

ISPITIVANJE KINETIKE ETANOLNE EKSTRAKCIJE NEVENA

Vladimir Damjanović¹, Vladan Mičić¹, Žika Lepojević²
micicvladan@yahoo.com

¹Univerzitet u Istočnom Sarajevu, Tehnološki fakultet, 75400 Zvornik, Republika Srpska, BiH

²Univerzitet u Novom Sadu, Tehnološki fakultet, 21000 Novi Sad, Srbija

Izvod

Neven (*Calendula officinalis* L.) definisanog stepena usitnjenosti ekstrahovan je primenom 40, 50 i 60% etanola kao rastvarača klasičnim postupkom maceracije. Ispitana je kinetika ekstrakcije za date koncentracije etanola pri odnosu droga:rastvarač = 1:10. Određen je početni sadržaj ekstrahovanih materija u cvetu nevena (q_0 , g/100g droge) kao i sadržaj zaostalih materija u drogi (q_i , g/100g droge) tokom vremena ekstrakcije. Određeni su koeficijent brze ekstrakcije (b^*) i koeficijent spore ekstrakcije (k). Na osnovu dobijenih vrednosti ustanovljeno je da se korišćenjem 40% etanola kao rastvarača dobijala najveća vrednost koeficijenta brze ekstrakcije, dok je prilikom upotrebe ostala dva rastvarača dobijana ista vrednost. Dobijeni rezultati bili su u saglasnosti sa teoretskom postavkom da se najbrža rastvorljivost postiže u najpolarnijem rastvaraču, što je u našem slučaju bio 40% etanol.

Ključne reči: ekstrakcija, etanol, neven, koeficijent brze ekstrakcije.

UVOD

Pri ekstrakciji lekovitog i aromatičnog bilja posebnu pažnju treba posvetiti čvrsto - tečnoj ekstrakciji, koju definišu opšti zakoni prenosa mase, svojstvo polaznog materijala i fizičko – hemijska sličnost rastvarača i aktivnih principa koji se ekstrahuju [1-3]. U osnovi, proces prenosa mase proizilazi iz procesa difuzije koja može biti molekulska i turbulentna [4, 5].

Pri ekstrakciji biljnog materijala, pripremljenog usitnjavanjem, vrši se kvašenje, rastvaranje i brzi prenos mase supstanci iz razorenih ćelija kao i spora difuzija rastvorenih supstanci iz nerazorenih ćelija [3, 6]. Prva operacija teče nekoliko puta brže od druge i zavisi, u osnovi, od hidrodinamičkih uslova. Druga operacija teče sporo i zavisi od koeficijenta prenosa mase unutar biljnog materijala (koeficijenta unutrašnje difuzije, D_u). Proizilazi, da operacija ekstrakcije ima dva perioda, brzu i sporu ekstrakciju [3, 8, 9]. Koeficijent brze ekstrakcije (b^*), je parametar koji karakteriše operaciju ekstrakcije.

Ako je u usitnjenjnoj sirovini količina razorenih ćelija mala, ekstrakcija se veoma usporava i određena je u osnovi brzinom difuzije supstance iz biljnog materijala. Nasuprot tome, pri povećanju količine razorenih ćelija u sirovini dolazi do povećanja brzine ekstrakcije, kao posledica povećanja koeficijenta brze ekstrakcije [3, 5].

Za proizvodnju ekstrakata u farmaciji koji se koriste u terapiji bez dalje prerade, kao što su tečni ekstrakti (*Extracta fluida*), gusti ekstrakt (*Extracta spissa*) i tinkture (*Tincturae*), kao ekstragens se može koristiti samo smeša alkohol – voda u različitim odnosima, jer ovakav rastvarač, kada se koristi u malim količinama, nije toksičan za ljudski organizam. Ovi ekstrakti se najčešće dobijaju postupcima maceracije i perkolacije, s tim što se za proizvodnju gustog ekstrakta, nakon prečišćavanja, rastvarač odstrani pod smanjenim pritiskom. Primenom smeše alkohol – voda proizvode se i suvi ekstrakti (*Extracta sicca*). Oni se najčešće dobijaju sušenjem gustih ekstrakata u vakuum sušnicama ili iz tečnih ekstrakata (30 – 40% suve materije) sušenjem u sušnicama sa raspršavanjem. Koriste se za izradu pomoćnih lekovitih sredstava u različitim farmaceutskim formama [3, 5, 6].

U novije vreme sve veću primenu imaju ekstrakti dobijeni pomoću razblaženog etanola kao ekstragensa. Ovakvi ekstrakti imaju pun terapeutski i organoleptički učinak. Sadrže pored lipofilnih komponenata i hidrofilne komponente.

Iz gore navedenih razloga izvršeno je ispitivanje ekstrakcije cveta nevena sa 40%, 50% i 60% etanolom, pri odnosu droga – rastvarač 1:10 (m/V). Ekstrakcija nevena je vršena postupkom maceracije [3, 7].

U okviru naših istraživanja u različitim vremenskim intervalima ekstrakcije određivan je sadržaj ekstrahovanih materija (q_i , g/100 g droge), pomoću koga se na osnovu početnog sadržaja materija u polaznoj drogi (q_0 , g/100g droge), izračunavao sadržaj zaostalih materija (q_i , g/100g droge; $q_i = q_0 - q_i'$). Određivanje parametara brze ekstrakcije (osnov za karakterizaciju brze ekstrakcije) vršeno je grafoanalitičkom metodom, metodom najmanjih kvadrata [8, 9].

Za određivanje koeficijenta brze ekstrakcije korišćena je Fikova jednačina nestacionarne difuzije:

$$\ln \frac{q_i}{q_0} = \ln a - k\tau$$

gde je:

q_i - sadržaj zaostalih materija (% g/100g droge),

q_0 - početni sadržaj materija u polaznoj drogi (% g/100g droge),

τ – vreme ekstrakcije (h),

b^* – koeficijent brze ekstrakcije; $b^* = 1 - a$.

EKSPERIMENTALNI DEO

Biljni material - drogu činio je cvet nevena (*Calendula officinalis* L.). Droga je usitnjena korišćenjem klasičnog blendera. Granulometrijski sastav mliva je određen primenom seta sita proizvođača Erweka Apparatebau GmbH (Nemačka).

Usitnjeni biljni materijal (100g), prenošen je na set sita i vršeno ručno prosejavanje (30min). Nakon merenja mase svake frakcije (m_i), izračunavanje stepena usitnjenosti droge izraženog srednjim prečnikom čestica (d_{sr}) vršeno je po formuli:

$$\frac{100}{d_{sr}} = \sum \left(\frac{m_i}{d_i} \right)$$

gde je:

m_i – maseni procenat i-te frakcije,

d_i – prečnik otvora sita (mm).

Ekstrakcija je vršena za različite vremenske intervale (30, 60, 90, 120, 150 i 180 minuta) na sobnoj temperaturi za svaki od navedena tri rastvarača. Odnos droge i rastvarača je bio 1:10 (m/V) u svim uzorcima.

U tarirani erlenmajer zapremine 250 ml prenošeno je 10g usitnjenog uzorka nevena (*Callendula Officinalis* L.) i isti je prelivan sa 100 ml rastvarača nakon čega je merena ukupna masa erlenmajera. Ekstrakcija je vršena na sobnoj temperaturi tokom određenog vremena uz povremeno mešanje. Po isteku vremena ekstrakcije ponovo je vršeno merenje mase erlenmajera i prema potrebi dodavan je primjenjeni rastvarač sve do postizanja početno zabeležene mase erlenmajera. Sadržaj erlenmajera je nakon toga filtriran kroz filter papir uz pomoć vakum pumpe u menzuru. Zapremina dobijenog filtrata, tj. tečnog ekstrakta je beležena. Tako dobijeni ekstrakt je prenošen u predhodno izmeren balon i uparavan na rotacionom vakuum uparivaču do suva. Uzorak uparenog ekstrakta je sušen u sušnici na 105 °C u toku 2 sata. Na osnovu mase suvog ekstrakta računat je prinos ekstrakcije koji je prikazan u g suvog ekstrakta/100 g droge. Svaka tačka kinetičke krive je određena sa posebnim uzorkom droge.

Određivanje početnog sadržaja ekstrahovanih materija izvršeno je tako što je neven datog stepena usitnjenosti, količine 10g, prenošen u erlenmajer od 250 ml i isti je prelivan sa 100 ml 40% etanola. Merena je masa erlenmajera sa uzorkom i vršena ekstrakcija maceracijom uz povremeno mešanje tokom 3 dana. Nakon uspostavljanja ravnoteže, masa ekstrahovanih materija je određena gravimetrijski i izračunat sadržaj ekstrahovanih materija $q_0 = 57,43\%$.

REZULTATI I DISKUSIJA

Rezultati ispitivanja ekstrakcije nevena sa različitim koncentracijama etanola (40, 50 i 60%) kao ekstragensa prikazani su u tabelama 1, 2, 3 i na slici 1.

Tabela 1. Zavisnost sadržaja ekstrahovanih materija i zaostalih materija u nevenu od vremena ekstrakcije prilikom korišćenja 40% etanola kao ekstragensa

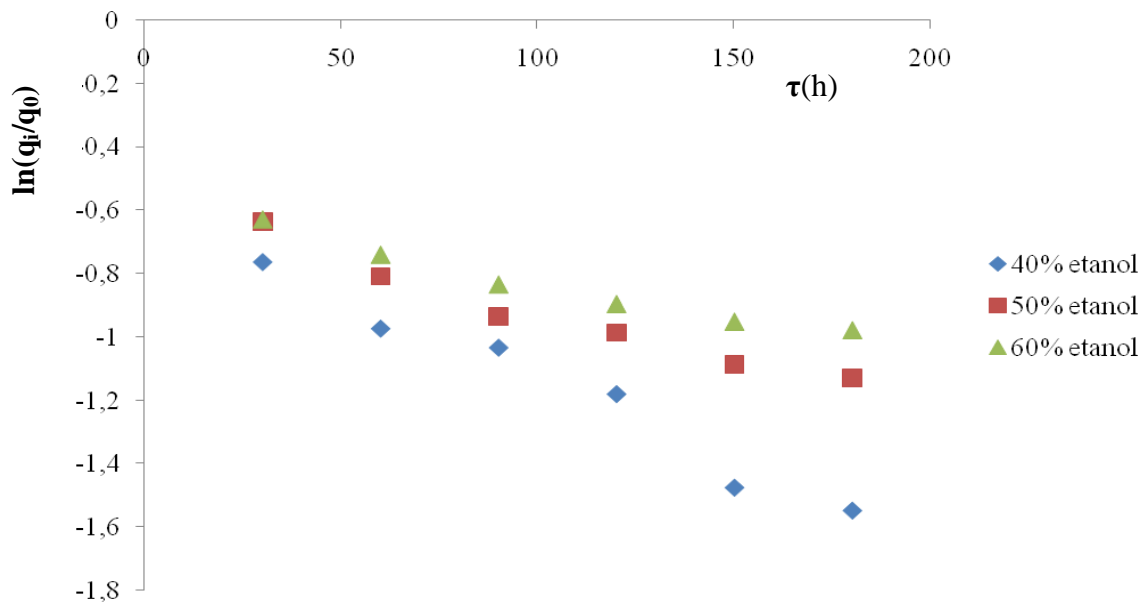
Vreme ekstrakcije (min.)	40% etanol		
	q_i	q_0	$\ln q_i/q_0$
30	30,62	26,81	-0,7618
60	35,71	21,72	-0,9723
90	36,98	20,45	-1,0326
120	39,78	17,65	-1,1798
150	44,30	13,13	-1,4757
180	45,22	12,21	-1,5483

Tabela 2. Zavisnost sadržaja ekstrahovanih materija i zaostalih materija u nevenu od vremena ekstrakcije prilikom korišćenja 50% etanola kao ekstragensa

Vreme ekstrakcije (min.)	50% etanol		
	q_i	q_0	$\ln q_i/q_0$
30	27,03	30,40	-0,6361
60	31,87	25,56	-0,8095
90	34,91	22,52	-0,9362
120	36,01	21,42	-0,9862
150	38,07	19,36	-1,0874
180	38,88	18,55	-1,1301

Tabela 3. Zavisnost sadržaja ekstrahovanih materija i zaostalih materija u nevenu od vremena ekstrakcije prilikom korišćenja 60% etanola kao ekstragensa

Vreme ekstrakcije (min.)	60% etanol		
	q_i	q_0	$\ln q_i/q_0$
30	26,84	30,59	-0,6299
60	30,05	27,38	-0,7407
90	32,49	24,94	-0,8341
120	33,98	23,45	-0,8957
150	35,24	22,19	-0,9509
180	35,83	21,60	-0,9779

Slika 1. Dijagram zavisnosti $\ln(q_i/q_0)$ od vremena ekstrakcije

Na osnovu datih rezultata ispitivanja, grafoanalitičkom metodom izračunati su parametri kinetičke jednačine ekstrakcije ekstraktivnih supstanci iz biljnog materijala. Koristeći metodu najmanjih kvadrata određene su vrednosti koeficijenta brze i spore ekstrakcije (tabela 4).

Tabela 4. Vrednosti koeficijenta brze (b^*) i spore ekstrakcije (k)

Rastvarač	Oblik jednačine $Y = \ln \frac{q_i}{q_0} = \ln a - k\tau$	Parametar			r
		a	b^*	$k (h^{-1})$	
40% etanol	$Y = -0,602 - 0,005\tau$	0,548	0,452	0,005	0,984
50% etanol	$Y = -0,595 - 0,003\tau$	0,552	0,448	0,003	0,975
60% etanol	$Y = -0,595 - 0,002\tau$	0,552	0,448	0,002	0,977

|r| - koeficijent linearne korelacije

ZAKLJUČAK

Na osnovu rezultata ispitivanja kinetike ekstrakcije cveta nevena različitim koncentracijama etanola kao ekstragensa moglo se zaključiti da je koeficijent brze ekstrakcije najveći prilikom upotrebe 40% etanola kao reagensa ($b^* = 0,452$). Prilikom upotrebe 50% i 60% etanola koeficijent brze ekstrakcije je bio jednak ($b^* = 0,448$). Nešto veća vrednost koeficijenta brze ekstrakcije prilikom upotrebe 40% etanola u odnosu na 50% i 60% etanol je posledica njegove veće polarnosti.

Visoka vrednost koeficijenta linearne korelacije, $|r|$ (0,975–0,984) ukazuje da se primenom Fikove jednačine nestacionarne difuzije za određivanje koeficijenta brze ekstrakcije postiže zadovoljavajuće fitovanje sa eksperimentalnim vrednostima.

LITERATURA

- [1] B. Pekić, Ž. Lepojević, *Industrijska prerada lekovitog i aromatičnog bilja*, Medicinal Plant Report, Vol. 1 (1994), 8 – 15.
- [2] J. Muller, W. Muhlbauer, M. Koll-Weber, W. Kraus, *Effects of drying on essential oil of Chamomilla recutita and Salvia officinalis*, Medicinal Plant Report, Vol.3(1996), 65– 67.
- [3] Ž. Lepojević, *Praktikum hemije i tehnologije farmaceutskih proizvoda*, Univerzitet u Novom Sadu, Tehnološki fakultet, Novi Sad, 2000.
- [4] M. Wang, J. Li, M. Rangarajan, Y. Shao, Antioxidative Phenolic Compounds from sage (*Salvia officinalis* L.), J. Agric Food Chem., 1998, 4869 – 4873.
- [5] L. Campos, E. Michielin, L. Danielski, S. Ferreira, Experimental data and modeling the supercritical fluid extraction of marigold (*Calendula officinalis* L.) oleoresin, The Journal of Supercritical Fluids 34 (2005), 163 – 170.
- [6] S. Milić, Ž. Lepojević, D. Adamović, I. Mujić, Z. Zeković, Comparison of mentha extracts obtained by different extraction methods, Apteff 37, 2006, 145 – 154.
- [7] Pharmacopea Jugoslavica, Editio quarta, Ph.Jug. IV, Savezni zavod za zdravstvenu zaštitu, Beograd, 1984.
- [8] V.D. Ponomarev, Estragirovanie lekarstvennogo syrya, Medicina, Moskva, 1976, pp 47 – 51.
- [9] B. Pekić, Z. Zeković, A. Tolić, Investigation of the extraction kinetics of camomile flowers by supercritical carbon dioxide, J. Serb. Chem. Soc. 59, 1994, 249 – 254.

INVESTIGATION OF THE EXTRACTION KINETICS OF MARIGOLD BY ETHANOL

Vladimir Damjanović¹, Vladan Mičić¹, Žika Lepojević²

¹University of East Sarajevo, Faculty of Technology, 75400 Zvornik, Republic of Srpska, B&H

²University of Novi Sad, Faculty of Technology, 21000 Novi Sad, Serbia

Abstract

Marigold (*Calendula officinalis* L.) defined the particle size was extracted using 40, 50 and 60% ethanol as a solvent by classical procedure of maceration. The kinetics of extraction by given ethanol concentrations in relation to drug:solvent = 1:10 was studied. The quantity of total substances (q_0 , g/100g drugs), and the quantity of the residue substances which can be extracted from the drugs (q_i , g/100g drugs) during the extraction were determined. On the basis of experimentally obtained values of q_i , q_0 and τ , coefficient of fast extraction (b^*) and coefficient of slow extraction (k) were calculated. The obtained results show that by using 40% ethanol as solvent the coefficient of fast extraction has been the highest value. With using other two solvents the coefficient of fast extraction has been the same value. These results are in agreement with the theoretical assumption that the fastest solubility is achieved in the most polarity solvent.

Key words: extraction, ethanol, marigold, coefficient of fast extraction

