



národní  
úložiště  
šedé  
literatury

## **Extrakce tálového mýdla vybranými organickými rozpouštědly**

Rousková, Milena  
2011

Dostupný z <http://www.nusl.cz/ntk/nusl-42782>

Dílo je chráněno podle autorského zákona č. 121/2000 Sb.

Tento dokument byl stažen z Národního úložiště šedé literatury (NUŠL).

Datum stažení: 11.06.2024

Další dokumenty můžete najít prostřednictvím vyhledávacího rozhraní [nusl.cz](http://www.nusl.cz) .

# EXTRAKCE TÁLOVÉHO MÝDLA VYBRANÝMI ORGANICKÝMI ROZPOUŠTĚDLY

Ing. Milena Rousková, Ph.D., Ing. Aleš Heyberger, CSc.

Ústav chemických procesů AV ČR, v.v.i., Rozvojová 2/135, 165 02 Praha 6 – Suchbátka, www.icpf.cas.cz,  
e-mail: rouskova@icpf.cas.cz, tel.: +420 220 390 235, fax: +420 220 920 661

## Abstrakt

Při výrobě sulfátové buničiny vzniká jako odpadní produkt tálové mýdlo. V současnosti je v důsledku vysokých cen elektrické energie a tepla spalováno pro jejich výrobu, ačkoli obsahuje cenné látky prospěšné lidskému zdraví. Mezi nejcennější složky patří zejména rostlinné steroly (fytosteroly), které lze z této suroviny s výhodou získat kapalinovou extrakcí. Cílem práce bylo porovnat výtěžky fytosterolů touto technologií při použití několika extrakčních činidel, doporučených v literárních zdrojích. Testován byl hexan, limonen, isobutanol, methylisobutylketon a methyltercbutylether, které se navzájem liší svou polaritou. Nejvyšší výtěžky poskytoval isobutanol – 67% celkových sterolů, resp. 89%  $\beta$ -sitosterolu. K nevýhodám většiny testovaných rozpouštědel pro jejich širší uplatnění v praxi patří zejména tvorba nežádoucí neodstranitelné tuhé mezivrstvy, nebo částečná rozpustnost ve vodné fázi, či příliš vysoký bod varu.

**Klíčová slova:** extrakce kapalina-kapalina, tálové mýdlo, fytosteroly,  $\beta$ -sitosterol

## 1. Úvod

Tálové mýdlo je bohatou směsí látek, která v celulózkách odpadá při sulfátové výrobě buničiny po oddělení celulózových vláken. Jeho složení je závislé na poměru a druhu zpracovávané dřevní hmoty [1]. Průměrně obsahuje 30-50% vody, 20-60% solí mastných a/nebo pryskyřičných kyselin, 5-30% nezmýdelnitelných látek (např. sterolů, stanolů, mastných alkoholů, diterpenů, stilbenů) a v menší míře např. lignin, merkaptany, polysulfidy aj. Nejčastěji tálové mýdlo slouží přímo v celulózkách ke krytí energetických potřeb, v průmyslu je dále používáno např. jako flotační činidlo při zpracování půd obsahujících měď, zinek nebo olovo nebo jako smáčedlo při výrobě textilních vláken.

Nezmýdelnitelný podíl tálového mýdla je tvořen řadou cenných látek s prokazatelným terapeutickým účinkem na lidské zdraví. Fytosteroly, zejména  $\beta$ -sitosterol, hrají důležitou roli v potravinářském a farmaceutickém průmyslu. Denní spotřeba 1-3 g sterolů jako potravinového doplňku snižuje hladinu LDL-cholesterolu v krevní plazmě o 9-19% [2]. Dále ovlivňují imunitní systém a vykazují preventivní účinek proti rakovině, zvláště rakovině tlustého střeva, prsů a prostaty [3], stejně jako proti ateroskleróze. Ve farmaceutickém průmyslu se používají při syntéze steroidních intermediátů pro výrobu hormonálních přípravků [4].

Pro separaci cenných látek z tálového mýdla/oleje se nejčastěji používají dva postupy, a to frakční vakuová destilace a kapalinová extrakce. Základem frakční destilace je nejprve okyselení tálového mýdla pro uvolnění veškerých mastných a pryskyřičných kyselin. Takto vzniklý tálový olej je následně destilován na jednotlivé frakce. Tepelné namáhání suroviny (>300°C) v tomto případě způsobuje ztrátu více než poloviny žádaného  $\beta$ -sitosterolu. Šetrnějším postupem je využití extrakce kapalina-kapalina, kdy většinou není nutné surovinu okyselovat. Není také potřeba vyšší teplota, proto při zpracování nevznikají nežádoucí produkty oxidačních, polymeračních či rozkladných reakcí. Surové tálové mýdlo je nutné před samotnou extrakcí upravit přidávkem vody, maximálně v poměru tálové mýdlo:voda 1:3

[5], a pokud je to nezbytné také přidavkem deemulgátoru, nejčastěji nižšího alkoholu [6] nebo ketonu [7]. Pro extrakci tálového mýdla je doporučována celá řada organických rozpouštědel, nejčastěji ze skupiny alkanů, např. hexan [7], hexan-heptanová frakce [6], propan [8], (methyl)-cyklohexan [5] aj. Mezi další doporučená rozpouštědla patří aromatické (benzen, toluen, xyleny) či chlorované (dichlorethen) uhlovodíky [6, 7], dialkylketony [9], estery (butylacetát, ethylpropionát, amylacetát) [10], ethery (diethylether, isopropylether) [6, 7] a další.

Náplní tohoto příspěvku je zpracování odpadního tálového mýdla extrakcí kapalinou za použití několika typů organických rozpouštědel. Hlavním cílem je porovnání obsahu farmaceuticky zajímavých látek – fytosterolů, především  $\beta$ -sitosterolu, získaných jednotlivými rozpouštědly.

## 2. Experimentální část

Studované tálové mýdlo (složení viz tabulka 1) bylo nejprve homogenizováno vodou a v případě nutnosti přidán deemulgátor (ethanol). Roztok byl dále extrahován za laboratorní teploty v mixer-settleru organickým rozpouštědlem (jejich seznam s vybranými vlastnosti uveden v tabulce 2). Poměr jednotlivých složek extrahovaného systému byl volen s ohledem na povahu použitých kapalin a maximalizaci výtěžku fytosterolů. Pro jednotlivé typy extrakčních rozpouštědel bylo hledáno optimum. Jednotlivé fáze (extrakt a rafinát) byly po extrakci separovány intenzivním odstředěním. Extrakt byl následně analyzován pomocí plynové chromatografie.

Tabulka 1. Vybrané složení studovaného tálového mýdla (hm.%).

Zdroj tálového mýdla	voda	$\beta$ -sitosterol	$\Sigma$ sterolů	% $\beta$ -sitosterolu <sup>b</sup>
Mondi – Ružomberok <sup>a</sup>	35,2	1,8	4,6	39,7

<sup>a</sup> Mondi Business Paper SCP Ružomberok, a.s. (Slovensko)

<sup>b</sup> z celkových sterolů

Tabulka 2. Vybrané vlastnosti testovaných organických rozpouštědel.

Typ rozpouštědla	Rozpouštědlo	Bod varu [°C při 20°C]	Hustota [g.cm <sup>-3</sup> ]
Uhlovodíky	Hexan	69	0,66
	Limonen	176	0,84
Alkoholy/ketony	Isobutanol	108	0,80
	Methylisobutylketon	117	0,80
Ethery	Methyltercbutylether	55	0,74

## 3. Výsledky a diskuze

Pro studium extrakce fytosterolů bylo vybráno tálové mýdlo ze slovenského Mondi Business Paper SCP, a.s. v Ružomberku. Naše dřívější experimenty [11] prokázaly, že se jedná o bohatý zdroj fytosterolů. Kromě rel. vysokého zastoupení  $\beta$ -sitosterolu, kampesterolu a stigmasterolu byly identifikovány i další příbuzné látky (cykloartenol, methylencykloartenol, citrostadienol, betulinol).

Tálové mýdlo bylo nejprve ztekuceno přidavkem vody. Některé typy extrakčních činidel vyžadovaly použití deemulgátoru (nízkomolekulárního alkoholu nebo ketonu) pro eliminaci pěnivosti. Ethanol příznivě ovlivňoval zejména hydrodynamiku systému, tj. rozsazování jednotlivých fází, extraktu a rafinátu. Podle Holmboma [7] jsou steroly a další vyšší alkoholy

lépe extrahovány v přítomnosti ketonu než alkoholu. Příznivé účinky ketonu, jako deemulgátoru, naše experimenty nepotvrdily. Jeho použití naopak mělo negativní vliv na výtěžky fytosterolů a homogenitu zpracovávaných systémů. Tvořila se nežádoucí mezivrstva, která představovala značné ztráty sledovaných látek.

Pro dosažení efektivní separace neutrálního podílu z roztoku tálového mýdla, s ohledem na maximalizaci výtěžku fytosterolů, byly provedeny studie s několika typy extrakčních činidel. Testovaná rozpouštědla byla vybrána ze skupiny uhlovodíků (hexan, limonen), alkoholů a ketonů (isobutanol, methylisobutylketon) a etherů (methyltercbutylether).

### 3.1 Uhlovodíky

První testovanou skupinou extrakčních činidel byly uhlovodíky, jmenovitě hexan a limonen.

V patentové literatuře je pro extrakci sterolové frakce z tálových mýdel nejčastěji doporučován hexan. Jeho výhodou je nízká polarita, velký rozdíl hustot vůči roztoku tálového mýdla, poměrně nízká teplota bodu varu příznivá pro jeho následnou separaci, chemická stabilita a zejména nemísitelnost s vodou.

Tabulka 3. Podmínky a výsledky extrakce tálového mýdla (TM) uhlovodíky.

Rozpouštědlo	Hexan	Limonen
Voda v nástřiku [%] - testováno	5-40	15-60
Ethanol v nástřiku [%]- testováno	5-45	15-60
Hm. poměr TM:voda:ethanol:rozpouštědlo	1:1:0,8:1,3	1:0,5:0,8:2
$\beta$ -sitosterol z TM [%]	0,2	0,9
$\Sigma$ sterolů z TM [%]	0,8	1,9
$\beta$ -sitosterol/ $\Sigma$ sterolů	25,0	47,4
Výtěžek $\beta$ -sitosterolu [%]	11,0	50,0
Výtěžek celkových sterolů [%]	17,4	41,3

Byly provedeny experimenty (tabulka 3), zaměřené na určení vlivu množství přídavku vody a deemulgátoru a také poměru množství extrakčního činidla k nástřiku surového tálového mýdla na výtěžek  $\beta$ -sitosterolu/ $\Sigma$  sterolů obsaženým v tálovém mýdle. Zvyšující se objem přidané vody (testováno v rozsahu 5-40% nástřiku) a ethanolu (5-45% nástřiku) v extrahovaném systému prakticky neměl vliv na výtěžek sledovaných fytosterolů. Při vyšších přídavcích docházelo pouze k naředění nástřiku s mírným zlepšením hydrodynamických vlastností extrahovaného roztoku a nikoliv ke zvýšené hodnotě distribučního koeficientu. Nejnížší testovaná hladina naopak přinášela problémy při homogenizaci a ztekucování surového tálového mýdla. Objem extrakčního činidla vykazoval daleko větší vliv než výše uvedené parametry, což potvrdilo poměrně nízkou hodnotu distribučního koeficientu fytosterolů. Byl testován hmotnostní poměr tálové mýdlo:hexan 1:1 až 1:4. Maximálního výtěžku fytosterolů bylo dosaženo při použití hmotnostního poměru tálové mýdlo:voda:ethanol:hexan 1:1:0,8:1,3. Od vyššího poměru tálové mýdlo:hexan již nedocházelo ke zvýšení množství extrahovaných fytosterolů, zvyšoval se jen objem extrakčního činidla nutný regenerovat. Přes poměrně vysoký obsah fytosterolů v tálovém mýdle z něj bylo možno extrakcí hexanem v jednom stupni získat pouze 0,2%  $\beta$ -sitosterolu, tedy výtěžek 11% a 0,8% celkových sterolů s výtěžkem 17%.

Dalším testovaným uhlovodíkem byl limonen (tabulka 3), jehož aplikace pro extrakci fytosterolů není v literárních zdrojích dosud studována. Limonen se jevil jako velmi vhodné extrakční činidlo pro další aplikaci fytosterolových extraktů v potravinářském průmyslu, neboť se získává lisováním kůry citrusových plodů. Výhodou limonenu je také jeho nemísi-

telnost s vodou. Maximálního výtěžku fytosterolů bylo dosaženo při použití hmotnostního poměru tálové mýdlo:voda:ethanol:limonen 1:0,5:0,8:2. Extrakce probíhaly po hydrodynamické stránce příznivě. V tomto uspořádání bylo v jednom stupni vyextrahováno 0,9%  $\beta$ -sitosterolu, resp. 1,9% celkových sterolů. Výtěžky se pohybovaly na hodnotách 50%, resp. 41%. Při nižším i vyšším objemu použitého extrakčního činidla nebylo získáno více než 1,5% celkových fytosterolů. Ačkoli extrakce limonenem poskytovala rel. vysoké výtěžky sledovaných látek, vyskytly se problémy s jeho regenerací vlivem jeho polymerace a oxidace při tepelném zpracování a skladování.

### 3.2 Alkoholy/ketony

Druhou skupinou rozpouštědel byly vyšší alkoholy a ketony. Výhodou těchto extrakčních činidel je, že není nezbytné přidávat další deemulgátor nutný k zamezení tvorby nežádoucí emulze či pěny, protože působí svou povahou v systému jako deemulgátory. Také hydrodynamika extrakčního procesu je příznivější. Z alkoholů byl testován isobutanol, z ketonů methylisobutylketon (MIBK).

**Tabulka 4.** Podmínky a výsledky extrakce tálového mýdla (TM) alkoholy a ketony.

Rozpouštědlo	Isobutanol	MIBK <sup>a</sup>
Voda v nástřiku [%] - testováno	15-65	30-60
Ethanol v nástřiku [%]- testováno	0-60	0-30
Hm. poměr TM:voda:rozpouštědlo	1:0,9:4	1:0,2:1,6
$\beta$ -sitosterol z TM [%]	1,6	0,3
$\Sigma$ sterolů z TM [%]	3,1	1,0
$\beta$ -sitosterol/ $\Sigma$ sterolů	51,6	30,0
Výtěžek $\beta$ -sitosterolu [%]	88,9	16,7
Výtěžek celkových sterolů [%]	67,4	21,7

<sup>a</sup> methylisobutylketon

Při extrakci tálového mýdla isobutanolem (tabulka 4) byl nejvyšší výtěžek fytosterolů dosažen při hmotnostním poměru tálové mýdlo:voda:isobutanol 1:0,9:4. Vyšší množství přidané vody mělo sice příznivý vliv na hydrodynamiku systému, ale negativně ovlivňovalo dosažené výtěžky sledovaných látek. Z tálového mýdla bylo získáno jedním stupněm 1,6%  $\beta$ -sitosterolu, resp. 3,1% celkových sterolů, což odpovídalo výtěžku 89%, resp. 67%. Byly také učiněny experimenty, které měly ujasnit, zda přidavek dalšího alkoholu zlepšil extrakční účinky či nikoli. Z výsledků vyplynulo, že přidaný ethanol výtěžky fytosterolů ovlivnil negativně, zejména zvýšenou vzájemnou rozpustností obou fází (vodné a organické). V testovaném rozsahu 0-60% ethanolu v nástřiku došlo k poklesu získaného množství sledovaných látek až o 50% oproti experimentům bez použití nízkomolekulárního alkoholu. Ačkoli se absolutní množství získaného  $\beta$ -sitosterolu jevílo slibně, relativně vysoká rozpustnost isobutanolu ve vodě (9,5 g/100 ml vody při 20°C) toto rozpouštědlo oproti ostatním námi testovaným extrakčním činidlům znevýhodňuje.

Dalším testovaným extrakčním činidlem byl keton, jmenovitě methylisobutylketon (tabulka 4). Při extrakci vodného roztoku tálového mýdla MIBK byl problém se separací jednotlivých kapalných fází. Oddělilo se poměrně malé množství čirého extraktu, z tálového mýdla bylo vyextrahováno 0,3%  $\beta$ -sitosterolu, resp. 1,0% celkových sterolů. Stejně jako v případě použití alkoholů měl přidavek dalšího alkoholu negativní vliv na výtěžek sledovaných látek, v testovaném rozsahu 0-30% ethanolu v nástřiku došlo k poklesu získaných fytosterolů cca o 1/3. Mezi extraktem a rafinátem se dále tvořila nežádoucí pevná fáze

(v některých případech až 1/4 celkového objemu), přídavek ethanolu či prodloužení doby odstředění tento problém neeliminovalo. Toto extrakční činidlo se z uvedených důvodů nejevilo perspektivní pro další intenzivnější studium.

### 3.3 Ethery

Poslední testovanou skupinou byly ethery, vybrán byl methylterbutylether (MTBE) pro svou nízkou mísitelnost s vodou (4,2 g/100 ml vody při 20°C) a nízký bod varu (tabulka 2), umožňující snadnou regeneraci rozpouštědla. Testován byl obsah vody v nástřiku v rozmezí 30-60% (tabulka 5). V tomto případě nebylo nutné přidávat deemulgátor. Naopak i relativně malý přídavek ethanolu do extrahovaného systému (již 15% vůči rozpouštědлу) způsoboval tvorbu homogenního roztoku, extrakce neprobíhala, došlo pouze k separaci malého množství tuhé fáze.

**Tabulka 5.** Podmínky a výsledky extrakce tálového mýdla (TM) methylterbutyletherem (MTBE).

Rozpouštědlo	MTBE
Voda v nástřiku [%] - testováno	30-60
Ethanol v nástřiku [%]- testováno	0
Hm. poměr TM:voda:rozpouštědlo	1:0,9:1,6
$\beta$ -sitosterol z TM [%]	1,0
$\Sigma$ sterolů z TM [%]	2,1
$\beta$ -sitosterol/ $\Sigma$ sterolů	47,6
Výtěžek $\beta$ -sitosterolu [%]	55,6
Výtěžek celkových sterolů [%]	45,7

Nejvyšší výtěžek fytoosterolů byl dosažen při hm. poměru tálové mýdlo:voda:MTBE 1:0,9:1,6. Z tálového mýdla bylo získáno 1,0%  $\beta$ -sitosterolu resp. 2,1% celkových sterolů, což odpovídalo výtěžku 56%, resp. 46%.

### 4. Shrnutí

V literatuře, zejména patentové, je pro extrakci fytoosterolů z tálových mýdel doporučena řada rozdílných extrakčních činidel. Náplní této práce bylo porovnání extrakční účinnosti jednotlivých extrakčních činidel na jednom typu tálového mýdla, zejména ve vztahu k výtěžkům celkových fytoosterolů, resp.  $\beta$ -sitosterolu.

Pro extrakční stanovení obsahu fytoosterolů, bylo vybráno tálové mýdlo z Mondi Business Paper SCP, a.s. Ružomberok (Slovensko). Testována byla rozpouštědla ze skupiny uhlovodíků (hexan, limonen), alkoholů a ketonů (isobutanol, methylisobutylketon) a etherů (methylterbutylether). Použité extrakční činidlo mělo vliv nejen na výtěžek žádaných fytoosterolů, ale také na podíl  $\beta$ -sitosterolu v celkových sterolech. Výtěžky celkových sterolů nebyly přímo závislé na typu použitého extrakčního činidla, rostly v řadě hexan (17%) < methylisobutylketon (22%) < limonen (41%) < methylterbutylether (46%) < isobutanol (67%). Výhodou testovaných uhlovodíků je jejich nemísitelnost s vodnou fází. Výtěžky fytoosterolů nebyly v tomto extrakčním systému závislé na množství vody a ethanolu v nástřiku, tyto složky měly výrazný vliv pouze na hydrodynamické vlastnosti. Při použití většiny ostatních rozpouštědel byl často problém se separací jednotlivých fází, či relativně nízkým podílem vyextrahovaných fytoosterolů. Dalšími nevýhodami byl vysoký bod varu, rel. vysoká rozpustnost ve vodě nebo chemická nestabilita. Z komplexního hlediska je hexan díky svým fyzikálním vlastnostem pro extrakci nejvhodnější, množství získaných fytoosterolů je ale

z testovaných rozpouštědel nejnižší. Limonen se, jako rozpouštědlo pocházející z přírodních zdrojů, jevil jako extrakční činidlo využitelné v potravinářském průmyslu, jeho značnou nevýhodou byla ale nestabilita během jeho skladování a regenerace. Isobutanol díky své rel. vysoké rozpustnosti ve vodě (9,5 g/100 ml vody při 20°C) není vhodný na použití ve větším měřítku. Při extrakci methyloisobutylketonem vznikal značný objem neodstranitelné mezifáze (až 1/4 celkového objemu), komplikující oddělení extraktu. Methyloisobutylether vykazoal díky svému nízkému bodu varu a vysoké těkavosti během manipulace s extrakčním systémem nezanedbatelné ztráty.

#### Literatura

- [1] Auhorn W. J., Niemelä K.: *Wochenblatt für Papierfabrikation* **134**, 1302-1313 (2006).
- [2] Amundsen A. L., Ose L., Nenseter M. S., Ntanos F. Y.: *Am. J. Clin. Nutr.* **76**, 338-344 (2002).
- [3] Awad A.B., Fink C.S.: *J. Nutr.* **130(9)**, 2127-2130 (2000).
- [4] Szykula J., Hebda C., Orpiszewski J., Saganska K.: *Biotechnol. Lett.* **13**, 917-922 (1991).
- [5] Hamunen A. (Sterol Technologies Ltd., Raisio, FI): EP 1190025B1 (C11B13/00).
- [6] Christenson R. M., Gloyer S. W. (Pittsburg Plate Glass Company, Pennsylvania): US 2530809 (C09F1/00).
- [7] Holmbom B., Avela E.: US 3965085 (C09F1/02).
- [8] Steiner C. S., Earle F. (Swift & Company, Chicago): US 2835682 (C07J9/00).
- [9] Hasselstrom T., Stoll M. (U. S. Industrial Chemicals. Inc., Newark, N.J.): US 2547208 (C11D15/00).
- [10] Vogel H. A., Christenson R. M. (Pittsburgh Plate Glass Company): US 2499430 (C07J75/00).
- [11] Rousková M., Heyberger A., Tříska J., Krtička M.: *Chemické listy* in press (2011).