

# Modelovanje kinetike hidrodestilacije etarskog ulja ploda kleke (*Juniperus communis* L.) nelinearnom regresijom

Dragana B. Radosavljević<sup>1</sup>, Siniša S. Ilić<sup>1</sup>, Svetomir Ž. Milojević<sup>1</sup>, Živko C. Bojović<sup>2</sup>, Miljana S. Marković<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Fakultet tehničkih nauka, Univerzitet u Prištini, Kosovska Mitrovica, Srbija

<sup>2</sup>Fakultet tehničkih nauka, Univerzitet u Novom Sadu, Novi Sad, Srbija

## Izvod

U ovom radu su prikazani rezultati modelovanja kinetike hidrodestilacije etarskog ulja ploda kleke polinomno-logaritamskim modelom, dobijeni primenom nelinearne regresije. Za razliku od postojećih modela, gde je potrebno poznavanje ukupne količine etarskog ulja koje se može izdvojiti iz biljke ( $q_{\infty}$ ) kako bi se odredili parametri modela, u našem modelu je ta veličina sastavni deo nepoznatih parametara modela koji se određuju nelinearnom regresijom. Razvijeni model daje bolje slaganje sa eksperimentalnim vrednostima u odnosu na postojeće, opšteprihvaćene kinetičke modele ovog procesa, što je dokazano upotrebom nekoliko različitih mera odstupanja izračunatih u odnosu na eksperimentalno dobijene rezultate.

**Ključne reči:** modelovanje, nelinearna regresija, predikcija, hidrodestilacija, etarsko ulje.

Dostupno na Internetu sa adrese časopisa: <http://www.ache.org.rs/HI/>

Većina radova koji se odnose na izdvajanje etarskih ulja iz različitih biljnih materijala bavi se sastavom, prinosom i kvalitetom dobijenih ulja. Kinetika procesa izdvajanja etarskih ulja je manje izučavana [1] uprkos njenom značaju ne samo za fundamentalno razumevanje, već i za optimizaciju, kontrolu i vođenje ovog procesa, kako u laboratorijskim tako i u industrijskim uslovima. Dva najčešće korišćena modela kojima se opisuje kinetika procesa izdvajanja etarskog ulja su troparametarski model Sovova-Aleksovski [2] i dvoparametarski model Milojević i sar. [3]. U troparametarskom modelu Sovova-Aleksovski [2] dve različite vremenske konstante opisuju procese koji se istovremeno odvijaju tokom hidrodestilacije, dok treći parametar opisuje deo etarskog ulja koji se izdvaja brзом hidrodestilacijom. Kod drugog modela [3] kinetika procesa je opisana sa dva parametra koji karakterišu faze brze (tzv. ispiranje) i spore (difuzija) hidrodestilacije.

Algoritmi veštačke inteligencije, uz matematičko modelovanje, daju mogućnost da se smanjenjem broja eksperimenata, kao i smanjenjem vremena trajanja eksperimenata, poboljša efikasnost procesa izdvajanja etarskih ulja. U ovom pristupu se, polazeći od eksperimentalno određenih parametara, matematički model procesa određuje korišćenjem različitih vidova prepoznavanja, što ne zahteva poznavanje strukture procesa (sistema) i veza između parametara (atributa). Zbog složenosti tehnoloških procesa, ova metodologija se sve češće koristi za dobijanje matematičkih modela. Da

bi se napravili pomenuti modeli mogu se koristiti analitičke i statističke metode modelovanja. Kod analitičkih metoda se na osnovu poznatih zakonitosti podsistema pretpostavlja jednačina modela i ispituje njena primenljivost. Za razliku od analitičkih metoda, statističkim modelovanjem se na osnovu dostupnih podataka (bez potrebe za poznavanjem prirodnih zakonitosti) uz pomoć različitih statističkih metoda kreiraju optimalni modeli za koje su greške u odnosu na poznate podatke minimalne.

Regresiona analiza je metod kojim se ispituje i utvrđuje zavisnost između dve ili više promenljivih, odnosno procenjuje uticaj promene jedne ili više promenljivih na druge promenljive [4]. Regresione tehnike omogućavaju da se takva zavisnost (korelacija) kvantitativno izrazi, ali i da se dobijeni model koristi za predviđanje onih podataka za koje nema merenja ili se pak koristi da se dođe do parametara koji su deo te zavisnosti i sl. Ovo se postiže odgovarajućim regresionim modelima koji, pomoću matematičke formule i niza odgovarajućih pretpostavki, opisuju navedenu zavisnost.

Nelinearna regresija je oblik regresione analize u kome je neophodno određivanje funkcije (modela) sa skupom parametara koja se najbolje uklapa sa podacima. Kod regresionog modela u kome je definisana funkcija i skup početnih parametara, do najboljih vrednosti parametara se može doći upotrebom računarskih programa. Najveća uloga u određivanju zavisnosti promenljivih  $x$  i  $y$ , koje se analiziraju uz pomoć računarskih programa, je i dalje na strani čoveka koji mora da pretpostavi jednačinu zavisnosti  $y = f(x)$ . Koeficijenti u jednačini su u ovom slučaju nepoznati parametri i određuju se uz pomoć računarskih programa i ekspe-

NAUČNI RAD

UDK 582.477.6:615.322:66

Hem. Ind. 71 (5) 371–382 (2017)

Preписка: D.B. Radosavljević, Fakultet tehničkih nauka, Univerzitet u Prištini, Knjaza Miloša 7, 38220 Kosovska Mitrovica, Srbija.

E-pošta: dragana.radosavljevic@pr.ac.rs

Rad primljen: 15. jul, 2016

Rad prihvaćen: 19. decembar, 2016

<https://doi.org/10.2298/HEMIND160715048R>

rimenta, tako da vrednosti dobijene jednačinom najmanje odstupaju od merenih vrednosti.

Donedavno, kada softverski alati za određivanje parametara nelinearne regresije nisu bili lako dostupni, najbolji način za analizu nelinearnih podataka bila je njihova transformacija u linearnu regresiju, koja predstavlja najjednostavniji slučaj za opis zavisnosti jedne zavisne promenljive od nezavisne promenljive. Imajući u vidu da je ovakav način analize podataka neprecizan, jer transformacija menja strukturu greške modela a samim tim i distribuciju ukupne greške, poželjno je koristiti nelinearnu regresiju koja daje preciznije rezultate. Cilj nelinearne regresije jeste da se odrede vrednosti parametara modela i pronađe kriva koja najbliže opisuje eksperimentalne podatke, preciznije – da se pronađu vrednosti parametara, koje će sa najvećom verovatnoćom biti odgovarajuće.

U ovom radu je predstavljen nelinearni model kinetike procesa ekstrakcije etarskog ulja kleke hidrodestilacijom, korišćenjem matematičke regresije. U cilju ocene njegovih performansi, ovaj model je upoređen sa relevantnim modelima koji su do sada najčešće korišćeni za modelovanje kinetike hidrodestilacije etarskih ulja iz različitih biljnih materijala.

## MODELI KINETIKE HIDRODESTILACIJE ETARSKOG ULJA

Etarsko ulje ploda kleke (*Juniper communis* L.) ima visoku komercijalnu vrednost i široku primenu u prehrambenoj, kozmetičkoj i farmaceutskoj industriji, kao i u veterini [5]. Ulje kleke je prisutno u bobicama obično u malim količinama pa je neophodno primeniti posebne tehnike radi dobijanja visokih prinosa ulja. Iako su za dobijanje etarskog ulja primenjivane razne tehnike, etarsko ulje kleke se najčešće dobija hidrodestilacijom. Osim ove tehnike, za dobijanje etarskih ulja se takođe koriste i: presovanje, ekstrakcija, kao i destilacija na sniženom pritisku [6]. Hidrodestilacija kleke, ne samo da daje ulje visokog kvaliteta, već je i relativno jednostavna i bezbedna u poređenju sa ostalim tehnikama ekstrakcije, tako da se ne može zanemariti ni posledični uticaj na zaštitu životne sredine primenom ove tehnike [7].

Više istraživača [2,3,8–10] je koristilo model zasnovan na drugom Fikovom (Fick) zakonu kako bi opisali kinetiku hidrodestilacije etarskog ulja iz različitih biljnih materijala. Pri tome se pretpostavlja da je etarsko ulje homogeno i istog sastava za sve biljne čestice, koje se smatraju izotropnim. Modelovanje kinetike izdvajanja etarskih ulja zahteva „fitovanje“ podataka dobijenih iz razvijenih modela sa eksperimentalnim podacima, što dovodi do problema ocene parametara. Generalno, ovaj problem se može formulisati kao problem pronalazjenja najmanje moguće greške između eksperimentalnih podataka i podataka dobijenih na osnovu jednačine modela. Tipičan proces izdvajanja etarskog ulja iz biljnog materijala tokom vremena korišćenjem procesa

hidrodestilacije prolazi kroz dve glavne faze, i to [3]: 1) na početku procesa količina (prinos) izdvojenog etarskog ulja se brzo povećava (faza brze destilacije ili ispiranja) i 2) pri kraju procesa prinos etarskog ulja se sporo povećava dok se ne uspostavi ravnoteža (faza spore destilacije ili difuzija) (slika 1a). Između ove dve faze je period usporavanja destilacije etarskog ulja.

Kako se u konačnom vremenskom intervalu ne može izdvojiti ukupna količina etarskog ulja, s obzirom na to da ta količina nije linearno proporcionalna vremenu, još jedan od zadataka istraživanja je predviđanje ravnotežnog prinosa etarskog ulja, koji se teorijski postiže u beskonačnom vremenu ( $q_{\infty}$  ~ ukupna količina etarskog ulja u biljnom materijalu koja se može izdvojiti pod datim uslovima hidrodestilacije). Ovo predviđanje se može jednostavno postići različitim metodama veštačke inteligencije kojima se simulira prirodan proces, kao što su: regresija, veštačke neuronske mreže, genetski algoritmi i slično [11]. Predviđanjem parametra  $q_{\infty}$  korišćenjem izmerenih veličina pri određivanju kinetike hidrodestilacije u početnom periodu procesa, uštedelo bi se vreme i sredstva neophodna za njegovo eksperimentalno određivanje u ovom dugotrajnom procesu. Poznavanje kinetičkog modela će dati osnovu za određivanje optimalnog vremena trajanja procesa hidrodestilacije koje obezbeđuje izvođenje procesa uz najveću dobit [12].

Kinetika hidrodestilacije etarskog ulja iz ploda kleke je tipična za hidrodestilaciju etarskog ulja iz većine biljnih materijala i potvrđuje mehanizam izdvajanja ulja u dve faze. Mehanizam hidrodestilacije je usko povezan sa anatomijom bobica kleke i njihovim usitnjavanjem. Na osnovu ovog mehanizma, kinetika hidrodestilacije etarskog ulja, ne samo iz ploda kleke nego i iz različitih delova raznih biljnih vrsta, izvedena pri različitim operativnim uslovima (brzina hidrodestilacije, hidromodul), bilo na laboratorijskom ili industrijskom nivou, uspešno se može opisati matematičkim modelima [7].

### Fenomenološki model Sovove i Aleksovskog (Model 1)

Sovova i Aleksovski [2] su izveli model za hidrodestilaciju etarskog ulja pod pretpostavkom da se istovremeno dešavaju dva procesa. U prvom slučaju etarsko ulje iz nerazorenih ćelija polako difunduje prema površini čestica, a u drugom slučaju se etarsko ulje sa površine razorenih ćelija brzo ekstrahuje. Rezultujuća jednačina ima dve različite vremenske konstante, od kojih veća po vrednosti odgovara unutrašnjoj difuziji kroz biljne čestice:

$$\frac{q}{q_{\infty}} = 1 - fe^{-k_1 t} - (1-f)e^{-k_2 t} \quad (1)$$

gde su:  $q$  – prinos etarskog ulja u vremenu  $t$ ,  $q_{\infty}$  – prinos etarskog ulja u vremenu  $t \rightarrow \infty$ , a  $f$ ,  $k_1$  i  $k_2$  – parametri modela koji se mogu izračunati fitovanjem

jednačine sa eksperimentalnim odnosima  $q/q_\infty$  i minimiziranjem sume kvadrata razlike između eksperimentalnih i izračunatih vrednosti [2]. Parametri  $k_1$  i  $k_2$  su konstante brzine „brze“ i „spore“ hidrodestilacije etarskog ulja, odnosno njihove recipročne vrednosti su vremenske konstante ovih procesa, dok je parametar  $f$  deo etarskog ulja koji se izdvaja „brzom“ hidrodestilacijom. Troparametarski model Sovove i Aleksovskog, do sada, najbolje opisuje kinetiku hidrodestilacije etarskog ulja ploda kleke [13].

### Model Milojevića i sar. (Model 2)

Prema modelu Milojevića i sar., faza brze destilacije (ispiranje) etarskog ulja se dešava trenutno po otpočinjanju procesa hidrodestilacije, posle čega se odvija faza spore destilacije etarskog ulja. Dvoparametarski model koji opisuje kinetiku izolacije etarskog ulja iz usitnjenih bobica kleke hidrodestilacijom ima osnovnu kinetičku jednačinu [3] oblika:

$$\frac{q}{q_\infty} = 1 - (1 - b)e^{-kt} \quad (2)$$

gde parametar  $b$  karakteriše fazu brze hidrodestilacije, a parametar  $k$  fazu spore hidrodestilacije (tzv. konstanta brzine spore hidrodestilacije). Parametri kinetičkog modela,  $b$  i  $k$ , računaju se iz eksperimentalnih podataka metodom linearne regresije korišćenjem linearizovanog oblika jednačine:

$$\ln\left(1 - \frac{q}{q_\infty}\right) = \ln(1 - b) - kt \quad (3)$$

### Polinomno-logaritamski model (Model 3)

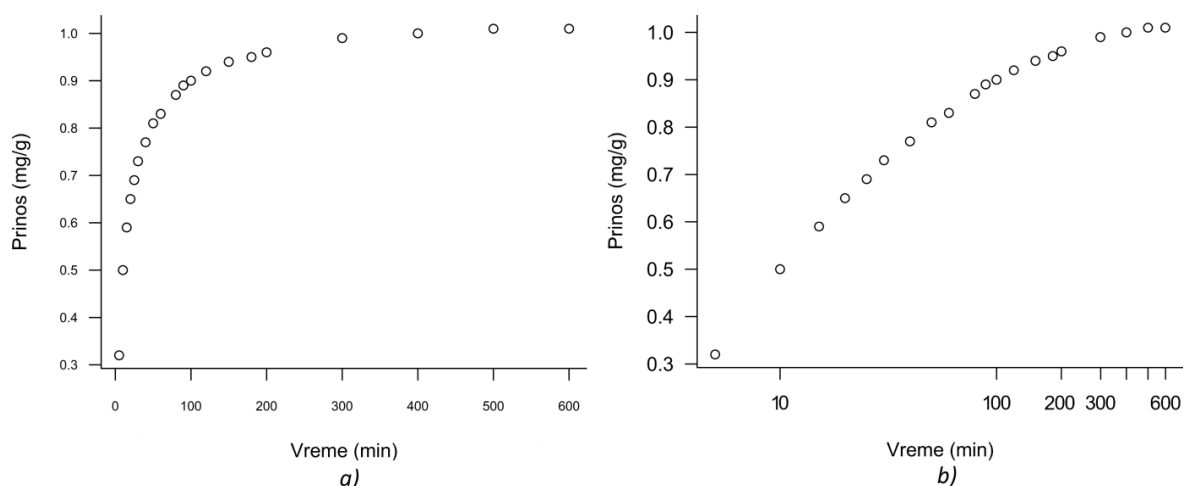
Posmatrajući eksperimente u kojima je praćena kinetika hidrodestilacije etarskog ulja (slika 1), može se

uočiti da se izdvajanje etarskog ulja na početku procesa odvija intenzivno, dok izdvajanje na kraju procesa teče veoma sporo (ekstenzivno). Dakle, u početnoj, „brzoj“ fazi hidrodestilacije se može uočiti velika promena u količini izdvojenog etarskog ulja, dok je na samom kraju hidrodestilacije, tokom više sati posmatranja (spora faza), ta promena vrlo mala. Kako bi kriva prinosa postala preglednija, pogodno je za vremensku osu koristiti logaritamsku skalu. Naime, ako se koristi linearna vremenska osa, onda će tačke koje opisuju fazu „brze“ hidrodestilacije biti „nagomilane“ u početnom delu grafika (slika 1a). Nasuprot tome, logaritamska skala smanjuje raspon između podeoka na osi bez „gubitka“ podataka i omogućava „razvučeno“ i pregledno predstavljanje malih vrednosti uz istovremeno sažeto predstavljanje velikih vrednosti, kao što se može videti na slici 1b. Ovo je posebno korisno u slučaju hidrodestilacije etarskog ulja jer razlika između manjih vrednosti ima veći značaj nego razlika između većih vrednosti (tj. vrednosti pri kraju procesa hidrodestilacije).

Prikazujući eksperimentalno dobijene podatke na grafiku sa logaritamskom skalom, veoma se jasno uočava da se zavisnost između količine izdvojenog etarskog ulja i proteklog vremena može „fitovati“ pomoću kvadratne jednačine (parabola):

$$\frac{q}{q_\infty} = a(\log t)^2 + b \log t + c \quad (4)$$

Zbog potrebe da se ovaj matematički model uporedi sa postojećim matematičkim modelima koji koriste linearnu x osu, uvođenjem smene  $x = \log t$  i ne narušavajući matematičke zakonitosti, jednačina modela se može zapisati u obliku:



Slika 1. Promena prinosa etarskog ulja tokom hidrodestilacije kleke u vremenu, pri čemu je vreme prikazano na a) linearnoj i b) logaritamskoj skali (maseni odnos biljni materijal:voda 1:3 i brzina hidrodestilacije  $8 \text{ cm}^3/\text{min}$  (slika je kreirana na osnovu podataka iz [7])).

Figure 1. Essential oil production during the hydro-distillation of juniper berries in time (plant material: water 1:3 mass ratio, hydrodistillation rate  $8 \text{ cm}^3/\text{min}$  (the figure is created based on data from [7])).

$$\frac{q}{q_{\infty}} = ax^2 + bx + c \quad (5)$$

Ovako dobijeni model je veoma jednostavan i pronalazanje njegovih parametara predstavlja rutinski posao.

Osim toga, matematički posmatrano, navedeni modeli 1 [2] i 2 [3] imaju tri, odnosno dva parametra, ukoliko se pretpostavi da je parametar  $q_{\infty}$  ranije određen. Korišćene vrednosti za parametar  $q_{\infty}$ , koji je sastavni deo navedenih modela 1 i 2, dobijene su eksperimentalno. U navedenim radovima [2,3], autori nisu naveli mogućnost za numeričko određivanje vrednosti ovog parametra. U tom slučaju (dakle, ukoliko se za predikciju podataka ne koristi veštačka inteligencija), određivanje parametra  $q_{\infty}$  se vrši tako što se proces hidrodestilacije pusti da „teče“ više sati (kod nekih biljnih materijala deset i više sati), kako bi se došlo do željenog podatka. Međutim, ukoliko parametar  $q_{\infty}$  ne bi bio poznat, onda navedeni modeli postaju, redom, četvoroparametarski, odnosno troparametarski:

*Model 1.* Sovova - Aleksovski:

$$q = q_{\infty} \left( 1 - fe^{-k_1 t} - (1-f)e^{-k_2 t} \right) \quad (6)$$

*Model 2.* Milojević i saradnici:

$$q = q_{\infty} \left( 1 - (1-b)e^{-kt} \right) \quad (7)$$

Za razliku od ovih, model 3 je u oba slučaja troparametarski:

$$\text{Model 3. } q = q_{\infty} \left( a(\log t)^2 + b \log t + c \right) \quad (8)$$

odnosno ako se uzme da je  $a_1 = q_{\infty} a$ ,  $b_1 = q_{\infty} b$  i  $c_1 = q_{\infty} c$ , onda model 3 postaje:

$$q = a_1 (\log t)^2 + b_1 \log t + c_1 \quad (9)$$

Iz jednačina (8) i (9) se može videti da je parametar  $q_{\infty}$  postao sastavni deo parametara:  $a_1, b_1$  i  $c_1$ . Vrednosti ovih parametara ( $a_1, b_1$  i  $c_1$ ) se mogu izračunati nelinearnom regresijom za svaki uzorak na osnovu prvih nekoliko eksperimentalnih merenja. To znači da izračunavanje vrednosti  $q_{\infty}$  nije uslov za određivanje parametara  $a_1, b_1$  i  $c_1$ .

Na osnovu ovako određenih parametara  $a_1, b_1$  i  $c_1$  nepoznata vrednost  $q_{\infty}$  se izračunava kada se u jednačini (9) promenljiva  $t$  zameni konkretnom vrednošću  $t = 600 \text{ min}$ , a to je maksimalno vreme za koje je eksperimentalnim putem određena vrednost parametra  $q_{\infty}$  iz obrađenih uzoraka [7,14,15–18].

## MATERIJAL I METODE

### Materijal

U ovom radu su korišćeni podaci dobijeni eksperimentima u kojima je primenjena tehnika hidrodestilacije etarskog ulja iz samlevenih, zrelih, nefermentisanih plodova kleke, ubranih na području severa Kosova i Metohije (Kopaonik i Rogozna). Eksperimentalni podaci su uzeti iz diplomskih radova i doktorskih disertacija [7,14–18]. Obradeno je osamdeset uzoraka. Osim podataka o prinosu etarskog ulja, prikupljeni su i podaci (atributi) o geografskom poreklu, nadmorskoj visini, izloženosti suncu, vremenu branja, načinu pripreme, vremenu trajanja bubrenja, hidromodulu, brzini hidrodestilacije i gustini ulja (dostupno kod autora po zahtevu).

### Metode modelovanja

Za obradu podataka je korišćen programski alat R-integrirano programsko okruženje za upravljanje podacima i za njihovu grafičku i numeričku analizu [19].

Ovde je korišćen nelinearni postupak metode najmanjih kvadrata zasnovan na Levenberg–Marquardt algoritmu. Kako bi navedeni računarski program odredio nepoznate parametre modela koristeći metodu nelinearne regresije, potrebno je pre početka rada definisati: procenjeni oblik modela kinetike (jednačinu) i odgovarajuće podatke o vremenu i prinosu etarskog ulja za svaki uzorak. Na osnovu zadatih ulaznih parametara kao rezultati se dobijaju procenjene vrednosti parametara zadatog modela (kroz konačan broj iteracija za svaki uzorak), kao i različiti statistički pokazatelji kojima se ocenjuje kvalitet modela.

### Ocena parametara modela nelinearne regresije i utvrđivanje validnosti modela

Osim grafikona, na osnovu koga se može izvršiti vizuelna procena, postoje i različiti kvantitativni pokazatelji za utvrđivanje usklađenosti ocenjivanog modela sa originalnim podacima.

Ocene parametara modela nelinearne regresije se dobijaju procenom minimuma kvadrata rastojanja eksperimentalnih tačaka od tačaka dobijenih odgovarajućim modelom. U tu svrhu računaju se:

RSS – rezidualna suma kvadrata (engl. Residual Sum of Squares):

$$RSS = \sum_{i=1}^n (y_{\text{exp}} - y_{\text{mod}})^2 \quad (10)$$

RSE – rezidualna standardna greška (engl. Residual Standard Error):

$$RSE = \sqrt{\frac{RSS}{n-2}} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (y_{\text{exp}} - y_{\text{mod}})^2}{n-2}} \quad (11)$$

MRPD – srednje relativno procentno odstupanje (engl. Mean Relative Percentage Deviation):

$$MRPD = 100 \frac{\sum_{i=1}^n |y_{\text{exp}} - y_{\text{mod}}|}{n y_{\text{exp}}} \quad (12)$$

gde je:  $y_{\text{exp}}$  – vrednost dobijena eksperimentom, a  $y_{\text{mod}}$  – vrednost izračunata korišćenjem matematičkog modela.

Dobar pokazatelj za utvrđivanje koji je od ponuđenih modela sa različitim brojem parametara bolji, osim navedenih kvantitativnih, je i „Akaike“ informacijski kriterijum (engl. Akaike's Information Criterion – AIC). Ovaj kriterijum se u mnogim naučnim oblastima često koristi kao ključ pri izboru između konkurentnih modela. On predstavlja relativnu meru kvaliteta modela, primenjenog na set podataka. Međutim, ovaj test ne daje informaciju o kvalitetu modela u apsolutnom smislu. Ukoliko se uporede dva loša modela, AIC će samo dati informaciju koji je model manje loš, ali ne i informaciju da su oba modela loša. Statistika ovog

kriterijuma se bazira na funkciji maksimalne verodostojnosti i broju parametara testirane raspodele [20]:

$$AIC = -2\log L + 2p \quad (13)$$

gde je:  $L$  – maksimalna vrednost funkcije verodostojnosti i  $p$  – broj parametara. AIC, po definiciji, uključuje i „kaznu“ za složenost modela (broj parametara).

Model je bolji ukoliko su mu niže vrednosti statistike (svi pokazatelji). Kao mera kompleksnosti korišćen je i broj iteracija za postizanje konvergencije. Model je efikasniji ako se do parametara dolazi u manjem broju iteracija.

## REZULTATI I DISKUSIJA

U tabeli 1 prikazani su parametri modela 3, koji se izračunavaju na osnovu izmerenih vrednosti u početnom delu procesa hidrodestilacije, pa je na osnovu njih procenjena vrednost parametra  $q_{\infty}$  i upoređena sa eksperimentalno dobijenim vrednostima. Parametri modela 3 koji su na taj način određeni prilagođeni su konkretnom biljnom materijalu i konkretnim uslovima izvođenja procesa hidrodestilacije (koji su u posmatranim eksperimentima veoma različiti).

Tabela 1. Rezultati određivanja parametara predloženog modela ( $a_1$ ,  $b_1$ ,  $c_1$  i  $q_{\infty}$ ) uz eksperimentalno određene vrednosti  $q_{\infty}$  u različitim ispitivanjima

Table 1. Model parameters ( $a_1$ ,  $b_1$ ,  $c_1$  and  $q_{\infty}$ ) and the experimental values of  $q_{\infty}$  in different studies

Uzorak broj	$a_1$	$b_1$	$c_1$	Ekspirimentalna vrednost za $q_{\infty}$	Procenjena vrednost za $q_{\infty}$	Razlika	Relativna greška	Ref.
1	0.0436	0.4245	-0.0053	1.53	1.51	-0.02	0.011	[7]
2	-0.2423	1.7623	-0.5421	2.42	2.48	0.06	0.027	
3	-0.4131	2.0397	-0.6355	2.20	1.88	-0.31	0.143	
4	-0.2990	1.9175	-1.0655	1.92	1.95	0.04	0.019	
5	0.4138	-0.1322	0.4114	1.81	3.24	1.43	0.791	
6	-0.0629	0.9771	-0.0613	2.09	2.17	0.08	0.040	
7	-0.0117	0.9828	0.0234	1.86	2.66	0.80	0.430	
8	-0.5438	2.6273	-1.2196	2.42	1.95	-0.47	0.193	
9	-0.4123	2.4492	-0.9756	2.62	2.65	0.03	0.010	
10	-0.3676	2.1426	-0.8967	2.44	2.22	-0.22	0.091	
11	-0.2991	1.7284	-0.5671	1.86	1.93	0.07	0.036	
12	0.2002	0.8658	-0.1081	2.16	3.84	1.68	0.779	
13	-0.1384	1.4030	0.1718	2.22	3.00	0.78	0.352	
14	-0.1911	1.4272	-0.0559	2.03	2.43	0.40	0.199	
15	-0.1071	1.0848	-0.4354	1.27	1.44	0.17	0.138	[15]
16	-0.3044	1.7255	-0.5605	1.77	1.88	0.12	0.067	
17	-0.4955	1.8442	-0.3676	1.57	1.35	-0.22	0.141	
18	-0.2070	1.5654	-0.1103	2.70	2.64	-0.06	0.022	
19	-0.5319	2.5331	-0.9144	2.23	2.10	-0.13	0.059	
20	-0.0934	1.2056	0.1745	2.33	2.80	0.47	0.201	
21	-0.3425	2.0129	-0.8133	2.13	2.14	0.00	0.001	

Tabela 1. Nastavak  
Table 1. Continued

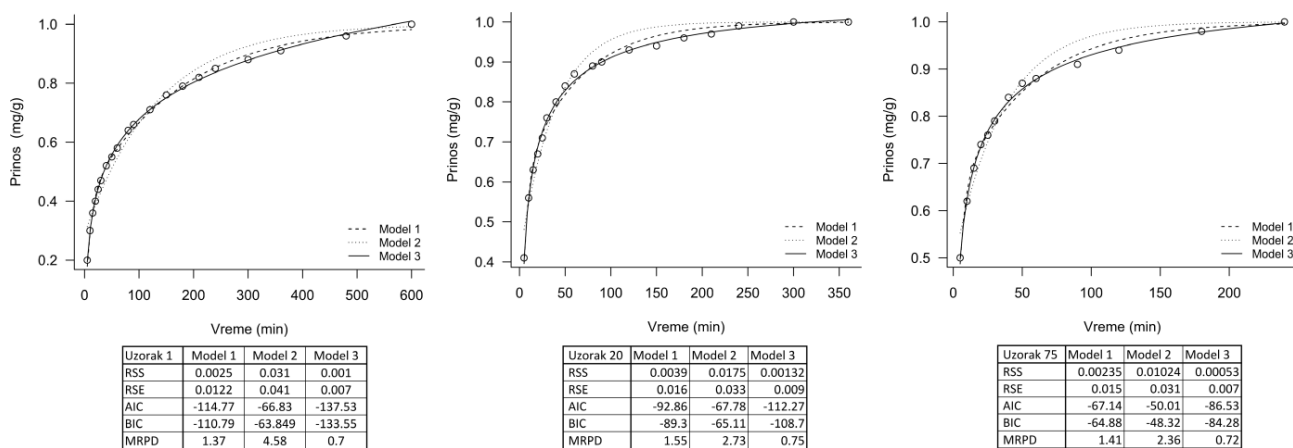
Uzorak broj	$a_1$	$b_1$	$c_1$	Eksperimentalna vrednost za $q_\infty$	Procenjena vrednost za $q_\infty$	Razlika	Relativna greška	Ref.
22	-0.1463	1.3281	-0.0737	2.17	2.49	0.32	0.148	[15]
23	-0.2243	1.5710	-0.4599	2.13	2.17	0.04	0.019	
24	-0.2930	1.7641	-0.5845	2.17	2.06	-0.11	0.051	
25	-0.2683	1.5897	-0.0993	2.37	2.25	-0.12	0.051	
26	-0.5749	2.6163	-1.1189	2.20	1.86	-0.34	0.156	
27	0.0720	0.7602	0.4664	2.43	3.13	0.70	0.288	
28	-0.3088	1.9504	-0.2491	2.73	2.79	0.05	0.019	
29	-0.1920	1.4634	-0.2350	2.37	2.35	-0.02	0.008	
30	-0.0436	1.0117	-0.1669	1.93	2.31	0.37	0.194	
31	-0.1352	1.0882	-0.2890	1.67	1.69	0.02	0.015	
32	-0.1892	1.0971	-0.1355	1.53	1.45	-0.08	0.053	[18]
33	-0.1664	1.2140	-0.2393	1.80	1.85	0.05	0.027	
34	0.0238	0.5865	-0.2202	1.33	1.59	0.26	0.194	
35	0.1784	0.3973	0.1886	1.80	2.67	0.87	0.483	
36	-0.1151	1.0474	-0.3682	1.67	1.65	-0.01	0.008	
37	0.0096	0.6566	0.0701	1.90	1.97	0.07	0.036	
38	0.1348	0.7215	-0.2030	2.17	2.84	0.68	0.312	
39	-0.1038	1.3736	-0.0435	2.47	2.97	0.51	0.205	
40	-0.5899	2.6414	-0.8075	2.37	2.15	-0.22	0.092	
41	0.0125	0.9534	-0.1398	2.43	2.60	0.17	0.071	[17]
42	-0.4480	2.1390	-0.6307	2.33	1.92	-0.41	0.176	
43	-0.0360	1.2274	-0.4032	2.17	2.73	0.56	0.260	
44	-0.1770	1.3397	-0.0634	2.23	2.29	0.06	0.027	
45	-0.2866	2.1072	-0.6494	2.90	2.99	0.09	0.032	
46	-0.6729	3.8675	-2.5943	2.73	2.96	0.22	0.082	
47	-0.4137	2.4296	-1.3539	2.30	2.20	-0.10	0.042	
48	-0.2450	1.6682	-0.7912	2.07	1.95	-0.11	0.055	
49	-0.5363	2.6020	-0.8964	2.63	2.26	-0.37	0.142	
50	-0.1641	1.4377	-0.2704	2.50	2.46	-0.04	0.017	
51	-0.3778	2.2300	-0.6209	2.57	2.66	0.09	0.036	
52	-0.3640	2.1085	-0.4472	2.57	2.60	0.03	0.013	
53	-0.0429	1.1615	-0.0873	2.23	2.81	0.58	0.258	
54	-0.2633	1.7112	-0.3968	2.27	2.32	0.06	0.026	
55	-0.6275	2.5442	-0.9950	2.20	1.58	-0.62	0.281	[16]
56	-1.5352	5.1084	-2.3145	2.50	1.93	-0.57	0.227	
57	-0.5979	2.5080	-0.5223	2.50	2.11	-0.39	0.157	
58	-0.4698	2.2066	-0.2475	2.43	2.34	-0.09	0.037	
59	-0.2245	1.5616	-0.0980	2.44	2.51	0.06	0.026	
60	-0.3858	1.9403	-0.2704	2.44	2.17	-0.27	0.112	
61	-0.4504	2.2384	-0.3562	2.54	2.43	-0.12	0.046	
62	-0.2513	1.6217	0.0664	2.51	2.63	0.12	0.049	
63	-0.3905	1.9776	-0.2039	2.51	2.30	-0.21	0.084	
64	-0.3567	1.8013	-0.1145	2.44	2.16	-0.28	0.116	[14]
65	-0.3883	1.8841	-0.0637	2.41	2.22	-0.19	0.078	
66	-0.0701	1.0488	0.0631	2.14	2.44	0.29	0.137	
67	-0.0780	1.0490	0.0891	2.18	2.40	0.22	0.103	
68	-0.3313	1.8188	-0.3263	2.41	2.17	-0.24	0.100	

Tabela 1. Nastavak  
Table 1. Continued

Uzorak broj	$a_1$	$b_1$	$c_1$	Eksperimentalna vrednost		Procenjena vrednost		Razlika	Relativna greška	Ref.
				za $q_\infty$		za $q_\infty$				
69	-0.2772	1.6872	-0.3142	2.31		2.23		-0.08	0.033	[14]
70	-0.1813	1.5613	-0.2373	2.51		2.70		0.19	0.076	
71	-0.1040	1.3896	-0.2216	2.41		2.84		0.43	0.177	
72	-0.4045	2.2909	-1.1717	2.14		2.07		-0.07	0.034	
73	0.1052	1.1843	-0.5959	2.14		3.51		1.36	0.636	
74	-0.2510	1.2155	0.5837	2.34		2.05		-0.29	0.123	
75	-0.2582	1.4577	0.2060	2.28		2.26		-0.01	0.006	
76	-1.0969	4.6175	-2.6775	2.48		2.18		-0.30	0.119	
77	-1.0828	4.6198	-2.5617	2.44		2.36		-0.08	0.033	
78	-1.7733	5.6278	-2.3652	2.54		2.10		-0.44	0.174	
79	-1.7198	5.6257	-2.4743	2.54		2.12		-0.42	0.165	
80	-1.5691	5.8972	-3.2364	2.41		2.30		-0.11	0.047	
<b>Prosečno</b>	<b>-0.3265</b>	<b>1.8866</b>	<b>-0.5353</b>	<b>2.24</b>		<b>2.32</b>		<b>0.08</b>	<b>0.036</b>	

Radi analize efikasnosti upoređivanja modela za svaki uzorak u radu nacrtan je dijagram izdvajanja etarskog ulja u vremenu. Kao ilustracija sprovedenog postupka upoređivanja modela, na slici 2 su prikazani dijagrami za tri slučajno odabrana uzorka, zajedno sa tabelom izmerenih grešaka. U uporednim tabelama se nalaze izračunati podaci za sva tri korišćena modela i odgovarajući kvantitativni pokazatelji procene modela.

Radi utvrđivanja validnosti modela izračunate su vrednosti kvantitativnih pokazatelja *RSS*, *RSE*, *MPRD* i *AIC* za sve slučajeve hidrodestilacije etarskog ulja ploda kleke i prikazane u tabeli 2. Poređenjem navedenih kvantitativnih pokazatelja za sva tri modela može se videti da je model 3 efikasniji od druga dva modela.



Slika 2. Poređenje modela sa eksperimentalnim podacima (uzorak 1: maseni odnos biljni materijal:voda 1:3, brzina hidrodestilacije  $8,3 \text{ cm}^3/\text{min}$  [7]; uzorak 20: maseni odnos biljni materijal:voda 1:3, brzina hidrodestilacije  $9 \text{ cm}^3/\text{min}$  [17]; uzorak 75: maseni odnos biljni materijal:voda 1:3, brzina hidrodestilacije  $7,58 \text{ cm}^3/\text{min}$  [14]; eksperimentalni podaci (O), model 1 (---), model 2 (...) i model 3 (—)).

Figure 2. Comparison of model predictions with experimental data (sample 1: plant material:water 1:3, hydrodistillation rate  $8.3 \text{ cm}^3/\text{min}$ , [7]; sample 20: plant material:water 1:3, hydrodistillation rate  $9 \text{ cm}^3/\text{min}$  [17]; Uzorak 75: plant material : water 1:3, hydrodistillation rate  $7.58 \text{ cm}^3/\text{min}$  [14]; experimental data (O), model 1 (---), model 2 (...) and model 3 (—)).

Tabela 2. Kvantitativni pokazatelji ocene modela  
Table 2. Quantitative indicators of the models assessment

Uzorak broj	Model 1				Model 2				Model 3				Ref.
	RSS	RSE	AIC	MRPD	RSS	RSE	AIC	MRPD	RSS	RSE	AIC	MRPD	
1	0.0025	0.012	-114.77	1.37	0.0307	0.041	-66.83	4.58	0.0008	0.007	-137.53	0.70	[7]

Tabela 2. Nastavak  
Table 2. Continued

Uzorak broj	Model 1				Model 2				Model 3				Ref.
	RSS	RSE	AIC	MRPD	RSS	RSE	AIC	MRPD	RSS	RSE	AIC	MRPD	
2	0.0073	0.022	-81.46	1.71	0.0452	0.053	-50.68	5.04	0.0032	0.015	-96.11	1.37	[7]
3	0.0024	0.013	-101.54	1.29	0.041	0.051	-52.42	4.73	0.0007	0.007	-123.61	0.73	
4	0.0025	0.013	-100.74	1.35	0.0389	0.049	-53.40	5.78	0.0029	0.014	-98.33	1.71	
5	0.005	0.018	-88.21	1.90	0.0341	0.046	-55.77	4.48	0.0038	0.016	-93.17	1.97	
6	0.0016	0.011	-108.32	1.12	0.0307	0.044	-57.66	4.11	0.0008	0.007	-120.69	0.83	
7	0.002	0.012	-104.52	1.18	0.0282	0.042	-59.17	3.61	0.0005	0.006	-128.97	0.63	
8	0.0022	0.012	-102.81	1.15	0.0328	0.045	-56.46	4.27	0.0027	0.014	-99.28	1.54	
9	0.0016	0.010	-108.80	0.96	0.0416	0.051	-52.19	4.66	0.001	0.008	-116.45	0.81	
10	0.0023	0.012	-102.67	1.09	0.0347	0.047	-55.45	4.46	0.0022	0.012	-102.70	1.48	
11	0.0048	0.022	-57.84	1.73	0.0179	0.040	-42.72	3.89	0.0017	0.013	-71.02	1.29	
12	0.0616	0.079	-24.69	5.46	0.002	0.014	-71.26	1.43	0.0103	0.032	-47.89	3.27	
13	0.0004	0.006	-90.03	1.00	0.0005	0.007	-89.85	0.52	0.0035	0.019	-61.86	1.64	
14	0.0007	0.008	-83.71	1.00	0.0007	0.008	-84.57	0.79	0.0061	0.025	-54.67	2.14	
15	0.0021	0.013	-89.92	1.02	0.0202	0.038	-55.37	3.32	0.0037	0.017	-80.66	1.55	[15]
16	0.0016	0.010	-123.44	0.81	0.0383	0.046	-62.38	3.90	0.0033	0.014	-109.46	1.34	
17	0.0014	0.013	-66.52	1.24	0.01	0.032	-45.05	2.60	0.0016	0.014	-64.76	1.19	
18	0.0036	0.015	-107.86	1.69	0.0316	0.042	-66.28	3.53	0.0016	0.010	-123.78	0.99	
19	0.0012	0.009	-114.05	0.90	0.0212	0.036	-64.29	3.07	0.0013	0.009	-112.75	1.03	
20	0.0039	0.016	-92.86	1.55	0.0175	0.033	-67.78	2.73	0.0013	0.009	-112.27	0.76	
21	0.0021	0.012	-103.59	0.99	0.0305	0.044	-57.77	4.52	0.0029	0.014	-98.22	1.06	
22	0.0011	0.009	-115.08	0.73	0.0372	0.048	-54.19	4.11	0.001	0.008	-116.75	0.71	
23	0.0009	0.008	-119.32	0.76	0.0313	0.044	-57.30	4.04	0.001	0.008	-117.31	0.79	
24	0.0008	0.007	-121.52	0.78	0.0349	0.047	-55.32	4.54	0.0011	0.008	-116.28	0.86	
25	0.0048	0.018	-88.97	1.77	0.0283	0.042	-59.11	3.67	0.0024	0.013	-101.80	1.19	
26	0.0021	0.012	-103.83	1.03	0.0369	0.048	-54.33	4.42	0.0023	0.012	-102.12	1.34	
27	0.0045	0.017	-90.19	1.61	0.018	0.034	-67.30	2.85	0.0011	0.009	-115.43	0.60	
28	0.0037	0.016	-87.11	1.64	0.0168	0.034	-63.41	2.83	0.002	0.012	-97.65	1.32	
29	0.0051	0.019	-87.93	1.82	0.0248	0.039	-61.47	3.87	0.0019	0.011	-105.89	1.17	
30	0.003	0.014	-97.34	1.35	0.0392	0.050	-53.24	4.92	0.0012	0.009	-114.60	0.86	
31	0.0059	0.020	-85.43	2.12	0.0193	0.035	-66.04	3.43	0.0029	0.014	-97.85	1.55	
32	0.0027	0.014	-85.66	1.31	0.0197	0.038	-55.79	3.18	0.0016	0.011	-93.99	0.95	[18]
33	0.002	0.013	-90.01	1.06	0.0086	0.025	-69.14	2.25	0.0027	0.014	-85.68	1.19	
34	0.0037	0.017	-80.52	2.05	0.0056	0.020	-75.87	2.31	0.0073	0.024	-69.76	3.04	
35	0.0023	0.013	-88.39	1.48	0.0082	0.024	-69.90	2.03	0.0032	0.016	-82.99	1.58	
36	0.0054	0.018	-93.31	2.29	0.039	0.048	-57.65	4.79	0.0025	0.012	-108.23	1.46	
37	0.0046	0.017	-96.47	1.85	0.0253	0.039	-65.88	3.78	0.0021	0.011	-111.45	1.19	
38	0.0016	0.011	-93.93	1.23	0.0058	0.020	-75.43	2.45	0.0031	0.015	-83.45	1.62	
39	0.0022	0.013	-88.85	1.20	0.0126	0.030	-62.93	2.34	0.0011	0.009	-99.40	0.94	
40	0.0005	0.007	-86.88	0.80	0.016	0.038	-44.18	3.51	0.001	0.010	-78.10	1.11	
41	0.0018	0.011	-106.79	1.28	0.0089	0.024	-79.97	2.11	0.0051	0.018	-88.00	2.19	[17]
42	0.0022	0.012	-103.05	1.15	0.0488	0.055	-49.32	4.74	0.0019	0.011	-106.14	1.07	
43	0.0057	0.020	-85.84	1.96	0.0349	0.047	-55.33	4.53	0.0045	0.017	-90.14	1.99	
44	0.0022	0.012	-102.87	1.05	0.0278	0.042	-59.42	3.44	0.0008	0.007	-122.04	0.55	
45	0.0064	0.021	-83.82	1.66	0.0446	0.053	-50.95	4.95	0.0023	0.013	-101.97	1.32	
46	0.0025	0.013	-100.56	8.82	0.017	0.033	-68.26	3.24	0.0205	0.037	-62.89	4.62	
47	0.0028	0.014	-98.84	1.41	0.0374	0.048	-54.12	5.71	0.0038	0.016	-93.06	1.78	
48	0.0032	0.015	-96.19	1.46	0.0215	0.037	-64.10	4.00	0.0039	0.016	-92.93	1.93	



Tabela 2. Nastavak  
Table 2. Continued

Uzorak broj	Model 1				Model 2				Model 3				Ref.
	RSS	RSE	AIC	MRPD	RSS	RSE	AIC	MRPD	RSS	RSE	AIC	MRPD	
49	0.0023	0.012	-102.32	1.26	0.042	0.051	-51.99	4.61	0.0007	0.007	-124.36	0.67	[17]
50	0.0013	0.010	-111.90	1.02	0.0296	0.043	-58.32	3.97	0.0007	0.007	-123.53	0.74	
51	0.0019	0.014	-69.91	1.42	0.032	0.054	-35.21	5.09	0.0017	0.013	-71.57	1.31	
52	0.0114	0.034	-46.66	1.83	0.0381	0.059	-32.93	5.02	0.0117	0.034	-46.32	1.59	
53	0.001	0.010	-77.81	0.87	0.0119	0.033	-48.01	3.14	0.0015	0.012	-72.98	1.11	
54	0.005	0.022	-57.26	1.96	0.0168	0.039	-43.61	3.74	0.0072	0.027	-52.62	2.50	
55	0.004	0.020	-60.25	2.21	0.011	0.032	-49.05	2.99	0.0063	0.025	-54.40	2.85	[16]
56	0.0118	0.034	-46.21	2.11	0.0479	0.066	-29.96	6.40	0.0068	0.026	-53.31	2.44	
57	0.0009	0.010	-79.15	5.30	0.0227	0.045	-39.66	6.93	0.0011	0.011	-76.53	5.47	
58	0.0011	0.011	-76.54	1.08	0.0204	0.043	-41.08	3.88	0.0015	0.012	-73.36	1.06	
59	0.0012	0.011	-75.45	1.32	0.0224	0.045	-39.82	4.04	0.0012	0.011	-75.45	1.13	
60	0.0011	0.011	-76.74	1.00	0.0268	0.049	-37.52	4.37	0.0019	0.014	-69.63	1.42	
61	0.0005	0.007	-88.30	0.67	0.0211	0.044	-40.63	4.14	0.0009	0.009	-80.33	0.97	
62	0.0018	0.013	-70.80	1.07	0.014	0.036	-45.93	3.00	0.001	0.010	-77.79	0.85	
63	0.0011	0.010	-77.54	1.00	0.0282	0.051	-36.84	4.43	0.0021	0.015	-68.39	1.19	
64	0.0012	0.011	-76.00	1.25	0.0272	0.050	-37.32	4.21	0.0019	0.014	-69.86	1.26	[14]
65	0.0016	0.013	-72.45	1.13	0.0266	0.049	-37.60	4.47	0.0028	0.017	-64.94	1.55	
66	0.0013	0.011	-75.28	1.11	0.0092	0.029	-51.45	2.53	0.0013	0.012	-74.50	1.11	
67	0.0009	0.009	-79.94	1.08	0.0099	0.030	-50.51	2.80	0.0011	0.011	-76.64	1.30	
68	0.0017	0.013	-71.16	1.14	0.0235	0.046	-39.22	3.92	0.0023	0.015	-67.41	1.42	
69	0.0009	0.009	-79.94	0.80	0.0188	0.041	-42.15	3.76	0.0007	0.008	-82.67	0.88	
70	0.0009	0.009	-80.06	0.90	0.0114	0.032	-48.67	2.92	0.0007	0.008	-83.62	0.92	
71	0.0009	0.010	-79.71	0.69	0.0153	0.037	-44.82	3.22	0.0006	0.008	-84.00	0.79	
72	0.0012	0.011	-75.89	1.09	0.0194	0.042	-41.71	4.39	0.0018	0.013	-70.97	1.51	
73	0.0048	0.022	-57.92	3.23	0.0088	0.028	-51.91	3.52	0.0076	0.028	-51.89	3.75	
74	0.0005	0.007	-88.35	0.78	0.0124	0.034	-47.56	2.37	0.0011	0.011	-76.62	0.73	
75	0.0024	0.015	-67.14	1.41	0.0102	0.031	-50.01	2.36	0.0005	0.007	-86.53	0.72	
76	0.0312	0.056	-33.55	4.32	0.038	0.059	-32.95	6.22	0.0088	0.030	-49.96	3.78	
77	0.0323	0.057	-33.07	4.29	0.0368	0.058	-33.39	5.87	0.0094	0.031	-49.19	3.72	
78	0.0354	0.060	-31.90	3.03	0.0559	0.071	-27.94	7.43	0.0224	0.047	-37.83	4.41	
79	0.0294	0.054	-34.29	2.70	0.0538	0.070	-28.46	7.13	0.018	0.043	-40.65	3.91	
80	0.0124	0.035	-45.50	3.05	0.0177	0.040	-42.88	4.44	0.0096	0.031	-48.84	3.49	
<b>Prosečno</b>	<b>0.005</b>	<b>0.017</b>	<b>-84.33</b>	<b>1.65</b>	<b>0.025</b>	<b>0.041</b>	<b>-53.20</b>	<b>3.89</b>	<b>0.0035</b>	<b>0.015</b>	<b>-86.83</b>	<b>1.59</b>	

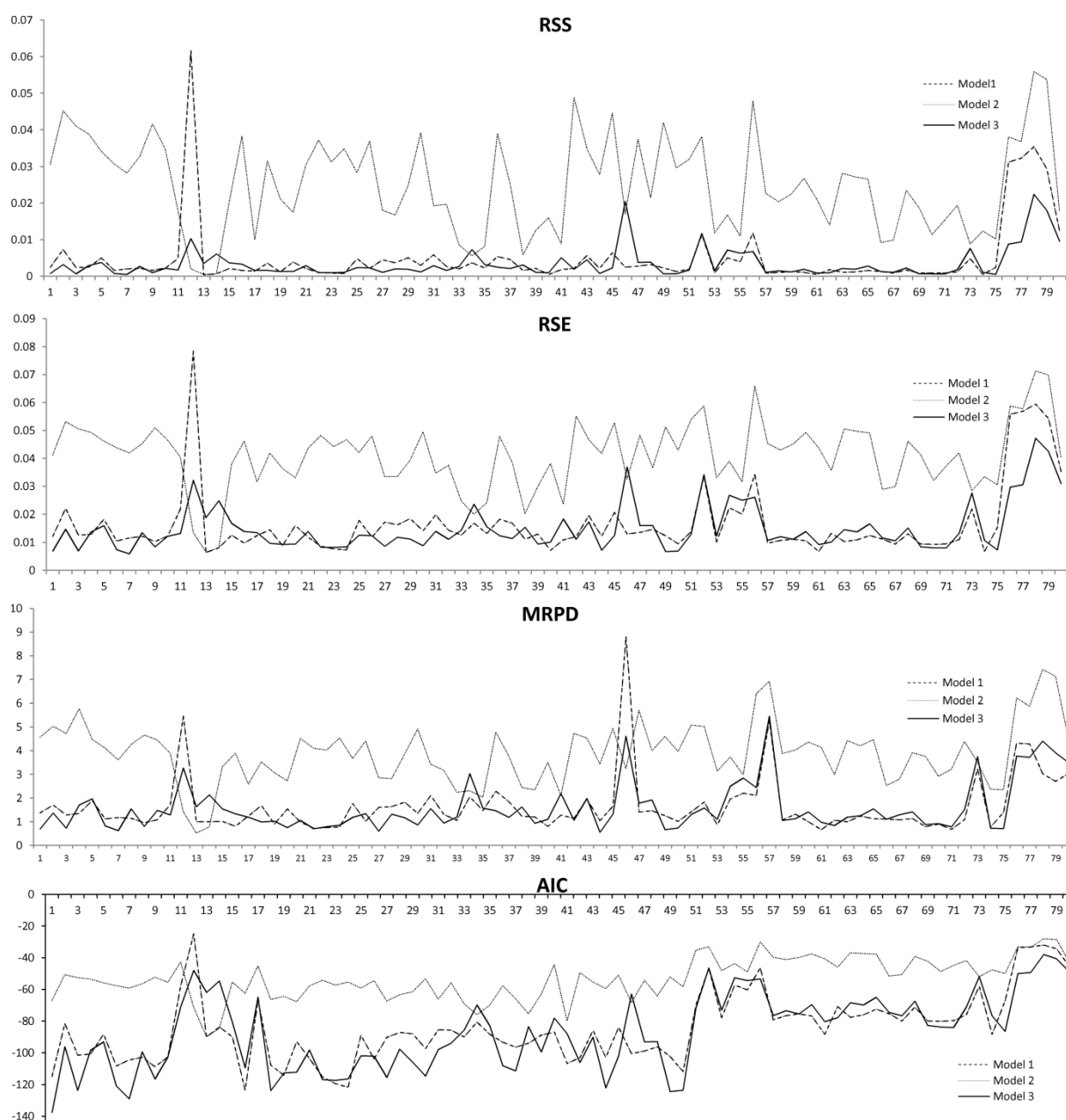
Ovaj zaključak je bolje vidljiv na slici 3, koja predstavlja grafički prikaz poređenja kvantitativnih pokazatelja kompletnog skupa analiziranih podataka korišćenjem tri modela. Iz tabele 2 i slike 3, može se videti da su samo za neke uzorke greške merenja kod modela 1 i 2 manje nego kod modela 3. Međutim, u većini slučajeva model 3 je bolji, što pokazuju i najmanje prosečne vrednosti svih kvantitativnih pokazatelja (tabela 2).

## ZAKLJUČAK

U radu je korišćen postupak nelinearne regresione analize kako bi se, na osnovu matematičkih svojstava eksperimentalno dobijenih podataka, odredio matema-

tički model koji verno opisuje dinamiku procesa hidrodestilacije ulja kleke. Za predikciju rezultata procesa korišćeni su različiti algoritmi veštačke inteligencije uz podršku programskog paketa R. Za svaki uzorak iz kompletnog skupa uzoraka, korišćenjem programskog paketa R, izračunati su parametri predloženih jednačina. Za razliku od modela koji su navedeni u literaturi, u našem modelu poznavanje parametra  $q_{\infty}$  nije uslov kako bi se odredili ostali parametri modela.

Ovi parametri su za predloženi model uglavnom izračunati u dve iteracije, dok je za izračunavanje parametara kod druga dva posmatrana modela bilo potrebno najmanje devet iteracija. Ovo dokazuje da je korišćeni program lakše i brže odredio nepoznate para-



Slika 3. Grafički prikaz kvantitativnih pokazatelja ocene modela: model 1 ---, model 2 ... i model 3 \_\_\_ (apskisa: redni broj eksperimenta, a ordinata: vrednosti pokazatelja).

Figure 3. Graphical presentation of the quantitative indicators of the models assessment: model 1 ---, model 2 ... and model 3 \_\_\_ (the abscissa: the number of experiment, the ordinate: indicator values).

metre upotrebom predloženog modela, što predstavlja još jednu prednost našeg modela.

Analizom statističkih pokazatelja (RSE, RSS, MRPD i AIC) ovog modela i njihovim upoređivanjem sa odgovarajućim pokazateljima dva postojeća modela, zaključuje se da je predloženi model bolji jer daje bolje slaganje sa eksperimentalno dobijenim podacima, te se njegovim korišćenjem može najpreciznije predvideti proces hidroddestilacije, što je od izuzetne važnosti za optimizaciju procesa.

#### Zahvalnica

Ovaj rad je razvijen u okviru projekta br. TR-35026 Ministarstva prosvete, nauke i tehnološkog razvoja Republike Srbije.

#### LITERATURA

- [1] S. Milojević, S. Glišić, D. Skala, The batch fractionation of *Juniperus communis* L. essential oil: experimental study,

- mathematical simulation and process economy, Chem. Ind. Chem. Eng. Q. **16** (2010) 183–191.
- [2] H. Sovova, S. Aleksovski, Mathematical model for hydrodistillation of essential oils, Flavour Fragr. J. **21** (2006) 881–889.
- [3] S. Milojević, T. Stanković, R. Plić, M. Lazić, V. Veljković, Kinetics of distillation of essential oil from comminuted ripe juniper (*Juniperus communis* L.) berries, Biochem. Eng. J. **3** (2008) 574–553.
- [4] F. Graybill, H. Iyer, Regression Analysis: Concepts and Applications, Duxbury Press, Belmont, CA, 1994.
- [5] M. Stanković, V. Veljković, M. Lazić, Bioaktivni proizvodi iz ploda kleke (*Juniperus communis* L.), Univerzitet u Nišu, Tehnološki fakultet, Leskovac, 1994.
- [6] D. Skala, I. Žižović, S. Petrović, Etarska ulja – destilacija, ekstrakcija, izbor tehnologije i kvalitet, Hem. Ind. **53** (1999) 123–139.
- [7] S. Milojević, Kinetika hidrodestilacije, karakterizacija i frakcionisanje etarskog ulja ploda kleke (*Juniperis communis* L.), doktorska disertacija, Univerzitet u Beogradu, Tehnološko-metalurški fakultet, Beograd, 2011.
- [8] E. Cassel, R.M.F. Vargas, Experiments and modeling of the *Cymbopogon winterianus* essential oil extraction by steam distillation, J. Mex. Chem. Soc. **50** (2006) 126–129.
- [9] C. Boutekedjiret, F. Bentahar, R. Belabbes, J. Bessiere, Comparative study of the kinetics extraction of rosemary essential oil by steam distillation and hydrodistillation, Récent. Prog. Génie Procédés **92** (2005).
- [10] E.H. Benyoussef, S. Hasni, R. Belabbes, J.M. Bessiere, Modelisation du transfert de matiere lors de l'extraction de l'huile essentielle des fruits de coriandre, Chem. Eng. J. **85** (2002) 1–5.
- [11] C. Bishop, Pattern Recognition and Machine Learning, Springer-Verlag, New York, 2006.
- [12] V. Pavićević, S. Milojević, D. Radosavljević, V. Veljković, M. Ristić, Energy consumption optimization of essential oil hydrodistillation from juniper berries, VI International Conference on Sustainable Energy and Environmental Protection (SEEP), Proceedings, Maribor, Slovenia, 2013, pp. 601–607.
- [13] S. Milojević, D. Radosavljević, V. Pavićević, S. Pejanović, V. Veljković, Modeling the kinetics of essential oil hydrodistillation from plant materials, Hem. Ind. **67** (2013) 843–859.
- [14] M. Marković, Uticaj staništa biljke i usitnjavanje ploda na prinos, sastav i kinetiku hidrodestilacije ulja kleke, diplomski rad, Univerzitet u Prištini, Fakultet tehničkih nauka, Kosovska Mitrovica, 2011.
- [15] M. Radović, Ispitivanje kinetike hidrodestilacije ploda kleke (*Juniperus communis* L.), diplomski rad, Univerzitet u Beogradu, Tehnološko-metalurški fakultet, Beograd, 2012.
- [16] M. Simić, Karakterizacija etarskog ulja ploda kleke (*Juniperus communis*) dobijenog hidrodestilacijom mikrotalasnim zagrevanjem, diplomski rad, Univerzitet u Beogradu, Tehnološko-metalurški fakultet, Beograd, 2011.
- [17] S. Glišić, Frakciono razdvajanje etarskog ulja kleke, Diplomski rad, Univerzitet u Beogradu, Tehnološko-metalurški fakultet, Beograd, 2003.
- [18] S. Simić, Karakterizacija etarskog ulja ploda kleke (*Juniperus communis*) dobijenog hidrodestilacijom standardnim električnim zagrevanjem, diplomski rad, Univerzitet u Beogradu, Tehnološko-metalurški fakultet, Beograd, 2011.
- [19] C. Ritz, J. C. Streibig, Nonlinear Regression with R, Springer Science & Business Media, New York, 2008.
- [20] H. Akaike, A new look at the statistical model identification, IEEE Trans. on Autom. Control **19** (1974) 716–723.
- [21] D.M. Bates, D.G. Watts, Nonlinear Regression Analysis and Its Applications, Wiley, New York, 1988.
- [22] D. Stewart, The chemistry of essential oils – made simple, Care Publications, Marble Hill, Mo, 2005.
- [23] G.A.F. Seber, C.J. Wild, Nonlinear Regression, Wiley, New York, 1989.
- [24] G.K. Smyth, Nonlinear regression, Vol. **3**, in Encyclopedia of Environmetrics, John Wiley & Sons, Chichester, 2002, pp. 1405–1411.
- [25] G. McPherson, Applying and Interpreting Statistics: A Comprehensive Guide, Springer Science+Business Media, New York, 2001.
- [26] G. Smith, Econometric Principles and Data Analysis, Centre for Financial and Management Studies SOAS, University of London, London, 2013.
- [27] H.J. Motulsky, L.A. Ransnas, Fitting curves to data using nonlinear regression: a practice and nonmathematical review, FASEB J. (1987) 365–374.
- [28] J. More, The Levenberg-Marquardt algorithm: implementation and theory, in G.A. Watson (Ed.), Lecture Notes in Mathematics 630: Numerical Analysis, Springer-Verlag, Berlin, 1978, pp. 105–116.
- [29] M. Benšić, N. Šuvak, Primijenjena statistika, Sveučilište J. J. Strossmayera u Osijeku Odjel za matematiku, Osijek, 2013.
- [30] M.G. Cerpa, R.B. Mato, M.J. Cocero, Modeling steam distillation of essential oils: application to lavandin super oil, AIChE J. **54** (2008) 909–917.
- [31] N.R. Draper, H.S. Wiley, Applied Regression Analysis, 3<sup>rd</sup> ed., New York, 1998.
- [32] P. Teetor, R Cookbook, O'Reilly, Sebastopol, CA, 2011.
- [33] R. Butkienė, O. Nivinskienė, D. Mockutė, Chemical composition of unripe and ripe berry essential oils of *Juniper communis* L. growing in Vilnius district, Chemija **15** (2004) 57–63.
- [34] R.I. Kabacoff, R in Action – Data Analysis and Graphics with R, 2<sup>nd</sup> ed., Manning Publications Co., Shelter Island, 2011.
- [35] T. Elzhov, K. Mullen, A. Spiess, B. Bolker, R Interface to the Levenberg-Marquardt Nonlinear Least-Squares Algorithm Found in MINPACK, Plus Support for Bounds, R Packag version 1, 2015, pp. 1–9.
- [36] W. Chang, R Graphics Cookbook, O'Reilly, Sebastopol, CA, 2013.

## SUMMARY

### MODELING THE KINETICS OF ESSENTIAL OIL HYDRODISTILLATION FROM JUNIPER BERRIES (*Juniperus communis* L.) USING NON-LINEAR REGRESSION

Dragana B. Radosavljević<sup>1</sup>, Sinisa S. Ilic<sup>1</sup>, Svetomir Ž. Milojević<sup>1</sup>, Zivko C. Bojovic<sup>2</sup>, Miljana S. Marković<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Faculty of Technical Sciences of University in Pristina, Kosovska Mitrovica, Serbia

<sup>2</sup>Faculty of Technical Sciences of University in Novi Sad, Novi Sad, Serbia

(Scientific paper)

This paper presents kinetics modeling of essential oil hydrodistillation from juniper berries (*Juniperus communis* L.) by using a non-linear regression methodology. The proposed model has the polynomial-logarithmic form. The initial equation of the proposed non-linear model is  $q = q_{\infty} (a(\log t)^2 + b \log t + c)$  and by substituting  $a_1 = q_{\infty} a$ ,  $b_1 = q_{\infty} b$  and  $c_1 = q_{\infty} c$ , the final equation is obtained as  $q = a_1 (\log t)^2 + b_1 \log t + c_1$ . In this equation  $q$  is the quantity of the obtained oil at time  $t$ , while  $a_1$ ,  $b_1$  and  $c_1$  are parameters to be determined for each sample. From the final equation it can be seen that the key parameter  $q_{\infty}$ , which presents the maximal oil quantity obtained after infinite time, is already included in parameters  $a_1$ ,  $b_1$  and  $c_1$ . In this way, experimental determination of this parameter is avoided. Using the proposed model with parameters obtained by regression, the values of oil hydrodistillation in time are calculated for each sample and compared to the experimental values. In addition, two kinetic models previously proposed in literature were applied to the same experimental results. The developed model provided better agreements with the experimental values than the two, generally accepted kinetic models of this process. The average values of error measures ( $RSS$ ,  $RSE$ ,  $AIC$  and  $MRPD$ ) obtained for our model (0.005; 0.017; -84.33; 1.65) were generally lower than the corresponding values of the other two models (0.025; 0.041; -53.20; 3.89) and (0.0035; 0.015; -86.83; 1.59). Also, parameter estimation for the proposed model was significantly simpler (maximum 2 iterations per sample) using the non-linear regression than that for the existing models (maximum 9 iterations per sample).

**Keywords:** Modelling non-linear regression • Prediction • Hydrodistillation • Essential oil