

**ХИМИКОТЕХНОЛОГИЕН И МЕТАЛУРГИЧЕН
УНИВЕРСИТЕТ – СОФИЯ**

**ФАКУЛТЕТ ПО ХИМИЧНО И СИСТЕМНО ИНЖЕНЕРСТВО
КАТЕДРА „ИНЖЕНЕРНА ХИМИЯ”**

ДИПЛОМНА РАБОТА

НА ТЕМА

**“ Извличане на биоактивни компоненти при екстракция
от *Lavandula angustifolia*”**

Ръководител катедра:
/доц. д-р инж. Д. Пешев/

Научен ръководител:
/проф. д-р инж. Е. Симеонов/

Дипломант: Камен Петров Йорданов
фак. № ХП0476

София, Октомври 2021

Настоящата дипломна работа е реализирана с финансовата подкрепа на Фонд „Научни изследвания“ (ФНИ) по проект КП-06-Н37/14.

Използвани символи и обозначения

- число на Био е Bi

C kg/m^3 концентрация

D m^2/s коефициент на молекулярна дифузия

D_{eff} m^2/s коефициент на ефективна дифузия

d m диаметър

E - степен на извличане

- число на Фурие Fo

J - Беселова функция

j $kg/(m.s)$ плътност на дифузионния поток

K m/s частен коефициент на масопренасяне

- число на Кнудсен r $Kn = \frac{2r}{\lambda} =$

m - брой частици

m - коефициент на разпределение на екстрахируемия компонент

p Pa налягане

R m характерен геометричен размер

t - параметър, отчитащ вида на формата на твърдата фаза

T, K - абсолютна температура

V m^3 обем

u - резултатен коефициент на дифузионна проводимост

x - координата z

y - координата

z - координата

ϵ m^3/m^3 пористост

μ $Pa.s$ динамичен вискозитет

μ - корен на характеристичното уравнение

ξ m^3/kg хидромодул

η - степен на извличане

τ s време

- оператор на Лаплас ∇^2

Индекси

вн – външен; *втр* – вътрешен; *e, eff* – ефективен; *з* – закрит; *к* – краен; *м* – молекулярен; *н* – начален; *о* – общ; *п* – пори; *р* – равновесие; *тв* – твърда фаза; *R* – регулярен; *0* – начален; *1* – течна фаза; *2* – твърда фаза; – среден 4

Съдържание

1. Увод	5
2. Теоретична част	6
2.1 Дифузия в порести тела. Общи закономерности при преноса на вещество в твърдата фаза ...	6
2.1.1 Начално и гранични условия	8
2.2 Аналитични и числени решения за нестационарна дифузия	9
2.3 Представяне на кинетиката чрез метода на стандартната функция	12
2.4 Метод на стандартната функция за определяне на коефициента на ефективна дифузия	15
3. Цели на дипломната работа	17
4. Експериментална част	18
4.1 Характеристика на суровината	18
4.2 Описание на опитната инсталация	19
4.3 Опити и подготовка на пробите.....	20
4.4 Съдържание на получения екстракт.....	20
4.4.1. Розмаринова киселина.....	20
4.4.2. Кофеинова киселина.....	21
4.4.3. Левтолин.....	22
4.4.4 Сравнение съдържанието на екстрактите с различен разтворител.....	23
4.5. Експериментална кинетика.....	25
4.6. Изчисляване на стандартната функция.....	27
4.7. Изчисляване на коефициента на ефективна дифузия чрез метода на стандартната функция...29	
5. Изводи	29
6. Литература	30
7. Приложение	34

1. Увод

Използването на биоактивни съставки от различни сектори на индустрията като фармацевтичния, хранителния и химичния създава необходимост от разбирането и оптимизирането на екстракционните техники [21]. Често тези компоненти са продукти на метаболизма на растенията, като екстракцията им по същество представлява извличането им от твърдия скелет на суровината посредством разтварянето им в подходящ за целта разтворител. Полученият продукт обикновено е под формата на хранителна добавка с високо съдържание на витамини, минерали, танини, полифеноли и флавоноиди.

Описването на процеса не е лека задача, заради многото фактори които влияят върху него. Всяка отделна суровина притежава специфични структура и начална концентрация, които във всички случаи се менят във времето. Различните начални суровини притежават различни целеви компоненти което изисква използването на подходящи разтворители. Различната първоначална обработка също е определяща за протичането на твърдо-течната екстракция.

За да може да бъде описан един подобен екстракционен процес е необходимо да има достатъчно информация за статиката и кинетиката наблюдавани при различни условия на провеждане. Адекватното описание на екстракцията трябва да отчита максимално точно влиянието на различните фактори, а именно – температура, разтворител, характеристики на твърдата фаза и отношение между течната и твърдата фаза (хидромодул). Успешното създаване на математичен модел отчитащ влиянието на тези променливи, улеснява оптималното изпълнение на процеса и позволява оценката на коефициентите на масообмен. Математичното моделиране на течно-твърдата екстракция и проектирането на екстракторите зависят от правилното определяне на коефициента на ефективна дифузия (D_{eff}). Подходящ емпиричен модел за определянето на D_{eff} може с достатъчна точност да се използва за контрол и управление на процеса.

2. Теоретична част

2.1. Дифузия в порести тела. Общи закономерности при преноса на вещество в твърдата фаза

Поради малкото свободно пространство в порите на суровината, принципът на екстракцията е молекулярна дифузия, която се описва с първи закон на Фик:

$$j = -D \left(\frac{dC_2}{dx} \right), \quad (1)$$

Където j – плътност на потока, D – коефициент на свободна дифузия, C_2 – концентрация на целевия компонент, x – пространствена координата.

Дифузионния пренос вътре в твърдото тяло силно зависи от цялостната му структура. Това влияние се отчита като числено изменение в стойността на коефициента на ефективна дифузия, който е винаги по-малък от коефициента на свободна дифузия. Причините за това затрудняване на процеса са:

- удължаването на пътя в следствие от извитостта на каналите (k_1);
- Механични препятствия от страна на скелета на твърдото тяло (k_2);
- съпротивление от страна на стените на каналите (k_3);
- повишаването на вискозитета причинено от частичното разтваряне на твърдата фаза (k_4) [6,7,8]

Ако се модифицира първият закон на Фик, така че да взема предвид тези ограничения се получава:

$$j = -D^* \left(\frac{dC_2'}{dx} \right) = -D^* \frac{1}{\varepsilon} \left(\frac{dC_2''}{dx} \right) = -D_{eff} \left(\frac{dC_2''}{dx} \right) = -D_u \left(\frac{dC_2''}{dx} \right), \quad (2)$$

където: D^* - коефициент на стеснена дифузия, m^2/s ; D_{eff} - коефициент на ефективна дифузия (коефициент на масопроводност), m^2/s ; D – коефициент на свободна молекулярна дифузия в неограничен обем, m^2/s ; C_2' - концентрация на целевия компонент, разтворен в течността в порите, kg/m^3 разтвор; C_2'' - концентрация на целевия компонент, отнесена към

единица твърда фаза, kg/m³; u – резултантен коефициент на дифузионна проводимост; ε - порестост на твърдата фаза, m³/m³ и u = (k₁,k₂,k₃,k₄).

При екстракция от твърди материали , процесът е нестационарен ($\frac{\partial C_2}{\partial \tau} \neq 0$), а поради малкия размер на порите отсъства конвективен пренос ($\frac{\partial C_2}{\partial x} \neq 0$), от където следва че уравнението описващо процеса е от вида:

$$\frac{\partial C_2}{\partial \tau} = \text{div}[D_{eff}(C_2, x, y, z, \sum h_1) \text{grad} C_2] \quad (3)$$

Когато един процес се осъществява на няколко последователни етапа, скоростта му се определя от тази на най-бавния етап. В случая на екстракция течност – твърдо тяло при отсъствие на химична реакция това е скоростта на дифузия [5]. Движещата сила е липсата на равновесно състояние в двете фази и на граничната им повърхност.

В уравнение (3) се вижда, че коефициента на ефективна дифузия зависи от концентрацията C₂ (която от своя страна се мени във времето), координатите на наблюдаваната точка x,y,z и от члена $\sum h_1$ който обобщава свойствата наменящата се във времето твърда фаза. Тези зависимости притежават нелинеен характер [1,2,9]. D_{eff} зависи и от условията при които се провежда процеса като температура (Т), налягане (Р), наличие на полета и допълнителни вещества.

За да се избегне извънредно сложното описание на процеса често се прави допускането че коефициента на ефективна дифузия е постоянен във времето [9,10,11]. Това опростяване обаче води до значителни отклонения от действителното протичане на процеса, в следствие на не отчитането на зависимостта на D_{eff} от променящата се във времето концентрация C₂. За трите основни правилни форми (неограничена пластина, безкраен цилиндър и сфера) и при наличие на симетрична масопроводност уравнение (3) изглежда по следния начин:

$$\frac{\partial C_2(x,\tau)}{\partial \tau} = \frac{1}{X^\tau} \frac{\partial}{\partial X} [X^\tau D_{eff} \frac{\partial C_2(x,\tau)}{\partial X}] \quad (4)$$

В случай, че се направи допускането за непроменливост на D_{eff} и се приеме изотропност на структурата то уравнение (4) се опростява до:

$$\frac{\partial C_2(x,\tau)}{\partial \tau} = D_{eff} \left[\frac{\partial^2 C_2}{\partial X^2} + \frac{t}{X} \frac{\partial C_2}{\partial X} \right] \quad (5)$$

където: X – обобщена координата; t – параметър отчитащ формата на тялото; $t=0,1,2$ съответно за пластина, цилиндър и сфера.

Разгледаните уравнения за такива от втори порядък и за тяхното решение трябва да се разглеждат едновременно началното и граничните условия за конкретната задача.

2.1.1. Начално и гранични условия

За да се реши всяка конкретна задача трябва да се дефинират подходящи за нея начално и гранични условия както и характеристиките (размер и форма) на твърдата фаза. За начално условие се използва концентрацията на целевия продукт в твърдата фаза за начален момент $\tau = 0$.

$$C_2|_{\tau=0} = C_2(x, y, z, 0) \quad (6)$$

За гранични условия могат да бъдат използвани следните видове [1,9,10]:

- ГУ от първи род – концентрацията на повърхността на твърдото тяло:

$$C_{1n} = f(t) \quad (7)$$

- ГУ от втори род – плътност на потока на граничната повърхност

$$j_n = -D_e \left. \frac{\partial C_2}{\partial x} \right|_n \quad (8)$$

- ГУ от трети род – равенство между потока от твърдата фаза към повърхността и от повърхността към течната фаза

$$-D_e \left. \frac{\partial C_2}{\partial x} \right|_n = K(C_{2\Pi} - C_1) \quad (9)$$

Където $K, m/s$ – частен коефициент на масопренос във течната фаза

- ГУ от четвърти род – равенство на масовите потоци на границата на две дела с различна масопроводност

$$D_e^I \left. \frac{\partial C_2^I}{\partial x} \right|_n = D_e^{II} \left. \frac{\partial C_2^{II}}{\partial x} \right|_n \quad (10)$$

2.2. Аналитично и за нестационарна дифузия

Точно аналитично решение може да бъде получено при комбиниране на кинетичното уравнение за периодичен процес (у-е 5) със началното и гранични условия и при следните допускания:

- Постоянни във времето кинетични коефициенти
- Равномерно начално разпределение на целевия компонент
- Константа на фазово равновесие равна на единица.

Получената система (11) дава концентрацията C_2 като функция от координатата x и времето τ .

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{\partial C_2(x,\tau)}{\partial \tau} = D_{eff} \left[\frac{\partial^2 C_2}{\partial X^2} + \frac{t}{X} \frac{\partial C_2}{\partial X} \right]; C = C(x, t) \\ -D_{eff} \left(\frac{\partial C_2}{\partial x} \right)_n = K(C_{2\Pi} - C_1) \\ \beta(C_0 - \bar{C}) = C_1 - C_m \\ C(x, 0) = C_0 \\ \left(\frac{\partial C}{\partial x} \right)_{x=0}; C_m = C_H, \beta > 0 (\text{правоток}); C_m = C_K, \beta < 0 (\text{противоток}) \end{array} \right. \quad (11)$$

Системата се решава с използване на Лапласови преобразования и в случаите при които $\beta > 1$ решението изглежда така:

$$\frac{c_0 - \bar{c}}{c_0 - c_m} = \frac{1}{1 + \beta} - \sum_{n=1}^{\infty} \frac{4(v+1)}{\left(1 + \frac{1}{Bi}\right) \mu_n^2 - 2(v-1) \left[\frac{\mu_n^2}{Bi} - 2(v+1\beta)\right] + \left[\frac{\mu_n^2}{Bi} - 2(v+1\beta)\right]^2} e^{-\mu_n^2 r} \quad (12)$$

Като $v = -1/2; 0; +1/2$ съответно за пластина, цилиндър и сфера;
 $Bi = kR'/D_{eff}$, R' - характеристичен размер, $\tau = Dt/R'^2$; μ_n корени на
характеристичното уравнение ().

$$\frac{J_v(\mu)}{J_{v+1}(\mu)} = \frac{\mu}{Bi} - \frac{2(v+1)\beta}{\mu} \quad (13)$$

J е Беселова функцията. При условия при които $Bi \rightarrow \infty$ режимът е
вътрешно дифузионен и уравненията (12) и (13) изглеждат по следния
начин:

$$\frac{c_0 - \bar{c}}{c_0 - c_m} = \frac{1}{1 + \beta} - \sum_{n=1}^{\infty} \frac{4(v+1)}{\mu_n^2 + 4(v+1)^2 \beta (1 + \beta)^2} e^{-\mu_n^2 r} \quad (14)$$

$$\frac{J_v(\mu)}{J_{v+1}(\mu)} = -\frac{\mu}{2(v+1)\beta} \quad (15)$$

А в случая $Bi \ll 1$ е на лице външно дифузионен режим и:

$$\frac{c_0 - \bar{c}}{c_0 - c_m} = \frac{1}{1 + \beta} - \frac{1}{1 + \beta} e^{-\mu_n^2 r} \quad (16)$$

$$\mu^2 = 2Bi(v+1)(1+\beta) \quad (17)$$

В опростен вид уравнение (12) изглежда по следния начин:

$$\frac{c_0 - \bar{c}}{c_0 - c_m} = \frac{1}{1 + \beta} - \sum_{n=1}^{\infty} A_n e^{-\mu_n^2 r} \quad (18)$$

Където A_n се определя за стандартните форми на твърдата фаза (пластина,
цилиндър и сфера).

2.3. Представяне на кинетиката чрез метода на стандартната функция

Описанието на кинетиката може да се направи като се представи средната концентрация на целевия компонент в твърдата фаза като функция от времето. Получената зависимост се нарича стандартна функция, и е валидна само ако се получи при условие че C_1 е константна във времето.

Експерименталното получаване на стандартната функция изисква обемът на екстрагента да е не много по голям от общия обем на порите в твърдата фаза ($\beta=0$). Тъй като експерименталната работа при тези условия е невъзможна, опитът се провежда при произволна стойност на β и в последствие се преизчислява за $\beta = 0$. Същността на експеримента се състои в това да се достигне равновесна концентрация на целевия компонент в течността и да се изчисли β по следната формула:

$$\beta = \frac{C_{2p} - C_{1н}}{C_0 - C_{2p}} \quad (19)$$

При положение че $C_{2p} = mC_{1p}$, (C_{2p} - равновесна концентрация на екстрахируемия компонент в твърдата фаза, kg/m^3).

От където следва:

$$\beta = \frac{C_{1p}m - C_{1н}}{C_0 - C_{1p}} \quad (20)$$

И ако $m=1$ и $C_{1н}=0$:

$$\beta = \frac{C_{1p}}{C_0 - C_{1p}} \quad (21)$$

Тези уравнения важат за индивидуални частици с различни характеристики. За да се опише целия процес е необходимо да се напишат толкова системи диференциални уравнения колкото са на брой частиците:

$$\left| \begin{array}{l} \frac{\partial C_{2i}}{\partial \tau} = D_e \nabla^2 C_{2i} \\ C_{2i} = f(x, y, z, \tau) \\ -D_e = \left(\frac{\partial C_{2i}}{\partial X} \right)_n = k(C_{2i_n} - C_1) \\ C_{2i} = f(x, y, z, \tau) = C_0, i = 1, 2 \dots n \end{array} \right. \quad (22)$$

Решението на тази система е съвкупност от функции от вида:

$$\frac{C_0 - C_{2i}}{C_0 - C_H} = \Phi^*(x, y, z, \tau), i = 1, 2 \dots n \quad (23)$$

Концентрациите в единичните частици се осредняват първо за самата частица, а след това и в пределите на всички:

$$\overline{C_{2i}} = \frac{1}{V_i} \int C_i dV_i \quad (24)$$

$$\overline{C_2} = \frac{\sum_{i=1}^n \overline{C_{2i}} V_i}{\sum_{i=1}^n V_i} \quad (25)$$

Където V_i е обемът на частицата.

Решението на споменатите уравнения се явява стандартната функция:

$$\overline{\Phi^*}(\tau) = \frac{C_0 - \overline{C_2}}{C_0 - C_H} \quad (26)$$

Системата (22) и уравнението (26) се подлагат на лапласови преобразувания и се получава [11] :

$$L[\overline{\Phi^*}(\tau)] = \overline{M^*}(p) \quad (27)$$

След което (22) приема вида:

$$\begin{aligned} pM_i^* &= D_e \nabla^2 M_i^* \\ -D_e \left(\frac{\partial M_i^*}{\partial X} \right)_n &= \left(kM_{in}^* - \frac{1}{p} \right), i = 1, 2, \dots, n \end{aligned} \quad (28)$$

Следващият етап в получаването на стандартната функция е въвеждането на обезразмерени функции или относителни концентрации (29) и техните изображения (30) :

$$\begin{aligned} \frac{C_0 - C_{2i}}{C_0 - C_H} &= \Phi(x, y, z, \tau) \\ \frac{c_0 - c_1}{c_0 - c_{1H}} &= G(t) \end{aligned} \quad (29)$$

$$\begin{aligned} L[\Phi(x, y, z, \tau)] &= M_i(x, y, z, p) \\ L[G(t)] &= N(p) \end{aligned} \quad (30)$$

Дефинираните променливи се въвеждат в системата (22) и се представят в изображение:

$$\begin{aligned} pM_i &= D_e \nabla^2 M_i \\ -D_e \left(\frac{\partial M_i}{\partial X} \right)_n &= (kM_{in} - N), i = 1, 2, \dots, n \end{aligned} \quad (31)$$

Крайното решение на задачата се постига когато се приложи обратно преобразование на Лаплас

При протичането на един реален процес, твърдата фаза е в контакт с ограничен обем от течност. В продължение на времето концентрация на течната фаза се покачва, като между нея и тази в твърдата фаза съществува балансова връзка от типа (32) и безразмерно (33) [12]:

$$C_1 - C_H = \beta(C_2 - \bar{C}_2) \quad (32)$$

$$G + \beta\bar{\Phi} = 1 \quad (33)$$

След преминаване към изображение:

$$N + \beta\bar{M} = \frac{1}{p} \quad (34)$$

След което от (22) и (24) се намира N:

$$N = \frac{1}{p(1 + \beta p \bar{M}^*)} \quad (35)$$

С изчисленото N е възможно определянето на стандартната функция по експерименталните данни $C_1=f(\tau)$ при условия на периодичен процес.

$$\bar{M}^* = \frac{1}{\beta p} \left(\frac{1}{pN} - 1 \right) \quad (36)$$

Което след последна обратна трансформация на Лаплас дава:

$$\bar{\Phi}^* = L^{-1}[\bar{M}^*(p)] \quad (37)$$

Полученото уравнение дава възможност да се премине от една експериментално получена крива към друга, като се променя хидромодула, което значително улеснява изчисляването на апаратите.

Описания метод на стандартната функция може да бъде използван в три случая:

- Двете зависимости могат да описват различни типове процеси при различни β .
- Двете зависимости могат да описват различни типове процеси при еднакви β .
- Двете зависимости могат да описват един и същ тип процеси (правоток, противоток, периодичен), но и да се различават по параметъра β (хидромодула ξ).

2.4. Метод на стандартната функция за определяне на коефициента на ефективна дифузия

Методът представлява комбинация на аналитичното решение на уравнението за масопроводност (6) със стандартната функция [15]. В случай че се вземе само първия корен на характеристичното уравнение, за трите класически форми, при условия при които $Bi \rightarrow \infty$, уравнението изглежда по следния начин [4,16]:

$$\frac{c_0 - \bar{c}_2}{c_0 - c_m} = \frac{1}{1 + \beta} - \frac{4(t+1)}{\mu_1^2 + 4(t+1)^2 \beta(1 + \beta)} e^{-\frac{\mu_1^2 D_{eff}}{R^2}} \quad (38)$$

При сравнение със стандартната функция (50):

$$\bar{\Phi}^*(\tau) = \frac{c_0 - \bar{c}_2}{c_0 - c_m} = A_\Phi - B_\Phi e^{-H_\Phi \tau} \quad (39)$$

Могат да се изведат следните зависимости от които се определят μ , β и D_{eff} [19]:

$$A_{\Phi} = \frac{1}{1+\beta} \quad (40)$$

$$B_{\Phi} = \frac{4(t+1)}{\mu_1^2 + 4(t+1)^2\beta(1+\beta)} \quad (41)$$

$$H_{\Phi} = \frac{\mu_1^2 D_{eff}}{R^2} \quad (42)$$

След което за изчисление на D_{eff} се получава уравнението [15]:

$$D_{eff} = \frac{H_{\Phi} R^2 A_{\Phi}^2 B_{\Phi}}{(t+1)2A_{\Phi}^2 - B_{\Phi}(1-A_{\Phi})(t+1)} \quad (43)$$

Където $t= 0,1,2$ съответно за пластина, за цилиндър и за сфера.

Теоретичната стойност на A_{Φ} е 1 ($\beta = 0$). Експерименталните данни дават стойности различни от тази, но ако това отклонение се пренебрегне се получава опростен израз (53). За да може този израз да се използва е трябва при провеждането на експеримента да са изпълнени всички условия за получаване на стандартната функция.

$$D_{eff} = \frac{H_{\Phi} R^2 B_{\Phi}}{2(t+1)} \quad (44)$$

3. Цели на дипломната работа

Въз основа на направения литературен обзор, за изготвяне на настоящата дипломна работа са поставени следните цели

3.1. Охарактеризиране на суровината за екстрахиране – качествени и количествени характеристики и приложение на екстрахираните биоактивни компоненти.

3.2. Опитно определяне на равновесните концентрации за компонентите Розмаринова киселина, кофеинова киселина и лутеолин при вариране на вида на разтворителя

3.3. Опитно определяне кинетиката на процеса при екстракция в системата лавандула (*Lavandula angustifolia*) – 40% етилов алкохол и представянето и чрез метода на стандартната функция

3.4. Изчисляване на коефициента на ефективна дифузия D_{eff} посредством метода на стандартната функция

4. Експериментална част

4.1. Характеристика на суровината

Лавандулата е от семейство Устноцветни (*Lamiaceae*). В природата се срещат около 30 вида от растението. От 1923 г. е възприета опростена класификация на билката, която я дели на 3 типа:

- Обикновена, теснолистна лавандула – *Lavandula vera*, която обединява видовете *L. officinalis*, *L. angustifolia*, *L. Vulgaris* и *L. vera*;
- Широколистна лавандула – *Lavandula spica*, към която се отнася и видът *L. latifolia*;

- Хибридна лавандула (между двата вида) – *L. hybrida*, известна още като тип Lavandin.

Тя е висок многогодишен полухраст, със силно развита коренна система. Стъблата са много на брой, като в долната част са вдървесинени. Листата са приседнали, продълговато-ланцетни или линейни, целокрайни, срещуположни, по ръба си подвити надолу, като по старите са зелени с жлезисти трихоми отдолу. Цветоносните стъбла в една туфа лавандула могат да достигнат до 1000 на брой. Цветовете са бели, бледорозови до тъмно виолетови, разположени в класовидни съцветия. Представяват двуустни фунийки с четири тичинки. Чашката е петзъбна, тръбеста, тъмносино виолетово оцветена, плътно покрита с власинки. Плодовете на растението представляват сухи орехчета. Те са гладки, с овална форма, имат лъскав черен цвят и съдържат едно семе. Не са от значение за размножаването на билката. То се осъществява чрез резници. Растението цъфти през юли-август.

Кореновата система на лавандулата е силно разклонена, като достига на дълбочина до 4 метра. Дълбоката и широка коренова система обуславят противоерозионното действие на растението.



Фиг.1: Снимки на лавандула (*Lavandula Angustifolia*)

Лавандулата произхожда от Средиземноморието. В България не се среща диворастяща, но е застъпена като култура по склоновете на старата планина (надморска височина до 1000 м.).

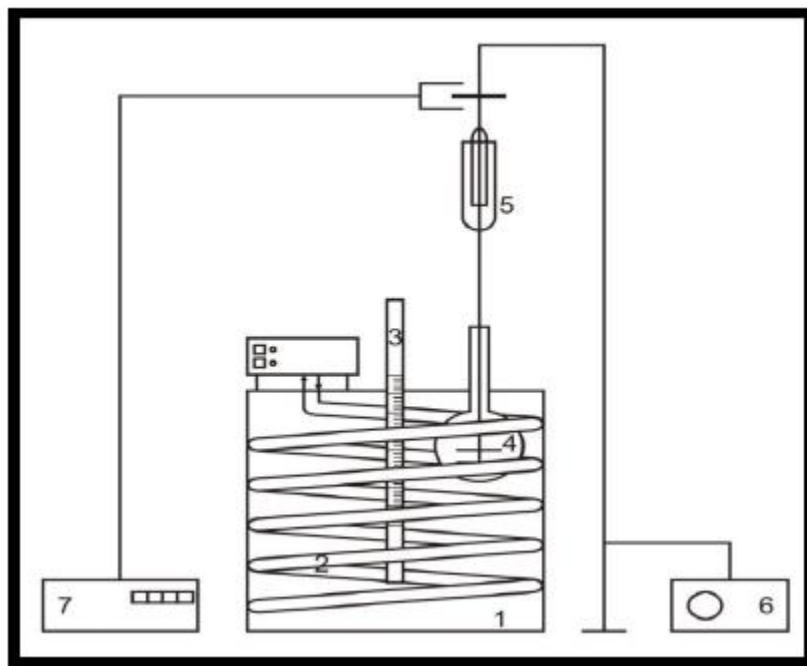
Растението издържа на студ и на суша, а за отглеждането му са подходящи бедни, карбонатни и песъчливи почви. Въпреки това е необходимо ежегодно наторяване с минерални торове. Лавандулата е светлолюбива и не понася засенчване. По-интензивната слънчева радиация спомага за натрупването на повече етерично масло в цветовете. Растението не понася прекомерна влага в почвата, а високата атмосферна влажност по време на цъфтежа влошава качеството на маслото.

Обикновено се използват цветовете на растението, като имат приложение като нерв успокояващо, антисептично и ободряващо действие под формата на запарка. За индустриални цели се извличат етерични масла, които се използват в парфюмерийната, сапунената и ликьорената промишленост.

Свежите цветове съдържат: до 1% етерично масло в състава на което влизат до 42% линалилацетат, кумарин, камфен, мирцен, танини до 12%, антоциан и незначително количество минерали [18].

4.2.Опитна инсталация

Техниката използвана за направата на екстрактите е представена на фигура 2.



Фиг.2: Опитна инсталация:1 -термостат;2 – серпентина; 3 -термометър; 4 – колба; 5 – хидрозатвор; 6 – контролна кутия на бъркачката; 7- оборотомер

Температурата се управлява с помощта на външен цикъл с охлаждаща вода . При провеждането на експериментите температурата и оборотите на бъркачката се поддържат постоянни на съответно 30 °C и 4 оборота за секунда. След прекратяване на екстракционния процес, полученият разтвор се подлага на две филтрувания. Първо през нагънат филтър за отстраняване на едрите замърсители, след което полученият филтрат се подлага на микрофилтруване през сириндж филтър. Част от финалния продукт се съхранява в пластмасова епруветка и определено количество се заделя в стъклена виалка за последващ анализ.

4.3.Опити и подготовка на пробите

4.3.1. Равновесни експерименти

За целта на настоящата работа са проведени равновесни експерименти при следните условия:

- 10 g отработена суровина и 100 ml разтворител дестилирана вода (хидромодул $\xi = 0,01$;))
- 10 g отработена суровина и 100 ml разтворител 40% воден разтвор на етилов алкохол (хидромодул $\xi = 0,01$;))
- 10 g отработена суровина и 100 ml разтворител 70% воден разтвор на етилов алкохол (хидромодул $\xi = 0,01$;))
- 10 g отработена суровина и 100 ml разтворител чист етилов алкохол (99.99%) (хидромодул $\xi = 0,01$;))

Времето на екстракция за всички проби е три часа, след което пробите се подлагат на хроматографски анализ за качествена и количествена оценка на екстракта

4.3.2. Кинетика

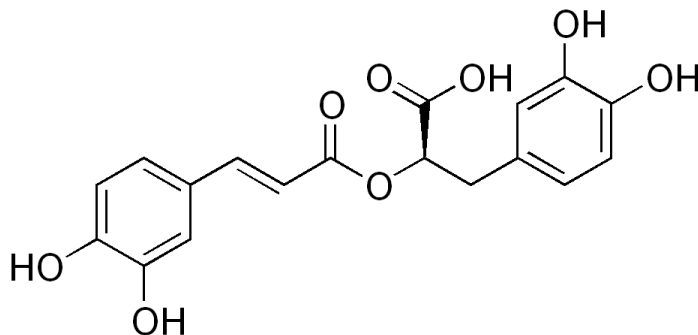
Кинетичния експеримент е проведен при същите условия както и равновесните. Смесени са 60 g. отработена суровина и 600 ml 40% Etanol. Проби са вземани на 5 min, 10 min, 15 min, 60 min, 120 min.

4.4. Съдържание на получения екстракт

Хроматографският анализ показва, че в полученият продукт са на лице значителни количества розмаринова киселина, кафеева киселина, както и малки количества утеолин.

4.4.1. Розмаринова киселина

Розмариновата киселина представлява естер на кофеиновата киселина с (+)-(3R)-(3,4-Дихидроксифенил)млечна киселина (Фиг.3). Тя е полифенол, с антиоксидантни свойства който се среща в редица билки като розмарин, риган, мащерка, босилек, риган, лавандула и мента [19].

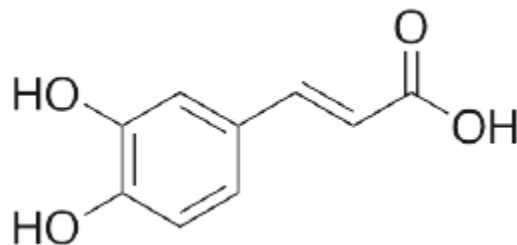


Фиг.3: Структурна формула на розмаринова киселина

Съединението служи като антиоксидант и антидепресант. Киселината има антибактериални свойства, благодарение на които може да се използва като противовъзпалително средство. Има позитивно влияние върху нервната система изразяващо се в подобряване на паметта и концентрацията, намаляване на стреса. Употребата на билки с високо съдържание укрепва ставите и костите и намалява болките в следствие на отоци. Тези качества правят розмариновата киселина в полезна суровина за фармацевтичната, хранителната и козметичната промишленост.[20,21]

4.4.2. Кофеинова киселина

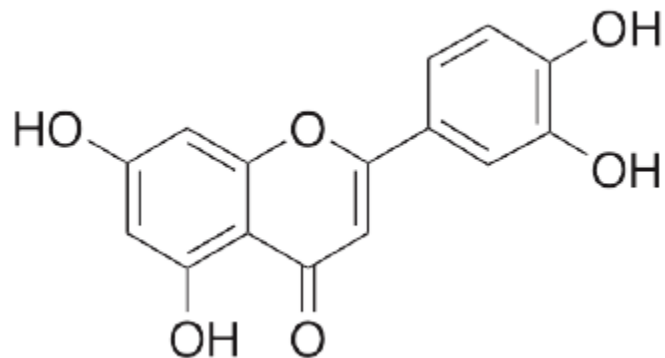
Кафеевата киселина (фиг. 4) е полифенол синтезиран от вторичния метаболизъм на много растения като зеленчуци, плодове, кафе, подправки и билки. Тя е основната хидрокси-канелена киселина в човешката диета. Съществува като мономер, естери на органични киселини, естери на захари, амиди, двумери, тримери или свързана към протеини или полимери в клетъчната стена на растителните клетки. Тя участва в отбранителните механизми срещу насекоми на растенията, тъй като има негативно влияние върху растежа на вредители и влияе позитивно на защитата от UV лъченията. Съединението проявява антибактериални, антивирусни, антиоксидантни, противовъзпалителни и имуностимулаторни свойства. Свързва се с поддръжка на сърдечно съдовата система и има противоракови свойства. Едно основните качества е негативното влияние върху раковите клетки образувани при хепатокарцинома, която е една основни причини за смърт свързани с ракови заболявания [22]. Описаните свойства я правят съединение представляващо сериозен интерес за фармацевтичната и козметичната индустрия.



Фиг.4: Структурна формула на кафеевата киселина

4.4.3. Лутеолин

Лутеолинът (Фиг.5) представлява флавоноид, който бива синтезиран от босилек, цвекло, карфиол, целина, лимони, маруля, лайка и др. Съединението притежава противоалергично и антиартритно действие, което го прави ценно средство при лечението на остеопороза. Ефективно е срещу проблеми със стомашно-чревния тракт и възпаления.



Фиг.5: Структурна формула на лутеолина

Веществото е естествен антиоксидант без сериозно про-оксидантно въздействие в сравнение с най изследвания флавоноид – кверцитина. В сложни системи от различни флавоноиди лутеолинът демонстрира сериозни цитозащитни и анти-радикални свойства. Препоръчва се при лечение на множествена склероза. [23]

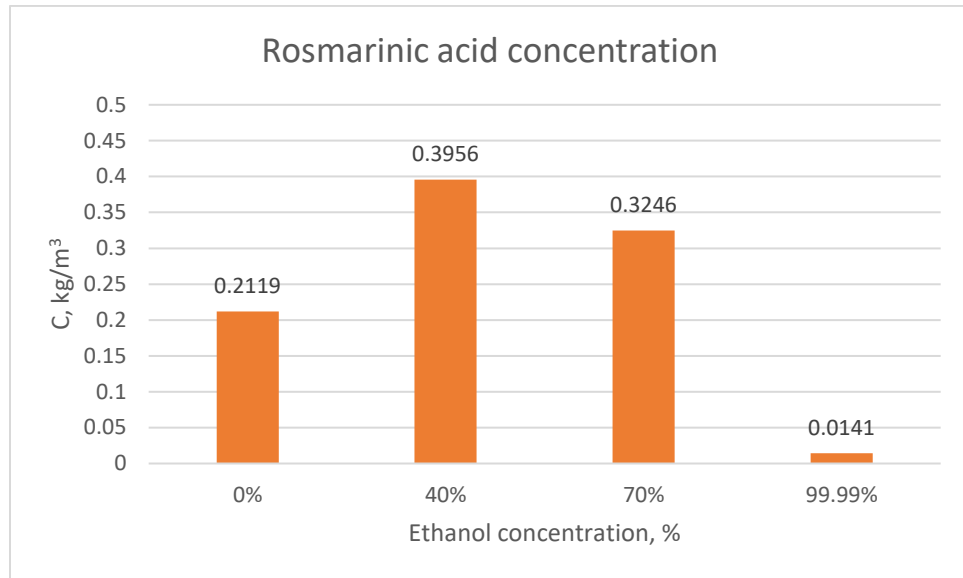
4.4.4. Сравнение съдържанието на екстрактите с различен разтворител

В табличен вид резултатите от хроматографския анализ са представени на табл.1.

Табл.1: Обобщени резултати от хроматографски анализ

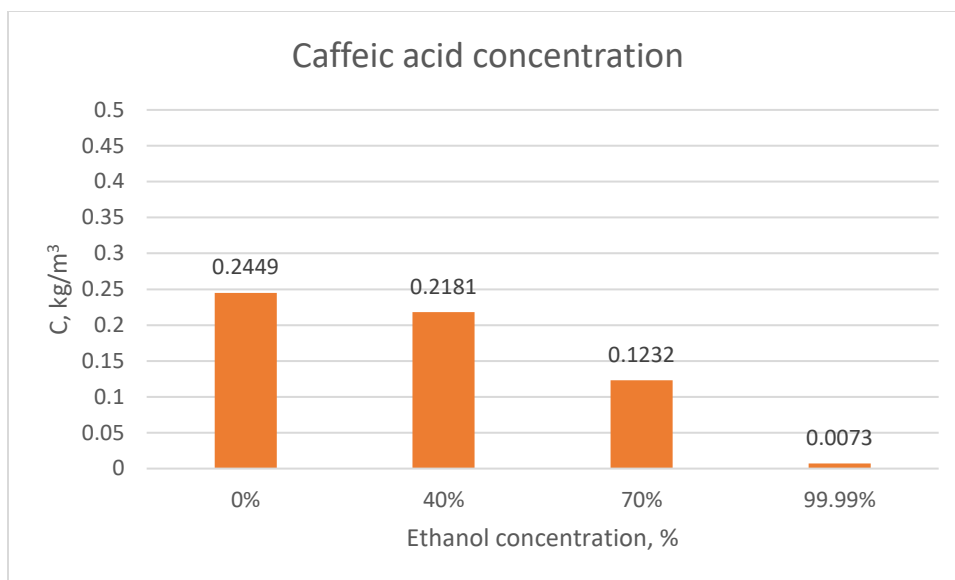
Date: 17.09.21											
Sample ID	Compound	Method	Subdirectory	Prefix	Counter	Area RA	RT	Width	C, g/L	Solvent	
E1509		071220LM.M	150921/proba							H2O	
	Caffeic acid					7535.196	5.102		0.244999229		
	Rosmarinic acid					3220.537	20.43		0.211877426		
	Luteolin					0			0		
E160921-1		071220LM.M	170921							40%EtOH	
	Caffeic acid					6706.562	5.276		0.21805703		
	Rosmarinic acid					6012.701	20.869		0.395572413		
	Luteolin					0			0		
E160921-2		071220LM.M	150921/proba							70%EtOH	
	Caffeic acid					3790.275	5.206		0.123236942		
	Rosmarinic acid					4934.485	20.498		0.324637194		
	Luteolin					32.16	37.243		0.001645013		
E170921		071220LM.M	170921DP							abs.EtOH	
	Caffeic acid					225.2279	5.235		0.007323056		
	Rosmarinic acid					214.5011	20.495		0.014111913		
	Luteolin					0			0		

За повече прегледност резултатите са представени в графичен вид на фигури 6-8:



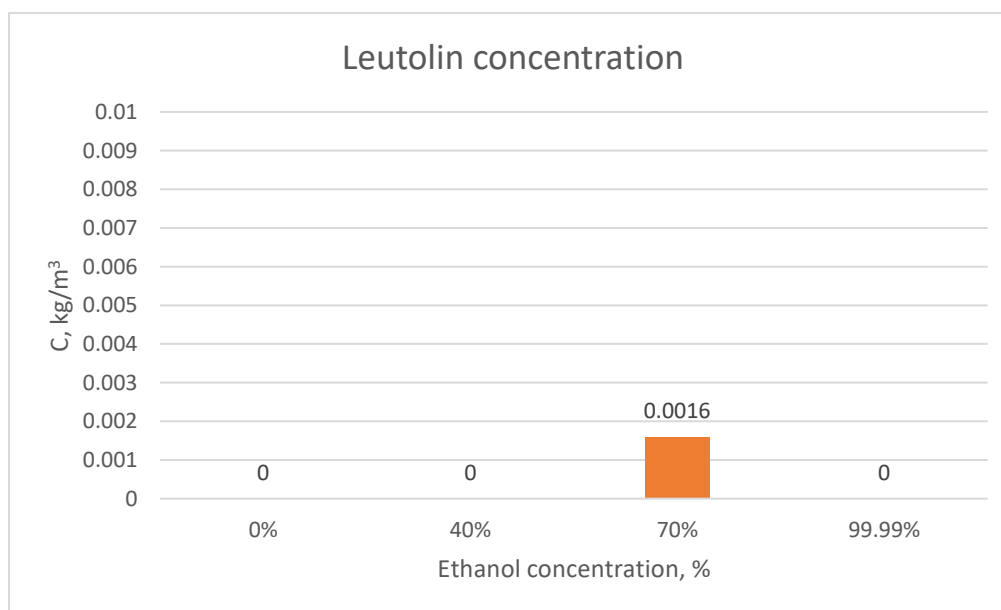
Фиг.6: Концентрация на розмаринова киселина в получените екстракти

Като най-ефективен разтворител за екстракцията на розмаринова киселина се откроява 40% разтвор на етанол. Полученият резултат е логичен, тъй като според правилото „подобни се разтварят в подобни“, разтворителите с по-малко съдържание на етанол са по полярни и разтварят по добре полярни компоненти като търсените флавоноиди. Дестилираната вода показва почти два пъти по-ниска концентрация. С увеличаване на концентрацията на етанола над 40% крайните концентрации намаляват и достигат пренебрежими стойности за абсолютен етанол.



Фиг.7: Концентрация на кофеинова киселина в получените екстракти

Кофеинова киселина се извлича най-добре с дестилирана вода. С увеличаване на концентрацията на алкохола, крайните резултати намаляват, като ефектът е нелинеен. Стойностите получени при екстракцията с дестилирана вода и 40% етанол са близки.



Фиг.8: Концентрация на лутеолин в получените екстракти

Добивът на лутеолин при проведените експерименти е практически несъществуващ. При три от четирите разтворителя не се наблюдава никакъв добив, а този при 70% етанол е пренебрежимо малък (с два порядъка по нисък от другите добиви).

4.5. Експериментална кинетика

С оглед на резултатите от равновесните експериментите описани в точка 4.4. за провеждане на кинетичното изследване, за разтворител е избран 40% разтвор на етанол. Резултатите от описания в точка 4.3.2. експеримент са представени в табличен вид в таблица 2.

Табл.2: Резултати от проведения кинетичен експеримент

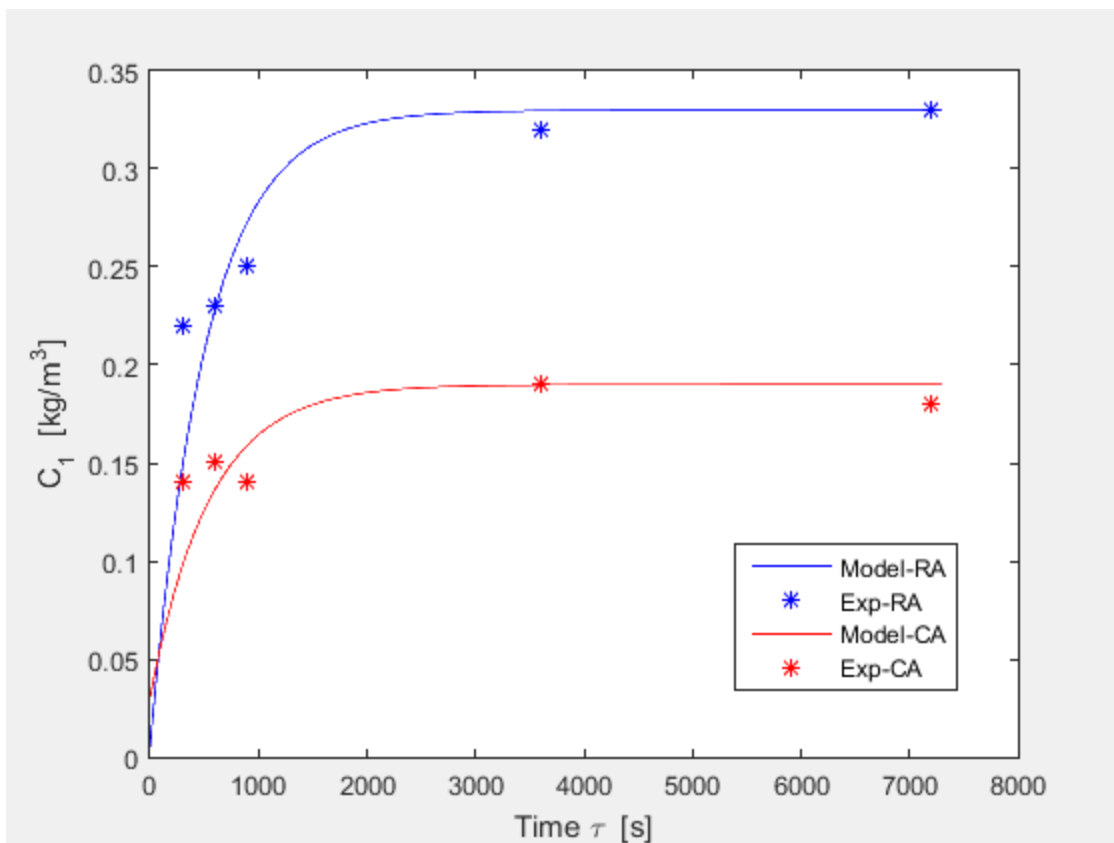
Time t, s	Rosmarinic acid C_{RA} , kg/m ³	Caffeic acid C_{CA} , kg/m ³
0		
300	0.2182	0.1375
600	0.2316	0.149
900	0.2517	0.1434
3600	0.3171	0.1856
7200	0.3259	0.1821

Данните са апроксимирани с уравнение от вида:

$$C_1 = A - B * e^{-H*t} \quad (45)$$

Където коефициентите за розмаринова киселина са $A = 0.33$, $B = 0.325$, $H = 1.94 * 10^{-3}$, а за кофеинова киселина - $A = 0.19$, $B = 0.16$, $H = 1.83 * 10^{-3}$.

Получените криви са представени на фигура 9.



Фиг.9: Графично представяне на кинетичната крива сравнена с експерименталните данни.

4.6. Изчисляване на стандартната функция

Изчисляването на стандартната функция започва с намирането на коефициентите на уравнение 45. Получената зависимост се подлага на Лапласови преобразувания и обратни лапласови преобразувания. Получената зависимост се явява стандартната функция и има вид сходен с този на уравнение 45 (у-е 46).

$$\Phi_{(t)}^* = A' - B' * e^{-H' * t} \quad (46)$$

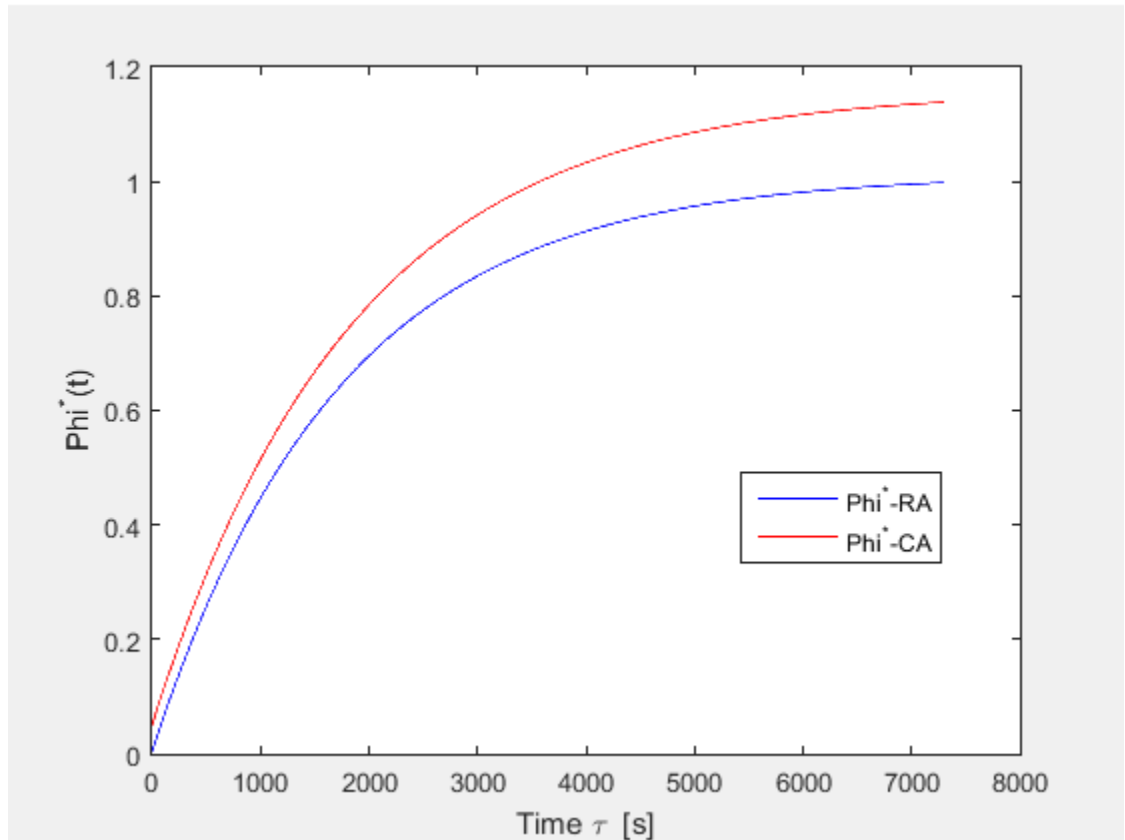
Операциите се прилагат за всеки компонент поотделно и коефициентите на стандартната функция за различни, като за розмаринова киселина е получено:

$$\Phi_{(t)}^* = 1.013 - 1.009 * e^{-0.578 * 10^{-3} * t} \quad (47)$$

,а за кофеинова киселина:

$$\Phi_{(t)}^* = 1.16 - 1.11 * e^{-0.542*10^{-3}*t} \quad (48)$$

В графичен вид стандартните функции са представени на фигура 10.



Фиг. 10: Стандартни функции

4.7. Изчисляване на коефициента на ефективна дифузия по метода на стандартната функция

Определянето на коефициента на ефективна дифузия по метода на Стандартната функция се базира на сравняването на аналитичното решение със Стандартната функция – уравнение (44). Ограничавайки се с първия корен на характеристичното уравнение – μ ; τ , s – условно време; R , m – (частиците растителната суровина се приемат за цилиндри $t = 1$) са получени стойностите на коефициентите на ефективна дифузия.

$$\text{Rosmarinic acid} \rightarrow D_e^{SF} = 1.05 * 10^{-10} \frac{m^2}{s}$$

$$\text{Caffeic acid} \rightarrow D_e^{SF} = 1.08 * 10^{-10} \frac{m^2}{s}$$

5. Изводи

5.1. Охарактеризирана е качествено и количествено изследваната твърда фаза, като е направено описание на свойствата и приложението на извлечените биоактивни компоненти.

5.2. Определени са равновесните концентрации за розмаринова, кафеева киселина и лутеолин, при вариране на концентрацията на етилов алкохол в разтворителя: чиста вода, 40%, 70%, 99.7% етанол.

5.3. Опитно е получена кинетиката при екстракция на биоактивните компоненти със разтворител 40% етанол и температура 30 °C

5.4. Кинетиката на процеса е представена чрез метода на стандартната функция. Изчислени са стандартните функции за розмаринова и кафеева киселина, които могат да се използват за изчисление и

управление на процеса на твърдо течна екстракция от растителни суровини.

5.5. Изчислен е коефициента на ефективна дифузия за двата компонента розомаринвоа и акфеева киселина използвайки метода на стандартната функция – $De = 1.05 \cdot 10^{-10}$, $De = 1.08 \cdot 10^{-10}$. С така получените коефициенти е възможно да се моделира и изчислява процеса на твърдо течната екстракция.

6. Литература

- [1] Романков П. Г., М. И. Курочкина, Экстрагирование из твердых материалов, Л., Химия, 1983, с. 57, 76, 93, 185.
- [2] Плановский А. Н., ТОХТ, 6, № 6, 1972, с. 832-840.
- [3] Аксельруд Г. А., М. А. Альтшулер, Введение в капиллярно – химическую технологию, М., Химия, 1983.
- [4] Аксельруд Г. Н., Массообмен в системе твердое тело – жидкость, Львов, 1970, с. 19, 23, 37-40, 115.
- [5] Романков П. Г., Н. Б. Рашковская, В. Ф. Фролов, Массообменные процессы химической технологии, Л. Химия, 1975, с. 39, 112, 132.
- [6] Tsavkov E, D Dimova, The trees and bushes in Vitosha natural park (in Bulgarian), Natural park Vitosha department, 2001, 142
- [7] Huang KC, The Pharmacology of Chinese herbs, 2nd edition, Boca Raton: CRC Press, 1999, 193-194
- [8] Ivanova D, Gerova, Chervenkov T., Yankova T., Polyphenols and antioxidant capacity of Bulgarian medicinal plants, Journal of Ethnopharmacology, 96, 2005, 145-150
- [9] Meireles M.A.A., Extracting Bioactive Compounds for Food Products: Theory and Applications, 2009, CRC Press
- [10] Семенишин Е. М., Г. А. Аксельруд, В. М. Богович, ЖПХ, № 8, 1980, с. 1874- 1877

- [11] Деч Г., Руководство и практическому преобразования Лапласа, Наука, М., 1965
- [12] Аксельруд Г. А., ЖПХ, 34, 1960, с. 86-91
- [13] Аксельруд Г. Н., Масообмен в системе твердое тело- жидкость, Львов, 1970, ц. 19, 23, 115
- [14] Seikova I., E. Simeonov, E. Ivanova, Journal of Food Engineering 61 (2004) 165-171
- [15] Минчев А., С. Минков, ЖПХ, № 3, 1984, с. 717-720
- [16] Плановский А. Н., С. П. Рудобашта, Г. С. Кормильцин, ТОТХ, 6, № 3, 1972, с. 459-462
- [17] Ch.Chilev, V.Koleva, E.Simeonov, Ind. Eng. Chem. Res. 2014, 53, 6288–6296
- [18] Д-р фарм. Нено Стоянов, „Нашите лекарствени растения“, част втора, второ издание, София 1973, издателство Наука и Изкуство, стр 90-91
- [19] Ying Ying Gao, Prof. Dr. Hans-Ullrich Siehl, Dipl.-Ing. Heike Petzold, Prof. Dr. Dieter Sicker, Prof. Dr. Klaus-Peter Zeller, Über Rosmarin und Rosmarinsäure, Chemie in userer Zeit, 2015, <https://doi.org/10.1002/ciuz.201500718>
- [20] Petersena, Maike; Simmondsb, Monique S. J.; “Rosmarinic acid”. Phytochemistry, 2003;
- [21] Pedersen, J. A. Distribution and taxonomic implications of some phenolics in the family Lamiaceae determined by ESR spectroscopy. Biochemical Systematics and Ecology, 2000;
- [22] Chemical and Pharmacological Aspects of Caffeic Acid and Its Activity in Hepatocarcinoma, Kaio Murilo Monteiro Espíndola, Roseane Guimarães Ferreira, Luis Eduardo Mosquera Narvaez, Amanda Caroline Rocha Silva Rosario, Agnes Hanna Machado da Silva, Ana Gabrielle Bispo Silva, Ana Paula Oliveira Vieira and Marta Chagas Monteiro, Frontiers in Oncology, 2019, <https://doi.org/10.3389/fonc.2019.00541>

[23] Malone, Gregory. Quercetin: Food Sources, Antioxidant Properties and Health Effects. Nova Science Pub Inc, 2015;

[24] Dwight, Alexis J. Luteolin. Natural Occurrences, Therapeutic Applications and Health Effects. Nova Science Pub Inc, 2015;

7. Приложение

7.1. Изчертаване на кинетичните криви

```
Editor - C:\Users\kamen\ML2015\Kinetics regression\plot1.m
plot1.m x +
1   % experimental data
2   tex = [300 600 900 3600 7200];
3   Rosmarinic_acid_ex = [0.22 0.23 0.25 0.32 0.33 ];
4   Caffeic_acid_ex = [0.14 0.15 0.14 0.19 0.18 ];
5
6   t = (1:1:7300);
7   A = 0.33;
8   B= 0.325;
9   H = 1.94*10^(-3);
10  for i =1:7300
11  C1_RA(i) = A -B*exp(-H*t(i));
12  end;
13
14  AC = 0.19;
15  BC = 0.16;
16  HC = 1.83*10^(-3)
17  for i =1:7300
18  C1_CA(i) = AC -BC*exp(-HC*t(i));
19  end;
20
21  figure
22  plot(t,C1_RA,'-b',tex,Rosmarinic_acid_ex,'*b');
23  hold on;
24
25  plot(t,C1_CA,'-r',tex,Caffeic_acid_ex,'*r');
26  ylabel('C_{1} [kg/m^{3}]');
27  xlabel('Time \tau [s]');
28  legend('Model-RA','Exp-RA','Model-CA','Exp-CA')
29
30
```

7.2. Изчертаване на стандартните криви

```
Editor - C:\Users\kamen\ML2015\Kinetics regression\STFP.m
plot1.m x STFP.m x +
1
2
3 - t = (1:1:7300);
4 - A = 1.013;
5 - B= 1.009;
6 - H = 0.578*10^(-3);
7 - for i =1:7300
8 -     PhiRA(i) = A -B*exp(-H*t(i));
9 - end;
10
11 - AC = 1.16;
12 - BC = 1.11;
13 - HC = 0.542*10^(-3)
14 - for i =1:7300
15 -     PhiCA(i) = AC -BC*exp(-HC*t(i));
16 - end;
17
18 - figure
19 - plot(t,PhiRA,'-b');
20 - hold on;
21
22 - plot(t,PhiCA,'-r');
23 - ylabel('{Phi}^{*}(t)');
24 - xlabel('Time \tau [s]');
25 - legend('Phi^{*}-RA','Phi^{*}-CA')
26 |
```

7.3. Matlab функция за изчисляване на коефициента на ефективна дифузия по метода на стандартната функция

```
Editor - C:\Users\kamen\ML2015\De_stf.m
De_stf.m x +
1 function [A1,B1,H1,De] = De_stf(a,C0,R)
2 %функция за пресмятане на коефициента на ефективна дифузия по метода на
3 %стандартната функция, както и параметрите на стандартната функция
4 % вектора a = [A B H] - съдържа трите параметъра на стандартната функция
5 % A, B, H получени чрез фитване на експерименталните данни по метода на
6 % стандартната функция
7 % C0 - Начална концентрация в твърдата фаза [kg/m3]
8 % R - Характерен размер на частицата [m]
9
10 A = a(1)
11 B = a(2)
12 H = a(3)
13 beta = A./(C0-A);
14 m = C0/(C0-A+B);
15 n = (H*(C0-A))/(C0-A+B)
16 % Параметри на стандартната функция
17 A1 = (H.*m-n)./(n.*beta);
18 B1 = (m.*(H-n))./(beta.*n);
19 H1 = n;
20 % Коефициент на ефективна дифузия
21 De = (H1*B1*R^2)/2*(1+1)
22
23 end
24
25
```