

Optimizacija ekstrakcije semena divljeg kestena metodom perkolacije

T. S. Stojiljković, Tehnološki fakultet,
Durmitorska 19, 16000 Leskovac,
i prof. K. S. Stanković, Institut "Zdravlje", 16000 Leskovac

Ispitivana je ekstrakcija samlevene sirovine semena divljeg kestena u odnosu na suvi ostatak, metodom perkolacije. Korišćen je rastvarač metanol-voda u odnosu 60/40, 80/20 i 0/100. Variran je i odnos sirovina-rastvarač i to 2:1; 4:1 i 8:1. Sirovina je pre ekstrakcije bubrila, ili je neposredno po potapanju ekstrahovana. Posebno je razmatran uticaj granulacije sirovine na hidrodinamiku kolone. Kao optimalni rastvarač pokazao se odnos metanola i vode 60/40, dok je najpovoljnija granulacija sa aspekta hidrodinamike kolone 0,815 mm i to masenog sastava 70%.

1. Uvod

Divlji kesten je veoma interesantna sirovina za farmaceutsku i hemijsku industriju, jer sadrži niz komponenti koje se koriste pri proizvodnji farmaceutskih i hemijskih proizvoda.

Cilj istraživanja je optimizacija ekstrakcije semena divljeg kestena metodom perkolacije u pogledu stepena mlevenja, vremena bubrenja, odnosa rastvarača i sirovine kao i odnosa metanola i vode u rastvaraču.

U ovom radu istražen je uticaj vremena bubrenja, granulacije sirovine i protoka na stepen ekstrakcije divljeg kestena.

Za razliku od maceracije, perkolacioni metod [1] je znatno ekonomičniji, ali je ograničen stepenom mlevenosti sirovine, zbog mogućih prestrujavanja i zapušnja izazvanim otporima sloja sirovine.

Perkolaciona teorija nastala je pre oko 40 godina i ona daje osnovna morfološka tumačenja procesa razmene mase u odgovarajućim poroznim materijalima. Nastala je iz želje da se pronađe univerzalna teorija difuzije unutar poroznih materijala [2-4].

Prvi model strujanja kroz porozne sredine dao je Darcy [1] preko svog modela "kapilarne cevi", a zatim su model usavršili Blake [5], Kozeny [6] i Fair i Fatch [7].

2. Teorijski deo

Proces ekstrakcije perkolacijom možemo podeliti u dva dela. U prvom dolazi do ekstrakcije aktivnih i pratećih materija iz sirovine u svim slojevima, pri čemu se u svakom narednom sloju koncentracija rastvarača povećava. Povećanje koncentracije u rastvaraču teče nelinearno, pošto se materije isprane iz razorenih ćelija brže ekstrahuju u prvom sloju, jer je u njemu koncentracija rastvarača manja. Naime, gornji slojevi sirovine stalno dolaze u kontakt sa rastvaračem manje kon-

centracije, tako da je u tim slojevima gradijent koncentracije veći.

Drugi period počinje u momentu udaljavanja spranih materija i proces teče samo na račun unutrašnje difuzije. Vremenski, prvi i drugi period mogu biti odvojeni ako sirovinu podelimo na veći broj podova. U stvarnosti, dok prvi slojevi budu isprani, zadnji tek počinju ispiranje. Dakle, u određenom vremenskom trenutku odvija se istovremeno i proces molekularne i proces konvektivne difuzije, ali u različitim slojevima.

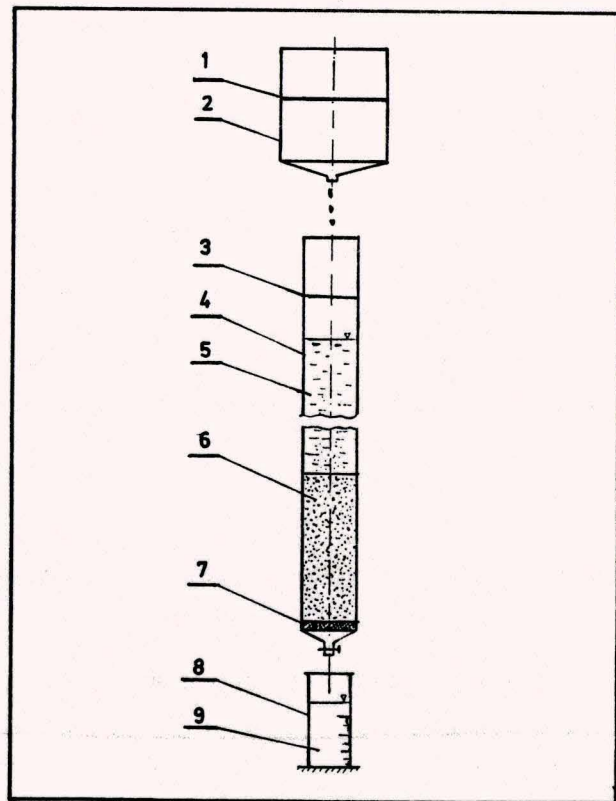
Za ekstrakciju pri kretanju rastvarača kroz sloj sirovine koristi se kriterijalna jednačina koja povezuje simpleks koncentracije sa odgovarajućim kriterijumima sličnosti:

$$(c - c_r)/(c_1 - c_r) = f(B_1, F_0, G) \quad (1)$$

$$F_0 = D_1 \cdot t / R^2; \quad G = h/R \quad \text{i} \quad B_1 = \beta \cdot R/D_1$$

gde je:

c, c_1, c_r - tekuća, početna i ravnotežna koncentracija u



Slika 1. Perkolacioni sistem; 1 - stalak, 2 - rezervoar rastvarača, 3 - držač, 4 - rastvarač, 5 - kolona za perkolaciju, 6 - sirovina za ekstrakciju, 7 - filter, 8 - menzura, 9 - ekstrakt

- h – čvrstoj fazi,
 h – visina sloja sirovine,
 D_i – koeficijent konvektivne difuzije pri ispiranju,
 β – koeficijent prenosa mase,
 R – poluprečnik čestice.

Za proces ekstrakcije perkolacijom preporučuje se sledeća jednačina:

$$c = c_1 \exp(-kVt/h) \quad (2)$$

gde je:

- V – zapreminski protok rastvarača,
 k – konstanta koja zavisi od vrste rastvarača,
 t – vreme.

Hidrodinamički uslovi imaju poseban uticaj na prenos mase u difuzionom sloju i u slobodnom rastvaraču. Sa povećanjem brzine kretanja rastvarača u odnosu na čestice sirovine, molekularni mehanizam prenosa u slobodnom rastvaraču zamenjuje se konvektivnim prenosom mase, praćenim smanjenjem difuzionog sloja.

Brzina prenosa mase sa delova biljnih materijala određuje se veličinom koeficijenta difuzije i debljine difuzionog sloja:

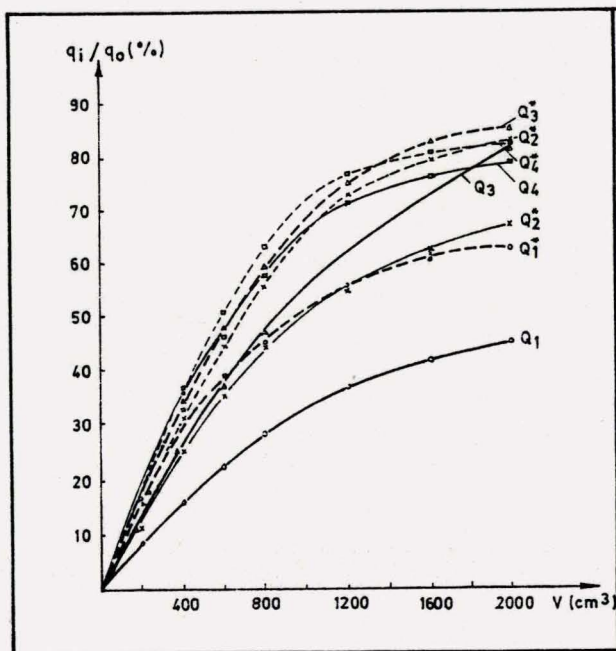
$$\beta = D/x \quad (3)$$

Koeficijent prenosa mase povećava se smanjenjem debljine difuzionog graničnog sloja, što je slučaj pri turbulentnom kretanju rastvarača. Pri turbulentnom kretanju difuzioni granični sloj se transformiše u difuzioni podsloj, čime se debljina znatno smanjuje. U tom slučaju koeficijent prenosa mase postaje znatno veći od koeficijenta konvektivne i molekularne difuzije. U radu [9] dokazano je da se prelaz na difuzioni podsloj odigrava pri brzini od 0,5 cm/s. Na osnovu Jostovog rešenja Fickovog zakona nestacionarne difuzije, moguće je sračunati ukupni koeficijent difuzije za različite rastvarače:

$$D = \frac{R^2}{\pi^2 t} \left(\ln a - \ln \frac{q_t}{q_0} \right) \quad (4)$$

gde je:

- a – konstanta koja zavisi od oblika čestice,



Slika 2. Zavisnost iscrpljenja q_i/q_0 (%) od zapremine propuštenog rastvarača I granulacije; Q_i^* – bubrela, Q_i – nebubrela

- q_i – količina zaostalih ekstraktivnih materija u sirovini u posmatranom trenutku,
 q_0 – polazna količina ekstraktivnih materija u sirovini.

3. Eksperimentalni deo

Na osnovu prethodnih istraživanja [8] uočene su promene u prinosu ekstraktivnih materija bubrele i nebubrele sirovine divljeg kestena. Zbog toga su izvršena ispitivanja bubrenja sirovine, u cilju nalaženja optimalnog vremena bubrenja, promenom sledećih parametara:

1. granulacije sirovine I(2,033); II(1,300); III(0,815) i IV(0,465) [mere u mm]; 2. vreme bubrenja: $t_1(0,5)$; $t_2(1,0)$; $t_3(2,0)$; $t_4(4,0)$ [u h];
2. odnos rastvarač-sirovina (r/s): 2:1; 4:1; 8:1 i
3. odnos metanol-voda u rastvaraču: $R_1(60/40)$; $R_2(80/20)$; $R_3(0/100)$.

Metodom brojanja utvrđen je maseni broj čestica (tabela 1).

Tabela 1.

Granulacija	Maseni broj (kom./g)	Specifična zapremina (m^3/kg)· 10^6
I	460–650	1,60
II	650–1000	1,72
III	2500–3750	1,80
IV	8500–13000	2,06

Kao uslovni kriterijum za procenu stvarne površine razmene mase sračunata je srednja specifična površina čestica (tabela 2).

Tabela 2.

Granulacija	Srednja specifična površina F_{sp}/v [m^2/m^3]· 10^3
I	350–450
II	550–650
III	800–950
IV	900–1000

Prikazane vrednosti ne uzimaju u obzir bubrenja sirovine i poroznost.

Cilj bubrenja je priprema sirovine za ekstrakciju perkolacijom. Bubrenjem u sirovini nastaje rastvaranje ekstraktivnih materija, koje se pri perkolaciji ispiraju strujom rastvarača. Mera optimalnog bubrenja je vreme bubrenja. Bubrenje sirovine izvršeno je u elenmajerima od 300 cm^3 . Cedenje bubrele sirovine vršeno je filter-papirom pod vakuumom od 26,7 kPa, za vreme od 15 minuta. Suvi ostatak nađen je za 15 cm^3 ekstrakta uparavanjem na Devarot aparatu pod vakuumom od 26,7 kPa, za vreme od 2 h, na temperaturi od 105 °C. Merenja uparenih uzoraka, osušenih boca i sirovine vršeno je na analitičkoj vagi Satorijus klase tačnosti 10^{-4} g. Za uparavanje su korišćeni balončići sa šlifom od 100 cm^3 . Na osnovu dobijenih rezultata sračunata je koncentracija suvih materija u ekstraktu.

Za uzorak sirovine od 100 g i količinu rastvarača od 100 cm^3 posle 2 h bubrenja, cedenjem pod vakuumom od 26,7 kPa je

Tabela 3.

Rastvarač	Količina cedenjem dobijenog ekstrakta (cm^3)
$R_1(60/40)$	50
$R_2(80/20)$	60
$R_3(0/100)$	40

Tabela 5. Koncentracija perkolata (kg/m³)

		Odnos rastvarač-sirovina 2:1											
		R ₁ (60/40)				R ₂ (80/20)				R ₃ (0/1000)			
Gran.	vreme	I	II	III	IV	I	II	III	IV	I	II	III	IV
0,5		61,51	77,99	117,5	126,9	38,11	56,7	71,3	85,5	71,8	79,0	88,9	103,4
1,0		86,80	98,10	131,1	135,4	49,8	64,3	79,5	85,4	73,9	79,8	92,3	105,0
2,0		87,40	92,40	135,6	140,0	66,2	76,0	81,3	87,6	79,7	83,4	95,9	105,7
4,0		92,70	106,50	138,8	149,0	67,2	76,4	83,3	89,9	82,2	95,0	106,0	119,1
		Odnos rastvarač-sirovina 4:1											
0,5		25,90	26,60	42,5	54,4	18,2	26,6	34,4	40,9	18,1	27,6	47,5	53,3
1,0		31,40	42,50	45,4	57,5	24,8	32,1	38,2	42,8	41,1	46,6	55,2	57,2
2,0		39,50	45,10	49,8	57,5	29,7	34,6	38,6	44,1	46,5	47,8	59,0	62,1
4,0		41,70	48,80	49,9	54,8	32,6	35,0	44,1	47,1	51,7	55,1	61,3	73,0
		Odnos rastvarač-sirovina 8:1											
0,5		11,20	18,50	25,4	24,5	8,9	11,4	12,5	16,9	18,1	22,9	24,0	26,0
1,0		16,00	21,60	24,2	26,8	12,4	15,7	17,4	17,0	21,1	24,4	25,6	27,6
2,0		18,20	22,10	25,1	26,9	17,1	18,9	21,9	20,8	24,3	27,0	27,1	28,7
4,0		22,40	26,10	27,5	29,0	16,9	19,9	23,3	23,1	26,3	27,2	28,2	30,2

nađena količina ekstrakta navedena u tabeli 3.

Zapaža se da je zapremina zadržanog ekstrakta u cm³ brojno jednaka masi bubrele sirovine, izražene u gramima.

Ekstrakcija biljne sirovine metodom perkolacije je složen nestacionarni proces, koji zavisi od više faktora, kao što su: granulometrijski sastav sirovine, geometrija perkolatora, priroda rastvarača, oblik čestice sirovine, protok rastvarača, temperatura, pritisak itd. Preliminarana ispitivanja pokazala su da je za ekstrakciju semena divljeg kestena najpovoljniji rastvarač metanol-voda. Ispitivanja su izvršena sa granulacijom i odnosom metanol-voda koji su rezultat naših ranijih istraživanja [8]. Mlevenje sirovine izvršeno je na mlinu "Alpina", sa sitom od 3 mm. Perkolacija je izvedena u staklenoj koloni Ø 50 × 200 mm sa slavinom Ø 3 mm i filtrom od staklene vune. U toku perkolacije sledeći parametri bili su stalni:

1. vreme bubrenja sirovine 0 i 2 h,
2. odnos visine perkolacionog stuba sirovine i prečnika perkolatora, usvojen je na osnovu naših ranijih ispitivanja [8] H/d = 5:1,
3. zapremina perkolatora bila je 4 000 cm³ ili po frakcijama F₁ = 250 cm³; F₂ = 750 cm³; F₃ = 1 000 cm³ i F₄ = 2 000 cm³.

Perkolacija je vršena pri maksimalnim protocima rastvarača

navedenim u tabeli 4. za odgovarajuće granulacije.

Tabela 4.

Granulacija	Maksimalni protok (m ² /s)·10 ⁶		
	R ₁	R ₂	R ₃
I	25	42	25
II	13	19	16
III	10	10	10
IV	4	8	5

Za formiranje perkolacionog stuba H/d = 5:1 izmerene su sledeće mase sirovine po granulacijama: I (166 g); II (189 g); III (182 g) i IV (175 g).

Na slici 1. je šema perkolacionog sistema.

Na osnovu usvojenog vremena bubrenja i rastvarača, izvršena su ispitivanja sa različitim protocima na bubreloj i ne bubreloj sirovini. Rađeno je sa 4 protoka i to: Q₁ = 360 cm³/min; Q₂ = 30 cm³/min; Q₃ = 15 cm³/min i Q₄ = 7,5 cm³/min. Četvrta granulacija ne obezbeđuje izabrane protoke, te je isključena u ovom delu ispitivanja. Uslovi perkolacije su:

- rastvarač metanol-voda 60/40 (R₁),
- H/d = 5:1,
- vreme bubrenja 2 h.

Tabela 6. Rezultati ispitivanja uticaja vrste rastvarača

		Koncentracija perkolata c(g/dm ³)10 ³											
		R ₁ (60/40)				R ₂ (80/20)				R ₃ (0/1000)			
		I	II	III	IV	I	II	III	IV	I	II	III	IV
F ₁		42,7	50,56	54,75	55,1	21,06	36,15	40,11	48,0	18,1	37,14	39,0	42,0
F ₂		15,97	25,01	28,25	33,7	17,0	14,10	15,18	10,86	13,55	31,46	30,0	25,0
F ₃		2,4	4,29	5,31	6,84	2,41	3,28	2,15	1,75	2,64	4,10	4,15	6,03
F ₄		1,22	1,24	1,48	0,73	0,56	1,5	1,32	0,54	0,93	1,25	1,25	0,9
		Vreme (s)											
F ₁		10	38	45	60	6	20	25	48	10	50	100	210
F ₂		18	58	68	150	16	45	55	110	16	60	110	240
F ₃		26	76	102	220	23	65	89	175	20	85	134	310
F ₄		61	200	276	606	30	93	136	290	50	252	630	1380
		Isprpljenje sirovine q/q ₀											
F ₁		74,25	73,25	69,21	71,36	74,4	65,5	62,39	68,82	69,09	72,52	70,24	66,76
F ₂		56,8	47,69	38,87	32,85	58,54	46,85	40,69	50,31	62,16	26,10	24,49	26,98
F ₃		51,01	37,71	21,19	29,69	51,28	38,16	34,75	46,39	53,33	13,96	12,69	7,84
F ₄		50,92	32,46	21,54	26,35	47,97	30,24	33,44	43,31	47,14	7,53	5,68	2,31

Perkolat je praćen u sedam frakcija i to: $F_1 = 200 \text{ cm}^3$; $F_2 = 200 \text{ cm}^3$; $F_3 = 200 \text{ cm}^3$; $F_4 = 400 \text{ cm}^3$; $F_5 = 400 \text{ cm}^3$; $F_6 = 400 \text{ cm}^3$ i $F_7 = 400 \text{ cm}^3$. Dakle, ukupna količina rastvarača za svaki eksperiment iznosila je $2\,000 \text{ cm}^3$.

Rezultati i razmatranje

Rezultati ispitivanja bubrenja sirovine za različite odnose rastvarač-sirovina, različite rastvarače, granulacije i vremena bubrenja su u tabeli 5.

Uočava se da je najpovoljnije vreme bubrenja 2 h. Kako u fazi bubrenja dolazi do ekstrakcije, vidi se da je najpovoljniji rastvarač $R_1(60/40)$ i to sa IV (0,465 mm) granulacijom. Takođe se uočava da je najbolji odnos rastvarača i sirovine 2:1, jer se njima najbolje postiže iscrpljenje čestica. Za optimalno vreme bubrenja izvršena je perkolacija – ispiranje sirovine sa maksimalnim protokom datim u tabeli 4. Iz tabele 5. se vidi da je najveći efekat bubrenja za I (2,033 mm) granulaciju, jer kod nje u fazi bubrenja dolazi do najveće promene zapremine, odnosno površine razmerene mase. Sitnije granulacije obezbeđuju manju poroznost sloja, što dovodi do prestrujavanja i povratnih strujanja koja izazivaju neravnomeran profil brzine po poprečnom preseku i zapušnja.

Maksimalno iscrpljenje I (2,033 mm) granulacije postiže se sa protokom $Q_3 = 15 \text{ cm}^3/\text{min}$ i to sa ispiranjem bubrele sirovine. Bubrenje ima većih efekata pri većim protocima zbog efekata ispiranja. Povećana brzina strujanja rastvarača omogućuje turbulentno strujanje, koje pak, utiče na pretvaranje graničnog difuzionog sloja u granični podsloj, koji utiče na naglo povećanje koeficijenta prenosa mase, što se uočava iz jednačine (3).

Na dijagramu 2. dati su rezultati perkolacije bubrele i nebubblele sirovine II (1,300 mm) granulacije. Vidi se da protoci Q_3 i Q_4 postižu približno isti efekat iscrpljenja kod bubrele i nebubblele sirovine. Sa III (0,815 mm) granulacijom postižu se najveći prinosi ekstraktivnih materija, što se vidi na dijagramu 3.

Za industrijsku proizvodnju treba uzeti najveći protok, jer obezbeđuje najkraće vreme i to u našem slučaju 12–48 puta

kraće od preostala tri protoka, iako se njime postiže prinos manji za 15–30%. Izvršena ispitivanja su pokazala da je ekstrakcija ispiranjem odnosno perkolacijom moguća i efikasnija je kod granulacija sa manjom dimenzijom koje obezbeđuju protok rastvarača kroz sloj sirovine.

Optimalni rastvarač za industrijsku proizvodnju je $R_1(60/40)$, jer ima najpovoljnije termodinamičke osobine (viskoznost, površinski napon, difuznost, dielektričnu konstantu i sl.). Optimalna granulacija treba da obezbedi najpovoljniji protok bez zapušnja, tako da je u našem slučaju vrednost veća od 0,815 mm i to u masenom udelu najmanje 70%. Ovaj odnos proizašao je iz želje da iskoristimo sve manje od 0,815 mm.

Spisak oznaka

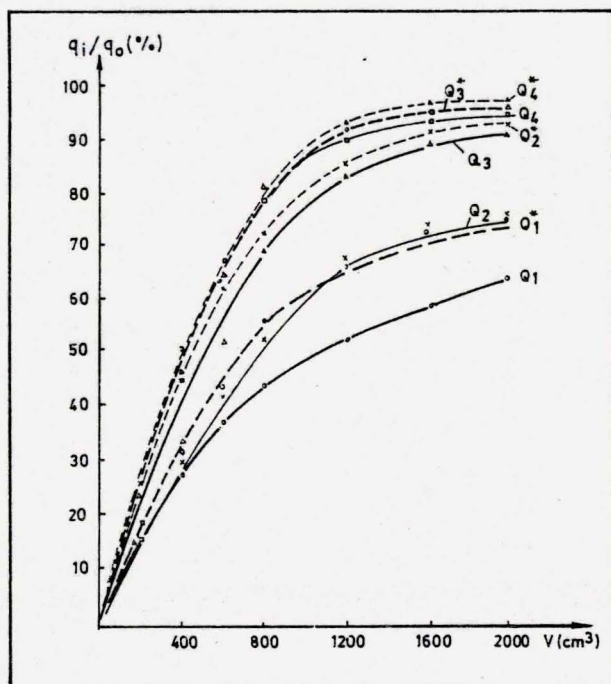
- Bi – Biotov broj
- D – koeficijent molekularne difuzije, m^2/s
- F – frakcija, m^3/s
- G – kriterijum geometrijske sličnosti
- R – poluprečnik, m; rastvarač
- V – zapremina rastvarača, m^3 zapreminski protok rastvarača m^3/s
- Q – protok cm^3/min
- a – konstanta koja zavisi od oblika čestica
- c – koncentracija, kg/m^3
- k – konstanta koja zavisi od vrste rastvarača
- t – vreme, s
- q – masa ekstrahovanih materija, g

Grčka slova

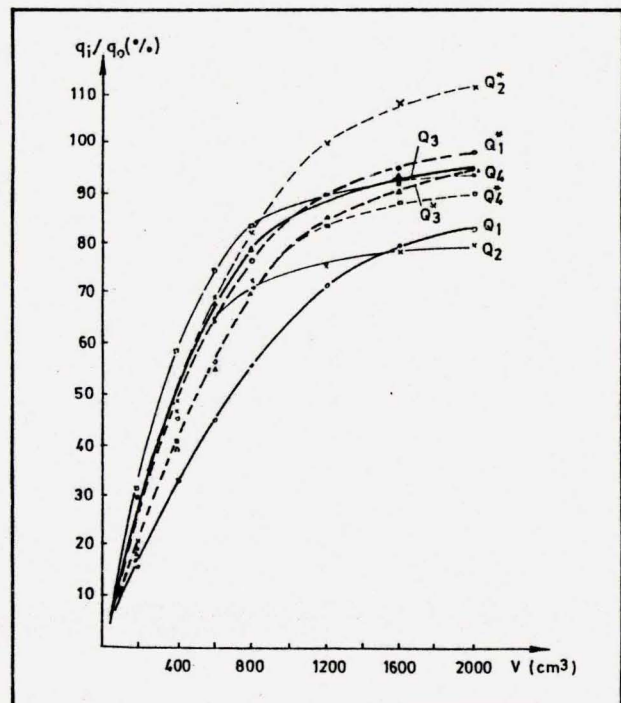
- β – koeficijent prenosa mase, m/s .

Indeksi

- 1 – početni
- i – ispiranje
- 0 – polazni
- r – ravnotežni.



Slika 3. Zavisnost iscrpljenja q_i/q_0 (%) od zapremine propuštenog rastvarača II granulacije; Q_i^* – bubrele, Q_i – nebubblele



Slika 4. Zavisnost iscrpljenja q_i/q_0 (%) od zapremine propuštenog rastvarača III granulacije; Q_i^* – bubrele, Q_i – nebubblele

Literatura

- [1] LARSON, R. G., Davison, H. T. and Scriven, L. E., Chem. Eng. Sci. 1981 36 75.
- [2] LARSON, R. G. and Morrow, N. R., J. Can. Petrol. Technol. 1983
- [3] PATHAK, P., Winterfeld, P. H., Davis, H. T. and Scriven, L. E., SPE 8846 Improved Oil Recovery Symposium, Tulsa, Oklahoma, 1980.
- [4] DARCY, H.: Les Fontaines Publique de la Ville de Dijon, Victory Malmolth, Paris, 1856.
- [5] BLAKE, F. C., Trans. Am. Inst. Chem. Abt. II a 1927, 136 271.
- [6] KOZENY, J., X-Bez. Wiener Akad. Abt. 1922 14 415.
- [7] FAIR, G. M. and Fatch, L. P., J. Am. Water Works Assoc. 1933 25 (1) 1551.
- [8] STOJILJKOVIĆ, S.: magistrarski rad, Univerzitet u Nišu, Mašinski fakultet, 1984.
- [9] BURENKOV, N. A.: *Primenie niskočastotnih meganičeskih kolebania dlja uskorenia diffuzii*, M. GOSINTI, 1960, 241-248.