



M Ű E G Y E T E M 1 7 8 2

Budapesti Műszaki és Gazdaságtudományi Egyetem

Ultrahangos extrakció kinetikai vizsgálata kerti kakukkfű (*Thymus vulgaris* L.)
modellnövényen

TDK dolgozat

Készítette: **Lőrincz László Tamás** MSc hallgató

Témavezető: **Dr. Vági Erika Mária** egyetemi adjunktus

Kémiai és Környezeti Folyamatmérnöki Tanszék

Konzulens: **Béri János** PhD hallgató

Kémiai és Környezeti Folyamatmérnöki Tanszék

Készült: **2022**

Tartalomjegyzék

Tartalomjegyzék.....	1
1. Bevezetés.....	2
2. Elméleti áttekintés	3
2.1. Kerti kakukkfű (<i>Thymus vulgaris</i> L.)	3
2.1.1. A <i>Thymus vulgaris</i> L. kémiai összetétele.....	3
2.1.2. A <i>Thymus vulgaris</i> élettani hatásai, gyógyászati felhasználása	4
2.2. Extrakciós eljárások.....	5
2.2.1. Ultrahangos extrakció	8
2.3. Ultrahangos extrakció kinetikai modelljei.....	11
2.3.1. Empirikus modellek	12
2.3.2. Analitikus modellek	13
3. Felhasznált eszközök.....	18
3.1 Felhasznált vegyszerek és anyagok	18
3.2 Felhasznált műszerek, eszközök	18
4. Mérési módszerek	19
5. Számítási módszerek	22
6. Eredmények.....	26
6.1. Pásztázó elektronmikroszkópos vizsgálat (SEM).....	26
6.2. Hozam értékek.....	28
6.3. Empirikus modellek illesztése:	29
6.4. Analitikus modellek illesztése	32
Összefoglalás.....	40
Köszönetnyilvánítás	41

1. Bevezetés

Az elmúlt évtizedekben az ipar számos területén kulcskérdéssé vált a fenntarthatóság és a környezetvédelem, ez alól az extrakciós műveletek sem képeznek kivételt. Az egyre szigorodó környezetvédelmi szabályozásoknak köszönhetően a konvencionális extrakciós technikák fejlesztése mellett a modern, zöld technológiák alkalmazása egyre elterjedtebbé válik. Erre biztosít alternatívát az ultrahanggal segített extrakció, melynek alkalmazása csökkenti a teljes folyamat idejét, oldószerszükségletét, energiaigényét.

Szilárd-folyadék fázisú extrakció során az ultrahang hatására fellépő kavitációs jelenség hatást gyakorol az anyagátadásra, az anyagátadás sebességére, valamint keveredést idéz elő a folyadékfázisban. A szakirodalmi példákban az extrakciós folyamatot jellemzően két szakaszra osztják: egy gyors, meredek felfutású szakaszra, ahol a részecskékről történő leoldódás a meghatározó folyamat, valamint egy lassabb, kevésbé meredek szakaszra, ahol a tömbfázisból történő diffúzió a meghatározó folyamat. Dolgozatom célja ezen folyamatok vizsgálata.

Laboratóriumi munkám során kerti kakukkfű (*Thymus vulgaris* L.) szakaszos extrakcióját hajtottam végre 99,8 V/V %-os etil-alkohol extrahálószerrel. A vizsgálatokat 0,1-0,2 mm és 0,5-0,6 mm szemcseméretű darált kakukkfű frakciókon végeztem, 302, 315 és 333 K hőmérsékleten. A mérések során 1:15 [gr kakukkfű/ml oldószer] aránnyal dolgoztam 666,7 W/l energiasűrűség mellett. Mindkét frakció esetén, mindhárom hőmérsékleten öt mérési pontot készítettem, ezek rendre 1, 3, 5, 10 és 20 perces mérések voltak. Minden esetben háromszori belső mintavételezéssel emellett, minden mérési pontban három ismételt mérést végeztem, az eredmények bizonytalanságának vizsgálatára. Eredményeim alapján koncentráció és hozam értékeket számítottam, majd ezen értékekre empirikus és analitikus kinetikai modellek illeszkedését vizsgáltam. Analitikus modellek esetén megvizsgáltam az egyenletekben szereplő tagok fizikai értelmét és alkalmazhatóságukat.

A modellezés során azt tapasztaltam, hogy az eredmények az említett két szakasztól eltértek. A korai gyorsabb felületi leoldódási szakasz nem figyelhető meg, az első mérési pontnál (1 perc), jellemzően 50% feletti a relatív hozam értéke a teljes folyamatra nézve. Ebből azt a következtetést vontam le, hogy megfelelő energiasűrűség mellett, a felületi leoldódás közel pillanatszerűen végbemegy. Ezt a jelenséget hőmérséklettől függetlenül minden esetben tapasztaltam, így feltételezhető, hogy a nagy energiasűrűség mellett végrehajtott ultrahangos extrakció hatékonyan alkalmazható hőérzékeny anyagok hatékony elválasztására.

2. Elméleti áttekintés

2.1. Kerti kakukkfű (*Thymus vulgaris* L.)

A hétköznapi nyelvezetben használt kakukkfű szó nemzetségre és fajra is utal. Amennyiben nem határozzuk meg pontosan, kakukkfű alatt jellemzően a kerti (közönséges) kakukkfűre gondolunk. Mindazonáltal, napjainkra már megközelítőleg 250 fajtája ismert, melyekből 214 fajt és 36 alfajt különböztetünk meg. Illóolajtartalom, kulináris és gyógyászati felhasználás szempontjából a kerti kakukkfű (*Thymus vulgaris* L.) a legjelentősebb. A *Thymus vulgaris* L. az árvacsalánvirágúak (*Lamiales*) rendjén belül az ajakosok (*Lamiaceae*) családjába tartozik. Előfordulását tekintve Eurázsia területein őshonos, a mediterrán térség, leginkább az Ibériai-félsziget jellemző növénye, de észak-nyugat afrikai területeken is gyakori. Hazánkban nem honos, vadon előforduló rokona a *Thymus serpyllum* L.

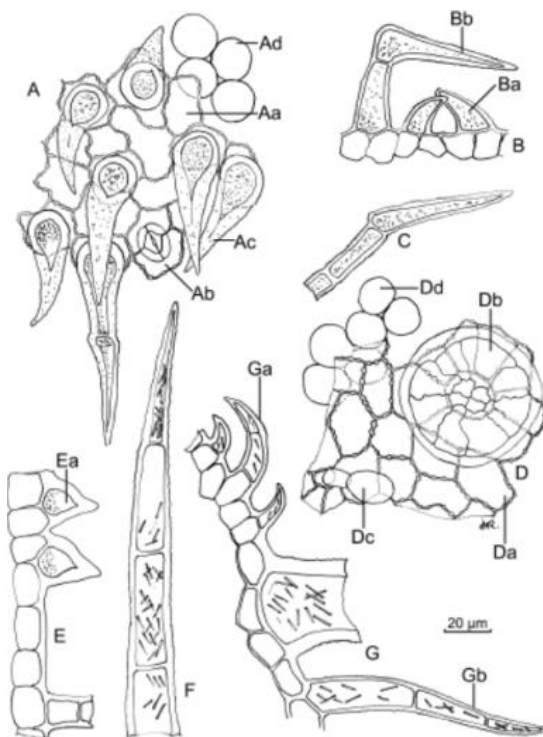
A *Thymus vulgaris* L. egy örökzöld, évelő cserje, 4-7 évig él, magassága megközelítőleg 10-30 cm. A növény szürkés-zöld levelei szőrösek, egymással szemközt helyezkednek el, egyenesek vagy hosszúkás-lándzsa alakúak. A levelek hossza jellemzően 5-10 mm, szélességük 0,8-2,5 mm. A levélszélek begöngyölödnek. Hajtásai hossza 10-25 cm. A virágzat álörvökből áll, melyek álfüzérek képeznek. Virágai színüket tekintve fehértől a rózsaszínen át, egészen a halványliláig változhatnak, 5 mm-es méretűek, kétivarúak, levélszerű fellevelekkel. Jellemzően májustól egészen júliusig virágzik. Felhasználása az évszázadok alatt sokrétűvé vált, gyógyászati és hétköznapi, konyhai felhasználása is gyakori, ezenkívül az illatszer-, valamint likőriparban is használják illóolajait.

A kakukkfű laboratóriumi, illetve ipari felhasználását tekintve fontos kérdés, hogy a növény mely részeit hasznosítjuk, az extrakcióhoz szükséges drog a növény mely részeit tartalmazza, továbbá, hogy a drog milyen hozam mellett termeszthető. A drog jellemzően a még virágzó cserje azon hajtásaiból származik, melyek még nem fásodtak el, latin neve *Thymi herba*. A termés hozam a termő években jellemzően 1,5-2,5 tonna érték körüli hektáronként [1, 2].

2.1.1. A *Thymus vulgaris* L. kémiai összetétele

A kerti kakukkfű kémiai összetételét illékonyság szerint két nagy csoportba oszthatjuk, az illékonyabb illóolajokra, valamint a nem illékony (poli)fenolokra. Az ajakosok családjában a fő tartalomanyagot jellemzően az illóolajok jelentik. Ezen anyagok koncentrációja függ a talajminőségtől, időjárástól, az aratás időpontjától (a virágzás mely szakaszában történik), valamint a termesztés idejétől is [3].

Ahogy az ajakosak családjába tartozó növényekre jellemző, a *Thymus vulgaris* L. esetében is a növény felületén változatos fedő és mirigyszőrök figyelhetők meg (1. ábra [4]). Ilyen például az úgynevezett mirigypikkely, mely 12 (8+4) sugársejtből épül fel, valamint felboltozódó kutikulával rendelkezik. Az illóolaj jellemzően az endogén mirigyszőrökben választódik ki. A szárított növény közelítőleg 1-2,5 % illóolajat tartalmaz. Az illékony komponensek nagyrésze a monoterpén glikozidok és fenilpropán-származékok csoportjába sorolható, ezek közül a legjelentősebb a timol, amely egy fenolos monoterpén. Többek között ez a vegyület okozza a kakukkfű jellegzetes illatát. Az illóolajok mellett fontos megemlíteni a tannin vegyületeket is, melyek közül a legjelentősebb a rozmaringsav, mely jellemzően 0,5-4 %-ban található meg a növényben [5, 6].



1. ábra: Aa: gyöngyfűzér-szerűen vastagodott sejtek; Ab: diacitikus sztómaapparátus; Ac: bibircses fedőszőr; Ad: paliszád-parenchíma; Ba, Ea: fogszerű fedőszőr; Bb: könyökszerű fedőszőr; C: kétsejtű fedőszőr; Da: vastagodott falú sejtek; Dd: mirigypikkely; Dc: mirigyszőr; F: többsejtű fedőszőr; Ga: epidermisz keresztmetszet; Gb: háromsejtű fedőszőr; G: kalcium oxalát kristályok a fedőszőrökben

2.1.2. A *Thymus vulgaris* élettani hatásai, gyógyászati felhasználása

Roby M. és munkatársai [7] a kakukkfű extrakcióját több különböző oldószerrel is vizsgálták, a kivonatok antioxidáns hatásának vizsgálata céljából. Ezek az oldószerek a metanol, etanol, hexán és dietil-éter voltak. Az extrakciót minden esetben szobahőmérsékleten hajtották végre. Kitermelést tekintve leghatékonyabbnak a metanolos extrakció bizonyult, ahol 25 % körüli termelést sikerült elérniük [gr extrakt/ 100 g szárított növény]. Az antioxidáns hatást 2,2-difenil-1-pikril-hidrazil (DPPH) segítségével, szabadgyök megfogó módszerrel vizsgálták. A mérések azt mutatták, hogy minél magasabb az extraktum polifenol tartalma, annál intenzívebb antioxidáns hatást biztosít.

Boskovic M. és munkatársai a kerti kakukkfű antimikrobiális hatását is vizsgálták [8]. A kakukkfű illóolajat külső beszállító segítségével szerezték be. Tapasztalataik szerint az illóolaj hatékony a Gram-negatív baktériumok szaporodásának gátlásában. Az előbb említett

mérésekhez hasonlóan, ebben a kutatásban is azt tapasztalták, hogy a magasabb polifenol koncentráció jelentősebb antimikrobiális hatást eredményezett összeségében.

A kakukkfű antimikrobiális hatásának értelmezésére Lambert és munkatársai [9] kutatásukban kimutatták, hogy a timol és karvakrol — ami az oregánó egyik fő olajkomponense és a timol konstitúciós izomere— a Gram-negatív baktériumok külső sejtmembránjának szétbontásával, az azok felületén található lipopoliszacharidok (köznapi nevén endotoxinok) mobilizációjával.

Farmakológiai hatását tekintve görcsoldó, köptető, valamint antibakteriális hatásának köszönhetően köhögéscsillapító gyógyszerkészítmények alapanyag, továbbá rendelkezik diuretikus és féreghajtó hatással is [10].

2.2. Extrakciós eljárások

Az extrakciós eljárások során adott anyag bizonyos komponenseit szelektíven választjuk el oldószer segítségével. Az extrakciós műveleteket az extrahálószer és a kiindulási anyag minősége szerint három csoportba sorolhatjuk. Folyadék-folyadék extrakció (szolvens extrakció), ebben az esetben mind az extrahálószer, mind a kiindulási anyag folyadék halmazállapotú. Szilárd-folyadék extrakció (kilúgozás) esetén a kiindulási anyag szilárd, míg az extrahálószer folyadék. Harmadik esetben az extrahálandó anyag szilárd halmazállapotú, az extrahálószer pedig nagy nyomású gáz vagy szuperkritikus halmazállapotú [11].

A szilárd-folyadék fázisú extrakció napjaink egyik legmeghatározóbb elválasztóművelete. Első jelentős ipari alkalmazása a 18. századra datálható, ekkor kezdték el alkalmazni cukorrépából történő cukor kivonatolására. A művelet gyógyszeripari alkalmazása is számottevő, gyógynövényalapú gyógyszerkészítmények előállítása során alkalmazzák, a növényben található értékes komponensek kinyerésére (drogextrakció) [12].

A szilárd-folyadék fázisú extrakció műveleti szempontból lehet szakaszos, félfolyamatos és folyamatos üzemeltetésű is. Szakaszos extrakció megvalósítására példa a kevertetési extrakció. Ekkor a keverő fordulatszámának bizonyos határok közötti növelésével javítható az anyagátadás [13]. Megfelelő határsebesség mellett a folyamat limitáló tagja a tömbfázison belüli diffúzió lesz, amelyre a keverési sebesség már nincs hatással. A szakaszos extrakció megvalósításának másik példája, amikor tölteten vezetjük keresztül az oldószert vertikálisan. Amennyiben a cél a részecskék felületén található komponensek leoldása, az oldószernek nem szükséges ellepnie teljesen a töltetet. Amennyiben viszont belső anyagtranszportot is szeretnénk megvalósítani, célszerű úgy megválasztani az oldószert

folyadékáramát, hogy az a teljes töltetet ellepje, ezzel lehetővé téve a komponensek pórusokból történő kioldását.

Félfolyamatos extrakciós eljárások közé soroljuk a szuperkritikus extrakciót, továbbá például a Soxhlet-extrakciót. Soxhlet-extrakció során az oldószert melegítik, a képződő gőzöket pedig lekondenzáltatják. A legkondenzálódott oldószert ezután az előzőekben tárgyalt esethez hasonlóan fentről lefelé vertikálisan átvezetik a tölteten. A kivonandó komponenst már tartalmazó oldószer ezután ismét a forralóba jut, ahol a folyamatos hevítés hatására ismét párologni kezd. Gőze azonban a gyakorlatilag tiszta oldószergőz, így a lekondenzált gőz tiszta oldószernek tekinthető, így nem rontja az extrakció hatásfokát. A módszer alkalmazható olyan esetekben, amikor a rendelkezésre álló oldószer nem oldja megfelelően az extrahálandó komponenseket. Fontos megjegyezni, hogy Soxhlet-extrakció alkalmazása során az oldószernek a nem kívánatos komponenseket nagyon rosszul kell oldania [14].

Ipari alkalmazást tekintve általában folyamatos üzemű szilárd-folyadék extrakciós berendezéseket alkalmaznak. Alkalmazásával nagy mennyiségű extraktot állíthatunk elő rövid idő alatt, ami gazdasági szempontból előnyös. Az eljárás magyar vonatkozását tekintve, például a napraforgóolaj előállítás, melynek során alkalmaznak jellemzően folyamatos szilárd-folyadék extrakciót. A felhasznált oldószer ez esetben hexán. Bár a hexán tűzveszélyes és egészségkárosító, továbbra is használják, mivel alkalmazása gazdaságosabb, mint a korszerű oldószerek, például alkoholok használata. A hexán kedvezőtlen tulajdonságait ellensúlyozva szigorú előírásokhoz kötik használatát, továbbá koncentrációja a végtermékben szigorúan előírt [11, 14].

Kilúgozás során az egyik legösszetettebb feladat a megfelelő oldószer kiválasztása. Mivel a tisztán technológiai szempontok mellett gazdasági és egészségügyi szempontok is felmerülnek az oldószerválasztás során, ezért a minden tulajdonságában ideális oldószer kiválasztása nem lehetséges. Az technológiai szempontból fontos, hogy olyan oldószert válasszunk, amely megfelelően oldja az extrahálandó anyagot, de nem, vagy rosszul oldja a kísérőkomponenseket. Az extrakció hőmérsékletének emelésével általánosságban növelhető a termelés, mert a komponensek oldhatósága növekszik, azonban figyelembe kell venni, hogy a nemkívánatos anyagok oldhatósága is emelkedhet. Lényegi szempont továbbá, hogy az extrahálószer ne reagáljon el az extrahálandó anyag komponenseivel, valamint ne károsítsa az alkalmazott berendezést (például korrozív hatás). Napjainkban a legtöbb országban már egészségügyi szempontokat is figyelembe vesznek, az egészségre káros oldószerek használata során törvényileg maximálják a termékben található oldószer koncentrációját.

Mivel az oldószert rendszerint desztillációval nyerik vissza, az alacsony forráspont gazdaságilag előnyös. Visszanyerés során az alacsony fajhő, párolgáshő szintén előnyös tulajdonság, mert kevesebb energiát igényel a rendszer melegítése. Amennyiben elkerülhető, érdemes oldószerválasztáskor a tűz- és robbanásveszélyes folyadékok választásának elkerülésére törekedni, hogy minimalizálható legyen az eljárás biztonságtechnikai kockázata. Gyakran a légkörinél enyhén alacsonyabb nyomáson alkalmazzák a technológiát, ezzel is elkerülve az oldószergőzők légtérbe jutását [14].

A szilárd-folyadék extrakciós fontos lépés az alapanyag előkészítése, amely jellemzően aprításból és szárításból áll. Az aprítás előnyös, ugyanis növeli a kiindulási anyag fajlagos felületét, ezzel pozitív hatást gyakorolva az anyagátadásra, amely javíthatja a termelést [15]. Az aprítás további előnye, hogy esetlegesen a kiindulási anyagban található zárványokat megszünteti, ami tovább javítja az anyagátadást. Fontos megjegyezni, hogy a túlságosan apró szemcseméret már a kívánt komponens károsodásához vezethet, valamint megfelelő mérettartományon túl már nem okoz számottevő változást a kivonatolás során [16]. További probléma lehet még a túl apró szemcseméret esetén az extraktum és a visszamaradó szilárd anyag (raffinátum) elválasztása. A szakaszos eljárások megkerülhetetlen paramétere az extrakciós idő is. Az optimalizálás során úgy érdemes kiválasztani a műveleti időt, hogy megtaláljuk az optimumot az üzemeltetési költség és a hozam között, amihez az anyagátadási folyamatok pontos ismerete szükséges.

Az oldószerválasztás szabályozása mellett, napjainkban a melléktermékek kezelését is számos előírás szabályozza. Alapvető követelménnyé vált, hogy a raffinátumból érdemben hasznosítható terméket állítsanak elő. Ezen szabályozással redukálható a hulladékképződés, továbbá nagyobb arányban hasznosul a folyamat kiindulási anyaga, eleget téve ezzel a zöldkémiai megfontolásoknak is.

Az egyre szigorodó egészségügyi és környezetvédelmi szabályozásoknak köszönhetően az új, alternatív extrakciós technológiák térhódítása folyamatosan növekszik. Az ilyen eljárások jellemzően gyorsabbak, és/vagy környezeti szempontból kevésbé károsak, energiahatékonyak, kevesebb, vagy kevésbé káros oldószert alkalmaznak [17]. Megoldást nyújthatnak még érzékeny anyagok extrahálására is, mert gyakran jóval kíméletesebbek, mint a konvencionális extrakciós technológiák. Ilyen modern eljárás a mechanokémiai extrakció, amely során az anyagot először előkezelik, ezt követően szilárd reagenssel golyósmalomban őrlik, majd elvégzik az utólagos extrakciót [18]. Említésre méltó újabb technológia még a mikrohullámú extrakció, ahol mikrohullámok segítségével a szükséges oldószer mennyisége csökkenthető. A

mikrohullámok nemionizáló elektromágneses hullámok, melyek frekvenciájukat tekintve rádió- és infravörös hullámok között található, számszerűen 300 MHz-től egészen 300GHz-ig. Ipari alkalmazást tekintve a leghasznosabb mikrohullám 915 MHz frekvenciájú [19]. A mikrohullám alkalmazása előnyös a rendszer melegítése szempontjából. A hagyományos melegítési eljárások során nagy a hőveszteség a környezet felé. Mikrohullámok alkalmazása esetén a melegítés célzottan és szelektíven történik, a környezeti hőveszteség emiatt elenyésző. Az ilyen jellegű melegítés szignifikánsan csökkentheti az extrakciós időt a klasszikus, például Soxhlet-extrakcióhoz képest [20]. A drogextrakció megvalósítására gyakran használnak szuperkritikus extrakciót, mely esetben az extrahálószer lehet normál körülmények között inert gáz, például szén-dioxid. A módszer lényege, hogy a szuperkritikus állapotban lévő oldószerek számos fizikai tulajdonsága (viszkozitás, sűrűség, diffúziós együttható) módosítható így javítható az extrakció, emellett az extrakció végeztével, ha az oldószer légköri nyomáson gáz nyomtalanul eltávozik a raffinátumból és az extraktumból is. Végezetül az újabb zöld eljárások közé sorolható az ultrahangos extrakció is.

2.2.1. Ultrahangos extrakció

Az ultrahanggal segített extrakció egy széleskörben használt modern eljárás, mely sokféle vegyülettípus extrakciója során használható, ilyenek a poliszacharidok, illóolajok, peptidek, fehérjék, finomkémiiai anyagok vagy bioaktív anyagok [21]. S. Albu és munkatársai rozmaringból történő karnozinsav extrakciójához alkalmaztak ultrahangos technológiát, oldószerként etil-alkoholt, etil-acetátot, és etil-metil-ketont használtak [22]. Yujing Sun és munkatársai mandarin héjból extraháltak transz béta-karotint. Oldószerként diklórmétánt, etil-alkoholt, etil-acetátot, hexánt és tetrahidrofuránt alkalmaztak [23].

Az ultrahang használata a tudományban a hang tanulmányozásában gyökerezik. Az emberi fül 20-20000 Hz frekvenciájú tartományban képes hangokat észlelni. Infrahang hullámoknak nevezzük 16 Hz-nél kisebb frekvenciájú hanghullámokat, míg ultrahangnak a 20 kHz-nél magasabb frekvenciájú hanghullámokat tekintjük. Az ultrahang felhasználását tekintve két csoportba osztható. Diagnosztikai célokra alacsony intenzitású, magas frekvenciájú ultrahangot használnak, míg extrakciós és feldolgozási célokra magas teljesítményű ultrahangot használnak, ahol az intenzitás magas, míg a frekvencia alacsonyabb. Az ultrahangos extrakciós eljárások során legtöbbször 16-100 kHz frekvenciájú ultrahangot alkalmaznak. Az ultrahang hatása főként a kavitációs jelenségnek köszönhető. Amikor ultrahang hullámok haladnak keresztül egy közegen longitudinális elmozdulások jönnek létre, ezzel tömörítve és ritkítva a közegben található részecskéket. Ezeken a területeken, ahol változik a nyomás, kavitációs

jelenségek, gázbuborékok keletkezése figyelhető meg. A folyamatosan változó nyomásviszonyok hatására a buborékok a kritikus méretükig nőnek. A kritikus mérettartományban a buborékok a közegből rájuk ható külső nyomás miatt tovább növekedni már nem tudnak, ezért összeomlanak. A folyamatot, ahol mikrobuborékok keletkeznek, kitágulnak, majd összeomlanak, akusztikus kavitációnak nevezzük. [24]

Ultrahang alkalmazása során a folyamat kezdeti pillanatában a buborékképződés intenzív és kaotikus, a rendszer nincs egyensúlyban, ekkor a tranziens kavitáció jellemző. A tranziens kavitáció hatására keletkező buborékok instabilak, hamar összeomlanak, ezzel nagy energiát szabadítanak fel. Az állandó energiájú ultrahang hatására a kavitációs jelenségek jellemzően stabilizálódnak, és dinamikus egyensúlyban egyenletesen keletkeznek buborékok, a kavitáció ezen szakaszát stabil kavitációnak nevezzük. A buborékok összeomlásához ebben az esetben már több időre van szükség és kevesebb energiagfelszabadulással jár. A buborékok összeomlásuk során lokálisan nagy energiát szabadítanak fel, extrém körülményeket teremtve ezzel mikroszkopikus környezetükben. Ez akár 5000 K hőmérsékletet és 50 MPa nyomást is eredményezhet. Az intenzív nyomás és hőmérsékletváltozás a közeg részecskéi között nagy nyíró feszültséget eredményez, amely vékonyíthatja, vagy felszakíthatja a sejtmembránokat, ezáltal az oldószer jobban átjárja az extrahálendő anyag sejtjeit, ezzel javítva az anyagátadást, valamint gyorsítva a diffúziót. A buborékok összeomlása mikroszkopikus áramlást is eredményez, amely hatására a részecskék nagy erővel ütköznek, ezzel szintén gyorsítva a diffúziót. [24]

Ultrahanggal segített extrakció során a legfontosabb paraméterek az ultrahang energiája (akusztikus teljesítmény), az ultrahang frekvenciája, valamint amplitúdója.

Az ultrahang energiája nehezen meghatározható mennyiség, mivel ezen energia egy részét a közeg elnyeli, egy része visszaverődik a berendezésről, vagy kavitációs jelenségek generálására fordítódik. Az elmúlt évtizedekben több módszert is kidolgoztak az energia mérésére [25]. Például az akusztikus hatások mérésének segítségével számítják a teljesítményt. Ennek egyik lehetséges megoldása alumínium fólia használata. Az eljárás alapja, hogy az ultrahanggal kezelt közegbe vékony alumínium fóliát merítenek, majd a kavitáció hatására a fólián keletkezett sérüléseket vizsgálják. Ettől eltérő a kalorimetrikus mérés, ami az ultrahang által létrehozott termikus hatásokat használja fel a teljesítmény számításához [26]A kalorimetrikus méréseken alapuló teljesítmény meghatározás alapja az, hogy a hanghullámok által generált mechanikai energia hőenergiává alakul. A modell azzal a feltételezéssel él, hogy

a folyamat során a rendszernek nincs hővesztesége. A számítás során az alábbi képlet használható:

$$P = \frac{dT}{dt} \cdot c_p \cdot m \quad (1)$$

Az ultrahang frekvenciájának növelésével csökken a folyadékfázisban a kavitáció intenzitása. Magasabb frekvencián az akusztikus kavitáció kialakulása hátráltatott, mivel a túl sűrűn érkező hanghullámok gátolják a buborékok megfelelő növekedését. Ahhoz, hogy a buborék elérje kritikus méretét és összeomoljon magas frekvencia mellett is, célszerű növelni a hanghullámok amplitúdóját és intenzitását [28].

A közeggel közölt energia jellemezhető a hanghullámok intenzitásával is. Az intenzitás kifejezhető az egységnyi területen keresztülhaladó energia értékével.

$$I = \frac{P}{S} \quad (2)$$

ahol P az ultrahang energiája [W], S az ultrahangot kibocsájtó felület területe [cm²], I pedig az intenzitás $\left[\frac{W}{cm^2}\right]$. Az ultrahang intenzitása kapcsolatban áll a hanghullámok amplitúdójával. Növekvő amplitúdójú rezgések hatására a buborékok összeomlása erőteljesebb. A kavitációs jelenség előidézéséhez el kell érnie az intenzitásnak a megfelelő küszöbértéket. Az ultrahanggal segített extrakció esetében az intenzitás jelentősen befolyásolja a szonokémiai hatásokat, valamint az extrakció hatékonyságát. Általánosságban a magasabb intenzitás pozitív hatással van a kihozatalra, azonban a túl magas intenzitás használata sem célravezető, mivel ebben az esetben hanghullámok energiája a folyadékfázis mozgására fordítódik a kavitációs jelenségek előidézése helyett. Azonban a gyakorlatban, ha indokolt, például magasabb viszkozitású oldószerek esetén nagyobb intenzitású hanghullámokat alkalmaznak. [21] Wang és munkatársai kutatásukban grapefruit héjból történő pektin extrakcióját vizsgálták ultrahang segítségével. Három különböző intenzitású ultrahanggal végezték extrakciós méréseiket (10,18, 12,22, és 14,26 W/cm²). Eredményeik alapján a legmagasabb kihozatalt 12,22 W/cm² intenzitású ultrahang segítségével érték el, amely eredmény alátámasztja, hogy az intenzitás növelése nem minden határon túl növeli a termelést [29].

Az ultrahangos extrakciós műveletek tervezése során jelentős paraméter még az akusztikus energiasűrűség, megmutatja a térfogategységre jutó ultrahang energiájának értékét.

$$AED = \frac{P}{V} \quad (3)$$

ahol AED (acoustic energy density) az ultrahangos energiasűrűség $\left[\frac{W}{cm^3}\right]$, P az ultrahang teljesítménye [W], V az elegy térfogata [cm³].

Az oldószerválasztás, mint minden extrakciós eljárás során itt is kulcsfontosságú. A viszkozitás, felületi feszültség, az oldószer forráspontja, valamint a kívánt komponens oldhatósága az oldószerben fontos paraméterek. Ezek mind hatással vannak az akusztikus kavitációs jelenségekre. Minél magasabb az összetartó erő az oldószermolekulák között (nagy viszkozitás, nagy felületi feszültség), annál több energiát szükséges befektetni a kavitáció eléréséhez [25].

A hőmérséklet hasonlóan befolyásolja az oldószer tulajdonságait. A hőmérséklet emelésével a viszkozitás és felületi feszültség csökken, viszont az oldószer gőznyomása emelkedik. Az oldószer gőznyomás emelkedésének hatására az extrakció során képződött buborékokban is nagyobb lesz az oldószer gőznyomása. Mivel a buborékok összeomlása során felszabadult energia növekszik a buborékon belüli nyomás csökkenésével, ezért a magas gőznyomás csökkenti a kavitáció során felszabadult energia mennyiségét. Shirshat és munkatársai méréseik során természetes alapanyagok extrakcióját vizsgálták, az értékes komponensek gyógyszeripari és vegyipari felhasználhatóságának érdekében. Vizsgálatuk során megállapították, hogy a termelés növekszik az extrakció hőmérsékletével [25, 30].

2.3. Ultrahangos extrakció kinetikai modelljei

Specifikusan az ultrahangos extrakció kinetikáját –kifejezetten a szonifikációt– leíró modellek még nem születtek az irodalomban. Jelenleg a kinetika tanulmányozása egyfajta felderítő szakaszban van, mely során a már meglévő, más típusú extrakciós modellek, esetleg az extrakciótól eltérő eljárásokban sikeresen alkalmazott modellek felhasználhatóságát vizsgálják ultrahangos extrakció kinetikai tanulmányozása során. A modelleket sokfélék, mérési körülmény alapján (hőmérséklet, extrahálható anyag szemcsemérete, a reaktor geometria, oldószer típus) választhatjuk ki a mérésekhez. A modellek csoportosíthatóak feltevések és peremfeltételek szerint. Empirikus modellek esetén, az egyenletekben szereplő konstansok nem rendelkeznek az extrakcióra vonatkozóan valós fizikai jelentéssel, míg az analitikus egyenletekben található konstansok információt hordoznak az extrakció kinetikáját illetően.

2.3.1. Empirikus modellek

A Weibull modellt már számos esetben alkalmazták sikeresen oldódási reakciók leírásában, például nuklidok radioaktív paraffinhulladékból történő kioldódása során [31]. Amennyiben növényi anyag extrakciójának modellezésére alkalmazzák, az egyenletet a folyamat kihozatalára írják fel.

$$Y = 1 - e\left(-\frac{t}{\delta}\right)^m \quad (4)$$

Y a relatív hozamot jelöli [%], 100 g növényből kinyerhető extraktum tömege, elosztva az elérhető maximális extraktum tömegével; t az idő [perc]; δ a mérték paraméter, amely az extrakció sebességi állandójának reciproka $\left[\frac{1}{\text{perc}}\right]$; m pedig egy alaki tényező [-] [32]. A modell érdekessége, hogy az alaki tényező és a mérték paraméter értéke jelentősen változtatja a görbe alakját. Napjainkban főleg a gyógyszeriparban alkalmazzák, farmakokinetikai vonatkozásban. Használatával szilárd gyógyszerhatóanyagok kioldódása becsülhető [33].

A parabolikus diffúzió modellt I.B. Plecas szintén radioaktív hulladékokból történő nuklid kimosódás kinetikájának leírására használta [34]. Munkája során az alábbi, háromtagú polinomiális alakban alkalmazta az egyenletet:

$$Y = A_0 + A_1 t^{\frac{1}{2}} + A_2 t \quad (5)$$

A három konstans eltérő tartalommal bír. Az első a felületről történő azonnali leoldódást írja le, a második a diffúziós anyagtranszporttal történő nuklid kioldódást, míg a harmadik konstans a folyamat során lejátszódó kémiai reakció hatását írja le. Mivel a növényi extrakció során kémiai reakció nem játszódik le, esetünkben a modell felhasználása egyszerűsödik az alábbi formába:

$$Y = A_0 + A_1 t^{\frac{1}{2}} \quad (6)$$

Ebben az esetben A_0 [-], a lemosódási konstans, amely leírja, hogy a növény oldószerbe kerülésekor mennyi extrakt keletkezik. A_1 a diffúziós aránykonstans [$\text{perc}^{-0,5}$] [32].

Elovich egyenlete egy logaritmikus összefüggésen alapul. Alkalmazták policiklikus aromás szénhidrogének kőszénkátránnyal szennyezett talajból történő extrakciójához [32]. Az egyenlet alakjából adódik, hogy a kihozatal növekedésével a kimosódás sebessége exponenciálisan csökken.

$$Y = E_0 + E_1 \cdot \ln t \quad (7)$$

Az egyenletben található Y [-] a hozam, E_0 és E_1 az Elovich paraméterek [-], t pedig az idő [perc].

A *Power Law* modellt először 1984-ben, nem Fick típusú transzportfolyamatok leírására alkalmazták üveges polimerekben, mert több esetben is jól írja le üveges polimerek duzzadását oldószerben [35]. Napjainkban alkalmazzák extrakció kinetikai leírására, M. Kashaninejad és munkatársai olíva levelek extrahálása során alkalmazták [36].

$$Y = B \cdot t^n \quad (8)$$

Y a hozam [-], B a *Power Law* modell paramétere, információt tartalmaz az extrakciós rendszerről [perc^{-n}], t az idő [perc], n diffúziós tényező [-].

A Brunner-egyenlet segítségével becsülhető az elérhető maximális hozam [37]. A klasszikus Brunner-egyenlet alakja:

$$Y = Y_{\max} \cdot (1 - e^{-kt}) \quad (9)$$

Ahol Y a hozam [-], $Y_{\max}$ az elérhető maximális hozam [-], t az idő [perc], k pedig a sebességi állandó [perc^{-1}]. Mivel esetünkben az extrakció során pillanatszerű lemosódást tapasztaltunk, az említett klasszikus Brunner-egyenlet nem tudja megfelelően leírni a hozamgörbét, ezért egy konstans Y_0 [-] konstans taggal bővítettem az egyenletet, mely így az alábbi alakra módosul:

$$Y = Y_0 + Y_{\max} \cdot (1 - e^{-kt}) \quad (10)$$

2.3.2. Analitikus modellek

Az analitikus modellek alapjai a Fick törvények [38]. Melyek egyértelmű kapcsolatot teremtenek egy komponens diffúziós transzportja és a komponens koncentráció eloszlása között. Az első törvény a hely függvényében adja meg a diffúzió fluxusát, míg a második törvény adja meg a koncentráció, a diffúzió következtében létrejövő, változásának időfüggését. A modell egy komponens transzportjára, ha semmilyen kereszt kölcsönhatás nem lép fel, minden esetben helyes. Azonban a gyakorlatban, jelen esetben növényi rendszerek esetén jellemző az effektív diffúziós állandó alkalmazása. Mivel a szilárd tömbfázis $\rightarrow$ szilárd-folyadék határréteg $\rightarrow$ folyadék tömbfázis transzportot legtöbb esetben nem lehet mérés technikailag elválasztani ezekben a rendszerekben. Ekkor a Fick törvényekből levezetett megoldás valamilyen egyszerűsítést vesz figyelembe, például részecske eloszlás helyett egy

szemcseátmérőt alkalmaz, vagy komplex alakú részecskék esetén gömb-ekvivalens átmérőt definiál.

A *two-site kinetic* modell szintén azon a gyakorlati tapasztalaton alapszik, hogy a szilárd anyag szakaszos extrakciója során két jól elkülönülő szakaszt figyelhetünk meg jellemzően. Az első az időben hamar lejátszódó folyamat a szilárd részecskék felületéről történő lemosódás. Melyet egy második a tömbfázisból történő diffúziós szakasz követ. A lemosódás jellemzően gyorsabb, a folyamat kezdetekor domináns. Amíg a lemosódás nem fejeződött be, a tömbfázisból történő anyagtranszpont nem jelentős. A lemosódás után válik meghatározó folyamattá a tömbfázison belüli diffúzió, amely egy jóval lassabb folyamat. Példának említendő Macdonald es George vizsgálata, mely során repce kevertetési extrakcióját hajtották végre hexán oldószerrel. Tapasztalataik alapján a repce olaj 85%-a már az első, lemosódási fázisban extrahálódott [39]. A modell alakja következő:

$$\frac{M_t}{M_\infty} = 1 - F \cdot e^{-k_1 t} - (1 - F) \cdot e^{-k_2 t} \quad (11)$$

ahol M_t [mg/g] az adott idő alatt képződött extraktum tömege a kiindulási növény tömegére vetítve, M_∞ a végtelen idő alatt kinyert extraktum tömege a kiindulási növény tömegére vetítve. F [-] az extraktum tömegének azon hányadát jelenti, amelyik az extrakció első, gyors leoldódási folyamatának során keletkezik, $k_i \left[\frac{1}{\text{perc}} \right]$ a gyors leoldódási (1) és lassabb diffúziós (2) folyamatok sebességi állandói, t [perc] az idő [40].

A modellben szereplő k_i kifejezések ismeretében meghatározhatók a folyamat effektív diffúziós együtthatói [41]. A két diffúziós együttható meghatározásához Fick II. törvényéből kell kiindulnunk. Azonban, az egyenlet két exponenciális tagja két összefüggő folyamat, mivel a koncentrációt (vagyis a diffúzió hajtóerejét) egyszerre befolyásolják. A Fick törvényekből három fő részecske formára van általános analitikus megoldás, a gömb, a lap és a hengertestekre. Gömbi rendszer példáján bemutatom az egyik megoldás menetét. A gömbszimmetria egyváltozós helyfüggvényre redukálja a differenciálegyenletet így:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D_e \left(\frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial C}{\partial r} \right) \right) \quad (12)$$

ahol C a szilárd anyagban található oldható komponensek mennyisége [kg/m³], r a szilárd részecskék sugara [m], D_e a diffúziós együttható [m²/s], t pedig az idő [s]. A fent említett diffúziós egyenlet megoldásához szükséges további kezdeti feltételek:

$$C(r, 0) = C_i, \quad 0 \leq r \leq R \quad (13)$$

ahol C_i az oldható komponens(ek) koncentrációja a szilárd anyagban az extrakció kezdetekor [kg/m^3], R a szemcseátmérő [m]. A peremfeltételek (feltételezve, hogy nincs oldhatósági limit):

$$\frac{\partial C(0, t)}{\partial r} = 0 \quad t > 0 \quad (14)$$

$$C(R, t) = 0 \quad t > 0 \quad (15)$$

A kezdeti és peremfeltételek figyelembevétele alapján az egyenlet analitikus megoldása átírható koncentrációból a következő formába:

$$\frac{M_t}{M_\infty} = 1 - \frac{6}{\pi^2} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n} \exp\left(-\frac{D_e n^2 \pi^2 t}{R^2}\right) \quad (16)$$

Azonban, kevés idő elteltével a sor első tagja bír csak releváns értékkel, ezért az egyenlet az alábbi módon egyszerűsödik:

$$1 - \frac{M_t}{M_\infty} = \frac{6}{\pi^2} \exp\left(-\frac{D_e \pi^2 t}{R^2}\right) \quad (17)$$

Hogy a diffúziós együtthatót meghatározzuk, egyszerűbb az egyenlet linearizált alakját használni:

$$\ln\left(\frac{M_\infty}{M_\infty - M_t}\right) = \ln\frac{6}{\pi^2} + \frac{D_e \pi^2 t}{R^2} \quad (18)$$

Amennyiben lap alakú részecske van jelen a linearizált közelítő megoldás a következő alakú:

$$\ln\left(\frac{M_\infty}{M_\infty - M_t}\right) = \ln\frac{\pi^2}{8} + \frac{D_e \pi^2 t}{4l^2} \quad (19)$$

ahol l a lap vastagság fele.

A megoldások közül azonban a henger testre vonatkozó analitikus egyenlet nem analóg a gömb vagy lap alakúval. A levezetés hosszából fakadóan mélyebb tárgyalását mellőzzöm. A fontosabb lépéseket mutatom be. Egy tömör hengerszimmetrikus test esetén, amelyben csak radiális diffúzió léphet fel a Fick II alakja:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r D_e \frac{\partial C}{\partial r} \right) \quad (20)$$

A változók szeparálását követően a helykoordinátára bevezetünk egy új változót, melyet egy zérus rendű Bessel függvénnyel fejezhetünk ki, ami egy közönséges másodrendű differenciálegyenlet, melyet a peremfeltételek megadásával tudunk határozottá tenni, azonban az egyenletbe bekerül n-számú konstans (ahol n a (16)-os egyenletben szereplő exponenciális sorösszeg tagjainak száma) melyek a Bessel függvény valós gyökei. A megoldás linearizált alakja ekkor n=1-re:

$$\ln\left(\frac{M_{\infty}}{M_{\infty} - M_t}\right) = \ln\frac{R^2\alpha_1^2}{4} - D_e\alpha_1^2t \quad (21)$$

ahol, α a Bessel függvény egy valós gyöke. Növényi minta ultrahangos extrakciójának leírására már sikeresen alkalmazták a gömbszimmetrikus megoldást. Azonban fontos megjegyezni, hogy gömbi esetben a tengelymetszet értéke a gyakorlatban további tényezőktől is függhet, mint például az az oldott anyag valós eloszlásától, valamint a szilárd részecskék alakjától és méretétől is függ [41]. Ugyanezen publikációban van példa az Arrhenius-összefüggés alkalmazására, a diffúziós állandók hőmérséklet függésének leírására:

$$D_e = D_0 \cdot e^{-\frac{E_a}{RT}} \quad (22)$$

ahol E_a az aktiválási energia [J/mol], R az egyetemes gázállandó $\left[8,314 \frac{J}{mol \cdot K}\right]$, T az abszolút hőmérséklet [K] és D_0 egy hőmérsékletfüggetlen diffúziós állandó $\left[\frac{m}{s}\right]$.

A következő analitikus megközelítésen alapuló irodalomban alkalmazott modell a *second order rate law*, mely az előző modellel ellentétben a teljes anyagátadást hivatott egy differenciálegyenlettel leírni, így egyszerűsítve a modellt. Alakját tekintve hasonló a Fick II. törvényéhez, de a könnyebb megoldhatóság érdekében a hely szerinti második deriváltat helyettesíti egy négyzetes úgymond pillanatnyi hajtóerő taggal. Vagyis k értéke hasonló jelentésű, mint a diffúziós együttható, azzal nem ekvivalens. Általános formája:

$$\frac{dC_t}{dt} = k(C_e - C_t)^2 \quad (23)$$

k a sebességi állandó $\left[\frac{L}{g \cdot perc}\right]$, C_e az egyensúlyi koncentráció az oldatban [g/L], C_t adott ideig extrahált minta koncentrációja [g/L], t az idő [perc]. Az általános alakot integrálva $t=0$ -tól t -ig, valamint $C_t=0$ -tól C_t -ig megkapjuk az alábbi formát [40]:

$$C_t = \frac{C_e^2 kt}{1 + C_e kt} \quad (24)$$

Egy 2010-ből származó tanulmány alapján a modell jól alkalmazható antioxidánsok extrakciójának leírására [42].

Az utolsó általam tanulmányozott modell a Peleg modell. Az egyenletet eredetileg szorpciós görbék leírására alkalmazták, de mivel ezen görbék hasonló lefutásúak az extrakciós hozamgörbékhez, így bioaktív anyagok extrakciójának modellezésekor is alkalmazták már [40][43].

$$C_t = \frac{t}{k_1 + k_2 t} \quad (25)$$

ahol t [perc] az idő, $k_{1,2}$ sebességi állandók, C_t a minta koncentrációja az extrakció után [g/L].

3. Felhasznált eszközök és vegyszerek

3.1 Felhasznált vegyszerek és anyagok

A kakukkfű beszerzése a Herbária Zrt.-n keresztül történt, a növény előzetesen aprított formában, 4 kg-os csomagban érkezett, származási helye Európa. A mérések során alkalmazott abszolút etanol oldószer a Lach-ner s.r.o.-tól került beszerzésre.

3.2 Felhasznált műszerek, eszközök

A minták őrléséhez Fritsch késes őrlőberendezést alkalmaztam a kerti kakukkfű aprítására, 1 mm-es kés feltéttel. A darált kakukkfű minták szemcseméret szerinti elválasztását egy Retsch GmbH AS 200 típusú vibrációs szitasorrázó készülékével végeztem. A szitasor a mérések egy pontján meghibásodott így a további szétválasztást a Veb MLW Labortechnik Ilmenau készüléken valósítottam meg.

Az extrakció során az oldat hőmérsékletének szabályozásához egy Thermo Haake DC 30 típusú keringető termosztátot használtam. Mivel a 29 °C-on és 42 °C-on végrehajtott mérések esetén a laborhőmérsékletnél hidegebb hűtővízre volt szükségem és a keringető termosztát csak fűtésre alkalmas, ezért a rendszert egy Haake K20 hűtőegységgel kiegészítve használtam a mérések során. A szonifikációt egy Hielscher Ultrasonic GmbH UP200ST típusú készülékkel végeztem. Az eszköz maximális teljesítménye 200 W, állítható rajta a teljesítmény, az amplitúdó és a frekvencia is. A készülék titán szonotródával rendelkezik. Mivel méréseimet több különböző, meghatározott hőmérsékleten hajtottam végre, a hőmérsékletváltozás nyomon követése céljából az eszközt hőmérővel egészítettük ki. A tömegmérést kivétel nélkül analitikai mérlegen végeztem, egy Ohaus Explorer Pro típusú mérleget használtam, melynek méréshatára 210 g, pontossága 0,1 mg. Mintáim oldószertartalmának előzetes eltávolítását a Biotage TurboVap automatizált oldószerelpárológató rendszerrel valósítottam meg. A minták tömegállandóságig történő szárításához a Medcenter Einrichtungen GmbH. Ecocell típusú szárítószekrényét alkalmaztam.

A dolgozatban szereplő pásztázó elektronmikroszkópos képek egy Inspect S50 típusú pásztázó elektronmikroszkóp segítségével készültek. A mintákra arany vezető film lett leválasztva vákuumkamrában. A minták felragasztása szénszalag segítségével történt réz mintatartóra.

TDK dolgozatom készítése során a kísérleti adatokat, számításokat, valamint modell illesztések a Microsoft Excel programmal készítettem, Solver bővítmény alkalmazásával.

4. Mérési módszerek

A kerti kakukkfűvet késes aprító berendezés segítségével 1 mm-es rostamérettel daráltam, majd ez után rázó szítasor segítségével különböző szemcseméretű frakciókra bontottam. Minden szítálás során a 0,1-0,2 mm-es, valamint 0,5-0,63 mm-es frakciókat gyűjtöttem az ultrahangos extrakciós méréshez.

Száranyagtartalom meghatározása:

Három tárazott tömegű petricsészébe 5-5 g nominális tömegű kakukkfűmintát mértem ki analitikai mérleg segítségével. Ez után szárítószekrényben 103 °C-on minimum 24 óráig szárítottam a mintákat, majd ismét lemértem tömegüket.

Párolgási veszteség mérése:

Mérőhenger segítségével kimértem a mérés során is alkalmazott mennyiségű etanolt (75 ml) majd analitikai mérlegen megmértem a tömegét. Ez után behelyeztem az ultrahangos készülékbe és a mérés teljesítményén 10 percig működtettem az eszközt. 29, valamint 42 °C-on nem tapasztaltam jelentős párolgási veszteséget, míg 60 fokon már igen. Ebben az esetben további két ismétlést végeztem a párolgási veszteség meghatározására.

Ultrahangos extrakciós mérés:

A méréseket a 0,5-0,63 mm-es szemcseméretű frakción fogom bemutatni, 29 °C-os extrahálószerben. Minden mérés esetén a nominális folyadékarány 1:15 [gr kakukkfű/ml etanol]. Méréseim során az volt az elsődleges célom, hogy az extrakció kezdeti intenzív, valamint lassabb diffúziós szakaszát is vizsgálni tudjam.

Első lépésként tárazott tömegű főzőpohárba kimértem 75 ml etanolt majd megmértem a tömegét analitikai mérlegen. A kimért oldószert pedig minden esetben parafin filmmel fedtem be a párolgás megelőzése érdekében. A paraffin film minden esetben a tárazott tömeg részét képezte. Az extrakcióhoz használt főzőpoharak geometriája megegyezett, az áramlási viszonyok állandóságának fenntartása végett. Tárazott tömegű főzőpohár és tölcsér segítségével kimértem az 5 gramm nominális tömegű kakukkfűvet. A hűtő- fűtő termosztátot beállítottam a kívánt hőmérsékletre, majd, amikor a hűtővíz elérte ezt a hőmérsékletet, az etanolt tartalmazó főzőpoharat belehelyeztem a termosztáló kádba. Belehelyeztem az ultrahangos készülék szonotródáját az etanolba, és a készülék érintőpaneljén beállítottam a megfelelő amplitúdót és teljesítményt. A mérések ismételhetsége végett a szonotródát minden esetben a főzőpohár azonos jelzéséhez állítottam. A teljesítmény minden mérés esetén 50 W-

volt, az amplitúdó pedig 100 %, a mérés során a frekvencia 26 kHz értéken állandósult. Elindítottam az ultrahangos berendezést, majd megvártam, ameddig az etanol a kívánt hőmérsékletet eléri. Ekkor az előzetesen tárazott tölcsér és főzőpohár segítségével beleöntöttem az 5 g nominális tömegű kakukkfűvet az etanolt tartalmazó főzőpohárba. Az extrakciót a megfelelő ideig folytattam (1, 3, 5, 10, vagy 20 perc). Az idő mérését a készüléken található stopper segítségével végeztem ennek hibája $\pm 0,5$ másodperc. A mérési idő leteltekor az ultrahangos készüléket leállítottam. Eltávolítottam a szonotródát az oldatból, majd kivettem az extraktumot tartalmazó főzőpoharat a hűtőkádból és paraffin filmmel fedtem le. A vizet letöröltem róla, majd megmértem az oldat tömegét. Megmértem továbbá az előzetesen tárazott tömegű, kakukkfű kiméréséhez használt főzőpohár és tölcsér tömegét is, hogy kiszámíthassam az esetlegesen rajtuk maradt kakukkfűszemcsék tömegét.

A mérés végrehajtása után a keletkezett oldatot előzetesen lemért tömegű, 2-es porozitású üvegszűrő és vízsugárszivattyú segítségével leszűrtem. A szűréshez, hogy a szilárd raffinátum jobban eltávolítható legyen, minden esetben tárazott tömegű szűrőpapírkorongot használtam. A szűrés után a kapott extraktumot homogenizáltam, majd ismert tömegű kémcsövekbe háromszor 15 ml extraktumot mértem ki. A méréshez 25 cm³-es mérőhengert használtam, majd megmértem az oldatok tömegét. A szűrőben maradt raffinátumot szűrőpapírral együtt ismert tömegű kristályosító csészébe helyeztem és szárítószekrényben minimum 24 órán keresztül szárítottam.

A kémcsövekben található oldat etanol tartalmát inert gázos oldószerelpárolgató berendezéssel távolítottam el, 3,5 liter/perc térfogatáramú levegővel, 50 °C-os vízfürdőben. Fontos megjegyezni, hogy a szárítás kezdetekor nem volt alkalmazható a maximális 3,5 l/perc térfogatáramú levegő befúvatás, mivel ez a mintákat kifröcskölte volna. A szárítás első 20 percében 1,5 liter/perc térfogatáramú levegőt alkalmaztam, majd, amikor már eléges mennyiségű oldószer elpárolgott, akkor állítottam maximálisra a levegő térfogatáramát. Ez a folyamat jellemzően 3-4 órát vett igénybe, ekkorra a kémcsövekben már csak szilárd extraktum volt. Mivel ezt követően 103 °C-on szárítószekrényben további 24 órán keresztül szárítottam a mintákat. Ez után a már száraz extraktumot tartalmazó kémcsövek tömegét ismét megmértem.

Egyedi eltérések az ultrahangos extrakciós mérés során:

A 60°C-os etanollal történő mérések során, az előzetes vizsgálatok alapján az 5 perces méréstől kezdve jelentős az oldószer párolgási vesztesége. Emiatt a párolgási veszteség meghatározása során kapott adatok segítségével kiszámított elpárolgott etanolt a mérések során

apránként, fecskendő segítségével pótoltam a rendszerben. A mérési adatok alapján a 99,8 V/V %-os etil-alkohol mérési körülményeim között 10 perc alatt 2,22 ml-t párolog. Lineáris kapcsolatot feltételezve a párolgás és idő között, az 5 és 20 perces mérések esetén ebből az adatból számítottam a párolgási veszteségeket, egyenes arányossággal.

Maximális extraktum meghatározás:

A 0,5-0,63 frakció esetén készültek 120 percig tartó extrakciókat is végeztem oldószer pótlás mellett, minden hőmérsékleten egy méréssel. Ezen eredmények felhasználása nélkül az elterjedt Brunner modell (ld.: 2.3.1 Empirikus modellek) módosított alakját felhasználva jó illeszkedést kaptam a 1-3-5-10-20 perces eredményekre, így a 0,1-0,2-es frakció esetén már a végpontot ezen egyenlettel becsültem és egy 42°C-os ellenőrző méréssel validáltam is. A további tárgyalást az Eredmények fejezetben mutatom be.

Páztázó elektronmikroszkópos felvételek:

A Szervetlen és Analitikai Kémia Tanszék segítségével, a Villamosmérnöki Kar SEM eszközén készültek a felvételek. A nyers kakukkfűminták mindkét szemcseméretből, valamint szintén mindkét szemcseméretből egy-egy 60 °C-on végrehajtott, 20 perces mérés szárított kakukkfű mintájáról készült mérés. Ebből a szonifikáció felületre gyakorolt hatását mutatom be.

5. Számítási módszerek

A bemutatott egyenletekben a T a hőmérséklet –, R a szemcseméret –, t a diszkrét értékű idő (1, 3, 5, 10, 20 perc) –, i a belső három mintavétel –, míg k a három független ismételts indexe.

Számított mennyiségek:

A kerti kakukkfű szárazanyagtartalmát úgy állapítottam meg, hogy a szárítószekrényben szárított növény tömegét elosztottam az előzetesen bemért kakukkfű tömegével, majd szoroztam 100-zal.

$$\text{Száranyagtartalom [\%]} = \frac{m_{\text{száraz}} [\text{g}]}{m_{\text{nedves}} [\text{g}]} \cdot 100 \quad (26)$$

Az elsődlegesen mért érték az ultrahangos extrakció adott t idejéig tartó oldatából vett három minta oldat tömegkoncentrációja. A számítás módja:

$$c_{t,i} = \frac{m_{\text{extraktum},i}}{m_{\text{oldat},i}} \quad (27)$$

ahol $c_{t,i}$ a törzsoldatból származó minta koncentrációja t mérési időnél, $m_{\text{extraktum},i}$ az i-edik mintában lévő száraz extraktum [g], $m_{\text{oldat},i}$ az i-edik mintaoldat tömege [g]. A kapott koncentrációkból a hozamra három különböző értéket kapunk a következő egyenlettel:

$$Y_{t,i} = \frac{c_{t,i} \cdot m_{\text{össz oldat}}}{m_{\text{növ},t}} \cdot 100 \quad (28)$$

ahol $Y_{t,i}$ az i-edik mintaoldatból számolt hozam, $m_{\text{össz oldat}}$ a teljes minta tömege [g], $m_{\text{növ},t}$ az ultrahangos extrakciónál bemért száraz növény tömege [g]. Emellett alkalmazott számított mennyiség az $M_{t,i}$ érték ami $Y_{t,i}$ századrésze. Emellett az analitikus megoldások számításához alkalmazott M_{∞} a hozam végértékének becslése, mely 0,5-0,63-as frakció esetén mért, még 0,1-0,2-es frakció esetén végérték becslés (lsd.: Eredmények)

Statisztikai kiértékelés menete:

A mérések ismételtsével lehetőség van statisztikai kiértékelésre. Vizsgálataim során a növény tömegét, az oldat minták és az azokhoz tartozó extraktumok tömegét, az oldatok össztömegét végezve az időt nem tekintem statisztikai változónak. Hanem az ezekből származtatott koncentráció és hozam értékekbe kerül bele az ingadozás az egyedi belső ismételéseknek köszönhetően. Majd a független ismételésekkel javítom a valós várható érték

becslését. Egy adott T és R mellett egy mérésből származó három mintából három koncentráció érték számítható, ennek várható értékének becslése ezek átlaga:

$$\bar{c}_{t,k} = \frac{\sum_{i=1}^3 c_{t,i}}{3} \quad (29)$$

ahol $\bar{c}_{t,k} \left[\frac{\text{gr extraktum}}{\text{gr oldat}} \right]$ az oldat átlagos koncentrációja, és $c_{t,i} \left[\frac{\text{gr extraktum}}{\text{gr oldat}} \right]$ a három minta koncentrációja (27) szerint számolva. A hozam várható értéke egy mérésen belül:

$$\bar{Y}_{t,k} = \frac{\bar{c}_{t,k} \cdot m_{\text{össz oldat},t,k}}{m_{\text{növ},t,k}} \cdot 100 \quad (30)$$

ahol $\bar{Y}_{t,k}$ az átlagos hozam [%] adott, $m_{\text{össz oldat},t,k} [g]$ az oldat tömege [g]; $m_{\text{növ},t,k} [g]$ a bemért száraz növénytömeg. A hozam valódi értékének becslését a három független ismételéssel tovább javíthatjuk átlagolással:

$$\bar{\bar{Y}}_t = \frac{\sum_{k=1}^3 \bar{Y}_{t,k}}{3} \quad (31)$$

ahol $\bar{\bar{Y}}_t$ [%] a valós hozam végső becslése a teljes kakukkfű mintára nézve t időpontra adott T és R mellett.

A konfidencia intervallum meghatározásához feltételezzük, hogy a belső mintavétel és a független ismételések normális eloszlású sokaságból származnak, a hiba véletlen a teljes mérési intervallumban, vagyis az időtől függetlenek. Ez nem teljesen helyes, mivel a korai szakasza esetén az ultrahangos extrakció és a szűrés közötti időtartam alatt is történhet diffúzió anyagátadás, aminek hatása a korai (1 perces mérések esetén) akár jelentős is lehet, azonban ezt a kiértékelés során nem vizsgáltuk és nem veszem figyelembe a számítások során.

Mivel a hőmérséklet és a szemcseméret a két paraméter a vizsgálat során így ezek szerint osztályozzuk a statisztikai kiértékelést. Ekkor egy adott T és R méretű frakcióból keletkezett eredmények konfidencia intervallumának számítására alkalmazható a Student-féle t-eloszlás. Az említett elhanyagolások mellett a folyamat varianciája becsülhető az egyedi mérésből számított értékek (pl.: $\bar{Y}_{t,k}$ -t) szabadsági fokkal súlyozott szórásnégyzeteinek átlagaként. Ekkor egy öt mérési időpontból álló sorozat esetén, ahol minden pontban három ismételés készült az egyesített szórásnégyzete $\bar{\bar{Y}}_{T,R,t}$ -nek:

$$\bar{\bar{S}}_{\bar{\bar{Y}}_{T,R,t}}^2 = \frac{\sum_{t=1}^5 S_{\bar{\bar{Y}}_{t,T,R}}^2}{5} \quad (32)$$

ahol $\bar{s}_{\bar{Y}_{T,R}}^2$ a mérési sor egyesített szórásnégyzete, $s_{\bar{Y}_{t,T,R}}^2$ pedig a t idejű mérési pont három ismétlésének szórásnégyzete. $\bar{s}_{\bar{Y}_{T,R}}^2$ szabadsági foka 10, mivel ez az egyedi mérési pontok szabadsági fokának összege. Ekkor a Student-paraméter értéke kétoldali 95%-os konfidencia intervallum esetén kilenc szabadsági fok mellett 2,262 – a függvénykapcsolat érvényesülése egy megkötés így 10-1 a szabadsági fokok száma. A konfidencia intervallum számítása a következő:

$$\bar{Y}_{T,R,t} \pm 2,262 \cdot \sqrt{\frac{\bar{s}_{\bar{Y}_{T,R}}^2}{n}} \quad (33)$$

ahol n=15, a mérések száma. Általános alakban bármilyen további számított Q mennyiségre, ami visszavezethető a három mért extraktum és mintaoldat tömegekre:

$$\bar{Q}_{T,R,t} \pm 2,262 \cdot \sqrt{\frac{\bar{s}_{\bar{Q}_{T,R}}^2}{15}} \quad (34)$$

Végezetül fontos megjegyezni, hogy a legtöbb $\bar{Q}_{T,R,t}$ a gyakorlati tapasztalat szerint leírható adekvát $\bar{Q}_{T,R}(t)$ folytonos függvénnyel. Ekkor a statisztikai elemzésben, a mérések száma és a leíró modell paramétereinek különbsége adná az egyesített szabadsági fok számát. Mindazonáltal, mivel a dolgozat célja az egyenletek alkalmazhatóságának vizsgálata, ezért nem feltételeztem függvénykapcsolatot, hogy a legnagyobb ingadozás keletkezzen az eredményekben. Ezáltal a többlet ingadozással terhelt eredményekből levont következtetéseket biztosabbnak fogadhatjuk el.

Modell illesztések menete:

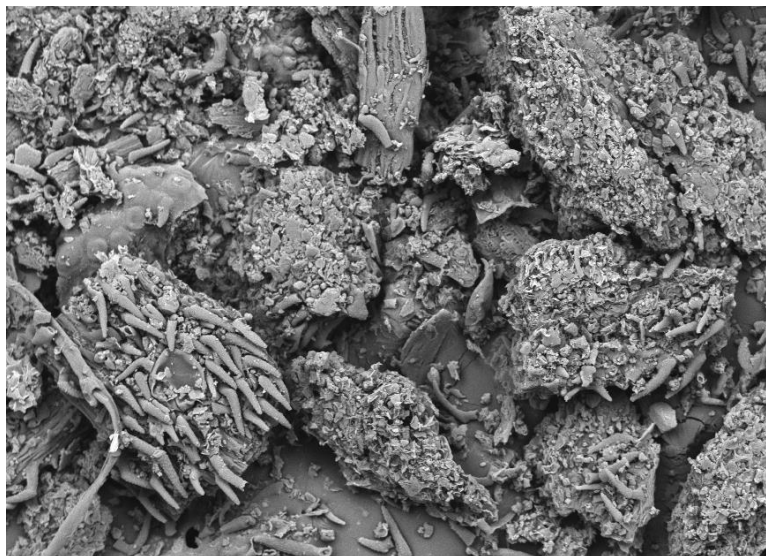
A kinetikai egyenletek illesztését az Excel Solver bővítményének segítségével végeztem. Empirikus modellek esetén kiszámítottam a hozam legjobb becslését a három belső minta és a három ismétlés alapján ($\bar{Y}_{T,R,t}$). Így kaptam minden szemcseméretre és hőmérséklet adatpárra egy-egy hozamgörbét. Ez után az empirikus modellekben található konstansok helyére tetszőleges értékeket állítottam be, valamint az idő értékeket is behelyettesítettem és kiszámoltam a hozamértékeket a modell segítségével is. Az így számított hozamértékeket kivontam a mért hozamértékekből és a különbségüket négyzetre emeltem. Mérési soronként összeadtam a hibanégyzeteket. A Solver alkalmazásakor célértéknek a hibanégyzetek összegét tartalmazó cellát hivatkoztam és minimalizálását állítottam be. Változócelláknak minden esetben az általam előre megadott konstansok értékét tartalmazó cellákat hivatkoztam be. Ezt

követően lefuttattam a Solvert, amivel megkaptam a konstansok értékét. Minden számítás során nemlineáris ÁRG számítási módszert alkalmaztam. Az analitikus modellek esetén hozam értékek helyett azonban az adott modellekben szereplő koncentráció értékeket, vagy $\frac{M_t}{M_\infty}$ értékét számítottam. A *two-site kinetic* modell esetén a mért $\frac{M_t}{M_\infty}$ értékek, valamint a számított $\frac{M_t}{M_\infty}$ értékek hibanégyzeteinek összegét állítottam be célértéknek. Változócellának megadtam a számítandó paramétereket majd lefuttattam a Solvert. A *two-site kinetic* modell esetén további módosításokat is eszközöltem. A modellben szereplő 'k' értékek helyett a Solver változócelláiban k_0 értékeit ($k_{1,2}$ -hez tartozó k_0 értékek eltérőek, de hőmérséklettől függetlenek) állítottam be, melyeket az Arrhenius-összefüggés segítségével építettem be a modellbe, továbbá, mivel tapasztalataink alapján a Solver 1-nél kisebb tört számok esetén kevésbé pontos, ezért a modellben a k_0 értékek ezerszeresét alkalmaztam. Fontos megjegyezni, hogy a modellben szereplő F érték, mivel az oldható komponensek felületről és tömbfázisból kioldódó extraktum tömegének arányát számszerűsíti, 0 és 1 közötti számnak kell lennie. Ezt a Solver futtatása előtt rögzítettem.

6. Eredmények

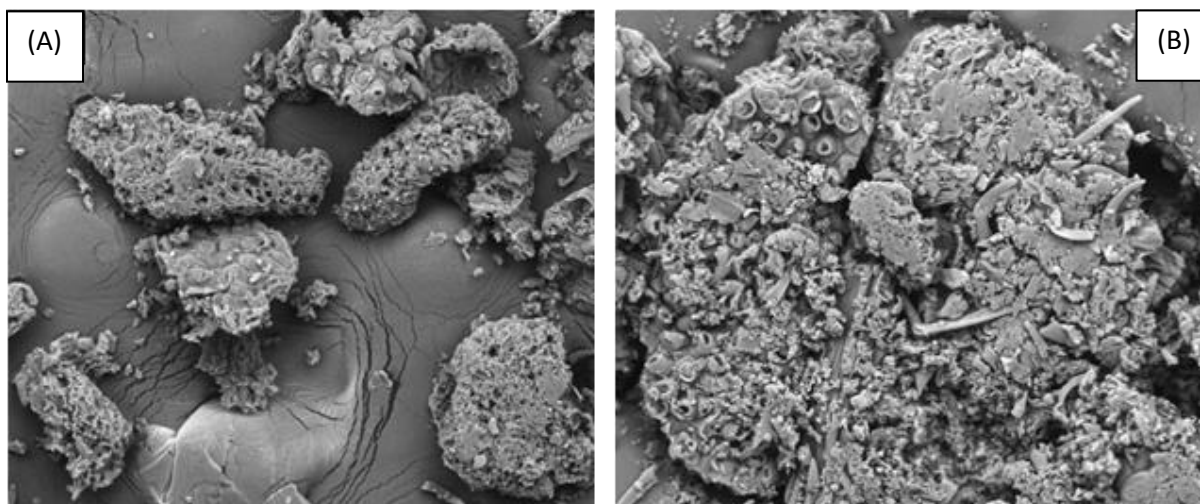
6.1. Pásztázó elektronmikroszkópos vizsgálat (SEM)

0,1-0,2 mm-es frakció



2. ábra: 0,1-0,2 mm-es szemcseméretű frakció; 300x nagyítás; SEM

A 2. ábrán látható, hogy a szemcsék globális alakja gömbszerű, de lapszerű és hengerszerű darabok is megfigyelhetők, emellett helyenként enyhén pórusos. Továbbá jól láthatók a kakukkfűre jellemző (epidermiszen, 1. ábra F és B része) egysejtű fedőszőrök, amik az illóolaj fő forrásai. A 2. ábra alján látható néhány letört fedőszőr, továbbá a könyökszerűen görbült kétsejtű fedőszőr is. A fedőszőrök letörését okozhatta a növény aprítása és szitálása, valamint az elektronmikroszkópos mérés előkészítése, mely során vákuumot alkalmaztak, vagyis a felületi vagy sejten belüli gázok/folyadékok expanziója is leszakíthatta őket.

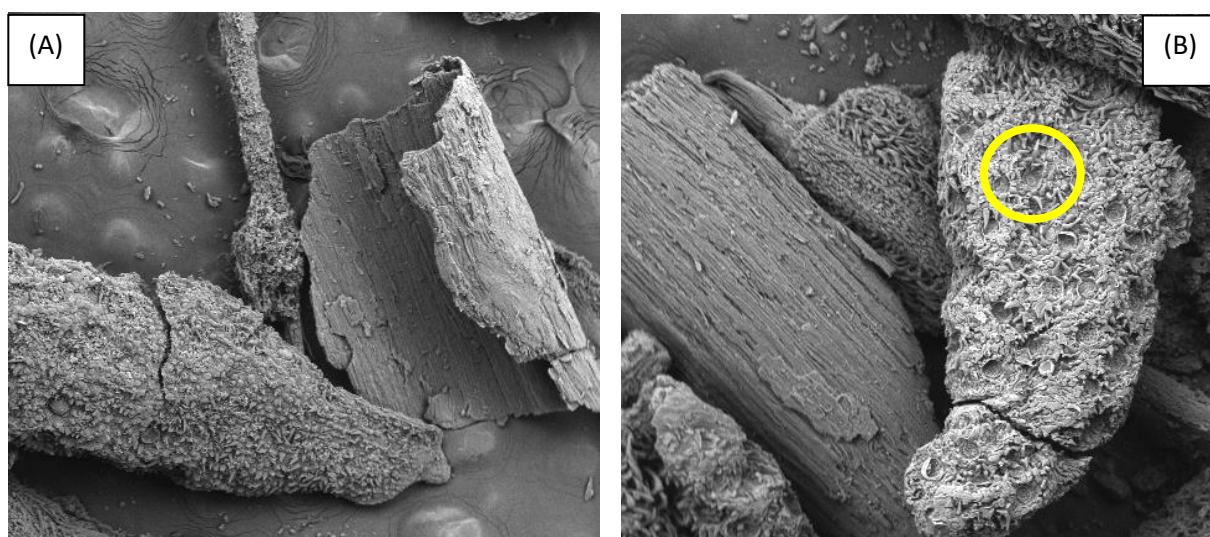


3. ábra: 0,1-0,2 mm-es szemcseméretű frakció 20 perces 60°C-os ultrahangos extrakció után; (A) 300x nagyítás mellett; (B) 600x nagyítás mellett; SEM

A 3. ábra (B) részén látható, hogy a fedőszőrök a 20 perces ultrahangos kezelés hatására sérülést szenvedtek, gyakorlatilag az összes fedőszőr elvált az epidermisztől. A fedőszőrök helyén apró körök láthatóak. Megfigyelhető továbbá az 3. ábra (A) részén a szemcsék üregesedése is, melynek oka feltételezhetően vagy a kavitációs robbanások, vagy a porózus testben található extrahálható komponensek jelenléte.

0,5-0,63 mm-es frakció

Ezen frakció esetén (4. ábra) a kakukkfű szemcsék alakja jellemzően hengeres testekéhez vagy hengerpalástéhoz hasonlít, az epidermiszen található fedőszőrök szintén megfigyelhetők, de nem minden részén a növénynek. A nagyobb átmérőjű szita használata miatt a minta száras anyagból többet tartalmaz, mint a kisebb szemcseméretű frakció (4. ábra (B) rész bal oldali szemcse).



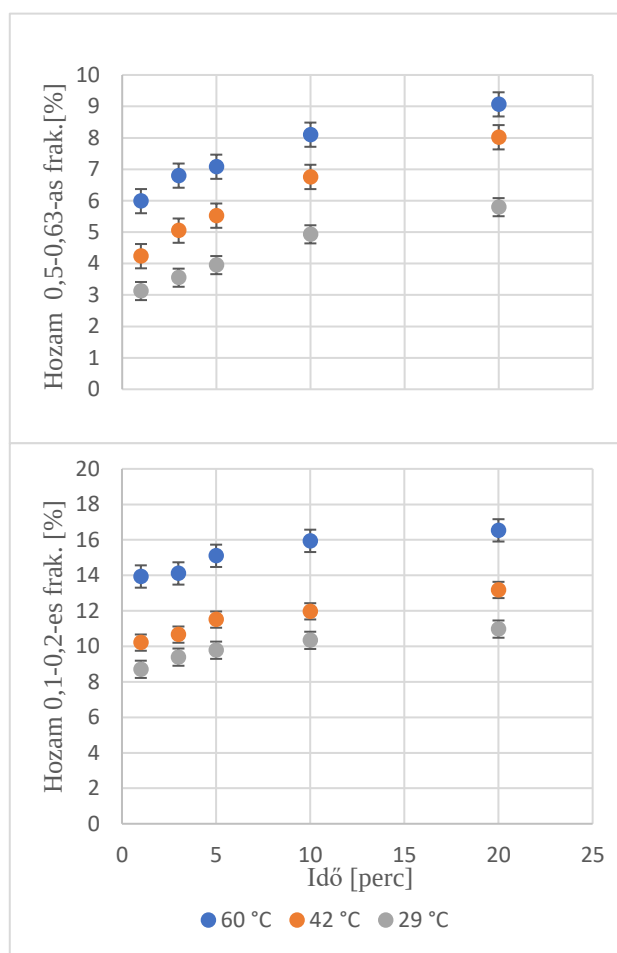
4. ábra: 0,5-0,63 mm-es szemcseméretű frakció; (A): tiszta kakukkfű minta, 70x nagyítás; (B): 20 perces 60°C-os ultrahangos extrakciós mérés után; 70x nagyítás; SEM

Bár a hőmérséklet és az extrakció időtartama azonos volt mindkét SEM-el vizsgált minta esetén, azonban az eredmények eltérőek. Ahogyan a 4. ábra (B) részén is látható a fedőszőrök nagyobb része a 0,5 mm-es frakció esetén nem vált el az epidermisztől. Megfigyelhetők továbbá apró körszerű bemélyedések egyes fedőszőrökkel borított szemcsék felületén, egy ilyen bemélyedést jelöltem sárga színnel a 4. ábra (B) részén. Mivel ezek a kiindulási anyagon ilyen szabályossággal nem voltak megfigyelhetők, feltételezhetően az ultrahang által okozott kavitációs jelenségek eredményezik őket, valószínűleg a kavitációs buborékok felülethez közeli összeomlása. Ugyanezen jelenség azonban a fedőszőrök leválását okozta a 0,1-0,2 mm-es szemcseméretű minta esetén (3. ábra (B) rész). Ezt a különbséget okozhatta, hogy esetlegesen a kisebb szemcsék a kavitációs jelenségek által előidézett

áramlásban gyorsabban mozognak, mivel méretükből adódóan ülepedési sebességük kisebb, így nagyobb eséllyel találkoznak kavitációs robbanásokkal. A 0,5-0,63 mm-es frakció esetén látszik, hogy a valószínűsíthetően kavitációs buborékok által okozott kör alakú sérülések mérete jelentősen kisebb a szemcsék méretéhez képest. Nem látható továbbá üregesedés a 0,5-0,63 mm-es szemcseméretű frakciók esetén. A száras anyagok felülete valószínűleg ellenállóbb, mint a levél szemcséké, így ugyanazon hőmérséklet és ultrahangos energiasűrűség kisebb mértékben deformálja azt.

6.2. Hozam értékek

Az 5. ábrán tüntettem fel a statisztikailag kiértékelt hozamgörbéket 95%-os két oldali Student féle t-eloszlás konfidencia intervallumával. Látható a klasszikus hozam növekedés a hőmérséklet függvényében mindkét szemcseméret esetén. Ennek oka feltehetően az, hogy a diffúzió sebessége a hőmérséklet emelkedésével nő, továbbá feltételezhető, hogy magasabb hőmérsékleten nő az oldható komponenshányad. Az ábrázolt konfidenciaintervallumokon látszik, hogy relatív azonos, kismértékű hibával terheltek a mérések. Mivel szemcseméretenként 45 mérést végeztem el, a szűk konfidenciaintervallum konzisztens eredménynek tekinthető. Ebből a megállapításból enyhén kilógnak a 29°C-on végrehajtott mérések, ahol szűkebb a konfidencia intervallum. Ennek oka, hogy a mérési pontatlanságok 29 °C-on kevésbé jelentősek, mivel az extraktum oldhatósága a hőmérséklettel együtt csökken, így kevésbé terheli ilyen jellegű feldolgozásból fellépő hiba. Megállapítható, hogy a kisebb szemcseméretű kakukkfűvel végzett ultrahangos extrakció (5. ábra, alsó rész) minden hőmérsékleten magasabb hozamot eredményezett. Ennek oka nem pusztán a kisebb szemcseméretből eredő nagyobb fajlagos felület. A SEM mérések összehasonlításából látható, hogy a nagyobb szemcseméretű



5. ábra: felül: 0,5-0,63 mm-es frakció hozamértékei; alul: 0,1-0,2 mm-es frakció hozamértékei

konfidencia intervallum. Ennek oka, hogy a mérési pontatlanságok 29 °C-on kevésbé jelentősek, mivel az extraktum oldhatósága a hőmérséklettel együtt csökken, így kevésbé terheli ilyen jellegű feldolgozásból fellépő hiba. Megállapítható, hogy a kisebb szemcseméretű kakukkfűvel végzett ultrahangos extrakció (5. ábra, alsó rész) minden hőmérsékleten magasabb hozamot eredményezett. Ennek oka nem pusztán a kisebb szemcseméretből eredő nagyobb fajlagos felület. A SEM mérések összehasonlításából látható, hogy a nagyobb szemcseméretű

frakció fás, száras növényi részeket is tartalmazott. Ezeken a növényi részeken néhol nem találhatóak mirigyszőrök, fedőszőrök, így bár a bemért kakukkfű nominális tömege azonos, valószínű az oldható komponensek mennyisége kevesebb. További hozamcsökkenést eredményez, hogy a fás részek nem üregesednek az extrakció során. Az üregesedés során a tömbfázisból anyag kerül az oldatba, ezzel tovább növelve a hozamot.

Az eredmények technológiai szempontból történő vizsgálatára érdemes a relatív hozamokat megvizsgálni egy választott időponthoz (ld. 1. táblázat). Egy reális technológia értéknek az öt percig tartó extrahálást választottam.

R [mm]	T [°C]	$\bar{Y}_5 / Y_{max}$
0,5-0,63	60	0,628
	42	0,522
	29	0,418
0,1-0,2	60	0,878
	42	0,787
	29	0,711

Látványos intenzifikálás valósítható meg ultrahang segítségével. Néhány irodalmi példával összehasonlítva az eredményeket, például Petrovics és munkatársai

1. táblázat: Öt perces relatív hozamok kakukkfű ultrahangos extrakciója során

kakukkfű ultrahangos extrakciós méréseik során 70%-os etanol oldószerben, indirekt szonifikáció mellett nem tapasztaltak azonnali lemosódást, de egy nagyságrenddel csökkent a műveleti idő Soxhlet extrakcióval összehasonlítva (400-ról 40 percre) [44]; Y. Tao és munkatársai [41] szőlő törkölyön végrehajtott ultrahangos extrakciójával 50%-os etanol oldószerrel, alacsonyabb akusztikus energiasűrűségek (6, 8, 14,2, 27,4, 47,4 W/l) alkalmazása mellett, nem figyeltek meg pillanatszerű leoldódást egy esetben sem, emellett hasonló relatív hozamokat magasabb műveleti idők mellett tudtak elérni. A két példa és eredményeim természetesen nem egyértelműen összehasonlíthatók, azonban egy számottevő feltehetően a jelenséget magyarázó különbség valószínűsíthető, az ultrahangos energiasűrűség méréseimben egy nagyságrenddel nagyobb, mint az említett példákban. Feltehetően olyan rendszerek esetén, ahol a felületi anyagmennyiség meghatározó hányadát adja az extrahálható komponenseknek, az ultrahang segítségével magas folyamat intenzifikálás érhető el a műveleti időre nézve.

6.3. Empirikus modellek illesztése:

Az empirikus modelleket jellemzően egy adott rendszer leírására szokták alkalmazni, amikor a folyamat okait nem kívánjuk a paraméterek függvényében teljesen megérteni, hanem műveleti szempontból az adott folyamatot kívánjuk kézben tartani. Esetünkben ez azt jelenti, hogy a mérések, melyekre empirikus modellt illesztünk hőmérséklet, szemcseméret és anyagi minőség szerint külön kezelendők. Globális illesztés ebben az esetben nem lehetséges, mert a modellek nem rendelkeznek sem szemcseméret, sem hőmérsékletfüggéssel. A Solverrel végzett

empirikus modellillesztéseket és azok jóságát szemcseméret és hőmérséklet szerint a következő két táblázat (2. táblázat; 3. táblázat) tartalmazza.

0,5-0,63 mm-es szemcseméretű frakció			
Modell	60 °C	42 °C	29 °C
Módosított Brunner modell: $Y = Y_0 + Y_{max} \cdot (1 - e^{-kt})$	0,086	0,104	0,073
Weibull modell: $Y = 1 - e^{\left(-\frac{t}{\delta}\right)^m}$	0,0080	0,0041	0,0021
Parabolikus diffúzió modell: $Y = A_0 + A_1 t^{\frac{1}{2}}$	$3,96 \cdot 10^{-6}$	$2,61 \cdot 10^{-6}$	$4,45 \cdot 10^{-6}$
Elovich modell: $Y = E_0 + E_1 \cdot \ln t$	$2,22 \cdot 10^{-5}$	$4,52 \cdot 10^{-5}$	$3,39 \cdot 10^{-5}$
Power Law modell: $Y = B \cdot t^n$	$1,05 \cdot 10^{-5}$	$1,35 \cdot 10^{-5}$	$1,37 \cdot 10^{-5}$

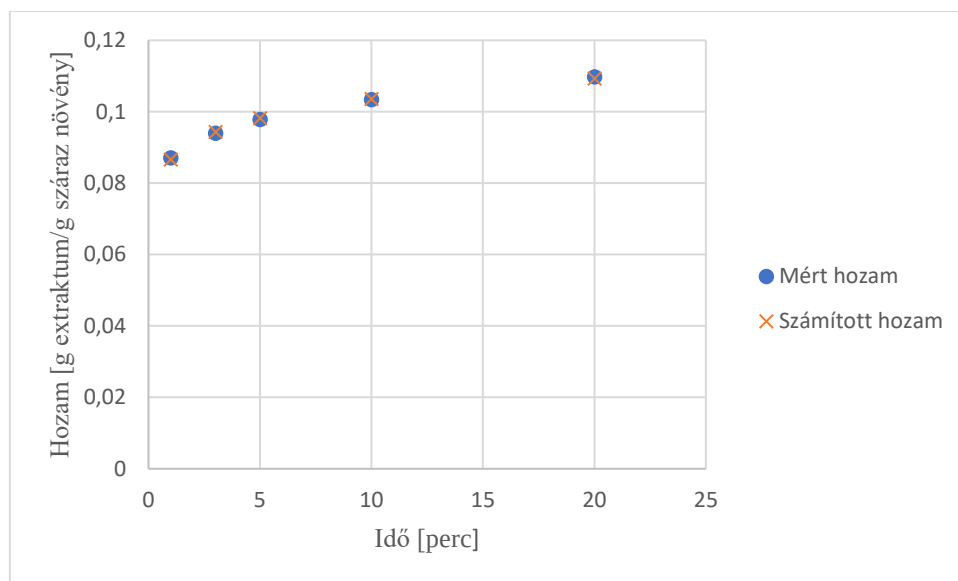
2. táblázat

0,1-0,2 mm-es szemcseméretű frakció			
Modell	60 °C	42 °C	29 °C
Módosított Brunner modell: $Y = Y_0 + Y_{max} \cdot (1 - e^{-kt})$	0,0172	0,0145	0,0137
Weibull modell: $Y = 1 - e^{\left(-\frac{t}{\delta}\right)^m}$	0,0397	0,0219	0,0167
Parabolikus diffúzió modell: $Y = A_0 + A_1 t^{\frac{1}{2}}$	$3,06 \cdot 10^{-5}$	$9,52 \cdot 10^{-6}$	$6,57 \cdot 10^{-6}$
Elovich modell: $Y = E_0 + E_1 \cdot \ln t$	$4,33 \cdot 10^{-5}$	$3,39 \cdot 10^{-5}$	$2,17 \cdot 10^{-6}$
Power Law modell: $Y = B \cdot t^n$	$3,81 \cdot 10^{-5}$	$2,54 \cdot 10^{-5}$	$6,84 \cdot 10^{-7}$

3. táblázat

A hibanégyzetek összegeinek értékéből jól látható, hogy az empirikus modellek nagy pontossággal írják le az egyedileg mért hozamgörbéket. A várakozástól eltérően legpontosabban a Power-Law modell illeszkedik a 0,1-0,2 mm-es szemcseméretű frakció 29

°C-os mérése esetén, mely számítást diagramon is ábrázoltam. Várakozásaink alapján a legpontosabb illesztést olyan modell adta volna, amely rendelkezik illeszthető konstanssal, hogy korrigálni tudja a méréseink során tapasztalt hirtelen hozamnövekedést a mérés elején.



6. ábra

Fontos megjegyezni, hogy az empirikus modellekben szereplő konstansoknak fizikai jelentésük az ultrahangos extrakció szempontjából nincs, csupán fizikai tartalmú paraméterek, de az extrakció kinetikai tulajdonságaira nem következtethetünk belőlük. Pontos illeszkedésük oka, hogy egyedileg minden hőmérsékleten és szemcseméreten végrehajtott mérés eredményeire illesztettem őket, valamint az, hogy több modell is tengelymetszet értéket tartalmaz, amely kedvez a már említett gyors koncentrációnövekedés leírásának.

A mért hozamértékek alapján összességében feltételezhető, hogy olyan esetben, amikor az extrahálendő komponens jelentős része található a kiindulási anyag felületén, a magas akusztikus energiasűrűség mellett végzett ultrahangos extrakció egy hatékonyan alkalmazható eljárás, melyet több empirikus modellel is jól le lehet írni technológia célra. Mivel rövid idő alatt a relatív hozam jellemzően több mint 50%-a elérhető és ez a jelenség minden vizsgált tartományban hőmérséklettől függetlenül érvényesül, jól alkalmazható technológia lehet hőérzékeny anyagok alacsony hőmérsékleten történő extrakciójára. A rövidebb kontaktidő és alacsony hőmérséklet miatt a célkomponens kis terhelés mellett relatív magas hozammal elválasztható.

6.4. Analitikus modellek illesztése

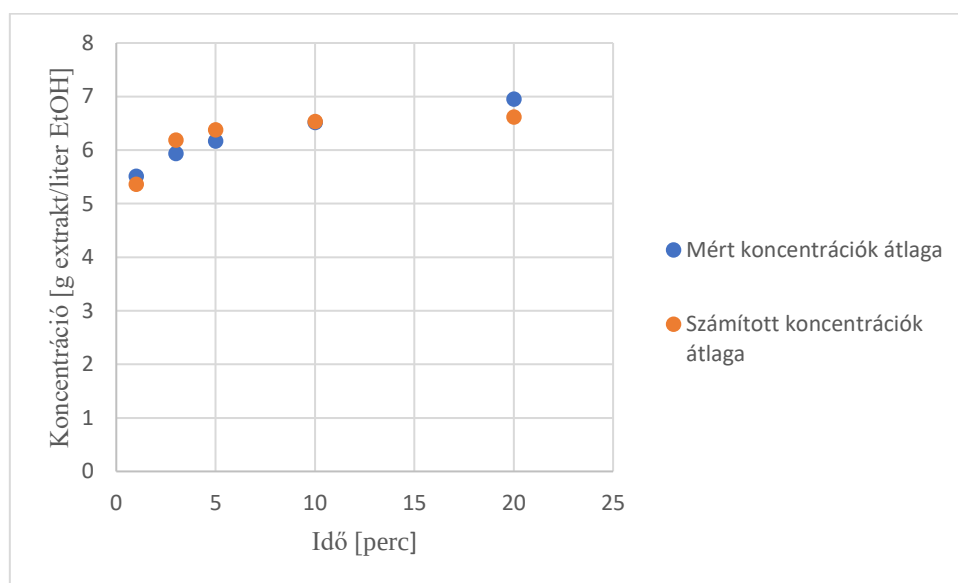
Az általam alkalmazott analitikus modellekről összességében elmondható, hogy konkrét komponensre alkalmazhatóak csak, mivel a koncentráció mindig adott komponensre írható csak fel. De célom volt, hogy megvizsgáljam, milyen pontossággal írja le esetemben a bruttó folyamatot, azaz az összes oldható komponens extrakcióját és az ultrahang esetleges hatását.

Az analitikus modellek alkalmazásának feltétele, hogy ismerjük a folyamat hajtóerejét, ez jelen esetben a koncentrációkülönbség. Ez számszerűsítve azt jelenti, hogy ismernünk kell az elérhető maximális koncentráció értékét az extrakció során, minden hőmérséklet esetén. Hogy ezeket az értékeket megkapjam, a 0,5-0,63 mm-es szemcseméretű frakció esetén minden hőmérsékleten végrehajtottam egy 120 perces mérést. A három mérés eredményére a már említett módosított Brunner egyenletet alkalmaztam.

Mindhárom mérés esetén a 120 percnél mért hozamot, azaz a végértéket nagy fokú pontossággal írja le a modell, a 120 perces mérés felhasználása nélkül (1% relatív hibával). Mivel ez a modell relatív pontosan becsülte a végértéket, a 0,1-0,2 mm-es szemcseméretű frakció esetén alkalmaztam a végértékek becslésére. A becslés jóságának ellenőrzésére 42 °C-os 0,1-0,2 frakcióból ellenőrzőmérést végeztem 1,3%-os relatív hiba adódott, ezért elfogadtam a végpont becsléseket 60 és 29 °C esetére is.

Peleg modell vizsgálata

A Peleg modell alkalmazásakor a legpontosabb illesztést a 0,1-0,2 mm-es szemcseméretű frakció 29 °C-on végrehajtott mérések egyesített hozamgörbe kaptam.



7. ábra

Bár a modellt eredetileg az élelmiszeriparban alkalmazták vízgőz szorpciós folyamatok leírására [45], egyensúlyi anyagátadási folyamat lévén érdemes megvizsgálni, hogy az egyenlet hogyan illeszkedik extrakciós folyamatokra. Látható, hogy még a legpontosabb illesztés esetén sem illeszkedik megfelelően a modell, ennek ellenére a modellben található $k_{1,2}$ rendelkezik fizikai értelemmel, mivel sebességi állandók. Mérési eredményeim azt mutatják, hogy a feltételezés, miszerint a szorpciós folyamatok és extrakciós folyamatok, hasonló mechanizmussal történnek ellentétes irányban nem alkalmas ultrahangos extrakció modellel történő leírásához.

Second order rate law modell vizsgálata

A *second order rate law* modell illesztése pontatlanabb eredményhez vezetett, mint a Peleg modell. Fick II. törvényének egyszerűsítésén alapul, a teljes anyagátadást írja le egy illeszthető paraméterrel, melynek az egyszerűsítésből adódóan hasonló fizikai értelme van, mint a diffúziós együtthatónak. Feltehetően ezek az elhanyagolások és egyszerűsítések már komoly pontatlanságot okoznak a modell illesztése során. A két eddig tárgyalt analitikus modell hibanégyzeteinek értéke táblázatos formában, melyből látszik, hogy már lokális formában is erős illeszkedési hiba lép fel (4. táblázat):

	0,1-0,2 mm-es frakció			0,5-0,63 mm-es frakció		
Modell	60 °C	42 °C	29 °C	60 °C	42 °C	29 °C
Peleg modell	0,498	0,726	0,243	0,445	0,493	0,399
<i>Second order rate law</i>	4,385	6,064	3,270	5,885	2,570	1,883

4. táblázat

Two-site kinetic model

A *two-site kinetic* modell (11) alapja Fick II. törvénye, mely két szakaszra bontja az anyagátadást, ami két diffúz folyamat összegét takarja. A modell első tagja, az első meredekebb szakaszt írja le, ami a felületi lemosodáshoz köthető, míg a második szakasz kevésbé meredek, ez a lassabb tömbfázisból történő anyagátadást jellemzi. Ahogy a (11) egyenletben látható, a modell 3 illesztendő paramétert tartalmaz: F , k_1 , valamint k_2 . Ebből következik, hogy egy komponens esetén a modell segítségével egy komponensre jellemző, két diffúziós folyamattal arányos számot számíthatunk. Amennyiben a modell esetünkben, azaz bruttó összetétel esetén is működik, akkor a 'k' értékekre, teljesül, hogy azok külön-külön egy bruttó diffúziós együtthatóval arányos számok. Ekkor egy Arrhenius-jellegű összefüggéssel kapcsolódnak a hőmérsékletre. Ez alapján szemcseméreten belül, hőmérsékletre nézve globálisan hajtottam

vége a modellezést (mivel 'k' értékének szemcseméretfüggése nincs), azaz a modellben szereplő 'k' értékek helyére azok hőmérsékletfüggését lehetséges helyettesíteni.

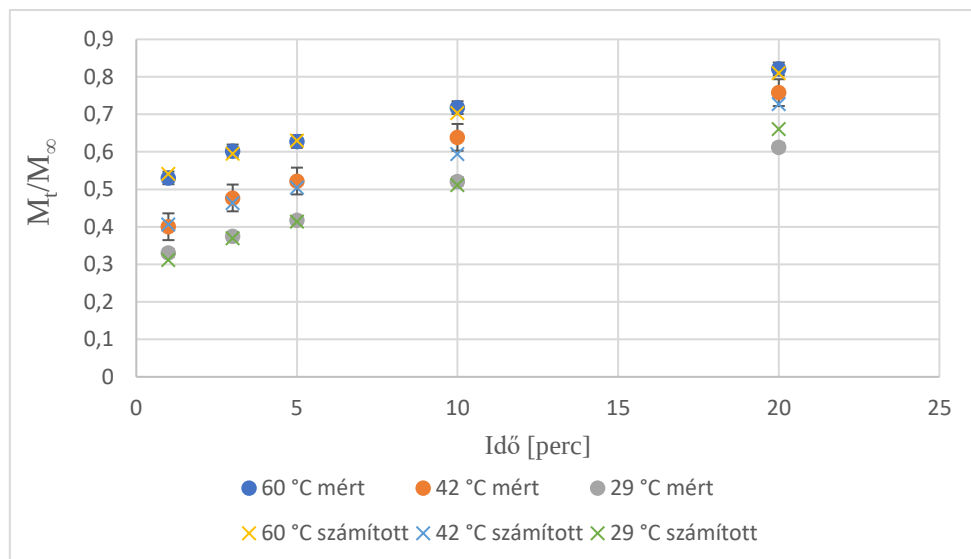
$$\frac{M_t}{M_\infty} = 1 - F \cdot e^{-k_1^0 e^{-q_1 \cdot \frac{1}{T}} t} - (1 - F) \cdot e^{-k_2^0 e^{-q_2 \cdot \frac{1}{T}} t} \quad (35)$$

Az eredeti Arrhenius-összefüggésben 'q' helyén az aktiválási energia és az egyetemes gázállandó hányadosa szerepelnek. Mivel esetemben a komponensek száma, móltömege, és aránya nem ismert, ebből fakadóan pedig az extrahált komponensek moláris mennyiségei sem, ezért helyettesíteni kell az energia tagot, mert tömegekből felépítve a modellt elvi hibás lenne az aktiválási energia felírása, mivel dimenzionálisan helytelen egy J/mol jellegű számot kapnom a módszerrel. A szemcseméretenként illesztett paraméterek értékét az 5. táblázatban foglalom össze.

	0,1-0,2 mm-es frakció			0,5-0,63 mm-es frakció		
Hőmérséklet [°C]	60	42	29	60	42	29
F [-]	0,84	0,72	0,63	0,54	0,40	0,30
k ₁ [1/*min]	3,23	3,19	3,15	3,49	3,45	3,41
k ₂ [1/*min]	0,050	0,044	0,040	0,044	0,039	0,036
k _{0,1} [1/min]	0,381			0,331		
k _{0,2} [1/min]	4,216			4,392		
q ₁ [K]	675,6			666,2		
q ₂ [K]	87,9			76,5		
hibanégyszetek összege	0,059			0,076		

5. táblázat

A modell jól illeszkedik globálisan és a hőmérséklet beágyazása a feltételezés helyességét alátámasztja. k₁ és k₂ értékeiről megállapítható, hogy tendenciáik és a nagyságrendi eltéréseik is megfelelnek a vártnak, mivel értékük a hőmérséklettel együtt csökken mind a gyors felületi oldódás, mind a tömbfázisból történő diffúzió esetén, amiből következik, hogy a folyamatok sebessége is csökken a hőmérséklettel. Ezt alátámasztja továbbá a kis hibanégyszetek értéke, melyet a pontatlanabb illesztést adó 0,5-0,63 mm-es szemcseméretű frakció eredményeinek példáján mutatok be.



8. ábra

A számított F értékek szintén koherens eredménynek vehetők, mindazonáltal összetettebben kezelendők. A hőmérséklet emelkedésével értéke mindkét szemcseméretű frakció esetén nő. Az F alapvetően a felületi mennyiséget hivatott leírni, vagyis a jelenlegi hozamgörbék alapján a „pillantszerűen” kinyerhető hányadot. Mivel a hőmérséklet emelkedésével az oldhatóság és a diffúzió sebessége nő, ezért a felületről oldatba jutó anyag mennyisége is valószínűleg látens módon növekszik. SEM méréseinkkel analógiát mutat továbbá, hogy nagyobb szemcseméret esetén F értékei alacsonyabbak, mivel a nagyobb szemcseméret esetén nem volt megfigyelhető az extrakció során a szemcsék üregesedése, tehát a tömbfázisból származó extraktum mennyisége a nagyobb szemcseméretű frakció esetén alacsonyabb.

Összefoglalva, a hőmérséklet egy Arrhenius-típusú összefüggéssel beágyazható a klasszikus két lépésű extrakciós mechanizmus modelljébe, ultrahangos extrakció esetén magas energia sűrűség mellett is.

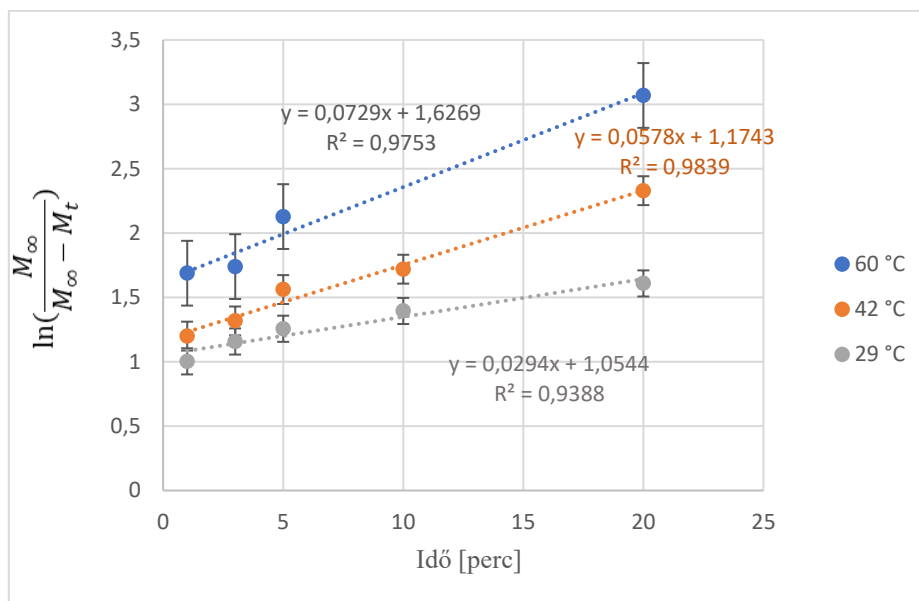
Effektív diffúziós együttható vizsgálata: a szemcseméret beillesztése

A *two-site kinetic* modell esetén a hőmérsékletek függéseket be lehetett illeszteni a modellbe, azonban a szemcseméretre nem volt egyértelmű beágyazhatóság. Az eredeti Fick II. törvényéből levezetett diffúziót leíró egyenletekben a részecskék formája is szerepel. Esetünkben lehet gömb vagy henger, azonban ekkor az egyenletek alakja eltérő lesz [38]. A SEM mérések alapján a 0,1-0,2 mm-es szemcseméretű frakciót gömb, míg a 0,5-0,63 mm-es frakciót henger alakú részecskék halmazának tekinthetjük inkább.

0,1-0,2 mm-es frakciónál, gömb alakú részecskék esetén a diffúziós együttható az alábbi, 2. fejezetben taglalt (18) linearizált egyenlettel számítható:

$$\ln\left(\frac{M_{\infty}}{M_{\infty} - M_t}\right) = \ln\frac{\pi^2}{6} + \frac{D_e\pi^2 t}{R^2}$$

A három különböző hőmérsékleten végrehajtott mérések eredményeit ábrázolva az alábbi diagramot kapjuk:



9.ábra

Látható, hogy az (18) linearizált egyenlet jól illeszkedik mindhárom hőmérsékleten, vagyis az eredmények megfelelő tengely választással lineárisra vezethetők vissza. Fontos megjegyezni, hogy a 60 °C-on végrehajtott mérések eredményei közül mérési megfontolások alapján kihagytam a 10 perces mérések eredményeit. Mivel a 95%-os konfidenciaértékek nem metszették az egyenest. Mivel az illesztésekből az egyenes meredekség szükséges a további számoláshoz, így a becslés javítására kihagytam ezt a pontot, feltehetően egyedi mérési hiba torzítása jelenik meg benne. Azonban az illesztésből származó paraméterek számítására még így is határozott az egyenlet.

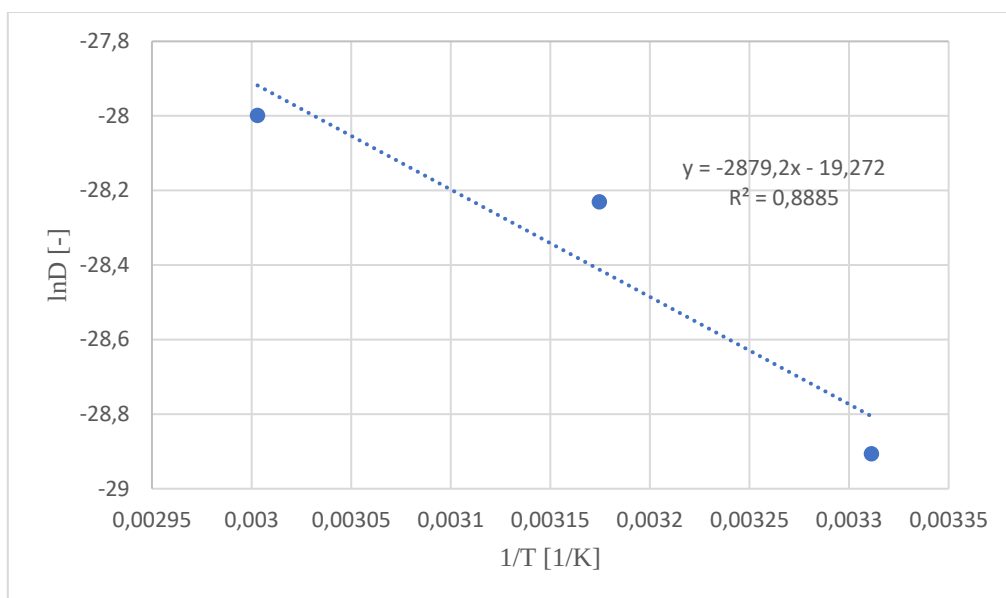
A (18) egyenlet levezetéséből adódik, hogy a 9. ábrán feltüntetett egyenesek tengelymetszete a részecskék alakjára jellemző állandó kellene legyen. Esetemben ezek az értékek bár hasonlóak, de nem egyeznek meg, mely arra vezethető vissza, hogy a szemcsék nem tökéletesen gömb alakúak és az áramlási viszonyok is befolyásolják értéküket [46]. A megegyező tengelymetszetek további feltétele, hogy az oldatban lévő részecskék homogén

eloszlásúak legyenek, melynek igazolására nem volt lehetőségem, ezek tudatában a tengelymetszetek értékét elfogadom.

Amennyiben a modell helyes, a részecske méret is beágyazható az effektív diffúziós együtthatóba akkor a hőmérsékletfüggés szintén Arrhenius-típusú összefüggéssel adható meg, de mivel a moláris mennyiségek helyett csak tömeg adatokkal rendelkezem, az aktiválási energia és a gázállandó hányadosa itt sem alkalmazható, így (22) egyenlet linerizált formáját [41] „p” paraméterrel helyettesítem:

$$\ln D_e = \ln D_0 - p \frac{1}{T} \quad (36)$$

Ekkor az effektív diffúziós együttható logaritmusát ábrázolva $1/T$ függvényében az alábbi 10. ábrát kapjuk:

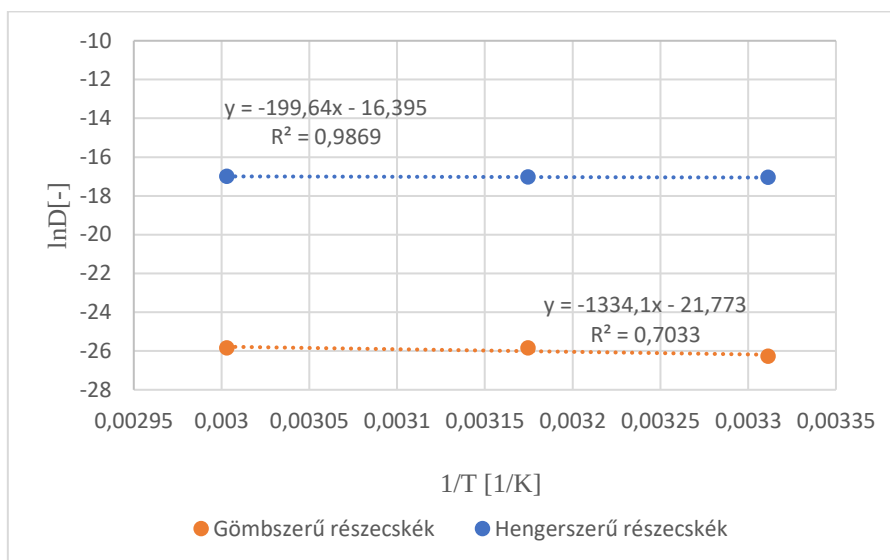


10. ábra

Az egyenes illeszkedése nem tökéletes, de mivel az y tengelyen ábrázolt effektív diffúziós együttható logaritmus már egy logaritmikusan számított értékből származik, a logaritmus által okozott torzítás még jelentősebb, mint a diffúziós együttható számításakor.

A megfigyelt tendencia helyesnek mondható, mert igazolja a felvetést, miszerint a diffúziós együttható értéke nő a hőmérséklettel és relatíve lineáris összefüggés alakul ki egy $\ln(D) - 1/T$ ábrázolás esetén [41]. Vagyis a bruttó extraktum tömegek segítségével is meghatározható egy effektív diffúziós együttható. A részecskék alakjának ismeretében választható olyan analitikus megoldás (ha egy fajta szemcsét feltételezünk) amellyel a rendszer hőmérséklet és szemcseméret függése is beilleszthető a modellbe.

0,5-0,63 mm-es szemcseméretű frakciók esetén a SEM képek alapján nehezebb beazonosítani a részecskék alakját, ezért mindkét esetre, gömbi és hengeres alak esetére is vizsgáltam a diffúziós együtthatót. Hengeres alakú részecskék esetén a diffúziós együttható a (21) egyenlet alapján számítható; míg gömb alakra a 0,1-0,2 mm-es frakció esetén is felhasznált (18) egyenletet alkalmaztam. Az illesztések eredménye a 11. ábrán láthatók:



11. ábra

A henger alakú részecskéket feltételező egyenes esetén nagyon pontos illesztést kapunk, azonban ez a modell természetéből fakadóan pontos kell, hogy legyen, mivel a diffúziós együttható egyenletében szerepel a Bessel függvény egy valós gyöke. Ez pedig egy „extra” illeszthető paraméterként javítja az illeszkedést. Kizárólag, hogy a többi módszerrel konzisztens módon kerüljön illesztésre. Az egyenes relatív kis meredekségéből következik, hogy a diffúziós együttható csak nagyon kismértékben függ a hőmérséklettől, ami valószínűleg hibás. Henger alakú részecskék feltételezésekor további hibát okozhatott, hogy adott esetben a növényi részek belsejében nem homogén a koncentráció eloszlás az extrakció kezdetekor, míg a modell helyfüggetlen koncentráció profilt definiál $t=0$ esetén a hengertestben. A SEM-es képek esetén is megfigyelhető, hogy a nagyobb szemcseméretű frakció esetén üregesedés nem jelentkezik, tehát a tömbfázisból történő diffúzió nem azonos a kisebb szemcseméretű frakcióéval. A 0,5-0,63 mm-es frakció esetén csak a felületen lévő fedőszőrök figyelhetők meg. A gömbi részecskéket feltételező modell esetén az illesztés jóval kevésbé pontos, valamint további kérdéseket vet fel a 0,1-0,2 mm-es frakció esetén ábrázolt egyenes meredekségéhez képesti eltérés. Mivel ugyanazon anyagot alkalmaztam minden mérés során, továbbá, ha feltesszük, hogy a 0,5-0,63 mm-es szemcseméretű frakció is gömbszerű részecskékből áll, akkor nincs mi indokolja az ekkora meredekségbeli eltérést. Mivel sem a hengeres, sem pedig

a gömbi részecskéken alapuló modell nem írja le megfelelően a diffúziós együtthatót, így ennek a frakciónak az esetében más modell alkalmazását javaslom.

Összefoglalás

Méréseim során kerti kakukkfű ultrahangos extrakcióját vizsgáltam magas 666,6 W/l-es energiasűrűség alkalmazása mellett. Oldószerként 99,8 V/V %-os etil-alkoholt alkalmaztam 1:15-ös [gr kakukkfű: ml oldószer] aránnyal. Méréseimet 29, 42, valamint 60 °C-on hajtottam végre két szemcseméreten, ezek 0,1-0,2 mm-es és 0,5-0,63 mm-es szemcseméretű frakciók voltak. Minden hőmérsékleten, mindkét szemcseméret esetén 3 belső mintavétellel 3-3 ismételt mérési sort hajtottam végre, a mérési sorok 5 pontból álltak (1, 3, 5, 10 és 20 perces mérések). A mérések eredményeül kapott koncentráció és hozamértékeket statisztikai eszközökkel értékeltem ki, a mérések bizonytalanságának értékelésére. Az extrakció hőmérsékletét és szemcseméret függését empirikus és analitikus modellek segítségével vizsgáltam, valamint az effektív diffúziós együtthatót határoztam meg. Munkám során azt tapasztaltam, hogy az extrakciós folyamatokra jellemző két szakasz (a kezdeti, gyorsabb felületről történő diffúzió, valamint az ezt követő lassabb, tömbfázisból történő diffúzió) közül, az első, meredek szakasz nem mérhető. Ennek oka feltételezhetően az, hogy a magas akusztikus energiasűrűség hatására a felületről történő oldódás általam nem mérhető sebességgel, megközelítőleg pillanatszerűen végbemegy. A folyamatból hőmérséklet és szemcseméret függetlenül kimutattam hogy a relatív hozamok értéke az 5. perc után már minden esetben 50% felett van. Vagyis műveleti idő szempontjából az extrakció intenzifikálható ultrahang alkalmazásával.

Empirikus modellillesztéseim során jó illeszkedést tapasztaltam. Mivel a modell paraméterek nem rendelkeznek fizikai értelemmel az ultrahangos extrakciós mérésekre vetítve, ezért ezen modellek kezelését hőmérsékletenként és szemcseméretenként külön kell végezni. Technológiai célokra azonban alkalmas lehet, ismert hőmérséklet és szemcseméret alapján előkísérletek segítségével becsülhető az elérhető hozam, ami folyamattervezési szempontból előnyös.

Az analitikus modellekkel már vizsgálható volt a folyamat hőmérsékletfüggése, valamint a szemcseméretfüggés is. A *two-site kinetic* modell az extrakció hőmérsékletfüggésére konzisztens eredményt adott. Fick II. törvényéből nem stacioner esetre levezetett egyenletet megoldva gömb alakú részecskéket feltételezve a 0,1-0,2 mm-es frakció esetén az eredmény alkalmasnak tűnik az effektív diffúziós együttható meghatározására. A nagyobb szemcseméret esetén sem gömbi, sem henger alakú részecskéket feltételezve nem volt alkalmas a modell az effektív diffúziós együttható szemcseméret függő leírására.

Köszönetnyilvánítás

Köszönetemet szeretném kifejezni témavezetőmnek, Dr. Vági Erika Máriának, hogy minden felmerülő kérdésben segítségemre volt, továbbá szeretném megköszönni lelkiismeretes munkáját konzulensemnek, Béri Jánosnak, aki mindig segítségemre volt a TDK dolgozatom megírása során.

Köszönöm Kerekes András laboratóriumi technikusnak, hogy méréseim során felmerülő technikai kérdésekben segítségemre volt.

Köszönet illeti továbbá a Szervetlen és Analitikai Kémia Tanszék két munkatársát, Dr. Koczka Béla Tanár Urat és Karajz Dániel PhD hallgatót, a pásztázó elektronmikroszkópos mérések során kívüli végrehajtásáért.

Irodalomjegyzék

- [1] Peter K. V., *Handbook of herbs and spices* 2. kiadás Woodhead Pub, 2012.
- [2] Bernáth Jenő, Gyógy- és aromanövények.
- [3] Fodorpataki László és Szigyártó Lídia Barta Csaba Növényteni ismeretek.
- [4] Pharmacopea Hungarica VIII – Thymi herba
- [5] Stahl-Biskup E. és munkatársai, “Thyme,” in *Handbook of Herbs and Spices: Second Edition*, 1 kötet, 2012, oldalak 499–525. doi: 10.1533/9780857095671.499.
- [6] Dános B., Farmakobotanika A gyógynövénytan alapjai, 1. kötet 1997.
- [7] Roby M. H. H. és munkatársai, “Evaluation of antioxidant activity, total phenols and phenolic compounds in thyme (*Thymus vulgaris* L.), sage (*Salvia officinalis* L.), and marjoram (*Origanum majorana* L.) extracts,” *Ind Crops Prod*, 43. kötet, 1 kiadás, oldalak 827–831, May 2013, doi: 10.1016/j.indcrop.2012.08.029.
- [8] Boskovic M. *et al.*, “Antimicrobial Activity of Thyme (*Tymus vulgaris*) and Oregano (*Origanum vulgare*) Essential Oils against Some Food-borne Microorganisms,” *Procedia Food Sci*, 5. kiadás, oldalak 18–21, 2015, doi: 10.1016/j.profoo.2015.09.005.
- [9] Lambert R. J. W. és munkatársai, “A study of the minimum inhibitory concentration and mode of action of oregano essential oil, thymol and carvacrol.”
- [10] Bernáth J., *Vadon termő és termesztett gyógynövények*, 2. kötet 1993.
- [11] Fonyó Z. és Fábry G., *Vegyipari művelettani alapismeretek*. Budapest: Nemzeti tankönyvkiadó Rt., 2004.
- [12] Biancardi E. és munkatársai, “Sugar Beet,” in *Root and Tuber Crops*, Springer New York, 2010, oldalak 173–219. doi: 10.1007/978-0-387-92765-7_6.
- [13] Poirier D. R. és munkatársai, *Transport Phenomena in Materials Processing*. Cham: Springer International Publishing, 2016. doi: 10.1007/978-3-319-48090-9.
- [14] Cséfalvay E. és munkatársai, *VEGYIPARI MŰVELETEK II. Anyagátadó műveletek és kémiai reaktorok (161-294)*, 2. kiadás, 2012.
- [15] Nagy B. és Simándi B., “Effects of particle size distribution, moisture content, and initial oil content on the supercritical fluid extraction of paprika,” *Journal of Supercritical Fluids*, 46. kötet, 3. kiadás, oldalak 293–298, Oct. 2008, doi: 10.1016/j.supflu.2008.04.009.
- [16] Baldosano H. Y. és munkatársai, “Effect of Particle Size, Solvent and Extraction Time on Tannin Extract from *Spondias purpurea* Bark Through Soxhlet Extraction,” 2015.
- [17] Panja P., “Green extraction methods of food polyphenols from vegetable materials,” *Current Opinion in Food Science*, 23. kötet, oldalak 173–182, Oct. 01, 2018. doi: 10.1016/j.cofs.2017.11.012.

- [18] Wu K. és munkatársai, "Mechanochemical assisted extraction: A novel, efficient, eco-friendly technology," *Trends in Food Science and Technology*, 66. kötet, oldalak 166–175, Aug. 01, 2017. doi: 10.1016/j.tifs.2017.06.011.
- [19] Routray W. és munkatársai, "Microwave-Assisted Extraction of Flavonoids: A Review," *Food and Bioprocess Technology*, 5. kötet, 2. kiadás oldalak 409–424, Feb. 2012. doi: 10.1007/s11947-011-0573-z.
- [20] Mandal V. és munkatársai, "Microwave Assisted Extraction-An Innovative and Promising Extraction Tool for Medicinal Plant Research." , *Pharmacognosy Reviews*, 2007, 1, 1, 7-18.
- [21] Rutkowska M. és munkatársai, "Ultrasound-Assisted Extraction," in *The Application of Green Solvents in Separation Processes*, 2017, oldalak 301–324. doi: 10.1016/B978-0-12-805297-6.00010-3.
- [22] Albu S. és munkatársai, "Potential for the use of ultrasound in the extraction of antioxidants from *Rosmarinus officinalis* for the food and pharmaceutical industry," in *Ultrasonics Sonochemistry*, 11. kötet, 3–4. kiadás, 2004, oldalak 261–265. doi: 10.1016/j.ultsonch.2004.01.015.
- [23] Sun Y. és munkatársai, "Effects of different factors of ultrasound treatment on the extraction yield of the all-trans- β -carotene from citrus peels," *Ultrason Sonochem*, 18 kötet, 1. kiadás, oldalak 243–249, 2011, doi: 10.1016/j.ultsonch.2010.05.014.
- [24] Tiwari B. K. és munkatársai, "Ultrasound: A clean, green extraction technology," *TrAC - Trends in Analytical Chemistry*, 71. kötet, oldalak 100–109, Sep. 01, 2015. doi: 10.1016/j.trac.2015.04.013.
- [25] Chemat F. és munkatársai, "Ultrasound assisted extraction of food and natural products. Mechanisms, techniques, combinations, protocols and applications. A review," *Ultrasonics Sonochemistry*, 34. kötet, oldalak 540–560, Jan. 01, 2017. doi: 10.1016/j.ultsonch.2016.06.035.
- [26] Pugin B., "Qualitative characterization of ultrasound reactors for heterogeneous sonochemistry*," 25. kötet, oldalak 49-55, 1987.
- [27] Mason T. J. és munkatársai, "Quantifying sonochemistry: casting some light on a 'black art,'" 30. kötet, oldalak 40-42, 1990.
- [28] Chemat F. és munkatársai, "Ultrasound assisted extraction of food and natural products. Mechanisms, techniques, combinations, protocols and applications. A review," *Ultrasonics Sonochemistry*, 34. kötet, oldalak 540–560, Jan. 01, 2017. doi: 10.1016/j.ultsonch.2016.06.035.
- [29] Wang W. *et al.*, "Ultrasound-assisted heating extraction of pectin from grapefruit peel: Optimization and comparison with the conventional method," *Food Chem*, 178. kötet, oldalak 106–114, Jul. 2015, doi: 10.1016/j.foodchem.2015.01.080.
- [30] Shirsath S.R. és munkatársai, "Intensification of extraction of natural products using ultrasonic irradiations-A review of current status," *Chemical Engineering and*

Processing: Process Intensification, 53. kötet oldalak 10–23, Mar. 2012. doi: 10.1016/j.cep.2012.01.003.

- [31] Youl J. és munkatársai “Modeling of nuclide release from low-level radioactive paraffin waste: a comparison of simulated and real waste,” 94. kötet, oldalak 161-178, 2002.
- [32] Kitanović S. és munkatársai, “Empirical kinetic models for the resinoid extraction from aerial parts of St. John’s wort (*Hypericum perforatum* L.),” *Biochem Eng J*, 41. kötet, 1. kiadás, oldalak 1–11, Aug. 2008, doi: 10.1016/j.bej.2008.02.010.
- [33] Padmaa Paarakh M. és munkatársai, “Release Kinetics-Concepts and applications.” *International Journey of Pharmacy Research and Technology*, 8. kötet, 2018
- [34] Plecas I. B., “Comparison of mathematical interpretation in radioactive waste leaching studies,” *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 258. kötet, 2. kiadás, oldalak 435-437, 2003.
- [35] Sinclair G. W. és Peppas N. A., “Analysis of non-fickian transport in polymers using simplified exponential expressions,” *J Memb Sci*, 17. kötet, 3. kiadás oldalak 329–331, Feb. 1984, doi: 10.1016/S0376-7388(00)83223-8.
- [36] Kashaninejad M. és munkatársai, “Freeze dried extract from olive leaves: Valorisation, extraction kinetics and extract characterization,” *Food and Bioproducts Processing*, 124 kötet, oldalak 196–207, Nov. 2020, doi: 10.1016/j.fbp.2020.08.015.
- [37] Brunner G. “Mass-transfer from solid material in gas extraction”. *Ber. Bunsenges Phys. Chem.* 1984, 88, 887-891.
- [38] Crank J., *The mathematics of diffusion*. Clarendon Press, 1975.
- [39] So G. C. és Macdonald D. G., “Kinetics of Oil Extraction from Canola (Rapeseed).”
- [40] Ali A. és munkatársai, “Ultrasound-assisted extraction of natural antioxidants from betel leaves (*Piper betle*): Extraction kinetics and modeling,” *Separation Science and Technology*, 53. kötet, 14. kiadás, oldalak 2192–2205, Sep. 2018, doi: 10.1080/01496395.2018.1443137.
- [41] Tao Y. és munkatársai, “Kinetic modeling of ultrasound-assisted extraction of phenolic compounds from grape marc: Influence of acoustic energy density and temperature,” *Ultrason Sonochem*, 21 kötet, 4. kiadás, oldalak 1461–1469, 2014, doi: 10.1016/j.ultsonch.2014.01.029.
- [42] Qu W. és munkatársai, “Extraction modeling and activities of antioxidants from pomegranate marc,” *J Food Eng*, 99. kötet, 1. kiadás, oldalak 16–23, Jul. 2010, doi: 10.1016/j.jfoodeng.2010.01.020.
- [43] Jurinjak Tušek és munkatársai, “Kinetics and thermodynamics of the solid-liquid extraction process of total polyphenols, antioxidants and extraction yield from Asteraceae plants,” *Ind Crops Prod*, 91. kötet, oldalak 205–214, Nov. 2016, doi: 10.1016/j.indcrop.2016.07.015.

- [44] Petrović S. S. és munkatársai, “Comparative analyses of the diffusion coefficients from thyme for different extraction processes,” *Journal of the Serbian Chemical Society*, 77. kötet, 6. kiadás, oldalak 799–813, 2012, doi: 10.2298/JSC110616009P.
- [45] Peleg M, “An Empirical Model for the Description of Moisture Sorption Curves.”
- [46] Anekpankul T. és munkatársai, “Extraction of anti-cancer damnacanthol from roots of *Morinda citrifolia* by subcritical water,” *Sep Purif Technol*, 55. kötet, 4. kiadás, oldalak 343–349, Jul. 2007, doi: 10.1016/j.seppur.2007.01.004.