

Lubomira BRONIARZ-PRESS, Daniela DULSKA, Waldemar SZAFERSKI

e-mail: lubomira.broniarz-press@put.poznan.pl

Zakład Inżynierii i Aparatury Chemicznej, Wydział Technologii Chemicznej, Politechnika Poznańska, Poznań

Wpływ mieszania na zmianę właściwości powierzchniowo czynnych roztworów saponin zawartych w owocach *Sapindus mukorossi*

Wprowadzenie

Saponiny to grupa związków chemicznych pochodzenia roślinnego należących do glikozydów, których masa cząsteczkowa wynosi 600-1500 kg/kmol. Są to naturalnie występujące surfaktanty wykazujące zdolności pieniące. Saponiny posiadają wiele właściwości medycznych takich jak zwiększanie efektywności szczepionek, działanie antynowotworowe oraz antybakteryjne [1]. Hamują również przyrost płytki cholesterolowej we krwi [2]. Owoce drzewa *Sapindus mukorossi*, powszechnie znane jako „orzeczki piorące”, ze względu na dużą zawartość saponin (13–15%) w łupinkach [3], już w czasach starożytnych były stosowane do prania, zarówno wełny, jak i jedwabiu, do czyszczenia biżuterii oraz jako wszelkiego rodzaju środki czyszczące, a także jako środki ochrony roślin. Są one do dziś stosowane w indyjskich pralniach oraz medycynie ludowej.

W przypadku ekstrakcji saponin z fazy stałej rozdrobnione cząstki ciała stałego łączą się z rozpuszczalnikiem i są mieszane do chwili, gdy większość rozpuszczonych składników aktywnych przejdzie do fazy ciekłej. W praktycznym zastosowaniu *orzesków piorących*, jako środka myjącego piorącego, uwalnianie saponin do wody odbywa się w procesie mieszania. Efektywność procesu zależy od temperatury oraz od intensywności mieszania surowca i ekstrahenta. Wykorzystanie łupin owocni *Sapindus mukorossi* zarówno w procesie prania ręcznego, jak i mechanicznego, przy kilkukrotnym efektywnym wykorzystaniu orzeszków pozwala na ekonomiczne i bezpieczne dla środowiska naturalnego zastosowanie ich na skalę przemysłową [4].

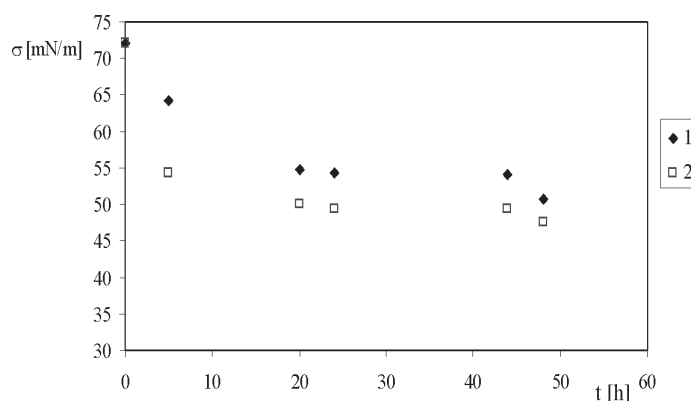
Celem niniejszej pracy było zbadanie właściwości powierzchniowo czynnych *orzesków piorących* oraz określenie wpływu czasu mieszania na ich zmianę.

Metodyka pomiarów

Badane owoce drzewa *Sapindus mukorossi* pochodziły z plantacji z okolic Tybetu [1]. Sporządzono roztwory o obliczeniowej zawartości saponin 100, 500, 1000 i 1500 ppm w roztworze. W tym celu odważano odpowiednią masę łupinek orzeszków *Sapindus mukorossi* i zanurzano w odpowiedniej ilości czystej wody. Tak przygotowane roztwory umieszczano w termostatowanym naczyniu i poddawano procesowi mieszania z częstotliwością obrotów $n = 5$ [1/s] przy momencie obrotowym $M = 0,05$ [Nm] w temperaturze 20°C przez okres 3600 s. W badaniach dynamicznych wykorzystano mieszadło łopatkowe. W odstępach co 600 s mierzono napięcie powierzchniowe tensjometrem cyfrowym K9 firmy Krüss wykorzystując metodę pierścieniową *Du Noüy'a*. Po upływie danego czasu, orzeszki suszono 24 h w suszarce w temperaturze 20°C, a następnie poddawano ponownej obróbce. Wykorzystano suszarkę SLW 115 ECO z automatycznym sterowaniem wymuszonym obiegiem powietrza oraz temperaturą i szybkością jej kompensacji na poziomie 0,1 C/15 s. Każda partia orzeszków był poddana pięciokrotnej cyklowi: nawilgacanie czystą wodą – mieszanie – suszenie. Dodatkowo przygotowano dwie próby o masach odpowiadających zawartości saponin w roztworze $z_s = 100$ i 1000 ppm, które pozostawiono w wodzie na 48h, nie poddając procesowi mieszania.

Dyskusja wyników

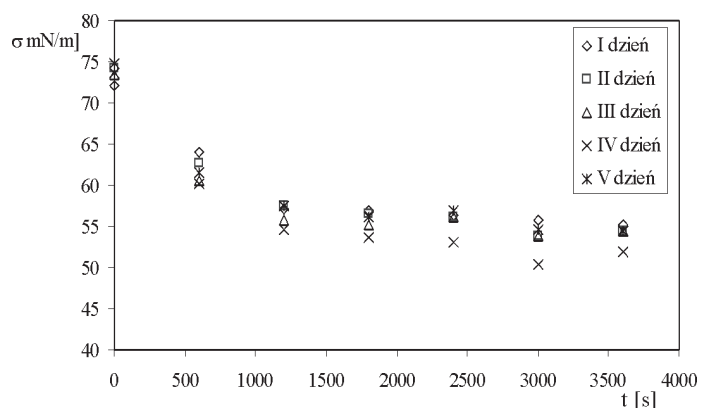
Wyniki pomiarów w warunkach statycznych przedstawiono na rys. 1. Najsilniejsze obniżenie napięcia powierzchniowego zaobserwowano w pierwszych 20 godzinach, po których wartości ustalały się na praktycznie stałym poziomie i wynosiły odpowiednio: $\sigma = 53,45$ [mN/m] dla pierwotnej zawartości saponin w mieszaninie $z_s = 100$ ppm i $\sigma = 49,1$ [mN/m] dla pierwotnej zawartości saponin w mieszaninie $z_s = 1000$ ppm. Z przeprowadzonych badań wynika więc, że im większe jest stężenie orzeszków, tym większe jest obniżenie napięcia powierzchniowego.



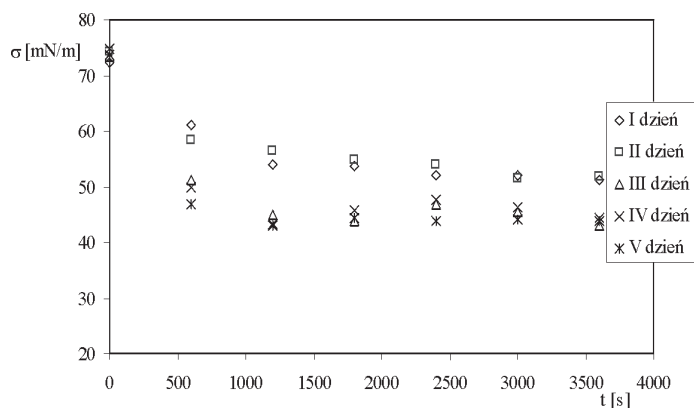
Rys. 1. Zmiany napięcia powierzchniowego w próbkach nie poddawanych procesowi mieszania: 1 – $z_s = 100$ ppm; 2 – $z_s = 1000$ ppm

Przykładowe wyniki badań przeprowadzonych w warunkach dynamicznych przedstawiono na rys. 2 i 3. Początkowa wartość w czasie $t = 0$ odpowiadała czystej wodzie, w której umieszczono badaną naważkę orzeszków.

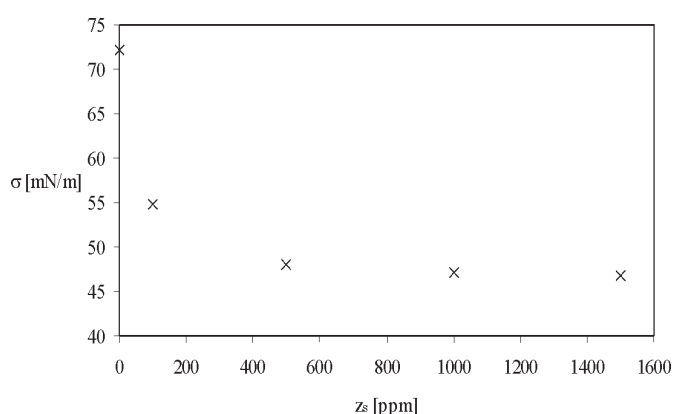
W warunkach dynamicznych najsilniejsze zmiany napięcia powierzchniowego występowały już po 600 s, natomiast ustalanie się wartości obserwowano po czasie mieszania $t = 1200$ s. Obraz wpływu zawartości saponin w mieszaninach badanych przedstawiono na rys. 4. Odpowiednio uzyskano docelowe obniżenie napięcia powierzchniowego o 24,1% dla zawartości $z_s = 100$ ppm, o 33,4% dla $z_s = 500$ ppm oraz o 34,8% dla $z_s = 1000$ ppm.



Rys. 2. Zmiany wartości napięcia powierzchniowego w zależności od czasu mieszania w kolejnych dniach eksperymentu dla roztworu o obliczeniowej zawartości saponin $z_s = 100$ ppm



Rys. 3. Zmiany wartości napięcia powierzchniowego w zależności od czasu mieszania w kolejnych dniach eksperymentu, dla roztworu o obliczeniowej zawartości saponin $z_s = 500$ ppm



Rys. 4. Wpływ zawartości saponin w mieszaninie na obniżenie wartości napięcia powierzchniowego w warunkach dynamicznych

W wyniku opracowania danych pomiarowych uzyskano następujące równanie korelacyjne:

$$\sigma_{\min} = 71,7z_s^{-0,06} \pm 2,3\% \quad (1)$$

słuszne dla z_s [ppm] > 0.

Wyniki badań tej pracy porównano z obserwacjami *Balakrishnana* i współpracowników [2], którzy badali zmiany właściwości fizykochemicznych w mieszaninach czystych saponin pochodzących z łupinek *orzeszków piorących*, uzyskiwanych na drodze ekstrakcji w wodzie z udziałem siarczanu amonu. *Balakrishnan* i współpracownicy [2] dla mieszaniny o zawartości substancji aktywnej rzędu 450 ppm w temperaturze 28°C uzyskali w warunkach statycznych maksymalne obniżenie napięcia powierzchniowego do wartości 40 [mN/m]. Uzyskane w tej pracy dane w warunkach statycznych po 48 godzinach dla zawartości

niejonowego surfaktantu 100 ppm są w granicach błędów pomiarowych praktycznie takie same.

Balakrishnan i współpracownicy [2] stwierdzili jednocześnie, że w przypadku badanych surfaktantów naturalnych stężenie 450 ppm odpowiada wartości krytycznego stężenia micelnego *CMC*. Wyniki badań tej pracy otrzymane w eksperymencie dla saponin uwolnionych na drodze mieszania po czasie godzin z łupinek *orzeszków piorących* są w przybliżeniu zgodne z danymi uzyskanymi dla roztworów czystych saponin wyekstrahowanych metodami laboratoryjnymi [2]. Z punktu widzenia technologicznego 24-krotne obniżenie czasu ekstrakcji świadczy o przewadze zastosowanej metody dynamicznej.

Należy jednocześnie zaznaczyć, że w obu rodzajach zastosowanego w tej pracy eksperymentu zaobserwowano zmiany w zabarwieniu i twardości badanych orzeszków. Z ciemnobrązowej barwy pierwotnej zmieniały zewnętrzną barwę na jasnobrązową, a wewnętrzne powierzchnie łupinek przybierały zabarwienie białe. Przed przystąpieniem do eksperymentu łupinki były twarde i trudno łamliwe, natomiast po badaniach stawały się kruche. Ta zmiana właściwości fizycznych sugeruje degradację saponin poprzez rozerwanie łańcuchów glikozydowych, więc utratę ich właściwości powierzchniowych [4], czego nie odnotowano w trakcie prowadzonych badań wartości napięcia powierzchniowego.

Wnioski

W pracy badano zmianę właściwości powierzchniowych saponin zawartych w owocach drzewa *Sapindus mukorossi* pod wpływem mieszania z liczbą obrotów mieszadła w przybliżeniu odpowiadającą obrotom pralki oraz pozostawionych w wodzie na 48 h. Przeprowadzone badania potwierdziły właściwości powierzchniowe badanych *orzeszków piorących*. Wykazały, że dla potrzeb prania nie jest konieczne wykorzystywanie czystych saponin zawartych w łupinkach, uzyskiwanych w warunkach laboratoryjnych na drodze ekstrakcji z udziałem alkoholu bądź siarczanu amonu. Ekstrakcja saponin do wody poprzez proces mieszania łupinek *orzeszków piorących*, jest w równym stopniu wydajna z punktu maksymalnego obniżenia napięcia powierzchniowego. Uzyskane wyniki są zgodne z wartościami napięcia powierzchniowego przedstawionymi w literaturze dla czystych saponin uzyskanych w warunkach laboratoryjnych. Zmiana wyglądu zewnętrznego badanych orzeszków po przeprowadzonych eksperymentach może sugerować rozpoczęty w nich proces degradacji saponin [4]. Stanowi to podstawy do rozszerzenia badań ukierunkowanych na zmianę temperatury procesu, częstości obrotów mieszadła oraz wykorzystanie różnych typów mieszadeł.

LITERATURA

- [1] *S. Mitra, S. Dungan*: J. Agric. Food Chem. **45**, 1587 (1997).
- [2] *S. Balakrishnan, S. Varughese, A.P. Deshpande*: Tenside Surf. Det. **43**, 262 (2006).
- [3] *N. Kircher, A. DePaiva*: Indische Waschnüsse & Co. Waschmittel, die man pflücken kann, Smaragd, 2005.
- [4] Encyklopedia zielarstwa i ziołolecznictwa, PWN, Warszawa 2000.