



Άσκηση 4.

Εκχύλιση στερεού - υγρού

ΘΕΟΔΩΡΑ ΞΕΝΙΔΟΥ

Σκοπός άσκησης

Εκχύλιση στερεού - υγρού

Επιδιώξεις...

- ✓ η **εξοικείωση** με την πειραματική μελέτη της διεργασίας
- ✓ την **αξιοποίηση** της πειραματικής μελέτης στην κατανόηση 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 εκκύλισης



ζάχαρη
από τεύτλα ή ζαχαροκάλαμο



έλαια από
ελαιούχους σπόρους



αλκαλοειδή από
ρίζες, φύλλα, καρπούς



πηκτίνη
από φρούτα

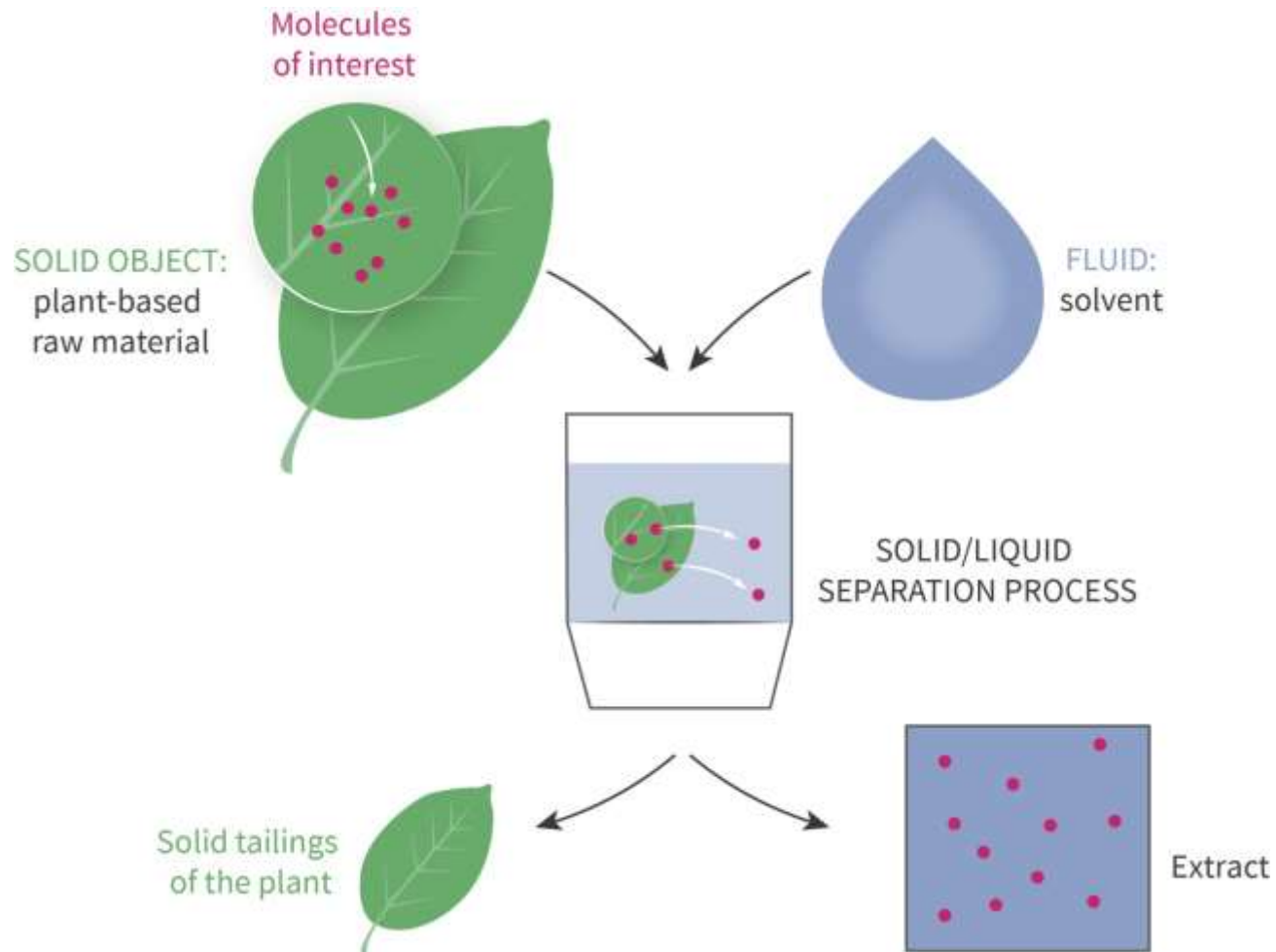


έλαιο από ψάρια ή
σικώτι ψαριών



αρώματα
από άνθη

Εκχύλιση φυτών



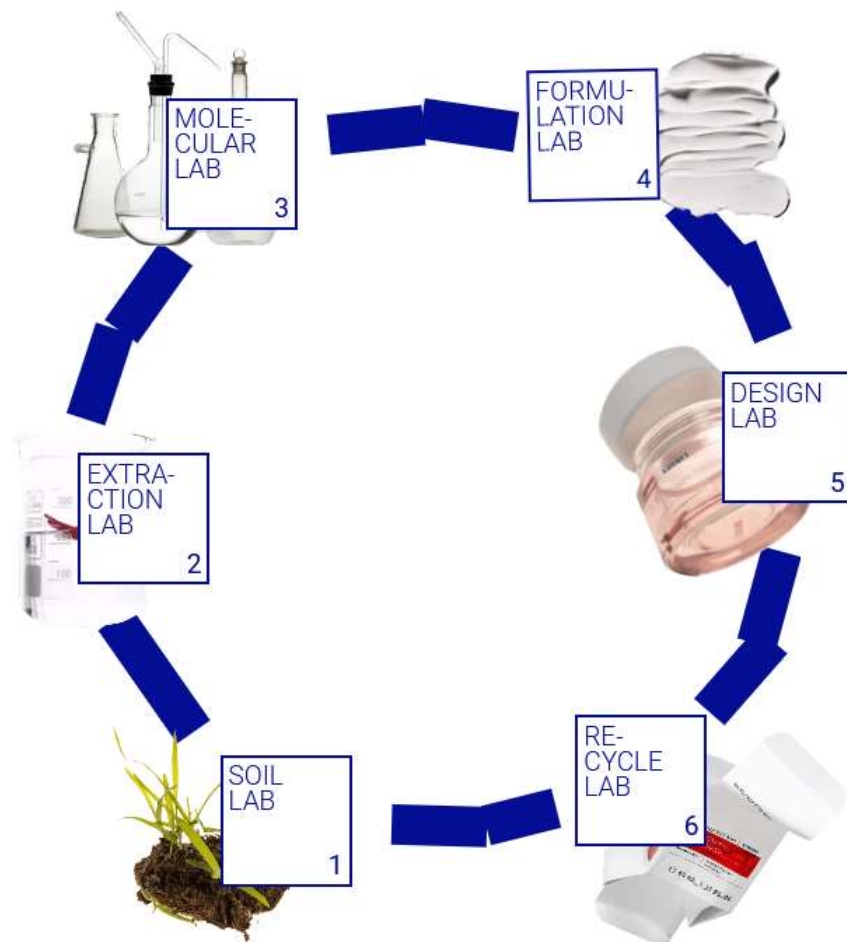
Εκχύλιση φυτών

Βασισμένοι στη βαθιά γνώση των βοτάνων και καινοτόμων μεθόδων εκχύλισής τους, δημιουργήσαμε ένα περιβαλλοντικά φιλικό και πιστοποιημένο Εργαστήριο Εκχύλισεων, αποτέλεσμα πενταετούς προσπάθειας σε συνεργασία με το Τμήμα Φαρμακευτικής του Εθνικού & Καποδιστριακού Πανεπιστημίου Αθηνών, Τομέας Φαρμακογνωσίας & Χημείας Φυσικών Προϊόντων.

Σε αυτό το Εργαστήριο χρησιμοποιούμε αποκλειστικά διαλύτες φυσικής προέλευσης. Τα στερεά υπολείμματα από τη διαδικασία εκχύλισης μετατρέπονται σε βιολογικό λίπασμα το οποίο επιστρέφει στο έδαφος, ενώ τα υγρά απόβλητα υπόκεινται σε βιολογικό καθαρισμό πριν επιστρέψουν στο περιβάλλον. Μία πραγματικά zero-waste διαδικασία. Στόχος μας είναι η εκχύλιση και απομόνωση δραστικών φυσικών συστατικών, προκειμένου να παράγουμε κλινικά αποτελεσματικά εκχυλίσματα, υψηλής ποιότητας. Το στέμφυλο από



EXTRACTION LAB
2



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 ελαιώδους φάσης 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 περισσοτέρων ενώσεων από **στερεά** μίγματα
- ✓ φυσική διεργασία **μεταφοράς μάζας**
- ✓ το **επιθυμητό συστατικό** απομακρύνεται από το στερεό με χρήση **οργανικού διαλύτη, ικανού** να διαλύει την επιθυμητή ουσία

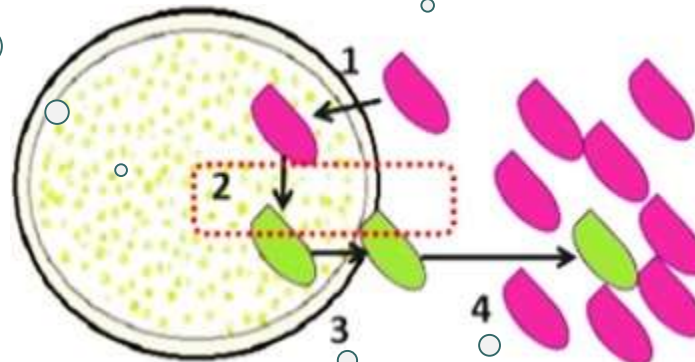
Διαχωρισμός
εκχυλίσματος



Μηχανισμός - στάδια εκχύλισης

Διαλυτοποίηση
ενώσεων

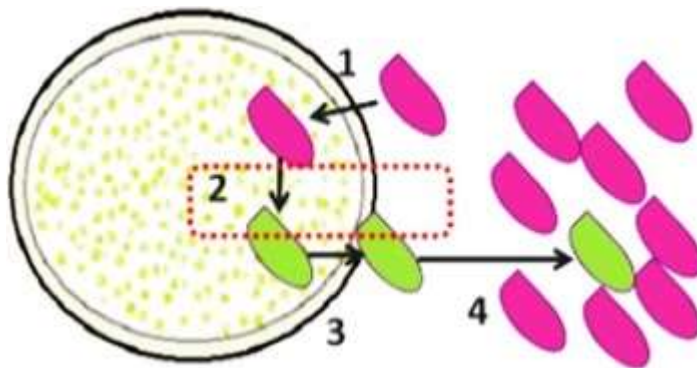
Διείσδυση του διαλύτη
στη μάζα του στερεού



Μετακίνηση
του διαλύματος
ουσιών
προς την
επιφάνεια

Μετακίνηση των
εκχυλισμένων
ουσιών προς
στον όγκο
του διαλύματος

Μηχανισμός - στάδια εκκύλισης



ΠΟΙΟ ΣΤΑΔΙΟ
ΕΛΕΓΧΕΙ
ΤΗ ΔΙΕΡΓΑΣΙΑ;

ΔΙΑΧΩΡΙΣΜΟΣ
ΕΚΧΥΛΙΣΜΑΤΟΣ

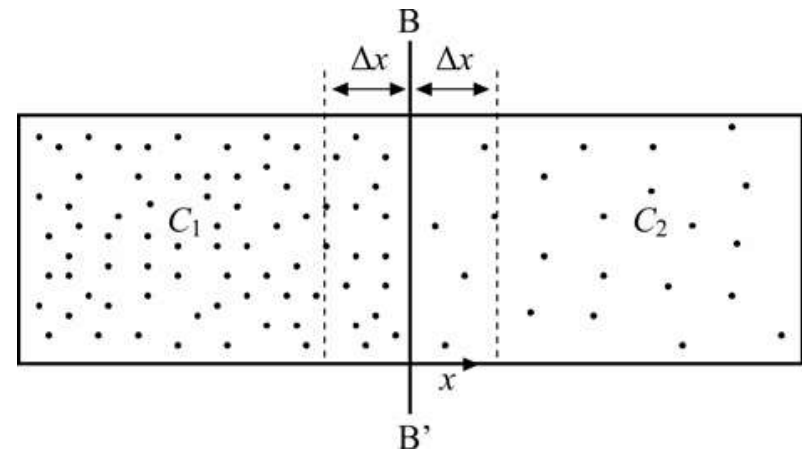


Εκχύλιση ... και μεταφορά μάζας με διάχυση

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 συστατικά του μίγματος.
- ✓ **κινητήρια δύναμη** για τη μεταφορά μάζας ενός συστατικού από μία περιοχή σε μία άλλη είναι η **διαφορά συγκέντρωσης**

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



Απλουστευμένο μοντέλο διάχυσης

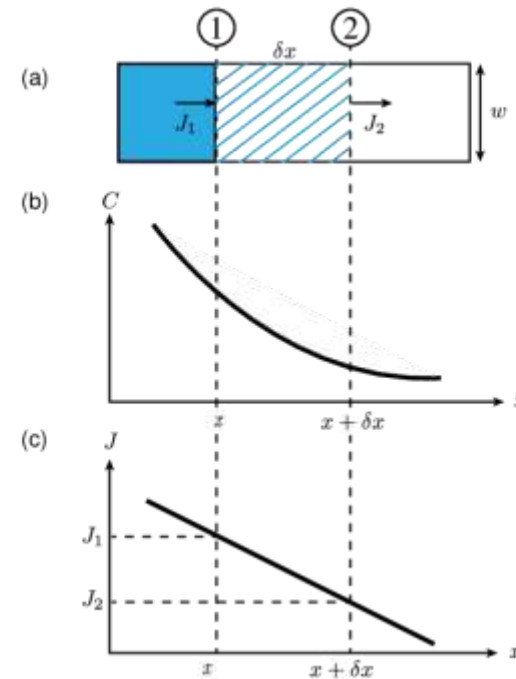
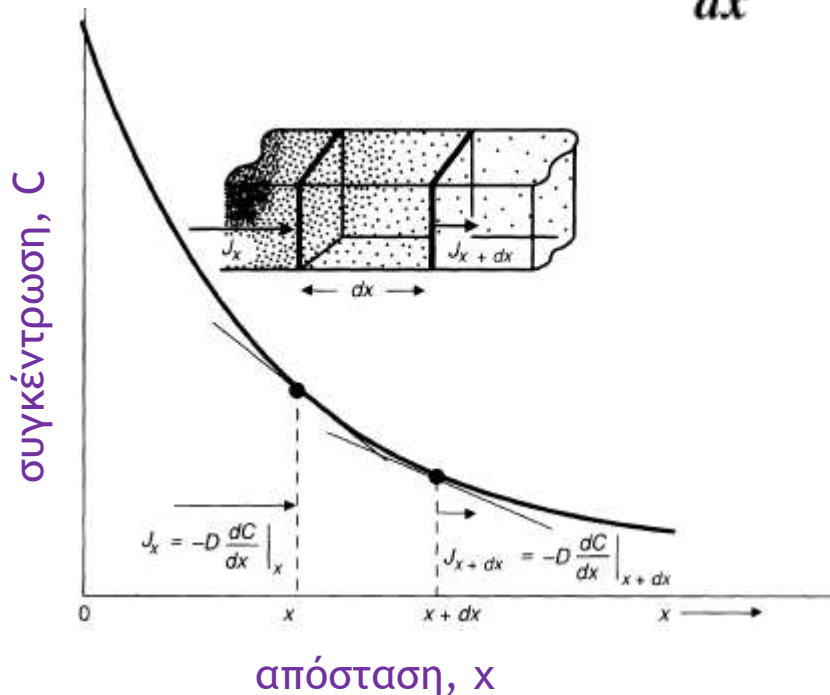
Εκχύλιση ... και μεταφορά μάζας με διάχυση

1^{ος} Νόμος Διάχυσης του Fick (1855)

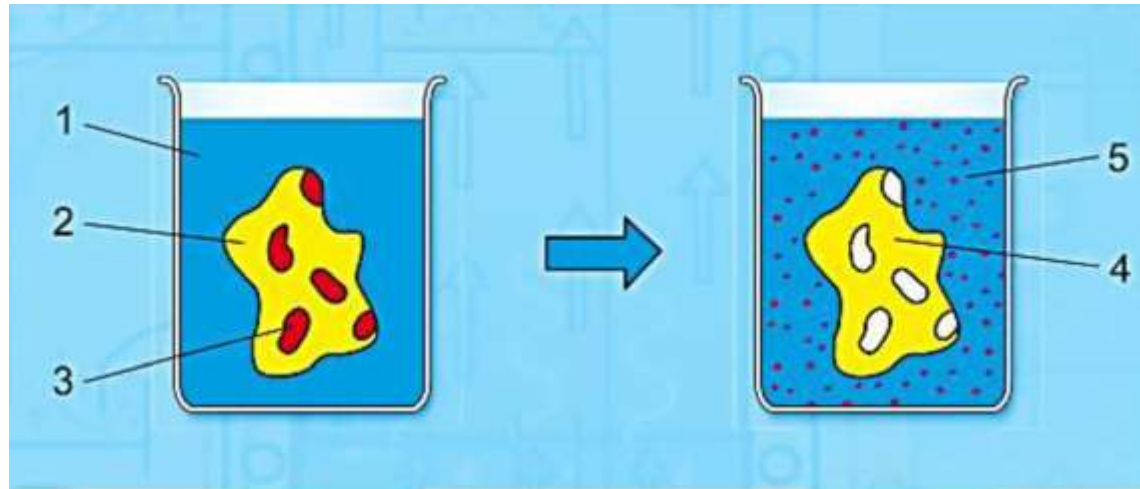


Adolf Fick (1829-1901)

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



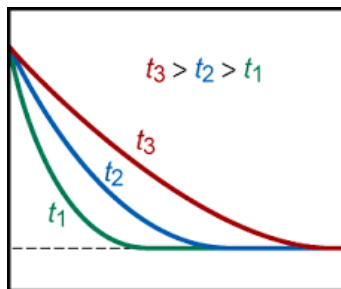
Εκχύλιση ... και μεταφορά μάζας με διάχυση



Σε χρόνο $t = 0$

Σε χρόνο $t = \infty$

συγκέντρωση, C



απόσταση, x

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

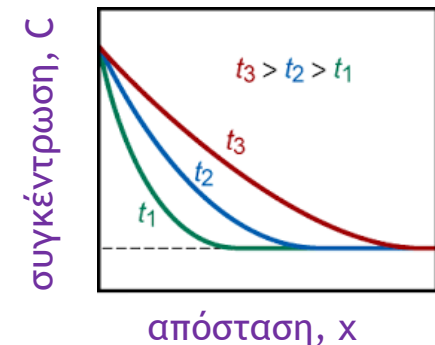
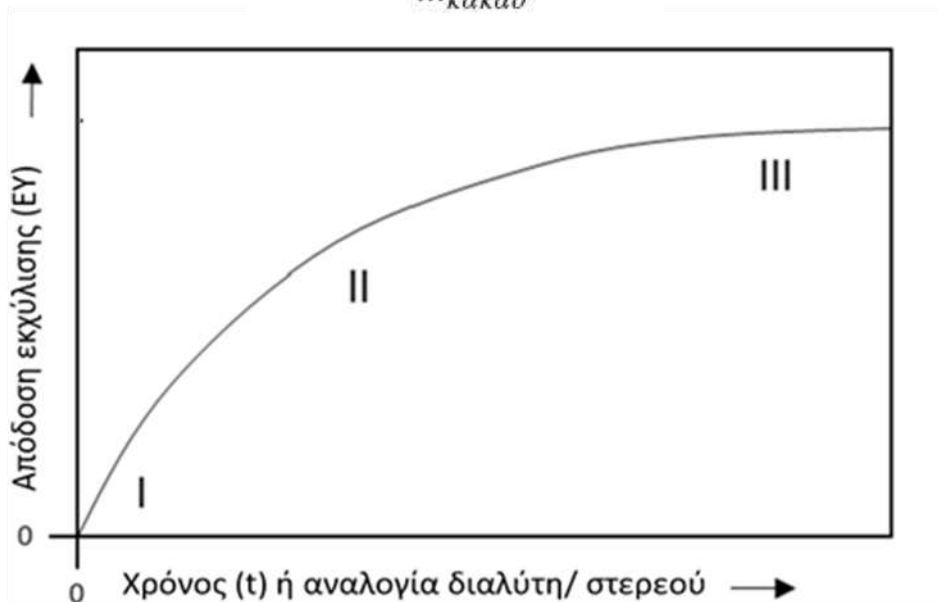


Καμπύλη απόδοσης εκχύλισης: φάσεις

Νόμος Διάχυσης του Fick

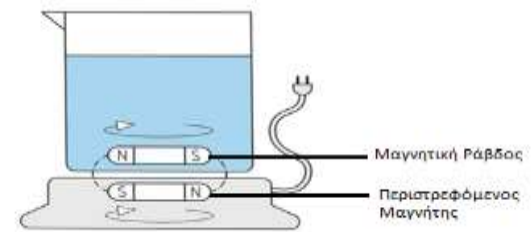
Η διάχυση των συστατικών εξαρτάται από τη διαφορά συγκέντρωσης συστατικών μεταξύ στερεάς και υγρής φάσης. Αυτή η διαφορά μεταβάλλεται με το χρόνο και δημιουργεί μια ισορροπία μεταξύ των δύο φάσεων, όπου η διάχυση γίνεται αμελητέα.

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

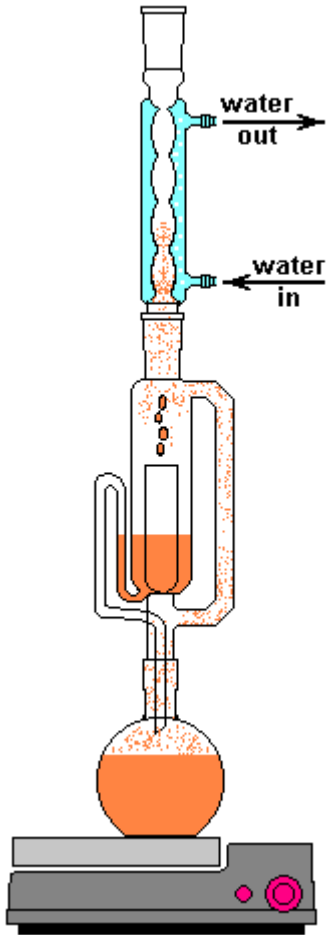


Είδη εκχύλισης στερεού - υγρού

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



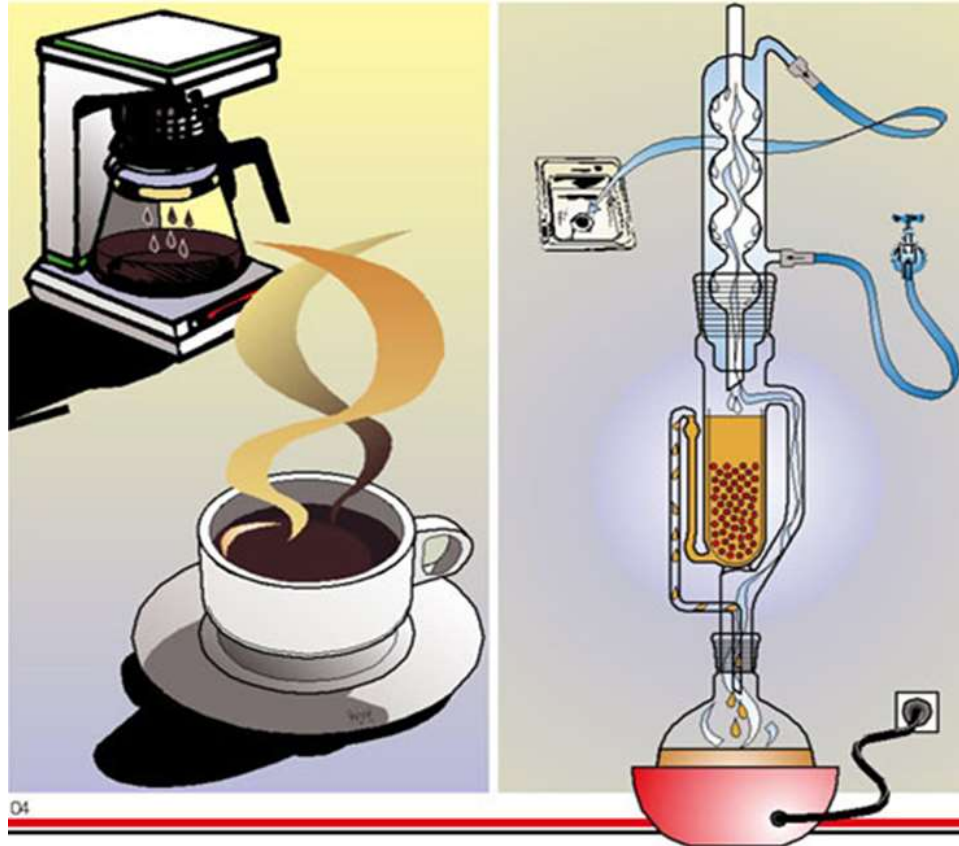
Εκχύλιση Soxhlet: ... λίγη ιστορία



- ✓ 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](#)

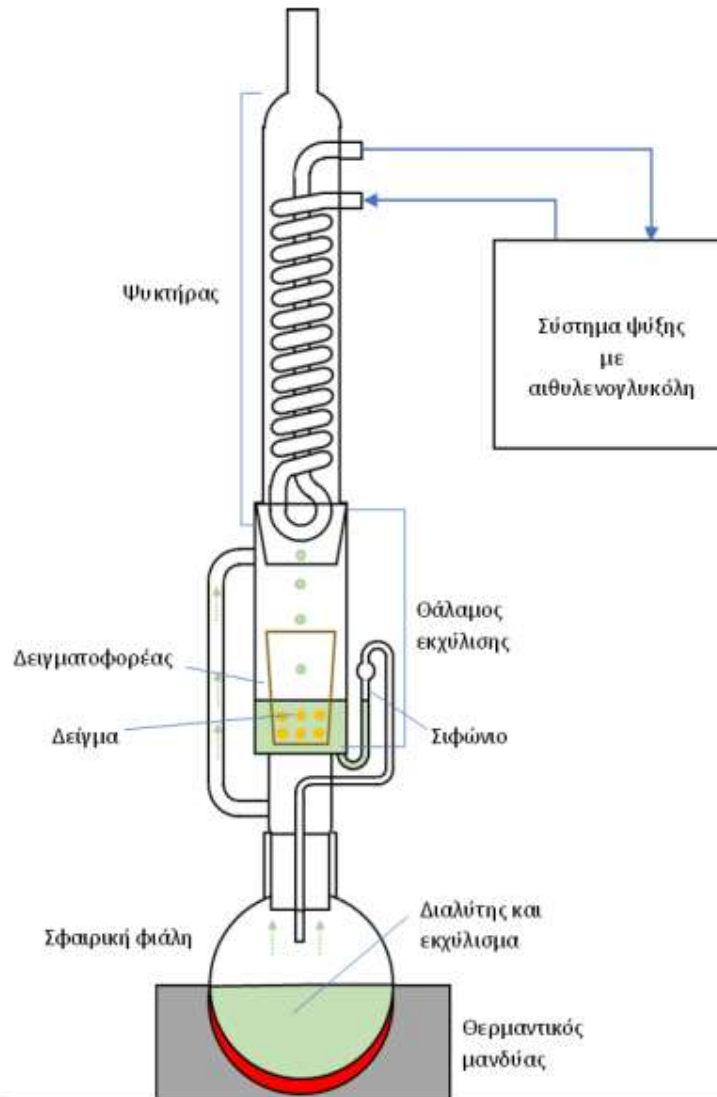
Εκχύλιση Soxhlet: ... η ιδέα



- σε ποιες περιπτώσεις απαιτείται η διάταξη Soxhlet;



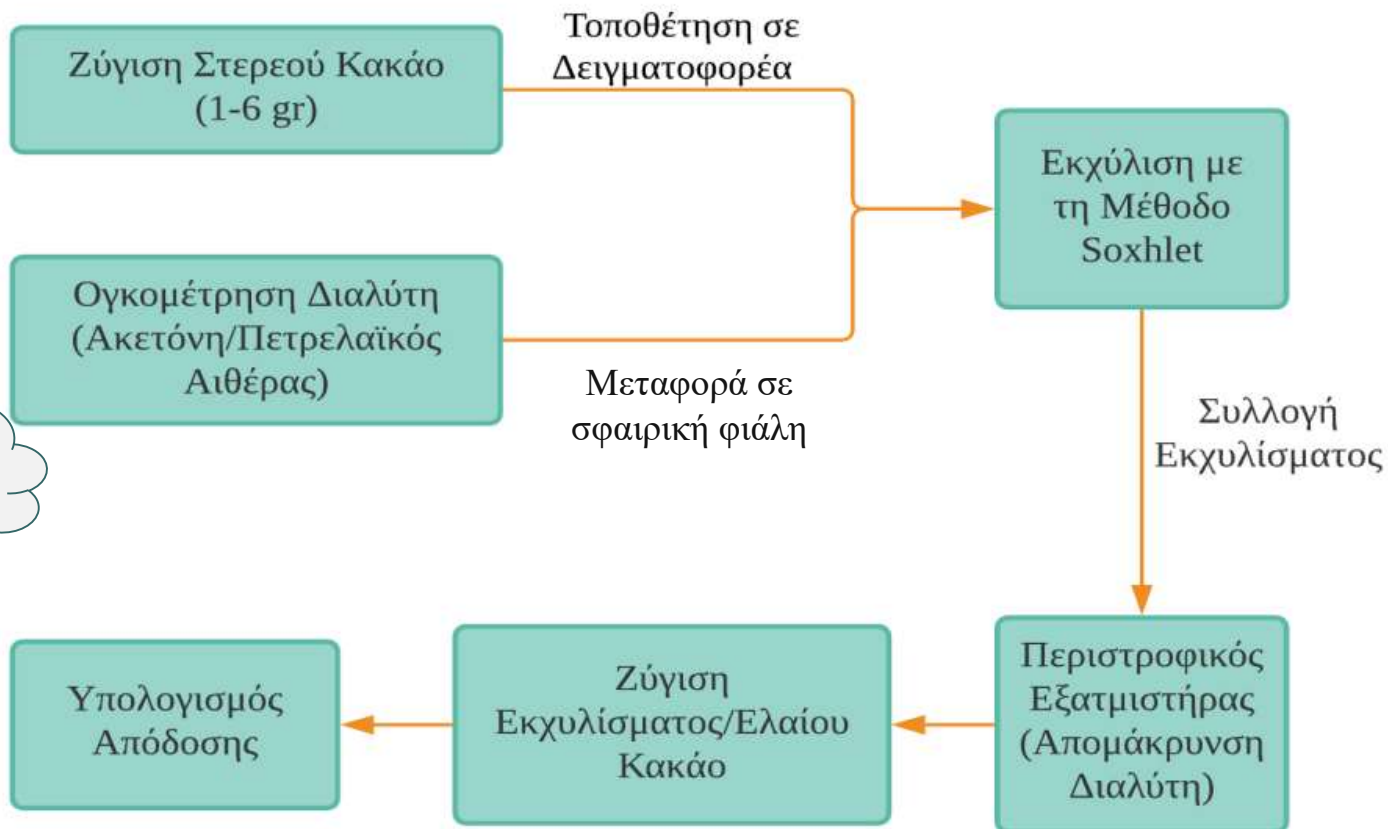
Πειραματική διάταξη Soxhlet



Εργαστήριο ΜΦΔ, ΕΜΠ



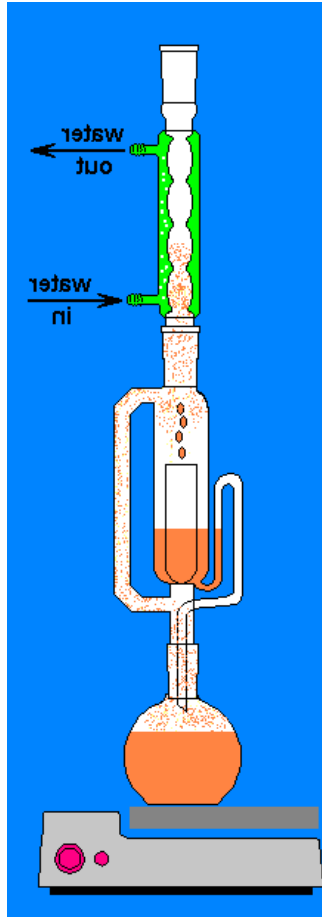
Εκχύλιση Soxhlet: πειραματική διαδικασία



Μεταβλητές σχεδιασμού



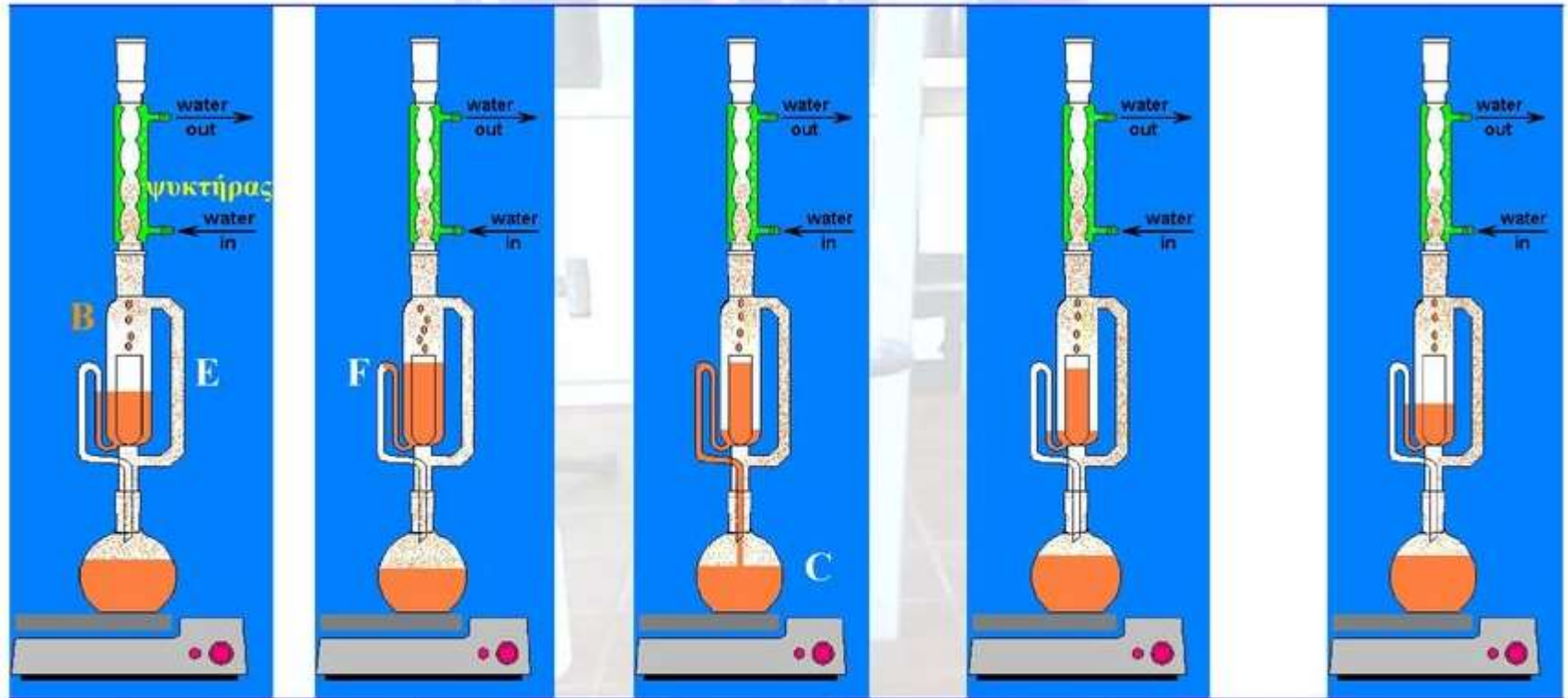
Πειραματική διάταξη Soxhlet



*Επίδειξη λειτουργίας:
το φαινόμενο του σιφωνισμού*

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 μεταφέρεται 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



Σύστημα ψύξης

Εκχύλιση Soxhlet: ψυκτικό μέσο

Ψυκτικό υγρό: αιθυλενογλυκόλη:

Σημείο πήξης: -12.9 Βαθμοί Κελσίου

Σημείο ρύθμισης: 0.5 Βαθμοί Κελσίου

Μπορεί να χρησιμοποιηθεί νερό;



Σύστημα ψύξης

Εκχύλιση Soxhlet: περιστροφικός εξατμιστήρας

διαχωρισμός
εκχυλίσματος

... στο τελικό στάδιο της εκχύλισης



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



Ο περιστροφικός εξατμιστήρας ή "rotovap",
εφευρέθηκε το 1950 από τον χημικό Lyman C. Craig



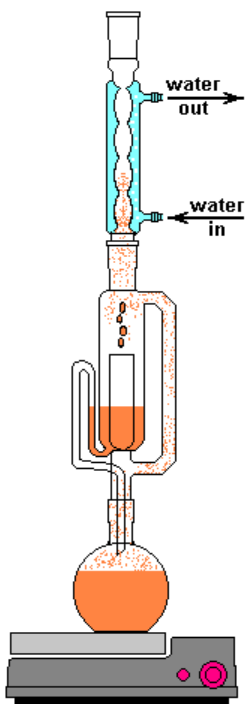
Εκχύλιση Soxhlet:

περιστροφικός εξατμιστήρας



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

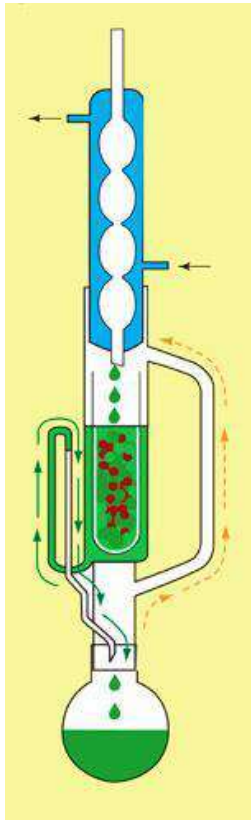
Διάταξη Soxhlet: Πλεονεκτήματα - Μειονεκτήματα



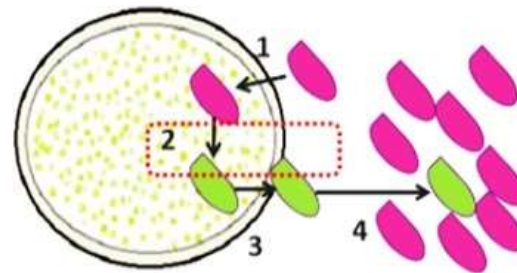
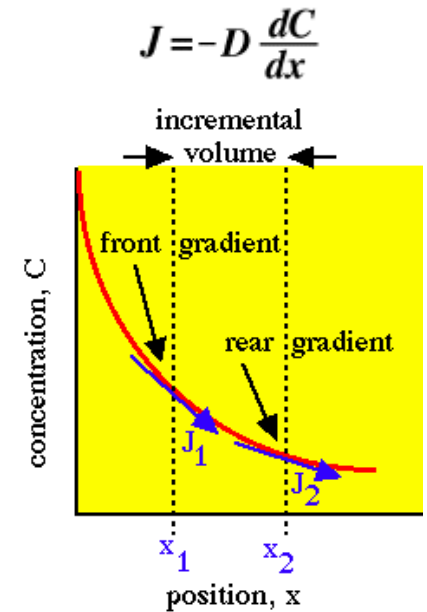
- θεωρείται **απλή** μέθοδος;
- απαιτεί **εκπαίδευση** και **εξειδίκευση**;
- πώς κρίνεται από πλευράς **κόστους** (πάγιο και λειτουργικό) ;
- επιτρέπει την **απρόσκοπτη λειτουργία**;
- εξυπηρετεί την ανάγκη **ανακύκλωσης**;
- εξασφαλίζει **υψηλό δυναμικό μεταφοράς** των εκχυλίσιμων στερεών στο διαλύτη;
- 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: μεταβλητές σχεδιασμού



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



Στάδια εκχύλισης

Εκχύλιση Soxhlet: μεταβλητές σχεδιασμού

Μέγεθος μορίων - κοκκομετρία

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



Εκχύλιση Soxhlet: μεταβλητές σχεδιασμού

Θερμοκρασία

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





Εκχύλιση Soxhlet: μεταβλητές 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: μεταβλητές σχεδιασμού

Αναλογία μάζας / διαλύτη

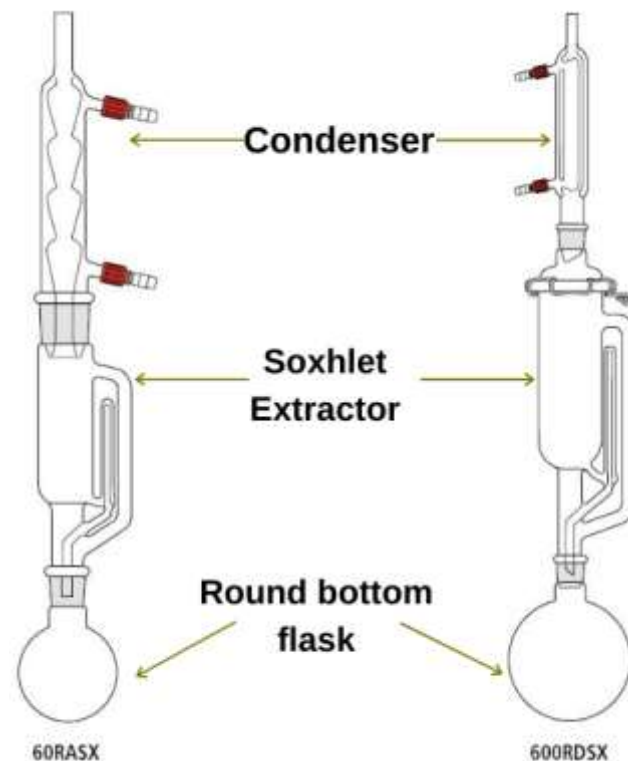
- ✓ η ποσότητα του οργανικού διαλύτη μπορεί να **μεταβληθεί**;
 - εκχυλιστήρας **100 mL**
 - [πειραματική τιμή: **90 mL**]



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



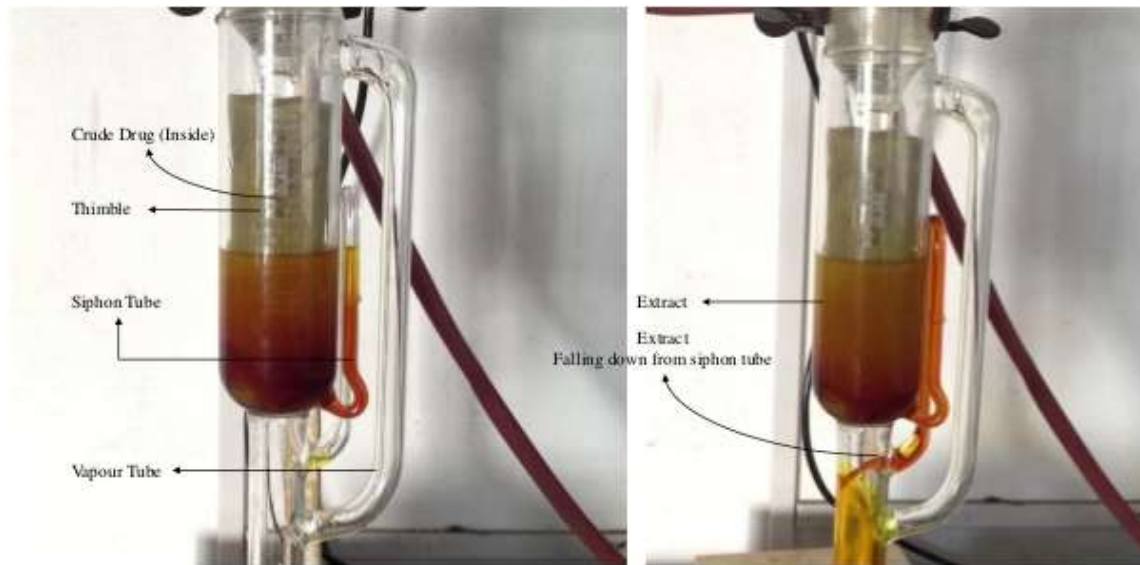
150ml, Soxhlet Extractor With Condenser And Two Flat Bottom Flask



Εκχύλιση Soxhlet: μεταβλητές σχεδιασμού

Αναλογία μάζας / διαλύτη

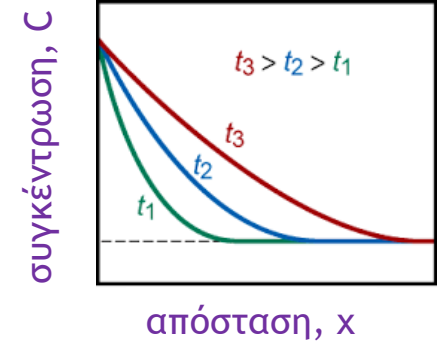
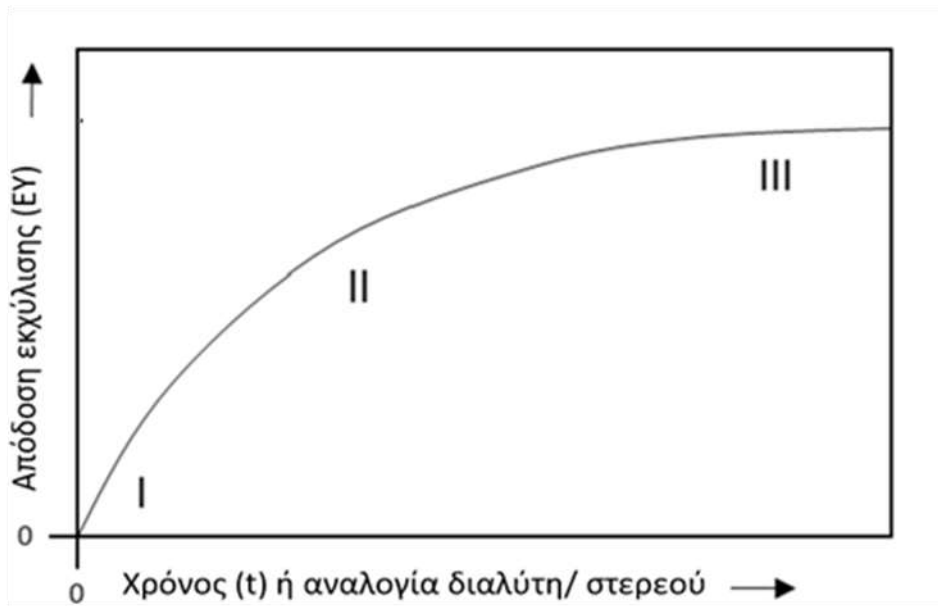
- ✓ η ποσότητα του **στερεού κακάο** αποτελεί **μεταβλητή σχεδιασμού**;
[πειραματική τιμή - εύρος: **1-6 gr**]



Εκχύλιση Soxhlet: μεταβλητές σχεδιασμού

Χρόνος εκχύλισης

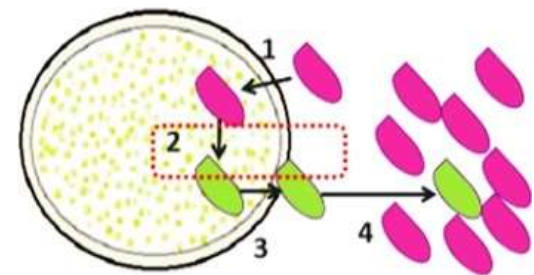
- ✓ ο χρόνος εκχύλισης επηρεάζει την **ποιότητα** του τελικού εκχυλίσματος;
- ✓ πως εξελίσσεται αυτή η **επίδραση** με το χρόνο;



Εκχύλιση Soxhlet: μεταβλητές σχεδιασμού

Φύση Διαλύτη

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



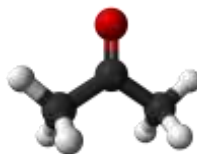
Στάδια εκχύλισης

Εκχύλισμα: σύσταση - ιδιότητες

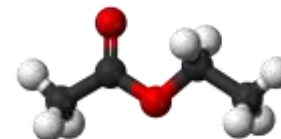
Σύγκριση χρώματος στα εκχυλίσματα για τους δύο οργανικούς διαλύτες



Ακετόνη



Πετρελαϊκός
αιθέρας



Εκχύλιση Soxhlet: πολικότητα & διαλυτότητα

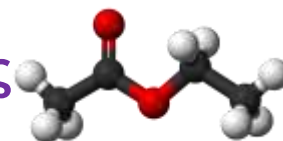
Polarity	Highly non-polar (hydrophobic)			Highly polar (hydrophilic)	
Extract in Solvent	Heptane	Ethyl acetate		Acetone	Ethanol
	Hexane	Chloroform		Acetonitrile	Water
Metabolites extracted		Dichloromethane		Methanol	Perchloric acid
					NaCl
	Lipids	Carotenoids		Amino acids	Sugars
	Fatty acids	Chlorophylls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

<https://www.igb.fraunhofer.de/>

✓ Το καστανό χρώμα του κακάο οφείλεται στα φλαβονοειδή/πολυφαινόλες

Εκχύλιση Soxhlet: πειραματικές μετρήσεις

Πετρελαϊκός αιθέρας



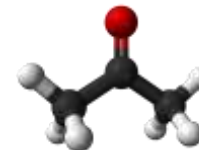
Ενδεικτικές πειραματικές μετρήσεις

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

Ακετόνη



Ενδεικτικές πειραματικές μετρήσεις

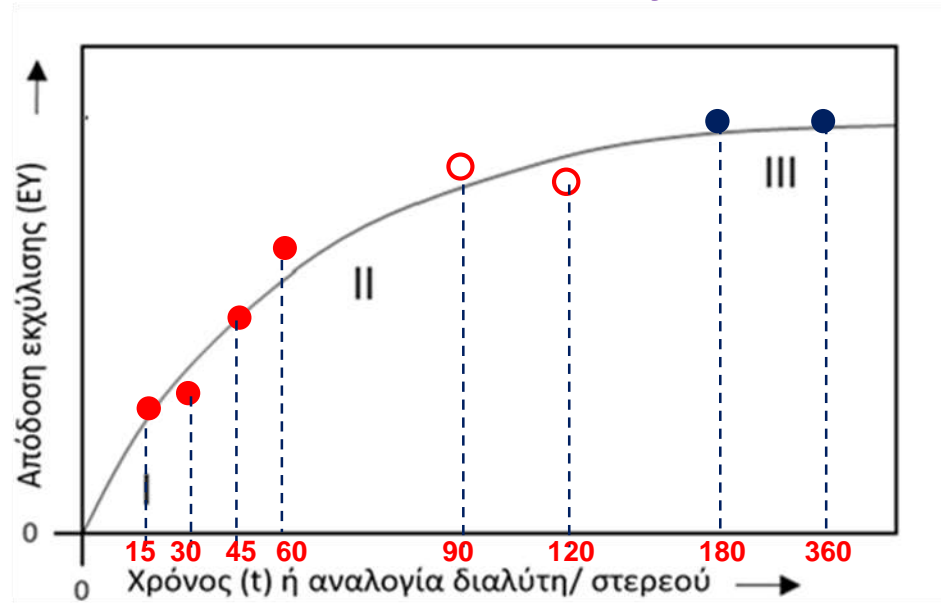
Χρόνος Εκχύλισης (min)	Βάρος Στερεού δείγματος (g)	Βάρος Σφαιρικής Φιάλης (Αρχικά) (g)	Βάρος Σφαιρικής Φιάλης (Τελικά) (g)	Πειραματική Απόδοση Εκχύλισης (%)
15	6	71.8	72.4	
30	6	73.9	74.8	
40	6	80.3	80.7	
60	6	80.1	80.2	
180				26.5%
360				27.0%

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



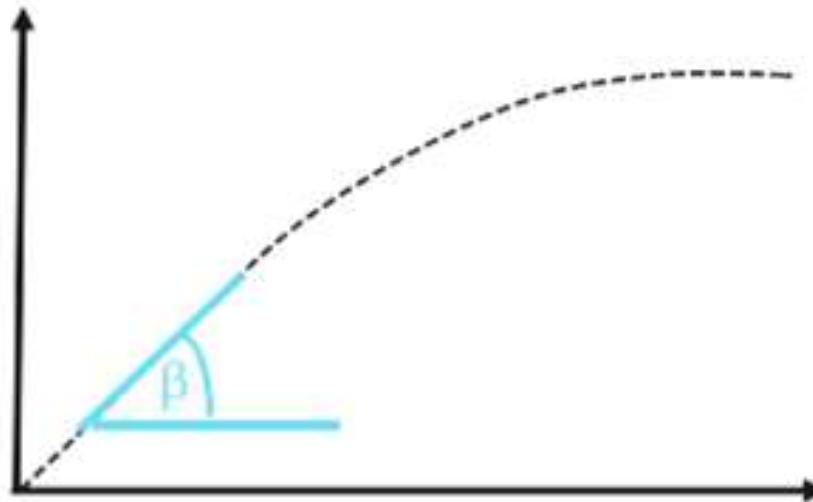
Καμπύλη απόδοσης εκκύλισης: προσαρμογή μαθηματικών μοντέλων

Κινητική 1^{ης} τάξης

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

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

Απόδοση
Εκκύλισης



Χρόνος



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

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

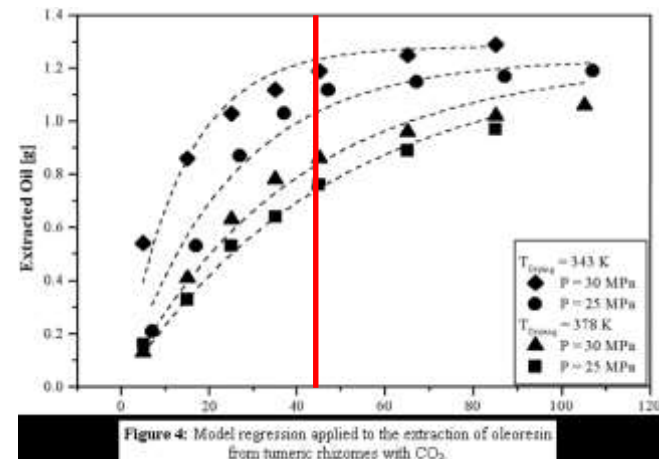
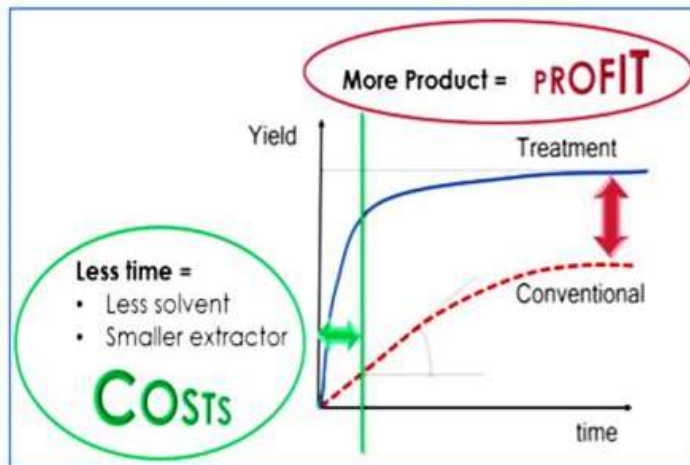
Λογαριθμικό μοντέλο

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



Εκχύλιση στερεού - υγρού: Βελτίωση απόδοσης

Βελτίωση μέσω ... της Μεταφοράς Μάζας



- ✓ η δυνατότητα ανάκτησης της **μέγιστης** τιμής των ενώσεων σε **σύντομο χρονικό διάστημα** αποτελεί **σημαντικό στόχο**