



ΔιΧηNET

ΑΡΙΣΤΟΤΕΛΕΙΟ ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΘΕΣΣΑΛΟΝΙΚΗΣ  
ΣΧΟΛΗ ΘΕΤΙΚΩΝ ΕΠΙΣΤΗΜΩΝ  
ΤΜΗΜΑ ΧΗΜΕΙΑΣ

Διαπανεπιστημιακό, Διατμηματικό  
Πρόγραμμα Μεταπτυχιακών Σπουδών  
της Διδακτικής της Χημείας και Νέων Εκπαιδευτικών Τεχνολογιών

Καλκάνη Αφροδίτη

Διπλωματική Εργασία

*Η χρήση της μικροκυματικής εκχύλισης στην παραλαβή  
οργανικών ενώσεων.  
Μικροκυματική εκχύλιση αλιζαρίνης από φυσική χρωστική  
Rubia Tinctorum.  
Μία πράσινη εφαρμογή στην πειραματική διδασκαλία της  
Χημείας.*

## Πρόλογος

Η εκχύλιση αποτελεί μια από τις πιο διαδεδομένες διαχωριστικές τεχνικές στην ενόργανη χημική ανάλυση, αλλά και ένα από τα βασικά στάδια μιας ολοκληρωμένης βιομηχανικής, χημικής διεργασίας. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα να υπάρχει μια αυξανόμενη ανάγκη για συνεχή βελτίωση των τεχνικών της. Οι σημερινές απαιτήσεις, ωστόσο, δεν περιορίζονται στην ανάπτυξη τεχνικών, που θα εξασφαλίζουν μεγάλες ποσότητες προϊόντων με το χαμηλότερο δυνατό κόστος, αλλά αποσκοπούν στο σχεδιασμό οικονομικών και αποτελεσματικών διεργασιών, που θα οδηγούν σε υψηλής ποιότητας προϊόντα ενώ ταυτόχρονα θα είναι ασφαλείς για το προσωπικό, αλλά και φιλικές προς το περιβάλλον. Μια από τις τεχνικές εκχύλισης που φαίνεται να ανταποκρίνεται στα σημερινά, υψηλά, κριτήρια ποιότητας αλλά και στην "απαίτηση" για *Πράσινη Χημεία*, είναι η εκχύλιση με τη βοήθεια μικροκυμάτων.

Κατά τη συγγραφή της παρούσης εργασίας σκοπός μας ήταν αφενός να δώσουμε στον αναγνώστη τη δυνατότητα να αποκτήσει μια ολοκληρωμένη εικόνα γύρω από τη μικροκυματική εκχύλιση και αφετέρου να τον παροτρύνουμε, μέσα από τη διεξαγωγή κατάλληλων πειραμάτων, να διαπιστώσει από μόνος του την πράσινη διάσταση της τεχνικής και τις καινοτομίες που εισάγει.

Για την καλύτερη διάθεση αυτών των πληροφοριών θεωρήσαμε σκόπιμη την κατασκευή μιας ιστοσελίδας που περιλαμβάνει μια πλούσια βάση δεδομένων για τη μικροκυματική εκχύλιση και μπορεί να χρησιμοποιηθεί εξ ίσου καλά στην έρευνα και στη διδασκαλία καθώς και εκπαιδευτικής ιστοσελίδας που περιέχει ένα πρωτότυπο πράσινο πείραμα μικροκυματικής εκχύλισης το οποίο μπορεί να εκτελεστεί από μαθητές Λυκείου αλλά και από Φοιτητές.

Η εργασία αυτή πραγματοποιήθηκε το ακαδημαϊκό έτος 2007-2008 στο τμήμα Χημείας του Αριστοτελείου Πανεπιστημίου Θεσσαλονίκης (Διαπανεπιστημιακό Διατμηματικό πρόγραμμα μεταπτυχιακών σπουδών, Διδακτική της Χημείας και Νέες Εκπαιδευτικές Τεχνολογίες, ΔιΧηNET) υπό την επίβλεψη της καθηγήτριας Κωσταντίνας Χατζηαντωνίου-Μαρούλη.

Πιστεύω ότι τόσο η διεξαγωγή όσο και η συγγραφή μιας διπλωματικής εργασίας, είναι μια διαδικασία που εκτός από αφοσίωση, σωστή καθοδήγηση και μεθοδική δουλειά προϋποθέτει την αρμονική συνεργασία και συνύπαρξη καθηγητή και φοιτητή.

Με μεγάλη μου χαρά λοιπόν θέλω να ευχαριστήσω την υπεύθυνη καθηγήτριά μου κ. Κωνσταντίνα Χατζηαντωνίου-Μαρούλη, η οποία υπήρξε ο μόνιμος συνεργάτης μου σε όλα τα στάδια εξέλιξης της εργασίας, καθώς και τον καθηγητή Απόστολο Ι. Μαρούλη, για την υπόδειξη του θέματος, την αμέριστη επιστημονική αλλά και ηθική υποστήριξη και για την εμπιστοσύνη που μου έδειξαν σε όλη τη διάρκεια της εργασίας μου. Πάνω απ' όλα όμως τους ευχαριστώ θερμά για το χρόνο που τόσο απλόχερα μου αφιέρωσαν τα τελευταία δυο χρόνια, τις συμβουλές, τη βοήθεια και την καλόπιστη κριτική τους, που πιστεύω ότι έχουν βοηθήσει την εξέλιξή μου τόσο σε επιστημονικό όσο και σε προσωπικό επίπεδο.

Θα ήθελα επίσης να ευχαριστήσω τους συμφοιτητές μου Χατζημπαλάση Θεοδώρα, Πουλιόπουλο Πούλιο, Αργυροπούλου Ζωή και Κεραμιδά Κων/νο, που με τη βοήθεια, τις παρατηρήσεις και τα σχόλια τους συνέβαλλαν σημαντικά στη βελτίωση της εργασίας.

Τέλος, οφείλω ένα μεγάλο ευχαριστώ στους γονείς μου, Δημήτρη και Αλίκη, που όλο αυτό το διάστημα στάθηκαν δίπλα μου, στηρίζοντας τις επιλογές και την προσπάθειά μου.

## Περίληψη

Στην παρούσα εργασία περιγράφονται αναλυτικά οι ιδιότητες των μικροκυμάτων, η επίδρασή τους στα διάφορα υλικά και ειδικότερα στο νερό. Επιπλέον μετά από ενδελεχή έρευνα της βιβλιογραφίας, παρουσιάζονται συνοπτικά τα επιτεύγματα της μικροκυματικής εκχύλισης, οι παράμετροι που φαίνεται να επηρεάζουν τόσο την αποτελεσματικότητα όσο και την ταχύτητα της τεχνικής, τα σημαντικότερα συμπεράσματα που προκύπτουν μετά από σύγκριση της με τις συμβατικές μεθόδους εκχύλισης καθώς και σχολιασμένη βιβλιογραφία.

Στόχος, όμως, της παρούσης εργασίας δεν ήταν μόνον η συγγραφή ενός άρθρου επισκόπησης (review), που αναφέρεται σε μια νέα εκχυλιστική τεχνική, αλλά η ουσιαστική και σε βάθος κατανόησή του συγκεκριμένου θέματος από το σύνολο των μαθητών και φοιτητών, που πιστεύουμε ότι μπορεί να επιτευχθεί εφόσον το θεωρητικό υπόβαθρο συνοδευτεί από τα κατάλληλα πειράματα. Έτσι λοιπόν σχεδιάσαμε ένα πείραμα επίδειξης και ένα πρωτότυπο πράσινο πείραμα μικροκυματικής εκχύλισης, που μπορεί να εκτελεστεί από μαθητές Λυκείου αλλά και από Φοιτητές.

Ιδιαίτερη έμφαση δόθηκε στον αναλυτικό τρόπο παρουσίασης των πειραμάτων, ώστε να μην υπάρχει καμία δυσκολία κατά την εκτέλεσή τους. Πριν από τα πειράματα δίνεται ένα πλούσιο και ενδιαφέρον θεωρητικό υπόβαθρο, ώστε να μπορεί ο καθηγητής να επιλέξει, ότι θα τον βοηθήσει να κάνει μια ελκυστική και άρτια εισαγωγή στο πειραματικό μέρος. Στη συνέχεια και για κάθε πείραμα ξεχωριστά διατυπώνονται ξεκάθαρα οι σκοποί και οι στόχοι του, αναγράφονται τα απαιτούμενα όργανα, οι συσκευές, τα αντιδραστήρια και τα υλικά. Ακολουθεί η πειραματική διαδικασία που συνοδεύεται από το αντίστοιχο

πρωτότυπο φωτογραφικό υλικό, από αναλυτικά σχόλια σχετικά με τη χημεία που κρύβεται πίσω από το πείραμα και τέλος από φύλλα εργασίας, στα οποία οι ασκούμενοι καλούνται να απαντήσουν σε ορισμένες ερωτήσεις σχετικές προς το πείραμα που εκτέλεσαν (προεργαστηριακές και μεταεργαστηριακές ερωτήσεις). Στο εν λόγω πόνημα υπάρχουν επίσης οι απαντήσεις των προεργαστηριακών και μεταεργαστηριακών ερωτήσεων, η διάθεση των αποβλήτων καθώς και τα φύλλα δεδομένων ασφαλείας των χημικών που χρησιμοποιήθηκαν στα πειράματα (MSDS).

## ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

Πρόλογος	2
Περίληψη	4
<b>Πίνακας Περιεχομένων</b>	<b>6</b>
<b>1. Διαχωριστικές τεχνικές</b>	<b>9</b>
1.1 Εισαγωγή	10
1.2 Ταξινόμηση των διαχωριστικών τεχνικών	11
1.3 Εκχύλιση	14
1.3.1 Βασικές αρχές της εκχύλισης	15
1.3.2 Κλασσικές και εναλλακτικές τεχνικές εκχύλισης	18
<b>2. Μικροκυματική εκχύλιση</b>	<b>24</b>
2.1 Εισαγωγή	25
2.2 Μικροκυματική ακτινοβολία	26
2.3 Μηχανισμοί θέρμανσης με μικροκύματα	28
2.3.1 Παράγοντες που επηρεάζουν τη μετατροπή της ηλεκτρομαγνητικής ενέργειας σε θερμική	30
2.3.2 Δημιουργία υπέρθερμου νερού με τη βοήθεια μικροκυμάτων	34
2.4 Εκχύλιση με μικροκύματα. Ιστορική αναδρομή.	37
2.5 Διατάξεις εκχύλισης με μικροκύματα	49
2.6 Παράγοντες που επηρεάζουν την εκχύλιση με μικροκύματα	55
<b>3. Μικροκυματική εκχύλιση της αλιζαρίνης από τη φυσική χρωστική Rubia Tinctorum. Μια πράσινη εφαρμογή στην πειραματική διδασκαλία της χημείας.</b>	<b>58</b>
3.1 Εισαγωγή	59
3.2 Θεωρητικό υπόβαθρο	62
3.2.1 Φυσικές χρωστικές	64
3.2.2 Συνθετικές χρωστικές	68
3.2.3 Προέλευση και χρήσεις της αλιζαρίνης	74
3.3 Εργαστηριακός οδηγός	77

Κανόνες ασφαλείας κατά την εκτέλεση πειραμάτων	77
Χημείας	77
Πρώτες βοήθειες στην περίπτωση ατυχήματος	79
Βασικά όργανα και συσκευές ενός εργαστηρίου χημείας	80
3.3.1 Εκχύλιση με μικροκύματα	81
3.3.2 Πειραματική διάταξη	82
3.3.3 Συστήματα ασφαλείας του φούρνου μικροκυμάτων και κανόνες ασφαλείας για τους χρήστες	84
3.3.4 Νόμος των Lambert-Beer	86
3.3.5 Παρασκευή διαλυμάτων	87
3.3.6 Πείραμα επίδειξης: "Επίδραση οξέος και βάσης στο χρώμα της αλιζαρίνης"	88
3.3.6.1 Σκοπός του πειράματος	88
3.3.6.2 Στόχος του πειράματος	88
3.3.6.3 Σκεύη και όργανα- Αντιδραστήρια και υλικά	88
3.3.6.4 Πειραματική διαδικασία	88
3.3.6.5 Η χημεία του πειράματος	90
3.3.7 Πείραμα για μαθητές και φοιτητές: "Εκχύλιση αλιζαρίνης από τις ρίζες του φυτού ριζάρι (Rubia Tinctorum) με τη χρήση μικροκυματικής ακτινοβολίας"	92
3.3.7.1 Σκοπός του πειράματος	92
3.3.7.2 Στόχοι του πειράματος	92
3.3.7.3 Σκεύη και όργανα- Αντιδραστήρια και υλικά	93
3.3.7.4 Πειραματική διαδικασία	93
3.3.7.5 Αποτελέσματα και συζήτηση	95
3.3.8 Διάθεση αποβλήτων	96
3.3.9 Εργαστηριακή αναφορά	97
3.3.9.1 Προεργαστηριακές ερωτήσεις	97
3.3.9.2 Μέταεργαστηριακές ερωτήσεις	99

## 4. Παράρτημα 101

4.1 Σύμβολα	102
4.2 Μαθαίνω περισσότερα	103
4.2.1 Κρίσιμα δεδομένα ενός αερίου	103
4.2.2 Υπερκρίσιμο νερό	103
4.2.3 Υπέρθερμο νερό	104
4.2.4 Διηλεκτρική σταθερά	104
4.2.5 Πολυκυκλικοί αρωματικοί υδρογονάνθρακες	104
4.2.6 Βερβερίνη	105

4.2.7	Lippia sidoides	105
4.2.8	Mahonia Bealei	106
4.2.9	Ευτροφισμός	106
4.2.10	Βιοσυσσώρευση	107
4.2.11	Φωτογραφικό υλικό από την επίσκεψή μας στα Αμπελάκια	108
4.3	Απαντήσεις των προεργαστηριακών ερωτήσεων	112
4.4	Απαντήσεις των μεταεργαστηριακών ερωτήσεων	115
4.5	Φύλλα δεδομένων ασφαλείας υλικών (MSDS)	117

## 5. Βιβλιογραφικές πηγές 125



1

## Διαχωριστικές τεχνικές

## 1.1 Εισαγωγή

Μια ολοκληρωμένη χημική διεργασία απαιτεί, συνήθως, τον συνδυασμό μιας σειράς επιμέρους τεχνικών. Ένα αναπόσπαστο κομμάτι των τεχνικών αυτών είναι και οι διεργασίες διαχωρισμού και απομόνωσης. Πρόκειται για τεχνικές που βασίζονται στη μεταφορά μάζας μεταξύ δύο υλικών στην κίνηση, δηλαδή, ουσιών από μια περιοχή υψηλότερης σε μια άλλη χαμηλότερης συγκέντρωσης.

Οι διαχωριστικές τεχνικές εφαρμόζονται τόσο σε εργαστηριακό όσο και σε βιομηχανικό επίπεδο. Για παράδειγμα, κατά τη βιομηχανική παρασκευή ενός φαρμάκου χρησιμοποιούνται αρχικά για τον καθαρισμό των πρώτων υλών, για το διαχωρισμό των ενδιάμεσων προϊόντων, για την απομάκρυνση από το τελικό προϊόν προσμίξεων, που υποβαθμίζουν την ποιότητά του, ειδικότερα αν πρόκειται για τρόφιμα ή φάρμακα, ενώ τα τελευταία, κυρίως χρόνια, λόγω της αυστηρής νομοθεσίας σχετικά με τη φύση και τη διάθεση των βιομηχανικών αποβλήτων, χρησιμοποιούνται στην κατεργασία τους με σκοπό την απομάκρυνση των επικίνδυνων, για το περιβάλλον, ουσιών, ώστε να καθίστανται κατάλληλα για ασφαλή εναπόθεση σε αυτό.

Πολύ σημαντικός, όμως, είναι και ο ρόλος τους στη χημική ανάλυση. Για παράδειγμα, πριν την ποσοτική ή ποιοτική ανάλυση των συστατικών ενός μίγματος χρησιμοποιούνται διαχωριστικές τεχνικές όπως είναι η απόσταξη και η εκχύλιση, είτε για την άρση των παρεμποδίσεων, δηλαδή την απομάκρυνση ανεπιθύμητων ουσιών, που συνυπάρχουν με τα επιθυμητά συστατικά του δείγματος και επηρεάζουν το αποτέλεσμα της ανάλυσης, είτε για να συγκεντρώσουν το προς ανάλυση συστατικό σε ανιχνεύσιμα επίπεδα συγκέντρωσης (προσυγκέντρωση).

Για όλους τους παραπάνω λόγους τόσο τα χημικά εργαστήρια όσο και οι χημικές βιομηχανίες επενδύουν ένα σημαντικό χρηματικό ποσό για

την απόκτηση σύγχρονου και αξιόπιστου εξοπλισμού. Καθώς, όμως, ο εξοπλισμός δεν είναι από μόνος του ποτέ αρκετός για να οδηγήσει σε επιτυχείς διεργασίες, η κατανόηση της φυσικοχημείας που κρύβεται πίσω από κάθε διαχωρισμό αλλά και η γνώση των δυνατοτήτων του κάθε οργάνου, του πεδίου εφαρμογών της κάθε τεχνικής, των πλεονεκτημάτων της μιας τεχνικής έναντι κάποιας άλλης, των κριτηρίων με βάση τα οποία θα πρέπει να γίνεται η επιλογή τους και, τέλος, η εξοικείωση σε πρακτικό, πλέον, επίπεδο με την υπάρχουσα τεχνολογία αποτελούν βασικά και απαραίτητα εφόδια ενός καλού χημικού.

## 1.2 Ταξινόμηση των διαχωριστικών τεχνικών

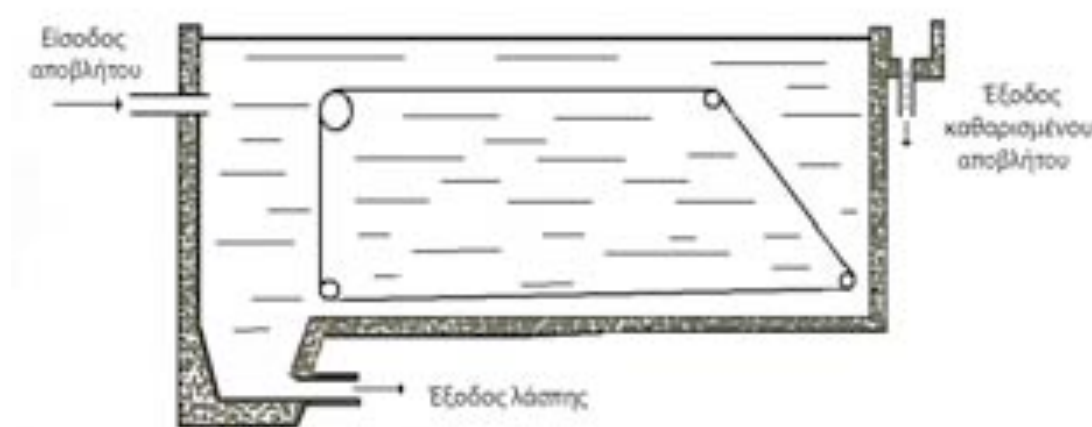
Οι διεργασίες διαχωρισμού διακρίνονται σε δυο μεγάλες κατηγορίες:

- τους μηχανικούς διαχωρισμούς και
- τις διεργασίες διάχυσης.

Οι μηχανικοί διαχωρισμοί εφαρμόζονται σε ετερογενή μίγματα και βασίζονται στις φυσικές διαφορές των συστατικών τους όπως είναι το μέγεθος, το σχήμα και η πυκνότητά τους. Ορισμένα από τα πιο αντιπροσωπευτικά παραδείγματα της κατηγορίας αυτής είναι τα ακόλουθα:

- κοσκίνηση, με την οποία διαχωρίζονται στερεά από άλλα στερεά ανάλογα με το μέγεθός τους
- διήθηση, με την οποία διαχωρίζονται τα στερεά από ένα υγρό ή αέριο μίγμα με τη βοήθεια ενός φίλτρου ή μιας μεμβράνης
- καθίζηση, όπου με την επίδραση της βαρύτητας διαχωρίζονται τα στερεά από ένα υγρό ή αέριο μίγμα και
- φυγοκέντριση, όπου με την επίδραση της φυγόκεντρης δύναμης διαχωρίζονται τα στερεά από ένα υγρό ή αέριο μίγμα.

Στις διεργασίες διάχυσης παρατηρείται μετακίνηση ενός ή και περισσοτέρων συστατικών μέσα σε ένα μίγμα λόγω κάποιου ερεθίσματος όπως είναι π.χ η διφορά στη συγκέντρωσή τους. Το στοιχείο που διαφοροποιεί τις τεχνικές αυτές από τους καθαρά μηχανικούς διαχωρισμούς είναι το γεγονός ότι βασίζονται, κυρίως, στις διαφορές στην τάση των ατμών και στη διαλυτότητα των διαφόρων συστατικών του μίγματος και όχι στην πυκνότητα ή το μέγεθος των σωματιδίων.



Εικόνα 1. Ορθογώνια δεξαμενή καθίζησης [25]

Τα πιο αντιπροσωπευτικά παραδείγματα αυτής της κατηγορίας, εκτός της εκχύλισης με την οποία και θα ασχοληθούμε αναλυτικά στη συνέχεια, είναι τα εξής:

- απόσταξη, η οποία χρησιμοποιείται συνήθως, για τον καθαρισμό οργανικών ενώσεων από προσμείξεις ή το διαχωρισμό μιγμάτων και βασίζεται στις διαφορετικές πτητικότητες των συστατικών της ένωσης ή του μίγματος αντίστοιχα.
- χρωματογραφικοί διαχωρισμοί, που βασίζονται στις διαφορές της πολικότητας των συστατικών ενός μίγματος.

Η επιλογή της μεθόδου διαχωρισμού είναι καθοριστική για την έκβαση του αποτελέσματος της εκάστοτε ανάλυσης και εξαρτάται από την ποσότητα και τη φύση του δείγματος, τη φύση του επιθυμητού

συστατικού αλλά και των προσμίξεων, την αναλυτική μέθοδο που θα εφαρμοστεί στη συνέχεια, το διαθέσιμο εξοπλισμό, την εμπειρία του προσωπικού και το συνολικό κόστος της ανάλυσης.

Πίνακας 1. Βιομηχανικές διεργασίες διαχωρισμού [25].

Όνομα	Τροφοδοσία	Διαχωριστικό μέσο	Βάση διαχωρισμού
Απόσταξη	Υγρό	Θερμότητα	Διαφορά στις πτητικότητες
Εξάτμιση	Υγρό	Θερμότητα	Διαφορά στις πτητικότητες
Απορρόφηση	Αέριο	Υγρό	Εκλεκτική διαλυτότητα
Εκχύλιση Υ/Υ	Υγρό	Μη αναμίξιμο υγρό	Διαφορά στη διαλυτότητα
Προσρόφηση	Αέριο ή υγρό	Στερεό προσροφητικό υλικό	Διαφορές δυνατότητας ρόφησης
Κρυστάλλωση	Υγρό	Ψύξη	Διαφορά στην τάση ψύξης
Ιοντοανταλλαγή	Υγρό	Στερεά ρητίνη	Νόμος της δράσης των μαζών
Ξήρανση	Υγρό-στερεό	Θερμότητα	Εξάτμιση νερού
Έκπλυση	Στερεά	Διαλύτης	Εκλεκτική διαλυτότητα
Επίπλευση	Στερεά	Ανερχόμενες αέριες φυσαλίδες/ τασενεργά	Εκλεκτική ρόφηση στις φυσαλίδες
Διήθηση	Υγρό & στερεό	Μέσο διήθησης	Διαφορά στο μέγεθος
Κατακάθιση	Υγρό & στερεό	Βαρύτητα	Διαφορά πυκνότητας
Φυγοκέντρωση	Υγρό & στερεό	Φυγόκεντρος δύναμη	Διαφορά πυκνότητας
Κυκλώνας	Αέριο & στερεό	Ροή	Διαφορά πυκνότητας
Ηλεκτροστατική καταβύθιση	Αέριο & λεπτά στερεά	Ηλεκτρικό πεδίο	Φορτίο των στερεών σωματιδίων
Χρήση πηκτών	Υγρό	Στερεά πηκτή	Διαφορά στο μοριακό μέγεθος.

### 1.3 Εκχύλιση

Η εκχύλιση, που αναφέρεται συνήθως στην κατανομή μιας ουσίας μεταξύ δυο μη αναμίξιμων διαλυτών, είναι μια χημική διεργασία με πολλές εφαρμογές στην καθημερινή ζωή του ανθρώπου. Η πιο χαρακτηριστική από αυτές είναι η παρασκευή αφεψημάτων, όπως είναι ο καφές και το τσάι. Εδώ με τη βοήθεια θερμού νερού το επιθυμητό υδατοδιαλυτό συστατικό, στο παράδειγμά μας οι μεθυλοξανθίνες, μεταφέρονται από τη φυτική πρώτη ύλη στην υδατική φάση.



Εικόνα 2. Φύλλα και ρόφημα τσαγιού [76, 77].

Πολλές είναι όμως, και οι βιομηχανικές εφαρμογές της εκχύλισης με πιο γνωστή ίσως, το διαχωρισμό των κλασμάτων του πετρελαίου. Για παράδειγμα το κλάσμα των λιπαντικών ελαίων με σημείο ζέσεως μεγαλύτερο των  $300^{\circ}\text{C}$  υφίστανται επεξεργασία με πολικούς διαλύτες, όπως η φαινόλη, προκειμένου να εκχυλιστούν τα αρωματικά συστατικά και να απομείνει ένα προϊόν πλούσιο σε παραφίνες και ναφθένια [1].

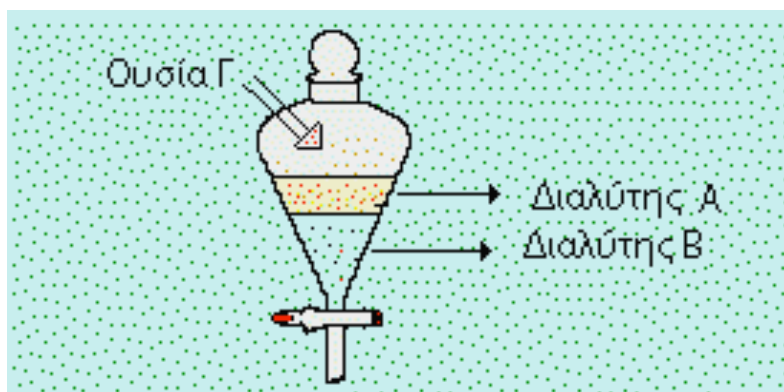
Η εκχύλιση, αποτελεί και μια από τις πιο διαδεδομένες διαχωριστικές τεχνικές στην ενόργανη χημική ανάλυση καθώς συγκεντρώνει πλεονεκτήματα όπως είναι η αποτελεσματικότητα, η ευκολία και το χαμηλό κόστος εφαρμογής. Τέλος, προσφέρει μεγάλη ευελιξία στην επιλογή των συνθηκών κατεργασίας του δείγματος (πίεση, θερμοκρασία, φύση και ποσότητα του διαλύτη), ενώ μπορεί να συνδυαστεί και με άλλες

αναλυτικές τεχνικές, όπως για παράδειγμα τις φασματοσκοπικές και τις χρωματογραφικές, βελτιώνοντας σημαντικά τα χαρακτηριστικά τους.

### 1.3.1 Βασικές αρχές της εκχύλισης

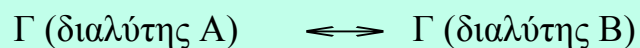
Πριν μελετήσουμε αναλυτικότερα τα διάφορα είδη των τεχνικών εκχύλισης θα πρέπει να αναφερθούμε στην ορολογία που χρησιμοποιείται για να εκφραστεί η κατανομή μιας ουσίας μεταξύ δυο φάσεων αλλά και η αποτελεσματικότητα ενός διαχωρισμού με την τεχνική αυτή.

Δύο, λοιπόν, από τις θεμελιώδεις έννοιες της εκχύλισης είναι η *σταθερά κατανομής* (Distribution Constant) και ο *συντελεστής κατανομής* (Distribution ratio or coefficient). Η σταθερά κατανομής,  $K_D$ , περιγράφει την κατανομή μιας ουσίας μεταξύ δύο μη αναμίξιμων διαλυτών.



Εικόνα 3. Κατανομή μιας ουσίας μεταξύ δυο μη αναμίξιμων διαλυτών.

Έτσι, όταν σε ένα σύστημα δύο διαλυτών Α και Β που δεν αναμιγνύονται μεταξύ τους προστεθεί μια ουσία Γ που είναι διαλυτή και στα δύο υγρά, ένα μέρος της ουσίας Γ διαλύεται στο διαλύτη Α και ένα άλλο μέρος της στο διαλύτη Β, ενώ πολύ σύντομα αποκαθίσταται στο σύστημα χημική ισορροπία που περιγράφεται από την εξίσωση:



Στην κατάσταση ισορροπίας η σταθερά κατανομής  $K_D$ , δίνεται από τη σχέση:

$$K_D = \frac{a_1}{a_2} \quad (1)$$

όπου  $a_1$  και  $a_2$  οι ενεργότητες της ουσίας  $\Gamma$  στους διαλύτες A και B αντίστοιχα. Η σταθερά κατανομής  $K_D$  εξαρτάται από τη φύση της ουσίας, τη φύση των δύο διαλυτών και τη θερμοκρασία του όλου συστήματος ενώ είναι ανεξάρτητη από τις ποσότητες των δύο διαλυτών, την επιφάνεια επαφής τους και τη συνολική ποσότητα της διαλυμένης ουσίας [2].

Στην ειδική περίπτωση πολύ αραιών διαλυμάτων, όπου οι ενεργότητες της διαλυμένης ουσίας πλησιάζουν τη μονάδα, η εξίσωση (1) παίρνει τη μορφή:

$$K_D = \frac{C_{\Gamma,A}}{C_{\Gamma,B}} \quad (2)$$

όπου  $C_{\Gamma,A}$  και  $C_{\Gamma,B}$  οι συγκεντρώσεις της ουσίας  $\Gamma$  στους διαλύτες A και B αντίστοιχα.

Οι εξισώσεις (1) και (2) αποτελούν τη μαθηματική έκφραση του νόμου κατανομής του Nerst και ισχύουν υπό την προϋπόθεση ότι η προστιθέμενη ουσία δεν υφίσταται διάσπαση ή σύζευξη μέσα στους δύο διαλύτες. Στις πρακτικές, όμως, εφαρμογές του νόμου κατανομής μας ενδιαφέρουν οι ποσότητες του επιθυμητού συστατικού που κατανέμονται στους δύο διαλύτες, ανεξάρτητα από τον αν λαμβάνουν χώρα φαινόμενα διάσπασης ή σύζευξης των μορίων. Στην περίπτωση αυτή η κατανομή της



ουσίας εκφράζεται με το συντελεστή κατανομής  $K$ , που είναι το πηλίκο των αναλυτικών συγκεντρώσεων της ουσίας στους δυο διαλύτες. Δηλ.,

$$K = \frac{[\Gamma]_A}{[\Gamma]_B} \quad (3)$$

όπου  $[\Gamma]_A$  και  $[\Gamma]_B$  οι αναλυτικές συγκεντρώσεις της ουσίας  $\Gamma$  στους διαλύτες  $A$  και  $B$  αντίστοιχα.

Τέλος, πολύ σημαντικό ρόλο για τη χημική ανάλυση παίζει και η ικανότητα ενός συγκεκριμένου εκχυλιστικού συστήματος να παραλαμβάνει ποσοτικά την επιθυμητή ουσία. Αν, λοιπόν, ο σκοπός μιας εκχύλισης είναι η παραλαβή μιας ουσίας  $A$  από υδατικό διάλυμά της όγκου  $V_{aq}$  με τη χρήση ενός οργανικού διαλύτη όγκου  $V_{org}$ , το κλάσμα της ποσότητας της ουσίας που παραμένει στην υδατική φάση μετά από μια εκχύλιση δίνεται από την εξίσωση:

$$E_{1,aq} = \frac{V_{aq}}{KV_{org} + V_{aq}} \quad (4)$$

όπου  $K$  ο συντελεστή κατανομής της ουσίας  $A$  στις δυο φάσεις.

Αν συνολικά πραγματοποιηθούν  $r$  εκχυλίσεις και ο όγκος του οργανικού διαλύτη που χρησιμοποιείται κάθε φορά είναι  $V_{org}$  τότε το κλάσμα της ποσότητας της ουσίας που παραμένει στην υδατική φάση δίνεται από την εξίσωση:

$$E_{1,aq} = \left( \frac{V_{aq}}{KV_{org} + V_{aq}} \right)^r \quad (5)$$

Από την εξίσωση αυτή προκύπτει ότι το ποσό της παραλαμβανόμενης ουσίας αυξάνεται με την αύξηση του αριθμού των διαδοχικών εκχυλίσεων του δείγματος.

### 1.3.2 Κλασσικές και εναλλακτικές τεχνικές εκχύλισης

Όταν ο διαχωρισμός των συστατικών ενός μίγματος με απόσταξη δεν είναι αποτελεσματικός ή είναι πολύ χρονοβόρος η εκχύλιση Υγρού-Υγρού (Liquid-Liquid Extraction), που ορίζεται ως η εκλεκτική μεταφορά ενός ή και περισσοτέρων συστατικών από ένα υγρό, συνήθως υδατικής φύσεως, σε μια άλλη υγρή φάση, συνήθως οργανικής φύσης, αποτελεί μία από τις σημαντικότερες εναλλακτικές λύσεις.

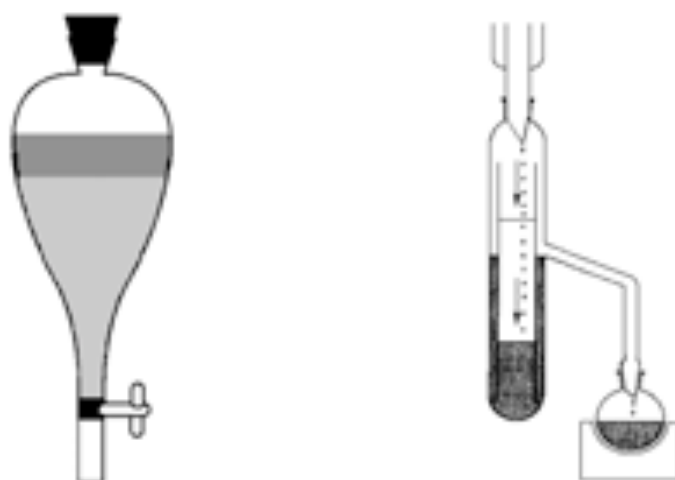
Τα βασικά στάδια σε μια διαδικασία υγρής-υγρής εκχύλισης είναι τρία:

- η επαφή των δυο φάσεων ώστε να είναι δυνατή η μεταφορά ύλης από τη μία στην άλλη
- ο διαχωρισμός τους και
- η ανάκτηση του διαλύτη.

Αυτά μπορούν να εκτελεστούν είτε με ασυνεχείς είτε με συνεχείς λειτουργίες. Σε μια ασυνεχή λειτουργία, για την ανάμιξη του διαλύματος και του διαλύτη χρησιμοποιείται μία μόνο συσκευή, που σε εργαστηριακή κλίμακα είναι, συνήθως, ένα διαχωριστικό χωνί, ενώ σε βιομηχανική μπορεί να είναι μια δεξαμενή που περιέχει έναν αναδευτήρα στροβίλου ή έλικα. Μετά την ανάμιξη το μίγμα αφήνεται σε ηρεμία ώστε να διαχωριστούν με την επίδραση της βαρύτητας οι δυο φάσεις: το εκχύλισμα E (extract) και το υπόλειμμα R (residue). Το εκχύλισμα είναι το στρώμα του διαλύτη που είναι εμπλουτισμένο πλέον, με το επιθυμητό συστατικό ενώ το υπόλειμμα είναι το πτωχό διάλυμα. Το συστατικό που

μεταφέρεται από το υπόλειμμα στο εκχύλισμα είναι η διαλυμένη ουσία, ενώ αυτό που παραμένει στο υπόλειμμα είναι το αιωρητικό.

Στην περίπτωση της συνεχούς λειτουργίας η ανάμιξη και ο διαχωρισμός των φάσεων γίνονται σε ξεχωριστές συσκευές-μηχανήματα, ενώ υπάρχουν διατάξεις ανακύκλωσης και τροφοδοσίας του διαλύτη στο σύστημα.



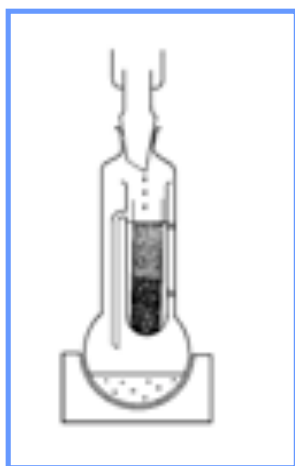
---

Εικόνα 4. Διάταξη α) α συνεχής και β) συνεχής εκχύλιση ενός σταδίου σε εργαστηριακή κλίμακα [75].

Η εκχύλιση υγρού-υγρού αποτελεί μια από τις πιο διαδεδομένες τεχνικές προκατεργασίας υγρών δειγμάτων παρά το γεγονός, ότι εμφανίζει πολλά μειονεκτήματα με σημαντικότερα τη μεγάλη κατανάλωση οργανικών διαλυτών, το χρόνο που απαιτείται για την ολοκλήρωσή της καθώς και τη μη ποσοτική και επαναλήψιμη παραλαβή των επιθυμητών συστατικών του δείγματος. Στα μέσα περίπου της δεκαετίας του '70 εξαλείφθηκαν ορισμένα από τα παραπάνω μειονεκτήματα με την ανάπτυξη μιας νέας τεχνικής διαχωρισμού και προκατεργασίας δειγμάτων, την Εκχύλιση Στερεάς Φάσης (Solid Phase Extraction). Η τεχνική αυτή αποτελεί μια μικρογραφία της

χρωματογραφίας στήλης καθώς το δείγμα διαβιβάζεται μέσα σε μικροστήλες διαφόρων τύπων, οι οποίες κατακρατούν και διαχωρίζουν τα επιμέρους συστατικά του ανάλογα με τις ιδιότητές τους (π.χ πολικότητα). Η εκχύλιση Στερεάς Φάσης υπερτερεί της εκχύλισης Υγρού-Υγρού ως προς την ταχύτητα και την επαναληψιμότητα, ενώ παρέχει και τη δυνατότητα ταυτόχρονης κατεργασίας πολλών δειγμάτων.

Οι τεχνικές εκχύλισης Στερεού –Υγρού (Solid-Liquid Extraction), με τη βοήθεια των οποίων επιτυγχάνεται η παραλαβή δραστικών ή μη συστατικών από ένα στερεό υπόστρωμα σε ένα υγρό, χωρίζονται σε δύο μεγάλες κατηγορίες: τις συμβατικές και τις εναλλακτικές. Στις συμβατικές τεχνικές απαντούν μεταξύ άλλων η *εξαντλητική διήθηση (percolation)* και η *κατεργασία με υπερήχους (sonication)*, ενώ η πιο διαδεδομένη από αυτές είναι η *εκχύλιση με τη συσκευή Soxhlet*, η οποία ανακαλύφθηκε το 1879 από τον Frans von Soxhlet που τη χρησιμοποίησε για την παραλαβή ενός λιπιδίου από ένα στερεό υπόστρωμα.



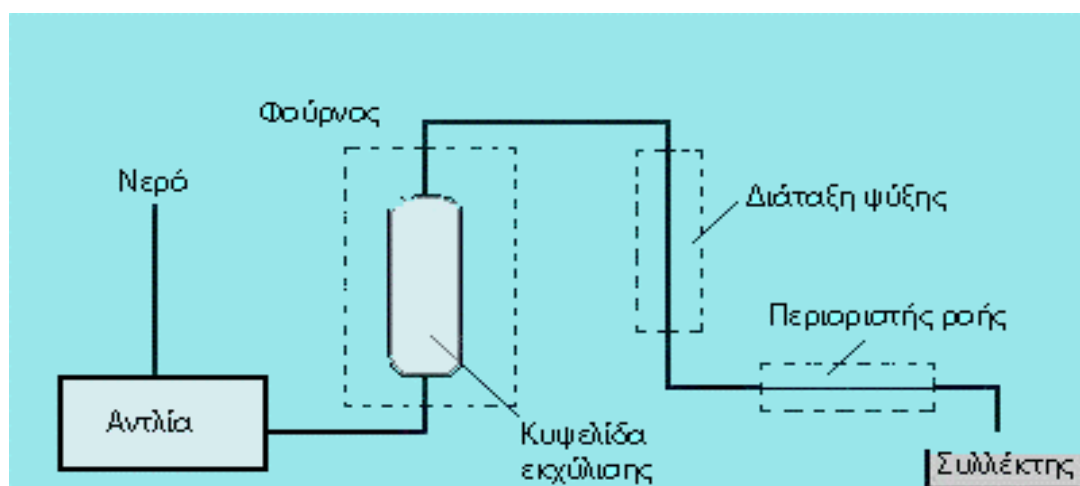
Εικόνα 5. Συσκευή εκχύλισης Soxhlet [75]

Η συσκευή αποτελείται από μια εσφυρισμένη σφαιρική φιάλη στην οποία τοποθετείται κατάλληλη ποσότητα διαλύτη, ένα εσφυρισμένο κάθετο ψυκτήρα και ένα ενδιάμεσο τμήμα. Το τμήμα αυτό είναι ένας κύλινδρος που περιέχει ένα χάρτινο υποδοχέα μέσα στον οποίο τοποθετείται το αναλυτικό δείγμα.

Επίσης φέρει και δύο πλευρικούς σωλήνες με τη βοήθεια των οποίων γίνεται η κυκλοφορία των ατμών του διαλύτη και στη συνέχεια η επαναροή του, αφού προηγουμένως εκχυλιστεί κάποια ποσότητα του επιθυμητού συστατικού.

Στις εναλλακτικές τεχνικές εκχύλισης απαντούν η *υπερκρίσιμη ρευστή εκχύλιση* (Supercritical Fluid Extraction, SFE), η *εκχύλιση με διαλύτη υπό πίεση* (Pressurized Solvent Extraction, PSE) και η *μικροκυματική εκχύλιση* (Microwave Assisted Extraction, MAE), που αποτελεί αντικείμενο μελέτης και της παρούσας εργασίας.

Στην υπερκρίσιμη ρευστή εκχύλιση ο διαλύτης διατηρείται σε συνθήκες πίεσης και θερμοκρασίας υψηλότερες από το κρίσιμο σημείο του. Σε ένα τέτοιο περιβάλλον, παρατηρείται σύμφωνα με τη βιβλιογραφία, μείωση της πυκνότητας, της διηλεκτρικής σταθεράς και του ιξώδους του διαλύτη με αποτέλεσμα να διαλυτοποιεί ενώσεις, που σε συνθήκες περιβάλλοντος έχουν περιορισμένη διαλυτότητα σε αυτόν, επιτρέποντάς έτσι την πραγματοποίηση εκλεκτικών διαχωρισμών. Ένας από τους πιο χρήσιμους διαλύτες για την υπερκρίσιμη εκχύλιση είναι το διοξείδιο του άνθρακα, το οποίο χρησιμοποιήθηκε για πρώτη φορά σε βιομηχανική κλίμακα το 1976 στη Γερμανία, από την εταιρεία Hag AG Corp, με σκοπό την απομάκρυνση της καφεΐνης από τον καφέ [3], ενώ τα τελευταία χρόνια άρχισε να χρησιμοποιείται και το υπερκρίσιμο νερό.



Εικόνα 6. Διάγραμμα ροής εκχύλισης με υπέρθερμο ή υπερκρίσιμο νερό.

Η εκχύλιση με υπέρθερμο ή υπερκρίσιμο νερό εφαρμόζεται σε εργαστηριακή κυρίως κλίμακα, ενώ οι μελέτες που έχουν

πραγματοποιηθεί μέχρι στιγμής επικεντρώνονται στην παραλαβή αιθέριων ελαίων από φυτά (π.χ δεντρολίβανο [4], μαντζουράνα [5], πιπέρι [6]) αλλά και στον προσδιορισμό και την εκχύλιση ουσιών που ρυπαίνουν το περιβάλλον όπως είναι τα παρασιτοκτόνα, τα φυτοφάρμακα και οι πολυκυκλικοί αρωματικοί υδρογονάνθρακες, από δείγματα εδάφους [7, 8, 9, 10, 11].

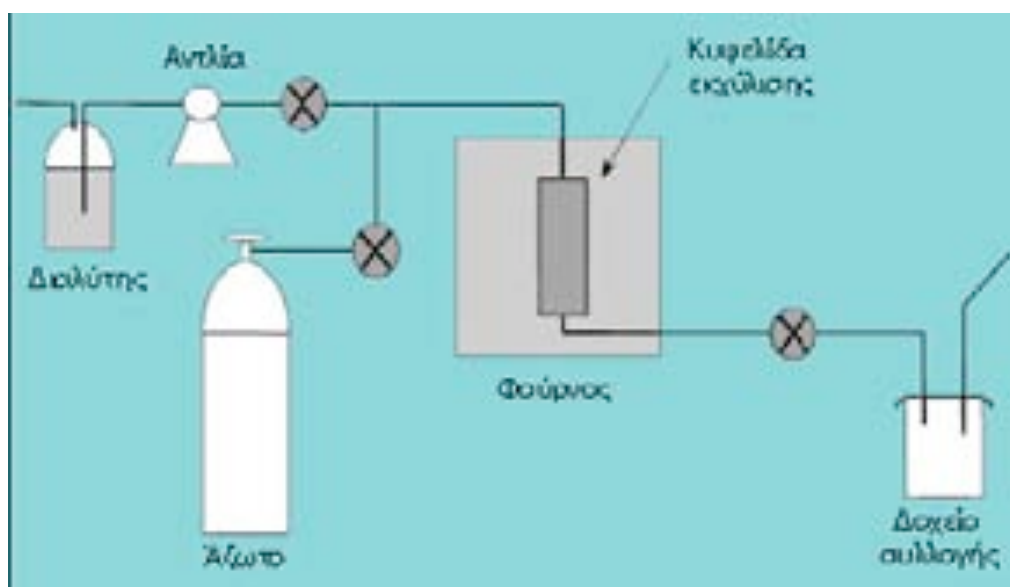
Οι παράμετροι που επηρεάζουν σημαντικά την αποτελεσματικότητα αλλά και την ταχύτητα της εκχύλισης είναι:

- η θερμοκρασία
- η πίεση
- η πυκνότητα και
- η σύσταση της κινητής φάσης.

Η τεχνική της υπερκρίσιμης ρευστής εκχύλισης εκτός από το ότι περιορίζει σημαντικά την χρήση οργανικών διαλυτών σε ορισμένες περιπτώσεις, πλεονεκτεί έναντι της απόσταξης με υδρατμούς αλλά και των συμβατικών μεθόδων εκχύλισης (μέθοδος Soxhlet) ως προς την αποτελεσματικότητα, την εκλεκτικότητα, τον χρόνο εκχύλισης, την ποιότητα του εκχυλίσματος και την εξοικονόμηση ενέργειας [8, 12, 13]. Στα μειονεκτήματα της μεθόδου περιλαμβάνονται οι υψηλές πιέσεις που απαιτούνται καθώς και το υψηλό κόστος για την εγκατάσταση και λειτουργία μιας τέτοιας διάταξης σε βιομηχανικό επίπεδο.

Τέλος και η εκχύλιση με διαλύτη υπό πίεση είναι μια τεχνική που αποσκοπεί στη βελτίωση της ποιότητας και της ποσότητας του εκχυλίσματος με ταυτόχρονη μείωση του χρόνου που απαιτείται. Για το σκοπό αυτό χρησιμοποιούνται οργανικοί διαλύτες, που βρίσκονται κάτω από υψηλές συνθήκες θερμοκρασίας και πίεσης γεγονός που τους επιτρέπει να διεισδύουν καλύτερα και γρηγορότερα στο προς κατεργασία δείγμα και να εκχυλίζουν αποτελεσματικότερα τα επιθυμητά συστατικά σε σχέση πάντα με τις κλασσικές τεχνικές.

Η διάταξη που χρησιμοποιείται είναι σχετικά απλή ενώ, όπως φαίνεται και στην εικόνα 6, σε πολλά σημεία θυμίζει τη διάταξη που χρησιμοποιείται στις εκχυλίσσεις με υπέρθερμα ή υπερκρίσιμα ρευστά. Το στοιχείο που διαφοροποιεί ουσιαστικά την τεχνική αυτή από την υπερκρίσιμη ρευστή εκχύλιση, είναι το γεγονός ότι ο διαλύτης παραμένει σε υγρή κατάσταση μέχρι και το τέλος της διαδικασίας.



Εικόνα 7. Διάγραμμα ροής εκχύλισης με διαλύτη υπό πίεση [14].

Η εκχύλιση με διαλύτη υπό πίεση χρησιμοποιείται για την εκχύλιση φυσικών προϊόντων αλλά και εδάφους για τον προσδιορισμό ουσιών που ρυπαίνουν το περιβάλλον, ενώ τέλος μπορεί να συνδυαστεί με την υπερκρίσιμη ρευστή εκχύλιση βελτιώνοντας σημαντικά τα χαρακτηριστικά της (εκλεκτικότητα, απαιτούμενος χρόνος κ.α) [15, 16, 17].

2

## Μικροκυματική εκχύλιση



## 2.1 Εισαγωγή

Όπως έχουμε ήδη αναφέρει, η εκχύλιση αποτελεί ένα από τα βασικά στάδια μιας ολοκληρωμένης χημικής διεργασίας με αποτέλεσμα να υπάρχει μια αυξανόμενη ανάγκη για συνεχή βελτίωση των τεχνικών της. Οι σημερινές απαιτήσεις, ωστόσο, δεν περιορίζονται στην ανάπτυξη τεχνικών, που θα εξασφαλίζουν μεγάλες ποσότητες προϊόντων με το χαμηλότερο δυνατό κόστος, αλλά αποσκοπούν στο σχεδιασμό οικονομικών και αποτελεσματικών διεργασιών, που θα οδηγούν σε υψηλής ποιότητας προϊόντα ενώ ταυτόχρονα θα είναι ασφαλείς για το προσωπικό αλλά και φιλικές προς το περιβάλλον.

Μια από τις τεχνικές που φαίνεται να ανταποκρίνεται στα σημερινά, υψηλά, κριτήρια ποιότητας είναι η εκχύλιση με τη βοήθεια μικροκυμάτων. Μετά από σχολαστική μελέτη της βιβλιογραφίας συμπεραίνουμε ότι η μικροκυματική εκχύλιση είναι μία ιδιαίτερα δημοφιλής τεχνική για την παραλαβή του συνόλου ή εκλεκτικά ορισμένων οργανικών ενώσεων που περιέχονται:

- σε βότανα και φυτά με φαρμακευτικές κυρίως εφαρμογές
- σε δείγματα χώματος και λ άσπης (soils and sediments), που προέρχονται από διάφορες καλλιέργειες, ποτάμια, λίμνες και θάλασσες.

Σαν πιθανότερη αιτία θεωρείται η συμβατότητά της τεχνικής με στερεά δείγματα και η δυνατότητα συνδυασμού της με άλλες αναλυτικές τεχνικές όπως είναι η χρωματογραφία παρέχοντας έτσι καλύτερα αποτελέσματα.

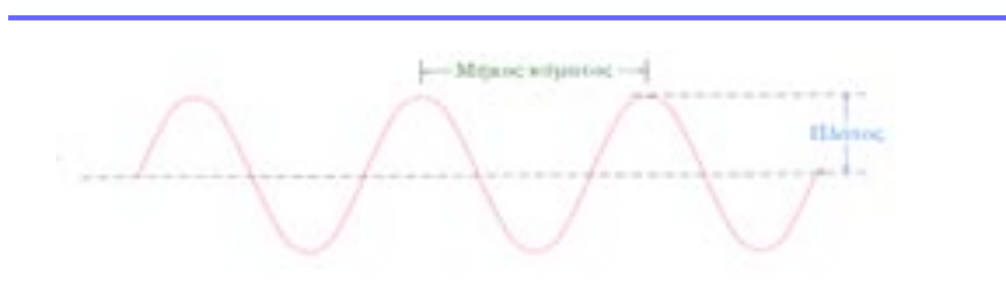
Συγκεκριμένα από την πρόσφατη βιβλιογραφία επιλέξαμε δύο πολύ περιεκτικές και αναλυτικές εργασίες [14, 66] δεδομένα των οποίων παρουσιάζουμε στη διατριβή μας. Σ τις εργασίες αυτές γίνεται μια εξαντλητική ανασκόπηση των σημαντικότερων εφαρμογών τις

μικροκυματικής εκχύλισης σε βότανα, φυτά και δείγματα χρώματος. Επιπλέον συγκεντρώσαμε βιβλιογραφικά δεδομένα από το 2000 έως το 2007 και με βάση αυτά κατασκευάσαμε αναλυτικούς πίνακες που παρουσιάζουν τις πιο πρόσφατες εφαρμογές της τεχνικής ενώ παράλληλα αναπτύξαμε με αρκετές λεπτομέρειες τα κατά τη γνώμη μας σημαντικότερα σημεία τους. Τέλος παρουσιάσαμε τις ιδιότητες της μικροκυματικής ακτινοβολίας, τον τρόπο με τον οποίο τα μικροκύματα επιδρούν πάνω στα διάφορα υλικά και τις παραμέτρους που επηρεάζουν τόσο την αποτελεσματικότητα όσο και την ταχύτητα της τεχνικής.

## 2.2 Μικροκύματική ακτινοβολία

Πριν εξετάσουμε αναλυτικότερα την τεχνική της μικροκυματικής εκχύλισης είναι απαραίτητο να διευκρινίσουμε τι ακριβώς είναι τα μικροκύματα, αλλά και με ποιον τρόπο επιδρούν πάνω στα διάφορα υλικά.

Τα μικροκύματα είναι ηλεκτρομαγνητικά κύματα που μεταφέρουν πληροφορίες και ενέργεια.



Εικόνα 8. Χαρακτηριστικά μεγέθη ενός ηλεκτρομαγνητικού κύματος [18].

Τα χαρακτηριστικά τους μεγέθη είναι:

- **το μήκος  $\lambda$** , που εκφράζει την απόσταση μεταξύ δυο διαδοχικών μεγίστων και μετριέται σε cm ή m

- **η συχνότητα  $\nu$** , που εκφράζει τον αριθμό των μεγίστων του κύματος που διέρχονται από ένα συγκεκριμένο σημείο στη μονάδα του χρόνου και υπολογίζεται σε Hz ( $1\text{Hz} = 1\text{sec}^{-1}$ ) ή MHz και
- **το πλάτος**, που είναι η απόσταση από τη μέση του κύματος μέχρι το μέγιστο.

Η συχνότητα ενός ηλεκτρομαγνητικού κύματος είναι αντιστρόφως ανάλογη προς το μήκος του. Έτσι τα μεγάλα μήκη κύματος παραπέμπουν σε μικρές συχνότητες και αντίστροφα. Επίσης το γινόμενο της συχνότητας ενός κύματος επί το μήκος του ισούται με την ταχύτητά του. Δηλ:

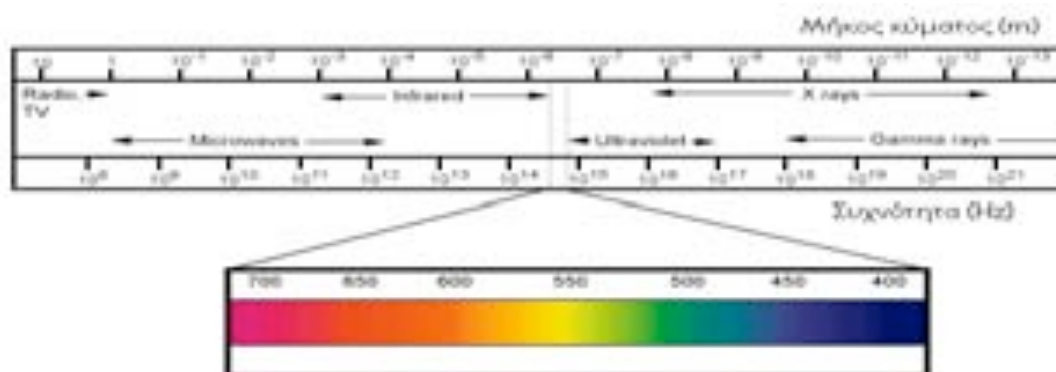
$$c = \lambda \cdot \nu \quad (6)$$

όπου:  $c$ , η ταχύτητα του κύματος σε cm

$\lambda$ , το μήκος του κύματος σε  $\text{sec}^{-1}$

$\nu$ , η συχνότητα του κύματος σε  $\text{cm}/\text{sec}^{-1}$

Στο ηλεκτρομαγνητικό φάσμα τα μικροκύματα, που χρησιμοποιούνται στα ραντάρ και για τη θέρμανση διαφόρων υλικών, βρίσκονται δίπλα ακριβώς από τα ραδιοκύματα, από τις συχνότητες δηλαδή στις οποίες εκπέμπουν τα ραδιόφωνα, οι τηλεοράσεις αλλά και τα κινητά τηλέφωνα.



Εικόνα 9. Ηλεκτρομαγνητικό φάσμα [19].

Για την αποφυγή, λοιπόν, επιπλοκών επιτρέπεται, μετά από απόφαση της Παγκόσμιας Ομοσπονδίας Επικοινωνιών, να χρησιμοποιούνται για θέρμανση τέσσερις μόνο συχνότητες, αυτές των 915, 2450, 5800 και 22125 MHz, ενώ οι περισσότεροι φούρνοι μικροκυμάτων λειτουργούν στα 2450 MHz.

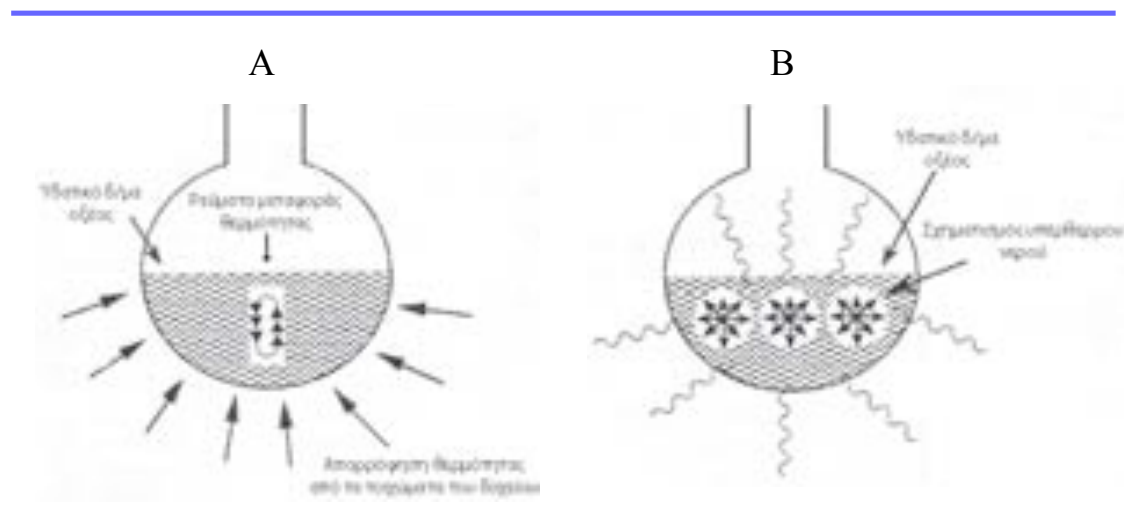
## 2.3 Μηχανισμοί θέρμανσης με μικροκύματα

Πολλές φορές, στην προσπάθειά μας να περιγράψουμε τον τρόπο με τον οποίο θερμαίνεται ένα υλικό μέσα στο φούρνο μικροκυμάτων λέμε ότι θερμαίνεται *"από μέσα προς τα έξω"*. Η φράση αυτή συχνά οδηγεί στο λανθασμένο συμπέρασμα ότι με την επίδραση των μικροκυμάτων πρώτα θερμαίνεται το εσωτερικό ενός υλικού και στη συνέχεια η εξωτερική του επιφάνεια, ενώ στην πραγματικότητα αυτό που συμβαίνει είναι το τελείως αντίθετο αφού η φράση *"από μέσα προς τα έξω"* αναφέρεται στο υλικό που θέλουμε να θερμάνουμε και το δοχείο που το περιέχει (περιέκτης) και όχι στα εσωτερικά και εξωτερικά στρώματα του εκάστοτε υλικού. Άλλωστε τα μικροκύματα δεν μπορούν να εισχωρήσουν σε μεγάλο βάθος ενώ η διεισδυτικότητά τους μειώνεται όταν αυξάνεται η συχνότητάς τους [ 22].

Για να γίνει, όμως, περισσότερο κατανοητό το τι ακριβώς συμβαίνει όταν θερμαίνουμε ένα υλικό με τη βοήθεια ενός φούρνου μικροκυμάτων ας θεωρήσουμε δυο γυάλινα δοχεία Α και Β τα οποία περιέχουν την ίδια ποσότητα υδατικού διαλύματος ενός ασθενούς οξέος ΗΑ. Για τη θέρμανση του περιεχομένου του δοχείου Α χρησιμοποιείται ένα ηλεκτρικό μάτι ενώ για το δοχείο Β ένας φούρνος μικροκυμάτων.

Στην περίπτωση του δοχείου Α, πρώτα θερμαίνεται η ηλεκτρική εστία, στη συνέχεια η θερμότητα μεταδίδεται με αγωγή στο δοχείο και

τέλος ένα μέρος της μεταφέρεται με αγωγή από το δοχείο στο διάλυμα. Αντιθέτως, κατά τη μικροκυματική θέρμανση, η ενέργεια μεταφέρεται απευθείας στο διάλυμα του οξέος με αποτέλεσμα πρώτα να θερμαίνεται αυτό και στη συνέχεια με αγωγή το γυάλινο δοχείο.



Εικόνα 10. Θέρμανση υδατικού διαλύματος οξέος α) με ηλεκτρική εστία και β) με μικροκύματα [14].

Η μετατροπή της ενέργειας των μικροκυμάτων σε θερμότητα γίνεται μέσω ιονικής αγωγής και διπολικής περιστροφής. Η θερμότητα που παράγεται μέσω ιονικής αγωγής οφείλεται στην αντίσταση του διαλύματος στην κίνηση των ιόντων του και εξαρτάται από τη συγκέντρωση, το μέγεθος και το φορτίο των ιόντων καθώς και από τυχόν αλληλεπιδράσεις τους με το διαλύτη [20].

Η διπολική περιστροφή σχετίζεται με τις κινήσεις των δίπολων μορίων του διαλύματος λόγω της προσπάθειάς τους να ευθυγραμμιστούν με τη φορά του ηλεκτρομαγνητικού πεδίου. Εξαιτίας, λοιπόν, αυτών των περιστροφών και των συγκρούσεων έχουμε μια ταχύτατη αύξηση της θερμοκρασίας του δείγματος [20, 21].

Η παραγωγή, όμως, θερμότητας και κατ' επέκταση η αύξηση της θερμοκρασίας ενός δείγματος δεν σταματά ακαριαία τη στιγμή που διακόπτεται η έκθεση του δείγματος στα μικροκύματα καθώς χρειάζεται

πάντα κάποιος χρόνος μέχρι τα μόρια του δείγματος να "ηρεμίσουν" και να επιστρέψουν στην αρχική τους κατάσταση [22]. Το χρονικό αυτό διάστημα ονομάζεται χρόνος ανάπαυσης  $\tau$ , (relaxation time) και σύμφωνα με τον Debye δίνεται από τη σχέση:

$$\tau = \xi/2kT \quad (7)$$

όπου:  $\xi$ , μια σταθερά που εξαρτάται από το μέγεθος των μορίων του εκάστοτε υλικού και τις ενδομοριακές ελκτικές δυνάμεις

$k$ , σταθερά της ταχύτητας της αντίδρασης

$T$ , η θερμοκρασία

Προς αποφυγή λοιπόν τυχόν ατυχημάτων που σχετίζονται συνήθως με καψίματα από εκτινάξεις σταγονιδίων του θερμαινόμενου δείγματος, θα πρέπει μετά την ολοκλήρωση της θέρμανσης το δείγμα να μην μετακινείται απότομα και να παραμένει σε ηρεμία για λίγα λεπτά.

### 2.3.1 Παράγοντες που επηρεάζουν τη μετατροπή της ηλεκτρομαγνητικής ενέργειας σε θερμική.

Παρά το γεγονός ότι οι μηχανισμοί μετατροπής της μικροκυματικής ενέργειας σε θερμική είναι συγκεκριμένοι, παρατηρούμε ότι όλα τα υλικά δεν θερμαίνονται στον ίδιο βαθμό, όταν βρεθούν για παράδειγμα μέσα σε ένα φούρνο μικροκυμάτων και δεχτούν μικροκυματική ακτινοβολία της ίδιας συχνότητας για το ίδιο χρονικό διάστημα. Μετά λοιπόν από σχετικές μελέτες προέκυψε, ότι το ποσοστό της μικροκυματικής ενέργειας που απορροφάται από ένα υλικό και στη συνέχεια μετατρέπεται σε θερμότητα, εξαρτάται από έναν παράγοντα που ονομάζεται παράγοντας διάχυσης μικροκυμάτων και συμβολίζεται με

εφδ. Ο παράγοντας διάχυσης των μικροκυμάτων είναι ανάλογος του συντελεστή διηλεκτρικής απώλειας και αντιστρόφως ανάλογος του συντελεστή διηλεκτρικής σταθεράς του υλικού δηλ:

$$\varepsilon_{\phi\delta} = \varepsilon'' / \varepsilon' \quad (8)$$

όπου:  $\varepsilon''$ , ο συντελεστής διηλεκτρικής απώλειας και

$\varepsilon'$ , ο συντελεστής διηλεκτρικής σταθεράς του υλικού.

Ο συντελεστής διηλεκτρικής σταθεράς εκφράζει την ικανότητα του δείγματος να υποστεί πόλωση από ένα ηλεκτρικό πεδίο, ενώ ο συντελεστής διηλεκτρικής απώλειας αποτελεί το μέτρο της ικανότητας ενός δείγματος, να μετατρέψει αποτελεσματικά την ενέργεια που μεταφέρουν τα μικροκύματα σε θερμότητα [22].

Πίνακας 2. Διηλεκτρική σταθερά, διηλεκτρική απώλεια και παράγοντας διάχυσης μικροκυμάτων διαφόρων υλικών σε θερμοκρασία 25<sup>0</sup>C και συχνότητα 3GHz [22].

Υλικό	$\varepsilon'$	$\varepsilon''$	$\varepsilon_{\phi\delta}$
Πάγος	3,2	0,00288	9
Νερό	76,7	12,0419	1570
Υδατικό δ/μα NaCl 0,1M	75,5	18,2	2400
Υδατικό δ/μα NaCl 0,5 M	67,0	41,875	6250
Μεθανόλη	23,9	15,296	6400
Αιθανόλη	6,5	1,625	2500
Αιθύλενογλυκόλη	12,0	12	10,0
Τετραχλωράνθρακας	2,2	0,00088	4
Επτάνιο	1,9	0,00019	1

Από τον Πίνακα 2, στον οποίο και δίνονται αναλυτικά οι τιμές του παράγοντα διάχυσης μικροκυμάτων και των συντελεστών διηλεκτρικής απώλειας και διηλεκτρικής σταθεράς (Παράρτημα σελ 99) για διάφορα υλικά σε θερμοκρασία 25<sup>0</sup>C και συχνότητα 3GHz, παρατηρούμε ότι δεν

υπάρχει κάποια εμφανής σχέση στον τρόπο με τον οποίο μεταβάλλονται οι τιμές των  $\epsilon'$  και  $\epsilon''$  των υλικών. Στην περίπτωση λοιπόν που γνωρίζουμε τις τιμές του ενός συντελεστή για συγκεκριμένα υλικά δεν μπορούμε να βγάλουμε ασφαλή συμπεράσματα για τις τιμές του άλλου.

Με βάση τις τιμές του παράγοντα διάχυσης τα υλικά διακρίνονται σε τρεις κατηγορίες:

- τα ανακλαστικά
- τα διαπερατά και
- τα απορροφητικά [2].

Ένα υλικό χαρακτηρίζεται ως ανακλαστικό, όταν έχει την ικανότητα να αντανακλά όλο το ποσοστό της προσπίπτουσας ακτινοβολίας με αποτέλεσμα να μένει ανεπηρέαστο από αυτή δηλαδή να μην θερμαίνεται. Για το λόγο αυτό τα ανακλαστικά υλικά χρησιμοποιούνται για την κατασκευή των εσωτερικών τοιχωμάτων του κυρίως θαλάμου των φούρνων μικροκυμάτων. Τα διαπερατά υλικά, όπως είναι για παράδειγμα το γυαλί και το τεφλόν από το οποίο και κατασκευάζονται συνήθως οι περιέκτες των αναλυτικών δειγμάτων της μικροκυματικής εκχύλισης, αφήνουν τα μικροκύματα να τα διαπεράσουν απορροφώντας ταυτόχρονα ένα πολύ μικρό, σχεδόν αμελητέο ποσοστό τους.



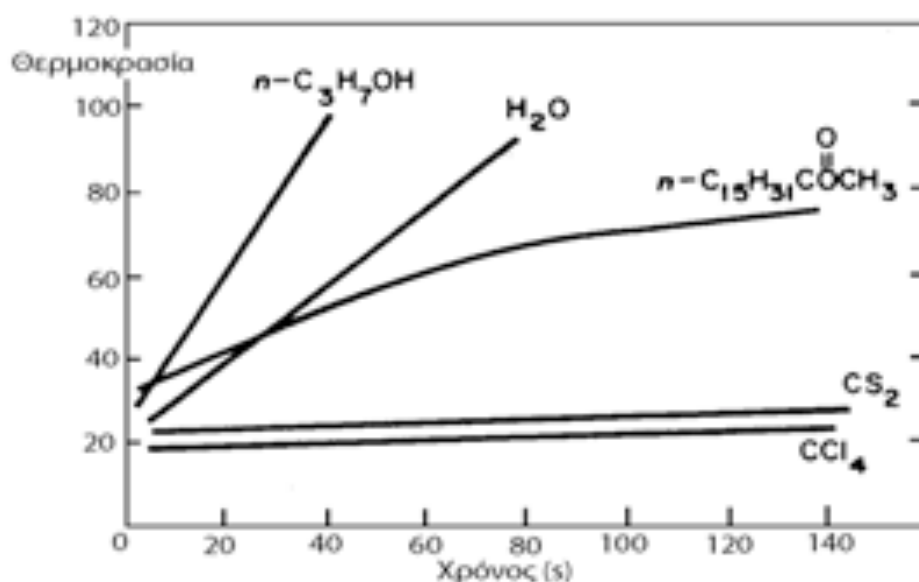
---

Εικόνα 11. Κατηγορίες υλικών και ιδιότητές τους σε σχέση με την επίδραση των μικροκυμάτων [2].

Τέλος τα απορροφητικά υλικά, όπως υποδηλώνει και το όνομά τους, απορροφούν το μεγαλύτερο ποσοστό της προσπίπτουσας



ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας μετατρέποντάς το στη συνέχεια σε θερμότητα. Τα απορροφητικά υλικά συνεπώς είναι οι πλέον κατάλληλοι διαλύτες για τις διεργασίες εκχύλισης και πέψης δειγμάτων που πραγματοποιούνται μέσα σε φούρνους μικροκυμάτων, ενώ χρησιμοποιούνται και ως μέσα διεξαγωγής οργανικών συνθέσεων και γενικότερα χημικών αντιδράσεων που γίνονται με τη βοήθεια μικροκυματικής ακτινοβολίας. Στην κατηγορία των απορροφητικών υλικών συναντάμε πολικές κυρίως ενώσεις, οξέα αλλά και το νερό [21].



Διάγραμμα 1. Μεταβολή της θερμοκρασίας πολικών και μη πολικών ουσιών σε συνάρτηση με το χρόνο ακτινοβολίας τους με μικροκύματα [21].

Τέλος, πολύ σημαντικό ρόλο κατά τη θέρμανση διαφόρων υλικών με τη χρήση μικροκυμάτων, παίζει και το βάθος στο οποίο εισχωρεί η μικροκυματική ακτινοβολία (penetration depth,  $D_p$ ). Αυτό, σύμφωνα με τον Debye, εξαρτάται από το συντελεστή διηλεκτρικής σταθεράς του κάθε υλικού όσο και από το συντελεστή διηλεκτρικής απώλειάς του δηλ:

$$D_p = \lambda \cdot \varepsilon' / 2\pi \cdot \varepsilon'' \quad (9)$$

όπου:  $\lambda$ , το μήκος κύματος της ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας

$\varepsilon'$ , ο συντελεστής διηλεκτρικής σταθεράς και

$\varepsilon''$ , ο συντελεστής διηλεκτρικής απώλειας του υλικού.

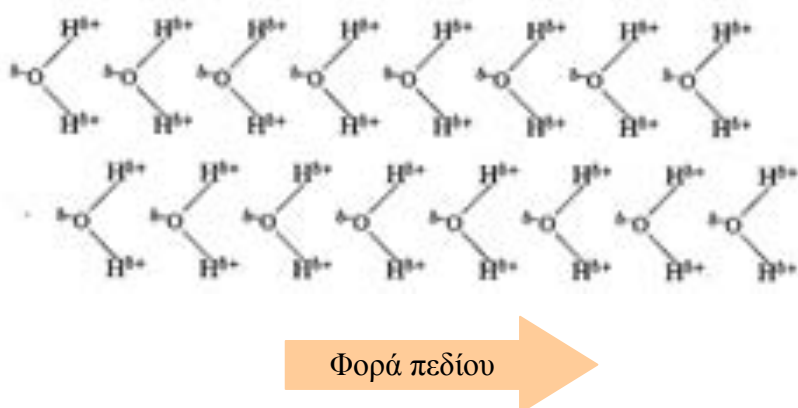
Σύμφωνα λοιπόν με τα παραπάνω για κάθε υλικό ή για κάθε συστατικό ενός μίγματος υπάρχει ηλεκτρομαγνητική ακτινοβολία συγκεκριμένου μήκος κύματος και συχνότητας με την επίδραση της οποίας το υλικό απορροφά στο μεγαλύτερο δυνατό ποσοστό την ενέργεια που μεταφέρει το κύμα. Στην περίπτωση του νερού, για παράδειγμα, αυτό συμβαίνει κάτω από την επίδραση μικροκυματικής ακτινοβολίας συχνότητας 20GHz [22].

### 2.3.2 Δημιουργία υπέρθερμου νερού με τη βοήθεια μικροκυμάτων.

Για να κατανοήσουμε το λόγο για τον οποίο σχηματίζεται υπέρθερμο αλλά ακόμη και υπερκρίσιμο νερό στο φούρνο μικροκυμάτων θα πρέπει πρώτα να εξετάσουμε τον τρόπο με τον οποίο τα μικροκύματα θερμαίνουν το νερό.

Όλα ξεκινάνε από το γεγονός ότι τα μόρια του νερού είναι δίπολα, έχουν δηλαδή ένα θετικό τμήμα που είναι τα δύο άτομα υδρογόνου αλλά και ένα αρνητικό που είναι το άτομο του οξυγόνου. Όταν τα δίπολα μόρια του νερού βρεθούν κάτω από την επίδραση του ηλεκτρομαγνητικού πεδίου έχουν την τάση να προσανατολίζονται με τέτοιο τρόπο μέσα στο χώρο, ώστε σε κάθε χρονική στιγμή το θετικό τους τμήμα να έχει την κατεύθυνση του πεδίου [2, 21, 23]. Αν λοιπόν

είχαμε ένα ηλεκτρομαγνητικό πεδίο με φορά προς τα δεξιά τα μόρια του νερού θα είχαν στο χώρο την παρακάτω απεικόνιση:

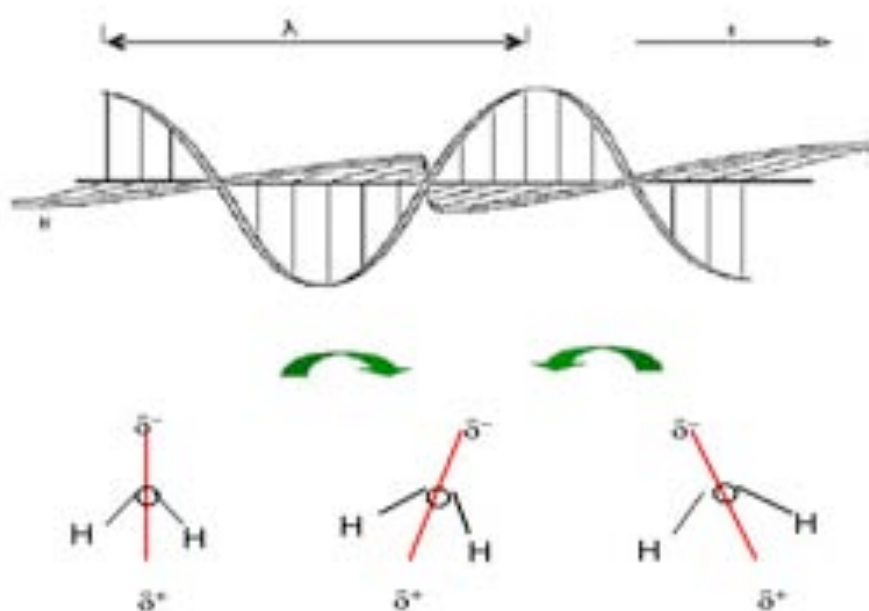


Εικόνα 12. Διάταξη των μορίων του νερού εντός του πεδίου των μικροκυμάτων [2].

Σε ένα φούρνο μικροκυμάτων όμως, η φορά του πεδίου δεν είναι σταθερή αλλά αλλάζει  $4,9 \cdot 10^9$  φορές περίπου το δευτερόλεπτο γεγονός που συνεπάγεται πολλές αλλά και γρήγορες περιστροφές των δίπολων μορίων του νερού γύρω από τον εαυτό τους, έτσι ώστε σε κάθε χρονική στιγμή το θετικό τους τμήμα να δείχνει τη φορά του πεδίου [2, 23, 24]. Η περιστροφική αυτή κίνηση των δίπολων μορίων του νερού, γύρω από τον εαυτό τους, οδηγεί σε ταχύτατη τοπική αύξηση της θερμοκρασίας τους. Ένα μέρος της παραγόμενης θερμότητας μεταφέρεται στα γειτονικά μόρια με αγωγή και με τον τρόπο αυτό θερμαίνεται σταδιακά όλη η ποσότητα του νερού.

Μέσα όμως σε ένα φούρνο μικροκυμάτων, το νερό, μπορεί να θερμανθεί και σε θερμοκρασίες πολύ μεγαλύτερες από το σημείο βρασμού του χωρίς ωστόσο να βράζει, χωρίς δηλαδή να παρατηρούμε σχηματισμό φυσαλίδων και ατμού. Στην περίπτωση αυτή σχηματίζεται υπέρθερμο ή ακόμη και υπερκρίσιμο νερό (Παράρτημα σελ 98, 99). Βασική προϋπόθεση είναι να βρίσκεται το νερό μέσα σε ένα πολύ λείο

περιέκτη όπως είναι για παράδειγμα ένα δοχείο από τεφλόν ή ακόμη και ένα γυάλινο ποτήρι.



Εικόνα 13. Περιγραφή του τρόπου περιστροφής των δίπολων μορίων του νερού κατά την αλλαγή της κατεύθυνσης του πεδίου των μικροκυμάτων [26].

Ο ρόλος των λείων τοιχωμάτων συνίσταται στο να αποτρέψουν το σχηματισμό φυσαλίδων, μέσω των οποίων γίνεται μερική εκτόνωση της θερμικής ενέργειας που αποκτά το νερό κατά την επίδραση των μικροκυμάτων. Έτσι λοιπόν, κατά τη διάρκεια λειτουργίας του φούρνου μικροκυμάτων, ορισμένα μόρια νερού συσσωρεύουν πολύ μεγάλα ποσά θερμότητας με αποτέλεσμα να μεταβαίνουν σε υπέρθερμη κατάσταση. Αυτό μπορεί να γίνει αντιληπτό με γυμνό μάτι, αν μετά την ολοκλήρωση της θέρμανσης ανακινήσουμε απότομα τον περιέκτη οπότε εξαιτίας του βίαιου σχηματισμού φυσαλίδων εκρήγνυται το περιεχόμενό του [24].

## 2.4 Εκχύλιση με μικροκύματα. Ιστορική αναδρομή

Η επίδραση των μικροκυμάτων στην ύλη παρατηρήθηκε για πρώτη φορά το 1945 από τον μηχανικό Percy Spencer ο οποίος κατά τη διάρκεια πειραματικών δοκιμών με έναν μεγάλο μαγνήτη, στα πλαίσια ενός ερευνητικού προγράμματος σχετικά με ραντάρ, παρατήρησε πως η σοκολάτα που είχε στην τσέπη του έλιωσε ξαφνικά.



Το φαινόμενο αυτό του κίνησε το ενδιαφέρον και έτσι αποφάσισε να πειραματιστεί και με άλλα τρόφιμα (αυγά, καλαμ πόκι) για να καταλήξει τελικά στο συμπέρασμα πως τα μικροκύματα μπορούν να χρησιμοποιηθούν για τα ζεστάνουν τρόφιμα μέσα σε έναν ειδικά διαμορφωμένο χώρο.

Οι πρώτοι φούρνοι μικροκυμάτων, που κυκλοφόρησαν στη Αμερική το 1947, είχαν τεράστιες διαστάσεις και κόστιζαν 5.000 δολάρια περίπου, γεγονός που καθιστούσε πρακτικά αδύνατη την αγορά τους από το ευρύ καταναλωτικό κοινό. Λίγα χρόνια αργότερα τόσο το μέγεθος όσο και η τιμή των φούρνων μικροκυμάτων προσαρμόστηκαν στις ανάγκες της εποχής με αποτέλεσμα και οι πωλήσεις τους να ανέβουν κατακόρυφα [26].

Όσον αφορά στη χρήση οικιακού φούρνου μικροκυμάτων για εργαστηριακούς σκοπούς αναφέρθηκε πρώτη φορά από τους Sharma et al. το 1975 και αφορούσε την κατεργασία βιολογικών δειγμάτων για την ανίχνευση μετάλλων [27].

Πριν προχωρήσουμε όμως στην ανασκόπηση ορισμένων εφαρμογών των μικροκυμάτων στην αναλυτική χημεία και συγκεκριμένα στις εκχυλίσσεις, πρέπει να αναφέρουμε στο σημείο αυτό ότι τα μικροκύματα αποτελούν και ένα εναλλακτικό, **πράσινο** μέσο διεξαγωγής χημικών

αντιδράσεων και οργανικών συνθέσεων. Από τις πρώτες κιόλας μελέτες στο πεδίο αυτό [28, 29] φαίνεται, ότι τα μικροκύματα μπορούν να μειώσουν σημαντικά το χρόνο που απαιτείται για τη διεξαγωγή χημικών αντιδράσεων, ενώ παράλληλα τονίζεται και το γεγονός ότι η πειραματική διαδικασία συνοδεύεται από κινδύνους όπως είναι οι εκρήξεις, με αποτέλεσμα στις μεταγενέστερες ερευνητικές εργασίες να δίνεται βαρύτητα και στους τρόπους ελαχιστοποίησης των πιθανών ατυχημάτων [30].

Στον τομέα των εκχυλίσεων, οι πρώτες έρευνες διεξάγονται από τον Ganzler και τους συνεργάτες του και αφορούν την εκχύλιση διαφόρων οργανικών ενώσεων από βιολογικά δείγματα, χώμα, φυτά και τρόφιμα [31, 32]. Σύμφωνα με την πειραματική διαδικασία, για τη μικροκυματική θέρμανση των δειγμάτων χρησιμοποιείται ένας οικιακός φούρνος μικροκυμάτων που λειτουργεί στα 2450 MHz. Τα δείγματα τοποθετούνται στο φούρνο για 30 δευτερόλεπτα, στη συνέχεια παραμένουν, για λίγα λεπτά, σε θερμοκρασία δωματίου, ώστε να κρυώσουν και αμ έσως μετά τοποθετούνται και πάλι στο φούρνο μικροκυμάτων για άλλα 30 δευτερόλεπτα. Η διαδικασία αυτή επαναλαμβάνεται επτά φορές ώστε να εκχυλιστεί, σύμφωνα με τους συγγραφείς, η μεγαλύτερη δυνατή ποσότητα των επιθυμητών συστατικών αποφεύγοντας ταυτόχρονα το βρασμό του δείγματος. Ακολουθεί ποσοτική και ποιοτική ανάλυση των εκχυλισμάτων με υγρή χρωματογραφία υψηλής πίεσης (HPLC) και σύγκριση των αποτελεσμάτων με αυτά που προκύπτουν μετά από εκχύλιση όμοιων δειγμάτων με τη μέθοδο Soxhlet. Όπως φαίνεται και στον πίνακα που ακολουθεί η εκχύλιση με τη βοήθεια μικροκυμάτων είναι αποτελεσματικότερη στην περίπτωση των πολικών ενώσεων, διαρκεί λίγα μόλις λεπτά ενώ περιορίζει σημαντικά και την ποσότητα του διαλύτη αφού χρειάζονται μόλις 2-3 mL έναντι των 250 mL που

καταναλώνονται κατά την εκχύλιση της ίδιας ποσότητας δείγματος με τη μέθοδο Soxhlet.

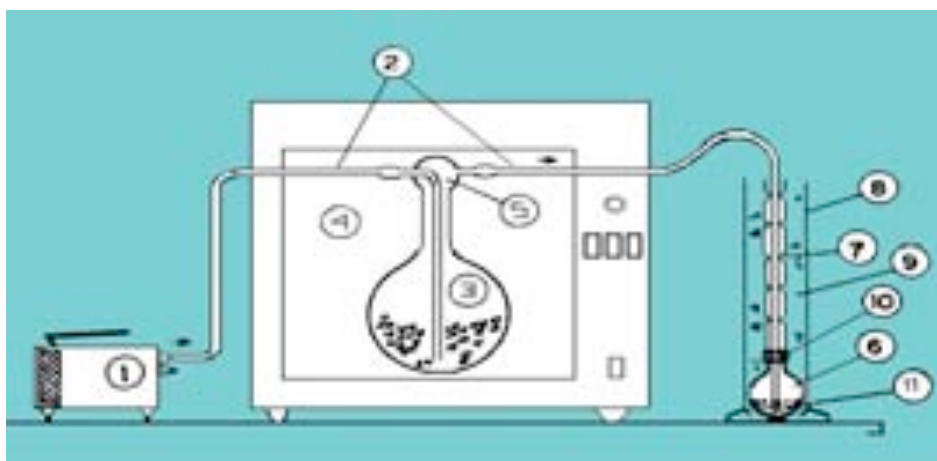
Πίνακας 3. Σύγκριση του ποσοστού ανάκτησης και του χρόνου που απαιτείται για την εκχύλιση τριών οργανικών ενώσεων α) με τη μέθοδο Soxhlet και β) με μικροκύματα [31].

Συστατικό	n	Ανάκτηση (%)		Χρονική διάρκεια	
		α	β	α	β
Ακατέργαστο λίπος	17	100	98	> 3 h	< 5 min
Antinutritives	9	40-60	100	≥ 3 h	< 5 min
Φυτοφάρμακα	15	90	100	< 1.5 h	< 1 min

n = αριθμός προσδιορισμών.

Τρία χρόνια μετά τον Ganzler, ο Craveiro και οι συνεργάτες του κατορθώνουν, χρησιμοποιώντας την ίδια τεχνική, να εκχυλίσουν με επιτυχία αιθέριο έλαιο από τα φύλλα του φυτού *Lippia sidoides* (Παράρτημα σελ ) ενώ όπως και οι προγενέστεροί τους έτσι και αυτοί συγκρίνουν τα αποτελέσματα της μικροκυματικής εκχύλισης με μία από τις δημοφιλέστερες τεχνικές παραλαβής αιθέριων ελαίων από φυτά, την απόσταξη με υδρατμούς [33]. Το συνολικό ποσοστό των οργανικών ενώσεων που εκχυλίζονται μέσα σε πέντε μόλις λεπτά με μικροκύματα είναι ελαφρώς μικρότερο από αυτό που λαμβάνεται μετά από 90 λεπτά απόσταξης του δείγματος με υδρατμούς (98.22% έναντι 99.23%). Επιπλέον με βάση τα αποτελέσματα της ποιοτικής ανάλυσης των εκχυλισμάτων που έγινε με συνδυασμένη τεχνική αέριας χρωματογραφίας- φασματοσκοπίας μαζών (GC-MS) προκύπτει ότι τα μικροκύματα δεν αλλοιώνουν τη σύσταση του εκχυλίσματος.

Τέλος, ιδιαίτερο ενδιαφέρον παρουσιάζει και η διάταξη που χρησιμοποιήθηκε η οποία περιγράφεται αναλυτικά στο σχήμα που ακολουθεί.



Εικόνα 14. Διάταξη εκχύλισης αιθέριων ελαίων με μικροκύματα [33].

1. Αντλία αέρα, 2. Αγωγοί από τεφλόν, 3. Σφαιρική φιάλη του 1L με φύλλα του φυτού, 4. Φούρνος μικροκυμάτων, 5. Washing flask head,
6. Σφαιρική φιάλη των 50ml, 7. Συμπυκνωτής, 8. Κύλινδρος του 1 L,
9. Μίγμα πάγου-νερού, 10. Κάλυμμα από τεφλόν, 11. Απεσταγμένο νερό και έλαιο.

Πρόκειται για έναν οικιακό φούρνο μικροκυμάτων στα πλευρικά τοιχώματα του οποίου ανοίχτηκαν δύο τρύπες διαμέτρου 15 mm ώστε από τη μία να εισάγεται συνεχώς στο προς κατεργασία δείγμα αέρας και από την άλλη να εξέρχεται το εκχύλισμα. Την πρωτοβουλία του Craveiro, να τροποποιήσει με βάση τις ανάγκες του τον οικιακό φούρνο μικροκυμάτων ακολούθησαν στη συνέχεια και άλλοι ερευνητές, ενώ δεν είναι λίγοι και αυτοί που τονίζουν τα προβλήματα που ενδέχεται να προκύψουν όταν οικιακοί φούρνοι μικροκυμάτων χρησιμοποιούνται για ερευνητικούς σκοπούς π.χ ανομοιόμορφη κατανομή της ενέργειας του πεδίου και τα προληπτικά μέτρα που πρέπει να λαμβάνονται για την αποφυγή τυχόν ατυχημάτων [34-36].

Το 1991 ο Pare και οι συνεργάτες του αναπτύσσουν μια ολοκληρωμένη διαδικασία εκχύλισης οργανικών ενώσεων από διάφορα υποστρώματα βιολογικής προέλευσης χρησιμοποιώντας διαλύτες, που είναι διαπερατοί από τα μικροκύματα όπως το εξάνιο, το διχλωρομεθάνιο και η αιθανόλη. Η διαδικασία αυτή κατοχυρώνεται στην Αμερική ως πατέντα με το όνομα Microwave -Assisted Process, MAP [37]. Σύμφωνα



με τους συγγραφείς η νέα αυτή τεχνική είναι αποτελεσματικότερη, οικονομικότερη και φιλικότερη προς το περιβάλλον σε σχέση με τις μέχρι τότε εφαρμοζόμενες τεχνικές (μέθοδος Soxhlet, απόσταξη με υδρατμούς). Μέσα από μια σειρά πειραμάτων όπως η παραλαβή αιθέριων ελαίων από φύλλα μέντας αλλά και από θερμικά ευαίσθητα προϊόντα όπως το σκόρδο, προκύπτει ότι μικροκυματική εκχύλιση διάρκειας 30 δευτερολέπτων οδηγεί σε υψηλής ποιότητας εκχυλίσματα, οι ποσότητες των οποίων είναι συγκρίσιμες με αυτές που προκύπτουν μετά από 1-2 ώρες απόσταξης με υδρατμούς. Επιπλέον επισημαίνεται ότι ο χρόνος που απαιτείται για την αποτελεσματική κατεργασία του δείγματος εξαρτάται από την υγρασία του ενώ τα ιδανικά ποσοστά υγρασίας κυμαίνονται στο 40-90% ανάλογα με τη φύση του δείγματος.

Μετά από προσεκτική μελέτη της βιβλιογραφίας παρατηρούμε ότι η σύγκριση της μικροκυματικής εκχύλισης με τις συμβατικές τεχνικές και ιδιαίτερα με την απόσταξη με υδρατμούς αποτελεί αναπόσπαστο κομμάτι των περισσότερων εργασιών, που σχετίζονται με την παραλαβή οργανικών ενώσεων από φυτά ακόμη και των πιο πρόσφατων [38-42]. Καθώς λοιπόν και με τις δύο τεχνικές λαμβάνονται οι ίδιες περίπου ποσότητες εκχυλισμάτων οι ερευνητές φαίνεται να συνοψίζουν τα πλεονεκτήματα της μικροκυματικής εκχύλισης:

- στο χρόνο που απαιτείται
- στη μικρή επιβάρυνση του δείγματος
- στην εκλεκτικότητα
- στην εξοικονόμηση ενέργειας και
- στη δυνατότητα συνδυασμού της τεχνικής με άλλες αναλυτικές μεθόδους όπως είναι η αέρια χρωματογραφία.

Επίσης, σύμφωνα με πολύ πρόσφατες μελέτες [43, 44] η μικροκυματική εκχύλιση, σε ορισμένες περιπτώσεις, μπορεί να γίνει και απουσία οργανικού διαλύτη (Solvent Free Microwave Extraction SFME)

οδηγώντας σε εξίσου ικανοποιητικά αποτελέσματα. Χαρακτηριστικό παράδειγμα αποτελεί η παραλαβή αιθέριων ελαίων από μπαχαρικά [43]. Σύμφωνα με την πειραματική διαδικασία 250 gr δείγματος τοποθετούνται σε ένα δοχείο με νερό όπου και παραμένουν για μία περίπου ώρα ώστε να αποκτήσουν το επιθυμητό ποσοστό υγρασίας. Μετά την απομάκρυνση του νερού που περισσεύει και χωρίς την προσθήκη κάποιου διαλύτη, το δείγμα τοποθετείται στο φούρνο μικροκυμάτων όπου και θερμαίνεται για μία ώρα. Αμέσως μετά και χωρίς να χρειάζεται καθαρισμός το εκχύλισμα αναλύεται με GC-MS.



---

Εικόνα 15. Λεπτομέρεια υπαίθριου καταστήματος με μπαχαρικά και βότανα. Πήλιο.  
Φωτογραφία: Καλκάνη Αφροδίτη

Η ποσότητα του εκχυλίσματος είναι ίση με αυτή που λαμβάνεται μετά από οκτώ ώρες απόσταξης με υδρατμούς της ίδιας ποσότητας δείγματος, ενώ παρατηρούνται και σημαντικές διαφορές στη σύσταση του εκχυλίσματος καθώς με τα μικροκύματα προκύπτει ένα εκχύλισμα με μεγαλύτερη περιεκτικότητα σε οξυγονούχες ενώσεις.

Ένα άλλο θέμα που τίγεται είναι οι παράγοντες που επηρεάζουν την ταχύτητα και την αποτελεσματικότητα της τεχνικής καθώς και οι επιπτώσεις που έχουν στη δομή των φυτών οι αλλαγές στις συνθήκες

κατεργασία του δείγματος. Εδώ τα αποτελέσματα συνοψίζονται συνήθως σε πίνακες ή αποδίδονται με διαγράμματα με σκοπό την καλύτερη κατανόηση τους [36, 45-48]. Αντιπροσωπευτικό παράδειγμα αποτελεί η εργασία του Gao και των συνεργατών του το 2004 [46]. Τα δείγματα που εκχυλίστηκαν ήταν πέταλα χρυσάνθεμου και φύλλα του φυτού *Mahonia bealei* (Παράρτημα σελ. 101). Σύμφωνα με τους συγγραφείς οι ιδανικές συνθήκες κατεργασίας ενός δείγματος που αποτελείται από πρόσφατα κομμένα φύλλα είναι τέσσερα λεπτά μικροκυματικής θέρμανσης με διαλύτη καθαρή μεθανόλη έναντι των έξι λεπτών θέρμανσης, που απαιτούνται για την αποτελεσματική εκχύλιση της ίδιας ποσότητας δείγματος αποξηραμένων φύλλων. Η δε μεθανόλη, είναι πολύ πιο αποτελεσματική από το μίγμα αιθανόλης- νερού (9:1 v/v), το οποίο με τη σειρά του είναι πιο αποτελεσματικό από την καθαρή αιθανόλη. Όσον αφορά σε αλλαγές στη δομή του υποστρώματος αυτές εξαρτώνται από τη φύση του, την ένταση και το χρόνο ακτινοβολίας, την υγρασία και τη φύση του διαλύτη. Έτσι τα μικροκύματα καταστρέφουν τις κυτταρικές μεμβράνες των φύλλων, ενώ τα κυτταρικά τοιχώματα μένουν ανεπηρέαστα από αυτά. Τα πέταλα είναι ακόμη πιο ευαίσθητα καθώς μετά από τέσσερα λεπτά ακτινοβολίας καταγράφονται κάποιες αλλαγές στη δομή των κυτταρικών τοιχωμάτων ενώ μετά από έξι λεπτά τα περισσότερα από αυτά έχουν καταστραφεί.

Οι εφαρμογές όμως των μικροκυμάτων δεν περιορίζονται μόνο στα φυτά αλλά, όπως φαίνεται και από τον πίνακα 4 που ακολουθεί, όπου συγκεντρώσαμε και παρουσιάζουμε βιβλιογραφικά δεδομένα για το χρονικό διάστημα 1999-2006, επεκτείνονται και στην κατεργασία δειγμάτων εδάφους (soils), λάσπης και ιζημάτων (sediments) που προέρχονται από καλλιέργειες, ποτάμια, λίμνες και θάλασσες με σκοπό την παραλαβή του συνόλου ή ορισμένων οργανικών ενώσεων που χαρακτηρίζονται ως ρυπαντές.

Πίνακας 4. Συγκεντρωτική καταγραφή πληροφοριών από δημοσιευμένες εργασίες (1991-2006) που αναφέρονται στην εκχύλιση οργανικών ρύπων από περιβαλλοντικά δείγματα.

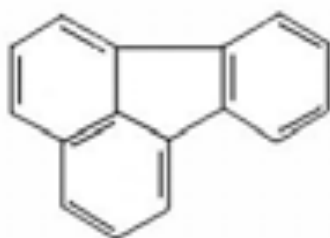
Έτος	Οργανική ένωση	Υπόστρωμα	Διαλύτης	Διάταξη	Βιβλ. Αναφορά
1999	PAHs	Θαλάσσια ίζηματα	Επτάνιο –αιθανόλη (80:20)	FMAE	50
2000	OCPs	Πορτοκάλια	Ακετονιτρίλιο (8-15 ml).	PMAE	56
2000	PCBs	Μύδια	Πεντάνιο ή πεντάνιο-διχλωρομεθάνιο (1:1)	PMAE	51
2001	OCPs	Φαρμακευτικά φυτά	Νερό	PMAE	62
2001	PCBs, PCDFs	Θαλάσσια ίζηματα	Μονοάκυλο- αιθέρας της ολιγοαιθύλενο γλυκόλης ή πολυοξαιθυλενολαυρικός αιθέρας	PMAE	63
2003	PCBs	Τέφρα	Εξάνιο-ακετόνη (1:1) Διχλωρομεθάνιο Τολουόλιο	PMAE	64
2003	PAHs	Χώμα	Εξάνιο-ακετόνη (1:1) Κύκλοεξάνιο-ακετόνη (1:1) Διχλωρομεθάνιο	FMAE	52
2004	PCBs, OCPs	Ιζήματα	Εξάνιο-ακετόνη (1:1) Διχλωρομεθάνιο Ακετόνη-τολουόλιο Εξάνιο	PMAE	53
2005	Φυτοφάρμακα	Νερό	Ακετόνη Ακετονιτρίλιο Μεθανόλη Αιθανόλη Προπανάλη 2	PMAE	65
2005	PCBs	Τέφρα	Νερό	PMAE	54
2006	PAHs	Ιζήματα	Κυκλοεξάνιο-ακετόνη (3:2)	PMAE	55

PCBs: Πολυχλωριωμένα διφαινύλια, PCDFs: Πολυχλωριωμένα διβενζοφουράνια, OCPs: Οργανοχλωριωμένα φυτοφάρμακα, PAHs: πολυκυκλικοί αρωματικοί υδρογονάνθρακες.

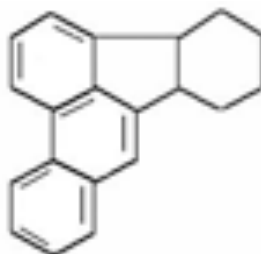
Πρόκειται κυρίως για παρασιτοκτόνα (pesticides) και πολυκυκλικούς αρωματικούς υδρογονάνθρακες (polycyclic aromatic hydrocarbons, PAH). Όπως είναι γνωστό τα φυτοφάρμακα είναι χημικές ενώσεις που προστατεύουν τα φυτά από διάφορους μικροοργανισμούς, παράσιτα, έντομα και σκουλήκια. Η αλόγιστη όμως και εκτεταμένη χρήση τους μπορεί να οδηγήσει σε σοβαρά περιβαλλοντικά προβλήματα και σε ορισμένες περιπτώσεις ακόμη και να θέσει σε κίνδυνο την ανθρώπινη υγεία. Για παράδειγμα όταν μια καλλιέργεια ψεκάζεται με ένα φυτοφάρμακο ένα ποσοστό του απορροφάται από το φυτό, ένα άλλο καταλήγει στο έδαφος και ένα τρίτο διαχέεται στην ατμόσφαιρα. Με τις βροχές μικρές ποσότητες των φυτοφαρμάκων που βρίσκονται στο έδαφος και στην ατμόσφαιρα καταλήγουν στα φυσικά νερά ενισχύοντας από τη μια το φαινόμενο του ευτροφισμού (Παράρτημα σελ. 101) και από την άλλη τη βιοσυσσώρευση (Παράρτημα σελ. 102) σε μικροοργανισμούς και ψάρια. Έτσι μέσω της τροφικής αλυσίδας φτάνουν τελικά και στον άνθρωπο όπου μπορούν να προκαλέσουν σημαντικά προβλήματα υγείας.

Το αντίστοιχο φαινόμενο παρατηρείται και στην περίπτωση των πολυκυκλικών αρωματικών υδρογονανθράκων. Πρόκειται για οργανικές ενώσεις που έχουν στο μόριό τους από 2-7 αρωματικούς δακτυλίους και απαντούν στην ατμόσφαιρα προσροφημένοι σε αιωρούμενα σωματίδια διαμέτρου μικρότερης των 10μm, στα νερά, σε υδρόβια φυτά και σε ψάρια, ενώ μέσω της τροφικής αλυσίδας φτάνουν και στον άνθρωπο. Ο αριθμός και η θέση των αρωματικών δακτυλίων καθώς και ο αριθμός, η θέση και η φύση των υποκαταστατών που μπορεί να υπάρχουν στον κάθε δακτύλιο επηρεάζουν τις φυσικοχημικές τους ιδιότητες και τις αλληλεπιδράσεις τους με τα βιολογικά συστήματα. Έτσι ορισμένοι από αυτούς μεταβολίζονται στον ανθρώπινο οργανισμό προς ενώσεις με μεταλλαξιογόνες και καρκινογόνες ιδιότητες. Η ρύπανση του περιβάλλοντος με PAHs οφείλεται κυρίως στην ανθρώπινη

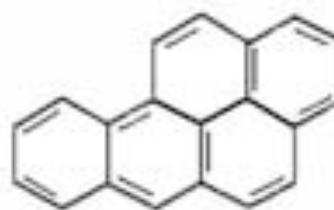
δραστηριότητα και σε ένα πολύ μικρό ποσοστό στα διάφορα φυσικά φαινόμενα, όπως είναι οι πυρκαγιές των δασών. Στις ανθρωπογενείς πηγές συγκαταλέγονται οι βιομηχανίες πετρελαίου και άνθρακα, η οικιακή θέρμανση και τα υγρά απόβλητα, η καύση στερεών απορριμμάτων και τα αυτοκίνητα. Αυτοί είναι και οι λόγοι για τους οποίους μεγαλύτερες σχετικά συγκεντρώσεις πολυκυκλικών αρωματικών υδρογονανθράκων παρατηρούνται σε περιοχές με αυξημένη βιομηχανική δραστηριότητα και μεγάλη πυκνότητα πληθυσμού.



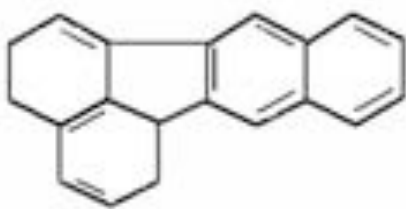
Φλουρανθένιο



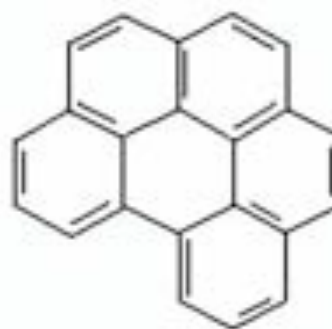
3,4 Βενζοφλουρανθένιο



3, 4 Βενζοπυρένιο



11, 12 Βενζοφλουρανθένιο



11, 12 Βενζοπερυλένιο

Εικόνα 16. Πολυκυκλικοί αρωματικοί υδρογονάνθρακες

Καθώς λοιπόν η παρουσία και οι συγκεντρώσεις των παραπάνω οργανικών ενώσεων στην ατμόσφαιρα, στο έδαφος αλλά και στα νερά αποτελούν σημειαντικους δείκτες ρύπανσης του περιβάλλοντος υπάρχει ανάγκη για την ανάπτυξη διαχωριστικών τεχνικών που θα τις παραλαμβάνουν εύκολα, γρήγορα, επαναλήψιμα και ποσοτικά, ενώ

θεμιτό είναι να υπάρχει συμβατότητα της διαχωριστικής τεχνικής με τις αναλυτικές διεργασίες που πρόκειται να ακολουθήσουν (Παράρτημα σελ. 99). Η κλασσική μέθοδος παραλαβής των φυτοφαρμάκων και των πολυκυκλικών αρωματικών υδρογονανθράκων από το έδαφος και τα υδατικά δείγματα είναι η εκχύλιση με τη μέθοδο Soxhlet και σπανιότερα με υπέρηχους. Γι αυτό και ένα από τα χαρακτηριστικά γνωρίσματα της πλειοψηφίας των δημοσιευμένων εργασιών που μελετούν την εκχύλιση ρύπων από διάφορα υποστρώματα με μικροκύματα, ακόμη και των πιο πρόσφατων, είναι η σύγκριση με τις παραπάνω τεχνικές και ιδιαίτερα με τη μέθοδο Soxhlet [50-59]. Σύμφωνα με τα πειραματικά αποτελέσματα τις περισσότερες φορές οι δύο τεχνικές οδηγούνε στην ίδια περίπου ποσότητα εκχυλίσματος, όπως ακριβώς συμβαίνει και κατά την κατεργασία φυτικών ιστών. Έτσι και εδώ τα πλεονεκτήματα της μικροκυματικής εκχύλισης σχετίζονται με το χρόνο που απαιτείται και τις ποσότητες οργανικών διαλυτών που καταναλώνονται. Επιπλέον, σε ορισμένες περιπτώσεις μετά το τέλος τη εκχύλισης Soxhlet είναι απαραίτητη η εφαρμογή και μιας δεύτερης διαχωριστικής τεχνικής για τον καθαρισμό του εκχυλίσματος από ίχνη του οργανικού διαλύτη πριν την περαιτέρω κατεργασία του, γεγονός που αυξάνει σημαντικά το χρόνο και το κόστος, ενώ ταυτόχρονα επιβαρύνει και το δείγμα. Αυτό που δεν συναντάμε συχνά στη βιβλιογραφία είναι σύγκριση της μικροκυματικής εκχύλισης με τις εναλλακτικές τεχνικές εκχύλισης και συγκεκριμένα την:

- υπερκρίσιμη ρευστή εκχύλιση και την
- εκχύλιση με διαλύτη υπό πίεση

γι αυτό και θεωρούμε ότι αξίζει να επιμείνουμε λίγο περισσότερο.

Το 1998 ο Silgoner και οι συνεργάτες του [60] συγκρίνουν τη μικροκυματική εκχύλιση με την υπερκρίσιμη ρευστή εκχύλιση για την παραλαβή δεκαεπτά οργανοχλωριωμένων παρασιτοκτόνων από ιζήματα. Και με τις δυο τεχνικές λαμβάνεται η ίδια περίπου ποσότητα

εκχυλισμάτων σε ίσους περίπου χρόνους κατεργασίας των δειγμάτων. Με την υπερκρίσιμη ρευστή εκχύλιση ωστόσο, δε χρειάζεται καθαρισμός του εκχυλίσματος, ενώ η μικροκυματική εκχύλιση παρέχει μεγαλύτερη ευελιξία και είναι πολύ οικονομικότερη ενώ σύμφωνα με το Numata και τους συνεργάτες του [53], είναι και ασφαλέστερη καθώς δεν είναι απαραίτητη η εφαρμογή πολύ υψηλών πιέσεων. Τέλος μια πολύ αναλυτική εργασία στην οποία γίνεται σύγκριση των τριών βασικών εναλλακτικών τεχνικών εκχύλισης με τις συμβατικές δημοσιεύτηκε το 2001 [61]. Η εργασία αυτή εκτός από γενικούς συγκριτικούς πίνακες, όπως αυτός που ακολουθεί, περιλαμβάνει αναλυτικά διαγράμματα ροής των διαδικασιών και πίνακες όπου γίνεται σύγκριση των τεχνικών για συγκεκριμένους ρύπους ή κατηγορίες ρύπων ( π.χ PCBs, PAHs κ.α).

Πίνακας 5. Σύγκριση των κλασικών και εναλλακτικών τεχνικών εκχύλισης [61].

Τεχνική	Χρόνος	Ποσότητα διαλύτη	Μέγεθος δείγματος	Επένδυση
Soxhlet	6-24 h	100-500 mL	1-50 gr	Πολύ χαμηλού κόστους
Υπέρηχοι	5-45 min	50-200 mL	1-30 gr	Πολύ χαμηλού κόστους
SFE	10-45 min	2-5 mL	1-5 gr	Υψηλού κόστους
PSE	10-30 min	10-100 mL	1-30 gr	Υψηλού κόστους
PMAE	10-30 min	10-50 mL	1-20 gr	Μετρίου κόστους
FMAE	10-30 min	30-70 mL	1-10 gr	Χαμηλού κόστους

SFE: Supercritical Fluid Extraction (υπερκρίσιμη ρευστή εκχύλιση)

PSE: Pressurized Solvent Extraction (εκχύλιση με διαλύτη υπό πίεση)

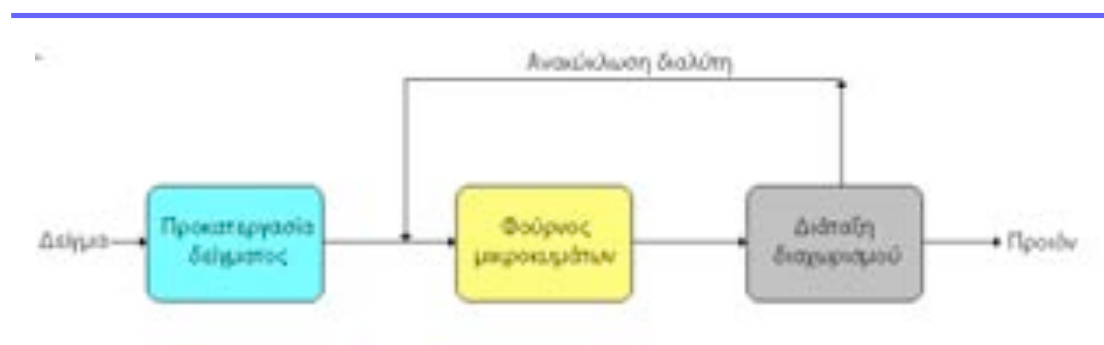
PMAE: Pressurized Microwave Assisted Extraction (μικροκυματική εκχύλιση σε κλειστά δοχεία κάτω από ελεγχόμενες συνθήκες πίεσης και θερμοκρασίας)

FMAE: Focused Microwave Assisted Extraction (μικροκυματική εκχύλιση σε ανοιχτά δοχεία)



## 2.5 Διατάξεις μικροκυματικής εκχύλισης

Στο παρακάτω σχήμα περιγράφεται συνοπτικά η διαδικασία που ακολουθείται κατά τη διάρκεια μιας ολοκληρωμένης διεργασίας εκχύλισης με μικροκύματα.



Εικόνα 17. Γενικό διάγραμμα ροής της μικροκυματικής εκχύλισης.

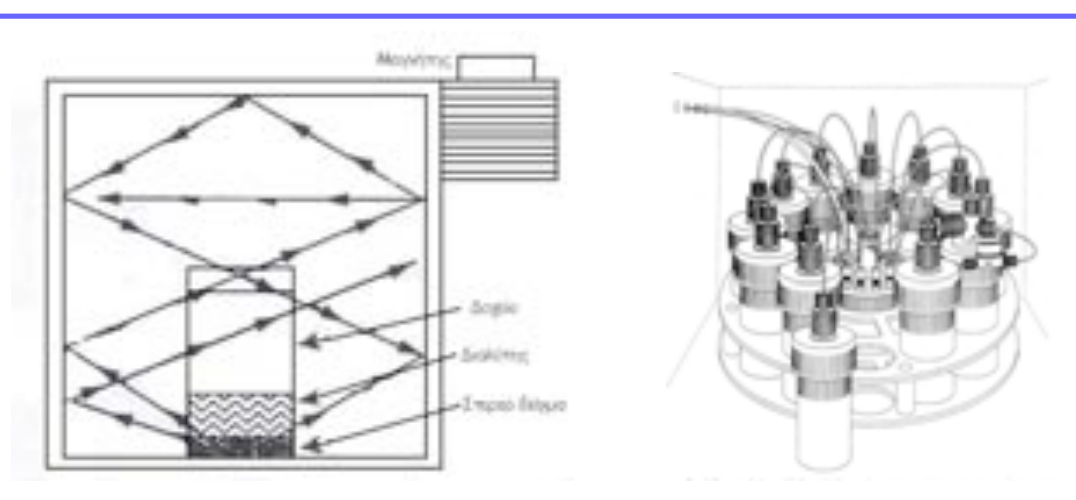
Η στερεή πρώτη ύλη από την οποία και θα εκχυλιστεί το επιθυμητό συστατικό, υφίστανται κάποιου είδους προκατεργασία στα πλαίσια της οποίας λαμβάνουν χώρα διάφορες φυσικές διεργασίες όπως η κοσκίνηση και η λειοτρίβιση, έτσι ώστε να μειωθεί το μέσο μέγεθος των σωματιδίων του δείγματος. Ακολουθεί ανάμιξη με το διαλύτη της εκχύλισης και εισαγωγή του δείγματος, είτε με το χέρι είτε με τη βοήθεια αντλίας, σε κατάλληλο περιέκτη ο οποίος πωματίζεται και τοποθετείται στο φούρνο μικροκυμάτων. Εν συνεχεία ρυθμίζονται: η θερμοκρασία, σε κάποιες περιπτώσεις η πίεση και τελικά ο χρόνος κατεργασίας του δείγματος, μετά το πέρας του οποίου το μίγμα αφήνεται για λίγα λεπτά σε θερμοκρασία δωματίου ή σε υδρόλουτρο ώστε να κρυώσει. Ακολουθεί εφαρμογή και μιας δεύτερης διαχωριστικής τεχνικής, όπως είναι η διήθηση ή η φυγοκέντρωση και η διαδικασία ολοκληρώνεται συνήθως με την ανακύκλωση του χρησιμοποιούμενου διαλύτη, μέσω μιας στήλης κλασματικής απόσταξης και ενός συμπυκνωτή.

Κατά τη διεξαγωγή των πρώτων εκχυλίσεων με τη βοήθεια μικροκυμάτων οι επιστήμονες, που χρησιμοποιούσαν οικιακούς φούρνους, τοποθετούσαν το προς κατεργασία υλικό άλλοτε σε κλειστά και άλλοτε σε ανοιχτά δοχεία χωρίς να λαμβάνουν κάποια μέριμνα για την πίεση που αναπτύσσεται εντός του δοχείου και τις πιθανές επιπτώσεις της στην ποιότητα και την ποσότητα του εκχυλίσματος. Από τις πρώτες αυτές ερευνητικές δουλειές μέχρι και σήμερα έχει σημειωθεί σημαντική πρόοδος με αποτέλεσμα ανάλογα με τους περιέκτες, τη μορφή της προσπίπτουσας ακτινοβολίας και τις συνθήκες κατεργασίας του δείγματος οι διεργασίες εκχύλισης να διακρίνονται σε δύο κατηγορίες:

- σε αυτές που πραγματοποιούνται σε κλειστά δοχεία κάτω από ελεγχόμενες συνθήκες πίεσης και θερμοκρασίας (pressurized microwave assisted extraction, PMAE) και
- σε αυτές που πραγματοποιούνται σε ανοιχτά δοχεία (focused microwave assisted extraction, FMAE).

Στην πρώτη περίπτωση το δείγμα και ο διαλύτης τοποθετούνται σε δοχεία που είναι κατασκευασμένα από ένα ειδικό, ανθεκτικό και ταυτόχρονα διαπερατό από τα μικροκύματα υλικό το τεφλόν. Στη συνέχεια σφραγίζονται και με την επίδραση του ηλεκτρομαγνητικού πεδίου ο διαλύτης θερμαίνεται φτάνοντας σε θερμοκρασίες πολύ υψηλότερες από το σημείο βρασμού του με αποτέλεσμα να διεισδύει ευκολότερα στο στερεό υπόστρωμα εκχυλίζοντας γρήγορα και αποτελεσματικά τα επιθυμητά συστατικά. Όπως είναι φυσικό η πίεση που αναπτύσσεται μέσα στο δοχείο εξαρτάται από τη φύση του υποστρώματος αλλά κυρίως του διαλύτη. Σύμφωνα με τα βιβλιογραφικά δεδομένα αυτού του τύπου οι διατάξεις χρησιμοποιούνται όταν οι συνθήκες που απαιτούνται για την αποτελεσματική κατεργασία του

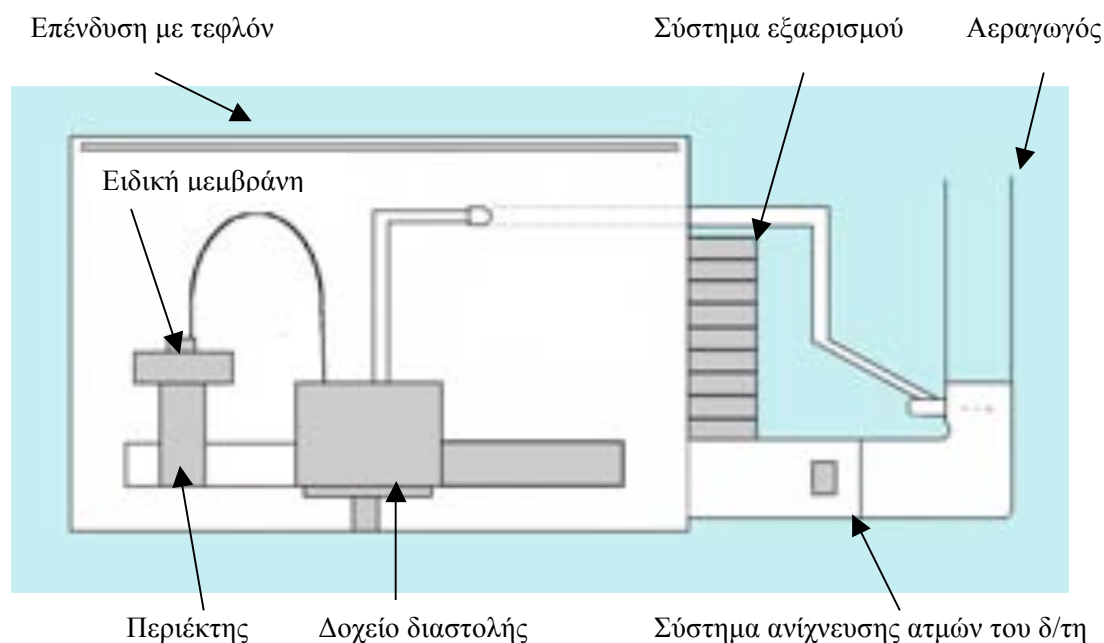
δείγματος είναι ιδιαίτερα δραστικές. Έτσι, όπως φαίνεται και από τον Πίνακα 4, η τεχνική είναι ιδιαίτερα δημοφιλής στην περίπτωση των πολυκυκλικών αρωματικών υδρογονανθράκων και των φυτοφαρμάκων καθώς περιορίζει τις απώλειες πτητικών συστατικών, το χρόνο εκχύλισης και την ποσότητα του διαλύτη ενώ χρησιμοποιείται και για την παραλαβή οργανικών ενώσεων από τρόφιμα και φυτά (Πίνακας 5). Ένα ακόμη από τα πλεονεκτήματα της τεχνικής είναι και η δυνατότητα ταυτόχρονης κατεργασίας πολλών δειγμάτων τα οποία, όπως φαίνεται και στο σχήμα που ακολουθεί τοποθετούνται μέσα σε ένα περιστρεφόμενο δίσκο ώστε να ξεπεραστεί το πρόβλημα της μη ομοιογενούς κατανομής του ηλεκτρομαγνητικού πεδίου.



Εικόνα 18. Α. Θέρμανση με μικροκύματα σε κλειστό δοχείο. Β. Περιστρεφόμενος δίσκος, εφοδιασμένος με σύστημα απαγωγής αερίων για την ομοιογενή και ταυτόχρονη θέρμανση δώδεκα δειγμάτων [66, 67].

Όσον αφορά στους κινδύνους που εγκυμονεί η θέρμανση εύφλεκτων διαλυτών σε τόσο υψηλές θερμοκρασίες, ξεπερνιούνται, σύμφωνα με την κατασκευάστρια εταιρία, με τις διατάξεις ασφαλείας που φέρουν όλοι οι φούρνοι μικροκυμάτων αυτού του τύπου. Έτσι λοιπόν οι φούρνοι είναι εξοπλισμένοι με σύστημα εξαερισμού υψηλής χωρητικότητας (high capacity exhaust fans) ενώ κάθε περιέκτης φέρει σύστημα ανίχνευσης διαρροών των ατμών του διαλύτη (solvent vapour detector) ή ειδική

μεμβράνη που ελέγχει την πίεση στο εσωτερικό του και ειδοποιεί σε περίπτωση που αυτή ξεπεράσει το επιτρεπτό όριο (pressure-burst safety) ενώ τέλος τα δοχεία που χρησιμοποιούνται πριν ανοιχτούν παραμένουν σε θερμοκρασία δωματίου για λίγα λεπτά [14].

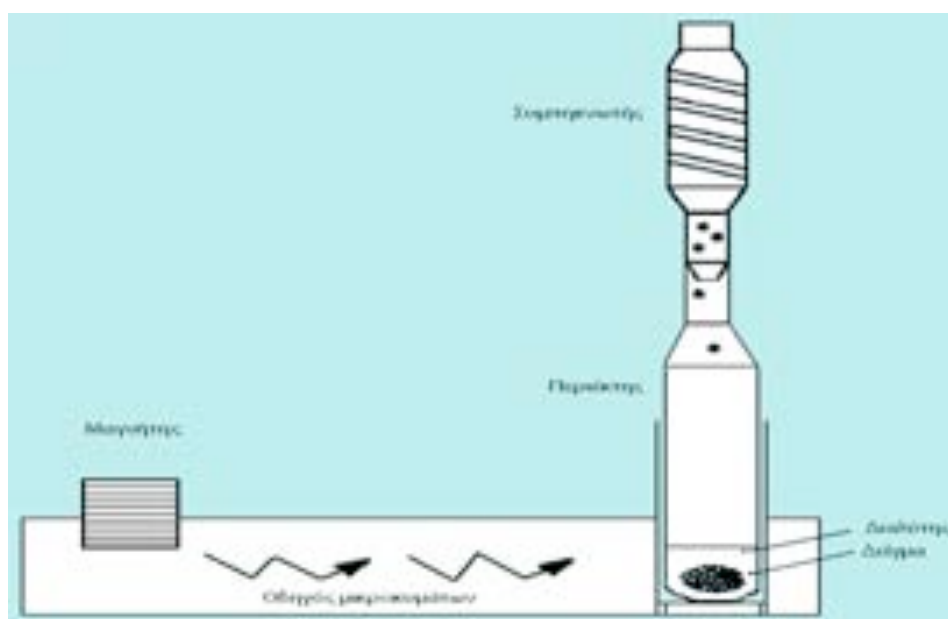


Εικόνα 19. Συστήματα ασφαλείας που φέρουν οι φούρνοι μικροκυμάτων που χρησιμοποιούνται για θέρμανση δειγμάτων σε κλειστά δοχεία [14].

Αξίζει στο σημείο αυτό να αναφέρουμε ότι από τους πρώτους ερευνητές που χρησιμοποίησαν διάταξη αυτού του τύπου ήταν οι Viorica Lopez-Avilla και Richard Young [67] με σκοπό να παραλάβουν ένα πλήθος οργανικών ενώσεων από δείγματα χώματος και ιζήματα. Πρόκειται για μια εξαιρετική εργασία στην οποία αναφέρονται, μεταξύ άλλων, οι κανόνες για την ασφαλή χρήση της διάταξης ενώ υπάρχουν πολύ αναλυτικά διαγράμματα των δοχείων και τις διατάξεις εκχύλισης.

Στην περίπτωση που η ποσότητα του προς κατεργασία δείγματος είναι σχετικά μεγάλη ενώ παράλληλα και οι συνθήκες που απαιτούνται δεν είναι ιδιαίτερα δραστηκές χρησιμοποιούνται οι διατάξεις εκχύλισης σε ανοιχτά δοχεία. Εδώ το δείγμα τοποθετείται μέσα σε ένα γυάλινο

δοχείο στο πάνω μέρος του οποίου προσαρμόζεται ένας κάθετος ψυκτήρας για τη συμπύκνωση των ατμών του διαλύτη. Μπορεί επίσης να εισαχθεί και σε πορώδη φύσιγγα σαν και αυτή που χρησιμοποιείται στη συσκευή εκχύλισης Soxhlet, ώστε να αποφευχθεί, μετά το τέλος της εκχύλισης, η διήθηση για τον καθαρισμό του διαλύτη από τυχόν υπολείμματα στερεών ουσιών.



Εικόνα 20. Διάταξη μικροκυματικής εκχύλισης με ανοιχτό δοχείο [14].

Για τη θέρμανση του διαλύτη χρησιμοποιείται μια δέσμη μικροκυμάτων, η οποία εστιάζει στο δείγμα με αποτέλεσμα η θέρμανση να είναι ομοιόμορφη, ενώ η πίεση και η θερμοκρασία που αναπτύσσεται εξαρτώνται από το σημείο βρασμού του διαλύτη. Το 1999 ο Letellier και οι συνεργάτες του χρησιμοποίησαν μια τέτοια διάταξη για την εκχύλιση πολυκυκλικών αρωματικών υδρογον ανθράκων από χώμα και ιζήματα ενώ την ίδια χρονιά ο Falqui-Cao [68] συνδύασε τη διάταξη με μικροεκχύλιση στερεής φάσης (solid phase micro-extraction) και HPLC για την εκχύλιση και τον προσδιορισμό υπολειμμάτων διαφόρων παρασιτοκτόνων από φράουλες. Οι διατάξεις εκχύλισης σε ανοιχτά

δοχεία είναι σε γενικές γραμμές ασφαλέστερες από τις αντίστοιχες σε κλειστά δοχεία, ενώ παρέχουν τη δυνατότητα κατεργασίας μεγαλύτερων ποσοτήτων δειγμάτων. Μερικές από τις πιο σημαντικές εφαρμογές των παραπάνω διατάξεων στην εκχύλιση φυσικών προϊόντων μέχρι και το 2000 περιέχονται στην πολύ αναλυτική και περιεκτική ανασκόπηση των Kaufmann B., και Christen P. [14], ενώ από το 2001 και μετά συγκεντρώσαμε τα βιβλιογραφικά δεδομένα που αφορούν στην εκχύλιση φυσικών προϊόντων και τα παρουσιάζουμε στον Πίνακα 6 που ακολουθεί.

Πίνακας 6. Συγκεντρωτική καταγραφή πληροφοριών από δημοσιευμένες εργασίες (2001-2006) που αναφέρονται στην εκχύλιση οργανικών ενώσεων από φυτά με PMAE και FMAE.

Έτος	Εκχύλισμα	Υπόστρωμα	Διαλύτης	Διάταξη	Βιβλ. Αναφ.
2001	Φλαβονο-ειδή	Ρίζες φαρμακευτικού φυτού	Αιθανόλη	Τροποποιημένος οικιακός φούρν. μικροκυμάτων	48
2001	withanolides	Φύλλα φαρμακευτικού φυτού	Μεθανόλη-νερό	FMAE	45
2002	Κοκαΐνη	Φύλλα φαρμακευτικού φυτού	Μεθανόλη	FMAE	40
2004	Πτητικές ενώσεις	Φυτό	Νερό	Οικιακός φούρν. μικροκυμάτων	38
2004	Πολύ-φαινολικά οξέα	Φαρμακευτικό φυτό	Μεθανόλη-νερό- οξικό οξύ	FMAE	39
2004	Υδροχλωρικό άλας βερβερίνης	Φύλλα και πέταλα φυτού	Αιθανόλη-νερό	Τροποποιημένος φούρν. μικροκυμ	46
2005	Αλιζαρίνη	Ρίζες ριζαρίου	Μεθανόλη-νερό	PMAE	42
2006	Αιθέριο έλαιο	Φύλλα μέντας, φλούδα πορτοκαλιού	Χωρίς διαλύτη	Τροποποιημένος οικιακός φούρν. μικροκυμάτων	44

## 2.6 Παράγοντες που επηρεάζουν τη μικροκυματική εκχύλιση.

Από τις πρώτες κιόλας δημοσιεύσεις σχετικά με την τεχνική της μικροκυματικής εκχύλισης διαφαίνεται η προσπάθεια των ερευνητών να βελτιώσουν τα χαρακτηριστικά της γεγονός που επιτυγχάνεται μέσα από τη διεξοδική μελέτη και ρύθμιση αρκετών παραμέτρων. Οι βασικότερες από αυτές είναι:

- η φύση του δείγματος
- οι συνθήκες κατεργασίας και
- ο διαλύτης.

Μία από τις σημαντικότερες αποφάσεις που πρέπει να λάβει κανείς κατά το σχεδιασμό μιας διεργασίας εκχύλισης με μικροκύματα είναι ο διαλύτης που θα χρησιμοποιήσει. Η επιλογή του γίνεται με βάση την ικανότητά του να απορροφά τα μικροκύματα και τη φύση του υποστρώματος, ενώ σημαντικό ρόλο παίζει και η συμβατότητα του με την αναλυτική τεχνική που θα ακολουθήσει μετά την ολοκλήρωση της εκχύλισης.

Οι ενώσεις που χρησιμοποιούνται έχουν υψηλή πολικότητα και είναι συνήθως η μεθανόλη, η αιθανόλη, η ακετόνη, το ακετονιτρίλιο, το διχλωρομεθάνιο και το νερό ή μίγματά τους σε διάφορες αναλογίες [50-53, 57, 58, 67, 69-72]. Στο ερώτημα ποια από τις δύο παραπάνω κατηγορίες είναι αποτελεσματικότερη, δηλαδή μίγμα ή καθαρός διαλύτης, δεν μπορούμε να δώσουμε μια γενική απάντηση, αφού η επιλογή εξαρτάται και από άλλες παραμέτρους με σημαντικότερη τη φύση του υποστρώματος, ενώ σε πιο πρόσφατες εργασίες οι ερευνητές λαμβάνουν υπόψη και ποιος διαλύτης παρέχει ασφαλέστερη χρήση και είναι φιλικότερος προς το περιβάλλον. Για παράδειγμα το 2005, ο

Mutavdiz και οι συνεργάτες του [65], εκχυλίζουν παρασιτοκτόνα από δείγματα νερού με τις ίδιες ποσότητες πέντε διαφορετικών διαλυτών μεταξύ των οποίων επιλέγουν τελικά την αιθανόλη ως τη φιλικότερη προς το περιβάλλον σε σχέση με τους άλλους τέσσερις.

Σε αυτό όμως που φαίνεται να συμφωνούν οι ερευνητές είναι ότι τα μίγματα είναι αποτελεσματικότερα, όταν το ένα από τα δυο συστατικά τους έχει υψηλή πολικότητα, ενώ οι καθαροί διαλύτες δίνουν καλύτερα αποτελέσματα όταν εφαρμόζονται σε υποστρώματα που από μόνα τους απορροφούν πολύ ισχυρά τα μικροκύματα. Ένα από τα πιο πολυχρησιμοποιημένα μίγματα οργανικών διαλυτών είναι το μίγμα εξανίου-ακετόνης σε αναλογία 1:1 που είναι ιδιαίτερα αποτελεσματικό για την παραλαβή PAHs, PCBs και OCPs από στερεά δείγματα όχι όμως και από τέφρα, όπου σύμφωνα με τον Criado και τους συνεργάτες του [64] το τολουόλιο είναι ο κατάλληλος διαλύτης λόγω της δομής και της σύστασης του υποστρώματος. Το 1996 ο Lopez-Avilla και οι συνεργάτες του παρουσίασαν μια εξαιρετική εργασία σχετικά με τις παραμέτρους που επηρεάζουν την εκχύλιση οργανικών ενώσεων που ρυπαίνουν το περιβάλλον από δείγματα εδάφους (λάσπη, ιζήματα) [67]. Μέσα από ένα πλήθος οργανικών διαλυτών επελέγει το μίγμα εξανίου-ακετόνης 1:1 ως ο καταλληλότερος διαλύτης και ακολουθεί μια σειρά πειραμάτων για τον προσδιορισμό της ιδανικής ποσότητας του. Με βάση τα πειραματικά αποτελέσματα ο χρόνος που απαιτείται για να φτάσει ο διαλύτης στη μέγιστη θερμοκρασία (156-160 °C), είναι αντιστρόφως ανάλογος της ποσότητας του και ανεξάρτητος της φύσης του υποστρώματος. Η εργασία ολοκληρώνεται με μια έρευνα γύρω από την επίδραση της θερμοκρασίας στην ποσότητα του εκχυλίσματος. Σύμφωνα με τα πειραματικά αποτελέσματα, η ποσότητα των PAHs αυξάνει από 70 σε 75% με αύξηση της θερμοκρασίας από τους 80 στους 115 °C, ενώ περαιτέρω αύξηση της θερμοκρασίας στους 145 °C δεν βελτιώνει την



απόδοση. Το γεγονός ότι μικρή αύξηση της θερμοκρασίας βελτιώνει την απόδοση της εκχύλισης πιστοποιείται και από άλλους ερευνητές χρειάζεται όμως προσοχή γιατί από κάποια θερμοκρασία και μετά έχουμε τα τελείως αντίθετα αποτελέσματα λόγω αποσύνθεσης του υποστρώματος [73, 74].

Εκτός από το διαλύτη και τη θερμοκρασία σημαντικό ρόλο παίζει η υγρασία του υποστρώματος. Οι απαντήσεις στο ερώτημα αν η παρουσία υγρασίας στο δείγμα βελτιώνει την ταχύτητα και την αποτελεσματικότητα της τεχνικής και αν ναι σε τι βαθμό μάλλον δίστανται. Έτσι ορισμένοι συγγραφείς πιστεύουν ότι επειδή το νερό θερμαίνεται πολύ γρήγορα, βοηθά το διαλύτη να εισχωρήσει καλύτερα και σε μεγαλύτερο βάθος στο δείγμα, ώστε να παραλάβει μεγαλύτερη ποσότητα του επιθυμητού συστατικού. Υπάρχει βέβαια και η αντίθετη άποψη σύμφωνα με την οποία η παρουσία υγρασίας έχει άλλοτε αμελητέα και άλλοτε αρνητική επίδραση στην ποσότητα του εκχυλίσματος. Αναλυτική περιγραφή των αντικρουόμενων απόψεων, παραδείγματα, σχολιασμός των πειραματικών αποτελεσμάτων και πλούσια βιβλιογραφία δίνεται στην ανασκόπηση του Kaufmann και των συνεργατών του το 2002 και του Latellier των συνεργατών του το 1999 [14, 66 ].

Τέλος κάποιο ρόλο φαίνεται σύμφωνα με τα μέχρι τώρα δεδομένα να παίζει τόσο η ένταση όσο και ο χρόνος της μικροκυματικής ακτινοβολίας του δείγματος, χωρίς ωστόσο να υπάρχουν παγιωμένες απόψεις σχετικά με τις παραμέτρους αυτές.

3

**Μικροκυματική εκχύλιση αλιζαρίνης  
από φυσική χρωστική *Rubia Tinctorum*  
Μια πράσινη εφαρμογή στην  
πειραματική διδασκαλία της χημείας**

### 3.1 Εισαγωγή

Η Χημεία ανήκει στις επιστήμες των οποίων η ανάπτυξη βασίστηκε στην παρατήρηση και το πείραμα, γι' αυτό άλλωστε και η διδασκαλία του μαθήματος της χημείας αποκτά ιδιαίτερο ενδιαφέρον όταν ξεφεύγει από τον πίνακα και γίνεται με τη βοήθεια πειραμάτων. Με το πείραμα, που είναι η σκόπιμη και ελεγχόμενη επανάληψη ενός φαινομένου, αναζητούμε απαντήσεις σχετικά με τα αίτια ή τις συνέπειες του φαινομένου αυτού, ενώ μπορούμε και να εξακριβώσουμε την αλήθεια μιας υπόθεσης ή ενός ισχυρισμού. Επιπλέον, όταν το πείραμα αντιμετωπίζεται από τον φοιτητή- μαθητή με προσοχή, σοβαρότητα και πειθαρχία τον βοηθά:

- Να κατανοήσει καλύτερα τα χημικά φαινόμενα
- Να εξοικειωθεί με τη σωστή χρήση εργαστηριακών οργάνων, συσκευών και χημικών αντιδραστηρίων
- Να οξύνει την παρατηρητικότητα του και να αντιληφθεί την ουσία των πραγμάτων
- Να μάθει να καταγράφει οργανωμένα τις παρατηρήσεις ή τις μετρήσεις του και να μπορεί με βάση αυτές να εξάγει και στη συνέχεια να διατυπώνει με σαφήνεια λογικά συμπεράσματα
- Να αξιοποιεί ικανότητες και δεξιότητές του
- Να κατανοήσει τη βαθύτερη σχέση χημείας- περιβάλλοντος επομένως και την αναγκαιότητα για σωστή και όχι αλόγιστη κατανάλωση αντιδραστηρίων και ενέργειας, για ανάπτυξη νέων εναλλακτικών τεχνικών και τη διαχείριση των αποβλήτων
- Να αναπτύξει πρωτοβουλίες, να αποκτήσει αυτοπεποίθηση, να συνειδητοποιήσει ότι είναι υπεύθυνος για τις πράξεις του ενώ ταυτόχρονα, μέσω των ομαδικών εργασιών, ενισχύει τη συνεργασία και την ανάπτυξη ομαδικού πνεύματος.

Το πείραμα λοιπόν και γενικότερα η συνεχής εργαστηριακή άσκηση των φοιτητών και μαθητών δεν είναι μόνο ένας καλός τρόπος προσέγγισης των δύσκολων χημικών εννοιών, αλλά τους βοηθά και στη διαμόρφωση σωστής και υπεύθυνης συμπεριφοράς. Επομένως, θα πρέπει να γίνεται με τέτοιο τρόπο ώστε να μην αντιμετωπίζεται από τους ασκούμενος ούτε σαν θέαμα, αλλά ούτε και σαν ένα ευχάριστο διάλειμμα. Με βάση λοιπόν τα παραπάνω για τον σχεδιασμό ή την επιλογή πειραμάτων που απευθύνονται σε φοιτητές και μαθητές απαιτείται, εκτός από φαντασία, επίπονη εργασία, υπευθυνότητα και ακρίβεια. Ένα καλό χημικό πείραμα θα πρέπει, σε γενικές γραμμές, να συγκεντρώνει τα παρακάτω χαρακτηριστικά:

- Να ξεκινά με έναν σκοπό, που συνήθως κρύβεται στον ισχυρισμό ή την ερώτηση που έχει θέσει ο καθηγητής στο ακροατήριό του και να ολοκληρώνεται με μία σαφή και ξεκάθαρη απάντηση στην ερώτηση αυτή.
- Να μπορεί να εκτελεστεί εύκολα από έναν ή και περισσότερους μαθητές- φοιτητές μέσα στα προβλεπόμενα χρονικά όρια.
- Να χρησιμοποιεί όργανα και αντιδραστήρια που είναι διαθέσιμα ή είναι εύκολο να τα προμηθευτεί το εργαστήριο ενώ, επιπλέον, πρέπει να είναι σχετικά ακίνδυνα και να μην ρυπαίνουν το περιβάλλον.
- Να είναι εντυπωσιακό ώστε να κρατά αμείωτο το ενδιαφέρον των ασκούμενων.
- Να περιορίζει στο ελάχιστο τα πιθανά ατυχήματα.

Με σκοπό, λοιπόν, να ικανοποιήσουμε στο μεγαλύτερο δυνατό βαθμό τα παραπάνω χαρακτηριστικά θεωρούμε ότι ένας καλός και αποτελεσματικός τρόπος για να διδαχθεί η τεχνική της μικροκυματικής εκχύλισης είναι μέσω του πειράματος που περιγράφεται στη συνέχεια και

έχει τίτλο *"Εκχύλιση αλιζαρίνης από της ρίζες του φυτού ριζάρι (Rubia Tinctorum) με τη χρήση μικροκυματικής ακτινοβολίας"*.

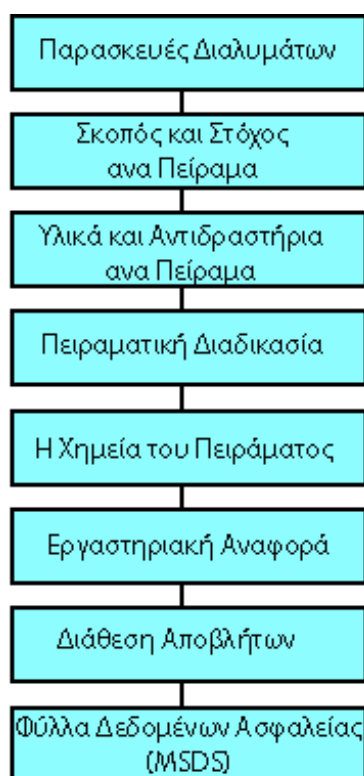
Όπως φαίνεται και από τον τίτλο του πειράματος ως πρώτη ύλη χρησιμοποιείται το ριζάρι, ένα πολύ γνωστό φυτό από το οποίο εξάγεται μια πολύτιμη φυσική χρωστική η αλιζαρίνη.

Η επιλογή της πρώτης ύλης δεν ήταν τυχαία αλλά έγινε με βάση τα παραπάνω κριτήρια. Πιο συγκεκριμένα αναζητούσαμε ένα στερεό υλικό (αφού σύμφωνα με τη βιβλιογραφία η τεχνική είναι αποτελεσματικότερη στην περίπτωση στερεών δειγμάτων) που σε πρώτη φάση θα έπρεπε να είναι εύκολο στο χειρισμό, ακίνδυνο, να έχει χαμηλό κόστος και να είναι εύκολο να το προμηθευτεί το εκάστοτε εργαστήριο. Επιπλέον για να μπορεί το πείραμα να θεωρηθεί επιτυχές, έπρεπε αφενός να μπορεί να εκχυλιστεί με χρήση απλού εξοπλισμού, όπως είναι ο οικιακός φούρνος μικροκυμάτων, αρκετή ποσότητα του επιθυμητού συστατικού, αφετέρου να είναι ορατό το αποτέλεσμα της εκχύλισης με γυμνό μάτι, ώστε να μην χρειάζεται να επιστρατευτούν άλλες πολύπλοκες τεχνικές όπως π.χ η χρωματογραφία.

Το ριζάρι όχι μόνο πληρεί τις παραπάνω προϋποθέσεις, αλλά ταυτόχρονα δίνει στον διδάσκοντα την ευκαιρία να συνδέσει το πείραμα με την καθημερινή ζωή. Για το λόγο αυτό πριν την πειραματική διαδικασία θεωρήσαμε σκόπιμο να υπάρχει ένα σχετικά εκτενές θεωρητικό κομμάτι με πλούσιο φωτογραφικό υλικό, πληροφορίες και βιβλιογραφικές παραπομπές σχετικά με τις φυσικές και συνθετικές χρωστικές, τη χημεία και τις χρήσεις της αλιζαρίνης, τον παραδοσιακό και τους σύγχρονους τρόπους παραλαβής της από το ριζάρι και το ρόλο που έπαιξε η καλλιέργεια του φυτού και η βαφή υφασμάτων με αλιζαρίνη στην οικονομία της χώρας. Μέσα από το πλούσια αυτό υλικό μπορούν οι διδάσκοντες να επιλέξουν τις πληροφορίες που κρίνουν ότι

θα τους βοηθήσουν να κάνουν μια άρτια και ενδιαφέρουσα εισαγωγή για το πείραμα που θα ακολουθήσει.

Όσον αφορά στο πειραματικό μέρος ξεκινά υπενθυμίζοντας τους κανόνες που πρέπει να τηρούνται για την ασφαλή διεξαγωγή χημικών πειραμάτων, αλλά και τις πρώτες βοήθειες στην περίπτωση ατυχήματος. Ακολουθεί η αρχή στην οποία βασίζεται η τεχνική της εκχύλισης με μικροκύματα, περιγράφεται η πειραματική διάταξη, ενώ τονίζονται ιδιαίτερα και κάποιοι επιπλέον κανόνες ασφαλείας που πρέπει να τηρούνται όταν εργαζόμαστε με φούρνους μικροκυμάτων. Ακολουθεί το πείραμα επίδειξης και στη συνέχεια το πείραμα που καλούνται να εκτελέσουν οι φοιτητές-μαθητές. Όπως φαίνεται και από το διάγραμμα ροής δόθηκε ιδιαίτερη έμφαση στον αναλυτικό τρόπο παρουσίασης των πειραμάτων ώστε να μην υπάρχει καμία δυσκολία κατά την εκτέλεσή τους.



Διάγραμμα 2. Διάγραμμα ροής της πειραματικής διαδικασίας.

Έτσι, λοιπόν, για κάθε πείραμα ξεχωριστά διατυπώνονται ξεκάθαρα οι σκοποί και οι στόχοι του, αναγράφονται τα απαιτούμενα όργανα, συσκευές, αντιδραστήρια και υλικά και ακολουθεί η πειραματική διαδικασία που συνοδεύεται, κάθε φορά, από το αντίστοιχο φωτογραφικό υλικό, από αναλυτικά σχόλια σχετικά με τη χημεία του πειράματος, από φύλλα εργασίας στα οποία οι ασκούμενοι καλούνται να απαντήσουν σε ερωτήσεις σχετιζόμενες με το πείραμα που εξετέλεσαν και τέλος από τον τρόπο διάθεσης τυχόν αποβλήτων.

Τέλος δίνονται στους μαθητές τα φύλλα δεδομένων ασφαλείας για όλα τα υλικά και αντιδραστήρια που χρησιμοποιήθηκαν για το κάθε πείραμα, ενώ οι φοιτητές τα βρίσκουν από τη βιβλιογραφία ως μέρος της άσκησης τους.

Και τα δύο πειράματα μαζί δεν ξεπερνούν σε διάρκεια τα τριάντα λεπτά, ενώ το πείραμα που απευθύνεται στους μαθητές, μπορεί είτε να γίνει από τον καθέναν ξεχωριστά, είτε σε ομάδες των τριών ή τεσσάρων ατόμων. Επίσης τα αντιδραστήρια που χρησιμοποιούνται είναι πράσινα δηλαδή ακίνδυνα, οικονομικά, τα διαθέτουν όλα τα εργαστήρια, ενώ οι ποσότητες που χρησιμοποιούνται προέκυψαν ως το αποτέλεσμα πολλών πειραματικών δοκιμών, έτσι ώστε εκτός από αποτελεσματικές να είναι και οι μικρότερες δυνατές.

## 3.2 Θεωρητικό υπόβαθρο

### 3.2.1 Φυσικές χρωστικές

Οι φυσικές χρωστικές έχουν να αφηγηθούν μια ιστορία 2000 ετών περίπου, αφού η ικανότητά τους να βάφουν τα διάφορα υλικά ήταν γνωστή από την παλαιολιθική εποχή. Χρησιμοποιήθηκαν και κάποιες από αυτές χρησιμοποιούνται ακόμη και σήμερα για τη βαφή υφάνσιμων ινών, δερμάτων, ξύλου, χαρτιού και γυαλιού, ως χρωστικά μέσα στη ζωγραφική, αλλά και ως πρόσθετα σε τρόφιμα, ποτά, καλλυντικά και αρώματα. Όσον αφορά στις πηγές προέλευσής τους, δεν είναι άλλες από τα ορυκτά, τα ζώα και τα φυτά.

Από τα ορυκτά λαμβάνονται τα λεγόμενα ανόργανα χρώματα. Αυτά είναι συνήθως οξείδια των μετάλλων, όπως για παράδειγμα του μαγνησίου με σκούρο καφέ χρώμα, του ψευδαργύρου, του χρωμίου κ.α. Από τα πιο αντιπροσωπευτικά παραδείγματα ανόργανων χρωμάτων είναι η ώχρα. Πρόκειται για πηλό που είναι εμπλουτισμένος με οξείδια του σιδήρου και ανάλογα με την περιεκτικότητά του σε αυτά μπορεί να πάρει κίτρινες, καφέ ή κόκκινες αποχρώσεις.



Εικόνα 21. Καφέ, κίτρινη, και κόκκινη ώχρα [78].

Στις χρωστικές ζωικής προέλευσης συναντάμε μεταξύ άλλων την πορφύρα και την καρμίνη. Η πορφύρα που απαντά σε μερικά είδη



οστρακοειδών του γένους *Murex*, είναι ίσως μία από τις πιο γνωστές χρωστικές καθώς χρησιμοποιείται από την αρχαιότητα μέχρι και σήμερα για τη βαφή υφάνσιμων ινών. Εξίσου σημαντική ζωική χρωστική, αν και όχι ιδιαίτερα διαδεδομένη στο ευρύ κοινό, είναι και η καρμίνη.

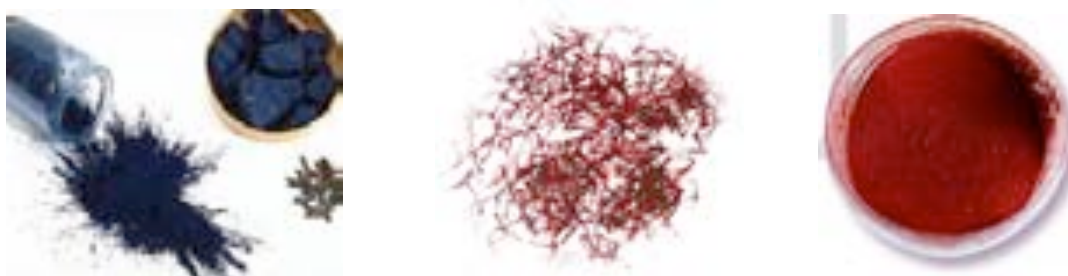


---

Εικόνα 22. Θηλυκές κοχενίλλες και καρμίνη [80].

Αυτή λαμβάνεται από τα θηλυκά, αποξηραμένα και κονιοποιημένα σώματα μιας κατηγορίας εντόμων που ονομάζονται κοχενίλλες και χρησιμοποιείται κυρίως ως πρόσθετο από τις βιομηχανίες τροφίμων, καλλυντικών και αρωμάτων [79].

Τέλος, μερικά από τα πιο αντιπροσωπευτικά παραδείγματα φυτικών χρωστικών αποτελούν το ινδικό, ο κρόκος ή αλλιώς σαφράν και η αλιζαρίνη.

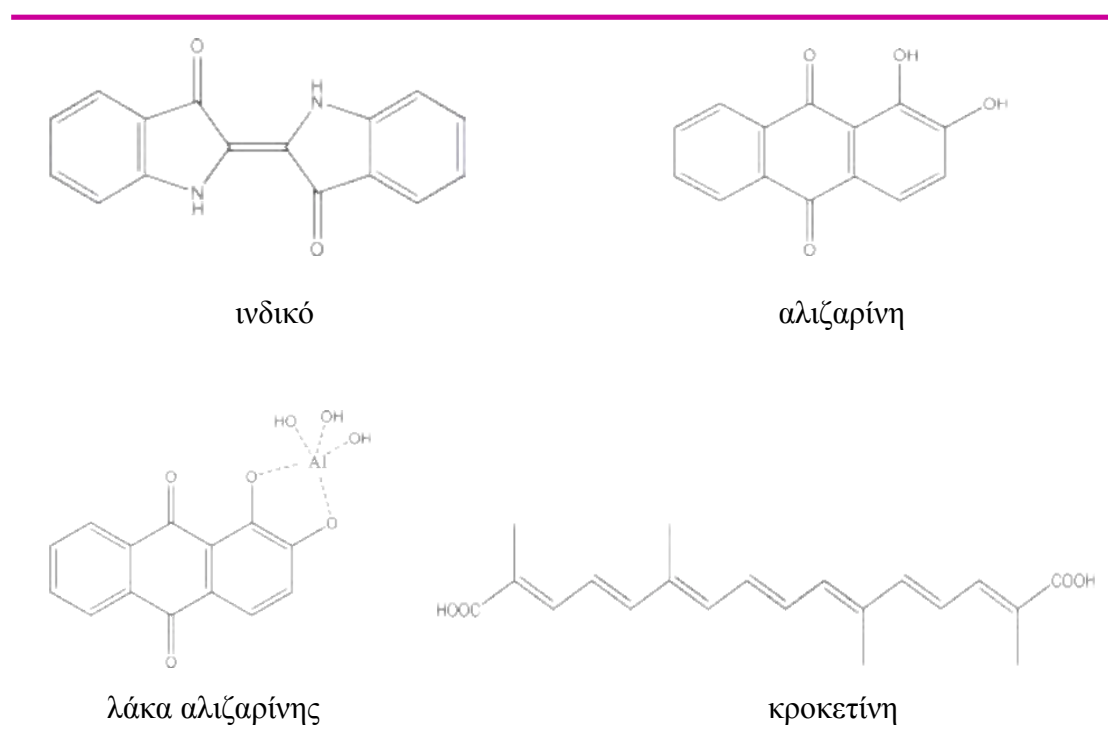


---

Εικόνα 23. Σκόνη και κύβοι ινδικού, σαφράν και σκόνη αλιζαρίνης [81, 82, 83].

Το ινδικό έχει έντονο μπλε χρώμα, ωστόσο στη φύση απαντά με τη μορφή του άχρωμου γλυκοζίτη ινδικάνη, που προέρχεται από το φυτό

ινδικοφόρος η βαφική (*Indigofera tinctoria*). Ο κρόκος, που αποτελεί και εθνικό προϊόν που καλλιεργείται στην Κοζάνη, απαντά στους στήμονες του φυτού *crocus sativus* και εμφανίζει κόκκινες ή κίτρινες αποχρώσεις ανάλογα με τους υποκαταστάτες του μορίου της κροκετίνης και χρησιμοποιείται, κυρίως, για τη βαφή τροφίμων όπως το ρύζι και τα ζυμαρικά.



Εικόνα 24. Χημικές δομές ινδικού, αλιζαρίνης, λάκας αλιζαρίνης και κροκετίνης

Τέλος, η αλιζαρίνη, με την οποία θα ασχοληθούμε αναλυτικότερα στη συνέχεια, είναι μια χρωστική με έντονο κόκκινο χρώμα που απαντά στις ρίζες του φυτού *Rubia Tinctorum*, κοινώς ερυθρόδανο ή ριζάρι και υπολογίζεται ότι χρησιμοποιείται για τη βαφή υφάνσιμων ινών από το 1500 π.χ περίπου. Ρούχα βαμμένα με αλιζαρίνη βρέθηκαν από τους αρχαιολόγους στον τάφο του Φαραώ Τουτανχαμών, στα ερείπια της Πομπηίας αλλά και στην αρχαία Κορινθία, ενώ επί τουρκοκρατίας, οι Έλληνες χρησιμοποιούσαν τη λάκα αλιζαρίνης, που είναι το σύμπλοκο της αλιζαρίνης με Al για τη βαφή μάλλινων νημάτων.

Μάλιστα το χρώμα των νημάτων ήταν τόσο λαμπερό, που πολύ γρήγορα έγιναν περιζήτητα όχι μόνον από τους Τούρκους αλλά και από τις αγορές της Κωνσταντινούπολης, της Σμύρνης, της Βιέννης, της Τεργέστης, του Άμστερνταμ και του Λονδίνου [84]. Τόσο η καλλιέργεια του φυτού όσο και η βαφή των νημάτων γινόταν σε ένα χωριό του νομού Λαρίσης, που βρίσκεται κοντά στην κοιλάδα των Τεμπών, στους βόρειους πρόποδες της Όσσας, τα Αμπελάκια (Παράρτημα σελ 103).



1



2



3



4

Εικόνα 25. 1. Μάλλινα νήματα βαμμένα με αλιζαρίνη. Λαογραφικό Μουσείο Αμπελακίων  
2. Λεπτομέρεια οικίας Γεωργίου Μαύρου (Σβαρτζ)  
3, 4. Άποψη Αμπελακίων.

Φωτογραφίες: Μαρούλης Απόστολος, Καλκάνη Αφροδίτη.

Εκεί, μάλιστα, ιδρύθηκε και ο πρώτος συνεταιρισμός παγκοσμίως με το όνομα ‘‘Η Συντροφιά των Αμπελακίων’’, που λίγα χρόνια αργότερα

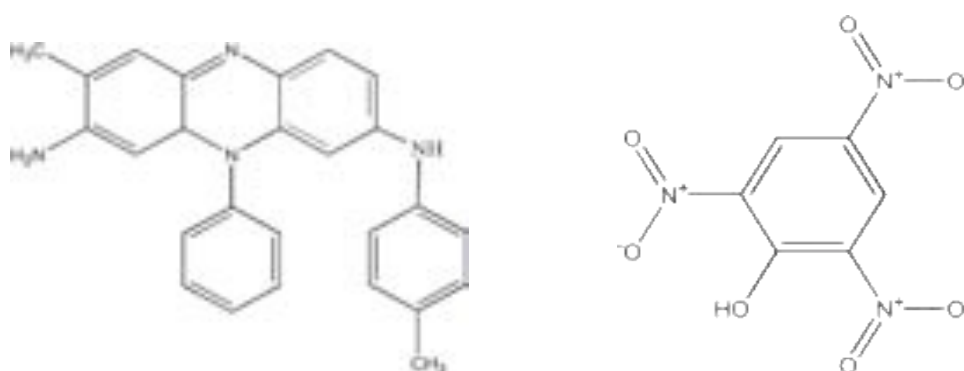
μετονομάστηκε σε "Κοινή Συντροφιά" και αριθμούσε 6000 μέλη περίπου. Τα μέλη της Συντροφιάς ασχολήθηκαν με την καλλιέργεια του φυτού, την εξαγωγή αλίζαρίνης από τις ρίζες του, και φυσικά με τη βαφή και το εμπόριο των πασίγνωστων κόκκινων νημάτων.

Όλη αυτή η "βιομηχανία" παραγωγής και χρήσης φυσικών χρωμάτων γνώρισε πολύ μεγάλη άνθηση μέχρι και τα τέλη του 19<sup>ου</sup> αιώνα περίπου, όπου και αρχίζει ουσιαστικά η παραγωγή των συνθετικών χρωμάτων.

### 3.2.2 Συνθετικές χρωστικές

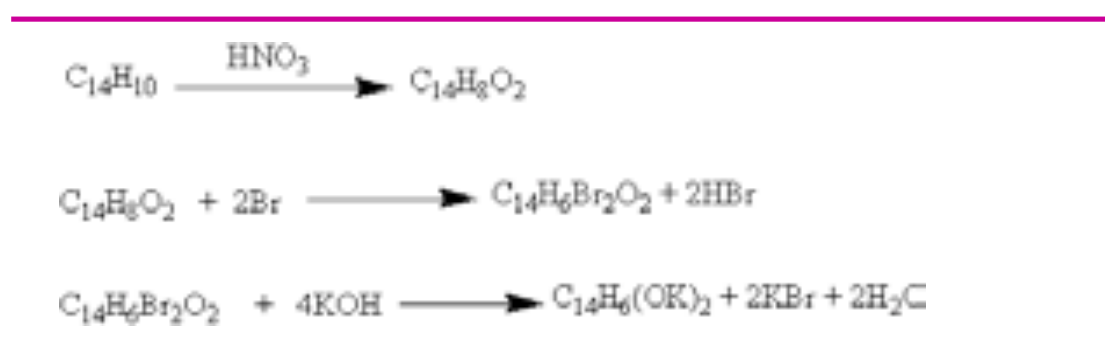
Τα συνθετικά χρώματα, μέσα σε πολύ μικρό χρονικό διάστημα, κατέκλυσαν την αγορά και αντικατέστησαν, σχεδόν ολοσχερώς, τις φυσικές χρωστικές λόγω των σημαντικών πλεονεκτημάτων που συγκέντρωναν ως προς αυτές.

Το πρώτο συνθετικό χρώμα ήταν το πικρικό οξύ. Παρασκευάστηκε το 1771 από τον Woulfe με κατεργασία του ινδικού με νιτρικό οξύ και χρησιμοποιήθηκε σε περιορισμένη κλίμακα για τη βαφή μεταξωτών υφασμάτων [85].



Εικόνα 26. Χημικές δομές μωβείνης και πικρικού οξέος αντίστοιχα.

Ακολουθεί, το 1856, η σύνθεση της μωβείνης από τον αγγλικής καταγωγής χημικό William Henry Perkin, ο οποίος λίγα χρόνια αργότερα έχτισε κοντά στο Λονδίνο και το πρώτο εργοστάσιο παραγωγής μωβείνης, ανοίγοντας έτσι το δρόμο για τη βιομηχανική πλέον παρασκευή και άλλων συνθετικών χρωμάτων [86] όπως του ινδικού και της αλιζαρίνης. Η σύνθεση της αλιζαρίνης έγινε για πρώτη φορά το 1868 από τους Γερμανούς χημικούς Graebe και Lieberman [87] σύμφωνα με τις παρακάτω αντιδράσεις:



Εικόνα 27. Σύνθεση αλιζαρίνης [87]

Με τη διευκρίνιση της δομής της αλιζαρίνης μπήκαν οι βάσεις για την ανάπτυξη της χημείας της ανθρακινόνης η οποία γνώρισε πολύ μεγάλη ώθηση τα επόμενα χρόνια. Παρά, λοιπόν, το γεγονός ότι η Αγγλία είχε το προβάδισμα στην ανακάλυψη και παραγωγή συνθετικών χρωμάτων, η Γερμανία ήταν αυτή που πολύ γρήγορα έγινε ο βασικός προμηθευτής συνθετικών χρωμάτων παγκοσμίως, ενώ οι Ηνωμένες Πολιτείες έμειναν πολύ πίσω κυρίως λόγω έλλειψης χημικών και δευτερευόντως εξαιτίας ορισμένων νομοθετικών μέτρων της εποχής που ευνοούσαν τις εισαγωγές [86].

Όπως αναφέραμε και παραπάνω, τα συνθετικά χρώματα επικράτησαν έναντι των φυσικών και η βιομηχανία παρασκευής τους γνώρισε πολύ μεγάλη άνθηση, λόγω ορισμένων πλεονεκτημάτων που συγκέντρωναν έναντι των φυσικών. Ένα από τα βασικότερα ήταν ο πολύ εύκολος,



γρήγορος και ταυτόχρονα οικονομικός τρόπος παρασκευής τους σε σχέση πάντα με τα φυσικά. Για να γίνει αυτό περισσότερο κατανοητό, αξίζει να περιγράψουμε έστω και συνοπτικά τη διαδικασία με την οποία γινόταν η παραλαβή της αλιζαρίνης από το ριζάρι στα Αμπελάκια.

Όταν τα φυτά έφταναν στο επιθυμητό μέγεθος ξεριζωνόντουσαν και παρέμεναν στα χωράφια μέχρι να μαραθούν οπότε και διαχωρίζονταν οι ρίζες από το υπόλοιπο φυτό. Στη συνέχεια μεταφερόντουσαν σε μεγάλες αποθήκες όπου παρέμεναν μέχρι να ξεραθούν. Ακολουθούσε κονιοποίηση των ξηρών ριζών μέσα σε μεγάλες πέτρινες δεξαμενές τα ντουμπέκια, κοσκίνιση για την απομάκρυνση των χοντρόκοκκων στερεών και στη συνέχεια γινόταν και δεύτερη κονιοποίηση ώστε να μειωθεί περαιτέρω η μέση διάμετρος των στερεών.



---

Εικόνα 28. Κονιοποίηση ξηρών ριζών σε ντουμπέκι [84].

Η κόκκινη σκόνη μεταφέρονταν σε μεγάλα καζάνια, όπου και παρέμενε για 48 ώρες, μετά την προσθήκη νερού και μικρής ποσότητας οξέος. Η διαδικασία ολοκληρωνόταν με την προσθήκη διαλύματος στυπτηρίας  $\text{AlK}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ , μικρής ποσότητας σόδας και βρασμό για

αρκετές ώρες ώστε να σχηματιστεί η λάκα της αλιζαρίνης, για την παραλαβή της οποίας γινόταν διήθηση. Εξαιτίας, λοιπόν, του δύσκολου τρόπου παραλαβής της χρωστικής από το φυτό αλλά και της σχετικά μικρής ποσότητας που προέκυπτε τελικά σε σχέση με αυτή που λαμβάνεται συνθετικά, η τιμή της καθώς και οι τιμές των ρούχων που ήταν βαμμένα με αυτή ήταν απαγορευτικά για το ευρύ καταναλωτικό κοινό, κάτι που δεν παρατηρείται στην περίπτωση των συνθετικών χρωμάτων.



Εικόνα 29. A. Rubia Tictorum (ριζάρι) [88].

B. Ξηρές και κονιοποιημένες ρίζες ριζαρίου.

Φωτογραφία: Καλκάνη Αφροδίτη.

Στα πλεονεκτήματα, επίσης των συνθετικών χρωμάτων συγκαταλέγονται η μεγάλη ποικιλία των αποχρώσεων και η αντοχή τους στην ηλιακή ακτινοβολία και την υγρή κατεργασία. Παρά, δηλαδή το γεγονός ότι ο φυσικός κόσμος είναι γεμάτος με εκπληκτικά χρώματα, πολύ λίγα ήταν τελικά εκείνα που μπορούσαν να απομονωθούν και στη συνέχεια όχι μόνο να μεταφερθούν με επιτυχία πάνω στα διάφορα υλικά, αλλά και να παραμείνουν αναλλοίωτα για μεγάλο χρονικό διάστημα.

Τέλος και η διαδικασία της βαφής είναι πολύ πιο εύκολη και πολύ πιο γρήγορη με τα συνθετικά χρώματα από ότι με τα φυσικά.

Μετά όμως από 150 περίπου χρόνια ολοσχερούς επικράτησης των συνθετικών χρωμάτων στην αγορά, παρατηρείται τα τελευταία χρόνια μια στροφή τόσο του καταναλωτικού κοινού όσο και της βιομηχανίας προς τη χρήση φυσικών χρωστικών.

Οι λόγοι που συνετέλεσαν στην αλλαγή της στάσης του κοινού και της βιομηχανίας ήταν από τη μια η επιθυμία των ανθρώπων για τη διαφύλαξη της παράδοσης και της πολιτιστικής τους κληρονομιάς και από την άλλη τα σημαντικά προβλήματα που προκαλεί στον άνθρωπο και στο περιβάλλον η βιομηχανία παρασκευής και χρήσης συνθετικών χρωμάτων.

Πιο συγκεκριμένα, ένα από τα σημαντικότερα μειονεκτήματα των συνθετικών χρωμάτων είναι η παρουσία ανεπιθύμητων ουσιών στο τελικό προϊόν, οι οποίες όχι μόνο υποβαθμίζουν την ποιότητά του αλλά μπορεί να προκαλέσουν πολύ σοβαρά προβλήματα υγείας. Αυτές είτε υπεισέρχονται στη χρωστική κατά τα διάφορα στάδια της παραγωγικής διαδικασίας, είτε είναι το αποτέλεσμα αντιδράσεων που λαμβάνουν χώρα όταν η χρωστική έρχεται σε επαφή με τον αέρα ή το δέρμα μας. Η πρώτη περίπτωση αφορά κυρίως στους οργανικούς διαλύτες που χρησιμοποιούνται για την παρασκευή των συνθετικών χρωμάτων (π.χ βενζόλιο, τολουόλιο, φορμαλδεΰδη κ.α) καθώς και στις χλωριωμένες ενώσεις που χρησιμοποιούνται ως βοηθητικά βαφής, μικροποσότητες των οποίων συχνά εντοπίζονται στο τελικό προϊόν [86]. Η δεύτερη περίπτωση αναφέρεται στις καρκινογόνες αρωματικές αμίνες, που σχηματίζονται κατά την αναγωγική διάσπαση των αζωχρωμάτων, η κυκλοφορία των οποίων έχει απαγορευτεί σε κάποιες χώρες της Ευρωπαϊκής Ένωσης π.χ τη Γερμανία ενώ σε άλλες, μεταξύ των οποίων



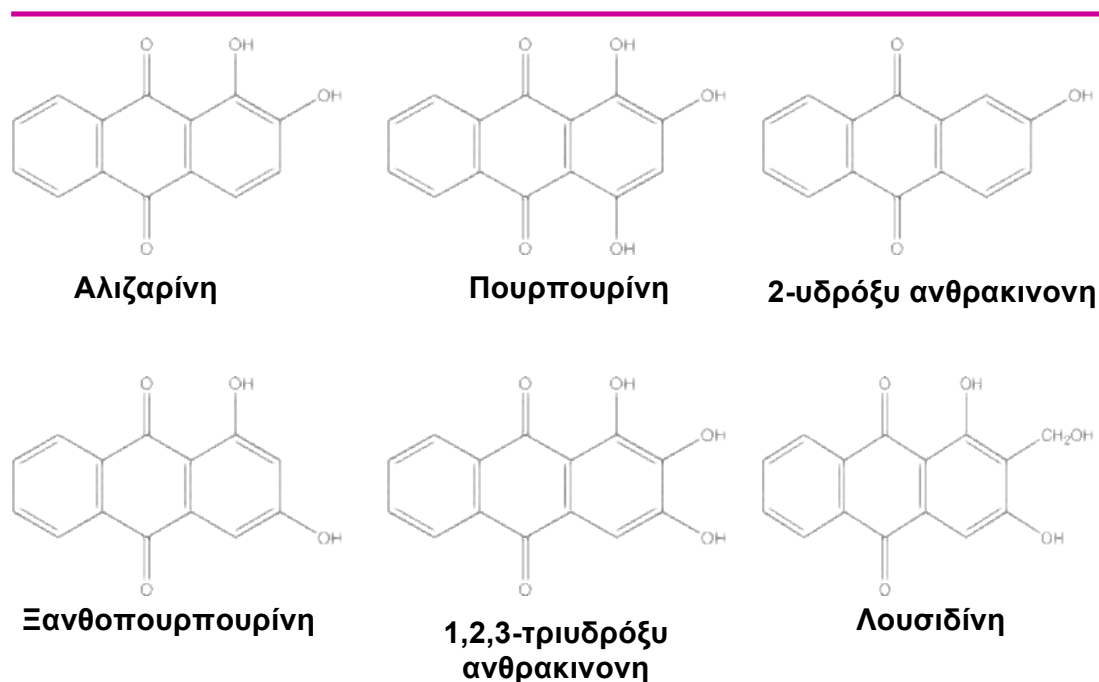
είναι και η Ελλάδα, έχει θεσπιστεί ένα αυστηρό νομοθετικό πλαίσιο γύρω από τη χρήση τους.

Πολύ σημαντικό πρόβλημα αποτελούν επίσης τα απόβλητα των βαφείων, η συντριπτική πλειοψηφία των οποίων καταλήγει στους υδάτινους φορείς, χωρίς να προηγηθεί κάποιο είδος επεξεργασίας για την απομάκρυνση ή την αδρανοποίηση των επικίνδυνων ουσιών που εμπεριέχουν. Σε αυτές συγκαταλέγονται η φορμαλδεΰδη, τα βαρέα μέταλλα όπως είναι το χρώμιο και ο μόλυβδος που είναι πολύ τοξικά ενώ ταυτόχρονα βιοσυσσωρεύονται, οι χλωριωμένες και αζωτούχες ενώσεις που ευθύνονται για το φαινόμενο του ευτροφισμού, αλλά και οι αρωματικοί υδρογονάνθρακες όπως το βενζόλιο και το τολουόλιο. Τα τελευταία όμως χρόνια γίνεται μια προσπάθεια εξάλειψης του παραπάνω φαινομένου και σ' αυτό συνετέλεσαν οι νόμοι που έχουν θεσπιστεί οι οποίοι τιμωρούν αυστηρά τους παραβάτες. Έτσι τα βαφεία και οι κλωστοϋφαντουργίες αναγκάζονται να επεξεργάζονται τα απόβλητά τους γεγονός που αυξάνει σημαντικό το συνολικό κόστος της παραγωγικής διαδικασίας.

Εκτός όμως, από τα απόβλητα των μονάδων παραγωγής και χρήσης συνθετικών χρωμάτων μειονέκτημα αποτελούν και τα μεγάλα ποσά νερού και ενέργειας που καταναλώνονται καθημερινά σε αυτού του είδους τις βιομηχανίες. Όλα τα παραπάνω προβλήματα συνετέλεσαν στην αναζωπύρωση του ενδιαφέροντος γύρω από τις φυσικές χρωστικές και στην αναζήτηση νέων, γρήγορων, αποτελεσματικών και ταυτόχρονα φιλικών προς το περιβάλλον τεχνικών για την παραλαβή και τη χρήση τους.

### 3.2.3 Προέλευση και χρήσεις της αλιζαρίνης

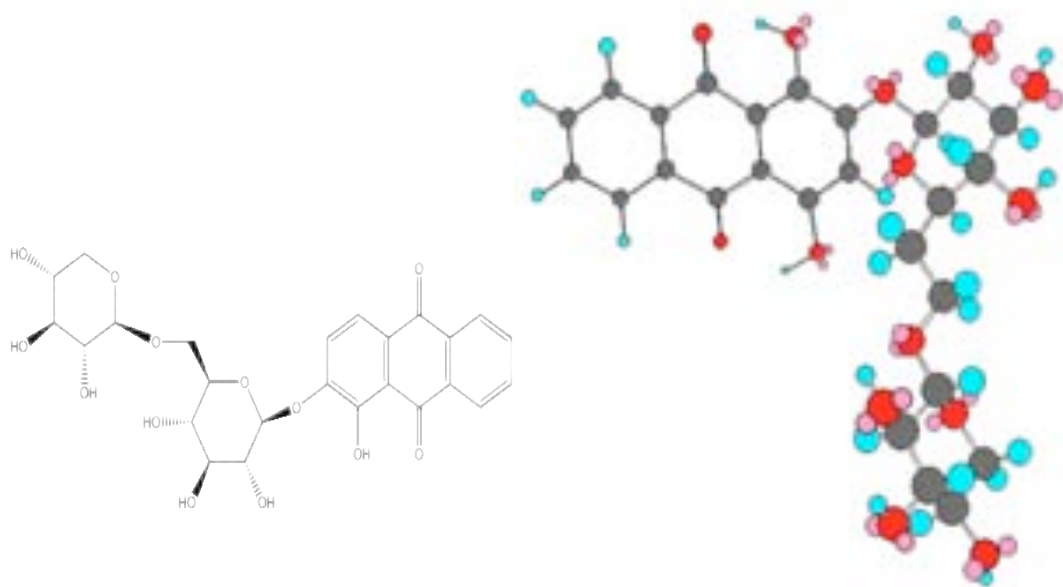
Οι ρίζες του φυτού *Rubia Tinctorum*, κοινώς ερυθρόδανο ή ριζάρι, αποτελούν, όπως φαίνεται και στον πίνακα που ακολουθεί, πηγή πολλών χρωστικών ουσιών οι σημαντικότερες εκ των οποίων είναι η αλιζαρίνη, που έχει έντονο κόκκινο χρώμα και η πουρπουρίνη, που είναι ροζ.



Εικόνα 30. Ανθρακινόνες που απαντούν στις ρίζες του ριζαρίου.

Η αλιζαρίνη, που αποτελεί την εμπειρική ονομασία της 1,2-διυδροξυανθρακινονης, απαντά στις ρίζες του ριζαρίου με τη μορφή ενός γλυκοσιδίου που ονομάζεται ρουμπεριθρικό οξύ.

Όπως προαναφέραμε η αλιζαρίνη αποτελεί μια από τις πιο διαδεδομένες χρωστικές ουσίες καθώς χρησιμοποιείται από την αρχαιότητα μέχρι και σήμερα ως χρωστικό μέσο στη ζωγραφική και για τη βαφή μάλλινων νημάτων. Ωστόσο αυτές δεν είναι και οι μοναδικές εφαρμογές της.



---

Εικόνα 31. Μόριο ρουμπερυθρικού οξέος

Η αλιζαρίνη σήμερα χρησιμοποιείται ως:

- ενδιάμεσο προϊόν στη σύνθεση άλλων χρωστικών
- αναλυτικό αντιδραστήριο
- παράγοντας καταγραφής και αποθήκευσης πληροφοριών
- ως πεχαμετρικός δείκτης

ενώ ιδιαίτερο ενδιαφέρον παρουσιάζει η χρήση της στην ερπετολογία [89]. Πιο αναλυτικά όταν η αλιζαρίνη χορηγείται σε ζώα και ερπετά έχει την ιδιότητα να χρωματίζει το σκελετό τους, ενώ ταυτόχρονα καθιστά ελαφρώς διάφανο τον περιβάλλοντα μυϊκό ιστό. Με τον τρόπο αυτό μπορούμε να συλλέξουμε εύκολα, γρήγορα και με χαμηλότερο κόστος σε σχέση με τις κλασσικές τεχνικές (π.χ ακτινογραφίες) σημ αντικές πληροφορίες σχετικά με τη σκελετική δομή του εκάστοτε ζώου ή ερπετού.



---

Εικόνα 32. Σκελετοί ερπετών βαμμένοι με αλιζαρίνη [90]

Το πλήθος των εφαρμογών της συγκεκριμένης χρωστικής καθιστά αναγκαία την εξέλιξη των μεθόδων παραλαβής της από το ριζάρι. Το επιθυμητό λοιπόν, με βάση πάντα της σημερινές ανάγκες, είναι η παραλαβή μιας χρωστικής υψηλής ποιότητας, σε σύντομο χρονικό διάστημα με διαδικασίες που θα είναι ασφαλείς για τον άνθρωπο αλλά και φιλικές προς το περιβάλλον.

### 3.3 Εργαστηριακός οδηγός

#### Κανόνες ασφαλείας κατά την εκτέλεση πειραμάτων χημείας

Δεδομένου ότι η χημεία είναι μια κατεξοχήν πειραματική επιστήμη, είναι απαραίτητο για την καλύτερη κατανόησή της η εργαστηριακή άσκηση των μαθητών και φοιτητών. Δυστυχώς, όμως, η εργασία στο χώρο του εργαστηρίου εγκυμονεί κινδύνους, οι οποίοι, τις περισσότερες φορές, σχετίζονται είτε με όργανα και συσκευές, όπως για παράδειγμα οι λύχνοι θέρμανσης, είτε με αντιδραστήρια που χρησιμοποιούμε κατά τη διεξαγωγή του πειράματος. Για να μπορούμε, λοιπόν, να εργαζόμαστε αποτελεσματικά, άνετα μα πάνω απ όλα με ασφάλεια μέσα σε οποιοδήποτε χημικό εργαστήριο, θα πρέπει να είμαστε αυστηροί με τον εαυτό μας αλλά και με τους άλλους στην τήρηση ορισμένων κανόνων. Συγκεκριμένα:

1. Πριν την εκτέλεση οποιουδήποτε πειράματος φοράμε πάντα εργαστηριακή ποδιά, γυαλιά ασφαλείας και όποτε χρειάζεται προστατευτικά γάντια.



Εικόνα 33. Γάντια και γυαλιά ασφαλείας.

2. Απαγορεύεται αυστηρά το κάπνισμα και η κατανάλωση τροφίμων και ποτών στο χώρο του εργαστηρίου.

3. Πριν ξεκινήσουμε μια άσκηση είναι απαραίτητο να γνωρίζουμε καλά το τι πρέπει να κάνουμε ενώ κατά τη διάρκειά της θα πρέπει να

ακολουθούμε πιστά τις οδηγίες που δίνει ο εργαστηριακός οδηγός και να αποφεύγουμε τους αυτοσχεδιασμούς.

4. Καλό είναι κατά τη διάρκεια του πειράματος να έχουμε δεμένα τα μαλλιά μας και να μην βάζουμε τα χέρια μας στο στόμα και τα μάτια μας.

5. Πριν από τη χρήση κάποιου αντιδραστηρίου πρέπει να διαβάζουμε προσεκτικά την ετικέτα που υπάρχει στο δοχείο ή τη φιάλη που το περιέχει, ώστε να είμαστε σίγουροι πως είναι αυτό που θέλουμε.

6. Δεν πρέπει να δοκιμάζουμε ποτέ ουσίες με το στόμα ούτε να μυρίζουμε τα χημικά αντιδραστήρια. Στη περίπτωση που χρειάζεται να μυρίσουμε κάποιο αντιδραστήριο, κρατάμε μακριά από τη μύτη μας τη φιάλη ή το δοχείο που το περιέχει και με την παλάμη μας σπρώχνουμε τους ατμούς προς τη μύτη μας.

7. Δεν θερμαίνουμε ποτέ σε γυμνή φλόγα αντιδραστήρια που αναφλέγονται εύκολα (π.χ αιθέρα, αιθανόλη).

8. Τα θερμαντικά σώματα (λύχνος, ηλεκτρική πλάκα κ.α) πρέπει να μένουν κλειστά όταν δεν τα χρειαζόμαστε.

9. Δεν θερμαίνουμε ποτέ έναν δοκιμαστικό σωλήνα στον πυθμένα του αλλά κοντά στην επιφάνεια του υγρού ανακινώντας ταυτόχρονα το σωλήνα.



Εικόνα 34. Σωστός τρόπος θέρμανσης ενός υγρού σε δοκιμαστικό σωλήνα.

10. Όταν θερμαίνουμε σε δοκιμαστικό σωλήνα δεν στρέφουμε ποτέ το στόμιο του προς το πρόσωπο μας αλλά ούτε και προς το πρόσωπο άλλων.

11. Δεν πιάνουμε ποτέ στερεά αντιδραστήρια με τα χέρια αλλά χρησιμοποιούμε σπάτουλες. Επίσης, η μετάγγιση υγρών αντιδραστηρίων δε γίνεται ποτέ με σιφώνιο και αναρρόφηση με το στόμα αλλά με πουάρ.
12. Οι αραιώσεις των ισχυρών οξέων πρέπει να γίνονται με σταδιακή προσθήκη του οξέος στο νερό και ποτέ αντίστροφα.
13. Δεν ξαναρίχνουμε κάποιο αντιδραστήριο που μας περίσσεψε στο δοχείο ή στη φιάλη από όπου το πήραμε αρχικά.
14. Μετά το τέλος του πειράματος τοποθετούμε τα σκεύη και τα όργανα που χρησιμοποιήσαμε καθαρά στη θέση από την οποία τα πήραμε. Στη συνέχεια καθαρίζουμε τη θέση μας και πριν την έξοδο από το χώρο του εργαστηρίου πλένουμε οπωσδήποτε τα χέρια μας.

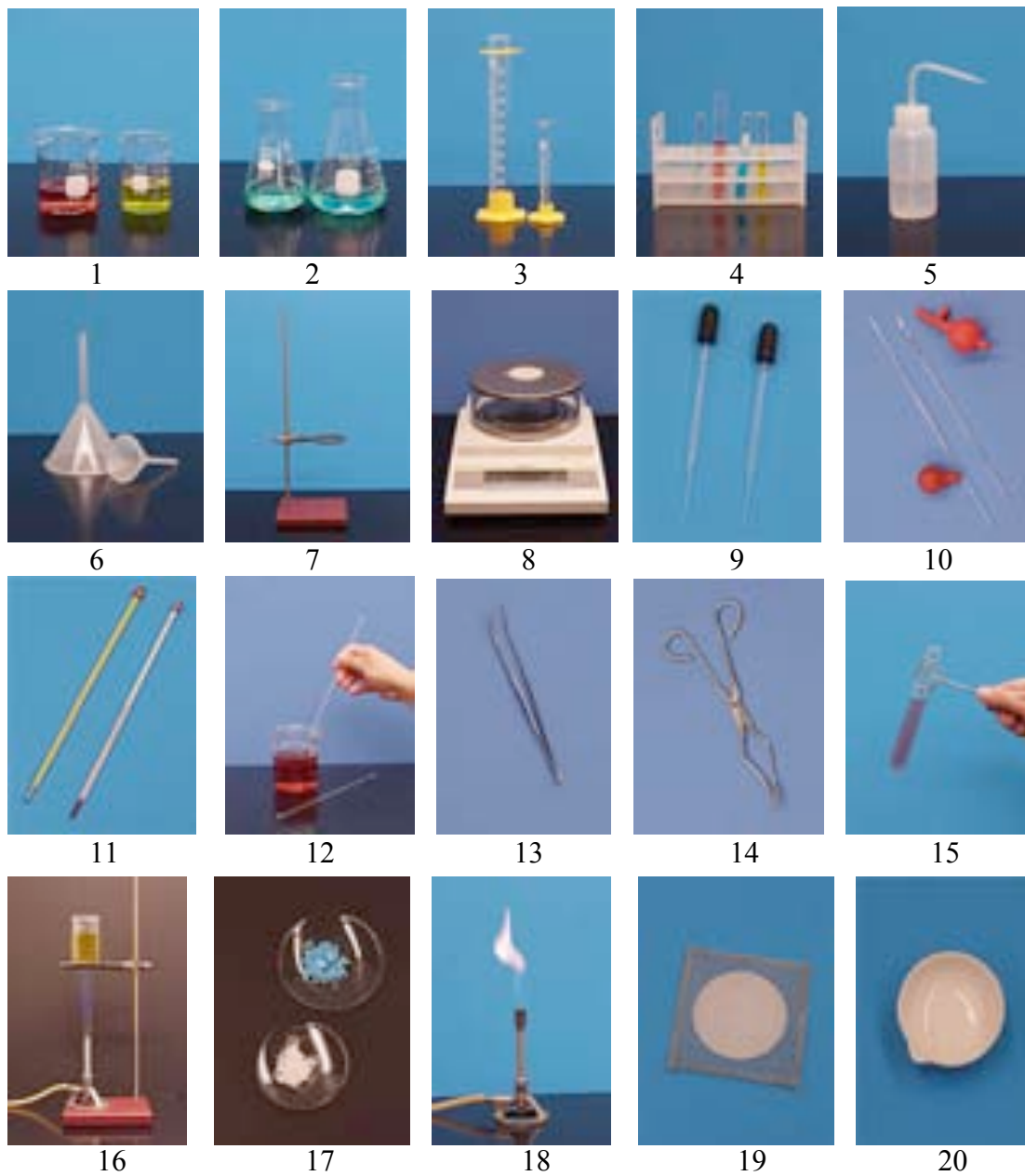
Με την τήρηση των παραπάνω κανόνων ασφαλείας μπορούμε να περιορίσουμε σημαντικά τους κινδύνους ατυχημάτων.

### **Πρώτες βοήθειες στην περίπτωση ατυχήματος**

Σε ένα εργαστήριο πρέπει απαραίτητα να υπάρχουν τα τηλέφωνα των αρμόδιων γιατρών, των πρώτων βοηθειών, των νοσοκομείων και του κέντρου δηλητηριάσεων, ένα φαρμακείο κατάλληλα εξοπλισμένο για χρήση στο χημείο και ένας πυροσβεστήρας. Στην περίπτωση ενός πιθανού ατυχήματος θα πρέπει να ειδοποιηθεί ο υπεύθυνος καθηγητής και να δοθούν οι πρώτες βοήθειες:

Αν το στόμα, τα μάτια ή η επιδερμίδα έρθει σε επαφή με οξύ πλένουμε με αραιό διάλυμα σόδας και κατόπιν με άφθονο νερό ενώ αν έρθουν σε επαφή με βάση τότε πλένουμε πρώτα με αραιό διάλυμα βορικού οξέος και στη συνέχεια με άφθονο νερό. Αν κάποιος καταπιεί κατά λάθος μια χημική ουσία καλούμε είτε τον αρμόδιο γιατρό είτε το κέντρο δηλητηριάσεων ενώ τέλος στην περίπτωση μικρού εγκαύματος ξεπλένουμε την περιοχή με άφθονο κρύο νερό.

## Βασικά όργανα και συσκευές ενός εργαστηρίου χημείας



1. Ποτήρια ζέσεως. 2. Κωνικές φιάλες. 3. Ογκομετρικοί κύλινδροι. 4. Δοκιμαστικοί σωλήνες σε στήριγμα. 5. Υδροβολέας. 6. Χωνιά διήθησης. 7. Μεταλλικό στήριγμα με δακτύλιο. 8. Ηλεκτρονικός ζυγός. 9. Πιπέτες. 10. Σιφώνια μέτρησης, πλήρώσεως και πουάρ. 11. Θερμόμετρα. 12. Γυάλινη ράβδος. 13. Λαβίδα. 14. Πυράγρα. 15. Λαβίδα δοκιμαστικού σωλήνα. 16. Μεταλλικό στήριγμα με δακτύλιο, ποτήρι ζέσεως και λύχνος Bunsen. 17. Υαλοι ωρολογίου. 18. Λύχνος Bunsen. 19. Πλέγμα. 20. Κάψα πορσελάνης.



### 3.3.1 Εκχύλιση με μικροκύματα

#### Microwave Assisted Extraction, MAE

Για την παραλαβή της χρωστικής αλιζαρίνης από της ρίζες του φυτού ριζάρι (*Rubia Tinctorum*) επελέγη η τεχνική της μικροκυματικής εκχύλισης, Microwave Assisted Extraction (MAE), που είναι μια ενόργανη τεχνική διαχωρισμού χημικών ενώσεων.

Ο διαλύτης είναι, συνήθως, το νερό ή μίγμα νερού με μικρή ποσότητα οργανικού διαλύτη (π.χ αιθανόλη, μεθανόλης). Το νερό με τη επίδραση μικροκυματικής ακτινοβολίας φτάνει σε υπέρθεμη ή υπερκρίσιμη κατάσταση, με αποτέλεσμα να μειώνεται η πολικότητα του. Αυτό του δίνει τη δυνατότητα να διαλύει οργανικές ενώσεις, που σε συνήθεις θερμοκρασίες είναι πρακτικά αδιάλυτες σε αυτό, επιτρέποντας έτσι την πραγματοποίηση εκλεκτικών διαχωρισμών.

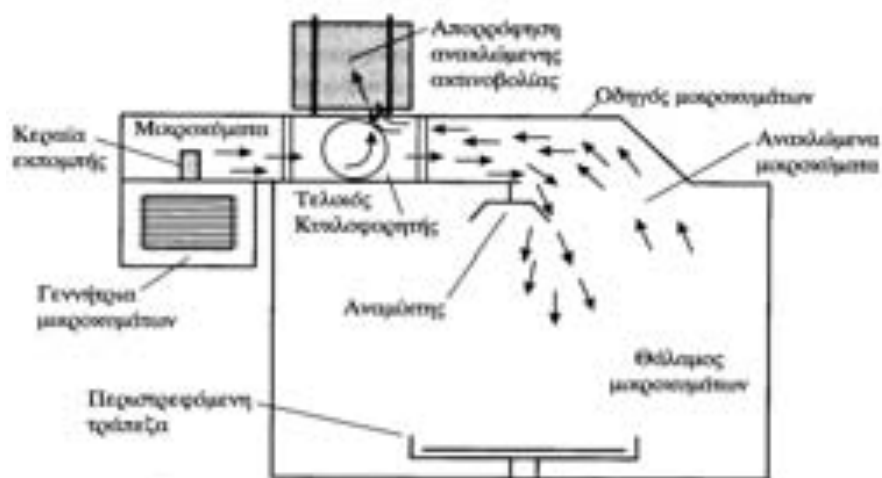
Η μικροκυματική εκχύλιση πλεονεκτεί έναντι των συμβατικών τεχνικών εκχύλισης (μέθοδος Soxhlet) ως προς:

- τον απαιτούμενο χρόνο, καθώς μικροκυματική εκχύλιση μιας συγκεκριμένης ποσότητας ριζών οδηγεί στην ίδια ή και μεγαλύτερη ποσότητα εκχυλίσματος σε σχέση με εκείνο που λαμβάνεται μετά από έξι ώρες εκχύλισης της ίδιας ποσότητας δείγματος με τη μέθοδο Soxhlet
- την ποσότητα του διαλύτη, αφού χρειάζονται μόλις 20 mL σε αντίθεση με τα 100 mL που απαιτούνται για την εφαρμογή της μεθόδου Soxhlet. Επίσης, στη μικροκυματική εκχύλιση μπορεί και χρησιμοποιείται συνήθως, μίγμα νερού με μικρή ποσότητα κάποιου διαλύτη (π.χ αιθανόλη) σε αναλογία 4:1, σε αντίθεση με ότι συμβαίνει με τις κλασσικές μεθόδους εκχύλισης

- την επαναληψιμότητα στις συνθήκες κατεργασίας του δείγματος
- την επιβάρυνση του δείγματος που είναι περιορισμένη τόσο λόγω του μικρού χρόνου κατεργασίας όσο και λόγω της μικρής ποσότητας οργανικού διαλύτη που χρησιμοποιείται
- την απώλεια πτητικών συστατικών, η οποία περιορίζεται σημαντικά με τη χρήση του κατάλληλου περιέκτη και τέλος
- την ασφάλεια που παρέχει καθώς είναι ασφαλής για το χρήστη και φιλική προς το περιβάλλον.

### 3.3.2 Πειραματική διάταξη

Η διάταξη που χρησιμοποιήθηκε κατά την πειραματική διαδικασία ήταν ένας οικιακός φούρνος μικροκυμάτων που λειτουργεί στη συχνότητα των 2450 MHz. Ένας φούρνος μικροκυμάτων αποτελείται από επτά βασικά τμήματα, τα οποία φαίνονται αναλυτικά στο σχήμα που ακολουθεί:



Εικόνα 35. Βασικά τμήματα ενός οικιακού φούρνου μικροκυμάτων [11].

**1. Γεννήτρια.** Η γεννήτρια μετατρέπει το 60-70% της ηλεκτρικής ενέργειας σε μικροκυματική και το υπόλοιπο σε θερμότητα. Η θερμότητα, που είναι ανεπιθύμητη, απομακρύνεται από τη διάταξη, ενώ τα μικροκύματα εκπέμπονται στον υπόλοιπο φούρνο μέσω κατάλληλης κεραίας.

**2. Οδηγός μικροκυμάτων.** Όπως φαίνεται και από το σχήμα πρόκειται για ένα σωλήνα με τη βοήθεια του οποίου οδηγούνται τα μικροκύματα στον κυρίως θάλαμο.

**3. Κυρίως θάλαμος.** Πρόκειται για μια αυστηρά μεταλλική κατασκευή μέσα στην οποία τοποθετείται το προς κατεργασία δείγμα.

**4. Περιστρεφόμενος δίσκος.** Βρίσκεται μέσα στο θάλαμο του φούρνου μικροκυμάτων και πάνω σε αυτόν τοποθετείται το δείγμα. Ο δίσκος περιστρέφεται καθ' όλη τη διάρκεια λειτουργίας του φούρνου, έτσι ώστε το δείγμα να ακτινοβολείται ομοιόμορφα.

**5. Τελικός κυκλοφορητής.** Είναι μια διάταξη που επιτρέπει στα αρχικά μικροκύματα να περάσουν προς τον κυρίως θάλαμο ενώ ταυτόχρονα, αποτρέπει τα ανακλώμενα μικροκύματα να επιστρέψουν πίσω, καθώς μπορεί να καταστρέψουν τη γεννήτρια.

**6. Πόρτα.** Η πόρτα του φούρνου μικροκυμάτων έχει ειδική μεταλλική επένδυση στο εσωτερικό της, η οποία ανακλά τη μικροκυματική ακτινοβολία εμποδίζοντάς την να εξέλθει από το φούρνο.

**7. Πίνακας ελέγχου.** Από αυτό το σημείο ρυθμίζονται οι συνθήκες λειτουργίας του φούρνου όπως είναι για παράδειγμα η ισχύς και ο χρόνος ακτινοβολίας του δείγματος.

### 3.3.3 Συστήματα ασφαλείας του φούρνου μικροκυμάτων και κανόνες ασφαλείας για τους χρήστες

Για την αποφυγή έκθεσής μας σε μικροκύματα, τα οποία μπορεί να προκαλέσουν σοβαρά εγκαύματα, αλλά και καταρράκτη στα μάτια, όλοι οι φούρνοι μικροκυμάτων φέρουν τα παρακάτω συστήματα ασφαλείας:

- Διάταξη απορρόφησης ανακλώμενης ακτινοβολίας. Όλα τα υλικά δεν απορροφούν ούτε με τον ίδιο ρυθμό αλλά και ούτε και στο ίδιο ποσοστό την ηλεκτρομαγνητική ακτινοβολία. Για παράδειγμα ο πάγος απορροφά τα μικροκύματα όχι μόνο πιο αργά, αλλά και σε μικρότερο ποσοστό από το υγρό νερό. Άρα, ανάλογα με το υλικό που θα τοποθετηθεί στο φούρνο μικροκυμάτων υπάρχει πάντα η πιθανότητα, κάποιο ποσοστό των μικροκυμάτων που εκπέμπονται από τη γεννήτρια, να μην απορροφηθεί. Τα μικροκύματα αυτά οδηγούνται σε μια ειδική διάταξη απορρόφησης, όπου και εξουδετερώνονται πριν ανοίξουμε την πόρτα του φούρνου.
- Ειδικό μεταλλικό πλέγμα στο παράθυρο της πόρτας, το οποίο και εμποδίζει τα μικροκύματα να διαπεράσουν το γυαλί και να εξέλθουν από το φούρνο κατά τη διάρκεια λειτουργίας του.
- Ασφάλεια κλειδώματος της πόρτας, που εμποδίζει το χρήστη να την ανοίξει κατά τη διάρκεια λειτουργίας του φούρνου.
- Χρονοδιακόπτη, με τη βοήθεια του οποίου σταματά αυτόματα η λειτουργία του φούρνου μετά το πέρας του προεπιλεγμένου χρόνου. Με τον τρόπο αυτό, ακόμη και αν ξεχάσουμε ότι έχουμε θέσει το φούρνο σε λειτουργία, το χειρότερο που μπορεί να συμβεί είναι να έρθουμε αντιμέτωποι την επόμενη μέρα με ένα αποτυχημένο πείραμα.

Στην περίπτωση που είχαμε χρησιμοποιήσει ένα συμβατικό φούρνο ή μια θερμαντική πλάκα, η πιθανότητα ανάφλεξης τόσο του δείγματος όσο και της συσκευής θα ήταν μεγάλη.

- Ειδικό κουμπί, που σταματά αμέσως τη λειτουργία του φούρνου.

Για την ασφάλη, όμως, χρήση ενός φούρνου μικροκυμάτων, εκτός από τα μέτρα που έχουν λάβει οι κατασκευαστές είναι πολύ σημαντικό να ακολουθούν και οι χρήστες κάποιους βασικούς κανόνες που συνοψίζονται στους εξής:

- Χρησιμοποιούμε τη συσκευή μόνο για το σκοπό που προορίζεται.
- Απαγορεύεται να χρησιμοποιούμε τη συσκευή σε περίπτωση φθοράς ή βλάβης. Στην περίπτωση αυτή η επισκευή γίνεται μόνο από εξουσιοδοτημένο προσωπικό.
- Δεν λειτουργούμε ποτέ το φούρνο όταν είναι άδειος.
- Δεν θέτουμε ποτέ το φούρνο σε λειτουργία όταν η πόρτα είναι ανοιχτή γιατί μπορεί να έχουμε επιβλαβή έκθεση στα μικροκύματα.
- Δεν τοποθετούμε ποτέ μεταλλικά σκεύη ή σκεύη με μεταλλικές διακοσμήσεις και εξαρτήματα στο φούρνο μικροκυμάτων.

### 3.3.4 Νόμος των Lambert-Beer

Ο προσδιορισμός της συγκέντρωσης μιας χρωστικής ουσίας σε ένα διάλυμα γίνεται με βάση το νόμο των Lambert-Beer:

$$A = \varepsilon \cdot c \cdot d$$

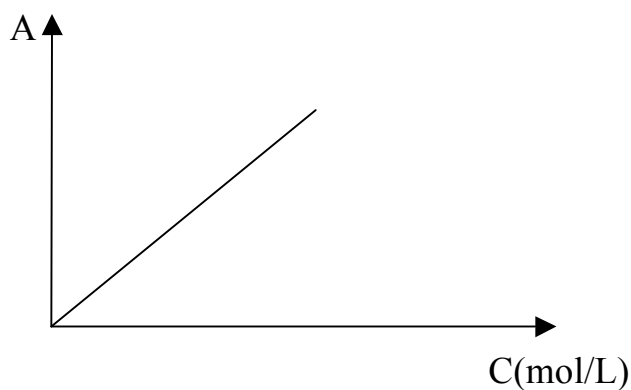
όπου: A, η απορρόφηση

$\varepsilon$ , ο συντελεστής μοριακής απόσβεσης (σε L/mol · cm) που για κάθε ουσία, έχει ορισμένη τιμή σε κάθε συγκεκριμένο μήκος κύματος.

c, η συγκέντρωση σε mol/L

d, το πάχος του διαλύματος σε cm.

Σύμφωνα με το νόμο των Lambert-Beer, η συγκέντρωση μιας χρωστικής ουσίας σε ένα διάλυμα είναι ανάλογη της απορρόφησης του διαλύματος σε συγκεκριμένο μήκος κύματος.



Διάγραμμα 3. Μεταβολής της απορρόφησης ενός διαλύματος σε συνάρτηση με τη συγκέντρωση της χρωστικής ουσίας.

### 3.3.5 Παρασκευή διαλυμάτων

#### Παρασκευή υδατοαιθανολικού διαλύματος (4:1)

Με τη βοήθεια σιφωνίου πλήρωσεως εισάγουμε σε ογκομετρική φιάλη των 50 mL, 12,5 mL αιθανόλης και συμπληρώνουμε με νερό μέχρι τη χαραγή.



### 3.3.6 Πείραμα επίδειξης

#### *Επίδραση οξέος και βάσης στο χρώμα της αλιζαρίνης*

##### **3.3.6.1 Σκοπός του πειράματος**

Ο προσδιορισμός του χρώματος της αλιζαρίνης σε αλκαλικό και όξινο περιβάλλον.

##### **3.3.6.2 Στόχος του πειράματος**

Να γνωρίσουν οι εκπαιδευόμενοι ένα φυσικό δείκτη και να αντιληφθούν το ευρύ φάσμα εφαρμογών των φυσικών χρωστικών.

##### **3.3.6.3 Σκεύη και όργανα- Αντιδραστήρια και υλικά**

###### **Σκεύη και όργανα**

1. Κάψα πορσελάνης
2. Σπάτουλα
3. Ποτήρι ζέσεως των 25 mL
4. Γυάλινη ράβδος
5. Δύο δοκιμαστικοί σωλήνες
6. Σιφόνιο των 5 mL ή πιπέτα

###### **Αντιδραστήρια και υλικά**

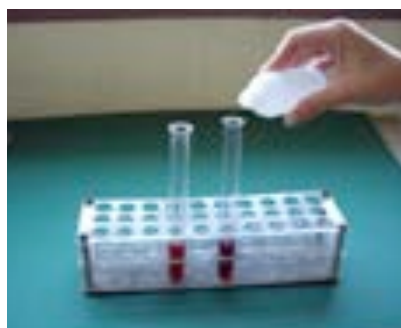
1. Ξηρές ρίζες ριζαρίου
2. Αιθανόλη
3. Διάλυμα HCl 1M
4. Διάλυμα NaOH 1M

##### **3.3.6.4 Πειραματική διαδικασία**

1. Σε κάψα πορσελάνης κονιοποιούμε 0,2 g ξηρών ριζών ριζαρίου.
2. Μεταφέρουμε τις κονιοποιημένες ρίζες σε ποτήρι ζέσεως των 25 mL και προσθέτουμε 2 mL αιθανόλης. Αναδεύουμε για λίγα λεπτά οπότε σχηματίζεται ένα κόκκινο υγρό ( αιθανολικό διάλυμα αλιζαρίνης).



3. Μοιράζουμε προσεκτικά το διάλυμα της αλιζαρίνης σε δύο δοκιμαστικούς σωλήνες και το αραιώνουμε προσθέτοντας 2-4 mL νερού σε κάθε σωλήνα.
  4. Στον πρώτο δοκιμαστικό σωλήνα προσθέτουμε λίγες σταγόνες διαλύματος HCl 1M, ενώ στο δεύτερο λίγες σταγόνες διαλύματος NaOH 1M.
  5. Ανακινούμε καλά και τους δύο σωλήνες και σημειώνουμε τις παρατηρήσεις μας.
- 



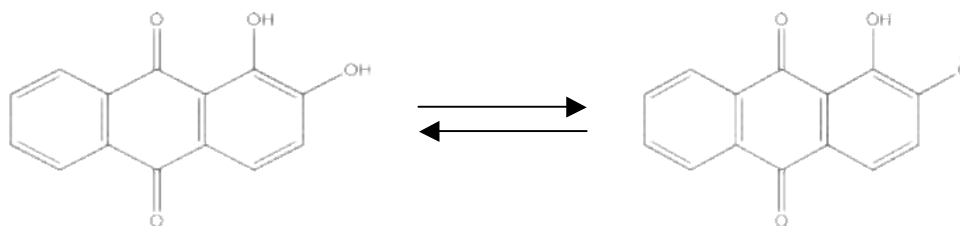
---

Εικόνα 36. Εκτέλεση της πειραματικής διαδικασίας.  
Φωτογραφίες: Καλκάνη Ευαγγελία.

### 3.3.6.5 Η χημεία του πειράματος

Όπως είναι γνωστό οι δείκτες είναι οργανικές ενώσεις, τα αδιάστατα μόρια των οποίων έχουν διαφορετικό χρώμα από τα ιόντα. Αυτό έχει σαν αποτέλεσμα να αλλάζουν το χρώμα τους σε διάφορες τιμές pH.

Η προέλευση των δεικτών μπορεί να είναι είτε χημική, όπως για παράδειγμα η φαινολοφθαλείνη, είτε φυσική όπως είναι οι ανθοκυανίνες, που τις απομονώνουμε από τα πέταλα των λουλουδιών. Στη δεύτερη κατηγορία, δηλαδή σε αυτή των φυσικών δεικτών, ανήκει και η αλιζαρίνη (1,2 διϋδροξυ ανθρακινόνη) την οποία μπορούμε να παραλάβουμε γρήγορα και εύκολα εκχυλίζοντας μικρή ποσότητα ξηρών ριζών με λίγη αιθανόλη.



Εικόνα 37. Σχηματισμός του μονοανιόντος της αλιζαρίνης με απόσπαση ενός πρωτονίου.

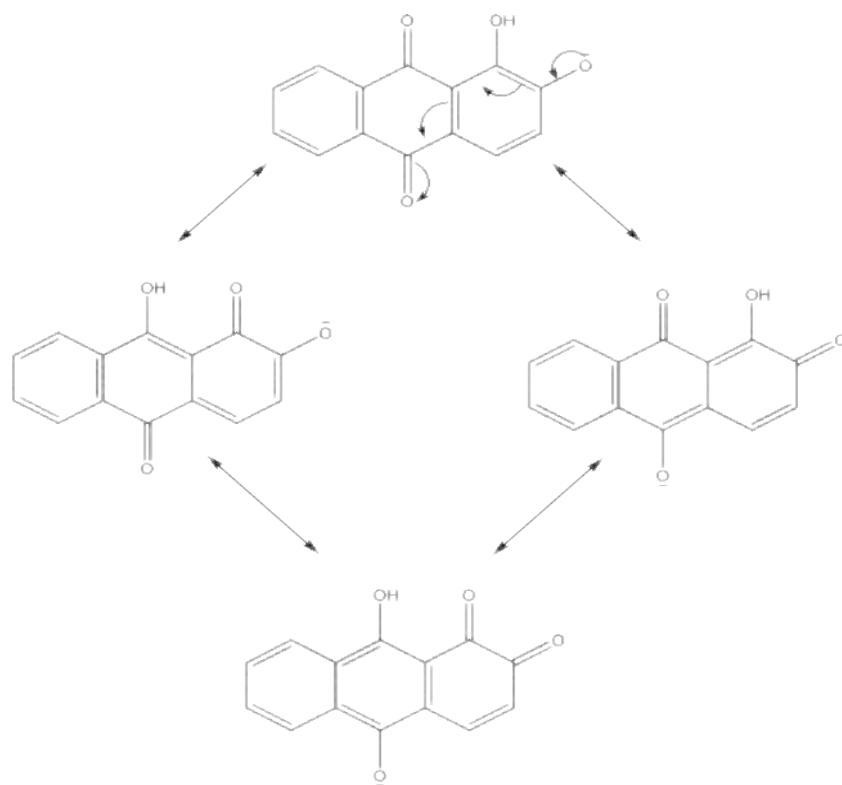
Σε όξινο περιβάλλον, η αλιζαρίνη βρίσκεται με τη μορφή του αδιάστατου μορίου της και εμφανίζει έντονο κόκκινο χρώμα.



Εικόνα 38. Διάλυμα αλιζαρίνης σε όξινο και βασικό περιβάλλον.

Αντίθετα, σε αλκαλικό περιβάλλον εμφανίζει ένα μπλε-βιολετί χρώμα, που είναι το αποτέλεσμα όχι μόνο μιας δομής αλλά όλων των δομών συντονισμού του μονοανιόντος της.

---



Εικόνα 39. Δομές συντονισμού του μονοανιόντος της αλιζαρίνης.

### 3.3.7 Πείραμα για μαθητές και φοιτητές

*Εκχύλιση αλιζαρίνης  
από τις ρίζες του φυτού ριζάρι (Rubia Tinctorum)  
με τη χρήση μικροκυματικής ακτινοβολίας*

#### 3.3.7.1 Σκοπός του πειράματος

Σκοπός του πειράματος είναι η παραλαβή της χρωστικής αλιζαρίνης από τις ρίζες του φυτού ριζάρι με τη βοήθεια ενός οικιακού φούρνου μικροκυμάτων καθώς επίσης και η ποσοτική σύγκριση του εκχυλίσματος που προκύπτει με μικροκυματική εκχύλιση του ριζαρίου με το αντίστοιχο εκχύλισμα που λαμβάνεται με κλασσική εκχύλιση των ριζών με θερμό υδατοαιθανολικό διάλυμα.

#### 3.3.7.2 Στόχοι του πειράματος

Να γνωρίσουν οι εκπαιδευόμενοι:

- μια εύκολη, γρήγορη, αποτελεσματική και φιλική προς το περιβάλλον τεχνική παραλαβής μιας χρωστικής από φυσικές πρώτες ύλες.
- τον τρόπο λειτουργίας και τη φυσικοχημεία που κρύβεται πίσω από συσκευές που χρησιμοποιούνται τόσο σε εργαστηριακό και βιομηχανικό επίπεδο όσο και σε οικιακό.
- τα πλεονεκτήματα της μικροκυματικής εκχύλισης έναντι των συμβατικών τεχνικών εκχύλισης (εκχύλιση με οργανικούς διαλύτες).
- την δυνατότητα πραγματοποίησης ενός χημικού πειράματος με απλό οικιακό εξοπλισμό.

### **3.3.7.3 Σκεύη και όργανα- Αντιδραστήρια και υλικά**

#### **Σκεύη και όργανα**

- |                                     |                            |
|-------------------------------------|----------------------------|
| 1. Ζυγός                            | 7. Ποτήρι ζέσεως           |
| 2. Ηλεκτρικό μάτι                   | 8. Ύαλος ωρολογίου         |
| 3. Οικιακός φούρνος<br>μικροκυμάτων | 9. Δοκιμαστικοί σωλήνες    |
| 4. Κάψα πορσελάνης                  | 10. Πέντε γυάλινα φιαλίδια |
| 5. Ογκομετρικός κύλινδρος           | 11. Χωνί διηθήσεως         |
| 6. Σιφόνιο των 5 mL                 | 12. Πτυχωτοί ηθμοί         |

#### **Αντιδραστήρια και υλικά**

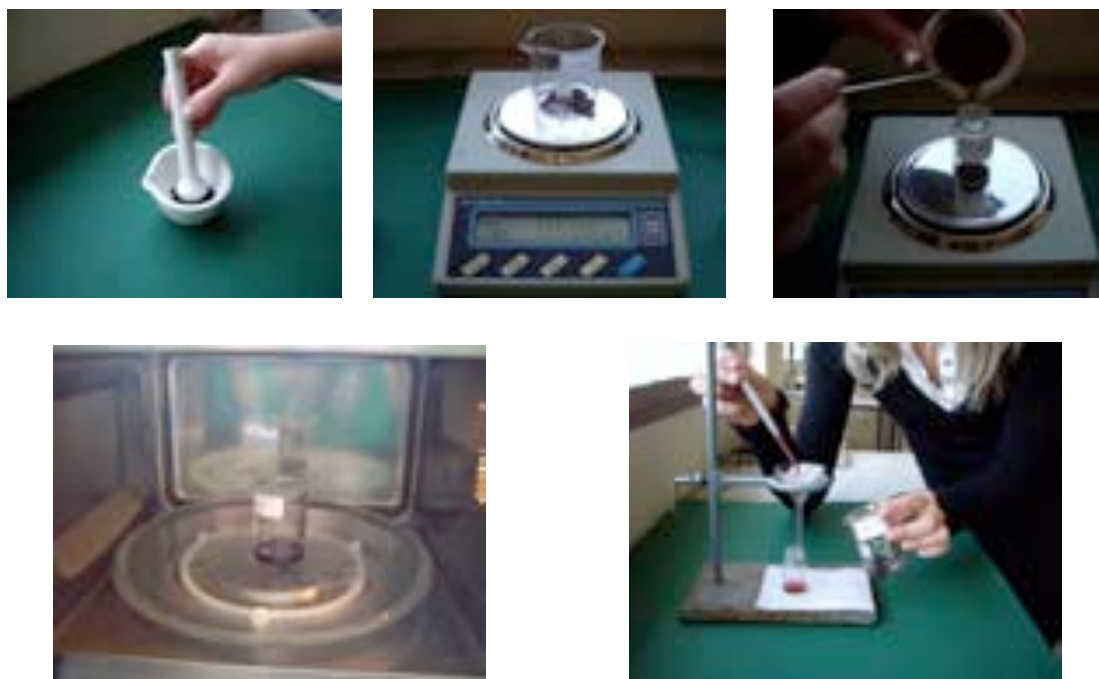
- |   |                            |
|---|----------------------------|
| 1. Αποξηραμένες ρίζες του φυτού<br>ριζάρι | 2. Υδατοαιθανολικό διάλυμα |
|---|----------------------------|

### **3.3.7.4 Πειραματική διαδικασία**

1. Σε κάψα πορσελάνης κονιοποιούμε 1,5 g ξηρών ριζών ριζαρίου.
2. Μεταφέρουμε, με τη βοήθεια σπάτουλας, σε δύο γυάλινα φιαλίδια (δείγματα Α, Β) και ένα ποτήρι ζέσεως (δείγμα Γ) από 0,5 gr κονιοποιημένων ριζών.
3. Θερμαίνουμε σε ηλεκτρικό μάτι, 10 mL υδατοαιθανολικού διαλύματος μέχρι το σημείο βρασμού του.
4. Εισάγουμε στα δείγματα Α και Γ, 10 mL υδατοαιθανολικού διαλύματος και στο Β τα 10 mL του βραστού υδατοαιθανολικού διαλύματος.
5. Το δείγμα Α: πωματίζεται και παραμένει σε θερμοκρασία δωματίου για 24 ώρες. Ακολουθεί διήθηση και συλλογή του διηθήματος

(διήθημα Α).

6. Το δείγμα Β: παραμένει για 40 sec σε θερμοκρασία δωματίου. Ακολουθεί εν θερμώ διήθηση σε πτυχωτού ηθμού και συλλογή του διηθήματος (διήθημα Β).
7. Το δείγμα Γ: τοποθετείται στο φούρνο μικροκυμάτων και ακτινοβολείται για 40 sec σε ισχύ 100%. Ακολουθεί εν θερμώ διήθηση σε πτυχωτού ηθμού και συλλογή του διηθήματος (διήθημα Γ).
8. Σε κάθε διήθημα προστίθενται 1 mL περίπου αιθανόλης.
9. Σε 3 δοκιμαστικούς σωλήνες κάνουμε τις παρακάτω αραιώσεις:  
σωλήνας 1: 2 mL διηθήματος Γ και 1 mL νερό (2:1)  
σωλήνας 2: 1 mL διηθήματος Γ και 1 mL νερό (1:1)  
σωλήνας 3: 1 mL διηθήματος Γ και 2 mL νερό (1:2)
10. Με βάση τα χρώματα των έξι διαλυμάτων κάνουμε μια ποσοτική εκτίμηση της περιεκτικότητάς τους σε αλιζαρίνη.

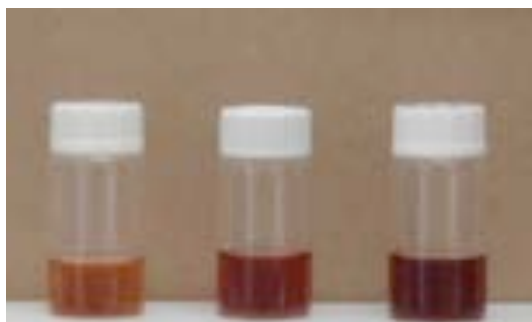


---

Εικόνα 40. Εκτέλεση της πειραματικής διαδικασίας.

Φωτογραφίες: Καλκάνη Ευαγγελία, Καλκάνη Αφροδίτη.

### **3.3.7.5 Αποτελέσματα και συζήτηση**



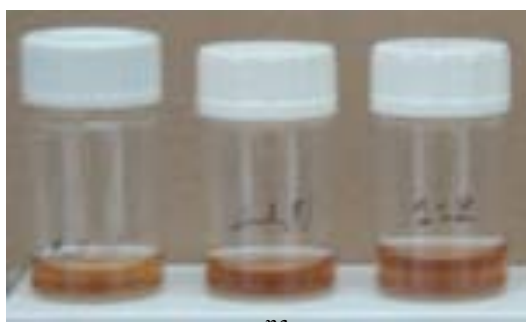
Διηθήματα Α, Β, Γ



Αποτελέσματα 1<sup>ης</sup> αραιώσης



Αποτελέσματα 2<sup>ης</sup> αραιώσης



Αποτελέσματα 3<sup>ης</sup> αραιώσης

Με βάση τα πειραματικά αποτελέσματα συμπεραίνουμε ότι το εκχύλισμα που προκύπτει με μικροκυματική εκχύλιση των ξηρών ριζών έχει διπλάσια ποσότητα αλιζαρίνης από αυτό που λαμβάνεται με εκχύλιση τις ίδιες ποσότητας ριζών με θερμό υδατοαιθανολικό διάλυμα, γεγονός που αποδίδεται στο σχηματισμό, έστω και τοπικά, υπέρθερμου και υπερκρίσιμου νερού στο φούρνο μικροκυμάτων το οποίο λόγω του ότι διεισδύει καλύτερα στο υπόστρωμα παραλαμβάνει μεγαλύτερη ποσότητα του επιθυμητού συστατικού.

### 3.3.8 Διάθεση αποβλήτων

- Τα διαλύματα που προέκυψαν από το πείραμα επίδειξης περιέχουν λίγες σταγόνες καυστικού νατρίου, υδροχλωρικού οξέος και μικροποσότητα αιθανόλης, συνεπώς μπορούν να αποβληθούν χωρίς προηγούμενη κατεργασία στο νεροχύτη μαζί με μικρή ποσότητα νερού.
- Τα διηθήματα που προέκυψαν κατά την εκχύλιση ξηρών ριζών ριζαρίου περιέχουν μικρή ποσότητα υδατοαιθανολικού διαλύματος και μπορούν επίσης να αποβληθούν στο νεροχύτη.
- Τα στερεά που κατακρατούνται στους ηθμούς μετά την ολοκλήρωση των εκχυλίσεων περιέχουν μικροποσότητα υδατοαιθανολικού διαλύματος, επομένως μπορούν να αποβληθούν στον κάδο σκουπιδιών.



### 3.3.9 ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΑΚΗ ΑΝΑΦΟΡΑ

<b>Επώνυμο:</b>
<b>Όνομα:</b>
<b>Τμήμα:</b>
<b>Ημερομηνία:</b>

#### 3. 3. 9. 1 Προεργαστηριακές ερωτήσεις:

1. Να απαντήσετε στις παρακάτω ερωτήσεις:

α. Τι είναι η εκχύλιση;

β. Ποια είναι τα κριτήρια επιλογής του διαλύτη εκχύλισης;

.....

.....

.....

.....

.....

.....

2. Τι είναι η μικροκυματική εκχύλιση και που εφαρμόζεται;

.....

.....

.....

.....

.....

.....

3. Ποια είναι κατά τη γνώμη σας τα πλεονεκτήματα της εκχύλισης με μικροκύματα έναντι της εκχύλισης με τη μέθοδο Soxhlet;

.....

.....

.....

.....

.....

.....

4. Τι είναι τα μικροκύματα και με ποιο τρόπο θερμαίνουν το νερό;

.....

.....

.....

.....

.....

.....

5. Ποια είναι κατά τη γνώμη σας η βασική προϋπόθεση για το σχηματισμό υπέρθερμου νερού στο φούρνο μικροκυμάτων

.....

.....

.....

.....

.....

.....

### 3. 3. 9. 2 Μεταεργαστηριακές ερωτήσεις

1. Για ποιο λόγο πιστεύετε ότι γίνεται η διήθηση των εκχυλισμάτων εν θερμώ;

.....

.....

.....

.....

.....

.....

2. Για ποιο λόγο νομίζετε ότι γίνεται προσθήκη αιθανόλης στο εκχύλισμα;

.....

.....

.....

.....

.....

.....

3. Που οφείλεται κατά τη γνώμη σας η μεγαλύτερη συγκέντρωση αλιζαρίνης στο εκχύλισμα που λαμβάνεται με μικροκυματική εκχύλιση;

.....

.....

.....

.....

.....

.....

4. Ποιοι παράμετροι επηρεάζουν την εκχύλιση με μικροκύματα;

.....

.....

.....

.....

.....

.....

5. Για ποιο λόγο κατά τη γνώμη σας αποχρωματίζεται με την πάροδο του χρόνου το διήθημα;

.....

.....

.....

.....

.....

.....

4

## Παράρτημα

## 4.1 Σύμβολα

$\alpha$	ενεργότητα
$\epsilon'$	συντελεστής διηλεκτρικής σταθεράς
$\epsilon''$	συντελεστής διηλεκτρικής απώλειας
$\epsilon\phi\delta$	παράγοντας διάχυσης μικροκυμάτων
$\lambda$	μήκος κύματος
$\nu$	συχνότητα
$\tau$	χρόνος χαλάρωσης
$c$	ταχύτητα διάδοσης κύματος
$C$	συγκέντρωση
$D_p$	βάθος στο οποίο εισχωρεί η μικροκυματική ακτινοβολία
$E$	εκχύλισμα
$E_{1aq}$	κλάσμα της ποσότητας της ουσίας που παραμένει στην υδατική φάση μετά από μια εκχύλιση
$K$	συντελεστής κατανομής
$K_D$	σταθερά κατανομής
$r$	αριθμός διαδοχικών εκχυλίσεων
$R$	υπόλειμμα
$T$	θερμοκρασία
$V_{aq}$	όγκος υδατικής φάσης
$V_{org}$	όγκος οργανικής φάσης

## 4.2 Μαθαίνω περισσότερα...

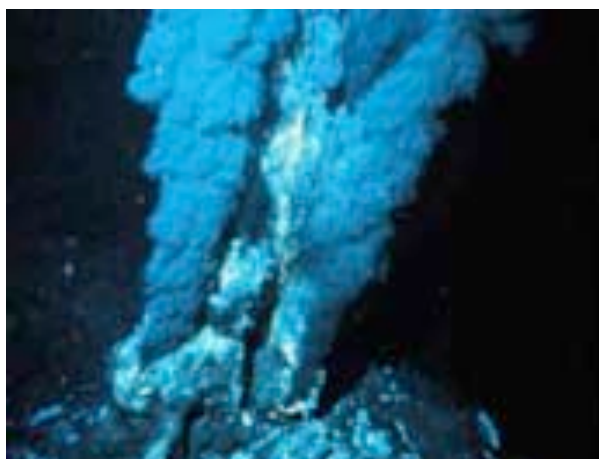
### 4.2.1 Κρίσιμα δεδομένα ενός αερίου.

- Κρίσιμη θερμοκρασία,  $T_c$ . Είναι η θερμοκρασία πάνω από την οποία το αέριο δεν μπορεί να υγροποιηθεί ανεξάρτητα από την πίεση που θα ασκηθεί σ' αυτό.
- Κρίσιμη πίεση,  $P_c$ . Είναι η ελάχιστη πίεση που απαιτείται για την υγροποίηση ενός αερίου, όταν αυτό βρίσκεται στην κρίσιμη θερμοκρασία.
- Κρίσιμος όγκος  $V_c$ . Είναι ο όγκος που καταλαμβάνει ένα mole ενός αερίου, όταν βρίσκεται υπό την κρίσιμη πίεση και την κρίσιμη θερμοκρασία.



Εικόνα 41. Τριφασικό διάγραμμα.

**4.2.2 Υπερκρίσιμο νερό.** Ο όρος υπερκρίσιμο νερό (supercritical water) αναφέρεται στο νερό που βρίσκεται κάτω από μεγαλύτερες συνθήκες πίεσης και θερμοκρασίας από εκείνες που αντιστοιχούν στο κρίσιμο σημείο του ( $T_c = 374^\circ\text{C}$ ,  $P_c = 221\text{ atm}$ ).



---

Εικόνα 42. Υπερκρίσιμο νερό [92].

**4.2.3 Υπέρθερμο νερό.** Ο όρος υπέρθερμο νερό (superheated water) αναφέρεται στο υγρό νερό που βρίσκεται υπό πίεση μεταξύ των 100 °C και της κρίσιμης θερμοκρασίας του  $T_c = 374\text{ }^{\circ}\text{C}$ .



---

Εικόνα 43. Μετάβαση ενός υγρού από συνήθεις συνθήκες στην κρίσιμη περιοχή [91].

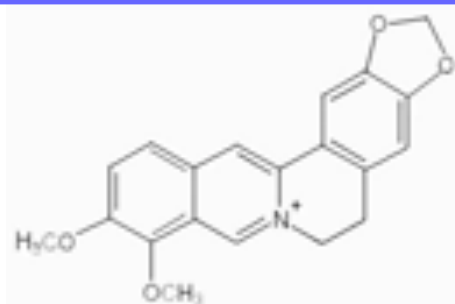
**4.2.4 Διηλεκτρική σταθερά.** Αποτελεί το μέτρο της ικανότητας ενός υλικού να αποθηκεύει ηλεκτρική ενέργεια όταν βρίσκεται κάτω από την επίδραση ενός ηλεκτρομαγνητικού πεδίου.

**4.2.5 Πολυκυκλικοί αρωματικοί υδρογονάνθρακες.** Σύμφωνα με απόφαση του Παγκόσμιου Οργανισμού Υγείας ο προσδιορισμός των



πολυκυκλικών αρωματικών υδρογονανθράκων (Polycyclic aromatic hydrocarbons, PAH) στο νερό γίνεται με βάση τη συνολική συγκέντρωση έξι αντιπροσωπευτικών ενώσεων που είναι το φλουορανθένιο, το 3,4-βενζοφλουορανθένιο, το 11,12-βενζοφλουορανθένιο, το 3,4-βενζοπυρένιο, το 1,12-βενζοπερυλένιο και το 2,3-ο-φαινυλενοπυρένιο, ενώ οι ανώτατες επιτρεπτές τιμές είναι για πόσιμο νερό 0.25 µg/L, για επιφανειακά νερά 1 µg/L και για τα λύματα 100 µg/L [49].

**4.2.6 Βερβερίνη.** Ανήκει στην κατηγορία των αλκαλοειδών και αποτελεί συστατικών πολλών παραδοσιακών φαρμάκων. Απομονώθηκε για πρώτη φορά το 1826 ενώ η δομή της διευκρινίσθηκε το 1910 από τους Perkin και Robinson (Perkin, Robinson, *J. Chem. Soc.* 97, 305 (1910)). Τέλος η σύνθεσή της πραγματοποιήθηκε το 1963 από τους J. R. Gear, I .D. Spenser (J. R. Gear, I .D. Spenser, *Chan. J. Chem.* 41, 783 (1963)).



Εικόνα 44. Χημική δομή βερβερίνης.

**4.2.7 Lippia sidoides.** Είναι ένα φυτό που ευδοκimeί σ την βορειοανατολική Βραζιλία. Το αιθέριο έλαιο που απο μονώνεται με εκχύλιση από τα φύλλα του αποτελεί συστατικό φαρμάκων που

χρησιμοποιούνται στην αντιμετώπιση της ακμής και διαφόρων μολύνσεων.

---



---

Εικόνα 45. *Lippia sidoides* [93].

**4.2.8 Mahonia Bealei.** Πρόκειται για ένα φυτό από τις ρίζες του οποίου απομονώνεται με εκχύλιση μια ουσία που ονομάζεται βερβερίνη. Αυτή αποτελεί συστατικό αρκετών φαρμάκων με αντιβακτηριδιακή δράση.

---



---

Εικόνα 46. *Mahonia Bealei* [94, 95].

**4.2.9 Ευτροφισμός.** Είναι ένα φαινόμενο που παρατηρείτε συνήθως σε στάσιμα νερά όπως είναι οι λίμνες και αναφέρεται στην υπέρ μετρη αύξηση της φυτικής βιομάζας τους. Ο ευτροφισμός (ή άνθιση των νερών) οφείλεται στον εμπλουτισμό των νερών με θρεπτικά συστατικά αζώτου και φωσφόρου που προέρχονται συνήθως από καλλιέργειες, αστικά λύματα, κτηνοτροφικά και βιομηχανικά απόβλητα. Εξαιτίας του

ευτροφισμού, η εμφάνιση του νερού είναι θολή, επικρατεί δυσοσμία και γενικά η λίμνη δίνει την εικόνα της βρώμικης.



Εικόνα 47. Λίμνη που εμφανίζει το φαινόμενο του ευτροφισμού [96].

**4.2.10 Βιοσυσώρευση.** Βιοσυσώρευση ή βιολογική μεγέθυνση είναι το φαινόμενο κατά το οποίο παρατηρείται σταδιακή αύξηση της συγκέντρωσης τοξικών ουσιών ή χημικών στοιχείων στους ιστούς των οργανισμών, καθώς προχωράμε κατά μήκος της τροφικής αλυσίδας.



Εικόνα 46. Βιοσυσώρευση. Το DDT είναι μια λιποδιαλυτή χημική ουσία που συσσωρεύεται στους λιπώδεις ιστούς των ζωικών οργανισμών. Η συγκέντρωση του DDT αυξάνεται στα άτομα των ανώτερων τροφικών επιπέδων [ 96].

#### 4.2.11 Φωτογραφικό υλικό από την επίσκεψή μας στα Αμπελάκια



Εικόνα 47. Λεπτομέρεια αρχοντικού Γεωργίου Μαύρου (Σβαρτζ).  
Φωτογραφία: Μαρούλης Απόστολος.



Εικόνα 48. Λεπτομέρεια αρχοντικού Γεωργίου Μαύρου (Σβαρτζ).  
Φωτογραφία: Καλκάνη Αφροδίτη.





Εικόνα 49. Λεπτομέρεια αρχοντικού Γεωργίου Μαύρου (Σβαρτς).  
Φωτογραφία: Μαρούλης Απόστολος.



Εικόνα 50. Παλιό αρχοντικό.  
Φωτογραφία: Καλκάνη Αφροδίτη.

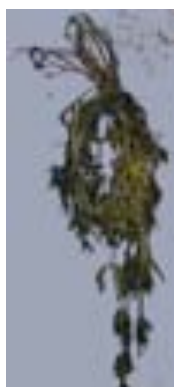


Εικόνα 51. Άποψη Λαογραφικού Μουσείου Αμπελακίων.  
Φωτογραφία: Καλκάνη Αφροδίτη.



Εικόνα 52. Λαογραφικό Μουσείο Αμπελακίων. Κουζίνα παλαιού αρχοντικού.  
Φωτογραφία: Καλκάνη Αφροδίτη.





α



β



γ



δ



ε



στ

Εικόνα 53. α. Αποξηραμένο ριζάρι, β. Ανέμη, γ. Ροδάνι ή τσικρίκι. Χρησιμοποιείται για τη νηματοποίηση, δ. Ξέστρο. Βοηθά στο γνέσιμο του μαλλιού, ε. Ρόκα. Χρησιμοποιείται για τη νηματοποίηση, στ. Ύφανση βαμμένων νημάτων με παραδοσιακό αργαλειό. Λαογραφικό Μουσείο Αμπελακίων. Φωτογραφίες: Καλκάνη Αφροδίτη.

### 4.3 Απαντήσεις των προεργαστηριακών ερωτήσεων

1α. Ως εκχύλιση, ορίζεται η εκλεκτική μεταφορά ενός ή και περισσοτέρων συστατικών από ένα υγρό, συνήθως υδατικής φύσεως, σε μια άλλη υγρή φάση, συνήθως οργανικής φύσης, καθώς και η παραλαβή δραστικών ή μη συστατικών από ένα στερεό υπόστρωμα σε ένα υγρό. Στην πρώτη περίπτωση έχουμε εκχύλιση υγρού-υγρού, ενώ η δεύτερη χαρακτηρίζεται ως εκχύλιση στερεού-υγρού.

1β. Ένας από τους πιο καθοριστικούς παράγοντες στη διαδικασία της εκχύλισης, είναι ο χρησιμοποιούμενος διαλύτης ο οποίος και θα πρέπει να ικανοποιεί αν όχι όλες, τότε όσες το δυνατόν περισσότερες, από τις παρακάτω προϋποθέσεις:

- να διαλύει όσο το δυνατόν πιο εκλεκτικά την ουσία που πρόκειται να εκχυλιστεί
- να μην αντιδρά με αυτή
- να είναι σχετικά φθηνός
- να μην είναι εύφλεκτος
- να μην είναι τοξικός
- να απομακρύνεται εύκολα μετά το τέλος της διαδικασίας

2. Η μικροκυματική εκχύλιση, είναι μια ενόργανη τεχνική διαχωρισμού χημικών ενώσεων. Ο διαλύτης είναι, συνήθως, το νερό ή μίγμα νερού με μικρή ποσότητα οργανικού διαλύτη (π.χ αιθανόλη, μεθανόλη). Το νερό με τη επίδραση μικροκυματικής ακτινοβολίας φτάνει σε υπέρθερμη ή υπερκρίσιμη κατάσταση, με αποτέλεσμα να μειώνεται η πολικότητα του. Αυτό του δίνει τη δυνατότητα να διαλύει οργανικές ενώσεις, που σε συνθήκες περιβάλλοντος είναι πρακτικά αδιάλυτες σε αυτό, επιτρέποντας έτσι την πραγματοποίηση εκλεκτικών διαχωρισμών.



Η μικροκυματική εκχύλιση χρησιμοποιείται:

- σε βιομηχανική κλίμακα, για την παραλαβή αιθέριων ελαίων, ενισχυτικών γεύσης και χρωστικών από φυτά όπως είναι για παράδειγμα η μέντα, το πιπέρι, το σκόρδο και τα εσπεριδοειδή
- σε εργαστηριακό επίπεδο, για την απομάκρυνση ανεπιθύμητων ουσιών από δείγματα εδάφους.

3. Η μικροκυματική εκχύλιση πλεονεκτεί έναντι της μεθόδου Soxhlet ως προς τον απαιτούμενο χρόνο, την ποσότητα του χρησιμοποιούμενου διαλύτη, την επαναληψιμότητα, την επιβάρυνση του δείγματος ενώ τέλος είναι ασφαλέστερη για το χρήστη και φιλικότερη προς το περιβάλλον.

4. Τα μικροκύματα είναι ενεργειακά κύματα που ταξιδεύουν με την ταχύτητα του φωτός. Τα χαρακτηριστικά τους μεγέθη είναι το μήκος του κύματος  $\lambda$  που εκφράζει την απόσταση μεταξύ δυο διαδοχικών μεγίστων και μετριέται σε m, η συχνότητα  $\nu$  που εκφράζει τον αριθμό των μεγίστων του κύματος που διέρχονται από ένα συγκεκριμένο σημείο στη μονάδα του χρόνου και υπολογίζεται σε  $\text{sec}^{-1}$  ή Hz και το πλάτος του κύματος, που είναι η απόσταση από τη μέση του κύματος μέχρι το μέγιστο.

Όπως γνωρίζουμε τα μόρια του νερού είναι δίπολα, έχουν δηλαδή ένα θετικό άκρο που είναι τα δύο άτομα του υδρογόνου και ένα αρνητικό άκρο που είναι το άτομο του οξυγόνου. Με την επίδραση τώρα του ηλεκτρομαγνητικού πεδίου τα δίπολα μόρια του νερού προσανατολίζονται με τέτοιο τρόπο ώστε το θετικό του άκρο δηλαδή τα δύο άτομα υδρογόνου να έχουν την κατεύθυνση του πεδίου. Σε ένα φούρνο όμως μικροκυμάτων η φορά του πεδίου δεν είναι σταθερή, αλλά αλλάζει  $4,9 \cdot 10^9$  φορές περίπου το δευτερόλεπτο γεγονός που συνεπάγεται πολλές αλλά και γρήγορες περιστροφές των δίπολων μορίων

του νερού γύρω από τον εαυτό τους έτσι ώστε σε κάθε χρονική στιγμή το θετικό τους τμήμα να δείχνει τη φορά του πεδίου. Η περιστροφική αυτή κίνηση των δίπολων μορίων του νερού, γύρω από τον εαυτό τους, οδηγεί σε ταχύτατη τοπική αύξηση της θερμοκρασίας. Ένα μέρος της παραγόμενης θερμότητας μεταφέρεται με αγωγή στα γειτονικά μόρια, με αποτέλεσμα να θερμαίνεται σταδιακά όλη η ποσότητα του νερού.

5. Βασική προϋπόθεση για το σχηματισμό υπέρθερμου νερού στο φούρνο μικροκυμάτων είναι να βρίσκεται το νερό μέσα σε ένα πολύ λείο περιέκτη όπως είναι για παράδειγμα ένα δοχείο από τεφλόν ή ακόμη και ένα γυάλινο ποτήρι.

Ο ρόλος των λείων τοιχωμάτων συνίσταται στο να αποτρέψουν το σχηματισμό φυσαλίδων, μέσω των οποίων γίνεται μερική εκτόνωση της θερμικής ενέργειας που αποκτά το νερό κατά την επίδραση των μικροκυμάτων. Έτσι λοιπόν, κατά τη διάρκεια λειτουργίας του φούρνου μικροκυμάτων, ορισμένα μόρια νερού συσσωρεύουν πολύ μεγάλα ποσά θερμότητας με αποτέλεσμα να μεταβαίνουν σε υπέρθερμη κατάσταση.

#### 4.4 Απαντήσεις των μεταεργαστηριακών ερωτήσεων

1. Επειδή η αλιζαρίνη είναι ευδιάλυτη σε υπέρθερμο νερό και ελάχιστα διαλυτή σε απλά ζεστό νερό κάνουμε τις διηθήσεις εν θερμώ ώστε να παραλάβουμε τη μεγαλύτερη δυνατή ποσότητα της χρωστικής στα εκχύλισματα και όχι ως ίζημα στους ηθμούς.

2. Όπως αναφέραμε και προηγουμένως η αλιζαρίνη είναι ελάχιστα διαλυτή στο ζεστό νερό. Έτσι λοιπόν καθώς τα εκχυλίσματα κρυστώνουν η αλιζαρίνη πέφτει σαν ίζημα στον πυθμένα των φιαλιδίων εμποδίζοντας έτσι την χρωματομετρική ανάλυση που θα ακολουθήσει. Για το λόγο αυτό προστίθεται σε όλα τα δείγματα μικρή ποσότητα αιθανόλης, η οποία διαλυτοποιεί την αλιζαρίνη, εμποδίζοντας έτσι το σχηματισμό ιζήματος.

3. Η μεγαλύτερη συγκέντρωση αλιζαρίνης που λαμβάνεται με τη τεχνική της μικροκυματικής εκχύλισης οφείλεται στο ότι κατά τη λειτουργία του φούρνου μικροκυμάτων σχηματίζεται έστω και τοπικά υπέρθερμο νερό το οποίο έχει τη δυνατότητα να εκχυλίζει μεγαλύτερης ποσότητες αλιζαρίνης σε σχέση με το ζεστό-βραστό νερό.

4. Οι παράμετροι που πηρεάζουν την εκχύλιση με μικροκύματα είναι: η εφαρμοζόμενη ισχύς, η θερμοκρασία που αναπτύσσεται στο δείγμα, ο χρόνος ακτινοβολίας του δείγματος, η σύσταση και η ποσότητα του χρησιμοποιούμενου διαλύτη και τέλος ο περιέκτης.

5. Το χρώμα του διηθήματος εξαρτάται από την περιεκτικότητά του σε διαλυτοποιημένη αλιζαρίνη. Όσο μεγαλύτερη λοιπόν είναι η συγκέντρωση της τόσο πιο σκούρο θα είναι το χρώμα του διηθήματος

και αντίστροφα. Καθώς τώρα το διήθημα κρυώνει η αλιζάρινη καθιζάνει στον πυθμ ένα ως ίζημα με αποτέλεσμα το χρώμα του διηθήματος να εξασθενεί.

#### 4.5 ΦΥΛΛΑ ΔΕΔΟΜΕΝΩΝ ΑΣΦΑΛΕΙΑΣ ΥΛΙΚΩΝ MSDS



## 1. Αιθυλική Αλκοόλη



**1. Χημικός Τύπος:**  $C_2H_5OH$

**2. Συνώνυμα:**

Αιθανόλη, αλκοόλη, οινόπνευμα ζύμωσης (fermentation ethanol).

**3. Σημαντικότεροι κίνδυνοι:**

Η αιθανόλη είναι ιδιαίτερα εύφλεκτη. Η επαφή με τα μάτια μπορεί να προκαλέσει σοβαρούς ερεθισμούς. Η κατάποση μικρής ποσότητας δεν εγκυμονεί σοβαρούς κινδύνους για τον οργανισμό ενώ η κατάποση μεγάλης ποσότητας μπορεί να είναι ακόμη και θανατηφόρα. Η χρόνια κατάποση μπορεί να προκαλέσει βλάβες σε ποικίλα όργανα, όπως το συκώτι, ενώ μπορεί να αυξήσει και τον κίνδυνο εμφάνισης καρκίνου.

**4. Ασφαλής χειρισμός:**

Φορέστε προστατευτικά γυαλιά. Βεβαιωθείτε ότι καμία πηγή που μπορεί να προκαλέσει ανάφλεξη π.χ λύχνος Bunsen, ηλεκτρικό μάτι δεν βρίσκεται σε λειτουργία κοντά στο χώρο εργασίας και ότι ο εξαερισμός λειτουργεί σωστά.

**5. Πρώτες βοήθειες:**

- Ύστερα από επαφή με τα μάτια: ξεπλύνετε με άφθονο νερό. Αν ο ερεθισμός επιμένει επικοινωνήστε με ένα γιατρό.
- Ύστερα από επαφή με το δέρμα: ξεπλύνετε με άφθονο νερό

- Ύστερα από κατάποση μεγάλης ποσότητας: πιείτε άφθονο νερό, επικοινωνήστε με ένα γιατρό.

## **6. Διάθεση:**

Μικρά ποσά αθανόλης μπορούν να πεταχτούν στο νεροχύτη μαζί με μεγάλη ποσότητα νερού. Μην ξεχάστε ότι το υλικό αυτό είναι πολύ εύφλεκτο με αποτέλεσμα να πρέπει να λαμβάνονται προφυλάξεις ώστε να μην συσσωρεύονται οι ατμοί του ούτε στο νεροχύτη αλλά ούτε και στους σωλήνες.

## 2. Αλιζαρίνη

**1. Χημικός Τύπος:**  $C_{14}H_8O_4$

**2. Συνώνυμα:**

1,2-διϋδροξυ ανθρακινόνη, Turkey red, mordant red 11, alizarin B, alizarin red, 9,10-anthracenedione.

**3. Σημαντικότεροι κίνδυνοι:**

Είναι ερεθιστική για τα μάτια και το δέρμα. Η εισπνοή, η κατάποση ή η απορρόφησή της από το δέρμα μπορεί να είναι επιβλαβής για τον οργανισμό.

**4. Ασφαλής χειρισμός:**

Φορέστε προστατευτικά γυαλιά. Βεβαιωθείτε ότι ο εξαερισμός στο χώρο εργασίας λειτουργεί σωστά.

**5. Πρώτες βοήθειες:**

- Ύστερα από εισπνοή: εισπνεύσατε καθαρό αέρα.
- Ύστερα από κατάποση: προκαλέστε εμετό και επικοινωνήστε με ένα γιατρό.
- Ύστερα από επαφή με το δέρμα: ξεπλύνετε με άφθονο νερό για 15 λεπτά τουλάχιστον. Αφαιρέστε τη μολυσμένη ενδυμασία.
- Ύστερα από επαφή με τα μάτια: ξεπλύνετε αμέσως με άφθονο νερό για δέκα τουλάχιστον λεπτά κρατώντας το βλέφαρο καλά ανοιχτό. Καλέστε οφθαλμίατρο εάν χρειαστεί.



### 3. Υδροξείδιο του νατρίου



#### 1. Χημικός Τύπος: NaOH

#### 2. Συνώνυμα:

Καυστική σόδα, καυστικό νάτριο, soda lye, white caustic, Collo-Grillrein, Collo-Tapetta, fotofoil etchant.

#### 3. Σημαντικότεροι κίνδυνοι:

Είναι πολύ διαβρωτικό. Τυχόν επαφή με το δέρμα μπορεί να προκαλέσει σοβαρά εγκαύματα ενώ επαφή με τα μάτια μπορεί να οδηγήσει σε μόνιμες βλάβες. Η κατάποση υδροξειδίου του νατρίου ή η εισπνοή των ατμών του είναι επιβλαβής για τον οργανισμό.

#### 4. Ασφαλής χειρισμός:

Φορέστε προστατευτικά γυαλιά και γάντια. Βεβαιωθείτε ότι ο εξαερισμός στο χώρο εργασίας λειτουργεί σωστά.

#### 5. Πρώτες βοήθειες:

- Ύστερα από κατάποση: εάν το θύμα έχει ακόμη τις αισθήσεις του πρέπει να ξεπλύνει το στόμα του με άφθονο νερό. Μην προσπαθήσετε να προκαλέσετε εμετό και επικοινωνήστε αμέσως με ένα γιατρό.
- Ύστερα από επαφή με τα μάτια: ξεπλύνετε αμέσως με άφθονο νερό για δέκα τουλάχιστον λεπτά κρατώντας το βλέφαρο καλά ανοιχτό και καλέστε οφθαλμίατρο.

- Ύστερα από επαφή με το δέρμα: ξεπλύνετε με άφθονο νερό για δέκα λεπτά τουλάχιστον. Αφαιρέστε τη μολυσμένη ενδυμασία. Εάν το δέρμα κοκκινίσει ή διαβρωθεί επικοινωνήστε με ένα γιατρό.

#### **6. Διάθεση:**

Μικρά ποσά διαλυμένου καυστικού νατρίου μπορούν να πεταχτούν στο νεροχύτη μαζί με μεγάλη ποσότητα νερού . Μεγαλύτερες ποσότητες πρέπει να εξουδετερωθούν πριν τη διάθεσή τους.

#### **4. Υδροχλωρικό οξύ**



**1. Χημικός Τύπος: HCl**

**2. Συνώνυμα: κανένα**

**3. Σημαντικότεροι κίνδυνοι:**

Τα διαλύματα με υψηλή συγκέντρωση υδροχλωρικού οξέος είναι πολύ διαβρωτικά ενώ ελαφρώς λιγότερο είναι τα αραιά διαλύματα. Τυχόν επαφή με το δέρμα ή τα μάτια μπορεί να οδηγήσει σε μόνιμες βλάβες.

**4. Ασφαλής χειρισμός:**

Φορέστε προστατευτικά γυαλιά και γάντια. Πειράματα με υδροχλωρικό οξύ θα πρέπει να πραγματοποιούνται σε απαγωγό.

**5. Πρώτες βοήθειες:**

- Ύστερα από κατάποση: πιείτε άφθονο νερό και επικοινωνήστε αμέσως με ένα γιατρό.
- Ύστερα από επαφή με τα μάτια: ξεπλύνετε αμέσως με άφθονο νερό για δέκα τουλάχιστον λεπτά κρατώντας το βλέφαρο καλά ανοιχτό και καλέστε οφθαλμίατρο.
- Ύστερα από επαφή με το δέρμα: ξεπλύνετε με άφθονο νερό για δέκα λεπτά τουλάχιστον. Αφαιρέστε τη μολυσμένη ενδυμασία. Εάν το δέρμα κοκκινίσει ή διαβρωθεί επικοινωνήστε με ένα γιατρό.

**6. Διάθεση:**

Μικρά ποσά υδροχλωρικού οξέος μπορούν να πεταχτούν στο νεροχύτη μαζί με μεγάλη ποσότητα νερού. Μεγαλύτερες ποσότητες πρέπει να εξουδετερωθούν πριν τη διάθεσή τους.

## 5. Βιβλιογραφικές πηγές

1. McCabe W. L., Smith J. C., Harriot P., *ΒΑΣΙΚΕΣ ΦΥΣΙΚΕΣ ΔΙΕΡΓΑΣΙΕΣ ΜΗΧΑΝΙΚΗΣ*, Θεσσαλονίκη 2003.
2. Βουλγαρόπουλος Α. Ν., Ζαχαριάδης Γ. Α., Στρατής Ι. Α., *ΕΙΣΑΓΩΓΗ ΣΤΗΝ ΠΟΣΟΤΙΚΗ ΧΗΜΙΚΗ ΑΝΑΛΥΣΗ*, Θεσσαλονίκη 1999.
3. Zosel K., U.S. Patent 3.969.196.1976
4. Bassile A., Jimenez-Carmona, M.M., Clifford, A. A. **1998**, *J. Agric. Food Chem.*, 46, 5205-5209.
5. Jimenez-Carmona M.M., Ubera, J. L., deCastro, M. D. L. **1999**, *J. Chromatogr. A*, 855, 2, 625-632.
6. Kubátová A., Miller D.J., Hawthorne S.B., **2001**, *J. Chromatogr. A*, 923, 187-194.
7. Field J. A., Monohan K., Reed R., **1998**, *Anal. Chem.*, 70, 1956
8. Hawthorne S. B., Grabanski C.B., Martin E., Miller D. J., **2000**, *J. Chromatogr. A*, 892, 1-2, 421-433.
9. Yang Y., Boward S., Hawthorne S. B., Miller D. J., **1995**, *Anal. Chem.*, 67, 24, 4571-4576.
10. Hartonen K., Inkala K., Kangaw M., Riekkola M., **1997**, *J. Chromatogr.*, 785, 219-226.
11. Hawthorne S. B., Yang Y., Miller D. J., *Anal. Chem.*, **1994**, 66, 18, 2912-2920.
12. Castro M. D. L., Jimenez-Carmona M. M., Perez V. F., **1999**, *Trends in Analytica Chemistry*, 18, 11.
13. Presti M., Ragusa S., Trozzi A., Dugo P., Visinani F., Alessia F., Dugo G., Mondello L., **2005**, *J. Separation Sci.*, 28, 273-280.
14. Kaufmann B., Christine P., **2002**, *Phytochemical Analysis*, 13, 105-113.
15. Bracher A., Rudaz S., Mateus J-L., **2001**, *J. Separation Sci.*, 24, 865-873.

16. Benthin B., Danz H., Hamburger M., **1999**, *J. Chromatogr.*, 837, 211-219.
17. Fisher J.A., Scarlett M.J., Stott A.D., **1997**, *Environ. Sci. Technol.*, 31, 1120-1127.
18. Mc Murry J., *ΟΡΓΑΝΙΚΗ ΧΗΜΕΙΑ*, ΤΟΜΟΣ Ι, Ηράκλειο 1998.
19. <http://www.universe-review.ca/Ro1-08spectrum.htm>.
20. Letellier M., Budzinski H., **1999**, *Analisis*, 27, 259-271.
21. Watkins K. W., **1983**, *Journal of Chemical Education*, 60, 12, 1043 1044.
22. Zlotorzynski A., **1995**, *Critical Reviews in Analytical Chemistry*, 25, 43-76.
23. Tanaka M., Sato M., **2007**, *J. Chem. Phys.*, 126, 34509-1 – 34509-9.
24. Erne B. H., **2000**, *Journal of Chemical Education* , 77, 10, 1309-10310.
25. Ζαμπούλης Δ ., Ζουμπούλης Α., Μάτης Κ., Μαύρος Π., *ΕΙΣΑΓΩΓΗ ΣΤΗ ΧΗΜΙΚΗ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑ*, Θεσσαλονίκη 2001.
26. <http://www.cem.com>
27. Samra A. A., Morris J. S., Koirthyohann, S. R., **1975**, *Anal. Chem.*, 47, 1475-1477.
28. Gedye R., Smith F., Westaway K., Ali H., Baldisera L., Laderge L., Russel. J., **1986**, *Tetrahedron Lett.*, 27, 279.
29. Ginguere R. J., Bray T. L., Duncan S. M., Majetich G. **1986**, *Tetrahedron Lett.*, 27, 4945.
30. Clark J., Macquarrie D., **2002**, *Handbook of Green Chemistry & Technology*.
31. Ganzler K., Salgo A., Valko K., **1986**, *Journal of Chromatography*, 371, 299-306.

32. Ganzler K., Salgo A., **1990**, *Journal of Chromatography*, 520, 257-262.
33. Craveiro A. A., Matos F. J. A., Alencar J.W., **1989**, *Flavour and Fragrance Journal*, 4, 43-44.
34. Andrews J., Atkinson G. F., **1984**, *Journal of Chemical Education*, 61, 2, 177-178.
35. Villemain D., Thibault-Starzyk F., **1991**, *Journal of Chemical Education*, 68, 4, 346.
36. Chen S. S., Spiro M., **1995**, *Flavour and Fragrance Journal*, 10, 101-112.
37. Pare J. R. J. et al., **1991**, United State Patent 5, 002, 784.
38. Sha F. Y., Huang T. M., Shen S., Duan L., G., **2004**, *Analytical Sciences*, 20, 857-859.
39. Hui L., Chen B., Nie L., Yao S., **2004**, *Phytochemical Analysis*, 15, 306-312.
40. Brachet A., Christen P., Veuthey J. L., **2002**, *Phytochemical Analysis*, 13, 3, 162-169.
41. Presti M., Ragusa S., Trozzi A., Dugo P., Visinoni F., Fazio A., Dugo G., Mondello L., **2005**, *J. Sep. Sci.*, 28, 273-280.
42. Dabiri M., Salimi A., Ghassempour A., Rassuli A., Talebi M., **2005**, *J. Sep. Sci.*, 28, 387-396.
43. Luccheti M. E., Chemat F., Smatza J., **2004**, *Flavour and Fragrance Journal*, 19, 134-138.
44. Wang Z., Ding L., Wang L., Feng J., Li T., Zhou X., Zang H., **2006**, *Chinese Journal of Chemistry*, 24, 649-652.
45. Kaufmann B., Christen P., Veuthey J., **2001**, *Phytochemical Analysis*, 12, 327-331.
46. Gao S., Han W., Deng X., **2004**, *Flavour and Fragrance Journal*, 19, 244-250.

47. Pare J. R. J., Belanger J. M. R., Stanfford S., **1994**, *Trends Anal Chem.*, 13, 176.
48. Pan X., Niu G., Liu H., **2001**, *Journal of Chromatography A*, 922, 371-375.
49. Κουιμπζής Θ., Φυτιάνος Κ., Σαμαρά-Κωνσταντίνου Κ., Χημεία περιβάλλοντος, Θεσσαλονίκη 1998.
50. Letellier M., Budzinski H., Charrier L., Capes S., Dorthé A.M., **1999**, *Fresenius J. Anal. Chem.*, 364, 228-237.
51. Carro N., Garcia I., Lompart M., **2000**, *Analisis*, 28, 720-724.
52. Shu Y. Y., Lai T. L., Lin H., Yang T. C., Chang C., **2003**, *Chemosphere*, 52, 1667-1676.
53. Numata M., Yarita T., Aoyagi Y., Takatsu A., **2004**, *Analytical Sciences*, 20, 793-798.
54. Sun Y., Takaoka M., Takeda N., Oshita K., **2005**, *J. Sep. Sci.*, 28, 585-588.
55. Bangkedphol S., Sakultantimenta A., Keenan H. E., Songsasen A., **2006**, *Journal of Environmental Science and Health A*, 41, 1105-1116.
56. Bunaid A., Esteban M., Fernadez P., **2000**, *Fresenius J. Anal. Chem.*, 367, 291-294.
57. Onuska F. I., Terry K. A., **1993**, *Chromatographia*, 36, 191-194.
58. Chee K. K., Wong M. K., Lee H. K., **1996**, *Journal of Chromatography*, 723, 259-271.
59. Beejmohun V., Fliniaux O., Grand E., Lambin F., Christen P., Kovensky J., Fliniaux M., Mesnard F., **2007**, *Phytochemical Analysis*, 18, 4, 275-282.
60. Silgoner I., Krska R., Lombas E., Gans O., Rosenberg E., Grassebauer M., **1998**, *Fresenius J. Anal. Chem.*, 362, 120-124.
61. Camel V., **2001**, *Analyst*, 126, 1182-1193.



62. Ho W. H., Hsieh S. J., **2001**, *Analytica Chimica Acta*, 428, 111-120.
63. Fernandez A. E., Ferrera Z. S., Rodriguez J.J.S., **2001**, *Chromatographia*, 53, 375-379.
64. Criado M. R., Pereiro R. I., Torrijos C. R., **2003**, *Journal of Chromatography A*, 958, 137-145.
65. Mutavdiz D., Horvat A. J. M., Badic S., Macan M., **2005**, *J. Sep. Sci.*, 28, 1485-1492.
66. Letellier M., Budzinski H., **1999**, *Analisis*, 27, 259-271.
67. Lopez-Avila V., Young R., **1994**, *Anal. Chem.*, 66, 1097-1106.
68. Falqui-Cao C., Wand Z., Urruty L., Pommier JJ., Montury M., **2001**, *J. Agric. Food Chem.*, 49, 5092-5097
69. Shu Y. Y., Tey Y. S., Wu D., **2003**, *Analytica Chimica Acta*, 495, 99-108.
70. Kodba C.Z., Marsel J., **1999**, *Chromatodraphia*, 49, 21-23.
71. Lopez-Avila V., Benedicto J., Charan C., Young R., **1995**, *Environmental Science Technology*, 29, 2709.
72. Pastor A., Vazquez E., Ciscar R., Guardia M., **1997**, *Analytica Chimica Acta*, 344, 241.
73. Hoogerbrugge R., Mollins C., BaumannR., **1997**, *Analytica Chimica Acta*, 348, 247-253.
74. Fond N., Hernandez F., Hogendoorn E.A., Baumann R. A., Zoonen P., **1998**, *Journal of Chromatography A*, 789, 179.
75. Αργυρόπουλος Α., Βαρέλλα Ε., Κουτούλη- Αργυροπούλου Ε., Λίτινας Κ., Μαλαμίδου- Ξενικάκη Ε., Μαρούλης Α., Σπυρούδης Σ., Τσολερίδης Κ., Χατζηαντωνίου-Μαρούλη Κ., Χατζιμηχαλάκης Φ., *Σημειώσεις Πειραματικής Οργανικής Χημείας*, Θεσσαλονίκη 1997.
76. <http://www.fairtrade.ie/resources>

77. <http://www.theprincesonthepea.com>
78. <http://www.photonics.com>
79. <http://www.wikipwdia.org/wiki/carmine.dye>
80. <http://www.fora.gr>
81. <http://www.ub.uni-heidelberg.de.html>
82. <http://www.bahar.gr>
83. <http://www.rsc.org>
84. ΕΠΤΑ ΗΜΕΡΕΣ- Η ΚΑΘΗΜΕΡΙΝΗ, Τόμος Θ, ΘΕΣΣΑΛΙΑ 1996.
85. Ε. Τσατσαρώνη, Σ. Πεγιάδου, Ι. Ελευθεριάδη, *Σημειώσεις Χημείας και Τεχνολογίας Χρωμάτων*, Θεσσαλονίκη 2002.
86. <http://www.colorantshistory.org>
87. Chem. Ber. 1869. 2, 332
88. <http://www.pharmacy-bg.com>
89. Fain V., Zaitsev B.E., **2004**, *Russian Journal of General Chemistry*, 74, 10, 1558-1563.
90. <http://www.amonline.net.au/herpetology>
91. <http://www.holmes.ch.cam.ac.uk>
92. <http://www.whyfiles.org>
93. <http://www.celtic.bighost.com>
94. <http://www.botanypictures.com>
95. <http://www.alabamaplants.com>
96. <http://www.kpe-kastor.kas.sch.gr>

## Γενική βιβλιογραφία

1. Clark J., Macquarrie D., **2002**, *Handbook of Green Chemistry & Technology*.
2. Ζουμπούλης Α., Καραπάντσιος Θ., Μάτης Κ., Μαύρος Π., *Στοιχεία Φυσικών Διεργασιών*, Θεσσαλονίκη 2003.
3. Παπαδογιάννης Ι. Ν ., Σαμανίδου Β. Φ ., *ΕΝΟΡΓΑΝΗ ΧΗΜΙΚΗ ΑΝΑΛΥΣΗ*, Θεσσαλονίκη 2001.
4. Θεμελής Δ. Γ ., *ΑΡΧΕΣ ΑΝΑΛΥΤΙΚΗΣ ΧΗΜΕΙΑΣ*, Θεσσαλονίκη 2000.
5. Γιαννακουδάκης Δ., *ΦΥΣΙΚΟΧΗΜΕΙΑ Α ΚΥΚΛΟΥ*, Θεσσαλονίκη 1981-1982.