

УНИВЕРЗИТЕТ У БЕОГРАДУ
ФАКУЛТЕТ ЗА ФИЗИЧКУ ХЕМИЈУ

Биљана М. Котуревић

**УТИЦАЈ ФИЗИЧКИХ ПОЉА НА
КИНЕТИКУ ЕКСТРАКЦИЈЕ КОФЕИНА
ИЗ СЕМЕНА ГВАРАНЕ
(*PAULLINIA CURANA*, *SAPINDACEAE*)**

докторска дисертација

Београд, 2019

UNIVERSITY OF BELGRADE
FACULTY OF PHYSICAL CHEMISTRY

Biljana M. Koturević

**EFFECT OF PHYSICAL FIELDS ON
KINETICS OF EXTRACTION OF
CAFFEINE FROM GUARANA SEED
(*PAULLINIA CUPANA*, *SAPINDACEAE*)**

Doctoral Dissertation

Belgrade, 2019

Ментор:

др Боровој Аднађевић, редовни професор
Универзитет у Београду – Факултет за физичку хемију

Чланови комисије:

др Боровој Аднађевић, редовни професор
Универзитет у Београду – Факултет за физичку хемију

др Јелена Јовановић, научни саветник
Универзитет у Београду – Факултет за физичку хемију

др Снежана Ђорђевић, ванредни професор
Универзитет одбране – Медицински факултет

Датум одбране: _____

Захвалница

Ова дисертација је у целости урађена на Факултету за Физичку хемију Универзитета у Београду.

Велику захвалност изражавам проф. др Боривоју Аднађевићу, на предложеној теми докторске дисертације, усмеравању истраживања, помоћи приликом извођења експеримената и корисним саветима у току рада и током обраде резултата истраживања.

Захвалност за савете и помоћ током истраживања изражавам и др Јелени Јовановић, која је својим сугестијама и смерницама помогла објављивању резултата и изради ове дисертације.

Захваљујем се и проф. др Драгомиру Станисављевићу и др Маји Рагнассо, на корисним сугестијама током спектрофотометријске анализе резултата.

Проф. др Аднађевићу и др Јелени Јовановић дугујем захвалност и на пријатној радној атмосфери, дружењу, стрпљењу и бројним корисним саветима за даља истраживања.

Биљана Котуревић

Утицај физичких поља на кинетику екстракције кофеина из семена гваране (*Paullinia cupana*, *Sapindaceae*)

Резиме

Испитивање кинетике екстракције веома је важно с обзиром да познавање кинетичког модела, кинетичких параметара и кинетичке комплексности представља основу за контролу и унапређење постојећих, али и за развој нових техника екстракције. Екстракција у условима ултразвучног и условима микроталасног поља све више се примењују у лабораторијама и индустрији за екстракцију биоактивних једињења, као алтернатива конвенционалним техникама. Један од главних разлога примене наведених техника је убрзање процеса екстракције, које је углавном било приписивано термалним ефектима ових физичких поља. Међутим, да би се објективно сагледали ефекти утицаја ултразвучног (УП) и микроталасног поља (МП), али и термалног поља (ТП) на кинетику екстракције, од кључног је значаја одржавање изотермних услова током рада а у циљу испитивања њихове кинетике. Из тог разлога истраживања спроведена у оквиру ове тезе спровођена су у новоизрађеним и модификованим уређајима, у којима се екстракција одвија у условима симултаног хлађења и деловања одређеног физичког поља, а чиме се контролишу температурне осцилације и постижу изотермни услови екстракције. У литератури нема доступних података о кинетици изотермне екстракције кофеина из семена гваране (*Paullinia cupana*, *Sapindaceae*) у условима термалног, нити у условима ултразвучног и микроталасног поља. Кинетика екстракције кофеина из других биљних врста испитивана је углавном у неизотермним условима физичких поља, а за опис чврсто-течне екстракције примењивани су бројни емпиријски и теоријски модели који често не показују добро слагање са експерименталним подацима током читавог тока екстракције.

Стога, један од основних научних циљева ове дисертације је испитивање изотермне кинетике екстракције кофеина из семена гваране (*Paullinia cupana*, *Sapindaceae*) у условима деловања физичких поља (термалног, ултразвучног и микроталасног поља). Затим, циљ је и да се испита могућност моделовања кинетике екстракције литературно познатим моделима, као и да се постави и провери

исправност новог кинетичког модела за описивање чврсто-течне екстракције. Поред наведених, циљ ове дисертације је и да се утврди утицај МП и УП на кинетику екстракције кофеина из семена гваране, као и да се постављањем модела механизма деловања физичких поља (микроталасног и ултразвучног), објасни њихов утицај на активацију молекула кофеина.

Утврђено је да је екстракција кофеина из семена гваране са водом у условима симултаног хлађења и дејства УП и у условима симултаног хлађења и дејства МП, бржа него при дејству термалног поља, а да се кинетика екстракције у примењеним физичким пољима може описати истим кинетичким моделом (*Jander*-овим моделом 3D дифузије). Дефинисан је кинетички лимитирајући ступањ екстракције у условима сва три физичка поља, а то је дифузија раствора кофеина из честице гваране у околни раствор. Утврђено је да се повећање константе брзине екстракције и смањење кинетичких параметара за испитивани процес екстракције у условима УП и МП, не може објаснити термалним ефектима ових поља. Како је запажено постојање компензационе везе између вредности кинетичких параметара за процес екстракције кофеина у условима сва три физичка поља, постављен је модел механизма дејства ултразвучног и микроталасног поља на кинетику екстракције кофеина из семена гваране. Овим моделом механизма је показано да УП и МП не доводе до промена у механизму активације молекула кофеина за процес екстракције из честице гваране. Утврђено повећање константи брзине и смањење вредности кинетичких параметра (E_a , $\ln A$) екстракције кофеина из семена гваране у условима УП и МП у односу на ТП, узроковано је апсорпцијом енергије ових физичких поља од стране молекула кофеина, услед чега долази до промене енергије основног вибрационог нивоа молекула кофеина у условима ултразвучног и микроталасног поља.

Кључне речи: гварана; кофеин; ултразвучна екстракција; микроталасна екстракција; конвенционална екстракција; кинетика екстракције; кинетички модел; утицај физичких поља на кинетику

Научна област: Физичка хемија агрегатних стања

Ужа научна област: Физичка хемија чврстог стања

УДК:

Effect of physical fields on kinetics of extraction of caffeine from guarana seed
(*Paullinia cupana*, *Sapindaceae*)

Abstract

Kinetic analysis of extraction is essential since the knowledge about kinetics model, kinetics parameters and kinetics complexity represent the basis for control and advancement of existing and development of new extraction techniques. Extraction process in the ultrasonic field and microwave field are increasingly being used in laboratory and industrial conditions for the extraction of bioactive compounds, as an alternative to conventional techniques. One of the main reasons for their application is the acceleration of the extraction process, which is mainly attributed to the thermal effects of these physical fields. However, to objectively examine the impact of ultrasonic field (UF) and microwave field (MF), as well as the conventional-thermal field (CF) on the kinetics of extraction, the importance of maintaining the isothermal conditions during kinetic analysis should not be disregarded. Therefore, the research within this thesis was carried out in newly constructed and modified devices, in which the extraction takes place under the conditions of simultaneous cooling and effect of selected physical field, in this way temperature oscillations are controlled and the isothermal extraction conditions are achieved. So far, the kinetics of the isothermal extraction of caffeine from the guarana seeds (*Paullinia cupana*, *Sapindaceae*) in the conditions of conventional, ultrasonic, and microwave field have not been investigated. The extraction of caffeine from other plant species was studied mainly in non-isothermal conditions of physical fields, while for the description of solid-liquid extraction numerous empirical and theoretical models (which often do not show good agreement with the experimental data throughout the entire extraction process) have been applied.

Therefore, one of the primary scientific goals of this dissertation is the determination of the isothermal kinetics of extraction of caffeine from guarana seed (*Paullinia cupana*, *Sapindaceae*) in conditions of CF, UF and MF. Afterwards, the goal is to investigate the possibility of modelling the kinetics of extraction with some literature known models and to set and validate the new kinetic model for describing the solid-liquid extraction. The aim of this dissertation is also to determine the effects of the UF

and MF on the kinetics of caffeine extraction from guarana seed, as to explain their influence on the activation of caffeine molecule by establishing a model mechanism of effects of physical fields (microwave and ultrasound).

It was found that extraction of caffeine from guarana seed with water under the conditions of simultaneous cooling and UF, and under the conditions of simultaneous cooling and MF, are faster than in the CF conditions, and that the kinetics of extractions under the conditions of all three physical fields can be described by the same kinetic model (Jander's 3D diffusion model). The diffusion of the caffeine solute from guarana particle in water solution is the rate-limiting step of the investigated process under all three physical fields. It was established that the increase in the rate constant of extraction and the decrease in values of kinetic parameters for the investigated extraction process in the conditions of UF and MF cannot be explained by the thermal effects of these fields. As the existence of a compensation relationship between the values of kinetic parameters for the process of caffeine extraction under the conditions of all three physical fields was noticed, the model mechanism of effects of UF and MF on the kinetics of extraction of caffeine from guarana seed was defined. This model mechanism demonstrated that UF and MF do not lead to a change in the mechanism of activation of the caffeine molecule for the extraction process from the guarana seed particle. An increase in the rate constant and the decrease in the values of kinetic parameters (E_a , $\ln A$) of extraction of caffeine from guarana seed under the conditions of UF and MF relative to the CF, was caused by the absorption of the energy from these physical fields by the caffeine molecule, resulting in a change in the energy of the ground resonant vibrational mode of the caffeine molecule in the conditions of ultrasonic and microwave fields.

Keywords: guarana; caffeine; ultrasound extraction; microwave extraction; conventional extraction; kinetics of extraction; kinetics model; effects of physical fields on kinetics

Scientific field: Physical chemistry of aggregate states

Scientific subfield: Physical chemistry of solid state

UDC:

САДРЖАЈ

1. УВОД	1
2. ТЕОРИЈСКИ ДЕО	4
2.1. Гварана.....	4
2.1.1. Фармаколошка дејства гваране	7
2.1.1.1. Кофеин.....	8
2.2. Чврсто-течна екстракција кофеина.....	11
2.2.1. Кинетика чврсто-течно екстракције кофеина.....	16
2.3. Кинетичка анализа чврсто-течно екстракције.....	19
2.3.1. “Single-step” апроксимација.....	19
2.3.2. Одређивање кинетичког модела и кинетичких параметра реакције/екстракције	20
2.4. Ефекти ултразвучног и микроталасног поља на кинетику хемијских реакција и физичкохемијских процеса.....	23
3. ЕКСПЕРИМЕНТАЛНИ ДЕО.....	30
3.1. Материјали	30
3.2. Уређаји.....	30
3.2.1. Ултразвучни реактор са симултаним хлађењем.....	30
3.2.2. Микроталасни реактор са симултаним хлађењем.....	31
3.3. Екстракција кофеина из семена гваране.....	33
3.3.1. Екстракција кофеина у условима деловања термалног поља	34
3.3.2. Екстракција кофеина у условима деловања ултразвучног поља уз симултано хлађење.....	34
3.3.3. Екстракција кофеина у условима деловања микроталасног поља уз симултано хлађење.....	34
3.4. Метода за одређивање концентрације кофеина у воденом екстракту ...	35

3.5. Одређивање укупног садржаја кофеина у семену гваране.....	35
3.6. Анализа водених раствора кофеина ултраљубичастом спектрофотометријом.....	36
3.7. Одређивање степена екстракције кофеина	38
3.8. Методе анализе кинетике екстракције кофеина	39
3.8.1. Математички опис кинетике чврсто-течно екстракције литературно познатим моделима	39
3.8.1.1. Спиров модел	39
3.8.1.2. Модел заснован на нестационарној дифузији	40
3.8.1.3. Модел теорије филма	42
3.8.2. Одређивање кинетичког модела екстракције кофеина методом уклапања у кинетичке реакционе моделе (“ <i>model-fitting</i> ”).....	43
3.8.2. Одређивање енергије активације изоконверзионом Фридмановом методом.....	44
4. РЕЗУЛТАТИ И ДИСКУСИЈА.....	45
4.1. Екстракција кофеина из семена гваране у условима деловања термалног поља	45
4.1.1. Изотермне кинетичке криве екстракције кофеина из семена гваране при конвенционалном загревању.....	45
4.1.2. Испитивање могућности описа кинетике изотермне екстракције кофеина из семена гваране при конвенционалном загревању литературно познатим кинетичким моделима.....	46
4.1.3. Испитивање могућности примене „ <i>single-step</i> “ апроксимације на кинетику изотермне екстракције кофеина из семена гваране при конвенционалном загревању	48
4.1.4. Одређивање зависности енергије активације од степена изотермне екстракције кофеина из семена гваране при конвенционалном загревању....	50

4.1.5. Одређивање кинетичког модела изотермне екстракције кофеина при конвенционалном загревању методом уклапања у познате кинетичке реакционе моделе	51
4.2. Екстракција кофеина из семена гваране у условима деловања ултразвучног поља уз симултано хлађење.....	54
4.2.1. Изотермне кинетичке криве екстракције кофеина у условима деловања ултразвучног поља уз симултано хлађење.....	54
4.2.2. Испитивање могућности описа кинетике изотермне екстракције кофеина из семена гваране у условима деловања ултразвучног поља уз симултано хлађење литературно познатим кинетичким моделима	55
4.2.3. Испитивање могућности примене „ <i>single-step</i> “ апроксимације на кинетику изотермне екстракције кофеина из семена гваране у условима деловања ултразвучног поља уз симултано хлађење.....	57
4.2.4. Одређивање зависности енергије активације од степена изотермне екстракције кофеина из семена гваране у условима деловања ултразвучног поља уз симултано хлађење.....	59
4.2.5. Одређивање кинетичког модела изотермне екстракције кофеина у условима деловања ултразвучног поља уз симултано хлађење методом уклапања у познате кинетичке реакционе моделе	60
4.3. Екстракција кофеина из семена гваране у условима деловања микроталасног поља.....	63
4.3.1. Кинетичке криве екстракције кофеина екстракције кофеина у условима деловања микроталасног поља уз симултано хлађење.....	63
4.3.2. Испитивање могућности описа кинетике изотермне екстракције кофеина у условима деловања микроталасног поља уз симултано хлађење литературно познатим кинетичким моделима	64
4.3.3. Испитивање могућности примене „ <i>single-step</i> “ апроксимације на кинетику изотермне екстракције кофеина из семена гваране у условима деловања микроталасног поља уз симултано хлађење.....	66

4.3.4. Одређивање зависности енергије активације од степена изотермне екстракције кофеина из семена гваране у условима деловања микроталасног поља уз симултано хлађење.....	67
4.3.5. Одређивање кинетичког модела изотермне екстракције кофеина у условима деловања микроталасног поља уз симултано хлађење методом уклапања у познате кинетичке реакционе моделе	69
4.4. Модел механизма кинетике екстракције кофеина из семена гваране	72
4.5. Упоредна анализа кинетике изотермне екстракције кофеина под утицајем различитих физичких поља	74
4.5.1. Упоредна анализа кинетике изотермне екстракције кофеина у условима деловања термалног поља и ултразвучног поља.....	74
4.5.2. Упоредна анализа кинетике изотермне екстракције кофеина у условима деловања термалног поља и микроталасног поља	75
4.6. Утицај физичких поља на кинетику изотермне екстракције кофеина из семена гваране	77
4.7. Модел механизма деловања ултразвучног и микроталасног поља на на активацију молекула кофеина	79
5. ЗАКЉУЧАК	85
6. ЛИТЕРАТУРА	87
7. ПРИЛОГ	111
7.1. Објављени радови у оквиру тезе	111
7.2. Биографија аутора	112
8. ПРИЛОЗИ.....	114
Изјава о ауторству	114
Изјава о истоветности штампане и електронске верзије докторског рада.....	115
Изјава о коришћењу	116

1. УВОД

Гварана (*Paullinia cupana*, *Sapindaceae*) је једна од биљних врста која се комерцијално узгаја само у Бразилу, а најважнији део биљке је семе, које се углавном користи у производњи безалкохолних газраних пића [1]. Иако је конзумирање гваране (*Paullinia cupana*, *Sapindaceae*) пре свега било карактеристично за популацију Амазона, са открићем бројних терапеутских особина, препарати на бази семена ове биљке постали су прихваћени у целом свету као помоћно терапијско средство. Популаризацији гваране (*Paullinia cupana*, *Sapindaceae*) допринеле су и многе научне студије које су потврдиле фармаколошка дејства гваране (*Paullinia cupana*, *Sapindaceae*), међу којима су: антиоксидативни, антибактеријски, цитопротективни и антиканцерогени ефекти [2]. У новије време препарати на бази гваране (*Paullinia cupana*, *Sapindaceae*) су све више заступљени као додаци исхрани и због стимулативног ефекта гваране (*Paullinia cupana*, *Sapindaceae*) на метаболизам и централни нерни систем, што је резултат релативно високог садржаја кофеина [3].

Кофеин (1,3,5-триметилксантин) је један од најпознатијих алкалоида који се може наћи у саставу великог броја биљака као што су кафа, чај, какао, кола биљка, биљка мате и гварана. Због бројних физиолошких ефеката, кофеин се врло често може наћи као активна супстанца у лековима и суплементима као што су аналгетици, препарати за ублажавање симптома прехладе и грипа, препарати за контролу телесне масе, итд. [4]. Стога, кофеин је врло важна сировина за фармацеутску, прехранбену и козметичку индустрију. Садржај кофеина у биљним врстама варира, а највећи удео је пронађен у биљци Гварана (*Paullinia cupana*, *Sapindaceae*), који може износити до 7,5 % [5]. Управо овакав податак указује на чињеницу да је гварана веома важна биљна сировина за екстракцију кофеина.

Екстракција кофеина из биљног материјала углавном се изводи конвенционалном чврсто-течном екстракцијом (КЕ), односно екстракцијом органским растварачима, као што су метилен хлорид и хлороформ или смешом

воде и органских rastvarača [6]. Новије, неконвенционалне технике екстракције уведене су како би се превазишли недостаци конвенционалне технике. У неконвенционалне технике екстракције кофеина убрајају се: екстракција суперкритичним флуидима ([7], [8], [9], [10]), екстракција на чврстом слоју [11], дисперзивна течност-течна екстракција [4], екстракција под дејством повишеног притиска [12], екстракција употребом батеријског екстрактора [13], и екстракција у хроматографској колони [14].

Литературно су познате и неконвенционалне технике као што су: екстракција у условима микроталасног поља, као и екстракција у условима ултразвучног поља.

Екстракција у условима ултразвучног поља или ултразвучима потпомогнута екстракција (eng. *Ultrasound-assisted extraction*) (УЕ) је једна од неконвенционалних техника која се све више примењује у екстракцији биоактивних једињења као што су флавоноиди [15], алкалоиди [16], сапонини [17], антоцијани и полифеноли ([18], [19]), али и за екстракцију кофеина [20].

Екстракција у условима микроталасног поља или микроталасима потпомогнута екстракција (енг. *Microwave-assisted extraction*) (МЕ) је још још једна од неконвенционалних техника екстракција која се због знатно крећег времена екстракције, мањег утрошка растварача и често већег приноса све више примењује у лабораторијама, али и индустрији [21]. Екстракција у условима микроталасног поља се примењује у екстракцији великог броја биоактивних супстанци: сапонина [22], флавоноида [23], антрахинона [24], хлоргене киселине [25], резвератрола [26], камптотецина [27], кумарина [28], кокаина и бензилекголина [29], есенцијалних уља [30], соланесола [31], изофлавонона [32], β -каротена [33], ликопена [34], пектина [35], и полисахарида [36]. МАЕ успешно се користи и за екстракцију кофеина из чајева и какао биљке ([37], [38], [39], [40], [41]).

Испитивање кинетике екстракције веома је важно с обзиром да познавање кинетичког модела и кинетичких параметара представља основу за контролу и унапређење постојећих и развој нових техника екстракције. Како би се објективно сагледали ефекти утицаја физичких поља (термалног, ултразвучног и микроталасног) на кинетику екстракције, испитивање кинетике је потребно вршити под контролисаним температурним условима, односно у условима симултаног

хлађења и деловања физичких поља. Прегледом доступне литературе може се констатовати да нема података о утицају различитих физичких поља (термалног, ултразвучног, и микроталасног) на кинетику екстракције кофеина из гваране. Кинетика екстракције кофеина из других биљних врста испитивана је у неизотермним условима микроталасног поља [42], док подаци о кинетици УЕ кофеина потпуно изостају. Кинетика КЕ кофеина испитивана је у изотермним и неизотермним условима.

Кинетички модели који се највише примењују за опис чврсто-течне екстракције биоактивних супстанци из биљног материјала су: Спиров модел [43], модел кинетике хемијске реакције другог реда ([15], [44]), затим упрошћени физички модели као што су модел заснован на теорији филма [45], и модел заснован на нестационарној дифузији ([46], [47], [48]). Опис кинетике чврсто-течне екстракције изводи се и применом модела заснованих на коришћењу емпиријских једначина као што су Пелег (*Peleg*) једначина ([49], [50]) и једначина Пономариова (*Ponomarev*) [47]. Међутим, ови модели често не показују добро слагање са експерименталним подацима током читавог тока екстракције. Осим тога, у литератури се овакви модели углавном користе за опис кинетике чврсто-течне екстракције у условима термалног поља, као што је Спиров (*Spiro*) модел који је употребљен за опис кинетике КЕ кофеина из чаја [51].

Узимајући у обзир наведено, основни научни циљеви ове докторске дисертације били су:

- а) утврђивање изотермне кинетике екстракције кофеина из семена гваране (*Paullinia cupana*, *Sapindaceae*) у условима деловања ултразвучног и микроталасног поља уз симултано хлађење;
- б) постављање и провера исправности новог кинетичког модела за описивање кинетике чврсто-течне екстракције;
- в) утврђивање утицаја дејства микроталасног и ултразвучног поља на кинетику екстракције кофеина из семена гваране (*Paullinia cupana*, *Sapindaceae*);
- г) постављање модела механизма деловања физичких поља (микроталасног и ултразвучног) на активацију молекула кофеина.

2. ТЕОРИЈСКИ ДЕО

2.1. Гварана

Гварана (*Paullinia cupana*, *Sapindaceae*) је жбунаста, дрвенаста биљка која је распрострањена у шумама Амазона [52]. Ова биљка је карактеристичног изгледа, са плодовима јарко црвене боје који у себи сарже једно до четири тамно обојена семена [2]. Гварана се комерцијално узгаја само у Бразилу, а семе ове биљке се користи у производњи безалкохолних газраних пића [1]. Иако је конзумирање гваране пре свега било карактеристично за популацију Амазона, са открићем бројних терапеутских особина, препарати на бази семена ове биљке постали су прихваћени у целом свету као помоћно терапијско средство.

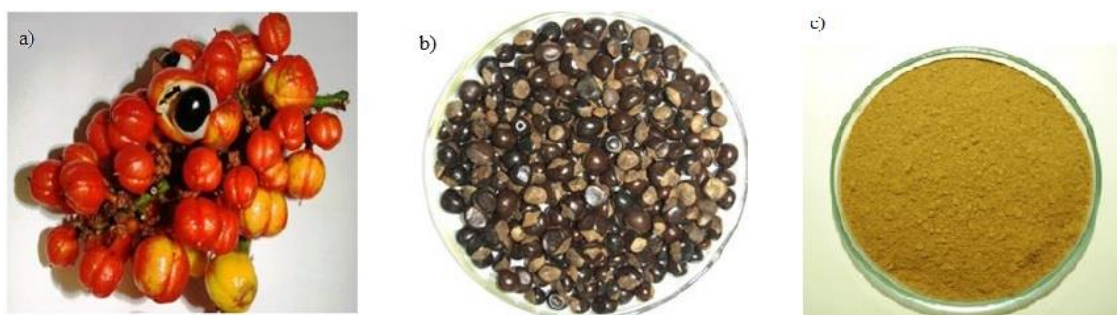


Слика 1. Гварана (*Paullinia cupana*) [2]

Разлог за све већу примену гваране су многе научне студије које су потврдиле фармаколошка дејства гваране, међу којима су: антиоксидативни, антибактеријски, антигљивични, цитопротективни, антиканцерогени ефекти али и многи други ефекти ([2], [3]).

Процесирање семена гваране укључује процесе ферментације, печења и уситњавања. Семе се након ручног брања испира чистом водом, а затим

ферментише неколико дана на температури од 25 °C и при влажности већој од 70 %. Након тога, семе се раздваја од љуске, а затим пече и уситњава [3]. Комерцијално, гварана се налази у различитим облицима на тржишту: цело семе, уситњено семе гуране, паста, таблете, капсуле [53].



Слика 2. Гварана и производи: а) Плод гваране; б) Осушено семе гваране; ц) Прах семена гваране

(модификовано у складу са реф. [3])

Семе гваране садржи метилксантине и то пре свега кофеин (1,3,7-триметилксантин), теофилин (1,3-диметилксантин) и теобромин (3,7-диметилксантин), кондензоване танине (катехин, епикатехин, процијанидини Б1, Б2, Б3, Б4, А2, Ц1), сапонине, протеине, скроб, липиде и влакна ([2], [54], [55], [56]). Литературни подаци показују да семе гваране садржи од 2-6 % кофеина ([2], [57]), па све до 7,5 % [5]. Садржај теофилина и теобромина у семену гваране је доста мањи у односу на кофеин (<0,3 %) [2]. Поред метилксантина, семе гваране обилује и танинима, чији је садржај до 14,75 % [3]. Хемијски састав семена гуране према доступним литературним подацима, приказан је у табели 1.

Табела 1. Хемијски састав семена гваране

Супстанца	Садржај (g/100 g гваране)	Референце
Кофеин	2 – 7,5	[2], [57], [5]
Теофилин	0,003– 0,013	[52], [58]
Теобромин	0,004 – 0,018	[52], [58]
Кондензовани танини	4,05 – 14,75	[2], [3], [54], [55]
Протеини	15 – 16,4	[3], [56]
Угљенихидрати	26 – 71	[3], [59]
Масти	0,16 – 3	[2], [3], [56]
Влакна	2,42 – 3,15	[2]
Скроб	40 – 66	[2], [59]
Пепео	1,0 – 2,13	[2], [3]
Сапонини	0,06	[60]
Флавоноиди	2,42	[61]

У новије време препарати на бази гваране (*Paullinia cupana*, *Sapindaceae*) су све више заступљени као додаци исхрани и због стимулативног ефекта на метаболизам и централни нерни систем, што је резултат релативно високог садржаја кофеина [3]. Управо из тог разлога је гварана веома важна сировина за екстракцију кофеина и то пре свега због широке примене кофеина у фармацеутској, прехранбеној и козметичкој индустрији.

2.1.1. Фармаколошка дејства гваране

Антиоксидативна својства екстракта гваране забележили су Матеи (*Mattei*) и сарадници [62] и Јамагути-Сасаки (*Yamaguti-Sasaki*) и сарадници [54]. Антимикробни ефекти гваране примећени су у студији Басила (*Basile*) и сарадника [63], где је екстракт гваране показао антибактеријски ефекат на Грам позитивне и Грам негативне врсте (*Pseudomonas aeruginosa*, *Proteus mirabilis*, *Proteus vulgaris*, *Escherichia coli*). До сличних података о антимикробној активности гваране дошли су и Мајхенич и сарадници [64] применом алкохолног екстракта гваране на одређене врсте гљивица (*Aspergillus niger*, *Trichoderma viride*, *Penicillium cyclopium*) и бактерија (*Escherichia coli*, *Pseudomonas fluorescens*, *Bacillus cereus*).

Гварана испољава и заштитна својства на гастричну слузницу код лезија која су узроковане етанолом [65]. Фукумасу (*Fukumasu*) и сарадници [66], показали су да екстракт гваране испољава инхибиторни ефекат на настанак хепатоцелуларног карцинома код мишева. Антиканцерогени терапеутски потенцијал гваране је показан и у наредним студијама, будући да је гварана испољила инхибиторни ефекат на ћелијску пролиферацију код плућних, меланомом изазваних метастаза мишева [67], али антипролиферативни ефекат код асцитесног карцинома мишева [68].

Употреба суплемената на бази семена гваране заступљена је и код спортиста и то пре свега због стимулативног ефекта гваране на метаболизам, односно смањења телесне масног ткива, затим побољшања когнитивних способности, смањења осећаја умора, итд. [1]. Стимулативни ефекат који гварана испољава на централни нервни систем човека углавном се приписује релативно високом садржају кофеина [3]. Међутим, Еспинола (*Espinola*) и сарадници [69] у својим испитивањима спроведеним на мишевима у трајању од 100 до 200 дана, током којих су мишеви ингестирали суспензију гваране у води у концентрацији од 0,3 mg/mL, забележили су знатно повећање физичких перформанси, док ови ефекти нису примећени након примене раствора кофеина у дози од 0,1 mg/mL. Овакав податак указује да повећање физичких могућности није резултат искључиво кофеина. Позитивни ефекти гваране на памћење установљени су када је применом једне дозе гваране од

3-30 mg/kg, делимично поништена амнезија узрокована скополамином [69]. Једно од важних фармаколошких дејстава је и инхибиција адипогенезе, што указује на велики потенцијал гваране као терапијског средства у контроли гојазности [61].

У литератури се налази на опречна мишљења о фармаколошким дејствима гваране. Наиме, поред бројних студија које показују антимикуробна дејства гваране, у раду Антонели-Уширобира (*Antonelli-Ushirobira*) и сарадника [70], примећено је да екстракт гваране не показује антибактеријско дејство против Грам позитивних и Грам негативних бактеријских врста (*Staphylococcus aureus*, *Bacillus subtilis*, *Escherichia coli*, *Pseudomonas aeruginosa*). Такође у погледу ризика по здравље људи, опречна су мишљења. Силва (*Silva*) и сарадници [71], нагласили су да гварана може имати штетне последице у виду развоја артериосклерозе, а услед присуства незасићених масних киселина које су склоне оксидацији. Међутим, у ранијој студији која је спроведена на пацовима, примећено је да екстракт гваране, у дози која је и до седам пута већа од препоручених доза за људе, не испољава штетне последице на рад виталних органа (срца, јетре и бубрега) [72]. Матеи и сарадници [62], у студији која је укључивала испитивање токсичности гваране на мишевима и пацовима у дози од 1000–2000 mg/kg, закључили су да гварана не испољава токсичне ефекте, али да високе дозе кофеина које се на овај начин уносе могу имати штетне последице. Подаци који забрињавају су резултати студије Камарга (*Camargo*) и сарадника [73], а који показују да семе гваране након сушења и печења може да садржи полицикличне ароматичне угљоводонике, веома познату групу карциногена.

2.1.1.1. Кофеин

Кофеин (1,3,7-триметил-ксантин) је алкалоид који се може наћи у великом броју биљака, и то у листовима, плодовима и семену биљака где има улогу природног инсектицида и антифунгицида. Сматра се да припада псудо-алкалоидима, с обзиром да је секундарни метаболит биљака [74]. Иако је прва употреба, према неким наводима, забележена у Етиопији пре око 1000 година, кофеин у чистом стању је

први пут изолован из зрна кафе 1819. године [4]. По структури припада групи метилксантина, једињења која се састоје од пуринске базе са супституентима на атомима азота. Кофеин као триметилксантин, садржи три метил групе на атомима азота у положају 1, 3, и 7, а деривати метилксантина су и диметилксантини који садрже по две метил групе на положају 1, и 3 (теофилин), или 3, и 7 (теобромин). Као чиста супстанца, кофеин је бели кристални прах без мириса и горког укуса делимично растворљив у води (10 mg/ml на собној температури и 200 mg/ml на 80°C) и органским растварачима. Тачка топљења кофеина је 234–239 °C, док је температура сублимације при атмосферском притиску између 178 - 180 °C. Кофеин показује и карактеристичан УВ спектар са максимумом апсорпције на 274 nm [74].



Слика 3. Хемијска структура метилксантина

Кофеин се углавном у организам уноси конзумацијом напитака као што су кафеа и чај, али и храном и пићима који у себи садрже какао, гварану и кола биљку. Кофеин се према литературним подацима може наћи у преко 60 биљних врста, а често се у комерцијалне сврхе, осим екстраховањем, добија и синтезом [75]. Због бројних физиолошких ефеката врло често се налазе у фармаколошким препаратима као што су аналгетици, дијететски препарати, препарати за третман прехладе и грипа, али и у третману неуростеније и опоравка од коме [4]. С обзиром на распрострањеност кофеина у биљним врстама али и фармаколошким препаратима, сматра се да око 80-90 % одрасле популације редовно користи препарате на бази кофеина, што га чини највише конзумираним стимулансом централног нервног система [74].

Литературни подаци о дејству кофеина на организам човека су доста контраверзни.

У организму кофеин делује као антагониста аденозинских рецептора (блокира рецептоска места за аденозин), у мозгу и срцу. Блокирајући рецепторска места за аденозин у срцу, кофеин испољава супротан ефекат од аденозина, односно изазива стимулацију и убрзани рад срца и доводи и до вазодилатације (ширења крвних судова) [76]. У мозгу кофеин индиректно утиче на допаминске рецепторе и ослобађа неуротрансмитере као што су норадреналин, допамин и серотонин, па на тај начин доводи до стимулације психомоторних функција, појачава пажњу, менталну концентрацију, расположење ([74], [77]). Кофеин, али и теофилин делују и као инхибитори фосфодиестеразе, па испољавају антиинфламаторни и антиасматски ефекат релаксирајући трахеу и бронхије. Запажено је и да кофеин повећава концентрацију интрацелуларног аденозин-монофосфата чиме стимулише липолизу и штеди мишићни гликоген [78].

Одређени подаци указују на негативне ефекте које кофеин може испољити на кардиоваскуларни и респираторни систем, такође се напомињу и мутагени и канцерогени ефекти кофеина. Међутим, с обзиром да овакви наводи нису потврђени, 2016. године Интернационална агенција за истраживања канцера (*The International Agency for Research on Cancer (IARC)*) размотрила је истраживања у овој области (укључујући и оригинални извештај IARC-а из 1991. године) и закључила да се кофеин не може класификовати у групу канцерогених супстанци [79]. Негативни ефекти који су углавном везани за веће дозе унетог кофеина, а као последица превелике стимулације ЦНС, а то су: убрзан срчани ритам, вртоглавица, анксиозност и несаница [75]. Сматра се да је летална доза кофеина 150-200 mg/kg телесне тежине, али је смртни случај забележен и при ингестији од 6 g кофеина и преживљавање након конзумације 24 g кофеина [74]. Међутим, општи закључак свих студија је да умерена конзумација кофеина код здравих људи (<500 mg на дан) не доводи до негативних ефеката ([77], [74]).

2.2. Чврсто-течна екстракција кофеина

Екстракција кофеина из биљног материјала углавном се изводи конвенционалним техникама (КЕ) чврсто-течне екстракције применом растварача као што су вода, метилен хлорид, хлороформ или смешом воде и органских растварача ([6], [80], [81], [82]). У литератури има веома мало расположивих података о КЕ кофеина из гваране ([64], [83], [84]). Међутим, постоји велики број података о КЕ кофеина из различитих биљних врста, пре свега кафе врсте *Arabica* [85], кафе врсте *Robusta* ([86], [87]), различитих врста чајева ([81], [88], [89]), биљке Мате - *Ilex paraguariensis* [90], Кола ораха - *Cola nitida* [91], па чак и отпадних продуката кафе [20], или чаја [92].

У литератури су описане и неконвенционалне технике екстракције кофеина из гваране али и другог биљног материјала, као што су:

- Екстракција суперкритичним флуидима (енг. *Supercritical fluid extraction-SFE*), која се примењује у екстракцији кофеина из зеленог чаја и кафе ([7], [8], [9], [10]), а описана је и SFE кофеина из семена гваране ([57], [93]);
- екстракција на чврстом слоју (енг. *Solid-phase extraction-SPE*) [11];
- дисперзивна течно-течна екстракција [4];
- екстракција пресовањем (енг. *Pressure processing assisted extraction*) [12];
- екстракција употребом батеријског екстрактора [13];
- екстракција у хроматографској колони [14];
- ултразвучима потпомогнута екстракција (енг. *Ultrasound-assisted extraction*) која се успешно користи за екстракцију кофеина из разних врста чајева ([94], [95]), какао и чоколадних продуката [96], и љуске зрна кафе [20];
- микроталасима потпомогнута екстракција (енг. *Microwave-assisted extraction*) која се користи за екстракцију кофеина из чајева ([37], [39], [40], [41], [97]), какао биљке [38], али и за истовремену екстракцију кофеина, никотинске киселине и тригонелина из кафе [98].

Кључни параметри који утичу на кинетику конвенционалне али и неконвенционалних техника екстракције биоактивних једињења из биљног материјала су: избор растварача, али и однос чврсто-течно, величина честица узорка биљног материјала, брзина мешања и температура [99]. Имајући ово у виду, највећи број истраживања усмерени су на утицаје наведених параметара на брзину екстракције.

Конвенционална чврсто-течна екстракција (КЕ) кофеина из семена гваране, као и утицај врсте растварача на КЕ кофеина из семена гуране, описани су у раду Мајхенич и сарадника [64]. КЕ кофеина из семена гваране изведена је применом дестиловане воде, као и применом чистих и разблажених органских растварача (метанол, етанол и ацетон) на магнетној мешалици. Резултати испитивања су показали да се максимум ефикасности у екстракцији кофеина из семена гваране постиже применом дестиловане воде као растварача. Хулберт (*Hulbert*) и сарадници [83] испитујући утицај односа чврсто-течно и температуре на КЕ кофеина из семена гваране, употребом растварача метилен хлорида (CH_2Cl_2), показали су да се оптимални услови постижу на температури од $30\text{ }^\circ\text{C}$, при односу чврсто-течно (1:6 g/mL), након 23 h. У раду Клаудија (*Claudio*) и сарадника [84], описана је КЕ екстракција кофеина из семена гваране употребом воденог раствора електролита (имидазолијум или пирролидинских катјона комбинованих са хлоридним и ацетатним ањонима). Резултати након UV-Vis анализе екстракционих раствора, показали су да је максимални принос екстракције кофеина постигнут на температури од $70\text{ }^\circ\text{C}$, при односу чврсто-течно (1:10 g/mL), након 30 минута и употребом раствора јонске течности (1-бутил-3-метилимидазолијум хлорид ($[\text{C}_4\text{mim}]\text{Cl}$)). Поређењем добијених резултата екстракције кофеина из семена гваране са резултатима КЕ по Сокслету (*Soxhlet*), употребом метилен хлорида (CH_2Cl_2) као растварача, аутори [84] су запазили да је максимални принос кофеина постигнут након 4.5 h био двоструко мањи у односу на принос КЕ кофеина применом електролита $[\text{C}_4\text{mim}]\text{Cl}$ [84].

Осим параметара (тип растварача, однос чврсто-течно, дијаметар честица биљног материјала и температуре), на кинетику и ефикасност неконвенционалних

техника, као што су УЕ и МЕ, утичу и специфични параметри, односно снага примењеног физичког поља и фреквенција.

Ултразвучима потпомогнута екстракција (УЕ) (енг. *Ultrasound-assisted extraction*) кофеина из гваране приказана је у раду Мачадо (*Machado*) и сарадника [58]. Суспензија праха семена гварана и различитих растварача (етанол, метанол, или смеша етанол:вода), сонификована је у ултразвучном купатилу (20 kHz) на собној температури током 10 мин. Након истека времена, суспензија је центрифугирана, а супернатант анализиран HPLC методом. Утврђено је да је оптимални растварач за екстракцију кофеина смеша етанола и воде у односу (8:1), а да поновљене екстракције немају утицаја на концентрацију екстрахованог кофеина.

УЕ екстракција кофеина из семена какао биљке са водом као растварачем и утицај параметара као што је снага ултразвучног поља (40-240 W), време екстракције (30-180 s) и запремина растварача (25-100 mL), на УЕ кофеина из семена какао биљке (1 g), испитани су у раду Пералта-Хименез (*Peralta-Jimenez*) и сарадника [96]. Анализом екстракционог раствора UV-Vis методом, утврђено је да су оптимални услови УЕ кофеина из какао биљке са водом: снага ултразвучног поља (240 W), запремина растварача (100 mL) и време екстракције (180 s).

УЕ екстракција кофеина из листова зеленог чаја као и испитивање утицаја растварача (етанол или вода) и времена екстракције, описани су и раду Џанг (*Choung*) и сарадника [89]. УЕ је изведена у ултразвучном купатилу на температури од 40 °C, а резултати HPLC анализе екстракционог раствора показали су да су оптимални услови УЕ кофеина следећи: растварач (40% етанол) и време (2 h). Аутори [89] су поређењем добијених резултата УЕ са КЕ кофеина изведеном на магнетној мешалици, утврдили да је УЕ-ом за 30 мин на 40 °C екстраховано више кофеина у односу на КЕ на 25 °C за 2 h. Хоржић и сарадници [88] испитивали су УЕ кофеина из чаја као и утицај врсте растварача (вода или 75 % етанол) и температуре на УЕ кофеина. Смеша је сонификована употребом ултразвучног реактора (20 kHz, 600 W), у опсегу температура (32-59 °C), у току 30 мин. Резултати након HPLC анализе екстракционог раствора, показали су да су оптимални услови екстракције кофеина постигнути употребом растварача (75 % етанол) и на

температури (59 °C). УЕ кофеина из традиционалних кинеских чајева, као и утицај смеше растварача (метанол:вода и ацетонитрил:вода) и броја поновљених екстракција на УЕ кофеина, испитани су у раду Гу (*Gu*) и сарадника [94]. Смеша уситњеног чаја и растварача сонификована је у ултразвучном купатилу током 10 мин, на температури од 40 °C, а резултати након HPLC анализе течног екстракта су показали да се највећи принос кофеина постиже употребом 80% метанола.

Утицај избора растварача, температуре, односа чврсто-течно и времена екстракције на УЕ кофеина из листова биљке Мате (*Ilex paraguariensis*) описана је у раду Жака (*Jacques*) и сарадника [90]. УЕ кофеина из листова биљке Мате спроведена је у ултразвучном купатилу (40 kHz, 90 W), а резултати GC/MS анализе течног екстракта показали су да су оптимални услови УЕ кофеина из биљке Мате: растварач (метанол), температура (75 °C), однос чврсто-течно (1:30), време (180 мин).

У раду Гуљиелмети (*Guglielmetti*) и сарадника [20] описана је УЕ екстракција кофеина из љуске зрна кафе у ултразвучном купатилу (40 kHz, 300 W) применом 60 % етанола као растварача. UV-Vis анализом екстракционог раствора утврђено је да се се максимална ефикасност УЕ кофеина постиже из честица величине 250 μm на температури од 66 °C, након 15 мин. Гуљиелмети и сарадници [20] поредили су и УЕ са КЕ кофеина из истог узорка. Наиме, утврђено је да се применом УЕ постиже знатно већи принос кофеина, за двоструко мање времена у поређењу са КЕ.

Микроталасима потпомогнута екстракција кофеина (МЕ) (енг. *Microwave-assisted extraction*) из семена какао биљке са водом, као и испитивање утицаја микроталасне снаге (90-210 W) и времена (1-5 мин), на екстракцију кофеина, описани су у раду Гонзалес-Нуњеза (*González-Nuñez*) и Кањитарес-Матијаса (*Cañizares-Macías*) [38]. МЕ кофеина из семена какао биљке изведена је употребом микроталасног реактора, а температура је одржавана на око 80 °C. Резултати анализе екстракционог раствора UV-Vis методом, показали су да су оптимални услови МЕ кофеина: снага микроталаса (210 W), време (5 мин), однос (100 mL).

МЕ кофеина из зеленог чаја са водом описана је у раду Лоу (*Lou*) и сарадника [39]. Наведени аутори су испитивали и утицај снаге микроталасног поља (160-350 W), времена екстракције (3-10 мин) и односа чврсто-течно (1:5-1:12 g/mL) на МЕ кофеина потпомогнуту вакуум леденом екстракцијом. Смеша воде и уситњених листова чаја мешана је у микроталасном реактору, а затим је екстракција настављена са леденом водом у вакуумској комори, а како би се спречио губитак термолабилних једињења. Резултати анализе течног екстракта HPLC методом, утврђено је да су оптимални услови МЕ кофеина: снага микроталаса (350 W), однос чврсто-течно (1:10 g/mL) и време екстракције (6 мин). У раду Рахим (*Rahim*) и сарадника [41] описана је МЕ кофеина као и утицај растварача и снаге примењеног микроталасног поља (300-600W) на екстракцију кофеина из различитих врста чајева. Смеша чаја и растварача (ацетонитрил:вода, метанол:вода, вода:ацетонитрил:метанол), у односу (1:50), мешана је у микроталасном реактору, при чему је постигнута температура од око 80 °C. Резултати HPLC анализе екстракционог раствора, показали су да су оптимални услови МЕ кофеина: снага микроталаса (600 W), растварач (вода:ацетонитрил:метанол), време екстракције (6 мин). Ванг (*Wang*) и сарадници [97], испитивали су динамичну МЕ кофеина из различитих врста чајева која је изведена у модификованој микроталасној пећници (снаге 800 W) повезаној са колоном за пречићавање добијеног екстракта. По завршетку екстракције, течни екстракт је увођен у колону за пречишћавање и HPLC. Испитивањем услова екстракције: растварача (етанол, метанол, хлороформ, вода, етанол:вода (1:1), метанол:вода (1:1)), снаге микроталасне пећнице (20-80 W), утврђено је да су оптимални услови: снага микроталаса (70 W) и растварач (50 % етанол). МЕ кофеина из листова зеленог чаја као и утицај одређених параметара на МЕ, испитивани су у раду Пана (*Pan*) и сарадника [37]. Смеша чаја и растварача етанола у односу (1:10-1:25 g/mL) мешана је у модификованој микроталасној пећници (снаге 700 W) током дефинисаног времена (0,5-8 мин). За уклањање интерференције од стране танина, екстракциони раствор је третиран по методи Јао (*Yao*) и сарадника [100]. Резултати UV-Vis анализе екстракционог раствора, показали су да су оптимални услови МЕ кофеина из листова зеленог чаја: растварач (50 % етанол), време екстракције (4 мин), однос чврсто-течно (1:20 g/mL).

У раду Упатјеи (*Upadhyay*) и сарадника [87], испитиван је утицај: снаге микроталасног поља (400-800 W), температуре (30-90 °C), типа растварача (вода, метанол, етанол) и трајања (2-10 мин) на МЕ кофеина из кафе врсте *Robusta*. Смеша кафе и растварача при односу чврсто-течно (1:4 g/mL), мешана је у микроталасном реактору. Након истека времена, извршено је филтрирање, а филтрати су екстраховани хлороформом и анализирани UV-Vis спектрофотометријском методом. Утврђено је да су оптимални услови МЕ кофеина из кафе: снага (800 W), растварач (вода), температура (50 °C), време (5 мин).

2.2.1. Кинетика чврсто-течно екстракције кофеина

Познавање кинетике екстракције, односно степена кинетичке комплексности, кинетичког модела, и вредности кинетичких параметара, од изузетног је практичног и теоријског значаја с обзиром да представља основу за симулацију процеса, контролу процеса и развој и унапређење технологије екстракције. За описивање кинетике чврсто-течно екстракције различитих биоактивних једињења из биљних материјала примењују се теоријски, емпиријски и семиемпиријски модели [101]. Једни од највише примењиваних модела за моделовање кинетике КЕ, али и УЕ и МЕ биоактивних једињења су Фиков закон ([101], [102],) и степени закони ([15], [103], [104], [105]). Упрошћеним моделима изведеним из Фиковог закона као што су теорија филма и нестационарна дифузија кроз биљни материјал, описује се и конвенционална али и неконвенционалне технике екстракције биоактивних једињења ([47], [106], [107], [108]). За моделовање кинетике екстракције користе се и емпиријске једначине које су изведене из фундаменталних или адаптираних модела, нпр. Пелег модел (*Peleg*) ([109], [110]), Пономариов (*Ponomaryov*) модел ([47], [111]), Со и Мекдоналд (*So, McDonald*) модел ([112], [113]), и Патрисели (*Patricelli*) модел [114].

Прегледом доступне литературе може се приметити да, иако је екстракција кофеина из гваране описана у условима термалног поља ([64], [83], [84]), о

кинетици екстракције кофеина из гваране у присуству различитих физичких поља (термалног, ултразвучног, и микроталасног) нема доступних података, а посебно о кинетици кофеина у условима дејства ових физичких поља и симултаног хлађења који симулирају изотермне услове.

Одређени аутори испитивали су кинетику изотермне екстракције кофеина из различитог биљног материјала при конвенционалном загревању ([51], [104], [115], [116], [117]). Кинетика екстракције кофеина из чаја у условима микроталасног поља испитивана је при неизотермним условима [42], док подаци о испитивању кинетике екстракције кофеина у условима ултразвучног поља потпуно изостају. Међутим, кинетика УЕ полифенола ([101], [107], [118], [119]), флавоноида [120], урсолинске киселине [110], алоина [108], резиноида [111], и уља [48], из биљног материјала је испитивана у изотермним и неизотермним условима. Такође, испитивана је и кинетика МЕ флавоноида [121], есенцијалних уља ([113], [114], [122]), испарљивих једињења [105], и камптохецина [123], из различитих биљних врста.

Испитивање кинетике изотермне конвенционалне екстракције кофеина из зеленог и црног чаја као и моделовање кинетике КЕ описано је у радовима ([51], [104], [117]). У наведеним радовима, КЕ кофеина из листова чаја честица величине (1,70-2,00 mm) са водом као растварачем при односу чврсто-течно (4 g:250 mL) извођена је на магнетној мешалици у опсегу температура (50 - 90 °C). За математичко описивање кинетике екстракције кофеина у наведеним радовима, коришћен је Спиров модел [43]. Константе брзине екстракције (k) у температурном опсегу (60- 90 °C) одређене у раду Спира (*Spiro*) и сарадника [104] износе: за зелени чај ($k=0,21 - 1,17 \text{ min}^{-1}$) и црни чај ($k=0,29 - 0,63 \text{ min}^{-1}$). Константе брзине екстракције кофеина из зеленог чаја у опсегу (50 - 80 °C ($\pm 0,5 \text{ }^\circ\text{C}$)) а које су одређене у раду Прајса и Спитзера (*Price, Spitzer*) [117], износе ($k=0,144 - 0,942 \text{ min}^{-1}$), а у раду Јогани и Прајса (*Jaganyi, Price*) [51] константа брзине за црни чај на температури од 80 °C, износи ($k=0,99 \text{ min}^{-1}$). Вредности енергија активација за дифузију кофеина кроз биљни материјал одређене у раду Спира и сарадника [104] износе: ($E_a=62 \text{ kJ/mol}$) за зелени чај, ($E_a=40 \text{ kJ/mol}$) за црни чај, док енергија активације за дифузију кофеина у води износи ($E_a=17,3 \text{ kJ/mol}$). Вредност E_a одређена у раду Прајса и Спитзера [117], износи ($E_a=59 \text{ kJ/mol}$), а у раду Јогани и

сарадника [51] ($E_a=40,3$ kJ/mol). У наведеним радовима, утврђено је да је дифузија кофеина кроз листове чаја на површину честица кинетички лимитирајући ступањ реакције, са претпоставком да је спољашњи отпор трансфера масе занемарљив.

Јогани и Мадлала (*Jaganyi, Madlala*) [115] испитивали су кинетику изотермне КЕ кофеина из кафе. Суспензија кафе честица величине ($1,70 \pm 2,00$ mm) и воде у односу чврсто-течно (1:50 g/mL), мешана је у термостатираном воденом купатилу на 80 °C током 90 мин. Екстракциони раствори анализирани су HPLC методом, а кинетика КЕ кофеина описана је применом Спировог модела [43]. Вредности константе брзине екстракције кофеина из зрна кафе специјалне врсте (*Kenyan*) износе $k=0,1626$ min⁻¹.

Кинетику изотермне конвенционалне екстракције кофеина из зеленог чаја испитивали су и Зиаедини (*Ziaedini*) и сарадници [116]. Смеша листова чаја честица величине (3 mm) и воде у односу (1:50 g/mL) изведена је без мешања у термостатираном воденом купатилу у температурном опсегу (50-90 °C). Екстракциони раствори пипетирани из смеше у одређеном временском интервалу (5-80 мин), анализирани су HPLC методом. Спиров модел [43] коришћен је за моделовање кинетике екстракције, а резултати су показали да је отпор дифузији кофеина унутар честице чаја кинетички лимитирајући ступањ екстракције.

Кинетику неизотермне МЕ кофеина из црног чаја испитивали су Спигно и Да Фавери (*Spigno, De Faveri*) [42]. МЕ кофеина изведена је у микроталасној пећници (фреквенције 2,45 GHz, максималне снаге 900 W) из суспензије спрашених листова чаја и воде у односу чврсто-течно (1:100 g/mL). Наведни аутори [42], испитивани су и ефекте микроталасне снаге (450–900 W) и времена екстракције (30-210 s) на степен екстракције кофеина и укупних фенола у микроталасној пећници. HPLC анализом екстракционих раствора утврђено је да се максимални принос кофеина постиже применом снаге микроталаса (900 W) и за време (120 s). Кинетика екстракције укупних фенола описана је применом модела реакције првог реда, а енергија активације је одређена Аренијусовом (*Arrhenius*) једначином ($E_a = 14,63$ kJ/mol). Утврђено је да је дифузија фенола кроз листове чаја кинетички лимитирајући ступањ реакције.

2.3. Кинетичка анализа чврсто-течно екстракције

Кинетичка анализа процеса екстракције треба да пружи одговоре на степен кинетичке сложености, на облик кинетичког модела и вредности кинетичких параметара односно тзв. “кинетичког триплета” [124].

2.3.1. “Single-step” апроксимација

Кинетика процеса у коме учествује чврста фаза као што је чврсто-течно екстракција, углавном је непозната, комплексна и одиграва се у више ступњева. За математичко описивање овако сложених процеса, неопходна је претпоставка механизма процеса, односно познавање редоследа свих елементарних фаза у напретку комплексне реакције. Када је механизам комплексне реакције, односно процеса, познат, сваки појединачни елементарни ступањ процеса може се описати сопственом диференцијаном једначином. У том случају, кинетика сложених процеса била би описана системом диференцијалних кинетичких једначина.

Насупрот овоме, „single-step“ апроксимација (ССА) [125], полази од следећих претпоставки да је: а) брзина кинетички комплексних процеса ($d\alpha/dt$) зависна само од температуре (T) и степена конверзије (α), б) брзина неке реакције/процеса представљена као производ две независне функције $k(T)$ и $f(\alpha)$. У том случају, брзина сложених процеса може бити описана следећим изразом:

$$d\alpha/dt = k(T)f(\alpha) \quad (1)$$

где је $k(T)$ константа брзине која зависи искључиво од температуре (T) и $f(\alpha)$ функција која представља аналитички израз који описује кинетички модел проучаваног процеса. Функција $k(T)$ углавном се описује Аренијусовом једначином, док је функција $f(\alpha)$ карактеристична за сваки модел механизма по

коме се процес одиграва (Табела 1). На тај начин, ССА омогућава описивање кинетике сложених реакција и процеса само једном општом једначином за брзину процеса уместо коришћења сета диференцијалних једначина, ако је позната функција $f(\alpha)$, односно ако је кинетички модел испитиваног процеса познат.

2.3.2. Одређивање кинетичког модела и кинетичких параметра реакције/екстракције

У литератури постоје бројни теоријски и емпиријски модели за опис кинетике реакција у чврстом стању. Проучавање кинетике реакција и процеса у кондензованој фази усмерено је углавном на одређивање константе брзине, која је значајна за опис прогреса процеса [126]. Напредовање реакције или процеса углавном се прати преко промене степена конверзије/екстракције (α) са временом (t), у изотермним или у неизотермним условима.

У изотермним условима, према облику зависности ($\alpha = f(t)$), сви кинетички модели реакција у чврстом стању могу се сврстати у три групе: убрзавајући, успоравајући и сигмоидни. У зависности од реакционог механизма, модели се могу сврстати у пет група: 1) реакције код којих се брзина реакције мења по степеном закону; 2) реакције контролисане променама на граници фаза; 3) реакције са редом реакције; 4) дифузионо контролисане реакције; 5) реакције за које важи Аврами-Ерофиева (*Avrami-Erofeev*) једначина.

Табела 2. Теоријски реакциони модели за опис кинетике реакција у чврстом стању (прилагођено према реф. [126])

Кинетички реакциони модел	Ознака модела	Диференцијална форма $f(\alpha)=1/k \, d\alpha/dt$	Интегрална форма $g(\alpha)=kt$
Убрзавајући			
	П2	$2 \alpha^{1/2}$	$\alpha^{1/2}$
Степени закон	П3	$3 \alpha^{2/3}$	$\alpha^{1/3}$
	П4	$4 \alpha^{3/4}$	$\alpha^{1/4}$
Успоравајући			
Реакција нултог реда	Р1	1	A
Реакција контролисана на граници фаза	Р2	$2(1-\alpha)^{1/2}$	$1-(1-\alpha)^{1/2}$
Реакција контролисана на граници запремина	Р3	$3(1-\alpha)^{2/3}$	$1-(1-\alpha)^{1/3}$
Реакција првог реда	Ф1	$1-\alpha$	$-\ln(1-\alpha)$
Реакција другог реда	Ф2	$(1-\alpha)^2$	$[1/(1-\alpha)]-1$
Реакција трећег реда	Ф3	$(1-\alpha)^3$	$(1/2)[(1-\alpha)^{-2}-1]$
1-Д дифузија	Д1	$1/2 \alpha$	α^2
2-Д дифузија	Д2	$1/[-\ln(1-\alpha)]$	$((1-\alpha)\ln(1-\alpha))+\alpha$
3-Д дифузија (Jander једначина)	Д3	$[3(1-\alpha)^{2/3}]/[2(1-(1-\alpha)^{1/3})]$	$[1-(1-\alpha)^{1/3}]^2$
3-Д дифузија (Ginstling-Brounshtein једначина)	Д4	$3/[2((1-\alpha)^{-1/3}-1)]$	$1-(2/3)\alpha-(1-\alpha)^{2/3}$
Сигмоидни			
Avrami-Erofeev једначина	A2	$2(1-\alpha)[- \ln(1-\alpha)]^{1/2}$	$[- \ln(1-\alpha)]^{1/2}$
Avrami-Erofeev једначина	A3	$3(1-\alpha)[- \ln(1-\alpha)]^{2/3}$	$[- \ln(1-\alpha)]^{1/3}$
Avrami-Erofeev једначина	A4	$4(1-\alpha)[- \ln(1-\alpha)]^{3/4}$	$[- \ln(1-\alpha)]^{1/4}$

У циљу одређивања одговарајућег кинетичког модела реакције или процеса, потребно је раздвојити зависности $k(T)$ и $f(\alpha)$ од брзине реакције у једначини (1). Након раздвајања променљивих и интеграције долази се до једначине:

$$g(\alpha) = \int_0^\alpha \frac{d\alpha}{f(\alpha)} = \int_0^t k(T) \cdot dt \quad (2)$$

Једначина (2) представља интегрални облик кинетичког реакционог модела ($g(\alpha)$) који је представљен у табели (1). Зависност брзине процеса од температуре углавном се представља Аренијусовом једначином:

$$k(T) = A e^{-E_a/RT} \quad (3)$$

где је A предекспоненцијални фактор, E_a (привидна) енергија активације и R гасна константа. Комбинацијом једначине (2) и једначине (3), долази се до једначине:

$$g(\alpha) = \int_0^\alpha \frac{d\alpha}{f(\alpha)} = A \int_0^t (e^{-E_a/RT}) \cdot dt \quad (4)$$

Да би се решила једначина (4) и одредио кинетички модел, а затим и кинетички параметри, углавном се примењује метода уклапања експерименталних података у познате кинетичке реакционе моделе, тј. у њихову интегралну форму (Табела 1). У складу са наведеном тзв. “*model-fitting*” методом, константа брзине реакције (k), одређује се након одређивања функције кинетичког реакционог модела за више различитих температура [124].

Осим методе уклапања у кинетичке реакционе моделе (“*model-fitting*”), кинетичка анализа испитиваног процеса може се вршити и изоконверзионим (“*model-free*”) методама [127].

Узимајући у обзир да се константа брзине представља Аренијусовом изразом, комбиновањем једначина (1) и једначине (3), долази се до израза који представља основ за диференцијалне кинетичке моделе:

$$\frac{d\alpha}{dt} = A e^{-E_a/RT} \cdot f(\alpha) \quad (5)$$

Једначина (5) представља и основ за диференцијалне изоконверзионе методе. Наиме, изоконверзионе методе се заснивају на изоконверзионом принципу према

коме је брзина реакција, при константном степену конверзије ($\alpha = \text{const}$), функција само температуре. Према овом принципу, зависност брзине процеса од температуре ($da/dt = f(1/T)$) може се искористити за одређивање вредности (привидне) енергије активације на различитим вредностима α , без претходног одређивања кинетичког модела.

Добијене вредности привидне E_a могу се приказати у односу на степен конверзије/екстракције. На основу зависности (E_a у односу на α), може се проценити кинетичка комплексност, с обзиром да већа одступања вредности E_a од вредности степена α указују да је процес кинетички сложен, односно да се одвија у више корака.

Изоконверзионе методе могу се користити у кинетичкој анализи изотермних и неизотермних процеса, а подељене су на интегралне и диференцијалне методе. У кинетичкој анализи изотермних процеса, углавном се примењују стандардна и Фридманова (*Friedman*) диференцијална изоконверзиона метода [128].

2.4. Ефекти ултразвучног и микроталасног поља на кинетику хемијских реакција и физичкохемијских процеса

Већ је познато да се хемијске реакције и процеси интензивирају у ултразвучном и микроталасном пољу, што се приписује физичким и хемијским ефектима ових физичких поља на кинетику хемијских реакција и физичкохемијских процеса. Међутим, да би се објективно одредили утицаји ултразвучног и микроталасног поља на кинетику одређених процеса, сами процеси се морају вршити под изотермним условима који се могу остварити симултаним хлађењем и деловањем одређеног физичког поља.

Ултразвучни таласи су акустични таласи фреквенција изнад 20 kHz. Ултразвучни таласи се могу класификовати према начину вибрација честица у медијуму у односу на правац ширења таласа на: лонгитудиналне, односно

компресивне, трансферзалне, површинске („*Rayleigh*“ таласе) и трепераве или плочасте таласе. У зависности од фреквенције поља, ултразвук је подељен на ултразвук фреквенције (20-100 kHz), ултразвук високих фреквенција (100 kHz-1 MHz) и дијагностички ултразвук (1-500 MHz) [129].

Ултразвучно поље фреквенције (20 kHz-10 MHz) примењује се у хемијским системима јер је запажено да доводи до хемијских и физичких промена који су највероватније узроковани ефектом кавитације, а који подразумева настанак, раст и колапс (имплозију) мехурова паре у течности [130]. Утицај ултразвучног поља на хемијске реакције и физичкохемијске процесе повезан је са:

- Хемијским (сонохемијским) ефектима као што су формирање реактивних радикала (H^\bullet , $^{\circ}OH$, $^{\circ}OOH$);
- Физичким (сонофизичким) ефектима као што су: микротурбуленција изазвана брзим кретањем мехурића и ударни талас који може бити произведен колапсом кавитационих мехурића. Ове појаве доприносе бољем мешању хетерогених смеша услед турбулентног кретања течности, повећању граничне површина између фаза, интензивирању судара између честица унутар смеше и убрзању унутрашње дифузије ([131], [132]).

Имплозија мехурића се одиграва у временским интервалима од неколико милисекунди, а при томе се ослобађа велика количина енергије и нагло повећава притисак и температура у систему. Екстремни услови притиска (до 1000 atm) и температуре (око 5000 K) настају локално, као резултат колапса мехурова гаса, а ова теорија је позната као теорија топлих тачака, тј. „*hot-spots*“ теорија. Поред ове, у литератури су постулиране још три теорије ефеката ултразвучних таласа, а то су: „електрична“ теорија; теорија „плазма пражњења“; и суперкритична теорија. Све ове теорије везане су за појаву хемијских ефеката. Маргулис (*Margulis*) и Лепoint (*Lepoint*), у својим радовима, изнели су теорију да су екстремни услови температуре и притиска, заправо, последица интензивних електричних поља. Наиме, ови аутори објашњавају да приликом формирања и компресије мехурова гаса настају градијенти електричног поља који су довољни да изазову кидање хемијске везе и изазову хемијску активност ([133], [134]). Лепoint и Мули (*Lepoint, Mullie*) су

изнели и теорију „плазма пражњења“ по којој су, као и по ранијој „електричној“ теорији, екстремни услови температуре и притиска последица интензивних електричних поља. На основу експеримената на једном мехурићу у близини чврстих површина и у маси течности, наведени аутори закључују да сам колапс мехурова, заправо, врло ретко укључује праву имплозију, већ је резултат два повезана физичка процеса, тј. компресије, а затим и фрагментације мехурова. Надаље, аутори наводећи аналогију између кавитације и појаве електричног пражњења узрокованих фрагментацијом мехурова, закључују да се фрагментирани мехурићи понашају као хемијски миниреактори и да долази до стварања микроплазме унутар мехурића [134]. Хофман (*Hoffmann*) је предложио суперкритичну теорију флуида по којој се током колапса мехурића, на граничној површини мехурова гаса и околног растварача, формира слој у коме температура и притисак могу бити изнад критичних вредности воде (647 K; 22,1 MPa), па се овај слој понаша као суперкритични флуид [135]. Ванг и Јуан (*Wang, Yuan*) наводе да температура, реда величине неколико хиљада K, као и притисак од пар стотина atm, у воденој средини, могу довести до разлагања водене паре на врло реактивне слободне радикале [130]. Овакав хемијски ефекат формирања слободних радикала (H° , OH° , HO_2°) након имплозије кавитационих мехурића, може иницирати, или убрзати реакцију или процес [136]. Међутим, већина студија користи теорију топлих тачака тзв. „*hot-spots*“ за објашњење експериментално добијених резултата убрзане реакције/процеса у условима ултразвучног поља ([137], [138]).

Микроталасно зрачење припада делу електромагнетног спектра између инфрацрвених и радиоталаса, односно таласне дужине (1 mm до 1 m) и фреквенције (0.3 - 300 GHz). У индустријским и кућним условима, у микроталасним пећницама и реакторима, примењује се микроталасно зрачење фреквенције (2,45 GHz) [139]. Ова фреквенција која одговара таласној дужини од 12,2 cm и енергији од 0,94 J/mol, може изазвати само ротацију молекула [140].

Микроталасно загревање материјала настаје превођењем апсорбоване електромагнетне енергије у топлоту, а само загревање зависи од диелектричних својстава молекула. Превођење енергије узроковано је диелектричним губицима што се разликује од процеса провођења топлоте код термалног поља загревања. Микроталасно загревање је брзо и равномерно распоређено по маси раствора,

односно тзв. запреминско загревање. Равномерно загревање у микроталасном пољу изазвано је ротацијом дипола и интермолекуларним трењем. У пољу фреквенције 2,45 GHz, поларни молекули вибрирају, па долази до генерисања топлоте кроз молекуларно трење [141]. Ротација дипола доводи и до кидања слабих међумолекулских веза и стварања нових што резултира ослобођењем енергије (топлоте) у масу раствора. При овој фреквенцији, солватисани јони присутни у материјалу прате осцилације поља, што ће изазвати кретање јона у правцу простирања поља и загревање узроковано опирањем раствора тј. медијума кретању јона. Овај ефекат је познат као јонска кондукција [140].

Ефекат микроталасног поља на хемијске реакције и физичкохемијске процесе представља комбинацију термалних ефеката као што су: прегревање („*superheating*“), вруће тачке („*hot-spots*“), и селективно загревање, и специфичних микроталасних ефеката [142]. Термални ефекти микроталасног зрачења су последица нехомогености микроталасног поља у узорку и селективне апсорпције зрачења од стране поларних једињења. Ови ефекти могу довести до убрзања процеса, модификовати селективност, па чак могу омогућити извођење реакција које се не одигравају при конвенционалном загревању [139].

Примећено убрзање реакција и процеса у микроталасном пољу одређени аутори објашњавају термалним ефектом прегревања, с обзиром да је у микроталасном пољу запажено повећање температуре растварача изнад тачке кључања у распону од 13-26 °C ([143], [144], [145]). Овакав ефекат је приписан нехомогеном микроталасном пољу и отежаној нуклеацији мехурова гаса/паре у растворима. Наиме, одређени експерименти са загревањем растварача у термалном и микроталасном пољу показали су да ефекти прегревања у микроталасном пољу изостају у системима са тзв. „регулатором нуклеације“, тј. у добро мешаним системима и применом мање снаге микроталасног поља [141]. Тврдње о убрзању реакције у корист термалних ефеката микроталасног поља изнели су и Занг (*Zang*) и сарадници [146], а који су забележили стварање "врућих тачака", величине 900-1000 nm са температуром (око 100-200 K) већом од остатка смеше, током разлагања H₂S изнад γ -Al₂O₃ и MoS₂- γ -Al₂O₃.

Постојање термалних ефекта, односно прегревања и врућих тачки, могуће је лако проценити мерењем температуре реакционог система [141]. Међутим, овим ефектима није могуће објаснити појаве убрзања реакција у микроталасном пољу у односу на термално поље, када се иста реакција или процес изводи у истим условима оба поља, при истој константној температури. Надаље, диелектрично загревање доводи до повећања укупне унутрашње енергије система која се распоређује на ротационе, транслационе и вибрационе енергије без обзира на начин загревања (термално или микроталасно), што истовремено значи да не би требало да постоје разлике у вредностима кинетичких параметара између реакције која се одиграва у микроталасном и конвенционалном-термалном пољу, ако је температура позната и раствор термално хомоген [147]. С обзиром да реакције и процеси који се одвијају у условима микроталасног поља често имају измењене кинетичке параметре, појаву коју „термална“ теорија не препознаје, сматра се да микроталаси показују и тзв. специфичне нетермалне микроталасне ефекте [148].

Специфични нетермални ефекти су постулирани као резултат директне интеракције електричног поља са специфичним молекулима у реакционом систему [149]. Постојање оваквих специфичних нетермалних микроталасних ефекта је доста контраверзно. Наиме, док одређени аутори објашњавају постојање ових ефеката механизмом молекулске активације, други аутори одбијају постојање нетермалних ефеката и наводе да је убрзање одређених процеса, као што је екстракција, у микроталасном пољу, резултат пре термалних ефеката него специфичне активације молекула ([140], [150]). Хереро (*Herrero*) и сарадници [149] наводе да се у радовима који испитују утицај микроталасног поља, често занемарује важност постављања идентичних експерименталних услова за реакције/процесе у конвенционалном и микроталасном пољу, што доводи до грешака и претпоставке о постојању нетермалних ефеката.

Постулирање специфичних или нетермалних ефеката микроталасног поља, углавном се врши узимајући у обзир Аренијусову једначину, с обзиром да процеси у микроталасном пољу углавном имају промењене Аренијусове параметре. Наиме, Бинер (*Binner*) и сарадници [151], испитивањем ефеката микроталаса на синтезу титанијум-карбида, забележили су промену предекспоненцијалног фактора ($\log A$). Узимајући у обзир чињеницу да наведени фактор зависи од фреквенције

прескакања у реакционој међуфази на које микроталасно поље утиче, убрзање реакције је објашњено повећањем учесталости контакта молекула, што доводи до повећања предекспоненцијалног фактора. Одређени аутори постојање специфичних микроталасних ефеката објаснили су утицајем термодинамичких параметара енталпије и ентропије на смањење слободне енергије активације у смислу: ΔG ($\Delta G = \Delta H - T\Delta S$) [152]. Наиме, *Луис (Lewis)* и сарадници [153] су у реакцији имидизације полиамидне киселине која садржи сулфо и кето групе, смањење E_a у микроталасном пољу, објаснили већом вредношћу $-T\Delta S$ параметра у микроталасном пољу, у односу на конвенционално поље, а као резултат диполне поларизације. Промену вредности термодинамичких параметара реакције, а последично и смањење слободне E_a у микроталасном пољу, у односу на конвенционално поље, забележили су Хунт (*Hunt*) и сарадници [154] испитивањем Будоарове реакције (*Boudouard*) реакције добијања угљен-моноксида из угљеника и угљен-диоксида.

Објашњење нетермалних специфичних микроталасних ефеката дали су и Лупи и Варма (*Loupy i Varma*) [155]. Наведени аутори сматрају да је овај ефекат узрокован поравњавањем поларизованих крајева молекула или бочних ланаца макромолекула са половима електромагнетног поља, што доводи до стабилизације прелазног стања у хемијским реакцијама, смањивања слободне енергије активације и последично брже реакције. Ли и Јанг (*Li, Yang*) [156], појаву убрзане компресије између агломерисаних честица зеолита и последичну промену морфологије, пропустљивости и састава зеолитних мембрана у микроталасном пољу, у односу на термално поље, објаснили су селективним преношењем микроталасне енергије на одређене везе, услед чега долази до активације тих веза на површини честица заолитних мембрана.

Познато је да се реакције у микроталасном пољу одигравају и упркос чињеници да енергија микроталаса није довољна да раскине хемијске везе [157]. То је такође довело до претпоставке постојања нетермалних микроталасних ефеката. Конер и Томсет (*Conner, Tompsett*) [158], користећи кинетичке симулације за процену ефеката микроталасног поља на кинетику реакција, навели су да апсорбована микроталасна енергија утиче на реакције које се одвијају на граници фаза, тако што смањује релативну енергију прелазног стања (активираниог комплекса), у односу на

конвенционално поље, обезбеђујући повољнији реакциони пут и убрзање реакције. Промена енергије прелазног стања до које долази у условима микроталасног поља, међутим, не доводи до промене реакционог механизма [158].

3. ЕКСПЕРИМЕНТАЛНИ ДЕО

3.1. Материјали

За добијање екстракта коришћено је семе гваране (*Paullinia cupana*, *Sapindaceae*) садржаја воде (7,8 %) са честицама величине ($\leq 250 \mu\text{m}$), набављено од *Grass Hut Treasures LLC*, Бразил. За екстракцију је као растварач коришћена дестилована вода.

За уклањање танина из екстракта коришћени су следећи реагенси: хлороводонична киселина (HCl (36 %), р.а. чистоће) и сумпорна киселина (H₂SO₄ (98 %), р.а. чистоће) набављене од произвођача (*Zorka Pharma*, Србија); олово-ацетат анхидровани (≥ 33 % базно Pb као PbO, р.а. чистоће) набављен од произвођача (*Carlo Erba*, Италија).

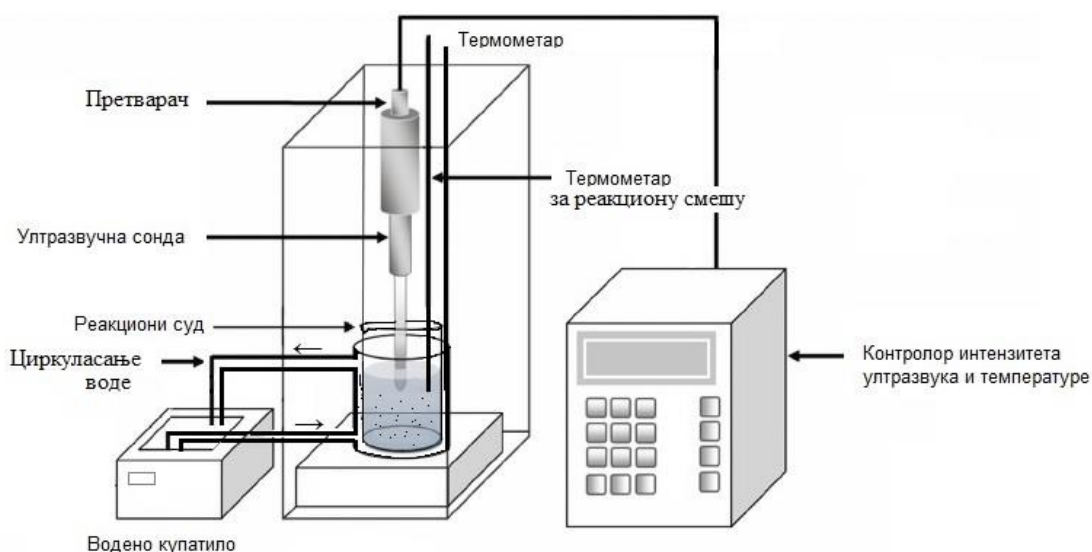
Стандард кофеина (C₈H₁₀N₄O₂, р.а. чистоће), набављен од произвођача (*Fisher Scientific*, Енглеска), коришћен је за анализу садржаја кофеина у добијеним екстрактима.

3.2. Уређаји

3.2.1. Ултразвучни реактор са симултаним хлађењем

За екстракцију у условима деловања ултразвучног поља уз симултано хлађење коришћен је темостатички контролисан ултразвучни реактор (модел VC750), произвођача (*Sonics and Materials Inc.*, САД), са радном фреквенцијом (20 kHz), снагом (750 W) и подешавајућом амплитудом ултразвучног поља израженом у процентима (10 - 100 %). Ултразвучни реактор састоји се из сонде дужине (139 mm) израђене од легуре титанијума (Ti-6Al-4V), са врхом пречника 13 mm. Температура

у систему мерена је коришћењем термоелемента уметнутог директно у реакциону суспензију и то на истој дубини као и ултразвучна сонда. За потребе екстракције на константној температури (± 1 K), описан ултразвучни реактор је модификован како би обезбедио симултано хлађење реакционе смеше, што је постигнуто коришћењем расхладног омотача. Реакциони суд се састоји из двостуког зида кроз који константно протиче вода из воденог купатила. Наиме, када се у реакционој суспензији детектује повећање температуре изнад унапред дефинисаних услова, проток воде из воденог купатила кроз расхладни омотач се повећа и обрнуто (слика 4.).

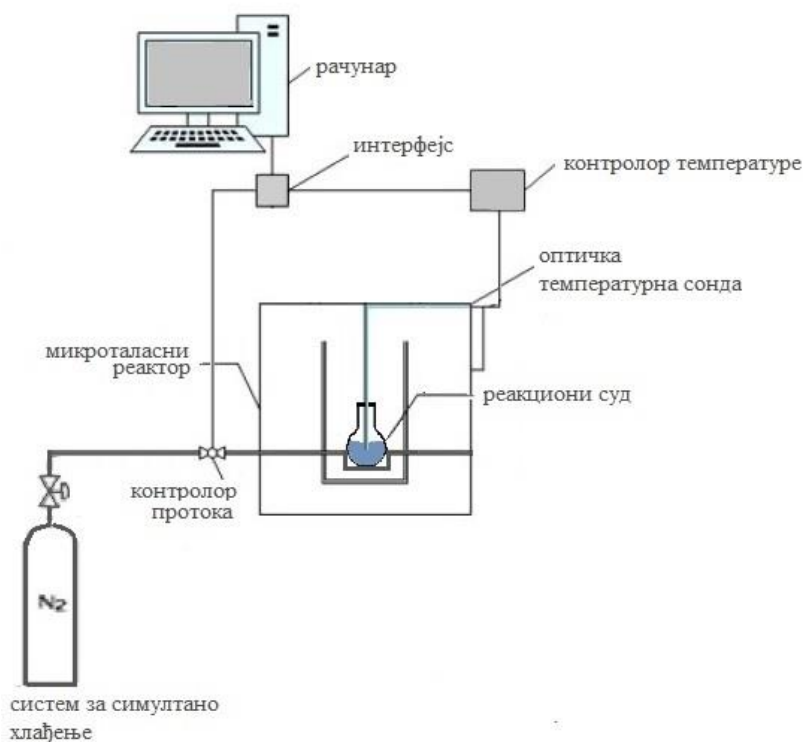


Слика 4. Шема модификованог ултразвучног реактора (модификован уређај: модел VC 750, *Sonics and Materials Inc.*)

3.2.2. Микроталасни реактор са симултаним хлађењем

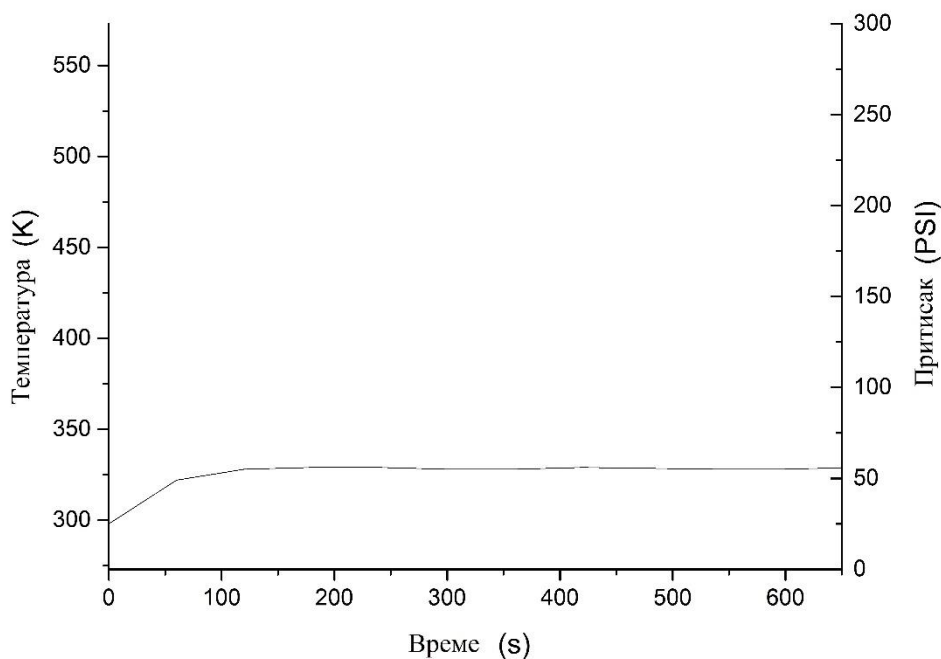
За екстракцију у условима деловања микроталасног поља уз симултано хлађење коришћен је модификовани микроталасни реактор (модел *Discover*), произвођача (*CEM Corporation*, Северна Каролина, САД), фреквенције (2.45 GHz), варијабилна и подесиве снаге (0 - 300 W). Температура и снага током експеримената праћени су комерцијално доступним софтвером микроталасног уређаја. Температура реакционе суспензије мерена је калибрисаном температурном сондом од оптичких

влакана („*fiber-optic probe*“) која омогућава директно мерење температуре реакционе смеше. Мешање реакционе суспензије вршено је мешалицом која је саставни део микроталасног реактора.



Слика 5. Шема модификованог микроталасног реактора (модификован уређај: модел *Discover-single-mode*, CEM Corporation)

Температура у реакционој смеси одржавана је константном, у опсегу (± 1 K), што је постигнуто симултаним хлађењем реакционе смеше. Симултано хлађење реакционе смеше изведено је брзим варијацијама улазне снаге и/или променом протока хладног азота кроз измјењивач топлоте који се налази у реактору. Наиме, када сензор инструмента детектује смањење температуре у реакционој смеси, улазна снага микроталасног поља се аутоматски повећава, док се се проток азота смањује, и обратно, када се повећа температура у систему, улазна снага микроталасног поља се аутоматски смањује, а проток азота се повећава како би се постигла жељена температура.



Слика 6. Профил температуре и притиска у микроталасном реактору (пример експеримента МАЕ кофеина из семена гваране са водом на 328 ± 1 K)

3.3. Екстракција кофеина из семена гваране

Екстракција у условима сва три физичка поља (термално, ултразвучно и микроталасно) изведена је суспендовањем праха семена гваране (1 g) у дестилованој води (80 mL) у одговарајућем реакционом суду. За потребе праћења кинетике екстракције, у унапред дефинисаним временским интервалима, на сваких (1-2 min), аликвоти (3-5 mL) су пипетирани из реакционог суда, а затим брзо охлађени до собне температуре у леденом купатилу и филтрирани кроз филтер папир (*Munktell* No. 8, Grycksbo, Шведска). Аликвоти су пипетирани увек са исте локације реакционе суспензије.

3.3.1. Екстракција кофеина у условима деловања термалног поља

Суспензија у реакционом суду континуирано је мешана на магнетној мешалици (*IKA, RCT basic*, Штауфен, Немачка), а температура у реакционом суду праћена је калибрисаним термометром са сондом који је постављен на око 5 cm испод површине реакционе суспензије. Мешање реакционе суспензије у свим експериментима извођеним у условима термалног поља, вршено је при константној брзини (410 о/мин). Температура у реакционом суду одржавана је константном на 313 K , 323 K, 333 K, и 343 K (± 1 K).

3.3.2. Екстракција кофеина у условима деловања ултразвучног поља уз симултано хлађење

Екстракција кофеина из семена гваране изведена је у претходно описаном ултразвучном реактору (Модел VC 750, *Sonics and Materials Inc.*, SAD), при фреквенцији поља од 20 kHz. У свим експериментима у овој дисертацији амплитуда ултразвучног поља била је подешена на 30 %.

Ултразвучна сонда је постављена у реакциони суд са суспензијом запремине (120 mL) на око 5 cm од површине реакционе суспензије. Термометар је постављен на исту дубину, на око 0,5 cm удаљености од ултразвучне сонде. Температура у реакционој суспензији одржавана је константном на 290 K, 298 K, 317 K, и 331 K (± 1.0 K).

3.3.3. Екстракција кофеина у условима деловања микроталасног поља уз симултано хлађење

Суд од борсиликатног стакла (дизајниран за употребу у микроталасном реактору и испоручен од стране произвођача) са реакционом суспензијом,

постављен је у претходно описан и модификован микроталасни реактор (модел Discover, *CEM Co.*, САД), а суспензија је мешана магнетном мешалицом која је саставни део микроталасног реактора брзином од 410 о/мин. Температура у систему одржавана константном на 313 К, 328 К, и 333 К (± 1.0 К).

3.4. Метода за одређивање концентрације кофеина у воденом екстракту

С обзиром на висок садржај танина у семену гваране који ометају спектрофотометријско одређивање кофеина у воденом екстракту, вршено је одстрањивање танина. Одстрањивање танина вршено је у складу са предложеном процедуром описаном у радовима Јао (*Yao*) и сарадника [100].

У складу са наведеном методом, водени екстракти из експеримената (3.3.1., 3.3.2., 3.3.3.) (2 mL), HCl (0.01 mol/L; 1 ml) и раствор Pb(CH₃COO)₂ (1,5 mol/L; 0,2 mL) помешани су и разблажени додатком дестиловане воде у суду запремине 25 mL. Овако добијен раствор је затим филтриран кроз филтер папир (*Munktell* No. 8. Grycksbo, Шведска). Филтрат (5 mL) и раствор H₂SO₄ (4,5 mol/L; 0,02 mL) помешани су и разблажени дестилованом водом у суду од 10 mL како би се уклонили остаци олова, а затим филтрирани користећи филтер папир истог произвођача.

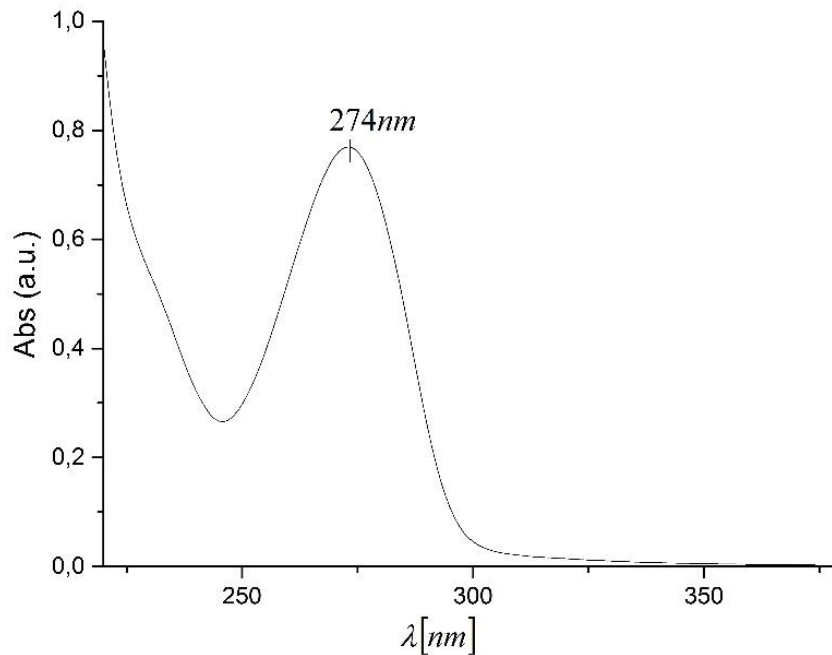
3.5. Одређивање укупног садржаја кофеина у семену гваране

Укупни садржај кофеина која се налази у семену гваране одређен је у складу са методом за одређивање укупног садржаја кофеина у чају и кафи, приказаном у раду Ваника (*Wanyika*) и сарадника [159]. У складу са овом методом, у чашу са прахом

семена гваране (2 g) додата је дестилована вода (160 mL) претходно загрејана до кључања. Суспензија је мешана током (5 мин) на магнетној мешалици при брзини од 410 о/мин (*IKA, RCT basic*, Штауфен, Немачка), а затим је суспензија охлађена и филтрирана кроз филтер папир (*Munktell No. 8. Grycksbo*, Шведска). Уклањање танина из филтрата вршено је поступком описаном у делу **3.4**.

3.6. Анализа водених раствора кофеина ултраљубичастом спектрофотометријом

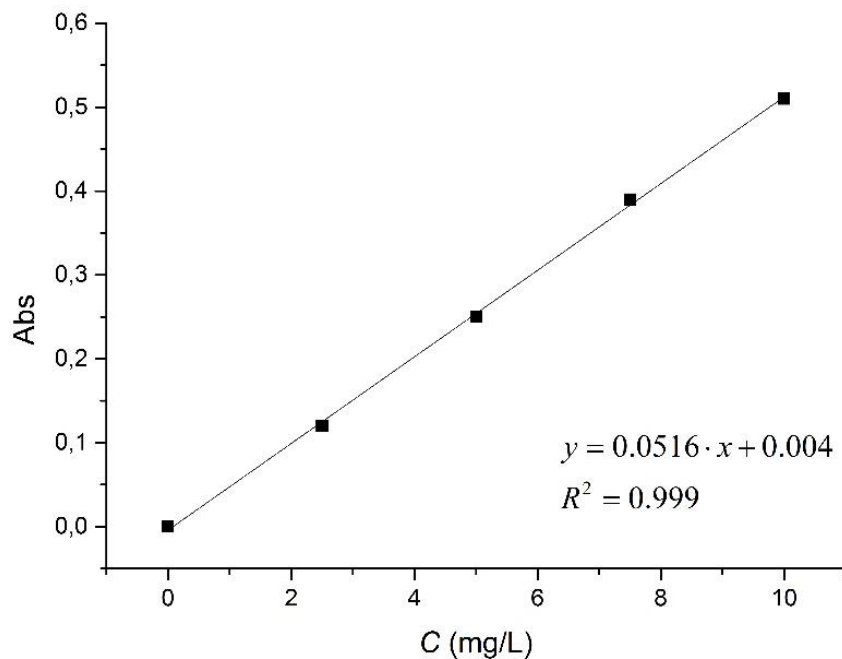
Концентрација кофеина у семену гваране и у воденим растворима након екстракције, одређена је применом ултраљубичасте спектрофотометријске методе (UV-Vis). У складу са наведеном методом, апсорбанца (*Abs*) добијених водених раствора кофеина мерена је UV-Vis спектрофотометром (*Agilent technologies*, Санта Клара, САД) на таласној дужини ($\lambda=274$ nm). Пример апсорпционог спектра воденог екстракта кофеина концентрације (0,371 g/L) сниман у опсегу таласних дужина од 210 – 400 nm приказан је на слици 7.



Слика 7. УВ апсорпциони спектар воденог раствора кофеина

Концентрација кофеина (C mg/L) у воденим екстрактима кофеина добијених екстракцијом из семена гваране у условима термалног, ултразвучног и микроталасног поља, одређена је у складу са Ламбер Беровим законом (*Lambert Beer*), помоћу калибрационе криве (Слика 8.). Калибрациона крива добијена је снимањем апсорбанци раствора стандарда кофеина концентрације (0 – 1000 mg/L) чиме је добијена једначина стандардне криве:

$$C = Abs/0,0516 + 0,004 (R^2 = 0,999) \quad (6)$$



Слика 8. Калибрациона крива стандарда кофеина

3.7. Одређивање степена екстракције кофеина

За сваку температуру, степен екстракције (α) одређен је помоћу једначине:

$$\alpha = C/C_{max} \quad (7)$$

где је C (мг/л) концентрација кофеина у воденом екстракту у времену (t) и C_{max} (мг/л) је максимална могућа концентрација кофеина у воденом екстракту. Максимално могућа концентрација кофеина израчунавана је применом једначине:

$$C_{max} = \frac{1 \cdot 0,0478}{V_s} \quad (8)$$

где је V_s (L) запремина воденог екстракта.

3.8. Методе анализе кинетике екстракције кофеина

3.8.1. Математички опис кинетике чврсто-течно екстракције литературно познатим моделима

У циљу моделовања процеса екстракције, у литератури је претпостављено више механизма трансфера масе из унутрашњости биљног материјала у околну масу раствора. На основу тога, изведен је веома велики број теоријских модела који су засновани на физичким законима, али и емпиријских модела који немају физичку заснованост. Модели који су највише у употреби за опис кинетике чврсто-течне екстракције су: Спиров модел [43]; модел заснован на нестационарној дифузији ([46], [47], [48]) и модел заснован на теорији филма [45].

3.8.1.1. Спиров модел

Спиров кинетички модел изведен је на основу претпоставке да је брзина трансфера масе активне супстанце (супстанце која се екстрахује), пропорционална разлици између средње концентрације супстанце у чврстој фази (биљном материјалу) и супстанце у околном растварачу тј. течной фази [160]. Основне претпоставке Спировог модела су и:

- концентрација супстанце у течной фази на почетку екстракције једнака је нули;
- отпор спољашњем трансферу масе је занемарљив;
- кинетички лимитирајући ступањ екстракције кофеина из кафе или чаја је дифузија супстанце кроз ћелије биљног материјала према матриксу честица [104] .

Спиров модел се сврстава у групу степених закона и описује се једначином [43]:

$$\ln\left(\frac{C_{\infty}}{C_{\infty}-C}\right) = k_s \cdot t + \alpha \quad (9)$$

где је C_{∞} равнотежна концентрација кофеина (g/L) на највишој температури, C је концентрација кофеина у времену t (min), k_s је константа реакције првог реда (min^{-1}), и α је интеграциона константа.

Уколико би се кинетика екстракције кофеина из чврстог материјала са водом могла описати Спировим моделом, онда би зависност $\ln [C_{\infty}/(C_{\infty}-C)]$ од времена, била линеарна. У том случају, из нагиба добијених правих може се добити константа брзине екстракције кофеина.

3.8.1.2. Модел заснован на нестационарној дифузији

Опис кинетике чврсто-течно екстракције изводи се и упрошћеним моделима који су изведени из Фиковог (*Fick*) закона, као што су модел заснован на нестационарној дифузији и модел теорије филма. Оба модела се заснивају на поједностављеном механизму трансфера масе, који се описује у две фазе: фаза испирања, односно брза фаза током које се врши испирање растворених супстанци са спољашњих зидова биљног материјала, и друга, спорија фаза која обухвата растварање супстанце и њену дифузију кроз биљни материјал према матриксу честица (унутрашња дифузија), и даљу дифузију кроз екстракциони слој у околну масу раствора [46].

Основне претпоставке модела заснованог на нестационарној дифузији су следеће [161]:

- честице биљног материјала су једнаке по величини;
- мешање суспензије је интензивно;
- концентрација активне супстанце (супстанце која се екстрахује), у честици на почетку екстракције је равномерна (C_0);

- концентрација активне супстанце на спољашњој површини честице је константна (C_∞);
- средња концентрација активне супстанце се мења (\bar{C});
- због интензивног мешања спољашњи отпор дифузији супстанце са честица биљног материјала је занемарљив, па на укупну брзину процеса екстракције не утиче дифузија супстанце од спољашње површине честице према раствору, као ни дифузија супстанце у самом раствору;
- отпор дифузији супстанце сконцентрисан је унутар честице;
- разлика ($\bar{C}-C_\infty$) је дефинисна као мера супстанце која је преостала у честици, док (C_0-C_∞) одговара мери супстанце која се може екстраховати, што се може изразити на следећи начин:

$$\left(\frac{\bar{C}-C_\infty}{C_0-C_\infty}\right) = (1 - b')e^{-k' \cdot t} \quad (10)$$

где је: t време (min), b' је коефицијент испирања или брзе фазе екстракције, и k' је коефицијент споре фазе екстракције.

Ако се претпостави да је $C_\infty=0$ онда се претходни израз може трансформисати у следећи израз:

$$\left(\frac{\bar{C}}{C_0}\right) = (1 - b')e^{-k' \cdot t} \quad (11)$$

Према моделу заснованом на нестационарној дифузији, најспорији ступањ процеса је унутрашња дифузија тј. дифузија растворене супстанце кроз унутрашњост честице према матриксу биљног материјала [48]. За математичко моделовање екстракције супстанци из биљног материја, углавном се примењује линеаризовани облик кинетичке једначине модела, тј. израз [47]:

$$\ln\left(\frac{q}{q_0}\right) = \ln(1 - b') - k' \cdot t \quad (12)$$

где је q садржај кофеина (g/g) у биљном материјалу током екстракције, q_0 је садржај кофеина који је присутан у биљном материјалу на почетку (g/g), t је време (min), b' је коефицијент испирања или брзе фазе екстракције, и k' је коефицијент споре фазе екстракције.

Уколико експериментални подаци покажу праволинијску зависност $\ln [q/q_0]$ од времена, из нагиба се може добити константа брзине екстракције.

3.8.1.3. Модел теорије филма

Основни концепт модела теорије филма заснован је на претпоставци да се око честица биљног материјала образује танак екстракциони слој (филм), тако да се читав отпор дифузији растворене супстанце одиграва у насталом екстракционом слоју. Остале претпоставке овог модела су [161]:

- запремина и површина честица се не мења током екстракције;
- суспензија се иделно меша током екстракције;
- дифузија супстанце са спољашње површине честица биљног материјала се одвија тренутно;
- око честица се ствара танак дифузиони слој, па је отпор дифузији сконцентрисан у насталом слоју;

Модел теорије филма може се представити изразом:

$$\left(\frac{C}{C_s}\right) = 1 - (1 - b)e^{-k \cdot t} \quad (13)$$

где је C концентрација кофеина (g/L) у течном екстракту током екстракције, C_s је максимална концентрација кофеина (g/L) у растварачу на највишој температури, b је коефицијент испирања или брзе фазе, k је коефицијент споре фазе екстракције, и t је време (min).

За математико моделовање екстракције примењује се линеаризована једначина модела теорије филма, односно израз [45]:

$$\ln\left(1 - \frac{C}{C_s}\right) = \ln(1 - b) - k \cdot t \quad (14)$$

где је C концентрација кофеина (g/L) у течном екстракту током екстракције, C_s је максимална концентрација кофеина (g/L) у растварачу на највишој температури,

b је коефицијент испирања или брзе фазе, k је коефицијент споре фазе екстракције, и t је време (min).

Кинетички модел теорије филма би се могао искористити за опис кинетике екстракције кофеина, уколико је зависност $\ln [1-C/C_s]$ од времена праволинијска. У том случају, из нагиба евентуално добијене праве може се добити константа брзине екстракције.

3.8.2. Одређивање кинетичког модела екстракције кофеина методом уклапања у кинетичке реакционе моделе (“*model-fitting*”)

Одређивање кинетичког модела, односно кинетичке једначине за уклапање експерименталних података, извршено је “*model-fitting*” методом [162]. У складу са наведеном методом, експериментално добијене криве на одговарајућим температурама које описују зависност степена екстракције од времена ($\alpha = f(t)$, конверзионе криве) трансформисане су у нормализоване конверзионе криве ($\alpha = f(t_n)$), где је (t_n) нормализовано време које се одређује следећим изразом:

$$t_n = t/t_{0,9} \quad (15)$$

где је $t_{0,9}$ време на коме је степен екстракције ($\alpha=0.9$). Кинетички модел испитиваног процеса одређује се графичким или аналитичким поређењем експерименталне нормализоване конверзионе криве са нормализованим конверзионим кривама познатих теоријских кинетичких модела реакција у чврстом стању (Табела 2). За кинетички испитиваног процеса одабира се онај теоријски модел за који је сума квадрата одступања од експерименталне нормализоване конверзионе криве, минимална вредност.

3.8.2. Одређивање енергије активације изоконверзионом Фридмановом методом

Фридманова (*Friedman*) диференцијална изоконверзиона метода [128], коришћена је за одређивање вредности енергије активације екстракције кофеина из семена гваране у условима различитих физичких поља, за различите вредности степена екстракције. У складу са наведеном методом, логаритмовањем израза (5) који представља основ за диференцијалне изоконверзионе методе, долази се до једначине:

$$\ln\left(\frac{d\alpha}{dt}\right) = \ln A - (E_{a,\alpha}/RT) \cdot \ln f(\alpha) \quad (16)$$

где је da/dt брзина процеса, A предекспоненцијални фактор, E_a енергија активације, R гасна константа, T температура и $f(\alpha)$ функција која описује кинетички модел испитиваног процеса. Израз (16) представља Фридманов израз који омогућава одређивање привидне енергије активације за одређени степен конверзије/екстракције, па је уобичајено да се претходни израз трансформише у:

$$\ln\left(\frac{d\alpha}{dt}\right)_\alpha = \ln[A_\alpha \cdot f(\alpha)] - \left(\frac{E_{a,\alpha}}{RT}\right) \quad (17)$$

где α у индексу означава вредност на одређеном степену екстракције. Према овом тзв. Фридмановом изоконверзионом принципу, константа брзине реакције је функција само температуре ($k(T)$), а реакциони модел ($f(\alpha)$) се не мења са (α). Диференцирањем претходног израза (17) у односу на $1/T$ долази се до израза који показује основну идеју изоконверзионог принципа [163]:

$$\frac{d \ln(d\alpha/dt)_\alpha}{dT^{-1}} = -\frac{E_{a,\alpha}}{R} \quad (18)$$

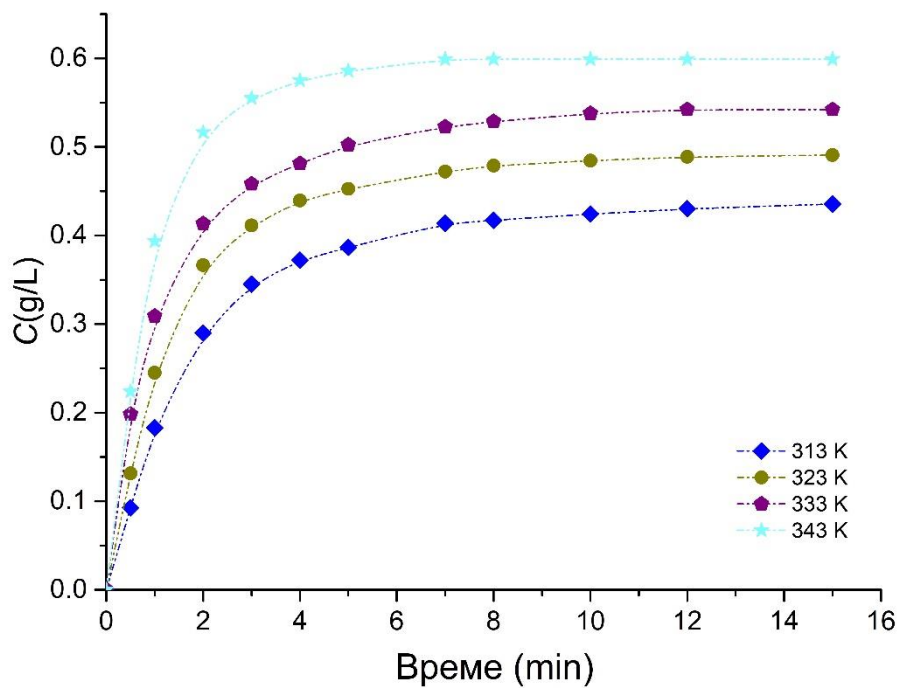
Вредности привидне енергије активације ($E_{a,\alpha}$) за одређен степен екстракције ($\alpha_{0,1}-\alpha_{0,9}$) кофеина, на одређеној температури, у овом истраживању одређени су из нагиба правих добијених из графика зависности ($\ln(d\alpha/dt)_\alpha$) у односу на ($1/T$).

4. РЕЗУЛТАТИ И ДИСКУСИЈА

4.1. Екстракција кофеина из семена гваране у условима деловања термалног поља

4.1.1. Изотермне кинетичке криве екстракције кофеина из семена гваране при конвенционалном загревању

На слици 9. приказане су изотермне кинетичке криве екстракције кофеина (C од времена на различитим температурама (313 К - 343 К) при конвенционалном загревању.



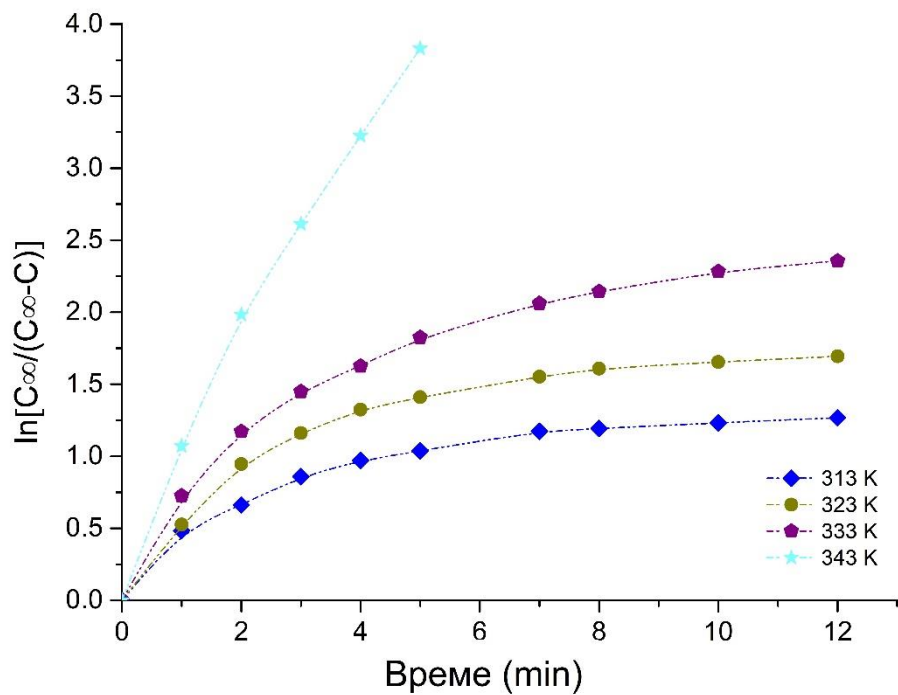
Слика 9. Изотермне кинетичке криве екстракције кофеина из семена гваране при конвенционалном загревању

Добијене изотермне кинетичке криве конвенционалне екстракције (Слика 9) имају исти облик на свим испитиваним температурама. На кривама се могу уочити три карактеристична облика пораста концентрације екстрахованог кофеина са продужетком трајања екстракције, а то су: линеарни део, конвексни део и плато. На самом почетку екстракције, концентрација кофеина расте веома брзо, готово линеарно са временом. У даљем току екстракције уочава се конвексна промена концентрације кофеина са временом, и на крају процеса област платоа. Са повећањем температуре, уочава се да је трајање линеарног дела кривих, као и време потребно за постизање платоа, смањено. Максимална концентрација екстрахованог кофеина повећава се са повећањем температуре (од 0,436 g/L на 313 K, до 0,598 g/L на 343 K), што указује да је изотермна екстракција кофеина из семена гваране у условима термалног поља, термално активиран процес. Концентрација екстрахованог кофеина која је постигнута на 343 K након 15 минута (0,598 g/L), одговара максималној концентрацији кофеина која је одређена у семену гваране, у оквиру овог истраживања.

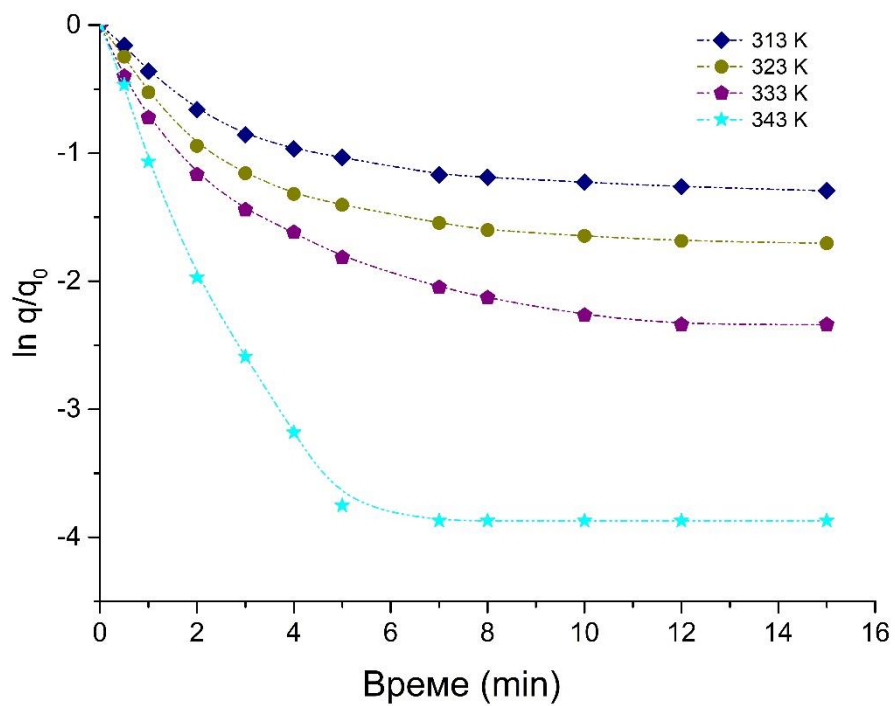
4.1.2. Испитивање могућности описа кинетике изотермне екстракције кофеина из семена гваране при конвенционалном загревању литературно познатим кинетичким моделима

Узимајући у обзир природу испитиваног процеса чврсто-течно екстракције, у оквиру овог истраживања испитана је и могућност примене највише коришћених кинетичких модела за моделовање кинетике изотермне екстракције кофеина из семена гваране при конвенционалном загревању, на различитим температурама.

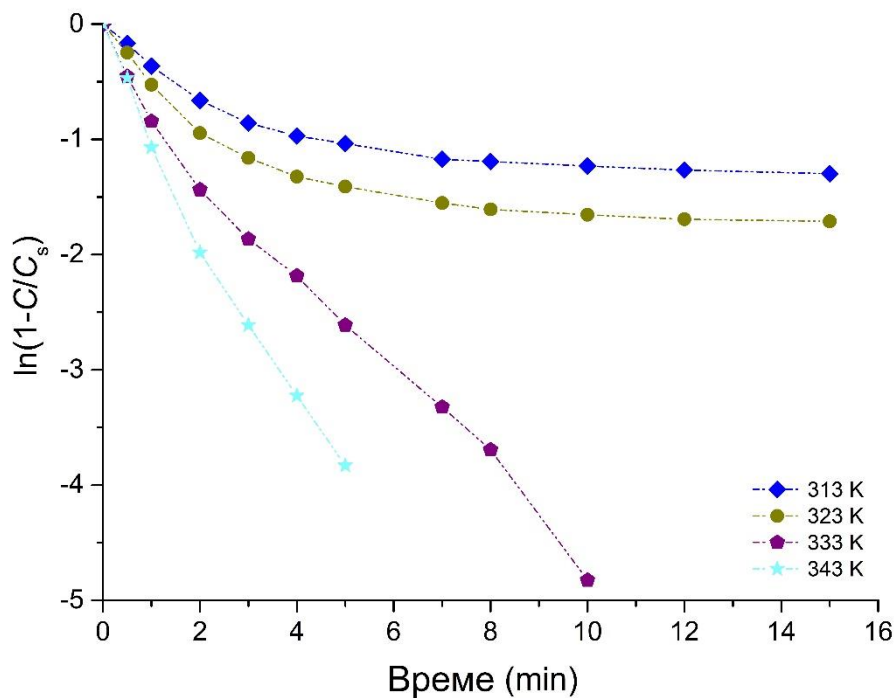
На сликама 10., 11., и 12. приказани су резултати испитивања могућности примене Спировог модела (зависност $\ln [C_{\infty}/(C_{\infty}-C)]$ од времена, линеаризованог облика кинетичке једначине модела нестационарне дифузије ($\ln [q/q_0]$ од времена), и линеаризованог облика једначине модела теорије филма ($\ln [1-C/C_s]$ од времена) за опис кинетике изотермне екстракције кофеина на различитим температурама у при конвенционалном загревању.



Слика 10. Зависност $\ln [C_{\infty}/(C_{\infty}-C)]$ у односу на време изотермне екстракције кофеина из семена гваране при конвенционалном загревању



Слика 11. Зависност $\ln [q/q_0]$ у односу на време изотермне екстракције кофеина из семена гваране при конвенционалном загревању



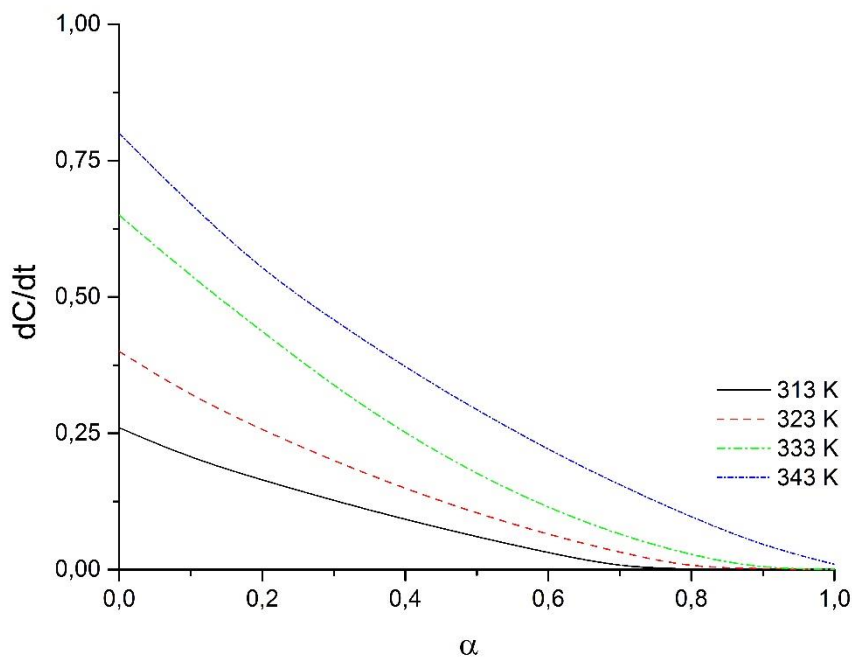
Слика 12. Зависност $\ln [1-C/C_s]$ у односу на време изотермне екстракције кофеина из семена гваране при конвенционалном загревању

На основу резултата приказаних на сликама 10., 11., и 12., може се уочити да наведне кинетичке једначине не одговарају у потпуности експерименталним подацима. Наиме, у целом опсегу времена све три зависности су нелинеарне и стога се закључује да се не могу применити за описивање кинетике екстракције кофеина при конвенционалном загревању, ни на једној испитаваној температури.

4.1.3. Испитивање могућности примене „*single-step*“ апроксимације на кинетику изотермне екстракције кофеина из семена гваране при конвенционалном загревању

У циљу испитивања могућности примене „*single-step*“ апроксимације (ССА) на кинетику испитиваног процеса изотермне екстракције кофеина при

конвенционалном загревању, одређена је зависност dC/dt у односу на степен екстракције на различитим температурама (Слика 13).

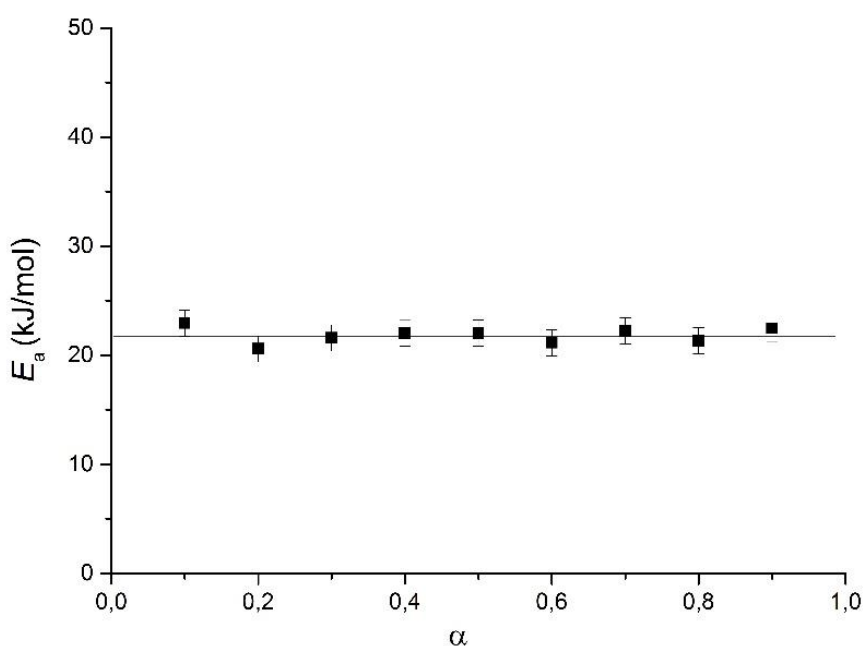


Слика 13. Зависност dC/dt у односу на степен изотермне екстракције кофеина при конвенционалном загревању

На слици 13. може се уочити да се зависности $dC/dt = f(\alpha)$ не мења са променом температуре. Према ССА, уколико се наведена зависност не мења са температуром, онда се и $f(\alpha)$ не мења са температуром, па се може закључити да је кинетички модел испитиваног процеса изотермне екстракције кофеина, при конвенционалном загревању, исти на свим температурама. Из овога произилази да се „*single-step*“ апроксимација може применити за описивање кинетике изотермне екстракције кофеина при конвенционалном загревању.

4.1.4. Одређивање зависности енергије активације од степена изотермне екстракције кофеина из семена гваране при конвенционалном загревању

Применом Фридманове диференцијалне изоконверзионе методе одређена је зависност E_a у односу на α кофеина из семена гваране при конвенционалном загревању и приказана је на слици 14.



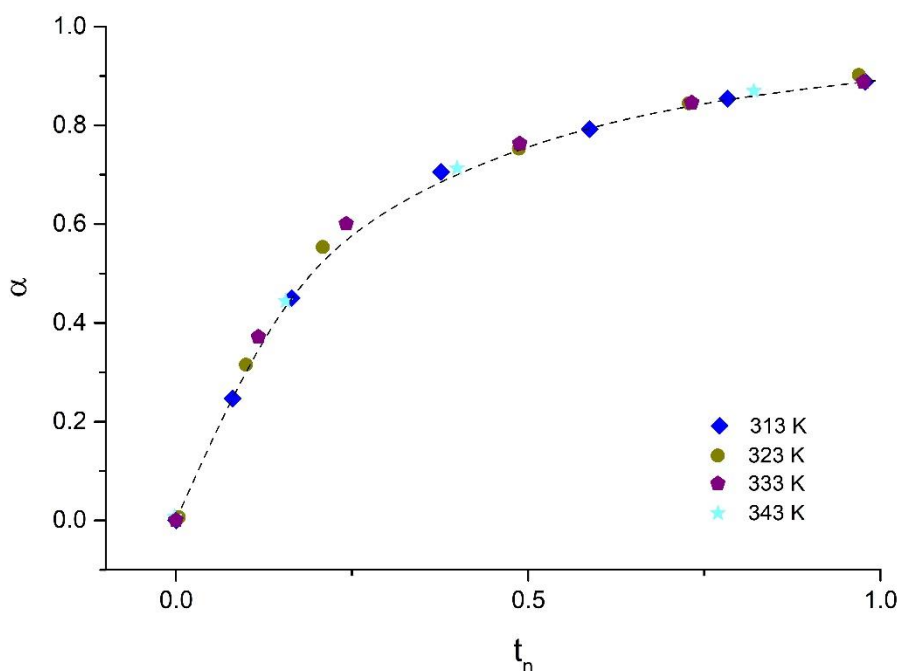
Слика 14. Зависност E_a од степена изотермне екстракције кофеина из семена гваране при конвенционалном загревању

Са слике 14. може се видети да је енергија активације практично независна од степена екстракције на свим испитиваним температурама, при конвенционалном загревању, што је карактеристично за реакције и процесе који се одвијају у једном кораку („*single-step*“). Узимајући у обзир наведено, може се закључити да за екстракцију кофеина из семена гваране при конвенционалном загревању, постоји само један кинетички лимитирајући корак. Вредност енергије активације овог лимитирајућег корака екстракције у испитивним условима има дефинисану вредност ($E_a = 21,8 \pm 1,0$ kJ/mol).

4.1.5. Одређивање кинетичког модела изотермне екстракције кофеина при конвенционалном загревању методом уклапања у познате кинетичке реакционе моделе

Чврсто-течно екстракција је процес који се одиграва на граници фаза, стога се адекватан кинетички модел за опис кинетике изотермне екстракције кофеина из семена гваране при конвенционалном загревању може одредити методом уклапања у познате кинетичке реакционе моделе.

Експерименталне нормализоване конверзионе криве изотермне екстракције кофеина при конвенционалном загревању (зависност α од t_n), на свим испитиваним температурама, приказане су на слици 15.



Слика 15. Експерименталне нормализоване конверзионе криве изотермне екстракције кофеина из семена гваране при конвенционалном загревању (Испрекидана линија одговара *Jander*-овој једначини 3D дифузије)

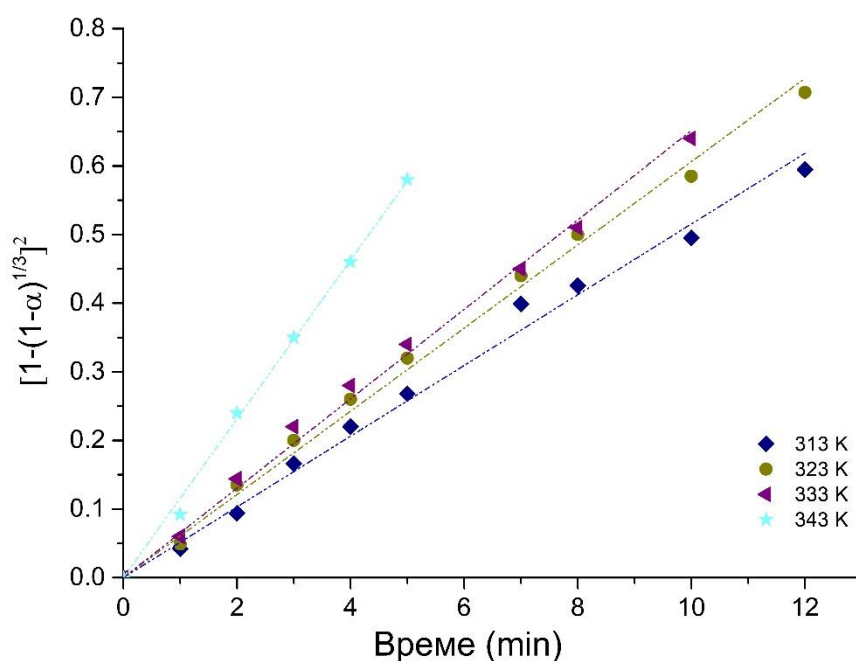
На слици 15. може се видети да експериментални подаци (тачке) за нормализоване конверзионе криве, на свим испитиваним температурама, леже дуж исте криве. Овакав податак указује на могућност моделовања кинетике изотермне

екстракције при конвенционалном загревању на свим испитиваним температурама једним - истим кинетичким моделом.

Графичким и аналитичким поређењем овако добијених експерименталних нормализованих конверзионих кривих са нормализованим конверзионим кривама познатих кинетичких модела реакција у чврстом стању, утврђено је да се кинетички модел који показује најмање одступање од експерименталне нормализоване конверзионе криве може описати следећом једначином:

$$\left[1 - (1 - \alpha)^{1/3}\right]^2 = k_M \cdot t \quad (19)$$

где је k_M моделна константа брзине екстракције кофеина из семена гваране. Једначина (19) позната је као *Jander*-ова једначина тродимензионалне дифузије (3D). Експериментални подаци су фитовани *Jander*-овом једначином методом линеарне корелације. Фитовање је вршено у програму *OriginPro*, а квалитет је процењиваван према вредностима коефицијента корелације. Резултати примене *Jander*-ове једначине приказани су на слици 16.



Слика 16. Линеаризована зависност $[1-(1-\alpha)^{1/3}]^2$ у односу на време изотермне екстракције кофеина из семена гваране при конвенционалном загревању

Са слике 16. може се видети да је зависност $[1-(1-\alpha)^{1/3}]^2$ у односу на време линеарна током читавог процеса изотермне екстракције кофеина, на свим испитиваним температурама, при конвенционалном загревању. Да је наведена зависност линеарна, потврђено је и великим вредностима коефицијента корелације ($R = 0,997 - 0,999$). На основу наведеног, добијени резултати указују да је адекватан кинетички модел изабран за опис кинетике изотермне екстракције кофеина из семена гваране при конвенционалном загревању.

Из нагиба линеарне зависности израчуната је вредност моделне константе брзине екстракције при конвенционалном загревању (k_M^{TP}) (Табела 3).

Табела 3. Утицај температуре на моделну константу брзине изотермне екстракције (k_M^{TP}) и кинетичке параметре (E_a^{TP} и $\ln A^{TP}$) кофеина при конвенционалном загревању

Термално поље			
T (К)	k_M^{TP} (min ⁻¹)	Кинетички параметри	
		E_a^{TP} (kJ/mol)	$\ln A^{TP}$ (min ⁻¹)
313	0,0515 ± 0,001	22,0 ± 1,0	6,6 ± 0,7
323	0,0606 ± 0,001		
333	0,0651 ± 0,001		
343	0,1156 ± 0,002		

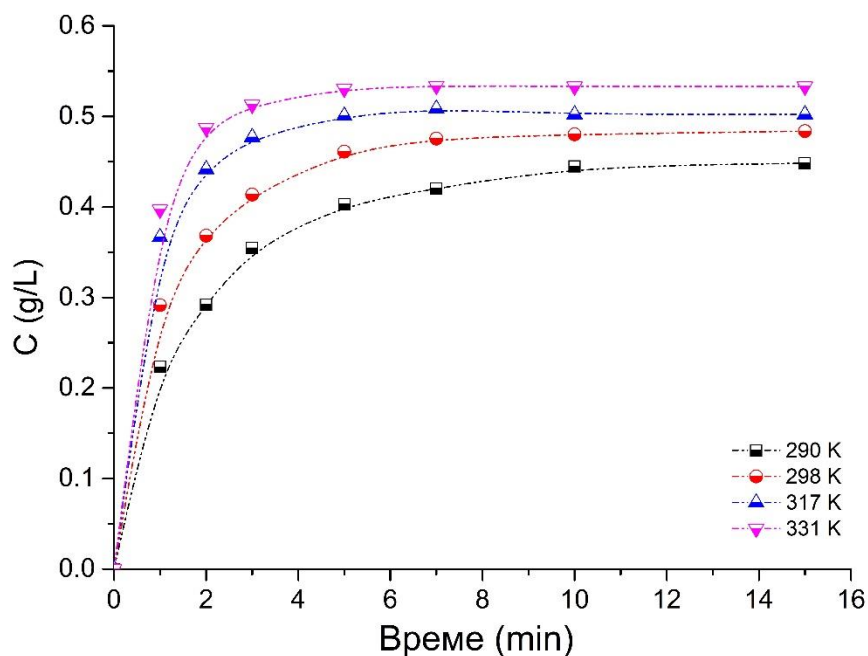
С обзиром да вредности k_M^{TP} расту са порастом температуре, кинетички параметри екстракције кофеина (E_a^{TP} и $\ln A^{TP}$) одређени су применом Аренијусове једначине (Табела 3). Вредност енергије активације израчуната применом Аренијусове једначине, за испитивани температурни опсег ($E_a^{TP} = 22,0 \pm 1,0$ kJ/mol) одговара вредностима привидне E_a утврђеним на различитим вредностима степена екстракције кофеина из семена гваране при конвенционалном загревању ($E_a = 21,8 \pm 1,0$ kJ/mol). Наведене вредности привидне и моделне E_a за екстракцију кофеина при конвенционалном загревању мање су од вредности E_a одређене према моделу реакције првог реда, за конвенционалну екстракцију кофеина из чајева у

температурном опсегу од 323 К до 353 К ($E_a = 40 - 62 \text{ kJ/mol}$) која је забележена у ранијим радовима [51], [117], [104].

4.2. Екстракција кофеина из семена гваране у условима деловања ултразвучног поља уз симултано хлађење

4.2.1. Изотермне кинетичке криве екстракције кофеина у условима деловања ултразвучног поља уз симултано хлађење

На слици 17. приказане су изотермне кинетичке криве екстракције кофеина (зависност C од времена) на различитим температурама (290 К – 331 К) у условима деловања ултразвучног поља уз симултано хлађење (УПСХ).

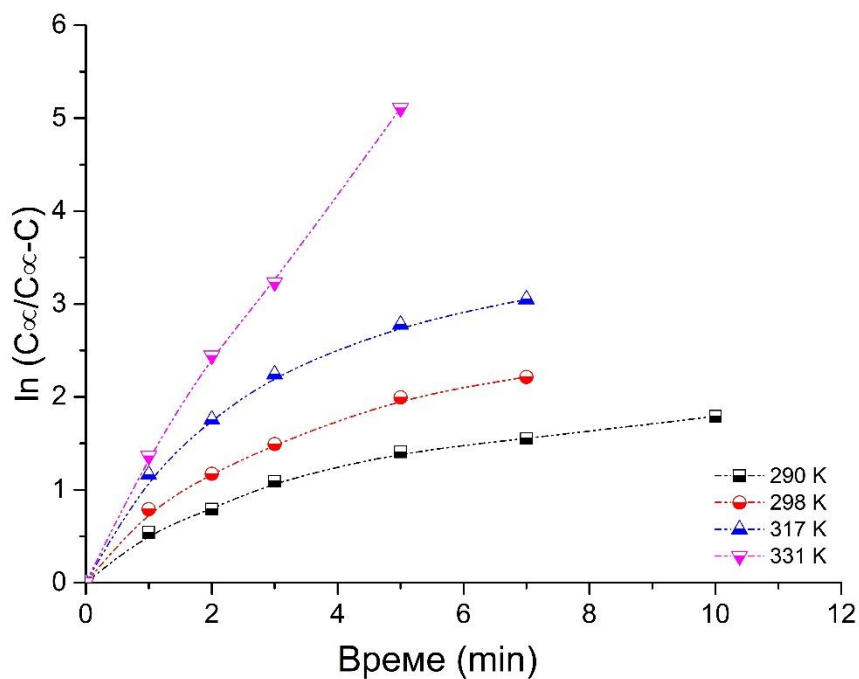


Слика 17. Изотермне кинетичке криве екстракције кофеина из семена гваране у условима деловања ултразвучног поља уз симултано хлађење

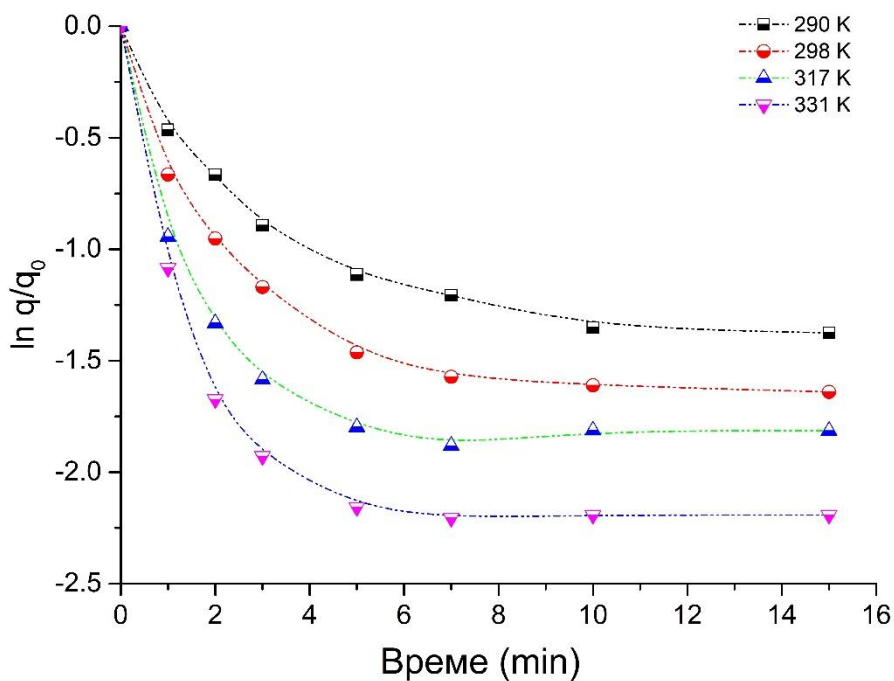
Као и при конвенционалном загревању, на слици 17. може се уочити да кинетичке криве екстракције, у условима деловања ултразвучног поља, имају исти облик промене концентрације екстрахованог кофеина са временом (три карактеристичне промене), на свим испитиваним температурама. Максимална концентрација екстрахованог кофеина повећава се са повећањем температуре (од 0,448 g/L на 290 K, до 0,534 g/L на 331 K), што указује да је изотермна екстракција кофеина из семена гваране, у условима УПСХ, термално активиран процес. Максимална концентрација екстрахованог кофеина у условима ултразвучног поља а која је постигнута на температури од 331 K након 7 минута екстракције (0,534 g/L), одговара концентрацији кофеина који је екстрахован у термалном пољу на нешто већој температури (0,537 g/L на 333 K) и то након 12 минута екстракције. Узимајући у обзир максималну концентрацију кофеина екстрахованог из семена гваране у овом истраживању, применом ултразвучног поља, у испитиваном температурном опсегу 290 K-331 K, екстраховано је око 90 % кофеина.

4.2.2. Испитивање могућности описа кинетике изотермне екстракције кофеина из семена гваране у условима деловања ултразвучног поља уз симултано хлађење литературно познатим кинетичким моделима

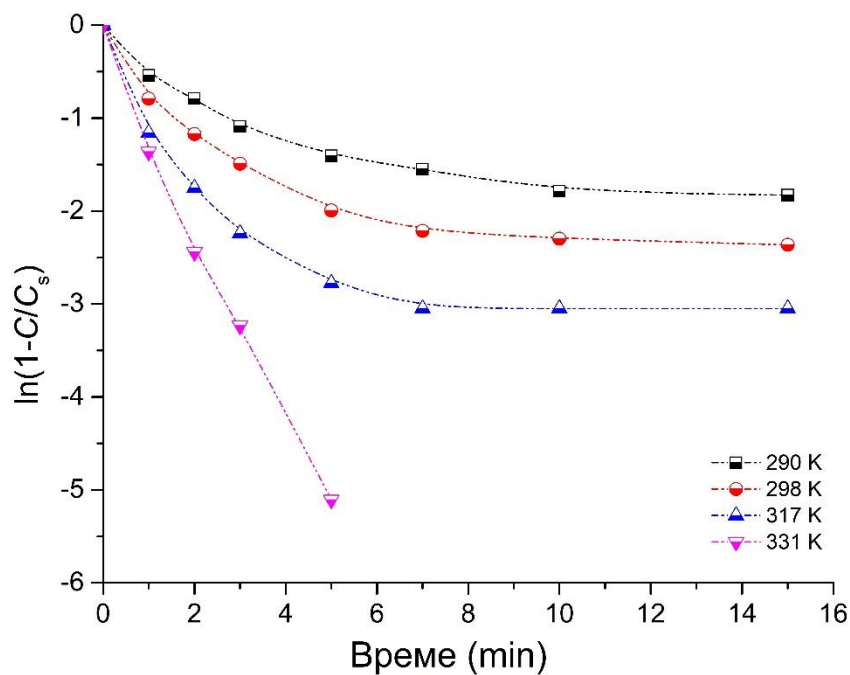
На сликама 18., 19., и 20. приказани су резултати испитивања могућности примене Спировог модела (једначина 9), модела нестационарне дифузије (једначина 12), и модела теорије филма (једначина 14) за опис кинетике изотермне екстракције кофеина на различитим температурама у условима деловања ултразвучног поља.



Слика 18. Зависност $\ln [C_{\infty}/(C_{\infty}-C)]$ у односу на време изотермне екстракције кофеина из семена гваране у условима деловања УПСХ



Слика 19. Зависност $\ln [q/q_0]$ у односу на време изотермне екстракције кофеина из семена гваране у условима деловања УПСХ

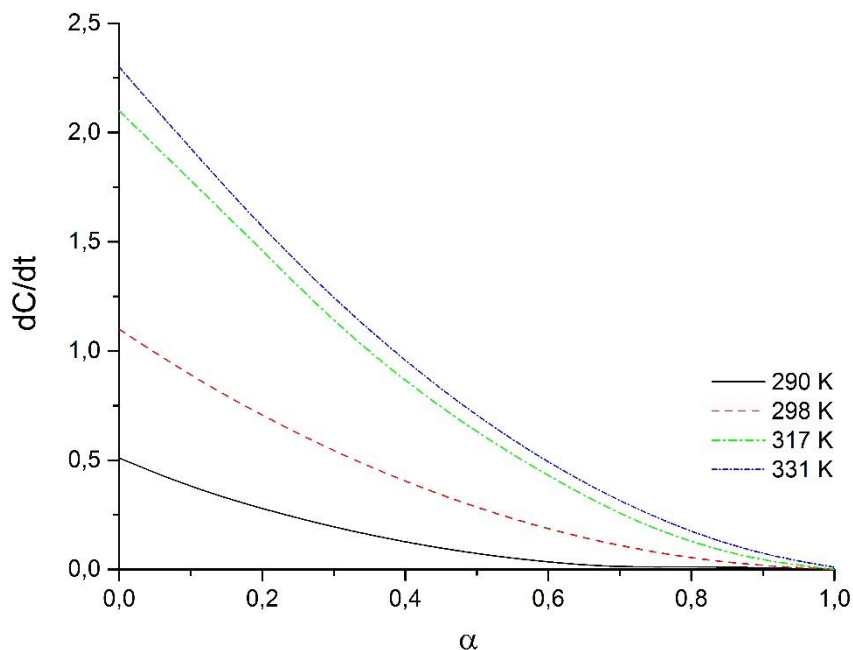


Слика 20. Зависност $\ln [1-C/C_s]$ у односу на време изотермне екстракције кофеина из семена гваране у условима деловања УПСХ

На основу резултата приказаних на сликама 18., 19., и 20., може се уочити да Спиров модел, модел заснован на нестационарној дифузији и модел теорије филма, у условима деловања УПСХ, као и при конвенционалном загревању, не одговара експерименталним подацима ни на једној испитиваној температури. Све три приказане зависности нису линеарне у целом опсегу испитиваног времена и стога се не могу користити за опис испитиваног процеса.

4.2.3. Испитивање могућности примене „*single-step*“ апроксимације на кинетику изотермне екстракције кофеина из семена гваране у условима деловања ултразвучног поља уз симултано хлађење

Зависност dC/dt у односу на степен екстракције на различитим температурама испитиваног процеса изотермне екстракције кофеина у условима деловања УПСХ, приказана је на слици 21.



Слика 21. Зависност dC/dt у односу на степен изотермне екстракције кофеина у условима деловања УПСХ

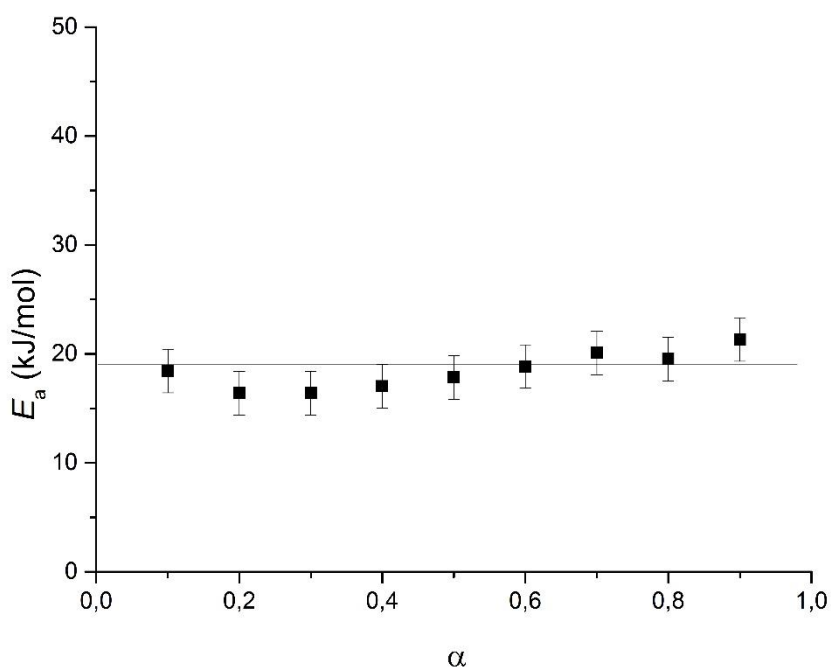
На слици 21. може се уочити следеће:

- брзина процеса екстракције (dC/dt) у условима УПСХ се сложено мења са степеном екстракције (α) на свим испитиваним температурама;
- са порастом степена екстракције, брзина опада, а облик кривих се не мења;
- са порастом температуре, брзина изотермне екстракције у условима УПСХ, на одређеним вредностима степена екстракције расте.

Као што је напоменуто у делу 4.1.3., узимајући у обзир да се испитана зависност не мења са променом температуре, закључује се да се и кинетички модел процеса изотермне екстракције кофеина у условима деловања УПСХ, не мења са температуром.

4.2.4. Одређивање зависности енергије активације од степена изотермне екстракције кофеина из семена гваране у условима деловања ултразвучног поља уз симултано хлађење

Зависност привидне енергије активације (E_a) од степена екстракције (α) кофеина из семена гваране у условима симултаног хлађења и деловања ултразвучног поља одређена је применом Фридманове диференцијалне изоконверзионе методе и приказана на слици 22.

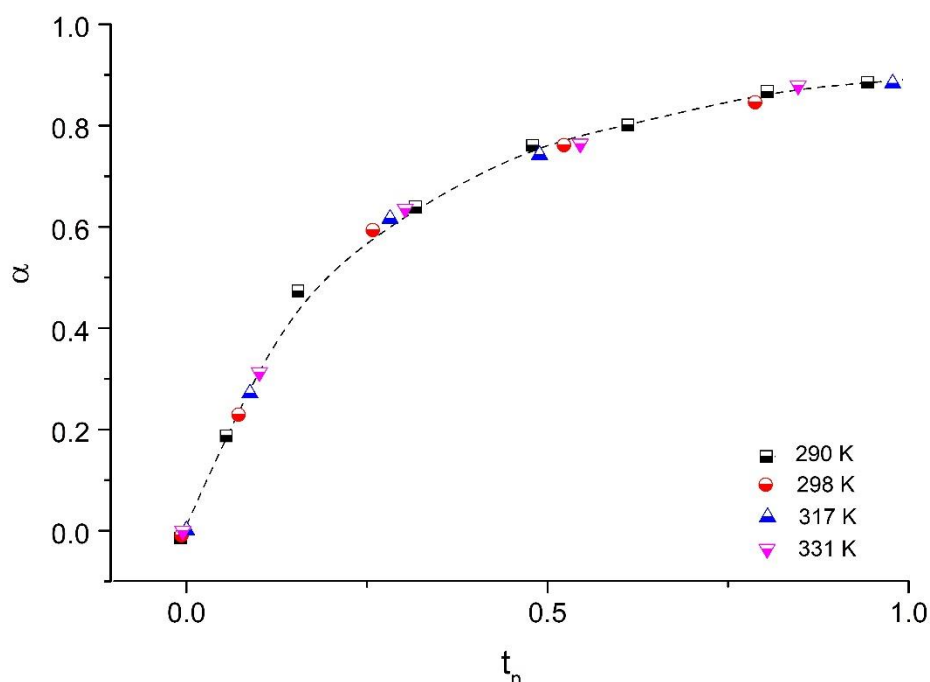


Слика 22. Зависност E_a од степена изотермне екстракције кофеина из семена гваране у условима деловања деловања УПСХ

Са слике 22. може се уочити да се вредност енергије активације незнатно мења са променом степена екстракције на свим испитиваним температурама у условима деловања ултразвучног поља. Стога, закључује се да екстракција кофеина из семена гваране и у условима деловања УПСХ, као и при конвенционалном загревању, има један кинетички лимитирајући ступањ са вредношћу енергије активације ($E_a = 19,0 \pm 2,0$ kJ/ mol), која је за око 14 % нижа у односу на вредност енергије активације у условима термалног поља.

4.2.5. Одређивање кинетичког модела изотермне екстракције кофеина у условима деловања ултразвучног поља уз симултано хлађење методом уклапања у познате кинетичке реакционе моделе

Експерименталне нормализоване конверзионе криве изотермне екстракције кофеина у условима деловања УПСХ (зависност α од t_n), на свим испитиваним температурама, приказане су на слици 23.

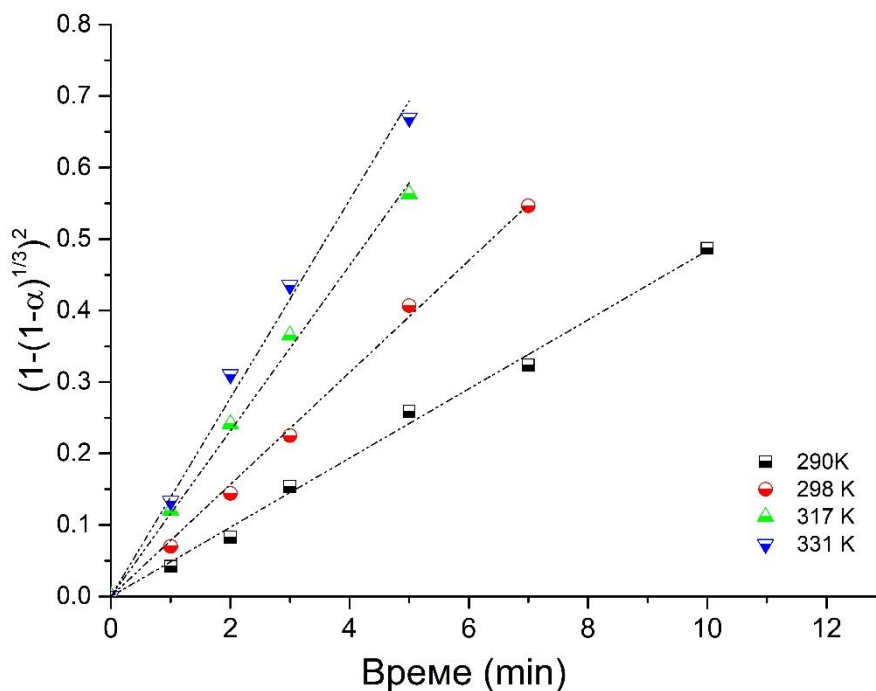


Слика 23. Експерименталне нормализоване конверзионе криве изотермне екстракције кофеина из семена гваране у условима деловања УПСХ (Испрекидана линија одговара *Jander*-овој једначини 3D дифузије)

Подаци за експерименталне нормализоване конверзионе криве, описују исти облик на свим испитиваним температурама (Слика 23.), а утврђено је да овај облик одговара приказаном моделу (*Jander*-овој једначини 3D дифузије). Из овог произилази да се кинетика изотермне екстракције кофеина у условима УПСХ, може описати као и екстракција при конвенционалном загревању, једначином (19). Експериментални подаци су фитовани *Jander*-овом једначином, применом методе линеарне корелације (програма *OriginPro*). Слагање експерименталних података са

наведним моделом потврђено је и добијеним вредностима коефицијента корелације ($R = 0,994 - 0,998$).

Резултат примене *Jander*-ове једначине на експерименталне податке у условима деловања УП, приказан је на слици 24.



Слика 24. Зависност $[1-(1-\alpha)^{1/3}]^2$ у односу на време изотермне екстракције кофеина из семена гваране у условима деловања УПСХ

Линеаризацијом добијене зависности $[1-(1-\alpha)^{1/3}]^2$ од времена, израчуната је моделна константа брзине екстракције у условима деловања ултразвучног поља (k_M^{UP}) (Табела 4), а затим су израчунати и кинетички параметри екстракције кофеина (E_a^{UP} и $\ln A^{UP}$), применом Аренијусове једначине.

Табела 4. Утицај температуре на моделну константу брзине изотермне екстракције (k_M^{UP}) и кинетичке параметре (E_a^{UP} и $\ln A^{UP}$) кофеина у условима деловања УПСХ

Ултразвучно поље			
T (К)	k_M^{UP} (min^{-1})	Кинетички параметри	
290	$0,0487 \pm 0,001$	E_a^{UP} (kJ/mol)	$\ln A^{UP}$ (min^{-1})
298	$0,0785 \pm 0,001$	$19,40 \pm 3,0$	$5,2 \pm 1,4$
317	$0,1158 \pm 0,001$		
331	$0,1393 \pm 0,002$		

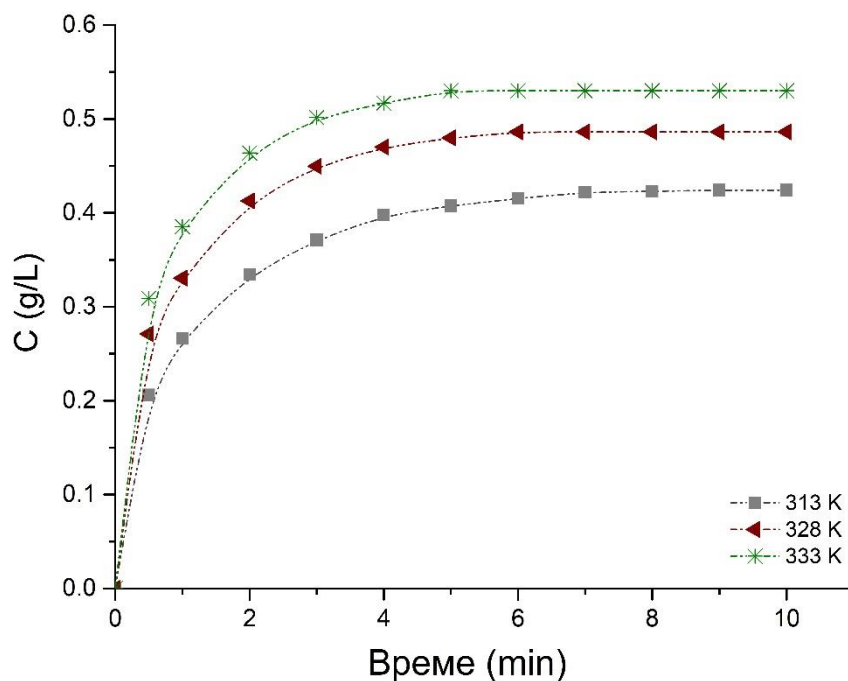
Вредност енергије активације израчуната на основу утврђеног кинетичког модела 3D дифузије за испитивани температурни опсег ($E_a^{UP} = 19,40 \pm 3,0$ kJ/mol), слажу се са вредностима привидне E_a утврђеним на различитим вредностима степена екстракције кофеина из семена гваране у условима деловања ултразвучног поља ($E_a = 19,00 \pm 2,0$ kJ/mol). Израчуната вредност E_a испитиваног процеса нижа је у односу на E_a за исти процес у условима термалног поља, што је примећено и код УЕ алоина из гела биљке *Aloe Vera* ($E_a = 20,49$ kJ/mol), за температурни опсег од 303 К до 323 К, у раду *Jawade* и сарадника [108] и за УЕ фенола из пулпе грожђа ($E_a = 16,5 - 19,9$ kJ/mol), за температурни опсег од 293 К до 323 К, у раду *Tao* и сарадника [101]. Израчуната вредност E_a за екстракцију кофеина из семена гваране у условима симултаног хлађења и деловања ултразвучног поља одговара E_a за процесе који су вођени дифузијом ($E_a \leq 20$ kJ/mol) [119].

На основу наведеног, може се закључити да се повећањем температуре у ултразвучном пољу повећава дифузија активних материја из честица разореног биљног материјала, што доводи до скраћења процеса екстракције. Такође, изводи се закључак да је енергетска баријера за иницијацију дифузије активних супстанци у условима ултразвучног поља нижа у односу на термално поље.

4.3. Екстракција кофеина из семена гваране у условима деловања микроталасног поља

4.3.1. Кинетичке криве екстракције кофеина екстракције кофеина у условима деловања микроталасног поља уз симултано хлађење

На слици 25. приказане су изотермне кинетичке криве екстракције кофеина (зависност C од времена) у условима деловања микроталасног поља уз симултано хлађење (МПСХ) на различитим температурама (313 К – 333 К).



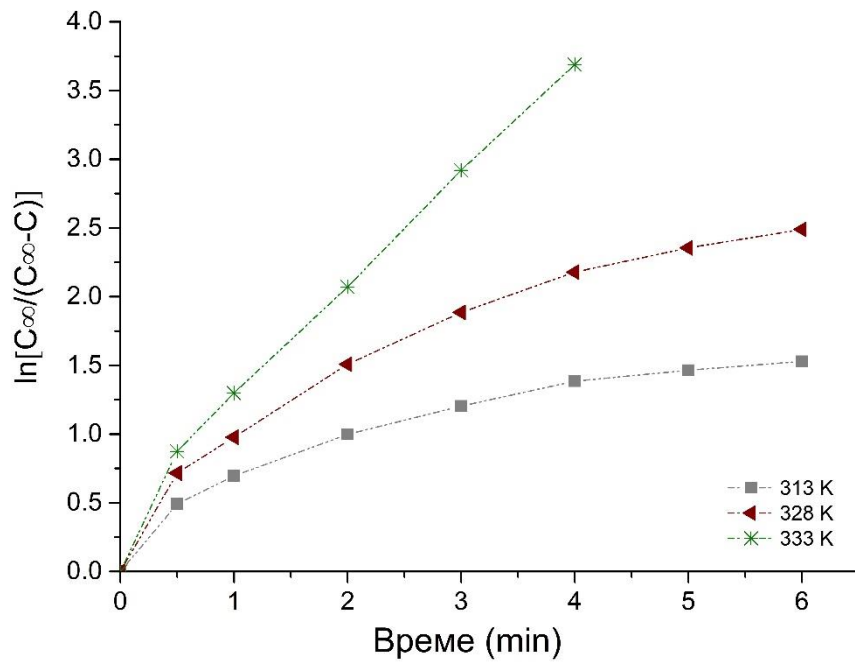
Слика 25. Изотермне кинетичке криве екстракције кофеина из семена гваране у условима деловања микроталасног поља уз симултано хлађење

Изотермне кинетичке криве екстракције кофеина у условима деловања МПСХ имају исти облик промене на свим испитиваним температурама (слика 25). Као и код екстракције при конвенционалном загревању и у услвима УПСХ, уочава се да,

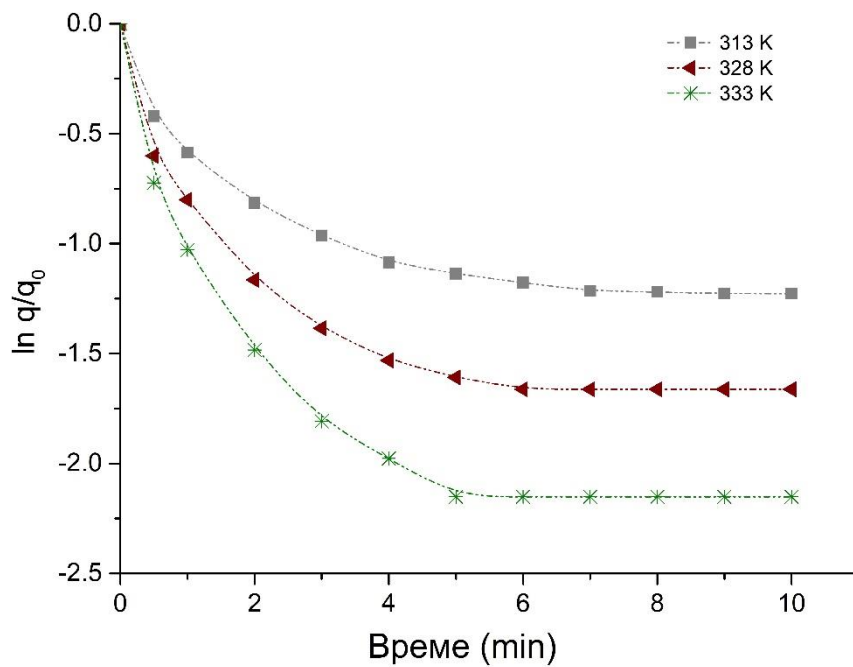
са повећањем температуре, повећава се и максимална концентрација екстрахованог кофеина, а време потребно за постизање платоа је смањено. Максимална концентрација екстрахованог кофеина у условима деловања МПСХ (0,5302 g/L), постигнута је на температури од 333 K, након 5 мин екстракције. Наведена вредност одговара концентрацији кофеина који је екстрахован у условима термалног поља (0,538 g/L), на истој температури (333 K), након 10 минута екстракције. У односу на максималну концентрацију кофеина која је добијена екстракцијом из семена гваране у овом истраживању, применом микроталасног поља, у испитиваном температурном опсегу 313 K-333 K, екстраховано је око 90 % кофеина.

4.3.2. Испитивање могућности описа кинетике изотермне екстракције кофеина у условима деловања микроталасног поља уз симултано хлађење литературно познатим кинетичким моделима

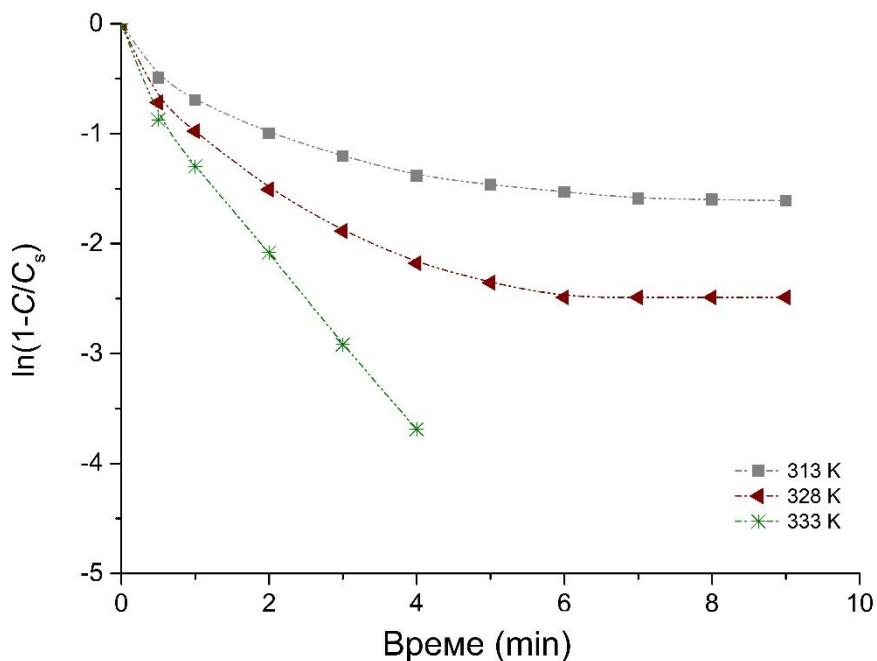
На сликама 26., 27., и 28., приказани су резултати испитивања могућности примене Спировог модела, модела нестационарне дифузије и модела теорије филма за опис кинетике изотермне екстракције кофеина на различитим температурама у условима МПСХ.



Слика 26. Зависност $\ln [C_{\infty}/(C_{\infty}-C)]$ у односу на време изотермне екстракције кофеина из семена гваране у условима деловања МПСХ



Слика 27. Зависност $\ln [q/q_0]$ у односу на време изотермне екстракције кофеина из семена гваране у условима деловања МПСХ

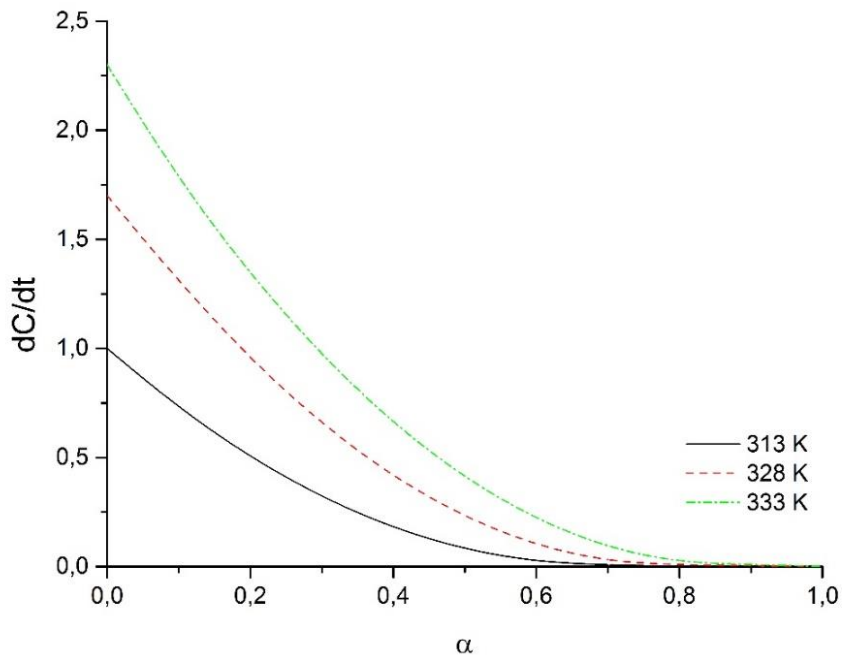


Слика 28. Зависност $\ln [1-C/C_s]$ у односу на време изотермне екстракције кофеина из семена гваране у условима деловања МПСХ

На основу резултата приказаних на сликама 26., 27., и 28., може се уочити да као и у условима деловања УПСХ и термалног поља, зависности су нелинеарне не и не одговарају у потпуности експерименталним подацима. Стога се закључује да се наведени модели не могу применити за описивање кинетике екстракције у условима деловања МПСХ.

4.3.3. Испитивање могућности примене „*single-step*“ апроксимације на кинетику изотермне екстракције кофеина из семена гваране у условима деловања микроталасног поља уз симултано хлађење

Зависност dC/dt у односу на степен екстракције на различитим температурама приказана је на слици 29.

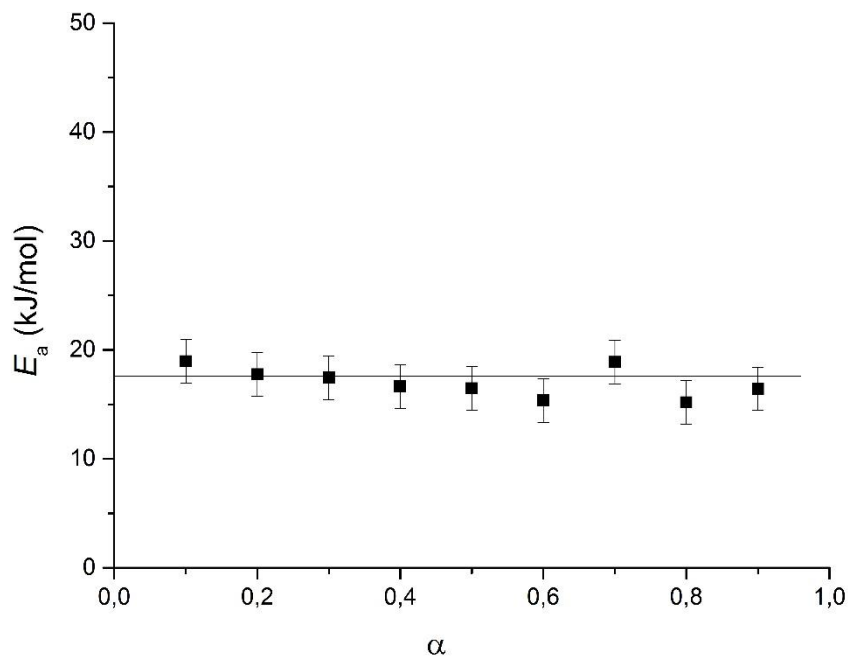


Слика 29. Зависност dC/dt у односу на степен изотермне екстракције кофеина у условима деловања МПСХ

На слици 29. уочава се исти облик кривих које описују зависност dC/dt у односу на α на свим температурама испитиваног процеса, па се закључује да се као и у условима термалног поља и ултразвучног поља, „*single-step*“ апроксимација може применити и за описивање кинетике изотермне екстракције кофеина у условима симултаног хлађења и деловања микроталасног поља.

4.3.4. Одређивање зависности енергије активације од степена изотермне екстракције кофеина из семена гваране у условима деловања микроталасног поља уз симултано хлађење

Зависност E_a у односу на α кофеина у условима деловања микроталасног поља уз симултано хлађење, одређена Фридмановом методом, приказана је на слици 30.

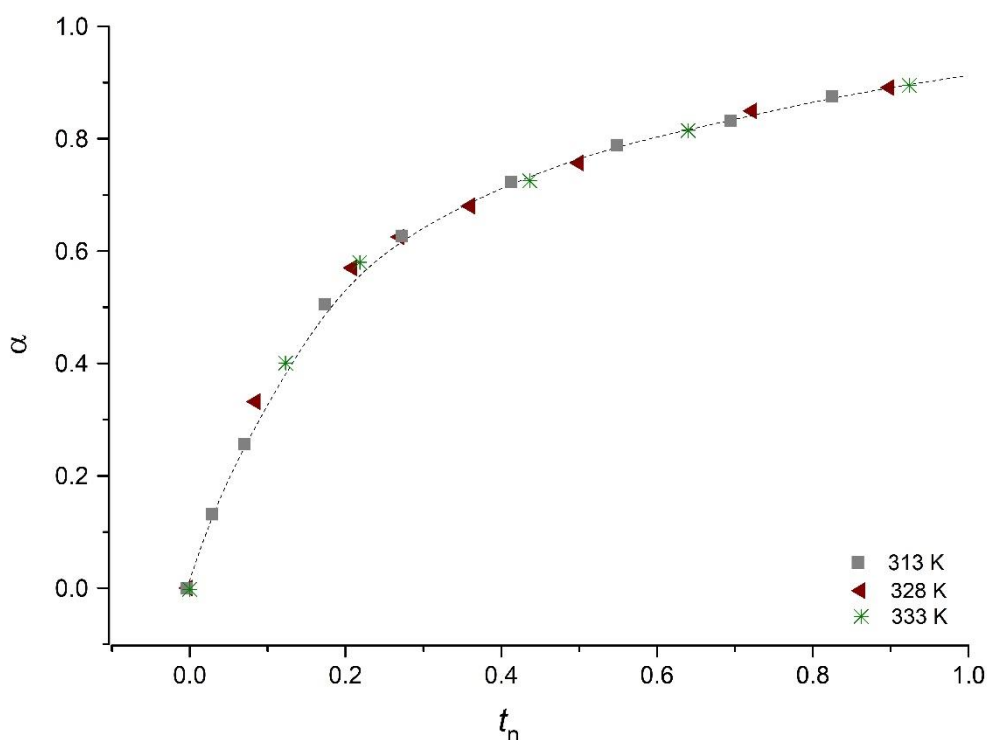


Слика 30. Зависност E_a од степена изотермне екстракције кофеина из семена гваране у условима деловања МПСХ

Узимајући у обзир да су вредности енергија активације на различитим степенима екстракције кофеина практично непромењене ($E_a=17,6 \pm 2,0$ kJ/mol), (слика 30), изводи се закључак да се испитивани процес екстракције кофеина из семена гваране и у условима МПСХ, као и условима термалног поља и УПСХ, одиграва у једном ступњу. Вредност енергије активације у микроталасном пољу је нижа у односу на E_a за исти процес у ултразвучном пољу за око 7%, док је у односу на термално поље нижа за око 23 %.

4.3.5. Одређивање кинетичког модела изотермне екстракције кофеина у условима деловања микроталасног поља уз симултано хлађење методом уклапања у познате кинетичке реакционе моделе

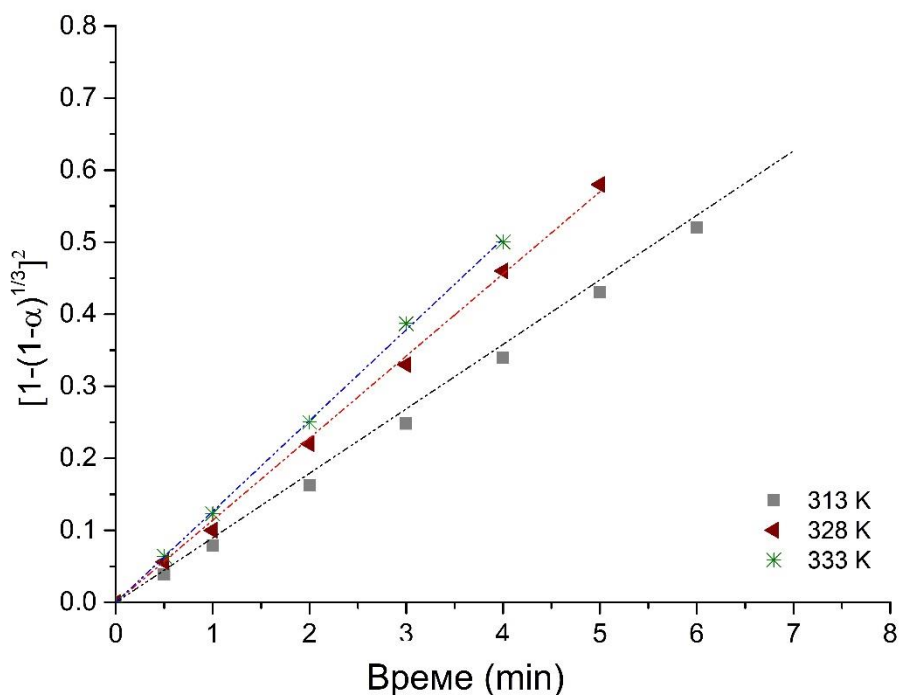
Експерименталне нормализоване конверзионе криве изотермне екстракције кофеина у условима деловања микроталасног поља уз симултано хлађење (зависност α од t_n), на свим испитиваним температурама, приказане су на слици 31.



Слика 31. Експерименталне нормализоване конверзионе криве изотермне екстракције кофеина из семена гваране у условима деловања МПСХ (Испрекидана линија одговара *Jander*-овом моделу 3D дифузије)

На слици 31. може се уочити да експериментални подаци за нормализоване конверзионе криве, на свим испитиваним температурама, описују исти облик, за који је графичким путем утврђено да одговара *Jander*-овом моделу 3D дифузије.

На слици 32. је приказан резултат фитовања експерименталних података испитиваног процеса у изабраним условима деловања МПСХ *Jander*-овом једначином, применом линеарне корелације, у програму *OriginPro*.



Слика 32. Зависност $[1-(1-\alpha)^{1/3}]^2$ у односу на време изотермне екстракције кофеина из семена гваране у условима МПСХ

Подаци који описују зависност $[1-(1-\alpha)^{1/3}]^2$ у односу на време (слика 32), леже дуж праве целим током процеса изотермне екстракције кофеина у условима симултаног хлађења и деловања микроталасног поља, на свим испитиваним температурама. Такође, високи коефицијент линеарне корелације ($R = 0,990 - 0,999$) указује да за опис кинетике изотермне екстракције кофеина у условима МПСХ, као и у условима УПСХ и термалног поља и, одговара поменути кинетички модел.

У табели 5., приказане су вредности моделне константе брзине (k_M^{MP}) и кинетичких параметара екстракције кофеина у условима деловања микроталасног поља (E_a^{MP} и $\ln A^{MP}$) (Табела 5).

Табела 5. Утицај температуре на моделну константу брзине екстракције (k_M^{MP}) и кинетичке параметре (E_a^{MP} и $\ln A^{MP}$) кофеина у условима деловања МПСХ

Микроталасно поље			
<i>T</i> (К)	k_M^{MP} (min ⁻¹)	<i>Кинетички параметри</i>	
		E_a^{MP} (kJ/mol)	$\ln A^{MP}$ (min ⁻¹)
313	0,0850 ± 0,002		
328	0,114 ± 0,001	17,10 ± 0,1	4,1 ± 0,1
333	0,126 ± 0,001		

Вредност енергије активације екстракције кофеина из семена гваране у условима деловања микроталасног поља уз симултано хлађење за испитивани температурни опсег ($E_a^{MP} = 17,1 \pm 0,1$ kJ/mol), а која одговара вредностима привидне E_a утврђеним на различитим вредностима α ($E_a = 17,6 \pm 2,0$ kJ/mol), веома је блиска вредности E_a за дифузију чистог кофеина у води ($E_a = 17,3$ kJ/mol) која је приказана у раду Спира и сарадника чаја [104]. Поређењем са осталим литературним вредностима, може се приметити да је израчуната E_a нешто већа у односу на вредност овог кинетичког параметра за неизотермну МАЕ укупних фенола и кофеина из црног чаја, у температурном опсегу од 328 К до 363 К ($E_a = 14,63$ kJ/mol) [42]. Исто тако, вредност E_a нешто је нижа и у односу на вредност енергије активације за екстракцију хидросолубилних супстанци из листова биљке *Yerba mate*, у температурном опсегу од 313 – 343 К ($E_a = 14,26$ kJ/mol) [164].

4.4. Модел механизма кинетике екстракције кофеина из семена гваране

У циљу моделовања процеса чврсто-течно екстракције, може се поћи од неколико претпостављених механизма трансфера масе који се одвијају током процеса екстракције: а) улазак растварача у матрикс чврсте фазе или биљног материјала; б) продирање и дифузија растварача у унутрашњост чврсте фазе до активне супстанце; в) растварање активне супстанце; г) трансфер масе раствора активне супстанце, односно дифузија екстракта, до површине матрикса; и д) трансфер масе растворене супстанце, тј. миграција екстракта са површине матрикса чврсте фазе у околни раствор. Свака од ових фаза у процесу екстракције може се описати математички, увођењем граничних услова, а као резултатат може се добити математички модел који ближе описује кинетику процеса екстракције [165].

Полазећи од кинетичког модела који је одређен као адекватан за опис изотермне екстракције кофеина из семена гваране у условима сва три физичка поља, може се претпоставити следећи модел механизма кинетике екстракције кофеина из честица гваране са водом као растварачем:

- а) Чврста компонента (прах гваране) састоји се из „ n “ једнаких сферних честица са пречником (R);
- б) растварач (вода) веома брзо продире кроз матрикс честица услед малог спољашњег отпора дифузији, при чему долази до формирања екстракционог слоја на површини честица;
- в) екстракциони слој не отежава дифузију, па екстракт веома брзо дифундује из честица у околни раствор;
- г) брзина дифузије екстракта кофеина из честица, већа је од брзине транспорта воде до молекула кофеина у честици гваране;
- д) коефицијент дифузије (D) не мења се са временом;

ђ) брзина раста дебљине екстракционог слоја пропорционална је коефицијенту дифузије воде (D) и обрнуто пропорционална дебљини екстракционог слоја (x).

$$\frac{dx}{dt} = k \frac{D}{x} \quad (20)$$

где је k константа која зависи од природе чврсте и течне фазе и услова.

Интеграцијом претходне једначине са граничним условима: $x=0$ до $x=x$, и за време $t=0$ до $t=t$, долази се до *Jander*-овог израза за параболични раст екстракционог слоја:

$$x^2 = 2kDt \quad (21)$$

Према томе, степен екстракције (α) може се представити изразом:

$$\alpha = \frac{\frac{4}{3}n\rho\pi R^3 - \frac{4}{3}n\rho\pi(R-x)^3}{\frac{4}{3}n\rho\pi R^3} \quad (22)$$

где ρ густина честице семена гваране. Израз (22) се може трансформисати у:

$$\alpha = 1 - \left(\frac{R-x}{R}\right)^3 \quad (23)$$

Сређивањем претходне једначине (23) долази се до израза за x :

$$x = R[1 - (1 - \alpha)^{1/3}] \quad (24)$$

Будући да је $x^2=2kDt$, заменом једначине (21) у једначину (24), долази се до израза:

$$R^2[1 - (1 - \alpha)^{1/3}]^2 = 2kDt \quad (25)$$

тј.:

$$[1 - (1 - \alpha)^{1/3}]^2 = \frac{2kD}{R^2} \cdot t = k_M \cdot t \quad (26)$$

где је $k_M = 2kD/R^2$.

Узимајући у обзир да се израз (26) поклапа са једначином (19) кинетичког модела (*Jander*-ов модел 3D дифузије), може се тврдити да је кинетички

лимитирајући корак испитиваног процеса екстракције кофеина из семена гваране са водом, у условима сва три физичка поља (ТП, УП, МП), дифузија воденог раствора кофеина (екстракта) из честица гваране у околни раствор. Ова тврдња може се потврдити и чињеницом да је израчуната вредност E_a за екстракцију кофеина у условима деловања сва три физичка поља врло блиска вредности E_a за дифузију молекула воде ($E_a = 18,8 \text{ kJ/mol}$) [166]. Приказан модел механизма кинетике екстракције указује да је структура екстракционог слоја на честици праха гваране веома отворена и да омогућава брз транспорт воде до молекула кофеина, као и брз транспорт воденог екстракта кофеина из честице гваране.

4.5. Упоредна анализа кинетике изотермне екстракције кофеина под утицајем различитих физичких поља

На основу утврђених резултата може се извршити упоредна анализа кинетике изотермне екстракције кофеина из семена гваране у условима деловања термалног, ултразвучног и микроталасног поља.

4.5.1. Упоредна анализа кинетике изотермне екстракције кофеина у условима деловања термалног поља и ултразвучног поља

Резултати кинетичке анализе екстракције кофеина при конвенционалном загревању и у условима деловања ултразвучног поља уз симултано хлађење, показали су да:

- Константе брзине екстракције кофеина из семена гваране у условима деловања ултразвучног поља су око 2 пута веће у поређењу са екстракцијом у условима термалног поља;
- Најчешће коришћени кинетички модели за опис кинетике чврсто-течно екстракције (Спиров модел; модел нестационарне дифузије; модел

теорије филма), не могу се користити за моделовање кинетике испитиваног процеса ни у условима ТП, нити у условима УП;

- „*Single-step*“ апроксимација може се применити за математичко описивање кинетике изотермне екстракције кофеина и у условима ТП и УП;
- Вредност енергије активације ($E_a / \text{kJ mol}^{-1}$) испитиваног процеса независна је од степена екстракције и у условима ТП и УП;
- Облик зависности dC/dt у односу на α исти је и у условима ТП и УП, што указује на то да се испитивани процес у условима оба физичка поља може моделовати истим кинетичким моделом;
- Кинетика екстракције кофеина из семена гваране и у условима ТП и УП, може се описати *Jander*-овом једначином 3D дифузије;
- Кинетички лимитирајући ступањ екстракције у условима оба физичка поља (УП и ТП) је дифузија раствора кофеина из честице гваране у водени раствор;
- Вредност кинетичких параметара (E_a и $\ln A$) испитиваног процеса у условима деловања УП, ниже су од утврђених вредности за исти процес у условима ТП ($E_a^{\text{UP}} = 19,4 \text{ kJ/mol}$, $\ln A^{\text{UP}} = 5,2 \text{ min}^{-1}$; $E_a^{\text{TP}} = 22,0 \text{ kJ/mol}$, $\ln A^{\text{TP}} = 6,6 \text{ min}^{-1}$).

4.5.2. Упоредна анализа кинетике изотермне екстракције кофеина у условима деловања термалног поља и микроталасног поља

Резултати кинетичке анализе екстракције кофеина при конвенционалном загревању и у условима деловања микроталасног поља уз симултано хлађење, показали су да:

- Константа брзине екстракције кофеина из семена гваране у условима деловања микроталасног поља уз симултано хлађење је око 2 пута већа од екстракције у условима термалног поља;

- Кинетички модели (Спиров модел; модел нестационарне дифузије; модел теорије филма), не могу се користити за моделовање кинетике испитиваног процеса ни у условима ТП, нити у условима МП;
- „*Single-step*“ апроксимација може се применити за математичко описивање кинетике изотермне екстракције кофеина и у условима ТП и МП;
- Вредност енергије активације ($E_a / \text{kJ mol}^{-1}$) испитиваног процеса независна је од степена екстракције и у условима ТП и МП;
- Облик зависности dC/dt од α испитиваног процеса исти је у условима ТП и МП, што указује на могућност описа кинетике екстракције у условима оба физичка поља истим кинетичким моделом;
- Кинетика екстракције кофеина из семена гваране и у условима ТП и МП, може се описати *Jander*-овом једначином 3D дифузије;
- Кинетички лимитирајући ступањ екстракције у условима оба поља (ТП и МП) је дифузија раствора кофеина из честице гваране у водени раствор;
- Вредност кинетичких параметара (E_a и $\ln A$) испитиваног процеса у условима деловања МП, ниже су од вредности за исти процес у условима ТП ($E_a^{\text{MP}} = 17,1 \text{ kJ/mol}$, $\ln A^{\text{MP}} = 4,1 \text{ min}^{-1}$; $E_a^{\text{TP}} = 22,0 \text{ kJ/mol}$, $\ln A^{\text{TP}} = 6,6 \text{ min}^{-1}$).

4.6. Утицај физичких поља на кинетику изотермне екстракције кофеина из семена гваране

Као што се може видети из приказаних резултата, константе брзине изотермне екстракције кофеина из семена гваране са водом, у условима деловања ултразвучног поља уз симултано хлађење (k_M^{UP} (min^{-1})), као и микроталасног поља (k_M^{MP} (min^{-1})), веће су у односу на константу брзине при конвенционалном загревању (k_M^{TP} (min^{-1})). Уобичајена објашњења за овакве резултате, која се могу наћи у доступној литератури, као што је наведено (у делу 2.4.), углавном се ослањају на термалне ефекте, односно прегревање и појаву топлих тачака у реакционој смеси, а који се запажају у ултразвучном и микроталасном реакционом систему. Стога, израчунате вредности константи брзине у условима сва три физичка поља, послужиле су као основ испитивања могућности да прегревање доводи до убрзања процеса екстракције у УП и МП.

Наиме, ако се претпостави да ултразвучно и микроталасно поље не утичу на вредности кинетичких параметара, већ само доводе до повећања температуре унутар реакционог система, тада би важило следеће:

а) утврђене вредности кинетичких параметара за испитивани процес у условима ултразвучног и микроталасног поља, биле би једнаке вредностима у условима термалног поља, тј. $E_a^{UP} = E_a^{TP}$, $E_a^{MP} = E_a^{TP}$, и $A^{UP} = A^{TP}$ и $A^{MP} = A^{TP}$;

б) без обзира на примењено физичко поље, зависност константе брзине испитиваног процеса у односу на температуру, у сва три поља (k_M^{UP} , k_M^{MP} и k_M^{TP}) покова се Аренијусовом изразу.

На основу претходних претпоставки, долази се до следећег израза које важи за услове ултразвучног поља:

$$K^* = \frac{k_M^{UP}}{k_M^{TP}} = \frac{A^{UP} \exp(-E_a^{UP}/RT^{UP})}{A^{TP} \exp(-E_a^{TP}/RT)} \quad (27)$$

и за услове микроталасног поља:

$$K^\# = \frac{k_M^{MP}}{k_M^{TP}} = \frac{A^{MP} \exp(-E_a^{MP}/RT^{MP})}{A^{TP} \exp(-E_a^{TP}/RT')} \quad (28)$$

У изразима (27) и (28), K^* и $K^\#$ се могу дефинисати као повећање вредности константе брзине испитиваног процеса екстракције кофеина у условима ултразвучног и микроталасног поља, респективно; T^{UP} и T^{MP} су хипотетичке температуре реакционе смеше које одговарају експериментално утврђеним вредностима константи брзине (k_M^{UP} ; k_M^{MP}); T и T' су експериментално измерене температуре реакционе смеше у условима ултразвучног поља и микроталасног поља, респективно. Користећи претходне изразе (27) и (28), и узимајући у обзир експериментално одређене вредности константи брзине (k_M^{TP} , k_M^{UP} , k_M^{MP}), долази се до израза за хипотетичку температуру у условима ултразвучног поља:

$$T^{UP} = \frac{E_a^{TP} \cdot T}{E_a^{TP} - RT \ln K^*} \quad (29)$$

и у условима микроталасног поља:

$$T^{MP} = \frac{E_a^{TP} \cdot T'}{E_a^{TP} - RT \ln K^\#} \quad (30)$$

Вредности повећања константе брзине изотермне екстракције кофеина у условима симултаног хлађења и деловања УП и МП, респективно, износе: ($K^* = 2,25$ за 317 К; $K^* = 2,1$ за 331 К), и ($K^\# = 1,65$ за 313 К; $K^\# = 1,94$ за 333 К). Резултати хипотетичких и експериментално измерених температура реакционе смеше у условима ултразвучног и микроталасног поља, приказани су у табели 6.

Табела 6. Вредности хипотетичке температуре у реакционој смеши у условима ултразвучног и микроталасног поља

<i>Ултразвучно поље</i>			<i>Микроталасно поље</i>		
T (К)	T^{UP} (К)	ΔT^{UP} (К)	T' (К)	T^{MP} (К)	ΔT^{MP} (К)
317	352	35	313	333	20
331	365	34	333	364	31

Вредности ΔT^{UP} и ΔT^{MP} добијају се разликом хипотетичке и експериментално измерене температуре реакционог система: $\Delta T^{\text{UP}} = T^{\text{UP}} - T$ и $\Delta T^{\text{MP}} = T^{\text{MP}} - T$.

На основу резултата приказаних у табели 6., очљиво је да је хипотетичка температура која одговара добијеној вредности константе брзине, у условима ултразвучног поља за око 35 К, и у условима микроталасног поља између 20 К - 31 К, већа у односу на експериментално измерену температуру реакционе смеше. Узимајући у обзир да наведена разлика значајно превазилази измерене осцилације температуре у експериментима (± 1 К), закључује се да повећање вредности константе брзине у условима УП и МП највероватније није последица прегревања или постојања топлих зона-врућих тачака у реакционој смеси. Такође, вредности кинетичких параметара испитиваног процеса (E_a^{UP} , E_a^{MP} и $\ln A^{\text{UP}}$, $\ln A^{\text{MP}}$) у условима УП и МП, ниже су у односу на вредности параметара у условима КП, што није у складу са горе наведеном претпоставком. Ова чињеница такође потврђује да убрзање процеса екстракције кофеина из семена гваране у контролисаним условима хлађења УП и МП, највероватније није узроковано прегревањем реакционе смеше, те да се не може објаснити термалним ефектима ових физичких поља.

4.7. Модел механизма деловања ултразвучног и микроталасног поља на на активацију молекула кофеина

На основу резултата испитиваног процеса у условима сва три физичка поља (термалног, ултразвучног, и микроталасног), може се видети да је кинетички модел као и кинетички лимитирајући ступањ екстракције, исти у условима сва три поља. Ово може бити потврђено постојањем компензационе везе између кинетичких параметара (предекспоненцијалног фактора ($\ln A$) и енергије активације (E_a)) испитиваног процеса у различитим физичким пољима. Наиме, према Шау и сарадницима (*Shao*) [167], постојање компензационе везе-ефекта имплицира да

испитивани процес има исти механизам или исти кинетички лимитирајући ступањ. Компензациони ефекат се описује следећим изразом:

$$\ln A_F = a + b \cdot E_{a,F} \quad (31)$$

где је a параметар комензационе једначине, а $E_{a,F}$ и $\ln A_F$ енергија активације и предекспоненцијални фактор у дефинисаном физичком пољу. Компензациони ефекат се назива и изокинетичка веза, с обзиром да се из нагиба компензационе једначине може израчунати вредност изокинетичке температуре (T_{ic}). Поређењем израза (31) са Аренијусовим изразом (3), може се видети да се на основу познате вредности параметра b , може доћи до вредности изокинетичке температуре (T_{ic}), [168], односно:

$$T_{ic} = 1/R \cdot b \quad (32)$$

где је R гасна константа изражена у kJ/mol и b је нагиб компензационе једначине (31).

Упоредни резултати кинетичких параметара изотермне екстракције кофеина из семена гваране у условима различитих физичких поља, приказани су у табели 7.

Табела 7. Вредности кинетичких параметара изотермне екстракције кофеина из семена гваране у условима деловања термалног поља, ултразвучног и микроталасног поља

<i>Кинетички параметри</i>					
E_a^{TP} (kJ/mol)	$\ln A^{TP}$ (min ⁻¹)	E_a^{UP} (kJ/mol)	$\ln A^{UP}$ (min ⁻¹)	E_a^{MP} (kJ/mol)	$\ln A^{MP}$ (min ⁻¹)
22,0 ± 1,0	6,6 ± 0,7	19,4 ± 3,0	5,2 ± 1,4	17,1 ± 0,1	4,1 ± 0,1

Као што се може видети из табеле 7., увођењем добијених кинетичких параметара за испитивани процес у условима деловања сва три физичка поља, у

израз (31), високим корелационим коефицијентом ($R = 0,998$), потврђено је постојање компензационе везе, која се може представити следећим изразом:

$$\ln A_F = -4.99 + 0.53 \cdot E_{a,F} \quad (33)$$

где су $E_{a,F}$ и $\ln A_F$ енергија активације и предекспоненцијални фактор у дефинисаном физичком пољу (термалном, ултразвучном, или микроталасном пољу).

Аднађевић и Јовановић [169] и Аднађевић и сарадници [138] су указали да постојање корелационе везе између кинетичких параметара при различитим реакционим условима, указује на јединствени механизам активације реагујућих врста путем селективног трансфера енергије (SET модел). Овакво тумачење је послужило као основ за образложење резултата добијених у овом истраживању у условима термалног, ултразвучног и микроталасног поља, као и за објашњење механизма дејства ових физичких поља на кинетику екстракције кофеина из семена гваране.

Основне претпоставке SET модела су следеће: а) између вибрационих фреквенција молекула кофеина (ν) и вибрационих фреквенција реакционог система, тј. растварача (ω), постоји могућност купловања; б) купловање омогућава формирање активационог комплекса селективним трансфером неопходне енергије са растварача на резонантни вибрациони мод молекула кофеина; в) вредност пренете енергије је квантизирана и одређена бројем пренетих резонантних вибрационих кваната (n); г) услед преноса енергије доћи ће до промене вредности анхармоничног фактора (x) резонантног осцилатора. Посматрајући систем који се састоји из реагујуће врсте и реакционе средине, може се извести израз за константу брзине реакције:

$$\ln k = \ln A + \frac{\omega}{\nu^2 - \omega^2} \left[\pm \frac{\pi}{2} - \arctg \frac{\nu\omega}{2(\nu^2 - \omega^2)} \right] \frac{\sum_i \Delta E_i}{hc} - \frac{E_a}{RT} \quad (34)$$

где се $\Delta E_i = h\nu_i$ односи на разлику у енергији између два нивоа (n_i и n_{i+1}), односно увећање енергије, h је Планкова (*Planck*) константа, c брзина светлости у вакууму, а ω , ν су изражени као таласни бројеви. Како је $n \sum_i \Delta E_i$ окарактерисано као

енергија активације по 1 mol-у реактанта, односно: $n \sum_i \Delta E_i = E_a$, израз (34) се може трансформисати у:

$$\ln k = \ln A + \frac{E_a}{R} \left(\frac{1}{T_{ic}} - \frac{1}{T} \right) \quad (35)$$

Изокинетичка температура (T_{ic}) у условима резонанције ($\omega = \nu$), може се представити једноставнијим обликом:

$$T_{ic} = \frac{Nhc\nu}{2R} = 0.715\nu \quad (36)$$

при чему је N Авогадров број, c је брзина светлости у вакууму, ν је изражено у cm^{-1} , T_{ic} у К. На овај начин из вредности изокинетичке температуре, може се доћи до вредности фреквенције вибрација реактанта, молекула кофеина, тј. таласног броја резонантних вибрација.

У складу са SET моделом, вредност енергије активације у условима дејства дефинисаног физичког поља (E_F), је квантизирана, и одређује се у складу са изразом:

$$E_{a,F} = h\nu_F \cdot (1 + n_F x_F) + RT \quad (37)$$

На основу добијене компензационе везе, може се израчунати анхармонични параметар (x_F) и број резонантних вибрационих кваната за испитивани процес у условима дејства дефинисаног физичког поља (n_F), користећи израз (37).

Израчунате вредности таласног броја резонантних вибрација (ν), број резонантних вибрационих кваната (n), и анхармонични фактор (x), за процес изотермне екстракције кофеина из семена гваране, у условима различитих физичких поља (ТП, УП, и МП), приказане су у табели 8.

Табела 8. Вредности ν , n и x за изотермну екстракцију кофеина из семена гваране у условима деловања различитих физичких поља

	Конвенционално поље	Ултразвучно Поље	Микроталасно Поље
ν (cm^{-1})	317	317	317
n	6	5	4
x	-0,028	-0,019	-0,012

Поређењем резултата изотермне екстракције кофеина из семена гваране у термалном, ултразвучном и микроталасном пољу (табела 8), може се закључити да је механизам активације молекула кофеина за процес екстракције исти у сва три испитивана физичка поља. Наиме, резултати су показали да је вредност таласног броја резонантних вибрација за процес екстракције у условима дејства сва три физичка поља исти ($\nu=317 \text{ cm}^{-1}$) и да одговара деформационој (у равни) вибрацији везе N3-CH₃ у молекулу кофеина ([170], [171]). Израчуната вредност таласног броја резонантних вибрација релативно је блиска и вредности либрационих кретања молекула воде, који се јављају на вредностима таласног броја већим од 300 cm^{-1} [172], а са којима је молекул кофеина у резонанцији. На основу наведеног, може се извести закључак, да се молекул кофеина активира селективним трансфером неопходне енергије, која се преноси са молекула растварача на резонантни вибрациони мод молекула кофеина. Дакле, активација молекула кофеина за процес екстракције из честице гваране почиње селективним преносом енергије (E_a) са молекула растварача тј. воде, на резонантни вибрациони мод N3-CH₃ везе молекула кофеина, чија се енергија повећава, и који затим, омогућава ослобађање кофеина из честице гваране.

Мања вредност енергије активације које је запажена у условима деловања ултразвучног и микроталасног поља, у односу на термално поље ($E_a^{\text{MP}} < E_a^{\text{UP}} < E_a^{\text{TP}}$), последица је мањег броја кваната неопходних за активирање молекула кофеина за процес екстракције у наведеним физичким пољима. Као што се може уочити у табели 8., најмањи број вибрационих кваната је неопходан за активацију молекула кофеина у микроталасном пољу, а затим нешто већи у ултразвучном пољу, док је навећи број кваната неопходан за молекул у конвенционалном загревању. Нижа вредност предекспоненцијалног фактора ($\ln A$) у складу је са повећаним

вредностима анхармоничног фактора (x) у условима МП и УП, а као последица смањене фреквенције преноса енергије са растварача на молекула кофеина у овим физичким пољима.

Наведени резултати могу се приписати апсорпцији енергије наведених физичких поља (МП и УП) од стране молекула кофеина, услед чега је енергија основног вибрационог нивоа молекула кофеина у условима микроталасног и ултразвучног поља већа, него у условима термалног поља. Ово доводи до смањења кинетичких параметара и убрзања процеса екстракције кофеина из семена гваране у условима микроталасног и ултразвучног поља, у односу на конвенционално поље.

5. ЗАКЉУЧАК

У оквиру истраживања спроведених у оквиру ове тезе, испитано је следеће:

а) Изотермна кинетика екстракције кофеина из семена гваране (*Paullinia cupana*, *Sapindaceae*) са водом у условима деловања термалног поља на температурама (313 К, 323 К, 333 К, и 343 К); б) изотермна кинетика екстракције кофеина из семена гваране са водом у условима деловања ултразвучног поља уз симултано хлађење на температурама (290 К, 298 К, 317 К, и 331 К); в) изотермна кинетика екстракције кофеина из семена гваране са водом у условима деловања микроталасног поља уз симултано хлађење на температурама (313 К, 328 К, и 333 К); г) испитана је могућност примене литературно познатих кинетичких модела (Спиров модел; модел нестационарне дифузије; модел заснован на теорији филма) за опис кинетике изотермне чврсто-течно екстракције кофеина у условима деловања различитих физичких поља (ТП, УП, МП); д) испитана је могућност примене „*Single-step*“ апроксимације за математичко описивање кинетике изотермне екстракције кофеина у условима деловања ТП, УП, МП; њ) Фридмановом диференцијалном изоконверзионом методом утврђена је зависност енергије активације од степена екстракције кофеина у условима ТП, УП, МП; е) методом уклапања у реакционе моделе утврђен је кинетички модел екстракције кофеина из семена гваране у условима деловања ТП, УП, МП; ж) утврђен је кинетички лимитирајући ступањ екстракције у условима деловања ТП, УП, МП; з) утврђена је вредност кинетичких параметара (E_a и $\ln A$) испитиваног процеса у условима деловања ТП, УП, МП; и) постављен је модел механизма кинетике чврсто-течне екстракције кофеина из семена гваране; ј) утврђен је утицај дејства микроталасног и ултразвучног поља на кинетику екстракције кофеина из семена гваране; к) постављен је и објашњен модел механизма деловања физичких поља (микроталасног и ултразвучног) на активацију молекула кофеина.

На основу резултата утврђено је да:

а) Константа брзине екстракције кофеина из семена гваране у условима деловања ултразвучног поља уз симултано хлађење је око 2 пута већа у поређењу

са екстракцијом у условима термалног поља; б) константа брзине екстракције кофеина из семена гваране у условима деловања микроталасног поља уз симултано хлађење је око 2 пута већа у односу на исти процес у условима термалног поља; в) кинетика екстракције кофеина из семена гваране са водом у условима сва три физичка поља (ТП, УП, МП), не може се у целом свом току моделовати литературно познатим кинетичким моделима (Спиров модел; модел нестационарне дифузије; модел теорије филма); г) „*Single-step*“ апроксимација може се применити за математичко описивање кинетике изотермне екстракције кофеина у условима сва три испитивана физичка поља; д) вредност енергије активације (E_a / kJmol^{-1}) испитиваног процеса независна је од степена екстракције и у условима термалног поља, ултразвучног и микроталасног поља; ђ) кинетика екстракције кофеина из семена гваране, у условима сва три физичка поља, може се описати *Jander*-овом једначином 3D дифузије; е) кинетички лимитирајући ступањ екстракције у условима сва три поља је дифузија раствора кофеина из честице гваране у водени раствор; ж) вредност кинетичких параметара (E_a и $\ln A$) испитиваног процеса у условима деловања ултразвучног и микроталасног поља, ниже су од вредности кинетичких параметара при конвенционалном загревању; з) повећање вредности константе брзине екстракције (k_m) у условима деловања ултразвучног и микроталасног поља није последица прегревања; и) утврђено је постојање дефинисане везе (компензационог ефекта) између утврђених вредности E_a и $\ln A$ за процес екстракције у условима сва три физичка поља; ј) повећање брзине екстракције и смањење кинетичких параметара (E_a , $\ln A$) за процес екстракције кофеина из семена гваране у условима ултразвучног и микроталасног поља узрокована је апсорпцијом енергије ових физичких поља од стране молекула кофеина; к) активација молекула кофеина за процес екстракције из честице гваране одиграва се селективним преносом квантизиране енергије (E_a), а која је одређена бројем вибрационих кваната (n) пренетих са воде на резонантни вибрациони мод молекула кофеина, док је предекспоненцијални фактор ($\ln A / \text{min}^{-1}$) повезан са анхармоничним фактором (x).

6. ЛИТЕРАТУРА

- [1] P. C. Ângelo, C. G. Nunes-Silva, M. M. Brígido, J. S. Azevedo, E. N. Assunção, A.R. Sousa, ... & D.V. Freitas, "Guarana (Paullinia cupana var. sorbilis), an anciently consumed stimulant from the Amazon rain forest: the seeded-fruit transcri," *Plant Cell Rep.*, br. 27(1), pp. 117-124, 2008. <https://doi.org/10.1007/s00299-007-0456-y>
- [2] F.C. Schimpl, J.F. da Silva, J.F. de Carvalho Gonçalves, P. Mazzafera, „Guarana: Revisiting a highly caffeinated plant from the Amazon,“ *J. Ethnopharmacol.*, br. 150, pp. 14–31, 2013. <https://doi.org/10.1016/j.jep.2013.08.023>
- [3] M. Martins, A. M. Kluczkovski, A. C. S. dos Santos, O. C. Fernandes & V. M. Scussel, „Evaluation of ochratoxin A and fungi in powdered guarana (Paullinia cupana Kunth), a caffeine rich product from Amazon forest,“ *Afr. J. Microbiol. Res.*, br. 8(6), pp. 545-550, 2014. <https://doi.org/10.5897/AJMR2013.6579>
- [4] H. Sereshti, S. Samadi, „A rapid and simple determination of caffeine in teas, coffees and eight beverages,“ *Food Chem.*, br. 158, pp. 8-13, 2014. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2014.02.095>
- [5] H. T. Beck, „Caffeine, alcohol, and sweeteners,“ u *The Cultural History of Plants*, G. N. & M. Prance, Ur., New York, Routledge, 2005, pp. 173-190. [Google Scholar](#)
- [6] H. Wang, K. Helliwell, „Epimerisation of catechins in green tea infusions,“ *Food Chemistry*, br. 70(3), pp. 337-344, 2000. [https://doi.org/10.1016/S0308-8146\(00\)00099-6](https://doi.org/10.1016/S0308-8146(00)00099-6)
- [7] H. S. Park, H. J. Lee, M. H. Shin, K. W. Lee, H. Lee, Y. S. Kim, ...& K. H. Kim, „Effects of cosolvents on the decaffeination of green tea by supercritical

- carbon dioxide," *Food Chem.* , br. 105(3), pp. 1011-1017, 2007. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2007.04.064>
- [8] W. J. Kim, J. D. Kim, J. Kim, S. G. Oh, & Y. W. Lee, „Selective caffeine removal from green tea using supercritical carbon dioxide extraction," *J. Food Eng.* , br. 89(3), pp. 303-309, 2008. <https://doi.org/10.1016/j.jfoodeng.2008.05.018>
- [9] H. İçen & M. Gürü, „Extraction of caffeine from tea stalk and fiber wastes using supercritical carbon dioxide," *J. Supercrit. Fluids* , br. 50(3), pp. 225-228, 2009. <https://doi.org/10.1016/j.supflu.2009.06.014>
- [10] J. Tello, M. Viguera & L. Calvo, „Extraction of caffeine from Robusta coffee (*Coffea canephora* var. *Robusta*) husks using supercritical carbon dioxide," *J. Supercrit. Fluids* , br. 59, pp. 53-60, 2011. <https://doi.org/10.1016/j.supflu.2011.07.018>
- [11] M. T. Jafari, B. Rezaei & M. Javaheri, „A new method based on electrospray ionisation ion mobility spectrometry (ESI-IMS) for simultaneous determination of caffeine and theophylline," *Food chem.*, br. 126(4), pp. 1964-1970, 2011. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2010.12.054>
- [12] X. Jun, „Caffeine extraction from green tea leaves assisted by high pressure processing," *J. Food Eng.* , br. 94(1), pp. 105-109, 2009. <https://doi.org/10.1016/j.jfoodeng.2009.03.003>
- [13] A. Senol & A. Aydin, „Solid–liquid extraction of caffeine from tea waste using battery type extractor: process optimization," *J. Food Eng.*, br. 75(4), pp. 565-573, 2006. <https://doi.org/10.1016/j.jfoodeng.2005.04.039>
- [14] L. Wang, L. H. Gong, C. J. Chen, H. B. Han & H. H. Li, „Column-chromatographic extraction and separation of polyphenols, caffeine and theanine from green tea," *Food Chem.*, br. 131(4), pp. 1539-1545, 2012. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2011.09.129>

- [15] G. Pan, G. Yu, C. Zhu, J. Qiao, „Optimization of ultrasound-assisted extraction (UAE) of flavonoids compounds (FC) from hawthorn seed (HS),“ *Ultrason. Sonochem.*, br. 19, p. 486–490, 2012. <https://doi.org/10.1016/j.ultsonch.2011.11.006>
- [16] M.B. Hossain, B.K. Tiwari, N. Gangopadhyay, C.P. O’Donnell, N.P. Brunton, D.K. Rai, „Ultrasonic extraction of steroidal alkaloids from potato peel waste,“ *Ultrason. Sonochem.*, br. 21, pp. 1470–1476, 2014. <https://doi.org/10.1016/j.ultsonch.2014.01.023>
- [17] J. Wu, L. Lin, F.T. Chau, „Ultrasound-assisted extraction of ginseng saponins from ginseng roots and cultured ginseng cells,“ *Ultrason. Sonochem.*, br. 8, pp. 347-352, 2001. [https://doi.org/10.1016/S1350-4177\(01\)00066-9](https://doi.org/10.1016/S1350-4177(01)00066-9)
- [18] B. He, L.L. Zhang, X.Y. Yue, J. Liang, J. Jiang, X.L. Gao, P.X. Yue, „Optimization of ultrasound-assisted extraction of phenolic compounds and anthocyanins from blueberry (*Vaccinium ashei*) wine pomace,“ *Food Chem.*, br. 204, pp. 70-76, 2016. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2016.02.094>
- [19] X. Luo, J. Cui, H. Zhang, Y. Duan, D. Zhang, M. Cai, G. Chen, „Ultrasound assisted extraction of polyphenolic compounds from red sorghum (*Sorghum bicolor* L.) bran and their biological activities and polyphenolic compositions,“ *Ind. Crops Prod.*, br. 112, pp. 29, 2018. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2017.12.019>
- [20] A. Guglielmetti, V. D'Ignoti, D. Ghirardello, S. Belviso, G. Zeppa, „Optimisation of ultrasound and microwave-assisted extraction of caffeoylquinic acids and caffeine from coffee silverskin using response surface methodology,“ *Ital. J. Food Sci.*, br. 29, pp. 409-423, 2017. <https://doi.org/10.14674/IJFS-727>
- [21] B. Kaufmann, P. Christen, „Recent Extraction Techniques for Natural Products: Microwave-assisted Extraction and Pressurised Solvent Extraction,“ *Phytochem. Anal.*, br. 13, pp. 105–113, 2002. <https://doi.org/10.1002/pca.631>

- [22] Y. Chen, M.Y. Xie, X.F. Gong, „Microwave-assisted extraction used for the isolation of total triterpenoid saponins from *Ganoderma atrum*,“ *J. Food Eng.*, br. 81, pp. 162–170, 2007. <https://doi.org/10.1016/j.jfoodeng.2006.10.018>
- [23] W. Xiao, L. Han, B. Shi, „Microwave-assisted extraction of flavonoids from *Radix Astragali*,“ *Sep. Purif. Technol.*, br. 62, pp. 616–620, 2008. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2008.03.025>
- [24] S. Hemwimon, P. Pavasant, A. Shotipruk, „Microwave-assisted extraction of antioxidative anthraquinones from roots of *Morinda citrifolia*,“ *Sep. Purif. Technol.*, br. 54, pp. 44-50, 2007. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2006.08.014>
- [25] B. Zhang, R. Yang, C.Z. Liu, „Microwave-assisted extraction of chlorogenic acid from flower buds of *Lonicera japonica* Thunb,“ *Sep. Purif. Technol.*, br. 62, pp. 480–483, 2008. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2008.02.013>
- [26] F. Y. Du, X. H. Xiao, G. K. Li, „Application of ionic liquids in the microwave assisted extraction of trans-resveratrol from *Rhizma polygoni cuspidate*,“ *J. Chromatogr., A*, br. 1140(1-2), pp. 56-62, 2007. <https://doi.org/10.1016/j.chroma.2006.11.049>
- [27] D.P. Fulzele & R.K. Satdive, „Comparison of techniques for the extraction of the anticancer drug camptothecin from *Nothapodytes foetida*,“ *J. Chromatogr., A*, br. 1063(1-2), pp. 9-13, 2005. <https://doi.org/10.1016/j.chroma.2004.11.020>
- [28] E. Martino, I. Ramaiola, M. Urbano, F. Bracco & S. Collina, „Microwave-assisted extraction of coumarin and related compounds from *Melilotus officinalis* (L.) Pallas as an alternative to Soxhlet and ultrasound-assisted extraction,“ *J. Chromatogr., A*, br. 1125(2), pp. 147-151, 2006. <https://doi.org/10.1016/j.chroma.2006.05.032>

- [29] A. Brachet, P. Christen & J.L. Veuthey, „Focused microwave-assisted extraction of cocaine and benzoylecgonine from coca leaves,“ *Phytochem. Anal.*, br. 13(3), pp. 162-169, 2002. <https://doi.org/10.1002/pca.637>
- [30] G. A. Cardoso-Ugarte, G. P. Juárez-Becerra, M. E. SosaMorales & A. López-Malo, „Microwave-assisted extraction of essential oils from herbs,“ *J. Micro. Power Electromagn. Energy.*, br. 47(1), pp. 63-72, 2013. <https://doi.org/10.1080/08327823.2013.11689846>
- [31] H. Y. Zhou & C. Z. Liu, „Microwave-assisted extraction of solanesol from tobacco leaves,“ *J. Chromatogr., A* , br. 1129(1), pp. 135-139, 2006. <https://doi.org/10.1016/j.chroma.2006.07.083>
- [32] M. A. Rostagno, M. Palma & C. G. Barroso, „Microwave assisted extraction of soy isoflavones,“ *Anal. Chim. Acta* , br. 588(2), pp. 274-282, 2007. <https://doi.org/10.1016/j.aca.2007.02.010>
- [33] N. Chumnanpaisont, C. Niamnuy & S. Devahastin, „Mathematical model for continuous and intermittent microwave-assisted extraction of bioactive compound from plant material: Extraction of β -carotene from carrot peels,“ *Chem. Eng. Sci.* , br. 116, pp. 442-451, 2014. <https://doi.org/10.1016/j.ces.2014.05.010>
- [34] K. K. H. Y. Ho, M. G. Ferruzzi, A. M. Liceaga & M. F. San Martín-González, „Microwave-assisted extraction of lycopene in tomato peels: effect of extraction conditions on all-trans and cis-isomer yields,“ *LWT-Food Sci. Technol.*, br. 62(1), pp. 160-168, 2015. <https://doi.org/10.1016/j.lwt.2014.12.061>
- [35] J. P. Maran & K. A. Prakash, „Process variables influence on microwave assisted extraction of pectin from waste *Carica papaya* L. peel,“ *Int. J. Biol. Macromol.*, br. 73, pp. 202-206, 2015. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2014.11.008>

- [36] S. Tsubaki, K. Oono, M. Hiraoka, A. Onda & T. Mitani, „Microwave-assisted hydrothermal extraction of sulfated polysaccharides from *Ulva* spp. and *Monostroma latissimum*,“ *Food chem.*, br. 210, pp. 311-316, 2016. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2016.04.121>
- [37] X. Pan, G. Niu, H. Liu, „Microwave-assisted extraction of tea polyphenols and tea caffeine from green tea leaves,“ *Chem. Eng. Process.*, br. 42, pp. 129–133, 2003. [https://doi.org/10.1016/S0255-2701\(02\)00037-5](https://doi.org/10.1016/S0255-2701(02)00037-5)
- [38] L. N. González-Nuñez, M. P. Cañizares-Macías, „Focused microwaves-assisted extraction of theobromine and caffeine from cacao,“ *Food Chem.*, br. 129, pp. 1819-1824, 2011. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2011.05.118>
- [39] Z. Lou, C. Er, J. Li, H. Wang, S. Zhu, J. Sun, „Removal of caffeine from green tea by microwave-enhanced vacuum ice water extraction,“ *Anal. Chim. Acta* , br. 716, pp. 49–53, 2012. <https://doi.org/10.1016/j.aca.2011.07.038>
- [40] Q.V. Vuong, S.P. Tan, C. E. Stathopoulos, P. D. Roach, „Improved extraction of green tea components from teabags using the microwave oven,“ *J. Food Compos. Anal.*, br. 27, pp. 95–101, 2012. <https://doi.org/10.1016/j.jfca.2012.06.001>
- [41] A. A. Rahim, S. Nofrizal, B. Saad, „Rapid tea catechins and caffeine determination by HPLC using microwave-assisted extraction and silica monolithic column,“ *Food Chem.*, br. 147, pp. 262–268, 2014. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2013.09.131>
- [42] G. Spigno, D. M. De Faveri, „Microwave-assisted extraction of tea phenols: A phenomenological study,“ *J. Food Eng.*, br. 93, pp. 210–217, 2009. <https://doi.org/10.1016/j.jfoodeng.2009.01.006>
- [43] M. Spiro, D.S. Jago, „Kinetics and equilibria of tea infusion. Part 3. Rotating disc experiments interpreted by a steady-state model,“ *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1 F*, br. 78, pp. 295-305, 1982. <https://doi.org/10.1039/F19827800295>

- [44] L. Rakotondramasy-Rabesiaka, J. L. Havet, C. Porte, H. Fauduet, „Solid–liquid extraction of protopine from *Fumaria officinalis* L. – analysis determination, kinetic reaction and model building,“ *Sep. Purif. Technol.*, br. 54, pp. 253–261, 2007. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2006.09.015>
- [45] M.Z. Stanković, M.D. Cakić, D. M. Cvetkovic, V. B. Veljkovic, „Kinetics of extraction of resinoids from overground parts of sweet clover (*Melilotus officinalis* L.),“ *J. Serb. Chem. Soc.*, br. 59, pp. 735-741, 1994. [Google Scholar](#)
- [46] V. D. Ponomaryov, „Medicinal Herbs Extraction,“ *Medicina, Moscow (in Russian)*, 1976. [Google Scholar](#)
- [47] D.T. Veličković, D.M. Milenović, M.S. Ristić, V.B. Veljković, „Kinetics of ultrasonic extraction of extractive substances from garden (*Salvia officinalis* L.) and glutinous (*Salvia glutinosa* L.) sage,“ *Ultrason. Sonochem.*, br. 13, pp. 150-156, 2006. <https://doi:10.1016/j.ultsonch.2005.02.002>
- [48] I. Stanisavljević, M. Lazić, V. Veljković, „Ultrasonoc extraction of oil from tobacco (*Nicotiana tabacum* L.) seeds,“ *Ultrason. Sonochem.*, br. 14, pp. 646-652, 2007. <https://doi.org/10.1016/j.ultsonch.2006.10.003>
- [49] M. Peleg, M, „An empirical model for the description of moisture sorption curves,“ *J. Food Sci.*, br. 53, pp. 1216–1219, 1988. <https://doi.org/10.1111/j.1365-2621.1988.tb13565.x>
- [50] N. Boussetta, E. Vorobiev, V. Deloison, F. Pochez, A.Falcimaigne-Cordin, J.L. Lanoisellé, „Valorisation of grape pomace by the extraction of phenolic antioxidants: application of high voltage electrical discharges,“ *Food Chem.*, br. 128, pp. 364-370, 2011. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2011.03.035>
- [51] D. Jaganyi, R.D. Price, „Kinetics of tea infusion: the effect of the manufacturing process on the rate of extraction of caffeine,“ *Food Chem.*, br. 64, pp. 27-31, 1999. [https://doi.org/10.1016/S0308-8146\(98\)00101-0](https://doi.org/10.1016/S0308-8146(98)00101-0)
- [52] T. W. Baumann, B. H. Schulthess & K. Hänni, „Guarana (*Paullinia cupana*) rewards seed dispersers without intoxicating them by caffeine,“

- Phytochem.*, br. 39(5), pp. 1063-1070, 1995. [https://doi.org/10.1016/0031-9422\(94\)00141-F](https://doi.org/10.1016/0031-9422(94)00141-F)
- [53] T. K. Lim, *Edible medicinal and non-medicinal plants*, New York: Springer, 2012, pp. 656-687. https://doi.org/10.1007/978-90-481-8661-7_2
- [54] E. Yamaguti-Sasaki, L. A. Ito, V. C. D. Canteli, T. M. A. Ushirobira, T. Ueda-Nakamura, C. V. Nakamura & J. C. Palazzo de Mello, „Antioxidant capacity and in vitro prevention of dental plaque formation by extracts and condensed tannins of *Paullinia cupana*,“ *Molecules*, br. 12(8), pp. 1950-1963, 2007. <https://doi:10.3390/12081950>
- [55] S. A. Sousa, S. F. Alves, J. A. de Paula, T. S. Fiuza, J. R. Paula & M. T. Bara, „Determinação de taninos e metilxantinas no guaraná em pó (*Paullinia cupana* Kunth, Sapindaceae) por cromatografia líquida de alta eficiência,“ *Rev. Bras. Farmacogn.*, br. 20(6), pp. 866-870, 2010. <http://dx.doi.org/10.1590/S0102-695X2011005000001>
- [56] L. Hamerski L, G. V. Somner, N. Tamaio, „*Paullinia cupana* Kunth (Sapindaceae): A review of its ethnopharmacology, phytochemistry and pharmacology,“ *J. Med. Plants Res.*, br. 7(30), pp. 2221-2229, 2013. <https://doi.org/10.5897/JMPR2013.5067>
- [57] M. D. Saldaña, C. Zetzl, R. S. Mohamed & G. Brunner, „Extraction of methylxanthines from guaraná seeds, maté leaves, and cocoa beans using supercritical carbon dioxide and ethanol,“ *J. Agric. Food. Chem.*, br. 50(17), pp. 4820-4826, 2002. <https://doi.org/10.1021/jf020128v>
- [58] K. N. Machado, A. A. de Freitas, L. H. Cunha, A. A. G. Faraco, R. M de Pádua, F. C. Braga, ... & R. O. Castilho, „A rapid simultaneous determination of methylxanthines and proanthocyanidins in Brazilian guaraná (*Paullinia cupana* Kunth.),“ *Food chem.*, br. 239, pp. 180-188, 2018. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2017.06.089>

- [59] N. Dalonso & de C. L. Oliveira Petkowicz, „Guarana powder polysaccharides: Characterisation and evaluation of the antioxidant activity of a pectic fraction,“ *Food chem.*, br. 134(4), pp. 1804-1812, 2012. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2012.03.088>
- [60] T. Andersen & J. Fogh, „Weight loss and delayed gastric emptying following a South American herbal preparation in overweight patients,“ *J. Hum. Nutr. Diet.*, br. 14(3), pp. 243-250, 2001. <https://doi.org/10.1046/j.1365-277X.2001.00290.x>
- [61] N. D. S. Lima, E. D. P. Numata, L. M. D. S. Mesquita, P. H. Dias, W. Vilegas, A. Gambero & M. L. Ribeiro, „Modulatory Effects of Guarana (Paullinia cupana) on Adipogenesis,“ *Nutrients*, br. 9(6), pp. 635, 2017. <https://doi.org/10.3390/nu9060635>
- [62] R. Mattei, R. F. Dias, E. B. Espinola, E. A. Carlini & S. B. M. Barros, „Guarana (Paullinia cupana): toxic behavioral effects in laboratory animals and antioxidant activity in vitro,“ *J. Ethnopharmacol.* , br. 60(2), pp. 111-116, 1998. [https://doi.org/10.1016/S0378-8741\(97\)00141-4](https://doi.org/10.1016/S0378-8741(97)00141-4)
- [63] A. Basile, L. Ferrara, M. Del Pezzo, G. Mele, S. Sorbo, P. Bassi & D. Montesano, „Antibacterial and antioxidant activities of ethanol extract from Paullinia cupana Mart,“ *J. Ethnopharmacol.* , br. 102(1), pp. 32-36, 2005. <https://doi.org/10.1016/j.jep.2005.05.038>
- [64] L. Majhenič, M. Škerget & Ž. Knez, „Antioxidant and antimicrobial activity of guarana seed extracts,“ *Food chem.*, br. 104(3), pp. 1258-1268, 2007. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2007.01.074>
- [65] A. R. Campos, A. I. S. Barros, F. A. Santos & V. S. N. Rao, „Guarana (Paullinia cupana Mart.) offers protection against gastric lesions induced by ethanol and indomethacin in rats,“ *Phytother. Res.*, br. 17(10), pp. 1199-1202, 2003. <https://doi.org/10.1002/ptr.1212>

- [66] H. Fukumasu, T. C., da Silva, J. L. Avanzo, C. E. de Lima, I. I. Mackowiak, A. Atroch, ... & M. L. Z. Dagli, „Chemopreventive effects of Paullinia cupana Mart var. sorbilis, the guaraná, on mouse hepatocarcinogenesis,“ *Cancer Lett.*, br. 233(1), pp. 158-164, 2006. <https://doi.org/10.1016/j.canlet.2005.03.007>
- [67] H. Fukumasu, J. L. Avanzo, M. K. Nagamine, J. A. Barbuto, K. V. Rao & M. L. Z. Dagli, „Paullinia cupana Mart var. sorbilis, guaraná, reduces cell proliferation and increases apoptosis of B16/F10 melanoma lung metastases in mice,“ *Braz. J. Med. Biol. Res.*, br. 41(4), pp. 305-310, 2008. <http://dx.doi.org/10.1590/S0100-879X2008000400008>
- [68] H. Fukumasu, A. O. Latorre & M. L. Zaidan-Dagli, „Paullinia cupana Mart. var. sorbilis, guarana, increases survival of Ehrlich ascites carcinoma (EAC) bearing mice by decreasing cyclin-D1 expression and inducing a G0/G1 cell cycle arrest in EAC cells,“ *Phytother. Res.*, br. 25(1), pp. 11-16, 2011. <https://doi.org/10.1002/ptr.3216>
- [69] E. B. Espinola, R. F. Dias, R. Mattei & E. A. Carlini, „Pharmacological activity of Guarana (Paullinia cupana Mart.) in laboratory animals,“ *J. Ethnopharmacol.*, br. 55(3), pp. 223-229, 1997. [https://doi.org/10.1016/S0378-8741\(96\)01506-1](https://doi.org/10.1016/S0378-8741(96)01506-1)
- [70] T. A. Ushirobira, E. Yamaguti, L. M. Uemura, C. V. Nakamura, B. P. Dias Filho & J. C. P. Mello, „Chemical and microbiological study of extract from seeds of guaraná (Paullinia cupana var. sorbilis),“ *Acta Farm. Bonaer.*, br. 26, pp. 5-9, 2007. [ISSN 0326-2383](https://doi.org/10.1016/S0326-2383)
- [71] W. G. Silva, P. Rovellini, P. Fusari & S. Venturini, „Guaraná-Paullinia cupana,(HBK): Estudo da oxidação das formas em pó e em bastões defumados,“ *Rev. Ciênc. Agrovet.*, br. 14(2), pp. 117-123, 2015. [Google Scholar](https://doi.org/10.1016/S0326-2383)
- [72] E. Bulku, D. Zinkovsky, P. Patel, V. Javia, T. Lahoti, I. Khodos, ... & S. D. Ray, „A novel dietary supplement containing multiple phytochemicals and vitamins elevates hepatorenal and cardiac antioxidant enzymes in the absence

- of significant serum chemistry and genomic changes," *Oxid. Med. Cell. Longevity*, br. 3(2), pp. 129-144, 2010. <https://scholar.google.com>
- [73] M. C. R. Camargo, S. A. V. Tfouni, S. H. P Vitorino, T. F. Menegário & M. C. D. F. Toledo, „Detemination of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHS) in guaraná powder (Paullinia cupana),“ *Food Sci. Technol. Int.* , br. 26(1), pp. 230-234, 2006. <http://dx.doi.org/10.1590/S0101-20612006000100036>
- [74] P. F. Russo & F. D. Romano, Caffeine Consumption and Health, Hauppauge, New York: Nova Science Publishers, Inc., 2012. [ISBN 9781619423329](https://doi.org/10.1080/9781619423329)
- [75] B. Thomson & S. Schiess, „Risk profile: caffeine in energy drinks and energy shots,“ Food Safety Authority under project CFS/09.04, New Zealand, 2010. https://www.foodsafety.govt.nz/elibrary/industry/Risk_Profile_Caffeine-Science_Research.pdf
- [76] G. A. Rongen, J. S. Floras, J. W. Lenders, T. Thien & P. Smits, „Cardiovascular pharmacology of purines,“ *Clin. Sci.*, br. 92(1), pp. 13-24, 1997. <http://dx.doi.org/10.1042/cs0920013>
- [77] P. Nawrot, S. Jordan, J. Eastwood, J. Rotstein, A. Hugenholtz & M. Feeley, „Effects of caffeine on human health,“ *Food Addit. Contam.*, br. 20(1), pp. 1-30, 2003. <https://doi.org/10.1080/0265203021000007840>
- [78] R. E. Duncan, M. Ahmadian, K. Jaworski, E. Sarkadi-Nagy, & H. S. Sul, „Regulation of lipolysis in adipocytes,“ *Annu. Rev. Nutr.*, br. 27, pp. 79-101, 2007. <https://doi.org/10.1146/annurev.nutr.27.061406.093734>
- [79] D. Loomis, K. Z. Guyton, Y. Grosse, B. Lauby-Secretan, F. El Ghissassi, V. Bouvard, L. Benbrahim-Tallaa, N. Guha, H. Mattock and K. Straif, „Carcinogenicity of drinking coffee, mate, and very hot beverages,“ *Lancet*

- Oncol.*, br. 17(7), pp. 877-878, 2016. [http://dx.doi.org/10.1016/S1470-2045\(16\)30239-X](http://dx.doi.org/10.1016/S1470-2045(16)30239-X)
- [80] T. Onami & H. Kanazawa, „A Simple Method for Isolation of Caffeine from Black Tea Leaves: Use of a Dichloromethane-Alkaline Water Mixture as an Extractant,“ *J. Chem. Educ.* , br. 73(6), pp. 556, 1996. <https://doi.org/10.1021/ed073p556>
- [81] A. Perva-Uzunalić, M. Škerget, Ž. Knez, B. Weinreich, F. Otto & S. Grüner, „Extraction of active ingredients from green tea (*Camellia sinensis*): Extraction efficiency of major catechins and caffeine,“ *Food Chem.*, br. 96(4), pp. 597-605, 2006. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2005.03.015>
- [82] H. Liang, Y. Liang, J. Dong, J. Lu, H. Xu & H. Wang, „Decaffeination of fresh green tea leaf (*Camellia sinensis*) by hot water treatment,“ *Food Chem.*, br. 101(4), pp. 1451-1456, 2007. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2006.03.054>
- [83] G. J. Hulbert, R. N. Biswal, C. B. Mehr, T. H. Walker & J. L. Collins, „Solid/liquid extraction of caffeine from guaraná with methylene chloride/Extracción solido-liquido de cafeina de guarana con cloruro de metileno,“ *Food Sci. Technol. Int.*, br. 4(1), pp. 53-58, 1998. <https://doi.org/10.1177%2F108201329800400107>
- [84] A. F. M. Cláudio, A. M. Ferreira, M. G. Freire & J. A. Coutinho, „Enhanced extraction of caffeine from guarana seeds using aqueous solutions of ionic liquids,“ *Green Chem.*, br. 15(7), pp. 2002-2010, 2013. <https://doi.org/10.1039/C3GC40437D>
- [85] G. Budryn, E. Nebesny, A. Podśędek, D. Żyżelewicz, M. Materska, S. Jankowski & B. Janda, „Effect of different extraction methods on the recovery of chlorogenic acids, caffeine and Maillard reaction products in coffee beans,“ *Eur. Food Res. Technol.* , br. 228(6), pp. 913-922, 2009. <https://doi.org/10.1007/s00217-008-1004-x>

- [86] J. A. Vignoli, D. G. Bassoli & M. T. Benassi, „Antioxidant activity, polyphenols, caffeine and melanoidins in soluble coffee: The influence of processing conditions and raw material,“ *Food Chem.*, br. 124(3), pp. 863-868, 2011. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2010.07.008>
- [87] R. Upadhyay, K. Ramalakshmi & L. J. M. Rao, „Microwave-assisted extraction of chlorogenic acids from green coffee beans,“ *Food Chem.*, br. 130(1), pp. 184-188, 2012. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2011.06.057>
- [88] D. Horžić, A. R. Jambrak, A. Belščak-Cvitanović, D. Komes & V. Lelas, „Comparison of conventional and ultrasound assisted extraction techniques of yellow tea and bioactive composition of obtained extracts,“ *Food Bioprocess Technol.*, br. 5(7), pp. 2858-2870, 2012. <https://doi.org/10.1007/s11947-012-0791-z>
- [89] M. G. Choung, Y. S. Hwang, M. S. Lee, J. Lee, S. T. Kang & T. H. Jun, „Comparison of extraction and isolation efficiency of catechins and caffeine from green tea leaves using different solvent systems,“ *Int. J. Food Sci. Technol.*, br. 49(6), pp. 1572-1578, 2014. <https://doi.org/10.1111/ijfs.12454>
- [90] R. A. Jacques, L. dos Santos Freitas, V. F. Pérez, C. Dariva, A. P. de Oliveira, J. V. de Oliveira & E. B. Caramão, „The use of ultrasound in the extraction of *Ilex paraguariensis* leaves: A comparison with maceration,“ *Ultrason. Sonochem.*, br. 14(1), pp. 6-12, 2007. <https://doi.org/10.1016/j.ultsonch.2005.11.007>
- [91] Y. Nyamien, F. Adjé, F. Niamké, E. Koffi, O. Chatigre, A. Adima & H. G. Biego, „Effect of Solvents and Solid-Liquid Ratio on Caffeine Extraction from Côte d’Ivoire Kola Nuts (*Cola nitida*),“ *Int. J. Sci. Res.*, br. 4(1), pp. 218-222, 2015. <https://scholar.google.com/>
- [92] M. Gürü & H. Icen, „Obtaining of caffeine from Turkish tea fiber and stalk wastes,“ *Bioresour. Technol.*, br. 94(1), pp. 17-19, 2004. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2003.11.019>

- [93] C. B. Mehr, R. N. Biswal, J. L. Collins & H. D. Cochran, „Supercritical carbon dioxide extraction of caffeine from Guarana,“ *J. Supercrit. Fluids*, br. 9(3), pp. 185-191, 1996. [https://doi.org/10.1016/S0896-8446\(96\)90031-5](https://doi.org/10.1016/S0896-8446(96)90031-5)
- [94] X. Gu, J. Cai, Z. Zhang, Q. Su, „Dynamic Ultrasound-Assisted Extraction of Catechins and Caffeine in Some Tea Samples,“ *Anal. Chim.*, br. 97, pp. 321-330, 2007. <https://doi.org/10.1002/adich.200790018>
- [95] H. Sereshti, S. Samadi & M. Jalali-Heravi, „Determination of volatile components of green, black, oolong and white tea by optimized ultrasound-assisted extraction-dispersive liquid–liquid microextraction coupled with gas chromatography,“ *J. Chromatogr., A*, br. 1280, pp. 1-8, 2013. <https://doi.org/10.1016/j.chroma.2013.01.029>
- [96] L. Peralta-Jiménez, M. P. Cañizares-Macías, „Ultrasound-assisted method for extraction of theobromine and caffeine from cacao seeds and chocolate products,“ *Food Bioprocess Tech.*, br. 6, pp. 3522-3529, 2013. <https://doi.org/10.1007/s11947-012-1014-3>
- [97] H. Wang, L. Chen, Y. Xu, Q. Zeng, X. Zhang, Q. Zhao & L. Ding, „Dynamic microwave-assisted extraction coupled on-line with clean-up for determination of caffeine in tea,“ *LWT-Food Sci. Technol.*, br. 44(6), pp. 1490-1495, 2011. <https://doi.org/10.1016/j.lwt.2011.01.015>
- [98] H. Liu, J. Shao, Q. Li, Y. Li, H. M. Yan & L. He, „Determination of trigonelline, nicotinic acid, and caffeine in Yunnan Arabica coffee by microwave-assisted extraction and HPLC with two columns in series,“ *J. AOAC Int.*, br. 95(4), pp. 1138-1141, 2012. <https://doi.org/10.5740/jaoacint.11-275>
- [99] C. H. Chan, R. Yusoff & G. C. Ngoh, „Modeling and kinetics study of conventional and assisted batch solvent extraction,“ *Chem. Eng. Res. Des.*, br. 92(6), pp. 1169-1186, 2014. <https://doi.org/10.1016/j.cherd.2013.10.001>

- [100] L. H. Yao, C. Cheng, Y. Chen & Y. Liu, „The kinetics of green tea infusion,“ *J. Food Sci.*, br. 13(1), pp. 3-6, 1992. <https://scholar.google.com/>
- [101] Y. Tao, Z. Zhang & D. W. Sun, „Kinetic modeling of ultrasound-assisted extraction of phenolic compounds from grape marc: influence of acoustic energy density and temperature,“ *Ultrason. Sonochem.*, br. 21(4), pp. 1461-1469, 2014. <https://doi.org/10.1016/j.ultsonch.2014.01.029>
- [102] M. Bonfigli, E. Godoy, M. A. Reinheimer & N. J. Scenna, „Comparison between conventional and ultrasound-assisted techniques for extraction of anthocyanins from grape pomace. Experimental results and mathematical modeling,“ *J. Food Eng.*, br. 207, pp. 56-72, 2017. <https://doi.org/10.1016/j.jfoodeng.2017.03.011>
- [103] U. I. Abubakar, L. S. Chua & R. Aziz, „Kinetics of green solid-liquid extraction of andrographolide from *Andrographis paniculata*: effects of particle size and solid-liquid ratio,“ *Green Process. Synth.*, br. 4(5), pp. 399-410, 2015. <https://doi.org/10.1515/gps-2015-0018>
- [104] M. Spiro, D. Jaganyi, M. C. Broom, „The rates and temperature coefficients of caffeine extraction from green Chun Mee and black Assam Bukial teas,“ *Food Chem.*, br. 45, pp. 333-335, 1992. [https://doi.org/10.1016/0308-8146\(92\)90033-X](https://doi.org/10.1016/0308-8146(92)90033-X)
- [105] X. Xiao, W. Song, J. Wang, G. Li, „Microwave-assisted extraction performed in low temperature and in vacuo for the extraction of labile compounds in food samples,“ *Anal. Chim. Acta*, br. 712, pp. 85-93, 2012. <https://doi.org/10.1016/j.aca.2011.11.034>
- [106] S. Kitanović, D. Milenović & V. B. Veljković, „Empirical kinetic models for the resinoid extraction from aerial parts of St. John's wort (*Hypericum perforatum* L.),“ *Biochem. Eng. J.*, br. 41(1), pp. 1-11, 2008. <https://doi.org/10.1016/j.bej.2008.02.010>

- [107] I. Karabegović, M. Nikolova, D. Veličković, S. Stojičević, V. Veljković & M. Lazić, „Comparison of antioxidant and antimicrobial activities of methanolic extracts of the *Artemisia* sp. recovered by different extraction techniques,“ *Chin. J. Chem. Eng.*, br. 19(3), pp. 504-511, 2011. [https://doi.org/10.1016/S1004-9541\(11\)60013-X](https://doi.org/10.1016/S1004-9541(11)60013-X)
- [108] N. R. Jawade & A. R. Chavan, „Ultrasonic-Assisted extraction of aloin from *Aloe vera* gel,“ *Procedia Eng.*, br. 51, pp. 487-493, 2013. <https://doi.org/10.1016/j.proeng.2013.01.069>
- [109] A. Bucić-Kojić, M. Planinić, S. Tomas, M. Bilić & D. Velić, „Study of solid–liquid extraction kinetics of total polyphenols from grape seeds,“ *J. Food Eng.*, br. 81(1), pp. 236-242, 2007. <https://doi.org/10.1016/j.jfoodeng.2006.10.027>
- [110] M. D. Vetel, V. G. Lade & V. K. Rathod, „Extraction of ursolic acid from *Ocimum sanctum* by ultrasound: process intensification and kinetic studies,“ *Chem. Eng. Process. Process Intensif.*, br. 69, pp. 24-30, 2013. <https://doi.org/10.1016/j.cep.2013.01.011>
- [111] P. S. Milić, K. M. Rajković, O. S. Stamenković & V. B. Veljković, „Kinetic modeling and optimization of maceration and ultrasound-extraction of resinoid from the aerial parts of white lady’s bedstraw (*Galium mollugo* L.),“ *Ultrason. Sonochem.*, br. 20(1), pp. 525-534, 2013. <https://doi.org/10.1016/j.ultsonch.2012.07.017>
- [112] J. Xi, L. Yan & L. He, „Pressure-dependent kinetic modeling of solid–liquid extraction of the major green tea constituents,“ *Sep. Purif. Technol.*, br. 133, pp. 155-159, 2014. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2014.06.043>
- [113] S. Meziane & H. Kadi, „Kinetics and thermodynamics of oil extraction from olive cake,“ *J. Am. Oil Chem. Soc.*, br. 85(4), pp. 391-396, 2008. <https://doi.org/10.1007/s11746-008-1205-2>

- [114] F. Amarni, H. Kadi, „Kinetics study of microwave-assisted solvent extraction of oil from olive cake using hexane: comparison with the conventional extraction,“ *Innovative Food Sci. Emerg. Technol.* , br. 11, pp. 322-327, 2010. <https://doi.org/10.1016/j.ifset.2010.01.002>
- [115] D. Jaganyi & S. P. Madlala, „Kinetics of coffee infusion: a comparative study on the extraction kinetics of mineral ions and caffeine from several types of medium roasted coffees,“ *J. Sci. Food Agric.*, br. 80(1), pp. 85-90, 2000. <https://scholar.google.com/>
- [116] A. Ziaedini, A. Jafari & A. Zakeri, „Extraction of antioxidants and caffeine from green tea (*Camelia sinensis*) leaves: kinetics and modeling,“ *Food Sci. Technol. Int.*, br. 16(6), pp. 505-510, 2010. <https://doi.org/10.1177%2F1082013210367567>
- [117] W. E. Price & J. C. Spitzer, „The kinetics of extraction of individual flavanols and caffeine from a Japanese green tea (Sen Cha Uji Tsuyu) as a function of temperature,“ *Food chem.*, br. 50(1), pp. 19-23, 1994. [https://doi.org/10.1016/0308-8146\(94\)90086-8](https://doi.org/10.1016/0308-8146(94)90086-8)
- [118] L. Lazar, A. I. Talmaciu, I. Volf & V. I. Popa, „Kinetic modeling of the ultrasound-assisted extraction of polyphenols from *Picea abies* bark,“ *Ultrason. Sonochem.* , br. 32, pp. 191-197, 2016. <https://doi.org/10.1016/j.ultsonch.2016.03.009>
- [119] M. R. González-Centeno, F. Comas-Serra, A. Femenia, C. Rosselló & S. Simal, „Effect of power ultrasound application on aqueous extraction of phenolic compounds and antioxidant capacity from grape pomace (*Vitis vinifera* L.): experimental kinetics and modeling,“ *Ultrason. Sonochem.*, br. 22, pp. 506-514, 2015. <https://doi.org/10.1016/j.ultsonch.2014.05.027>
- [120] D. P. Makris, „Kinetics of ultrasound-assisted flavonoid extraction from agri-food solid wastes using water/glycerol mixtures,“ *Resources*, br. 5(1), pp. 7, 2016. <http://dx.doi.org/10.3390/resources5010007>

- [121] R. Y. Krishnan & K. S. Rajan, „Microwave assisted extraction of flavonoids from Terminalia bellerica: study of kinetics and thermodynamics,“ *Sep. Purif. Technol.*, br. 157, pp. 169-178, 2016. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2015.11.035>
- [122] H. S. Kusuma & M. Mahfud, „Microwave-assisted hydrodistillation for extraction of essential oil from patchouli (*Pogostemon cablin*) leaves,“ *Period. Polytech., Chem. Eng.*, br. 61(2), pp. 82-92. <https://doi.org/10.3311/PPch.8676>
- [123] D. M. Patil & K. G. Akamanchi, „Microwave assisted process intensification and kinetic modelling: Extraction of camptothecin from *Nothapodytes nimmoniana* plant,“ *Ind. Crops Prod.*, br. 98, pp. 60-67, 2017. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2017.01.023>
- [124] S. Vyazovkin & C. A. Wight, „Isothermal and non-isothermal kinetics of thermally stimulated reactions of solids,“ *Int. Rev. Phys. Chem.*, br. 17(3), pp. 407-433, 1998. <https://doi.org/10.1080/014423598230108>
- [125] P. Šimon, „The concept of single-step approximation and the non-Arrhenian kinetics in modelling the processes occurring in foods,“ *J. Food Nutr. Res.*, br. 50(2), pp. 133-138, 2011. [Google Scholar](#)
- [126] A. Khawam & D. R. Flanagan, „Solid-state kinetic models: basics and mathematical fundamentals,“ *J. Phys. Chem. B*, br. 110(35), pp. 17315-17328, 2006. <https://doi.org/10.1021/jp062746a>
- [127] A. Bērziņš & A. Actiņš, „Evaluation of Kinetic Parameter Calculation Methods for Non-Isothermal Experiments in Case of Varying Activation Energy in Solid-State Transformations,“ *Latv. J. Chem.*, br. 51(3), pp. 209-227, 2012. <https://doi.org/10.2478/v10161-012-0013-z>
- [128] H. L. Friedman, „Kinetics of thermal degradation of char-forming plastics from thermogravimetry: Application to a phenolic plastic,“ *J. Polym. Sci. Part*

- C: *Polymer Symposia*, br. 6, pp. 183-195, 1964.
<https://doi.org/10.1002/polc.5070060121>
- [129] T.Y. Wu, N. Guo, C.Y. Teh, J.X.W. Hay, „Theory and Fundamentals of Ultrasound,“ u *Advances in Ultrasound Technology for Environmental Remediation*, Dordrecht, SpringerBriefs in Molecular Science, 2013.
https://doi.org/10.1007/978-94-007-5533-8_2
- [130] M. Wang & W. Yuan, „Modeling bubble dynamics and radical kinetics in ultrasound induced microalgal cell disruption,“ *Ultrason. Sonochem.*, br. 28, pp. 7-14, 2016. <https://doi.org/10.1016/j.ultsonch.2015.06.025>
- [131] D. Chen, S. K. Sharma, A. Mudhoo, „Applications of ultrasound in water and wastewater treatment,“ u *Handbook on application of ultrasound: sonochemistry forsustainability*, Boca Raton, Florida, CRC Press, Taylor & Francis Group, 2012. [Google Scholar](#)
- [132] S. R. Shirsath, S. H. Sonawane & P. R. Gogate, „Intensification of extraction of natural products using ultrasonic irradiations—A review of current status,“ *Chem. Eng. Process. Process Intensif.*, br. 53, pp. 10-23, 2012.
<https://doi.org/10.1016/j.cep.2012.01.003>
- [133] M. A. Margulis, „Fundamental aspects of sonochemistry,“ *Ultrasonics*, br. 30, pp. 152-155, 1992. [https://doi.org/10.1016/0041-624X\(92\)90065-T](https://doi.org/10.1016/0041-624X(92)90065-T)
- [134] T. Lepoint, F. Mullie, „What exactly is Cavitation Chemistry,“ *Ultrason. Sonochem.*, br. 1, pp. 13-22, 1994. [https://doi.org/10.1016/1350-4177\(94\)90020-5](https://doi.org/10.1016/1350-4177(94)90020-5)
- [135] M. R. Hoffmann, I. Hua & R. Höchemer, „Application of ultrasonic irradiation for the degradation of chemical contaminants in water,“ *Ultrason. Sonochem.*, br. 3(3), pp. 163-172, 1996. [https://doi.org/10.1016/S1350-4177\(96\)00022-3](https://doi.org/10.1016/S1350-4177(96)00022-3)

- [136] M. Gigov, B. Adnadjevic, J. Jovanovic, „Effect of ultrasonic field on isothermal kinetics of fullerene polyhydroxylation,“ *Sci. Sinter.*, br. 48, pp. 259-272, 2016. <https://doi.org/10.2298/SOS1602259G>
- [137] T. J. Mason, *Chemistry with Ultrasound*, London ; New York : New York, NY, USA : Published for the Society of Chemical Industry by Elsevier Applied Science, Elsevier Science Pub. Co, 1990. [ISBN 185166422X](https://doi.org/10.1016/B978-0-444-51664-2)
- [138] B. Adnadjevic, M. Gigov, J. Jovanovic, „The effects of external physical fields on the isothermal kinetics of fullerol formation,“ *React. Kinet. Mech. Catal.*, br. 123, pp. 269-286, 2018. <https://doi.org/10.1007/s11144-017-1326-4>
- [139] B. Adnadjevic & J. Jovanovic, „The effects of microwave heating on the isothermal kinetics of chemicals reactions and physicochemical processes,“ u *Advances in Induction and Microwave Heating of Mineral and Organic Materials*, InTech, 2011. [ISBN 978-953-307-522-8](https://doi.org/10.1002/9789533075228)
- [140] M. Letellier & H. Budzinski, „Microwave assisted extraction of organic compounds,“ *Analisis*, br. 27(3), pp. 259-270, 1999. <https://doi.org/10.1051/analisis:1999116>
- [141] L. Perreux & A. Loupy, „A tentative rationalization of microwave effects in organic synthesis according to the reaction medium, and mechanistic considerations,“ *Tetrahedron*, br. 57(45), pp. 9199-9223, 2001. [Google Scholar](https://doi.org/10.1016/S0040-4039(01)62000-0)
- [142] A. D. la Hoz, A. Díaz-Ortiz & A. Moreno, „Microwaves in organic synthesis. Thermal and non-thermal microwave effects,“ *Chem. Soc. Rev.*, br. 34(2), pp. 164-178, 2005. <https://doi.org/10.1039/B411438H>
- [143] G. Bond, R. B. Moyes, S. D. Pollington & D. A. Whan, „The superheating of liquids by microwave-radiation,“ *Chem. Ind.*, br. (18), pp. 686-687, 1991. [Google Scholar](https://doi.org/10.1039/C19910001800686A)

- [144] D. R. Baghurst & D. M. P. Mingos, „Superheating effects associated with microwave dielectric heating,“ *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, br. (9), pp. 674-677, 1992. <https://doi.org/10.1039/C39920000674>
- [145] P. Klán, J. Literák & S. Relich, „Molecular photochemical thermometers: investigation of microwave superheating effects by temperature dependent photochemical processes,“ *J. Photochem. Photobiol., A*, br. 143(1), pp. 49-57, 2001. [https://doi.org/10.1016/S1010-6030\(01\)00481-6](https://doi.org/10.1016/S1010-6030(01)00481-6)
- [146] X. Zhang, D. O. Hayward & D. M. P. Mingos, „Apparent equilibrium shifts and hot-spot formation for catalytic reactions induced by microwave dielectric heating,“ *Chem. Commun.*, br. (11), pp. 975-976, 1999. <https://doi.org/10.1039/A901245A>
- [147] A. D. la Hoz, A. Díaz-Ortiz & A. Moreno, „Review on non-thermal effects of microwave irradiation in organic synthesis,“ *J. Microwave Power Electromagn. Energy*, br. 41(1), pp. 45-66, 2006. <https://doi.org/10.1080/08327823.2006.11688549>
- [148] S. K. Dewan, „Microwave effect in organic reactions,“ *Indian journal of chemistry*, br. 45B, pp. 2337-2340, 2006. [Google Scholar](#)
- [149] M. A. Herrero, J. M. Kremsner & C. O. Kappe, „Nonthermal microwave effects revisited: on the importance of internal temperature monitoring and agitation in microwave chemistry,“ *J. Org. Chem.*, br. 73(1), pp. 36-47, 2008. <https://doi.org/10.1021/jo7022697>
- [150] J. J. Paré, J. M. Bélanger & S. S. Stafford, „Microwave-assisted process (MAP™): a new tool for the analytical laboratory,“ *TrAC, Trends Anal. Chem.*, br. 13(4), pp. 176-184, 1994. [https://doi.org/10.1016/0165-9936\(94\)87033-0](https://doi.org/10.1016/0165-9936(94)87033-0)
- [151] J. G. P. Binner, N. A. Hassine & T. E. Cross, „The possible role of the pre-exponential factor in explaining the increased reaction rates observed during the microwave synthesis of titanium carbide,“ *J. Mater. Sci.*, br. 30(21), pp. 5389-5393, 1995. <https://doi.org/10.1007/BF00351548>

- [152] V. G. Gude, P. Patil, E. Martinez-Guerra, S. Deng, N. Nirmalakhandan, „Microwave energy potential for biodiesel production,“ *Sustainable Chem. Processes*, br. 1(5), pp. 1-31, 2013. <https://doi.org/10.1186/2043-7129-1-5>
- [153] D. Lewis, J. Summers, T. Ward, J. McCrath , „Accelerated imidization reactions using microwave radiations,“ *J. Polym. Sci., Part A.; Polym. Chem.*, br. 30, pp. 1647-1653, 1992. <https://doi.org/10.1002/pola.1992.080300817>
- [154] J. Hunt, A. Ferrari, A. Lita, M. Crosswhite, B. Ashley, A.E. Stiegman, „Microwave-specific enhancement of the carbon–carbon dioxide (Boudouard) reaction,“ *J. Phys. Chem. C*, br. 117(51), pp. 26871-26880, 2013. <https://doi.org/10.1021/jp4076965>
- [155] A. Loupy & R. S. Varma, „Microwave effects in organic synthesis,“ *Chim. Oggi-Chem. Today*, br. 24(3), pp. 36, 2006. [Google Scholar](#)
- [156] Y. Li & W. Yang, „Microwave synthesis of zeolite membranes: a review,“ *J. Membr. Sci.*, br. 316(1-2), pp. 3-17, 2008. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2007.08.054>
- [157] D. Stuerga, P. Gaillard , „Microwave athermal effects in chemistry: a myth’ anthropy –Part II: orienting effect and thermodynamic consequences of electric field,“ *J. Microwave Power Electromagn*, br. 31, pp. 101-113, 1996. <https://doi.org/10.1080/08327823.1996.11688300>
- [158] W. C. Conner, G. A. Tompsett, „How could and do microwaves influence chemistry at interfaces,“ *J. Phys. Chem. B*, br. 112(7), pp. 2110-2118, 2008. <https://doi.org/10.1021/jp0775247>
- [159] H. N. Wanyika, E. G. Gatebe, L. M. Gitu, E. K. Ngumba & C. W. Maritim, „Determination of caffeine content of tea and instant coffee brands found in the Kenyan market,“ *Afr. J. Food Sci.*, br. 4(6), pp. 353-358, 2010. <https://doi.org/10.5897/AJFS>

- [160] A. G. F. Stapley, „Modelling the kinetics of tea and coffee infusion,“ *Journal of the Science of Food and Agriculture*, br. 82(14), pp. 1661-1671, 2002. <https://doi.org/10.1002/jsfa.1250>
- [161] Veljković, V. B., Milenović, D. M. , „Analiza ekstrakcije rezinoida kantariona (*Hypericum perforatum* L.),“ *Hemijska industrija*, br. 56(2), pp. 60-67, 2002. <https://doi.org/10.2298/HEMIND0202060V>
- [162] M. E. Brown, D. Dollimore, A. K. Galway, „Reactions in the solid state,“ u *Comprehensive Chemical Kinetics*, Amsterdam, Elsevier, 1980. [https://doi.org/10.1016/S0069-8040\(08\)70381-9](https://doi.org/10.1016/S0069-8040(08)70381-9)
- [163] N. Sbirrazzuoli, L. Vincent, A. Mija, & N. Guigo, „Integral, differential and advanced isoconversional methods: complex mechanisms and isothermal predicted conversion–time curves,“ *Chemom. Intell. Lab. Syst.*, br. 96(2), pp. 219-226, 2009. <https://doi.org/10.1016/j.chemolab.2009.02.002>
- [164] A.R. Linares, S.L. Hase, M.L. Vergara, S.L. Resnik, „Modeling yerba mate aqueous extraction kinetics: Influence of temperature,“ *J. Food Eng.*, br. 97, pp. 471–477, 2010. <https://doi.org/10.1016/j.jfoodeng.2009.11.003>
- [165] V. V. Milevskaya, T. S. Butylskaya, Z. A. Temerdashev, M. A. Statkus, N. V. Kiseleva, „Kinetics of Extraction of Biologically Active Substances from Medicinal Plant Raw Materials using Different Techniques,“ *Moscow Univ. Chem. Bull.*, br. 72(6), pp. 260-266, 2017. <https://doi.org/10.3103/S0027131417060062>
- [166] D. S. Eisenberg, W. Kauzmann, *The structure and properties of water*, USA: Oxford University Press, 2005. [Google Scholar](#)
- [167] Y. H. Shao, Z. R. Liu, X. N. Ren, S. Y. Heng, P. Yue, X. N. Xu, „Kinetic compensation effect of kinetic parameters of thermal explosion test,“ *Applied Mechanics and Materials*, br. 184, pp. 1408-1417, 2012. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/AMM.184-185.1408>

- [168] S. Vyazovkin, W. Linert, „Detecting isokinetic relationships in non-isothermal systems by the isoconversional method,“ *Thermochim. Acta*, br. 269, pp. 61-72, 1995. [https://doi.org/10.1016/0040-6031\(95\)02354-2](https://doi.org/10.1016/0040-6031(95)02354-2)
- [169] B. K. Adnadjević, J. D. Jovanović, „Kinetics of isothermal ethanol adsorption onto a carbon molecular sieve under conventional and microwave heating,“ *Chem. Eng. Technol.*, br. 35(4), pp. 761-768, 2012. <https://doi.org/10.1002/ceat.201100153>
- [170] S. K. Srivastava, V. B. Singh, „Ab initio and DFT studies of the structure and vibrational spectra of anhydrous caffeine,“ *Spectrochim. Acta, Part A*, br. 115, pp. 45-50, 2013. <https://doi.org/10.1016/j.saa.2013.06.005>
- [171] M. M. Nolasco, A. M. Amado, P. J. Ribeiro-Claro, „Computationally-Assisted Approach to the Vibrational Spectra of Molecular Crystals: Study of Hydrogen-Bonding and Pseudo-Polymorphism,“ *ChemPhysChem*, br. 7, br. 2150-2161, 2006. <https://doi.org/10.1002/cphc.200600308>
- [172] A. Dominguez-Vidal, N. Kaun, M. J. Ayora-Cañada, B. Lendl, „Probing intermolecular interactions in water/ionic liquid mixtures by far-infrared spectroscopy,“ *J. Phys. Chem. B*, br. 111(17), pp. 4446-4452, 2007. <https://doi.org/10.1021/jp068777n>

7. ПРИЛОГ

7.1. Објављени радови у оквиру тезе

Из теме ове докторске дисертације проистекли су следећи радови:

КАТЕГОРИЈА М21: Рад у врхунском међународном часопису

- 2017 Borivoj Adnadjevic, **Biljana Koturevic**, Jelena Jovanovic, "Comparative kinetic analysis of isothermal extraction of caffeine from guarana seed under conventional and microwave heating". Chemical Engineering Research and Design Part A (2017). Vol.118, pp.61-70. DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.cherd.2016.12.006>

КАТЕГОРИЈА М22: Рад у истакнутом међународном часопису

- 2017 **Koturevic B.**, Adnadjevic B., "Isothermal Green Microwave Assisted Extraction of Caffeine from Guarana. A Kinetic Study". Green Processing and Synthesis (GREENPS) (2017) Vol. 6, Issue 6, pp. 555-565. DOI: <https://doi.org/10.1515/gps-2016-0135>

КАТЕГОРИЈЕ М33: Саопштења са међународних научних скупова штампаних у целини

- 2018 **B. Koturević**, B. Adnađević, J. Jovanović, "A kinetic study of the isothermal microwave assisted extraction of hypericin from the flowering tops of hypericum perforatum", Proceedings of 14th International Conference on fundamental and applied aspects of Physical chemistry, Beograd, Serbia (2018). Vol. 2, ISBN 978-86-82475-37-8
- 2016 **Koturević B.**, Jovanović J., Adnađević B., „Extraction of caffeine from coffee using hydrodynamic cavitation“, Proceedings of 13th International Conference on fundamental and applied aspects of Physical chemistry, Beograd, Serbia (2016). Vol. 1, ISBN 978-86-82475-34-7.
- 2014 **Koturević B.**, Jovanović J., Adnađević B., „Kinetic studies of microwave extraction of caffeine from guarana seed in aqueous solution“, Proceedings of 12th International Conference on fundamental and applied aspects of Physical chemistry, Beograd, Serbia (2014). Vol. 1, ISBN 978-86-82475-30-9.

7.2. Биографија аутора

Биљана Котуревић, рођена је у Краљеву 15.10.1982. године, где је завршила основну и средњу медицинску школу са одличним успехом. Дипломирала је 2008. године на Природно-математичком факултету у Новом Саду (одсек хемија/биохемија), са просечном оценом 8,52. Дипломски рад на тему: „Редукција 17-пиколил и 17-пиколинилиден супституисаних деривата 5-андростена”, одбранила је са оценом 10, на катедри за органску хемију.

Специјалистичке студије смера криминалистичко-форензичке идентификације на Криминалистичко-полицијској академији у Београду, уписала је школске 2010/11 године. Студије завршава 2012. године са просечном оценом 9.86. Специјалистички рад под насловом “Форензички методи идентификација синтетичких дрога”, одбранила је са оценом 10.

Мастер студије на Факултету за физичку хемију Универзитета у Београду, уписала је школске 2012/13 године. Студије је завршила 2013. године са просечном оценом 9,6. Мастер рад на тему “Утицај микроталасног загревања на кинетику екстракције кофеина из семена гуаране”, одбранила је са оценом 10.

Докторске студије на Факултету за физичку хемију Универзитета у Београду, уписала је школске 2013/14 године.

Одлуком Наставно-научног већа Криминалистичко-полицијске академије, одржаног децембра 2012. године, изабрана је у звање и на радно место сарадника у настави. Након избора у наведено звање, изводила је практичну наставу на више предмета на основним академским и струковним студијама: Криминалистичка техника, Основи криминалистичке технике и Основи форензике. На специјалистичким студијама, била је ангажована за извођење практичне наставе на предметима Криминалистичко форензички методи идентификација трагова материјала и Форензичар и форензичке лабораторије. Од избора у звање асистента

за ужу научну област Хемијско инжењерство, од 2014. године до данас, изводи практични део наставе на предметима Увод у хемију, Органска и неорганска хемија и Физичка хемија на основним академским студијама форензичког инжењерства, као и Криминалистичка техника на основним академским студијама криминалистике.

У свом истраживачком раду, испитује кинетику конвенционалне, као и неконвенционалних техника екстракције активних супстанци из биљног материјала. Такође испитује могућност имплементације нових техника екстракције у припреми узорака за форензичку анализу. Досадашњи рад везан је за проучавање: изотермне кинетике екстракције кофеина из семена гваране (*Paullinia cupana*, *Sapindaceae*) у условима деловања различитих физичких поља; екстракције канабиноида из канабиса применом микроталасног зрачења; форензичким методама идентификације синтетичких дрога. Публиковала је радове у врхунским и истакнутим међународном часописима, у часописима националног значаја, више радова саопштила је на међународним научним скуповима и у тематским националним зборницима. Коаутор је практикума Увод у хемију-практикум за лабораторијске вежбе, који је Криминалистичко-полицијска академија издала 2016. године.

8. ПРИЛОЗИ

Прилог 1.

Изјава о ауторству

Потписани-а Биљана Котуревић

број индекса _____

Изјављујем

да је докторска дисертација под насловом

УТИЦАЈ ФИЗИЧКИХ ПОЉА НА КИНЕТИКУ ЕКСТРАКЦИЈЕ КОФЕИНА ИЗ
СЕМЕНА ГВАРАНЕ (PAULLINIA CUPANA, SAPINDACEAE)

- резултат сопственог истраживачког рада,
- да предложена дисертација у целини ни у деловима није била предложена за добијање било које дипломе према студијским програмима других високошколских установа,
- да су резултати коректно наведени и
- да нисам кршио/ла ауторска права и користио интелектуалну својину других лица.

Потпис докторанда

У Београду, _____

Прилог 2.

Изјава о истоветности штампане и електронске верзије докторског рада

Име и презиме аутора Билјана Котуревић

Број индекса _____

Студијски програм докторске академске студије физичке хемије

Наслов рада УТИЦАЈ ФИЗИЧКИХ ПОЉА НА КИНЕТИКУ ЕКСТРАКЦИЈЕ
КОФЕИНА ИЗ СЕМЕНА ГВАРАНЕ (PAULLINIA CUPANA, SAPINDACEAE)

Ментор проф. др Боривој Аднађевић

Потписани/а _____

Изјављујем да је штампана верзија мог докторског рада истоветна електронској верзији коју сам предао/ла за објављивање на порталу **Дигиталног репозиторијума Универзитета у Београду**.

Дозвољавам да се објаве моји лични подаци везани за добијање академског звања доктора наука, као што су име и презиме, година и место рођења и датум одбране рада.

Ови лични подаци могу се објавити на мрежним страницама дигиталне библиотеке, у електронском каталогу и у публикацијама Универзитета у Београду.

Потпис докторанда

У Београду, _____

Прилог 3.

Изјава о коришћењу

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

УТИЦАЈ ФИЗИЧКИХ ПОЉА НА КИНЕТИКУ ЕКСТРАКЦИЈЕ КОФЕИНА ИЗ СЕМЕНА ГВАРАНЕ (PAULLINIA CUPANA, SAPINDACEAE)

која је моје ауторско дело.

Дисертацију са свим прилозима предао/ла сам у електронском формату погодном за трајно архивирање.

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

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

(Молимо да заокружите само једну од шест понуђених лиценци, кратак опис лиценци дат је на полеђини листа).

Потпис докторанда

У Београду, _____

1. Ауторство - Дозвољавање умножавање, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, и прераде, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце, чак и у комерцијалне сврхе. Ово је најслободнија од свих лиценци.

2. Ауторство – некомерцијално. Дозвољавање умножавање, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, и прераде, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце. Ова лиценца не дозвољава комерцијалну употребу дела.

3. Ауторство - некомерцијално – без прераде. Дозвољавање умножавање, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, без промена, преобликовања или употребе дела у свом делу, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце. Ова лиценца не дозвољава комерцијалну употребу дела. У односу на све остале лиценце, овом лиценцом се ограничава највећи обим права коришћења дела.

4. Ауторство - некомерцијално – делити под истим условима. Дозвољавање умножавање, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, и прераде, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце и ако се прерада дистрибуира под истом или сличном лиценцом. Ова лиценца не дозвољава комерцијалну употребу дела и прерада.

5. Ауторство – без прераде. Дозвољавање умножавање, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, без промена, преобликовања или употребе дела у свом делу, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце. Ова лиценца дозвољава комерцијалну употребу дела.

6. Ауторство - делити под истим условима. Дозвољавање умножавање, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, и прераде, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце и ако се прерада дистрибуира под истом или сличном лиценцом. Ова лиценца дозвољава комерцијалну употребу дела и прерада. Слична је софтверским лиценцама, односно лиценцама отвореног кода.