

# EKSTRAKCJA

## Wiadomości ogólne.

Metoda rozdzielania mieszanin ciekłych lub stałych za pomocą ciekłego rozpuszczalnika, polegająca na poddaniu mieszaniny działaniu odpowiedniego rozpuszczalnika w celu wydzielenia z niej w postaci roztworu składnika, który w tym rozpuszczalniku łatwiej się rozpuszcza od innych. Ekstrahowaniu poddaje się ciała stałe i ciekłe. Terminy związane z procesem ekstrakcji: Surowiec – mieszanina poddana ekstrakcji

Ekstrakt – ciało ekstrahowane

Ekstrahent – rozpuszczalnik, substancja ekstrahująca

Rafinat – ciało lub ciecz wyczerpana, pozostałość po ekstrakcji

Ługowanie - ekstrakcja ciał stałych za pomocą wody

W czasie ekstrakcji następuje wymiana mas między surowcem, a rozpuszczalnikiem pod wpływem równicy stężeń w drodze dyfuzji (ze środowiska o większym stężeniu, do środowiska o mniejszym stężeniu) zgodnie z prawem dyfuzji.

Ekstrakcja cieczy cieczą jest możliwa, ponieważ substancja wymywana rozdziela się między obie fazy w określonym stosunku, opisywanym przez prawo Nernsta:  $C_A/C_B = K = \text{constans}$  Stosunek stężeń C substancji rozpuszczonej w dwóch nie miesających się ze sobą i znajdujących się w stanie równowagi ciekłych fazach jest w określonej temperaturze wielkością stałą. Współczynnik podziału K może być mniejszy lub większy od jedności. W pierwszym przypadku substancja jest gorzej rozpuszczalna w rozpuszczalniku „A” niż w „B”. W drugim przypadku jest odwrotnie. Im mniejszy jest współczynnik podziału K, tym lepsza jest wydajność ekstrakcji w procesie wyodrębniania substancji z roztworu „A” za pomocą rozpuszczalnika „B”.

**Dla wartości  $K \gg 1$  wystarczającą jest jednostopniowa ekstrakcja, wielostopniową ekstrakcję należy stosować, jeśli wartość K jest znacznie mniejsza, gdy K jest równe jedności – rozdzielenie jest niemożliwe.**

Pamiętać należy o tym, że lepsze rezultaty uzyskuje się przy kilkakrotnej ekstrakcji małymi porcjami niż całą objętością rozpuszczalnika. Dla właściwego przebiegu i wyniku ekstrakcji ważny jest trafny wybór rozpuszczalnika. W przypadku ekstrakcji roztworu lub zawiesiny wodnej rozpuszczalnik organiczny powinien spełniać następujące warunki:

- a. nie może mieszać się z wodą,
  - b. powinien lepiej rozpuszczać substancję ekstrahowaną niż woda, c. nie powinien wykazywać tendencji do tworzenia emulsji z roztworem lub zawiesiną wodną.
- Do najczęściej stosowanych rozpuszczalników należą eter dietylowy, benzen, chloroform, chlorek metylenu, tetrachlorek węgla, octan etylu.

### **Rodzaje ekstrakcji**

Ekstrakcję możemy podzielić ze względu:

-na sposób prowadzenia procesu : periodyczna i ciągła

-na rodzaj układu ekstrakcyjnego:

ciecz-ciecz;

ciało stałe-ciecz

### **Ekstrakcja periodyczna (nieciągła)**

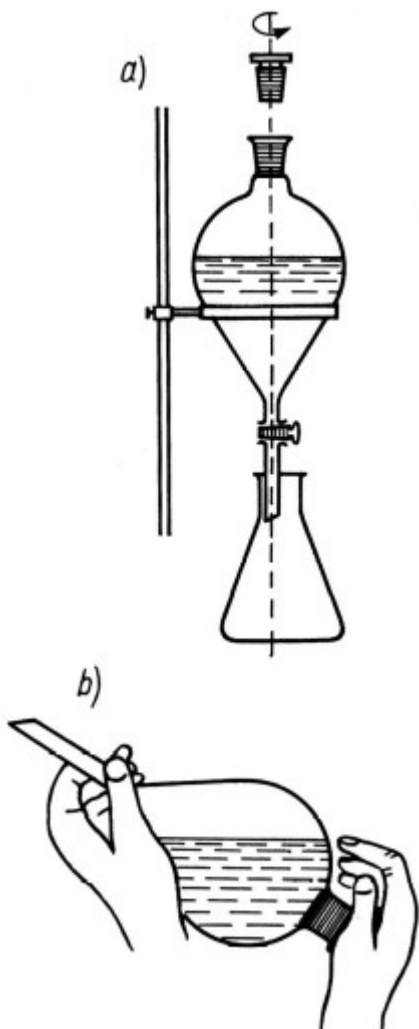
Ekstrakcja periodyczna polega na rozdzieleniu substancji pomiędzy dwa nie mieszające się rozpuszczalniki, przez wytrząsanie obu warstw ciekłych, aż do osiągnięcia stanu równowagi pomiędzy stężeniami rozdzielanej substancji w obu rozpuszczalnikach. Ekstrakcję periodyczną przeprowadza się w grubościennych rozdzielaczach cylindrycznych

a)jednostopniowa-polega na jednorazowym zadaniu fazy ekstrahowanej rozpuszczalnikiem i oddzieleniu go od ekstrahowanej fazy,

b)wielostopniowa-polega na kilkakrotnym powtórzeniu procesu jednostopniowego.

Po osiągnięciu stanu zbliżonego do równowagi obie ciecze – ekstrakt i rafinat – są rozdzielane, np. z użyciem rozdzielaczy laboratoryjnych, wirówek lub przemysłowych separatorów. Ekstrakty rozdziela się na frakcje lub pojedyncze związki np. metodą destylacji, odzyskując rozpuszczalnik.

## Ekstrakcja przy użyciu **rozdzielacza**



a - położenie rozdzielacza podczas spuszczenia dolnej warstwy,  
b - położenie rozdzielacza podczas wstrząsania,

### **Warunki ekstrakcji, ułatwiające jej wykonanie:**

- rozdzielacz powinien mieć szczelne zamknięcia, szlifów nie można smarować smarami, ponieważ rozpuszczają się w większości rozpuszczalników,
- rozdzielacze w kształcie gruszki ułatwiają rozdzielenie warstw,
- pojemność rozdzielacza powinna być dwukrotnie większa od objętości ekstrahowanej próbki,
- ilość rozpuszczalnika ekstrahującego nie powinna być zbyt mała, zwykle stosuje się ilość stanowiącą ok.  $\frac{1}{3}$  objętości roztworu próbki,
- na początku ekstrakcji wytrząsanie należy przeprowadzać bardzo delikatnie, by nie doprowadzić do gwałtownego wzrostu ciśnienia i często otwierać kran dla wyrównania ciśnienia,
- po ustaleniu się ciśnienia w rozdzielaczu, wytrząsanie można wykonywać energicznie przez kilka minut,

- gdy rozpuszczalnik jest lżejszy od roztworu próbki, ekstrakt stanowi górną warstwę; w takim układzie, by uniknąć zanieczyszczenia ekstraktu roztworem próbki, dolną warstwę spuszcza się przez kran a ekstrakt (górną warstwa) wylewa się z rozdzielacza górnym otworem,
- najczęściej wykonuje się trzykrotną ekstrakcję, dla sprawdzenia czy substancja została wyekstrahowana, pobiera się małą objętość ostatniej porcji ekstraktu, odparowuje rozpuszczalnik i sprawdza ilość suchej pozostałości,
- ekstrahowanej próbki nie wylewa się dopóki nie zostanie wyizolowany czysty produkt (można wtedy naprawić ewentualne błędy).

Przykładem procesu ekstrakcji w układzie ciało stałe – ciecz jest proces parzenia kawy lub herbaty. Zawarte w kawie substancje smakowe dyfundują z ziarna (surowiec) do wody (ekstrahent). Analogicznie są otrzymywane leki galenowe (napary, odwary, wyciągi, nalewki). Różne tłuszcze roślinne, między innymi biopaliwa, są również produkowane z wykorzystaniem ekstrakcji. Ekstrakcję rozpuszczalnikami organicznymi stosuje się przede wszystkim do odzyskiwania oleju pozostającego w materiale po wytlączaniu (wytłoki).

## **Ekstrakcja ciągła**

Technikę ekstrakcji ciągłej stosuje się w przypadku układów o małych współczynnikach ekstrakcji. Zastosowanie w tym przypadku ekstrakcji nieciągłej wymagałoby użycia dużych ilości rozpuszczalnika. Istotną wadą tego sposobu ekstrakcji jest bardzo duże zużycie ekstrahenta i odpowiednio małe średnie stężenie ekstraktu, stanowiącego mieszaninę cieczy ze stopniowo zmniejszającym się stężeniem substancji ekstrahowanej. Utrudnia to regenerację ekstrahenta i wydzielenie usuwanej z surówki ekstrakcyjnej substancji. Ekstrakcja typu ciecz-ciecz Warunkiem prawidłowego przebiegu ekstrakcji w układzie ciecz –ciecz jest występowanie dwóch faz, które po zakończeniu procesu można łatwo mechanicznie rozdzielić łatwo mechanicznie.

Ekstrakcja w układzie ciało stałe-ciecz. Przeprowadza się kiedy trzeba wyekstrahować z ciała stałego jego składnik rozpuszczalny w jakimś rozpuszczalniku. Ten typ ekstrakcji nazywa się ługowaniem.

Ekstrakcja typu ciało stałe-ciecz jest podstawowym procesem do wyodrębniania związków organicznych z surowców roślinnych. Polega ona na wybiórczym rozpuszczaniu substancji znajdującej się w stałej próbce. W takiej sytuacji przenoszenie substancji do roztworu zależy głównie od rozpuszczalności substancji w danym rozpuszczalniku. W większości przypadków ekstrakcja z ciał

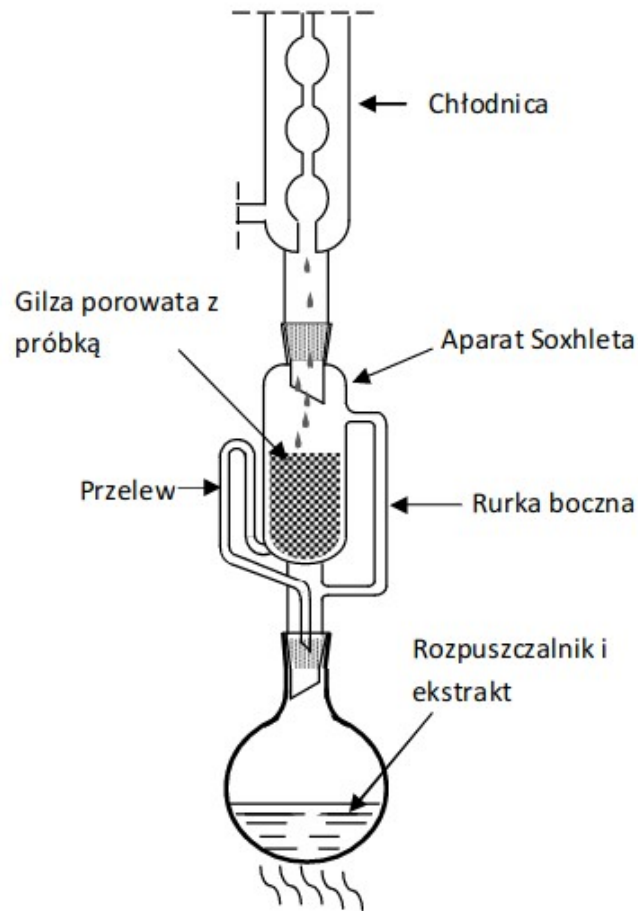
stałych jest operacją wymagającą znacznych ilości czasu, dlatego najbardziej korzystny jest ciągły sposób jej realizacji.

Klasyczną ekstrakcją ciągłą próbek stałych jest ekstrakcja za pomocą rozpuszczalnika w aparacie Soxhleta. Jest to jedna z najstarszych metod, zastosowana po raz pierwszy w 1879 roku przez Franza Rittera von Soxhleta, niemieckiego chemika. Początkowo aparat Soxhleta był stosowany do ekstrakcji tłuszczu z próbek stałych. Potem okazało się, że jest to uniwersalna metoda izolacji substancji średnio- i nielotnych oraz trwałych termicznie z wielu matryc stałych, jak gleby, osadów, pyłów, sorbentów stałych z zaadsorbowanymi związkami z matryc ciekłych i gazowych, żywności, pasz, materiału roślinnego i zwierzęcego, próbek biologicznych, farmaceutyków i in.

**Ekstrakcja w aparacie Soxhleta jest połączeniem ekstrakcji i destylacji. Oba procesy odbywają się w obiegu zamkniętym, w wyniku których próbka jest ekstrahowana wielokrotnie, za każdym razem świeżą porcją rozpuszczalnika.**

Ekstrakcja w aparacie Soxhleta jest zdecydowanie bardziej ekonomiczna niż klasyczna ekstrakcja przez wytrząsanie, bo zmniejsza zużycie rozpuszczalnika.

### **Schemat budowy aparatu Soxhleta**



Główną część zestawu stanowi aparat Soxhleta, czyli pojemnik szklany na próbkę, zaopatrzony w rurkę przelewową (syfon) i rurkę boczną, umożliwiającą przepływ par rozpuszczalnika do chłodnicy. W pojemniku umieszcza się gilzę z twardej bibuły filtracyjnej lub wykonaną z innego, porowatego materiału, zawierającą ekstrahowaną próbkę. Aparat Soxhleta łączy się od dołu z kolbą okrągłodenną, zawierającą ekstrahujący rozpuszczalnik, a od góry z chłodnicą zwrotną. Połączenia aparatu z chłodnicą i kolbą są szlifowe i muszą być szczelne. Kolbę z rozpuszczalnikiem ogrzewa się, utrzymując łagodny stan wrzenia. Pary rozpuszczalnika przechodzą rurką boczną do chłodnicy, gdzie ulegają schłodzeniu i skropleniu. Kondensat z chłodnicy wpływa do gilzy z próbką i pojemnika szklanego, powoli je wypełniając. Gdy poziom rozpuszczalnika w pojemniku osiągnie wysokość rurki bocznej, ekstrakt przelewa się do kolby. Proces ten powtarza się automatycznie tak długo, jak długo ogrzewana jest kolba z rozpuszczalnikiem. Z kolby odparowuje tylko rozpuszczalnik i w czasie procesu stężenie ekstraktu w kolbie wzrasta. Kolbę należy ogrzewać łagodnie, by nie przegrzać ekstraktu.

## Przykład – ekstrakcja w produkcji olejów roślinnych

Ekstrakcja odgrywa znaczną rolę w przemyśle otrzymywania olejów roślinnych wykorzystywanych jako tłuszcze jadalne, składniki kosmetyków, paliwa i inne. Bywa bardziej korzystnym procesem rozdzielenia składników materiału roślinnego od destylacji. Rafinowane oleje roślinne podczas przeróbki tracą wiele swoich wartości, w tym zapachowych i smakowych (w pełni zachowywanych w procesie tłoczenia na zimno).

Ekstrakcja jest stosowana przede wszystkim w procesach odzyskiwania tłuszczów z materiałów ubogich w tłuszcz (np. kości, kiełków kukurydzy i zbóż) lub z wytlóków (pozostałości po tłoczeniu). Proces jest prowadzony „na zimno” (przepłukiwania surowca ciekłym rozpuszczalnikiem) lub na gorąco (wprowadzanie pary rozpuszczalnika, kondensujących w warstwie surowca). Spośród licznych stosowanych rozpuszczalników można wymienić takie jak czterochlorek węgla ( $\text{CCl}_4$ ), benzen, benzyna ekstrakcyjna i inne.

W Polsce i większości innych krajów Europy podstawowym surowcem oleistym jest rzepak. Olej rzepakowy przeznaczony na biopaliwa jest otrzymywany z ziaren rzepaku w procesach tłoczenia na gorąco i ekstrakcji z użyciem heksanu ( $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_3$ ). Ziarna, po mechanicznym oczyszczeniu, są wstępnie prażone i rozdrabniane, po czym kierowane do wężła wytłaczania. Z pras odbierany jest olej i wytloki. Olej pozostały w wytlókach jest odzyskiwany metodą ekstrakcji, np. z użyciem heksanu jako rozpuszczalnika. Wytloki przemieszczają się w ekstraktorze z góry w dół. na dolny poziom ekstraktora jest wprowadzany heksan, a na poziomy wyższe – tzw. miscella (rozwpuszczalnik-olej), o coraz większym stężeniu oleju.

Śruta opuszczająca ekstraktor jest odciskana (odzyskanie części rozpuszczalnika), a następnie ogrzewana parą wodną – pośrednio i bezpośrednio (odparowanie reszty rozpuszczalnika). Odzyskiwany z mieszaniny par heksan zawraca się do ekstraktora.

## FILMY

<https://www.youtube.com/watch?v=5uIEqx07lBc>

<https://www.youtube.com/watch?v=ycH4HIokSoc>

<https://www.youtube.com/watch?v=DkVDakG0w7I>

<https://www.youtube.com/watch?v=OktEbDwiFgQ>

<https://www.youtube.com/watch?v=rw599xQPs3U>

<https://www.youtube.com/watch?v=qLTnVi81bWU>

## Dla chętnych ( na 6 na sprawdzianie)

### Przyspieszona ekstrakcja za pomocą rozpuszczalnika

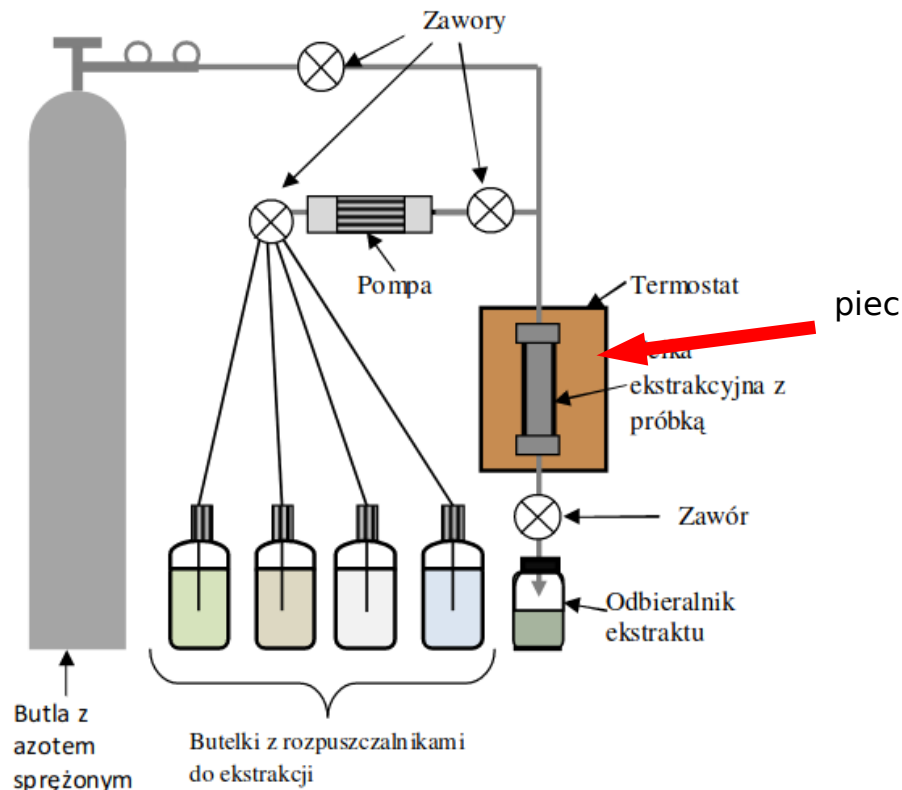
W przyspieszonej ekstrakcji za pomocą rozpuszczalnika (ang. *accelerated solvent extraction, ASE*) stosuje się konwencjonalne rozpuszczalniki, ekstrakcję przeprowadza w szczelnym, wytrzymałym naczyniu, zwanym celką ekstrakcyjną, a przyspieszenie ekstrakcji osiąga przez stosowanie wysokiej temperatury ( $100\div 200^{\circ}\text{C}$ ), co w zamkniętym naczyniu powoduje wzrost ciśnienia nawet do 20 MPa.

**Metoda przyspieszonej ekstrakcji za pomocą rozpuszczalnika stosowana jest do izolacji ilości śladowych analitów z próbek stałych i semistałych. Jest metodą szybką i gwarantującą dużą wydajność, powszechnie zalecaną dla analitów lub/i matryc trwałych temperaturowo.**

Podgrzewanie cieczy w zamkniętym naczyniu powoduje wzrost ciśnienia i wzrost temperatury wrzenia, dlatego ekstrakcja może być przeprowadzana cieczą, mimo że jej temperatura znacznie przewyższa temperaturę wrzenia w warunkach normalnych.

Głównym powodem dużej wydajności techniką ASE jest temperatura, która powoduje zwiększenie rozpuszczalności substancji oraz zwiększenie kinetyki przenoszenia masy – szybszej desorpcji analitu z fazy stałej i szybszej dyfuzji do rozpuszczalnika. Wysoka temperatura zmniejsza lepkość rozpuszczalnika oraz napięcie powierzchniowe, co ułatwia penetrację rozpuszczalnika w głąb matrycy. Drugim powodem większej wydajności w wysokiej temperaturze jest zakłócanie stanu równowagi na powierzchni styku rozpuszczalnik – matryca, przez osłabienie oddziaływań rozpuszczalnika z matryca typu sił Van der Waalsa, wiązań wodorowych czy przyciągania dipoli. Daje to lepszy kontakt rozpuszczalnika z próbką, co konsekwencji skraca czas ekstrakcji i ilość rozpuszczalnika.





#### Zestaw do

przyspieszonej ekstrakcji próbek stałych za pomocą rozpuszczalników składa się on z termostатовanej komory (pieca), w której umieszcza się celkę z ekstrahowaną próbką, pompy dozującej rozpuszczalniki, odbieralnika ekstraktu i zbiornika obojętnego gazu sprężonego oraz szeregu zaworów, umożliwiających odpowiednie dozowanie. Celka wykonana jest najczęściej ze stali kwasoodpornej. Po umieszczeniu celki z próbką w termostacie, układ wypełnia się zimnym rozpuszczalnikiem i następnie włącza ogrzewanie komory termostatu. Ekstrakcję prowadzi się zwykle w zakresie temperatur  $100 \div 200^{\circ}\text{C}$  w czasie  $5 \div 10$  min. Ciśnienie w celce ekstrakcyjnej może wzrosnąć do ok. 20 MPa. Jeśli ekstrakcja jest jednostopniowa, analit wypłukuje się świeżą porcją rozpuszczalnika do naczynka na ekstrakt. Ruch rozpuszczalnika jest wymuszany ciśnieniem gazu z 114 butli (najczęściej azotu). Jeśli ekstrakcja ma być wielokrotna, ponownie napełnia się układ zimnym ekstrahentem, włącza ogrzewanie komory termostatu i powtarza cały cykl.