sulfat, Kalij karbonat ili Kalcij sulfat.[3] Transesterifikacija se najčešće izvodi upotrebom nekog nižeg alkohola (metanol, etanol, najčešće metanol) uz bazni katalizator (NaOH, KOH, NaOCH₃), na temperaturi bliskoj temperaturi ključanja korištenog alkohola (za metanol od 60-70 °C). Alkohol se koristi u stehiometrijskom suvišku i to najčešće od 3:1 do 12:1. Ova bazna transesterifikacija je najpogodnija kada se imaju relativno čista ulja sa malim sadržajem slobodnih masnih kiselina i vode. Ona se mnogo brže izvodi, daje bolje iskorištenje i čistiji produkt u odnosu na transesterifikaciju kataliziranu kiselinama. S druge strane kiselo katalizirana transesterifikacija je pogodnija kada se ima nešto slabija sirovina u pogledu kvaliteta koja nije pogodna za alkalni proces.(veći udio slobodnih masnih kiselina).

Dobijanje biodizela se može izvesti u vidu dvostepenog procesa u kojem prvo ide esterifikacija sa metanolom uz kiselinu (H₂SO₄) a zatim bazna transesterifikacija.[7] Bazni katalizator se dodaje u količini koja treba da je dovoljna za reakciju transesterifikacije a i za reakciju neutralizacije kiseline koja je dodata u prvom stepenu. Soli koje mogu nastati pri ovim kiselo-baznim procesima se izdvajaju iz biodizela naknadnim pranjem sa vodom. Pranjem sa vodom iz biodizela se uklanjaju neprореagirani reaktanti, sporedni produkti, ostaci katalizatora, itd. Proces dobijanja biodizela iz ulja od kave se može prikazati šemom na slici 3.



Slika 3. Blok šema dobijanja biodizela iz ulja od kave
Fig.3. Block scheme of biodiesel production from coffee oil

Pri ovom procesu dobijanja biodizela javlja se i sirovi glicerol kao sporedni proizvod. On se izdvaja kao donji sloj na kraju procesa transesterifikacije (teži od biodizela) i vodi na doradu i prečišćavanje. Dorada i prečišćavanje podrazumijevaju prije svega uklanjanje zaostalog metanola, neizreagiranog katalizatora i drugih primjesa. Inače glicerol (čisti) se upotrebljava u proizvodnji velikog broja proizvoda; prehrambeni proizvodi, polimeri, lakovi,

kave

farmaceutski proizvodi, cigarete, paste za zube, smole, kozmetika, eksplozivi itd.

Biodizel dobijen iz ulja kave pokazuje značajno poboljšanu stabilnost u odnosu na tradicionalna biogoriva. Stoga se može miješati sa tradicionalnim biogorivima u cilju postizanja bolje stabilnosti dobijenih mješavina. Količina biodizela iz ulja kave u ovim mješavinama može varirati od 0.2-50 % što zavisi od zahtijeva koji su postavljeni pred takvo gorivo a sve u cilju da ono zadovolji važeći standard za ovu vrstu goriva EN 14214.

ZAKLJUČAK

- Čvrsti ostatak kave nakon spravljanja napitka (toz) u sebi sadrži od 11-20 % ulja što ga čini potencijalno vrijednom alternativnom sirovinom za dobijanje biodizela.
- Korištenjem postupaka presovanja ili ekstrakcije sa organskim otapalima ovo ulje se može izdvojiti i procesom transesterifikacije s nekim nižim alkoholom (metanol, etanol) u prisustvu katalizatora (bazni, kiseli) prevesti u biodizel uz nastajanje sirovog glicerola kao sporednog produkta.
- Sobzirom na visok sadržaj antioksidanata u ulju od kave, biodizel dobijen iz ovog ulja pokazuje značajno poboljšanu stabilnost u odnosu na tradicionalna biogoriva. Stoga se može miješati sa biodizelom dobijenim iz tradicionalnih sirovina u cilju postizanja bolje stabilnosti dobijenih mješavina.
- Čvrsti ostatak koji zaostane nakon izdvajanja ulja se može koristiti kao kompost ili đubrivo zatim kao sirovina za proizvodnju etanola ili pak za proizvodnju gorivih peleta.(uz dodatak sirovog glicerola od 1 do 10%).

- Bosna i Hercegovina posjeduje značajan potencijal kad je u pitanju korištenje ostataka kave kao sirovine za dobijanje biodizela te bi se ova oblast u narednom periodu trebala detaljnije istražiti kako sa stanovišta mogućnosti prikupljanja ove sekundarne sirovine tako i sa tehnološkog aspekta, od dobijanja ulja iz toz-a pa sve do njegove prerade u biodizel.

LITERATURA

1. Muriel Calo, Timothy A. Wise, Revaluing Peasant Coffee Production, Development and Environment Institute, Tufts University, (2005)
2. Stalmach et al, Braz. J. Plant Physiol, 18(1), (2006) 253-262
3. Narasimharao Kondamudi, Susanta K. Mohapatra and Mano Misra, Spent Coffee Grounds as a Versatile Source of Green Energy, Journal of Agricultural and Food Chemistry, 56 (24), November 24, (2008) 11757-11760
4. Sprules Rodney K, U.S. Patent 5,910,454., Coffee-based solid fuel composition, 1999
5. Sprules Rodney K; Johnson Joanne M, U.S. Patent Nos. 6,793,697, Coffee-sawdust based solid fuel composition, 2002
6. Misra Manoranjan; Mohapatra Susanta Kumar, WO2009015358, Methods, systems, and apparatus for obtaining biofuel from coffee and fuels produced therefrom, 2009
7. Zoran Iličković, Optimalni uvjeti transesterifikacije biljnih i otpadnih ulja, Univerzitet u Tuzli, Doktorska disertacija, Tehnološki fakultet, 2006

SECONDARY RAW MATERIALS IN BIODIESEL PRODUCTION - SPENT COFFEE GROUNDS

Z. ILIČKOVIĆ, M. ĐONLAGIĆ, E. REDŽIĆ

ABSTRACT: The biofuels present themselves as an alternative to the fossil fuels due to his renewable character and his minor environmental impact. Of between them, the biodiesel is one of the alternative fuels with major growth in production in the last years. Nevertheless, the cost of the biodiesel is superior to that of the fossil fuels what limits his use. The cost of the production of biodiesel is associated principally at the cost of the vegetable oil used as raw material in the process of production (transesterificación) of the biofuel. To reduce this production cost, investigations are realized in order to find alternative natural sources of low cost proceeding from residues agroindustriales (secondhand oils, animal fats, ...). Recently we are faced with big dilemma; is it correct to use a significance areas of agriculture lands for the production of raw materials (crops) for biodiesel production (rapeseed, sunflower, soy) or use that land for food production because for example only during the past year we had a lack of food on the global market same as increasing of it's prices an that all has a major negative influence on non-development countries. Basic aim of this paper is to show that the residues of the the coffee can be a potential source for the production of biodiesel. The coffee is one of the most important agricultural products on a global scale, with an annual production of approximately 7 MM Tm. The coffee beans contain a high oils content, between 10 and 20 % in weight, which can be a biodiesel origin. The content of oils in the grain of the coffee does not falter significantly after his use in the preparation of the drink with what the residues of the coffee beans can turn into a potential oils source for the biodiesel production.

KEYWORDS: biodiesel, spent coffee grounds, coffee oil, transesterification

Pilkom d.o.o. je na tržištu prepoznatljiv po visokokvalitetnom pilećem mesu zahvaljujući kompletno zaokruženom procesu proizvodnje što potvrđuju i certifikati koje ovo preduzeće posjeduje. Od 22.09.2006.g. preduzeće posjeduje **Halal certifikat**, a 26.02.2007.g. Pilkom d.o.o. je uveo sistem upravljanja kvalitetom **ISO 9001:2000** te **HACCP** sistem upravljanja zdravstvenom sugurnošću proizvoda.

Vlastita mješaona obezbjeđuje vrhunsku hranu za piliće koja je pod stalnim veterinarskim nadzorom i kontrolom nadležnog instituta u Tuzli.



Logo



HALAL certifikat



ISO I HACCP certrifikat

Pilkom d.o.o.
Kerep - Gradačac, BiH
Tel. +387 (0)35 860 209
Fax. +387 (0)35 860 210

www.pilkom.com

UTICAJ KISELINSKI AKTIVIRANOG BOKSITA NA STRUKTURNI SASTAV SOLVENT NEUTRALNIH BAZNIH ULJA

IZVORNI NAUČNI RAD

Zoran Petrović*, Pero Dugić, Vojislav Aleksić, Mitar Perušić

Tehnološki fakultet Univerziteta u Istočnom Sarajevu,
Karakaj bb, 75400 Zvornik, BiH

SAŽETAK: Za dobivanje mineralnih baznih ulja koriste se srednje i teške uljne frakcije, koje sadrže različite vrste ugljovodonika, sumpornih, azotnih i kiseoničnih jedinjenja. Glavnu količinu mineralnih baznih ulja još uvijek čine tzv. solvent neutralna bazna ulja parafinske osnove, koja zbog visokog sadržaja aromata i sumpora prema klasifikaciji po API spadaju u grupu I. Prisustvo aromatskih ugljovodonika u mineralnim baznim uljima nepovoljno utiče na njihove oksidacione i viskozimetrijske osobine, kao i na životnu okolinu. Njihovo odstranjivanje predstavlja kontinualnu metodu poboljšavanja performansnih svojstava baznih ulja, kao i zaštitu životne okoline. Jedan od načina smanjenja sadržaja aromata u solvent neutralnim baznim uljima, kao i poboljšanje boje je obrada aktivnim glinama. Cilj ovog rada je bio da se ispita uticaj boksita sa lokaliteta Milići na strukturni sastav solvent neutralnog baznog ulja SAE 20BR pri rafinaciji u laboratorijskim uslovima. Uzorak boksita je prethodno samljeven i pri određenim parametrima aktiviran sumpornom kiselinom. Za karakterizacija polaznog i aktiviranog uzorka boksita korištene su termijske i hemijske metode analize, XRD i BET metoda. Efekti nastali rafinacijom solventno neutralnog baznog ulja aktiviranim boksitom ogledaju se u promjeni strukturnog sastava istog. U cilju poređenja adsorpcione efikasnosti aktiviranog boksita rafinacija polaznog solvent neutralnog baznog ulja vršena je i sa komercijalnom glinom "Tonsil" pri istim parametrima. Rezultati istraživanja su pokazali da aktivirani boksit ima veću adsorpcionu moć od komercijalne gline, te je potrebno nastaviti dalja ispitivanja u cilju eventualne tehničke primjene

KLJUČNE RIJEČI: boksiti, kiselinska aktivacija, rafinacija, solvent neutralna bazna ulja, strukturni sastav

UVOD

Solvent neutralna bazna ulja dobijaju se iz vakuum uljnih destilata parafinskog tipa nafte, koji sadrže različite vrste ugljovodonika i heterojedinjenja. Sadržaj nekih jedinjenja je poželjan, a nekih je štetan i nepoželjan. Različite polikondenzovane strukture aromatskih jedinjenja uglavnom su nepoželjne u baznim uljima, a neke poliaromatske strukture pokazuju kancerogeno djelovanje. Glavni dio mineralnih baznih ulja predstavljaju solvent neutralna bazna ulja. Ova bazna ulja prema API klasifikaciji (American Petroleum Institute) svrstavaju se u grupu I baznih ulja koja sadrže više od 300 mg/kg sumpora i više od 10 % aromatskih

ugljovodonika. Današnja bazna ulja mogu da sadrže najviše do 1% policikličkih aromatskih jedinjenja, ali i ove vrijednosti imaju trend kontinuiranog smanjivanja. U procesu proizvodnje solvent neutralnih baznih ulja, vakuum destilati se podvrgavaju solventnoj deparafinaciji u cilju smanjenja sadržaja parafina velike molekulske mase i solventnoj ekstrakciji u cilju smanjenja aromata. Ovim postupkom moguće je ukloniti od 50-80 % nepoželjnih jedinjenja, prije svega aromata, polarnih jedinjenja, sumpora i azota. Važnu ulogu u postizanju zahtijevanog tehničkog kvaliteta baznog ulja, kao i u zaštiti životne okoline imaju procesi dorade baznih ulja adsorbentima. Rafinacija mineralnih baznih ulja izvodi se jednim od

* Korespondentni autor

slijedećih postupaka: kontaktna rafinacija sitno mljevenim adsorbentom, perkolacija kroz nepokretan sloj granulisanog adsorbenta i protivstrujna adsorpciona rafinacija¹. Izbor postupka adsorpcione rafinacije zavisi od vrste sirovine, kvaliteta adsorbenta i traženih karakteristika krajnjeg proizvoda. U industrijskoj praksi se kao adsorpciono sredstvo za rafinaciju mineralnih baznih ulja najčešće koriste aktivne gline, ali i drugi tipovi prirodnih, sintetskih i modifikovanih adsorbenata. Efikasnost adsorbenata zavisi od veličine čestica, zapremina pora, kao i specifične površine, koja se može povećati različitim postupcima aktivacije^{2,3,4,5,6}. Bosna i Hercegovina raspolaže sa relativno znatnim količinama rude boksita, koji bi se mogao iskoristiti kao adsorpciono sredstvo za rafinaciju različitih vrsta mineralnih baznih ulja. Boksitno područje Vlasenica – Milići - Srebrenica nalazi se na sjeveroistočnim padinama planina Javor i Sušice. Boksiti ovog regiona pripadaju bemitskom tipu, a bemit je glavni nosilac aluminijuma i po količini dolazi na prvo mjesto među mineralima u boksitu⁷. Bemit je obično fino iskristalisan, ali se pojavljuje i u vidu sferičnih mikroskopskih čestica, ljuspica i zrna. Kaolinit je uglavnom nosilac silicijuma u boksitu, jer se ostali minerali silicijuma nalaze u neznatnim količinama. Od minerala gvožđa u boksitu su najviše zastupljeni hematit, limonit i getit. Minerale gvožđa obavezno prate minerali titana (anatas i ilmenit), i u manjoj količini minerali mangana. Domaći proizvođači mazivih i baznih ulja za rafinaciju i završnu obradu svojih proizvoda koriste komercijalne aktivne gline iz uvoza, te se u cilju njihove zamjene permanentno vrše istraživanja mogućnosti primjene nekih domaćih prirodnih i modifikovanih materijala. Ispitivanja su pokazala da prirodni boksit sa lokaliteta Milića nema dobru adsorpcionu moć (uklanjanje nepoželjnih jedinjenja iz mineralnih ulja), ali se ista različitim postupcima može popraviti. Cilj ovog rada je bio ispitivanje uticaja kiselinski aktiviranog boksita na strukturni sastav i neke fizičko-hemijske karakteristike solvent neutralnog baznog ulja SAE20 BR u laboratorijskim uslovima rafinacije kontaktnim postupkom. Osim toga izvršiće se poređenje

aktiviranog boksita sa komercijalnom aktivnom glinom sa aspekta smanjenja sadržaja aromatski vezanog ugljenika radi ispitivanja mogućnosti primjene aktiviranog boksita u poluindustrijskim i industrijskim uslovima.

EKSPERIMENTALNI RAD

Za eksperimentalna istraživanja čiji su rezultati prezentovani u ovom radu korišten je uzorak bjeloruskog solvent neutralnog baznog ulja SAE 20BR (SN) i uzorak sirovog boksita sa lokaliteta Milići. Prije hemijskog tretmana izvršeno je mljevenje sirovog boksita i žarenje na temperaturi od 450°C. Za hemijsku aktivaciju korištena je sumporna kiselina koncentracije 20 % m/m. Kisela aktivacija rađena je u laboratorijskim uslovima na temperaturi 100-105°C, uz intenzivno miješanje 3 sata, a maseni odnos boksit : rastvor kiseline bio je 1:5. Po završenoj aktivaciji izvršeno je filtriranje pod vakuumom i neutralizacija aktiviranog boksita sa 1% m/m kalcijum hidroksidom do vrijednosti pH = 4,5-5. Na ovaj način aktivirani boksit korišten je za rafinaciju solvent neutralnog baznog ulja SN u laboratorijskim uslovima. Za karakterizaciju polaznog i aktiviranog boksita korišteno je više različitih metoda kojima se određuje njihov kvalitet: rendgenska difrakciona metoda (XRD), diferencijalno termijska analiza (DTA), derivativna termogravimetrijska metoda (DTG), termogravimetrijska metoda (TG), metoda za određivanje specifične površine prahova (BET), metode za određivanje hemijskog sastava i metoda za određivanje raspodjele čestica.

Kontaktni postupak adsorpcione rafinacije solvent neutralnog baznog ulja aktiviranim boksitom i komercijalnim adsorbentom (aktivna glina „Tonsil“) u laboratorijskim uslovima, izveden je prema slijedećim parametrima:

- vrijeme kontakta: 20 minuta
- količina adsorbenta: 1, 3, 5, 7, 10 % m/m
- vrsta mješalice: mehanička sa podešavanjem broja obrtaja.

Nakon završetka procesa rafinacije vrši se filtriranje uzorka rafinisanog solvent neutralnog baznog ulja,

na aparaturi za vakuum filtraciju. Rafinisanim uzorcima solvent neutralnog baznog ulja ispitivane su osnovne fizičko - hemijske karakteristike i raspodjela ugljenikovog atoma (parafini, nafteni, aromati) u laboratorijama "Rafinerije ulja Modriča". Na ovaj način pripremljeno je ukupno 10 rafiniranih uzoraka solvent neutralnog baznog ulja.

REZULTATI I DISKUSIJA

Hemijskim ispitivanjima polaznog i aktiviranog boksita utvrđen je sadržaj slijedećih komponenata: aluminijumoksida (Al_2O_3), ferioksida (Fe_2O_3), silicijumoksida (SiO_2), titanoksida (TiO_2) i kalcijumoksida (CaO). Korištene su različite eksperimentalne metode, kao što su: gravimetrijska metoda (SiO_2), volumetrijska metoda (Fe_2O_3), potenciometrijska metoda (Al_2O_3), spektrofotometrijska metoda (TiO_2) i atomska apsorpciona spektrofotometrija (CaO), a rezultati ispitivanja su dati u tabeli 1.

Tabela 1. Hemijski sastav neaktiviranog i aktiviranog boksita
Table 1. Chemical content of non activated bauxite and activated bauxite

Komponenta Component	Maseni udio, % m/m Weight percentage, % w/w	
	Neaktivirani boksit Non activated bauxite	Aktivirani boksit Activated bauxite
Al_2O_3	54,36	61,64
Fe_2O_3	23,54	12,00
SiO_2	6,28	8,78
TiO_2	2,75	3,25
CaO	0,19	0,00
Gubitak žarenjem Increasing by heating	11,88	13,87
Ukupno Total	99,01	99,54

Analiza dobijenih rezultata pokazuje da je kiselinska aktivacija boksita dovela do promjene hemijskog sastava polaznog boksita (povećanje udjela Al_2O_3 , SiO_2 i TiO_2 , i smanjenja udjela Fe_2O_3 i CaO). Kiselinskom aktivacijom boksita dolazi do uklanjanja nerastvorljivih nečistoća, zamjene površinskih iona Ca^{2+} sa H^+ ionima, i do izdvajanja iona Al^{3+} , a iz oktaedarskog sloja ione Fe^{3+} , Fe^{2+} , Al^{3+} i Mg^{2+} . Pored hemijskog sastava na

adsorpcionu sposobnost boksita utiču veličina čestica, specifična površina i zapremina pora.

Određivanje veličine čestica polaznog i aktiviranog uzorka boksita vršeno je na analizatoru čestica metodom „MIKROSAIZER 201S“, čiji su rezultati dati u tabelama 2 i 3. Dobijeni rezultati pokazuju da je srednji prečnik čestica aktiviranog boksita skoro dvostruko manji od srednjeg prečnika čestica polaznog boksita, što je jedna od pretpostavki da će

aktivirani boksit imati veću aktivnu specifičnu površinu, a time i veću adsorpcionu sposobnost. Specifična površina polaznog i aktiviranog uzorka

boksita određena je pomoću BET metode na aparatu tipa „FLOWSORB II 2300” i iznosi 27,93 m²/g, odnosno 51,06 m²/g.

Tabela 2. Poređenje veličine čestica D (μm) zadanim vrijednostima masenog udjela u polaznom i aktiviranom boksitu
Table 2. Comparison of particles size D (μm) with given weight percentage in non activated and activated bauxite

Veličina čestice D neaktiviranog boksita, μm Particle size D of non activated bauxite, μm	2,13	3,96	8,06	14,5	22,9	33,6	45,7	59,4	79,4	300
Procentualni udio čestica P u neaktiviranom i aktiviranom boksitu, % m/m Weight percentage of particles in non activated and activated bauxite, % m/m	10	20	30	40	50	60	70	80	90	100
Veličina čestice D aktiviranog boksita, μm Particle size D of activated bauxite, μm	1,84	2,87	4,66	7,79	12,3	19,7	31,4	53,0	85,1	300

Tabela 3. Procentualni udio čestica (P , %) koje odgovaraju zadanim vrednostima veličina čestica u neaktiviranom i aktiviranom boksitu
Table 3. Weight percentage of particles (P , %) which compare with particle size values in non activated and activated bauxite

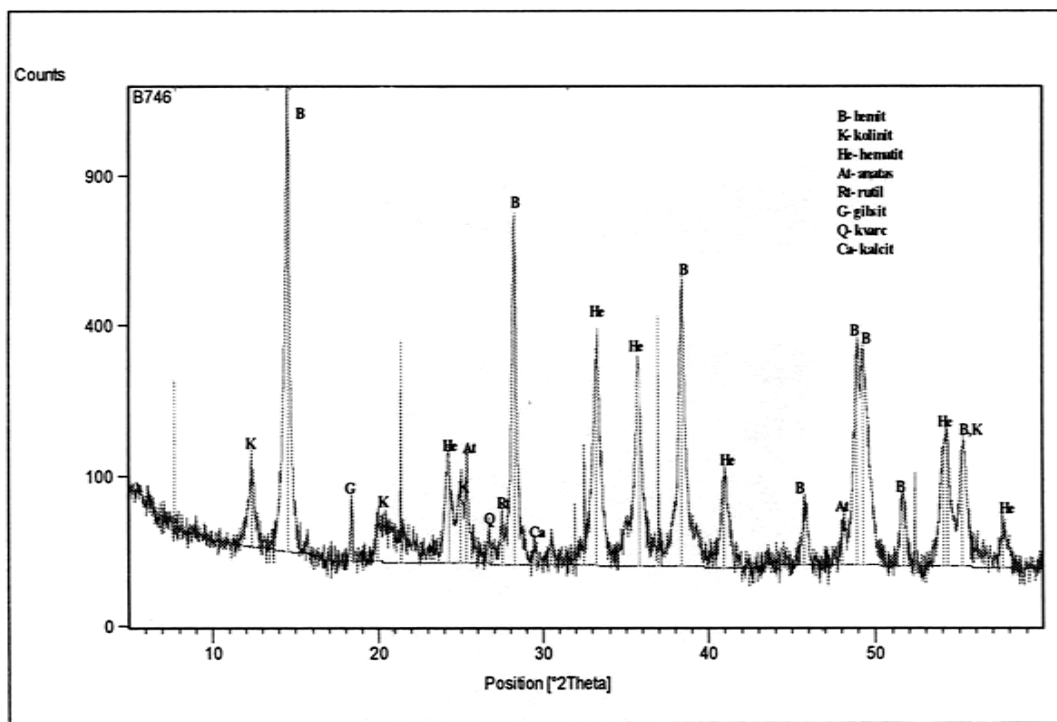
Procentualni udio čestica u polaznom boksitu P , % m/m Weight percentage of particles in non activated bauxite P , % m/m	8,9	23,4	46,7	56,8	69,5	80,5	92,5	98,2	100	100
Veličina čestice D neaktiviranog i aktiviranog boksita, μm Particle size D of non activated and activated bauxite, μm	2	5	20	30	45	60	80	100	150	300
Procentualni udio čestica P u aktiviranom boksitu, % m/m Weight percentage of particles P in activated bauxite, % m/m	12,0	31,4	60,4	69,1	77,0	82,4	88,7	93,2	98,4	100

Rendgensko difrakciona analiza (XRD) neaktiviranog i aktiviranog uzorka boksita izvršena je na automatskom difraktometru praha PHILIPS PW-1710, $\text{CuK}\alpha$ antikatodom pri slijedećim uslovima (napon 40 kV, jačina struje 50 mA, ugaoni raspon 5-60°, brzina brojača 0,02°). Identifikacija nastalih faza je vršena korištenjem

računarskog softvera koji sadrži bazu podataka sa ASTM karticama⁸, a brojevi korištenih kartica su: bemit (21-1307), gipsit (12-460), hematit (24-72), kaolinit (29-1448), anatas (21-1272), rutil (21-1276), kvarc (5-490) i kalcit (5-586). Na slikama 1. i 2. prikazani su difraktogrami neaktiviranog i aktiviranog boksita, na osnovu kojih se mogu

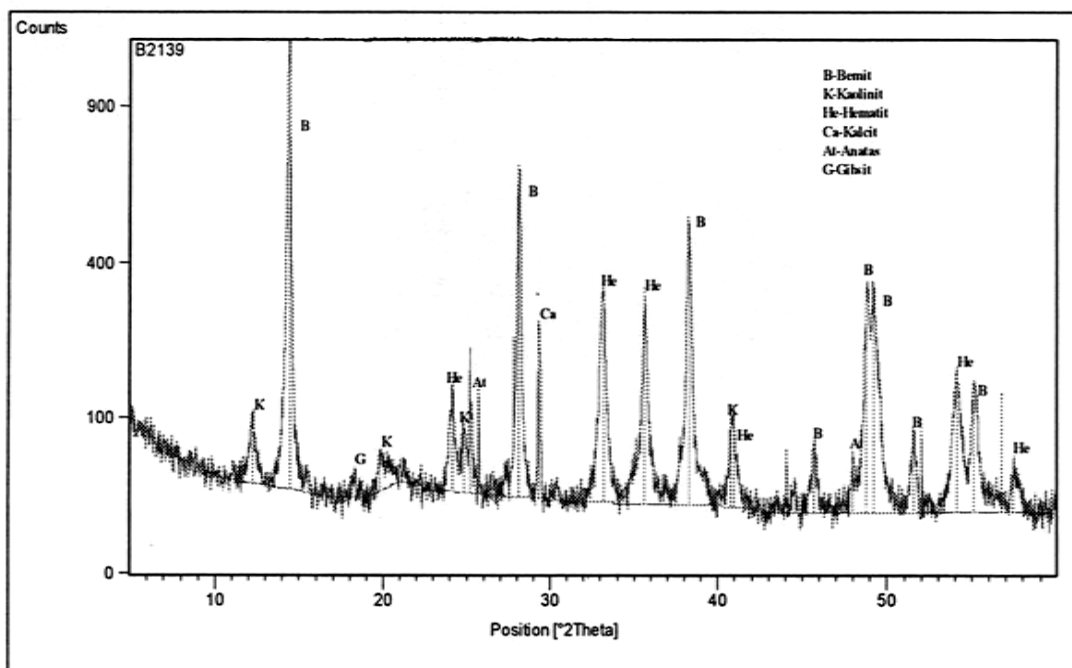
identifikovati prisutne faze. Neaktivirani boksit sadrži bemit, kaolinit, getit, hematit, anatas, rutil i kalcit. Iako gipsit nije karakterističan za ovu vrstu boksita, ovaj uzorak sadrži malu količinu gipsita i malu količinu kvarca. U uzorku aktiviranog boksita

registrovano je prisustvo sledećih faza: bemit, kaolinit, hematit, anatas, kalcit. Pik sa d vrijednošću 4,82 Å je veoma malog intenziteta ali bi mogao odgovarati gipsitu (tragovi).



Slika 1. Difraktogram uzorka neaktiviranog boksita

Figure 1. X-ray of bauxite sample



Slika 2. Difraktogram uzorka aktiviranog boksita

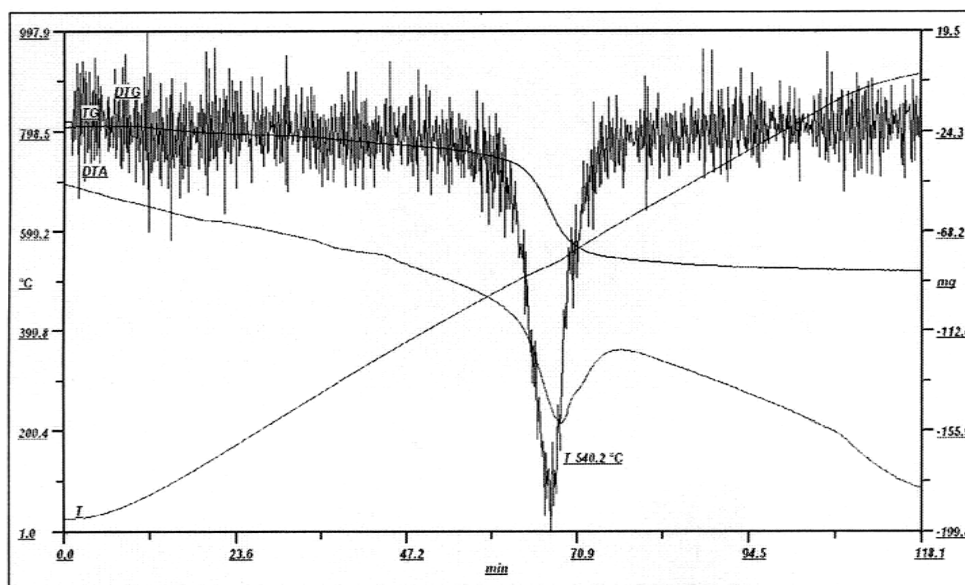
Figure 2. X-ray of activated bauxite

Termijska analiza rađena je na aparatu tipa "DERIVATOGRAPH" 1500 mađarske firme MOM

Budapest. Ova analiza je korištena za kvalitativnu i kvantitativnu kategorizaciju aktiviranog i

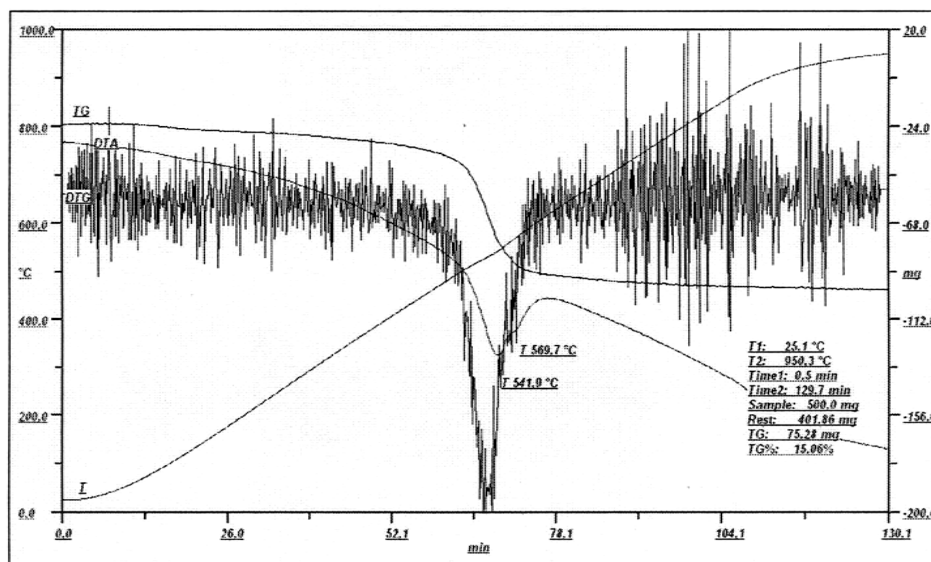
neaktiviranog boksita.^{9,10} Uslovi snimanja uzoraka neaktiviranog aktiviranog boksita su: brzina zagrijavanja 15°C/minuti; maksimalno vrijeme 130,0 minuta; maksimalna temperatura, $t = 1000^{\circ}\text{C}$; inertni material – aluminijum oksid, Al_2O_3 . Masa uzorka za analizu neaktiviranog boksita je 500 mg, a aktiviranog boksita 470 mg. Kvalitativna kategorizacija se ogleda u određivanju temperatura

faznih transformacija koje se dešavaju u toku termičke aktivacije uzoraka, a kvantitativna karakterizacija ogleda se u određivanju gubitaka mase uzorka u toku njegove termičke aktivacije i mineraloškog sastava⁹. Na slici 3. i 4. prikazani su termogrami uzoraka neaktiviranog i aktiviranog boksita sa lokaliteta Milići.



Slika 3. Termogram uzorka neaktiviranog boksita

Figure 3. Thermograph of bauxite sample



Slika 4. Termogram uzorka aktiviranog boksita

Figure 4. Thermograph of activated bauxite

Na DTA krivoj uzorka prirodnog boksita uočava se endotermni pik sa temperaturnim maksimumom na temperaturi 541,9°C. Navedena promjena je karakteristična za dehidraciju bemita. Šira infleksija na temperaturi oko 569,7°C bi mogla odgovarati dehidraciji kaolinita. Kombinacijom

DTA, DTG i TG rezultata izračunat je sadržaj bemita i kaolinita u uzorku boksita Milići i to: 51,70 % bemita i 11,70 % kaolinita. Radi se o boksitu bemitnog tipa. Gubitak mase prema TG skali instrumenta iznosi 13.60%.

Na DTA krivoj uzorka aktiviranog boksita uočava se endotermni pik sa temperaturnim maksimumom na temperaturi 540,2°C. Navedena promjena je karakteristična za dehidraciju boksitnih mineraloških komponenti bemita i kaolinita koje se preklapaju na DTA krivoj, ali se nazire blaga infleksija na temperaturi oko 563,0°C, što bi moglo odgovarati dehidraciji kaolinita. Gubitak mase prema TG skali instrumenta iznosi 12.34 %.

Karakteristike polaznog baznog ulja određene su u laboratorijama Rafinerije ulja u Modriči prema

metodama propisanim odgovarajućim standarima (BAS ISO, ASTM, ISO i IEC), a strukturni sastav rafiniranih uzoraka solvent neutralnih baznih ulja, određen je metodom infracrvene spektroskopije (IC) na spektrofotometru tipa "PERKIN ELMER FTIR1600". U tabeli 4. dati su rezultati ispitivanja nekih karakteristika i strukturni sastav polaznog uzorka baznog ulja SN, a u tabelama 5. i 6. prikazan je strukturni sastav baznog ulja nakon rafinacije aktiviranim boksitom i komercijalnim adsorbentom.

Tabela 4. Ispitivane karakteristike uzorka baznog ulja SAE 20BR (SN)

Table 4. Examined properties of base oil sample SAE 20BR (SN)

Tipične karakteristike Typical properties		Jedinice Units	Metode ispitivanja Testing methods	Vrijednosti Values
Viskoznost, ν_{40} Viscosity, ν_{40}		mm ² /s	*BAS ISO 3104	56,31
Viskoznost, ν_{100} Viscosity, ν_{100}		mm ² /s	*BAS ISO 3104	7,45
Indeks viskoznosti Viscosity index			*BAS ISO 2909	92
Indeks refrakcije Refractive index			**ISO 5661	1,4855
Anilinska tačka Aniline point		°C	**ISO 7888	101
Gustina, γ_{15} Density, γ_{15}		kg/m ³	***ASTM D 5002	886,7
Boja, ASTM ASTM Color			****ISO 7887	L3,0
Ugljovodnici Hydrocarbons	C _A	% m/m % w/w	IEC 590	11,29
	C _P	% m/m % w/w		69,70
	C _N	% m/m % w/w		19,01

*Bosanskohercegovački standard, **American Society for testing Materials,

International Elektrotechnical Commission, *International Organization for standardization

Rezultati prikazani u tabeli 5. i 6. pokazuju da je došlo do promjene strukturnog sastava polaznog baznog ulja SN, a efekat tih promjena bitno zavise od tipa korištenog adsorbenta, ali ne i od količine

adsorbenta. Došlo je do smanjenja količine aromatski i parafininski vezanog ugljenika uz istovremeno povišenje količine naftenski vezanog ugljenika. Najveća adsorpciona sposobnost

aktiviranog boksita, tj. smanjenje aromatski vezanog ugljenika ostvareno je pri rafinaciji solventno neutralnog baznog ulja SN aktiviranim boksitom u količini od 1% m/m (uzorak SN_{1C}).

Takođe se može zapaziti da je rafinacija solvent neutralnog baznog ulja aktiviranim boksitom znatno efikasnija od rafinacije komercijalnom glinom.

Tabela 5. Strukturni sastav baznog ulja SN nakon rafinacije aktiviranim boksitom
Table 5. Structural content of base oil SN after refining by activated bauxite

Oznaka uzorka Marking sample	Sadržaj ugljovodonika, % m/m Hydrocarbon content, % w/w		
	C _A	C _P	C _N
SN	11,29	69,70	19,01
SN _{1C}	8,94	61,38	29,68
SN _{3C}	10,80	66,46	22,74
SN _{5C}	9,24	62,44	28,32
SN _{7C}	9,92	64,35	25,73
SN _{10C}	9,73	64,02	26,25

Tabela 6. Strukturni sastav baznog ulja SN nakon rafinacije komercijalnim adsorbentom
Table 6. Structural content of base oil SN after refining by commercial adsorbent

Oznaka uzorka Marking sample	Sadržaj ugljovodonika, % m/m Hydrocarbon content, % w/w		
	C _A	C _P	C _N
SN	11,29	69,70	19,01
SN _{1G}	10,12	64,02	25,86
SN _{3G}	10,41	65,74	23,85
SN _{5G}	10,02	63,36	26,62
SN _{7G}	10,22	64,48	25,30
SN _{10G}	10,41	64,68	24,91

U tabelama 7. i 8. dati su rezultati ispitivanja nekih karakteristika rafinisanih uzoraka solvent neutralnog baznog ulja u cilju utvrđivanja promjena nastale rafinacijom aktiviranim boksitom i komercijalnom glinom.

Promjene strukturnog sastava solvent neutralnog baznog ulja nastale rafinacijom korištenim adsorbentima dovode i do promjena njegovih

fizičko-hemijskih osobina. Smanjenje sadržaja aromata dovodi do poboljšanja boje, oksidacione stabilnosti, povišenja anilinske tačke i indeksa refrakcije, smanjenja gustine i neznatnog povećanja viskoznosti solvent neutralnog baznog ulja. Može se zapaziti da je stepen tih promjena skoro isti bez obzira koji adsorbent je korišten za rafinaciju.

Tabela 7. Karakteristike baznog ulja SN nakon rafinacije aktiviranim boksitom

Table 7. Characteristics of base oil SN after refining by activated bauxite

Oznaka uzorka Marking sample	SN	SN _{1C}	SN _{3C}	SN _{5C}	SN _{7C}	SN _{10C}
Viskoznost, ν_{40} Viscosity, ν_{40}	56,31	56,56	56,82	57,04	56,51	56,60
Viskoznost, ν_{100} Viscosity, ν_{100}	7,45	7,46	7,45	7,51	7,48	7,47
Indeks viskoznosti Viscosity index	92	91	90	92	92	91
Indeks refrakcije Refractive index	1,4855	1,4837	1,4869	1,4869	1,4870	1,4870
Anilinska tačka Aniline point	101	104	101	105	104	105
Gustina, γ_{15} Density, γ_{15}	886,7	884,8	887,2	885,0	886,8	885,6
Boja ASTM ASTM Color	L3.0	2,5	2,5	2,5	2,0	L2,0

Tabela 8. Karakteristike baznog ulja SN nakon rafinacije komercijalnim adsorbentom

Table 8. Characteristics of base oil SN after raffination with comercial adsorbent

Oznaka uzorka Marking sample	SN	SN _{1G}	SN _{3G}	SN _{5G}	SN _{7G}	SN _{10G}
Viskoznost, ν_{40} Viscosity, ν_{40}	56,31	56,85	56,63	56,67	56,49	56,37
Viskoznost, ν_{100} Viscosity, ν_{100}	7,45	7,45	7,46	7,49	7,47	7,46
Indeks viskoznosti Viscosity index	92	90	91	92	92	92
Indeks refrakcije Refractive index	1,4855	1,4861	1,4860	1,4851	1,4850	1,4835
Anilinska tačka Aniline point	101	103	104	103	103	105
Gustina, γ_{15} Density, γ_{15}	886,7	885,4	885,8	885,2	885,6	885,8
Boja ASTM ASTM Color	L3.0	2,0	2,0	L1,5	L2,0	2,0

ZAKLJUČAK

Na osnovu teoretskih saznanja i analize dobijenih rezultata može se zaključiti slijedeće:

1. Parametri za aktivaciju sirovog boksita (vrijeme aktivacije, temperatura, maseni odnos boksit : sumporna kiselina) odabrani su na osnovu ranije provedenih istraživanja.
2. Metoda kiselinske aktivacije sirovog boksita razblaženom sumpornom kiselinom dovodi do promjene njegovog hemijskog sastava, tj. do znatnog smanjenja udjela ferioksida i kalcijumoksida, a povećanja silicijumoksida i aluminijumoksida.
3. Aktivacija polaznog uzorka boksita razblaženom sumpornom kiselinom u laboratorijskim uslovima dovodi do povećanja njegove aktivne specifične površine i smanjenja srednjeg prečnika čestica, a time i veće adsorpcione sposobnosti.
4. Primjena aktiviranog boksita za rafinaciju mineralnog baznog ulja SN dovodi do promjene raspodjele atoma ugljenika (strukturnog sastava), a intenzitet promjene nije u funkciji od količine istog.
5. Najveće smanjenje aromata pri rafinaciji baznog ulja SN ostvaren je primjenom 1 % m/m aktiviranog boksita (uzorak SN_{1C}).
6. Adsorpciona efikasnost (stepen smanjenja količine aromata) aktiviranog boksita je veća od adsorpcione efikasnosti komercijalne gline prema zadanim parametrima rafinacije baznog ulja SN u laboratorijskim uslovima.
7. Rafinacija polaznog baznog ulja SN aktiviranim boksitima dovodi do promjena ispitivanih fizičko-hemijskih karakteristika, koje su posljedica promjene strukturnog sastava istog.
8. Istraživanja vezana za efikasnost ovih adsorbentata se nastavljaju u cilju identifikacije tipa i količine uklonjenih aromatskih ugljovodonika, posebno policikličnih aromatskih ugljovodonika (PCA), kao i mogućnosti primjene za rafinaciju drugih mineralnih ulja. Istraženi i ustanovljeni efekti rafinacionog djelovanja ovog boksita upućuju na potrebu nastavka ispitivanja njegove primjene za rafinaciju baznih ulja u poluindustrijskim i industrijskim uslovima. U slučaju dobijanja povoljnih rezultata, boksiti iz okoline Milića, mogli bi poslužiti kao alternativa uvoznim aktivnim glinama, a ispitivanja bi trebalo obaviti sa boksitima iz drugih područja Bosne i Hercegovine.

INFLUENCE OF ACID ACTIVATED ALUMINA TO STRUCTURE COMPOSITION OF SOLVENT NEUTRAL BASE OILS

Z. PETROVIĆ, P. DUGIĆ, V. ALEKSIĆ, M. PERUŠIĆ

ABSTRACT: For obtaining mineral basic oils, it is needed usage of middle and heavy oil fractions, which contain different types of hydrocarbons, sulphur, nitrogen and oxygen combines. Main quantity of mineral base oils are so called neutral basic oils with paraffin root, which, because of high content of aromatics and sulphur is classified in group I. Presence of aromatic hydrocarbons in mineral base oils has negative effect on their oxidation qualities, and on environment. Their reduction presents continuing method of base oil qualities improvement, and also in environmental protection. One method of aromatics quantity reduction in solvent base oils, and also colour improvement, is treatment with active carbon. Purpose of this labour was to examine effect of bauxite from the territory Milići, on neutral base oil SAE 20BR structure, during the refining in laboratory conditions. Bauxite sample is previously minced and activated in certain conditions with sulphur acid. For characterization of starting and activated bauxite sample thermic and chemical methods of analysis are used, XRD and BET methods. Effects of solvent neutral base oil refining by activated bauxite are in structural change of itself.

In aim of adsorption efficiency comparison, refining of neutral base oil is performed also with commercial clay „Tonsil“ under same conditions. The results of examination showed that activated bauxite has more adsorptive power than commercial clay, and that it is necessary to continue further examinations for possible technical changes.

KEYWORDS: alumina, acid activation, refining, solvent neutral base oils, structural composition

ANTIOKSIDATIVNA AKTIVNOST I UKUPNI POLIFENOLI U VODENIM EKSTRAKTIMA KOMERCIJALNIH PROIZVODA OD ŽITARICA I SOJE

IZVORNI NAUČNI RAD

Zorica Hodžić^{1*}, Amira Cipurković¹, Hatidža Pašalić², Albina Memišević¹

¹Prirodno-matematički fakultet, Univerzitet u Tuzli,
Univerzitetska 4, 75 000 Tuzla, BiH

²Tehnološki fakultet, Univerzitet u Tuzli,
Univerzitetska 8, 75 000 Tuzla, BiH

SAŽETAK: Cilj istraživanja je bio odrediti povezanost antioksidativne aktivnosti i koncentracije ukupnih polifenola u vodenim ekstraktima komercijalnih proizvoda od žitarica. Ispitivani proizvodi su: zobene i sojine pahuljice, pšenične klice kao i brašna različitih žitarica. Određivanje antioksidativne aktivnosti je rađeno FRAP-metodom a koncentracije polifenola Folin-Ciocalteu metodom. Koncentracija polifenola kretala se u rasponu od 3,09 do 66,46 mg GA/L ekstrakta, a ukupna antioksidativna aktivnost od 69,07 do 2047,61 $\mu\text{mol Fe}^{\text{II}}/\text{L}$ ekstrakta na temperaturi od 20°C. Povećanje temperature ekstrakcije (40°C) dovelo je do porasta vrijednosti antioksidativne aktivnosti i ukupnih polifenola u svim uzorcima. Nađena je pozitivna linearna korelacija između sadržaja polifenola i antioksidativne aktivnosti.

KLJUČNE RIJEČI: antioksidativna aktivnost, ukupni polifenoli, komercijalni proizvodi od žitarica i soje

UVOD

Posljednjih decenija, zahvaljujući svom hemijskom sastavu i ekonomičnoj proizvodnji, žitarice se sve više koriste u višim fazama prerade za proizvodnju raznih prehrambenih, hemijskih i farmaceutskih proizvoda. Općenito, proizvodi od žitarica obuhvataju: kruh, žitarice za doručak (muesli, kukuruzne pahuljice itd.), žitarice u zrnju (riža, pšenica, ječam, zob), keksi od žitarica, brašno i tjestenin. Epidemiološke studije su pokazale da ishrana igra važnu ulogu u prevenciji hroničnih oboljenja: kardiovaskularnih bolesti¹, dijabetesa², hipertenzije³, nekih tipova kancera⁴ i dr. Integralne žitarice i njihovi proizvodi imaju važan uticaj na zdravlje, pa se zbog toga nalaze kao osnova piramide ishrane. Žitarice obezbjeđuju značajnu količinu energije, proteina i mikronutrijenata u

životinjskoj i ljudskoj ishrani. Hemijski sastav i biodostupnost nutrijenata zavise od vrste žitarice. Sve žitarice su bogate antioksidansima, uključujući vitamine, minerale, polifenole, lignane i estrogene. Vitamin E i selen su naročito koncentrisani u svim žitaricama. Minerali kao što su bakar, cink i magnezij se takođe nalaze u vanjskim slojevima žitarica⁵. Antioksidansi igraju važnu ulogu u sprječavanju nepoželjnih promjena nutritivnih kvaliteta hrane. Antioksidativni spojevi učestvuju u sprječavanju oksidacijskog stresa⁶. Pored dijetetnih vlakana, proizvodi od integralnih žitarica sadrže polifenole koji imaju antioksidativne osobine^{7,8,9,10}. U žitaricama su ovi spojevi locirani u perikarpu, i mogu biti koncentrirani u procesu nastanka mekinja, koje se onda koriste za dobijanje hrane sa povećanim nutritivnim osobinama¹¹. Cilj provedenog istraživanja je odrediti antioksidativnu

* Korespondentni autor

aktivnost i sadržaj ukupnih polifenola u vodenim ekstraktima komercijalnih proizvoda od žitarica i soje (temperature ekstrakcije: 20°C i 40°C), te ispitati povezanost između ispitivanih parametara statističkom obradom rezultata.

EKSPERIMENTALNI DIO

Korištene hemikalije i reagensi su analitičke čistoće (purum > 99,5%): (Fluka: 2,4,6-tri[2-pyridyl]-s-triazine), (Merck: galna kiselina), (Kemika: Folin-Ciocalteu reagens) i (Semikem: hloridna kiselina 37% p.a.; željezov sulfat heptahidrat; željezov hlorid heksahidrat; natrijev acetat trihidrat; acetatna kiselina p.a.; natrijev karbonat).

Istraživanja su provedena u 5% (w/v) vodenim otopinama komercijalnih proizvoda od žitarica i soje, koji se mogu naći na tržištu BiH, a porijeklom su iz: Makedonije, Srbije, Njemačke, Mađarske, BiH i Slovenije. Ekstrakcija ispitivanih uzoraka rađena je 30 minuta na temperaturama 20°C i 40°C. Ekstrakti su filtrirani, i u uzorcima je određena antioksidativna aktivnost i sadržaj ukupnih plifenola spektrofotometrijskim metodama. Spektrofotometrijska mjerenja su rađena na Cecil CE 2021 UV-VIS spektrofotometru.

Za određivanje antioksidativne aktivnosti korištena je FRAP (Ferric Reducing Antioxidant

Power) metoda¹². Standardna kriva je pripremljena mjerenjem apsorbance različitih koncentracija (100-1000 $\mu\text{mol/L}$) $\text{FeSO}_4 \times 7\text{H}_2\text{O}$. Rezultati su izraženi u $\mu\text{mol Fe}^{\text{II}}/\text{L}$ ekstrakta.

Ukupni polifenoli određeni su Folin-Ciocalteu metodom. Galna kiselina je korištena za pripremu standardne krive (2,5-50 mg/L), a rezultati mjerenja su izraženi u mg GAequiv/L ekstrakta¹³.

Pravac i značaj korelacije (korelacijski faktor R^2). između promjenljivih je utvrđen korištenjem programa za statističku obradu podataka MINITAB 13,32 (Minitab relase 13,32; 2000; statistical software). Za vrijednosti $p < 0,0001$, ovisnost ispitivanih parametara se smatra visoko signifikantnom.

REZULTATI

U tabeli 1. prikazane su vrijednosti antioksidativne aktivnosti u ekstraktima ispitivanih proizvoda od žitarica i soje. Rezultati pokazuju da se vrijednosti antioksidativne aktivnosti u uzorcima bitno razlikuju, te da su pšenične klice proizvod koji sadrži znatno više antioksidativnih supstanci u odnosu na druge proizvode. Takođe je evidentno da viša temperatura ekstrakcije utiče na povećanje antioksidativne aktivnosti u ispitivanim uzorcima.

Tabela 1. Vrijednosti antioksidativne aktivnosti u ekstraktima komercijalnih proizvoda od žitarica i soje
Table 1. Antioxidant activity values in extracts of commercial cereal and soya products

Komercijalni proizvod	Zemlja porijekla	Antioksidativna aktivnost ($\mu\text{mol Fe}^{\text{II}}/\text{L}$ ekstrakta)	
		t = 20°C	t = 40°C
Pšenične klice	Makedonija	2047,61	2757,14
Sojino brašno	Srbija	576,69	707,14
Sojine mrvice	Srbija	472,88	583,33
Heljdino brašno	Mađarska	385,71	453,80
Ječmeno brašno	BiH	229,07	347,62
Raženo brašno	Slovenija	219,17	286,19
Pšenično brašno	BiH	185,59	268,57
Zobene pahuljice	Njemačka	134,78	170,47
Kukuruzno brašno	Slovenija	69,07	104,76

Izmjerene koncentracije ukupnih polifenola prikazane su u Tabeli 2.

Tabela 2. Vrijednosti ukupnih polifenola u ekstraktima komercijalnih proizvoda od žitarica i soje
Table 2. Total polyphenols values in extracts of commercial cereal and soya products

Komercijalni proizvod	Zemlja porijekla	Sadržaj ukupnih polifenola (mg GA/L ekstrakta)	
		t = 20°C	t = 40°C
Pšenične klice	Makedonija	66,46	88,43
Sojino brašno	Srbija	31,95	45,77
Sojine mrvice	Srbija	28,63	41,96
Heljdino brašno	Mađarska	20,26	30,65
Ječmeno brašno	BiH	11,41	14,44
Raženo brašno	Slovenija	8,41	12,29
Pšenično brašno	BiH	8,15	11,15
Zobene pahuljice	Njemačka	6,66	10,35
Kukuruzno brašno	Slovenija	3,09	4,47

DISKUSIJA

Obrok od integralnog zrna žitarica ima veoma značajan sadržaj antioksidanasa. Mnogi prerađeni produkti od riže i kukuruza imaju veću vrijednost antioksidanasa nego sve vrste povrća i većina voća, ako uzmemo u obzir količinu koja se konzumira. Produkti integralnog zrna su generalno prepoznati kao zdrava hrana i važni su za uravnoteženu ishranu. Antioksidativna aktivnost je nutritivni atribut hrane i dobro izbalansirana ishrana mora sadržavati različite vrste namirnica¹⁴.

Vrijednost antioksidativne aktivnosti ispitivanih uzoraka bila je u rasponu od 69,07 do 2047,61 $\mu\text{mol Fe}^{\text{II}}/\text{L}$ ekstrakta (pri temperaturi ekstrakcije t = 20°C), odnosno od 104,76 do 2757,14 $\mu\text{mol Fe}^{\text{II}}/\text{L}$ ekstrakta (pri temperaturi ekstrakcije t = 40°C). Iz tabele možemo uočiti da je redoslijed proizvoda od žitarica po sadržaju antioksidanasa slijedeći: pšenične klice > sojini proizvodi > heljdino brašno > ječmeno brašno > raženo brašno > pšenično brašno > zobene pahuljice

> kukuruzno brašno. Najveću vrijednost imale su pšenične klice, čime je dokazano da se najviše supstanci sa antioksidativnim svojstvima, u zrnju žitarica, nalazi upravo u klici. Prilikom složene meljave zrna žitarica izdvaja se klica, pa se umanjuje biološka vrijednost proizvoda od takvog brašna. Ovo je u skladu sa drugim istraživanjima koja potvrđuju da se u klici nalazi najveći broj antioksidanasa^{15,16,17}.

Poredeći vrijednosti antioksidativne aktivnosti za sojino brašno i sojine mrvice, može se zaključiti da sojine mrvice imaju za 17,5% manju antioksidativnu aktivnost u odnosu na sojino brašno. To ukazuje da prerađeni proizvodi, u odnosu na brašna od integralnog zrna imaju manje antioksidanasa.

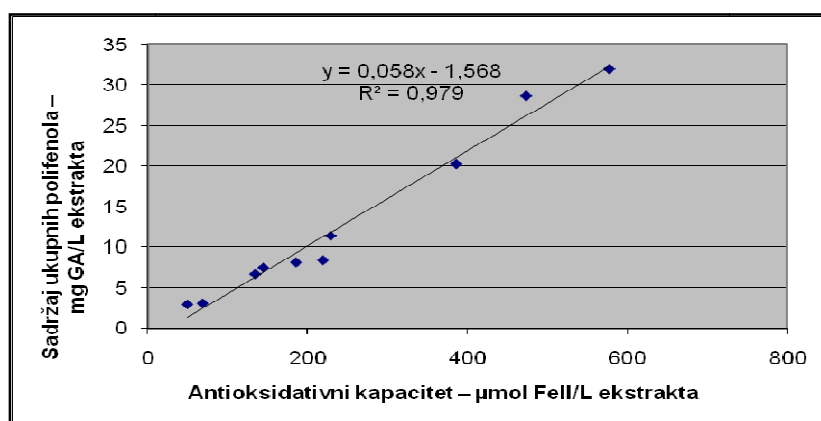
Zielinski i sar.; Adom i sar., su utvrdili značajno veću antioksidativnu aktivnost vodenog ekstrakta heljde^{18,19}. Provedeno istraživanje pokazuje analogan rezultat za heljdino brašno. Polifenoli su najviše zastupljeni antioksidansi u prehrambenim namirnicama. Pored antioksidativnih

osobina pokazuju i druge specifične biološke aktivnosti kao što su ekspresija gena i prenos ćelijskih signala²⁰. Istraživanja sadržaja ukupnih polifenola uglavnom su rađena u vodenim ili vodeno-organskim ekstraktima, te se u tom slučaju radi o ekstraktibilnim polifenolima. Ipak različite biljne vrste i prehrambene namirnice sadrže značajne količine neekstraktibilnih polifenola (kondenzirani tanini i hidrolizabilni fenoli) koji su čvrsto vezani za ćelijske zidove²¹.

Rezultati prezentirani u Tabeli 2. pokazuju da se koncentracija polifenola nalazi u rasponu od 3,09 do 66,46 mg GA/L ekstrakta. Najveću

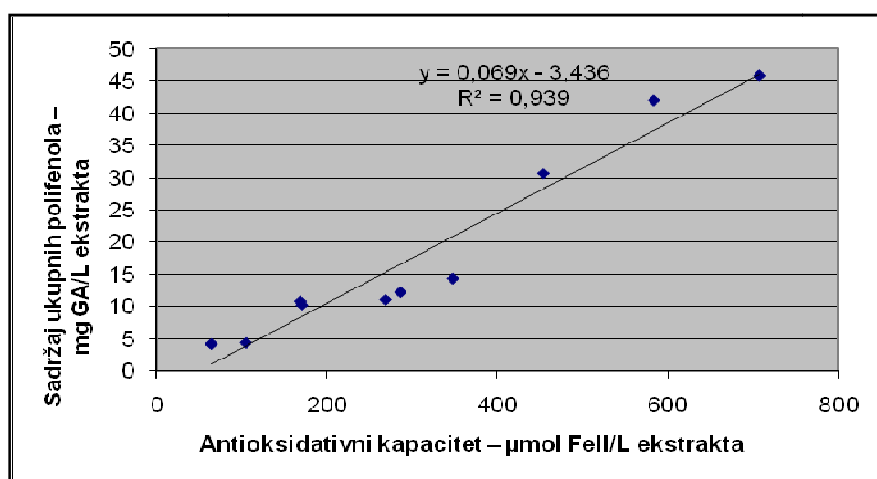
vrijednost imale su pšenične klice, a zatim slijede sojini proizvodi > heljdino brašno > ječmeno brašno > raženo brašno > pšenično brašno > zobene pahuljice > kukuruzno brašno.

Koncentracije polifenola u ekstraktima komercijalnih proizvoda (ekstrakcija pri 40°C) bile su u rasponu od 4,47 do 88,43 mg GA/L ekstrakta. Rezultati pokazuju da su izmjerene koncentracije u prosjeku veće za 23,43% u odnosu na koncentracije polifenola u ekstraktima dobivenim na nižoj temperaturi.



Slika 1. Linearna korelacija vrijednosti antioksidativne aktivnosti i ukupnih polifenola u ekstraktima na 20°C
Figure 1. Linear correlation the amount of antioxidant activity and total polyphenols in the extracts on 20°C

Koeficijent korelacije (Slika 1) iznosi $R^2 = 0,9716$, što znači da 97,16% vrijednosti antioksidativne aktivnosti pokazuje direktnu ovisnost o sadržaju ukupnih polifenola. Vrijednosti: $r = 0,99$ i $p < 0,0001$ dokazuju statistički značajnu pozitivnu korelaciju ispitivanih varijabli.



Slika 2. Linearna korelacija vrijednosti antioksidativne aktivnosti i ukupnih polifenola u ekstraktima na 40°C
Figure 2. Linear correlation the amount of antioxidant activity and total polyphenols in the extracts on 40°C

Na Slici 2. prikazana je ovisnost antioksidativne aktivnosti o koncentraciji ukupnih polifenola u ekstraktima uzoraka (ekstrakcija pri 40°C). Statistički parametri ($R^2 = 0,9235$; $r = 0,969$; $p < 0,0001$) pokazuju da je korelacija varijabli visoko signifikantna. Ranija istraživanja, takođe dokazuju korelaciju ispitivanih parametara^{22,23,24,25}. Istraživanja sadržaja antioksidativnih supstanci i ukupnih polifenola u žitaricama uglavnom su rađena u vodenim i vodeno-organskim ekstraktima. U tom slučaju govorimo o ekstraktibilnim antioksidanasima. Poznato je međutim da žitarice sadrže određene količine neekstraktibilnih polifenola koji su čvrsto vezani za ćelijske zidove. Tu spadaju polifenoli sa visokim stepenom polimerizacije (kondenzirani tanini) i hidrolizabilni polifenoli (polifenoli vezani za spojeve velikih molekulskih masa, npr. protein - polifenolni kompleksi)²⁶. Imajući u vidu navedeno, nastavak istraživanja bi svakako uključivao potpunu ekstrakciju i hidrolizu polifenola i drugih antioksidativnih supstanci iz integralnog zrna žitarica, te njihov uticaj na aktivnost određenih enzima kao i na ukupni antioksidativni kapacitet uzorka.

ZAKLJUČCI

- Najveći sadržaj ukupnih polifenola kao i antioksidativna aktivnost u uzorcima komercijalnih proizvoda, izmjereni su u ekstraktu pšeničnih klica, te slijede: sojini proizvodi > heljdno brašno > ječmeno brašno > raženo brašno > pšenično brašno > zobene pahuljice > kukuruzno brašno. Pšenične klice predstavljaju izuzetno vrijedan proizvod, bogat biološki aktivnim i za zdravlje korisnim fitohemikalijama. Može se reći da su prirodni antioksidativni spojevi uglavnom koncentrirani u klici i opni zrna žitarica.
- Viša temperatura (40°C) utiče na bolju ekstrakciju antioksidativnih komponenti iz svih ispitivanih uzoraka komercijalnih proizvoda žitarica, što pokazuju povećane koncentracije polifenola i antioksidativne aktivnosti

(povećanje koncentracije polifenola iznosi prosječno 29,93%, a vrijednosti antioksidativne aktivnosti 23,43%).

- Statističkom obradom rezultata dokazana je pozitivna linearna ovisnost između koncentracije ukupnih polifenola i antioksidativne aktivnosti u vodenim ekstraktima ($r > 0,969$; $p < 0,0001$, što govori o signifikantnoj korelaciji varijabli. Vrijednosti korelacijskog koeficijenta ($R^2 > 0,9438$) su visoko statistički značajne.
- Rad predstavlja doprinos u ispitivanju biološki aktivnih spojeva u vodenim ekstraktima komercijalnih proizvoda žitarica kao i boljem razumjevanju oksido-redukcijskih procesa u biljnom materijalu. Primjenom naučne metodologije, je dokazana nutritivna vrijednost proizvoda od žitarica kao prirodnih izvora antioksidanasa, što ukazuje na njihov mogući pozitivan efekat na zdravlje.

LITERATURA

1. J.W. Anderson, Can. J. Cardiol. **11** (1995) 55-62.
2. J. Salmeron, J.E. Manson, M.J. Stampfer, G. Colditz, A.L. Wing, W.C. Willet, JAMA. **277** (1997) 472-477.
3. A. Ascherio, E.B. Rimm, E. L. Giovannucci, Circulation. **86** (1992) 1475-1484.
4. H. Adlercreutz, Scand J Clin Lab Invest Suppl. **201** (1990) 3-23.
5. D. Charalampopoulos, R. Wang, S.S. Pandiella, C. Web, Int J Food Microbiol. **79** (2002) 131-141.
6. J. W Anderson, T. J Hanna, Am J Clin Nutr. **70** (1999) 307-308.
7. D. H. Hahn, J. M. Faubion, L. W. Rooney, Cereal Chem. **60** (1983) 255
8. A. K. Holtekjolen, C. Kinitz, S. H. Knutsen, J Agric Food Chem. **54** (2006) 2253.

9. *P. Mattila, J. M. Pihlava, J. Hellstrom*, J Agric Food Chem. **53** (2005) 8290.
10. *Z. Zhou, K. Robards, S. Helliwell, C. Blanchard*, Food Chem. **87** (2004) 401.
11. *L. Dykes, L. W. Rooney*, Cereal Foods World. **52** (2007) 105-111.
12. *I. F. Benzie, J. J. Strain*, Anal Biochem, **239** (1996) 70-76.
13. *V. R. Singelton, R. Orthifer, R. M Lamuela-Raventos*, Methods Enzimol. **299** (1999) 152-178.
14. *H. E. Miller, L. M. Rigelhof, A. Prakash, M. Kanter*, J Nutr. **19** (2000) 312-319.
15. *J. Todorović, B. Lazić, I. Komljenović*, Ratarsko povrtarski priručnik. Grafomark, Banjaluka. (2003)
16. *M. Gagro*, Ratarstvo obiteljskog gospodarstva: žitarice i zrnate mahunarke. Prosvjeta, Bjelovar (1997)
17. *L. S. Jevtić, N. Nenadić, M. Popović, P. J. Popović, Đ. Glamočlija, M. Jevtić*, Posebno ratarstvo. Naučna knjiga, Beograd. (1991)
18. *H. Zielinski, H. Kozłowska*, J Agric Food Chem. **48** (2000) 2008-2016.
19. *K. K. Adom, R. H. Liu*, J Agric Food Chem. **50** (2002) 6182-6187.
20. *X. Han, T. Shen, H. Lou*, Int J Mol Sci. **8** (2007) 950-988.
21. *J. L. Bravo, E. Manas, F. Saura-Calixto*, J Sci Food Agric, **63** (1993) 63-68.
22. *V. Katalinic, M. Milos, T. Kulisic, M. Jukic*, Food Chem, **94** (2006) 550-557.
23. *Y. S. Velioglu, G. Mazza, L. Gao, B. D. Omah*, J Agric Food Chem. **46** (1998) 4113-4117.
24. *B. L. Halvorsen, K. Holte, M. C. W. Myhrstadt, I. Barikmo, E. Hvattum, A. Remberg, B. Wold, K. Haffner, H. Baugerod, L.F. Andersen, O. Moskaug, D.R. Jacobs, R. Blomhoff*, J Nutr. **132** (2002) 461-471.
25. *J. Javanmardi, C. Stshnoff, E. Locke, J. M. Vivanco*, Food Chem. **83** (2003) 547-550.
26. *Bravo L, Albia L, Saura-Calxito F*, J Agric Food Chem. **42** (1994)1481-1487.

ANTIOXIDANT ACTIVITY AND TOTAL POLYPHENOLS IN THE WATER EXTRACTS OF COMMERCIAL CEREAL AND SOYA PRODUCTS

Z. HODŽIĆ, A. CIPURKOVIĆ, H. PAŠALIĆ, A. MEMIŠEVIĆ

ABSTRACT: The aim of this research was to test antioxidant activity of different cereal products, comparing to the values of polyphenols in the water extracts of commercial cereal products. Examined commercial products are: oat and soya flakes, wheat sprouts and different type of cereal flours. The total antioxidant activity was estimated by Feric Reducing/Antioxidant Power (FRAP) assay, and the polyphenols content were measured by Folin-Ciocalteu assay. Antioxidant activity amounted within 69,07 and 2047,61 $\mu\text{mol Fe}^{\text{II}}/\text{L}$ of extract, and values of polyphenols amounted within 3,09 and 66,46 mg GA equiv/L of extract on 20°C. The increase of temperature extraction (40°C) resulted in bigger content of polyphenols in extract, and higher value of antioxidant activity in all extracts. There was positive linear correlation between polyphenols content and antioxidant activity.

KEYWORDS: antioxidant activity, total polyphenols, commercial cereal and soya products

Pilkom d.o.o. je na tržištu prepoznatljiv po visokokvalitetnom pilećem mesu zahvaljujući kompletno zaokruženom procesu proizvodnje što potvrđuju i certifikati koje ovo preduzeće posjeduje. Od 22.09.2006.g. preduzeće posjeduje **Halal certifikat**, a 26.02.2007.g. Pilkom d.o.o. je uveo sistem upravljanja kvalitetom **ISO 9001:2000** te **HACCP** sistem upravljanja zdravstvenom sugurnošću proizvoda.

Vlastita mješaona obezbjeđuje vrhunsku hranu za piliće koja je pod stalnim veterinarskim nadzorom i kontrolom nadležnog instituta u Tuzli.



Logo



HALAL certifikat



ISO I HACCP certrifikat

Pilkom d.o.o.
Kerep - Gradačac, BiH
Tel. +387 (0)35 860 209
Fax. +387 (0)35 860 210

www.pilkom.com

EDUKACIJA

OD RJEŠAVANJA ZADATKA KA RJEŠAVANJU PROBLEMA

Midhat Suljkanović, Nidret Ibrić, Edisa Avdihodžić

*Tehnološki fakultet, Univerzitet u Tuzli,
Univerzitetska 8, 75 000 Tuzla, BiH*

Posljednjih godina se u regiji, a i šire, vode intenzivne rasprave vezane za inovaciono inženjersko obrazovanje. Naime, vezano za sve veće zahtjeve koji se postavljaju za usavršavanje postojećih i razvoj novih proizvoda i proizvodnih tehnika, javlja se potreba za modernizacijom inženjerskog obrazovanja, njegovih tehnologija i metodika obučavanja¹. Danas, za studenta inženjerstva, nije samo važno osvajanje znanja iz inženjerske djelatnosti nego i razvoj komunikativne, inženjerske i poduzetničke kulture². Jedan od važnih smjerova, u razvoju inženjerskog obrazovanja i njegove transformacije u inovaciono obrazovanje, temelji na pristupu koji podrazumjeva stvaranje sistemskog inženjera – široko obrazovanog čovjeka koji je sposoban da razmišlja i radi na nivou problema a ne zadatka, sposobnog za samostalnu postavku problema i nalaženje optimalnog rješenja.

Cilj ovoga rada je poopštavanje i prezentacija sistemskog pristupa koji se, zadnjih godina, provodi pri izučavanju kursa Analiza i simulacija hemijsko – tehnoloških procesa, na smjeru hemijskog inženjerstva, Tehnološkog fakulteta Univerziteta u Tuzli.

Savremena hemijska proizvodnja se realizuje u složenim hemijsko – tehnološkim sistemima čiju strukturu predstavlja veliki broj, međusobno povezanih procesnih jedinica u kojima se izvodi usmjeren transfer polaznih materijala u ciljni produkt³. U izučavanju hemijskih sistema, na

visokoškolskim ustanovama razvijenog svijeta, već poodavno je transformiran „enciklopedijski“ pristup, čija je karakteristika bila u prezentaciji velikog broja informacija za „odabrane“ tehnologije, u pristup koji u prvi plan stavlja razvoj sposobnosti studenata za analizu i sintezu procesnih sistema.

Na završnoj godini studija hemijskog inženjerstva, Tehnološkog fakulteta Tuzla, studenti izučavaju kurs »Analiza i simulacija procesa« čiji su ciljevi formulisani kao: izučavanje osnovnih pristupa analizi hemijsko – tehnoloških sistema, kreacija modela i njihova programska realizacija, primjena specijalizovanih programa za analizu, sintezu i optimizaciju procesnih sistema koji su u eksploataciji kao i pri stvaranju novih sistema. Zadaci izučavanja discipline vezani su za osvajanje metodologije kompjuterskog modeliranja pri istraživanju, projektovanju i eksploataciji procesnih jedinica i procesnih sistema korištenjem savremenih kompjuterskih tehnologija.

U narednom tekstu, na konkretnom primjeru, prezentiran je pristup analizi procesa koji se provodi na kursu Analize i simulacije hemijskih procesa.

Formulacija problema

Nastavnik najavljuje temu, koja će biti objekat analize, sa naslovom »Analiza procesa hlađenja tečnih sistema adijabatskom ekspanzijom« i u uvodu podsjeća studente da su se, u dosadašnjem

školovanju, susretali sa procesima hlađenja sistema uslijed smanjenja pritiska. Tako se, u ciklusu rashladne mašine, kondenzovanom rashladnom mediju, prije ulaska u isparivač, redukuje pritisak; procesi produkcije pitke vode, iz morske vode, u osnovi imaju kaskadnu ekspanziju ugrijane vode; lake komponente se, iz višekomponentnih sistema, prije destilacijskog sistema otparavaju smanjenjem pritiska; entalpija toplih kondenzata vodene pare se djelomično koristi, generisanjem niskopotencijalne sekundarne pare uslijed ekspanzije i hlađenja toka kondenzata; ekspanzijom koncentrovanih elektrolitskih sistema, hlađenje sistema pored izdvajanja vodene pare praćeno je i kristalizacijom soli itd.

Prije postavke i formulacije problema nastavnik naglašava da studenti već, za navedeni problem, posjeduju dva nivoa znanja:

- znanje »prepoznavanja« ranije izučavanog objekta i
- znanje »reprodukcije«; sposobnost reprodukcije globalnog matematičkog opisa objekta

U narednom koraku nastavnik naglašava da znanje »reprodukcije« pripada znanju standardnog rješavanja zadatka koje podrazumijeva slijedeće:

- a) postojanje specifične situacije u nekom procesnom sistemu, gdje produkciju ciljnog produkta prati nastajanje tečnog otpadnog toka relativno visoke temperature. Prije ispuštanja u okolinu tok se mora ohladiti i postojeći sistem hlađenja, preko kontaktne površine, treba supstituirati sa hlađenjem toka njegovom ekspanzijom u vakuum.
- b) jasno su naznačeni parametri koji određuju količinu i stanje otpadnog toka i zahtjevi na »kondiciju« otpadnog toka prije ispuštanja iz sistema
- c) rješenje ovog zadatka podrazumijeva jednoznačan ishod, sa jednim pravilnim odgovorom, koji se može postići uz pridržavanje nastavnikovih instrukcija.

Međutim, u realnoj praksi, problemi su rijetko standardni i specijalista se ne „producira“ edukacijom za rješavanje tradicionalnih zadataka. Pri rješavanju problema iz prakse najčešće se ne može slijediti standardni algoritam; problemi mijenjaju oblik ciljeve, kontekst, prepreke, nepoznate veličine itd. Prelazak od rješavanja konkretnog zadatka ka izučavanju i rješavanju problema podrazumijeva slijedeće etape:

- postavka problema i prihvatanje i razumijevanje problema od strane studenata
- pokretanje hipoteze kao pretpostavljenog rješenja
- rješenje kao provjera hipoteze

Pri rješavanju standardnog zadatka, u formulaciji problema, specifičnost situacije u potpunosti određuje kontekst zadatka. Rješavanje nestandardnog problema podrazumijeva hlađenje procesnih tokova različitih identiteta i sa različitom strukturom specificiranih parametara. U formulaciji nestandardnog problema, kao objekat hlađenja, izdvojeni su slijedeći sistemi:

- jednokomponentni sistemi
- višekomponentni sistemi sa komponentama koje se međusobno miješaju i
- elektrolitski sistemi

Utvrđivanje nivoa znanja studenata izvodi se provjeravanjem poznavanja određenja sistema i procesa koji se provode pri smanjenju pritiska sistemu u adijabatskim uslovima. Provjera se izvodi preko:

- utvrđivanja potrebnog broja parametara za potpuno određenje pojnog toka kao polaznog sistema (broj stepeni slobode sistema)
- utvrđivanje procesa koji protiču pri ekspanziji sistema; sistemu se smanjuje samo pritisak; sistem se hladi uz isparavanje; hlađenje sistema uz preraspodjelu komponenata između tečne i parne faze i hlađenje koje, pored isparavanja, prati kristalizacija soli iz sistema
- utvrđivanje strukture sistema jednačina kojim se opisuje proces hlađenja sistema

- generisanje, sa praktičnog stanovišta, realnih varijanti rješavanja postavljenog problema
 - za zadate vrijednosti parametara polaznog sistema i pritisak nakon ekspanzije utvrđuje se tip procesa koji protiče u ekspanzionoj posudi
 - utvrđuju se vrijednosti pritiska, na koga treba ekspanzirati sistem, uz ostvarenje zahtijevanog isparenja
 - utvrđuje se entalpija/temperatura pojnog sistema potrebna za ostvarenje zahtijevanog izlaza

Za rješavanje, ovako postavljenog problema, pokreće se hipoteza da se sve varijante problema mogu riješiti na osnovu istog matematičkog modela uz različitu strukturu skupa, specificiranih varijabli, kojim se međusobno diferenciraju varijante.

Etapu rješavanja problema, kao provjera postavljene hipoteze, predstavljena je na nizu konkretnih primjera simulacije procesa hlađenja jednokomponentnih i binarnih elektrolitskih sistema i sistema sa komponentama koje se međusobno miješaju.

Ekspanzija jednokomponentnog sistema

Prema Gibbs-ovom pravilu faza maksimalni broj stepeni slobode, za jednokomponentni tečni tok, odgovara nezasićenom sistemu pa je:

$$F = k + 2 - \varphi = 1 + 2 - 1 = 2$$

pri čemu je F – broj stepeni slobode; k – broj komponentata i φ – broj faza sistema.

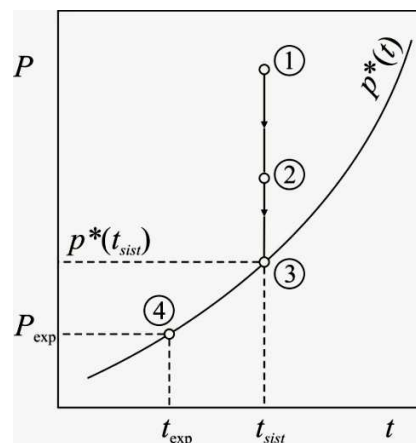
Stanje sistema je, u potpunosti, određeno vrijednostima dvaju intenzivnih varijabli, u ovom slučaju pritiskom i temperaturom.

Ekspanzijom sistema mogu proticati slijedeći procesi:

- Sistem ekspanzira na pritisak P_{exp} koji je veći od ravnotežne napetosti komponente $p^*(t_{\text{sist}})$ pri temperaturi sistema. Proces ekspanzije, u

dijagramu $P - t$ sistema, predstavljen je linijom 1-2, slika1

- Pri pritisku $P_{\text{exp}} = p^*(t_{\text{sist}})$ generiše se prvi parni mjehur – sistem ključa i broj stepeni slobode sistema je $F = 1$ i sistem je određen samo pritiskom (P_{exp}) ili temperaturom t_{sist} ; tačka 3 u $P - t$ dijagramu.
- Pritiscima $P_{\text{exp}} < p^*(t_{\text{sist}})$ odgovaraju temperature t_{exp} manje od temperature sistema t_{sist} i, zbog adijabatskih uslova provođenja procesa, hlađenje sistema prati generisanje parne faze; tačka 4 u $P - t$ dijagramu.



Slika 1. Proces hlađenja sistema u $P - t$ dijagramu
Figure 1. Process of the system cooling in $P - t$ diagram

Sistem relacija matematičkog opisa procesa

Za adijabatske uslove provođenja procesa ima se

$$h_{ul} = h_{iz}$$

Specifična entalpija pojnog toka, za referentne uslove koji odgovaraju uslovima toka ($t_{\text{ref}} = t_{\text{sist}}$ i tečno fazno stanje) je $\hat{h}_{ul} = 0$, pa se ima

$$\hat{h}_{iz} = 0$$

Pri pritiscima $P_{\text{exp}} < p^*(t_{\text{sist}})$ izlazni procesni tok je dvofazan pa je njegova specifična entalpija:

$$\hat{h}_{iz} = \varepsilon \cdot \hat{H}_G^{(iz)} + (1 - \varepsilon) \cdot \hat{h}_L^{(iz)}$$

pri čemu je ε – udio parne faze u dvofaznom toku; $\hat{H}_G^{(iz)}$ i $\hat{h}_L^{(iz)}$ – specifične entalpije parne i tečne faze u izlaznom toku

Specifična entalpija tečne faze je:

$$\hat{h}_L^{(iz)} = \int_{T_{ref}}^{T_{exp}} c_{p,L}(T) dT$$

Toplinski kapacitet sistema je funkcija temperature

$$c_{p,L} = f(T)$$

Specifična entalpija parne faze je:

$$\hat{H}_G^{(iz)} = \hat{h}_L^{(iz)} + \Delta\hat{H}_V^{(T_{exp})}$$

Entalpija isparavanja komponente, na konačnoj temperaturi, je:

$$\Delta\hat{H}_V^{(T_{exp})} = \Delta\hat{H}_V^{(T_{nvr})} + ((T_c - T_{exp}) / (T_c - T_{nvr}))^{0.38}$$

pri čemu je $\Delta\hat{H}_V^{(T_{nvr})}$ – entalpija isparavanja komponente na normalnoj vrelišnoj temperaturi T_{nvr} i T_c – kritična temperatura komponente

Pritisak i temperatura, u dvofaznom sistemu, povezani su relacijom $p^* = f(T)$ i ona je, najčešće, data kao Antoine-ova relacija:

$$\ln p^* = A - B / (T + C)$$

a parametri A , B i C su karakteristika sistema.

U tekstu što slijedi prezentirane su varijante i rezultati simulacije procesa hlađenja jednokomponentnog sistema.

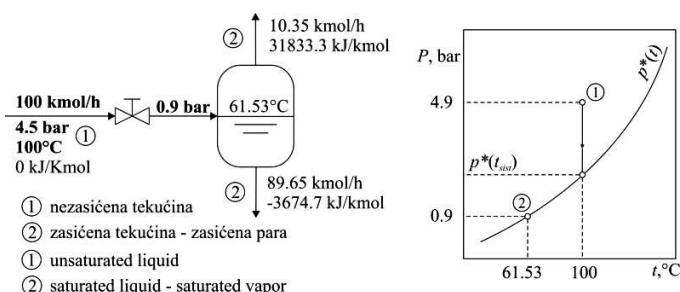
Varijanta I Procesni tok, nezasićenog tečnog metanola, sa protokom 100 kmol/h i pritiskom 4.5 bar ekpandira na pritisak 0.9 bar. Utvrditi parametre procesnog toka na izlazu iz ekspanzionog uređaja.

U tekstu simulacijskog problema postavljeno je ograničenje na stanje pojnog toka; tok je nezasićen pa proizilazi da temperatura toka može primiti vrijednosti iz intervala:

$$t^*(4.5 \text{ bar}) > t_{ul} > t^*(0.9 \text{ bar})$$

Temperature zasićenja metanola, pri pritisku 0.9 i 4.5 bar su 63.15 odnosno 107.74°C. Rezultati simulacije

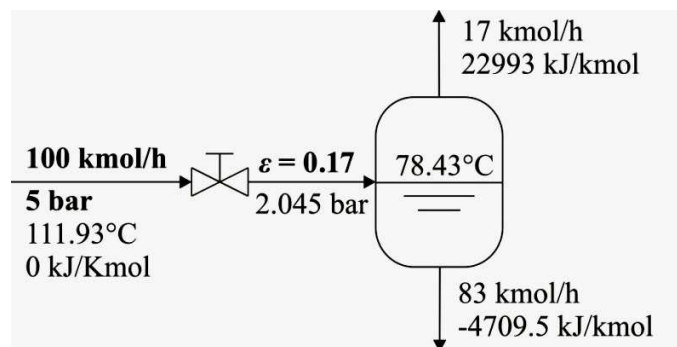
za temperaturu pojnog toka od 100°C, predstavljeni su na procesnoj strukturi, slika 2.



Slika 2. Rezultati simulacije I procesne varijante
Figure 2. Simulation results for I process alternative

Varijanta II Adijabatskom ekspanzijom, zasićenog toka acetona pri pritisku 5 bar, treba ostvariti sadržaj parne faze u dvofaznom toku, od 17.0 %. Utvrditi parametre procesnog toka na izlazu iz ekspanzionog uređaja.

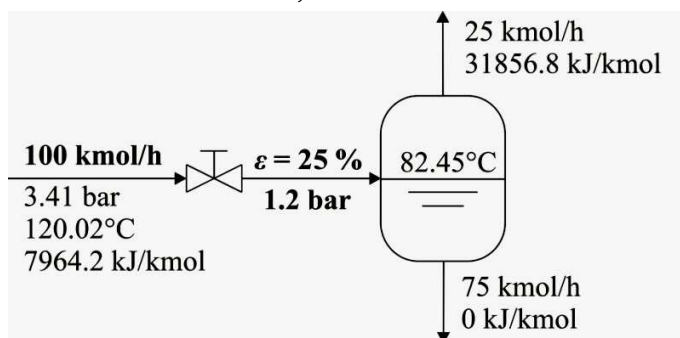
Rezultati simulacije predstavljeni su na slici 3.



Slika 3. Rezultati simulacije II procesne varijante
Figure 3. Simulation results for II process alternative

Varijanta III Pod kojim je pritiskom tok zasićenog etilacetata, ispred ekspanzionog uređaja, ako je u dvofaznom toku potrebno ostvariti sadržaj parne faze od 25.0 % pri pritisku 1.2 bar

Rezultati simulacije su predstavljeni na procesnoj strukturi, slika 4.



Slika 4. Rezultati simulacije III procesne varijante
Figure 4. Simulation results for III process alternative

Ekspanzija binarnog sistema

Binarni sistem sa komponentama koje se potpuno miješaju, u nezasićenom stanju ima broj stepeni slobode:

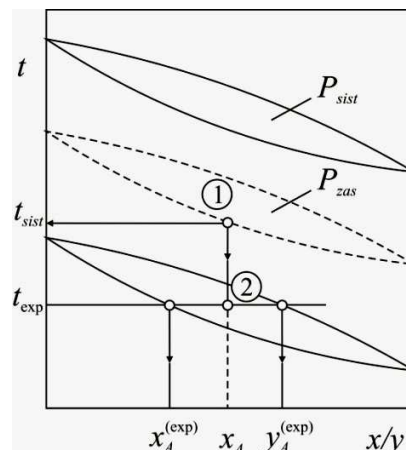
$$F = k + 2 - \phi = 1 + 2 - 1 = 2$$

i sistem je određen pritiskom P_{sist} , temperaturom t_{sist} i sadržajem jedne od komponenti sistema x_A .

Po analogiji, sa uspostavljenom procesnom putanjom ekspanzije jednokomponentnog sistema, imaju se slijedeći procesi.

- Sistem ekspandira na pritisak P_{exp} koji je veći od pritiska zasićenja sistema P_{zas} , za temperaturu sistema t_{sist} . Procesnom sistemu se smanjuje pritisak i on ostaje u jednofaznom stanju (tačka 1 na slici 5)
- Sistem je ekspandirao na $P_{exp} = P_{zas}$. Generiran je prvi parni mjehur broj stepeni slobode sistema je $F = 2$ i stanje sistema je u potpunosti određeno vrijednostima varijabli t_{sist} i x_A (tačka 1 na slici 5)
- Smanjenjem pritiska sistemu, $P_{exp} < P_{zas}$, dolazi do njegovog hlađenja što je prećeno generisanjem parne faze (tačka 2 na slici 5). Komponente sistema se preraspodjeljuju između faza sistema pa je sadržaj komponente

A, u tečnoj fazi dvofaznog sistema $x_A^{(exp)}$ i u parnoj fazi $y_A^{(exp)}$.



Slika 5. Proces hlađenja binarnog sistema u faznom dijagramu sistema

Figure 5. Binary mixture cooling process in a phase diagram of the system

Sistem relacija matematičkog opisa procesa hlađenja

Za idealni binarni sistem pritisak zasićenja sistema P_{zas} , za temperaturu sistema t_{sist} i sadržaj komponente A u sistemu x_A , proizilazi iz Dalton-ovog zakona parcijalnih pritisaka

$$P_{zas} = p_A + p_B$$

Parcijalni pritisci komponenti sistema, u skladu sa Raoult-ovim zakonom, su:

$$p_A = x_A \cdot p_A^*(t_{sist}); \quad p_B = x_B \cdot p_B^*(t_{sist})$$

Ravnotežne napetosti komponenti sistema, u zavisnosti od temperature, su:

$$\ln p_i^* = A_i - B_i / (T_{sist} + C_i); \quad i = A, B$$

Za adijabatske uslove procesa hlađenja sistema ima se:

$$h_{ul} = h_{iz}$$

Za referentne uslove koji odgovaraju uslovima sistema ($t_{ref} = t_{sist}$ i tečno fazno stanje) je $\hat{h}_{ul} = 0$, pa je specifična entalpija toka, nakon ekspanzije, jednaka

$$\hat{h}_{iz} = 0 = \varepsilon \cdot \hat{H}_G^{(iz)} + (1 - \varepsilon) \cdot \hat{h}_L^{(iz)}$$

Specifična entalpija tečne faze, u dvofaznom toku, je:

$$\hat{h}_L^{(iz)} = x_A^{(exp)} \cdot \hat{h}_A^{(iz)} + x_B^{(exp)} \cdot \hat{h}_B^{(iz)}$$

Specifične entalpije tečnih komponenata su:

$$\hat{h}_i^{(iz)} = \int_{T_{ref}}^{T_{exp}} c_{p,L}^{(i)}(T) dT; \quad i = A, B$$

Toplinski kapacitet, u zavisnosti od temperature, najčešće je dat nekom od polinomalnih relacija:

$$c_{p,L} = \sum_{i=0}^3 a_i \cdot T^i$$

pri čemu su a_i ($i = 0, 3$) parametri u polinomalnoj relaciji.

Specifična entalpija parne faze, u dvofaznom toku, je:

$$\hat{H}_G^{(iz)} = \hat{H}_A^{(iz)} \cdot y_A^{(exp)} + \hat{H}_B^{(iz)} \cdot y_B^{(exp)}$$

Specifične entalpije komponenata parne faze su:

$$\hat{H}_i^{(iz)} = \hat{h}_{L,i}^{(iz)} + \Delta \hat{H}_{V,i}^{(T_{exp})}; \quad i = A, B$$

Entalpije isparavanja komponenata, na temperaturi dvofaznog toka, su:

$$\Delta \hat{H}_{V,i}^{(T_{exp})} = \Delta \hat{H}_{V,i}^{(T_{nvr})} + ((T_{c,i} - T_{exp}) / (T_{c,i} - T_{nvr,i}))^{0.38};$$

$$i = A, B$$

Sastav parne i tečne faze, dvofaznog toka, za idealni sistem proizilazi iz Raoult-ovog zakona i određen je konstantama fazne ravnoteže k_i :

$$k_i = \frac{y_i^{(exp)}}{x_i^{(exp)}}; \quad k_i = \frac{p_i^*(T_{exp})}{P_{exp}}; \quad i = A, B$$

Sadržaj komponente A u dvofaznom toku:

$$x_A^{(iz)} = x_A = \varepsilon \cdot y_A^{(exp)} + (1 - \varepsilon) \cdot x_i^{(exp)}$$

Protoci parne i tečne faze, u dvofaznom toku, su:

$$\dot{m}_G = \varepsilon \cdot \dot{m}_{UL}; \quad \dot{m}_L = \dot{m}_{UL} - \dot{m}_G$$

Varijante, i rezultati simulacije procesa hlađenja binarnog sistema, predstavljene su u narednom tekstu.

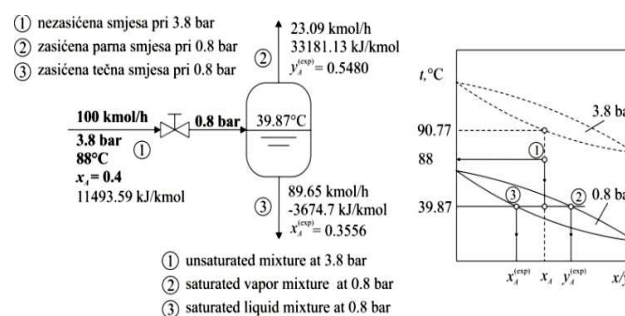
Varijanta I Nezasićeni procesni tok, koji predstavlja sistem propilen oksid – aceton, sa pritiska 3.8 bar ekspandira na pritisak 0.8 bar. Utvrditi parametre dvofaznog toka nakon ekspanzionog uređaja. Sadržaj propilen oksida u pojnom toku je 40.0 mol. %

Po uslovima iz teksta simulacijskog problema temperaturi pojnog toka t_{sist} treba dodijeliti vrijednost iz intervala $t^*(3.8 \text{ bar}) > t_{sist} > t^*(0.8 \text{ bar})$.

Vrelište sistema, propilen oksid – aceton, sa sadržajem propilen oksida 0.4 za granične vrijednosti pritisaka je:

$$t^*(3.8 \text{ bar}) = 90.77^\circ\text{C} \text{ i } t^*(0.8 \text{ bar}) = 38.85^\circ\text{C}$$

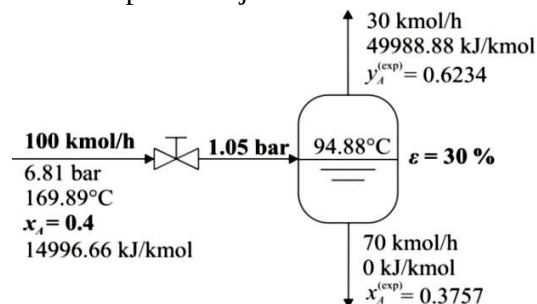
Rezultati simulacije su predstavljeni na slici 6 za temperaturu pojnog toka od 88°C .



Slika 6. Rezultati simulacije procesa hlađenja za poznatu vrijednost pritiska na koji ekspandira procesni tok
Figure 6. Simulation results of the cooling process for a specified expansion pressure of the process stream

Varijanta II Ekspanzijom procesnog toka, koji je binarni sistem etilacetat – toluen, na pritisak 1.05 bar treba ostvariti isparenje od 30.0 %. Utvrditi parametre zasićenog toka za slučaj da je sadržaj etilacetata u pojnom toku 0.45 mol.udj.

Rezultati simuliranja procesne varijante su predstavljeni na slici 7.



Slika 7. Rezultati simulacije procesa hlađenja sistema za zadato isparenje i pritisak dvofaznog toka
Figure 7. Simulation results of the cooling process for a specified evaporation ratio and pressure of the two phase stream

Varijanta III Procesni tok, koji je zasićeni binarni sistem propilen oksid – metil etil keton, slijedećih parametara:

- protok 55 kmol/h
- sadržaj propilen oksida 0.4 mol.udj.
- pritisak toka 10 bar

ekspandira, u adijabatskim uslovima, uz sadržaj parne faze, u dvofaznom toku, od 30.0 mol.%. Utvrditi zahtijevani pritisak u ekspanzionom uređaju.

Algoritamski softver za rješavanje sistema jednačina matematičkog modela, za ovu procesnu varijantu, podrazumjeva slijedeće korake:

- Korak br.1: Za zadati protok pojnog toka i udio isparenog utvrđuje se protok parne faze $\dot{m}_G$ u toku nakon redukcinog ventila
- Korak br.2: Iz jednačine totalnog materijalnog bilansa utvrđuje se protok tečne faze $\dot{m}_L$ u toku nakon redukcionog ventila
- Korak br.3: Otvara se iterativna petlja po sadržaju propilen oksida u tečnoj fazi dvofaznog toka $x_{PO}^{(exp)}$ i iterativnoj varijabli se dodjeljuje početna vrijednost
- Korak br.4: iz relacije materijalnog bilansa u odnosu na lakše hlapljivu komponentu utvrđuje se sadržaj komponente u parnoj fazi $y_{PO}^{(exp)}$
- Korak br.5: Utvrđuje se ssadržaj metil etil ketona u tečnoj i parnoj fazi dvofaznog toka, $x_{MEK}^{(exp)}$ i $y_{MEK}^{(exp)}$
- Korak br.6: Utvrđuju se vrijednosti konstanti fazne ravnoteže za propilen oksid i metil etil keton k_{PO} i k_{MEK}

Korak br.7: Otvaranje iterativne petlje u odnosu na pritisak nakon ekspanzije P_{exp} i iterativnoj varijabli se dodjeljuje početna vrijednost.

Korak br.8: Utvrđuju se ravnotežna napetost metil etil ketona iz relacije za konstantu fazne ravnoteže

Korak br.9: Utvrđuje se temperatura sistema t_{exp} nakon ekspanzije na osnovu Antoine-ove relacije za napon pare metil etil ketona u zavisnosti od temperature

Korak br.10: Utvrđuje se ravnotežna napetost propilen oksida na temperaturi sistema

Korak br.11: Utvrđuje se utačnjena vrijednost za pritisak nakon ekspanzije $P_{exp}^{(R)}$ iz relacije za konstantu fazne ravnoteže propilen oksida

Korak br.12: Upoređivanje izračunate sa početnom vrijednošću. Ako je postignuta postavljena tačnost ide se na naredni korak, a u suprotnom se dodjeljuje nova vrijednost iterativnoj varijabli I iterativni ciklus ponavlja povratkom na korak br.8

Korak br.13: Utvrđuju se specifične entalpije propilen oksida i metil etil ketona u parnoj fazi, $\hat{H}_{PO}^{(iz)}$ i $\hat{H}_{MEK}^{(iz)}$.

Korak br.14: Utvrđuje se specifična entalpija parne faze, $\hat{H}_G^{(iz)}$

Korak br. 15: Iz relacije energetskog bilansa utvrđuje se specifična entalpija tečne faze, $\hat{h}_L^{(iz)}$

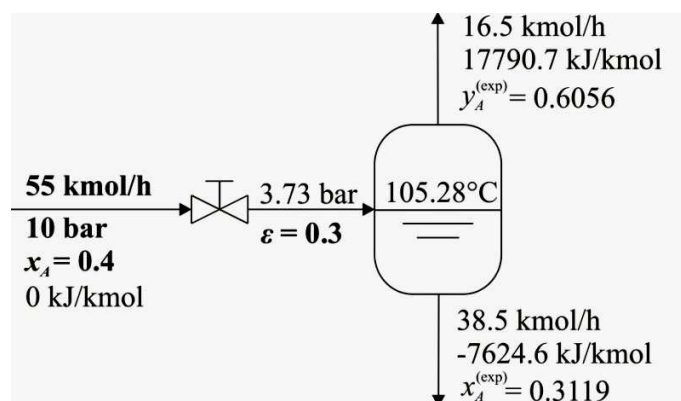
Korak br.16: Iz relacije za specifičnu entalpiju tečne faze utvrđuje se utačnjena vrijednost za sadržaj propilen oksida u tečnoj fazi toka, $x_{PO,R}^{(exp)}$

Korak br.17: Upoređuje se izračunata sa polaznom vrijednošću iterativne varijable; ako je postignuta postavljena tačnost na računanje ide sa na naredni korak. U

suprotnom se dodjeljuje nova vrijednost iterativnoj varijabli i računski ciklus ponavlja povratkom na korak br.4

Korak br.18: Ispis rezultata bilansiranja, kraj algoritma

Rezultati simulacije predstavljeni su na procesnoj strukturi, slika 8



Slika 8. Rezultati simulacije III procesne varijante
Figure 8. Simulation results for III process alternative

Binarni elektrolitski sistemi

Maksimalni broj stepeni slobode binarnog elektrolitskog sistema

$$F = k + 2 - \varphi = 2 + 2 - 1 = 3$$

ima nezasićeni sistem i njegovo stanje je određeno:

- pritiskom, P_{sist}
- temperaturom, t_{sist}
- sadržajem otopljene soli, c_{sist}

Smjanjenjem pritiska sistemu do vrijednosti koja je brojno jednaka ravnotežnoj napetosti vodene pare iznad sistema $P_{zas} = p_w^*(t_{sist})$, pri temperaturi sistema t_{sist} , generiše se prvi parni mjehur i broj stepeni slobode sistema je:

$$F = k + 2 - \varphi = 2 + 2 - 2 = 2$$

Sistem je određen vrijednošću temperature i sadržajem otopljene soli c_{sist} .

Vrijednost pritiska P_{zas} proizilazi iz relacija ravnoteže u binarnom sistemu. Daljim smanjenjem pritiska u sistemu dolazi do isparavanja određene količine vode što je direktna posljedica hlađenja sistema. Pri nekoj vrijednosti pritiska P_{krist} sistem postaje zasićen, u odnosu na otopljenu so, pa se ima broj stepeni slobode sistema:

$$F = k + 2 - \varphi = 2 + 2 - 3 = 1$$

Stanje sistema određeno je vrijednošću jedne varijable.

Sistem jednačina matematičkog opisa za proces hlađenja binarnog sistema, adijabatskom ekspanzijom, je:

Jednačina totalnog materijalnog bilansa

$$\bar{m}_{ul} = \bar{m}_{iz} + \bar{m}_w$$

Jednačina materijalnog bilansa u odnosu na otopljenu materiju

$$\bar{m}_{ul} \cdot c_{sm}^{(ul)} = \bar{m}_{iz} \cdot c_{sm}^{(iz)}$$

Protok tečnog toka je:

$$\bar{m}_{iz} = \bar{m}_{mo} + \bar{m}_{kr}$$

So u toku se preraspodjeljuje između soli u matičnoj otopini i krute faze

$$\bar{m}_{iz} \cdot c_{sm}^{(iz)} = \bar{m}_{mo} \cdot c_{sm}^* + \bar{m}_{kr}$$

Sadržaj krute faze u toku je:

$$\mathcal{E}_{kr} = \frac{\bar{m}_{kr}}{\bar{m}_{iz}}$$

Sadržaj otopljene soli, u matičnoj otopini, je funkcija temperature

$$c_{sm}^* = f(t_{exp})$$

Pritisak u procesnoj jedinici je funkcija temperature i sadržaja otopljene soli

$$P_{exp} = f(t_{exp}, c_{sm}^*)$$

Jednačina toplinskog bilansa hlađenja za adijabatske uslove ekspanzije

$$h_{ul} + Q_{kr} = h_{iz} + H_w \quad \text{odnosno}$$

$$\bar{m}_{ul} \cdot \hat{h}_{ul} + \bar{m}_{kr} \cdot \hat{q}_{kr} = \bar{m}_{iz} \cdot \hat{h}_{iz} + \bar{m}_w \cdot \hat{H}_w$$

Specifična entalpija pojnog toka je:

$$\hat{h}_{ul} = f(c_{sm}^{(ul)}, t_{ul})$$

Specifična entalpija toka na izlazu je:

$$\hat{h}_{iz} = \varepsilon_{kr} \cdot \hat{h}_{kr}^{(iz)} + (1 - \varepsilon_{kr}) \cdot \hat{h}_{mo}^{(iz)}$$

Toplinski kapacitet krute soli se može uzeti kao konstantna vrijednost pa je, za referentnu temperaturu $t_{ref} = 0^\circ\text{C}$, specifična entalpija kristalnog produkta

$$\hat{h}_{kr}^{(iz)} = \bar{c}_{p,kr} \cdot t_{exp}$$

Specifična entalpija matične otopine je:

$$\hat{h}_{mo}^{(iz)} = f(c_{sm}^*, t_{exp})$$

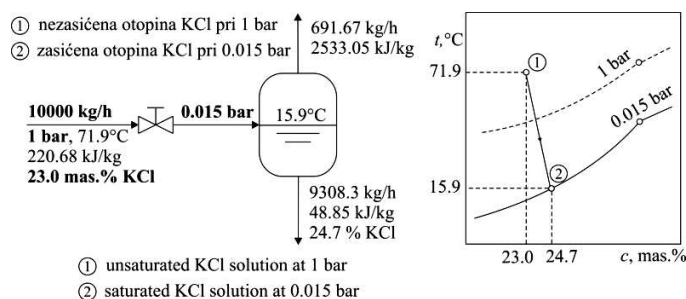
Generisana sekundarna para je pregrijana i njena entalpija je:

$$\hat{H}_w = f(P_{exp}, t_{exp})$$

Varijante, i rezultati simulacije procesa hlađenja binarnog elektrolitskog sistema, predstavljene su u narednom tekstu.

Varijanta I Binarni elektrolitski sistem KCl – H₂O, pri pritisku 1 bar i sadržaju soli od 23.0 mas.%, ekspandira na pritisak 0.015 bar. Utvrditi zahtijevanu temperaturu pojnog toka za slučaj da je u toku nakon ekspandera postignuto zasićenje u odnosu na KCl.

Rezultati simulacije su predstavljeni na procesnoj strukturi, slika 9



Slika 9. Rezultati simulacije procesa hlađenja sistema KCl – H₂O do stanja zasićenja
Figure 9. Simulation results for the KCl- H₂O system cooling at saturation

Varijanta II Procesni tok koji je sistem (NH₄)₂SO₄ – H₂O ekspandira, sa pritiska 1 bar, u

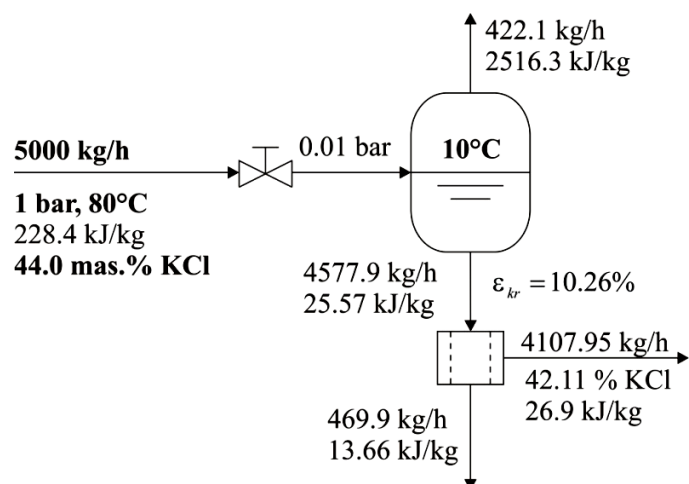
adijabatskim uslovima na pritisak koji odgovara temperaturi sistema od 10°C.

Ako pojni tok ima parametre:

- protok 5000 kg/h
- temperatura 80°C
- pritisak 1 bar
- sadržaj soli 44.0 mas.%

utvrditi količinu iskristalizirane soli u procesu hlađenja.

Rezultati sumuliranja su dati na procesnoj strukturi, slika10.



Slika 10. Elementi simulacije procesa hlađenja sistema (NH₄)₂SO₄ – H₂O ekspanzijom na 0.01 bar
Figure 10. Simulation elements of the (NH₄)₂SO₄ – H₂O system cooling by expansion at 0.01 bar

Iz prezentiranog primjera, analize procesa hlađenja, proizilazi da inženjersko rješavanje problema započinje njegovom „pismenom“ formulacijom, nastavlja logički podržanim tokom rješenja i završava analizom dobijenih rezultata i sve je to kompleks kontinuiranog rada na razumjevanju problema. Razvijena procedura, u rješavanju problema uvijek je važnija od dobijenog rezultata, a metod rješavanja je

još važniji jer nije vezan za rješavanje partikularnog zadatka nego za grupu zadataka odnosno problema.

Literatura

1. B. Clark, Creating Entrepreneurial Universities: Organisational Pathways of Transformation, IAU PRESS; Published for the IAU PRESS Percamon, London, 1998
2. B. Aganovitch. V. Chudinov, System models for inovations in modern engineering education, Proc. 2nd Global Congress of Engineering Education, Inovations in Engineering Education; Bankok, Thailand, 2001.
3. R. Smith, Chemical Process Design and Integration, John Wiley & Sons Ltd, 2005.

TEHNOLOŠKE ZABILJEŠKE

KADA JE VOĆE ZRELO

Kod kupovine voća često se pitamo kako prepoznati zrele plodove. Njemački naučnici riješili su problem pomoću sistema mjerenja hlapljivih tvari koje voće ispušta kada je zrelo. Uskoro bi se veliki dobavljači mogli početi služiti novim sistemom koji koristi hlapljive tvari iz voća za otkrivanje tačnog vremena njegove zrelosti i pogodnosti za dostavu u supermarkete. Sistem koji su razvili njemački naučnici iz istraživačkog centra Fraunhofer Institutes for Molecular Biology and Applied Ecology (IME) i Institutes for Physical Measurement Techniques (IPM) mjeri emisiju gasova, a može se koristiti direktno, npr. u skladištima. "Spojili smo tehnologije koje koriste senzore napravljene od metalnih oksida, slične onima koji u automobilima zatvaraju otvore ventilatora za vrijeme vožnje u tunelu. Istraživači sa instituta IPM sličnu su tehnologiju senzora unaprijedili na način da, ako senzor detektira stvaranje gasa pri temperaturama od 30 do 40°C, gas će se na mjestu kontakta zapaliti", pojašnjava **Mark Bücking** sa instituta IME. Prototip analize već postoji, a inicijalni testovi su vrlo obećavajući - sistem mjeri hlapljive tvari jednakom osjetljivošću kao i uobičajena oprema u laboratorijima za prehrambenu tehnologiju.

NOVI TRENDOWI U PAKOVANJU NAMIRNICA

Na sajmu u Dizeldorfu, preko 2500 kompanija iz cijelog svijeta prikazalo je poslednje inovacije u pakovanju, opremi za pakovanje i mašinama. Prikazana je prva komercijalna primjena Amcor Flex-a, plastičnog stojećeg fleksibilnog kontejnera koji je dizajniran za lahko otvaranje i zatvaranje. Ostali produkti uključuju HeatFlex, paletu višeslojnih transparentnih laminata na bazi folije koji su dizajnirani da izdrže tretman u rerni i mikrotalasnoj pećnici, zatim P-Plus paletu prilagođenih propustljivih folija za pakovanje namirnica kojima treba sačuvati svježinu, kao i Tray-Lite, izuzetno čistu ambalažu od PET mase, koja predstavlja dobro rješenje za produženo čuvanje svježih hrane. APV

Baker je prikazao tehnologiju za bojenje lizalica do 4 boje istovremeno, od kojih je svaki sloj drugog ukusa. Predstavljen je i "Seed-Master", mašina za obradu čokoladne mase prije izlivanja u kockice ili druge oblike. Proizvodi obrađeni na ovoj mašini postaju jačeg sjaja, čvršće teksture i veće čvrstoće, a posjeduju i dužu stabilnost prilikom skladištenja. Došlo je i do inovacija na mašini za oblikovanje kojom se obezbjeđuje precizno gravimetrijsko punjenje i oblikovanje čokolade. Nova FlipFresh pakovanja za sjeckano meso koje posjeduju dno od supstance XPP, tako postavljeno da obezbjeđuje da rjeznjivi ne skliznu kada se pakovanje uspravi. Pakovanje može po otvaranju da se ponovo zatvori. Pojavila se i nova ambalaža za pakovanje sira, koja liči na "domaće", tradicionalno napravljeno pakovanje.

RECIKLIRANI POLIMERI - PRIMJENA U PAKOVANJU PREHRAMBENIH PROIZVODA

Zlatno pravilo osnivača kompanije Tetra Pak Rubena Rauzinga koje glasi "Ambalaža mora da uštedi više nego što sama košta" poštuje se dugogodišnjom praksom recikliranja različitih materijala koji se koriste za izradu ambalaže u prehrambenoj industriji. Aktuelni podaci govore da se u Evropi godišnje reciklira 200 hiljada tona kartona, u čemu prednjači Njemačka (65%). Kompanije su prinuđene da troše sve više sredstava na promociju principa ekološke održivosti nego na atraktivnu reklamu.

Prilikom recikliranja polimera javljaju se značajni problemi, koji umanjuju mogućnost korištenja tako dobijenih masa za ambalažu koja dolazi u direktan kontakt sa hranom. Teškoće nastaju usljed nepoznavanja strukture i sastava polimera od strane kompanije koja vrši reciklažu. Izuzetak predstavljaju tzv. primarni reciklati, odnosno industrijski otpad nastao u proizvodnji prvobitnog polimera. Taj materijal je praktično čist i pod punom kontrolom proizvođača, pa se može bezbjedno koristiti za pakovanje namirnica.

BIODIZEL

Biodizel (metilni ester repičinog ulja) je gorivo za motorna vozila koje se dobiva od ulja uljane repice ili recikliranog otpadnog jestivog ulja. Biodizel je najčešće biogorivo u Europi. Biorazgradiv je i nije opasan za okoliš. U nekim zemljama Europske Unije, biodizel je u određenom postotku već zastupljen u gorivima, te također neka vozila već mogu voziti na 100%-tni biodizel. Dobiva se kroz proces esterifikacije, tako što biljno ulje reagira s metanolom i natrijevim hidroksidom kao katalizatorom, te nastaje ester masnih kiselina zajedno s ostalim nusproduktima: glicerolom, gliceridskim talogom i sapunom. Ulja se mješaju sa natrijevim hidroksidom i metanolom te iz kemijske reakcije nastaje biodizel i glicerol. Jedan dio glicerola je proizveden za svakih deset dijelova biodizela. Čisti biodizel (B100), ima daleko najmanje štetne emisije među dizelskim gorivima. Iako čisti ukapljeni plin i vodik imaju čišće izgaranje, oni se koriste kod puno manje učinkovitih benzinskih motora i nisu lako dostupni. Biodizel pripada skupini srednje dugih, C16-C18 lančanih masnih kiselina. Te molekule pokazuju sličnost s molekulama mineralnog dizelskog goriva. Biodizel se može koristiti kao potpuna zamjena za mineralni dizel ili kao smjesa s njim u različitim omjerima. Visoka mazivost biodizela u usporedbi sa mineralnim uzrokuje manja trošenja klipova, brtvenih prstenova, stijenki cilindara i preciznih dijelova crpke za ubrizgavanje.

TEHNOLOGIJE OBNOVLJIVIH IZVORA ENERGIJE

Većina tehnologije obnovljivih izvora energije se na direktan ili indirektan način napaja iz Sunca. Sustav Zemljine atmosfere je uravnotežen tako da je toplinsko zračenje u svemir jednako pristiglom sunčevom zračenju što rezultira određenim energetske stupnjem unutar Zemljinog atmosferskog sustava što u grubo možemo opisati kao Zemljina klima. Hidrosfera (voda) upije veći udio dolazećeg zračenja. Najviše zračenja se apsorbira pri maloj geografskoj širini u području oko ekvatora, ali

se ta energija raspršuje u obliku vjetrova i morskih struja po cijelom planetu. Gibanje valova moglo bi imati važnu ulogu u procesu pretvorbe mehaničke energije između atmosfere i oceana kroz opterećenje uzrokovano vjetrom. Sunčeva energija je također odgovorna za distribuciju padalina, koje su stvarane hidroelektričnim projektima, i za uzgoj biljaka koje su potrebne za proizvodnju biogoriva. Strujanje obnovljive energije uključuje prirodne fenomene kao što su: sunčeva svjetlost, vjetar, valovi, geotermalna toplina kao što **Internacionalna Agencija za Energiju** objašnjava: „Obnovljiva energija je dobivena iz prirodnih procesa koji se konstantno obnavljaju. U svojim različitim oblicima, dobiva se direktno iz sunca ili iz topline stvarane duboko u Zemlji. To još uključuje električnu struju i toplinu dobivenu iz izvora poput sunčeve svjetlosti, vjetra, oceana, hidroenergije, biomase i geotermalne energije te biogoriva i hidrogena dobivenog iz obnovljivih izvora.“ Svaki od ovih izvora ima jedinstvene karakteristike koje utječu na to kako i gdje su korišteni.

BIOPLIN

Bioplin se lako može proizvesti iz trenutnih ostataka kao što su: proizvodnja papira, proizvodnja šećera, fekalija, ostataka životinja i tako dalje. Ovi različiti ostaci trebaju biti pomiješani zajedno i uz prirodnu fermentaciju proizvoditi plin metan. Ovo se može učiniti pretvorbom trenutnih fekalinih postrojenja u biopliniska postrojenja. Kad elektrana bioplina ispusti sav metan koji može, ostaci su katkad pogodniji za gnojivo nego originalna biomasa. Alternativno, bioplin može se proizvesti uz pomoć naprednog sustava procesuiranja otpada kao što je mehanički biološki tretman. Ovi sustavi obnavljaju reciklirane elemente iz kućanskih otpada i procesuiraju biorazgradivi dio u anaerobni sažeti sadržaj. Obnovljivi prirodni plin je bioplin koji je poboljšao do kvalitete sličnoj prirodnom plinu. Približavajući kvalitetu onoj kvaliteti prirodnog plina, postaje moguće distribuirati plin masovnom tržištu uz pomoć plinomreže.

OČEKUJE SE PORAST POTROŠNJE POLIMERA U AUTOMOBILSKOJ INDUSTRIJI

Gradnja sve lakših automobila koji će što je moguće manje zagađivati životnu sredinu je najveći izazov za automobilsku industriju u 21. vijeku. Tome značajno doprinosi odluka Evropske Unije da se već u 2012. godini na evropskom tržištu mogu prodavati novi automobili koji u prosjeku emitiraju 130g CO₂ po pređenom kilometru. Da bi se takav zahtjev ostvario, očekuje se od stručnjaka koji rade u istraživanju i razvoju da predlože čitav niz mjera koje će omogućiti da se realizuju postavljeni ciljevi. U sljedećih nekoliko godina biće uložena ogromna sredstva na razvoju štedljivih i ekološki prihvatljivih motora i pogona, odgovarajućih senzora, još lakših guma, kao i LED svjetiljki, itd. Sve ove mjere treba da doprinesu smanjenju ukupne mase vozila. Očekuje se da će razvoj novih i kvalitetnih polimernih materijala značajno doprinijeti ostvarenju postavljenog cilja. Primjena lakih polimernih materijala umjesto stakla i metala u proizvodnji automobila se permanentno povećava. Ilustracije radi, biće navedeno da je u jedan putnički automobil početkom 70-tih ugrađivano 5 % polimernih materijala, a da se danas već ugrađuje oko 15 %. Očekuje se da će navedena odluka Evropske Unije značajno doprinijeti da se na tržištu poveća ponuda još kvalitetnijih polimernih materijala i još brže raste udio polimernih materijala ne samo u proizvodnji putničkih automobila već i u proizvodnji drugih transportnih sredstava.

UGLJENIČNE NANO CJEVČICE (CARBON NANO TUBES, CNT)

Sastoje se od jednog ili više grafitnih slojeva, koji se pod određenim uslovima smotavaju u rolne-cjevčice. Zahvaljujući svojoj strukturi, ovi materijali pokazuju vrlo visoku električnu provodljivost. Pored toga, CNT imaju i zavidna mehanička svojstva, kao što su npr. zatezna čvrstoća i E-modul. Proizvodnja CNT u Evropi se danas mjeri tonama. CNT se dodaje polimerima u cilju povećanja njihove električne provodljivosti. Da bi se ostvarila željena mehanička i

električna svojstva nastalog kompozitnog materijala, neophodno je prvo razoriti agregate CNT i dobro ih dispergovati u polimernoj matrici. Pri tome je potrebno dodati u polimer minimalnu količinu CNT koja je neophodna da se prekorači perkolacioni prag, odnosno da se u matrici polimera formira kontinualna prostorna mreža CNT. Stručnjaci firme Clariant Masterbatches su razvili masterbač osnovnih polimera sa CNT i odredili uslove pod kojima se ovaj masterbač može uspješno umiješati u osnovne polimere korištenjem standardne opreme kojom se prerađuju i osnovni polimeri.

Pri umješavanju masterbača sa osnovnim polimerom, temperatura u ekstruderu treba da je za 10 do 20 °C viša nego pri preradi čistog osnovnog polimera. Na dobru raspodjelu CNT u osnovnom polimeru, pored povišene temperature, povoljno utiče i kratko produžavanje vremena zadržavanja rastopa polimera u ekstruderu. Prednost primjene CNT u odnosu na standardnu čađ, koja se koristi za povećanje električne provodnosti polimera je u manjoj potrošnji, manjoj viskoznosti rastopa i boljim mehaničkim svojstvima dobijenog proizvoda.

ZAŠTITA PROIZVODA OD KOPIRANJA

U posljednjih desetak godina, na tržištu se pojavljuju kopije ne samo brendiranih i skupih proizvoda poznatih svjetskih firmi, već se počelo sa kopiranjem praktično svih proizvoda koji mogu da se plasiraju na tržištu uz ostvarivanje dobrog profita ili čijom zloupotrebom može da se ostvari materijalna korist (platne kartice, itd.). U toku 2008. godine, objelodanjena je inovativna tehnologija zaštite od kopiranja predmeta od polimernih materijala još u toku proizvodnje. U dijelove od polimernih materijala se npr. već pri brizganju utiskuje određena karakteristična struktura koja ima sličan efekat kao hologram i omogućava da se zbog difrakcije svjetlosnih zraka utisnuti logo ili neki drugi znak vidi pod različitim uglovima u praktično svim bojama duginog spektra. Označene predmete u toku proizvodnje nije potrebno dodatno obrađivati.

OPREMA RUKOPISA

1. Rukopis članka koji se podnosi Uredništvu treba biti pisan s dvostrukim proredom na jednoj stranici formata A4, sa svim marginama od 2,54 cm (1"), fontom Times New Roman veličine 12 pt. Rad se šalje u elektronskom obliku, pripremljenom isključivo s pomoću programa za obradu teksta Microsoft Word, zaključno sa verzijom 2003. Datoteku imenovati na slijedeći način: TA_prezime prvog autora _prva riječ naslova.doc. Slike ne uklapati u tekst, nego ih u elektronskom obliku, pohraniti svaku u zasebnu datoteku. Datoteke sa slikama imenovati na slijedeći način: TA_prezime prvog autora slika_broj slike.odgovarajuća ekstenzija. Ekstenzija mora odgovarati formatu slike (tif, pcx, jpg, png.). Slike trebaju biti rezolucije min. 300 dpi i biti pripremljene na taj način da se mogu kvalitetno odštampati u C/B tehnici. Svaka pojedinačna slika ne smije biti veća od A4 formata. Oznake slika napisati ispod slike. Rad se na CD-u šalje na adresu: Uredništvo "Technologica Acta" Tehnološki fakultet, Univerzitetska 8, 75000 Tuzla, ili na e-mail adresu technologica.acta@untz.ba.
2. Naslove i potpise ispod crteža i dijagrama treba priložiti u posebnoj datoteci (na jeziku članka i engleskom jeziku), koja će biti imenovana na slijedeći način: TA_prezime prvog autora _naslovi.doc.
3. Članci se objavljuju latinicom, na jednom od BHS (bosanski – hrvatski – srpski) jezika. Iznimno, prema autorovoj želji, a u dogovoru s Uredništvom, rad se može objaviti i na nekom drugom jeziku.
4. Obim članka (tekst članka, zajedno sa sažetcima, slikama i crtežima i popiso literaturnih navoda, ne računajući naslove i potpise, kao ni podatke o autorima) treba ograničiti na 15 stranica (dvije ilustracije odgovaraju otprilike jednoj stranici). Iznimno će se, po dogovoru sa Uredništvom, primati i radovi većeg obima ako njihov sadržaj i kvalitet to opravdavaju.
5. Radi uspješnog uključivanja članaka objavljenih na BHS jezicima u međunarodne informacijske tokove, dijelove rukopisa treba pisati kako na jeziku članka, tako i na engleskom jeziku, i to: tekst u tablicama, slikama, dijagramima i crtežima, njihove naslove i potpise, te popis kratica i oznaka.
6. Rukopisu treba priložiti sažetke:
 - sažetak (sinopsis) na jeziku članka maksimalnog obima od jedne štampane stranice. U njemu se mora objasniti namjena rada, a mora sadržavati važnije podatke i zaključke, te ključne riječi. Taj sažetak treba unijeti u rukopis odmah nakon zaglavlja članka
 - isti takav sažetak na engleskom jeziku (summary) s ključnim riječima (descriptors – keywords).
7. Ako je rad pisan na jednome od svjetskih jezika, dijelovi rukopisa pod 5 i 6 trebaju biti napisani i na jednom od BHS jezika.
8. Rad mora sadržavati punu službenu adresu, telefon i e-mail adresu svih autora (na posebnom listu). Naglasiti korespondentnog autora, s kojim će se Uredništvo konsultirati.
9. Naslov rada treba biti specifičan i informativan, da što bolje odredi sadržaj rada. Poželjno je da bude što kraći. Naslov navesti na jednom od BHS jezika i na engleskom jeziku.
10. Rad treba biti napisan u najkraćem obliku što ga jasnoća izlaganja dopušta. Tekst treba biti jasan, sažet, gramatički ispravan, bez tipografskih grešaka, pisan u trećem licu (impersonalno).
11. Radove treba pisati uz pretpostavku da čitatelji poznaju područje o kojemu se govori. Stoga u (što kraćem) uvodu treba ukratko iznijeti samo ono što je prijeko potrebno za razumijevanje teksta.

12. Eksperimentalna tehnika i uređaj opisuju se detaljno samo onda ako znatno odstupaju od opisa već objavljenih u literaturi; za poznate tehnike i uređaje navodi se samo izvor potrebnih obavijesti.
13. Tablice i dijagrami moraju biti sastavljeni i opisani tako da budu razumljivi i bez čitanja teksta. Iste podatke ne treba iznositi u tablicama i dijagramima, osim u iznimnim slučajevima. Autor će tada navesti svoje razloge, a njihova opravdanost podliježe konačnoj ocjeni Uredništva i recenzenata.
14. Tablice koje sadrže mnogo podataka, a svi nisu prijeko potrebni za razumijevanje teksta valja skratiti na potreban minimum. Prema želji autora, urednik će potpune tablice pohraniti u arhivi i zainteresiranim čitateljima omogućiti uvid u arhivu. To će se navesti kao napomena uz skraćenu tablicu.
15. Simbole fizičkih veličina treba napisati kurzivnim, a mjerne jedinice uspravnim slovima, npr. *V*, *m*, *p*, *t*, *T*, ali: m³, kg, Pa, °C, K.
16. Formule i jednadžbe treba pisati, ako je moguće, u jednom retku (koristiti kosu razlomačku crtu umjesto horizontalne). Indekse, gornje i donje, treba pisati jasno. Valja izbjegavati gornje indekse da se ne bi zamijenili s numeričkim eksponentima. Sve posebne znakove (grčka slova i sl.) koji mogu uzrokovati zabunu autori trebaju posebno objasniti.
17. U radu treba upotrebljavati veličine i mjerne jedinice u skladu s Međunarodnim sistemom

jedinica (SI). Za specifične nomenklature treba dodati popis upotrijebljenih oznaka i definicija na jeziku članka i na engleskom jeziku.

18. Navedena literatura treba biti selektivna, a ne ekstenzivna, osim kad je riječ o preglednom članku. Literaturne citate valja priložiti na posebnom listu papira i numerirati ih onim redoslijedom kojim se pojavljuju u tekstu. Brojevi citata pišu se u tekstu kao eksponent, npr.: Kepplinger³ navodi. Ako autorima nije bila dostupna originalna literatura koju citiraju treba navesti izvor odakle je citat preuzet. Kratice za časopise moraju biti strogo u skladu s kraticama kako ih navodi Chemical Abstract.

Primjer citiranja časopisa:

1. J. J. Sangiovanni, A. S. Kesten, Chem. Eng. Sci. 26 (1971) 533.

Primjer citiranja patenata:

2. J. Ehrenfreund (Ciba Geigy A. -G.), Eur. Pat. Appl. 22748, 21 Jan 1981; C. A. 95 (1981) 7078b.

Primjer citiranja knjige:

3. W. Mehl, J. M. Hale, Insulator Reactions, in: P. Delahay and C. W. Tobias (ed.), Advances in Electrochemistry and Electrochemical Engineering. Vol. 6, Interscience Publ., New York, 1967, pp. 399-458.

19. U korekturnim otiscima autor može ispravljati samo tekstualne pogreške. Za eventualne promjene teksta (dopune i sl.) autor snosi troškove. Korigirani rad treba dostaviti u redakciju u roku od 48 sati.