

## ЕКСТРАГУВАННЯ ЦІЛЮВИХ КОМПОНЕНТІВ З ТРАВИ АЛТЕЮ

© Семенишин Є.М., Троцький В.І., Ковальська Ю.В., 2007

**Наведені результати дослідження процесу екстракційного вилучення поліцукридів з трави алтею.**

**The results of investigation of extraction process of polysugars from a grass of marsh mallow are given.**

**Постановка проблеми і її зв'язок з важливими науковими завданнями.** У сучасній хіміко-фармацевтичній промисловості широко розповсюджене виробництво лікарських препаратів з рослинної сировини. Кожен третій лікарський препарат, що використовується в арсеналі сучасної медицини, – продукт рослинного походження. Основним процесом під час виробництва таких ліків є екстракція цільових компонентів з рослинної сировини.

Характерною особливістю таких процесів є їх велика тривалість, що досягає кількох годин, а то і діб. Іншою характерною особливістю є низький технологічний рівень їх оформлення. На превеликий жаль, на більшості підприємств хіміко-фармацевтичної промисловості процеси екстрагування з рослинної лікарської сировини відбуваються в періодично діючих апаратах шляхом багатоступеневого протитечійного настоювання (перколяції), а то і простого настоювання (мацерації). Третьою особливістю цих процесів є низький ступінь вилуговування цільових компонентів з вихідної сировини. Тому часто під час виробництва фітохімічних препаратів у відходи потрапляє значна кількість біологічно активних речовин.

Перераховані проблеми спричиняють необхідність проведення теоретичних та експериментальних досліджень процесів екстрагування з лікарської рослинної сировини з метою інтенсифікації процесу, підвищення ступеня вилучення цільових компонентів, технологічного та апаратурного вдосконалення.

**Мета роботи.** Метою роботи було встановлення кінетичних закономірностей екстрагування цільових компонентів з лікарської сировини та пошук найефективніших умов ведення процесу вилуговування на прикладі екстрагування полісахаридів з дрібнодисперсного матеріалу трави алтею лікарського, що використовується у виробництві препарату мукалтин, розроблення математичних моделей процесу екстрагування, які дозволяють прогнозувати кінетику процесу, вдосконалення технологічного процесу екстракційної стадії під час виробництва препарату мукалтин .

**Опис експериментальної установки та методики проведення процесу.** Під час дослідження кінетики екстрагування трави алтею метою було змоделювати процес в апараті з мішалкою. Тому досліди проводили в сталевому циліндричному стакані з кришкою, ємністю 1л. Постійну температуру в апараті підтримували за допомогою термостату. Схема експериментальної установки для дослідження кінетики екстрагування цільових компонентів з трави алтею показана на рис. 1.

Методика дослідів була такою. Наважку трави алтею (30г.) засипали в склянку і заливали порцією дистильованої води (попередньо нагрітої до температури досліду, яка становила 90°C), що відповідало умовам технологічного регламенту. Посудину закривали кришкою з прокладкою і включали мішалку. Через певні проміжки часу відбирали проби з таким розрахунком, щоб кількість відібраних проб не впливала на концентрацію екстрагованих речовин у розчині, які аналізували на вміст вилучених речовин ваговим методом. Досліди проводили при різній частоті обертання мішалки. Співвідношення твердої і рідкої фази приймали Т:Р=1:25. Результати експериментів показані на рис. 2 у вигляді функції  $C = f(\tau)$ .

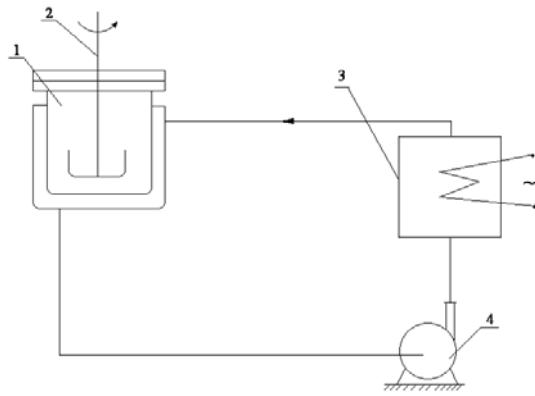


Рис. 1. Схема експериментальної установки:  
1 – екстрактор з тепловою оболонкою; 2 – мішалка;  
3 – термостат; 4 – циркуляційний насос

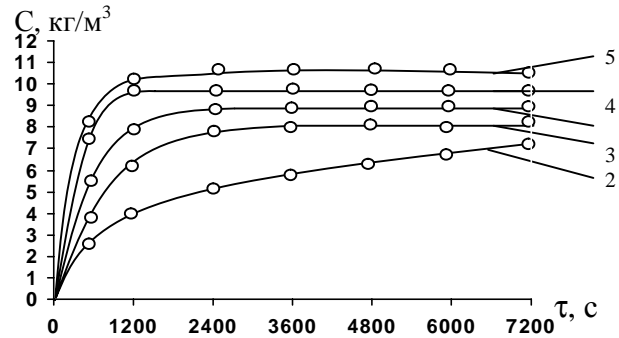


Рис. 2. Встановлення механізму процесу та методів інтенсифікації вилуговування цільових компонентів з трави алтею

Аналіз результатів експериментів показує, що збільшення швидкості обертів мішалки істотно впливає на ступінь вилучення цільових компонентів під час екстрагування, що може свідчити про зовнішньодифузійний механізм процесу. Разом з тим, як впливає з аналізу експериментальних даних, частина цільових компонентів, що знаходиться в капілярах сировини, екстрагується за внутрішньодифузійним механізмом. Отже, процес екстрагування загалом відбувається за змішаним механізмом.

Оскільки подрібнення рослинної сировини призводить до збільшення поверхні масообміну та руйнування бар'єрів на шляху дифузії цільових компонентів з твердої фази в рідину, то такий шлях екстрагування було використано з метою інтенсифікації процесу. Подрібнення проводили за допомогою січкарки КДУ-2.0 "Україна". Внаслідок цього одержали полідисперсну суміш, фракційний склад якої, отриманий методом ситового аналізу, наведений у таблиці. На основі даних цієї таблиці була побудована крива розподілу (рис.3.) у вигляді залежності  $N = f(d)$ , де  $N = m/(G \cdot \Delta d)$ ;  $\Delta d = d_1 - d_2$  – різниця в розмірах кожної фракції; G – загальна маса полідисперсної суміші; m – маса окремої фракції.

#### Фракційний склад подрібненої полідисперсної суміші трави алтею

N фракції	1	2	3	4	5
Розмір частинок мм.	+2.5 -7	+1.25 -2.5	+0.63 -1.25	+0.14 -0.63	+0.0 -0.14
% вміст	28.4	11.22	25.24	29.24	5.95

З кожною з отриманих фракцій були проведені експерименти з вивчення кінетики екстрагування цільових компонентів. Результати дослідів показані на рис. 5. Як видно з рисунка вміст цільових компонентів у різних фракціях неоднаковий. Для встановлення залежності вмісту цільових компонентів був побудований графік залежності  $M/M_c = f(d)$ , показаний на рис.4. де  $M = C_k \cdot W$  – маса вилучених цільових компонентів;  $C_k$  – кінцева концентрація в розчині; W – об'єм рідкої фази;  $M_c$  – маса твердої фази до екстрагування.

Аналіз даних, показаних на рис. 4 і 5 показує, що залежність вмісту цільових компонентів від розмірів частинок є лінійною функцією, яка зменшується із збільшенням розміру частинок. Це вказує на те, що до складу полідисперсної суміші трави алтею входять частинки різної морфологічної структури (стебла, листя, квіти та суцвіття трави), і тому цілком очевидним можна вважати, що вміст поліцукридів у стеблах, листях та квітах різний. Необхідно зауважити, що збільшення розмірів частинок пов'язане із зменшенням поверхні фазового контакту та збільшенням впливу молекулярної дифузії під час екстрагування.

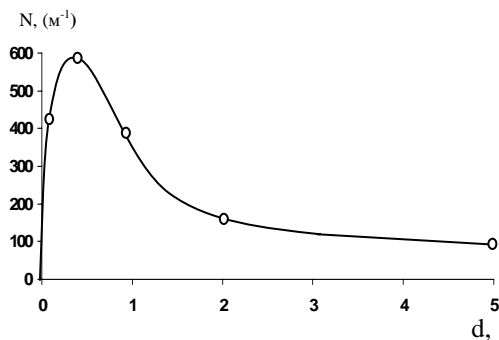


Рис. 3. Залежність  $N=f(d)$  для трави алтею після подрібнення

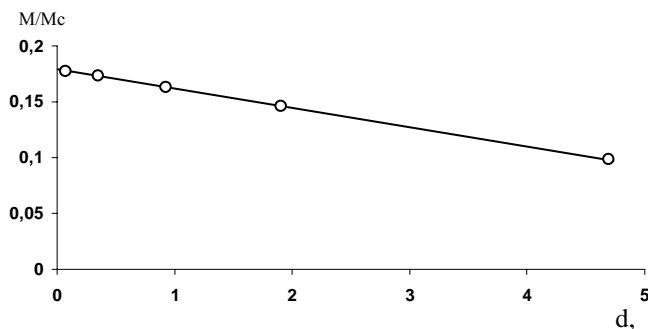


Рис. 4. Залежність  $M/Mc=f(d)$  для трави алтею

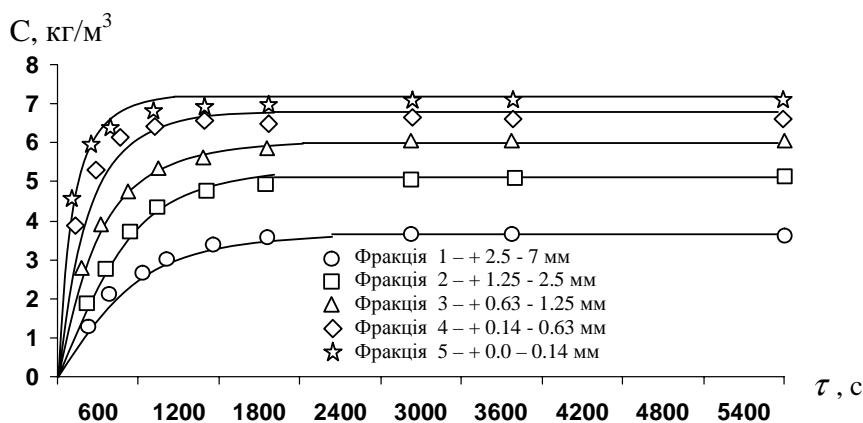


Рис. 5. Залежність  $C=f(t)$  для окремих фракцій трави алтею (теоретичні криві для форми пластини)

### Математична модель вилугування цільових компонентів з трави алтею

Як було вказано вище, процес екстрагування цільових компонентів з трави алтею відбувається дуже повільно, оскільки цільові компоненти переходять в розчин в основному за законами внутрішньої дифузії.

Через складність визначення форми таких частинок розглянемо дві найпростіші форми у вигляді кулі і у вигляді пластини. Приймаємо, що лімітуючою стадією процесу екстрагування є внутрішня дифузія. Оскільки експериментальні дослідження кінетики екстрагування з трави алтею показали, що ріст концентрації в часі підпорядковується законам асимптоти, тому для математичного опису процесу екстрагування для монодисперсних частинок використано рівняння вигляду [1]:

для кулі

$$E = 1 - \frac{C_1}{C_k} = \frac{6}{\pi^2} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n^2} e^{-\pi^2 n^2 \frac{D}{R^2} \tau} \quad (1)$$

для пластини

$$E = 1 - \frac{C_1}{C_k} = \frac{8}{\pi^2} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{(2n-1)^2} e^{-\frac{\pi^2 (2n-1)^2 D}{4R^2} \tau} \quad (2)$$

де  $D$  – коефіцієнт дифузії;  $R$  – характерний розмір (радіус для кулі, половина товщини пластини).

У той самий час, починаючи з деякого моменту часу  $\tau$  можна обмежитись першим членом розкладу цих рядів, тобто

$$1 - \frac{C_1}{C_k} = B \cdot e^{-S \frac{D}{R^2} \tau} \quad (3)$$

де  $S = \pi^2$  – для кулі і  $S = \pi^2/4$  – для пластини.

Логарифмування рівняння (3) дає

$$\operatorname{Ln}\left(1 - \frac{C_1}{C_k}\right) = \operatorname{Ln}B - S \frac{D}{R^2} \tau \quad (4)$$

Рівняння (4) у напівлогарифмічних координатах  $\operatorname{Ln}(1 - C_1/C_k) - \tau$  дає можливість визначити коефіцієнт дифузії по тангенсу кута нахилу прямої

$$\operatorname{Ln}\left(1 - \frac{C_1}{C_k}\right) = f(\tau):$$

де  $A = \operatorname{tg} \alpha = -S \frac{D}{R^2}$

або у випадку кулі

$$D = \frac{R^2 A}{\pi^2} \quad (5)$$

для випадку пластини

$$D = \frac{4R^2 A}{\pi^2} \quad (6)$$

Підставляючи вирази (5) і (6) у рівняння відповідно (1) і (2), отримаємо:  
для кулі

$$E = 1 - \frac{C_1}{C_k} = \frac{6}{\pi^2} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n^2} e^{-n^2 \cdot A \cdot \tau} \quad (7)$$

для пластини

$$E = 1 - \frac{C_1}{C_k} = \frac{8}{\pi^2} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{(2n-1)^2} e^{-(2n-1)^2 \cdot A \cdot \tau} \quad (8)$$

Приймаємо, що коефіцієнт дифузії для монодисперсних частинок певного розміру за цих умов є величиною постійною. Тоді можна вважати величину тангенсу кута  $A$ , як функцію характерного розміру частинок  $A_i = f(R)$ .

Для полідисперсної суміші маємо

$$\bar{E} = 1 - \frac{C_1}{C_k} = \sum_{i=1}^q E_i \cdot G_i \quad (9)$$

де  $G_i$  – масова частка частинок з характерним розміром  $R_i$ .

Рівняння (9) дає можливість прогнозувати темп наростання концентрації в розчині з часом для полідисперсної суміші за умови, що вміст цільових компонентів у частинках різних розмірів однаковий, що не відповідає реальним умовам екстрагування для трави алтею. Тому для врахування вмісту цільових компонентів залежно від розмірів частинок введемо в рівняння (9) поняття коефіцієнта вмісту цільових компонентів –  $K_i$ , як відношення вмісту цільових компонентів в частинках цього розміру до їх максимального вмісту для цієї сировини.

З врахуванням коефіцієнта вмісту рівняння (9) прийме вигляд:

$$E = 1 - \frac{C_1}{C_k} = \sum_{i=1}^q E_i \cdot G_i \cdot K_i \quad (10)$$

або

$$C_1 = C_k \left( 1 - \sum_{i=1}^q \bar{E}_i \cdot G_i \cdot K_i \right) \quad (11)$$

Рівняння (11) разом з рівняннями (7) і (8) дає можливість прогнозувати темп наростання концентрації у розчині з часом для полідисперсної суміші частинок певної форми з врахуванням вмісту цільових компонентів у частинках різних розмірів.

Для перевірки відповідності теоретичних даних, отриманих за допомогою цієї моделі, експериментальним результатам необхідна побудова графіків в координатах  $\ln(1-C_1/C_k) - \tau$ . Ці залежності, що являють собою пряму лінію, дають можливість визначити тангенс кута нахилу прямої до осі абсцис для кожної з отриманих фракцій і для полідисперсної суміші загалом.

Для визначення коефіцієнта вмісту цільових компонентів у частинках різних розмірів  $K_i$ , що входять в рівняння (11) використаємо дані, показані на рис. 4. У разі лінійної залежності вмісту цільових компонентів від розміру частинок приймаємо  $K_i=1$  для випадку, коли розмір частинок  $R$  наближається до нуля. Використовуючи рівняння лінійної залежності, показаної на рис. 4, знаходимо значення  $K_i$  для частинок різних фракцій.

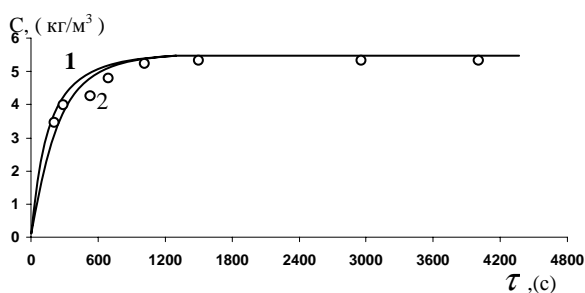


Рис. 6. Залежність  $C_1=f(\tau)$  для полідисперсної суміші трави алтею: 1 – частинки у формі кулі; 2 – частинки у формі пластини

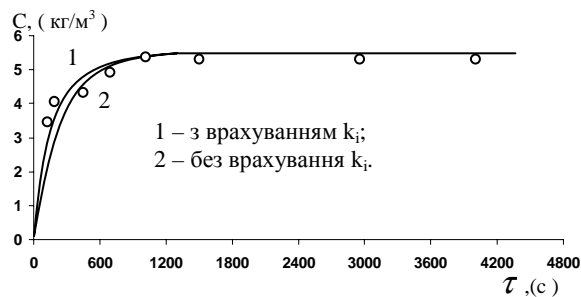


Рис. 7. Залежність  $C_1=f(\tau)$  для полідисперсної суміші трави алтею частинки у формі пластини  
1 – з врахуванням  $K_i$ ;  
2 – без врахування  $K_i$ .

На основі рівнянь (7), (8) і (9) за допомогою ЕОМ розраховані теоретичні криві для полідисперсної суміші для форм частинок у вигляді кулі і у вигляді пластини (рис. 6). Як видно з рис. 6. теоретична крива, отримана за допомогою рівнянь (8) і (9) для випадку форми частинок у вигляді пластини, краще описує експериментальні дані ніж крива, побудована для частинок у вигляді кулі. Порівнюючи теоретичні криві, побудовані для окремих трави алтею за формулами (7) і (9) (для кулі) і (8) і (9) (для пластини), зображених на рис. 5 і 6, можна сказати, що рівняння (7) тим краще описує експериментальні точки порівняно з рівнянням (8), чим менший розмір частинок фракції. Тобто, чим менший розмір частинок полідисперсної суміші, тим більше форма частинки подібна до форми кулі. На рис. 7 показані теоретичні криві, побудовані для полідисперсної суміші на основі рівнянь (9) і (11) без врахування коефіцієнта вмісту цільових компонентів і з врахуванням його. Як видно з рисунків, крива, побудована з врахуванням  $K_i$  краще описує процес вилугування з полідисперсної суміші, особливо в початковий момент часу на стадії нерегулярного режиму.

**Висновки.** 1. Встановлено механізм процесу екстрагування цільових компонентів з трави алтею. Показано, що під час екстрагування цільових компонентів з подрібненої сировини процес відбувається по змішаному механізму. В умовах екстрагування з неподрібненої сировини лімітуючою стадією є внутрішня дифузія. Отже, подрібнення вихідної сировини призводить до значного збільшення швидкості процесу екстрагування.

2. Розроблені математичні моделі процесу екстрагування з вказаного виду сировини для монодисперсних частинок та для полідисперсної суміші. Отримано рівняння, яке дає змогу встановити темп зростання концентрації в розчині з часом з врахуванням залежності вмісту цільових компонентів від розмірів частинок. Проведена перевірка математичних моделей на адекватність показала задовільне узгодження експериментальних даних з розрахунковими.

1. Аксельруд Г.А., Лысянский В.М., Экстрагирование. Система твердое тело-жидкость. – Л.: Химия, 1974. – 256 с. 2. Семенович Е.М., Аксельруд Г.А., Богович Е.Р., Кинетика экстрагирования твердого вещества из полидисперсной смеси частиц // ЖПХ. – Т. 53. – С. 1874–1877. 3. Семенович Е.М., Троцкий В.И., Боднар П.Н. Экстракционное извлечение целевых компонентов из растительного и минерального сырья // Журн. прикл. химии. – Л.: Химия, 1993. – Т. 66. – Вып. 10. – С. 2311–2314.