

Laboratorium z Podstaw rozdziału bioproduktów

EKSTRAKCJA Z CIAŁA STAŁEGO – mikrofalowa

Ekstrakcja jest metodą rozdziału opartą na podziale substancji między dwie niemieszające się fazy. Ekstrakcja polega na przechodzeniu jednego lub więcej składników z roztworu (lub ciała stałego) do drugiej fazy ciekłej, czyli rozpuszczalnika. W zależności od stanu skupienia substancji biorących udział w procesie rozróżnia się ekstrakcję w układzie ciecz - ciecz, gdy obie fazy są cieczami oraz w układzie ciało stałe - ciecz, gdy jedną z faz stanowi ciało stałe.

Ekstrakcja w układzie ciało stałe - ciecz to selektywne wymywanie jednego lub kilku składników z wieloskładnikowego ciała stałego. Rozpuszczalnikiem jest ciecz – **ekstrahent**, w której dobrze rozpuszcza się składnik wymywany, a źle pozostałe składniki ciała stałego. Gdy rozpuszczalnikiem jest woda ekstrakcję w układzie ciało stałe - ciecz nazywamy **ługowaniem**.

Substancja aktywna, ekstrahowana z porowatego ciała stałego może znajdować się w nim w postaci roztworu wypełniającego pory ziaren lub przestrzenie międzyziarnowe, albo w postaci rozpuszczalnego ciała stałego. Ze względu na sposób związania substancji aktywnej w ciele stałym ekstrakcja przebiega inaczej. W przypadku gdy jest roztworem (pierwszy przypadek) przechodzenie substancji związane jest z dyfuzją rozpuszczonej substancji z porowatej przestrzeni szkieletu inertnego do rozpuszczalnika. W drugim przypadku (rozpuszczalne ciało stałe) dyfuzja musi być poprzedzona rozpuszczeniem substancji wymywanej, dlatego też rozpuszczanie może być jednym z etapów procesu ekstrakcji.

Przebieg procesu ekstrakcji uzależniony jest od różnicy stężeń między stężeniem roztworu w porach i stężeniem w głównej masie cieczy. Z punktu widzenia kinetyki procesu najkorzystniejsza sytuacja występuje wtedy, gdy stężenie w głównej masie cieczy jest równe zero. Biorąc pod uwagę względy technologiczne taka sytuacja jest jednak nieuzasadniona, gdyż celem procesów przemysłowych jest otrzymanie roztworu o jak największym stężeniu. Bardzo często ekstrahent w wyniku kontaktu z ciałem stałym zwiększa swoje stężenie w sposób ciągły, a w związku z tym również stężenie na powierzchni ciała porowatego ulega ciągłym zmianom.

Sposób realizacji procesu ekstrakcji zależy od wzajemnego oddziaływania faz. W wyniku zmieszania rozpuszczalnika z odpowiednio rozdrobnionym ciałem stałym następuje przechodzenie substancji wymywanej z fazy stałej do ciekłej. Proces trwa aż do ustalenia się równowagi między fazami. Po osiągnięciu równowagi otrzymuje się dwuskładnikowy ekstrakt, czyli roztwór wymytego składnika w rozpuszczalniku oraz pozostałość – **rafinat**.

W procesie ekstrakcji w układzie ciało stałe-ciecz uczestniczą trzy substancje:

- substancja obojętna tzw. inert stanowiąca szkielet ciała stałego i będąca nośnikiem substancji ekstrahowanej;
- substancja aktywna, przechodząca z fazy stałej do cieczy;
- rozpuszczalnik.

Równowaga między ekstraktem i rafinatem w procesie ekstrakcji typu ciało stałe-ciecz charakteryzuje się tym, że roztwór odbierany jako ekstrakt ma takie samo stężenie, jak faza ciekła pozostała w rafinacie.

Ekstrakcja typu ciało stałe-ciecz jest podstawowym procesem do wyodrębniania związków organicznych z surowców roślinnych.

Proces ekstrakcji z ciał stałych jest procesem długim w czasie. Najbardziej korzystny jest ciągły sposób jej realizacji. Jednym z aparatów stosowanych do ekstrakcji w układzie ciało stałe-ciecz jest aparat Soxhleta.

Ekstrakcja mikrofalowa

Pomimo tego, że energia mikrofal posiada duże możliwości zastosowań praktycznych, ekstrakcja mikrofalowa jest stosunkowo młodą techniką. W roku 1975, po raz pierwszy zastosowano domową kuchenkę mikrofalową w laboratorium, podczas analizy śladowych ilości metali w próbkach biologicznych.

W przypadku ekstrakcji mikrofalowej wykorzystuje się fale elektromagnetyczne z zakresu 0,3-300 GHz. Mikrofałe penetrują surowiec i oddziałują z cząsteczkami, wytwarzając ciepło, które ogrzewa materiał, co skutkuje przyspieszeniem procesu. Pomimo, że w procesie ekstrakcji w większości przypadków wykorzystuje się wysuszony materiał roślinny, to komórki roślinne, zawsze zawierają śladowe ilości wilgoci, która w czasie napromieniowania ulega ogrzaniu, a następnie odparowaniu, generując ciśnienie, oddziaływujące na ściany komórek roślinnych, co prowadzi do ich rozerwania. To z kolei przyczynia się do przyspieszenia procesu transportu masy i polepszenia sprawności ekstrakcji. Wyższe temperatury, uzyskane przez promieniowanie mikrofalowe, ułatwiają hydrolizę wiązań eterowych w celulozie, będącej podstawowym budulcem ścian komórkowych.

Czynniki wpływające na sprawność ekstrakcji mikrofalowej

Wybór rozpuszczalnika w ekstrakcji mikrofalowej jest kluczowy, nie tylko **ze względu na substancję ekstrahowaną, która musi być w nim rozpuszczalna**, ale również ze względu **na zdolność absorpcji promieniowania mikrofalowego** przez dany rozpuszczalnik. Dla przykładu: ekstrakcja mikrofalowa substancji aktywnych z imbiru za pomocą heksanu, daje mniejsze sprawności procesu, aniżeli ekstrakcja przy użyciu aparatu Soxhleta. Z kolei ekstrakcja mikrofalowa tych samych substancji przy użyciu etanolu daje znacznie większe sprawności procesu, niż ekstrakcja w aparacie Soxhleta. Tłumaczy się to tym, że heksan nie absorbuje promieniowania mikrofalowego, w związku z tym nie ulega ogrzaniu, natomiast etanol, ma dużą zdolność absorpcji promieniowania mikrofalowego, co skutkuje szybkim podgrzaniem całej mieszaniny, a tym samym przyspieszeniem ekstrakcji. Przykładowe rozpuszczalniki polarne: woda, metanol, etanol, n-butanol, aceton, octan etylu. Równie ważnym czynnikiem, wpływającym **na sprawność ekstrakcji mikrofalowej, jest objętość rozpuszczalnika**. Przyjmuje się, że objętość rozpuszczalnika musi być na tyle duża, aby zapewnić **całkowite zanurzenie materiału roślinnego przez cały okres napromieniowania**.

Kolejnym czynnikiem, wpływającym na sprawność ekstrakcji mikrofalowej, jest **czas**. Generalnie, im dłuższy czas ekstrakcji, tym więcej substancji aktywnych podlega wyekstrahowaniu, przy czym dla długich czasów ekstrakcji pojawia się ryzyko rozkładu substancji ekstrahowanych. Najczęściej 15-20 minut jest wystarczające, ale odnotowano przypadki, w których nawet 40 sekund daje zadowalające efekty, a za długi czas napromieniowania skutkuje znaczącym spadkiem sprawności ekstrakcji. Sprawność ekstrakcja mikrofalowej kofeiny z liści herbaty zielonej osiąga maksimum przy czasie 4 minut, ulegając obniżeniu po przekroczeniu tego czasu. W przypadku ekstrakcji artemizyniny z Bylicy rocznej, po 12 minutach udaje się osiągnąć sprawność ekstrakcji na poziomie 92%, natomiast przekroczenie tego czasu może prowadzić do termicznego jej rozkładu. Badania nad optymalnym czasem ekstrakcji mikrofalowej są ważne, ponieważ pozwalają zapobiec niepotrzebnemu wydłużeniu procesu, a często również stratom składników aktywnych. Optymalny czas ekstrakcji może się różnić w zależności od tego, z jakiej części roślin

ekstrahuje się daną substancję aktywną, od charakteru chemicznego ekstrahowanej substancji oraz stałej dielektrycznej ekstrahenta.

Wady i zalety ekstrakcji mikrofalowej

Zalety:

- szybkie, wydajne i równomierne dostarczanie energii do całej objętości rozpuszczalnika i surowca;
- woda, zawarta w materiałach roślinnych, absorbuje energię mikrofal, co skutkuje rozrywaniem tkanek przez wewnętrzne przegrzewanie, które sprzyja desorpcji związków chemicznych i ułatwia ich odzysk;
- krótszy czas trwania procesu;
- niewielkie zużycie rozpuszczalnika;
- prostota zastosowania.

Wady:

- ryzyko rozkładu substancji ekstrahowanych;
- ograniczenie stosowania rozpuszczalników jedynie do tych, które mają zdolność absorpcji promieniowania mikrofalowego.

Rośliny jako źródła substancji aktywnych

Surowce roślinne i ekstrahowane z nich substancje aktywne

Rośliny jako źródła substancji aktywnych zyskały na popularności ze względu na ich niski koszt i łatwą dostępność. Substancje aktywne, występujące w roślinach, można najogólniej podzielić na dwie grupy:

- produkty pierwotnej przemiany materii, będące niezbędnym źródłem energii i materiałem budulcowym rośliny (białka, cukry, aminokwasy, tłuszcze, kwasy organiczne, woski);
- produkty wtórnej przemiany materii (olejki eteryczne, sterole, garbniki, alkaloidy, saponiny, substancje gorzkie, żywice).

Istnieje cała gama substancji aktywnych ekstrahowanych z roślin. Najpopularniejsze z nich przedstawiono w tab. 1.

Tab. 1. Surowce roślinne i ekstrahowane z nich substancje aktywne.

Surowiec	Substancja aktywna
pokrzywa zwyczajna (liście)	chlorofil a,b
burak cukrowy	cukier
ołownik łatkowaty (korzeń)	izoflawony
kminek limonen, karwon	triglicerydy
mięta pieprzowa (liście)	mentol, menton
zielona herbata (liście)	kofeina, polifenole
derys trujący	rotenon
ostrokrzew paragwajski (liście)	kofeina, kwas palmitynowy

Ćwiczenie

Próbkę o masie 1 g zalewamy 100 ml wody destylowanej i poddajemy działaniu pola mikrofalowego, przy zadanych wartościach mocy i czasu działania.

Kuchenka mikrofalowa z serii space cube 40, model M704, firmy Philips moc 1100W.

Nastawy mikrofali i odpowiadająca im moc **4** - 585W; **6** – 700W; **8** – 1066W.

Stężenie wyekstrahowanych substancji aktywnych obliczyć wykorzystując technikę spektrofotometrycznego oznaczania.