

Національний технічний університет України
«Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського»
Міністерство освіти і науки України

Національний технічний університет України
«Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського»
Міністерство освіти і науки України

Кваліфікаційна наукова
праця на правах рукопису

ОСТАПЕНКО ЖАННА ІГОРІВНА

УДК 66.021.3:66.047:534.6

ДИСЕРТАЦІЯ
ІНТЕНСИФІКАЦІЯ ТЕПЛОМАСООБМІННИХ ПРОЦЕСІВ ПРИ
ЕКСТРАГУВАННІ РОСЛИННОЇ СИРОВИНИ В УМОВАХ УЛЬТРАЗВУКУ

133 Галузеве машинобудування
13 Механічна інженерія

Подається на здобуття наукового ступеня доктора філософії

Дисертація містить результати власних досліджень. Використання ідей, результатів і текстів інших авторів мають посилання на відповідне джерело

 _____ **Жанна ОСТАПЕНКО**

Науковий керівник: Мельник Вікторія Миколаївна, доктор технічних наук, професор

Київ – 2026

Анотація

Остапенко Ж.І. Інтенсифікація тепломасообмінних процесів екстрагування рослинної сировини в умовах дії ультразвукового випромінювання. - Кваліфікаційна наукова праця на правах рукопису.

Дисертація на здобуття наукового ступеня доктора філософії з галузі знань 13 Механічна інженерія за спеціальністю 133 Галузеве машинобудування. – Національний технічний університет України «Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського», Київ, 2026.

Екстрагування біологічно активних речовин (БАР) з рослинної сировини є важливим і часто використовуваним процесом у фармацевтичній, харчовій, косметичній та біотехнологічній промисловості. Від ефективності вилучення компонентів природного походження значною мірою залежить економічна доцільність виробництва та якість кінцевого продукту. Разом із зростанням попиту на натуральні, екологічно чисті та біологічно безпечні препарати зростають вимоги до підвищення ефективності процесів, що дозволяють отримувати БАР із мінімальними втратами та без застосування агресивних реагентів або високотемпературних режимів. Традиційні методи екстрагування, засновані на дифузійно-конвективному масопереносі, характеризуються значною тривалістю, високими енерговитратами та відносно низьким ступенем вилучення цільових речовин. Їх ефективність суттєво залежить від морфологічної структури рослинної сировини, теплофізичних властивостей екстрагентів та інтенсивності тепломасообмінних процесів.

Одним із перспективних напрямів інтенсифікації процесів масо- та теплопереносу в системах «рослинна сировина – екстрагент» є застосування ультразвукового випромінювання. Ультразвук здатний ініціювати кавітаційні процеси, що супроводжуються утворенням і схлопуванням бульбашок у рідині, локальними перепадами тиску,

мікротурбулізацією та виникненням ударних хвиль. Сукупність цих явищ забезпечує механічне руйнування клітинних стінок, зменшення товщини дифузійного приграничного шару, покращення тепломасообміну та прискорення дифузійних процесів. Ультразвуковий вплив дозволяє значно скоротити тривалість екстрагування та збільшити вихід БАР без підвищення температури, що є критично важливим для термолабільних сполук.

Метою дослідження є розробка науково обґрунтованих підходів до інтенсифікації тепломасообмінних процесів екстрагування біологічно активних речовин із різних типів рослинної сировини шляхом застосування ультразвукового випромінювання та раціонального добору екстрагентів.

Методи дослідження. У дисертаційній роботі використано комплекс теоретичних, експериментальних та чисельних методів дослідження, що забезпечили системний аналіз процесів тепломасообміну під час екстрагування рослинної сировини в умовах дії ультразвуку.

Теоретичні дослідження ґрунтувалися на законах розподілу компонентів між фазами, які описують статичні закономірності процесу екстрагування, а також на фундаментальних законах переносу речовини, що визначають швидкість масопередачі та характер перебігу процесу. Для опису динаміки переносу речовин використано рівняння конвективної дифузії з відповідними початковими та граничними умовами, які задають початкові й кінцеві концентрації компонентів у фазах, а також рівняння Нав'є-Стокса для опису гідродинаміки рідкої фази.

На основі інтегрування рівнянь конвективної дифузії та їх поєднання з рівняннями руху рідини отримано математичні залежності, що характеризують кінетику процесу екстрагування та дозволяють оцінити вплив основних технологічних і гідродинамічних параметрів на інтенсивність масообміну.

Експериментальні дослідження включали визначення якісного та кількісного складу екстрактів із застосуванням методів вискоєфективної тонкошарової хроматографії, що забезпечило ідентифікацію цільових компонентів та оцінку ефективності процесу екстрагування за різних режимів обробки.

Чисельне моделювання процесів гідродинаміки та масопереносу здійснювали з використанням методів обчислювальної гідродинаміки (CFD). Розрахунки виконували із застосуванням солвера CFX у програмному пакеті ANSYS CFX, що дало змогу змодельовати поля швидкостей, тиску та концентрацій у робочому об'ємі апарата, а також проаналізувати вплив ультразвукової дії на інтенсифікацію процесів масообміну.

Практичне значення отриманих у дисертаційній роботі результатів полягає в можливості їх використання при проєктуванні, удосконаленні та оптимізації ультразвукових екстракційних процесів і апаратів для вилучення біологічно активних речовин з рослинної сировини.

Встановлені закономірності впливу параметрів ультразвукового випромінювання на тепломасообмінні процеси в системі «рослинна сировина-екстрагент» можуть бути використані при розрахунку та виборі раціональних режимів роботи ультразвукових екстракторів, а також для інтенсифікації масопереносу під час екстрагування цільових компонентів.

Розроблені математичні та комп'ютерні моделі процесів замочування та ультразвукового екстрагування дозволяють прогнозувати параметри тепломасообміну, швидкість масопереносу та розподіл концентрацій компонентів у твердій і рідкій фазах, що створює основу для оптимізації технологічних режимів і скорочення тривалості процесів екстрагування.

Запропоновані підходи до чисельного моделювання ультразвукових екстракційних апаратів у середовищі ANSYS CFX можуть бути використані

при інженерному проєктуванні та модернізації акустичних екстракторів, а також при обґрунтуванні їх конструктивних і режимних параметрів.

Результати дисертаційної роботи можуть бути використані у фармацевтичній, харчовій та біотехнологічній галузях при створенні та вдосконаленні технологій одержання екстрактів біологічно активних речовин з рослинної сировини для виробництва лікарських засобів, функціональних харчових продуктів, косметичних та біотехнологічних препаратів.

Окремі технічні рішення, запропоновані в дисертаційній роботі, захищені патентами України на корисні моделі та можуть бути використані при розробленні нових або модернізації існуючих ультразвукових екстракційних установок.

Матеріали дисертаційної роботи впроваджено в навчальний процес та використовуються при підготовці і викладанні лекційних занять у межах освітніх компонентів, зокрема «Ультразвукові методи в біотехнології», а також дисциплін, пов'язаних із процесами та апаратами харчових і біотехнологічних виробництв.

Наукова новизна отриманих результатів полягає в наступному:

вперше:

- встановлено закономірності впливу ультразвукового випромінювання на тепломасообмінні процеси для різних типів рослинної сировини та екстрагентів;

- розроблено математичну модель процесу замочування рослинної сировини з урахуванням особливостей капілярно-пористої структури;

удосконалено:

- математичну модель ультразвукового екстрагування БАР;
- підходи до моделювання акустичних екстракторів у середовищі ANSYS CFX.

В першому розділі проведено аналіз літературних джерел щодо традиційних та сучасних методів екстрагування біологічно активних речовин із рослинної сировини. Розглянуто фізико-хімічні основи процесу екстрагування, класифікацію рослинної сировини та вплив її структурних властивостей на ефективність вилучення цільових компонентів. Проаналізовано традиційні методи екстрагування, їхні переваги та обмеження. Детально описано сучасні інноваційні методи, зокрема мікрохвильову, надкритичну та ультразвукову екстракцію, які забезпечують інтенсифікацію масопереносу та зниження тривалості процесу. Проаналізовано гідродинамічні, тепломасообмінні та енергетичні характеристики ультразвукового поля, а також параметри, що визначають ефективність ультразвукового екстрагування. Наведено огляд конструкцій ультразвукових екстракційних установок, зондів і комбінованих методів, що поєднують ультразвук із традиційними підходами. Виявлено основні тенденції та проблеми впровадження ультразвукових технологій, включаючи вплив параметрів поля, типу сировини та властивостей екстрагенту.

В другому розділі викладено методику експериментальних досліджень, опис установки, характеристики рослинної сировини та екстрагентів. Проведено експериментальні дослідження та побудовано математичну модель замочування рослинної сировини. Визначено вплив ультразвукового випромінювання на структуру рослинної сировини та виходу цільового продукту.

В третьому розділі проведено експериментальні дослідження кінетики екстрагування та побудовано математично модель кінетики процесу екстрагування біологічно активних речовин з рослинної сировини під впливом ультразвукового випромінювання. Проведено хроматографічний аналіз отриманих екстрактів для встановлення якісних та кількісних показників.

В четвертому розділі проаналізовано сучасне апаратне забезпечення для інтенсифікації процесів екстрагування рослинної сировини. Побудовано комп'ютерну модель акустичного екстрактора та проведено моделювання гідродинамічних та тепломасообмінних процесів в ньому.

Особистий внесок здобувача. Всі основні результати, відображені в дисертаційній роботі, отримано здобувачем особисто. Здобувачем проведено аналіз літературних джерел та визначено напрямки досліджень. Проведено експериментальні дослідження замочування та екстрагування під дією ультразвуку. Виконано хроматографічний аналіз екстрактів та мікроскопію структури сировини. Дисертантом розроблено математичні моделі процесів замочування та ультразвукового екстрагування та створено комп'ютерну модель акустичного екстрактора та проведено чисельні дослідження. Дисертаційна робота виконана на кафедрі біотехніки та інженерії Національного технічного університету України «Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського», під керівництвом д.т.н., проф. Мельник В.М. Робота є результатом самостійних досліджень Остапенко Ж.І. Аналіз результатів та підготовка публікацій за результатами досліджень виконані за участі співавторів.

За темою дисертації опубліковано 17 наукових праць, в тому числі: 5 наукових статей, з яких 2 статті опублікована в періодичних виданнях, що входять до наукометричних баз Scopus, 3 статті в фахових періодичних виданнях, 9 тез доповідей на всеукраїнських і міжнародних конференціях, 3 патенти України на корисну модель.

Структура і обсяг дисертації. Дисертаційна робота викладена на 196 сторінках, у тому числі основний текст дисертації складає 178 сторінок друкованого тексту і містить вступ, чотири розділи, загальні висновки та список використаної літератури. Робота має 125 літературних джерел, 2 додатки, 56 рисунків та 10 таблиць.

Ключові слова: ультразвук, екстракція, кавітація, математична та комп'ютерна модель, гідродинаміка, температура, екстракт, тепломасообмін, рослинна сировина, тверда речовина-рідина.

Summary

Ostapenko Zh.I. Intensification of heat and mass transfer processes of plant raw material extraction under ultrasound conditions. - Qualifying scientific work, manuscript.

PhD thesis for obtaining the scientific degree of Doctor of Philosophy in the field of knowledge 13 Mechanical Engineering in the specialty 133 Industrial Engineering. - National Technical University of Ukraine “Igor Sikorsky Kyiv Polytechnic Institute”, Kyiv, 2026.

Extraction of biologically active substances (BAS) from plant raw materials is an important and widely used process in the pharmaceutical, food, cosmetic, and biotechnological industries. The economic feasibility of production and the quality of the final product largely depend on the efficiency of extracting components of natural origin. Along with the growing demand for natural, environmentally friendly, and biologically safe products, the requirements for increasing the efficiency of processes that allow obtaining BAS with minimal losses and without the use of aggressive reagents or high-temperature regimes are increasing. Traditional extraction methods based on diffusion-convective mass transfer are characterized by long duration, high energy consumption, and a relatively low degree of target substance. Their efficiency significantly depends on the morphological structure of plant raw materials, the thermophysical properties of extractants, and the intensity of heat and mass transfer processes.

One of the efficient approach for intensifying mass and heat transfer processes in “plant raw material – extractant” systems is the use of ultrasonic radiation. Ultrasound is capable of initiating cavitation processes accompanied by the formation and collapse of bubbles in a liquid, local pressure fluctuations, microturbulization, and the generation of shock waves. The combination of these phenomena ensures mechanical destruction of cell walls, reduction of the diffusion boundary layer, improvement of heat and mass transfer, and

acceleration of diffusion processes. Ultrasonic exposure makes it possible to significantly reduce the duration of extraction and enhance the yield of BAS without increasing the temperature, which is critically important for thermolabile compounds.

The aim of the study is to develop scientifically substantiated approaches to the intensification of heat and mass transfer processes of biologically active substances extraction from various types of plant raw materials by applying ultrasonic radiation and rational selection of extractants.

Research methods. The dissertation employs a comprehensive set of theoretical, experimental, and numerical research methods that ensured a systematic analysis of heat and mass transfer processes during the plant raw materials extraction under ultrasonic action.

Theoretical investigations were based on the laws of component distribution between phases, which describe the static regularities of the extraction process, as well as on the fundamental laws of mass transfer that determine the rate of mass transfer and the nature of the process. To describe the dynamics of substance transport, the convective diffusion equation with appropriate initial and boundary conditions was used, defining the initial and final concentrations of components in the phases, along with the Navier–Stokes equations to describe the hydrodynamics of the liquid phase.

Mathematical relations that characterize the kinetics of the extraction process and allow us to assess the influence of the main technological and hydrodynamic parameters on the intensity of mass transfer were obtained based on the integration of convective diffusion equations and their combination with fluid motion equations

Experimental research included the determination of the qualitative and quantitative composition of extracts using high-performance thin-layer chromatography methods, which ensured the identification of target components

and the evaluation of the efficiency of the extraction process under various treatment regimes.

Numerical modeling of hydrodynamic and mass transfer processes was carried out using computational fluid dynamics (CFD) methods. The calculations were performed using the CFX solver within the ANSYS CFX software package, to model velocity, pressure, and concentration fields in the working volume of the apparatus, as well as to analyze the effect of ultrasonic action on the intensification of mass transfer processes.

The practical value of the results obtained in the dissertation lies in the possibility of their application in the design, improvement, and optimization of ultrasonic extraction processes and equipment for the biologically active compounds extraction from plant raw materials.

The established regularities of the ultrasonic irradiation influence parameters on heat and mass transfer processes in the “plant raw material-extractant” system can be used in the calculation and selection of rational operating modes of ultrasonic extractors, as well as for mass transfer intensifying during the extraction of target components.

The developed mathematical model of raw materials soaking process and computer model of ultrasonic extraction processes make it possible to predict heat and mass transfer parameters, mass transfer rates, and the distribution of component concentrations in the solid and liquid phases, thereby providing a basis for optimizing technological regimes and reducing the duration of extraction processes.

The proposed approaches to the numerical modeling of ultrasonic extraction equipment in the ANSYS CFX can be applied in the engineering design and modernization of acoustic extractors, as well as in substantiating their structural and operational parameters.

The results of the dissertation may be applied in the pharmaceutical, food, and biotechnological industries in the development and improvement of

technologies for obtaining biologically active compounds extracts from plant raw materials for the production of medicines, functional foods, cosmetic products, and biotechnological preparations.

Certain technical solutions proposed in the dissertation are protected by Ukrainian utility model patents and may be used in the development of new ultrasonic extraction equipment or in the modernization of existing ones.

The dissertation materials have been implemented in the educational process and are used in the preparation of lectures within academic courses, in particular “Ultrasonic Methods in Biotechnology,” as well as in disciplines related to processes and equipment of food and biotechnological production.

The scientific novelty of the obtained results consists is as follows:
for the first time:

- regularities of the influence of ultrasonic radiation on heat and mass transfer processes for various types of plant raw materials and extractants have been established;

- a mathematical model of the soaking process of plant raw materials has been developed, to meet the features of the capillary-porous structure;

improved:

- the mathematical model of ultrasonic extraction of BAS;

- approaches to modeling acoustic extractors in the ANSYS CFX.

In the first chapter, an analysis of literature sources on traditional and modern methods of extraction of biologically active substances from plant raw materials was conducted. The physicochemical fundamentals of the extraction process, classification of plant raw materials, and the influence of their structural properties on the efficiency of target component recovery was considered. Traditional extraction methods, their advantages and limitations, was analyzed. Modern innovative methods, in particular microwave, supercritical, and ultrasonic extraction, which provide intensification of mass transfer and reduction of process duration, was described in detail. Hydrodynamic, heat and mass

transfer, and energy characteristics of the ultrasonic field, as well as parameters determining the efficiency of ultrasonic extraction, was analyzed. An overview of the designs of ultrasonic extraction plants, probes, and methods that combine ultrasound with traditional approaches was presented. The main trends and problems of implementing ultrasonic technologies was identified, including the influence of field parameters, type of raw material, and properties of the extractant.

In the second chapter, the methodology of experimental studies, description of the plant, characteristics of raw materials and extractants was presented. Experimental studies was carried out and a mathematical model of soaking of plant raw materials was developed. The influence of ultrasonic radiation on the plant raw materials structure and the yield of the target product was determined.

In the third chapter, experimental studies of extraction kinetics was carried out and a mathematical model of the kinetics of the extraction process of biologically active substances from plant raw materials under the influence of ultrasonic radiation was developed. Chromatographic analysis of the obtained extracts was performed to establish qualitative and quantitative indicators.

In the fourth chapter, modern equipment for intensifying extraction processes of plant raw materials was analyzed. A computer model of an acoustic extractor is developed and modeling of hydrodynamic and heat and mass transfer processes in it was carried out.

Personal contribution of the PhD student. All the main results presented in the dissertation were obtained personally by the student. The student performed an analysis of literature sources and determined the direction of research. Experimental studies of soaking and extraction under ultrasonic action were conducted. Chromatographic analysis of extracts and microscopy of raw material structure were performed. Mathematical models of soaking and ultrasonic extraction processes were developed, and a computer model of an acoustic

extractor was created with numerical studies conducted. The dissertation work was carried out at the Department of Biotechnics and Engineering of the National Technical University of Ukraine “Igor Sikorsky Kyiv Polytechnic Institute”, under the supervision of Doctor of Technical Sciences, Professor Melnyk V.M. The work is the result of independent research by Ostapenko Zh.I. Analysis of results and preparation of publications based on the research were carried out with the participation of co-authors.

17 scientific works have been published on the topic of the dissertation, including: 5 scientific articles, of which 2 was published in periodicals included in the Scopus scientometric databases, 3 articles in a professional periodicals, 9 abstracts of reports at Ukrainian and International conferences, and 3 patents of Ukraine for a utility model.

Structure and scope of the dissertation. The dissertation is presented on 196 pages, including the main text of the dissertation, which is 178 pages of printed text and contains an introduction, four chapters, general conclusions and a list of references. The work has 125 literary sources, 2 appendices, 56 figures and 10 tables.

Keywords: ultrasound, extraction, cavitation, mathematical and computer model, hydrodynamics, temperature, extract, heat and mass transfer, plant raw materials, solid-liquid.

ЗМІСТ

ВСТУП	18
РОЗДІЛ 1. ЛІТЕРАТУРНИЙ ОГЛЯД.....	35
1.1. Екстрагування з рослинної сировини.....	36
1.1.1. Традиційні методи екстрагування.....	38
1.1.2. Сучасні методи екстрагування рослинної сировини.....	43
1.2. Теоретичні основи ультразвуку та його взаємодії з матеріалами	47
1.2.1. Основні характеристики ультразвукового поля.....	47
1.2.2. Механізми взаємодії ультразвуку з рідиною та твердою фазою.....	48
1.2.3. Вплив технологічних параметрів.....	53
1.2.4. Перехідні та стаціонарні ефекти.....	55
1.3. Ультразвукова інтенсифікація процесів екстрагування	56
1.3.1. Обладнання для ультразвукової екстракції.....	58
1.4. Висновки до розділу 1.....	62
РОЗДІЛ 2. ДОСЛІДЖЕННЯ ПРОЦЕСІВ ЗАМОЧУВАННЯ РОСЛИННОЇ СИРОВИНИ.....	63
2.1. Процеси масообміну в системі тверде тіло-рідина	63
2.2. Екстрагування висушеної рослинної сировини	67
2.2.1. Механізм проникнення екстрагенту у висушену рослинну сировину.....	68
2.2.2. Процес замочування речовин, що знаходяться всередині рослинної сировини.....	70
2.2.3. Процес розчинення речовин, що знаходяться в клітинних стінках... 70	
2.2.4. Механізм масопереносу речовин через пористі клітинні стінки рослинної сировини	72
2.2.5. Механізм масовіддачі речовин з поверхні рослинної сировини у розчин	74
2.3. Експериментальні дослідження замочування рослинної сировини.....	75

2.3.1. Сировина для проведення експериментальних досліджень.....	75
2.3.2. Обладнання для проведення експериментальних досліджень.....	83
2.3.3. Екстрагенти для експериментальних досліджень	85
2.3.4. Методика проведення експериментальних досліджень	86
2.3.5. Аналіз результатів експериментальних досліджень	88
2.3.6. Вплив замочування на структуру рослинної сировини	91
2.4. Математична модель процесу замочування рослинної сировини	96
2.4.1. Результати математичного моделювання	100
2.4.2. Аналіз отриманих результатів	103
2.5. Висновки до розділу 2.....	105
РОЗДІЛ 3. КІНЕТИКА ПРОЦЕСУ ЕКСТРАКЦІЇ РОСЛИННОЇ СИРОВИНИ В УМОВАХ ДІЇ УЛЬТРАЗВУКОВОГО ВПЛИВУ	106
3.1. Експериментальні дослідження кінетики екстрагування БАР з рослинної сировини	107
3.1.1. Сировина та екстрагенти	107
3.1.2. Методика проведення експериментальних досліджень	109
3.1.3. Обробка експериментальних даних.....	110
3.2. Математична модель процесу екстрагування БАР з рослинної сировини в умовах дії ультразвукового випромінювання.....	114
3.2.1. Результати математичного моделювання	117
3.3. Хроматографічне дослідження екстрактів	120
3.3.1. Методика проведення досліджень	120
3.3.2. Аналіз отриманих результатів	121
3.4. Висновки до розділу 3.....	128
РОЗДІЛ 4. КОНЦЕПЦІЯ ТА МОДЕЛЮВАННЯ АКУСТИЧНОГО ЕКСТРАКТОРА ДЛЯ ІНТЕНСИФІКАЦІЇ ПРОЦЕСІВ ТЕПЛОМАСООБМІНУ	130
4.1. Експериментальний стенд для дослідження ультразвукової дії на рідину.....	132

4.2. Аналіз конструктивних рішень для інтенсифікації процесів екстрагування БАР з рослинної сировини	136
4.2.1. Газліфтний барботажний апарат з ультразвуковим перемішуванням	137
4.2.2. Вібраційний екстрактор	139
4.2.3. Вібраційно-акустичний екстрактор	142
4.2.4. Циркуляційно-акустичні екстрактори	143
4.3. Комп'ютерне моделювання поширення акустичних хвиль в циркуляційно-акустичному екстракторі.....	147
4.3.1. Побудова комп'ютерної моделі	148
4.3.2. Результати комп'ютерного моделювання.....	151
4.4. Висновки до розділу 4.....	159
ВИСНОВКИ.....	161
СПИСОК ВИКОРИСТАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ.....	164
ДОДАТОК А	179
ДОДАТОК Б.1	182
ДОДАТОК Б.2	189

ВСТУП

Актуальність теми. Екстрагування біологічно активних речовин (БАР) з рослинної сировини є важливим і часто використовуваним процесом у фармацевтичній, харчовій, косметичній та біотехнологічній промисловості. Від ефективності вилучення компонентів природного походження значною мірою залежить економічна доцільність виробництва та якість кінцевого продукту. Разом із зростанням попиту на натуральні, екологічно чисті та біологічно безпечні препарати зростають вимоги до підвищення ефективності процесів, що дозволяють отримувати БАР із мінімальними втратами та без застосування агресивних реагентів або високотемпературних режимів. Традиційні методи екстрагування, засновані на дифузійно-конвективному масопереносі, характеризуються значною тривалістю, високими енерговитратами та відносно низьким ступенем вилучення цільових речовин. Їх ефективність суттєво залежить від морфологічної структури рослинної сировини, теплофізичних властивостей екстрагентів та інтенсивності тепломасообмінних процесів.

Одним із перспективних напрямів інтенсифікації процесів масо- та теплопереносу в системах «рослинна сировина – екстрагент» є застосування ультразвукового випромінювання. Ультразвук здатний ініціювати кавітаційні процеси, що супроводжуються утворенням і схлопуванням бульбашок у рідині, локальними перепадами тиску, мікротурбулізацією та виникненням ударних хвиль. Сукупність цих явищ забезпечує механічне руйнування клітинних стінок, зменшення товщини дифузійного приграничного шару, покращення тепломасообміну та прискорення дифузійних процесів. Ультразвуковий вплив дозволяє значно скоротити тривалість екстрагування та збільшити вихід БАР без підвищення температури, що є критично важливим для термолабільних сполук.

Актуальність досліджень у напрямку ультразвукового екстрагування зумовлена також значними відмінностями між різними типами рослинної сировини. Корені валеріани, корені солодки, кора дуба та кора крушини відрізняються щільністю, пористістю, вологоємністю, хімічним складом і капілярно-пористою структурою. Це визначає різну реакцію сировини на ультразвуковий вплив та різну інтенсивність тепломасообмінних процесів. Окрім того, вибір екстрагенту (вода, 40% та 70% етанол) суттєво впливає на параметри кавітації, в'язкість, тепловіддачу, полярність та швидкість дифузії біологічно активних речовин. Тому для забезпечення оптимальних умов екстрагування необхідно враховувати сукупний вплив типу сировини, властивостей екстрагенту та параметрів ультразвукового поля.

Незважаючи на значну кількість робіт, присвячених окремим аспектам ультразвукової обробки, науково обґрунтовані підходи до моделювання та оптимізації тепломасообмінних процесів в екстракційних системах залишаються недостатньо розвиненими. Більшість досліджень зосереджена на емпіричному визначенні кінетичних параметрів, тоді як математичні моделі теплопереносу та масопереносу в умовах ультразвукового впливу для різних типів рослинної сировини практично відсутні або не враховують багатозначність та неоднорідність структур. Крім того, реальні апаратурні системи мають складну гідродинаміку та нерівномірний розподіл акустичної енергії, що ускладнює прогнозування параметрів процесу без залучення сучасних засобів комп'ютерного моделювання.

Технологічні та наукові завдання, пов'язані з інтенсифікацією ультразвукового екстрагування, потребують комплексного підходу, який включає експериментальні дослідження тепломасообмінних процесів, оцінку кінетики вилучення БАР, аналіз структурних змін рослинної сировини, математичне моделювання процесів замочування та екстрагування, а також чисельне моделювання гідродинамічних та

акустичних явищ у екстракторах. Створення науково обґрунтованих моделей і рекомендацій дозволить оптимізувати режими ультразвукового впливу, підвищити ефективність екстрагування та забезпечити стабільність якісного складу отриманих екстрактів.

Таким чином, дослідження, спрямовані на інтенсифікацію тепломасообмінних процесів під час ультразвукового екстрагування рослинної сировини, є актуальними з точки зору сучасних вимог до технологій переробки природних матеріалів, підвищення продуктивності екстракційних процесів, енергоефективності виробництва та забезпечення високої якості цільових продуктів. Вирішення зазначених наукових завдань має важливе значення для розвитку інноваційних технологій у фармацевтичній, харчовій, косметичній і біотехнологічній галузях.

Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами. Дисертаційне дослідження виконувалось на кафедрі біотехніки та інженерії Національного технічного університету України «Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського» в рамках:

- ініціативної науково-дослідної роботи «Розробка технологій для проведення процесів масообміну в системах тверде тіло-рідина в умовах дії ультразвуку» (номер державної реєстрації 0120U101421 від 20.04.2020 р.);

- стартап-проєкту «Акустичний екстрактор для рослинної сировини» (рівень технологічної готовності TRL 4), який вийшов до фіналу XI Фестивалю інноваційних проєктів «Sikorsky Challenge 2022: Інноваційна трансформація України». За результатами участі у фестивалі отримано грантову підтримку американського венчурного фонду VentureWell;

- госпдоговірної науково-дослідної теми «Дослідження тепломасообмінних процесів при екстрагуванні рослинної сировини в умовах ультразвуку» (номер державної реєстрації Дндч/0201.01/3310.01 від 11.04.2023 р.).

Метою дослідження є розробка науково обґрунтованих підходів до інтенсифікації тепломасообмінних процесів екстрагування біологічно активних речовин із різних типів рослинної сировини шляхом застосування ультразвукового випромінювання та раціонального добору екстрагентів.

Для досягнення мети передбачено виконання таких задач:

1. Проаналізувати сучасний стан досліджень і технологій ультразвукового екстрагування рослинної сировини.

2. Встановити фізико-хімічні властивості досліджуваних типів рослинної сировини та екстрагентів, що впливають на процес тепломасообміну.

3. Визначити закономірності інтенсифікації тепломасообмінних процесів екстрагування для різних типів сировини та видів екстрагентів.

4. Розробити математичну модель процесу замочування рослинної сировини.

5. Розробити математичну модель процесу ультразвукового екстрагування БАР.

6. Створити комп'ютерну модель акустичного екстрактора та виконати чисельні дослідження процесів тепломасообміну і масопереносу в ньому.

Об'єкт дослідження. Процес тепломасообміну та масопереносу під час ультразвукового екстрагування рослинної сировини.

Предмет дослідження. Параметри інтенсифікації процесу екстрагування біологічно активних речовин із рослинної сировини різних типів під дією ультразвукового випромінювання та вплив властивостей екстрагентів на тепломасообмінні процеси.

Методи дослідження. У дисертаційній роботі використано комплекс теоретичних, експериментальних та чисельних методів дослідження, що забезпечили системний аналіз процесів тепломасообміну під час екстрагування рослинної сировини в умовах дії ультразвуку.

Теоретичні дослідження ґрунтувалися на законах розподілу компонентів між фазами, які описують статичні закономірності процесу екстрагування, а також на фундаментальних законах переносу речовини, що визначають швидкість масопередачі та характер перебігу процесу. Для опису динаміки переносу речовин використано рівняння конвективної дифузії з відповідними початковими та граничними умовами, які задають початкові й кінцеві концентрації компонентів у фазах, а також рівняння Нав'є-Стокса для опису гідродинаміки рідкої фази.

На основі інтегрування рівнянь конвективної дифузії та їх поєднання з рівняннями руху рідини отримано математичні залежності, що характеризують кінетику процесу екстрагування та дозволяють оцінити вплив основних технологічних і гідродинамічних параметрів на інтенсивність масообміну.

Експериментальні дослідження включали визначення якісного та кількісного складу екстрактів із застосуванням методів вискоєфективної тонкошарової хроматографії, що забезпечило ідентифікацію цільових компонентів та оцінку ефективності процесу екстрагування за різних режимів обробки.

Чисельне моделювання процесів гідродинаміки та масопереносу здійснювали з використанням методів обчислювальної гідродинаміки (CFD). Розрахунки виконували із застосуванням солвера CFX у програмному пакеті ANSYS CFX, що дало змогу змодельовати поля швидкостей, тиску та концентрацій у робочому об'ємі апарата, а також проаналізувати вплив ультразвукової дії на інтенсифікацію процесів масообміну.

Наукова новизна отриманих результатів.

У дисертації вперше одержані такі нові наукові результати:

- встановлено закономірності впливу параметрів ультразвукового випромінювання на інтенсивність тепломасообмінних процесів у системі

«рослинна сировина-екстрагент» для різних типів рослинної сировини та екстрагентів, що дозволило кількісно оцінити роль ультразвукової кавітації та акустичних потоків у механізмах інтенсифікації екстрагування;

- розроблено математичну модель процесу замочування рослинної сировини, яка враховує особливості її капілярно-пористої структури, реальні гідродинамічні умови руху екстрагента в капілярах та вплив ультразвукового поля, що дало змогу описати динаміку проникнення рідкої фази та розподіл концентрацій компонентів у твердій і рідкій фазах.

Набуло подальшого розвитку:

- математична модель ультразвукового екстрагування біологічно активних речовин, яка доповнена урахуванням звукокапілярного тиску, умов виникнення та розвитку кавітації, а також їх впливу на швидкість масопереносу, що дозволило підвищити адекватність опису реальних технологічних процесів;

- підходи до чисельного моделювання акустичних екстракторів у середовищі ANSYS CFX шляхом поєднання рівнянь гідродинаміки, масопереносу та акустичного впливу, що забезпечило можливість прогнозування розподілу швидкостей, тиску та концентрацій у робочому об'ємі апарата і обґрунтування раціональних конструктивних та режимних параметрів.

Практичне значення отриманих у дисертаційній роботі результатів полягає в можливості їх використання при проєктуванні, удосконаленні та оптимізації ультразвукових екстракційних процесів і апаратів для вилучення біологічно активних речовин з рослинної сировини.

Встановлені закономірності впливу параметрів ультразвукового випромінювання на тепломасообмінні процеси в системі «рослинна сировина-екстрагент» можуть бути використані при розрахунку та виборі раціональних режимів роботи ультразвукових екстракторів, а також для інтенсифікації масопереносу під час екстрагування цільових компонентів.

Розроблені математичні та комп'ютерні моделі процесів замочування та ультразвукового екстрагування дозволяють прогнозувати параметри тепломасообміну, швидкість масопереносу та розподіл концентрацій компонентів у твердій і рідкій фазах, що створює основу для оптимізації технологічних режимів і скорочення тривалості процесів екстрагування.

Запропоновані підходи до чисельного моделювання ультразвукових екстракційних апаратів у середовищі ANSYS CFX можуть бути використані при інженерному проєктуванні та модернізації акустичних екстракторів, а також при обґрунтуванні їх конструктивних і режимних параметрів.

Результати дисертаційної роботи можуть бути використані у фармацевтичній, харчовій та біотехнологічній галузях при створенні та вдосконаленні технологій одержання екстрактів біологічно активних речовин з рослинної сировини для виробництва лікарських засобів, функціональних харчових продуктів, нутрицевтиків, косметичних та біотехнологічних препаратів.

Окремі технічні рішення, запропоновані в дисертаційній роботі, захищені патентами України на корисні моделі та можуть бути використані при розробленні нових або модернізації існуючих ультразвукових екстракційних установок.

Матеріали дисертаційної роботи впроваджено в навчальний процес та використовуються при підготовці і викладанні лекційних занять у межах освітніх компонентів, зокрема «Ультразвукові методи в біотехнології», а також дисциплін, пов'язаних із процесами та апаратами харчових і біотехнологічних виробництв.

Особистий внесок здобувача. Всі основні результати, відображені в дисертаційній роботі, отримано здобувачем особисто. Здобувачем проведено аналіз літературних джерел та визначено напрямки досліджень. Проведено експериментальні дослідження замочування та екстрагування під дією ультразвуку. Виконано хроматографічний аналіз екстрактів та

мікроскопію структури сировини. Дисертантом розроблено математичні моделі процесів замочування та ультразвукового екстрагування та створено комп'ютерну модель акустичного екстрактора та проведено чисельні дослідження. Дисертаційна робота виконана на кафедрі біотехніки та інженерії Національного технічного університету України «Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського», під керівництвом д.т.н., проф. Мельник В.М. Робота є результатом самостійних досліджень Остапенко Ж.І. Аналіз результатів та підготовка публікацій за результатами досліджень виконані за участі співавторів.

Апробація результатів дисертації. Результати досліджень, що наведені в дисертації, були оприлюднені в рамках Міжнародних та Всеукраїнських наукових конференцій:

- XXII Міжнародна науково-практична інтернет-конференція «Наука та освіта: досягнення та стратегії розвитку» (4 листопада 2019 р., м. Дніпро);

- III International Scientific Multidisciplinary Conference of Students and Beginner Scientists «Modern Technologies: Improving the Present and Impacting the Future: International Scientific Multidisciplinary Conference of Students and Beginner Scientists (dedicated to the 90th anniversary of the University)» (27 November 2019, Dnipro);

- XV-XVIII Всеукраїнська науково-практична конференція студентів, аспірантів і молодих вчених «Біотехнологія XXI століття» (2021-2024, м. Київ);

- 22nd International Scientific Multidisciplinary Conference on Earth and Planetary Sciences «SGEM 2022» (2-11 July 2022 p., Vienna, Austria).

Список публікацій здобувача за темою дисертації

Наукові праці, в яких опубліковано основні наукові результати дисертації:

1. Karachun, V., Ruzhinska, L., & Ostapenko, Z. (2019). Research of influence of ultrasound on the extraction process of vegetable oil. *Technology audit and production reserves*. №1(3(45)), 33-35. <https://doi.org/10.15587/2312-8372.2019.160344> (наукове фахове видання, категорія Б). (**Особистий внесок здобувача Остапенко Ж.І.:** аналіз літературних джерел за тематикою дослідження, планування експериментів і узагальнення результатів. Підготовка графічних матеріалів, таблиць та формулювання висновків. Оформлення статті відповідно до вимог наукового видання. **Карачун В.В.:** формулювання наукової ідеї та концепції дослідження впливу ультразвуку на процес екстракції рослинної олії. Визначення мети і завдання роботи. Загальне наукове керівництво дослідженням, аналіз та інтерпретація отриманих результатів, редагування та остаточне затвердження тексту статті. **Ружинська Л.І.:** розробка методики експериментальних досліджень, виконання експериментальної частини роботи з використанням ультразвукової установки та без неї. Проведення обробки експериментальних даних, аналіз впливу ультразвуку на інтенсивність екстракції олії з насіння льону та соєвого жмиху. Участь у підготовці розділів «Методика проведення досліджень» і «Результати досліджень та обговорення»).

2. Шибєцький В.Ю., **Остапенко Ж.І.**, Фесенко В.В. Дослідження гідродинаміки і теплообміну у виносних теплообмінних елементах екстракторів. *Вібрації в техніці і технологіях*. 2022. №1 (104). С. 132-137. <https://doi.org/10.37128/2306-8744-2022-1-16> (наукове фахове видання, категорія Б) (**Особистий внесок здобувача Остапенко Ж.І.:** опрацювання літературних даних методів інтенсифікації екстрагування рослинних олій).

Детальний аналіз сучасних методів ультразвукової екстракції та теплообміну, участь у постановці проблеми та формуванні основних задач дослідження. Проведення моделювання процесів гідродинаміки і теплообміну у програмному середовищі ANSYS та підготовка графічних матеріалів і опису методики дослідження. Написанні основної частини статті. **Шибецький В.Ю.:** пропозиція наукової ідеї та мети дослідження, визначення основних напрямів роботи. Наукове керівництво дослідженням, аналіз літературних джерел, обґрунтування вибору конструкцій виносних теплообмінних елементів. Участь у постановці задач чисельного моделювання, аналізі та інтерпретації отриманих результатів, редагуванні та остаточному оформленні статті. **Фесенко В.В.:** проведення розрахунків параметрів теплообміну та температурних режимів для різних конструкцій виносних теплообмінних елементів. Участь в обробці та систематизації результатів чисельного моделювання, підготовці рисунків і таблиць, а також у формулюванні висновків та оформленні матеріалів публікації).

3. **Остапенко Ж.І.** Математичне моделювання процесу екстрагування акустичному екстракторі. Вібрації в техніці і технологіях. 2022. №3 (106). С. 44-48. <https://doi.org/10.37128/2306-8744-2022-3-6> (наукове фахове видання, категорія Б) (**Особистий внесок здобувача Остапенко Ж.І.:** опрацювання літературних даних фізичних процесів, що протікають під час ультразвукової екстракції рослинної сировини, побудова математичної моделі процесу екстрагування рослинної сировини в акустичному екстракторі, формулювання висновків, написання та оформлення статті).

4. **Ostapenko, Z.** (2023). Determination of the influence of the sound capillary effect on the process of soaking vegetable raw materials in the acoustic extractor. *Technology audit and production reserves* № 1(3(69), 31-38. <https://doi.org/10.15587/2706-5448.2023.275236> (наукове фахове видання,

категорія A, Scopus) (**Особистий внесок здобувача Остапенко Ж.І.:** опрацювання літературних даних особливостей проникнення екстрагента в капіляри рослинної сировини та фізичних ефектів, що супроводжують цей процес, побудова математичної моделі процесу екстрагування рослинної сировини в акустичному екстракторі, формулювання висновків, написання та оформлення статті).

5. Korobiichuk, I., Mel'nick, V., **Ostapenko, Z.**, & Ruzhinska, L. (2023) Study of heat and mass transfer processes during extraction of plant raw materials under the influence of ultrasound. *Ultrasonics Sonochemistry*, 98, 106512. <https://doi.org/10.1016/j.ultsonch.2023.106512>. (Scopus, Q1). (**Особистий внесок здобувача Остапенко Ж.І.:** опрацювання літературних даних протікання тепломасообмінних процесів в під час екстрагування рослинної сировини в умовах впливу ультразвукового випромінювання, експериментальне дослідження теплофізичних властивостей рослинної сировини, визначення кінетичних параметрів масообміну, формулювання висновків, написання статті. **Коробійчук І.В.:** концептуалізація дослідження, чисельне моделювання та аналіз отриманих даних. **Мельник В.М.:** методологія експерименту, проектування та проведення ультразвукових екстракційних процесів, інтерпретація термодинамічних параметрів, критичний аналіз результатів та їх зв'язку з теорією кавітації. **Ружинська Л.І.:** літературний огляд сучасних підходів до ультразвукової екстракції, валідація методик, написання вступної частини, розробка математичної моделі тепло- та масообміну, формалізація рівнянь для опису ультразвукових процесів екстракції, рецензування та редагування фінального тексту публікації).

Наукові праці, що засвідчують апробацію матеріалів дисертації:

6. **Ostapenko Z.I.** Mathematical model of the oil extraction from plant raw material. Матеріали XXII Міжнародної науково-практичної інтернет-конференції «Наука та освіта: досягнення та стратегії розвитку» (4 листопада 2019 р.). Дніпро: ГО «НОК», 2019. с. 25-28. *(Особистий внесок здобувача Остапенко Ж.І.: опрацювання літературних даних процесу екстрагування олії з рослинної сировини, побудова математичної моделі, формулювання висновків, написання тез).*

7. **Ostapenko Z.I.** Experimental investigation of the extraction process in ultrasonic conditions. Materials of the Third International Scientific Multidisciplinary Conference of Students and Beginner Scientists “Modern Technologies: Improving the Present and Impacting the Future: International Scientific Multidisciplinary Conference of Students and Beginner Scientists (dedicated to the 90th anniversary of the University)”. (27 November 2019). Дніпро: Дніпровський нац. ун-т залізн. трансп. ім. В. Лазаряна, 2019. с. 43-44. *(Особистий внесок здобувача Остапенко Ж.І.: опрацювання літературних даних процесу екстрагування рослинної сировини в умовах впливу ультразвукового випромінювання, проведення експериментальних досліджень та обробка даних, формулювання висновків, написання тез).*

8. **Остапенко Ж.І.** Ультразвукова екстракція як ресурсоефективна альтернатива вилучення цільових продуктів із сировини. Матеріали XV Всеукраїнської науково-практичної конференції студентів, аспірантів і молодих вчених «Біотехнологія XXI століття» (23 квітня 2021 р.). Київ: КПІ ім. Ігоря Сікорського, 2021. 201 с. *(Особистий внесок здобувача Остапенко Ж.І.: опрацювання літературних даних методів вилучення біологічно активних речовин з рослинної сировини з мінімізацією шкідливого впливу на навколишнє середовище, формулювання висновків, написання тез).*

9. **Остапенко Ж.І., Фесенко В.В.** Вдосконалення конструкцій циркуляційно-акустичного екстрактора для екстракції бар з рослинної сировини. Матеріали XVI Всеукраїнської науково-практичної конференції студентів, аспірантів і молодих вчених «Біотехнологія XXI століття» (Київ, 3 червня 2022) [Електронне видання]. Міністерство освіти і науки України, КПІ ім. Ігоря Сікорського, Національна академія наук України, Інститут клітинної біології та генетичної інженерії. Київ: КПІ ім. Ігоря Сікорського, 2022. 204с. *(Особистий внесок здобувача Остапенко Ж.І.: опрацювання літературних даних розробки обладнання для інтенсифікації процесів вилучення біологічно активних речовин з рослинної сировини, формулювання загальних висновків, написання тез. Фесенко В.В.: проведення комп'ютерного моделювання теплообмінного пристрою циркуляційно-акустичного екстрактора).*

10. Ружинська Л.І., **Остапенко Ж.І.** Особливості процесу екстрагування бар з рослинної сировини в умовах ультразвукового випромінювання. Матеріали XVI Всеукраїнської науково-практичної конференції студентів, аспірантів і молодих вчених «Біотехнологія XXI століття» (Київ, 3 червня 2022) [Електронне видання]. Міністерство освіти і науки України, КПІ ім. Ігоря Сікорського, Національна академія наук України, Інститут клітинної біології та генетичної інженерії. Київ: КПІ ім. Ігоря Сікорського, 2022. 204с. *(Особистий внесок здобувача Остапенко Ж.І.: опрацювання літературних даних, проведення експериментальних досліджень з ультразвукового екстрагування, аналіз кінетичних параметрів масообміну, статистична обробка даних, підготовка графічних матеріалів та висновків. Написання доповіді та її фінальне редагування. Ружинська Л.І.: формулювання наукової проблеми, теоретичний аналіз процесів екстрагування біологічно активних речовин (БАР), розробка експериментальної методики, написання основної частини доповіді, підготовка матеріалів для конференції).*

11. Korobiichuk I., Mel'nick V., **Ostapenko Z.**, Ruzhinska L. Investigation of heat and mass transfer processes in the extraction of vegetable raw materials under the conditions of ultrasound. 22nd International Scientific Multidisciplinary Conference on Earth and Planetary Sciences SGEM 2022. 2-11 July, 2022. *(Особистий внесок здобувача Остапенко Ж.І.: опрацювання літературних даних особливостей протікання тепломасообмінних процесів під час екстрагування рослинної сировини під впливом ультразвуку, проектування експериментальної частини, проведення досліджень з ультразвукової екстракції рослинної сировини, формування висновків, редагування та підготовка публікації до друку. Коробійчук І.В.: аналіз кінетичних параметрів та чисельні розрахунки. Мельник В.М.: розробка теоретичної моделі тепло- та масообміну, математичне моделювання процесів екстракції під ультразвуковим впливом. Ружинська Л.І.: термографічний аналіз процесів та інтерпретація фізичних закономірностей. Експериментальне вивчення теплофізичних властивостей сировини, визначення ефективності масообміну, статистична обробка даних та підготовка графічних матеріалів для участі в конференції).*

12. **Остапенко Ж.І.**, Волошенко І.В. Визначення залежності утворення кавітаційних бульбашок від частоти ультразвукових коливань. Матеріали XVII Міжнародної науково-практичної конференції «Біотехнологія XXI століття» 19 травня 2023. Київ: КПІ ім. Ігоря Сікорського, 2023, с. 308-310. *(Особистий внесок здобувача Остапенко Ж.І.: формулювання наукової гіпотези, теоретичний аналіз залежності кавітації від частоти ультразвукових коливань, розробка експериментальної методики, інтерпретація результатів, опрацювання літературних даних фізичних ефектів, що виникають в рідинах в залежності від частоти ультразвукового випромінювання, формування висновків. Волошенко І.В.: проведення експериментальних досліджень з*

визначення параметрів утворення кавітаційних бульбашок, статистична обробка даних, підготовка графічних матеріалів, написання доповіді, підготовка презентації для конференції).

13. **Остапенко Ж.І., Ружинська Л.І.** Вплив фізичних властивостей екстрагентів на виникнення ультразвукової кавітації при екстрагуванні бар з рослинної сировини. Матеріали XVII Міжнародної науково-практичної конференції «Біотехнологія XXI століття» 19 травня 2023. Київ: КПІ ім. Ігоря Сікорського, 2023, с. 311-313. (**Особистий внесок здобувача Остапенко Ж.І.:** *опрацювання літературних даних фізичних властивостей найрозповсюдженіших екстрагентів та впливу параметрів ультразвукового випромінювання на утворення кавітації в них, формування висновків, написання тексту доповіді. Ружинська Л.І.:* *літературний огляд впливу фізико-хімічних властивостей екстрагентів на кавітацію, формулювання наукових висновків, підготовка графічних матеріалів, редагування публікації).*

14. **Ostapenko Z., Honcharenko K.** Influence of ultrasonic cavitation on the structure of plant raw material. Матеріали XVIII Міжнародної науково-практичної конференції студентів, аспірантів і молодих вчених «Біотехнологія XXI століття». 17 травня 2024. Київ: КПІ ім. Ігоря Сікорського, 2024, 331 с. (**Особистий внесок здобувача Остапенко Ж.І.:** *формулювання наукової проблеми, теоретичний аналіз впливу ультразвукової кавітації на структуру рослинної сировини, розробка експериментальної методики, інтерпретація мікроструктурних змін. Гончаренко К.В.:* *проведення експериментальних досліджень з ультразвукового впливу на сировину, мікроскопічний аналіз структурних змін, статистична обробка даних, підготовка ілюстративних матеріалів та висновків).*

Наукові праці, які додатково відображають наукові результати дисертації:

15. Поводзинський В.М., Ружинська Л.І., **Остапенко Ж.І.** Ферментер з протифазним вібраційним перемішуванням. Пат. на кор. модель № 136498 Україна: МПК С12М1/04 (2006.01). № u201901489; заявл. 14.02.2019; опубл. 27.08.2019, Бюл. №16. 2 с. *(Особистий внесок здобувача Остапенко Ж.І.: проведення патентного пошуку, підбір аналогів конструкції, окреслення методів інтенсифікації процесів у ферментерах, оформлення заявки. Поводзинський В.М.: внесення пропозиції підвищення рівню масопередачі кисню, який є лімітуючим фактором аеробних процесів біосинтезу, за допомогою зміни конструкційних деталей ферментера, написання формули корисної моделі. Ружинська Л.І.: внесення пропозиції у ферментері розмістити штоки із пакетами перфорованих тарілок, подача заявки та документів на отримання патенту).*

16. Поводзинський В.М., Ружинська Л.І., **Остапенко Ж.І.** Вібраційний екстрактор. Пат. на кор. модель № 136500, Україна: МПК В01D11/02 (2006.01). № u201901491; заявл. 14.02.2019; опубл. 27.08.2019, Бюл. № 16. 2 с. *(Особистий внесок здобувача Остапенко Ж.І.: проведення патентного пошуку, підбір аналогів конструкції, опрацювала літературні дані існуючих конструкцій екстракційного обладнання для інтенсифікації вилучення цільових продуктів, написання формули корисної моделі, подача пакету документів на отримання патенту. Поводзинський В.М.: внесення пропозиції підвищити ефективність виділення цільових продуктів шляхом інтенсифікації масообмінних процесів у двофазній системі тверде тіло – рідина, написання формули корисної моделі. Ружинська Л.І.: внесення пропозиції розмістити в апараті контейнер з гнучкими подвійними стінками, підготовка заявки та документів на отримання патенту).*

17. **Остапенко Ж.І.**, Ружинська Л.І., Шибєцький В.Ю., Фесенко В.В. Циркуляційно-акустичний екстрактор. Пат. на кор. модель № 154110,

Україна: МПК В01Д11/02 (2006.01), С11В 1/10 (2006.01). № u202301177; заявл. 21.03.2023; опубл. 12.10.2023, Бюл. № 1. 2 с. (*Особистий внесок здобувача Остапенко Ж.І.: опрацювання літературних даних конструктивних рішень для оптимізації температурного режиму в екстракційному обладнанні, написання формули корисної моделі, подача пакету документів на отримання патенту. Ружинська Л.І.: внесення пропозиції підтримувати оптимальну температуру процесу екстракції для підвищення продуктивності процесу. Шибецький В.Ю.: внесення пропозиції здійснити конструктивну зміну труби екстрактора. Фесенко В.В.: проведення розрахунків площі контакту з теплоносієм*).

РОЗДІЛ 1. ЛІТЕРАТУРНИЙ ОГЛЯД

Екстрагування біологічно активних речовин (БАР) з рослинної сировини широко застосовується у фармацевтичній, харчовій та косметичній промисловостях. Традиційні методи екстрагування часто супроводжуються тривалим часом операцій, значним споживанням органічних розчинників та підвищеним ризиком термічної деградації цільових термолабільних сполук. У зв'язку з цим пошук і впровадження технологій, що дозволяють підвищити тепломасообмінні процеси при збереженні якості екстрактів, має важливе науково-прикладне значення. Інтенсифікація процесів екстрагування БАР з рослинної сировини підвищує ефективність процесу, від якої залежить вихід, якість і біологічна активність кінцевих продуктів. [1, 2]

Ультразвукове випромінювання (УЗВ) останніми роками привертає все більшу увагу як ефективний спосіб інтенсифікації екстракційних процесів. Механізми його дії – кавітація, мікрострумені, локальні тисково-температурні імпульси і механічне руйнування клітинної структури – забезпечують значне підвищення масопереносу, прискорюють дифузійні процеси та підвищують вихід цільових сполук.

Серед інноваційних підходів ультразвуковий вплив вирізняється здатністю значно підвищувати масоперенос, прискорювати дифузійні процеси та підвищувати вихід цільових сполук за рахунок механічних та локальних термомеханічних ефектів – передусім акустичної кавітації, мікроструменів і руйнування клітинної структури рослинної матриці. Це дає можливість зменшувати тривалість екстракції, знижувати співвідношення розчинник-сировина, працювати при нижчих температурах і, як наслідок, зменшувати деградацію термолабільних компонентів, що має важливе значення для збереження біологічної активності екстрактів. [3]

Водночас використання ультразвуку (УЗ) піднімає низку науково-технічних питань, пов'язаних із фізико-хімічними механізмами впливу на тепломасообмін, точністю вимірювання та калібрування акустичної потужності, масштабуванням лабораторних результатів до промислових установок, а також з оцінкою енергетичної ефективності та економічної доцільності технології. Для формування обґрунтованої технологічної бази і подальшого впровадження УЗ-технологій потрібен систематизований огляд існуючих знань про взаємодію ультразвуку з рослинною матрицею та їхній вплив на параметри тепломасообміну й кінетику екстрагування. [4]

1.1. Екстрагування з рослинної сировини

Продукти життєдіяльності рослин можна розділити на дві широкі категорії. До першої категорії належать первинні метаболіти, які є необхідними для нормального росту і розвитку рослини. Вони включають нуклеїнові кислоти, вуглеводи, жирні кислоти, білки та молекули, присутні у всіх рослинах для їх росту та розвитку, такі як регулятори росту та компоненти клітинної стінки. Друга категорія – це вторинні метаболіти, які допомагають рослині підвищити її здатність виживати в її середовищі та подолати загрози. Іншими словами, вторинні метаболіти – це сполуки, які виробляються в рослині та дозволяють їй пристосовуватися до місцевого середовища. Певні вторинні метаболіти є біологічно активними сполуками, які викликають фармакологічні чи токсикологічні ефекти на тварин та людей. Біологічно активні фітосполуки можна класифікувати як терпени та терпеноїди, алкалоїди та фенольні сполуки. Їх специфічні структурні характеристики залежать від реакції, в якій вони були біосинтезовані. [5-8]

Лікарські рослини на сьогоднішній день мають велике значення через їх особливі властивості як великого джерела терапевтичних фітосполук, що можуть призвести до розробки нових препаратів. Більшість фітосполук з рослинних джерел, таких як феноли та флавоноїди, відомі своїм

позитивним впливом на здоров'я та запобігання раку. Високий вміст фенолів та флавоноїдів у лікарських рослин узгоджений з їхньою антиоксидантною активністю, яка грає важливу роль у запобіганні розвитку захворювань, пов'язаних з віком, зокрема, викликаних окиснювальним стресом. Однак, з урахуванням корисних фітосполук у лікарських рослин і переходу до використання натуральних продуктів у фармацевтичній та косметичній промисловості, дослідження лікарських рослин є так само важливим, як і дослідження традиційних препаратів. Вивчення лікарських рослин починається з передекстракційних та екстракційних процедур, що є важливим кроком у обробці біоактивних складових з рослинного матеріалу. [9, 10]

Екстрагування біологічно активних компонентів із продуктів рослинного походження за допомогою розчинника належить до класичних технологічних операцій, що широко застосовуються в харчовій, хімічній, фармацевтичній та інших галузях. Зазначений процес використовується з метою одержання цінних речовин, які можуть мати медичне, фармацевтичне, косметичне або інше практичне застосування. Екстрагування з твердої фази відноситься до дифузійних процесів у системі «тверде тіло-рідина». Швидкість процесу екстрагування переважно лімітується внутрішньою дифузією компонентів, що характеризується низькими значеннями коефіцієнтів масопереносу. [11]

Методи екстрагування лікарських рослин постійно вдосконалюються. Вибір методу екстрагування є критично важливим і залежить від призначеного використання екстракту [9,12]. Існує певний набір факторів, які слід враховувати при виборі методу екстрагування:

- стійкість рослинної сировини до температур;
- природа розчинника;
- тривалість процесу екстрагування;
- цільове використання готової продукції. [13]

1.1.1. Традиційні методи екстрагування

Екстракція біологічно активних сполук з рослинних джерел досягається за допомогою різних кроків, які представлені на рис. 1.1.

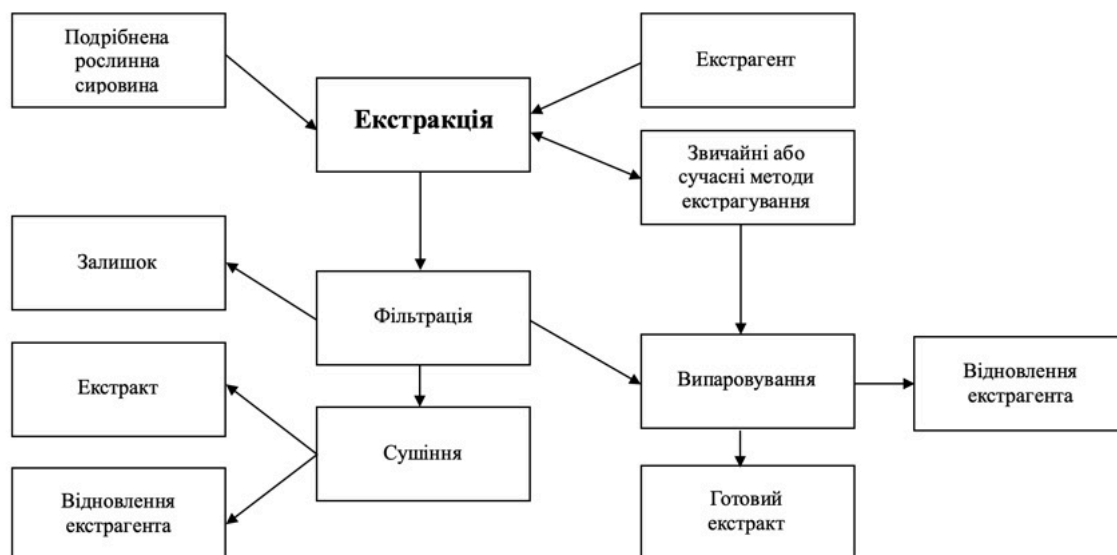


Рис. 1.1. Традиційні методи екстрагування [5]

Найпростішими методами екстрагування біологічно активних речовин з рослинної сировини є мацерація, настоювання, перколяція та приготування відварів. [9]

Мацерація передбачає замочування рослинної сировини у екстрагенті в закритій ємності при кімнатній температурі та витримуванні протягом сімдесяти двох годин з періодичним перемішуванням. Мацерацію доцільно проводити в закупореній ємності, для мінімізації втрат розчинника при випаровуванні. В якості сировини використовуються подрібнені листя, корені, стебла та кора рослин. Змочена сировина стає м'якою, клітинні стінки руйнуються, вивільняючи розчинені біологічно активні речовини. Через сімдесят дві години суміш віджимають або проціджують. Готовий екстракт концентрують шляхом вакуумного випарювання. Тип БАР, виділених із сировини, залежить виключно від розчинника, який використовується для даного методу. [12, 14-15]

Основним недоліком процесу мацерації є низька ефективність і довга тривалість екстракції. Результати досліджень показали, що в порівнянні з іншими видами екстракції за допомогою мацерації можна отримати найменший вихід продукту. [5, 9, 16]

Настоювання і приготування відварів працюють за тим же основним принципом, що й мацерація. Головною відмінністю є час проведення процесу. Так, під час настоювання рослинну сировину замочують у екстрагенті при температурі кипіння. Головною відмінністю тут є час проведення процесу. Рослинну сировину витримують в екстрагенті протягом короткого періоду часу, приблизно 900 секунд, після чого екстракт проціджують і зливають [9].

При приготуванні відвару рослинну сировину кип'ятять у розчиннику протягом 900-3600 секунд. Тривалість кип'ятіння залежить від природи рослинної сировини і біологічно активних речовин, що екстрагуються. Зазвичай ніжні частини рослин, такі як листя, коріння, квіти та ніжні стебла, кип'ятять протягом 900 секунд. Натомість тверді частини рослин, такі як гілки та кора дерев, можна піддати кип'ятінню протягом години. Після закипання суміш охолоджують, а потім проціджують, доливаючи холодну воду до отримання необхідної кількості розчину. Після завершення процесу відварювання суміш проціджують для отримання рідкого екстракту. [5]

Обидва методи можна застосовувати лише для екстрагування БАР, стійких до високих температур. [13]

Іншим методом екстрагування, який має подібний принцип роботи, є перколяція. Це найпопулярніша процедура для приготування рідких екстрактів, таких як настоянки, яка використовує обладнання, відоме як перколятор. Схему перколятора представлено на рис. 1.2. Висушену, подрібнену рослинну сировину змочують в екстрагенті, як правило, в етиловому спирті, і витримують протягом чотирьох годин [12, 15]. Екстрагент повільно проходить через шар рослинної сировини,

насичуючись біологічно активними речовинами. Рослинну сировину, просочену розчинником переміщують у перколятор та додатково заливають розчинником, який просочується крізь рослинну сировину зі швидкістю, яка визначається її структурою. Швидкість потоку екстрагента визначається часом його проникнення у клітини рослинної сировини і вилучення біологічно активних речовин [9].

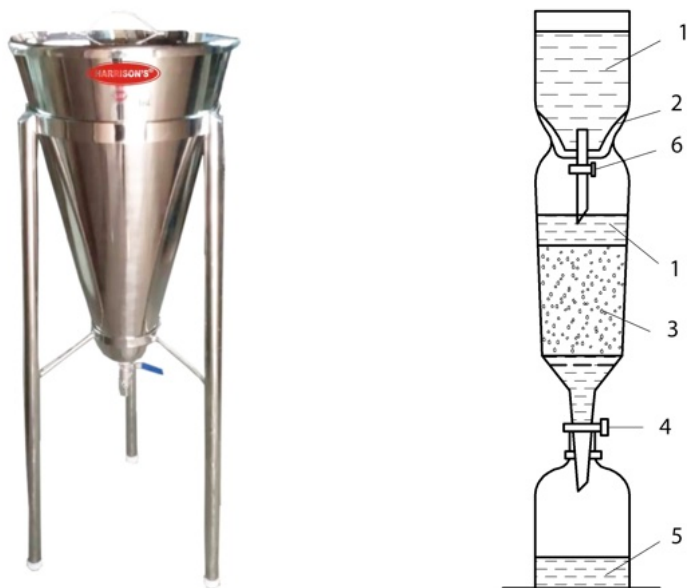


Рис. 1.2. Перколятор та його схематичне зображення [9]:

1 – екстрагент; 2 – воронка; 3 – рослинна сировина;

4, 6 – крани; 5 - збірник

Екстракція Сокслета – це безперервна екстракція біологічно активних речовин за допомогою гарячого розчинника. Метод було винайдено у 1879 році та широко використовується у харчовій та фармацевтичній галузях. Процес проводиться в екстракторі Сокслета, який складається з круглодонної колби, екстракційної камери, сифонної трубки та конденсатора (рис. 1.3). Висушену та подрібнену рослинну сировину поміщають в пористий мішок, виготовлений або з твердого фільтрувального паперу, або з целюлози [13]. Екстрагент нагрівається в нижній колбі, випаровується та проходить через шар рослинної сировини.

Далі пари конденсуються у верхній частині апарату та повертається у нижню колбу. Процес продовжується кілька разів, доки рослинна сировина не буде повністю екстрагована. [12, 14-18]

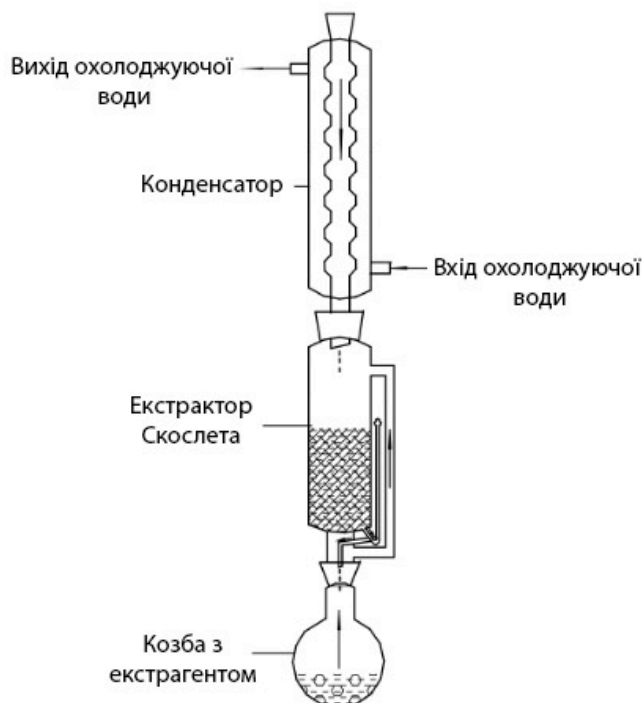


Рис. 1.3. Екстрактор Сокслета [20]

Перевагою екстракції за методом Сокслета є можливість екстрагування великої кількості рослинної сировини, використовуючи меншу кількість екстрагента. Разом з тим цей метод має деякі недоліки такі як тривалий час роботи (кілька годин), великі об'єми розчинника, а також неможливість застосування його для термолабільної рослинної сировини через підведення значної кількості тепла. [13]

Недоліки, пов'язані зі звичайними методами екстракції, включають тривалий час екстрагування, використання значної кількості екстрагента і, іноді багатократне екстрагування. Крім того, БАР розкладаються або деградують під час нагрівання. Тим не менш, ці методи екстракції все ще використовуються для БАР, які є стійкими до високих температур. [5, 19]

Традиційним методом екстрагування летких сполук у вигляді ефірних олій з рослинного сировини є аламбічна дистиляція або дистиляцією за Клевенджером. Відбувається ітераційна дистиляція та кип'ятіння рослинної сировини, при якому використовується велика кількість води та енергії. Час екстракції може варіюватися від шести годин до доби. Під час дистиляції рослинної сировини, яка піддається впливу киплячої води або пари шляхом випаровування, виділяються ефірні олії. Відновлення ефірної олії полегшується перегонкою двох незмішуваних рідин, а саме води та ефірної олії. Це засновано на тому принципі, що при температурі кипіння сукупний тиск пари дорівнює тиску навколишнього середовища. Таким чином, інгредієнти ефірної олії, температура кипіння яких зазвичай коливається від 200°C до 300 °C, випаровуються при температурі, близькій до температури води. Під час конденсації водяної пари та парів ефірної олії вони збираються та відокремлюються в посудині, яку традиційно називають «флорентійською колбою». Ефірна олія, будучи легшою за воду, плаває на її поверхні, а вода йде вниз і відокремлюється. [20]

Хоча метод Клевенджера є досить ефективним для екстракції ефірних олій, він також має суттєві недоліки. Під час дистиляції деякі біологічно активні речовини можуть розкладатися, що може призвести до втрати ароматичних властивостей та зміни складу ефірних олій. Процес парової дистиляції є досить тривалим та затрачає багато енергії для нагрівання рослинної сировини. [21]

Отже, звичайні методи екстракції, що використовуються для екстрагування рослинної сировини розчинником, мають триваліший час екстракції, більш високу температуру та меншу ефективність екстракції. Також присутній негативний вплив на природні компоненти через використання великої кількості органічних розчинників та більшого споживання енергії. Крім того, деякі природні компоненти є термолабільними і можуть руйнуватися під час термічної екстракції [22].

1.1.2. Сучасні методи екстрагування рослинної сировини

В умовах сучасного світу будь яка промисловість прагне до зниження споживання енергії, скорочення викидів парникових газів та зменшення вартості продукції. В той же час готова продукція повинна відповідати законодавчим вимогам щодо якості, безпеки і контролю процесів виробництва. Для вирішення цих завдань розробляються нові комбіновані методи екстрагування БАР з рослинної сировини. [22]

Дослідники використовують різні методи для екстракції БАР з рослинної сировини, такі як мікрохвильова екстракція [23], екстракція надкритичною рідиною двоокису вуглецю, екстракція гарячою водою під тиском та ультразвукова екстракцію. [22]

Екстракція за допомогою мікрохвиль, також відома як мікрохвильова екстракція, яка є відносно новим способом вилучення БАР з рослинної сировини. Частота мікрохвиль коливається від $3 \cdot 10^8$ до $300 \cdot 10^{11}$ Гц. Під час процесу екстракції мікрохвилі нагрівають розчинник і рослинну сировину, покращуючи кінетику екстракції. Мікрохвилі нагрівають рослинну сировину, безпосередньо впливаючи на полярні молекули. Перетворення мікрохвильової енергії на теплову енергію включає дипольні обертання [24].

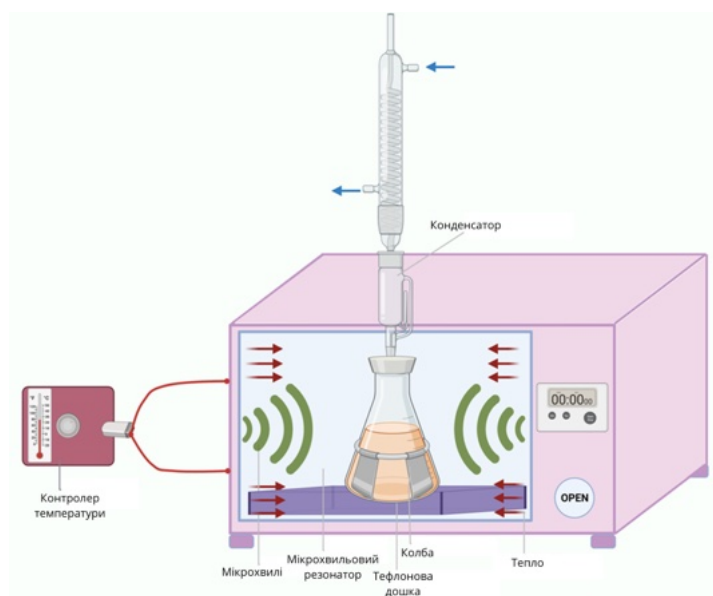


Рис. 1.4. Схема установки мікрохвильової екстракції [25]

Матеріали дослідження показують, що мікрохвильова екстракція є інноваційною технікою для вилучення біоактивних сполук із рослинної сировини. Цей метод дозволяє скоротити час екстракції, зменшити обсяг використаного розчинника та підвищити ефективність відділення цільових компонентів. Мікрохвильова екстракція прискорює масообмін і сприяє руйнуванню клітинних структур, що підвищує вихід біоактивних сполук. Однак для досягнення високої ефективності мікрохвильової екстракції потрібно оптимізувати такі параметри, як тип розчинника, його об'єм, час впливу, температура та потужність мікрохвильового впливу [26].

В'язкість розчинника значно впливає на процес екстракції, оскільки менша в'язкість полегшує дисперсію іонів і, отже, електростатичну взаємодію між молекулами біологічно активних речовин і екстрагента. Процес екстракції включає дифузію екстрагента у рослинну сировину, подальше відділення розчиненої речовини від функціонального центру та, нарешті, вивільнення розчинених речовин у екстрагент. [27]

Нагрівання висушеної рослинної сировини спрямоване на випаровування вологи всередині клітини сировини. Під час випаровування вологи, на клітинні стінки створюється значний тиск, що в свою чергу призводить до їх руйнування та вивільненням біологічно активних речовин [28].

Мікрохвильова екстракція має ряд переваг порівняно з традиційними методами екстракції, таких як скорочення часу проведення процесу та зменшення кількості використаного екстрагента. [5] Однак цей метод має обмеження: низькомолекулярні фенольні сполуки були стабільними в умовах мікрохвильового нагрівання до 100°C протягом 1200 секунд, тоді як дубильні речовини та антоціани можуть бути непридатними для мікрохвильової екстракції через потенційну деградацію при високій температурі. [29] Окрім цього, мікрохвильова екстракція може обмежуватися екстракцією лише певних класів низькомолекулярних

сполук, оскільки її ефективність та селективність залежать від діелектричних властивостей розчинника та цільових компонентів [26].

Екстракція надкритичною рідиною це технологія, яка має широке застосування у видобутку біологічно активних речовин з різної сировини у промислових масштабах. Цей метод має великий потенціал для вилучення БАР з харчових продуктів. Екстракція надкритичною рідиною аналогічна до звичайної екстракції розчинником, але в даному процесі розчинником виступає не рідина, а газ, які знаходяться в стані, що перевищує критичну точку. У критичній точці, яка досягається вище критичної температури і критичного тиску, газова і рідка фази мають однакові характеристики. Надкритична рідина більше схильється до газоподібного характеру та має сольватаційні властивості рідини. [30]

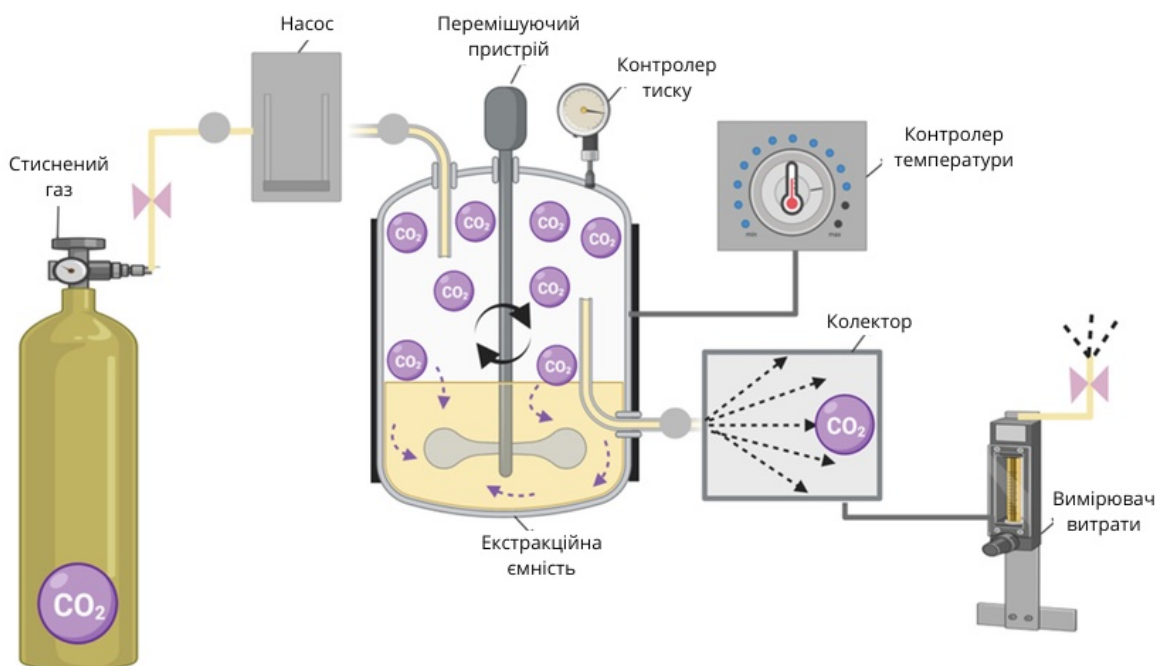


Рис. 1.5. Схема установки екстракції надкритичною рідиною [25]

Метод надкритичної екстракції вуглекислим газом демонструє гарні результати вилучення біологічно активних речовин, однак регулювання параметрів температури та тиску має вирішальне значення для термолабільних речовин. [31, 32]

У порівнянні зі звичайними методами екстракція надкритичною рідиною має ряд переваг. Перш за все, можливість зміни тиску і температури процесу дає можливість екстрагувати термолабільні речовини. Крім того, екстракція надкритичною рідиною є екологічним методом видобутку, який можна використовувати в поєднанні з хроматографічними, спектроскопічними або спектрометричними методами.

Тим не менш, екстракція надкритичною рідиною має деякі основні недоліки. До них відносяться розчинність жиророзчинних компонентів, низька розчинність водорозчинних фітохімікатів, складність очищення обладнання та його значна вартість, що робить таке виробництво неекономічним. [5, 33-34]

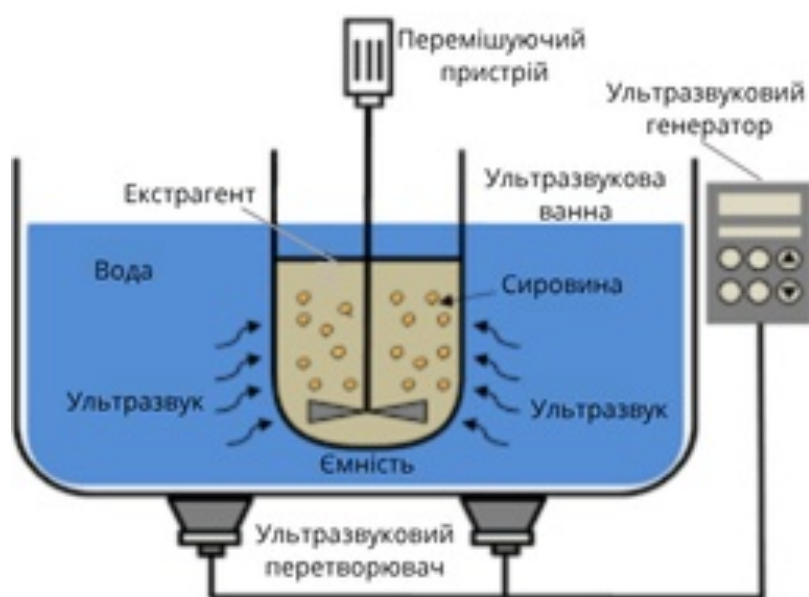


Рис. 1.6. Схема установки ультразвукової екстракції [1]

Екстракція за допомогою ультразвуку оцінюється як простіша та ефективніша альтернатива звичайним методам екстракції для вилучення біоактивних сполук із природного продукту. Цей метод є «зеленим» процесом, який споживає менше енергії та часу і забезпечує більший вихід екстракту. Ультразвук використовується в різних операціях: у хімічній техніці, очищенні стічних вод, сушінні, сонохімії та твердо-рідинній екстракції [35].

Ультразвукова екстракція має потенціал мінімізувати або усунути потребу в органічних розчинниках, тим самим зменшуючи свій вплив на навколишнє середовище. Поява обладнання для ультразвукової екстракції відкрила нові можливості для досліджень у хімії, біології, фармацевтиці, харчовій промисловості та інших суміжних галузях. [1]

1.2. Теоретичні основи ультразвуку та його взаємодії з матеріалами

Ультразвукова екстракція з рослинної сировини була широко досліджена, з численними прикладами, які можна знайти в літературі. Однак у літературі рідко досліджуються механізми, що призводять до посилення екстракції завдяки використанню ультразвуку. Деякі роботи описують ефекти поширення ультразвуку в твердому або рідкому середовищі [36, 37]. Явище кавітації призводить до високих зсувних сил в середині речовини. Утворення кавітаційних бульбашок на поверхні сировини відбувається у мікроструменевому режимі, що створює кілька ефектів, таких як поверхневе лущення, ерозія та руйнування частинок. Крім того, утворення кавітаційних бульбашок у рідкому середовищі призводить до макротурбулентності та мікроперемішування [21].

1.2.1. Основні характеристики ультразвукового поля

Ультразвукове випромінювання для технологічних застосувань в екстракції позначається як акустичні хвилі з частотами понад 20 кГц. На практиці застосовують як низькі частоти (приблизно 20-40 кГц), так і високі частоти (сотні кГц). Характер домінуючих механізмів залежить від частоти: низькі частоти сприяють інтенсивній інерційній кавітації з великими бульбашками, тоді як вищі частоти дають більш дрібні, численні й м'якші ефекти. [1, 38]

Оскільки ультразвук є механічною хвилею, його характеристики можуть впливати на акустичну кавітацію і, отже, на екстракцію. Характеристики акустичного поля:

1. Частота визначає характер кавітації та розмір створюваних бульбашок. [39]

2. Інтенсивність визначає загальну енергію, введену в рідину, і корелює з інтенсивністю кавітаційної активності, при цьому важливо відрізняти електричну потужність генератора від акустичної потужності, яка й повинна використовуватися для порівнянь між дослідями. [40, 41]

3. Амплітуда коливання впливає на просторово-часовий розподіл енергії, локальні температурні піки та профіль кавітаційної дії. Імпульсний режим дозволяє краще контролювати теплові ефекти і частково регулювати розподіл бульбашок. [39, 42]

4. Режим випромінювання дозволяє керувати тепловим ефектом і дає час на стабілізацію газового вмісту в рідині між циклами, що впливає на кавітацію й активність масопереносу. Класичні дослідження показують значні відмінності між імпульсними та безперервними полями у розподілі енергії та спектральних характеристиках. [41-43]

1.2.2. Механізми взаємодії ультразвуку з рідиною та твердою фазою

Ультразвукова вібрація в об'ємі рідини поблизу вузьких каналів, капілярів, пор і тріщин може спричинити підвищення рідини до аномально високого рівня в цих порожнечах порівняно зі звичайним капілярним ефектом. Це явище називається звукокапілярним ефектом і може бути досягнуто за деяких умов обробки ультразвуком [44, 45]. Хоча механізм звукокапілярного ефекту не повністю вивчений, зв'язок між кавітацією та звукокапілярним ефектом встановлено [46].

Відомо про вплив звукокапілярного ефекту на екстракцію [47]. Збільшуючи набухання рослинної сировини, ультразвук позитивно впливає на основні механізми екстракції: десорбцію та дифузію розчиненої речовини з рослинної структури. Таким чином, звукокапілярний ефект безпосередньо впливає на покращення масообміну. Звукокапілярні ефекти ультразвуку в рідині відносять до явищ акустичної кавітації [37].

Кавітація – це процес зародження, росту і схлопування парових бульбашок у рідині під дією змін тиску акустичного поля. В ультразвуковому полі акустична кавітація, відбувається шляхом росту та схлопування бульбашки, які утворюються під час поширення ультразвукової хвилі в рідкому середовищі [48].

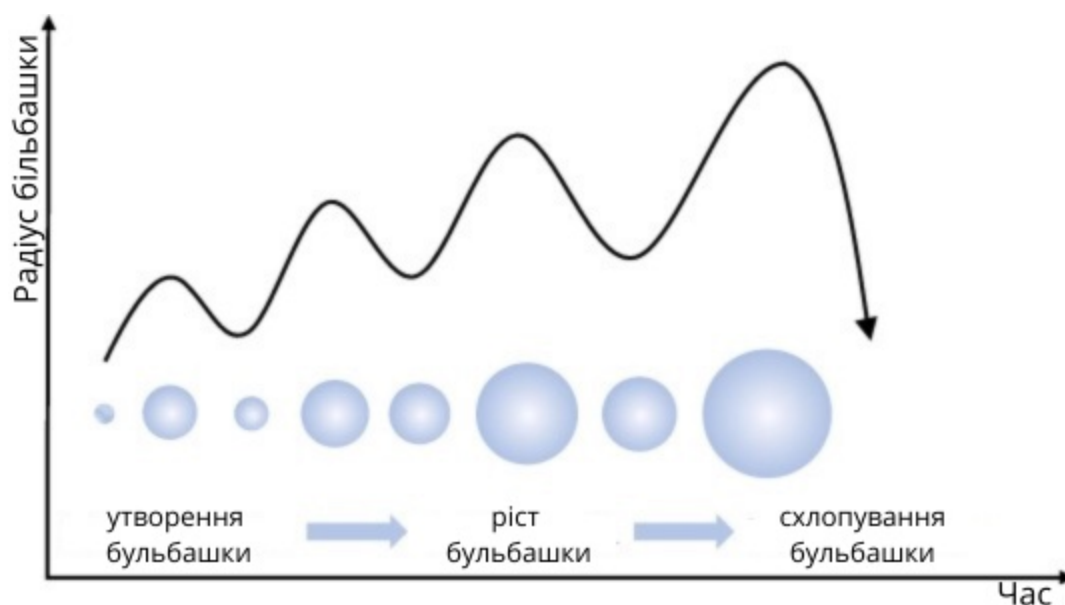


Рис. 1.7. Кавітаційний ефект ультразвуку [1]

Поширення ультразвукової хвилі через пружне середовище викликає послідовність фаз стиснення та розрідження, що призводить до поздовжнього зміщення молекул рідкого середовища. Під час фаз розрідження діє негативний тиск, який розтягуватиме молекули [48]. Ступінь негативного тиску залежить від природи та чистоти рідини [36, 48]. При досить високій інтенсивності звукової хвилі під час фази розрідження

сили притягання між ними можуть бути досить високими, за рахунок чого виникають порожнини в рідині – кавітаційні бульбашки. [36]

Коли розмір кавітаційних бульбашок досягає критичного значення, вони руйнуються під час стиснення і створюється тимчасова критична точка [49]. Схлопування кавітаційних бульбашок створює екстремальні місцеві умови: температури до 5000 К [48] і тиск від 50 до 1000 атм [37]. Критичні точки здатні різко прискорити хімічну реакційну здатність середовища [49, 50].

Для ініціювання кавітаційних явищ необхідно, щоб тиск у рідині за короткий проміжок часу знизився до значень, набагато менших зв тиск насиченої пари рідини за даної температури, а потім швидко зріс до значень, які перевищують тиск насиченої пари. В процесі акустичної кавітації тиск у рідині може знижатись до від'ємних значень (рис.1.8). [51]

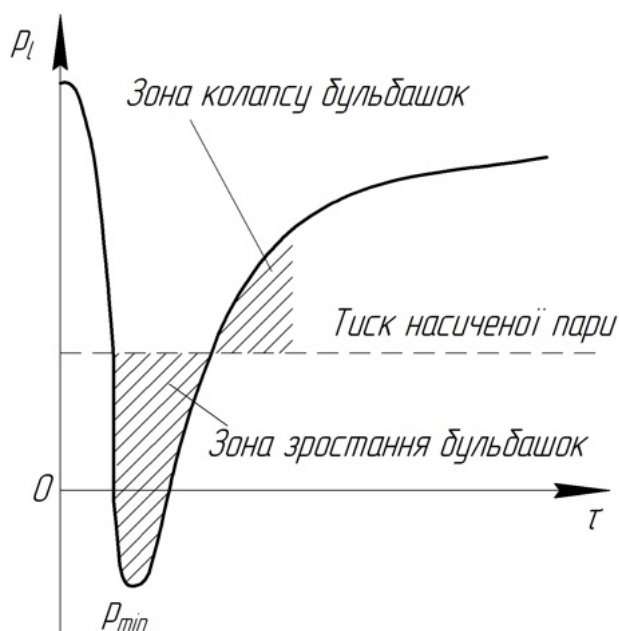


Рис.1.8. Залежність тиску p_l від часу τ в рідині для утворення кавітаційних бульбашок [51]

Коли кавітаційні бульбашки схлопуються на поверхні рослинної сировини, відбувається ряд фізичних ефектів [37]. Схлопування кавітаційної бульбашки провокує високошвидкісні потоки рідини на

поверхні та створює ударну хвилю. Ці ефекти можуть призвести до подрібнення крихких матеріалів і локальної ерозії. Результатом цих факторів є загальна підвищена реакційна здатність середовища та збільшення масообміну твердих частинок завдяки зменшенню розміру частинок. [21]

Під час ультразвукового опромінення твердо-рідинної суміші всередині рідини та поблизу твердих частинок сировини виникають сили зсуву. Сили зсуву та турбулентності є результатом утворення і схлопування кавітаційної бульбашки в рідині [21]. Декілька досліджень показують, що в залежності від властивостей середовища висока потужність ультразвуку викликає значні зміни в матеріалах, викликаючи більші напруження зсуву [52]. Загалом, найвищої ефективності ультразвукової екстракції, з точки зору кількості та якості цільового продукту, можна досягти шляхом збільшення потужності ультразвуку, збільшення контакту екстрагенту з рослинною сировиною та оптимізації температурного режиму для забезпечення коротшого часу екстракції. Однак деякі дослідження показали, що зміна потужності може призвести до певної селективності цільових молекул [53, 54]. Частота ультразвукових коливань також може вплинути на процес екстракції та на розмір резонансу бульбашки. Наприклад, у табл. 1.1 порівнюються характеристики бульбашок при 20 кГц і 500 кГц. Частоти, які найчастіше використовуються в процесах ультразвукової екстракції, знаходяться в діапазоні від 20 кГц до 100 кГц. Використання вищих частот для екстракції за допомогою ультразвуку не було достатньо досліджено.

Табл. 1.1. Порівняння характерних значень при 20 кГц і 500 кГц для води, насиченої повітрям, при ультразвуковій інтенсивності 10 Вт/см² [55]

Частота, кГц	Амплітуда, мкм	Акустичний тиск, атм	Довжина хвилі, см	Тривалість схлопування, мкс	Середній діаметр кавітаційної бульбашки, мкм
20	2,95	5,4	7,42	10	330
500	1,1	5,4	0,29	0,4	13

Зі збільшенням частоти ультразвукового випромінювання утворення та інтенсивність кавітації в рідині зменшується. На високій частоті акустичну кавітацію важче викликати, оскільки цикли стиснення та розрідження можуть бути надто короткими для утворення кавітаційних бульбашок. Тривалість фази розрідження обернено пропорційна частоті ультразвуку, тому на високих частотах потрібні більші амплітуди та інтенсивності для утворення кавітації [36].

Інтенсивність ультразвуку виражається як енергія, що передається за секунду та на квадратний метр випромінюючої поверхні [56]. Цей параметр прямо корелює з амплітудою перетворювача і, отже, з амплітудою тиску звукової хвилі [57]. Зі збільшенням амплітуди тиску схлопування бульбашки буде більш інтенсивним. Для процесів екстрагування визначення інтенсивності ультразвуку є вхідним параметром, який сильно впливає на ефективність екстракції [56].

Окрім кавітації, акустичні поля генерують стійкі потоки рідини, що інтенсифікують зовнішній масоперенос, зменшують товщину приграничного шару та підвищують конвективну складову процесу екстракції. У сумі з механічними пошкодженнями тканини рослинних матеріалів це дає подвійний ефект – вищий зовнішній масоперенос і збільшення внутрішньої дифузії внаслідок підвищеної пористості. [39, 58]

1.2.3. Вплив технологічних параметрів

Температура сприяє ефективності екстракції. Зазвичай підвищення температури призводить до підвищення виходу біологічно активних речовин [59]. Деякі дослідження ультразвукової екстракції показують, що підвищення температури від 20°C до 70°C має сприятливий ефект порівняно з екстракцією без обробки ультразвуком [60]. Досягнення такого ефекту пов'язане зі збільшенням кількості кавітаційних бульбашок і більшою площею контакту між сировиною та екстрагентом, підвищенням дифузії екстрагента та підвищенням десорбції та розчинності біологічно активних речовин.

Встановлено, що нагрівання рослинної сировини сприяє випаровуванню вологи всередині клітин, унаслідок чого на клітинні стінки створюється підвищений тиск, що призводить до їх руйнування та вивільнення біологічно активних речовин, що підвищує ефективність процесу екстрагування [61].

Однак цей ефект зменшується, коли температура наближається до точки кипіння екстрагента, і більшість авторів повідомляють про сприятливий ефект низької температури (нижче 30°C) у випадку ультразвукової екстракції [62-63]. Контроль температурного режиму необхідний для запобігання руйнування термолабільних БАР.

Підвищення температури збільшує ризик термодеструкції. Одним із завдань ультразвукової екстракції постає пошук балансу між корисним підвищенням температури та небажаними локальними піками від кавітації. Часто оптимальні температури для ультразвукової екстракції нижчі, ніж для класичних теплових методів, завдяки механічній інтенсифікації. [1, 58]

Можна стверджувати, що температура сильно впливає на властивості екстрагента. Її підвищення призводить до зменшення як в'язкості, так і поверхневого натягу і викликає підвищення тиску пари. Підвищення тиску пари призводить до того, що утворюється більша кількість кавітаційних

бульбашок з парами екстрагента. Такі кавітаційні бульбашки схлопуються менш інтенсивно та зменшують вплив ультразвуку [57].

Вибір екстрагента залежить від розчинності БАР, а також фізичних параметрів, таких як в'язкість, поверхневий натяг і тиск пари екстрагента. Ці фізичні параметри впливають на поріг кавітації [36]. Утворення кавітації в рідині потребує того, щоб негативний тиск під час циклу розрідження долав сили міжмолекулярної взаємодії рідини. Підвищення порогу кавітації також можуть провокувати збільшення в'язкості або підвищення поверхневого натягу, викликає посилення молекулярних взаємодій [57].

Дослідження ролі розчинників у процесі екстрагування рослинної сировини підкреслюють вирішальну значимість використання екстрагентів для розщеплення клітинних стінок та розчинення цінних сполук, що дозволяє ефективно виділяти біологічно активні речовини. Вибір оптимального розчинника має істотне значення для ефективності процесу екстрагування, оскільки різні розчинники по-різному впливають на якість і кількість отриманих екстрактів. [61]

Екстрагент з низьким тиском пари є кращим для ультразвукової екстракції, оскільки схлопування кавітаційної бульбашки є більш інтенсивним порівняно з екстрагентами з високим тиском пари [64]. Однак тиск пари залежить від температури в рідкому середовищі.

Порядок ефективності розчинників залежить від полярності цільових сполук (вода або органічні суміші). Ультразвукова екстракція дозволяє використовувати менш агресивні, екологічніші суміші, часто з нижчими об'ємами розчинника.

Використання екологічно чистих розчинників може сприяти зменшенню негативного впливу процесу екстрагування на навколишнє середовище, що є важливим аспектом сталого розвитку та збереження природних ресурсів [61, 66].

Рідини з вищою в'язкістю гальмують кавітацію, тому потрібно враховувати в'язкість і розгазованість рідини. Співвідношення сировини і розчинника також має значний вплив. Занадто висока концентрація твердих частинок знижує ефективність трансмісії акустичної енергії, занадто низька — економічно не вигідна [58, 66]. Зменшення розміру часток підвищує вихід цільового продукту шляхом скорочення внутрішніх дифузійних шляхів, однак надмірне подрібнення може призводити до агломерації часток і нерівномірного розподілу акустичної енергії; тому при ультразвуковій екстракції доцільно використовувати тверді матеріали середнього ступеня подрібненості [58].

1.2.4. Перехідні та стаціонарні ефекти

Ультразвукова обробка впливає одночасно на зовнішній масоперенос (зменшення товщини приграничного шару завдяки утворенню мікропотоків) та на внутрішню дифузію (через структурне ушкодження тканини, збільшення пористості й утворення каналів). У моделюванні це зазвичай відображають підвищенням ефективного коефіцієнта дифузії та коефіцієнта масопереносу, які залежать від амплітуди, частоти, режиму ультразвукового випромінювання та властивостей сировини. [38, 57]

Емпіричні дослідження показують, що при застосуванні ультразвукового випромінювання коефіцієнт дифузії може зростати у декілька разів відносно контрольних (без використання УЗ) умов, проте величина збільшення дуже залежить від параметрів системи. [38]

Ультразвукове випромінювання сприяє інтенсифікації теплообміну за рахунок мікроструменів і локальних нагрівань. Ці процеси можуть як сприяти корисному підвищенню температури, прискорюючи дифузію, так і створювати небажане локальне перегрівання чутливих компонентів. При аналізі теплових ефектів необхідно відокремлювати середньотемпературну складову, яка визначається поступовим підвищенням температури через

акустичну потужність, і локальні ефекти – «гарячі точки» під час схлопування кавітаційних бульбашок. Складність полягає в тому, що локальні ефекти надзвичайно швидкі та локалізовані, тому їх вплив часто спостерігається як збільшення конверсій або деградація у певних експериментах. [67]

1.3. Ультразвукова інтенсифікація процесів екстрагування

У більшості експериментальних досліджень застосування ультразвукового впливу показує значне підвищення виходу цільових сполук і істотне скорочення часу екстракції у порівнянні з традиційними методами. Збільшення виходу стосується широкого кола цільових класів: фенолів, поліфенолів, пектинів, летких ефірних олій, каротиноїдів та ін. При цьому ефект залежить від комбінованих параметрів, таких як інтенсивність, потужність, частота, тривалість, режим, і від природи сировини. [1, 68-70]

У галузі сільського господарства вивчено вплив ультразвуку на велику різноманітність твердих субстратів, що в деяких випадках показує позитивний ефект. Дійсно, обробка ультразвуком зерна збільшує його кінетичний ріст, а отже, і врожайність. Схоже також, що ферменти, які є ключем до біохімічної реакції, підвищують свою активність при активному розподілі ультразвуку.

Зазвичай ультразвук є дуже корисним підходом для підвищення ефективності вилучення біоактивних сполук з натуральних продуктів і поліпшення масообміну в рідкому середовищі. Підвищена швидкість екстракції спричиняє явище, яке називають акустичною кавітацією, тобто поширенням хвиль ультразвукового тиску, що може породжувати різке руйнування клітинної стінки і клітинної мембрани рослин, а також зменшення розміру частинок рослинної сировини. Крім того, деякі позитивні ефекти, такі як потоки циркуляції рідини та турбулентність, що

утворюються в результаті кавітації, полегшують проникнення розчинників у клітинні матеріали. Це призводить до значного покращення швидкостей масообміну, сприяє підвищенню виходу екстракції. Акустична кавітація значно сильніша на низьких частотах (18-40 кГц) і практично не відстежується на 400-800 кГц. [35]

Отримані результати ультразвукової екстракції мали нижчу температуру екстрагування, набагато коротший час і вищий вихід флавоноїдів, ніж звичайні методи. Максимальну кількість екстракту флавоноїдів (9,263 мг/г) було отримано всього за 80 хвилин за наступних умов: розчинник – 70% етанол, розмір частинок 0,285 мм, співвідношення розчинника і твердої речовини 40 мл/г, температурі екстракції 55°C, потужність ультразвуку 120 Вт і ультразвукова частота - частота 45 кГц. Отримані результати показали, що ультразвук можна застосовувати для підвищення ефективності екстракції та скорочення часу екстракції флавоноїдів. [71]

Відомі дослідження впливу ультразвуку на виділення сапоніну з женьшеню. Його досліджували як функцію часу опромінення та акустичного тиску. Було помічено, що вихід як загального екстракту, так і сапоніну більший за ультразвукового опромінення, ніж без його впливу. Приріст виходу загального екстракту становить близько 15%, а вже для сапоніну – 30%. [72]

Для листових матеріалів (шпинат, чайне листя, лікарські трави) ультразвукова обробка дає суттєве підвищення виходу хлорофілів, каротиноїдів і поліненасичених фенольних фракцій. У деяких роботах описано підвищення виходу в лабораторних умовах у 2-3 рази в порівнянні з контрольними зразками без використання ультразвуку. При масштабуванні ефект знижується через меншу питому акустичну потужність у пілотних установках, тому для досягнення лабораторних результатів треба підвищувати об'ємну потужність. [73]

Для пектину й ефірних олій ультразвук показує перевагу як по виходу, так і по якості отриманого продукту. Для пектинів багато робіт порівнюють ультразвукову та мікрохвильову екстракцію. Обидва методи дають вищі виходи цільового продукту, але ультразвукову екстракцію простіше масштабувати. [65, 74-75]

1.3.1. Обладнання для ультразвукової екстракції

Ультразвукові методи екстракції можна класифікувати на обладнання для прямої і непрямой екстракції. При прямій ультразвуковій екстракції можна отримати більший вихід екстракту, але одночасно можна оброблювати невелику кількість сировини. При непрямій – одночасно оброблюється велика кількість сировини, але вихід цільового продукту може бути меншим. [1]

Основним обладнанням, яке застосовується при ультразвуковій екстракції є ультразвукові ванни та ультразвукові зонди, рис. 1.9. Ультразвукові ванни є найбільш поширеним типом ультразвукового обладнання непрямой екстракції, які складаються з резервуара з нержавіючої сталі з одним або кількома ультразвуковими випромінювачами.

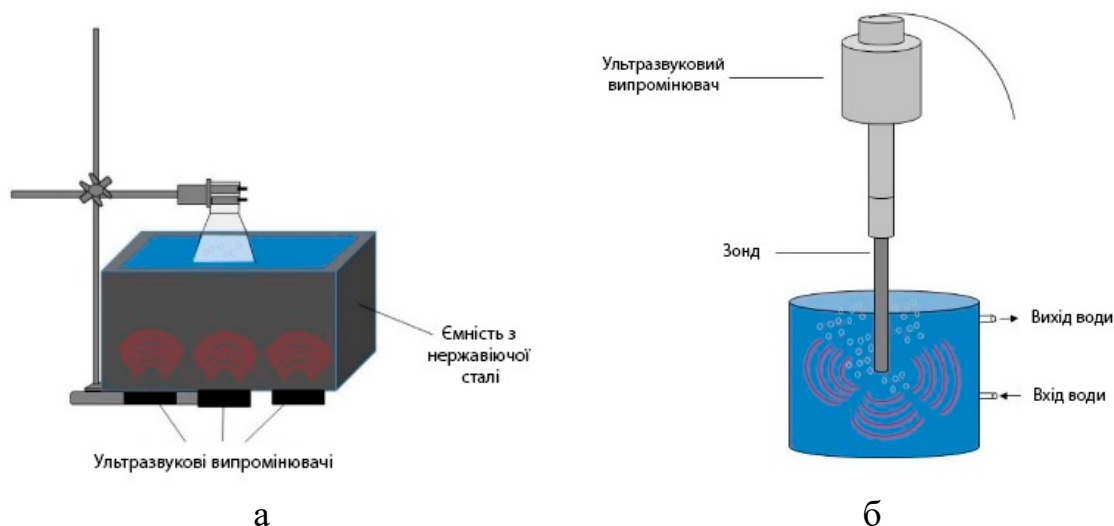


Рис. 1.9. Обладнання для ультразвукової екстракції [21]:

а – ультразвукова ванна; б – ультразвуковий зонд

Ультразвукові ванни зазвичай працюють на частоті близько 40 кГц і можуть бути обладнані контролем температури. Вони дешеві, доступні та можуть обробляти велику кількість зразків одночасно. Однак ефективність екстракції може бути зменшена за рахунок великого об'єму води в ультразвуковій ванні та наявністю складних колб, які використовуються для проведення досліджень. [1]

Компанією REUS (Contes, Франція) було розроблено новий ультразвуковий реактор, що працює на частоті 25 кГц. Він складається з реактора з нержавіючої сталі, оснащеного двошаровою мантиєю з циркуляцією води, що дозволяє контролювати температуру за допомогою теплообмінної сорочки (рис. 1.10). [21]

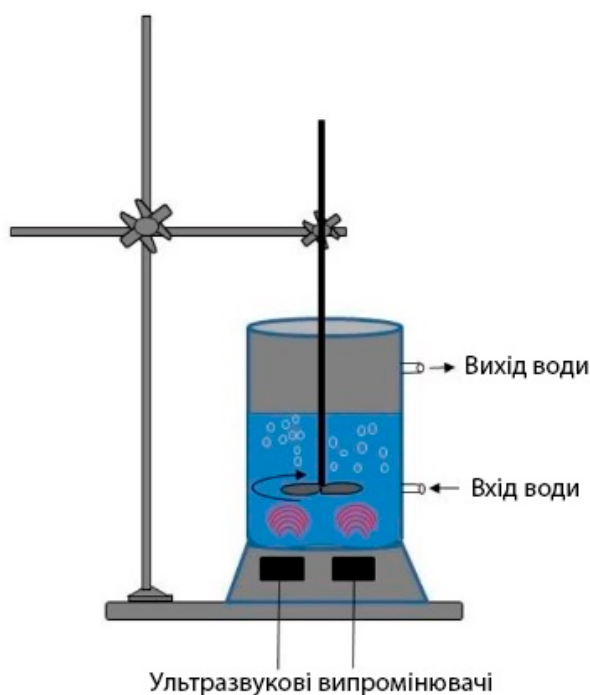


Рис. 1.10. Ультразвуковий реактор [21]

У літературі повідомляється про застосування гібридних методів поєднання ультразвуку з традиційними методами екстракції. Автори розробили оригінальні методи «Sono-Soxhlet», що поєднує в собі метод екстракції за Сокслетом із застосуванням ультразвуку (рис. 1.11).

Ультразвук застосовується ззовні або всередині екстракційної камери для інтенсифікації процесу екстрагування твердо-рідинної суміші. Цей метод поєднує в собі переваги екстракції за методом Сокслета та посилення масообміну за допомогою ультразвуку. Процес забезпечує повне, швидке та точне вилучення біологічно активних речовин із рослинної сировини. Цей метод також використовували для екстракції олії та жирних кислот з олійної сировини. [20-21, 76]

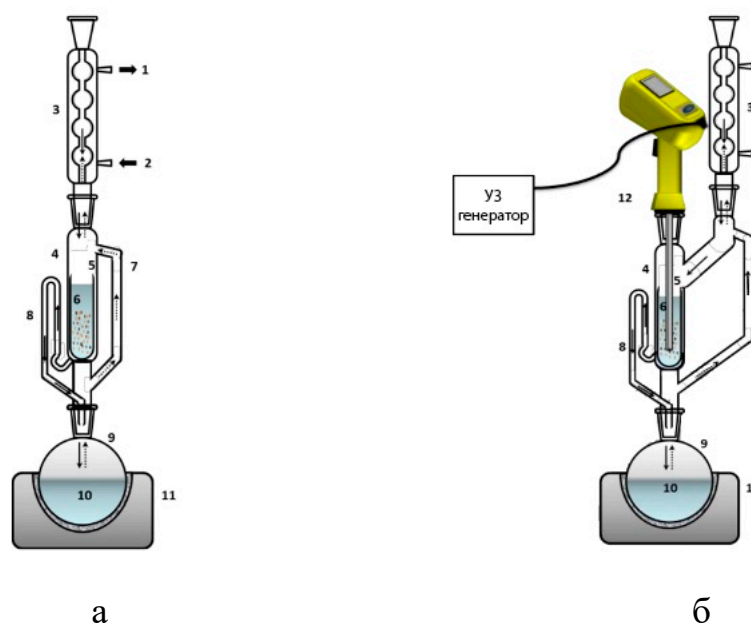


Рис. 1.11. Схема поєднання екстракції Сокслета з ультразвуковою екстракцією [69]:

- а – звичайний екстрактор Сокслета; б – екстрактор Сокслета із застосуванням ультразвукового зонда; 1 – вихід води; 2 – подача води; 3 – конденсатор; 4 – колба Сокслета; 5 – наперсток; 6 – картридж; 7 – дистиляційна трубка; 8 – сифон; 9 – кип'ятильна колба; 10 – екстрагент; 11 – електричний нагрівач; 12 – ультразвуковий зонд

Із зростанням попиту на виробництво ефірних олій, а також зростаючим попитом на більш натуральні продукти, потреба в нових методах екстракції стала більш інтенсивною. Поєднання ультразвуку з дистиляцією за Клевенджером викликало все більший інтерес в останні кілька років та призвело до розробки методу «Sono-Clevenger», спеціально призначеного для отримання ефірних олій з рослинної сировини. Цей метод

поєднує в собі ультразвукову кавітацію та дистиляцію при атмосферному або зниженому тиску (рис. 1.12). Він забезпечує високій вихід цільового продукту, порівнянно з традиційною дистиляцією за Клевенджером, але зі скороченням часу екстракції. Термолабільні БАР зберігають свої властивості за допомогою цього методу, на відміну від звичайної дистиляції Клевенджера. [69]

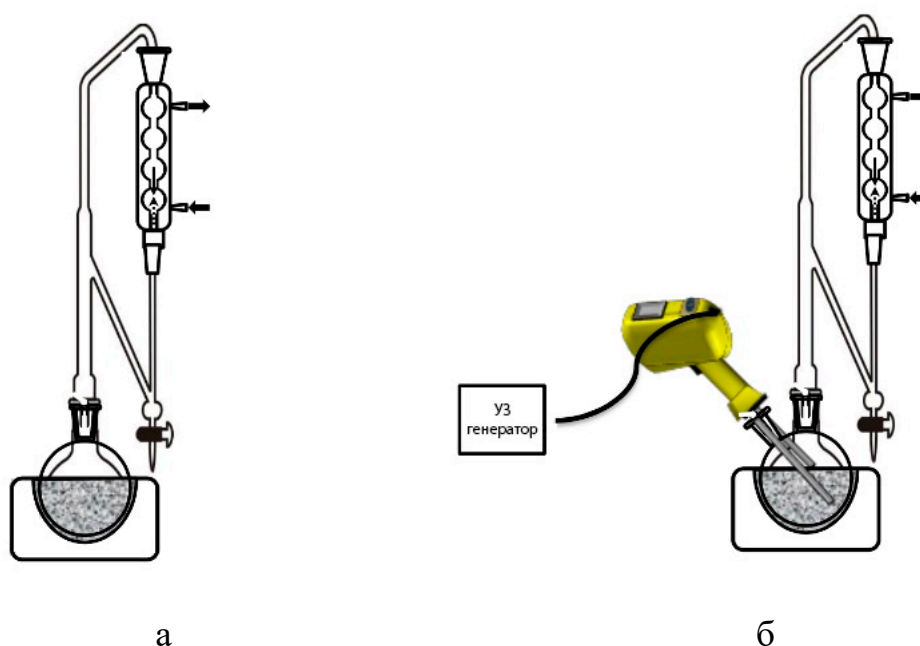


Рис. 1.12. Поєднання ультразвуку з дистиляцією за Клевенджером [21]:
а – традиційний екстрактор Клевенджера; б – екстрактор Клевенджера із застосуванням ультразвукового зонда

Комбінація ультразвукової і мікрохвильової екстракції є однією з найбільш перспективних гібридних методик для швидкої та ефективної екстракції. Після досліджень [70], у літературі з'явилося кілька застосувань цього комбінованого методу для екстракції рослинної сировини. Це економічно ефективна техніка екстракції для швидкої обробки рослинної сировини і нова стратегія інтенсифікації процесу екстрагування. Вплив ультразвуку сприяє вивільненню біологічно активних речовин з рослинної сировини шляхом руйнування клітинних стінок, посилює масообмін та полегшує доступ розчинника до вмісту клітини. В той же час

мікрохвильовий вплив швидко нагріває сировину, викликаючи міграцію розчинених молекул. Якщо, з одного боку, одночасне опромінення ультразвуком та мікрохвилями може принести додатковий позитивний ефект екстракції рослинної сировини, з іншого боку є певні обмеження потужності [21].

1.4. Висновки до розділу 1

Проведений огляд літературних джерел сучасного стану інтенсифікації тепломасообмінних процесів при екстрагуванні БАР з рослинної сировини показав:

1. Традиційні методи екстрагування є ефективними, але характеризуються значними витратами часу, енергії та розчинників, а також можливими втратами термолабільних сполук. Це зумовлює потребу у вдосконаленні технологій екстрагування.

2. Сучасні методи інтенсифікації процесу екстрагування дозволяють істотно підвищити вихід БАР, скоротити тривалість процесу та зменшити кількість використаного розчинника.

3. Ультразвукова екстракція зарекомендувало себе як один із найефективніших "зелених" методів отримання БАР. Його дія базується на явищі акустичної кавітації, що спричиняє руйнування клітинних стінок, покращує масообмін та прискорює вихід цільових компонентів у розчинник.

4. Параметри ультразвукової дії (потужність, частота, тривалість, температура, тип розчинника, співвідношення твердої та рідкої фаз) мають істотний вплив на ефективність екстрагування. Оптимізація цих параметрів дозволяє досягти максимальної продуктивності процесу без деградації БАР.

5. Порівняльний аналіз літературних джерел свідчить, що ультразвукова екстракція забезпечує підвищення виходу екстракту у порівнянні з традиційними методами, при цьому скорочуючи час процесу.

РОЗДІЛ 2. ДОСЛІДЖЕННЯ ПРОЦЕСІВ ЗАМОЧУВАННЯ РОСЛИННОЇ СИРОВИНИ

У фармацевтичній практиці широко застосовують препарати, які отримують із рослинної сировини, що розглядаються як групи препаратів природного походження. Такі препарати можуть бути як сумішами різних компонентів, так і відносно чистими індивідуальними речовинами. Залежно від ступеня очищення такі засоби традиційно класифікують як галенові, новогаленові або фітохімічні препарати.

Основною стадією отримання препаратів природних сполук є екстрагування із сировини, що визначається загальними законами масопередачі, властивостями рослинної тканини та фізико-хімічною спорідненістю розчинника та речовини, що видобувається.

2.1. Процеси масообміну в системі тверде тіло-рідина

Як відомо, процесом масопередачі в загальному випадку називають перенесення речовини у бік досягнення рівноваги. Більшість механізмів масопередачі зумовлена дифузійними процесами. У технічних системах перенос речовини може відбуватися у межах однієї фази або між кількома фазами.



Рис.2.1. Класифікація процесів масопередачі у кількох фазах

У фармації найбільше значення мають процеси масопередачі в системах рідина-рідина, рідина-газ, тверде тіло-рідина, рідше тверде тіло-газ. При дослідженні масопередачі завжди розглядаються такі сторони процесів [77]:

1) умови існування фаз та закони розподілу компонентів у цих фазах, які виражають статичні закономірності процесу. У загальному випадку розподіл компонентів виражається за допомогою коефіцієнта розподілу речовин між фазами. У процесі екстрагування рослинного матеріалу також можна відзначити існування двох фаз – розчину речовини в екстрагенті, поглиненому сировиною, та розчину речовини в екстрагенті, що омиває сировину. Зважаючи на те, що в обох фазах використовують один і той же екстрагент, на розподіл речовини між фазами при рівноважних станах впливатиме в основному тільки співвідношення обсягів обох фаз;

2) граничні умови проведення процесу масопередачі, що визначають початкові та кінцеві концентрації речовин в обох фазах. У процесі екстрагування рослинної сировини порівняно рідко потрібно доводити процес до рівноважного стану, оскільки це часом недоцільно; тому задані початкові та кінцеві концентрації речовин, що екстрагуються з сировини, дозволяють визначити необхідні умови для досягнення поставленої мети;

3) умови, що визначають швидкість перенесення речовин. У процесах екстрагування швидкість перенесення речовин визначається коефіцієнтами масопередачі. Дослідження цих коефіцієнтів та факторів, що впливають на них, має важливе значення для створення оптимального процесу. Основною рушійною силою в процесі масопередачі є різниця концентрацій: чим вона більша, тим активніше для даних умов протікає процес масообміну. Рівновага в цьому процесі настає при вирівнюванні переміщення речовини з однієї фази в іншу. Рівновазі будь-якої концентрації речовини на одній фазі відповідає певна концентрація речовини на іншій фазі. Для процесів екстрагування розчинник обох фазах є однаковим, тому $c_1 = c_2$. При

рівновазі кількість речовини, що знаходиться в обох фазах, можна визначити за допомогою рівняння матеріального балансу масопередачі [77]:

$$\begin{aligned} -M &= LX_1 + LX_2 = GY_2 - GY_1 \\ -L(X_1 - X_2) &= G(Y_2 - Y_1) \\ -LdX &= GdY \end{aligned} \quad (2.1)$$

де M – кількість речовини; L – об'єм однієї фази; G – об'єм іншої фази; X_1, X_2 – початкова та кінцева концентрації речовини у фазі L ; Y_1, Y_2 – початкова та кінцева концентрація речовини у фазі G .

Геометрично рівняння матеріального балансу є прямою, що проходить через точки з координатами X_1Y_2 і X_2Y_1 . Ця пряма називається робочою лінією, вона пов'язує один з одним кількості речовин, що знаходяться в обох фазах, та їх зміни у процесі екстрагування (рис. 2.2).

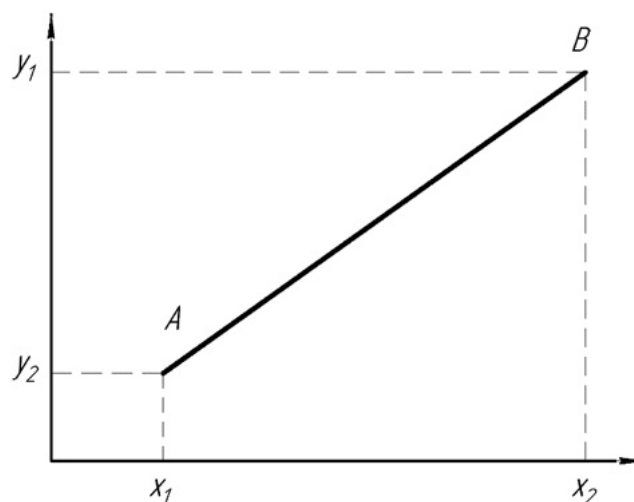


Рис. 2.2. Робоча лінія процесу екстрагування

Дуже важливою для процесу екстрагування є швидкість перенесення речовини. Рівняння матеріального балансу враховує лише кількості речовини, у обох фазах, не пов'язуючи їх із часом та інші умови екстрагування. Для обліку швидкості переносу, часу та інших факторів зазвичай використовують рівняння масопередачі, що відображають ці величини. Дифузійні процеси підпорядковуються загальному рівнянню масопередачі [78]:

$$\frac{dM}{dF \cdot d\tau} = \beta \Delta \quad (2.2)$$

де M – кількість речовини, що піддається масопередачі; F – площа масопередачі; τ – час; Δ – рушійна сила процесу; β – коефіцієнт масопередачі.

Різновидом цього рівняння є перший закон Фіка для молекулярної дифузії [77]:

$$\frac{dM}{d\tau} = -DF \frac{dc}{dx} \quad (2.3)$$

де D – коефіцієнт дифузії; x – товщина шару.

Рівняння конвективної дифузії [77]:

$$\frac{dM}{d\tau} = -\varepsilon F \frac{dc}{dx} \quad (2.4)$$

де ε – коефіцієнт конвективної дифузії.

Позначивши через q дифузійний потік, тобто кількість речовини, що переноситься в одиницю часу через одиницю поверхні, обидва рівняння можна переписати у вигляді [79]:

$$\begin{aligned} q &= -D \frac{dc}{dx}; \\ q &= -\varepsilon \frac{dc}{dx}. \end{aligned} \quad (2.5)$$

Якщо є одночасно молекулярна і конвективна дифузії, то коефіцієнт масопередачі стає рівним $K = D + \varepsilon$ і рівняння набувають вигляду:

$$q = -K \frac{dc}{dx} \quad (2.6)$$

Зміни концентрації дифундуючої речовини у певній точці системи залежно від часу виражаються другим законом Фіка (в одновимірній формі) [77]:

$$\frac{\partial c}{\partial \tau} = D \frac{\partial^2 c}{\partial x^2}. \quad (2.7)$$

У розгорнутій формі другий закон Фіка набуває вигляду [77]:

$$\frac{\partial c}{\partial \tau} + W_x \frac{\partial c}{\partial x} + W_y \frac{\partial c}{\partial y} + W_z \frac{\partial c}{\partial z} = D \left(\frac{\partial^2 c}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 c}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 c}{\partial z^2} \right), \quad (2.8)$$

де c – концентрація речовини; τ – час; W – швидкість потоку рідини, що рухається; x, y, z – тривимірна дифузія.

Перший закон Фіка характеризує встановлений (стаціонарний) процес дифузії, коли концентрація речовини в одній точці системи залишається постійною. Другий закон Фіка описує процес нестационарної дифузії, при якій концентрація речовини у кожній точці змінюється. Процеси екстрагування рослинного матеріалу відносять до нестационарних.

Цей закон є диференціальне рівняння, певне рішення якого можливе тільки при заданні граничних умов.

2.2. Екстрагування висушеної рослинної сировини

Масообмін у системі тверде тіло-рідина може бути різним залежно від процесу, що при цьому відбувається. У системі тверде тіло-рідина [78] масообмін буває трьох типів:

- 1) при розчиненні твердих тіл;
- 2) при взаємодії рідини з пористими тілами, що містять розчинну речовину на стінках пор або в розчині всередині пор;
- 3) при розчиненні пористих тіл.

Процес екстрагування рослинного матеріалу відноситься до другого типу масообміну, так як в сировині речовини, що розчиняються, знаходяться або в розчині всередині клітин у свіжій і набряклої сировини, або на стінках клітин у висушеної сировини.

Процес екстрагування принципово відрізняється для сировини свіжої, набряклої та висушеної. При екстрагуванні свіжої або замоченої сировини відбуваються процеси трьох типів:

- 1) змив розчину або клітинного соку зі зруйнованих клітин та відкритих пор;
- 2) масоперенос речовини через пористі стінки шляхом молекулярної дифузії;
- 3) масопередача речовин від поверхні матеріалу до розчинника.

При екстрагуванні висушеної сировини процес ускладнюється, при цьому спостерігаються наступні стадії:

- 1) проникнення екстрагента у сировину;
- 2) змочування речовин, що знаходяться усередині клітин;
- 3) розчинення речовин, що знаходяться на клітинних стінках або у вигляді висохлих шматочків усередині клітин та змив речовин із зруйнованих клітин та відкритих пор;
- 4) масоперенесення речовин через пористі клітинні стінки шляхом молекулярної дифузії;
- 5) масовіддача речовин від поверхні матеріалу в розчин.

При набуханні сировини відбуваються перші три процеси. Розглянемо механізм зазначених процесів.

2.2.1. Механізм проникнення екстрагента у висушену рослинну сировину

Екстрагування із висушеної рослинної сировини з клітинною структурою починається проникненням екстрагента в матеріал, змочуванням речовин, що знаходяться усередині клітини, розчиненням їх та десорбцією. Далі відбувається молекулярне перенесення розчинених речовин – спочатку в екстрагент, що знаходиться в міжклітинному

просторі, потім в екстрагент, який заповнює мікро- і макротріщини, і, нарешті, на поверхню шматочків матеріалу. [80]

На рис. 2.3 схематично зображено частинку рослинної сировини, що знаходиться в екстрагенті.

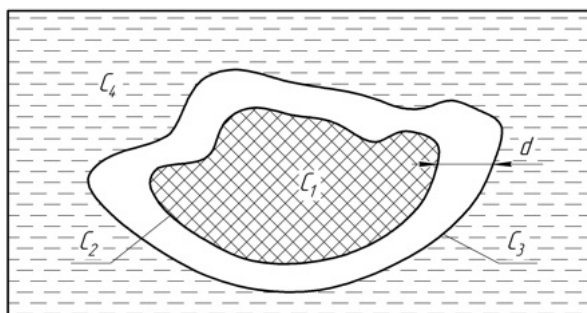


Рис. 2.3. Частинка рослинної сировини, що знаходиться в екстрагенті [80]:
 C_1 – концентрація речовин всередині частинки; C_2 – концентрація речовин на поверхні частинки; C_3 – концентрація речовин в примезовому шарі;
 C_4 – концентрація речовин в екстрагенті

Процес проникнення екстрагента у сировину відбувається під впливом капілярних сил. Матеріал, з якого складені клітинні стінки, має дифільні властивості, причому гідрофільність у клітковини виражена набагато більшою мірою, ніж гідрофобність. У рослинній тканині є величезна кількість пор капілярного типу, тому екстрагент проникає в тканину по капілярах, заповнюючи клітини та інші порожнечі в сировині.

Час заповнення капілярів і клітин рідиною може бути дуже великим, оскільки заповненню заважає повітря, що знаходиться в капілярах та клітинах рослинної тканини. Час визначається швидкістю дифузії повітря через рідину. Для прискорення процесу заповнення капілярів, а отже, і швидкості проникнення екстрагента в сировину застосовують такі методи:

- 1) вакуумування пористих тіл;
- 2) підвищення тиску рідини;
- 3) заміна повітря у порах на легко розчинний газ.

2.2.2. Процес замочування речовин, що знаходяться всередині рослинної сировини

Процеси змочування речовин протікають одночасно з проникненням екстрагента в сировину, і від них великою мірою залежить швидкість проникнення. Змочування речовин екстрагентом залежить від хімічної спорідненості речовин та екстрагента та визначається рівнянням Юнга [81]:

$$\gamma_{13} = \gamma_{23} + \gamma_{12} \cdot \cos \Theta, \quad (2.9)$$

де $\gamma_{13}, \gamma_{23}, \gamma_{12}$ – поверхневий натяг на межах розділу фаз (номери фаз: 1 – екстрагент; 2 – газ; 3 – тверде тіло); Θ – крайовий кут.

При $\gamma_{13} > \gamma_{23} + \gamma_{12}$ рідка фаза (фаза 1) розтікається поверхнею твердого тіла, і рушійна сила процесу змочування визначається величиною коефіцієнта розтікання S :

$$S = \gamma_{13} - \gamma_{23} - \gamma_{12}. \quad (2.10)$$

Речовини, що знижують поверхневий натяг між рідинами та газом (ПАР), відповідно, покращують процес змочування та проникнення екстрагента в сировину по капілярних ходах.

2.2.3. Процес розчинення речовин, що знаходяться в клітинних стінках

Швидкість процесу розчинення підпорядковується першому закону Фіка і переважно залежить від коефіцієнта масопередачі [77]:

$$\frac{dG}{d\tau} = kF(c_s - c_1); \quad (2.11)$$

$$k = \frac{D}{x},$$

де G – маса частинки, що розчиняється, в момент часу τ ; F – поверхня частки; c_s – концентрація насичення; c_1 – концентрація у розчині;

k – коефіцієнт; D – коефіцієнт дифузії речовини у рідині; x – товщина дифузійного шару.

Товщина дифузійного шару залежить від гідродинамічних умов процесу розчинення. Всередині рослинного матеріалу розчинник практично не рухається, тому товщину дифузійного шару можна взяти рівною розміру частинок сировини. Для речовини, що знаходиться на поверхні частинок сировини, умови змінюються – покращуються гідродинамічні умови та зменшується товщина дифузійного шару. Навіть за відсутності конвекції рідини рух у ній все одно здійснюється за рахунок різниці густин розчину та розчинника. Для цих умов запропоновано критеріальне рівняння [77]:

$$\begin{aligned} \text{Nu} &= 0,6\sqrt[4]{\text{Pr}} \cdot \sqrt{\text{Gr}}; \\ \text{Gr} &= \frac{P_s - P_1}{P_1} \cdot \frac{gd^3}{\nu^2}, \end{aligned} \quad (2.12)$$

де Pr – критерій Прандля; Nu – критерій Нуссельта; Gr – критерій Грасгофа; d – діаметр частинок; ν – кінематична в'язкість рідини; P_s – густина насиченого розчину; P_1 – щільність розчину; g – прискорення сили тяжіння.

Слід зазначити, що швидкість розчинення речовини всередині частинок визначатиметься швидкістю масопередачі нею через пористе тіло, але в поверхні частинок – швидкістю масовіддачі від тіла. Так як процес масовіддачі може бути різко прискорений створенням гідродинамічних умов, швидкість розчинення речовин на поверхні тіла значно збільшується і у процесу екстрагування з'являється період швидкої екстракції. Цей період характеризує третю стадію процесу екстрагування – змив речовин із зруйнованих клітин та відкритих пор.

2.2.4. Механізм масопереносу речовин через пористі клітинні стінки рослинної сировини

Масоперенос всередині рослинної сировини складається з кількох елементарних процесів:

а) вільна дифузія речовин у клітинному соці та розчині. Таких елементів може бути багато, їх кількість визначається числом та розмірами клітин. Закономірності вільного масопереносу у клітинному соці аналогічні описаним раніше для вільної дифузії;

б) масоперенос речовин через клітинні стінки.

Швидкість масопереносу речовин через клітинні стінки залежить від багатьох факторів – товщини та кількості шарів, числа та діаметру пор у клітинних оболонках, а також від кількості оболонок, що дорівнює подвоєному числу клітин на шляху масопередачі речовин усередині сировини. Товщина клітинної оболонки може коливатися в широких межах і залежить від виду рослини, органу. Клітинна оболонка утворюється з первинної, вторинної, міжклітинної або серединної пластинки [82]. Оболонки складаються в основному з целюлози, геміцелюлози, пектину, який входить до складу серединної оболонки та первинної оболонки, і лігніну при одеревенінні клітин.

Кількість і діаметр пор у клітинних оболонках можуть бути різними. Пори, як правило, розділяються один від одного в різних клітинах або відокремлюються від навколишнього середовища так званою замикаючою плівкою. Тому процес дифузії через пори стінки в основному визначається товщиною і пористістю замикаючої пластини. Ця пластина, як і інші оболонки клітин, складається з макро- і мікрофібрил, між якими є мікропори та капіляри. Враховуючи, що мікрофібрили мають ширину близько 25 нм, а макрофібрили, що складаються з них, – близько 200-400 нм, мікропори і капіляри мають ширину близько десятків і сотень нм, тобто стають сумірними з величиною великих молекул речовин.

Процес дифузії через мембрани різних типів викликається градієнтом концентрації з обох боків мембрани і визначається рівнянням [83]:

$$W = U_0 \cdot A \cdot \Delta C, \quad (2.13)$$

де W – кількість речовини; U_0 – коефіцієнт швидкості перенесення; A – площа; ΔC – середньологарифмічна різниця концентрацій.

Коефіцієнт швидкості перенесення через мембрану U_0 складається з коефіцієнтів перенесення через примембранні шари рідини U_1 і через мембрану U_2 :

$$U_1 = mD, \quad (2.14)$$

$$U_2 = \frac{60DFV}{hz},$$

де F – відношення прямої та зворотної дифузії; V – пористість мембрани; h – відношення довжини капілярів та товщини мембрани; z – товщина вологої мембрани.

Величину F можна визначити з рівняння [83]:

$$F = 1 - 2,104 \left(\frac{s}{S} \right) + 2,09 \left(\frac{s}{S} \right)^3 - 0,85 \left(\frac{s}{S} \right)^5, \quad (2.15)$$

де s – діаметр молекул; S – діаметр пор.

Діаметр молекул визначається за рівнянням [84]:

$$s = 1,465 \cdot 10^{-3} \left(\frac{M}{\rho} \right)^{1/3}, \quad (2.16)$$

де M – молекулярна маса; ρ – густина.

Величина коефіцієнта масопередачі в напівпроникній мембрані значно знижується, тому його слід називати не коефіцієнтом внутрішньої дифузії, а коефіцієнтом масопровідності, який пов'язаний із коефіцієнтом дифузії співвідношенням:

$$D_1 = mD,$$

де m – коефіцієнт, що визначає пористість тіла і показує відношення площі пор до площі всієї поверхні.

2.2.5. Механізм масовіддачі речовин з поверхні рослинної сировини у розчин

Останньою стадією процесу екстрагування з рослинної сировини є масовіддача речовин з поверхні сировини в розчин екстрагента. Швидкість дифузії в даному випадку підпорядковується закону сталої дифузії Фіка і залежить від коефіцієнта молекулярної дифузії, площі і товщини плівки. [77]

За теорією дифузійного шару, в якому відбувається молекулярна дифузія і різко змінюється концентрація речовини, товщина приграничного шару залежить від швидкості руху рідини ω , коефіцієнта молекулярної дифузії D , кінематичної в'язкості рідини ν та відстані від точки набігання потоку рідини на тіло x [86]:

$$p = D^{1/6} \cdot \nu^{1/6} \cdot \sqrt{\frac{x}{\omega}}. \quad (2.17)$$

Границя дифузійного приграничного шару виражена нечітко і в ній відбувається поступова заміна молекулярного механізму перенесення на конвективний.

Дифузійний та гідродинамічний приграничні шари мають різну товщину. В цьому випадку рівняння для коефіцієнта масовіддачі при ламінарному русі [83]:

$$\begin{aligned} Sh &= 0,33(Re)^{1/2} \cdot (Sc)^{1/3}; \\ Sh &= \frac{Kx}{D}, \end{aligned} \quad (2.18)$$

де K – коефіцієнт масовіддачі; x – товщина шару; Re – критерій Рейнольдса; Sc – число Шмідта; Sh – критерій Шервуда; D – коефіцієнт дифузії.

При турбулізації потоку величина дифузійного приграничного шару різко зменшується, і він переходить у так званий дифузійний підшар, величина якого може дорівнювати $1 \cdot 10^{-5}$ мм. При турбулізації відбувається прискорення процесу масовіддачі. Особливо сильний вплив на масовіддачу при цьому має величина критерію Рейнольдса, критичне значення якого змінюється в залежності від форми частинок. Зважаючи на те, що частинки сировини, що екстрагується, мають неправильну форму, турбулізація екстрагента настає при низьких значеннях критерію Рейнольдса.

2.3. Експериментальні дослідження замочування рослинної сировини

Перспективним методом в технології вилучення БАР з рослинної сировини є ультразвук. Широке застосування ультразвукових методів обумовлено особливостями фізичного та хімічного впливу ультразвуку на речовину. До теперішнього часу створені різноманітні ультразвукові технології процесів розчинення, емульгування, отримання тонкодисперсних суспензій, просочення, акустичного сушіння, миття та очищення різноманітних виробів, засолу харчових продуктів, передпосівної обробки насіння, екстрагування речовин, зварювання термопластичних матеріалів, склеювання деталей, механічної розмірної обробки та ін.

2.3.1. Сировина для проведення експериментальних досліджень

У якості рослинної сировини для проведення досліджень замочування було обрано:

1. валеріани корені, розмір частинок – 10-15 мм;
2. солодки корені, розмір частинок – 10-15 мм;
3. дуба кора, розмір частинок – 10-15 мм;
4. крушини кора, розмір частинок – 10-15 мм.

Валеріана лікарська (*Valerianae Rhizomata Cum Radicibus*) є збірним видом, який об'єднує біля 30 близьких різновидів даної рослини. Між собою вони відрізняються незначними морфологічними особливостями. Всі різновиди використовуються в лікувальних цілях і підходять для заготівлі сировини. Багаторічник досягає у висоту 0,6-1,5 м. Його кореневище коротке, часто порожнисте, з безліччю ниткоподібних додаткових корінців, серцевина – пухка. Довжина кореневища сягає 4 см, товщина – 3 см. Стебло валеріани — прямостояче, ребристе, вкрите супротивним непарноперистим листям.

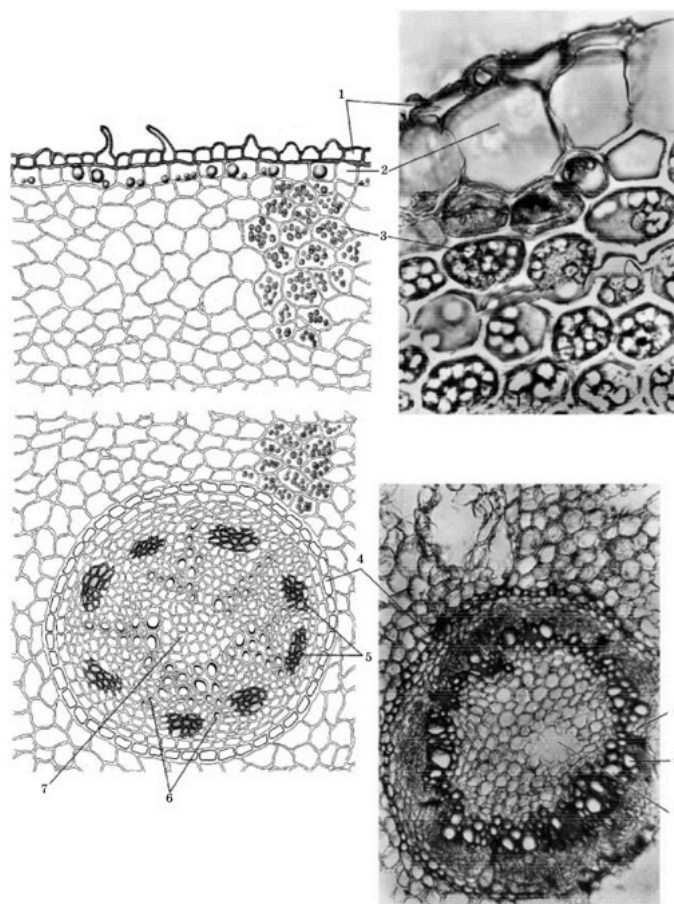
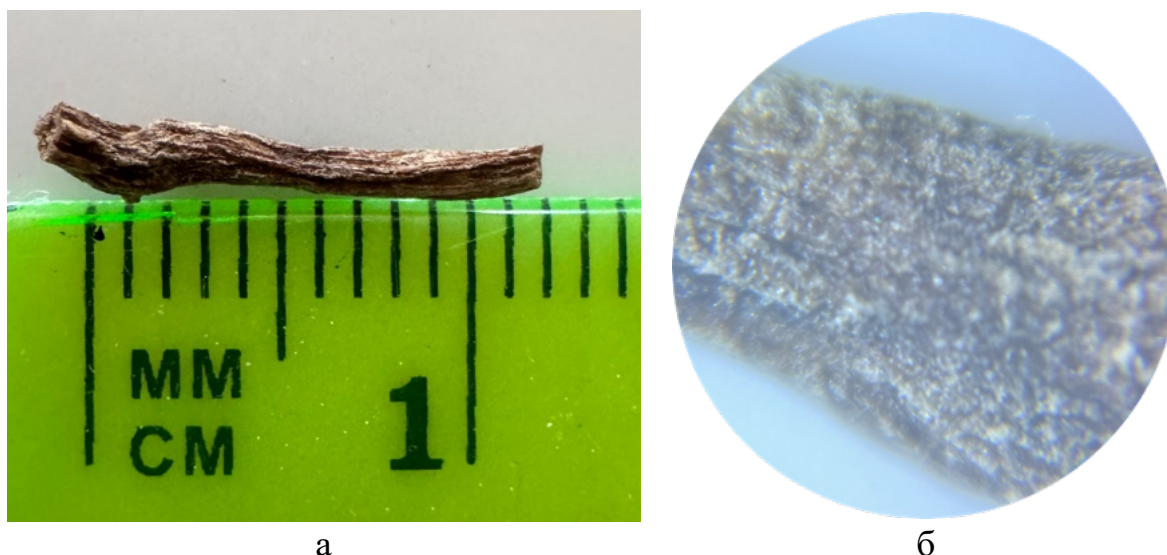


Рис. 2.4. Мікроскопія кореня валеріани [87]:

1 – епідерма з кореневими волосками і сосочками; 2 – великі клітини гіподерми зі смолою або краплями ефірної олії; 3 – округлі паренхімні клітини кори з крохмальними зернами; 4 – ендодерма з клітин із потовщеними радіальними стінками; 5 – флоема центрального циліндра; 6 – сітчасті судини ксилеми центрального циліндра; 7 – паренхіма несправжньої серцевини, яка руйнується в центрі осового циліндра

Коріння рослини схильне накопичувати корисні макро- і мікроелементи. До них відносяться бор, селен, залізо. На відміну від більшості рослин, коріння валеріани не накопичує кобальт і кадмій при техногенному забрудненні середовища.

Валеріани кореневища з корінням містять ефірну олію – 0,5-2%, дубильні речовини, а також алкалоїди, цукри, органічні кислоти. До складу ефірної олії входить ефір борнеоловий та ізовалеріанова кислота. Речовина включає в себе вільну валеріанову і валеренову кислоту, борнеол. Всього в ефірному маслі багаторічника присутні більше 70 компонентів, багато з них – у незначній кількості.



а

б

Рис. 2.5. Валеріани корені:

а – розмір сировини для проведення досліджень;

б – структура сировини під мікроскопом

Солодка гола (*Glycyrrhizae Radices*) – багаторічна трав'яниста рослина з прямостоячими міцними стеблами заввишки 50-100 см. Кореневища утворюють багаторусну підземну мережу, що складається з переплетених горизонтальних і вертикальних ділянок. Коріння проникає на глибину до 8 м, доходячи до рівня ґрунтових вод. Листки чергові, непарноперисті, з точковими залозками. Квітки зібрані в пухкi пірамідальні

кисті. Квітки метеликові, з віночком блідо-фіолетового кольору. Плід – шкірястий прямий або злегка зігнутий біб бурого кольору.

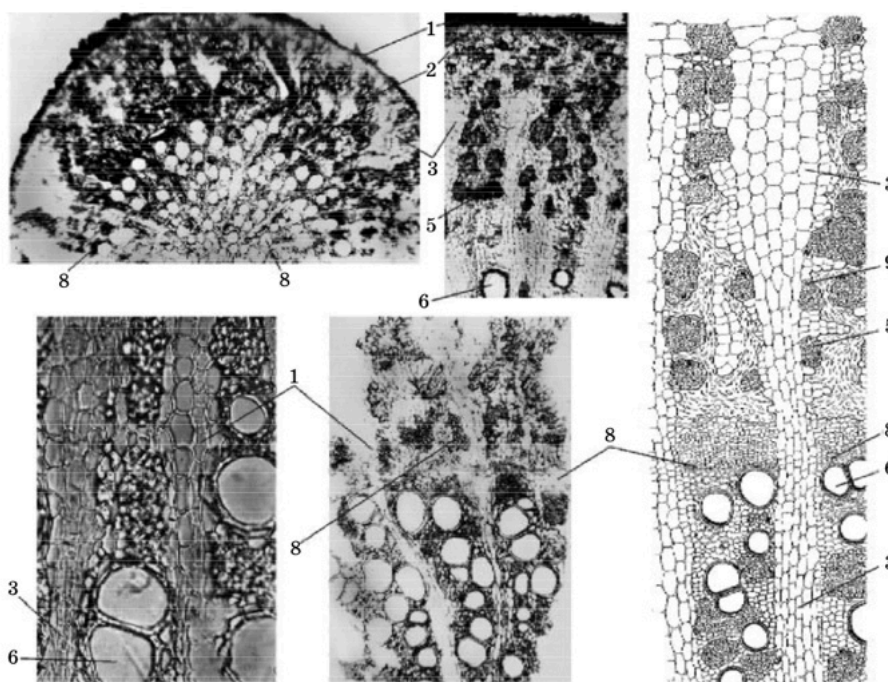
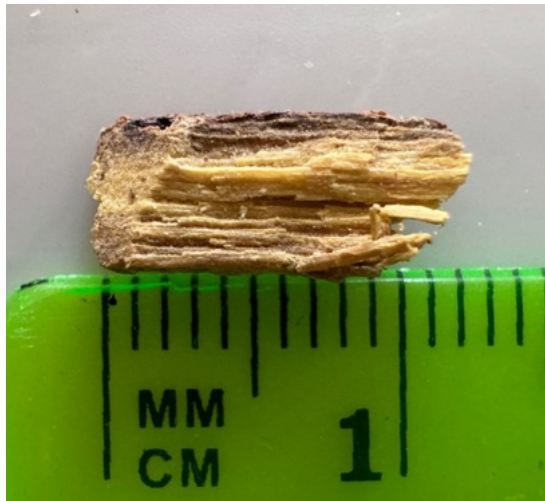


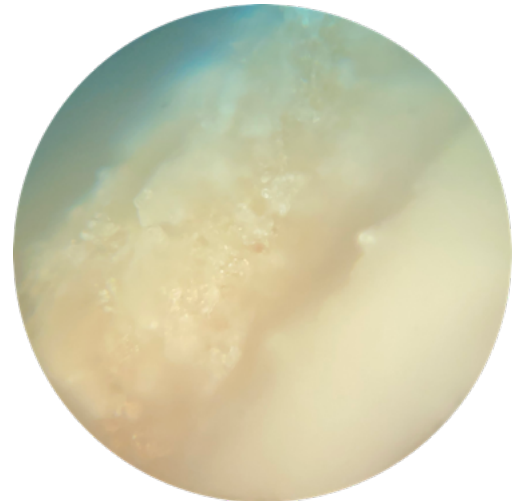
Рис. 2.6. Мікроскопія коренію солодки [87]:

1 – багаторядна пробка; 2 – запасуюча паренхіма; 3 – багаторядні серцевинні промені, що розширюються у лубі; 4 – тонкостінний функціонуючий луб; 5 – групи луб’яних волокон з потовщеними стінками і вузькою порожниною, оточені кристалоносною обкладинкою; 6 – судини деревини кільчасті, спіральні, драбинчасті, пористі; 7 – крохмальні зерна прості, рідше складні; 8 – камбій; 9 – кристали в паренхімних клітинах

Корені солодки містять тритерпенові сапоніни (до 23%) – гліциризин і кислоту гліциризинову, флавоноїди (ліквіритин, рамноліквіритин, ізокверцитрин, рутин, сапонаретин, уралозид, астрагалін та інші, всього 27 флавоноїдів), стерини, аспарагін, вільну кислоту гліциретинову, кумарини (умбеліферон, герніарин), кислоту аскорбінову (10-30 мг %) та інші сполуки.



а



б

Рис. 2.7. Солодки корені:
а – розмір сировини для проведення досліджень;
б – структура сировини під мікроскопом

Дуб (*Quercus Cortex*) – рід родини Букових із близько 600 видами, типовий представник яких – дуб звичайний. Дерева до 40 м заввишки з сильно розгалуженою кореневою системою, розкидистою кроною і потужним стовбуром. Кора у старих дерев буро-сіра, товщиною до 10 см, з тріщинами, у молодих стовбурів і гілок – гладка, оливково-бура. Листки прості, чергові, довгасто-оберненояйцевидні, голі, блискучі. Плодами є буро-жовті жолуді з довгастими смужками і загостренням на верхівці.

В якості лікарської сировини використовують кору дуба. Незбирана сировина являє собою трубчасті або довгасті шматки кори, товщина якої варіюється від 3-4 до 6 мм. Її поверхня блискуча або матова, з гладкою або зморшкуватою структурою. Забарвлена кора із зовнішнього боку в світло-сірий або світло-бурий колір, всередині її колір варіюється від жовтуватого до бурого. Сировина має своєрідний запах, який має властивість посилюватися при намоканні. Смак водних витягів кори дуба терпкий.

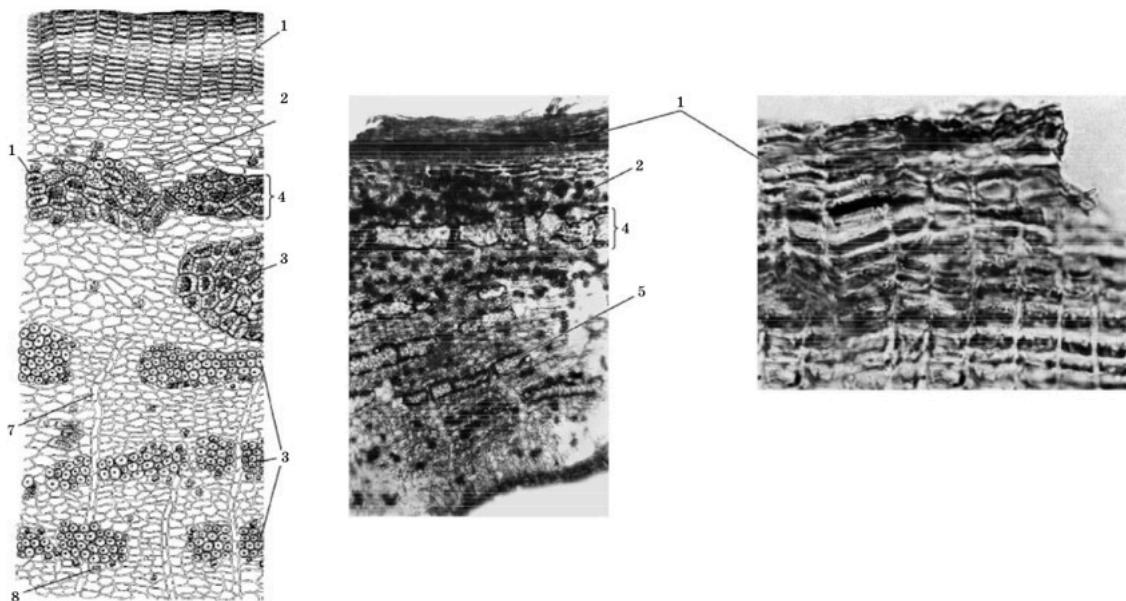
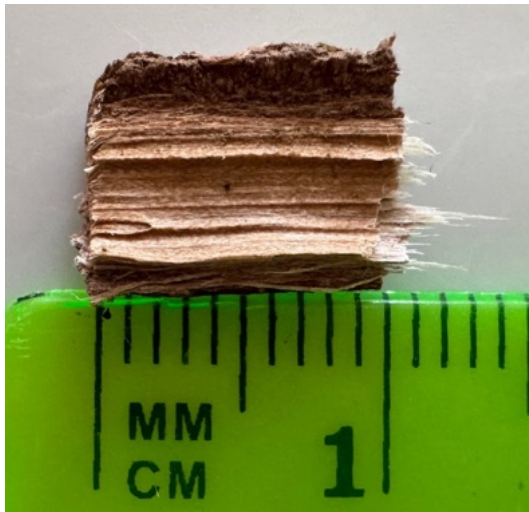


Рис. 2.8. Мікроскопія кори дуба [87]:

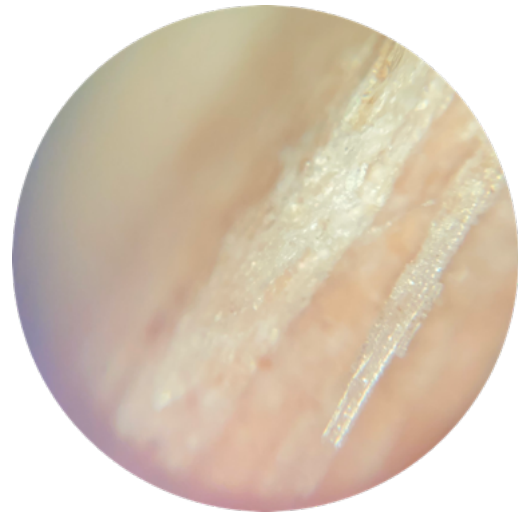
- 1 – багатошарова пробка; 2 – друзи кальцію оксалату; 3 – кам’яністі клітини; 4 – механічний пояс, який складається з кам’янистих клітин (3) та луб’яних волокон; 5 – групи волокон з кристалоносною обкладинкою; 6 – клітини паренхіми, деякі заповнені червоно-бурими флобафенами; 7 – серцеподібні промені однорядні, зрідка – більш широкі; 8 – кристалоносна обкладинка луб’яних волокон

Подрібнена кора дуба має вигляд шматочків світло-бурого або сірого кольору, які можуть пройти через сито з осередками 7 мм. Порошок з неї може вільно проходити крізь сито з отворами 0,5 мм. У подрібненої кори дуба та її порошку своєрідний слабкий запах. Сировину фасують у картонні коробки, які допомагають зберегти її цінні лікувальні властивості.

Кора дуба містить речовини дубильні (до 29 %), флавоноїди (кверцетин та ін.), кислоти галову та елагову (до 1,6 %), флобафен, пентозани (до 14 %), пектини (до 6 %), цукри, слиз, білкові речовини, крохмаль, речовини мінеральні.



а



б

Рис. 2.9. Дуба кора:

а – розмір сировини для проведення досліджень;

б – структура сировини під мікроскопом

Крушина (*Frangulae Cortex*) – чагарник або деревце з сімейства крушинових. Плодоносить неїстівними ягодами. Висота деревовидного чагарника варіюється від 3 до 7 м. Стовбур рослини позбавлений колючок. Він покритий темною корою з гладкою текстурою. Кора чагарнику служить лікарською сировиною. Зіскоблювання зовнішнього шару дозволяє виявити ще один шар кори червоного кольору. Така особливість виділяє кору крушини серед інших чагарників. Листя крушини чергове, з дрібнозубчастими краями. Плоди соковиті, кулястої форми. Ягоди представляють собою кістянки.

Кора крушини містить антраглікозиди (8%), геніни (емодин, ізоемодин, хризофанол), вільні антраноли, глікозиди тритерпенові, речовини смолисті, сліди дубильних речовин.

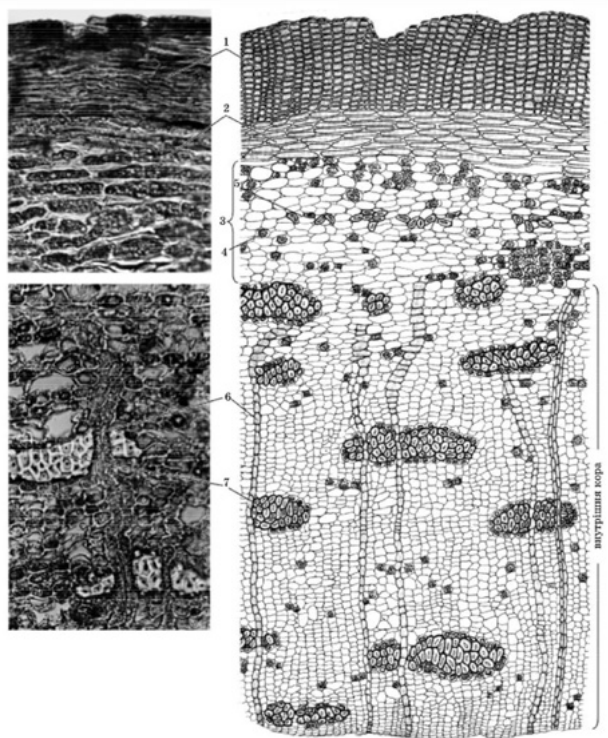
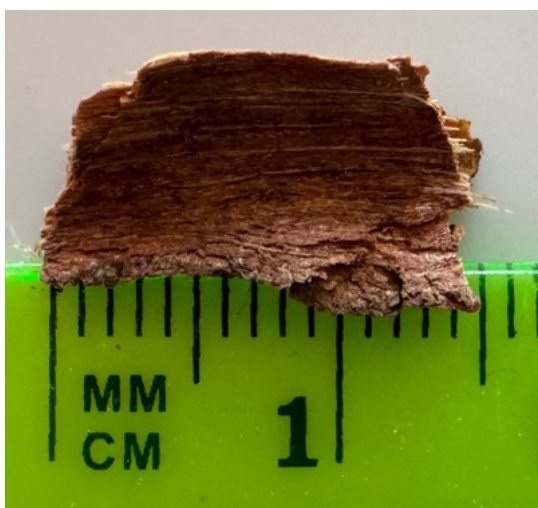
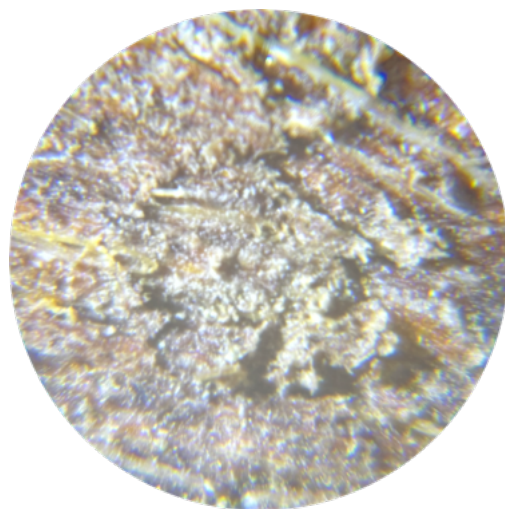


Рис. 2.10. Мікроскопія кори крушини [87]:

1 – корок з 15–20 шарів клітин червоно-бурого кольору; 2 – пластинчаста коленхіма; 3 – тонкостінна паренхіма первинної кори; 4 – вторинна кора; 5 – механічні волокна первинної кори зі слабкопотовщеними і майже нездерев'янілими оболонками; 6 – друзи; 7 – групи багатокутних луб'яних волокон, з товстими здерев'янілими оболонками, облямовані кристалоносною обкладкою; 8 – серцевинні промені одно-дво – рідко трирядні



а



б

Рис. 2.11. Крушини кора:

а – розмір сировини для проведення досліджень;
б – структура сировини під мікроскопом

2.3.2. Обладнання для проведення експериментальних досліджень

Дослідження процесу замочування рослинної сировини проводились з використанням зануреного ультразвукового випромінювача УЗП-6-1 (рис. 2.12). Занурений блок ультразвукового випромінювача з'єднується з ультразвуковим виносним генератором. Блок виконаний з нержавіючої сталі, всередині розміщуються ультразвукові випромінювачі, які перетворюють електричну енергію в ультразвукові коливання. Блок генераторів знаходиться в окремому корпусі, який з'єднується з випромінювачем за допомогою кабелю. Технічна характеристика наведена в табл. 2.1.

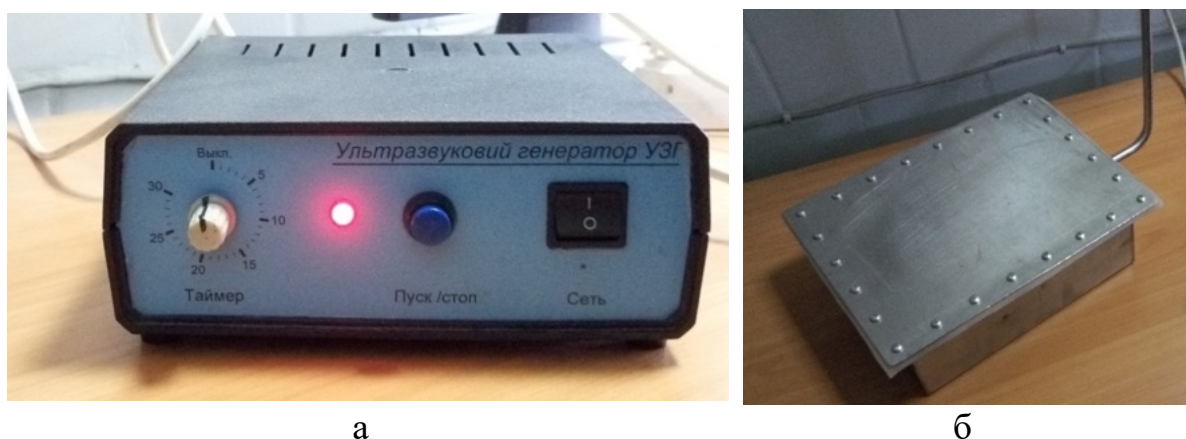


Рис. 2.12. Ультразвуковий випромінювач УЗП-6-1:
а – ультразвуковий генератор, б – ультразвуковий перетворювач
(занурений блок)

Табл. 2.1. Технічна характеристика УЗП-6-1

Напруга живлення, В	220±10%
Споживана потужність, Вт	300
Частота ультразвуку, кГц	36
Кількість ультразвукових випромінювачів, шт.	6
Таймер, хв.	30
Габаритні розміри зануреного блоку, мм.	200x210x100
Матеріал корпусу	нержавіюча сталь
Маса, кг.	3,0±1

Органи управління, індикації та контролю розміщуються на передній стінці блоку генератора:

- тумблер живлення «СЕТЬ»;
- ручка встановлення часу «ТАЙМЕР»;
- індикатор включення таймеру;
- перемикач «ПУСК/СТОП».

Порядок роботи з зануреним ультразвуковим випромінювачем УЗП-6-1:

1. Занурений блок розміщується з ємності з водою, так щоб рівень води над блоком становив 150-300 мм.

2. Блок генераторів під'єднується до мережі за допомогою кабелю живлення.

3. За допомогою ввімкнення тумблеру живлення «СЕТЬ» подається напруга на блок генераторів. Індикатор таймеру повинен світитись червоним кольором.

4. Необхідний час роботи ультразвукового випромінювача встановлюється за допомогою ручки «ТАЙМЕР».

5. За допомогою перемикача «ПУСК/СТОП» ультразвуковий випромінювач приводиться в дію. Індикатор таймеру змінює колір на зелений.

6. Після закінчення встановленого на таймері часу, ультразвуковий генератор автоматично вимикається. Також зупинити роботу можна натиснувши перемикач «ПУСК/СТОП».

Мікроскопічні дослідження поверхні рослинної сировини проводились на цифровому мікроскопі зі збільшення 60-100 разів.

2.3.3. Екстрагенти для експериментальних досліджень

У якості екстрагента використовували:

1. Воду дистильовану;
2. 40% розчин етанолу у воді;
3. 70% розчин етанолу у воді.

Вода очищена (*Aqua purificata*). Серед неорганічних сполук вона є найпоширенішим розчинником.

Вода фармакологічно індиферентна, доступна і добре розчиняє багато лікарських речовин, але водночас у ній дуже легко й швидко гідролізуються деякі речовини та розвиваються мікроорганізми.

Воду очищену можна одержати дистиляцією, іонним обміном, електролізом, зворотним осмосом. Вона має бути безбарвною, прозорою, без смаку і запаху, з $\text{pH} = 5,0 \dots 7,0$, не повинна містити відновлювальних речовин, нітратів, нітритів, хлоридів, сульфатів, слідів амоніаку та інших домішок. [4]

Спирт етиловий (*Spiritus aethylicus*). Прозора, безбарвна, рухлива рідина з характерним запахом і пекучим смаком, кипить при температурі 78°C . У фармацевтичному виробництві застосовують етиловий спирт $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, одержаний шляхом зброджування сировини, що містить крохмаль, – переважно картоплі й зерна. Зброджене сусло, яке містить 8-10% спирту, зміцнюють простою перегонкою. Одержують спирт-сирець, що містить близько 88 % спирту. Спирт-сирець очищають від летких органічних кислот (переважно оцтової, молочної, масляної), сивушних масел (вищих спиртів одного гомологічного ряду з етиловим спиртом – пропілового, ізобутилового, ізоамілового та інших), естерів (оцтово-етилового, масляно-етилового та інших), альдегідів (оцтового альдегіду та інших) і одночасно зміцнюють до 95-96% багатократною перегонкою – ректифікацією. Етанол іншого походження для виробництва лікарських

препаратів непридатний через присутність неприпустимих домішок (спирту метилового та інших сполук). 80]

Для приготування розчинів відповідної концентрації використовували дистильовану воду та розчин етанолу 95%. Для розведення водно-спиртових розчинів використовували методику [88]:

$$x = \frac{V \cdot B}{A},$$

де x – кількість вихідного етанолу, мл; V – кількість етанолу потрібної концентрації, мл; B – потрібна концентрація, %; A – концентрація вихідного спирту, %.

2.3.4. Методика проведення експериментальних досліджень

Експериментальні дослідження проводили з метою порівняльної оцінки ефективності традиційного настоювання та ультразвукової інтенсифікації процесу екстрагування біологічно активних речовин із рослинної сировини.

Для проведення експерименту рослинну сировину попередньо подрібнювали до фракції з характерним розміром частинок 10-15 мм. У два хімічні стакани об'ємом по 100 мл відважували по 5,0 г підготовленої сировини. До кожного стакана додавали по 25,0 г екстрагенту, забезпечуючи однакове співвідношення твердої та рідкої фаз.

Перший стакан із сумішшю залишали для екстрагування в статичних умовах шляхом настоювання протягом 5 хвилин (рис. 2.13). Другий стакан розміщували в експериментальній ультразвуковій установці та піддавали дії ультразвукового випромінювання протягом 5 хвилин за заданих режимних параметрів (рис. 2.14).

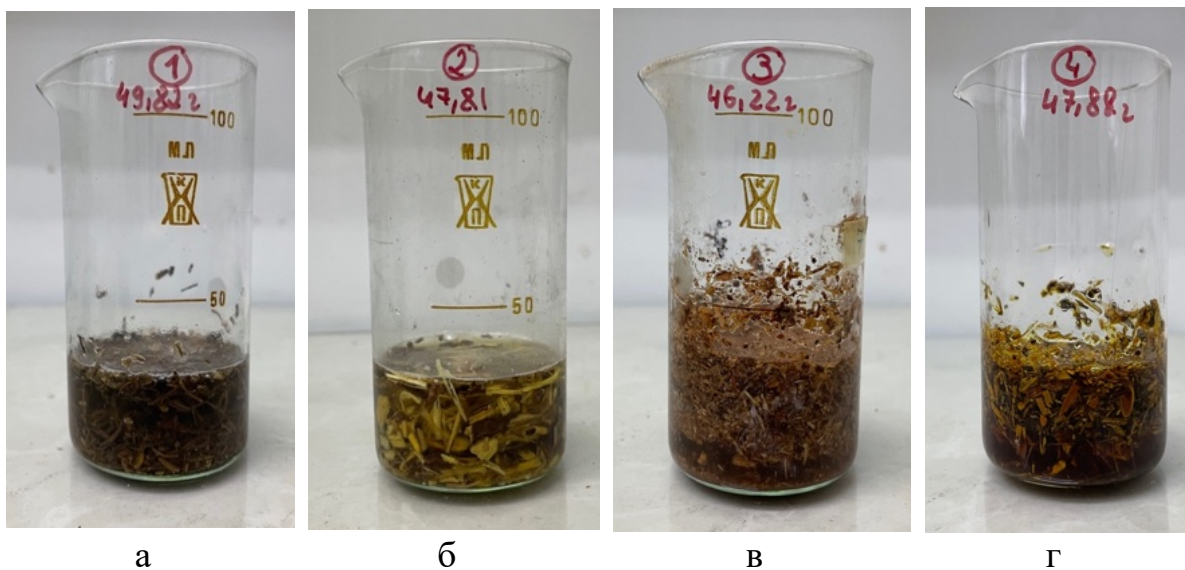


Рис. 2.13. Замочування рослинної сировини в екстрагенті:
а – валеріани корені; б – солоки корені; в – дуба кора; г – крушини кора

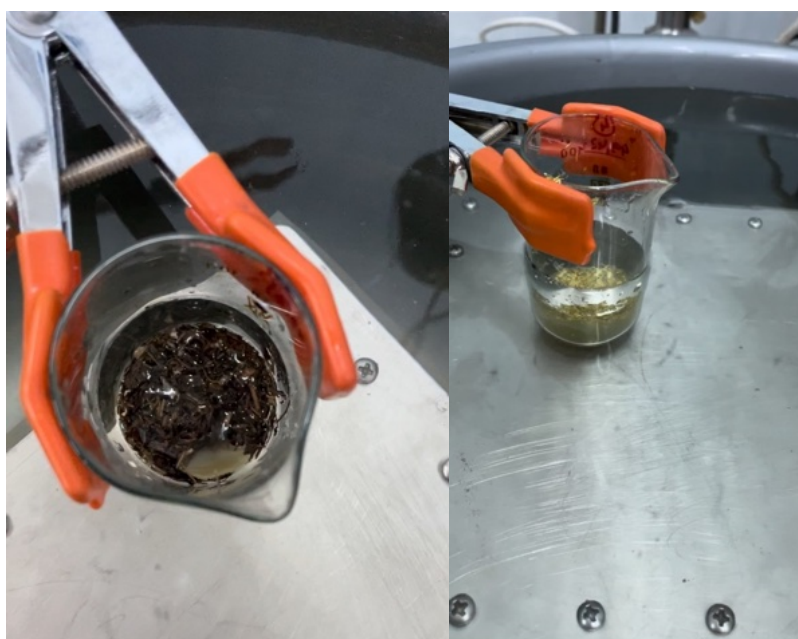


Рис. 2.14. Замочування рослинної сировини під впливом ультразвукового випромінювання

Після завершення процесу екстрагування отримані суспензії відокремлювали від твердої фази шляхом фільтрування (рис. 2.15). Одержані фільтрати зважували для визначення маси екстракту з урахуванням екстрагенту. Подальше видалення екстрагенту здійснювали

методом випарювання до постійної маси, після чого зважували сухий екстракт.

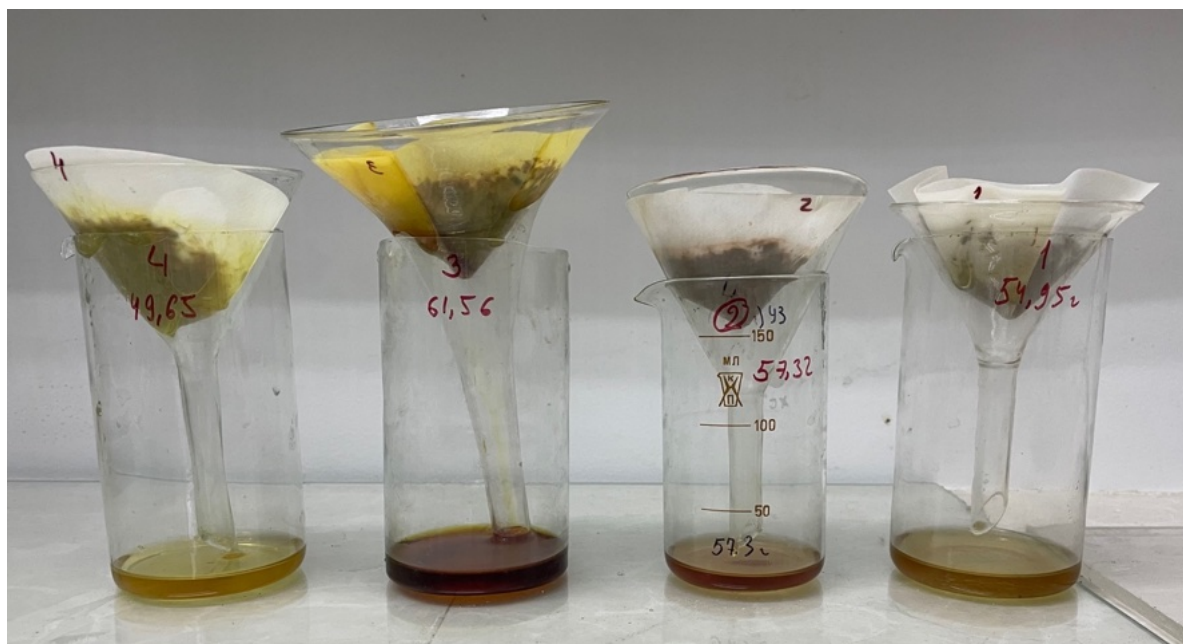


Рис. 2.15. Проціджування розчину через фільтр

Експериментальні дослідження проводили по 5 разів для кожного виду рослинної сировини, що забезпечувало відтворюваність результатів та підвищувало їх статистичну достовірність.

Результати експериментальних дослідження замочування рослинної сировини в трьох різних екстрагентах представлено в Додатку А.

2.3.5. Аналіз результатів експериментальних досліджень

В результатах експериментальних досліджень спостерігається певна флуктуація, що пояснюється гетерогенністю сировини, нестабільністю кавітаційних ефектів та похибками вимірювань.

За отриманими результатами були побудовані графіки (рис. 2.16-2.18) вмісту сухого екстракту в розчині. На графіках синім кольором позначено проведення дослідів без використання впливу ультразвукового випромінювання, помаранчевим – з використанням ультразвукового випромінювання. Різні шкали по осі Y (вміст сухого екстракту в розчині, г)

підкреслюють, що в різній рослинній сировині міститься різна кількість БАР.

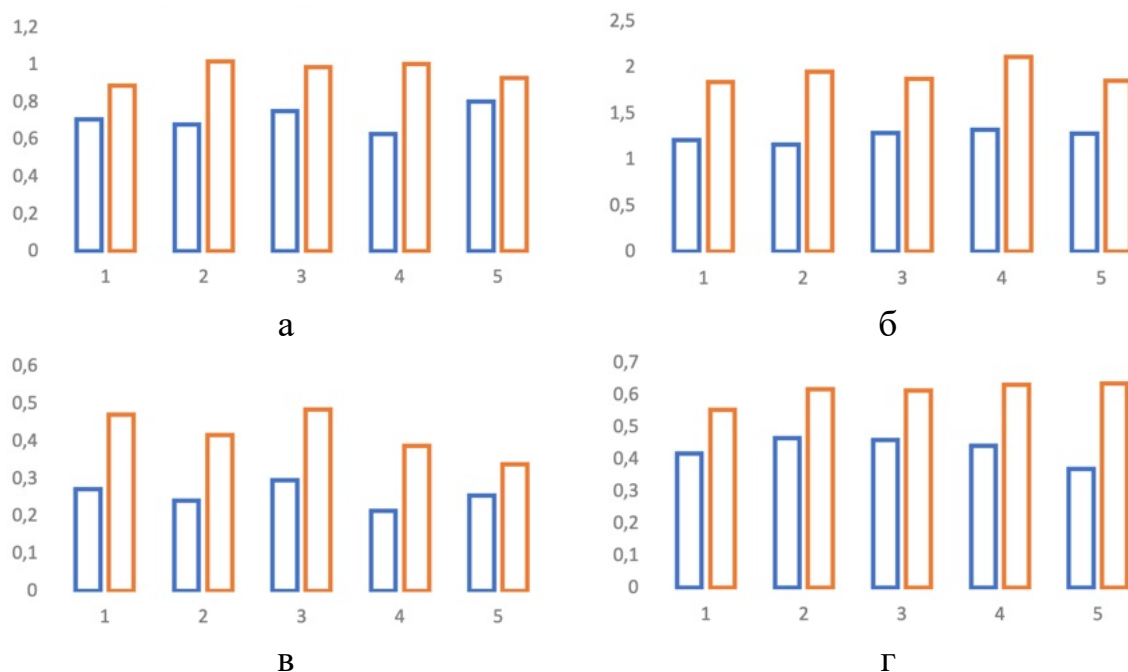


Рис. 2.16. Вміст сухого екстракту в розчині, екстрагент – вода дистильована:

а – валеріани корені; б – солодки корені; в – дуба кора; г – крушини кора

Графіки на рис. 2.16 показують, що за абсолютними значеннями вміст сухого екстракту, при використанні води дистильованої в якості екстрагента, найвищий у коренях солодки (б), потім – корені валеріани (а), далі кора крушини (г), а найменший у кори дуба (в).

У відносному вираженні з коренів валеріани (а) під впливом ультразвуку вилучено на 25-40% більше сухого екстракту, з коренів солодки (б) на 40-60%, з кори дуба (в) на 50-80%, а з кори крушини (г) вихід підвищився на 40-70%.

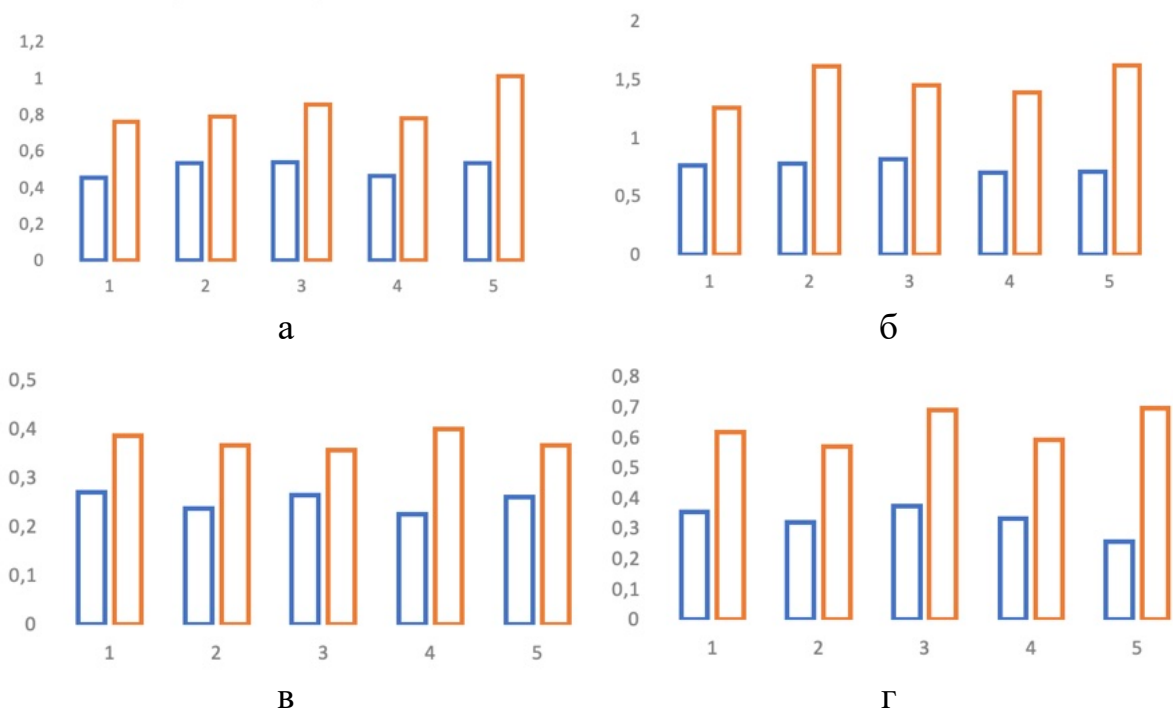


Рис. 2.17. Вміст сухого екстракту в розчині, екстрагент – 40% розчин етанолу у воді:

а – валеріани корені; б – солодки корені; в – дуба кора; г – крушини кора

За графіками на рис. 2.17 видно, що 40% розчин етанолу у воді у якості екстрагента не змінює тенденцію вилучення сухого екстракту в абсолютних величинах. Тобто з коренів солодки спостерігається найбільший вихід, а з кори дуба – найменший.

У відносному вираженні з коренів валеріани (а) під впливом ультразвуку вилучено на 60-80% більше сухого екстракту, з коренів солодки (б) на 60-110%, з кори дуба (в) на 40-80%, а з кори крушини (г) вихід підвищився на 60-90%.

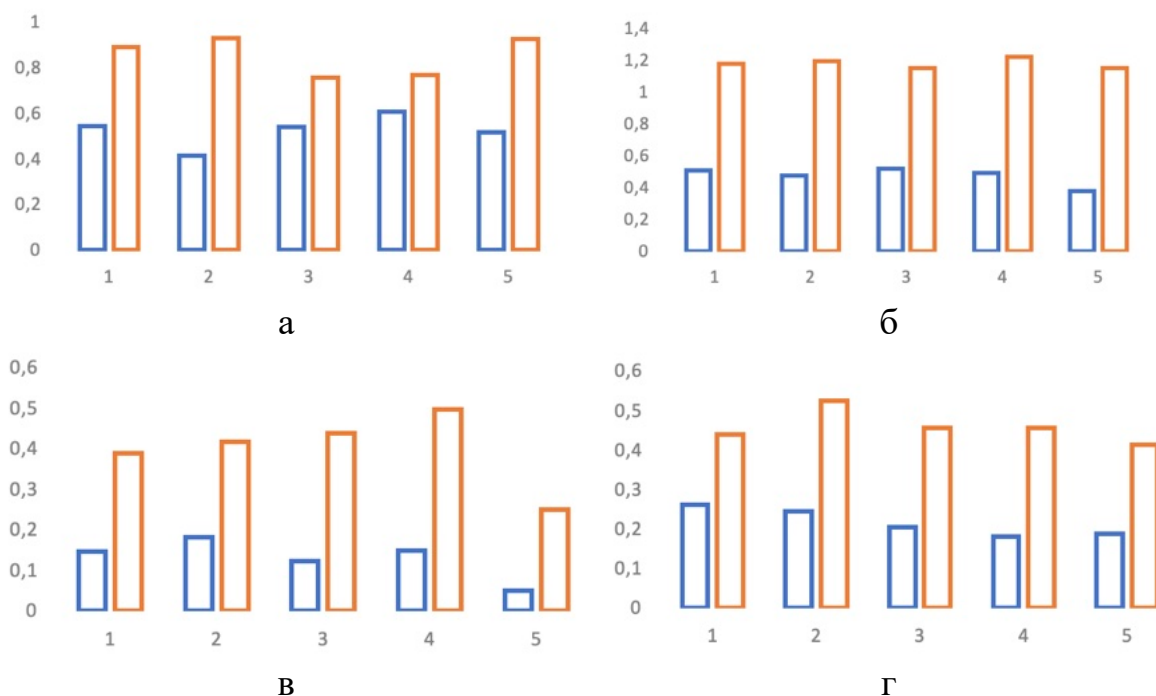


Рис. 2.18. Вміст сухого екстракту в розчині, екстрагент – 70% розчин етанолу у воді:

а – валеріани корені; б – солодки корені; в – дуба кора; г – крушини кора

Графіки на рис. 2.18 показують, що тенденція вилучення сухого екстракту в абсолютних величинах зберігається для кожного типу рослинної сировини і при використанні 70% розчину етанолу у воді у якості екстрагента.

У відносному вираженні з коренів валеріани (а) під впливом ультразвуку вилучено на 40-80% більше сухого екстракту, з коренів солодки (б) на 120-230%, з кори дуба (в) на 40-80%, а з кори крушини (г) вихід підвищився на 100-500%.

2.3.6. Вплив замочування на структуру рослинної сировини

Після дослідів структуру відпрацьованої сировини досліджували під мікроскопом при збільшення х60. Результати представлені на рис. 2.19-2.22.

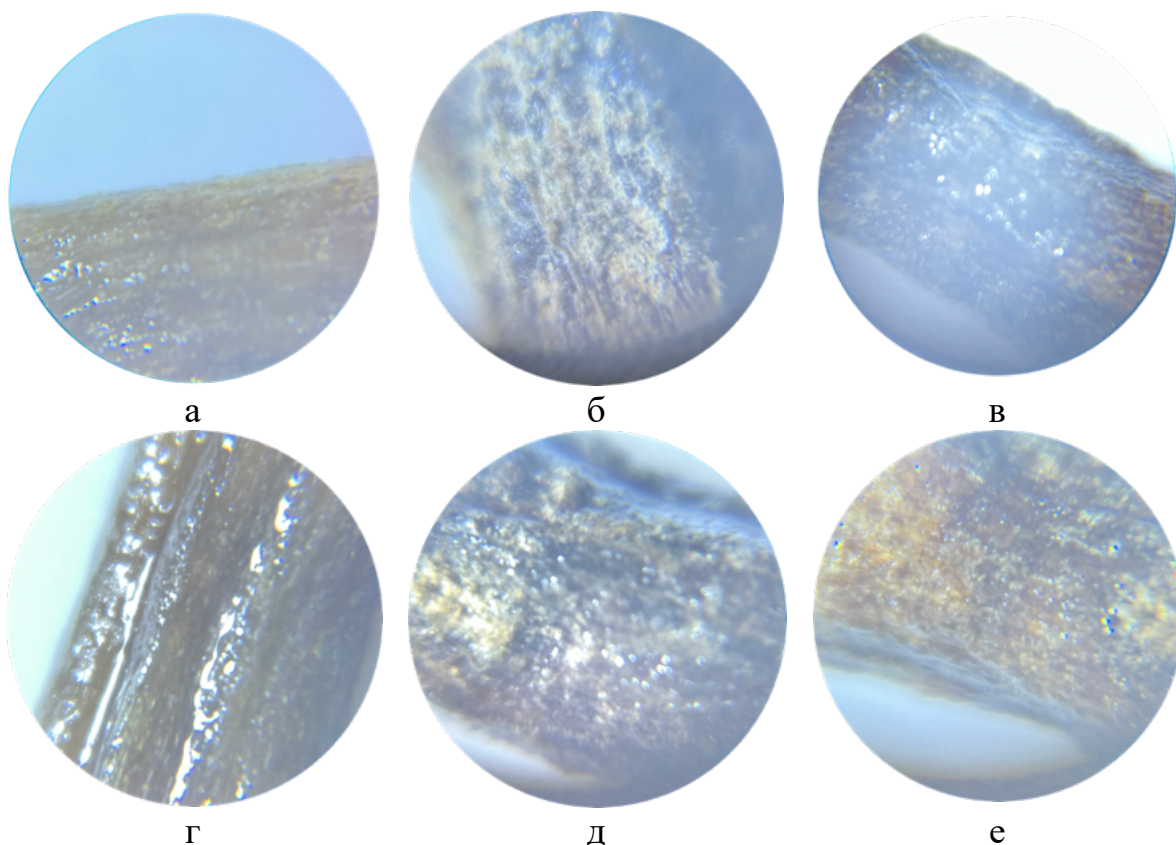


Рис. 2.19. Валеріани корені під мікроскопом після замочування (а-в – без використання ультразвукового впливу, г-е – з використанням ультразвукового впливу):
а, г – у воді дистильованій; б, д – у 40% розчині етанолу у воді;
в, е – у 70% розчині етанолу у воді

На рис. 2.19 (а) поверхня кореню валеріани виглядає відносно цілою, гладкою, із шаруватою структурою волокон. Можна помітити легке набухання. На рис. 2.19 (г) відразу помітні місцеві розриви, фібриляція волокон, часткова дезінтеграція поверхневого шару — поверхня шорстка, з видимими мікротріщинами і відшаруванням тонких частинок.

На рис. 2.19 (б) на поверхні сировини видно дрібні отвори й нерівності, структура менш однорідна, що свідчить про інтенсивніше проникнення розчинника в тканину і часткове набухання клітинних шарів. На рис 2.19 (д) сировина більш деструктурована, помітно сильне набухання, багато дрібних пор та вільних частинок, явна деструкція клітинних оболонок і збільшення відкритої пористості.

На рис 2.19 (в) можна зазначити менше набухання коренів валеріани, вирізняється часткове ущільнення поверхневих шарів. На рис 2.19 (г) наявні мікротріщини і відшарування, пористість зростає порівняно з 2.19 (в).

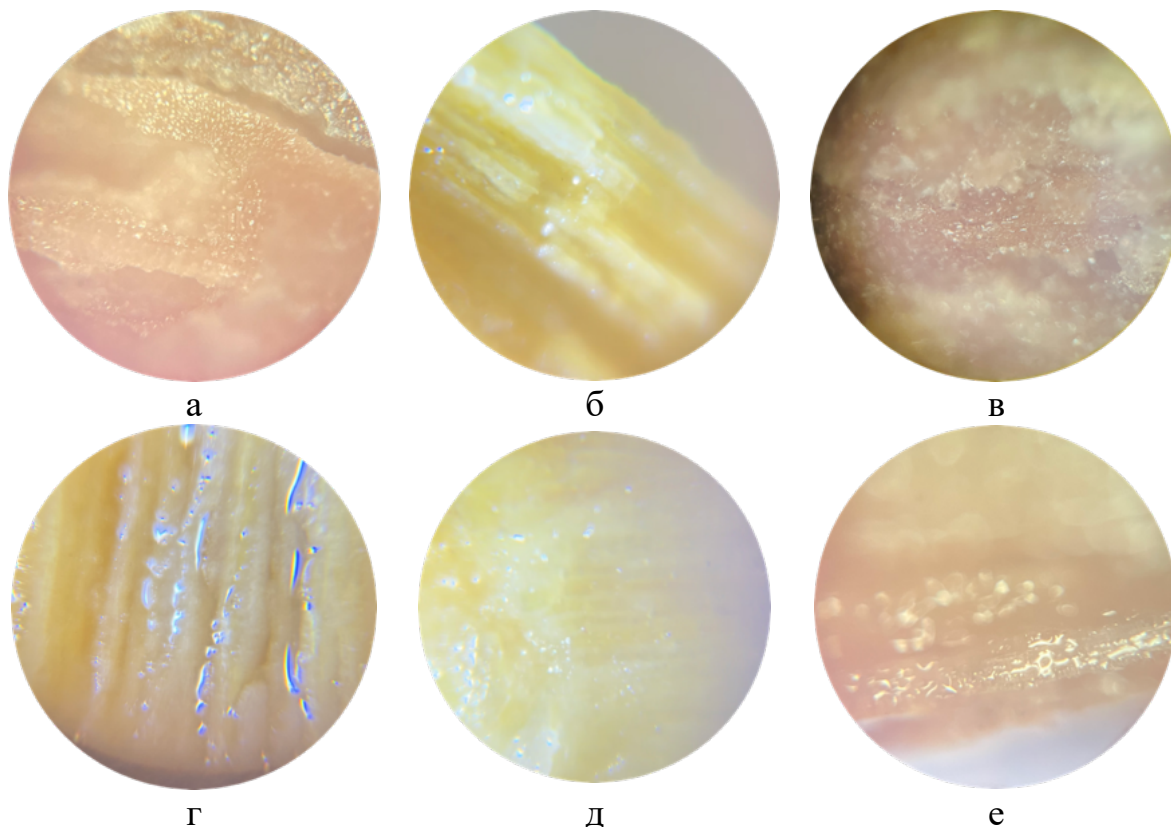


Рис. 2.20. Солодки корені під мікроскопом після замочування:
(а-в – без використання ультразвукового впливу, г-е – з використанням
ультразвукового впливу):
а, г – у воді дистильованій; б, д – у 40% розчині етанолу у воді;
в, е – у 70% розчині етанолу у воді

На рис. 2.20 (а) поверхня коренів солодки виглядає відносно гладкою та рівномірною, видно легке набухання волокон. Структура збережена, тріщин і великих відшарувань небагато. На рис 2.20 (г) явно видно мікротріщини й каналоподібні сліди на поверхні сировини. Також помітні локальні відшарування тонких шарів.

На рис 2.20 (б) можна побачити лінійні волокнисті структури, більш виражені щілини між волокнами. На рис 2.20 (д) спостерігається сильне руйнування структури коренів солодки, багато дрібних пор, волокна більш розпущені.

На рис 2.20 (в) поверхня коренів солодки виглядає менш набухшою, видно дрібні частинки і менш виражені волокна, часткове ущільнення зовнішніх шарів. На рис 2.20 (е) спостерігається значна фрагментація і мікротріщини, більше крихких частинок і більш виражене набухання.

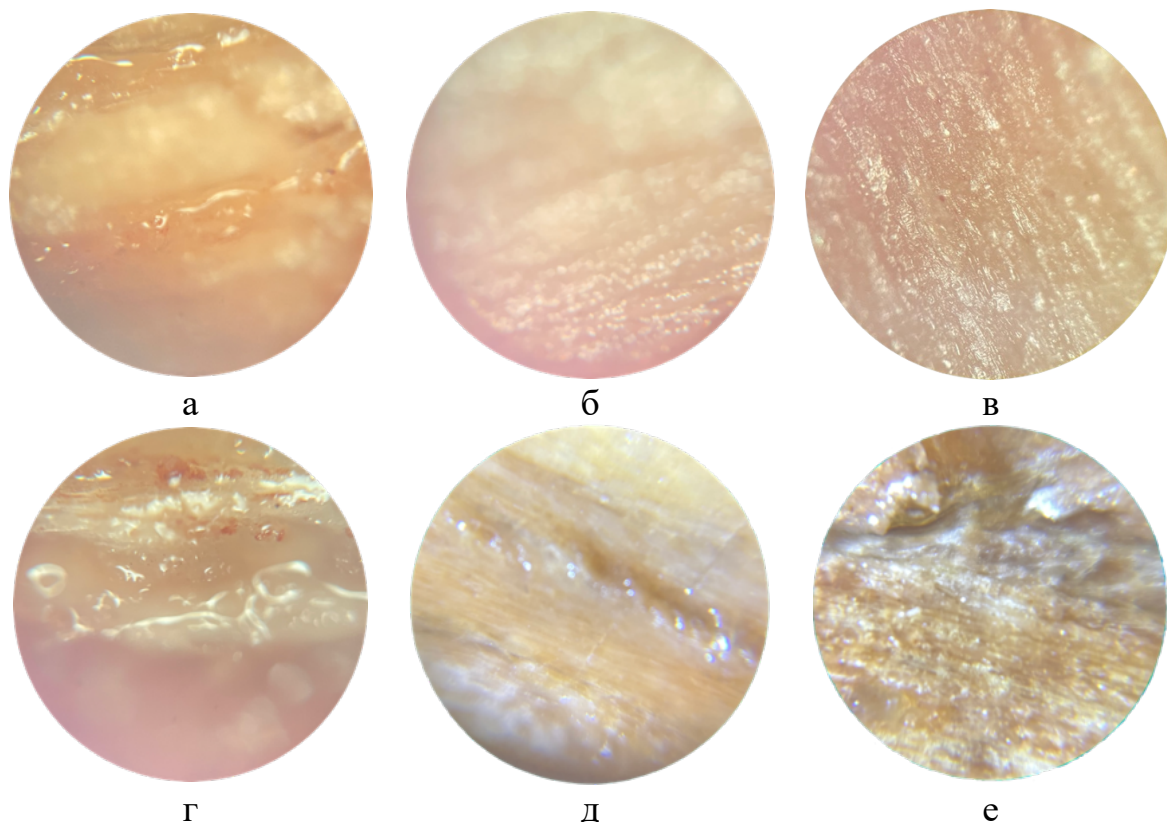


Рис. 2.21. Дуба кора під мікроскопом після замочування:
(а-в – без використання ультразвукового впливу, г-е – з використанням
ультразвукового впливу):
а, г – у воді дистильованій; б, д – у 40% розчині етанолу у воді;
в, е – у 70% розчині етанолу у воді

На рис 2.21 (а) поверхня кори дуба відносно гладка, волокнисті шари збережені. Помітне рівномірне набухання зовнішніх шарів, але без явних тріщин чи відшарувань. На рис 2.21 (г) явні повітряні бульбашки, локальні відшарування і мікротріщини. Поверхня сировини значно шорсткіша, утворюються канали й відокремлені частинки – механічне руйнування при збереженому набуханні.

На рис 2.21 (б) поверхня сировини більш волокниста присутні тонкі щілини між волокнами. Можна помітити більш виражений рельєф, що може

свідчити, що екстрагент пройшов глибше у волокна. На рис 2.21 (д) поверхня сильно розпушена, добре видно розділення волокон і численні дрібні пори. Структура кори дуба набуває зернистого вигляду.

На рис 2.21 (в) поверхня сировини дещо щільніша, менш набрякла, волокна менш розпушені. На рис 2.21 (е) спостерігається значна фрагментація, пористість збільшилась порівняно з рис. 2.21 (в).

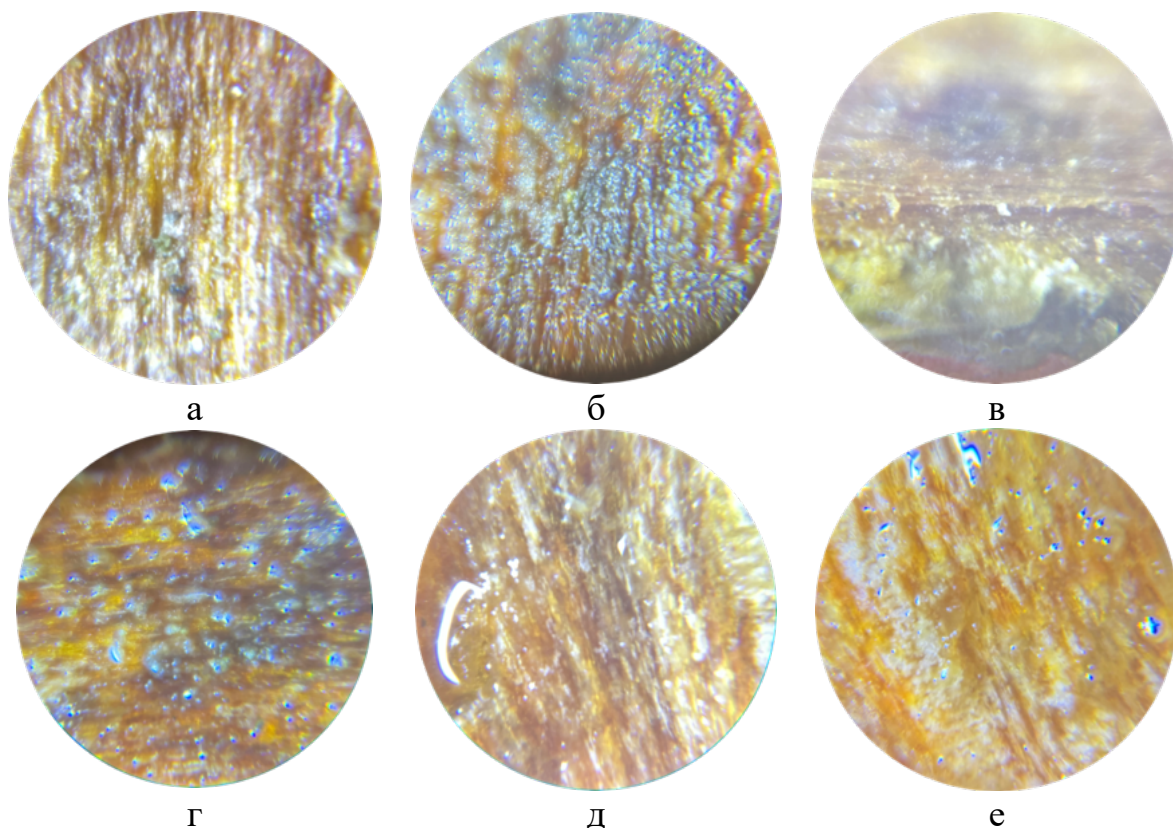


Рис. 2.22. Крушини кора під мікроскопом після замочування:
(а-в – без використання ультразвукового впливу, г-е – з використанням
ультразвукового впливу):

а, г – у воді дистильованій; б, д – у 40% розчині етанолу у воді;
в, е – у 70% розчині етанолу у воді

На рис 2.22 (а) поверхня кори крушини відносно волокниста й впорядкована. Помітне помірне набухання, немає виражених тріщин або великих уламків. Текстура досить однорідна, волокна збережені. На рис 2.22 (г) наявні дрібні бульбашкоподібні сліди, мікротріщини, локальні відшарування.

На рис 2.22 (б) поверхня сировини виглядає більш зернистою, місцями видно дрібні нерівності й початкові мікропори. На рис 2.22 (д) структура кори крушини має багато дрібних отворів, сильне розділення волокон, зернисту текстуру.

На рис 2.22 (в) зразок виглядає щільнішим, менш набряклим, волокна менш розпушені. На рис 2.22 (е) можна відзначити інтенсивну фрагментацію сировини, більше крихких частинок. Пористість зроста порівняно рис 2.22 (в).

2.4. Математична модель процесу замочування рослинної сировини

На проникнення екстрагента в капіляри рослинної сировини впливають ультразвукові коливання, що викликають кавітацію. Під дією кавітації, яка виникає в ультразвуковому полі, проникнення екстрагента у вузькі порожнини і щілини прискорюється і поглиблюється. Це явище називають звукокапілярним ефектом. Для дослідження руху рідини (екстрагента) в капілярах при екстракції БАР з рослинної сировини в умовах дії ультразвуку використовувалося чисельне моделювання.

Екстрагування БАР проводять переважно з подрібненої і висушеної рослинної сировини. При сушінні в рослинній сировині відбуваються зміни – стінки клітини і мембрани органоїдів клітини після сушіння перетворюються в пористі перетинки. В процесі попереднього замочування проникнення екстрагента в сировину відбувається за рахунок капілярних сил. Замочування рослинної сировини пов'язане з швидкістю витиснення повітря з клітин. Застосування впливу ультразвукового випромінювання в процесі замочування сприяє розчиненню повітря в екстрагенті.

Швидкість проникнення екстрагента у сировину залежить від розмірів капілярів і пор в незруйнованих клітинах і міжклітинному просторі. Клітинні оболонки мають товщину в широких межах і залежать

від виду рослин і їх органів. Оболонки складаються з мікро- і макро-фібрил, між якими наявні мікропори і капіляри. Мікро-фібрили мають ширину близько 25 нм, а ширина макро-фібрил коливається в межах 200-400 нм [78].

Крім того, в клітинних оболонках є мікропори 0,1-0,2 мкм, які з'єднують між собою клітини, утворюючи міжклітинні ходи, по яких може відбуватись повільних рух екстрагента із клітини в клітину [86]. В цілому, макропори і капіляри мають ширину, що коливається в межах від десятків до сотень нанометрів.

Важливим фактором при виникненні звукокапілярного ефекту є формування стаціонарного потоку рідини через капіляр. Тобто, рідина проникає в капіляри з певною швидкістю. Звукокапілярний ефект спостерігається при ультразвуковій дії $f = 20 \div 50$ кГц, при чому виникає кавітація біля зрізів капілярів. Причиною виникнення стаціонарного потоку екстрагента є постійний тиск біля зрізу капіляру [90].

Метою математичного моделювання процесу замочування рослинної сировини є:

1. Встановлення умов виникнення ультразвукової кавітації в процесі екстракції БАР з рослинної сировини найбільш поширеними екстрагентами.

2. Встановлення залежності амплітуди звукового тиску від властивостей екстрагента.

3. Встановлення залежності звукокапілярного тиску від властивостей екстрагента і розмірів капілярів.

4. Встановлення залежності швидкості руху екстрагента в капілярах від їх розмірів і властивостей екстрагента

При виконанні досліджень використовувалося чисельне моделювання. Обчислення умов виникнення ультразвукової кавітації проводились з використанням математичних залежностей, які отримані на основі розв'язання рівнянь, що описують деформацію газової бульбашки в

безмежній ідеальній не стискуваній рідині [88]. Рівняння для розрахунку звукокапілярного тиску знайдене з припущення, що сила, яка діє на кавітаційну хмару під зрізом капіляра, визначається градієнтом потенціальної енергії. А потенціальна енергія кавітаційного середовища певного об'єму пропорціональна густині енергії викликаного ультразвуком поля [91].

Для виникнення ультразвукової кавітації в екстрагенті повинні бути парогазові бульбашки, розмір яких перевищує $D_{кр}$, м [91]:

$$D_{кр} = \sqrt{3} \cdot d_o \cdot \left[\frac{d_o}{2\sigma} \cdot \left(P_{cm} + \frac{2\sigma}{d_o} \right) \right]^{1/2}, \quad (2.19)$$

де P_{cm} – гідростатичний тиск, Па; σ – коефіцієнт поверхневого натягу екстрагента, Н/м; d_o – початковий діаметр бульбашки, м.

Мінімальну амплітуду звукового тиску P_{m0min} , Па, необхідного для виникнення кавітації, при наявності в екстрагенті парогазових зародків з радіусом d_o , м можна визначити за рівнянням [92]:

$$P_{m0min} = P_{cm} + \frac{4 \cdot \pi \cdot \sigma}{3\sqrt{3} \cdot d_o}. \quad (2.20)$$

Час зхлопування бульбашки визначаємо за рівнянням [90]:

$$t_{zx} = \frac{0,36}{f} \left(1 - \frac{P_{cm}}{P_{m0min}} \right) \cdot \left[2,9 \cdot \frac{P_{cm}}{P_{m0min}} - 3,4 \left(\frac{P_{cm}}{P_{m0min}} \right)^2 + 0,6 \right]^{-1/2}. \quad (2.21)$$

Час розширення бульбашки визначаємо за формулою [90]:

$$t_{розш} = \frac{0,4}{f} \cdot \left(1,9 - \frac{P_{cm}}{P_{m0min}} \right). \quad (2.22)$$

Тоді, знайдемо середню амплітуду звукового тиску P_{m0} , Па [91]:

$$P_{m0} = \frac{1}{\Delta t} \cdot \int_{t_{max}}^{t_{min}} P_{m0min} \cdot (\sin \omega t) dt, \quad (2.23)$$

де $\Delta t = t_{\max} - t_{\min}$ – тривалість часу існування кавітаційної бульбашки, с;

t – час, с; ω – колова частота ультразвукових коливань.

Залежність швидкості руху екстрагенту в капілярах від їх розмірів і властивостей екстрагента.

Для визначення звукокапілярного тиску необхідно встановити співвідношення густини акустичної енергії W_{yz} , Дж / м³ та енергії, яка зосереджена в одиниці об'єму екстрагенту, що рухається W_n , Дж / м³.

Густина акустичної енергії визначається за формулою [91]:

$$W_{yz} = \frac{P_{mo}}{2 \cdot \rho \cdot c^2}, \quad (2.24)$$

де P_{mo} – амплітуда тиску звукової хвилі на рівні зрізу капіляру, Па;

ρ – густина екстрагенту, кг/м³; c – швидкість звуку в екстрагенті, м/с.

При виникненні кавітації під зрізом капіляру в його каналі виникає стаціонарний рух екстрагента з швидкістю v , м/с.

Енергію, яка зосереджена в одиниці об'єму екстрагента можна представити у вигляді [91]:

$$W_n = \frac{\rho \cdot v^2}{2}, \text{ Дж/м}^3. \quad (2.25)$$

Тоді визначаємо коефіцієнт α , який характеризує відношення енергії, зосередженій в одиниці об'єму екстрагента, що рухається до густини акустичної енергії [91]:

$$\alpha = \frac{W_n}{W_{yz}}. \quad (2.26)$$

Для визначення коефіцієнта затухання β , який характеризує спадання амплітуди в звуковій хвилі в каналі капіляра, використаємо наступну залежність [91]:

$$\beta = \frac{2\pi}{d_{\text{кан}}}, \quad (2.27)$$

де $d_{\text{кан}}$ – діаметр капіляра, м.

Звукокапілярний тиск визначаємо за формулою, Па [91]:

$$P_{\text{зв}} = \frac{4}{\pi \cdot d_{\text{кан}}^2} \cdot \alpha \cdot \beta \cdot \frac{P_{\text{мо}}^2}{\rho \cdot c^2} \cdot V, \quad (2.28)$$

де V – об'єм частинки кавітаційно-збудженої рідини (екстрагента), розміщеної біля зрізу капіляра [91]:

$$V = \frac{1}{4} \cdot \pi \cdot d_{\text{кан}}^2 \cdot h_{\kappa}, \quad (2.29)$$

де h_{κ} – глибина занурення кавітаційних порожнин в канал капіляра, м.

Швидкість руху екстрагента в капілярах в залежності від звукокапілярного тиску і геометричних розмірів капіляра і властивостей екстрагента визначається з рівняння [90]:

$$v = \frac{(P_{\text{зк}} - P_{\text{см}}) \cdot d_{\text{кан}}^2}{32\mu \cdot l_{\text{кан}}}, \quad (2.30)$$

де μ – коефіцієнт динамічної в'язкості екстрагента, Па·с; $l_{\text{кан}}$ – довжина капіляра.

2.4.1. Результати математичного моделювання

Для оцінки умов виникнення ультразвукової кавітації і встановлення рівня мінімальної і середньої амплітуди звукового тиску проведені розрахунки. Розрахунки проводились для процесів екстрагування біологічно активних речовин з рослинної сировини найбільш розповсюдженими екстрагентами.

Для розрахунків були використані наступні вихідні дані:

1. Екстрагент: вода дистильована, 40% розчин етанолу у воді, 70% розчин етанолу у воді.

2. Температура процесу: $t=20\text{ }^{\circ}\text{C}$; $t=30\text{ }^{\circ}\text{C}$; $t=40\text{ }^{\circ}\text{C}$.

3. Статичний тиск $P_{cm} = 0,4 \cdot 10^5 \text{ Па}$.

4. Частота ультразвукових коливань $f = 50 \text{ кГц}$.

5. Початковий діаметр бульбашки $d_0 = 2 \cdot 10^{-6} \text{ м}$.

Результати розрахунку наведені в табл. 2.2.

Табл. 2.2. Результати розрахунків

Екстрагент	Температура	$D_{кр} \cdot 10^6, \text{ м}$	$P_{m0min} \cdot 10^{-4}, \text{ Па}$	$P_{m0} \cdot 10^{-4}, \text{ Па}$
Вода	20 °C	3,694	10,8	0,6107
	30 °C	3,70	10,61	0,6834
	40 °C	3,704	10,42	0,7553
40 % розчин етанолу у воді	20 °C	4,00	5,628	2,153
	30 °C	4,018	5,507	2,174
	40 °C	4,036	5,386	2,194
70 % розчин етанолу у воді	20 °C	4,076	5,144	2,231
	30 °C	4,098	5,023	2,247
	40 °C	4,124	4,902	2,262

Аналізуючи результати розрахунків, можна встановити, що мінімальний діаметр бульбашки, здатної до росту, при використанні води, в якості екстрагенту, мало залежить від температури і в середньому становить $3,7 \cdot 10^{-6}$, м. У випадку використання розчинів етанолу у воді різної концентрації, мінімальний діаметр бульбашки, здатної до росту в середньому становить $4 \cdot 10^{-6}$, м.

Мінімальна амплітуда звукового тиску для води і розчинів етанолу у воді різної концентрації суттєво відрізняється. Це пояснюється значною різницею в значеннях поверхневого натягу води і розчинів етанолу у воді. Таку ж тенденцію можна спостерігати для значень середньої амплітуди звукового тиску.

Враховуючи, що розміри капілярів в рослинній сировині коливаються в межах від десятків до сотень нанометрів, необхідно виконати кількісну

оцінку впливу розмірів капілярів і властивостей екстрагенту на значення звукокапілярного тиску. Були виконані розрахунки рівня звукокапілярного тиску і швидкості руху екстрагента.

Для розрахунків були використані наступні вихідні дані:

1. Розміри капілярів: $d_{кан} = 25 \cdot 10^{-9} \text{ м}$; $d_{кан} = 100 \cdot 10^{-9} \text{ м}$;
 $d_{кан} = 200 \cdot 10^{-9} \text{ м}$; $d_{кан} = 400 \cdot 10^{-9} \text{ м}$.
2. Екстрагент: вода, 40% розчин етанолу у воді, 70% розчин етанолу у воді.
3. Температура процесу: $t=20 \text{ }^{\circ}\text{C}$; $t=30 \text{ }^{\circ}\text{C}$; $t=40 \text{ }^{\circ}\text{C}$.

Результати розрахунку наведено в табл. 2.3.

Табл. 2.3. Результати розрахунків

Екстрагент	Вода			40 % розчин етанолу у воді			70 % розчин етанолу у воді		
Температура	20 °C	30 °C	40 °C	20 °C	30 °C	40 °C	20 °C	30 °C	40 °C
$d_{кан} = 25 \cdot 10^{-9} \text{ м}$									
$P_{3\phi} \cdot 10^{-4}, \text{ Па}$	7,901	7,855	7,853	7,402	7,355	7,307	6,864	6,808	6,753
$\nu, \text{ м/с}$	0,023	0,029	0,034	0,007	0,011	0,014	0,008	0,011	0,014
$d_{кан} = 100 \cdot 10^{-9} \text{ м}$									
$P_{3\phi} \cdot 10^{-4}, \text{ Па}$	7,337	7,332	7,293	6,873	6,829	6,785	6,374	6,322	6,271
$\nu, \text{ м/с}$	0,083	0,103	0,123	0,027	0,039	0,051	0,029	0,039	0,050
$d_{кан} = 200 \cdot 10^{-9} \text{ м}$									
$P_{3\phi} \cdot 10^{-4}, \text{ Па}$	7,054	7,040	7,012	6,609	6,567	6,524	6,128	6,079	6,030
$\nu, \text{ м/с}$	0,158	0,196	0,232	0,050	0,074	0,097	0,054	0,073	0,095
$d_{кан} = 400 \cdot 10^{-9} \text{ м}$									
$P_{3\phi} \cdot 10^{-4}, \text{ Па}$	6,913	6,90	6,872	6,477	6,435	6,394	6,006	5,957	5,909
$\nu, \text{ м/с}$	0,307	0,381	0,451	0,098	0,143	0,189	0,106	0,142	0,184

2.4.2. Аналіз отриманих результатів

За результатами розрахунку були побудовані графіки (рис.2.23-2.24).

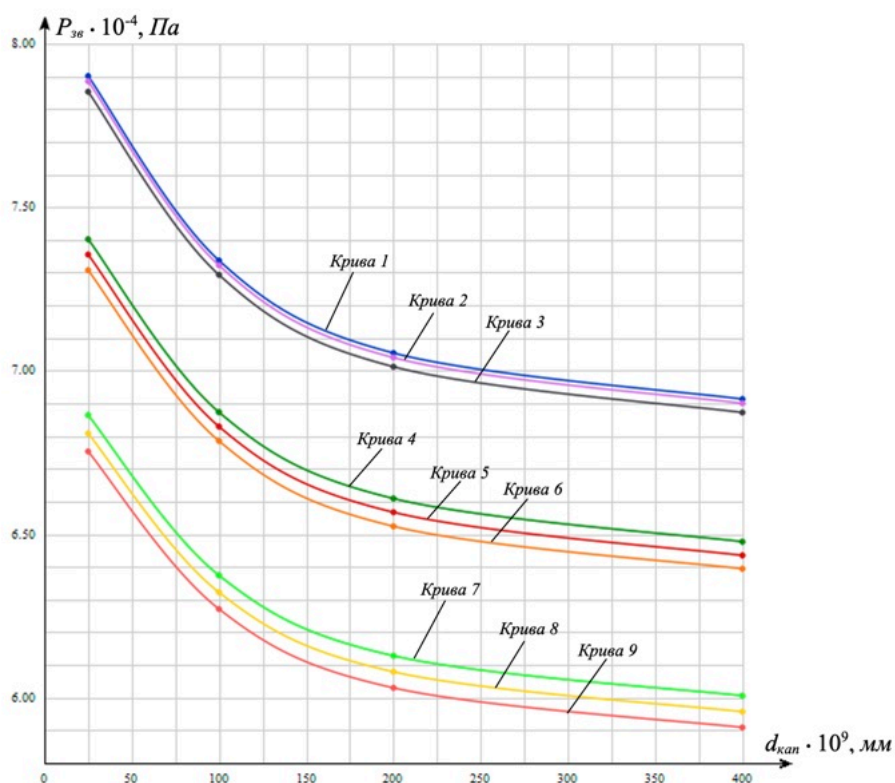


Рис. 2.23. Залежність звукокапілярного тиску $P_{зв}$, Па від діаметру капілярів $d_{кап}$, м:

криві 1-3 – вода при температурі 20°C, 30°C, 40°C відповідно;
криві 4-6 – 40% розчин етанолу у воді при температурі 20°C, 30°C, 40°C відповідно; криві 7-9 – 70% розчин етанолу у воді при температурі 20°C, 30°C, 40°C відповідно

Аналіз графіків на рис. 2.23 показує, що для заданих умов звукокапілярний тиск найбільший для капілярів діаметром $d_{кап} = 25 \cdot 10^{-9} \text{ м}$ для всіх екстрагентів. Найменший тиск спостерігається при діаметрі капілярів $d_{кап} = 400 \cdot 10^{-9} \text{ м}$. При підвищенні температури екстрагенту звукокапілярний тиск знижується, що пояснюється зменшенням значень коефіцієнтів динамічної в'язкості та поверхневого натягу екстрагентів.

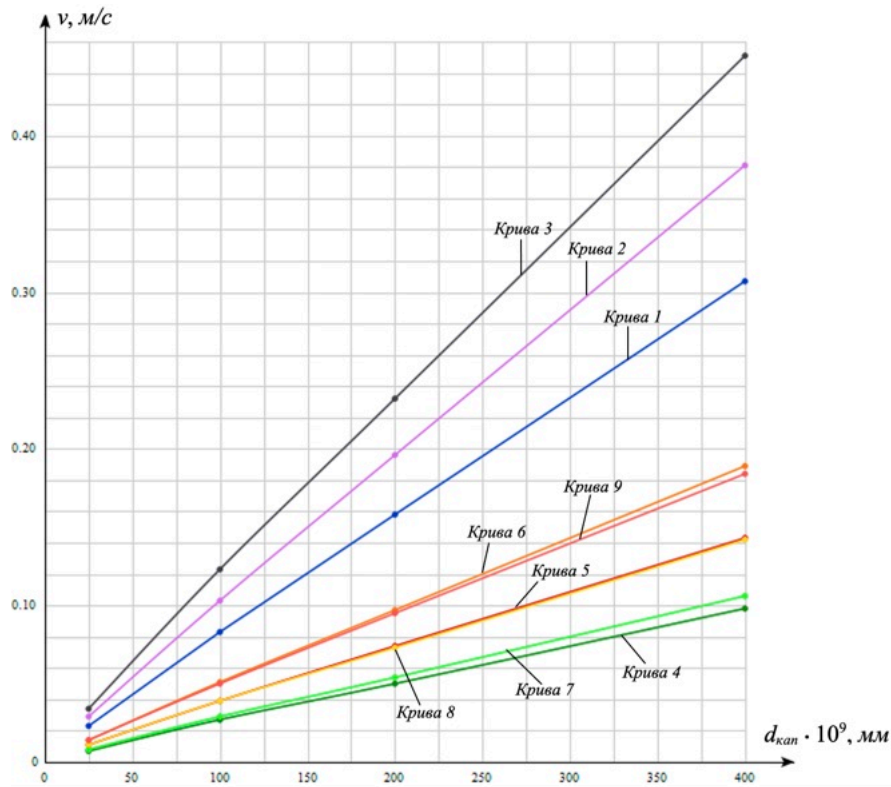


Рис. 2.24. Залежність швидкості проникнення v , м/с екстрагенту в капіляри від діаметру капілярів $d_{\text{кап}}$, м:

криві 1-3 – вода при температурі 20°C, 30°C, 40°C відповідно;
 криві 4-6 – 40% розчин етанолу у воді при температурі 20°C, 30°C, 40°C відповідно; криві 7-9 – 70% розчин етанолу у воді при температурі 20°C, 30°C, 40°C відповідно

Аналіз графіків на рис. 2.24 показує, що для всіх використаних екстрагентів швидкість проникнення екстрагенту в капіляри збільшується зі зростанням температури екстрагенту, що пояснюється зменшенням значень коефіцієнту динамічної в'язкості, а отже, і зменшенням опору рухові.

Аналізуючи швидкість проникнення екстрагенту в капіляри рослинної сировини різного діаметру та розміри твердих частинок рослинної сировини в цілому, можна зробити висновок, про досить інтенсивне проникнення екстрагенту і змочування твердих частинок рослинної сировини за рахунок звукокапілярного тиску.

2.5. Висновки до розділу 2

1. Аналіз результатів проведених експериментальних досліджень показав, що використання впливу ультразвукового випромінювання збільшує вихід сухих речовин, порівняно з традиційними методами екстрагування.

2. Мікроскопічний аналіз показав, що ультразвукове опромінення суттєво змінює морфологію коренів та кори досліджуваної рослинної сировини. Після впливу УЗ з'являються мікротріщини, відшарування шарів та збільшення пористості, що підвищує площу доступної поверхні і прискорює масоперенос.

3. Визначені умови виникнення ультразвукової кавітації в процесі екстракції з використанням у якості екстрагенту води, 40% і 70% розчинів етанолу у воді. Встановлено, що мінімальний діаметр парової бульбашки здатної до росту складає $3,7 \cdot 10^{-6}$ м для води і $4 \cdot 10^{-6}$ м для розчинів етанолу у воді.

4. Аналіз процесів замочування твердої рослинної сировини в екстрагенті під впливом ультразвукового випромінювання показує, що інтенсифікація процесів розчинення біологічно активних речовин на поверхні та всередині капілярів і пор відбувається за рахунок виникнення та схлопування кавітаційних бульбашок.

5. Отримані залежності звукокапілярного тиску від діаметру капіляру при екстракції з рослинної сировини різними екстрагентами. Звукокапілярний тиск лежить в межах від $6 \cdot 10^4$ Па до $8 \cdot 10^4$ Па.

6. Отримані залежності швидкості руху екстрагента від діаметра капіляра. Швидкість руху екстрагента лежить в межах від 0,01 м/с до 0,5 м/с. Враховуючи, що довжина капіляра співрозмірна з діаметром, проникнення екстрагента в окремий капіляр буде відбуватись за короткий час, що в цілому значно прискорить намочування рослинної сировини в процесі екстракції.

РОЗДІЛ 3. КІНЕТИКА ПРОЦЕСУ ЕКСТРАКЦІЇ РОСЛИННОЇ СИРОВИНИ В УМОВАХ ДІЇ УЛЬТРАЗВУКОВОГО ВПЛИВУ

Екстрагування біологічно активні речовини з рослинної сировини проводять різними способами, ефективність яких залежить від багатьох факторів. До них належать характер та склад екстрагента, подрібненість та властивості рослинної сировини, умови проведення процесу екстрагування. Для підвищення виходу БАР застосовують методи інтенсифікації процесу екстрагування, зокрема вплив ультразвукового випромінювання.

Аналіз факторів, що впливають на інтенсивність процесу екстракції, засвідчує, що переробка сировини рослинного походження має певні особливості пов'язані з капілярно-пористою структурою, сформованою клітинами різної будови, у яких міститься цільовий продукт. Частинки рослинної сировини, з яких екстрагують цільовий продукт, умовно зараховують до твердих тіл. Залежно від стану сировини (суха або волога) екстрагування поділяють на різну кількість послідовних стадій. Для екстрагування висушеної сировини існують такі стадії [35]:

- проникнення розчинника в пори частинок сировини;
- розчинення цільового компонента;
- перенесення екстрагованої речовини з поверхні частинок сировини в масу екстрагенту.

Розчинення цільового продукту, що знаходиться на стінках зруйнованих клітин залежить від гідродинамічних умов омивання частинок сировини екстрагентом.

Перенос цільового продукту через стінку рослинних клітин розглядається як процес масопереносу через напівпроникну мембрану.

Масоперенос з поверхні твердих частинок в розчин цільового продукту в екстрагенті залежить від гідродинамічних умов омивання частинок розчином і відбувається головним чином за рахунок конвективної дифузії.

Для інтенсифікації процесу масопереносу з поверхні твердих частинок в розчин, що характеризується коефіцієнтом масовіддачі, необхідно забезпечити проникання розчину крізь частинки, попередити злежування твердих частинок в шарі, блокування поверхні частинок іншими частинками, зміни положення частинок в шарі, що досягається не тільки рухом розчину через шар, а й дією ультразвукового генератора.

Кінетика екстрагування розглядає часові та просторові закономірності переходу речовин із твердої рослинної матриці в рідке середовище (розчинник), та пов'язує ці закономірності з механізмами масопереносу (зовнішній конвективний перенос, внутрішня молекулярна дифузія, десорбція з поясків або капілярів).

Кінетичні характеристики, такі як коефіцієнти дифузії та масопереносу визначають продуктивність процесу, енергетичні витрати і якість екстракту, а відтак є ключовими для оптимізації режимів, масштабування і техніко-економічного обґрунтування технології. [1, 35]

Кінетичні дослідження процесу екстрагування БАР в умовах дії ультразвуку спрямовані на кількісне визначення часових кривих вилучення цільових компонентів і подальше зіставлення цих кривих із фізично-математичними моделями. При ультразвуковому впливі необхідно паралельно вимірювати акустичну потужність/інтенсивність, температуру, а також індикатори кавітаційної та сонохімічної активності – бо саме вони пояснюють зміну кінетики в порівнянні з контролем [1, 58, 93].

3.1. Експериментальні дослідження кінетики екстрагування БАР з рослинної сировини

3.1.1. Сировина та екстрагенти

Для дослідження кінетики екстрагування в умовах ультразвукового впливу було використано два види рослинної сировини, що широко застосовуються у фармацевтичній та харчовій промисловості: корені

солодки голої (*Glycyrrhiza glabra* L.) та кора крушини ламкої (*Frangula alnus* Mill.). Зазначені види рослинної сировини істотно відрізняються за морфолого-анатомічною будовою та хімічним складом, що робить їх придатними для комплексного вивчення впливу ультразвукової кавітації на тепломасообмінні процеси та механізми вилучення цільових компонентів.

Корені солодки характеризуються високим вмістом тритерпенових сапонінів, серед яких домінує гліциризинова кислота. Також в коренях солодки присутні флавоноїди, кумарини, полісахариди, амінокислоти та мікроелементи [94-96]. Сапоніни та флавоноїди є основними біологічно активними речовинами, що визначають фармакологічну активність екстрактів і мають різну розчинність у водних та спиртових середовищах, що робить солодку цінним об'єктом для порівняльних кінетичних досліджень.

Кора крушини містить переважно антрахінонові похідні – франгулаемодин, глюкофрангулін А і В, а також фенольні сполуки, таніни, органічні кислоти та полісахариди [97, 98]. Антраглікозиди відомі здатністю легко гідролізуватися з утворенням агліконів, що впливає на динаміку їх екстрагування та потребує врахування при виборі типу екстрагента та режимів ультразвукової обробки.

Для забезпечення порівняння ефективності вилучення різних груп речовин було застосовано три типи екстрагентів: воду очищену, а також 40% та 70% розчини етанолу у воді. Вибір цих екстрагентів зумовлений їх різною полярністю та здатністю розчиняти як гідрофільні (полісахариди, частина флавоноїдів, глікозиди), так і менш полярні компоненти (аглікони флавоноїдів, кумарини, антрахінонові сполуки) [99, 100]. Така градація розчинників дозволяє аналізувати вплив полярності середовища на кінетику масоперенесення та визначати оптимальні параметри процесу в умовах ультразвукової кавітації.

3.1.2. Методика проведення експериментальних досліджень

Для кожного виду сировини зважували по 24 наважки масою по 10 г, які поміщали в хімічні стакани об'ємом 100 мл. У кожний стакан додавали по 50 г відповідного екстрагента, що забезпечувало гідромодуль «сировина : екстрагент» 1:5 за масою.

Для кожного виду сировини та екстрагенту виділяли дві групи проб: контрольну (екстрагування без ультразвукового впливу) та дослідну (екстрагування під дією ультразвуку). У межах кожної групи процес екстрагування проводили протягом фіксованих інтервалів часу: 1, 2, 5 та 10 хвилин, що забезпечувало можливість побудови кінетичних залежностей зміни вмісту екстрактивних речовин у часі.

Контрольні проби витримували за однакових умов протягом заданих проміжків часу. Дослідні проби поміщали в ультразвукову експериментальну установку та піддавали дії ультразвукового випромінювання протягом тих самих інтервалів.

Після завершення заданого часу екстрагування вміст кожного стакана фільтрували через паперовий фільтр до повного відділення рідкої фази. Одержані фільтрати зважували, після чого екстрагент відганяли шляхом випарювання до сухого залишку. Результати експериментальних досліджень кінетики екстрагування представлені в табл. 3.1.

Табл. 3.1. Результати експериментальних досліджень
кінетики екстрагування

Сировина	Екстрагент	Умови проведення досліджень							
		Без використання ультразвукового випромінювання				З використанням ультразвукового випромінювання			
		№ проб и	Час, хв	Маса розчину, г	Маса сухого екстракту, г	№ проби	Час, хв	Маса розчину, г	Маса сухого екстракту, г
Солодки корені	Вода	1	1	41,51	0,34	5	1	39,78	0,35
		2	2	42,74	0,44	6	2	38,2	0,52
		3	5	43,55	0,57	7	5	40,98	0,59
		4	10	44,74	0,79	8	10	46,1	0,98
	40% розчин етанолу	9	1	41,93	0,2	13	1	40,15	0,34
		10	2	43,09	0,28	14	2	40,31	0,46
		11	5	42,81	0,41	15	5	40,82	0,54
		12	10	45,3	0,49	16	10	41,3	0,85
	70% розчин етанолу	17	1	41,03	0,13	21	1	40,23	0,26
		18	2	38,05	0,19	22	2	39,57	0,31
		19	5	40,41	0,27	23	5	41,08	0,54
		20	10	39,98	0,36	24	10	40,92	0,71
Крушини кора	Вода	25	1	46,8	0,13	29	1	47,26	0,16
		26	2	46,11	0,15	30	2	46,55	0,22
		27	5	46,77	0,22	31	5	46,93	0,33
		28	10	47,75	0,3	32	10	47,38	0,42
	40% розчин етанолу	33	1	44,54	0,07	37	1	46,07	0,14
		34	2	40,49	0,11	38	2	44,88	0,18
		35	5	45,81	0,14	39	5	42,21	0,29
		36	10	48,29	0,25	40	10	43,23	0,45
	70% розчин етанолу	41	1	37,7	0,04	45	1	40,07	0,08
		42	2	35,65	0,06	46	2	40,53	0,1
		43	5	40,12	0,12	47	5	39,87	0,2
		44	10	41,45	0,16	48	10	39,32	0,29

3.1.3. Обробка експериментальних даних

Після завершення процесу екстрагування та наступного фільтрування екстрактів проводили визначення масових характеристик розчинів. Маса розчину після фільтрування маса розчину складається з маси екстрагенту, що залишився у рідкій фазі, та маси сухого екстракту, отриманого після видалення розчинника. Цю залежність описує рівняння:

$$m_p = m_{ек} + m_e, \quad (3.1)$$

де $m_{ек}$ – маса екстрагенту в розчині, г;

m_e – маса сухого екстракту, г.

З рівняння (3.1) знаходимо масу екстрагенту в екстракті:

$$m_{ек} = m_p - m_e. \quad (3.2)$$

Для характеристики ефективності масоперенесення обчислюємо частку сухого екстракту у рідкій фазі. Враховуючи початкову масу екстрагенту $m_{ек.н} = 50 \text{ г}$, частку вмісту сухого екстракту можна визначити зі співвідношенням:

$$m_{el} = \frac{m_e}{m_{ек} / m_{ек.н}}. \quad (3.3)$$

Масова частка сухого екстракту в розчині, що є відсотковою характеристикою ступеня насичення екстрагенту екстрактивними речовинами:

$$A = \frac{m_e}{m_p} \cdot 100\%. \quad (3.4)$$

Крім того, для подальшого аналізу кінетики та процесів масоперенесення визначали концентрацію сухого екстракту в об'ємі екстрагенту, (г/м³):

$$C = \frac{m_e}{V_{ек}}, \quad (3.5)$$

де $V_{ек}$ – початковий об'єм екстрагенту, м³:

$$V_{ек} = \frac{m_{ек.н} \cdot 10^{-3}}{\rho_{ек}}, \quad (3.6)$$

де $\rho_{ек}$ – густина екстрагенту при 20°C, кг/м³.

Результати обробки експериментальних даних представлені в табл. 3.2.

Отримані значення маси сухого екстракту, частки сухих речовин та їх концентрації слугували основою для побудови кінетичних кривих (рис. 3.1-3.2) та аналізу впливу ультразвукового поля на інтенсивність масопереносу.

Аналіз графіків на рис. 3.1. показує, що концентрація сухого екстракту збільшується зі зростанням часу екстрагування для всіх типів

екстрагентів. Залежності мають виражений кінетичний характер із поступовим зниженням градієнта росту, що відповідає дифузійному обмеженню на пізніших стадіях процесу.

Табл.3.2. Обробка експериментальних даних

Сировина	Екстрагент	Умови проведення досліджень									
		Без використання ультразвукового випромінювання					З використанням ультразвукового випромінювання				
		№ проби	Час, хв	m_{el} , г	A , %	C , г/м ³	№ проби	Час, хв	m_{el} , г	A , %	C , г/м ³
Солодки корені	Вода	1	1	0,413	0,819	8,244	5	1	0,444	0,880	8,861
		2	2	0,520	1,029	10,383	6	2	0,690	1,361	13,776
		3	5	0,663	1,309	13,238	7	5	0,730	1,440	14,581
		4	10	0,899	1,766	17,943	8	10	1,086	2,126	21,681
	40% розчин етанолу	9	1	0,240	0,477	1,7925	13	1	0,427	0,85	3,194
		10	2	0,327	0,650	2,4462	14	2	0,577	1,141	4,317
		11	5	0,483	0,958	3,617	15	5	0,670	1,323	5,014
		12	10	0,547	1,082	4,089	16	10	1,050	2,058	7,859
	70% розчин етанолу	17	1	0,159	0,317	1,189	21	1	0,325	0,646	2,433
		18	2	0,251	0,499	1,877	22	2	0,395	0,783	2,953
		19	5	0,336	0,668	2,516	23	5	0,666	1,315	4,983
		20	10	0,454	0,900	3,399	24	10	0,883	1,735	6,606
Крушини кора	Вода	25	1	0,139	0,278	2,781	29	1	0,170	0,339	3,391
		26	2	0,163	0,325	3,258	30	2	0,237	0,473	4,740
		27	5	0,236	0,470	4,718	31	5	0,354	0,703	7,069
		28	10	0,316	0,628	6,311	32	10	0,447	0,886	8,928
	40% розчин етанолу	33	1	0,079	0,157	0,589	37	1	0,152	0,304	1,140
		34	2	0,136	0,272	1,019	38	2	0,201	0,401	1,506
		35	5	0,153	0,306	1,146	39	5	0,346	0,687	2,587
		36	10	0,260	0,518	1,946	40	10	0,526	1,041	3,934
	70% розчин етанолу	41	1	0,053	0,106	0,397	45	1	0,100	0,199	0,748
		42	2	0,084	0,168	0,631	46	2	0,124	0,247	0,925
		43	5	0,150	0,299	1,122	47	5	0,252	0,502	1,886
		44	10	0,194	0,386	1,450	48	10	0,372	0,738	2,779

Використання ультразвукового випромінювання приводить до істотного підвищення концентрації сухих речовин у розчині. Для води та розчинів етанолу у воді спостерігається збільшення концентрації приблизно на 15-30% порівняно з відповідними контрольними пробами. Найбільший ефект ультразвукового випромінювання характерний для 70% розчину етанолу у воді (криві 3 та 6), що узгоджується з його високою здатністю до розчинення менш полярних компонентів коренів солодки.

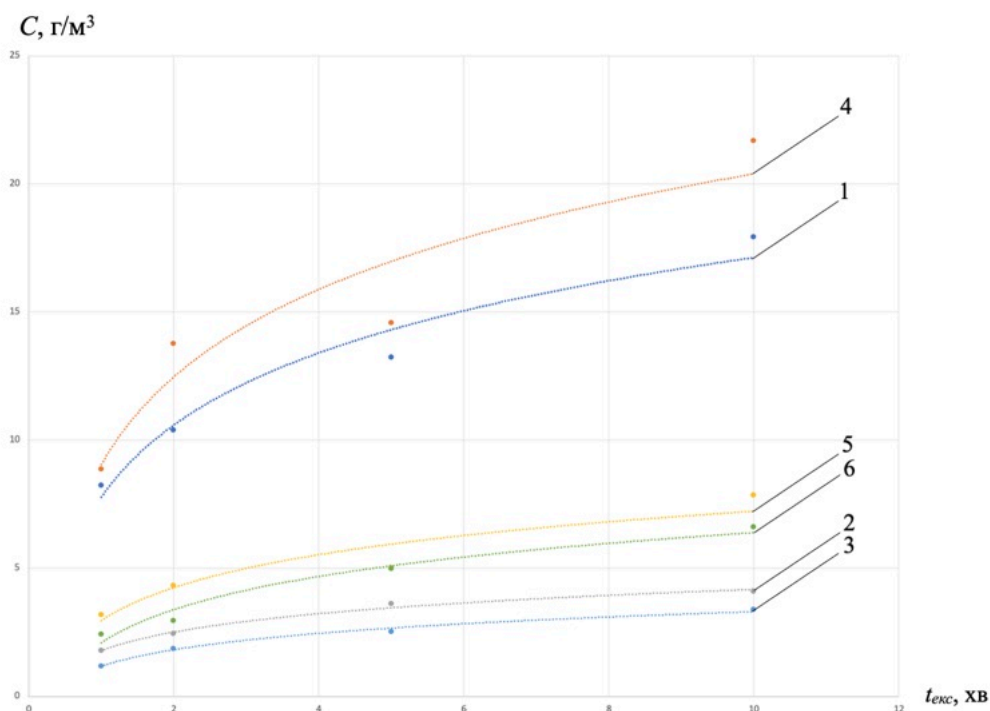


Рис. 3.1. Залежність концентрації сухого екстракту коренів солодки в об'ємі екстрагенту від часу екстрагування:
 криві 1-3 – без використання ультразвукового випромінювання для води, 40% розчину етанолу у воді та 70% розчину етанолу у воді, відповідно;
 криві 4-6 – з використанням ультразвукового випромінювання для води, 40% розчину етанолу у воді та 70% розчину етанолу у воді, відповідно

Аналіз графіків на рис. 3.2. показує, що характер кінетичних залежностей подібний до коренів солодки, але рівень концентрацій суттєво нижчий. Це пов'язано з особливостями хімічного складу кори крушини – антраглікозиди, таніни та фенольні сполуки екстрагуються повільніше і в менших кількостях, ніж сапоніни та флавоноїди солодки. Ультразвукове випромінювання також інтенсифікує процес екстракції (криві 4-6), однак ефект є менш вираженим порівняно з коренями солодки. Ймовірною причиною є нижча розчинність антрахінонових похідних та менш чутлива структура сировини до кавітаційного руйнування. Найвищі концентрації також спостерігаються в 70% розчині етанолу у воді, що відповідає відомій селективності спиртових розчинів для антраглікозидів (криві 3 і 6).

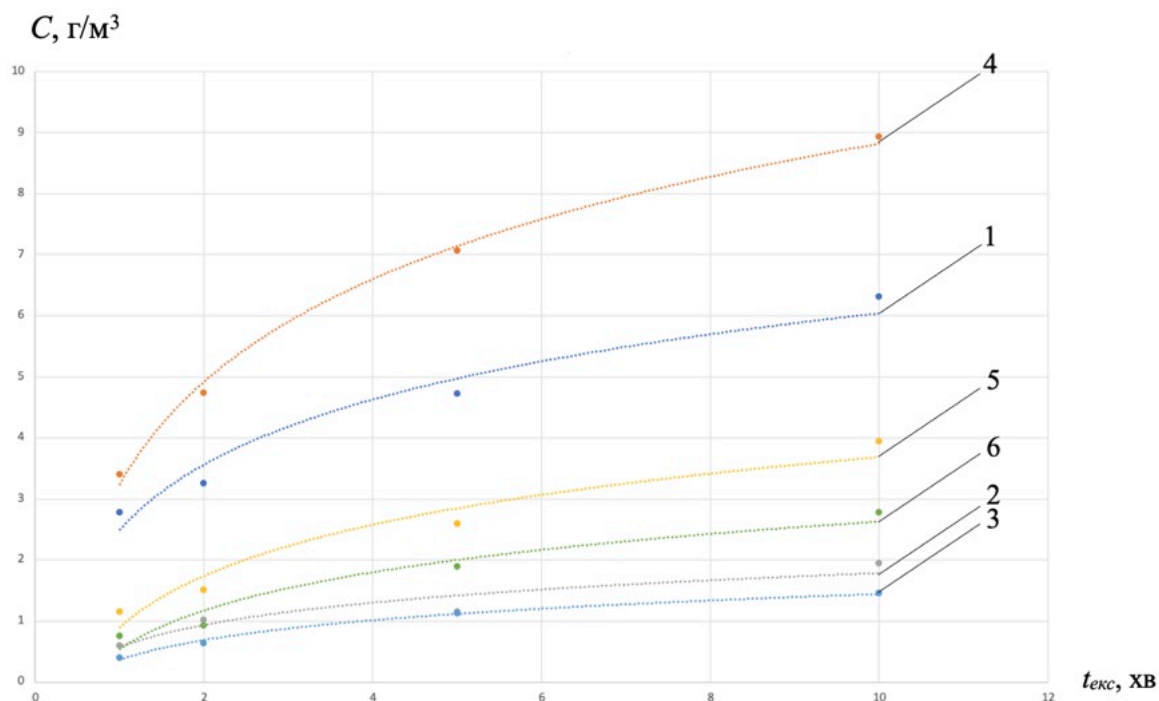


Рис. 3.2. Залежність концентрації сухого екстракту кори крушини в об'ємі екстрагенту від часу екстрагування:

криві 1-3 – без використання ультразвукового випромінювання для води, 40% розчину етанолу у воді та 70% розчину етанолу у воді, відповідно; криві 4-6 – з використанням ультразвукового випромінювання для води, 40% розчину етанолу у воді та 70% розчину етанолу у воді, відповідно

Отже, на обох графіках помітно, що ультразвукове випромінювання не лише збільшує концентрацію екстракту, але й прискорює досягнення стаціонарного наближення. Відмінності між кривими з використанням ультразвукового випромінювання і без нього найбільш помітні на коротких часових інтервалах (1-5 хв), що вказує на ефективне руйнування клітинних стінок і кавітаційне посилення масопереносу.

3.2. Математична модель процесу екстрагування БАР з рослинної сировини в умовах дії ультразвукового випромінювання

Процес екстрагування біологічно активних речовин із рослинної сировини є складним багатостадійним явищем, у якому задіяні внутрішньодифузійні, зовнішньодифузійні та конвективні механізми

масоперенесення [101-103]. Дія ультразвукового випромінювання істотно модифікує структуру рослинної матриці, спричинює кавітаційні ефекти, формує мікрострумені рідини та турбулізацію межі поділу фаз, що значно прискорює перехід цільових компонентів у рідке середовище [36, 104-106]. Це зумовлює необхідність розроблення математичної моделі, в якій основною структурною одиницею речовини є клітина.

Математичне моделювання забезпечує можливість встановити основні закономірності процесу, визначення коефіцієнтів дифузії БАР через клітинну оболонку рослинної сировини та коефіцієнтів дифузії в міжклітинному середовищі на основі обробки експериментальних даних кінетики процесу екстракції в умовах дії ультразвукового випромінювання і без нього.

Процес екстрагування біологічно активних речовин (БАР) із рослинної сировини описується як сукупність послідовних стадій масоперенесення: дифузії БАР із клітин у міжклітинний простір, подальшого перенесення у вільний об'єм екстрагенту та формування кінцевої концентрації екстракту. Ультразвукове випромінювання впливає на всі етапи процесу, підвищуючи коефіцієнти масопереносу за рахунок кавітаційних явищ, мікроструменів і руйнування клітинних структур.

Рівняння зміни концентрацій у клітині та міжклітинному просторі. Концентрацію БАР у клітині $C_{кл}$, у міжклітинному просторі $C_{ек}$ та у зовнішньому об'ємі екстрагенту описує система диференціальних рівнянь першого порядку:

$$\begin{cases} \frac{dC_{кл}}{d\tau} = -K_c (C_{кл} - C_{ек}) \\ \frac{dC_{ек}}{d\tau} = K_c (C_{кл} - C_{ек}) - K_m (C_{кл} - C_{ек}) \end{cases}, \quad (3.7)$$

де K_c – коефіцієнт масопереносу через клітинну оболонку; K_m – коефіцієнт масовіддачі в міжклітинному просторі; τ – час проведення процесу екстрагування.

Початкові умови процесу:

$$\tau = 0; C_{кл} = C_{кл.н}; C_{ек} = 0.$$

Матеріальний баланс у вільному об'ємі екстрагенту. Зміна концентрації БАР у зовнішньому об'ємі екстрагента визначається балансом маси:

$$V \cdot \varepsilon \cdot C_{кл.н} = V \cdot \varepsilon \cdot C_{кл}(\tau) + V \cdot (1 - \varepsilon) \cdot C_{ек}(\tau) + V_{ек} \cdot C_m(\tau), \quad (3.8)$$

де V – об'єм екстрагенту, що міститься у вільному просторі твердої фази; $V_{ек}$ – об'єм екстрагенту в міжклітинному просторі; ε – пористість шару сировини.

Інтегральний розв'язок моделі. Врахування кінетичного рівняння першого порядку для екстракції:

$$C = C_p \cdot (1 - A \cdot e^{-K \cdot \tau}), \quad (3.9)$$

дозволяє отримати аналітичні розв'язки системи (3.7):

- концентрація БАР у клітинах рослинної сировини:

$$C_{кл} = C_{кл.н} \cdot e^{-K_c \cdot \tau}; \quad (3.10)$$

- концентрація БАР у міжклітинному просторі:

$$C_{ек} = C_{ек.н} \cdot A \left[e^{-K_c \cdot \tau} - e^{-K_m \cdot \tau} \right]; \quad (3.11)$$

- концентрація БАР у зовнішній рідкій фазі:

$$C_m = C_{м.н} \cdot \left[1 - A \cdot e^{-(K_m - K_c) \tau} \right]. \quad (3.12)$$

Рівняння (3.9) можна переписати у вигляді [107]:

$$\left(1 - \frac{C_m}{C_{м.п}} \right) = A \cdot e^{-K \cdot \tau}, \quad (3.13)$$

де

$$K = K_{\text{м}} - K_{\text{с}}; \quad (3.14)$$

$$A = \frac{1}{1 + \frac{K_{\text{м}}}{K_{\text{с}}}}, \quad (3.15)$$

де K – коефіцієнт, що характеризує перенос маси речовини; A – параметр, що відображає число вимивання та характеризує співвідношення швидкостей перенесення через клітинну стінку й у міжклітинному просторі.

Коефіцієнти масопереносу:

$$K_{\text{с}} = \frac{D_{\text{с}}}{\delta_{\text{с}} \cdot R_{\text{екв}}}; \quad (3.16)$$

$$K_{\text{м}} = \frac{D_{\text{м}}}{d \cdot R_{\text{м}}}, \quad (3.17)$$

де $D_{\text{с}}$ – коефіцієнт дифузії олії через клітинну оболонку; $\delta_{\text{с}}$ – товщина клітинної оболонки; $R_{\text{екв}}$ – еквівалентний розмір рослинної клітини; $D_{\text{м}}$ – коефіцієнт дифузії в міжклітинному середовищі; d – розмір екстрагованої частинки; $R_{\text{м}}$ – приведений радіус екстрагованої частинки.

З рівнянь (3.16)–(3.17):

$$D_{\text{с}} = K_{\text{с}} \cdot \delta_{\text{с}} \cdot R_{\text{екв}}; \quad (3.18)$$

$$D_{\text{м}} = K_{\text{м}} \cdot d \cdot R_{\text{м}}. \quad (3.19)$$

3.2.1. Результати математичного моделювання

На основі експериментальних даних було визначено коефіцієнти масопереносу через клітинну оболонку $K_{\text{с}}$ та у міжклітинному середовищі $K_{\text{м}}$, а також відповідні коефіцієнти дифузії $D_{\text{с}}$ та $D_{\text{м}}$. Отримані результати (табл. 3.3) дають можливість охарактеризувати вплив типу екстрагенту та ультразвукового випромінювання на інтенсивність масоперенесення під час екстрагування БАР із коренів солодки та кори крушини.

Табл. 3.3. Результати розв'язання математичної моделі

Сировина	Екстрагент	Умови проведення досліджень							
		Без використання ультразвукового випромінювання				З використанням ультразвукового випромінювання			
		$K_m \cdot 10^{-3}$	$K_c \cdot 10^{-3}$	$D_m \cdot 10^{-9}$	$D_c \cdot 10^{-15}$	$K_m \cdot 10^{-3}$	$K_c \cdot 10^{-3}$	$D_m \cdot 10^{-9}$	$D_c \cdot 10^{-15}$
Солодки корені	Вода	1,432	3,592	14,940	17,960	2,092	4,831	21,828	24,155
	40% розчин етанолу	0,572	2,132	5,972	10,660	1,429	4,72	14,911	23,600
	70% розчин етанолу	0,193	1,289	2,016	6,445	1,039	3,381	10,841	16,905
Крушини кора	Вода	0,135	1,106	0,675	5,530	0,425	1,755	2,124	8,775
	40% розчин етанолу	0,039	0,610	0,193	3,048	0,208	1,257	1,039	6,285
	70% розчин етанолу	0,057	0,667	0,283	3,335	0,240	1,357	1,198	6,785

Аналіз отриманих результатів показує, що корені солодки екстрагуються істотно швидше ніж кора крушини, про що свідчать вищі коефіцієнти масопереносу та дифузії у всіх середовищах. Це підтверджує експериментальні кінетичні криві. Ультразвукове випромінювання інтенсифікує процес для обох типів сировини, проте ефект для коренів солодки є сильнішим, що обумовлено більш пухкою та гідрофільною структурою.

У табл. 3.4 наведено відсоткове зростання коефіцієнтів дифузії у міжклітинному середовищі та через клітинну оболонку при застосуванні ультразвукового випромінювання. Дані демонструють, наскільки інтенсивніше протікають дифузійні процеси під дією ультразвукових кавітаційних ефектів у порівнянні з традиційним екстрагуванням.

Табл. 3.4. Відсоткове зростання коефіцієнтів дифузії при використанні
ультразвукового випромінювання

Сировина	Екстрагент	Збільшення коефіцієнтів дифузії при використанні ультразвукового випромінювання, %	
		D_m	D_c
Солодки корені	Вода	46,1	34,5
	40% розчин етанолу у воді	149,8	121,4
	70% розчин етанолу у воді	437,7	162,3
Крушини кора	Вода	214,7	58,7
	40% розчин етанолу у воді	438,3	106,2
	70% розчин етанолу у воді	323,3	103,4

Для коренів солодки використання води в якості екстрагенту ультразвукове випромінювання помірно підвищує дифузію, оскільки вода забезпечує високу швидкість масоперенесення завдяки низькій в'язкості та гарній проникності. При застосуванні 40% розчину етанолу у воді спостерігається суттєва інтенсифікація, що пов'язано з оптимальним балансом полярності екстрагента та сприятливими умовами для кавітації. Найбільший ефект ультразвуку серед спостерігається при екстрагуванні у 70% розчині етанолу у воді. Це пояснюється тим, що спиртовий розчин має більшу в'язкість і сильніше піддається структурному руйнуванню під дією ультразвукового випромінювання, що різко посилює масоперенесення.

Під час екстрагування кори крушини ультразвукове випромінювання суттєво посилює дифузію у воді, через жорсткішу структуру клітин сировини, яка активніше руйнується під дією кавітації. Найбільший приріст дифузійних коефіцієнтів спостерігається при використанні 40% розчину етанолу у воді. Ультразвукове випромінювання спричиняє більш інтенсивне руйнування клітинних бар'єрів. 70% розчин етанолу у воді демонструє високі коефіцієнти дифузії під впливом ультразвукового випромінювання, хоча дещо нижчі, ніж у 40% розчині етанолу у воді.

3.3. Хроматографічне дослідження екстрактів

3.3.1. Методика проведення досліджень

Дослідження проводились на апараті тонкошарової хроматографії (ТШХ) САМАГ із застосуванням пластинок вискоєфективної тонкошарової хроматографії (ВЕТШХ-пластинок) HPTLC Silica gel 60 F254.

Підготовка пластинки. Для аналізу було використано ВЕТШХ-пластинки F254 на скляній основі з шаром силікагелю 0,25 мм розміром 200x100 мм. Перед проведенням досліджень пластинки було висушено в сушильній шафі за температури 100°C.

Приготування випробуваних розчинів. До 0,05 г випробуваного екстракту було додано 5 мл 70% розчину етанолу, нагріто отриману суміш до кипіння, охолоджено до температури 25°C та центрифуговано при 4000 об/хв протягом 3 хвилин. Для подальших досліджень було декантовано та використано надосадову рідину.

Нанесення зразків на пластинку. За загальними вимогами Державної Фармакопеї України (ДФУ) та Європейської Фармакопеї (ЄФ) для екстрактів лікарських рослин зразки, об'ємом 10 мкл було нанесено на відстані 8 мм від нижнього краю пластинки треками по 8 мм. Відстань між треками (від початку першого до початку другого) – 14 мм, треки відцентровані по пластинці.

Кондиціонування пластинки. Після нанесення зразків пластинки на 15 хв було поміщено в камеру для ВЕТШХ, вологість в якій було врегульовано за допомогою насиченого розчину магнію хлориду гексагідрату (900 г $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ на 200 мл H_2O).

Рухома фаза. Для зразків було використано дві окремі камери з рухомою фазою складу вода Р – метанол Р – етилацетат Р (13:17:100). Час насичення камери – 30 хвилин.

Виявлення. Після того, як фронт рухомої фази пройшов 80 мм від лінії старту, пластинки було висушено у камері з $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, оброблено розчином калію гідроксиду Р (50 г/л) та нагріто у сушильній шафі за температури 100°C . одразу після нагрівання пластинки було переглянуто а УФ-камері за довжини хвилі 366 нм.

3.3.2. Аналіз отриманих результатів

Повний звіт хроматографічного аналізу представлений в Додатку Б.1 та Додатку Б.2.

Хроматографічні відбитки екстрактів коренів солодки, отриманих за різних умов екстракції, наведені на рис. 3.3. Після дериватизації розчином гідроксиду калію та термічної обробки при 100°C хроматограми, зареєстровані при 366 нм, характеризувалися інтенсивними синіми та жовтогарячими флуоресцентними зонами, типовими для сапонінів і флавоноїдів коренів солодки.

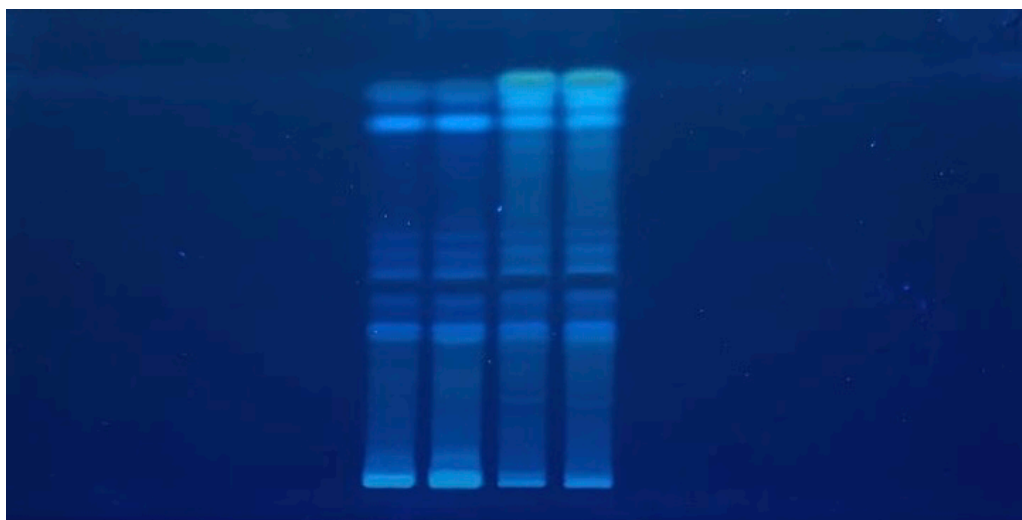
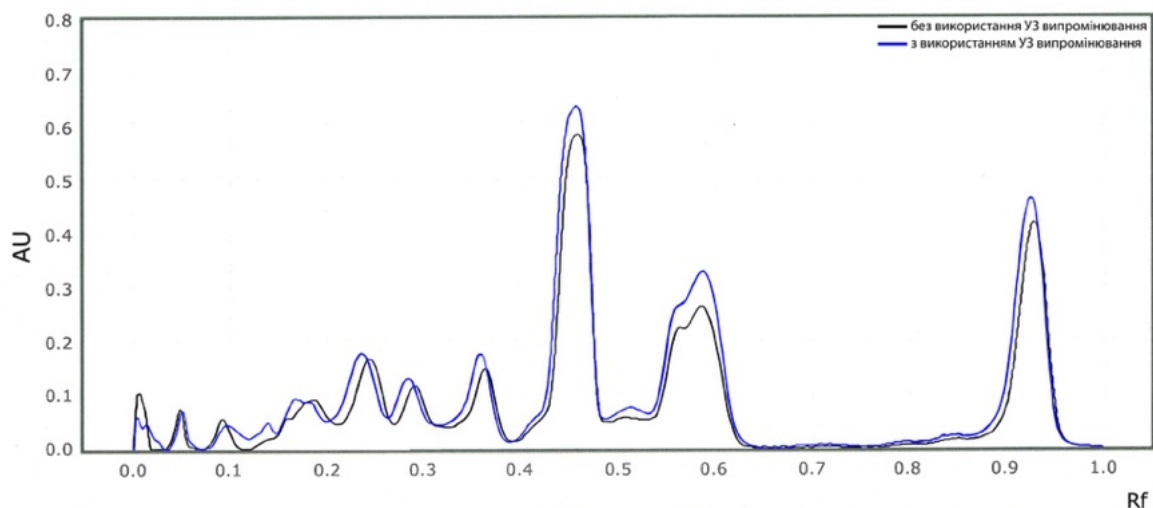


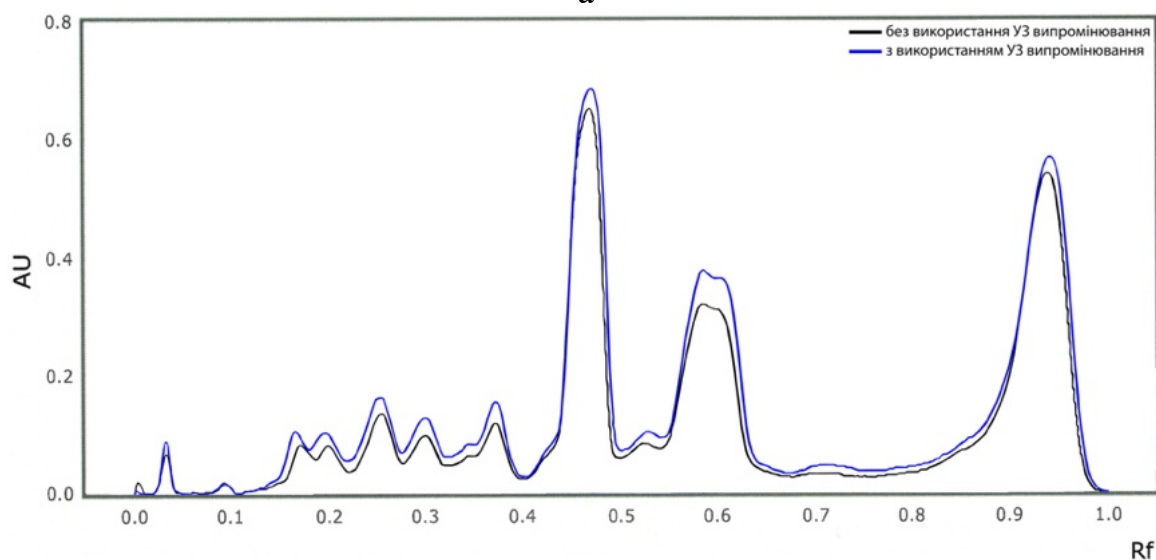
Рис. 3.3. Відбиток хроматографічної пластинки при дослідженні екстракту коренів солодки

На рис. 3.4 зображено денситометричні хроматограми екстрактів коренів солодки, отриманих із використанням 40% та 70% розчинів етанолу

у воді як екстрагентів за умов звичайного настоювання та настоювання з використанням ультразвукового випромінювання. Чорною кривою позначено хроматограми екстрактів, одержаних без ультразвукової обробки, синьою – з використанням ультразвукового випромінювання.



а



б

Рис. 3.4. Денситометричні хроматограми екстрактів коренів солодки:

а – 40% розчин етанолу у воді в якості екстрагенту;

б – 70% розчин етанолу у воді в якості екстрагенту

На рис. 3.4 (а) наведено хроматограми екстрактів, отриманих при застосуванні 40% розчину етанолу у воді. Для обох способів екстрагування спостерігається подібний якісний профіль, що свідчить про збереження

складу основних біологічно активних речовин коренів солодки. Водночас при ультразвуковій обробці відмічається зростання інтенсивності характерних піків у діапазонах значень R_f . Це вказує на підвищення ступеня вилучення компонентів за рахунок інтенсифікації масообмінних процесів.

Рис. 3.4 (б) демонструє хроматограми екстрактів, отриманих із використанням 70% розчину етанолу у воді. У цьому випадку вплив ультразвукового випромінювання є більш вираженим, спостерігається суттєве зростання інтенсивності основних піків, зокрема в середньому та високому діапазонах R_f . Збільшення площ піків свідчить про підвищення ефективності екстрагування біологічно активних речовин при поєднанні вищої концентрації етанолу та ультразвукової дії.

Для якісної інтерпретації хроматографічних профілів екстрактів коренів солодки було проведено зіставлення значень R_f та характеру флуоресценції окремих зон після дериватизації, результати чого узагальнено в табл. 3.5.

Табл. 3.5. Ідентифікація основних БАР екстракту коренів солодки за значеннями R_f та характером флуоресценції

R_f	Речовина	Характерні ознаки
0,3	Гліцирризинова кислота (сапоніни)	Яскрава флуоресценція на 366 нм, жовта пляма при денному освітлені
0,5	Лікуразид (флаваноїди)	Жовтувато-червоне забарвлення при перегляді у денному світлі, флуоресценція за 366 нм
0,6	Ліквіритин (флаваноїди)	Флуоресценція за 366 нм, при перегляді у денному світлі не виявляється (тільки після обробки розчином $AgCl_3$)
0,7-0,9	Фісціон	Яскрава флуоресценція при 366 нм

У діапазоні $R_f = 0,30$ на хроматограмі виявлено яскраву флуоресцентну зону при довжині хвилі 366 нм, яка у денному світлі проявлялася як жовта пляма. За сукупністю ознак ця зона була ідентифікована як гліциризинова кислота – основний сапонін коренів солодки, що визначає їх біологічну активність.

При значенні $R_f \approx 0,50$ спостерігалася зона з жовтуватим-червоним забарвленням у денному світлі та вираженою флуоресценцією при 366 нм, що відповідає ліквіразиду – представнику флавоноїдної групи. Інтенсивність цієї зони зростала в екстрактах, отриманих із застосуванням ультразвуку, що свідчить про інтенсифікацію вилучення флавоноїдів.

Зона з $R_f \approx 0,60$ характеризувалася флуоресценцією при 366 нм, однак у денному світлі не проявлялася, що відповідає ліквіриту. Виявлення цієї сполуки можливе лише після додаткової обробки дериватизуючим реагентом, що підтверджує специфічність методики ідентифікації флавоноїдів солодки.

У високому діапазоні $R_f = 0,70 \div 0,90$ виявлено яскраву флуоресцентну зону, характерну для фізціону. Її наявність та висока інтенсивність у зразках, екстрагованих 70% етанолом, свідчать про ефективне вилучення менш полярних компонентів із коренів солодки за умов підвищеної концентрації екстрагенту.

Застосування ультразвукового впливу призводило до збільшення кількості та інтенсивності флуоресцентних зон, особливо у середньому діапазоні R_f . Візуально це проявлялося у більш насичених і чітко окреслених смугах, що корелює з денситометричними даними щодо зростання відносної площі піків та свідчить про інтенсифікацію масообмінних процесів під дією ультразвукового випромінювання.

Найбільш виражений хроматографічний ефект спостерігався для екстракту, отриманого із застосуванням 70% розчину етанолу у воді в

поєднанні з ультразвуковою обробкою. Цей зразок характеризувався максимальною інтенсивністю флуоресценції та найбільш рівномірним розподілом зон у середньому та високому діапазонах R_f . Домінування цих зон свідчить про суттєве підвищення ефективності вилучення сапонінів і флавоноїдів, що підтверджує синергічний вплив полярності екстрагенту та ультразвукової інтенсифікації процесу.

Хроматографічні профілі екстрактів кори крушини, зареєстровані методом ВЕТШХ при довжині хвилі 366 нм після постхроматографічної дериватизації, характеризуються багатокомпонентним складом і наявністю чітко розділених флуоресцентних зон, розподілених у широкому діапазоні значень R_f .

Візуальний аналіз хроматографічної пластинки (рис. 3.5) показав, що всі досліджувані зразки мають загалом подібний якісний склад, що свідчить про наявність однакових груп вторинних метаболітів. Водночас інтенсивність флуоресценції та насиченість окремих зон суттєво змінювалися залежно від умов екстракції.

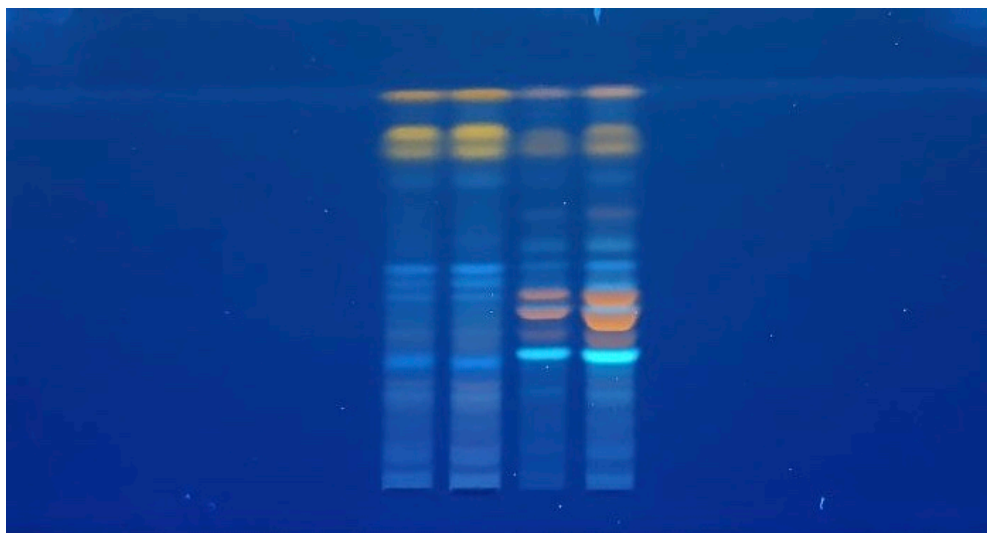
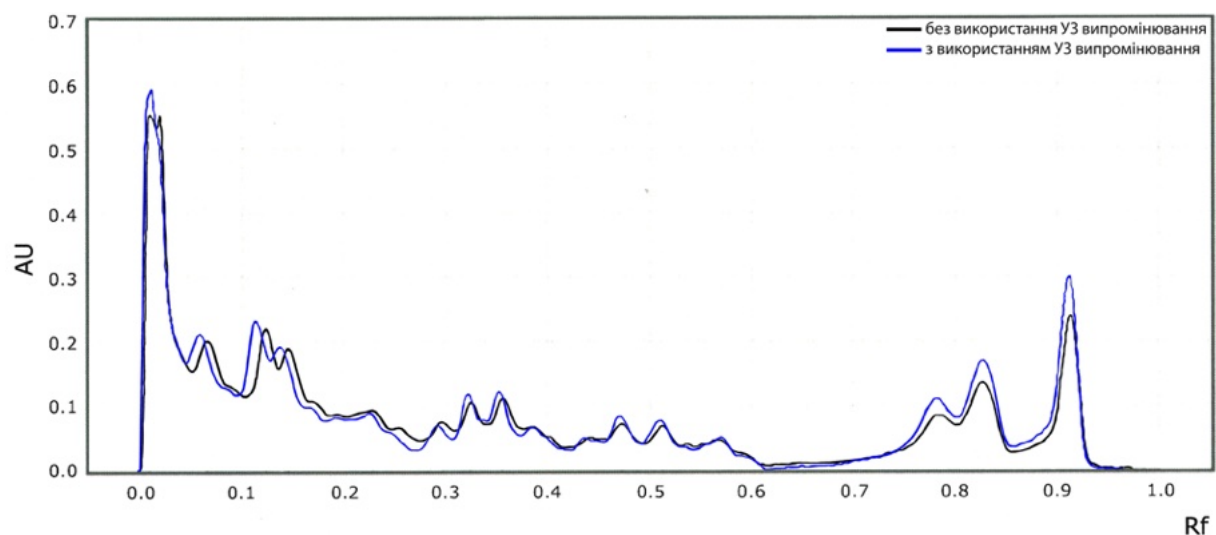
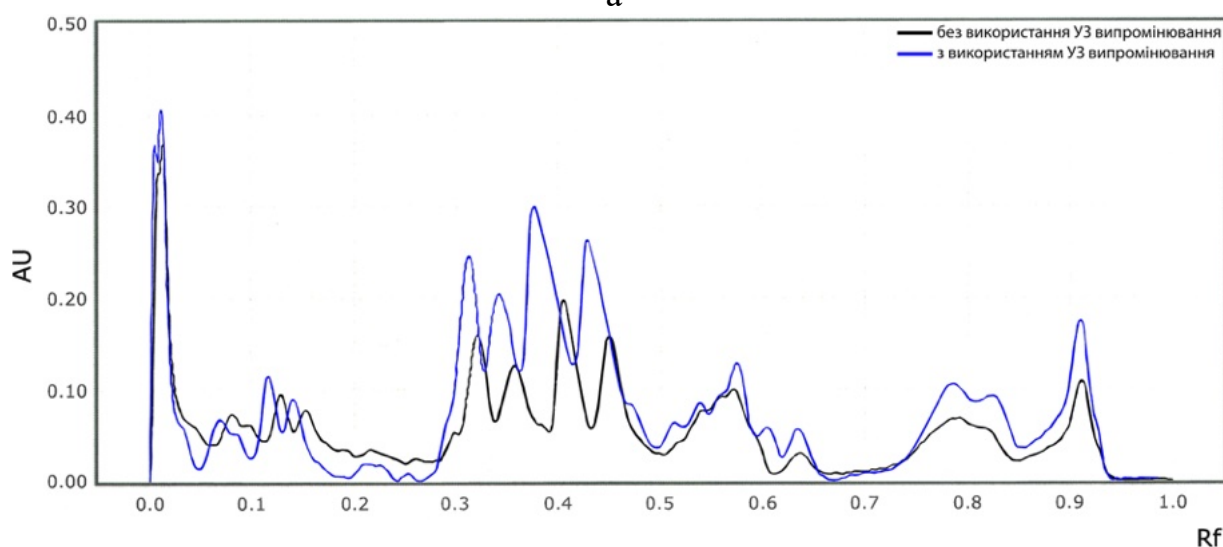


Рис. 3.5. Відбиток хроматографічної пластинки при дослідженні екстракту кори крушини

На рис. 3.6 наведено порівняльні криві для екстрактів кори крушини, отриманих без використання ультразвукового випромінювання (чорна крива) та з використанням ультразвукового випромінювання (синя крива).



а



б

Рис. 3.6. Денситометричні хроматограми екстрактів кори крушини:

а – 40% розчин етанолу у воді в якості екстрагенту;

б – 70% розчин етанолу у воді в якості екстрагенту

На рис. 3.6 (а) представлено хроматограми екстрактів, отриманих із застосуванням 40% розчину етанолу у воді. Обидві криві мають подібний характер, що свідчить про збереження складу екстрагованих біологічно

активних речовин незалежно від способу обробки. Водночас використання ультразвукового випромінювання призводить до зростання інтенсивності основних піків у діапазонах значень R_f .

Рис. 3.6 (б) ілюструє хроматограми екстрактів, отриманих із застосуванням 70% розчину етанолу у воді. У цьому випадку відмінності між кривими є більш вираженими: при ультразвуковій обробці спостерігається суттєве зростання інтенсивності піків у середньому та високому діапазонах R_f . Це свідчить про більш ефективне вилучення біологічно активних речовин за поєднання підвищеної концентрації етанолу та ультразвукової дії.

Для ідентифікації основних груп біологічно активних речовин, присутніх у екстрактах кори крушини, було використано зіставлення значень коефіцієнта утримування (R_f) та характерних ознак флуоресценції зон після дериватизації. Узагальнені результати якісної інтерпретації хроматограм наведено в табл. 3.6.

У діапазоні $R_f = 0,05 \div 0,25$ на хроматограмі спостерігалися яскраві флуоресцентні зони при довжині хвилі 366 нм, які у денному світлі проявлялися як жовті плями. Зазначені характеристики відповідають глікозидним сполукам, зокрема фрактулярозиду та глюкофрангуліну, що є типовими компонентами кори крушини.

Табл. 3.6. Ідентифікація основних біологічно активних речовин екстракту кори крушини за значеннями R_f та характером флуоресценції

R_f	Речовина	Характерні ознаки
0,05-0,25	Глікозиди (франгуларозид, глюкофрангулін)	Яскрава флуоресценція на 366 нм, жовта пляма при денному освітлені
0,3-0,4	Хризофанол	Інтенсивна червоно-помаранчева пляма
0,5-0,6	Емодин	Інтенсивна червоно-помаранчева пляма
0,7-0,8	Фісціон	Інтенсивна жовто-помаранчева пляма

У середньому діапазоні $Rf = 0,30 \div 0,40$ та $Rf = 0,50 \div 0,60$ виявлено інтенсивні червоно-помаранчеві флуоресцентні плями, які були ідентифіковані як хризофанол та емодин відповідно. Наявність цих сполук підтверджує присутність антрахінонових похідних, які визначають фармакологічну активність кори крушини.

У високому діапазоні $Rf = 0,70 \div 0,80$ спостерігалася інтенсивна жовто-помаранчева флуоресцентна зона, характерна для фізціону. Ця сполука була найбільш вираженою в екстрактах, отриманих із застосуванням 70% розчину етанолу у воді та ультразвукової обробки, що свідчить про підвищену ефективність вилучення менш полярних антрахінонових компонентів за цих умов. Отримані результати свідчать про те, що поєднання підвищеної полярності екстрагенту та ультразвукового впливу забезпечує найбільш ефективне вилучення біологічно активних сполук із рослинної сировини.

3.4. Висновки до розділу 3

1. У результаті експериментальних досліджень кінетики екстрагування біологічно активних речовин з коренів солодки та кори крушини встановлено, що процес має виражений нестационарний характер і описується типовими дифузійно-кінетичними залежностями з поступовим наближенням до рівноважної концентрації. Застосування ультразвукового випромінювання істотно інтенсифікує процес екстрагування для всіх досліджуваних екстрагентів, що проявляється у зростанні швидкості масоперенесення та скороченні часу досягнення рівноважного стану.

2. Розроблена математична модель, яка враховує послідовні стадії перенесення БАР через клітинну оболонку, міжклітинний простір та у вільний об'єм екстрагенту, адекватно описує експериментальні дані та дозволяє кількісно оцінити вплив ультразвуку на параметри процесу. За

результатами розрахунків встановлено, що ультразвуковий вплив призводить до значного зростання коефіцієнтів дифузії як у міжклітинному просторі, так і через клітинну оболонку.

3. Найбільший ефект ультразвукового випромінювання для коренів солодки спостерігається у 70% розчині етанолу у воді, де коефіцієнт дифузії у міжклітинному просторі зростає більш ніж у чотири рази. Для кори крушини максимальна інтенсифікація досягається у 40% розчині етанолу у воді, що пов'язано з особливостями її морфологічної будови та хімічного складу.

4. Отримані результати хроматографічного аналізу показали, що як склад екстрагенту, так і застосування ультразвукового впливу істотно впливають на хроматографічні профілі екстрактів кори крушини та коренів солодки. Незважаючи на збереження загального якісного складу екстрактів, спостерігалися суттєві відмінності у відносному вмісті окремих компонентів. Комбінація 70% розчину етанолу у воді та ультразвукової обробки забезпечувала формування найбільш інтенсивних і структурованих хроматографічних профілів, що свідчить про найвищу ефективність екстракції біологічно активних речовин за цих умов.

РОЗДІЛ 4. КОНЦЕПЦІЯ ТА МОДЕЛЮВАННЯ АКУСТИЧНОГО ЕКСТРАКТОРА ДЛЯ ІНТЕНСИФІКАЦІЇ ПРОЦЕСІВ ТЕПЛОМАСООБМІНУ

Розроблення високоефективного обладнання для інтенсифікації тепломасообмінних процесів під час екстрагування рослинної сировини потребує глибокого розуміння фізичних закономірностей, що реалізуються в ультразвукових апаратах, а також аналізу конструктивних рішень, які визначають розподіл акустичної енергії, структуру течії та рівень кавітаційної активності. Саме геометрія апарата, тип і розташування випромінювачів, характер збудженого акустичного поля та умови взаємодії рідини з твердою фазою формують реальний потенціал інтенсифікації, тоді як конкретна технологія екстрагування є похідною від цих інженерних параметрів.

Основою дії ультразвукового обладнання є генерація в робочому середовищі акустичних хвиль високої інтенсивності та створення умов для акустичної кавітації. Періодичні цикли стиснення й розрідження, що супроводжують поширення хвилі, викликають зародження та розвиток кавітаційних бульбашок, які під час схлопування формують локальні мікрострумені, ударні хвилі та високі градієнти швидкості. Ці механізми визначають руйнування поверхневих шарів частинок рослинної сировини, зменшення опорів масопереносу та підсилення конвективних потоків у зоні дії ультразвуку. Інтенсивність таких процесів залежить не лише від потужності та частоти випромінювання, але й від просторового розподілу акустичного тиску, що задається конструкцією апарата. [40, 106]

Оптимізація конструкції обладнання для проведення процесів екстрагування в умовах дії ультразвукового випромінювання потребує поєднання експериментальних спостережень та числового моделювання, оскільки пряме вимірювання внутрішніх полів у зоні інтенсивної кавітації

часто є технічно обмеженим. Комп'ютерне моделювання стало ключовим інструментом для проєктування сучасного ультразвукового обладнання. Перспективним підходом є застосування моделей акустичного стримінгу, що поєднують рівняння гідродинаміки з осередненим впливом пульсацій тиску. Такі моделі дозволяють відтворити характерні риси течії поблизу торця рогу, включно зі струминною структурою та циркуляційними зонами. Для більш складних конфігурацій розробляються CFD-моделі, які враховують поширення ультразвукових хвиль у складній геометрії, локальні зони інтенсивної кавітації, перерозподіл твердих частинок та поля температур. Низка робіт демонструє ефективність такого підходу для передбачення «мертвих зон», гідродинамічних пасток та неефективних регіонів апарата, що є критично важливим для інженерного удосконалення конструкцій. [108-110]

Попри значну кількість досліджень, спрямованих на вивчення окремих механізмів ультразвукового впливу чи аналіз специфічних конструкцій реакторів, комплексний підхід до інженерного опрацювання акустичних екстракторів – від аналізу існуючих конструктивних рішень та фізичних процесів до проєктування нового апарата та моделювання внутрішніх полів – залишається недостатньо розвиненим. Особливої актуальності набуває завдання створення апаратів, спеціально адаптованих до роботи з рослинною сировиною, яка характеризується неоднорідністю частинок, їх схильністю до набрякання, агрегації та утворення осаду, що істотно ускладнює організацію ефективного тепломасообміну та руху дисперсної фази.

Тому, представляється доцільним проаналізувати конкретні технічні рішення масообмінних апаратів для проведення процесів екстрагування під впливом акустичного навантаження та ультразвукового впливу.

4.1. Експериментальний стенд для дослідження ультразвукової дії на рідину

Для проведення експериментальних досліджень впливу ультразвукового випромінювання на рідинні системи було створено спеціалізований експериментальний стенд, призначений для аналізу гідродинамічних і теплових процесів у циліндричній посудині під дією акустичного навантаження. Застосування такого стенду дає змогу відтворювати стабільні й контрольовані умови ультразвукової дії, що необхідно для систематичного дослідження поведінки рідин у полі ультразвуку та для визначення параметрів, які впливають на інтенсифікацію тепломасообміну.

Основним конструктивним елементом стенду є погрузний блок ультразвукових випромінювачів марки УЗП-6-1, який формує ультразвуковий промінь частотою 42 кГц із плоским фронтом. Випромінювач розташований таким чином, щоб вісь акустичного променя збігалася з поздовжньою віссю робочої посудини. Робоча посудина являє собою циліндричну ємність, заповнену водою. Така конфігурація забезпечує симетричність акустичного навантаження, зручність спостереження та можливість аналізу осесиметричних гідродинамічних структур.

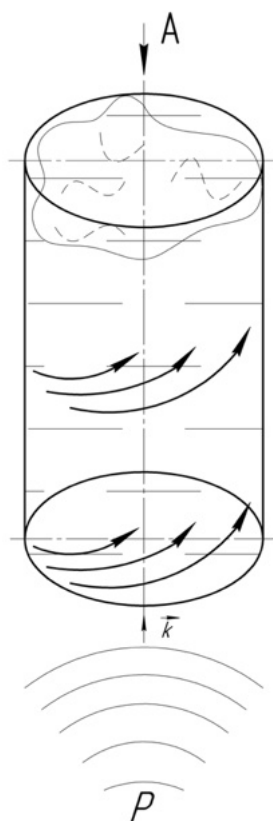


Рис. 4.1. Дія ультразвукового променя на рідину:

P – акустичне випромінювання; $\vec{k}$ – хвильовий вектор.

Під дією ультразвукового променя в рідині формується рушійний потік, що має вигляд висхідної циліндричної спіралі (рис. 4.1). Інтенсивний акустичний тиск і періодичні коливання середовища спричиняють виникнення зон підвищеної турбулентності, а поверхня рідини стає нерівномірною, характеризуючись хвилювими деформаціями (рис. 4.2).

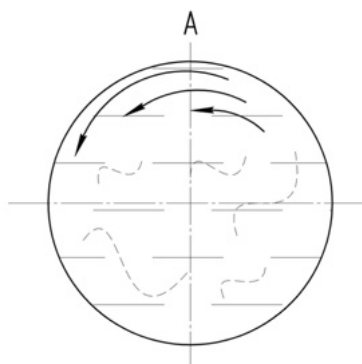


Рис. 4.2. Турбулентний стан поверхні рідини

Першопричиною формування рушійного потоку є циліндрична зона каустики, яка виникає внаслідок аберації звукових хвиль, що діють зовні на стінки посудини. У цій зоні відбувається фокусування енергії акустичного випромінювання в об'ємі рідини. Таким чином, утворюється концентрований простір підвищеної інтенсивності, де спостерігаються характерні циркуляційні структури та інтенсивні зсувні напруження.

Розглядаючи оболонкову частину посудини як таку, для якої хвильовий розмір $1 \ll kR$ (де R – радіус посудини, k – хвильове число), окремий елемент поверхні можна вважати плоскою пластиною. За цих умов швидкість поздовжніх хвиль у матеріалі посудини збігається з її коловою швидкістю. Якщо швидкість поздовжньої хвилі V_n перевищує швидкість звуку в рідині c_0 , тобто:

$$c_0 > V_n, \quad (4.1)$$

то бігуча хвиля в стінці посудини випромінюватиме звукову хвилю в рідину під кутом α , який визначається співвідношенням:

$$\sin \alpha = \frac{c_0}{V_n}. \quad (4.2)$$

Аналогічні міркування стосуються й згинних коливань оболонки. Якщо швидкість згинної хвилі V_z перевищує швидкість звуку в рідині, то оболонка також генерує звукові хвилі в рідину, але під іншим кутом β , що залежить від швидкості згинних хвиль і властивостей матеріалу.

Експеримент підтвердив, що зона каустики має конфокальну форму та розташована вздовж внутрішньої поверхні циліндричної посудини. Саме ця зона формує первинні циркуляційні структури, які визначають загальний характер руху рідини.

Ультразвуковий промінь, окрім гідродинамічної дії, чинить і тепловий вплив. У ході експериментів встановлено, що він нагріває рідину від 22°C до 28°C (рис. 4.3). Температурний перехід здійснюється приблизно

за 900 секунд, після чого температура вирівнюється по всьому об'єму. Таким чином створюється безградієнтний тепловий стан, який є сприятливим для подальших досліджень у галузі виділення біологічно активних речовин, оскільки зменшує вплив локальних перегрівів на чутливі компоненти.

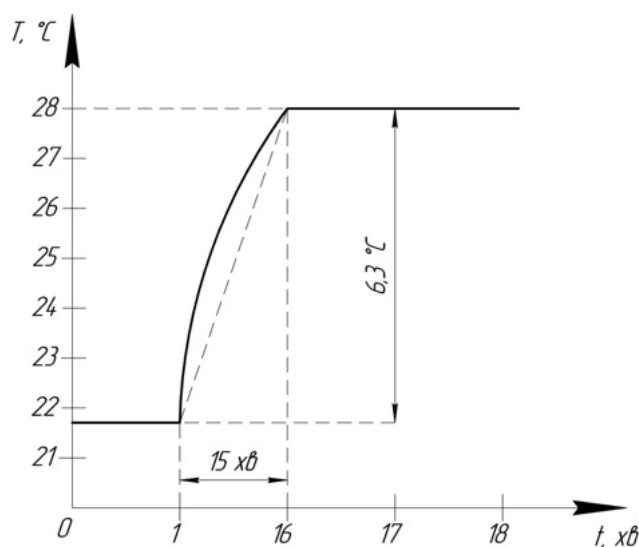


Рис. 4.3. Зміна температури рідини під дією ультразвукового променя

Для води час виходу на сталу температуру становить близько 15 хвилин. Для інших рідин із відмінними фізичними властивостями цей час може відрізнятися та має визначатися експериментально залежно від в'язкості, теплоємності й акустичного поглинання.

Таким чином, експериментальний стенд забезпечує необхідні умови для детального вивчення гідродинамічних, акустичних і теплових ефектів, що виникають у рідині під дією ультразвукового випромінювання, та слугує базою для подальших досліджень процесів тепломасообміну й інтенсифікації екстрагування.

4.2. Аналіз конструктивних рішень для інтенсифікації процесів екстрагування БАР з рослинної сировини

Екстрагування цільових продуктів з подрібненої сировини рослинного походження, яке використовується в фармацевтичній, хімічній і харчовій промисловості відбувається у масообмінних апаратах.

Інтенсифікація процесів екстрагування біологічно активних речовин із рослинної сировини значною мірою залежить від конструкції апаратів, у яких здійснюється контакт твердої та рідкої фаз. Гідродинамічні режими, характер руху рідини та поведінка твердої фази визначають швидкість масовіддачі, ефективність проникнення екстрагенту в капіляри частинок та умови руйнування структурних бар'єрів рослинної клітини.

У роботах, присвячених аналізу конструктивних рішень екстракційного обладнання, зазначено, що застосування апаратів зі спрямованою інтенсифікацією гідродинамічних процесів дозволяє підвищити ефективність масообміну за рахунок покращення змочування частинок, зменшення дифузійних опорів та активізації процесів руйнування клітинних структур рослинної сировини [111].

Показано, що використання апаратів з ультразвуковим та вібраційним впливом забезпечує додаткову механічну дію на тверду фазу, що сприяє інтенсифікації проникнення екстрагента в пористу структуру сировини та підвищенню швидкості вилучення біологічно активних речовин [111]. Такі конструктивні рішення створюють умови для локального збурення рідинного середовища, що позитивно впливає на масоперенос між фазами.

У сучасних технологічних рішеннях для покращення процесів екстрагування також активно застосовуються апарати з газліфтним та циркуляційно-акустичним впливом. Згідно з наведеними дослідженнями, газліфтні системи дозволяють забезпечити інтенсивну циркуляцію рідкої фази та рівномірний розподіл твердої сировини в об'ємі апарата, що

зменшує ймовірність утворення застійних зон і підвищує ефективність контакту фаз [112].

Циркуляційно-акустичні апарати, у свою чергу, поєднують гідродинамічну циркуляцію з акустичним впливом, що створює сприятливі умови для руйнування клітинних стінок і інтенсифікації процесів масопереносу. Такі конструктивні рішення дозволяють підвищити продуктивність екстракційних процесів без суттєвого збільшення енерговитрат та часу обробки сировини [112].

Отже, аналіз конструктивних рішень екстракційних апаратів свідчить, що застосування ультразвукових, вібраційних, газліфтних та циркуляційно-акустичних систем є ефективним напрямом інтенсифікації процесів екстрагування біологічно активних речовин з рослинної сировини, оскільки вони забезпечують покращення гідродинамічних умов контакту фаз і руйнування структурних бар'єрів рослинної клітини [111, 112].

4.2.1. Газліфтний барботажний апарат з ультразвуковим перемішуванням

Газліфтні апарати широко застосовують у хімічній, харчовій і біотехнологічній промисловості завдяки їх здатності забезпечувати інтенсивне перемішування рідинно-газової суспензії та рівномірний масообмін між фазами. Введення ультразвукового випромінювання дозволяє суттєво посилити ці ефекти завдяки формуванню зон локальної кавітації, збільшенню турбулентності та поліпшенню проникнення рідини в пори твердої фази. [113]

Газліфтний барботажний апарат з ультразвуковим перемішувачем (рис. 4.4) забезпечує високу продуктивність, підвищену кінематику та інтенсифікацію процесу тепломасообміну, відсутність зон пасивної енергетики робочої рідини в придонному прошарку, високу рухливість шарів на периферії внутрішньої поверхні корпусу апарату та по всьому його

об'єму за допомогою штучного формування резонансного стану середовища і породженої цим станом енергетичної активності робочої рідини.

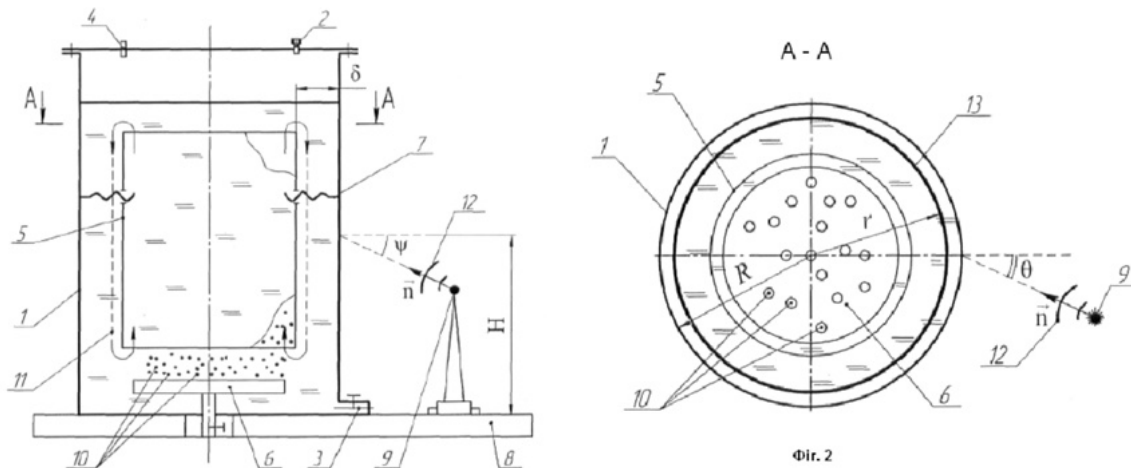


Рис. 4.4. Газліфтний барботажний апарат з ультразвуковим перемішувачем [114]:

- 1 – циліндричний корпус; 2 – патрубок для введення робочої рідини;
- 3 – патрубок для введення культуральної рідини; 4 – патрубок для відведення відпрацьованого газу; 5 – циркуляційна труба; 6 – аератор;
- 7 – шпильки; 8 – спіральна основа; 9 – ультразвуковий випромінювач;
- 10 – бульбашки стисненого газу; 11 – циркуляція рідкого середовища;
- 12 – звуковий промінь

Газліфтний барботажний апарат з ультразвуковим перемішуванням працює наступним чином. У попередньо простерилізований корпус 1 крізь патрубок 2 вводять робочу рідину, після чого через аератор 6 впускають стиснений газ (повітря) і одночасно включають ультразвуковий випромінювач 9. Стиснений газ у вигляді бульбашок 10 надходить в циркуляційну трубу 5 і утворює з робочою рідиною рідинно-повітряну суміш, яка набагато легша від робочої рідини, що знаходиться в зазорі δ між трубою і корпусом 1. Доки надходить повітря, різна щільність (питома вага) робочої рідини всередині циркуляційної труби і навколо неї буде

породжувати висотну циркуляцію 11 рідинного середовища в корпусі 1. Відпрацьоване повітря через патрубок 4 видається в навколишнє середовище. Одночасно з цим, ультразвуковий випромінювач 9 починає опромінювати звуковим променем 12 бічну поверхню корпусу 1 на відстані H від основи, штучно генеруючи в матеріалі корпусу колові хвилі. [114]

Особливістю апарата є формування резонансного акустичного поля, спричиненого ефектом аберації звукових хвиль корпусом. Утворена зона каустики фокусує акустичну енергію, що призводить до збільшення амплітуди коливань рідини та формування потужних потокових структур. Це явище добре узгоджується з відомими моделями акустичної концентрації енергії у в'язких рідинах [115].

Таке фокусування ультразвукової енергії спричиняє:

- інтенсивне руйнування застійних зон;
- збільшення швидкості висхідної циркуляції;
- активацію масообміну між фазами;
- руйнування поверхневих пор та мікротріщин у частинках сировини.

У сумі ці процеси забезпечують підвищення продуктивності екстрактора та рівномірне активування рідинного середовища в усьому об'ємі.

4.2.2. Вібраційний екстрактор

Вібраційні екстрактори розроблені для інтенсифікації масовіддачі в апаратах періодичної дії. Принцип їх роботи базується на циклічному переміщенні штоків та контактних тарілок, які рівномірно розподіляють частинки рослинної сировини в об'ємі гнучкого контейнера.

Конструкція вібраційного екстрактора (рис. 4.5) забезпечена системою завантаження та вивантаження шроту, системою рівномірного внесення енергії у екстракційний простір, за рахунок періодичного вивантаження відпрацьованої сировини з гнучкого контейнера

покращується технологічний процес. Висока ефективність виділення цільових продуктів забезпечується шляхом інтенсифікації масообмінних процесів у двофазній системі тверде тіло-рідина за рахунок створення ефекту циклічного стиснення сировини між внутрішніми поверхнями контактних елементів, які рухаються у протифазі.

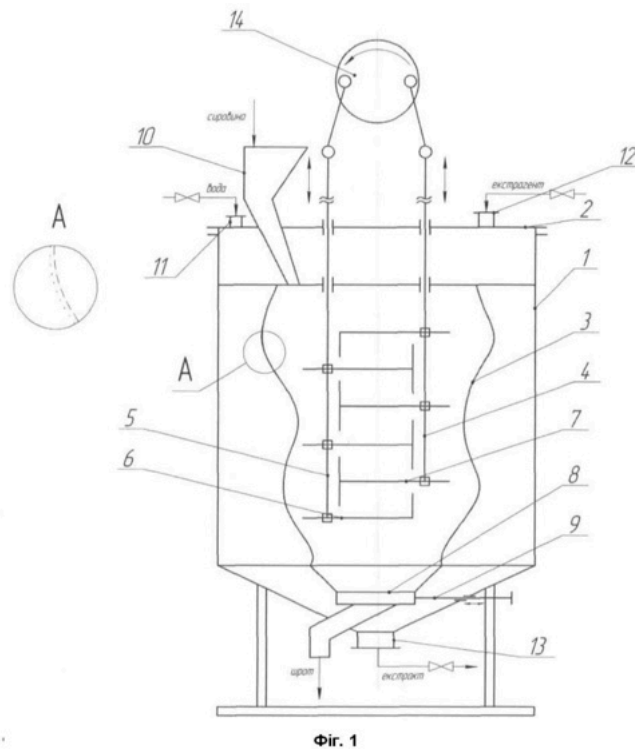


Рис. 4.5. Вібраційний екстрактор [116]:

- 1 – корпус; 2 – кришка; 3 – гнучкий контейнер; 4, 5 – штоки; 6 – контактні тарілки з одинарною відбортівкою; 7 – проміжні тарілки з подвійною відбортівкою; 8 – система вивантаження шроту; 9 – засувка;
10 – завантажувальний пристрій; 11 – штуцер для подачі води; 12 – штуцер для подачі екстрагенту; 13 – штуцер для відведення екстракту;
14 – кулісний механізм

Робота вібраційного екстрактора відбувається наступним чином. Перед проведенням процесу екстрагування апарат миють промивною водою, що подається штуцером 11, та завантажують сировиною через завантажувальний пристрій 10. Сировина потрапляє у внутрішню

порожнину гнучкого контейнера 3, де рівномірно розподіляється рухом штоків 4, 5 з прикріпленими до них контактними тарілками 6 з одинарною відбортковою та проміжними тарілками 7 з подвійною відбортковою. Через штуцер 12 в апарат подається екстрагент. Тривалість процесу залежить від виду сировини та типу екстрагенту. Після закінчення циклу екстрагування екстракт видаляється з апарату через штуцер 13. Для видалення шроту використовується система 8 вивантаження з рухомою засувкою 9. Вивантаження здійснюється при роботі вібропривода, що переміщує контактні елементи і штоки. Залишки шроту, які не видалені при роботі вібропривода видаляються промивною водою. Таким чином під час проведення процесу екстрагування за рахунок використання системи рухомих штоків з контактними тарілками та гнучкого контейнера здійснюється процес екстрагування з високою інтенсивністю турбулентних потоків рідини. [116]

Вібраційний вплив створює умови для:

- руйнування прикордонного шару екстрагенту біля поверхні твердої частинки;
- безперервного відновлення концентраційного градієнта;
- інтенсифікації турбулентних потоків;
- підвищення масовіддачі з поверхні твердої фази [117].

При зворотно-поступальному русі штока екстрагент багаторазово проходить через шари сировини, промиває тверді частинки та забезпечує постійне оновлення рідини у контакті. Додатковий ефект інтенсифікації пов'язаний із механічним руйнуванням поверхні частинок і відкриттям нових пор, що узгоджується з експериментальними дослідженнями поведінки рослинної сировини під вібраційним навантаженням [116].

4.2.3. Вібраційно-акустичний екстрактор

Поєднання вібраційних і ультразвукових впливів дозволяє суттєво збільшити ефективність масообміну. Вібраційно-акустичний екстрактор (рис. 4.6) містить корзини з сировиною, шток, металеві сітки та генератор ультразвукових коливань.

Конструкція вібраційно-акустичного екстрактора забезпечує інтенсифікацію внутрішнього та зовнішнього масоперенесення, як в середині твердої фази до поверхні контакту так і з поверхні твердої фази в екстрагент вирішується шляхом переходу рідини через шар твердої фази під дією акустичних коливань.

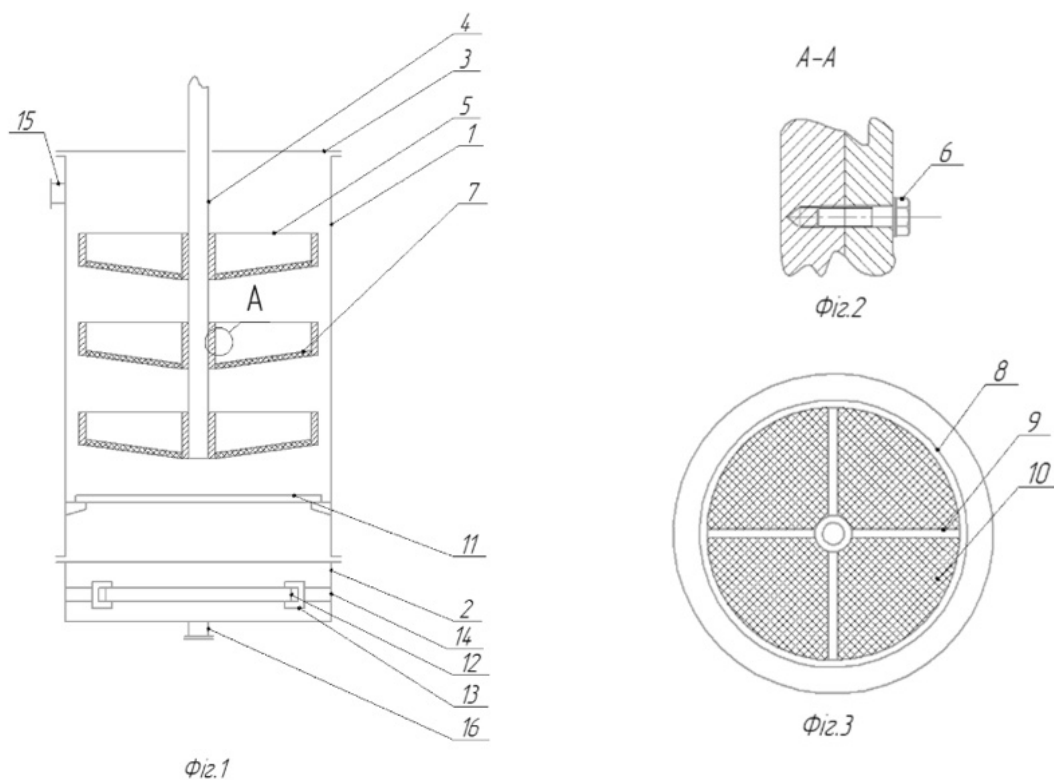


Рис. 4.6. Вібраційно-акустичний екстрактор [118]:

- 1 – корпус; 2 – днище; 3 – кришка; 4 – шток; 5 – корзини; 6 – гвинт;
- 7 – внутрішні втулки; 8 – зовнішнє кільце; 9 – планки; 10 – металева сітка;
- 11 – плоска металева сітка; 12 – генератор ультразвукових коливань;
- 13 – направляючі; 14 – ребра; 15 – штуцер для введення екстрагента;
- 16 – штуцер для виведення екстракту

Вібраційно-акустичний екстрактор працює наступним чином. Перед кожним циклом роботи вібраційно-акустичний екстрактор очищають від залишків сировини, промивають миючими засобами, споліскують водою, при необхідності стерилізують гострою парою. Завантаження корзин 5 сировиною здійснюють поза межами вібраційно-акустичного екстрактора та фіксують в робочому положенні. Закріплюють кришку 3 до корпусу 1 апарата. В апарат подають екстрагент. Вмикають генератор ультразвукових коливань 12. При зворотно-поступальному русі штока 4, з закріпленими на ньому корзинами 5 з твердими частинками речовини, екстрагент проходить через сітчасті днища в корзинах 5, омиває розміщені в корзинах 5 тверді частинки сировини. Зміна напрямку руху штока 4 призводить до руйнування примежового шару екстрагента біля поверхні твердої частинки, інтенсифікуючи процес масовіддачі. [118]

Під час роботи вібраційні коливання забезпечують переміщення рідкої фази крізь шар твердої, що сприяє інтенсивному омиванню частинок; ультразвук викликає кавітаційне руйнування поверхневих шарів частинок, збільшуючи проникність до екстрагенту. У поєднанні утворюється комбінований ефект акустичної та механічної дії, що значно прискорює масообмін.

Ультразвукові коливання впливають на структуру твердої фази: відкривають мікропори, збільшують площу масовіддачі, покращують проникнення екстрагенту в капіляри та сприяють утворенню більшої кількості мікротріщин [113, 115].

4.2.4. Циркуляційно-акустичні екстрактори

Циркуляційно-акустичні екстрактори створені для забезпечення безперервного руху екстрагенту через шар твердої фази з одночасним ультразвуковим впливом. Така комбінація дозволяє значно підвищити ефективність вимивання цільових компонентів.

Циркуляційно-акустичний екстрактор (рис. 4.7) забезпечує інтенсифікацію процесів масопереносу всередині твердих частинок сировини і від поверхні твердих часточок до екстрагенту та забезпечує вилучення продукту з сировини.

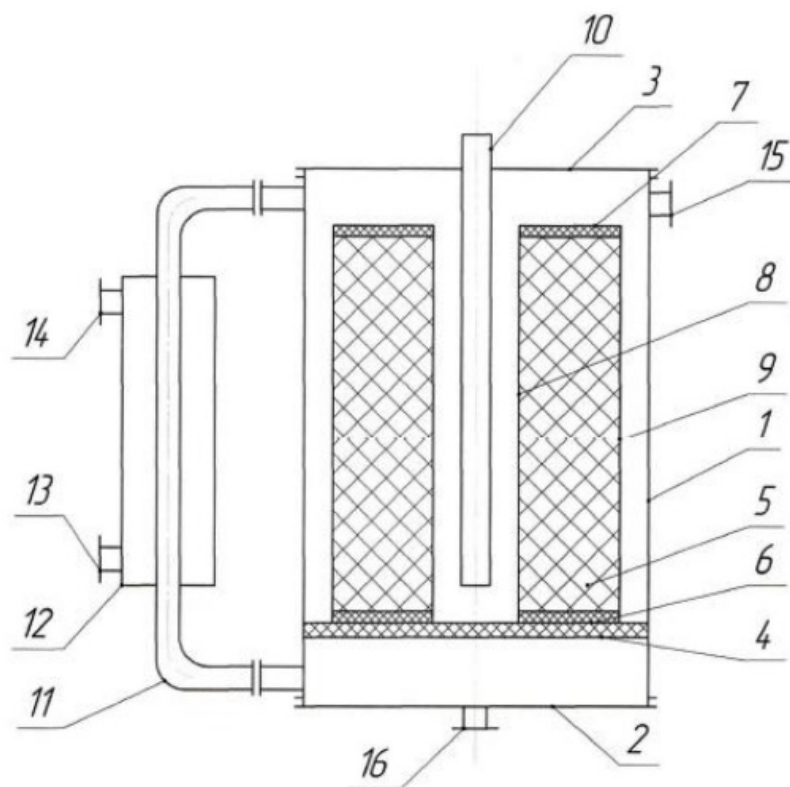


Рис. 4.7. Циркуляційно-акустичний екстрактор [119]:

- 1 – циліндричний корпус; 2 – днище; 3 – кришка; 4 – решітка;
 5 – контейнер; 6 – нижнє перфороване кільце; 7 – верхнє перфороване
 кільце; 8 – внутрішня сітка; 9 – зовнішня сітка 10 – генератор
 ультразвукових коливань; 11 – циркуляційна труба; 12 – кожух;
 13 – штуцер для підведення теплоносія; 14 – штуцер для відведення
 теплоносія; 15 – штуцер для подачі екстрагенту; 16 – штуцер для
 відведення екстракту

Робота циркуляційно-акустичного екстрактора відбувається наступним чином. Перед кожним циклом роботи циркуляційно-акустичний екстрактор очищують від залишків сировини, промивають мийними

засобами, ополіскують водою, при необхідності пропарюють гострою парою. Контейнер 5 завантажують сировиною поза межами циркуляційно-акустичного екстрактора та фіксують в робочому положенні. Закріплюють кришку 3 до корпусу 1 апарата. В апарат подають екстрагент через штуцер 15. Вмикають генератор 10 ультразвукових коливань і насос. Екстрагент проходить через шар твердих частинок в контейнері 5 і надходить до циркуляційної труби 11, де охолоджується теплоносієм, який подається в кожух 12 через штуцер 13 і виходить через штуцер 14, до робочої температури. Циркуляційний рух екстрагенту інтенсифікує процес масовіддачі від поверхні твердих частинок. Під дією акустичних коливань відбувається кавітаційне руйнування твердих частинок, з'являються мікротріщини, додаткові пори, що інтенсифікує процеси переносу цільового продукту всередині твердих частинок. [119]

Нещодавно був розроблений циркуляційно-акустичний екстрактор (рис. 4.8), який підтримує постійну температуру процесу екстракції, забезпечує необхідне охолодження екстрагенту та безперервну циркуляцію екстрагенту в контурі апарату.

Цей циркуляційно-акустичний екстрактор працює наступним чином. Перед кожним циклом роботи циркуляційно-акустичний екстрактор очищують від залишків сировини, промивають мийними засобами, ополіскують водою, при необхідності пропарюють гострою парою. Контейнер 5 завантажують сировиною поза межами циркуляційно-акустичного екстрактора та фіксують в робочому положенні. Закріплюють кришку 3 до корпусу 1 апарата. В апарат подають екстрагент через штуцер 15. Вмикають генератор 10 ультразвукових коливань і насос. В процесі роботи генератора ультразвукового випромінювання виділяється теплова енергія, що підвищує температуру середовища в екстракторі. Для підтримки оптимальної температури процесу екстракції необхідно забезпечити охолодження екстрагенту. Екстрагент проходить через шар

твердих частинок в контейнері 5 і надходить до циркуляційної трубу 11, виконаної у вигляді змійовика, де охолоджується теплоносієм, який подають в сорочку 12 через штуцер 13 і відводять через штуцер 14, до робочої температури. Циркуляція екстрагенту інтенсифікує процес масовіддачі від поверхні твердих частинок. [120]

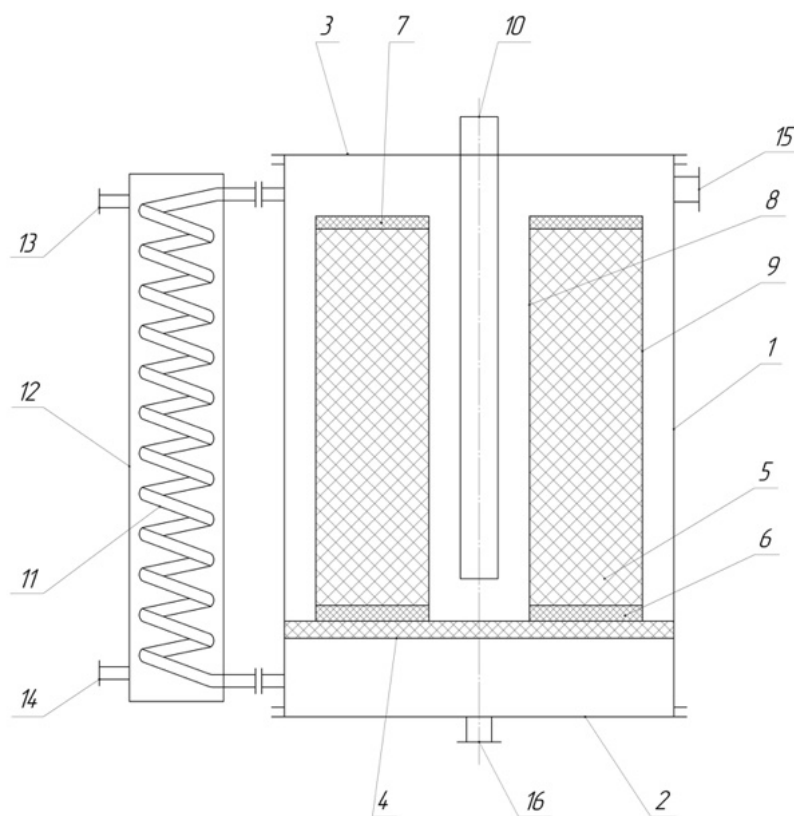


Рис. 4.8. Циркуляційно-акустичний екстрактор [120]:

1 – циліндричний корпус; 2 – днище; 3 – кришка; 4 – решітка;
 5 – контейнер; 6 – нижнє перфороване кільце; 7 – верхнє перфороване
 кільце; 8 – внутрішня сітка; 9 – зовнішня сітка 10 – генератор
 ультразвукових коливань; 11 – циркуляційна труба у вигляді змійовика;
 12 – сорочка; 13 – штуцер для підведення теплоносія; 14 – штуцер для
 відведення теплоносія; 15 – штуцер для подачі екстрагенту; 16 – штуцер
 для відведення екстракту

Основною перевагою циркуляційно-акустичних екстракторів є інтенсивна циркуляція екстрагенту, що підвищує масовіддачу з поверхні частинок. Акустичне поле сприяє руйнуванню пористих структур і відкриттю капілярів. Підтримання постійної температури забезпечує стабільні умови екстракції, а висока швидкість оновлення екстрагенту усуває дифузійні обмеження. Наявність теплообмінної сорочки дозволяє стабілізувати температуру процесу, що особливо важливо для виділення термолабільних сполук.

4.3. Комп'ютерне моделювання поширення акустичних хвиль в циркуляційно-акустичному екстракторі

Сучасний розвиток інтенсифікованих технологій переробки рослинної сировини зумовлює необхідність детального вивчення процесів масо- та теплопереносу в екстракційному обладнанні, зокрема за умов ультразвукового впливу [36, 47, 104]. Ультразвукова екстракція характеризується складною взаємодією гідродинамічних явищ, акустичних ефектів і процесів дифузійного переносу, що істотно ускладнює її аналітичний опис та експериментальне дослідження [121].

У цьому контексті застосування методів комп'ютерного моделювання є ефективним методом для аналізу фізичних процесів, що відбуваються в ультразвукових екстракторах [122]. Чисельне моделювання дозволяє отримати просторово-часовий розподіл гідродинамічних параметрів потоку, концентрацій екстрагованих компонентів, а також оцінити вплив конструктивних і режимних параметрів апарата без проведення великої кількості трудомістких експериментів [123].

Метою моделювання є розроблення та дослідження комп'ютерної моделі циркуляційно-акустичного екстрактора, що дозволяє описати гідродинаміку потоку, масоперенос компонентів із твердої фази в рідину та

оцінити вплив параметрів ультразвукового впливу й режимів роботи на інтенсивність процесу екстракції.

Результати моделювання дають змогу визначити закономірності розподілу швидкостей і концентрацій у робочому об'ємі апарата, виявити зони інтенсифікації та застійні області, а також обґрунтувати раціональні значення параметрів ультразвукового впливу та гідродинамічних режимів [124, 125].

4.3.1. Побудова комп'ютерної моделі

Комп'ютерне моделювання процесів ультразвукового впливу у рідинному середовищі проводилося з використанням програмного комплексу ANSYS CFX (версія 21.2), який реалізує методи обчислювальної гідродинаміки (CFD) та широко застосовується для аналізу нестационарних течій і акустичних явищ у суцільних середовищах. Усі комп'ютерні моделі були виконані з використанням ліцензійного програмного продукту ANSYS 2021 R2 під час проходження міжнародного стажування на базі The ŁUKASIEWICZ Research Network – Industrial Research Institute for Automation and Measurements (PIAP), Warsaw, Poland (наказ на стажування № 260-вс від 07.11.2024 р.).

Для дослідження впливу конфігурації ультразвукових випромінювачів на гідродинамічні характеристики потоку було виконано дві незалежні чисельні симуляції з ідентичними фізичними, геометричними та режимними параметрами, які відрізнялися виключно схемою розміщення джерел ультразвуку.

У першій симуляції використовувався один суцільний ультразвуковий випромінювач, розташований у центральній частині нижньої поверхні домену (рис. 4.9 (а)). У другій симуляції застосовувалися чотири окремі ультразвукові випромінювачі, симетрично розміщені по периферії з кутовим кроком 90° (рис. 4.9 (б)). Загальна площа активної

поверхні чотирьох випромінювачів була еквівалентною площі суцільного випромінювача, що дозволило здійснити коректне порівняння ефективності розподілених та монолітного джерел ультразвуку.

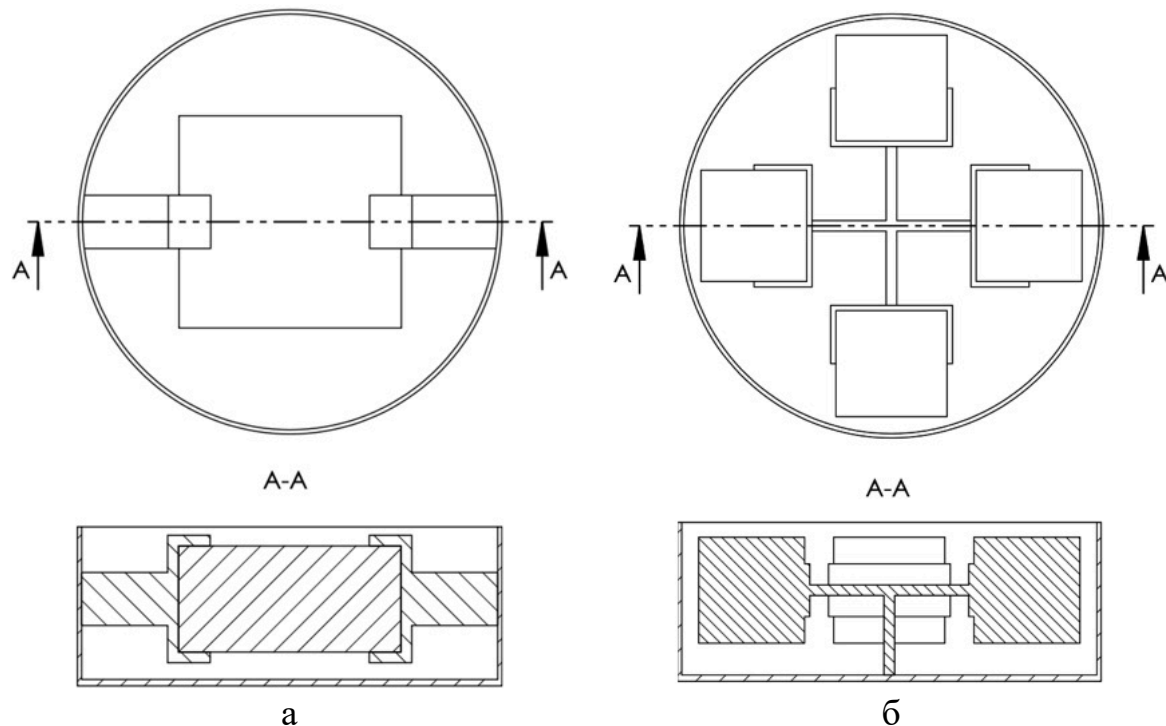


Рис. 4.9. Схема розміщення випромінювачів:

а – один суцільний випромінювач; б – чотири випромінювачі

Фізична модель ґрунтувалася на рівняннях нестационарної обчислювальної гідродинаміки з використанням солвера CFX. Розрахунок проводився у транзйєнтній (часовій) постановці з початковим моментом часу $t = 0$, загальною тривалістю моделювання 0,001 с та часовим кроком $1 \cdot 10^{-7}$ с, що забезпечувало коректне відтворення високочастотних ультразвукових коливань.

Обчислювальний домен представляв собою рідинне середовище — воду, змодельовану як однорідна стислива суцільна флюїдна фаза з використанням матеріальної моделі Compressible Water, що є стандартною для акустичних CFD-симуляцій у ANSYS CFX.

Моделювання виконувалося в ізотермічній постановці без урахування теплообміну. Вважалося, що кількість теплоти, яка може виділятися внаслідок кавітаційних явищ у заданому об'ємі рідини, є незначною і не призводить до суттєвих змін температури та теплофізичних властивостей середовища. У зв'язку з цим припускалося, що швидкість поширення звукових хвиль у всьому об'ємі рідини залишається сталою. Фізичні властивості води задавалися для температури 25 °С.

Початкові умови моделювання відповідали стану відносного спокою рідини з нульовими значеннями швидкості в усіх напрямках та відносним тиском 1 атм. Допускалася наявність незначних ламінарних течій, які виникали виключно під впливом ультразвукового збудження.

Ультразвукові випромінювачі моделювалися у вигляді плоских гладких поверхонь, на які задавалися граничні умови типу Plate, без урахування матеріальних властивостей самих випромінювачів. Усі інші поверхні домену розглядалися як жорсткі нерухомі стінки з граничними умовами Walls та умовою відсутності ковзання (No Slip Wall) (рис. 4.10).

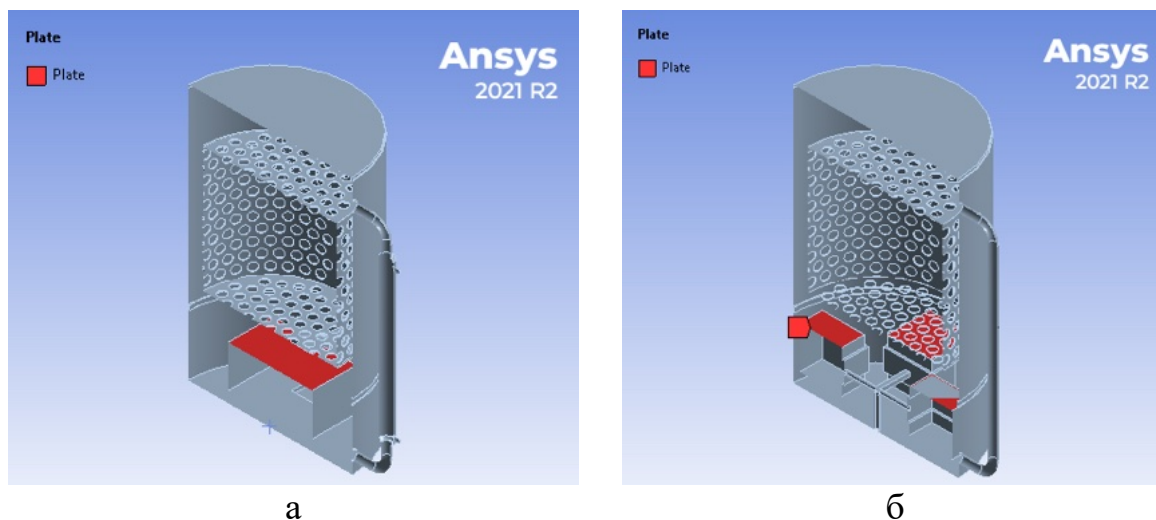


Рис. 4.10. Граничні умови:

а – центральне розміщення випромінювача; б – розміщення чотирьох випромінювачів по периферії.

Рух поверхні випромінювачів описувався гармонічним законом зміщення у напрямку вертикальної осі Y за виразом:

$$y(t) = A \cdot \sin(2\pi f \cdot t), \quad (4.3)$$

де $y(t)$ – зміщення поверхні випромінювача в момент часу t , м;

A – амплітудне значення зміщення (амплітуда), м;

f – частота коливань поверхні випромінювача, Гц.

Для всіх симуляцій були задані однакові параметри ультразвукового збудження: амплітуда коливань $A = 5 \cdot 10^{-7}$ м та частота $f = 36$ кГц. Відповідно, рівняння коливального руху поверхні випромінювача набувало вигляду:

$$y(t) = 5 \cdot 10^{-7} \cdot \sin(2\pi \cdot 36000 \cdot t). \quad (4.4)$$

Деформація розрахункової сітки, спричинена рухом випромінювачів, реалізовувалася із застосуванням моделі Displacement Diffusion, з підвищенням жорсткості сітки поблизу малих контрольних об'ємів (експонента жорсткості 2,0; референсний об'єм – середній контрольний об'єм), що забезпечувало стабільність чисельного розв'язку.

Вихідними параметрами моделювання були миттєві значення швидкості та тиску рідини, які зберігалися з інтервалом у 10 часових кроків для подальшого аналізу пульсаційних характеристик потоку.

4.3.2. Результати комп'ютерного моделювання

За результатами чисельного моделювання, виконаного у середовищі ANSYS CFX, було проаналізовано гідродинамічну відповідь циркуляційно-акустичного екстрактора циліндричної форми на ультразвукове збудження для двох конфігурацій ультразвукових випромінювачів.

На рис. 4.11 наведено контури (градієнти) миттєвих та усереднених значень модуля швидкості потоку в усьому об'ємі екстрагента у діапазоні 0–0,4 м/с, що дозволяє оцінити інтенсивність акустично індукованого

стримінгу та характер гідродинамічних структур, сформованих ультразвуковим впливом.

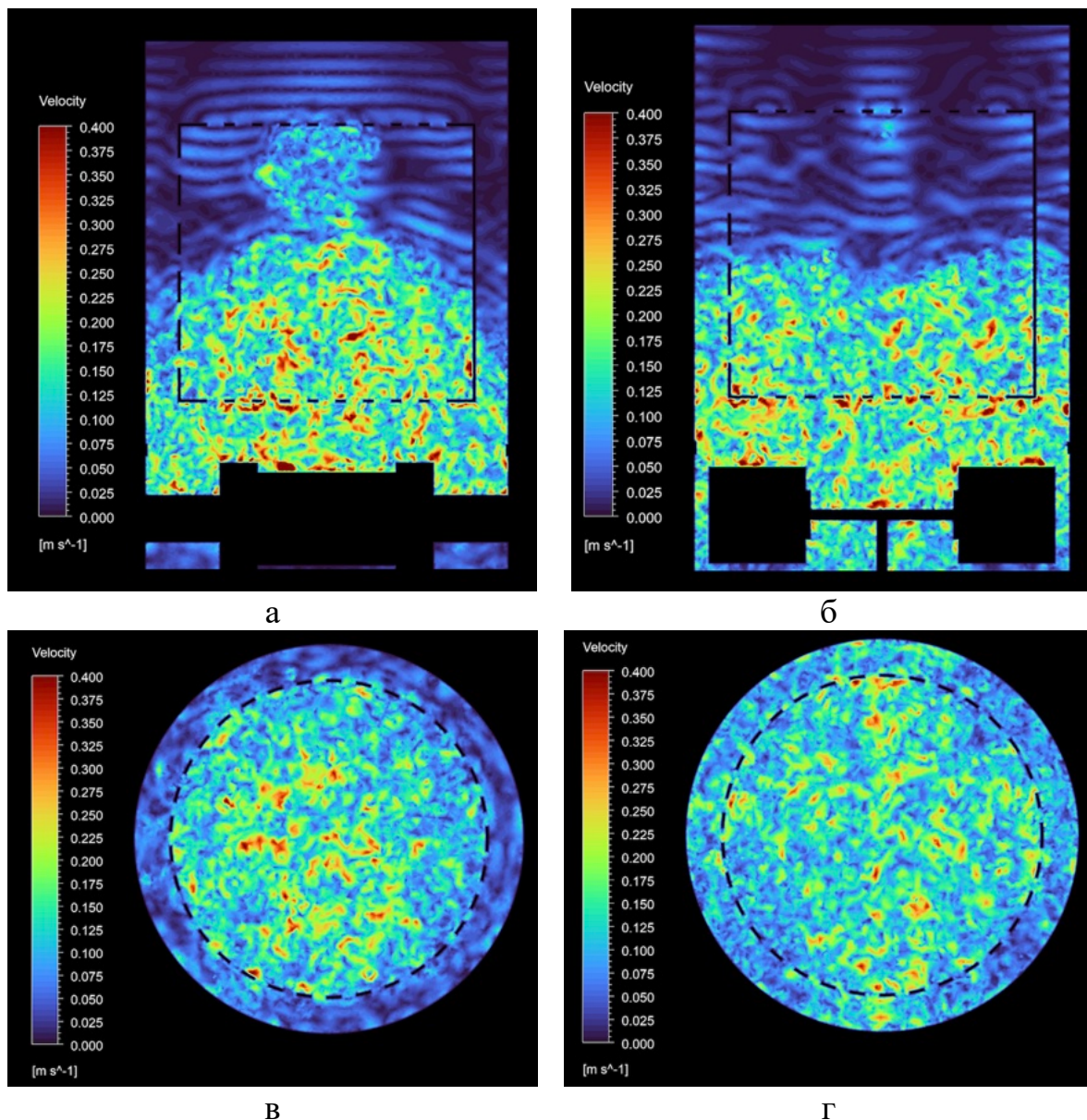


Рис. 4.11. Контур (градієнт) поля швидкості ультразвукових хвиль в екстрагенті по всьому об'єму апарату.

а, в – відповідно вертикальний та горизонтальний перерізи апарату з використанням одного суцільного випромінювача; б, г – відповідно вертикальний і горизонтальний перерізи апарату з використанням чотирьох випромінювачів

У випадку використання одного ультразвукового випромінювача, розташованого в нижній центральній частині апарата (рис. 4.11 (а, в)), формується локалізована зона підвищених швидкостей безпосередньо над джерелом ультразвукового збудження. Поле швидкостей характеризується чітко вираженим осьовим потоком, спрямованим угору, та значними градієнтами швидкості, які поступово зменшуються у напрямку до периферійних областей апарата. Максимальні локальні значення швидкості в цій конфігурації досягають 0,35-0,40 м/с, однак їх просторовий розподіл є суттєво неоднорідним. Середні значення швидкості в основному об'ємі екстрактора залишаються на рівні 0,10-0,18 м/с, що свідчить про обмежену зону ефективного гідродинамічного та акустичного впливу.

Натомість у конфігурації з чотирма ультразвуковими випромінювачами (рис. 4.11 (б, г)) структура поля швидкостей принципово змінюється. Суперпозиція ультразвукових хвиль, згенерованих кількома джерелами, призводить до формування складної інтерференційної картини, яка проявляється у вигляді чергування зон підвищених і знижених швидкостей по всьому перерізу апарата. Це забезпечує більш рівномірний розподіл акустичного потоку та значне розширення області інтенсивного гідродинамічного впливу. Хоча пікові локальні значення швидкості в окремих зонах можуть бути дещо нижчими або співставними з конфігурацією одного випромінювача (близько 0,30-0,38 м/с), середні швидкості по об'єму екстрактора зростають до 0,18-0,25 м/с, що свідчить про ефективнішу інтенсифікацію гідродинамічних і масообмінних процесів.

Горизонтальні перерізи апарата, (рис. 4.11 (в, г)) додатково підтверджують зазначені закономірності. Для одного випромінювача поле швидкостей має майже осьову симетрію з концентрацією високошвидкісних зон поблизу центральної області. У випадку чотирьох випромінювачів контури швидкості демонструють складну багатовихрову

структуру, характерну для інтерференції акустичних хвиль та суперпозиції стримінгових течій.

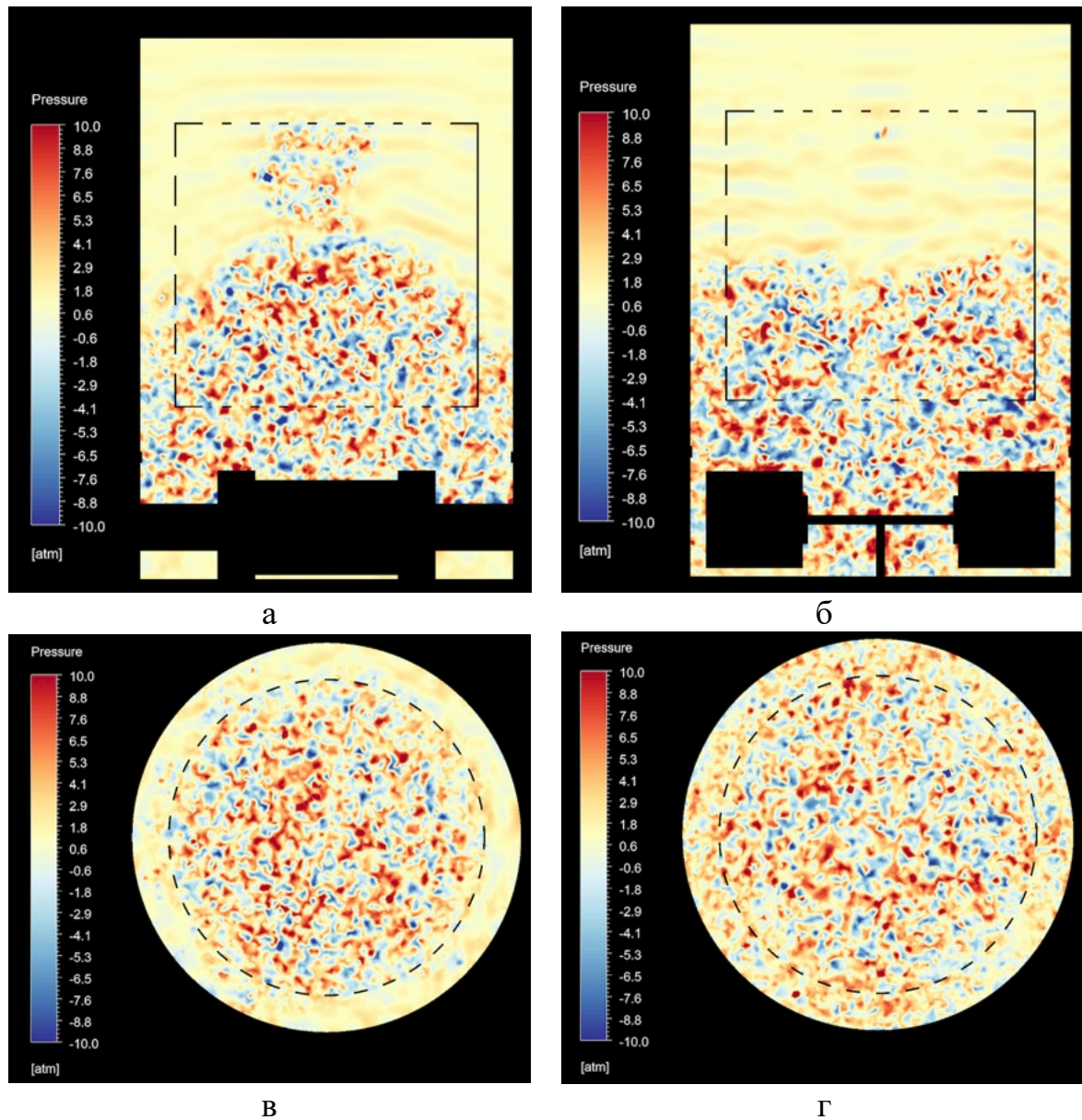


Рис. 4.12. Контур (градієнт) поля тиску ультразвукових хвиль в екстрагенті по всьому об'єму апарату:

а, в – відповідно, вертикальний та горизонтальний перерізи апарату з використанням одного суцільного випромінювача; б, г – відповідно, вертикальний і горизонтальний перерізи апарату з використанням чотирьох випромінювачів

На рис. 4.12 представлено контури миттєвих значень акустичного тиску в рідині в діапазоні приблизно від -10 атм до +10 атм, що дозволяє оцінити інтенсивність ультразвукового збудження та просторовий розподіл градієнтів тиску в об'ємі апарата.

Для конфігурації з одним ультразвуковим випромінювачем (рис. 4.12 (а, в)) формується локалізована зона підвищених амплітуд тиску безпосередньо над джерелом випромінювання. Максимальні миттєві значення акустичного тиску досягають $\pm 8-10$ атм, при цьому спостерігається різко виражений осьовий характер поширення ультразвукової хвилі та значні просторові градієнти тиску в приосьовій зоні. У периферійних областях апарата амплітуда пульсацій тиску суттєво зменшується, а середні значення тиску за об'ємом залишаються відносно низькими, що вказує на неоднорідність ультразвукового поля та обмежену зону ефективного акустичного впливу.

У випадку використання чотирьох ультразвукових випромінювачів (рис. 4.12 (б, г)) характер поля тиску істотно змінюється. Суперпозиція хвиль, згенерованих кількома джерелами, призводить до формування вираженої інтерференційної картини, яка проявляється у вигляді чергування зон підвищеного та зниженого миттєвого тиску в усьому об'ємі екстрактора. Пікові локальні значення тиску в окремих максимумах залишаються співставними з конфігурацією одного випромінювача (до $\pm 8-9$ атм), однак суттєво зростають середні значення акустичного тиску та його градієнтів по всьому перерізу апарата. Це свідчить про більш рівномірний розподіл акустичної енергії та ефективніше залучення рідинного об'єму до ультразвукового впливу.

З урахуванням температури рідини 25°C та відомих значень тиску насиченої пари можна стверджувати, що локальні області з мінімальними миттєвими значеннями тиску (нижче 0,031 атм або 3,17 кПа відносно середнього) є потенційно сприятливими для ініціювання кавітаційних

явищ. Імовірність виникнення кавітації є значно вищою у випадку конфігурації з чотирма випромінювачами, оскільки інтерференція хвиль призводить до одночасного зростання амплітуди коливань тиску та збільшення об'єму рідини, в якому реалізуються кавітаційно-активні умови.

Таким чином, результати CFD-моделювання переконливо показують, що використання кількох ультразвукових випромінювачів забезпечує більш однорідне поле швидкостей, підвищені середні значення гідродинамічних параметрів і, відповідно, кращі умови для масообміну та екстракційних процесів в об'ємі апарата. Крім того, багатоджерельне ультразвукове збудження формує більш рівномірне акустичне поле з підвищеними середніми значеннями пульсацій і градієнтів тиску, що створює сприятливі передумови для інтенсифікації кавітаційних явищ та подальшого підвищення ефективності ультразвукової екстракції.

Для кількісної оцінки відмінностей гідродинамічного та акустичного впливу двох конфігурацій ультразвукових випромінювачів додатково проаналізовано пульсаційні характеристики швидкості та тиску вздовж осі X через центральну частину робочого об'єму екстрактора.

На рис. 4.13 представлено графіки пульсацій миттєвих значень швидкості потоку для конфігурації з одним суцільним випромінювачем (червона крива) та для конфігурації з чотирма випромінювачами (синя крива). Аналіз отриманих залежностей показує, що у випадку одного випромінювача швидкість потоку змінюється відносно плавно, а амплітуда пульсацій є помірною. Максимальні значення швидкості досягаються переважно в центральній зоні апарата, тоді як у напрямку до периферії спостерігається помітне зменшення інтенсивності коливань.

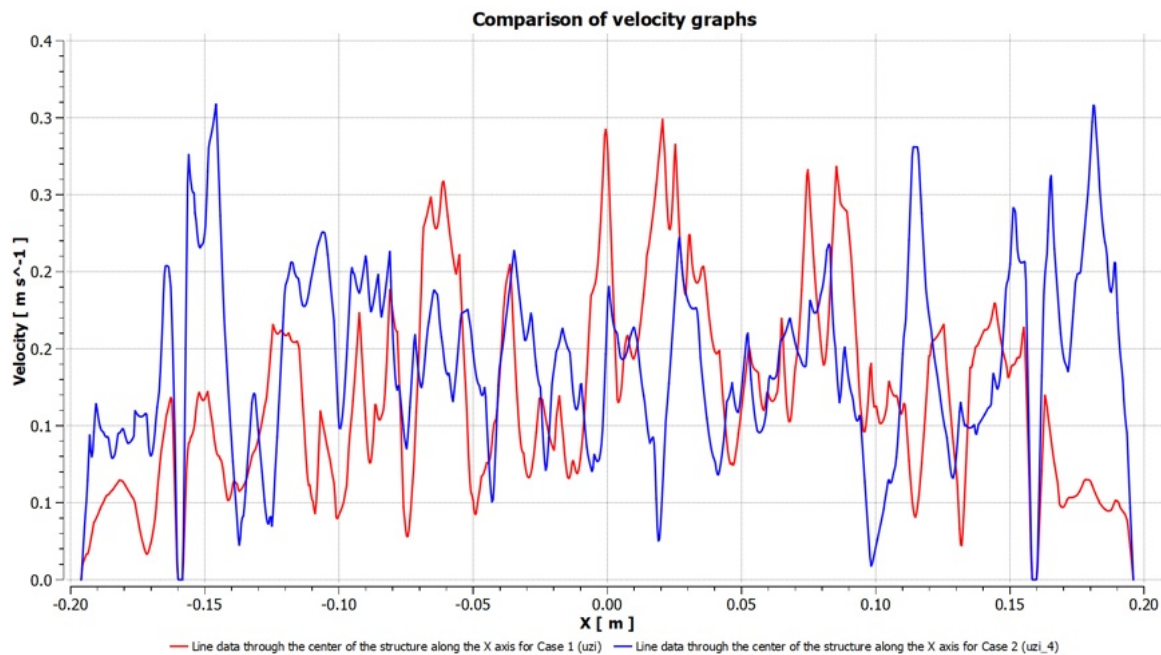


Рис. 4.13. Графік пульсацій швидкості:

червона крива – один суцільний випромінювач,

синя крива – чотири випромінювача

Натомість для конфігурації з чотирма ультразвуковими випромінювачами характер пульсацій швидкості є суттєво більш інтенсивним. Синя крива характеризується збільшеною амплітудою коливань та наявністю численних локальних максимумів і мінімумів, що свідчить про формування складної багатовихрової структури потоку. Підвищений рівень пульсацій швидкості вздовж усього перерізу апарата вказує на більш інтенсивний акустично індукований стримінг та ефективніше залучення рідини до гідродинамічного руху.

Аналогічні закономірності простежуються й при аналізі пульсацій акустичного тиску, наведених на рис. 4.14. Для конфігурації з одним суцільним випромінювачем (червона крива) коливання тиску мають відносно регулярний характер із вираженими максимумами поблизу центральної зони та поступовим зменшенням амплітуди в напрямку до периферії. Таке поле тиску узгоджується з результатами аналізу контурів,

які вказують на локалізацію акустичної енергії поблизу джерела випромінювання.

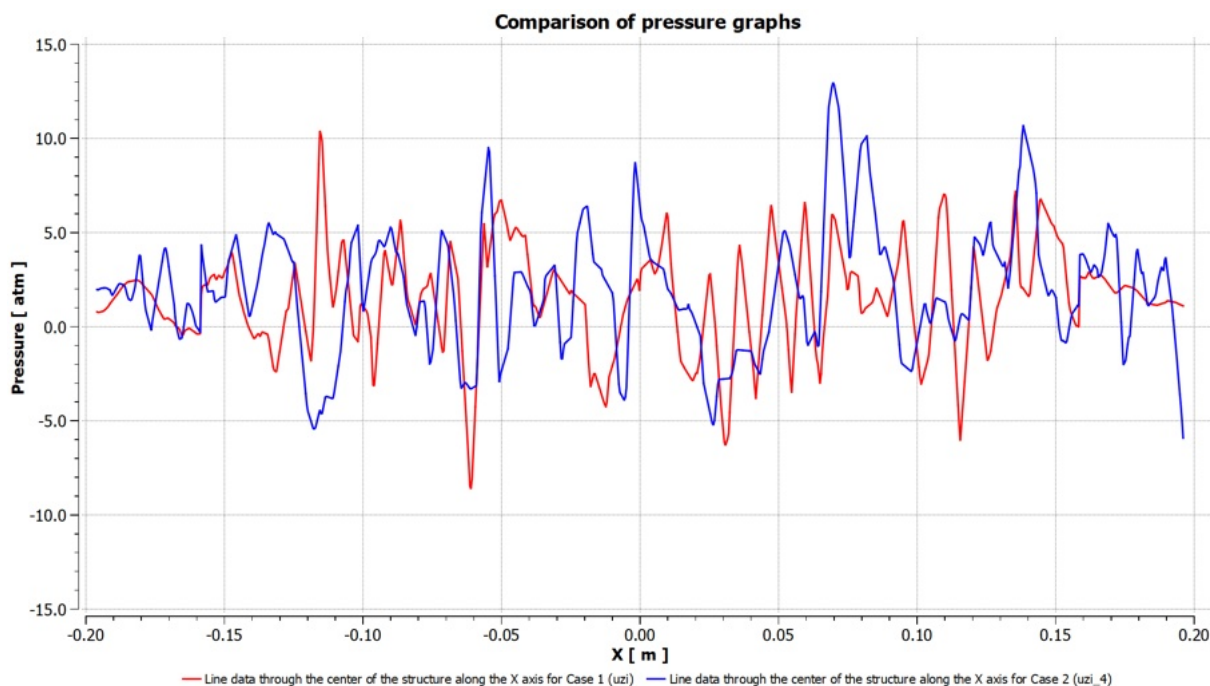


Рис. 4.14. Графік пульсацій тиску:

червона крива – один суцільний випромінювач,

синя крива – чотири випромінювача

У випадку використання чотирьох випромінювачів (синя крива) спостерігаються значно більші пульсації тиску з чергуванням позитивних і негативних пікових значень по всій довжині осі X . Це є наслідком інтерференції ультразвукових хвиль, згенерованих кількома джерелами, та формування просторово неоднорідного, але енергетично насиченого акустичного поля. Підвищені градієнти тиску створюють сприятливі умови для виникнення кавітаційних явищ і руйнування приграничних дифузійних шарів на поверхні твердої фази.

Таким чином, аналіз графіків пульсацій швидкості та тиску (рис. 4.13, 4.14) підтверджує висновки, отримані на основі просторових контурів полів швидкості та тиску. Конфігурація з чотирма ультразвуковими випромінювачами забезпечує не лише більш рівномірний розподіл

гідродинамічних та акустичних параметрів, але й вищий рівень їх пульсацій у всьому об'ємі апарата, що є ключовим чинником інтенсифікації масообмінних і екстракційних процесів.

4.4. Висновки до розділу 4

1. Проведений аналіз існуючих конструкцій апаратів для екстрагування біологічно активних речовин з рослинної сировини показав, що інтенсифікація процесів масо- та теплопереносу досягається переважно за рахунок створення інтенсивних гідродинамічних, акустичних і кавітаційних впливів у системі «тверда фаза – рідина». Встановлено, що ультразвукові екстрактори різних конструктивних типів забезпечують суттєве підвищення швидкості екстрагування завдяки розвитку акустичної кавітації, формуванню мікропотоків і зменшенню товщини дифузійного шару на поверхні частинок рослинної сировини.

2. Аналіз патентних рішень показав, що більшість існуючих конструкцій орієнтовані на реалізацію одного домінуючого механізму інтенсифікації (ультразвук, вібрація, циркуляція або кавітація), тоді як комплексний підхід до поєднання кількох фізичних впливів використовується обмежено та потребує подальшого розвитку.

3. Отримані результати аналізу обґрунтовують доцільність розроблення нової конструкції акустичного екстрактора, в якій поєднуються керована циркуляція екстрагенту, стабілізоване акустичне поле та інтенсивні тепломасообмінні процеси, а також необхідність застосування комп'ютерного моделювання для оптимізації його геометрії та режимів роботи.

4. За допомогою методів обчислювальної гідродинаміки в середовищі ANSYS CFX розроблено комп'ютерну модель ультразвукового екстрактора, яка дозволяє описувати нестационарні гідродинамічні процеси, акустично

індукований стримінг та просторовий розподіл акустичного тиску в рідинному середовищі.

5. Проведений порівняльний аналіз двох конфігурацій ультразвукових випромінювачів показав, що використання одного суцільного випромінювача призводить до формування локалізованої зони інтенсивного гідродинамічного та акустичного впливу з різко вираженою осьовою симетрією та обмеженим залученням периферійних областей апарата. Встановлено, що у конфігурації з одним суцільним ультразвуковим випромінювачем формується локалізована зона інтенсивного гідродинамічного впливу над джерелом випромінювання, де максимальні миттєві швидкості потоку досягають 0,35-0,40 м/с, однак середні швидкості в основному об'ємі екстрактора становлять лише 0,10-0,18 м/с, що вказує на обмежений просторовий характер ультразвукового впливу.

6. Показано, що використання чотирьох симетрично розташованих ультразвукових випромінювачів забезпечує більш рівномірний розподіл полів швидкості та тиску по всьому об'ємі апарата. У цій конфігурації середні значення швидкості зростають до 0,18-0,25 м/с, тоді як пікові локальні значення швидкості залишаються співставними з випадком одного випромінювача (0,30-0,38 м/с), що свідчить про ефективніше залучення рідини до акустично індукованого руху.

7. Аналіз акустичного тиску засвідчив, що у випадку використання кількох випромінювачів зростає імовірність формування кавітаційно-активних зон у більшому об'ємі рідини, що є важливим чинником підвищення ефективності ультразвукової екстракції.

8. Отримані результати підтверджують доцільність використання кількох ультразвукових випромінювачів при проєктуванні ультразвукових екстракторів та можуть бути використані для оптимізації конструктивних і режимних параметрів апарата з метою підвищення інтенсивності та рівномірності екстракційного процесу.

ВИСНОВКИ

1. На основі аналізу сучасного стану досліджень встановлено, що традиційні методи екстрагування характеризуються значною тривалістю процесу, високими енергетичними витратами та ризиком деградації термолабільних компонентів. Встановлено, що застосування ультразвукової екстракції дозволяє скоротити тривалість процесу в 2-5 разів і зменшити витрати екстрагенту на 20-40% порівняно з традиційними методами настоювання та нагрівання. Обґрунтовано, що основним механізмом інтенсифікації є акустична кавітація, яка забезпечує руйнування клітинних структур і зменшення дифузійного опору.

2. Експериментально встановлено, що ультразвуковий вплив призводить до збільшення виходу сухих екстрактивних речовин у середньому на 25-60% залежно від типу рослинної сировини та складу екстрагенту. Мікроскопічний аналіз показав формування мікротріщин, відшарування клітинних шарів і зростання пористості рослинної сировини, що призводить до збільшення площі масообміну та інтенсифікації масопереносу.

3. Встановлено кількісні закономірності кавітаційних і капілярних явищ у процесі ультразвукової екстракції. Показано, що мінімальний діаметр парових кавітаційних бульбашок, здатних до росту, становить $3,7 \cdot 10^{-6}$ м для води та $4 \cdot 10^{-6}$ м для розчинів етанолу. Визначено, що звукапілярний тиск у капілярах рослинної сировини перебуває в межах $6 \cdot 10^4$ - $8 \cdot 10^4$ Па, а швидкість руху екстрагенту – від 0,01 до 0,5 м/с, що забезпечує суттєве прискорення процесу замочування та екстрагування.

4. Експериментальні дослідження кінетики екстрагування показали, що процес має виражений нестационарний дифузійно-кінетичний характер. Застосування ультразвукового випромінювання призводить до зростання

швидкості масопереносу у 2-4 рази та скорочення часу досягнення рівноважної концентрації в 1,5-3 рази для всіх досліджуваних екстрагентів.

5. Розроблено математичну модель процесу ультразвукового екстрагування, яка враховує послідовні стадії перенесення біологічно активних речовин і адекватно описує експериментальні дані. За результатами моделювання встановлено, що під дією ультразвуку коефіцієнти дифузії через клітинну оболонку зростають у 2-3 рази, а у міжклітинному просторі у 3-4 рази.

6. Виявлено оптимальні поєднання екстрагенту та ультразвукового впливу для різних типів рослинної сировини. Зокрема, для коренів солодки найбільший ефект досягається при використанні 70% розчину етанолу у воді, тоді як для кори крушини – 40% розчину етанолу у воді, що зумовлено особливостями морфологічної структури та хімічного складу сировини. Результати хроматографічного аналізу підтвердили формування більш інтенсивних і структурованих профілів екстрактів за цих умов.

7. За допомогою комп'ютерного моделювання в середовищі ANSYS CFX розроблено комп'ютерну модель апарата, що дозволяє досліджувати акустично індукований стримінг, тепломасообмін і просторовий розподіл акустичного тиску. Чисельні дослідження показали, що використання одного ультразвукового випромінювача призводить до формування локалізованої зони інтенсивного впливу з максимальними миттєвими швидкостями потоку 0,35-0,40 м/с, але обмеженою зоною дії. Натомість застосування чотирьох симетрично розташованих випромінювачів забезпечує більш рівномірний розподіл полів швидкості та тиску в усьому об'ємі апарата, підвищення середніх швидкостей до 0,18-0,25 м/с і зростання ймовірності формування кавітаційно-активних зон.

8. Достовірність отриманих результатів забезпечується узгодженістю експериментальних даних із результатами математичного та чисельного моделювання, застосуванням сучасних методів аналізу (мікроскопічних,

хроматографічних, гідродинамічних), а також коректним використанням фізично обґрунтованих моделей тепломасообміну та кавітації.

СПИСОК ВИКОРИСТАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ

1. A comprehensive review of Ultrasonic assisted extraction (UAE) for bioactive components: principles, advantages, equipment, and combined technologies / L. Shen et al. *Ultrasonics Sonochemistry*. 2023. P. 106646. DOI: 10.1016/j.ultsonch.2023.106646
2. Linares G., Rojas M. L. Ultrasound-Assisted Extraction of Natural Pigments From Food Processing By-Products: A Review. *Frontiers in Nutrition*. 2022. Vol. 9. DOI: 10.3389/fnut.2022.891462
3. Cavitation-Effect-Based Treatments and Extractions for Superior Fruit and Milk Valorisation / M.-P. Bucur et al. *Molecules*. 2023. Vol. 28, №12. P. 4677. DOI: 10.3390/molecules28124677
4. Ultrasound-assisted extraction (UAE) of antioxidant phenolics from *Corchorus olitorius* leaves: a response surface optimization / A. Biswas et al. *Chemical and Biological Technologies in Agriculture*. 2023. Vol. 10, №1. DOI: 10.1186/s40538-023-00443-2
5. A review of Modern and Conventional Extraction Techniques and their Applications for Extracting Phytochemicals from Plants / C. Bitwell et al. *Scientific African*. 2023. P. e01585. DOI: 10.1016/j.sciaf.2023.e01585
6. A. Hussein R, A. El-Anssary A. Plants Secondary Metabolites: The Key Drivers of the Pharmacological Actions of Medicinal Plants. *Herbal Medicine*. IntechOpen. 2019. DOI: 10.5772/intechopen.76139
7. Antiviral Activity of Curcumin Loaded Milk Proteins Nanoparticles on Potato Virus Y / S. H. Taha et al. *Pakistan Journal of Biological Sciences*. 2019. Vol. 22, №12. P. 614-622. DOI: 10.3923/pjbs.2019.614.622
8. Awuchi C. G. The Biochemistry, Toxicology, and Uses of the Pharmacologically Active Phytochemicals: Alkaloids, Terpenes, Polyphenols, and Glycosides. *Journal of Food and Pharmaceutical Sciences*. 2019. P. 2. DOI: 10.22146/jfps.666

9. A Review on the Extraction Methods Use in Medicinal Plants, Principle, Strength and Limitation. Medicinal & Aromatic Plants. 2015. Vol. 04, №03. DOI: 10.4172/2167-0412.1000196

10. Venugopal R., Liu R. H. Phytochemicals in diets for breast cancer prevention: The importance of resveratrol and ursolic acid. Food Science and Human Wellness. 2012. Vol. 1, №1. P. 1-13. DOI: 10.1016/j.fshw.2012.12.001

11. Луговський О. Ф. Ультразвукові технологічні процеси. Розпилення та екстрагування: монографія / О. Ф. Луговський, А. В.Шульга, І. М. Берник, І. А. Гришко, А. В. Мовчанюк, А. І. Зілінський – Вінниця: Видавець ФОП Кушнір Ю.В., 2022 – 288 с.

12. Extraction, Isolation And Characterization Of Bioactive Compounds From Plants' Extracts / S. Sasidharan et al. African Journal of Traditional, Complementary and Alternative Medicines. 2010. Vol. 8, №1. DOI: 10.4314/ajtcam.v8i1.60483

13. Abubakar A., Haque M. Preparation of medicinal plants: Basic extraction and fractionation procedures for experimental purposes. Journal of Pharmacy And Bioallied Sciences. 2020. Vol. 12, №1. P. 1. DOI: 10.4103/jpbs.jpbs_175_19

14. Phytochemicals: Extraction methods, identification and detection of bioactive compounds from plant extracts / K. P. Ingle et al. Journal of Pharmacognosy and Phytochemistry. 2017. Vol. 6, №1. P. 32-36

15. A. Pandey, S. Tripathi Concept of standardization, extraction and pre phytochemical screening strategies for herbal drug. . Journal of Pharmacognosy and Phytochemistry. 2014. Vol. 2, №5. P. 115-119.

16. Trifunschi S., Ardelean D. Flavonoid extraction from Ficus carica leaves using different techniques and solvents. Zbornik Matice srpske za prirodne nauke. 2013. №125. P. 81-86. DOI: 10.2298/zmspn1325081t

17. Hamuel J. Phytochemicals: Extraction Methods, Basic Structures and Mode of Action as Potential Chemotherapeutic Agents . Phytochemicals - A

Global Perspective of Their Role in Nutrition and Health. InTech. 2012.
DOI: 10.5772/26052

18. Hossain, M. A., Al-Hdhrami, S. S., Weli, A. M., Al-Riyami, Q., & Al-Sabahi, J. N. (2014). Isolation, fractionation and identification of chemical constituents from the leaves crude extracts of *Mentha piperita* L grown in Sultanate of Oman. *Asian Pacific Journal of Tropical Biomedicine*, 4 (Suppl. 1), S368-S372. DOI: 10.12980/APJTB.4.2014C1051

19. Wang L., Weller C. L. Recent advances in extraction of nutraceuticals from plants. *Trends in Food Science & Technology*. 2006. Vol. 17, №6. P. 300-312. DOI: 10.1016/j.tifs.2005.12.004

20. Luque-García J. L., Luque de Castro M. D. Ultrasound-assisted Soxhlet extraction: an expeditive approach for solid sample treatment. *Journal of Chromatography A*. 2004. Vol. 1034, №1-2. P. 237-242. DOI: 10.1016/j.chroma.2004.02.020

21. Ultrasound assisted extraction of food and natural products. Mechanisms, techniques, combinations, protocols and applications. A review / F. Chemat et al. *Ultrasonics Sonochemistry*. 2017. Vol. 34. P. 540-560. DOI: 10.1016/j.ultsonch.2016.06.035

22. Остапенко Ж.І. Математичне моделювання процесу екстрагування акустичному екстракторі. *Вібрації в техніці і технологіях*. 2022 №3 (106). С 44-48. DOI: 10.37128/2306-8744-2022-3-6

23. Handa S. S., Khanuja S. P. S., Longo G., Rakesh D. D., editors. *Extraction Technologies for Medicinal and Aromatic Plants*. Trieste: International Centre for Science and High Technology (ICS)-UNIDO. 2008. 266 p.

24. Bagade S. B., Patil M. Recent Advances in Microwave Assisted Extraction of Bioactive Compounds from Complex Herbal Samples: A Review. *Critical Reviews in Analytical Chemistry*. 2019. P. 1-12. DOI: 10.1080/10408347.2019.1686966

25. Cereal Waste Valorization through Conventional and Current Extraction Techniques—An Up-to-Date Overview / A. C. Fărcaș et al. *Foods*. 2022. Vol. 11, №16. P. 2454. DOI: 10.3390/foods11162454

26. Кінетика та енергетика процесів екстрагування з деревини дуба в електромагнітному полі / О. В. Акімов та ін. *Scientific Works*. 2021. Т. 85, № 1. DOI: 10.15673/swonaft.v85i1.2076

27. Kaufmann B., Christen P. Recent extraction techniques for natural products: microwave-assisted extraction and pressurised solvent extraction. *Phytochemical Analysis*. 2002. Vol. 13, №2. P. 105-113. DOI: 10.1002/pca.631

28. Optimizing Conditions for Microwave-Assisted Extraction of Polyphenolic Content and Antioxidant Activity of *Barleria lupulina* Lindl. / N. W. Ismail-Suhaimy et al. *Plants*. 2021. Vol. 10, №4. P. 682. DOI: 10.3390/plants10040682

29. Trusheva B., Trunkova D., Bankova V. Different extraction methods of biologically active components from propolis: a preliminary study. *Chemistry Central Journal*. 2007. Vol. 1, №1. DOI: 10.1186/1752-153x-1-13

30. Raja, P. M. V., & Barron, A. R. (2022, September 5). Basic principles of supercritical fluid chromatography and supercritical fluid extraction (Section 3.3). In *Physical Methods in Chemistry and Nano Science* (Barron). Chemistry LibreTexts.

31. Kassama L. S., Shi J., Mittal G. S. Optimization of supercritical fluid extraction of lycopene from tomato skin with central composite rotatable design model. *Separation and Purification Technology*. 2008. Vol. 60, №3. P. 278-284. DOI: 10.1016/j.seppur.2007.09.005

32. Effects of supercritical fluid extraction parameters on lycopene yield and antioxidant activity / C. Yi et al. *Food Chemistry*. 2009. Vol. 113, №4. P. 1088-1094. DOI: 10.1016/j.foodchem.2008.08.083

33. Extraction of macauba kernel oil using supercritical carbon dioxide and compressed propane / C. P. Trentini et al. The Canadian Journal of Chemical Engineering. 2018. Vol. 97, №3. P. 785-792. DOI: 10.1002/cjce.23236
34. Analysis of the antitumor activity of bioactive compounds of Cannabis flowers extracted by green solvents / D. Ribeiro Grijó et al. The Journal of Supercritical Fluids. 2019. Vol. 149. P. 20-25. DOI: 10.1016/j.supflu.2019.03.012
35. Study of heat and mass transfer processes during extraction of plant raw materials under the influence of ultrasound / I. Korobiichuk et al. Ultrasonics Sonochemistry. 2023. Vol. 98. P. 106512. DOI: 10.1016/j.ultsonch.2023.106512
36. Mason T.J., Lorimer J.P. Applied Sonochemistry: The Uses of Power Ultrasound in Chemistry and Processing. Weinheim (Germany): Wiley-VCH; 2002. ISBN 3-527-30205-0. DOI: 10.1002/352760054X
37. Suslick K. S., Price G. J. APPLICATIONS OF ULTRASOUND TO MATERIALS CHEMISTRY. Annual Review of Materials Science. 1999. Vol. 29, №1. P. 295-326. DOI: 10.1146/annurev.matsci.29.1.295
38. Yang S., Li X., Zhang H. Ultrasound-assisted extraction and antioxidant activity of polysaccharides from Tenebrio molitor. Scientific Reports. 2024. Vol. 14, №1. DOI: 10.1038/s41598-024-79482-0
39. Cavitation-Effect-Based Treatments and Extractions for Superior Fruit and Milk Valorisation / M.-P. Bucur et al. Molecules. 2023. Vol. 28, №12. P. 4677. DOI: 10.3390/molecules28124677
40. Acoustic cavitation-induced shear: a mini-review / J. Mondal et al. Biophysical Reviews. 2021. Vol. 13, №6. P. 1229-1243. DOI: 10.1007/s12551-021-00896-5
41. Kim J., Lee J. Acoustic Power Measurement and Thermal Bioeffect Evaluation of Therapeutic Langevin Transducers. Sensors. 2022. Vol. 22, №2. P. 624. DOI: 10.3390/s22020624

42. Modelling and optimisation of ultrasound-assisted extraction of roselle phenolic compounds using the surface response method / A. Sanou et al. Scientific Reports. 2023. Vol. 13, №1. DOI: 10.1038/s41598-023-27434-5
43. Ultrasound pulse generation through continuous-wave laser excited thermo-cavitation for all-optical ultrasound imaging / H. Liu et al. APL Photonics. 2023. Vol. 8, №4. P. 046102. DOI: 10.1063/5.0142684
44. Mason T. J. Some neglected or rejected paths in sonochemistry – A very personal view. Ultrasonics Sonochemistry. 2015. Vol. 25. P. 89-93. DOI: 10.1016/j.ultsonch.2014.11.014
45. Malykh NV, Petrov VM, Sankin GN. On sonocapillary effect. In: Proceedings of the Fifth World Congress on Ultrasonics (WCU); 2003 Sep 7-10; Paris, France. p. 1343-1346.
46. Dezhkunov N. V., Leighton T. G. Study into Correlation between the Ultrasonic Capillary Effect and Sonoluminescence. Journal of Engineering Physics and Thermophysics. 2004. Vol. 77, №1. P. 53-61. DOI: 10.1023/b:joep.0000020719.33924.aa
47. Vinatoru M. An overview of the ultrasonically assisted extraction of bioactive principles from herbs. Ultrasonics Sonochemistry. 2001. Vol. 8, №3. P. 303-313. DOI: 10.1016/s1350-4177(01)00071-2
48. Kentish S., Ashokkumar M. The Physical and Chemical Effects of Ultrasound. Food Engineering Series. New York, NY, 2010. P. 1-12. DOI: 10.1007/978-1-4419-7472-3_1
49. Flint E. B., Suslick K. S. The Temperature of Cavitation. Science. 1991. Vol. 253, №5026. P. 1397-1399. DOI: 10.1126/science.253.5026.1397
50. Acoustic cavitation and its chemical consequences / K. S. Suslick et al. Philosophical Transactions of the Royal Society of London. Series A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences. 1999. Vol. 357, №1751. P. 335-353. DOI: 10.1098/rsta.1999.0330

51. Долінський А. А. Кавітаційні технології для виробництва нанопрепаратів / А. А. Долінський, Л. Ю. Авдєєва, А. А. Макаренко; НАН України, Ін-т технічної теплофізики. – Київ: Наукова думка, 2020. – 112 с. – (Проект «Наукова книга»).

52. Bermúdez-Aguirre D., Mobbs T., Barbosa-Cánovas G. V. Ultrasound Applications in Food Processing. Food Engineering Series. New York, NY, 2010. P. 65-105. DOI: 10.1007/978-1-4419-7472-3_3

53. Comparison of conventional and ultrasound-assisted extraction of carvone and limonene from caraway seeds / S. Chemat et al. Flavour and Fragrance Journal. 2004. Vol. 19, №3. P. 188-195. DOI: 10.1002/ffj.1339

54. Composition and bioactivity of tea flower polysaccharides obtained by different methods / X. Wei et al. Carbohydrate Polymers. 2010. Vol. 79, №2. P. 418–422. DOI: 10.1016/j.carbpol.2009.08.030

55. Pétrier C., Gondrexon N., Boldo P. Ultrasons et sonochimie. Chimie verte. 2008. DOI: 10.51257/a-v1-af6310

56. Tiwari B. K. Ultrasound: A clean, green extraction technology. TrAC Trends in Analytical Chemistry. 2015. Vol. 71. P. 100-109. DOI: 10.1016/j.trac.2015.04.013

57. Santos H. M., Lodeiro C., Capelo-Martnez J.-L. The Power of Ultrasound. Ultrasound in Chemistry. Weinheim, Germany. P. 1-16. DOI: 10.1002/9783527623501.ch1

58. A comprehensive numerical analysis of heat and mass transfer phenomenons during cavitation sono-process / A. Dehane et al. Ultrasonics Sonochemistry. 2021. Vol. 73. P. 105498. DOI: 10.1016/j.ultsonch.2021.105498

59. Chapter 2. Extraction of Natural Products: Principles and Fundamental Aspects / G. F. Barbero et al. Green Chemistry Series. 2nd ed. Cambridge, 2022. P. 66–116. DOI: 10.1039/9781839165894-00066

60. Shirsath S. R., Sonawane S. H., Gogate P. R. Intensification of extraction of natural products using ultrasonic irradiations – A review of current

status. Chemical Engineering and Processing: Process Intensification. 2012. Vol. 53. P. 10-23. DOI: 10.1016/j.cep.2012.01.003

61. Influence of plant raw materials on the alcohol infusions quality / I. Dubovkina et al. Ukrainian Journal of Food Science. 2020. Vol. 8, no. 2. P. 207–218. DOI: 10.24263/2310-1008-2020-8-2-4

62. Ultrasound-Assisted Extraction of Natural Products / M. D. Esclapez et al. Food Engineering Reviews. 2011. Vol. 3, №2. P. 108-120. DOI: 10.1007/s12393-011-9036-6

63. Ultrasound-assisted extraction of oil from flaxseed / Z.-S. Zhang et al. Separation and Purification Technology. 2008. Vol. 62, №1. P. 192-198. DOI: 10.1016/j.seppur.2008.01.014

64. Flannigan D. J., Suslick K. S. Inertially confined plasma in an imploding bubble. Nature Physics. 2010. Vol. 6, №8. P. 598-601. DOI: 10.1038/nphys1701

65. Ultrasound-assisted extraction (UAE) of antioxidant phenolics from Corchorus olitorius leaves: a response surface optimization / A. Biswas et al. Chemical and Biological Technologies in Agriculture. 2023. Vol. 10, №1. DOI: 10.1186/s40538-023-00443-2

66. Коленсик І., Запорожець Ю. Роль розчинників у процесі екстрагування рослинної сировини. Матеріали 90-ї Міжнародної наукової конференції молодих учених, аспірантів і студентів "Наукові здобутки молоді – вирішенню проблем харчування людства у XXI столітті", 11–12 квітня 2024 р. Київ: НУХТ. Ч.2.

67. Ferraz L. P., Silva E. K. Unraveling the Thermal Effects of High-Intensity Ultrasound: A Practical Guide to Acoustic Power Determination and Heat Management. ACS Omega. 2025. DOI: 10.1021/acsomega.4c11498

68. A Review on Microwave and Ultrasound-Assisted Extractions of Essential Oil from Orange Peel Waste / I. M. Bodea et al. Food and Bioprocess Technology. 2025. DOI: 10.1007/s11947-025-03882-x

69. Recent advancement in ultrasound-assisted novel technologies for the extraction of bioactive compounds from herbal plants: a review / M. Islam et al. Food Science and Biotechnology. 2023. DOI: 10.1007/s10068-023-01346-6
70. Effect of Ultrasound-Assisted Extraction with Probe or Bath on Total Phenolics from Tomato and Lemon By-Products / L. Mozafari et al. Foods 2023. Basel Switzerland, 2023. DOI: 10.3390/foods2023-15006
71. Ultrasound-synergized electrostatic field extraction of total flavonoids from *Hemerocallis citrina baroni* / R.-F. Yang et al. Ultrasonics Sonochemistry. 2017. Vol. 34. P. 571-579. DOI: 10.1016/j.ultsonch.2016.06.037
72. Wu J., Lin L., Chau F.-t. Ultrasound-assisted extraction of ginseng saponins from ginseng roots and cultured ginseng cells. Ultrasonics Sonochemistry. 2001. Vol. 8, №4. P. 347–352. DOI: 10.1016/s1350-4177(01)00066-9
73. Scaling up continuous ultrasound-assisted extractor for plant extracts by using spinach leaves as a test material / J. Tamminen et al. Ultrasonics Sonochemistry. 2022. P. 106171. DOI: 10.1016/j.ultsonch.2022.106171
74. Karbuz P., Tugrul N. Microwave and ultrasound assisted extraction of pectin from various fruits peel. Journal of Food Science and Technology. 2020. DOI: 10.1007/s13197-020-04578-0
75. Ultrasound- and Microwave-Assisted Extraction of Pectin from Apple Pomace and Its Effect on the Quality of Fruit Bars / A. Gurev et al. Foods. 2023. Vol. 12, №14. P. 2773. DOI: 10.3390/foods12142773
76. Sono–Soxhlet: In Situ Ultrasound-Assisted Extraction of Food Products / Z. Djenni et al. Food Analytical Methods. 2012. Vol. 6, №4. P. 1229-1233. DOI: 10.1007/s12161-012-9531-2
77. Врогов А. Масообмінні процеси та обладнання хімічних і аzoneфтопереробних виробництв : навч. посіб. Суми: ВТД «Унів. кн.», 2007. 284 с.

78. Сидоров Ю.І. Екстракція рослинної сировини. Навчальний посібник з грифом МОН України / Ю.І. Сидоров, І.І. Губицька, Р.Т. Конечна, В.П. Новіков. – Львів.: Видавництво Національного університету «Львівська політехніка», 2008. - 336 с.

79. Сидоров Ю.І. Процеси і апарати мікробіологічної та фармацевтичної промисловості. Навчальний посібник з грифом МОН України / Ю.І. Сидоров, Р.Й. Влязло, В.П. Новіков. – Львів.: «Інтелект-Захід», 2008. – 736 с.

80. Технологія ліків промислового виробництва : підручник / В. Чуєшов та ін.; ред. В. Чуєшов. Харків: НФаУ; Золоті сторінки, 2003. 720 с.

81. Колоїдна хімія : підручник / М. Мchedлов-Петросян та ін.; ред. М. Мchedлов-Петросян. 2-ге вид. Харків: ХНУ ім. В.Н. Каразіна, 2012. 500 с.

82. The Anatomical Structure of Leaves and Thorns Plants *Astragalus pteroccephalus* Bunge, Growing in Uzbekistan / M. A. Agzamova et al. American Journal of Plant Sciences. 2020. Vol. 11, №04. P. 569-577. DOI: 10.4236/ajps.2020.114042

83. Масообмінні процеси та обладнання в харчових виробництвах: навч. посіб. / О. Тертишний та ін. Дніпро: ДДАЕУ, 2025. 214 с.

84. Solomon A.K. Characterization of biological membranes by equivalent pores. J Gen Physiol. 1968 May 1;51(5):335-64. PMID: 19873605; PMCID: PMC2201215.

85. Якібчук П., Клим М. Молекулярна фізика: підручник. 2-ге вид. Львів: ЛНУ ім. Ів. Франка, 2013. 584 с.

86. Халатов А., Мочалін Є., Димитрієва Н. Основи теорії примежового шару : навч. посіб. Київ: КПІ ім. Ігоря Сікорського, 2019. 191 с.

87. Практикум з ідентифікації лікарської рослинної сировини: навч. посіб. / В. М. Ковальов, С. М. Марчишин, О. П. Хворост та ін.; за ред. В. М.

Ковальова, С. М. Марчишин, О. П. Хворост, Т. І. Ісакової. – Тернопіль: ТДМУ, 2014. – 264 с. ISBN 978-966-673-210-4

88. Технологія ліків: у питаннях та відповідях : навч. посіб. / Н. Косяченко та ін. Житомир: Рута, 2023. 209 с.

89. Шалата В., Сур С. Вивчення технологічних властивостей багатокомпонентної лікарської рослинної сировини. Запорізький медичний журнал. 2012. Т. 2. С. 111-115.

90. Луговський О. Ф. Апаратне забезпечення ультразвукових кавітаційних технологій: монографія / О. Ф. Луговський, А. В. Мовчанюк, І. М. Берник, А. В. Шульга, І. А. Гришко – К: КПІ ім. Ігоря Сікорського. Видавець ФОП Кушнір Ю.В., 2021. – 216 с.

91. Rozina E. Y. A Cavitation Regime of a Sonocapillary Effect. International Journal of Fluid Mechanics Research. 2006. Vol. 33, №5. P. 473-487. DOI: 10.1615/interjfluidmechres.v33.i5.70

92. Берник І. М. Наукові основи вдосконалення технології і обладнання ультразвукової обробки дисперсних середовищ : дис. канд. техн. наук : 05.17.08. Київ, 2021. 433 с.

93. Overview and Toxicity Assessment of Ultrasound-Assisted Extraction of Natural Ingredients from Plants / A. G. Demesa et al. Foods. 2024. Vol. 13, №19. P. 3066. DOI: 10.3390/foods13193066

94. A history of the therapeutic use of liquorice in Europe / C. Fiore et al. Journal of Ethnopharmacology. 2005. Vol. 99, №3. P. 317-324. DOI: 10.1016/j.jep.2005.04.015

95. European Pharmacopoeia. Monograph “Liquiritiae radix”. 11th ed. Strasbourg: European Directorate for the Quality of Medicines & HealthCare (EDQM); 2023.

96. Shibata S. A Drug over the Millennia : Pharmacognosy, Chemistry, and Pharmacology of Licorice. YAKUGAKU ZASSHI. 2000. Vol. 120, №10. P. 849-862. DOI: 10.1248/yakushi1947.120.10_849

97. European Pharmacopoeia. Monograph “Frangulae cortex”. 11th ed. Strasbourg: European Directorate for the Quality of Medicines & HealthCare (EDQM); 2023.

98. Bruneton J. Pharmacognosy. Phytochemistry, Medicinal Plants : книга. 2nd ed. Tec & Doc Lavoisier, 2000. 928 p.

99. Luque de Castro M. D., García-Ayuso L. E. Soxhlet extraction of solid materials: an outdated technique with a promising innovative future. *Analytica Chimica Acta*. 1998. Vol. 369, №1-2. P. 1-10. DOI: 10.1016/s0003-2670(98)00233-5

100. Solvent-free extraction of food and natural products / F. Chemat et al. *TrAC Trends in Analytical Chemistry*. 2015. Vol. 71. P. 157-168. DOI: 10.1016/j.trac.2015.02.021

101. Treybal R. E. Mass-Transfer Operations. 3rd ed. New York: McGraw-Hill Book Company; 1980. ISBN 978-0-07-065176-0

102. Geankoplis C. J., Hersel A. A., Lepek D. Transport Processes and Separation Process Principles. 5th ed. Boston: Pearson Education, Inc.; 2018. ISBN-13: 978-0-13-418102-8

103. Green D. W., Perry R. H. Perry’s Chemical Engineers’ Handbook. 8th ed. New York: McGraw-Hill Professional; 2007. ISBN-13: 978-0-07-142294-9

104. Chemat F., Zill-e-Huma, Khan M. K. Applications of ultrasound in food technology: Processing, preservation and extraction. *Ultrasonics Sonochemistry*. 2011. Vol. 18, №4. P. 813-835. DOI: 10.1016/j.ultsonch.2010.11.023

105. Applications and opportunities for ultrasound assisted extraction in the food industry – A review / K. Vilku et al. *Innovative Food Science & Emerging Technologies*. 2008. Vol. 9, №2. P. 161-169. DOI: 10.1016/j.ifset.2007.04.014

106. Savun-Hekimoğlu B. A Review on Sonochemistry and Its Environmental Applications. *Acoustics*. 2020. Vol. 2, №4. P. 766-775. DOI: 10.3390/acoustics2040042

107. Dyachok V. V., Svyantko I. M. Determination of volumes of intercellular and cellular environments during extraguage of vegetable raw materials. *Chemistry, Technology and Application of Substances*. 2022. Vol. 5, no. 2. P. 160–164. <https://doi.org/10.23939/ctas2022.02.160>

108. Rahimi M., Movahedirad S., Shahhosseini S. CFD study of the flow pattern in an ultrasonic horn reactor: Introducing a realistic vibrating boundary condition. *Ultrasonics Sonochemistry*. 2017. Vol. 35. P. 359-374. DOI: 10.1016/j.ultsonch.2016.10.014

109. Trujillo F. J., Knoerzer K. CFD modelling of the acoustic streaming induced by an ultrasonic horn reactor. *Seventh International Conference on CFD in the Minerals and Process Industries*, Melbourne, 9-11 December 2009. P. 1-6.

110. Numerical model of an ultrasonically induced cavitation reactor and application to heavy oil processing / P. Guida et al. *Chemical Engineering Journal Advances*. 2022. P. 100362. DOI: 10.1016/j.cej.2022.100362

111. Дослідження кінетики екстрагування розчинних речовин з рослинної сировини та математичний опис процесу / В. Подолянчук та ін. *Матеріали 85 Ювілейної Міжнародної наукової конференції молодих учених, аспірантів і студентів "Наукові здобутки молоді – вирішенню проблем харчування людства у XXI столітті"*, присвяченої 135-річчю Національного університету харчових технологій, 11-12 квітня 2019 р. К. : НУХТ, 2019 р. Ч.2. С. 152.

112. Дослідження впливу режимних параметрів безперервного віброекстрагування із рослинної сировини на зовнішній масообмін / В. Л. Зав'ялов та ін. *Інноваційні енерготехнології: VII Міжнародна науково-практична конференція*, м. Одеса, 9-13 вересня 2019 р. С. 9-10.

113. Santos D., Vardanega R., De Almeida M. A. Intensification of bioactive compounds extraction from medicinal plants using ultrasonic irradiation. *Pharmacognosy Reviews*. 2014. Vol. 8, №16. P. 88. DOI: 10.4103/0973-7847.134231

114. Газліфтний барботажний апарат з ультразвуковим перемішувачем : пат. 106961 Україна : C12M 1/04(2006.01), B01F 11/02(2006.01), B01J 19/10(2006.01). № а 2014 02734 ; заявл. 18.03.2014 ; опубл. 27.10.2014, Бюл. № 20. 5 с.

115. *Innovative Food Processing Technologies: Advances in Multiphysics Simulation* / ed. by K. Knoerzer et al. Oxford, UK : Blackwell Publishing Ltd., 2011. DOI: 10.1002/9780470959435

116. Вібраційний екстрактор : пат. 136500 Україна : B01D 11/02(2006.01). № и 2019 01491 ; заявл. 14.02.2019 ; опубл. 27.08.2019, Бюл. № 16. 2 с.

117. Mason T., Peters D. *Practical sonochemistry*. Woodhead Publishing Limited, 2002. DOI: 10.1533/9781782420620

118. Вібраційно-акустичний екстрактор : пат. 128749 Україна : B01D 11/02(2006.01). № и 2018 02722 ; заявл. 19.03.2018 ; опубл. 10.10.2018, Бюл. № 19. 2 с.

119. Циркуляційно-акустичний екстрактор : пат. 131241 Україна : B01D 11/02(2006.01). № и 2018 07271 ; заявл. 27.06.2018 ; опубл. 10.01.2019, Бюл. № 1. 2 с.

120. Циркуляційно-акустичний екстрактор : пат. 154110 Україна : B01D 11/02(2006.01), C11B 1/10(2006.01). № и 2023 01177 ; заявл. 21.03.2023 ; опубл. 11.10.2023, Бюл. № 41. 2 с.

121. Suslick K. S. *Sonochemistry*. *Science*. 1990. Vol. 247, №4949. P. 1439–1445. DOI: 10.1126/science.247.4949.1439

122. Versteeg H. K., Malalasekera W. *An Introduction to Computational Fluid Dynamics: The Finite Volume Method* / H. K. Versteeg, W. Malalasekera.

— 2-nd ed. — Pearson Education Limited, 2007. — ISBN 0131274988, 9780131274983

123. Ranade V. V. Computational Flow Modelling for Chemical Reactor Engineering / V. V. Ranade. — London: Academic Press Inc., 2002. — ISBN 978-0-12-576960-0

124. Gogate P. R., Pandit A. B. A review and assessment of hydrodynamic cavitation as a technology for the future. Ultrasonics Sonochemistry. 2005. Vol. 12, №1-2. P. 21-27. DOI: 10.1016/j.ultsonch.2004.03.007

125. Patist A., Bates D. Ultrasonic innovations in the food industry: From the laboratory to commercial production. Innovative Food Science & Emerging Technologies. 2008. Vol. 9, №2. P. 147-154. DOI: 10.1016/j.ifset.2007.07.004

ДОДАТОК А

Табл. А.1. Результати експериментальних дослідження замочування
рослинної сировини у воді

Сировина	Умови проведення досліджень					
	Без використання ультразвукового випромінювання			З використанням ультразвукового випромінювання		
	№ проби	Маса розчину, г	Маса сухого екстракту, г	№ проби	Маса розчину, г	Маса сухого екстракту, г
1	2	3	4	5	6	7
Валеріани корені	1	49,45	0,35	1	52,95	0,47
	2	48,51	0,33	2	51,12	0,52
	3	49,22	0,37	3	50,58	0,50
	4	47,82	0,30	4	50,74	0,51
	5	47,43	0,38	5	47,39	0,44
Солодки корені	1	44,51	0,54	1	43,00	0,79
	2	43,99	0,51	2	43,06	0,84
	3	44,14	0,57	3	44,19	0,83
	4	41,53	0,55	4	44,04	0,93
	5	42,17	0,54	5	43,73	0,81
Дуба кора	1	47,96	0,13	1	51,04	0,24
	2	49,76	0,12	2	52,90	0,22
	3	44,02	0,13	3	51,62	0,25
	4	46,63	0,10	4	51,63	0,20
	5	47,12	0,12	5	53,19	0,18
Крушини кора	1	47,82	0,20	1	50,61	0,28
	2	47,10	0,22	2	46,97	0,29
	3	47,72	0,22	3	50,41	0,31
	4	52,02	0,23	4	44,30	0,28
	5	45,83	0,17	5	50,33	0,32

Табл. А.2. Результати експериментальних дослідження замочування рослинної сировини у 40% розчині етанолу

Сировина	Умови проведення досліджень					
	Без використання ультразвукового випромінювання			З використанням ультразвукового випромінювання		
	№ проби	Маса розчину, г	Маса сухого екстракту, г	№ проби	Маса розчину, г	Маса сухого екстракту, г
1	2	3	4	5	6	7
Валеріани корені	1	48,58	0,22	1	45,90	0,35
	2	46,59	0,25	2	46,84	0,37
	3	46,15	0,25	3	46,58	0,40
	4	47,48	0,22	4	44,90	0,35
	5	46,51	0,25	5	43,36	0,44
Солодки корені	1	43,01	0,33	1	41,98	0,53
	2	42,33	0,33	2	44,63	0,72
	3	42,48	0,35	3	44,78	0,65
	4	44,03	0,31	4	40,89	0,57
	5	43,69	0,31	5	45,04	0,73
Дуба кора	1	44,19	0,12	1	49,02	0,19
	2	46,40	0,11	2	46,16	0,17
	3	45,24	0,12	3	50,41	0,18
	4	44,23	0,10	4	45,03	0,18
	5	45,8	0,12	5	46,38	0,17
Крушини кора	1	42,18	0,15	1	45,38	0,28
	2	46,97	0,15	2	47,46	0,27
	3	45,48	0,17	3	44,82	0,31
	4	45,06	0,15	4	45,60	0,27
	5	46,83	0,12	5	47,26	0,33

Табл. А.3. Результати експериментальних дослідження замочування рослинної сировини у 70% розчині етанолу

Сировина	Умови проведення досліджень					
	Без використання ультразвукового випромінювання			З використанням ультразвукового випромінювання		
	№ проби	Маса розчину, г	Маса сухого екстракту, г	№ проби	Маса розчину, г	Маса сухого екстракту, г
Валеріани корені	1	43,95	0,24	1	42,63	0,38
	2	43,42	0,18	2	41,97	0,39
	3	42,47	0,23	3	42,24	0,32
	4	41,06	0,25	4	41,67	0,32
	5	40,60	0,21	5	42,02	0,39
Солодки корені	1	39,08	0,20	1	40,58	0,48
	2	37,61	0,18	2	40,04	0,48
	3	38,61	0,20	3	40,79	0,47
	4	40,35	0,20	4	40,09	0,49
	5	39,60	0,15	5	43,28	0,50
Дуба кора	1	40,73	0,06	1	46,42	0,18
	2	38,77	0,07	2	43,10	0,18
	3	41,13	0,05	3	43,26	0,19
	4	40,18	0,06	4	44,29	0,22
	5	39,95	0,02	5	43,87	0,11
Крушини кора	1	38,16	0,10	1	38,57	0,17
	2	36,70	0,09	2	39,91	0,21
	3	39,23	0,08	3	39,45	0,18
	4	38,78	0,07	4	39,36	0,18
	5	37,26	0,07	5	38,60	0,16

ДОДАТОК Б.1

Звіт хроматографічного дослідження екстрактів коренів солодки



Clycyrriza_glabra_20251213_164815

visionCATS

Analysis: Clycyrriza_glabra_20251213_164815

Path: Home/Data/VKYA

Based on method: Frangulae_Cortex

Created	13-Dec-2025 16:48:32 SuperLab
Modified	13-Dec-2025 18:00:53 SuperLab
Last HPTLC log	13-Dec-2025 18:00:53 Analysis modified
Explorer notes	

Track	Vial ID	Description	Volume	Position	Type
1	Ts1	Ts1	10.0 µl	B1	Sample
2	Ts2	Ts2	10.0 µl	B2	Sample
3	Ts3	Ts3	10.0 µl	B3	Sample
4	Ts4	Ts4	10.0 µl	B4	Sample

Sequence table notes

A track marked with 🚩 means: the application type is overridden in some evaluation(s).

System setup:

Software	Server pc, version 2.5.18262.1
ATS4	S/N:211124 (ATS4)
Chamber	N/A
Derivatization spray	N/A
Scanner4	S/N:210994 (SC4)

Chromatography

Plate layout:

Stationary phase	Merck, HPTLC plates silica gel 60 F 254
Plate format	200.0 x 100.0 mm
Application type	User
Application	Position Y: 8.0 mm, length: 8.0 mm, width: 0.0 mm
Track	First position X: 82.0 mm, distance: 12.0 mm
Solvent front position	88.0 mm
Notes	

Application 1 - ATS 4 (S/N: 211124):

Spray gas	Air
Sample solvent type	Methanol
Filling speed	15 µl/s
Predosage volume	200 nl
Retraction volume	200 nl
Dosage speed	150 nl/s
Filling quality	Standard
Rinsing cycles / vacuum	1 / 4 s
Filling cycles / vacuum	1 / 4 s
Rinsing solvent name	Methanol
Nozzle temperature	Unheated
Rack in use	Standard
Instrument diagnostics	Valid diagnostics
Notes	

Development 1 - Chamber:

Glycyrriza_glabra_20251213_164815

visionCATS

Tank	TTC 20x10
Mobile phase	water/methanol/ethyl acetate (13/17/100)
Saturation time	20 min
Use saturation pad	true
Use smartALERT	false
Volume front through	50 ml
Volume rear through	50 ml
Drying time	5 min
Drying temperature	Room temperature
Notes	

Derivatization 1 - spray:

Reagent name	50 g/L potassium hydroxide in 50 % ethanol
Reagent preparation	
Heating	105 °C for 15 min, heated after
Notes	

Scan derivatized plate 1a - Scanner 4 (S/N: 210994):

Scanner type	Single λ
Optimization for	Resolution
Measurement mode	Absorption
Filter	n/a
Detector mode	Automatic
Scanning speed	20 mm/s
Data resolution	100 μ m/step
Slit	5 x 0.2 mm, micro
Partial scan	No
Lamp	Deuterium & Tungsten
Wavelength(s)	366 nm
Instrument diagnostics	Valid diagnostics
Documentation step label	
Notes	

System suitability tests:

SST settings:

SST tracks	
------------	--

Data acquisition

Application 1 - ATS 4 (S/N: 211124):

Executed	13-Dec-2025 16:49:06 SuperLab
----------	-------------------------------

Development 1 - Chamber:

Executed	13-Dec-2025 17:44:50 SuperLab
----------	-------------------------------

Derivatization 1 - spray:

Executed	13-Dec-2025 17:44:59 SuperLab
----------	-------------------------------

Scan derivatized plate 1a - Scanner 4 (S/N: 210994):

Clycyrriza_glabra_20251213_164815

visionCATS

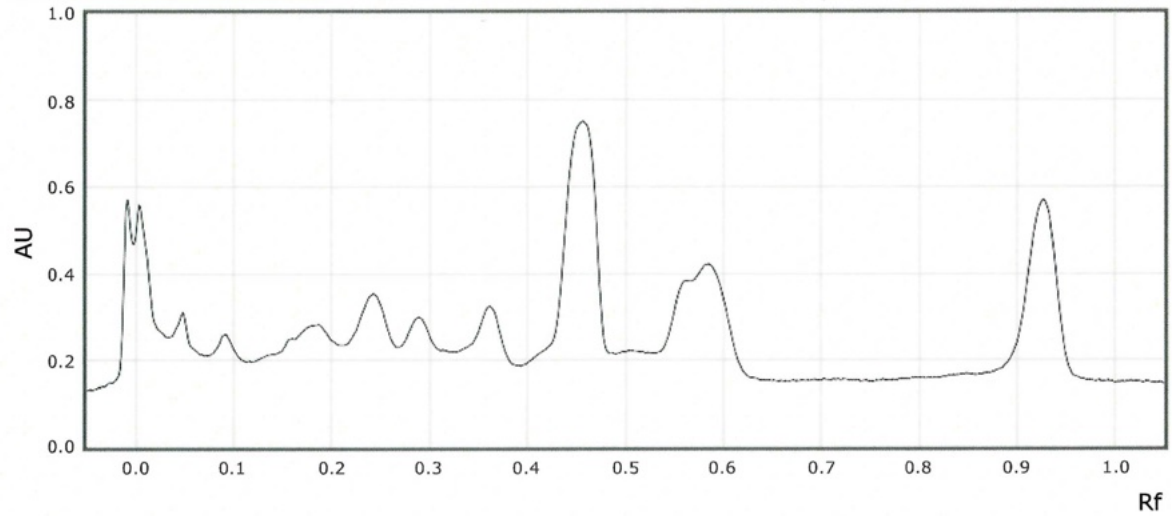
Executed 13-Dec-2025 17:45:02 SuperLab

Scan:

Wavelength 366 nm

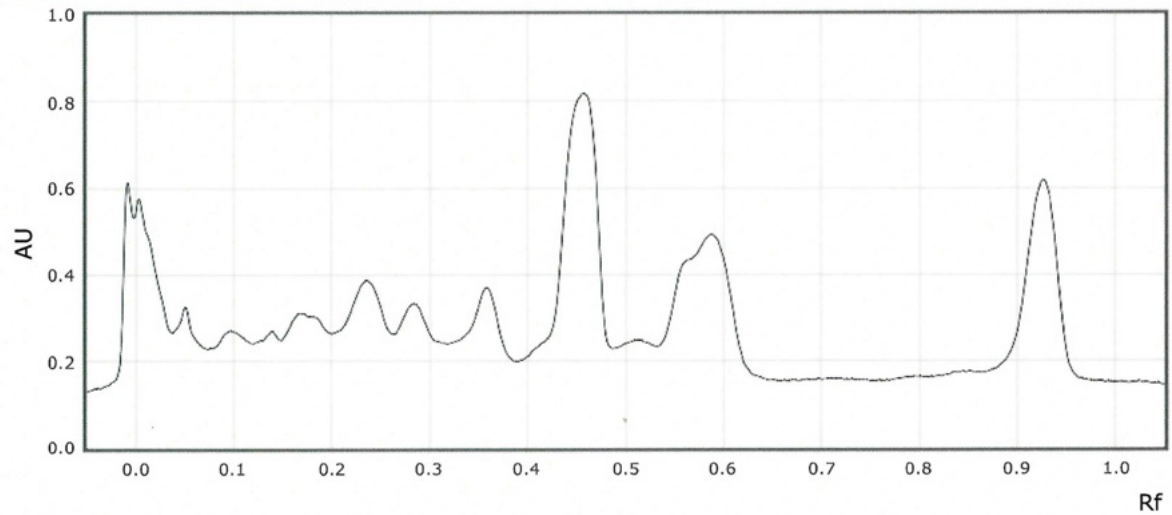
Track 1:

Type Single λ



Track 2:

Type Single λ

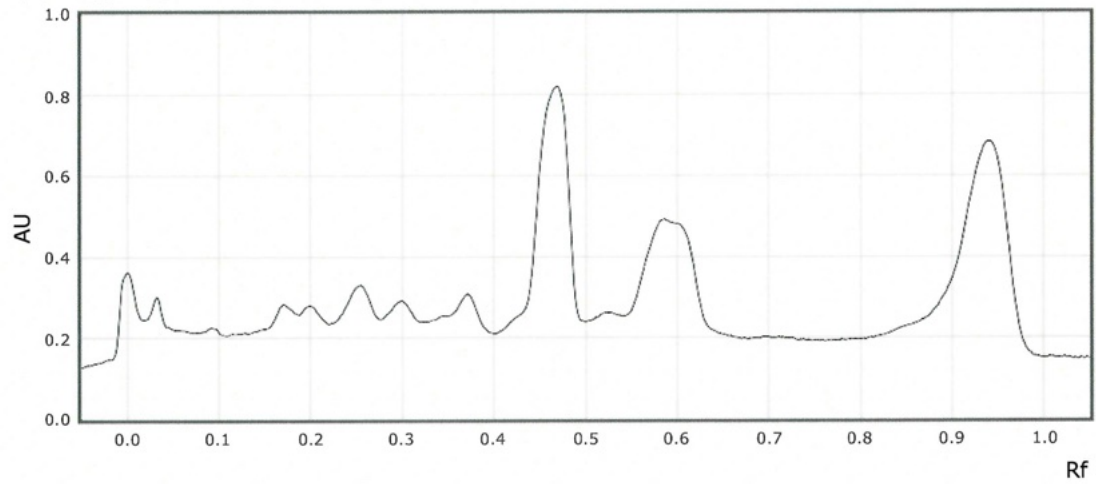


Track 3:

Type Single λ

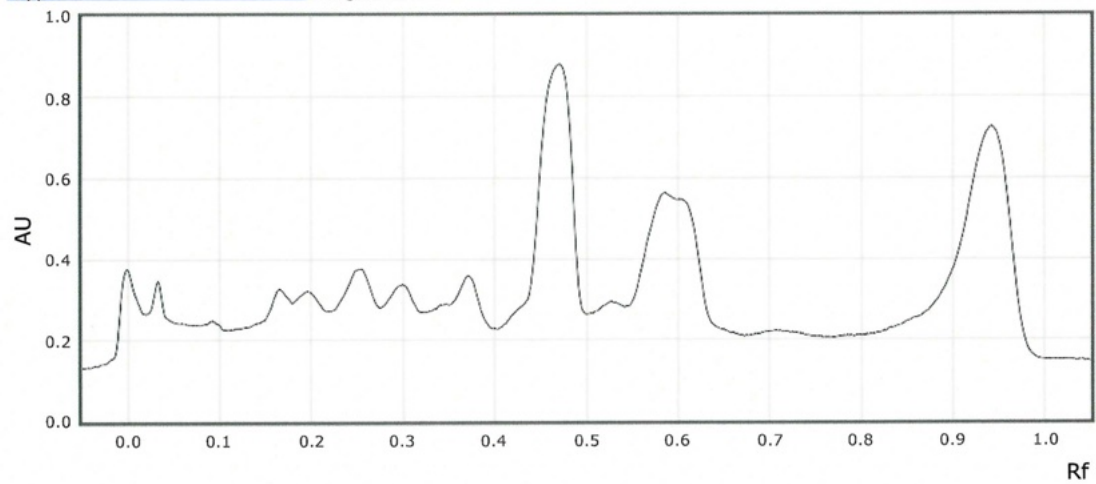
Glycyrriza_20251213_164815

visionCATS



Track 4:

Type Single λ



Evaluation 1 :

Validated	false
Step	Scan derivatized plate 1a
Concentration unit type	Mass / volume
Notes	

Definition:

References:

Samples:

Vial ID	Amount	Volume solution	Reference amount	Related to
Ts1		0.00 ml		
Ts2		0.00 ml		
Ts3		0.00 ml		
Ts4		0.00 ml		

Clycyrriza_glabra_20251213_164815

visionCATS

Integration parameters:

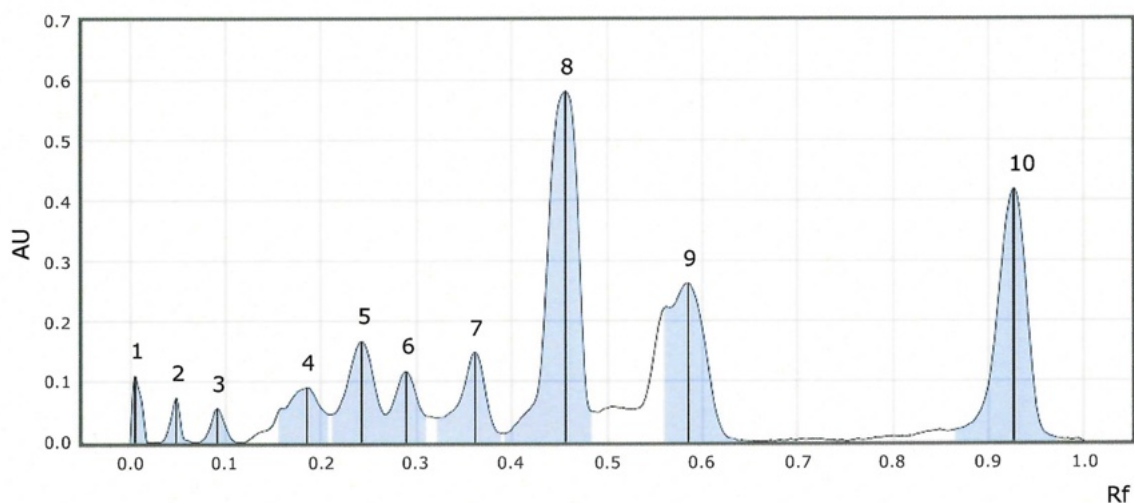
Bounds	[0.000,1.000]
Smoothing	Savitzky-Golay of order 3 and window 7
Baseline correction	Lowest slope with noise 0.05
Profile subtraction	None
Peaks detection	Gauss (legacy) with sensitivity 0.1, separation 1 and threshold 0.1

Scan:

Wavelength	366 nm
------------	--------

Track 1:

Type	Sample
Vial ID	Ts1
Description	Ts1
Volume	10.0 µl



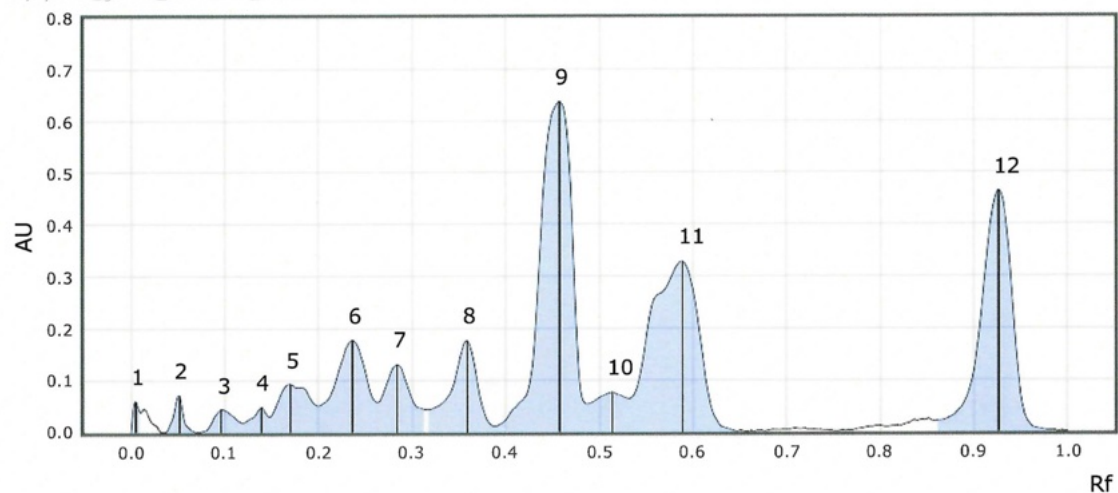
Peak #	Start		Max			End		Area		Manual peak	Substance Name
	Rf	H	Rf	H	%	Rf	H	A	%		
1	0.000	0.0000	0.005	0.1096	5.41	0.018	0.0000	0.00112	1.62	No	
2	0.031	0.0000	0.048	0.0735	3.63	0.066	0.0000	0.00080	1.16	No	
3	0.071	0.0000	0.091	0.0559	2.76	0.113	0.0000	0.00091	1.32	No	
4	0.155	0.0511	0.185	0.0905	4.47	0.209	0.0462	0.00375	5.42	No	
5	0.210	0.0461	0.242	0.1668	8.24	0.266	0.0457	0.00574	8.29	No	
6	0.268	0.0454	0.289	0.1169	5.77	0.311	0.0428	0.00343	4.95	No	
7	0.321	0.0396	0.361	0.1484	7.33	0.391	0.0133	0.00494	7.13	No	
8	0.393	0.0132	0.456	0.5814	28.73	0.485	0.0497	0.02171	31.35	No	
9	0.560	0.2217	0.585	0.2630	13.00	0.639	0.0009	0.01147	16.57	No	
10	0.858	0.0166	0.926	0.4179	20.65	0.973	0.0048	0.01539	22.21	No	

Track 2:

Type	Sample
Vial ID	Ts2
Description	Ts2
Volume	10.0 µl

Glycyrriza_glabra_20251213_164815

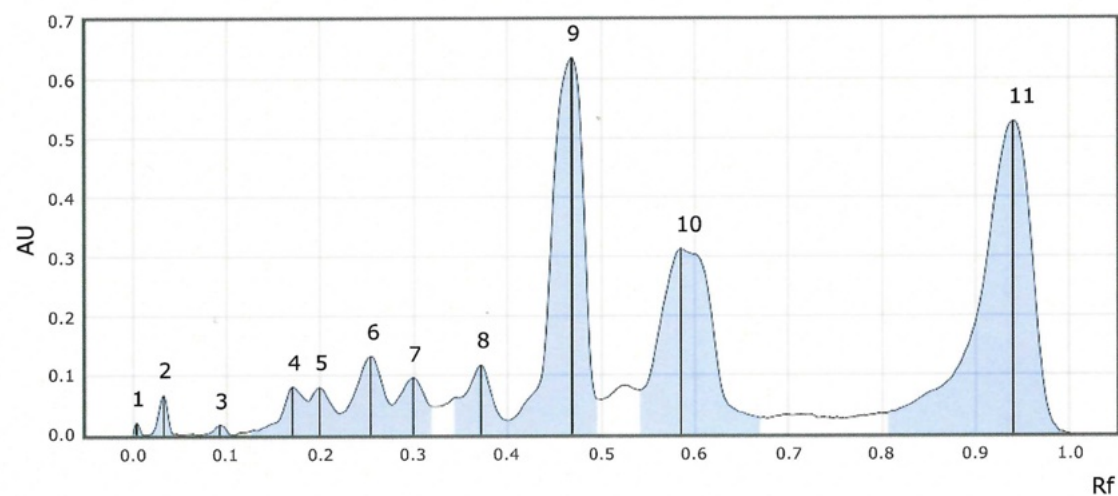
visionCATS



Peak #	Start		Max			End		Area		Manual peak	Substance Name
	Rf	H	Rf	H	%	Rf	H	A	%		
1	0.000	0.0000	0.005	0.0590	2.56	0.010	0.0386	0.00043	0.48	No	
2	0.036	0.0000	0.051	0.0718	3.11	0.071	0.0000	0.00080	0.89	No	
3	0.072	0.0000	0.096	0.0437	1.89	0.119	0.0176	0.00114	1.27	No	
4	0.119	0.0176	0.139	0.0480	2.08	0.147	0.0295	0.00093	1.04	No	
5	0.147	0.0295	0.170	0.0927	4.02	0.199	0.0511	0.00368	4.10	No	
6	0.199	0.0511	0.236	0.1778	7.70	0.263	0.0574	0.00701	7.80	No	
7	0.263	0.0574	0.284	0.1310	5.67	0.314	0.0431	0.00436	4.86	No	
8	0.318	0.0430	0.359	0.1772	7.68	0.388	0.0111	0.00587	6.54	No	
9	0.389	0.0111	0.458	0.6377	27.62	0.486	0.0536	0.02531	28.18	No	
10	0.486	0.0536	0.514	0.0766	3.32	0.532	0.0641	0.00311	3.46	No	
11	0.532	0.0641	0.589	0.3282	14.22	0.646	0.0008	0.01938	21.58	No	
12	0.858	0.0209	0.926	0.4651	20.14	0.980	0.0019	0.01778	19.80	No	

Track 3:

Type	Sample
Vial ID	Ts3
Description	Ts3
Volume	10.0 µl



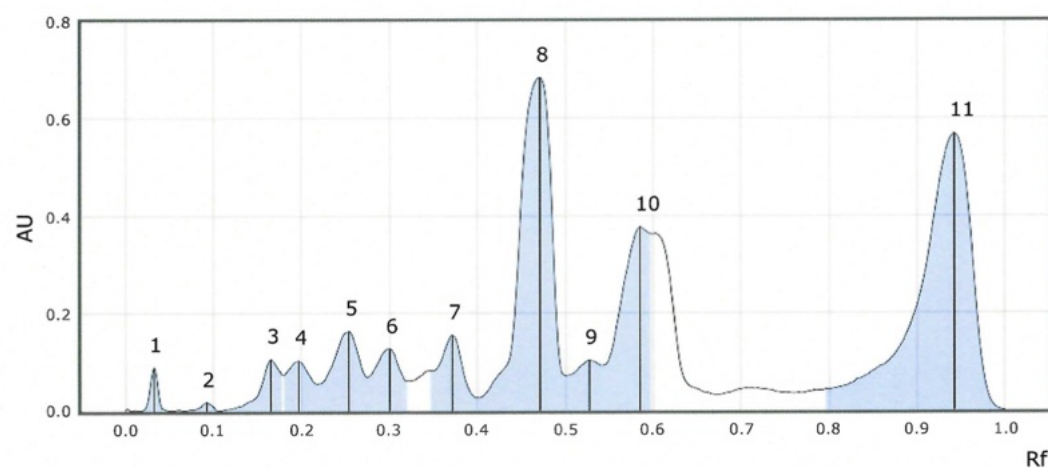
Clycyrriza_glabra_20251213_164815

visionCATS

Peak #	Start		Max			End		Area		Manual peak	Substance Name
	Rf	H	Rf	H	%	Rf	H	A	%		
1	0.000	0.0000	0.004	0.0195	0.94	0.011	0.0000	0.00012	0.12	No	
2	0.016	0.0000	0.033	0.0671	3.22	0.045	0.0014	0.00072	0.73	No	
3	0.072	0.0000	0.092	0.0157	0.76	0.106	0.0002	0.00023	0.24	No	
4	0.126	0.0070	0.170	0.0804	3.86	0.186	0.0565	0.00229	2.33	No	
5	0.186	0.0565	0.199	0.0789	3.79	0.220	0.0353	0.00207	2.11	No	
6	0.220	0.0353	0.254	0.1326	6.36	0.276	0.0502	0.00465	4.73	No	
7	0.276	0.0502	0.299	0.0961	4.61	0.321	0.0467	0.00322	3.27	No	
8	0.343	0.0617	0.371	0.1169	5.61	0.400	0.0230	0.00406	4.12	No	
9	0.401	0.0230	0.469	0.6356	30.49	0.499	0.0586	0.02548	25.89	No	
10	0.541	0.0739	0.585	0.3133	15.03	0.670	0.0269	0.02080	21.13	No	
11	0.806	0.0346	0.940	0.5286	25.35	0.990	0.0031	0.03478	35.34	No	

Track 4:

Type	Sample
Vial ID	Ts4
Description	Ts4
Volume	10.0 µl



Peak #	Start		Max			End		Area		Manual peak	Substance Name
	Rf	H	Rf	H	%	Rf	H	A	%		
1	0.018	0.0000	0.033	0.0898	3.60	0.051	0.0000	0.00088	0.80	No	
2	0.069	0.0004	0.092	0.0178	0.71	0.106	0.0000	0.00027	0.24	No	
3	0.109	0.0000	0.165	0.1055	4.23	0.179	0.0737	0.00275	2.50	No	
4	0.180	0.0736	0.196	0.1022	4.10	0.217	0.0551	0.00314	2.85	No	
5	0.217	0.0551	0.254	0.1627	6.53	0.275	0.0685	0.00617	5.60	No	
6	0.275	0.0685	0.300	0.1268	5.09	0.321	0.0611	0.00443	4.02	No	
7	0.344	0.0817	0.371	0.1546	6.20	0.399	0.0264	0.00521	4.72	No	
8	0.399	0.0264	0.471	0.6845	27.46	0.501	0.0711	0.02930	26.56	No	
9	0.501	0.0711	0.527	0.1031	4.14	0.542	0.0924	0.00371	3.37	No	
10	0.542	0.0924	0.585	0.3769	15.12	0.599	0.3624	0.01468	13.31	No	
11	0.794	0.0415	0.943	0.5685	22.81	1.000	0.0000	0.03974	36.03	No	

Calibration results:

Results:

Analyst:

Reviewer:

ДОДАТОК Б.2

Звіт хроматографічного дослідження екстрактів коренів солодки



World Leader in Planar Chromatography

Frangulae_Cortex_20251213_150809

visionCATS

Analysis: Frangulae_Cortex_20251213_150809

Path: Home/Data/VKYA

Based on method: Frangulae_Cortex

Created	13-Dec-2025 15:08:11 SuperLab
Modified	13-Dec-2025 17:57:04 SuperLab
Last HPTLC log	13-Dec-2025 17:57:04 Analysis modified
Explorer notes	

Track	Vial ID	Description	Volume	Position	Type
1	Ts1	Ts1	10.0 µl	A1	Sample
2	Ts2	Ts2	10.0 µl	A2	Sample
3	Ts3	Ts3	10.0 µl	A3	Sample
4	Ts4	Ts4	10.0 µl	A4	Sample

Sequence table notes

A track marked with 🚩 means: the application type is overridden in some evaluation(s).

System setup:

Software	Server pc, version 2.5.18262.1
ATS4	S/N:211124 (ATS4)
Chamber	N/A
Derivatization spray	N/A
Scanner4	S/N:210994 (SC4)

Chromatography

Plate layout:

Stationary phase	Merck, HPTLC plates silica gel 60 F 254
Plate format	200.0 x 100.0 mm
Application type	User
Application	Position Y: 8.0 mm, length: 8.0 mm, width: 0.0 mm
Track	First position X: 82.0 mm, distance: 12.0 mm
Solvent front position	88.0 mm
Notes	

Application 1 - ATS 4 (S/N: 211124):

Spray gas	Air
Sample solvent type	Methanol
Filling speed	15 µl/s
Predosage volume	200 nl
Retraction volume	200 nl
Dosage speed	150 nl/s
Filling quality	Standard
Rinsing cycles / vacuum	1 / 4 s
Filling cycles / vacuum	1 / 4 s
Rinsing solvent name	Methanol
Nozzle temperature	Unheated
Rack in use	
Instrument diagnostics	Valid diagnostics
Notes	

Development 1 - Chamber:

Frangulae_Cortex_20251213_150809

visionCATS

Tank	TTC 20x10
Mobile phase	water/methanol/ethyl acetate (13/17/100)
Saturation time	20 min
Use saturation pad	true
Use smartALERT	false
Volume front through	50 ml
Volume rear through	50 ml
Drying time	5 min
Drying temperature	Room temperature
Notes	

Derivatization 1 - spray:

Reagent name	50 g/L potassium hydroxide in 50 % ethanol
Reagent preparation	
Heating	none
Notes	

Scan derivatized plate 1a - Scanner 4 (S/N: 210994):

Scanner type	Single λ
Optimization for	Resolution
Measurement mode	Absorption
Filter	n/a
Detector mode	Automatic
Scanning speed	20 mm/s
Data resolution	100 μ m/step
Slit	5 x 0.2 mm, micro
Partial scan	No
Lamp	Deuterium & Tungsten
Wavelength(s)	254 nm
Instrument diagnostics	Valid diagnostics
Documentation step label	
Notes	

Scan derivatized plate 1b - Scanner 4 (S/N: 210994):

Scanner type	Single λ
Optimization for	Resolution
Measurement mode	Absorption
Filter	n/a
Detector mode	Automatic
Scanning speed	20 mm/s
Data resolution	100 μ m/step
Slit	5 x 0.2 mm, micro
Partial scan	No
Lamp	Deuterium & Tungsten
Wavelength(s)	366 nm
Instrument diagnostics	Valid diagnostics
Documentation step label	
Notes	

System suitability tests:

SST settings:

SST tracks	
------------	--

Data acquisition

Frangulae_Cortex_20251213_150809

visionCATS

Application 1 - ATS 4 (S/N: 211124):

Executed 13-Dec-2025 15:08:39 SuperLab

Development 1 - Chamber:

Executed 13-Dec-2025 16:02:43 SuperLab

Derivatization 1 - spray:

Executed 13-Dec-2025 16:02:47 SuperLab

Scan derivatized plate 1b - Scanner 4 (S/N: 210994):

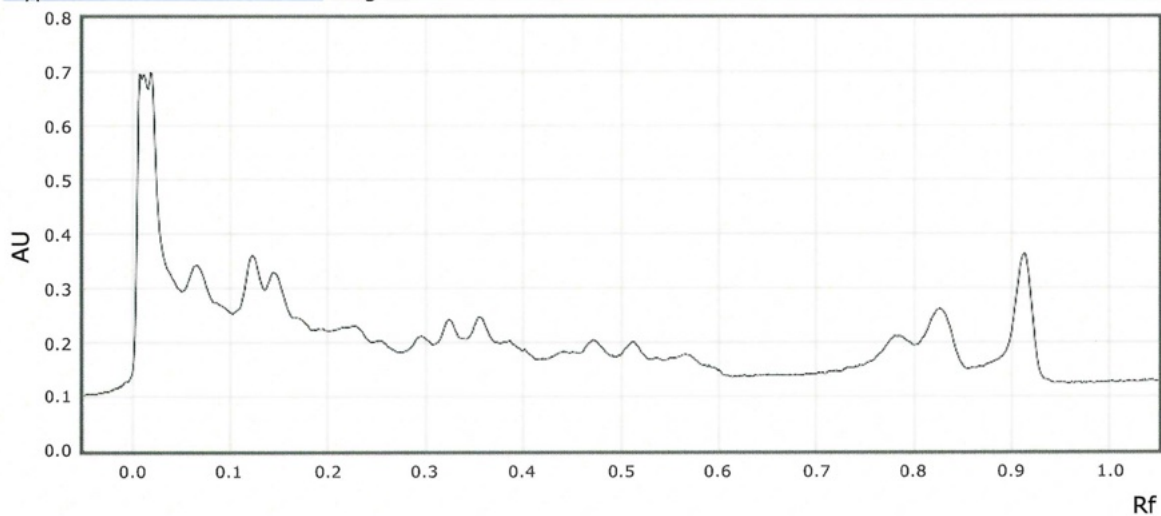
Executed 13-Dec-2025 16:16:36 SuperLab

Scan:

Wavelength 366 nm

Track 1:

Type Single λ

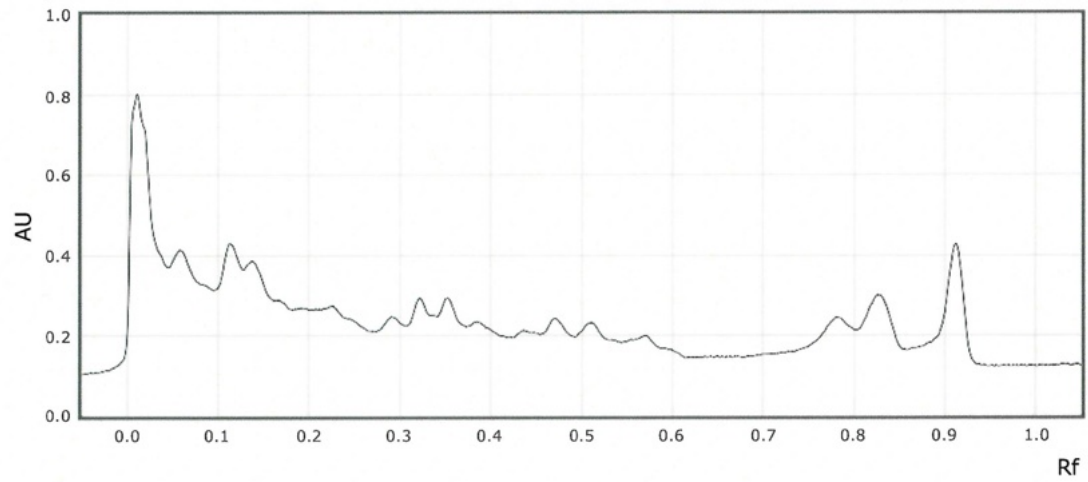


Track 2:

Type Single λ

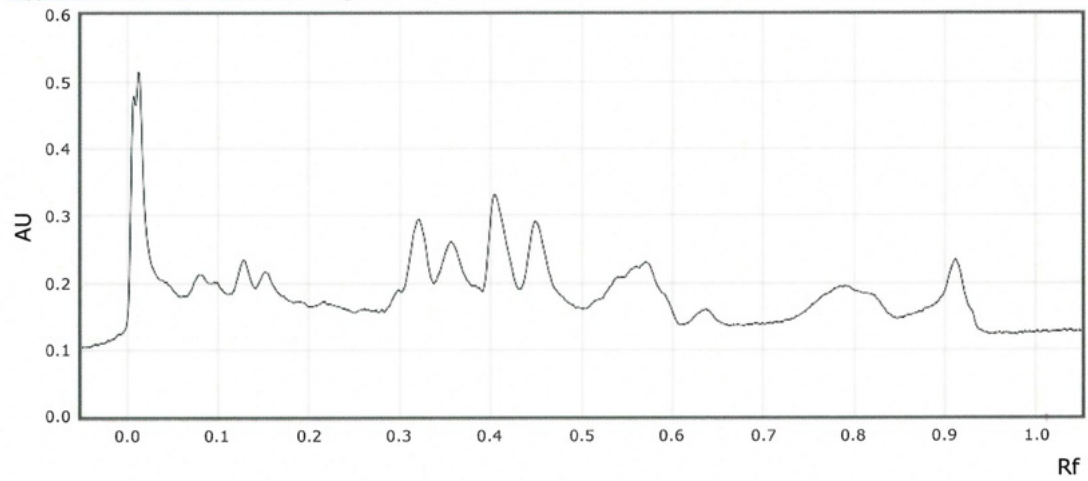
Frangulae_Cortex_20251213_150809

visionCATS



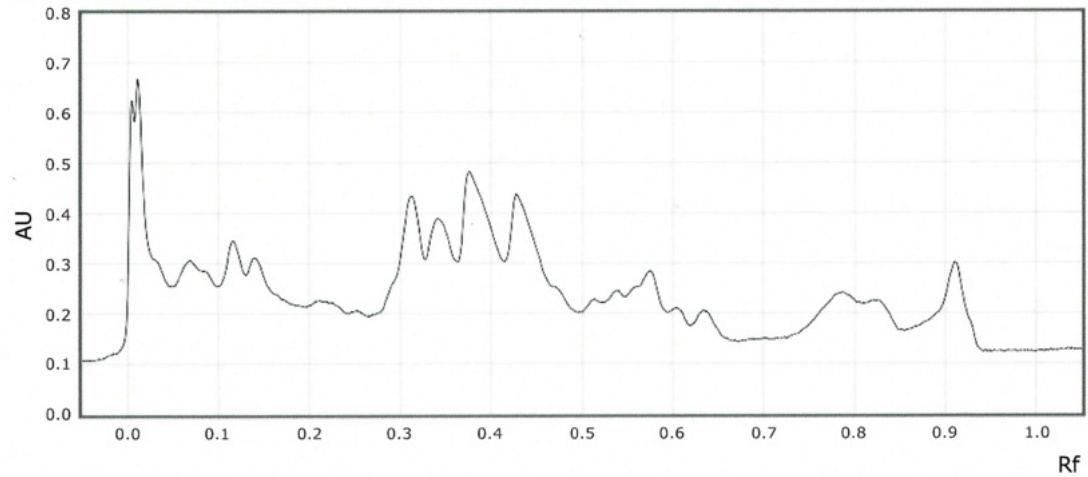
Track 3:

Type Single λ



Track 4:

Type Single λ



Evaluation 1 :

Validated	false
Step	Scan derivatized plate 1b
Concentration unit type	Mass / volume
Notes	

Definition:

References:

Samples:

Vial ID	Amount	Volume solution	Reference amount	Related to
Ts1		0.00 ml		
Ts2		0.00 ml		
Ts3		0.00 ml		
Ts4		0.00 ml		

Integration parameters:

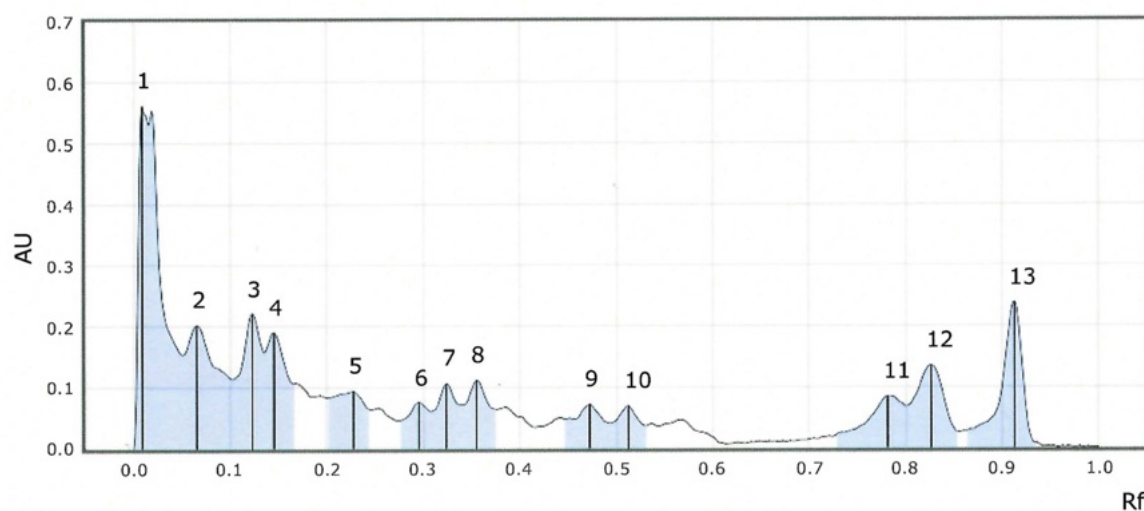
Bounds	[0.000,1.000]
Smoothing	Savitzky-Golay of order 3 and window 7
Baseline correction	Lowest slope with noise 0.05
Profile subtraction	None
Peaks detection	Gauss (legacy) with sensitivity 0.1, separation 1 and threshold 0.1

Scan:

Wavelength	366 nm
------------	--------

Track 1:

Type	Sample
Vial ID	Ts1
Description	Ts1
Volume	10.0 µl



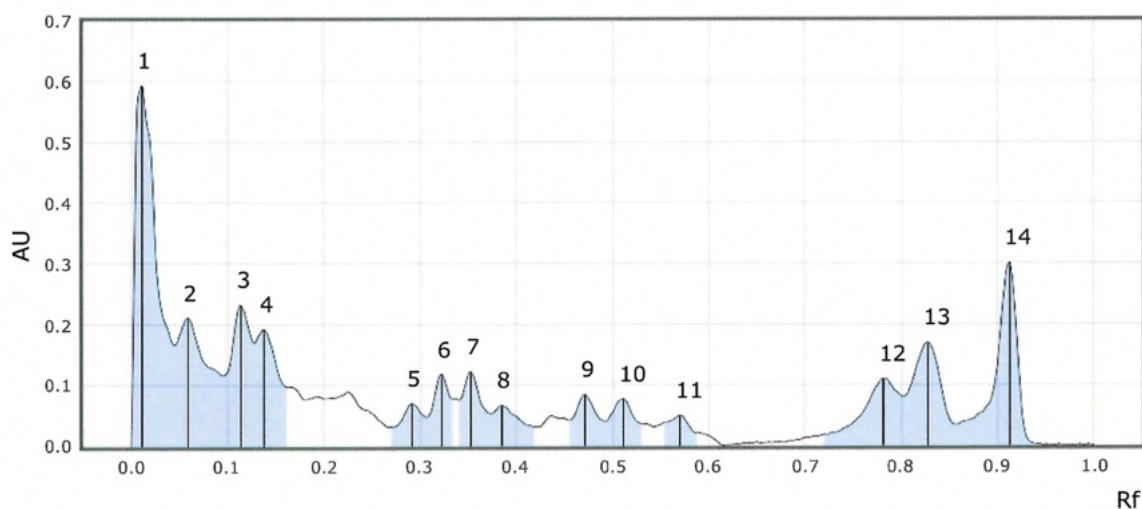
Frangulae_Cortex_20251213_150809

visionCATS

Peak #	Start		Max			End		Area		Manual peak	Substance Name
	Rf	H	Rf	H	%	Rf	H	A	%		
1	0.000	0.0000	0.009	0.5626	25.95	0.050	0.1543	0.01585	24.23	No	
2	0.050	0.1543	0.065	0.2024	9.33	0.101	0.1148	0.00804	12.30	No	
3	0.101	0.1148	0.122	0.2213	10.21	0.135	0.1584	0.00561	8.58	No	
4	0.135	0.1584	0.145	0.1910	8.81	0.166	0.1071	0.00482	7.37	No	
5	0.200	0.0836	0.228	0.0940	4.34	0.245	0.0638	0.00383	5.86	No	
6	0.274	0.0464	0.295	0.0758	3.49	0.307	0.0605	0.00209	3.19	No	
7	0.307	0.0605	0.324	0.1068	4.92	0.340	0.0717	0.00268	4.09	No	
8	0.340	0.0717	0.355	0.1128	5.20	0.376	0.0642	0.00310	4.74	No	
9	0.446	0.0476	0.472	0.0719	3.32	0.494	0.0412	0.00260	3.97	No	
10	0.494	0.0412	0.512	0.0694	3.20	0.531	0.0368	0.00195	2.99	No	
11	0.729	0.0222	0.781	0.0850	3.92	0.800	0.0686	0.00381	5.82	No	
12	0.800	0.0686	0.826	0.1362	6.28	0.855	0.0257	0.00486	7.43	No	
13	0.864	0.0279	0.912	0.2392	11.03	0.935	0.0074	0.00617	9.43	No	

Track 2:

Type	Sample
Vial ID	Ts2
Description	Ts2
Volume	10.0 µl



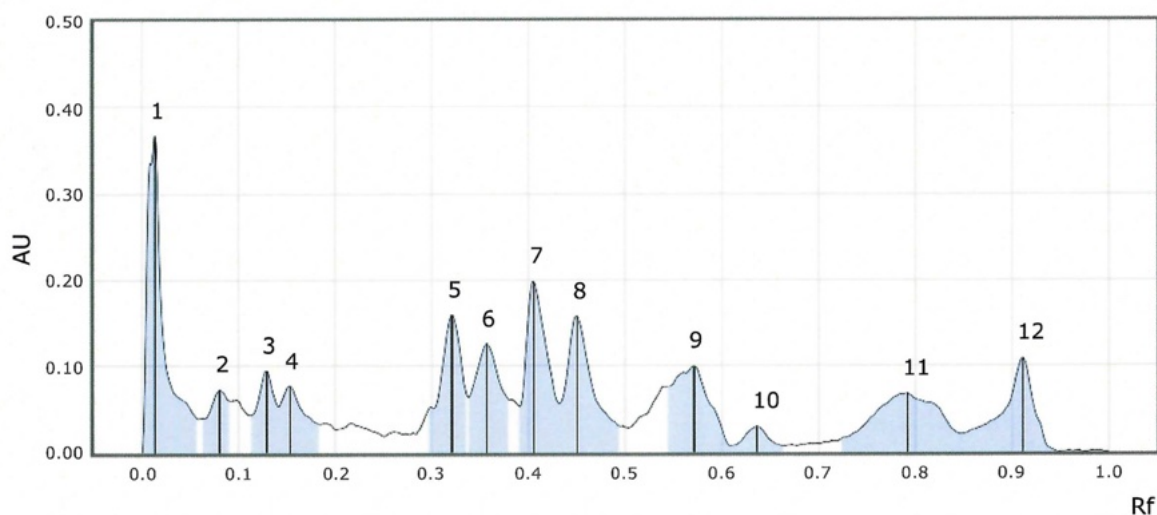
Peak #	Start		Max			End		Area		Manual peak	Substance Name
	Rf	H	Rf	H	%	Rf	H	A	%		
1	0.000	0.0000	0.011	0.5934	24.70	0.044	0.1681	0.01562	22.41	No	
2	0.045	0.1674	0.059	0.2115	8.81	0.095	0.1170	0.00806	11.57	No	
3	0.095	0.1170	0.114	0.2323	9.67	0.128	0.1705	0.00587	8.42	No	
4	0.128	0.1705	0.138	0.1927	8.02	0.163	0.0975	0.00532	7.64	No	
5	0.268	0.0322	0.291	0.0702	2.92	0.306	0.0484	0.00196	2.82	No	
6	0.306	0.0484	0.323	0.1186	4.94	0.335	0.0776	0.00248	3.55	No	
7	0.340	0.0762	0.352	0.1228	5.11	0.374	0.0542	0.00295	4.23	No	
8	0.374	0.0542	0.385	0.0671	2.79	0.422	0.0315	0.00238	3.42	No	
9	0.455	0.0427	0.471	0.0844	3.51	0.492	0.0403	0.00226	3.25	No	
10	0.492	0.0403	0.511	0.0773	3.22	0.530	0.0364	0.00215	3.08	No	
11	0.551	0.0360	0.570	0.0507	2.11	0.589	0.0214	0.00145	2.07	No	
12	0.716	0.0172	0.781	0.1110	4.62	0.802	0.0807	0.00515	7.39	No	
13	0.802	0.0807	0.828	0.1701	7.08	0.858	0.0349	0.00599	8.59	No	
14	0.858	0.0349	0.912	0.2998	12.48	0.941	0.0023	0.00807	11.57	No	

Track 3:

Frangulae_Cortex_20251213_150809

visionCATS

Type	Sample
Vial ID	Ts3
Description	Ts3
Volume	10.0 µl



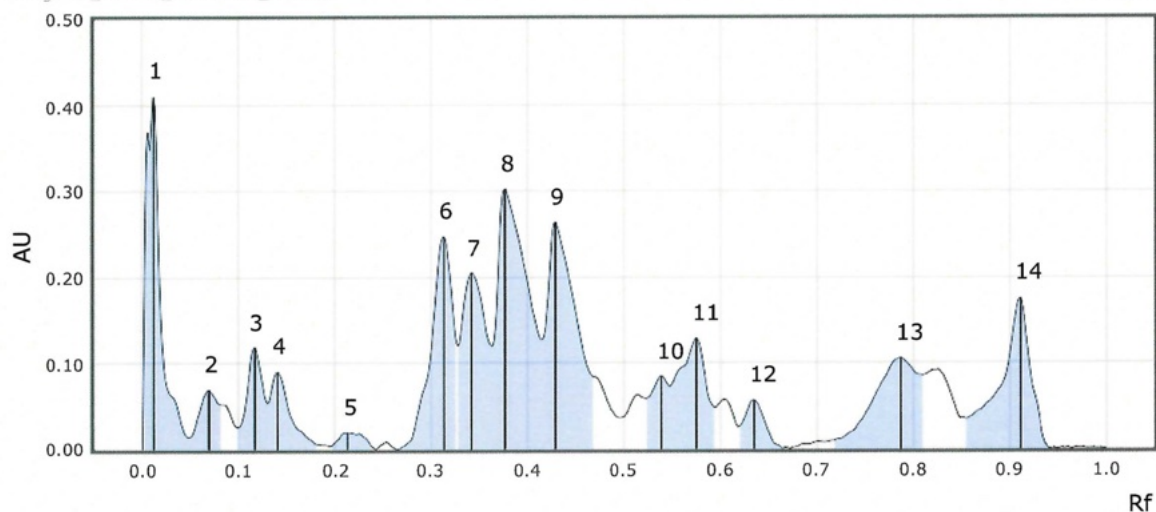
Peak #	Start		Max		%	End		Area		Manual peak	Substance Name
	Rf	H	Rf	H		Rf	H	A	%		
1	0.000	0.0000	0.013	0.3670	23.55	0.058	0.0392	0.00759	16.03	No	
2	0.059	0.0393	0.080	0.0727	4.67	0.091	0.0603	0.00184	3.90	No	
3	0.113	0.0437	0.129	0.0950	6.10	0.141	0.0540	0.00198	4.19	No	
4	0.141	0.0540	0.152	0.0776	4.98	0.184	0.0331	0.00229	4.84	No	
5	0.295	0.0479	0.320	0.1590	10.21	0.336	0.0651	0.00411	8.68	No	
6	0.338	0.0643	0.356	0.1257	8.07	0.380	0.0615	0.00395	8.35	No	
7	0.390	0.0536	0.405	0.1979	12.70	0.431	0.0566	0.00507	10.71	No	
8	0.431	0.0566	0.450	0.1578	10.13	0.495	0.0304	0.00518	10.95	No	
9	0.542	0.0761	0.571	0.0994	6.38	0.609	0.0072	0.00449	9.49	No	
10	0.609	0.0072	0.636	0.0296	1.90	0.664	0.0067	0.00093	1.96	No	
11	0.721	0.0136	0.792	0.0681	4.37	0.846	0.0210	0.00560	11.84	No	
12	0.846	0.0210	0.911	0.1086	6.97	0.950	0.0000	0.00428	9.05	No	

Track 4:

Type	Sample
Vial ID	Ts4
Description	Ts4
Volume	10.0 µl

Frangulae_Cortex_20251213_150809

visionCATS



Peak #	Start		Max			End		Area		Manual peak	Substance Name
	Rf	H	Rf	H	%	Rf	H	A	%		
1	0.000	0.0000	0.011	0.4107	18.04	0.048	0.0141	0.00727	11.01	No	
2	0.048	0.0141	0.069	0.0691	3.04	0.081	0.0523	0.00160	2.42	No	
3	0.099	0.0255	0.116	0.1188	5.22	0.130	0.0539	0.00229	3.46	No	
4	0.130	0.0539	0.140	0.0906	3.98	0.181	0.0060	0.00216	3.27	No	
5	0.195	0.0043	0.212	0.0192	0.84	0.241	0.0004	0.00061	0.92	No	
6	0.264	0.0000	0.313	0.2466	10.83	0.326	0.1221	0.00639	9.67	No	
7	0.328	0.1204	0.341	0.2046	8.99	0.362	0.1199	0.00585	8.85	No	
8	0.362	0.1199	0.376	0.3021	13.27	0.415	0.1277	0.01115	16.87	No	
9	0.415	0.1277	0.429	0.2635	11.58	0.469	0.0838	0.00929	14.06	No	
10	0.524	0.0588	0.539	0.0850	3.73	0.547	0.0729	0.00176	2.66	No	
11	0.547	0.0729	0.575	0.1286	5.65	0.594	0.0485	0.00429	6.50	No	
12	0.619	0.0248	0.635	0.0565	2.48	0.665	0.0005	0.00139	2.11	No	
13	0.719	0.0096	0.787	0.1056	4.64	0.810	0.0860	0.00566	8.57	No	
14	0.855	0.0347	0.911	0.1751	7.69	0.941	0.0000	0.00636	9.63	No	

Calibration results:

Results:

Analyst:

Reviewer: