



Άσκηση 4.

# Εκχύλιση στερεού - υγρού

ΘΕΟΔΩΡΑ ΞΕΝΙΔΟΥ



# Αντικείμενο άσκησης

## Εκχύλιση στερεού - υγρού

### Επιδιώξεις...

- ✓ η **εξοικείωση** με την πειραματική μελέτη της διεργασίας
- ✓ η **ανάκτηση** της ελαιώδους φάσης στερεού **κακάο**



- ✓ η μελέτη της **κινητικής** εκχύλισης – **χρόνος** εκχύλισης
- ✓ η **διερεύνηση** της επίδρασης βασικών μεγεθών και ιδιοτήτων στην **απόδοση** της διεργασίας



# Πεδίο εφαρμογών εκχύλισης



ζάχαρη



έλαια



αλκαλοειδή



πηκτίνη



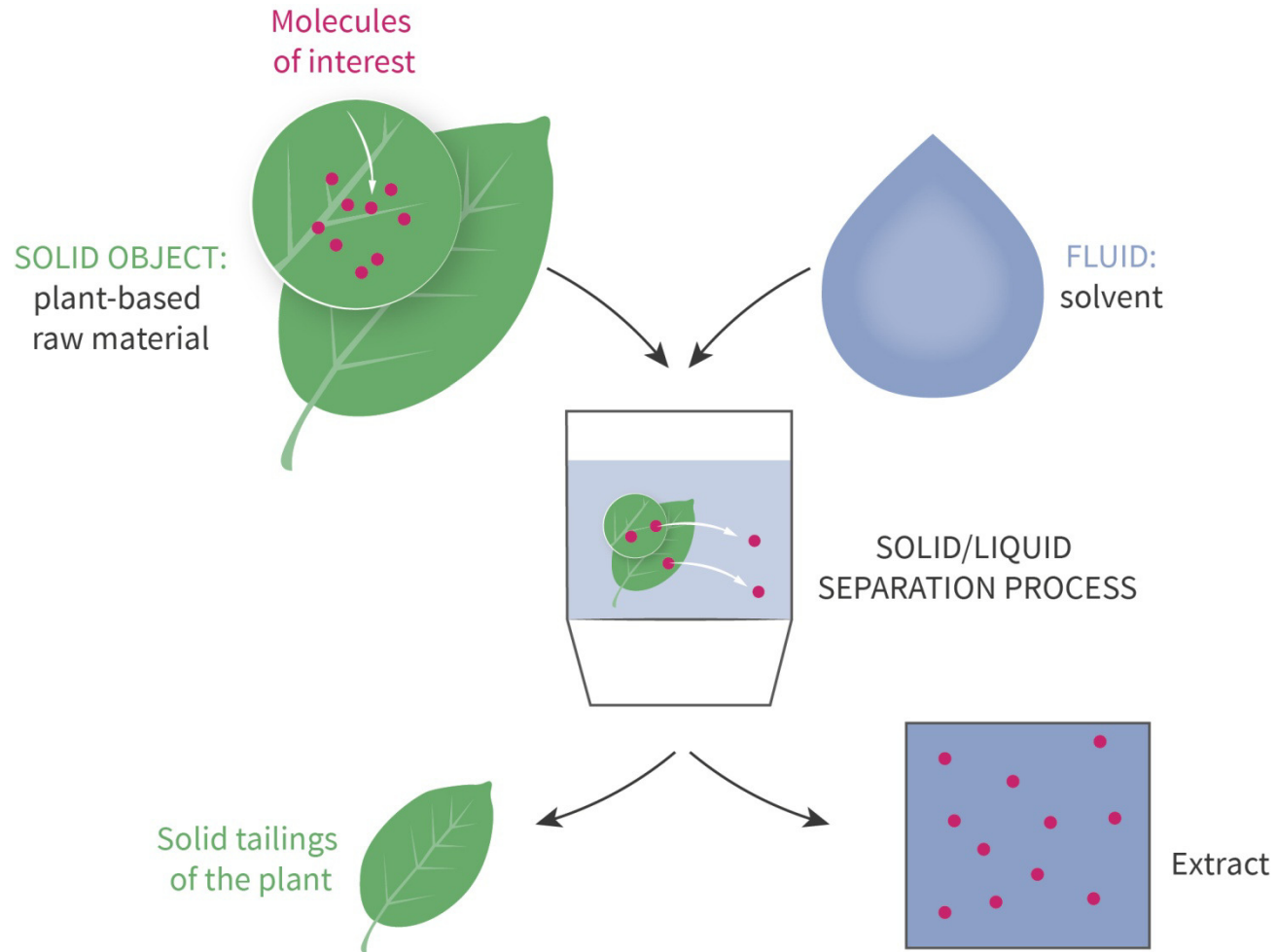
έλαιο



αρώματα



# Εκχύλιση φυτών



# Κακάο: σύσταση - ιδιότητες



✓ Το κακάο έχει **υψηλές συγκεντρώσεις** σε:

-**φλαβονοειδή** (κυρίως της επικατεχίνης)

-**πολυφαινόλες**, συστατικά με **αντιοξειδωτική δράση** που καταπολεμούν τις ελεύθερες ρίζες και προστατεύουν από τον καρκίνο, τις καρδιοπάθειες και τη γήρανση.

-**προκυανιδίνες**

✓ Το κακάο περιέχει **αλκαλοειδή**: θεοβρωμίνη και καφεΐνη

✓ Το κακάο περιέχει **ιχνοστοιχεία**: μαγνήσιο, ασβέστιο, σίδηρο

✓ Το **καστανό χρώμα** του οφείλεται στα φλαβονοειδή/πολυφαινόλες

# Ανάκτηση ελαίου κακάο

## Ημερομηνία λήξης και...

- ✓ συνθήκες συντήρησης
- ✓ συνθήκες αλλοίωσης
- ✓ μέθοδοι προσδιορισμού αλλοίωσης
  - μικροβιακή ανάπτυξη
  - οξείδωση περιεχόμενων λιπαρών
  - απώλεια αντιοξειδωτικών ουσιών

... οι ενώσεις που δίνουν τη γεύση του στο στερεό κακάο είναι **λιγότερο πτητικές** από αυτές των αρωματικών μπαχαρικών, τα οποία χάνουν μεγάλο μέρος της γεύσης και του αρώματος τους μετά από περίπου ένα χρόνο. Όσο πιο πτητικό το μόριο, τόσο πιο γρήγορα εξατμίζεται και υποβαθμίζεται.

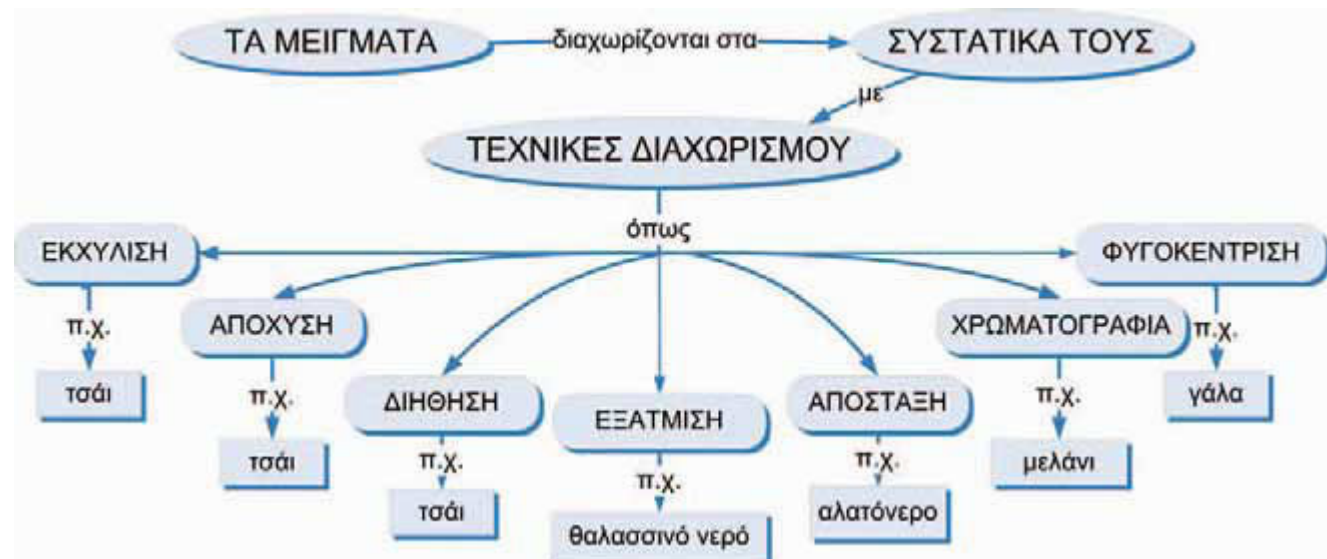




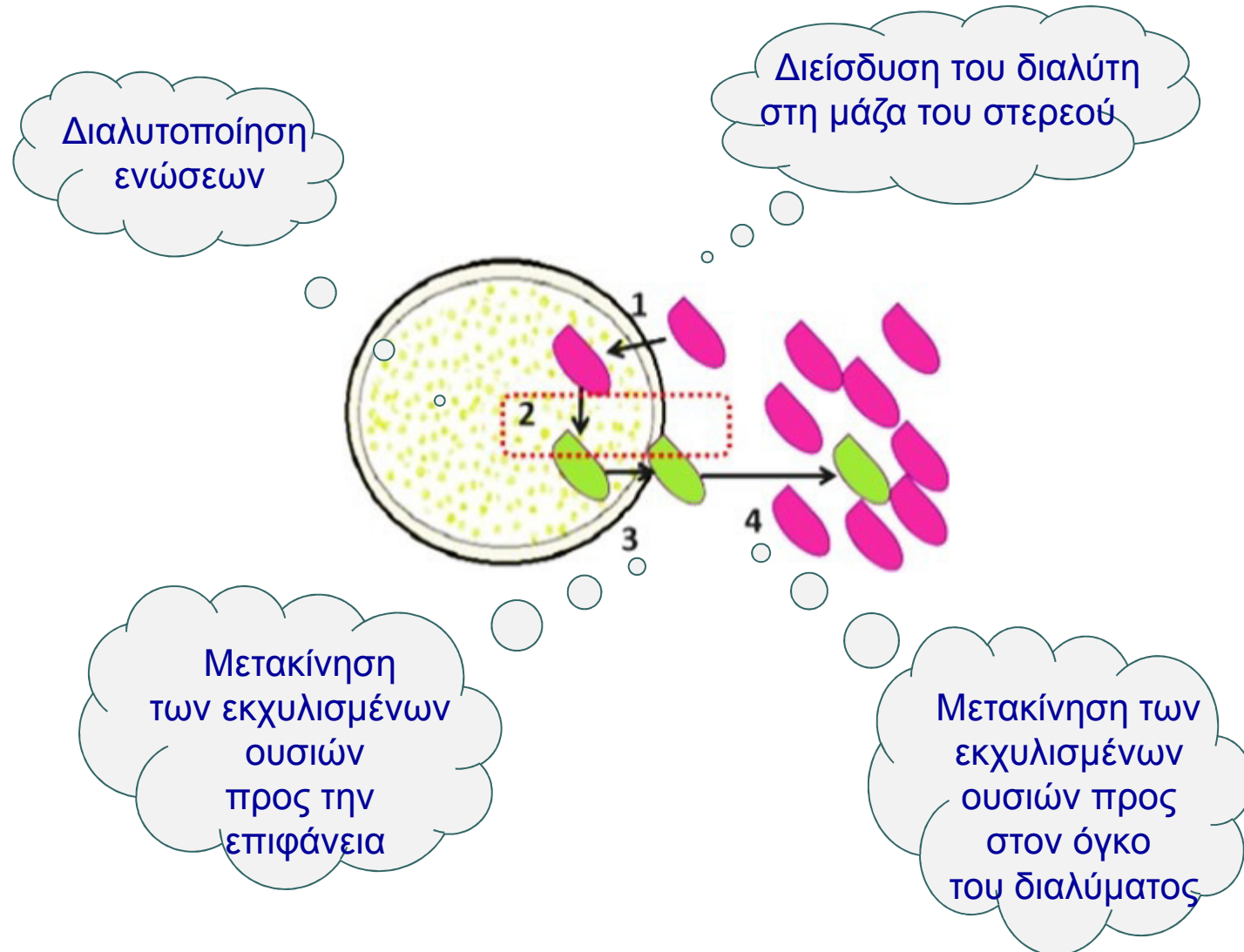
# Τι είναι η εκχύλιση στερεού - υγρού

- ✓ η **απομόνωση** μίας ή περισσότερων ενώσεων από **στερεά** μίγματα
- ✓ φυσική διεργασία **μεταφοράς μάζας**
- ✓ το **επιθυμητό συστατικό** απομακρύνεται από το στερεό με χρήση **οργανικού διαλύτη**

Διαχωρισμός εκχυλίσματος



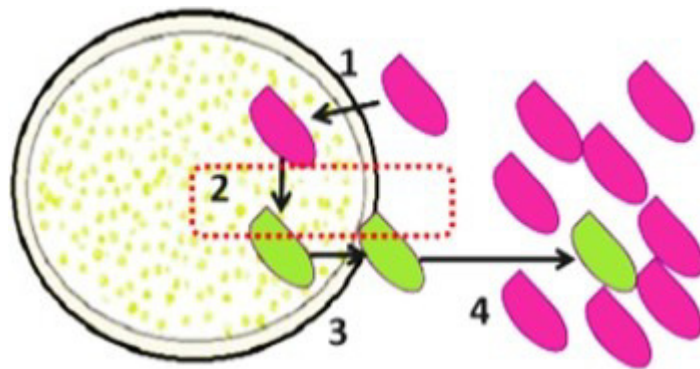
# Μηχανισμός - στάδια εκχύλισης







# Μηχανισμός - στάδια εκχύλισης



ποιο στάδιο  
ελέγχει  
τη διεργασία;

διαχωρισμός  
εκχυλίσματος

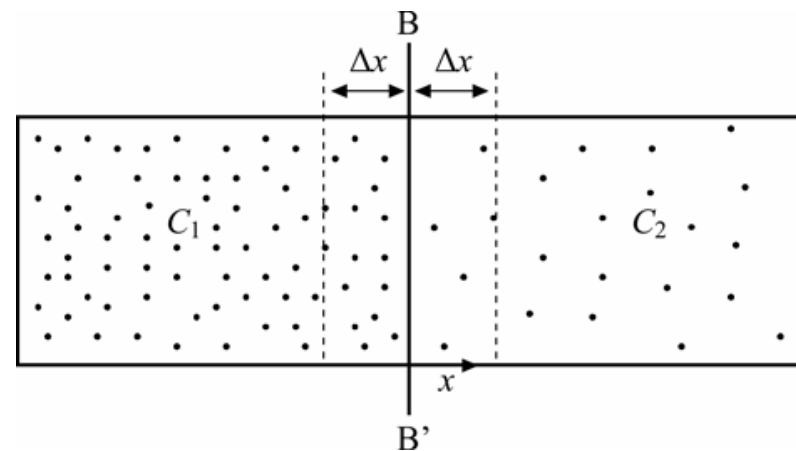


# Εκχύλιση ... και μεταφορά μάζας με διάχυση

## Βασικές έννοιες

- ✓ ο όρος μεταφορά μάζας με διάχυση δεν αναφέρεται στη ροή του ρεύματος αλλά στη **σχετική κίνηση** κάποιου ή κάποιων συστατικών σε σχέση με τα υπόλοιπα του μίγματος.
- ✓ **κινητήρια δύναμη** για τη μεταφορά μάζας ενός συστατικού από μία περιοχή σε μία άλλη είναι η **διαφορά συγκέντρωσης**

✓ η μεταφορά μάζας γίνεται από την περιοχή **υψηλής συγκέντρωσης** προς την περιοχή **χαμηλής συγκέντρωσης**



Απλουστευμένο μοντέλο διάχυσης



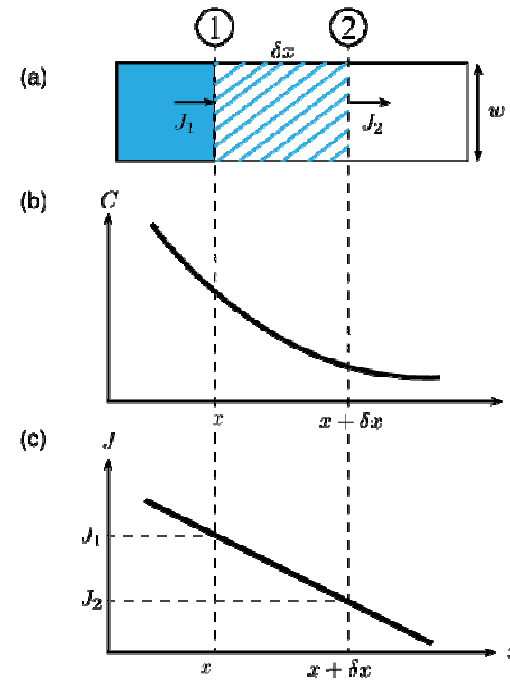
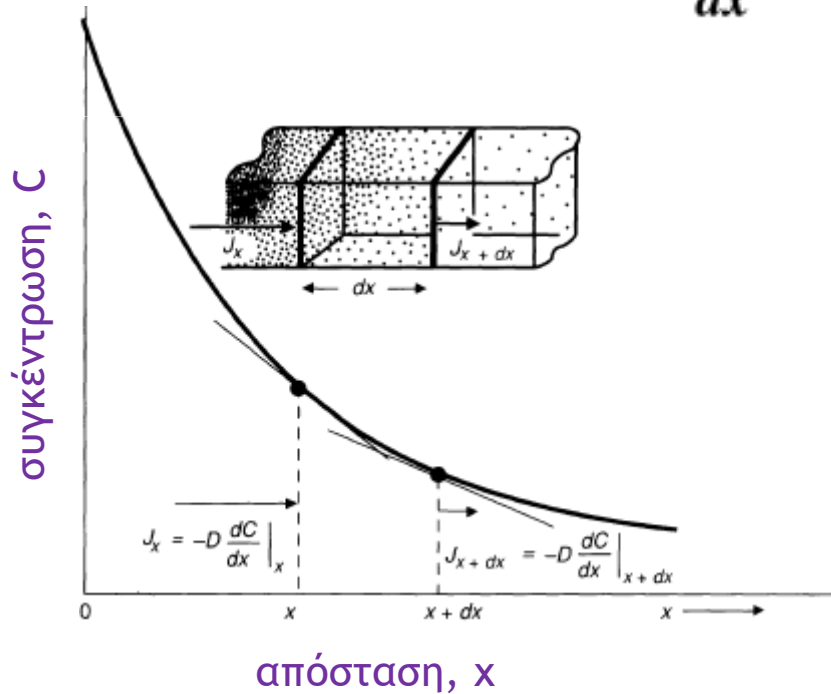
# Εκχύλιση ... και μεταφορά μάζας με διάχυση

1<sup>ος</sup> Νόμος Διάχυσης του Fick (1855)



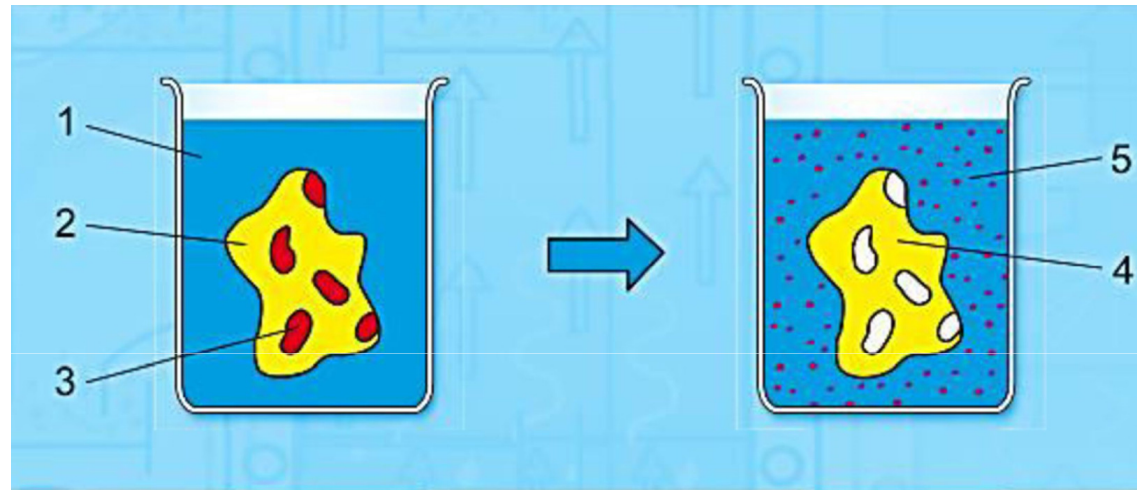
Adolf Fick (1829-1901)

$$J = -D \frac{dC}{dx}$$



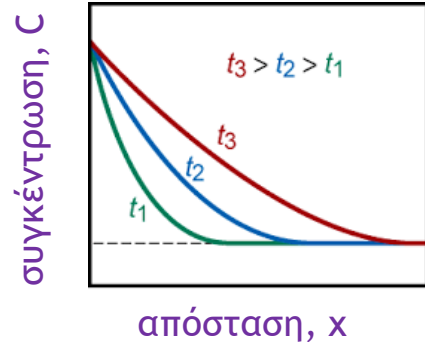


# Εκχύλιση ... και μεταφορά μάζας με διάχυση



Σε χρόνο  $t = 0$

Σε χρόνο  $t = \infty$



Τι σημαίνει όταν σε  $t = \infty$  ουσία παραμένει στο στερεό χωρίς να έχει διαλυτοποιηθεί;



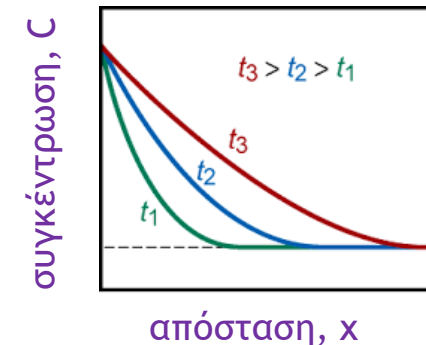
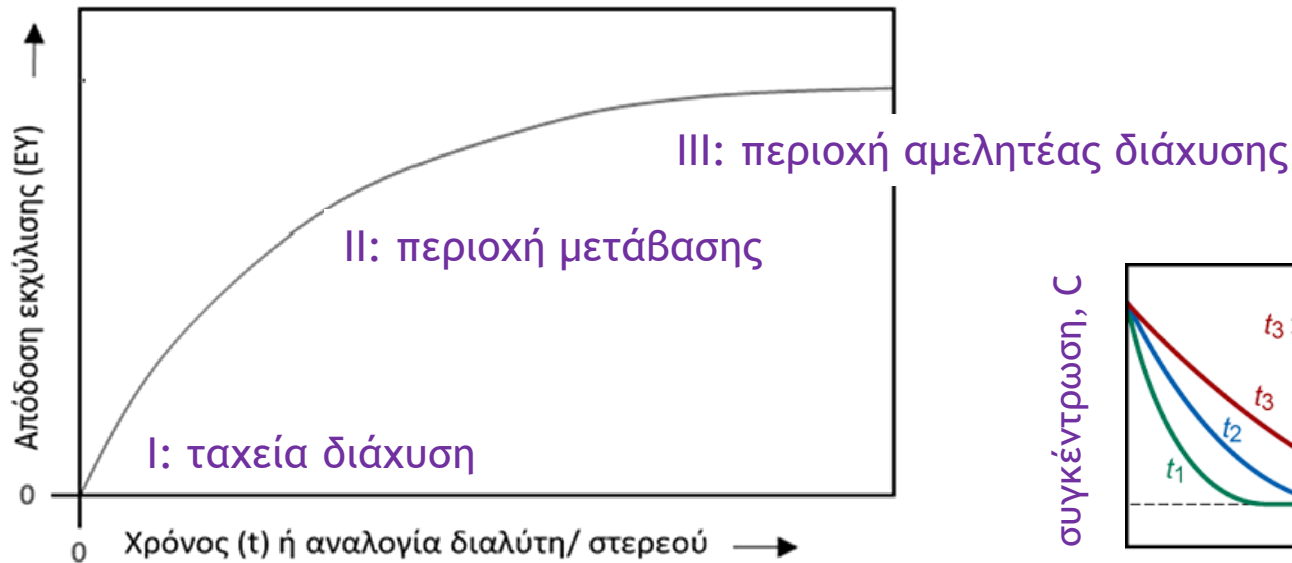


# Καμπύλη απόδοσης εκχύλισης: φάσεις

## Νόμος Διάχυσης του Fick

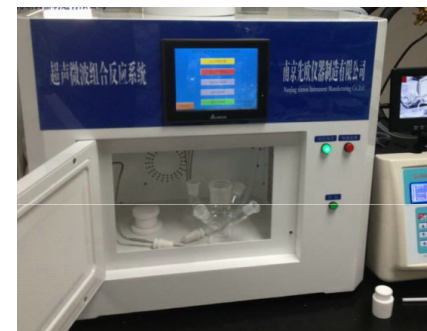
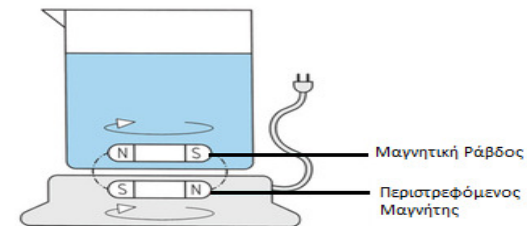
Η διάχυση των συστατικών εξαρτάται από τη διαφορά συγκέντρωσης συστατικών μεταξύ στερεάς και υγρής φάσης. Αυτή η διαφορά μεταβάλλεται με το χρόνο και δημιουργεί μια ισορροπία μεταξύ των δύο φάσεων, όπου η διάχυση γίνεται αμελητέα.

$$EY \% = \frac{m_{\text{ελαιου}}}{m_{\text{κακαο}}} \times 100$$

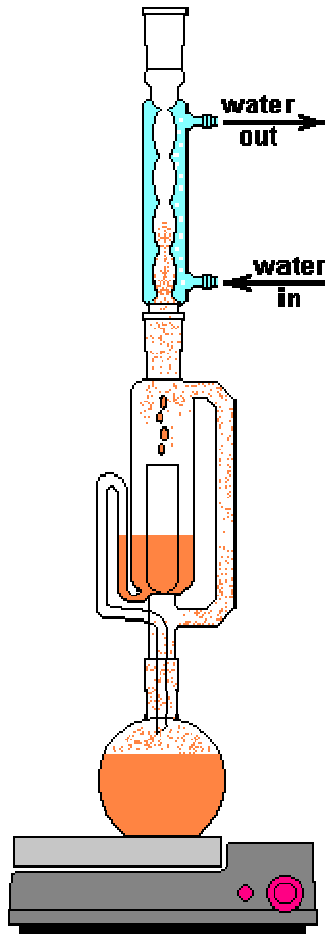


# Είδη εκχύλισης στερεού - υγρού

- ✓ Συμβατική εκχύλιση με ανάδευση
- ✓ Υποβοηθούμενη από μικροκύματα
- ✓ Υποβοηθούμενη από υπερήχους
- ✓ Υπερκρίσιμη εκχύλιση
- ✓ Εκχύλιση **Soxhlet**



# Εκχύλιση Soxhlet: ... λίγη ιστορία

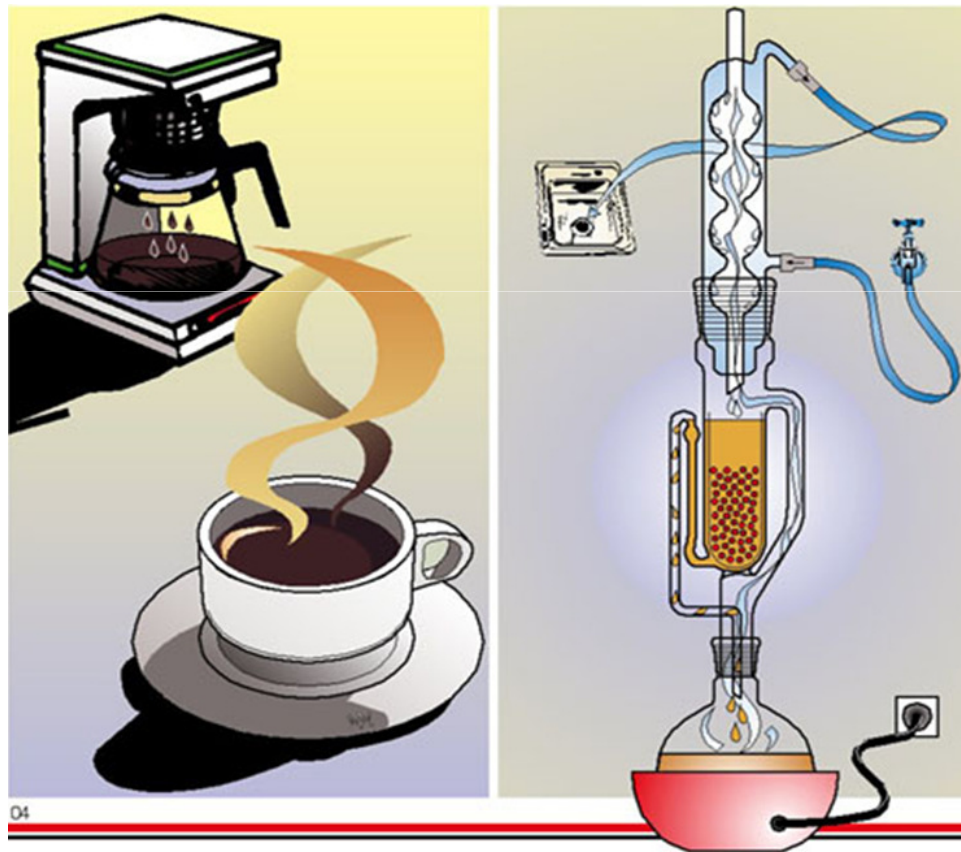


- ✓ Εφευρέθηκε το 1879 από τον **Franz Ritter von Soxhlet** (1848 -1926)
- ✓ Αρχικά σχεδιάστηκε για την ανάκτηση ενός λιπιδίου
- ✓ Ο **Soxhlet** ανακάλυψε τη **λακτόζη** στο γάλα και κλασματοποίησε το **γάλα** στις **πρωτεΐνες** του: καζεΐνη, λευκωματίνη, σφαιρίνη και λακτοπρωτεΐνη.

**Franz Ritter von Soxhlet** (January 12, 1848 [Brno](#) – May 5, 1926 [Munich](#)) was a [German agricultural chemist](#) from [Brno](#). He invented the [Soxhlet extractor](#) in 1879 and in 1886 he proposed [pasteurization](#) be applied to milk and other beverages. Soxhlet is also known as the first scientist who fractionated the milk proteins in [casein](#), [albumin](#), [globulin](#) and lactoprotein. Furthermore, he described for the first time the sugar present in milk, [lactose](#). He was the son of a Belgian immigrant. He gained a PhD at [Leipzig](#) in 1872. In 1879 he became a professor of agricultural chemistry at the [Technical University of Munich](#)

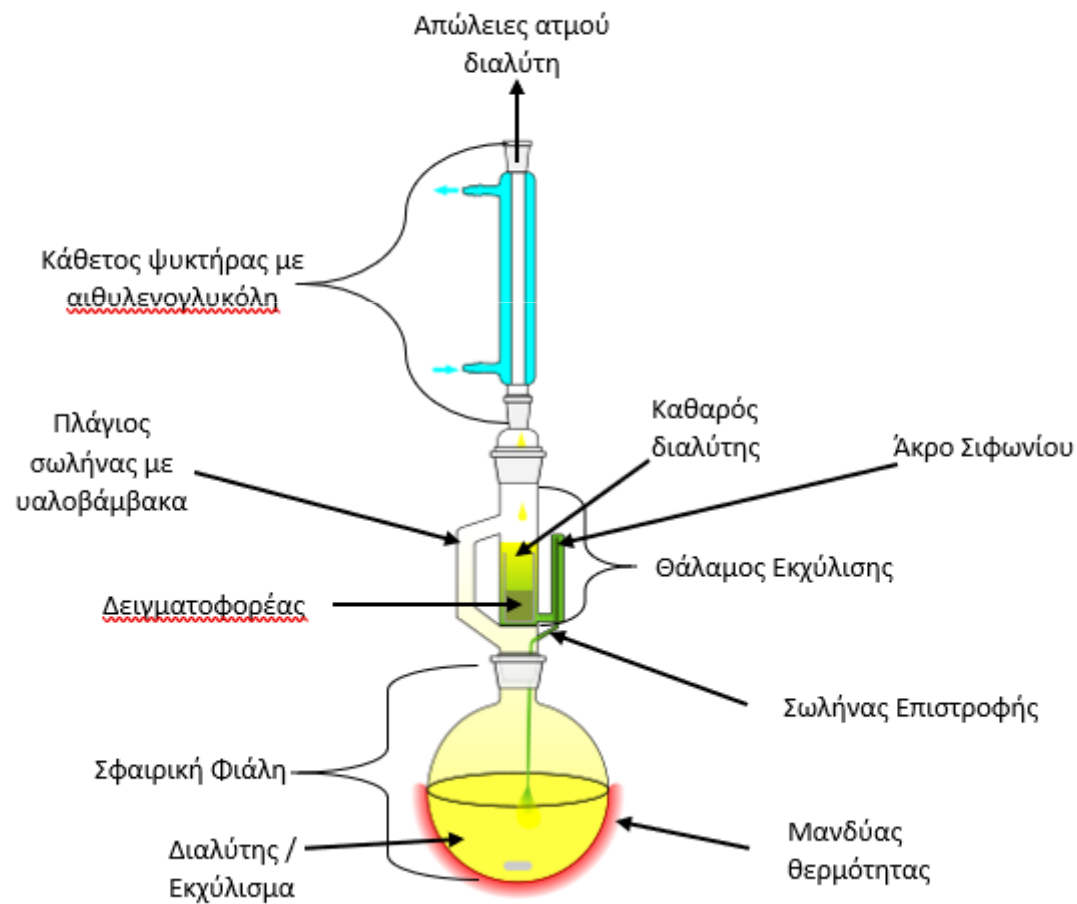


# Εκχύλιση Soxhlet: ... η ιδέα



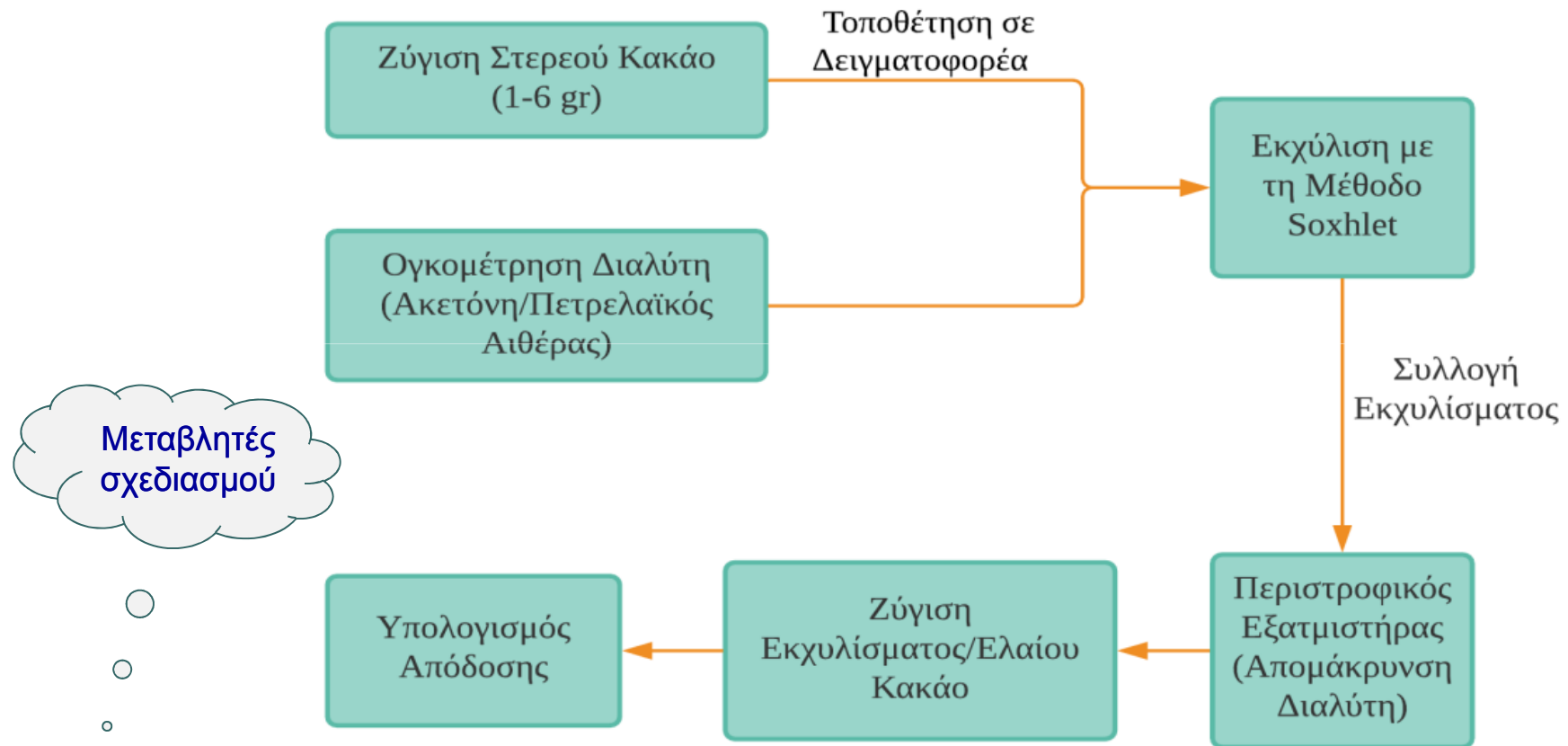


# Πειραματική διάταξη Soxhlet



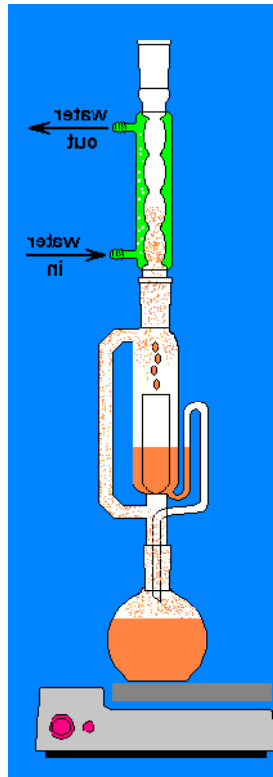


# Εκχύλιση Soxhlet: πειραματική διαδικασία



# Πειραματική διάταξη Soxhlet

... στο Εργαστήριο Μηχανικής Φυσικών Διεργασιών



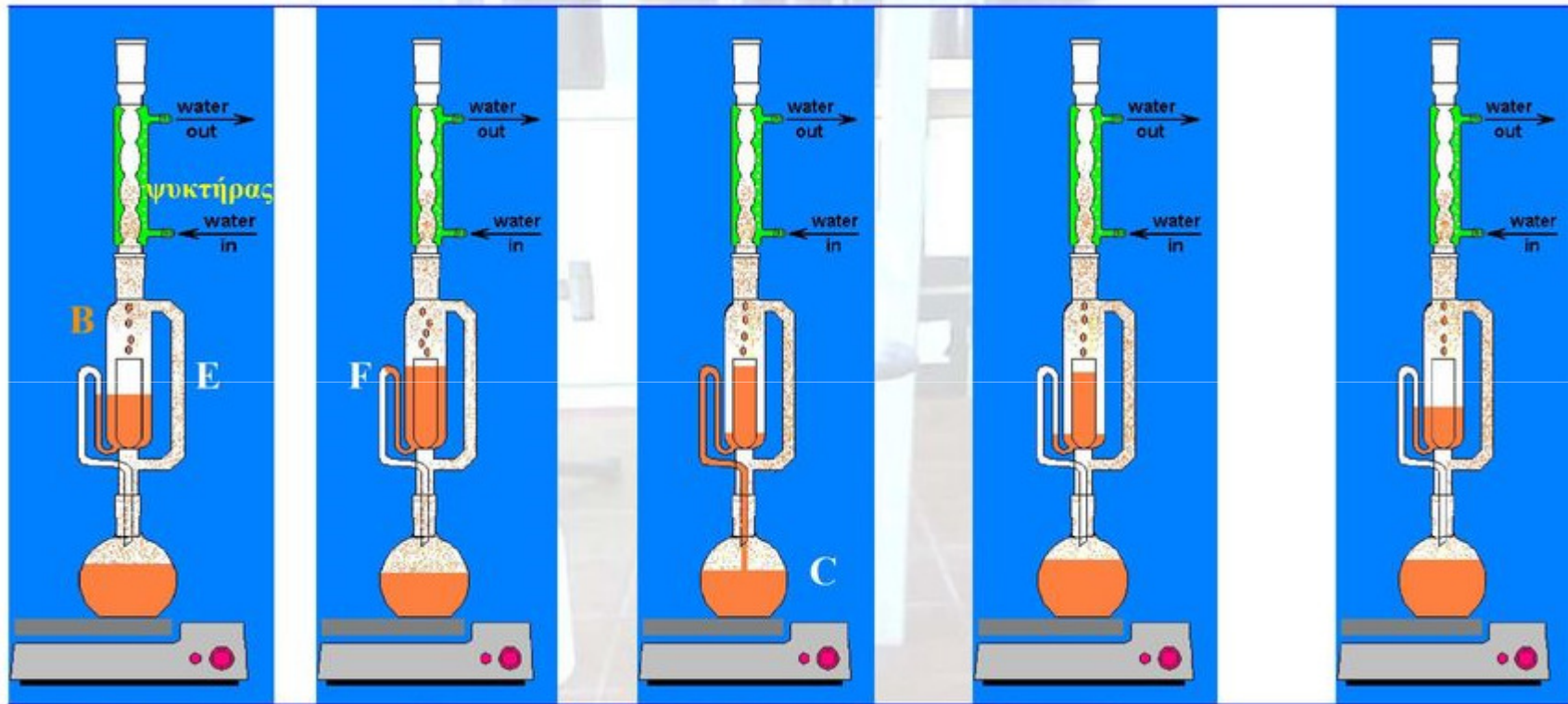
*Επίδειξη λειτουργίας:  
το φαινόμενο του σιφωνισμού*



[https://en.wikipedia.org/wiki/Soxhlet\\_extractor](https://en.wikipedia.org/wiki/Soxhlet_extractor)

# Πειραματική διάταξη Soxhlet

... το φαινόμενο του σιφωνισμού



Οι ατμοί του διαλύτη φθάνουν δια του πλευρικού σωλήνα E στον ψυκτήρα, όπου υγροποιούνται και εισέρχονται στο χώρο του εκχυλιστήρα Soxhlet B όπου υπάρχει το δείγμα

Όταν η στάθμη του διαλύτη φθάσει την κορυφή F δημιουργείται σιφωνισμός

και ο διαλύτης με την ουσία που παρέλαβε από το δείγμα μεταφέρει στη φιάλη C

Η όλη διαδικασία συνεχίζεται αυτόματα μέχρις ότου παραλειφθεί όλη η ουσία από το εκχυλιζόμενο δείγμα

# Πειραματική διάταξη Soxhlet

... στο Εργαστήριο Μηχανικής Φυσικών Διεργασιών



# Εκχύλιση Soxhlet: ψυκτικό μέσο

Ψυκτικό υγρό: αιθυλενογλυκόλη:

Σημείο τήξης: -13 Βαθμοί Κελσίου

Σημείο ρύθμισης: 0.5 Βαθμοί Κελσίου

Μπορεί να χρησιμοποιηθεί νερό;



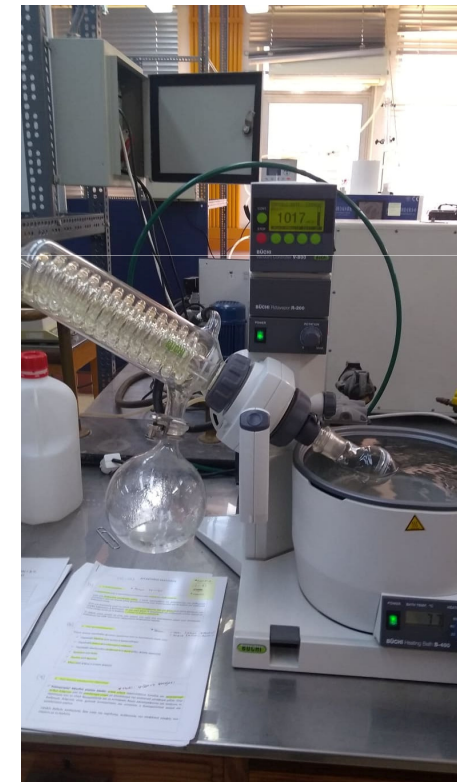
# Εκχύλιση Soxhlet: περιστροφικός εξατμιστήρας

... στο τελικό στάδιο της εκχύλισης

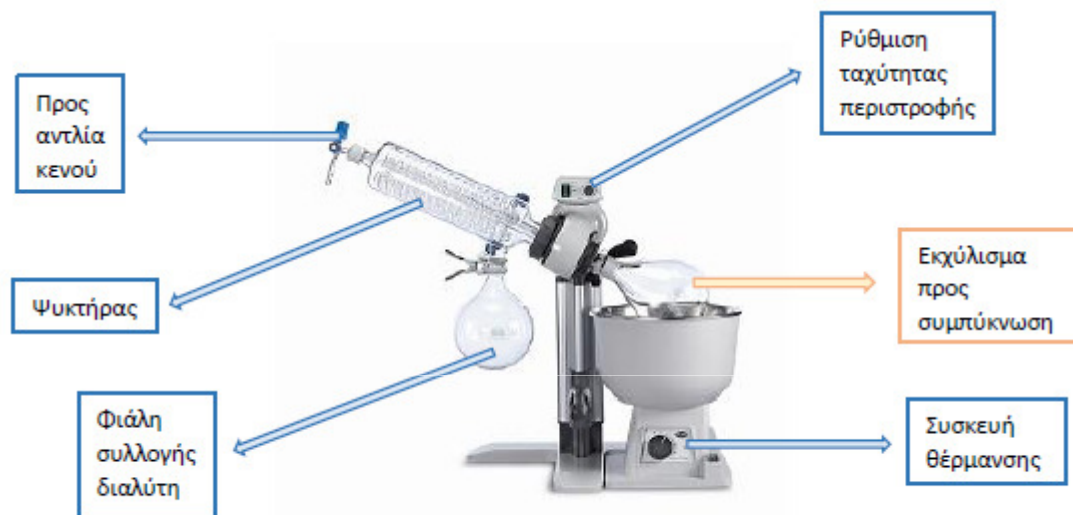


- ✓ συσκευή που έχει σχεδιασθεί για τη **ταχεία απομάκρυνση** μεγάλης ποσότητας πτητικών διαλυτών από διαλύματα σε μειωμένη ή ατμοσφαιρική πίεση
- ✓ η φιάλη **περιστρέφεται** κατά την διάρκεια της εξάτμισης

διαχωρισμός  
εκχυλίσματος



# Εκχύλιση Soxhlet: περιστροφικός εξατμιστήρας



- τι εξυπηρετεί η λειτουργία σε συνθήκες μειωμένης πίεσης ή υπό κενό;
- για ποιο λόγο περιστρέφεται η φιάλη στη διάρκεια της εξάτμισης;

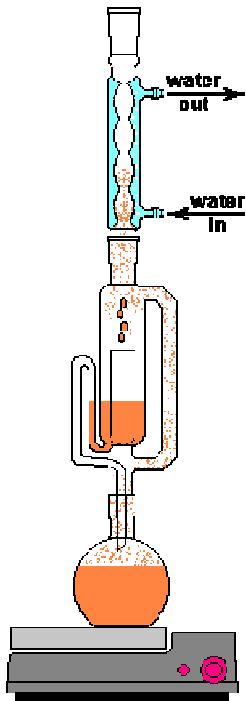
*Επίδειξη λειτουργίας  
περιστροφικού εξατμιστήρα*







# Διάταξη Soxhlet: Πλεονεκτήματα - Μειονεκτήματα

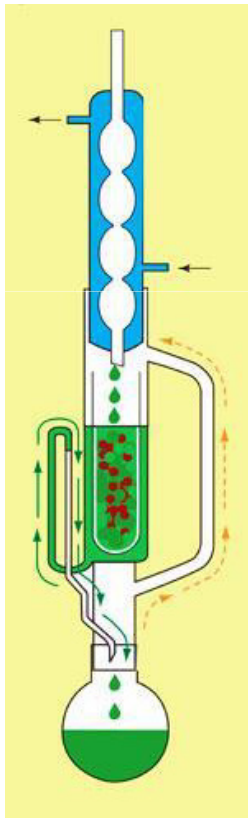


- θεωρείται **απλή** μέθοδος;
- απαιτεί **εκπαίδευση** και **εξειδίκευση**;
- πως κρίνεται από πλευράς **κόστους** (πάγιο και λειτουργικό) ;
- επιτρέπει την **απρόσκοπτη λειτουργία**;
- εξυπηρετεί την ανάγκη **ανακύκλωσης**;
- εξασφαλίζει **υψηλό δυναμικό μεταφοράς** των εκχυλίσιμων στερεών στο διαλύτη;
- απαιτείται **διήθηση** και **διαχωρισμός** του στερεού από τον διαλύτη;
- εξασφαλίζει υψηλή **θερμοκρασία** εκχύλισης; τι εξυπηρετεί η υψηλή θερμοκρασία; σε ποιες περιπτώσεις πρέπει να αποφεύγεται;
- απαιτείται **σημαντικός** χρόνος εκχύλισης;
- απαιτούνται **σημαντικές** ποσότητες διαλυτών; με ποιες συνέπειες;
- μπορεί να συνδυαστεί με χρήση **ανάδευσης** για την επιτάχυνση της διαδικασίας;

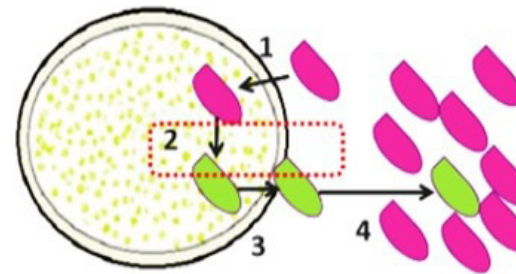
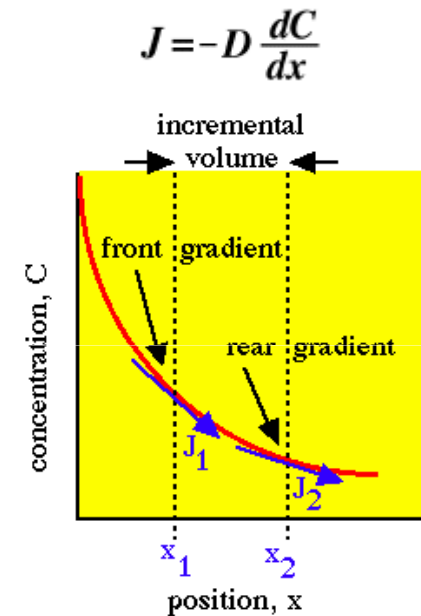




# Εκχύλιση Soxhlet: παράγοντες σχεδιασμού



- ✓ μέγεθος μορίων
- ✓ φύση διαλύτη
- ✓ θερμοκρασία εκχύλισης
- ✓ αναλογία μάζας / διαλύτη
- ✓ χρόνος εκχύλισης



Στάδια εκχύλισης



# Εκχύλιση Soxhlet: παράγοντες σχεδιασμού

## Μέγεθος μορίων - κοκκομετρία

- ✓ είναι επιθυμητά τα **μικρά μόρια** και γιατί;
- ✓ πως επηρεάζει τη διεργασία της εκχύλισης;





# Εκχύλιση Soxhlet: παράγοντες σχεδιασμού

## Θερμοκρασία

- ✓ ποιά είναι η θερμοκρασία **εκχύλισης**; Μπορούμε να τη **ρυθμίσουμε**;
- ✓ είναι επιθυμητή υψηλή θερμοκρασία **εκχύλισης**; σε ποιες περιπτώσεις πρέπει να αποφεύγεται;
- ✓ ποια θερμοκρασία **ρυθμίζουμε** με το διακόπτη;





# Εκχύλιση Soxhlet: παράγοντες σχεδιασμού

## Αναλογία μάζας / διαλύτη

- ✓ η ποσότητα του **οργανικού διαλύτη** μπορεί να **μεταβληθεί** στην παρούσα διάταξη;
  - εκχυλιστήρας **100 mL**  
[πειραματική τιμή: **90 mL**]
- ✓ η ποσότητα του **στερεού κακάο** αποτελεί **μεταβλητή σχεδιασμού**;  
[πειραματική τιμή - εύρος: **1-6 gr**]



# Εκχύλιση Soxhlet: παράγοντες σχεδιασμού

## Αναλογία μάζας / διαλύτη

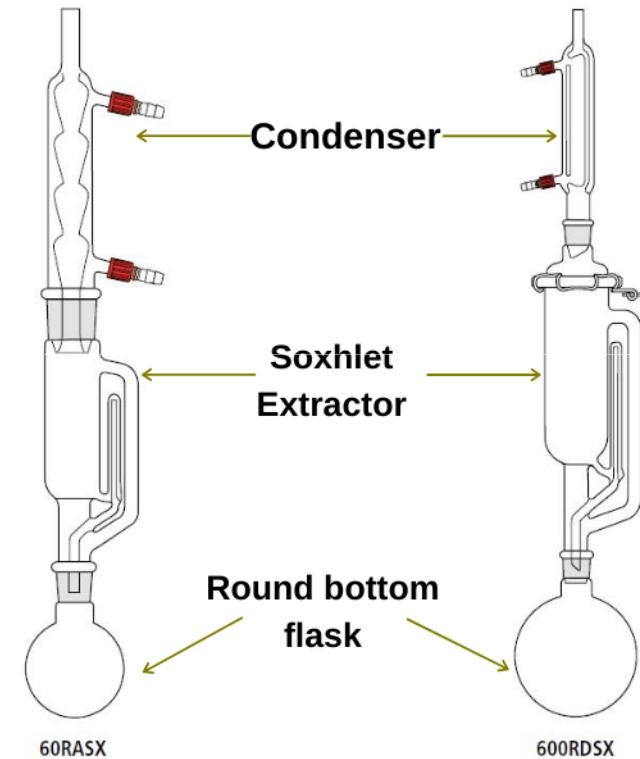
- ✓ η ποσότητα του οργανικού διαλύτη μπορεί να **μεταβληθεί**;
  - εκχυλιστήρας 100 mL
  - [πειραματική τιμή: 90 mL]



**500ml**, Soxhlet **Extractor Body & Condenser**, One Flat Bottom **Flask**



**150ml**, Soxhlet **Extractor With Condenser** And Two Flat Bottom **Flask**

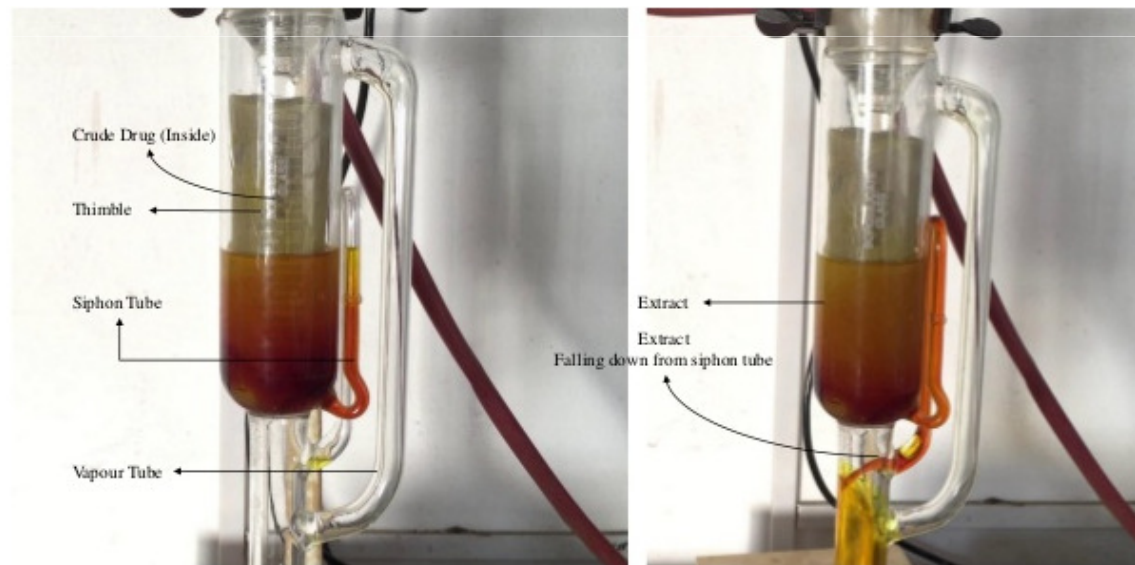




# Εκχύλιση Soxhlet: παράγοντες σχεδιασμού

## Αναλογία μάζας / διαλύτη

- ✓ η ποσότητα του **στερεού κακάο** αποτελεί **μεταβλητή σχεδιασμού**;  
[ πειραματική τιμή - εύρος: **1-6 gr** ]

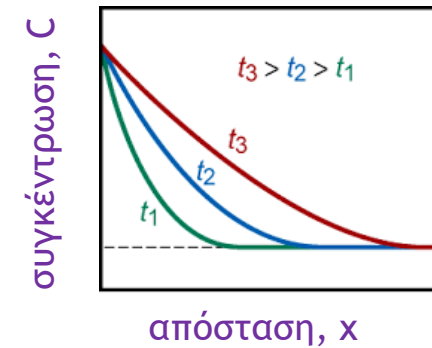
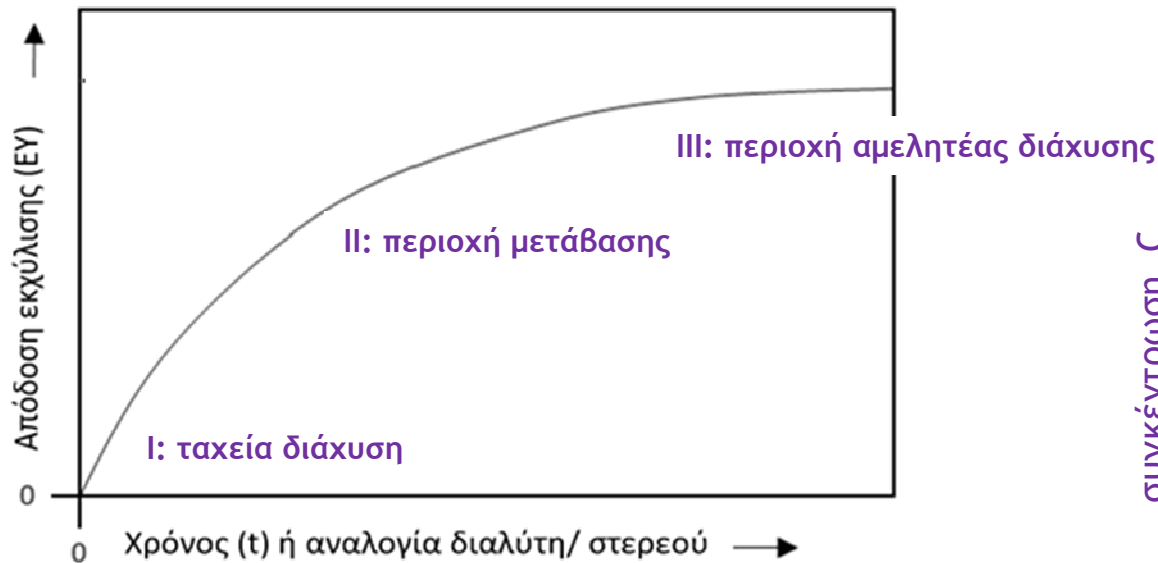




# Εκχύλιση Soxhlet: παράγοντες σχεδιασμού

## Χρόνος εκχύλισης

- ✓ ο χρόνος εκχύλισης επηρεάζει την **ποιότητα** του τελικού εκχυλίσματος;
- ✓ πως εξελίσσεται αυτή η **επίδραση** με το χρόνο;



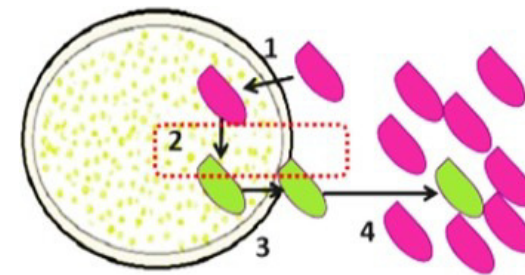




# Εκχύλιση Soxhlet: παράγοντες σχεδιασμού

## Φύση Διαλύτη

- ✓ **διείσδυση** στα σωματίδια του στερεού
- ✓ **διαλυτότητα** συγκεκριμένης ένωσης
- ✓ σημείο **βρασμού**
- ✓ **τοξικότητα, διάβρωση, ευφλεκτικότητα**
- ✓ **περιβαλλοντική επίδραση**
- ✓ **σταθερότητα** (χημική και θερμική)
- ✓ **κατάλοιπα** κατά την ανάκτηση
- ✓ **ανακύκλωση / ανάκτηση**



Στάδια εκχύλισης

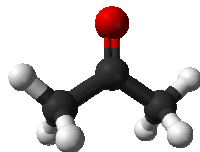


## Εκχύλισμα: σύσταση - ιδιότητες

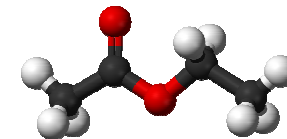
Σύγκριση χρώματος στα εκχυλίσματα για τους δύο οργανικούς διαλύτες



Ακετόνη



Πετρελαϊκός  
αιθέρας





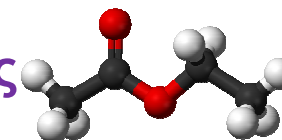
# Εκχύλιση Soxhlet: πολικότητα

Polarity	Highly non-polar (hydrophobic)			Highly polar (hydrophilic)	
Extract in Solvent	Heptane	Ethyl acetate		Acetone	Ethanol
	Hexane	Chloroform		Acetonitrile	Water
		Dichloromethane		Methanol	Perchloric acid NaCl
Metabolites extracted	Lipids	Carotenoids	Phenolics Alcohols	Amino acids	Sugars
	Fatty acids	Chlorophylls		Organic acids	Nucleotides
	Waxes	Steroids		Organic amines	Phosphates
	Terpenes	Flavonoids		Alkaloids	

✓ Το καστανό χρώμα του κακάο οφείλεται στα φλαβονοειδή/πολυφαινόλες

# Εκχύλιση Soxhlet: πειραματικές μετρήσεις

Πετρελαϊκός αιθέρας



Ενδεικτικές πειραματικές μετρήσεις

Χρόνος Εκχύλισης (min)	Βάρος Στερεού δείγματος (g)	Βάρος Σφαιρικής Φιάλης (Αρχικά) (g)	Βάρος Σφαιρικής Φιάλης (Τελικά) (g)	Πειραματική Απόδοση Εκχύλισης (%)
15	6	71.7	72	
30	6	73.9	74.4	
45	6	72.4	72.8	
60	6	85.2	85.5	
180				22.0%
360				23.0%

Χρόνος Εκχύλισης (min)	Βάρος Στερεού δείγματος (g)	Βάρος Σφαιρικής Φιάλης (Αρχικά) (g)	Βάρος Σφαιρικής Φιάλης (Τελικά) (g)	Πειραματική Απόδοση Εκχύλισης (%)
20	3	80.1	80.3	
40	3	71.1	71.6	
50	3	80.2	80.7	
60	3	80.1	80.4	
180				28.0%
360				29.5%



# Εκχύλιση Soxhlet: πειραματικές μετρήσεις



## Ενδεικτικές πειραματικές μετρήσεις

Χρόνος Εκχύλισης (min)	Βάρος Στερεού δείγματος (g)	Βάρος Σφαιρικής Φιάλης (Αρχικά) (g)	Βάρος Σφαιρικής Φιάλης (Τελικά) (g)	Πειραματική Απόδοση Εκχύλισης (%)
15	6	71.8	72.4	
30	6	73.9	74.8	
40	6	80.3	80.7	
60	6	80.1	80.2	
180				26.5%
360				27.0%

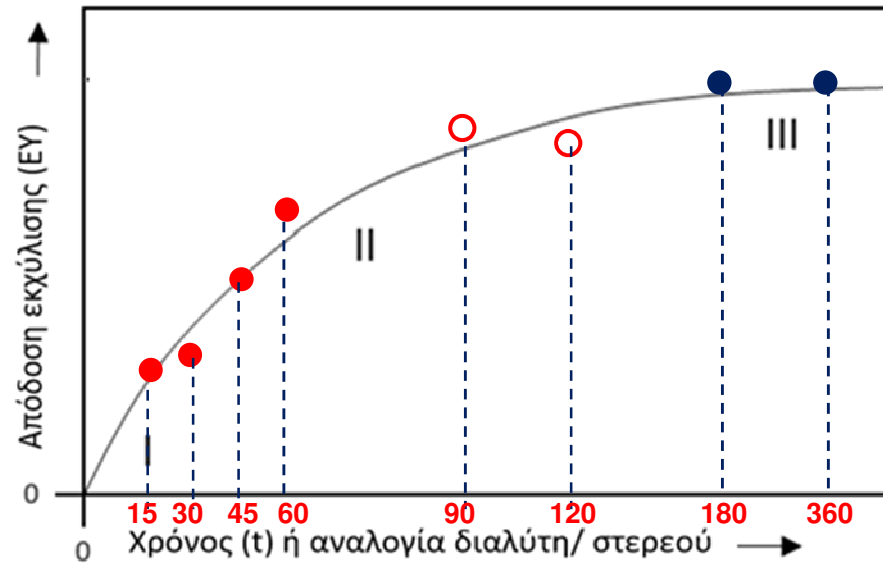
Χρόνος Εκχύλισης (min)	Βάρος Στερεού δείγματος (g)	Βάρος Σφαιρικής Φιάλης (Αρχικά) (g)	Βάρος Σφαιρικής Φιάλης (Τελικά) (g)	Πειραματική Απόδοση Εκχύλισης (%)
15	3	80.1	80.5	
30	3	74	74.4	
40	3	72.3	72.7	
60	3	80.2	80.6	
180				32.0%
360				33.0%



# Καμπύλη απόδοσης εκχύλισης: πειραματικές μετρήσεις

$$EY \% = \frac{m_{\text{ελαιου}}}{m_{\text{κακαο}}} \times 100$$

Απόδοση Εκχύλισης



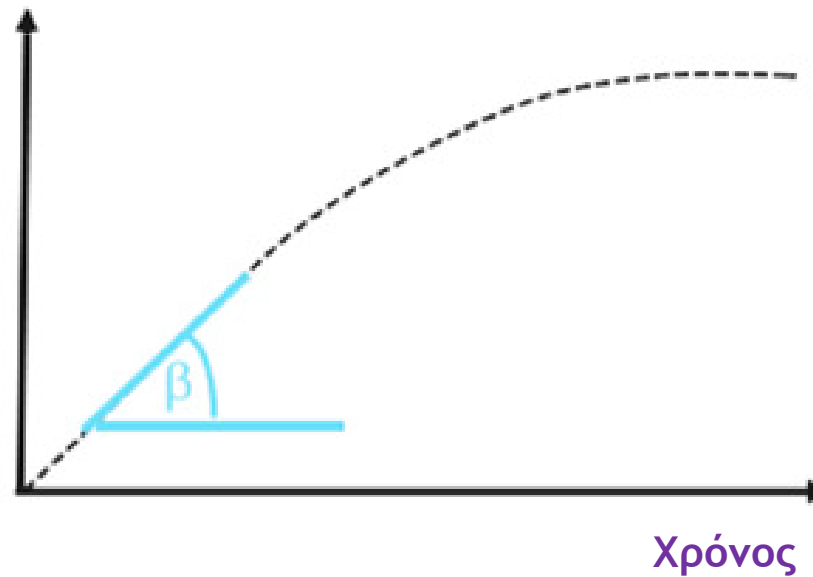
# Καμπύλη απόδοσης εκκύλισης: προσαρμογή μαθηματικών μοντέλων

Κινητική 1<sup>ης</sup> τάξης

$$\frac{dEY}{dt} = k(EY_{\infty} - EY)$$

$$EY = EY_{\infty}[1 - \exp(-kt)]$$

Απόδοση  
Εκκύλισης





# Καμπύλη απόδοσης εκχύλισης: προσαρμογή μαθηματικών μοντέλων

## Μοντέλο Peleg

$$EY = EY_0 + \frac{t}{k_1 + k_2 t}$$

$EY_0$ : απόδοση σε χρόνο  $t=0$  (στη περίπτωση μας  $EY_0=0$ )

$t$ : χρόνος διάλυσης

$k_1$ : σταθερά ρυθμού του Peleg

$k_2$ : σταθερά εκχυλιστικής ικανότητας του Peleg



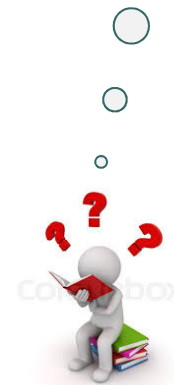
# Καμπύλη απόδοσης εκχύλισης: προσαρμογή μαθηματικών μοντέλων

Μοντέλο Page

$$c(t) = e^{-k \cdot t^n}$$

Λογαριθμικό μοντέλο

$$c(t) = a \cdot \log t + b$$



# Εκχύλιση στερεού - υγρού: Βελτίωση απόδοσης

Βελτίωση μέσω ... της Μεταφοράς Μάζας

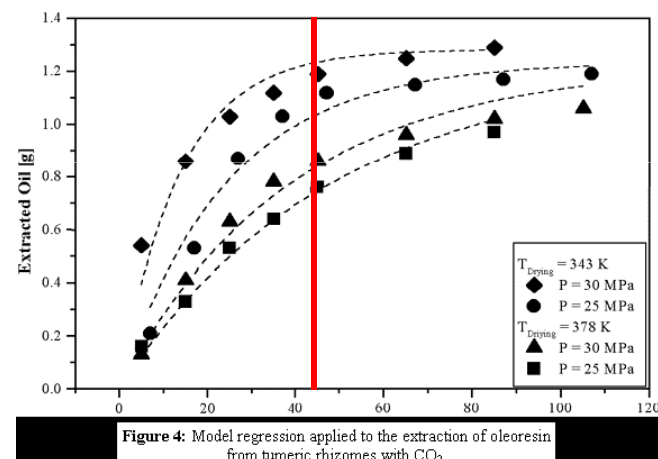
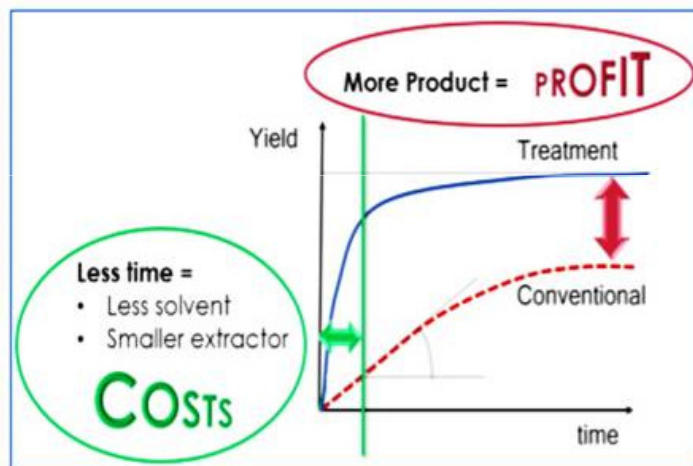


Figure 4: Model regression applied to the extraction of oleoresin from tumeric rhizomes with CO<sub>2</sub>.

- ✓ Συμβατική εκχύλιση με ανάδευση
- ✓ Υποβοηθούμενη από μικροκύματα
- ✓ Υποβοηθούμενη από υπερήχους
- ✓ Υπερκρίσιμη εκχύλιση
- ✓ Εκχύλιση Soxhlet