

# INŻYNIERIA ROLNICZA

**Seria: Monografie i Rozprawy**

**ISBN 978-83-64377-68-6**

**Zbigniew Kobus**

**Rozwiązania konstrukcyjne sonoreaktorów  
stosowanych w ekstrakcji  
wybranych metabolitów roślinnych**

**Polskie Towarzystwo Inżynierii Rolniczej**

**Kraków 2025**

Polskie Towarzystwo Inżynierii Rolniczej

**Rozwiązania konstrukcyjne sonoreaktorów  
stosowanych w ekstrakcji wybranych  
metabolitów roślinnych**

**Zbigniew Kobus**

Kraków 2025

**Rada Naukowa Wydawnictwa**

Radomir Adamovsky, Czech University of Life Sciences Prague, Czech Republic

Aylin Altan, Mersin University, Turkey

Vlodymyr Bulgakov, National University of Life and Environmental Sciences of Ukraine, Ukraine

Karl-Heinz Dammer, Leibniz-Institute for Agricultural Engineering and Bioeconomy, Germany

Dariusz Dziki, University of Life Sciences in Lublin, Poland

Pavol Findura, Slovak University of Agriculture in Nitra, Slovakia

Dorota Haman, University of Florida, USA

Zuzana Hlaváčová, Slovak University of Agriculture in Nitra, Slovakia

Lisa A. Holden, College of Agricultural Sciences, USA

Ryszard Hołownicki, Research Institute of Horticulture in Skierniewice, Poland

Bruno Huyghebaert, Walloon Agricultural Research Centre, Belgium

Jacek Przybył, Poznań University of Life Sciences, Poland

Alaa Subr, University of Baghdad, Iraq

Bernardo Strasbourg, Pontifical Catholic University of Rio de Janeiro, Brazil

Muhammad Sultan, Bahauddin Zakariya University, Pakistan

**Komitet Redakcyjny**

Prof. dr hab. inż. Maciej Kuboń – redaktor naczelny

Prof. dr hab. inż. Sławomir Kocira – sekretarz

**Recenzenci:**

dr hab. inż. Sylwester Samborski, prof. Uczelni – Politechnika Lubelska

dr hab. inż. Marek Gancarz, prof. URK – Uniwersytet Rolniczy w Krakowie

**Wydawca:**

Wydawnictwo „Inżynieria Rolnicza”

Polskie Towarzystwo Inżynierii Rolniczej, Kraków, ul. Balicka 116B

ISBN 978-83-64377-68-6

**Druk i oprawa:**

NOVA SANDEC

ul. Lwowska 143, 33-300 Nowy Sącz

tel. +48 (18) 547 45 45

e-mail: [biuro@novasandec.pl](mailto:biuro@novasandec.pl); <http://www.novasandec.pl>

Ark. wyd. 8,96; ark. druk. 8,00

Nakład: 100 egz.

## Spis treści:

WYKAZ SKRÓTÓW I OZNACZEŃ .....	7
1. WPROWADZENIE DO TECHNOLOGII ULTRADŹWIĘKÓW.....	11
2. PODSTAWOWE WIELKOŚCI POŁA ULTRADŹWIĘKOWEGO .....	13
2.1. Fale akustyczne i ich propagacja .....	13
2.2. Parametry ultradźwięków: prędkość, długość fali i częstotliwość .....	15
2.3. Absorpcja dźwięku .....	16
2.4. Wielkości energetyczne pola ultradźwiękowego .....	17
3. PRZEPLYWY AKUSTYCZNE I MIKROJETY .....	21
3.1. Definicja i rodzaje przepływów akustycznych .....	21
3.2. Przepływ napędzany przez granice .....	22
3.3. Przepływ Eckarta .....	23
3.4. Mikrostrumień kawitacyjny .....	24
3.5. Wykorzystanie przepływów akustycznych .....	26
3.6. Mikrojety .....	27
4. ZJAWISKO I MECHANIZM KAWITACJI AKUSTYCZNEJ.....	29
4.1. Definicja i rodzaje kawitacji.....	29
4.2. Szczegółowy mechanizm kawitacji .....	29
4.3. Parametry pola kawitacyjnego .....	31
4.4. Liczba kawitacji .....	31
4.5. Wymiary i struktura obłoku kawitacyjnego .....	32
4.6. Wskaźniki energetyczne .....	32
4.7. Czynniki wpływające na próg i intensywność kawitacji.....	32
4.7.1. <i>Częstotliwość akustyczna</i> .....	33
4.7.2. <i>Intensywność ultradźwięków</i> .....	34
4.7.3. <i>Ciśnienie zewnętrzne</i> .....	35
4.7.4. <i>Właściwości fizykochemiczne ośrodka ciekłego</i> .....	36
4.7.5. <i>Obróbka wstępna cieczy</i> .....	36
4.7.6. <i>Temperatura procesu</i> .....	37
4.7.7. <i>Dodatek soli</i> .....	38
4.7.8. <i>Obecność cząstek ciała stałego</i> .....	38
5. MODELE TEORETYCZNE KAWITACJI.....	39
5.1. Model Rayleigha dla pustego pęcherzyka.....	39
5.2. Model Rayleigha uwzględniający zawartość gazów i par w pęcherzyku kawitacyjnym .....	40

5.3.	Model Rayleigha-Plesseta.....	41
5.4.	Model Gilmore'a .....	42
5.5.	Model Gilmore-NASG.....	43
6.	ROZWIĄZANIA KONSTRUKCYJNE REAKTORÓW ULTRADŹWIĘKOWYCH.....	47
6.1.	Wanny ultradźwiękowe .....	47
6.2.	Reaktory z zanurzonymi sondami ultradźwiękowymi .....	48
6.3.	Reaktory ultradźwiękowe przepływowe (ciągłe).....	55
6.3.1.	<i>Reaktory przepływowe z przetwornikami umieszczonymi w ścianach zbiornika.....</i>	55
6.3.2.	<i>Reaktory przepływowe z wbudowanymi sonotrodami .....</i>	57
6.4.	Reaktory do sonikacji pośredniej.....	58
6.5.	Ulepszenia technologiczne w budowie i konstrukcji reaktorów ultradźwiękowych.....	60
6.5.1.	<i>Zaawansowane materiały i powłoki .....</i>	60
6.5.2.	<i>Konstrukcja i geometria emiterów .....</i>	60
6.5.3.	<i>Wzmacniacze (boostery).....</i>	61
6.5.4.	<i>Zewnętrzne akcesoria intensyfikujące kawitację.....</i>	63
6.6.	Wytyczne dotyczące projektowania parametrów procesowych i geometrycznych reaktorów kawitacyjnych .....	64
6.6.1.	<i>Rozkład pola ciśnienia i aktywność kawitacyjna.....</i>	64
6.6.2.	<i>Kształt i rozmieszczenie przetworników ultradźwiękowych .....</i>	64
6.6.3.	<i>Geometria przepływu i cyrkulacji cieczy .....</i>	65
6.6.4.	<i>Optymalizacja parametrów mocy i częstotliwości ultradźwięków.....</i>	65
6.6.5.	<i>Dobór materiałów konstrukcyjnych .....</i>	65
6.6.6.	<i>Modularna konstrukcja reaktora .....</i>	65
6.6.7.	<i>Efektywne chłodzenie i zarządzanie temperaturą.....</i>	66
6.6.8.	<i>Skalowanie procesu.....</i>	66
7.	EKSTRAKCYJA ULTRADŹWIĘKOWA SUBSTANCJI BIOAKTYWNYCH.....	67
7.1.	Mechanizm ekstrakcji ultradźwiękowej.....	67
7.1.1.	<i>Kawitacja.....</i>	67
7.1.2.	<i>Fragmentacja.....</i>	67
7.1.3.	<i>Erozja.....</i>	68
7.1.4.	<i>Modyfikacja i degradacja tkanek roślinnych .....</i>	68
7.1.5.	<i>Ultrasoniczny efekt kapilarny .....</i>	68
7.1.6.	<i>Sonoporacja.....</i>	69
7.1.7.	<i>Wzrost rozpuszczalności ekstrahowanych substancji .....</i>	69

---

7.1.8. <i>Efekty chemiczne</i> .....	70
7.1.9. <i>Lokalny i globalny wzrost temperatury</i> .....	70
7.1.10. <i>Mikrostrumień kawitacyjny i mikrojety</i> .....	72
7.1.11. <i>Mechanizmy łączone -podsumowanie</i> .....	72
7.2. Związki bioaktywne.....	73
7.3. Ekstrakcja polifenoli .....	74
7.4. Ekstrakcja polisacharydów.....	81
7.5. Ekstrakcja błonnika pokarmowego.....	85
7.6. Ekstrakcja pektyn .....	86
7.7. Ekstrakcja karotenoidów.....	89
8. TECHNOLOGIA EKSTRAKЦИИ ULTRADŹWIĘKOWEJ W SKALI LABORATORYJNEJ I PRZEMYSŁOWEJ .....	95
8.1. Stanowiska do ekstrakcji w skali laboratoryjnej.....	95
8.2. Producenci urządzeń i stanowiska do ekstrakcji w skali przemysłowej.....	100
9. PODSUMOWANIE .....	107
BIBLIOGRAFIA.....	111



## WYKAZ WAŻNIEJSZYCH OZNACZEŃ

A	– powierzchnia warstwy płynu,
$A_s$	– powierzchnia sondy ultradźwiękowej,
$B_g$	– stała ciśnienia modelująca przyciąganie między cząsteczkami,
b	– stała charakterystyczna dla danego gazu, który reprezentuje objętość zajmowaną przez pojedyncze cząsteczki,
$b_g$	– objętość ko-wolumenu,
c	– prędkość dźwięku,
$c_b$	– prędkość dźwięku na ścianie pęcherzyka,
$c_{dw}$	– prędkość dźwięku w wodzie,
$c_{dm}$	– prędkość dźwięku w mikrostrumieniu,
$c_\infty$	– prędkość dźwięku w dużej odległości od pęcherzyka kawitacyjnego,
$C_v$	– pojemność cieplna przy stałej objętości,
d	– odległość od źródła drgań,
$dx$	– grubość warstwy płynu,
$\frac{dR}{dt}$	– prędkość zmian promienia pęcherzyka,
$\frac{d^2R}{dt^2}$	– przyspieszenie zmian promienia pęcherzyka,
$E_k$	– energia kinetyczna warstwy płynu,
$E_q$	– specyficzna energia odniesienia, określa energię wewnętrzną danego układu w odniesieniu do pewnego poziomu bazowego,
$E_w$	– wewnętrzna energia właściwa,
f	– częstotliwość fali dźwiękowej,
$f_r$	– częstotliwość rezonansowa,
G(f)	– funkcja widmowa gęstości mocy,
H	– różnica entalpii między ciśnieniem przy ścianie, a ciśnieniem w dużej odległości od pęcherzyka kawitacyjnego,
I	– natężenie fali ultradźwiękowej,
$I_0$	– początkowe natężenie fali ultradźwiękowej,
$L_1$	– stała odniesienia cieczy,
M	– moc emitowana przez sondę ultradźwiękową,
$n_i$	– liczba impulsów o ciśnieniu $p_i$ zliczonych w czasie t,
p	– ciśnienie wewnątrz pęcherzyka,
$p_i^0$	– ciśnienie początkowe wewnątrz pęcherzyka,
$P_\infty$	– ciśnienie cieczy w dużej odległości od pęcherzyka kawitacyjnego,
$p_g$	– ciśnienie gazu w pęcherzyku,
$p_{g,ref}$	– ciśnienie gazu w pęcherzyku o promieniu referencyjnym,
$p_{l,ref}$	– ciśnienie referencyjne cieczy,
$p_o$	– ciśnienie otoczenia,
p(t)	– ciśnienie zewnętrzne,
P	– ciśnienie wywoływane przez falę dźwiękową,
$P_a$	– ciśnienie akustyczne,
$P_h$	– ciśnienie hydrostatyczne,
$P_{imp}$	– ciśnienie impozycji,



$P_{jet}$	– ciśnienie generowane przez strumień wodny uderzający w przeszkodę,
$P_k$	– ciśnienie końcowe pary,
$P_A$	– maksymalne ciśnienie wywołwane przez falę dźwiękową,
$P_{oc}$	– ciśnienie otaczającej cieczy,
$P_p$	– ciśnienie początkowe pary,
$\Delta p$	– różnica ciśnień,
$p_v$	– ciśnienie pary nasyconej przy danej temperaturze,
$R$	– promień pęcherzyka,
$R_k$	– promień krytyczny pęcherzyka,
$R_0$	– promień początkowy pęcherzyka,
$R_{max}$	– maksymalny promień pęcherzyka,
$R_{ref}$	– promień referencyjny pęcherzyka,
$R_{no}$	– promień rezonansowy w odniesieniu do częstotliwości napędzającej,
$P(R)$	– ciśnienie cieczy na brzegu pęcherzyka,
$s(t, f, b)$	– część sygnału wejściowego $s(t)$ na wyjściu wąskopasmowego filtra o szerokości $b$ i częstotliwości środkowej $f$ ,
$T$	– temperatura bezwzględna,
$t$	– czas,
$T_k$	– temperatura końcowa cieczy,
$T_p$	– temperatura początkowa cieczy,
$T_C^R$	– czas osiągnięcia przez pęcherzyk kawitacyjny promienia równego zero,
$v_c$	– prędkość cząsteczek w warstwie płynu,
$v_p$	– prędkość płynu,
$V$	– objętość właściwa,
$v_0$	– maksymalna prędkość cząsteczki,
$v_{jet}$	– prędkość mikrostrumienia,
$v_\infty$	– prędkość w obszarze niezakłóconym,
$W$	– gęstość energii ultradźwiękowej,
$x$	– przemieszczenie pojedynczej cząsteczki,
$x_0$	– maksymalne przemieszczenie cząsteczki,
$\alpha$	– współczynnik absorpcji (tłumienia),
$\alpha_s$	– współczynnik absorpcji w cieczy z powodu strat tarcia,
$\beta$	– współczynnik ściśliwości cieczy,
$\gamma$	– stosunek pojemności cieplnej,
$\delta$	– liczba kawitacyjna,
$\delta_v$	– grubość warstwy granicznej,
$\delta_{wl}$	– grubość warstwy lepkościowej,
$\eta_s$	– lepkość ścinania cieczy,
$\kappa$	– wykładnik politropy,
$\lambda$	– długość fali,
$\mu$	– lepkość dynamiczna cieczy,
$\nu_{lk}$	– lepkość kinematyczna,
$\rho$	– gęstość płynu (cieczy lub gazu),
$\rho_{g,ref}$	– gęstość gazu w pęcherzyku o promieniu referencyjnym,
$\rho_{l,ref}$	– gęstość referencyjna cieczy,

$\rho_p$	– gęstość pary,
$\rho_g$	– gęstość gazu w pęcherzyku,
$\rho_m$	– gęstość mikrostrumienia,
$\rho_w$	– gęstość wody,
$\rho_l$	– gęstość cieczy na ścianie pęcherzyka kawitacyjnego,
$\rho_\infty$	– gęstość cieczy w dużej odległości od pęcherzyka kawitacyjnego,
$\sigma$	– napięcie powierzchniowe cieczy,
$\varpi$	– częstotliwość kątowa fali akustycznej,
$\omega_0$	– liniowa częstotliwość rezonansowa.



## 1. WPROWADZENIE DO TECHNOLOGII ULTRADŹWIĘKÓW

**Technologia ultradźwięków**, oparta na wykorzystaniu fal dźwiękowych o częstotliwościach powyżej 20 kHz, znalazła szerokie zastosowanie w różnych dziedzinach nauki, przemysłu i medycyny. Dzięki swojej zdolności do oddziaływania z materią na poziomie mikroskalowym i makroskalowym, ultradźwięki umożliwiają realizację procesów, które są trudne do osiągnięcia za pomocą tradycyjnych metod.

Podstawowym zjawiskiem, które umożliwia wykorzystanie ultradźwięków jest **kawitacja akustyczna**. Zjawisko to polega na tworzeniu, wzroście i gwałtownym zapadaniu się pęcherzyków gazu w cieczy pod wpływem zmiennego ciśnienia wywołanego falami ultradźwiękowymi. Proces ten prowadzi do powstawania lokalnych obszarów o skrajnie wysokich temperaturach, dochodzących nawet do kilku tysięcy kelwinów, oraz wysokich ciśnień, co sprzyja intensyfikacji licznych reakcji chemicznych i zjawisk fizycznych.

Oprócz kawitacji, propagacja fal ultradźwiękowych w cieczy generuje lokalne turbulencje i mikrostrumienie, znane jako **akustyczne przepływy**. Przepływy te mogą wpływać na procesy fizyczne oraz chemiczne, zwłaszcza te ograniczone przez transfer masy. Te dwa zjawiska prowadzą także do powstania innych istotnych efektów, takich jak wysokie naprężenia ścinające w pobliżu ścianki pęcherzyka, produkcja wolnych rodników, szybkie nagrzewania ośrodka oraz generowanie fal uderzeniowych (Asgharzadehahmadi i in., 2016). Ekstremalne warunki powstałe w wyniku kawitacji akustycznej znajdują zastosowanie m.in. w przemyśle chemicznym, spożywczym i metalurgicznym. Technologie ultradźwiękowe są szeroko wykorzystywane w **sonochemii**, czyli do prowadzenia reakcji chemicznych, w biotechnologii, a także w oczyszczaniu ścieków czy obróbce materiałów. Ultradźwięki stosowane są również w diagnostyce medycznej, np. w postaci **ultrasonografii**, która pozwala na obrazowanie wewnętrznych struktur ciała ludzkiego, a także w procesach fizykoterapeutycznych, np. w terapii falami ultradźwiękowymi.

Mimo licznych korzyści, jakie niesie ze sobą ta technologia, jej zastosowanie na dużą skalę, zwłaszcza w przemyśle, wiąże się z pewnymi wyzwaniem. Do głównych z nich należą kontrolowanie intensywności oraz parametrów operacyjnych ultradźwięków, które mogą wpływać na efektywność procesów, a także optymalizacja kosztów w przypadku dużych instalacji przemysłowych.

Systemy ultradźwiękowe są bardzo wrażliwe i podatne na zmiany parametrów operacyjnych, których nie można kontrolować bez dobrej znajomości zjawisk fizycznych i chemicznych. Decydującą rolę w większości technologii ultradźwiękowych, opartych na ultradźwiękach dużej mocy, ma zjawisko **kawitacji akustycznej**. Efektywność tego zjawiska zależy od parametrów procesowych, a także od rozwiązań konstrukcyjnych i struktury reaktorów sonochemicznych.

Dostępne komercyjnie reaktory sonochemiczne różnią się podstawową konfiguracją, taką jak geometria, liczba przetworników oraz ich rozmieszczenie. Najczęściej stosowane konstrukcje aparatów sonochemicznych to myjki ultradźwiękowe oraz pojedyncze sonotrody umieszczane bezpośrednio w ośrodku ciekłym. Alternatywne rozwiązania w tej dziedzinie obejmują reaktory z płytami równoległymi, z których każda wytwarza fale o tej samej lub różnych częstotliwościach (Gogate i in., 2017), reaktory rurowe, w których oba końce są zakończone przetwornikami, lub reaktory, gdzie jeden koniec jest wyposażony w przetwor-

nik, a drugi w płytę odbijającą ultradźwięki (Gonze i in. 1998). Inne konfiguracje to heksagonalne komórki przepływowe z przetwornikami umieszczonymi po bokach reaktora (Gogate i in. 2003).

Istotnym zagadnieniem w projektowaniu reaktorów sonochemicznych jest osiągnięcie jednolitego rozkładu aktywności kawitacyjnej oraz maksymalizacja wydajności kawitacyjnej (zwykle definiowanej, jako efekty netto na jednostkę zużycia energii). Ponadto należy uwzględnić czynniki, takie jak: praca przy dużych objętościach, konwersja energii, efektywność procesów oraz szybkość przebiegu reakcji chemicznych.

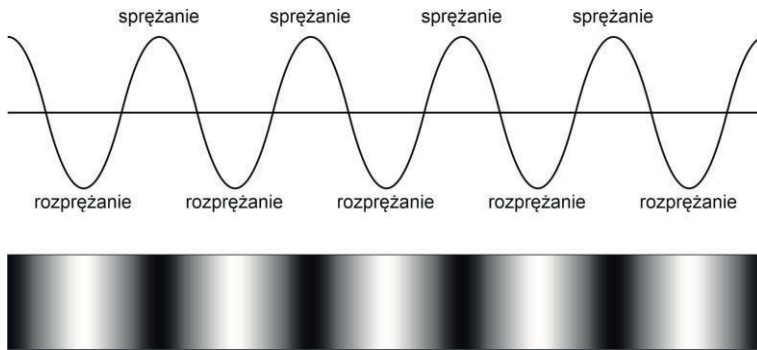
Mimo że technologia ultradźwiękowa ma szeroki wachlarz potencjalnych zastosowań w różnych dziedzinach z wieloma potwierdzonymi wynikami w operacjach na skalę laboratoryjną, bardzo niewiele przykładów udanych zastosowań sonochemicznych zostało zrealizowanych w skali przemysłowej. Istnieje wiele wyzwań utrudniających udane zastosowanie reaktorów sonochemicznych na skalę przemysłową. Główną trudnością jest fakt, że intensywna aktywność kawitacyjna jest skoncentrowana bardzo blisko przetwornika, co powoduje, że w dużych reaktorach występuje wiele martwych stref. To z kolei prowadzi do niższej ogólnej wydajności procesu. Kolejnym wyzwaniem jest zmniejszona efektywność energetyczna przy większych rozmiarach reaktorów. Zastosowanie reaktorów z wieloma przetwornikami o różnych częstotliwościach niweluje niektóre z tych problemów, wykazując dobrą efektywność w różnych zastosowaniach w porównaniu do tradycyjnych konstrukcji (Gogate i in., 2017).

Pojawiające się nowe rozwiązania konstrukcyjne oraz postęp w dziedzinie wytwarzania przetworników ultradźwiękowych sprawiają, że wykorzystanie technologii ultradźwiękowej na skalę przemysłową staje się coraz bardziej perspektywiczne i uzasadnione ekonomicznie.

## 2. PODSTAWOWE WIELKOŚCI POŁA ULTRADŹWIĘKOWEGO

### 2.1. Fale akustyczne i ich propagacja

Fale akustyczne rozprzestrzeniają się poprzez drgania cząsteczek w ośrodku, przez który przechodzi dźwięk. Wraz ze wzrostem mocy akustycznej, przemieszczenie cząsteczek nasila się, a stopień sprężania i rozprężania ośrodka staje się większy. Na rysunku 1 przedstawiono zmiany ciśnienia w ośrodku podczas propagacji fali dźwiękowej.



Rys. 1. Rozchodzenie się fali dźwiękowej w ośrodku ciągłym (opracowanie własne)

Podobnie jak w przypadku każdej fali dźwiękowej, ultradźwięki są przekazywane przez materiał w wyniku ruchu molekularnego lub atomowego, który został początkowo wygenerowany przez wibrujące źródło o częstotliwości powyżej 20 kHz. Każda z cząsteczek (lub w przypadku metali będą to atomy) przekazuje swój ruch do sąsiedniej cząsteczki lub atomu, zanim wróci do swojego pierwotnego położenia (Mason i Vinatoru, 2023).

Ultradźwięki to fale sprężyste o częstotliwościach wyższych niż te, które są słyszalne dla ludzkiego ucha. Zakres słyszalności dla człowieka wynosi od około 16 Hz do 20 kHz. Ultradźwięki mają częstotliwości powyżej 20 kHz, zaś górna granica jest wyznaczona przez techniczne możliwości ich wytwarzania i wynosi  $10^9$  Hz. Obszar częstotliwości poniżej 16 Hz obejmuje infradźwięki. Fale o częstotliwości wyższej od  $10^9$  Hz nazywane są hiperdźwiękami. Zakres hiperdźwięków sięga częstotliwości  $10^{13}$  Hz i jest wyznaczony długością fali porównywalną z odstępami międzyatomowymi (Śliwiński, 2001).

Rozchodzenie się ultradźwięków jest zjawiskiem opartym na zasadach mechaniki falowej. Ultradźwięki, podobnie jak inne fale dźwiękowe, mogą przemieszczać się przez różne rodzaje ośrodków, które posiadają właściwości sprężyste, takie jak ciecze, gazy i ciała stałe. Proces ten różni się w zależności od rodzaju ośrodka, w którym fale się rozchodzą.

Prędkość dźwięku w powietrzu wynosi 343 m/s, znacznie mniej niż w cieczech (1482 m/s w wodzie), ponieważ cząsteczki cieczy są znacznie bliżej siebie niż w gazach, i dlatego drgania są przenoszone bardziej efektywnie. Sposób, w jaki dźwięk przemieszcza się przez ciała stałe, jest nieco inny, ponieważ ciała stałe, np. metale, nie są łatwo ściśliwe, a cząsteczki lub atomy są ściśle upakowane, więc transmisja dźwięku jest jeszcze szybsza (5960 m/s w stali) (Mason i Vinatoru, 2023).

W cieczech i gazach ultradźwięki rozchodzą się w postaci fal podłużnych (rys. 2).



Rys. 2. Kierunki ruchu cząsteczek i fali dźwiękowej: a) fala podłużna, b) fala poprzeczna (opracowanie własne na podstawie (Mason i Lorimer, 2002))

Oznacza to, że cząsteczki medium oscylują w kierunku zgodnym z kierunkiem propagacji fali. Gdy fala dźwiękowa przemieszcza się przez ciecz lub gaz, cząsteczki przekazują ruch do sąsiednich cząsteczek, zanim wrócą do swojej pierwotnej pozycji. Ten rodzaj ruchu powoduje okresowe zagęszczenia i rozrzedzenia cząsteczek ośrodka, co jest charakterystyczne dla fal podłużnych.

W ciałach stałych ultradźwięki mogą rozchodzić się zarówno jako fale podłużne, jak i poprzeczne. Ciała stałe przenoszą również naprężenia styczne, co powoduje powstawanie fal poprzecznych, w których ruch cząsteczek odbywa się prostopadle do kierunku fali. To zróżnicowanie ruchów prowadzi do różnorodnych efektów akustycznych, które mogą być wykorzystywane w różnych zastosowaniach technicznych i naukowych.

Łatwo wyobrazić sobie przykładem fali poprzecznej jest ta, która powstaje, gdy kamień zostanie wrzucony do kałuży z wodą. Zaburzenie, czyli fala wodna, jest widoczne, gdy rozprzestrzenia się po powierzchni w postaci grzbietów o rosnącym promieniu. Wszelkie obiekty znajdujące się w wodzie poruszają się w górę i w dół, gdy fala do nich dotrze, ale nie przesuwać się w kierunku ruchu fali. Dobrym przykładem fali podłużnej jest ruch spiralnej sprężyny, zakotwiczonej na jednym końcu. Rozciągnięcie i zwolnienie sprężyny powoduje jej drgania, które można zaobserwować na całej jej długości. W tej sytuacji cząsteczki sprężyny poruszają się w kierunku zgodnym z kierunkiem propagacji fali, co jest charakterystyczne dla fal podłużnych (Mason i Lorimer, 2002).

Jeśli ograniczyć się do ośrodków płynnych i fali podłużnej rozchodzenie się fali sprężystej można rozpatrywać jednowymiarowo. W dowolnym momencie ( $t$ ) przemieszczenie ( $x$ ) pojedynczej cząsteczki powietrza z jej średniej pozycji spoczynkowej jest dane równaniem 1:

$$x = x_0 \sin 2\pi ft \quad (1)$$

gdzie:

- $x_0$  – maksymalne przemieszczenie cząsteczki,
- $f$  – częstotliwość fali dźwiękowej (Mason i Vinatoru, 2023).

Różniczkowanie powyższego równania prowadzi do wzoru na prędkość cząsteczki w dowolnym momencie ( $t$ ) (Mason i Vinatoru, 2023):

$$v = \frac{dx}{dt} = v_0 \cos 2\pi ft \quad (2)$$

- $v_0$  – maksymalna prędkość cząsteczki.

Oprócz zmian pozycji cząsteczek fala dźwiękowa powoduje także zmiany ciśnienia. W obszarze, gdzie cząsteczki są zagęszczone, ciśnienie jest wyższe niż normalne ciśnienie płynu, podczas gdy w obszarze, gdzie cząsteczki są rozrzedzone ciśnienie jest niższe. Podobnie jak w przypadku przemieszczenia, ciśnienie ( $P_a$ ) w dowolnym momencie zależy od czasu ( $t$ ) i częstotliwości ( $f$ ) (Mason i Vinatoru, 2023):

$$P_a = P_A \sin 2\pi f t \quad (3)$$

gdzie:

$P_A$  – maksymalne ciśnienie wywoływane przez falę dźwiękową.

Ważne jest zrozumienie związku między ruchem cząsteczek a ciśnieniem podczas przechodzenia fali akustycznej. Z rysunku 1 wynika, że dźwięk jest przekazywany jako seria faz kompresji i rozrzedzenia cząsteczek. W punkcie maksymalnej kompresji cząsteczki są najbliżej siebie, a przy maksymalnym rozrzedzeniu ich oddalenie jest największe. Dokładnie w połowie między tymi skrajnymi wartościami ciśnienia, cząsteczki znajdują się zasadniczo w swoich normalnych pozycjach równowagi, czyli w odległościach, które utrzymywałyby w przypadku braku fali dźwiękowej. Warto zauważyć, że maksymalne przemieszczenie cząsteczki pojawia się w punkcie minimalnego ciśnienia ( $P = 0$ ), czyli przemieszczenie i ciśnienie są w przeciwfazie (Mason i Vinatoru, 2023).

Zjawisko przeciwfazy przemieszczenia i ciśnienia łatwiej zrozumieć na przykładzie obciążnika przymocowanego do sprężyny. Po obciążeniu ciężarkiem sprężyna natychmiast zostanie wprawiona w ruch drgający na wskutek działającego na nią ciężaru. Po osiągnięciu maksymalnego wydłużenia siła, która wprawiła sprężynę w drgania osiągnie wartość zerową. Następnie na wskutek działania sił sprężystości sprężyna zacznie się kurczyć unosząc ciężar w górę, a siła pochodząca od obciążnika zacznie wzrastać, ale w ujemnym kierunku. W momencie maksymalnego skurczenia sprężyny, (czyli przy ujemnym przemieszczeniu) całkowita siła, która wprawiła w ruch sprężynę znów będzie zerowa, a cykl zacznie się powtarzać.

Ze względu na praktyczne zastosowania warto rozważyć zachowanie się fali ultradźwiękowej w cieczy. Wytworzone ciśnienie akustyczne zostanie nałożone na już obecne ciśnienie otoczenia (zazwyczaj hydrostatyczne,  $P_h$ ) obecne w cieczy. Całkowite ciśnienie ( $P$ ), w cieczy w dowolnym momencie ( $t$ ), będzie sumą ciśnień hydrostatycznego i akustycznego (Mason i Vinatoru, 2023):

$$P = P_h + P_a \quad (4)$$

## 2.2. Parametry ultradźwięków: prędkość, długość fali i częstotliwość

Ultradźwięki mają takie same cechy jak dźwięk słyszalny z równoważnym związkiem między prędkością dźwięku  $c$ , długością fali  $\lambda$  i częstotliwością  $f$  jak każda fala dźwiękowa (Mason i Lorimer, 2002):

$$c = \lambda f \quad (5)$$

- Częstotliwość ( $f$ ) pozostanie taka sama niezależnie od medium, przez które przechodzi fala dźwiękowa, jest ona determinowana jedynie przez źródło drgań akustycznych.
- Prędkość ( $c$ ) ma charakterystyczną wartość dla danego medium niezależnie od używanej częstotliwości.



– Długość fali ( $\lambda$ ) zmienia się wraz z prędkością.

Ultradźwiękowe częstotliwości wykorzystywane w sonochemii, zwykle mieszczące się w zakresie od 20 do 1000 kHz, odpowiadają długościom fal od około 7,5 do 0,15 cm, przy założeniu prędkości dźwięku w wodzie wynoszącej w przybliżeniu 1500 m/s. Te długości fal są znacznie większe od typowych długości wiązań molekularnych, co wskazuje, że efekty sonochemiczne nie wynikają z bezpośredniej interakcji fal dźwiękowych ze związkami chemicznymi. To odróżnia sonochemię od fotochemii, w której taka bezpośrednia interakcja może mieć miejsce. W przypadku diagnostycznych ultradźwięków, które są stosowane do badania płodu podczas ciąży, używa się wyższych częstotliwości (1 – 50 MHz). To odpowiada znacznie krótszemu zakresowi długości fali od 0,15 do 0,003 cm; ale te są nadal znacznie dłuższe niż długości wiązań molekularnych i dlatego również nie są w stanie bezpośrednio wywołać jakichkolwiek zmian chemicznych (Mason i Vinatoru, 2023).

### 2.3. Absorpcja dźwięku

Podczas propagacji płaskiej fali dźwiękowej przez medium, intensywność fali zmniejsza się wraz z odległością od źródła promieniowania. Intensywność ( $I$ ) w pewnej odległości ( $d$ ) od źródła jest dana równaniem (Mason i Lorimer, 2002):

$$I = I_0 e^{(-2\alpha d)} \quad (6)$$

gdzie:

$\alpha$  – współczynnik absorpcji (tłumienia).

To tłumienie może wynikać z odbicia, załamania, dyfrakcji lub rozpraszania fali, lub może być wynikiem przekształcenia części mechanicznej (kinetycznej) energii fali w ciepło. W zastosowaniach chemicznych, które zazwyczaj odbywają się w fazie ciekłej, jest to bardzo istotny proces. Gdy cząsteczki medium wibrują pod działaniem fali dźwiękowej, doświadczają one interakcji lepkościowych, które przekształcają energię akustyczną w ciepło. Ważne jest również zrozumienie, że wzór jest poprawny tylko przy założeniu, że w ośrodku nie powstaje kawitacja. W sonochemii dodatkowo generowane będzie ciepło przez pęcherzyki kawitacyjne, które same stanowią bariery dla transmisji dźwięku poprzez odbicie, załamanie, dyfrakcję lub rozpraszanie fali ultradźwiękowej.

Zgodnie z równaniem Stokesa, współczynnik absorpcji w cieczy z powodu strat tarcia ( $\alpha_s$ ) jest dany następująco (Mason i Vinatoru, 2023):

$$\alpha_s = \frac{8\eta_s \pi^2 f^2}{3\rho c^3} \quad (7)$$

gdzie:

$\eta_s$  – jest lepkością ścinania cieczy,  
 $\rho$  – gęstość cieczy.

Wartość ( $\alpha_s/f$ ) jest stała dla danej cieczy w danej temperaturze, więc każde zwiększenie częstotliwości dźwięku ( $f$ ) musi skutkować kompensacyjnym zwiększeniem współczynnika absorpcji a tym samym szybszym tłumieniem intensywności dźwięku z odległością. Wartość ( $\alpha_s/f$ ) dla szerokiego zakresu częstotliwości w wodzie wynosi  $21,5 \times 10^{-17} \text{ cm}^{-1}$ . Używając tej wartości, możemy obliczyć, że odległości wymagane do zredukowania intensywności

dźwięku do połowy ich pierwotnej wartości przy 21,5 i 127,0 kHz wyniosą odpowiednio 35 cm i 1 km. Jednak w sonochemii, gdzie naczynia reakcyjne z reguły nie przekraczają wymiarów większych niż 1 m, wszelkie różnice w tłumieniu dźwięku między nimi przy normalnych używanych częstotliwościach będą małe i można je zignorować (Mason i Vinatoru, 2023).

Dodatkowo, należy również uwzględnić straty energii z powodu przewodnictwa cieplnego w medium. W każdej chwili region o wysokim ciśnieniu będzie miał temperaturę wyższą od średniej, podczas gdy temperatura regionów o niskim ciśnieniu będzie poniżej średniej. Ciepło będzie, więc przewodzone z obszarów o wysokiej temperaturze do obszarów o niskiej temperaturze, a sprężony obszar zwróci mniejszą ilość energii podczas rozprężania niż było to wymagane do jego sprężenia. Całkowita utrata, czyli absorpcja, spowodowana zarówno lepkością, jak i przewodnictwem cieplnym, nazywana jest klasycznym współczynnikiem absorpcji. Jednakże, gdy porównuje się wartości obliczone współczynnika absorpcji z wartościami eksperymentalnymi występują duże rozbieżności. W rzeczywistości tylko w przypadku gazów jednoatomowych zmierzona absorpcja jest równa klasycznej absorpcji. We wszystkich innych przypadkach obserwowana absorpcja jest większa niż klasyczna absorpcja o wartość nazywaną **absorpcją nadmiarową**. Aby uzyskać lepszą zgodność danych pomiarowych z teoretycznymi należy uwzględnić także inne czynniki, takie jak: siły lepkościowe kompresji, które można wyrazić za pomocą tak zwanego współczynnika lepkości objętościowej (Mason i Lorimer, 2002).

**Lepkość objętościowa** jest makroskopowym przejawem mikroskopowego zjawiska relaksacji. Na podstawie rodzaju energii zaangażowanej w relaksację, można wyróżnić jej dwa rodzaje: lepkość objętościową pozorną i lepkość objętościową wewnętrzną. **Lepkość objętościowa pozorna** jest związana z ograniczoną szybkością wymiany energii między stopniami swobody translacyjnej a wewnętrznymi stopniami swobody. **Lepkość objętościowa wewnętrzna** jest związana z relaksacją energii potencjalnej. Ten mechanizm jest głównym źródłem lepkości objętościowej w gęstych gazach i cieczach (Sharma i in., 2023).

Współczynnik tłumienia jest silnie powiązany z częstotliwością rozchodzenia się dźwięku. Wzrost częstotliwości dźwięku musi prowadzić do kompensacyjnego wzrostu współczynnika tłumienia i tym samym do szybszego tłumienia intensywności dźwięku z odległością. Ma to bardzo poważne konsekwencje. Obliczenia wyraźnie pokazują, że aby uzyskać identyczne intensywności na danej głębokości (odległości) w cieczy, konieczne będzie użycie wyższej początkowej mocy dla źródła o wyższej częstotliwości dźwięku. Na przykład, aby osiągnąć intensywność  $20 \text{ W/cm}^2$  na głębokości cieczy 10 cm (typowe naczynie reakcyjne sonochemiczne), używając źródeł dźwięku o częstotliwości 10 kHz i 10 MHz, musimy użyć ultradźwięków o początkowych intensywnościach: 20 i  $30,7 \text{ W/cm}^2$ , odpowiednio. Zagadnie to komplikuje się jeszcze bardziej w przypadku cieczy strukturalnych, które pochłaniają więcej energii na określonych częstotliwościach (Mason i Lorimer, 2002).

#### 2.4. Wielkości energetyczne pola ultradźwiękowego

W kontekście fal ultradźwiękowych, które są wykorzystywane w różnych dziedzinach, takich jak sonochemia czy diagnostyka medyczna, istotne są różne wielkości energetyczne związane z tymi falami.

Energię przenoszoną przez falę akustyczną przypadającą na jednostkę czasu nazywamy **mocą akustyczną**. Energię przypadającą na jednostkę objętości ośrodka **gęstością energii**,

a energię przechodzącą przez powierzchnię prostopadłą do kierunku rozchodzenia się fali **gęstością strumienia energii**. Średnia w czasie gęstość strumienia energii to **natężenie fali akustycznej** (Śliwiński, 2001).

Wielkości te można wyznaczyć, gdy znane są zmienne kinematyczne pola akustycznego. Energia kinetyczna warstwy medium o powierzchni (A) i grubości (dx) (tj. objętość A·dx) jest dana równaniem (Mason i Lorimer, 2002):

$$E_k = \frac{v_c^2 \rho A dx}{2} \quad (8)$$

Po zsumowaniu wszystkich elementów warstwy całkowita energia kinetyczna fali ultradźwiękowej wyraża się wzorem (Mason i Lorimer, 2002):

$$E_k = \frac{v_c^2 \rho A x}{2} \quad (9)$$

Zatem energia przypadająca na jednostkę objętości (Ax) zwana gęstością energii będzie dana przez równanie (Mason i Lorimer, 2002):

$$E = \frac{\rho v_c^2}{2} \quad (10)$$

Wartość natężenia fali, można także wyrazić, jako iloczyn gęstości energii W i prędkości rozchodzenia się fali c (Śliwiński, 2001):

$$I = Wc \quad (11)$$

Zatem natężenie fali ultradźwiękowej możemy opisać wzorem (Mason i Lorimer, 2002):

$$I = \frac{\rho c v_c^2}{2} \quad (12)$$

Dla fali progresywnej płaskiej, prędkość cząsteczek  $v_c$  jest związana z ciśnieniem akustycznym  $P_a$  równaniem (Mason i Lorimer, 2002):

$$\frac{P_a}{v_c} = \rho c \quad (13)$$

gdzie:

- $\rho$  – gęstość płynu,
- $c$  – prędkość dźwięku w medium,
- $v_c$  – prędkość cząsteczek w warstwie płynu.

Iloczyn gęstości medium i prędkości dźwięku w tym medium ( $\rho c$ ) jest znany, jako **specyficzna impedancja akustyczna** tego medium. Im większa impedancja akustyczna, tym większa amplituda ciśnienia dźwiękowego (Mason i Vinatoru, 2023):

$$P_A = v_0 \rho c \quad (14)$$

gdzie:

- $v_0$  – jest maksymalną prędkością cząsteczek w medium.

Zatem maksymalna prędkości cząsteczek ( $v_0$ ) dla oscylacyjnego ciśnienia akustycznego ( $P_A$ ) jest dana równaniem (Mason i Lorimer, 2002):

$$v_0 = \frac{P_A}{\rho c} \quad (15)$$

W związku z tym intensywność fali dźwiękowej może być wyrażona jako (Mason i Lorimer, 2002):

$$I = \frac{P_A^2}{2\rho c} \quad (16)$$

Intensywność dźwięku jest proporcjonalna do kwadratu amplitudy ciśnienia akustycznego i odwrotnie proporcjonalna do prędkości rozchodzenia się dźwięku i gęstości ośrodka ciekłego.

Ze wzoru 16 wynika, że natężenie fali płaskiej w ośrodku, gdzie nie ma strat jest stałe, niezależnie od odległości. Wzór na natężenie fali akustycznej jest dobrym przybliżeniem dla fal o małej amplitudzie i często używany w zastosowaniach biernych (diagnostyce ultradźwiękowej). Jest on jednak mało przydatny w zastosowaniach czynnych, w tak zwanej technice dużych mocy (Śliwiński, 2001).

Aby zmierzyć intensywność dźwięku w danym punkcie w medium, należy określić maksymalną prędkość cząsteczek  $v_0$  lub maksymalną amplitudę ciśnienia  $P_A$ . W praktyce jest to niezwykle trudne, dlatego w większości zastosowań sonochemicznych wystarczające jest kalorymetryczne określenie całkowitej energii ultradźwiękowej dostarczanej do medium. Poniżej przedstawiono przykład obliczonych parametrów fizycznych w trakcie rozchodzenia się fali ultradźwiękowej o częstotliwości 20 kHz i intensywności 1 W/cm<sup>2</sup> przechodzącą przez wodę w temperaturze pokojowej. Przyjmując gęstość wody ( $\rho$ ) równą 1000 kg/m<sup>3</sup> i prędkość dźwięku ( $c$ ) równą 1500 m/s, maksymalna amplituda ciśnienia ( $P_A$ ) wyniesie  $1,73 \times 10^{-5}$  N/m<sup>2</sup>. Oznacza to, że ciśnienie akustyczne zmienia się od około +1,7 atm. do -1,7 atm. dwadzieścia tysięcy razy na sekundę. Maksymalne prędkości cząsteczek mogą być obliczone jako  $11,55 \times 10^{-2}$  m/s i  $9,18 \times 10^{-5}$  m/s, odpowiednio. Można również łatwo wykazać, że przyspieszenie cząsteczek, wynosi  $1,45 \times 10^4$  m/s<sup>2</sup> i jest około 1600 razy większe niż przyspieszenie działające na skutek grawitacji (Mason i Lorimer, 2002).



### 3. PRZEPLYWY AKUSTYCZNE I MIKROJETY

W wyniku oddziaływania ultradźwięków z materią, zwłaszcza z cieciami, gazami, a także z ciałami stałymi, dochodzi do szeregu różnych zjawisk fizycznych i chemicznych. W zależności od zastosowanej częstotliwości, intensywności oraz medium, ultradźwięki mogą generować wiele zjawisk, które mają praktyczne zastosowanie w przemyśle, medycynie oraz naukach przyrodniczych. Jednym z ciekawszych zjawisk generowanym przez ultradźwięki o dużym potencjale wdrożeniowym jest zjawisko przepływu akustycznego. Przepływy akustyczne, generowane przez ultradźwięki, mają wiele obiecujących perspektyw w różnych dziedzinach, w tym w biotechnologii, chemii, inżynierii materiałowej i medycynie. Ich zastosowanie rozwija się dzięki możliwościom precyzyjnego sterowania przepływami w mikroskali, intensyfikacji procesów chemicznych oraz poprawie efektywności przemysłowej.

#### 3.1. Definicja i rodzaje przepływów akustycznych

Stan elementów objętościowych cieczy, przez które propaguje fala akustyczna, jest opisywany przez oscylacje ciśnienia i prędkości. W idealnej cieczy czasowo uśrednione przesunięcie cząsteczek, czyli przepływ cieczy netto, wynosi zero w całej objętości. Jednak w rzeczywistych cieczech, tłumienie lepkościowe powoduje, że przesunięcia netto cząsteczek cieczy w każdym cyklu oscylacji są różne od zera, co prowadzi do powstania globalnych przepływów. Tak więc, **strumień akustyczny** to stabilny przepływ cieczy utworzony przez tłumienie akustyczne fali (Wiklund i in., 2012).

#### Charakterystyka strumienia akustycznego

Strumienie akustyczne znacznie różnią się między sobą w zależności od mechanizmu tłumienia fali akustycznej. Kluczowe aspekty, które wpływają na te różnice to:

**Prędkość strumienia.** Prędkość strumienia może wynosić od kilku milimetrów na sekundę w przypadku wolnego strumienia, do kilku centymetrów na sekundę lub więcej w przypadku szybkiego strumienia.

**Długość strumienia.** Długość strumienia może wahać się od kilku mikrometrów w przypadku mikrostrumienia do kilku centymetrów w przypadku strumienia objętościowego.

**Geometria przepływu.** Strumień może przybierać formę strumienia prostego lub wirów, w zależności od warunków i konfiguracji.

Różnice pomiędzy strumieniami wynikają przede wszystkim z częstotliwości i natężenia fal ultradźwiękowych a także geometrii układu, w którym propagowane są ultradźwięki. W zależności od różnych procesów formowania możemy wyróżnić następujące rodzaje przepływów akustycznych:

- przepływ napędzany przez granice (Nyborg, 1958),
- przepływ Eckarta (Eckart, 1948),
- mikrostrumień kawitacyjny (Nyborg, 1958).

### 3.2. Przepływ napędzany przez granice

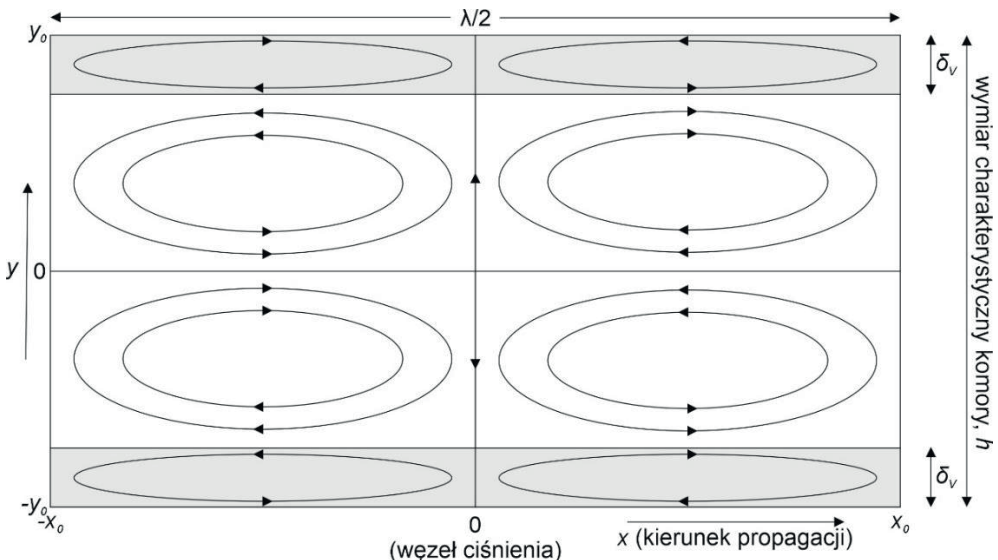
**Strumień akustyczny napędzany przez warstwę graniczną** powstaje w wyniku tłumienia energii akustycznej w warstwie granicznej cieczy wzdłuż dowolnej granicy stałej, której długość (w kierunku propagacji akustycznej) jest porównywalna lub większa niż jedna czwarta długości fali akustycznej. Ponadto, strumień jest zazwyczaj obserwowany we wnękach cieczy, gdzie, co najmniej jeden wymiar prostopadły do kierunku propagacji akustycznej jest porównywalny pod względem wielkości do długości fali akustycznej (Wiklund i in. 2012).

Przepływ napędzany przez granice można podzielić na:

- przepływ Schlichtinga (znany również jako strumień akustyczny wewnętrznej warstwy granicznej),
- przepływ Rayleigha (znany również, jako strumień akustyczny zewnętrznej warstwy granicznej) (Yang i in. 2023).

W przypadku fali stojącej, która jest równoległa do powierzchni, tłumienie lepkościowe generuje stabilny przepływ pędu, który jest zwykle skierowany od strzałek ciśnienia do węzłów ciśnienia blisko powierzchni stałej. Ze względu na przestrzennie ustalone węzły i strzałki ciśnienia, skutkuje to stałą warstwą wirów granicznych, określaną jako wewnętrzne strumienie warstwy granicznej lub **strumienie Schlichtinga**.

Po ustabilizowaniu się, przepływ strumienia wewnętrznej warstwy granicznej generuje przeciwnie rotujące wiry strumienia w objętości cieczy, nazywane strumieniem zewnętrznej warstwy granicznej lub **strumieniem Rayleigha** (Wiklund i in. 2012).



Rys. 3. Schematyczne przedstawienie strumieni Schlichtinga i Rayleigha (opracowanie własne na podstawie (Wiklund i in. 2012))

Na rysunku 3 schematycznie przedstawiono strumienie wewnętrznej (strumień Schlichtinga) i zewnętrznej (strumień Rayleigha) warstwy granicznej. Można zauważyć, że zazwyczaj występuje para wir – antywir na długości półfali wzdłuż kierunku propagacji akustycznej. Ściana wibrująca równolegle do siebie generuje falę ścinającą, której amplituda jest osłabiona w obrębie warstwy granicznej oscylującej Stokesa. Efekt ten jest lokalizowany na długości tłumienia o charakterystycznej wielkości (Yang, i in., 2023):

$$\delta_{wl} = \sqrt{\frac{\mu}{\rho\pi f}} \quad (17)$$

gdzie:

- $\delta_{wl}$  – grubość warstwy lepkościowej (ang. viscous boundary layer thickness),
- $\mu$  – lepkość dynamiczna cieczy,
- $\rho$  – gęstość cieczy.

Należy zauważyć, że omawiany powyżej przepływ akustyczny jest zasadniczo napędzany przez przestrzenną zmianę naprężenia Reynoldsa, czyli średnią wartość strumienia pędu akustycznego (Nyborg, 1958).

Strumień akustyczny napędzany przez warstwę graniczną jest szczególnie wyraźny, gdy zachodzi warunek (Landau i Lifshitz, 2013):

$$\lambda \gg h \gg \delta_v \quad (18)$$

To oznacza, że długość fali ultradźwiękowej jest dużo większa niż długość komory cieczy, a ta z kolei od głębokości penetracji lepkościowej, która w oscylacyjnym przepływie jest dana wzorem (Landau i Lifshitz, 2013):

$$\delta_v = \sqrt{\frac{2\nu_{lk}}{\omega}} \quad (19)$$

gdzie:

- $\nu_{lk}$  – lepkość kinematyczna,
- $\omega$  – częstotliwość kątowna fali akustycznej.

Ze wzoru 19 wynika, że przy dużych częstotliwościach rzędu MHz wymagane są małe długości komory roboczej, aby zaobserwować przepływ napędzany przez granice (rzędu 1 mm). W takich przypadkach przepływ Schlichtinga, który dotyczy wewnętrznej warstwy granicznej staje się niewidoczny.

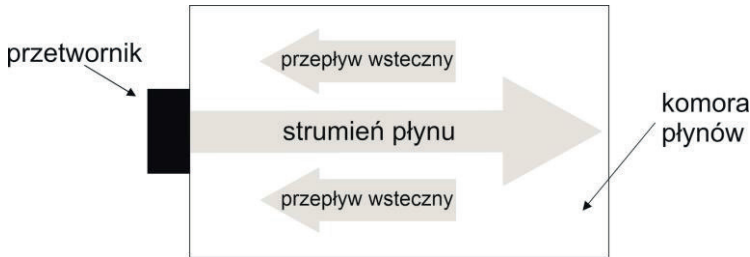
### 3.3. Przepływ Eckarta

**Przepływ Eckarta** to stabilny, ogólny przepływ na dużą skalę o charakterze wiru, spowodowany dyssypacją energii, gdy silne fale dźwiękowe propagują się w wolnej przestrzeni, co jest głównie związane z lepkością medium płynnego (Yang i in., 2023).

Kiedy fala akustyczna propaguje się przez ciecz, część energii akustycznej jest absorbowana przez ciecz w tempie zazwyczaj proporcjonalnym do kwadratu częstotliwości (zgodnie z prawem Stokesa dla tłumienia dźwięku). Amplituda fali akustycznej ulega osłabieniu, co



powoduje spadek amplitudy ciśnienia akustycznego wraz z odległością od źródła akustycznego. Utrata energii akustycznej prowadzi do powstania stałego przepływu pędu, tworząc strumień cieczy w kierunku propagacji fali akustycznej. W przypadku strumienia cieczy powstającego w obrębie mikrofluidycznej komory, zazwyczaj dochodzi do powstania wiryczności, co skutkuje krążeniem cieczy w części lub w całej komorze. Typowy przepływ Eckarta, obejmujący przepływ wsteczny, powstaje w wyniku ograniczenia przestrzeni, w której zachodzi przepływ akustyczny (rys. 4).



Rys. 4. Schemat powstawania przepływu Eckarta (opracowanie własne na podstawie (Wiklund i in., 2012))

Przepływ Eckarta może generować strumienie o prędkościach do kilku centymetrów na sekundę (Matsuda i in., 2006). Długość komory, w której emitowana jest fala akustyczna, musi być porównywalna lub większa od długości tłumienia akustycznego. Dla przykładu według Squires i Quake (2005) przy częstotliwości 50 MHz w wodzie długość ta wynosi 8,3 mm.

### 3.4. Mikrostrumień kawitacyjny

**Mikrostrumień kawitacyjny** to przepływ indukowany przez pęcherzyki podlegające oscylacjom w wyniku działania pola akustycznego (Jalal i Leong, 2018).

W tym miejscu należy podkreślić, że mikrostrumień kawitacyjny jest zupełnie innym zjawiskiem niż strumień cieczy powstający w wyniku zapadnięcia się pęcherzyka kawitacyjnego (tzw. micro-jet), który zostanie omówiony w dalszej części opracowania. Pomimo, że strumień typ micro-jet jest przepływem wywołanym akustycznie, nie jest formą strumienia akustycznego.

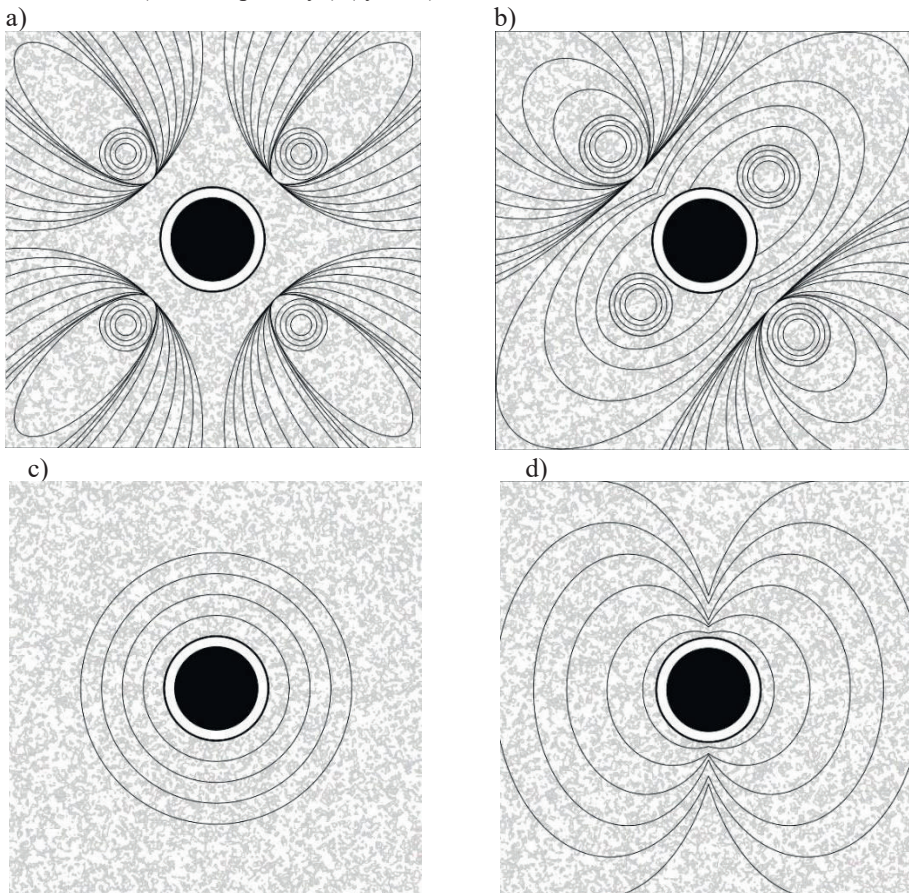
Cechą, która odróżnia mikrostrumień kawitacyjny od innych form strumienia indukowanego warstwą przyścienną, jest to, że wymuszona oscylacja pęcherzyków, poddawanych działaniu ultradźwięków o częstotliwościach rezonansowych lub bliskich rezonansowi, prowadzi do lokalnego wzmocnienia prędkości pierwszego rzędu. To silne pole akustyczne rozpraszane przez pęcherzyki kawitacyjne jest źródłem mikrostrumienia kawitacyjnego. Dodatkowe straty akustyczne generują stosunkowo wysokie prędkości strumieni, które są o kilka rzędów wielkości większe niż prędkości strumienia wokół podobnej wielkości ciał stałych (Wiklund i in., 2012).

Możemy wyróżnić różne tryby strumieniowania kawitacyjnego:

- oscylacje translacyjne wzdłuż jednej osi,
- oscylacje eliptyczne,

- oscylacje kołowe,
- oscylacje objętościowe.

Jeśli bąbelek porusza się wyłącznie w translacji (ruch liniowy), wynikowy wzór mikrostrumieniowania składa się z czterech wirów (wzór "kwadropolowy") (rys. 5a). W przypadku oscylacji eliptycznej pęcherzyk porusza się po ścieżce eliptycznej, tworząc z reguły dwa wiry wewnętrzne blisko powierzchni pęcherzyka, które obracają się w jednym kierunku i **dwa zewnętrzne wiry** na zewnętrznych krańcach pola przepływu, które obracają się w przeciwnym kierunku do wirów wewnętrznych (rys. 5b). Oscylacje kołowe są szczególnym przypadkiem przepływów mikrostrumieniowych spowodowanych eliptycznym ruchem pęcherzyków i mają miejsce, gdy główne i mniejsze osie elipsy są równe, tworząc ścieżkę kołową. W tym przypadku wzór mikrostrumienia jest pojedynczym wirem wyśrodkowanym na pęcherzyku (rys. 5c). W przypadku oscylacji objętościowych wynikowy wzór składa się z dwóch wirów (wzór "dipolowy") (rys. 5d).



Rys. 5. Rodzaje oscylacji pęcherzyków kawitacyjnych a) translacyjna, b) eliptyczna, c) kołowa, d) objętościowa (opracowanie własne na podstawie (Tho i in., 2007))

Gdy obecnych jest kilka pęcherzyków o zbliżonej wielkości, wokół każdego pęcherzyka powstają wzorce kwadrupolowe, wiry koliste, wiry eliptyczne oraz dipole, tak jak w przypadku pojedynczego bąbelka przy danej częstotliwości. Efektem tego jest złożony wzór utworzony przez kombinację wzorców dla poszczególnych bąbelków (Tho i in., 2007).

Maksymalne prędkości strumienia kawitacyjnego, jakie uzyskano dla różnych trybów oscylacji, wahają się w granicach od 100 do 400  $\mu\text{m/s}$  (Tho i in., 2007).

### 3.5. Wykorzystanie przepływów akustycznych

Efekt przepływu akustycznego wzbudził szerokie zainteresowanie i jest przedmiotem badań ze względu na jego znaczącą rolę w wzmocnieniu mieszania materiałów (Gelin i in., 2019; Nama i in., 2016), wzmocnieniu wymiany ciepła w przepływie (Tajik i in., 2013; Chen i in., 2021; Jiang i in., 2021; Kumar i in., 2021) oraz niszczeniu struktury warstwy granicznej (Ghani i in., 2021).

Kolejnym bardzo obiecującym obszarem zastosowań strumieni akustycznych jest **mikrofluidyka**. Jest to szybko rozwijająca się dziedzina, która przynosi nowe możliwości w badaniach naukowych, diagnostyce i przemyśle. Mikrofluidyczne urządzenia są używane do manipulowania bardzo małymi objętościami płynów, często w zakresie mikrolitrów lub nanolitrów. Ich działanie opiera się na sieciach mikrokanalików o rozmiarach od kilkudziesięciu do kilkuset mikrometrów, przez które przepływają płyny.

Strumień Rayleigha jest szeroko stosowany w dziedzinie pułapkowania i manipulacji cząstkami akustycznymi. Strumień Rayleigha został wykorzystany, między innymi do aglomeracji komórek drożdżowych i kulek polimerowych o rozmiarach od 1 do 25  $\mu\text{m}$  (Spengler i in., 2003), efektywnego mieszania płynów w mikrokanałach rezonansowych (Bengtsson i Laurell, 2004) oraz manipulacji rozmiarami cząstek stałych (Barnkob i in., 2010).

Strumień Eckerta nie jest dominującą formą strumienia akustycznego obserwowaną w urządzeniach mikrofluidycznych. Głównym powodem tego stanu rzeczy jest fakt, że efekty warstwy przyściennej dominują nad efektami objętościowymi w skali mikro, co prowadzi do dominacji strumienia Rayleigha nad strumieniem Eckarta. Sugerowaną aplikacją strumienia mogą być procesy oczyszczania, jeśli byłyby one połączone z pułapkowaniem cząsteczek (Wiklund i in., 2012).

Mikrostrumień kawitacyjny jest stosowany zarówno do generowania przepływów w całej objętości, jak i do generowania przepływów ukierunkowanych. W zależności od ciśnienia akustycznego i wielkości pęcherzyka możliwe jest osiągnięcie cyrkulacji przepływu w szerokim zakresie od nanolitrów do mililitrów. Dwa zastosowania mikrostrumienia kawitacyjnego, które zyskały najwięcej uwagi, to mikromieszanie i porowanie błony komórkowej. Mikromieszanie w mikrofluidyce stanowi wyzwanie techniczne, gdyż jest utrudnione przez małą wartość liczby Reynoldsa. Jednocześnie jest kluczowe dla zapewnienia jednorodności cieczy, zwiększenia szybkości reakcji chemicznych i transferu ciepła (Wiklund i in., 2012).

Ahmed i in. (2009) wykazali, że zastosowanie mikrostrumienia kawitacyjnego prowadzi do pełnego wymieszania cieczy w ciągu kilku mikrosekund w urządzeniach przepływowych o wydajności przepływu przekraczającej 10 mL/min. Z kolei Liu i in. (2003) uzyskali pięciokrotne zwiększenie szybkości hybrydyzacji DNA przy zastosowaniu mikrostrumienia kawitacyjnego. Mikrostrumieniowanie akustyczne, dzięki swojej zdolności do generowania precyzyjnych przepływów w mikroskali, otwiera nowe możliwości także w medycynie i biologii. Jego zastosowanie w sonoporacji, sonotrombolizie, mikromieszaniu oraz stymulacji

komórek pokazuje potencjał tego zjawiska w wywoływaniu korzystnych bioefektów, które mogą być wykorzystane w nowoczesnych terapiach i badaniach naukowych. Mikrostrumieniowanie generowane przez oscylujące pęcherzyki może powodować lokalne naprężenia w błonach komórkowych, prowadząc do tymczasowego i odwracalnego zwiększenia przepuszczalności błon komórkowych. Zjawisko to zwane odwracalną sonoporacją ułatwia wnikanie leków, genów lub innych terapeutyków do wnętrza komórek, co jest szczególnie przydatne w terapii genowej oraz dostarczaniu leków na poziomie komórkowym.

Odwracalna sonoporacja została zaobserwowana min. przez Wu i in. (2002) w zawieszynie limfocytów *Jurkat* poddanych działaniu ultradźwięków o częstotliwości 21,4 kHz. Chore komórki były znacznie bardziej podatne na efekty wywołane mikrostrumieniowaniem. Dla tej samej wielkości naprężenia ścinającego chore komórki ulegały nieodwracalnemu uszkodzeniu błony komórkowej, podczas gdy komórki zdrowe regenerowały się zamykając pory i przywracając swoją integralność. Próg odwracalnej sonoporacji został określony na 7 minut.

Mikrostrumieniowanie może poprawiać dystrybucję środków trombolitycznych, takich jak tPA (tkankowy aktywator plazminogenu - proteaza serynowa) w miejscu zakrzepu (Francis i in., 1995; Perren i in., 2007). Umożliwia to bardziej efektywne rozpuszczanie zakrzepów krwi, co jest kluczowe w leczeniu udarów oraz innych chorób naczyniowych. Stałe lub quasi-stałe naprężenia wywołane mikrostrumieniowaniem mogą wpływać na mechaniczne właściwości komórek i tkanek (Du i in., 2022). Badania pokazują, że mikrostrumieniowanie może przyspieszać proliferację komórek macierzystych oraz sprzyjać ich różnicowaniu w specjalizowane typy komórek. Jest to potencjalnie użyteczne w inżynierii tkankowej oraz regeneracji tkanek (Manasseh, 2015).

### 3.6. Mikrojety

Podczas emisji ultradźwięków w ośrodku ciekłym ma miejsce jeszcze jeden ważny fenomen polegający na formowaniu się mikrostrumienia przechodzącego przez zapadający się pęcherzyk kawitacyjny. Mikrostrumień ten będzie tu nazywany **mikrojetem**, aby odróżnić go od mikrostrumienia kawitacyjnego powstającego wokół oscylującego pęcherzyka.

W momencie zapadania się ciśnienie wewnątrz pęcherzyka kawitacyjnego jest znacznie niższe niż ciśnienie zewnętrzne w cieczy, co powoduje, że pęcherzyk zaczyna się kurczyć, a jego objętość zmniejsza. Kiedy sferyczna symetria otoczenia pęcherzyka jest zakłócona przez granicę (ściana stała, powierzchnia wolna lub inny pęcherzyk) lub inne czynniki (gravitacja, translacja pęcherzyka, fala uderzeniowa), ciśnienie cieczy wokół pęcherzyka także jest niejednorodne. Asymetria spowodowana obecnością pobliskiej ściany prowadzi do powstania strefy wysokiego ciśnienia nad pęcherzykiem, co powoduje spłaszczenie górnej powierzchni pęcherzyka. Wtedy ciecz zaczyna wnikać do pęcherzyka, tworząc tzw. mikrojet. W końcowej fazie strumień dociera do dolnej powierzchni pęcherzyka, sam zaś pęcherzyk przybiera postać toroidu. Po tym strumień kontynuuje swój ruch i ostatecznie uderza w powierzchnię stałą (Manasseh, 2015; Sonde i in., 2018, Zhang, i in., 2024). W zależności od odległości pęcherzyka od granicy, strumień może osiągać prędkości rzędu 100 m/s lub więcej (Gallego-Juarez i Graff, 2014).

Penetracja strumienia zachodzi również, gdy dwa sąsiednie pęcherzyki zapadają się jednocześnie (Bremond, i in., 2006). Inną sytuacją jest zjawisko wnikania strumienia płynu do

pęcherzyka podczas jego zapadania się pod wpływem przemieszczającej się fali ultradźwiękowej (Calvisi i in., 2007; Yasui, 2018). Ciśnienie uderzenia można obliczyć z następującego równania (Gu i in., 2021):

$$P_{jet} = \frac{\rho_w c_{dw} \rho_m c_{dm}}{\rho_w c_{dw} + \rho_m c_{dm}} v_{jet} \quad (20)$$

gdzie:

- $P_{jet}$  – ciśnienie generowane przez strumień wodny uderzający w granicę,
- $\rho_w$  i  $c_{dw}$  – gęstość i prędkość dźwięku w wodzie,
- $\rho_m$  i  $c_{dm}$  – gęstość i prędkość dźwięku w mikrostrumieniu,
- $v_{jet}$  – prędkość mikrostrumienia.

Pomiary przeprowadzone przez Vogela i Lauterborna (1988) potwierdziły, że nawet zapadanie się w kontakcie z granicą zawsze jest związane z emisją fali uderzeniowej, której amplituda ciśnienia szacowana jest na około 1 GPa (Jones i Edwards, 1960).

W zależności od odległości od ściany możemy wyróżnić dwa tryby zapadania się pęcherzyków kawitacyjnych: symetryczny i niesymetryczny. Idealne sferyczne zapadanie się można osiągnąć tylko w szczególnych warunkach, gdzie gradient ciśnienia hydrostatycznego nie wpływa na pęcherzyk. Gdy solidna ściana znajduje się blisko pęcherzyka, pęcherzyk zapada się asymetrycznie. Główna fala uderzeniowa generowana podczas zapadania się idealnego sferycznego pęcherzyka osiąga wyższe ciśnienie, niż ta powstająca w wyniku zapadania się pęcherzyka o kształcie niesferycznym (Zhang i in., 2024).

## 4. ZJAWISKO I MECHANIZM KAWITACJI AKUSTYCZNEJ

### 4.1. Definicja i rodzaje kawitacji

Kawitacja to zjawisko fizyczne polegające na powstawaniu i gwałtownym zaniku pęcherzyków gazowych (lub pary) w cieczy. Proces ten zachodzi, gdy lokalne ciśnienie w cieczy spada poniżej jej ciśnienia parowania, co prowadzi do szybkiego tworzenia się pęcherzyków. Po powstaniu pęcherzyki zapadają się w ciągu mikrosekund, uwalniając lokalnie ogromną ilość energii. Ten proces prowadzi do wzrostu temperatury i ciśnienia oraz do wystąpienia miejscowych turbulencji i intensywnej cyrkulacji cieczy w reaktorze (Mason, 1992). Kawitacja akustyczna jest generowana w wyniku oddziaływania ultradźwięków w zakresie częstotliwości od 16 kHz do 2 MHz (Zhu i in., 2024).

Zjawiska kawitacji akustycznej można sklasyfikować jako przejściowe lub stabilne, w zależności od parametrów operacyjnych i składu cieczy. **Kawitacja stabilna** pojawia się wtedy, gdy pęcherzyki kawitacyjne oscylują przez wiele cykli, rosnąc i kurcząc się bez gwałtownej implozji. Występuje przy niższych intensywnościach ultradźwięków ( $1 - 3 \text{ W/cm}^2$ ) (Ashokkumar, 2011). **Kawitacja przejściowa** ma miejsce wtedy, gdy pęcherzyki kawitacyjne gwałtownie rosną i zapadają się w krótkim czasie (mniej niż jeden cykl), generując intensywne mikroskopijne fale uderzeniowe i wysokie ciśnienie. Występuje przy wyższych intensywnościach ultradźwięków (powyżej  $10 \text{ W/cm}^2$ ) (Ashokkumar, 2011).

Ważne jest, aby oszacować maksymalny rozmiar osiągnięty przez pęcherzyk przed jego zapadnięciem się, ponieważ umożliwi to określenie wielkości zmian temperatur i ciśnień uzyskanych podczas procesów kawitacyjnych. Ponadto, oszacowanie czasu życia pęcherzyka umożliwi ocenę strefy wpływu w reaktorze. Pomiar kawitacji można przeprowadzać zarówno teoretycznie, jak i eksperymentalnie (Brennen, 2013).

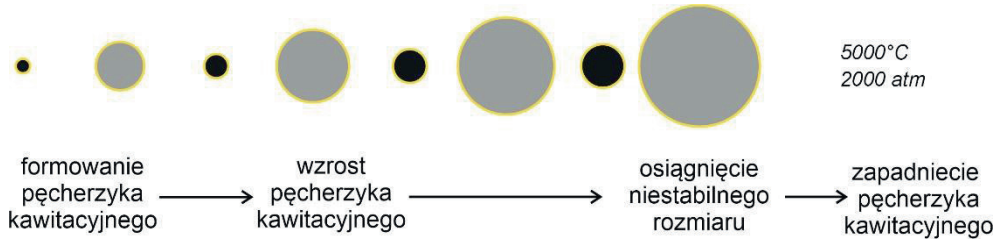
### 4.2. Szczegółowy mechanizm kawitacji

Mechanizm powstawania zjawiska kawitacji jest procesem złożonym i składa się z kilku etapów (rysunek 6). W pierwszym etapie dochodzi do formowania się pęcherzyków kawitacyjnych. Jest to spowodowane powstawaniem lokalnych rozerwań ośrodka ciekłego pod wpływem naprężeń rozciągających występujących w fazie rozrzedzeń fali. W miejscach rozerwania ośrodka powstają mikroskopijne kawerny, które bardzo szybko wypełniają się odparowaną cieczą, gazem rozpuszczonym w cieczy lub kombinacją obu płynów. Z tego względu możemy wyróżnić trzy rodzaje kawitacji: parową, gazową lub parowo-gazową.

Kawitacja parowa występuje wtedy, gdy pęcherzyki bądź kawerny kawitacyjne wypełnione są parą danej cieczy. Kawitacja gazowa powstaje w wyniku dyfuzji gazów rozpuszczonych w cieczy do pęcherzyków kawitacyjnych. Kawitacja parowo-gazowa występuje na skutek wypełnienia pęcherzyków zarówno parami cieczy jak również gazami rozpuszczonymi w cieczy.

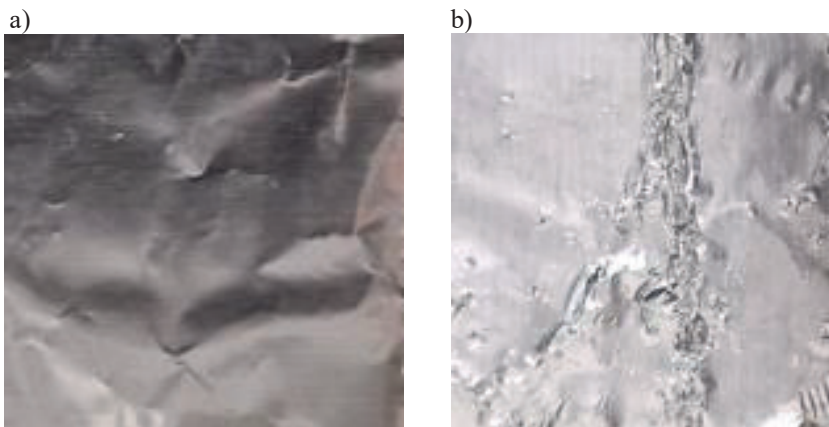
W kolejnym etapie pęcherzyki rosną i pulsują w sposób wymuszony przez kolejne fazy fali ultradźwiękowej. W fazie ściskania spowodowanej wzrostem ciśnienia cieczy pęcherzyk nie jest w stanie utrzymać swojego kształtu i zaczyna się gwałtownie kurczyć. Gdy wielkość ciśnienia przekroczy granice ciśnienia krytycznego pęcherzyki gwałtownie implodują, co oznacza, że zapadają się z dużą prędkością, generując lokalne fale udarowe, które rozchodzą się w cieczy.

Przy stałym natężeniu fali ultradźwiękowej wytwarza się stan równowagi dynamicznej pomiędzy powstającymi, a zapadającymi się pęcherzykami kawitacyjnymi. Powstałe fale udarowe generują szum kawitacyjny, a także powodują mikroskopijne uszkodzenia w materiałach, z którymi ciecz ma kontakt.



Rys. 6. Mechanizm formowania i zapadania się pęcherzyka kawitacyjnego (opracowanie własne)

Efekty oddziaływania kawitacji najlepiej obserwować na folii aluminiowej, która dzięki swojej cienkiej strukturze jest szczególnie podatna na zmiany wywołane implozją pęcherzyków kawitacyjnych. Pod wpływem mikrostrumieni i lokalnie wysokich ciśnień na powierzchni folii pojawiają się charakterystyczne ślady w postaci wgłębień, mikropęknięć i mechanicznego odrywania materiału na poziomie mikroskopowym. Proces ten prowadzi do zmatowienia powierzchni, zmian strukturalnych oraz stopniowej degradacji folii, co czyni ją idealnym materiałem do analizy intensywności zjawisk kawitacyjnych. Zdjęcia przedstawiają wyraźne przykłady tych zmian, ukazując szczegółowe uszkodzenia i deformacje. Przykłady degradacji folii aluminiowej pod wpływem oddziaływania ultradźwięków pokazano na rysunku 7.



Rys. 7. Proces degradacji folii aluminiowej pod wpływem działania ultradźwięków: a) stan folii przed ekspozycją ultradźwiękową, b) stan folii po ekspozycji na ultradźwięki (opracowanie własne)

### 4.3. Parametry pola kawitacyjnego

Ze względu na złożoność zjawisk trudno jest obiektywnie porównać zakres i dynamikę kawitacji akustycznej przy różnych parametrach procesowych, takich jak różne właściwości cieczy lub charakterystyki urządzenia ultradźwiękowego.

Na potrzeby praktyczne do oceny warunków występowania i oceny natężenia kawitacji można użyć następujących parametrów (Wójs, 2004):

- liczba kawitacji,
- wymiary i struktura obłoku kawitacyjnego,
- wskaźniki energetyczne.

### 4.4. Liczba kawitacji

W celu wyznaczenia progów kawitacji stosuje się bezwymiarowy parametr zwany liczbą kawitacyjną. W przypadku kawitacji hydrodynamicznej wyraża się ona wzorem (Franc i in., 2004; Wójs, 2004):

$$L_k = \frac{p_\infty - p_v(T)}{\Delta p} = \frac{p_\infty - p_v(T)}{\frac{1}{2}\rho v_\infty^2} \quad (21)$$

- $L_k$  – liczba kawitacyjna,
- $p_\infty$  – ciśnienie cieczy w dużej odległości od pęcherzyka kawitacyjnego,
- $p_v$  – ciśnienie pary nasyconej przy danej temperaturze,
- $v_\infty$  – prędkość w obszarze niezakłóconym,
- $\rho$  – gęstość płynu,
- $\Delta p$  – różnica ciśnień.

Im niższa liczba kawitacyjna, tym większe prawdopodobieństwo wystąpienia kawitacji. Chociaż ostatnio podjęto próby uzyskania podobnego parametru dla kawitacji akustycznej do dziś nie ma konsensusu, co do tzw. liczby kawitacyjnej w kawitacji akustycznej (Dular i Petkovšek, 2018). Kozmus i in. (2022) zaproponowali następujące równanie do określenia liczby kawitacyjnej:

$$L_k = \frac{2(p_\infty - p_v(T_\infty))cA_s}{\pi^2 M} \quad (22)$$

gdzie:

- M – moc emitowana przez sondę ultradźwiękową,
- $A_s$  – powierzchnia sondy ultradźwiękowej,
- c – prędkość dźwięku w cieczy.

Jednakże formuła ta, jak i kolejne parametry dotyczące kawitacji wyprowadzone przez tych autorów (Kozmus i in., 2022) wymagają szerszej walidacji empirycznej.



#### 4.5. Wymiary i struktura obłoku kawitacyjnego

Natężenie kawitacji hydrodynamicznej powstającej przy opływie ciał stałych można określić poprzez wyznaczenie wymiarów obłoku kawitacyjnego (Wójs, 2004). Natężenie kawitacji można wyrazić także gęstością obłoku kawitacyjnego, który odpowiada stosunkowi całkowitej liczby lub objętości pęcherzyków kawitacyjnych do jednostki objętości obłoku. Oba te parametry mogą być także z powodzeniem stosowane do oceny natężenia kawitacji akustycznej. Struktura obłoku kawitacyjnego może być określona pośrednio za pomocą technik optycznych (stereoskopia, mikroskopia świetlna), akustycznych, elektrycznych czy absorpcyjnych.

#### 4.6. Wskaźniki energetyczne

Miarą natężenia kawitacji może być funkcja widmowa gęstości mocy ( $G(f)$ ), która wyraża średnią gęstość strumienia energii implodujących pęcherzyków w stosunku do powierzchni ograniczającej przepływ kawitacyjny (Wójs, 2004):

$$G(f) = \frac{1}{bt} \int_0^t s^2(t, f, b) dt \quad (23)$$

$t$  – czas uśredniania,

$s(t, f, b)$  – część sygnału wejściowego ( $s(t)$ ) na wyjściu wąskopasmowego filtra o szerokości  $b$  i częstotliwości środkowej ( $f$ ).

Kolejnym wskaźnikiem energetycznym jest wyróżnik strumienia energii doprowadzanej do wydzielonej ścianki ME (Wójs, 2004):

$$ME = \frac{1}{t} \sum_{i=1}^N n_i p_i^2 \quad (24)$$

$n_i$  – liczba impulsów o ciśnieniu  $p_i$  zliczonych w czasie  $t$ .

#### 4.7. Czynniki wpływające na próg i intensywność kawitacji

Intensywność kawitacji jest kluczowa dla wysokiej efektywności procesów, jakości produktu oraz oszczędności energii. Poprawienie intensywności kawitacji może zwiększyć wydajność wielu procesów, takich jak homogenizacja, oczyszczanie ścieków czy ekstrakcja składników aktywnych. Lepsza kontrola kawitacji może prowadzić do wyższej jakości produktów końcowych poprzez dokładniejsze wymieszanie, rozbicie aglomeratów czy uzyskanie wyższego stężenia substancji czynnej. Optymalizacja warunków kawitacyjnych pozwala na uzyskanie pożądaných efektów przy mniejszym zużyciu energii, co jest korzystne zarówno z ekonomicznego, jak i ekologicznego punktu widzenia.

Na intensywność kawitacji wpływają wiele czynników, które można podzielić na fizyczne parametry fali akustycznej, parametry operacyjne i konstrukcyjne reaktorów ultradźwiękowych oraz cechy fizykochemiczne ośrodka ciekłego i matrycy produktu. Do najważniejszych czynników należy zaliczyć:

1. Fizyczne parametry fali akustycznej: częstotliwość, amplituda, intensywność ultradźwięków.
2. Parametry operacyjne: ciśnienie, temperatura, czas ekspozycji.

3. Aspekty konstrukcyjne reaktorów ultradźwiękowych: kształt i rozmiar reaktora, materiał reaktora.
4. Fizykochemiczne cechy ośrodka ciekłego: lepkość, gęstość, napięcie powierzchniowe.
5. Fizykochemiczne cechy matrycy surowca: zanieczyszczenia i dodatki, skład chemiczny.

#### 4.7.1. Częstotliwość akustyczna

Częstotliwość ultradźwięków jest kluczowym parametrem w różnych technologiach ultradźwiękowych, wpływającym na sposób, w jaki fale ultradźwiękowe oddziałują z materiałami i medium, w którym się propagują. Częstotliwość ultradźwięków jest wyrażana, jako liczba drgań fal dźwiękowych na sekundę, i jest mierzona w hercach (Hz). W kontekście ultradźwięków, oznacza to stosowanie częstotliwości wyższych niż 20 kHz (20 000 Hz).

Próg kawitacji jest silnie uzależniony od częstotliwości, ponieważ dla danego pola akustycznego tylko te pęcherzyki, które mają częstotliwość rezonansową większą niż częstotliwość akustyczna, będą ulegały pulsacji. W związku z tym, gdy częstotliwość akustyczna wzrasta, rozmiar pęcherzyka kawitacyjnego maleje, co wpływa na próg kawitacji. Wzrost częstotliwości oznacza krótsze czasy zapadania i niższy maksymalny rozmiar pęcherzyka, a tym samym mniejszą intensywność kawitacji. Na przykład przy 20 kHz cykl rozrzedzania trwa 25  $\mu$ s, osiągając maksymalne podciśnienie w 12,5  $\mu$ s, natomiast przy 20 MHz cykl rozrzedzania trwa tylko 0,025  $\mu$ s. Można, zatem oczekiwać, że przy wyższej częstotliwości wymagane będzie większe natężenie dźwięku, aby pokonać siły spójności cieczy. Wykazano, że do wywołania kawitacji w wodzie przy 400 kHz wymagane jest natężenie ultradźwięków 10 razy wyższe niż przy częstotliwości 10 kHz (Shah i in., 2013; Mason i Vinatoru, 2023). Zależność między rozmiarem rezonansowym pęcherzyka a częstotliwością ultradźwiękową jest określona równaniem Minnerta (Meroni i in., 2021):

$$f_r = \frac{1}{2\pi R} \left( \frac{3\kappa p}{\rho} \right)^{0,5} \quad (25)$$

gdzie:

- $f_r$  – częstotliwość rezonansowa,
- $R$  – promień pęcherzyka,
- $\kappa$  – współczynnik politropowy,
- $p$  – ciśnienie otoczenia,
- $\rho$  – gęstość cieczy.

Jednakże dla aktywnego pęcherzyka istnieje zakres graniczny promieni jakie może on osiągnąć, począwszy od promienia progowego Blake'a wynoszącego 0,63  $\mu$ m przy 1,75 bara, kiedy pęcherzyk ulega dużej ekspansji przy niskiej częstotliwości, aż do bliskiego promienia rezonansowego wynoszącego 164  $\mu$ m (Yasui, 2008a; Yasui, 2008b). Praca w niskich częstotliwościach (20 – 100 kHz) prowadzi do powstawania dużych i przejściowych pęcherzyków kawitacyjnych, które zapadają się z dużą intensywnością (Laborde i in., 1998; Das, i in., 2022).

Wielkość zapadającego się pęcherzyka wpływa na maksymalną temperaturę osiąganą podczas implozji. Obliczenia teoretyczne przewidują, że maksymalna temperatura wewnątrz

pęcherzyka jest proporcjonalna do jego maksymalnego promienia. Jednakże, większe pęcherzyki uzyskiwane przy niższych częstotliwościach zawierają większą ilość pary wodnej ze względu na dłuższy okres akustyczny. W rezultacie temperatura zapadania się przy niskiej częstotliwości jest niższa, niż to wynika z obliczeń. Wymienione wyżej efekty odgrywają kluczową rolę w liczbie rodników generowanych podczas zapadania się pęcherzyków kawitacyjnych. Liczba powstających wolnych rodników zależy od całkowitej liczby pęcherzyków, która jest większa przy wyższych częstotliwościach. W rezultacie wydajność rodników wzrasta wraz z częstotliwością do maksymalnej wartości, zazwyczaj w zakresie 200 – 600 kHz, a następnie maleje przy dalszym wzroście częstotliwości z powodu omawianego wcześniej krótszego czasu oscylacji i redukcji intensywności zapadania się (Meroni i in., 2021).

Intensywność zapadania się pęcherzyków kawitacyjnych maleje wraz ze wzrostem częstotliwości ultradźwięków. Przy wysokiej częstotliwości kawitacja jest trudniejsza do wywołania, ponieważ cykle kompresji i rozrzedzenia mogą być zbyt krótkie, aby umożliwić nukleację i wzrost pęcherzyków. W rezultacie, wraz ze wzrostem częstotliwości, większe intensywności ultradźwięków są potrzebne do wywołania kawitacji. Przy wyższych częstotliwościach zwiększona liczba pęcherzyków promuje ogólną wydajność rodników, a efekty chemiczne stają się bardziej znaczące. W rezultacie, dla częstotliwości w zakresie od kilkuset kHz do 1 MHz dominują efekty chemiczne i te częstotliwości powinny być wybierane do zastosowań takich jak synteza chemiczna i degradacja zanieczyszczeń w oczyszczaniu ścieków (Meroni i in., 2021).

Przy niskiej częstotliwości (20 – 100 kHz) pęcherzyki kawitacyjne są stosunkowo nieliczne, ale duże; dlatego kawitacja przy niskiej częstotliwości skutkuje głównie efektami fizycznymi, podczas gdy efekty chemiczne są mniej znaczące. W związku z tym, praca w niskich częstotliwościach jest odpowiednia do zastosowań wymagających silnych efektów mechanicznych, takich jak niszczenie komórek, czy degradacja polimerów. Ogólnie rzecz biorąc, idealna częstotliwość zależy głównie od równowagi między efektami chemicznymi (tworzenie rodników) a efektami fizycznymi (fragmentacja komórek i transfer masy), a optymalna częstotliwość operacyjna powinna być dostosowana do warunków systemowych (Meroni i in., 2021).

Wyniki te wskazują, że kawitację akustyczną można osiągnąć ekonomicznie tylko w pewnym zakresie częstotliwości.

#### 4.7.2. Intensywność ultradźwięków

Natężenie ultradźwięków, czyli moc fali ultradźwiękowej na jednostkę powierzchni (często wyrażana w watach na centymetr kwadratowy,  $W/cm^2$ ), ma kluczowy wpływ na próg i intensywność kawitacji akustycznej. Natężenie akustyczne jest bezpośrednio skorelowane z amplitudą drgań przetwornika (Abbas i in., 2013).

Aby wywołać kawitację, konieczne jest osiągnięcie progowej amplitudy ciśnienia akustycznego. Następnie wraz ze wzrostem natężenia ultradźwięków, rośnie także amplituda akustyczna i ciśnienie zapadania się, co powoduje szybsze i bardziej gwałtowne zapadanie się pęcherzyków. Wraz ze wzrostem mocy, zarówno liczba pęcherzyków, jak i ich maksymalny rozmiar wzrastają, co prowadzi do zwiększenia ogólnej aktywności kawitacyjnej.

Wzrost ten nie jest jednak nieograniczony, ponieważ w miarę jak maksymalny promień pęcherzyka rośnie, tak samo rośnie czas zapadania się pęcherzyka. Wynika to bezpośrednio ze wzoru Rayleigha na czas zapadania się pęcherzyka kawitacyjnego (Reuter i in., 2022):

$$T_C^R = 0,915R_{max} \sqrt{\frac{\rho}{p_{oc}}} \quad (26)$$

gdzie:

- $T_C^R$  – czas osiągnięcia przez pęcherzyk kawitacyjny promienia równego zero,
- $R_{max}$  – maksymalny promień pęcherzyka,
- $p_{oc}$  – ciśnienie otaczającej cieczy,
- $\rho$  – gęstość cieczy.

Jeśli okres zapadania się stanie się dłuższy niż połowa okresu fali, pęcherzyk kawitacyjny nie będzie miał czasu na zapadnięcie się przed odwróceniem pola dźwiękowego i faza rozrzedzenia fali zacznie działać na zapadający się pęcherzyk. Spowoduje to mniejszą liczbę zapadających się pęcherzyków, a zatem mniejszą intensywność kawitacji. Maksymalna intensywność akustyczna jest osiągana pod warunkiem, że czas zapadania się Rayleigha jest równy lub mniejszy niż połowa okresu fali akustycznej (Reuter i in., 2022).

Ponadto, duży pęcherzyk utworzony w pobliżu końcówki sondy ultradźwiękowej zmniejszy transmisję energii dźwiękowej do ośrodka ciekłego. Nieograniczony wzrost intensywności jest również szkodliwy dla sondy, ponieważ wzrost amplitudy oscylacji może spowodować mechaniczne uszkodzenie końcówki sondy. Istnieje, zatem dla każdego układu optymalna moc ultradźwięków, przy której intensywność kawitacji jest maksymalna. Przekroczenie tej mocy może być niekorzystne, ponieważ duże pęcherzyki mogą nie zapadać się w odpowiednim czasie, co zmniejsza efektywność kawitacji.

#### 4.7.3. Ciśnienie zewnętrzne

Wpływ ciśnienia statycznego na aktywność kawitacyjną jest znaczący i wieloaspektowy. Zwiększenie ciśnienia statycznego wpływa na dynamikę powstawania i zapadania się pęcherzyków kawitacyjnych.

Wyższe ciśnienie statyczne podnosi próg kawitacji, co oznacza, że potrzeba więcej energii akustycznej, aby zainicjować powstawanie pęcherzyków. Próg kawitacji rośnie liniowo wraz ze wzrostem ciśnienia statycznego, szczególnie powyżej jednej atmosfery (Wu i in., 2021). Dzieje się tak, ponieważ ciśnienie akustyczne musi pokonać dodatkowe opory podczas rozrywania ośrodka ciekłego, aby mogły się tworzyć pęcherzyki. Jednocześnie większe ciśnienie zewnętrzne prowadzi do większego ciśnienia zapadania się pęcherzyków kawitacyjnych, co skutkuje bardziej gwałtownym i intensywnym zapadaniem się pęcherzyków i większą intensywnością kawitacji.

#### 4.7.4. Właściwości fizykochemiczne ośrodka ciekłego

Każdy rozpuszczalnik ma swój własny, szczególny zestaw właściwości fizycznych, dlatego wybór ośrodka ciekłego ma istotny wpływ na intensywność kawitacji. Do najistotniejszych właściwości ośrodka ciekłego należy zaliczyć: lepkość, napięcie powierzchniowe, prężność par i obecność gazów w cieczy.

##### **Lepkość cieczy**

Wzrost lepkości cieczy powoduje większe tłumienie fal akustycznych, co może prowadzić do zmniejszenia intensywności kawitacji. Wyższa lepkość powoduje, że fale dźwiękowe szybciej tracą energię podczas propagacji, co skutkuje mniejszą ilością energii dostępnej do inicjowania i podtrzymywania kawitacji. Z drugiej strony także ciecze o niskiej lepkości mogą powodować zwiększoną koalescencję pęcherzyków, i poprzez to zmniejszać intensywność kawitacji (Meroni i in., 2021; Wu i in., 2021).

##### **Napięcie powierzchniowe**

Ciecze o wysokim napięciu powierzchniowym stawiają większy opór podczas tworzenia się pęcherzyków kawitacyjnych. W późniejszych etapach to napięcie powierzchniowe stabilizuje wzrost pęcherzyków, co może przyczyniać się do wyższej intensywności kawitacji. W rezultacie rozpuszczalniki o wysokim napięciu powierzchniowym, takie jak woda, wykazują większą intensywność kawitacji (Meroni i in., 2021). Wu i in. (2021) potwierdzili, że niskie napięcie powierzchniowe zmniejsza stabilność pęcherzyków w cieczy oraz powoduje ich szybsze zapadanie się.

##### **Rozpuszczone gazy i prężność par cieczy**

Obecność gazów w cieczy ma istotny wpływ na intensywność kawitacji. Gazy rozpuszczone w cieczy mogą działać jako jądra nukleacji dla pęcherzyków kawitacyjnych. Ilość rozpuszczonego gazu w cieczy ma wpływ na szybkość zarodkowania pęcherzyków; przy zwiększeniu ilości gazu, wzrasta również tempo zarodkowania. Im bardziej rozpuszczalny jest gaz, tym bardziej redukuje napięcie powierzchniowe i zwiększa szybkość zarodkowania (Lubetkin, 2003). Generalnie obecność gazów w cieczy obniża próg kawitacji.

Rodzaj rozpuszczonego gazu zmienia współczynnik adiabatyczny pęcherzyków, przewodność cieplną i napięcie powierzchniowe cieczy. Gaz może również brać udział w reakcjach chemicznych, które mogą zwiększać wytwarzanie rodników lub luminescencję pęcherzyka kawitacyjnego (Rooze i in., 2013).

Preferowane są rozpuszczalniki o niskim ciśnieniu pary, ponieważ sprzyjają silniejszym efektom kawitacyjnym. Wynika to z faktu, że przy wyższym ciśnieniu pary, więcej pary gromadzi się w pęcherzykach kawitacyjnych. Zwiększona ilość pary działa amortyzująco, zmniejszając energię uwalnianą podczas zapadania się pęcherzyków, co ogranicza intensywność zjawisk kawitacyjnych (Meroni i in., 2021).

#### 4.7.5. Obróbka wstępna cieczy

Wstępna obróbka cieczy ma istotny wpływ na intensywność i próg kawitacji. Woda odgazowana ma wyższy próg kawitacji niż woda zawierająca cząsteczki gazu. Przykładowo,

w świeżej wodzie z kranu typowy promień pęcherzyka kawitacyjnego wynosi  $5 \cdot 10^{-3}$  cm, zaś w wodzie stojącej przez kilka godzin na powietrzu już tylko  $5 \cdot 10^{-4}$  cm. Jeśli przed kawitacją ciecz jest poddana działaniu podwyższonego ciśnienia hydrostatycznego, średni rozmiar pęcherzyka ulega zmniejszeniu (a więc próg kawitacji wzrasta), ponieważ zwiększona rozpuszczalność gazu w cieczy prowadzi do rozpuszczenia części gazu obecnego w pęcherzyku. Przykładowo, po obróbce ciśnieniem rzędu 1000 atmosfer niemożliwe było zainicjowanie kawitacji w wodzie nawet po obniżeniu ciśnienia do poziomu 1 atmosfery (Shah i in., 2013).

#### 4.7.6. Temperatura procesu

Temperatura ma znaczący wpływ na próg kawitacji (Barger, 1964; Crum, 1980; Smirnov i Mikhailova, 2021; Smirnov i in. 2022). Wzrost temperatury cieczy zmniejsza zarówno jej lepkość, jak i napięcie powierzchniowe, co może sprzyjać łatwiejszemu powstawaniu pęcherzyków kawitacyjnych. Wraz ze wzrostem temperatury prężność pary cieczy rośnie, co również ułatwia formowanie się pęcherzyków gazu, obniżając tym samym próg kawitacji. Wyższa temperatura powoduje, że gazy są mniej rozpuszczalne w cieczy, co może zwiększać liczbę dostępnych jąder nukleacyjnych, sprzyjając kawitacji.

Jednakże nadmierny wzrost temperatury wpływa niekorzystnie na intensywność kawitacji. W wyższych temperaturach pęcherzyki kawitacyjne szybko wypełniają się parami cieczy. Zapadanie się tych wypełnionych parą pęcherzyków podczas cyklu sprężania jest amortyzowane przez parę, co zmniejsza wielkość generowanej fali udarowej (Shah i in., 2013).

Szybkość reakcji sonochemicznych znacznie maleje przy wzroście temperatury cieczy roboczej powyżej pewnego poziomu. Symulacje wpływu temperatury cieczy na intensywność zapadania się pojedynczych pęcherzyków kawitacyjnych w wodzie pokazują prawie liniowy spadek ciśnienia zapadania się pęcherzyka wraz ze wzrostem temperatury (Gogate i in., 2003).

Prabhu i in. (2004) zaobserwowali istotny wpływ temperatury cieczy (w zakresie od 20 do  $60^{\circ}\text{C}$ ) na temperaturę zapadania się pęcherzyków kawitacyjnych (temperatura zapadania się pęcherzyków kawitacyjnych maleje wraz ze wzrostem temperatury roboczej cieczy). Jest to spowodowane tym, że wraz ze wzrostem temperatury cieczy, jej lepkość i napięcie powierzchniowe maleje, ale co ważniejsze, ciśnienie pary znacznie wzrasta (Ashokkumar, 2010). Wzrost ciśnienia pary cieczy ( $P_p$ ) jest znacznie większy niż wzrost temperatury cieczy ( $T_p$ ). W efekcie powoduje to obniżenie końcowej temperatury cieczy, co wynika ze wzoru 27:

$$\frac{T_k}{T_p} = \frac{P_k(\kappa-1)}{P_p} \quad (27)$$

gdzie:

- $T_p$  – temperatura początkowa cieczy,
- $T_k$  – temperatura końcowa cieczy,
- $P_p$  – ciśnienie początkowe pary,
- $P_k$  – ciśnienie końcowe pary,
- $\kappa$  – wykładnik politropy.

W związku z tym, oczekuje się, że aktywność kawitacyjna będzie mniejsza przy wyższej temperaturze roboczej ośrodka ciekłego. Innymi słowy, dla reakcji, gdzie zapadanie się pęcherzyków kawitacyjnych jest głównym czynnikiem aktywacyjnym, zalecana jest niska temperatura robocza (Ashokkumar, 2010). Zatem w celu uzyskania najlepszych efektów fizycznych konieczne jest stosowanie niższych temperatur w celu inicjacji kawitacji.

#### **4.7.7. Dodatek soli**

Dodatek soli kuchennej wpływa na intensywność kawitacji w kilku istotnych aspektach. Zawartość soli powoduje zmniejszenie rozmiaru pęcherzyków (Pflieger i in., 2015) oraz hamuje proces ich koalescencji (Brotchie, i in., 2010; Browne i in., 2011). Wyższe napięcie powierzchniowe i lepkość związane z dodatkiem soli skutkują mniejszą zawartością pary w pęcherzykach, co zwiększa intensywność ich zapadania się (Weissenborn i Pugh 1996). Z drugiej strony elektrolity takie, jak sól kuchenna zmniejszają rozpuszczalność gazu (efekt wysalania), ograniczając populację aktywnych pęcherzyków. Wreszcie, dodatek soli może katalizować nowe reakcje chemiczne.

#### **4.7.8. Obecność cząstek ciała stałego**

Obecność cząsteczek ciała stałego w medium ciekłym może prowadzić zarówno do zwiększenia, jak i do zmniejszenia intensywności kawitacji, a ostateczny wpływ zależy od specyficznych warunków eksperymentalnych, rodzaju cząsteczek oraz parametrów procesu kawitacji. Cząstki stałe, takie jak: proszki czy mikrocząstki, mogą działać jako źródła jąder kawitacyjnych. Powierzchnie cząsteczek i ich pory mogą sprzyjać nukleacji pęcherzyków kawitacyjnych, co może zwiększać aktywność kawitacyjną (Hartmann i in., 2008; Laajimi i in., 2021). Z drugiej strony cząstki stałe mogą powodować rozpraszanie fal dźwiękowych, co prowadzi do ich osłabienia i zmniejszenia efektywności kawitacji. Rozpraszanie może zmniejszać energię przekazywaną do medium, co wpływa na efektywność generowania pęcherzyków kawitacyjnych (Madhavan i in., 2010).

## 5. MODELE TEORETYCZNE KAWITACJI

W teorii kawitacji wyróżnia się kilka modeli teoretycznych, które opisują mechanizmy powstawania, wzrostu i kolapsu (zapadania się) pęcherzyków kawitacyjnych. Oto niektóre z najważniejszych modeli teoretycznych kawitacji:

### 5.1. Model Rayleigha dla pustego pęcherzyka

Najstarszym modelem kawitacyjnym jest model Rayleigha (Rayleigh, 1917) pochodzący z 1917 r. Opisuje on ruch pojedynczego pęcherzyka kawitacyjnego w cieczy idealnej:

$$R \frac{d^2R}{dt^2} + \frac{3}{2} \left(\frac{dR}{dt}\right)^2 = \frac{p(R) - P_\infty}{\rho} \quad (28)$$

gdzie:

- $R$  – promień pęcherzyka,
- $\frac{dR}{dt}$  – prędkość zmian promienia pęcherzyka,
- $\frac{d^2R}{dt^2}$  – przyspieszenie zmian promienia pęcherzyka,
- $P_\infty$  – ciśnienie w otaczającej cieczy daleko od pęcherzyka,
- $P(R)$  – ciśnienie cieczy na brzegu pęcherzyka,
- $\rho$  – gęstość cieczy.

Model Rayleigha zakłada, że ciecz jest cieczą nielepką i nieściśliwą, co oznacza brak strat energii z powodu lepkości oraz brak zmian gęstości cieczy w czasie, jak również brak napięcia powierzchniowego, co upraszcza równanie i skupia się na głównych siłach bezwładnościowych i ciśnieniowych. Założenie to powoduje także, że ciśnienie na brzegu pęcherzyka gazowego równa się ciśnieniu wewnątrz pęcherzyka. Pęcherzyk kawitacyjny jest idealnie sferyczny, a zmiany jego promienia są jedynymi zmiennymi w równaniu. Ciśnienie w otaczającej cieczy daleko od pęcherzyka jest stałe i niezmiennie w czasie. Pominięta także jest dyfuzja gazu przez powierzchnię pęcherzyka do jego wnętrza.

Przyjmując warunki początkowe ( $t = 0$ ), ( $R = R_0$ ) promień pęcherzyka na początku procesu w momencie zapadania oraz ( $\frac{dR}{dt} = 0$ ) i zakładając ciśnienie na brzegu ścianki pęcherzyka ( $P_\infty = 0$ ), Rayleigh (Rayleigh, 1917) wyznaczył prędkość zmian promienia ścianki pęcherzyka, przy zmniejszaniu się jego promienia od ( $R_0$ ) do ( $R$ ) jako:

$$\frac{dR}{dt} = \sqrt{\frac{2 P_\infty}{3 \rho} \left( \left(\frac{R_0}{R}\right)^2 - 1 \right)} \quad (29)$$

czas zanikania pęcherzyka jako:

$$t = 0,915 R_0 \sqrt{\frac{\rho}{P_\infty}} \quad (30)$$

oraz ciśnienie cieczy w jego otoczeniu podczas zanikania w następujący sposób:

$$P_m = 0,157 \left(\frac{R_0}{R}\right)^3 P_\infty \quad (31)$$



**Wzór Rayleigha (30)** dostarcza podstaw do oszacowania czasu zapadnięcia się pęcherzyka kawitacyjnego w cieczy będącej pod stałym ciśnieniem. Przykładowo, dla pęcherzyka o początkowym promieniu  $R_0 = 10^{-3}$  cm w wodzie pod ciśnieniem otoczenia równym 1 atm., czas zapadnięcia się wynosi około 1 mikrosekundy. Przy częstotliwości 20 kHz, cykl kompresji wynosi 25 mikrosekund, a całkowite zapadnięcie nastąpi w pierwszych 4% cyklu. Dla pęcherzyka o początkowym promieniu  $R_0 = 10^{-4}$  cm czas ten wyniesie tylko 0,1 mikrosekundy. Z kolei ze wzoru 31 wynika, że im większy promień pęcherzyka kawitacyjnego tym wyższe ciśnienie generowane przez niego podczas zanikania w otaczającej cieczy (Mason i Lorimer, 2002). Ze względu na skutki wywołane przez kawitację istotna jest także wartość ciśnienia implozji, którą według Rayleigha można oszacować ze wzoru (Wójs, 2004):

$$P_{imp} = \rho c \frac{dR}{dt} = \sqrt{\frac{2}{3} \beta P_{\infty} \rho \left( \left( \frac{R_0}{R_{kr}} \right)^3 - 1 \right)} \quad (32)$$

gdzie:

- c – prędkość dźwięku,
- $\beta$  – współczynnik ściśliwości cieczy,
- $R_k$  – promień krytyczny pęcherzyka.

Dla przyjętych wartości ( $P_{\infty}$ ), ( $R_0$ ) i ( $R_k$ ) można oszacować ciśnienia implozji, które sięgają tysięcy megapaskali i są potwierdzane eksperymentalnie (Wójs, 2004).

## 5.2. Model Rayleigha uwzględniający zawartość gazów i par w pęcherzyku kawitacyjnym

W rzeczywistości pęcherzyk będzie zawierał gaz, parę cieczy lub oba te składniki, co wpłynie na jego dynamikę i dlatego należy uwzględnić te czynniki w bardziej zaawansowanym modelu. Najczęściej tak dzieje się w wodzie na wskutek dużej ilości rozpuszczonych w niej gazów, które stanowią zarodki kawitacyjne.

Jeśli ilość gazu w pęcherzyku jest stała, to ciśnienie gazu w pęcherzyku można określić z równania (Gallego-Juarez i Graff, 2014):

$$p_i = p_i^0 \left( \frac{R_0}{R} \right)^{3\kappa} \quad (33)$$

gdzie:

- $R_0$  – promień początkowy pęcherzyka,
- $p_i^0$  – ciśnienie początkowe wewnątrz pęcherzyka,
- $\kappa$  – wykładnik politropy.

Gdy pęcherzyki mają bardzo mały rozmiar, mniejszy niż około 100  $\mu\text{m}$ , napięcie powierzchniowe staje się znaczące w porównaniu z ciśnieniem statycznym cieczy. Oznacza to, że dla kulistego pęcherzyka o promieniu  $R$ , siły napięcia powierzchniowego zaczynają odgrywać istotną rolę. Te siły powodują powstanie ciśnienia Laplace'a, które jest odwrotnie proporcjonalne do promienia pęcherzyka. Innymi słowy, im mniejszy jest promień pęcherzyka, tym większe jest ciśnienie wywołane napięciem powierzchniowym (Gallego-Juarez i Graff, 2014):

$$p_\sigma = \frac{2\sigma}{R} \quad (34)$$

gdzie:

$\sigma$  – napięcie powierzchniowe cieczy.

Zatem ciśnienie początkowe wewnątrz pęcherzyka można wyrazić w postaci wzoru (Wójs, 2004):

$$p_i^0 = p_0 + \frac{2\sigma}{R_0} \quad (35)$$

W pęcherzyku może znajdować się także para pod ciśnieniem parcjalnym związanym z ciśnieniem pary nasyconej  $p_v$  na powierzchni pęcherzyka. Wówczas wzór na ciśnienie początkowe wewnątrz pęcherzyka można wyrazić następująco (Wójs, 2004):

$$p_i^0 = p_0 - p_v + \frac{2\sigma}{R_0} \left(1 - \frac{\rho_p}{\rho}\right)^{-1} \quad (36)$$

gdzie:

$\rho_p$  – gęstość pary.

W takim przypadku w ruch pojedynczego pęcherzyka parowo-gazowego w cieczy idealnej można opisać następująco (Wójs, 2004):

$$R \frac{d^2R}{dt^2} + \frac{3}{2} \left(\frac{dR}{dt}\right)^2 + \frac{1}{\rho} [p(R) - p_v + \frac{2\sigma}{R} \left(1 - \frac{\rho_p}{\rho}\right)^{-1} - p_i^0 \left(\frac{R_0}{R}\right)^{3\kappa}] = 0 \quad (37)$$

Czas zapadania się pęcherzyka gazowego, gdy przyjmuje się stałe ciśnienie pary nasyconej w pęcherzyku można wówczas wyrazić ze wzoru (Gallego-Juarez i Graff, 2014):

$$t = 0,915R_0 \sqrt{\frac{\rho}{P_\infty - p_v}} \quad (38)$$

### 5.3. Model Rayleigha-Plesseta

Model Rayleigha-Plesseta jest rozszerzeniem klasycznej teorii kawitacji zaproponowanej przez Rayleigha. Po uwzględnieniu lepkości i napięcia powierzchniowego model ten przyjmuje następującą postać (Wójs, 2004):

$$\rho \left( R \frac{d^2R}{dt^2} + \frac{3}{2} \left(\frac{dR}{dt}\right)^2 \right) + \frac{2\sigma}{R} + 4\mu \frac{dR}{\rho R} = p(R) - P_\infty \quad (39)$$

gdzie:

$\sigma$  – napięcie powierzchniowe cieczy,

$\mu$  – lepkość cieczy.

Dla pęcherzyka gazowego model ten należy uzupełnić o człon uwzględniającym naprężenia lepkie. Ostatecznie standardowy model pęcherzyka, uwzględniający napięcie powierzchniowe, lepkość oraz stałe ciśnienie pary nasyconej znany jako model Rayleigha-Plesseta możemy wyrazić następująco (Wójs, 2004):

$$R \frac{d^2 R}{dt^2} + \frac{3}{2} \left( \frac{dR}{dt} \right)^2 - \frac{p_l^0}{\rho} \left( \frac{R_0}{R} \right)^{3\kappa} + \frac{2\sigma}{\rho R} - 4\mu \frac{dR}{\rho R} = \frac{p_v}{\rho} - p(t) \quad (40)$$

gdzie:

$p(t)$  – ciśnienie zewnętrzne.

Funkcja  $p(t)$  przybiera różną postać w zależności od warunków powstawania kawitacji. W przypadku kawitacji akustycznej powstającej pod wpływem fali o częstotliwości ( $\omega$ ) można ją zapisać w postaci (Wójs, 2004):

$$p(t) = \frac{P_\infty - p_a \sin \omega t}{\rho} \quad (41)$$

Kiedy równanie przyjmuje znak dodatni, oznacza to, że pęcherzyk jest początkowo ścisany, znak ujemny oznacza, że pęcherzyk jest najpierw rozciągany.

Kiedy analizujemy ruch pęcherzyków kawitacyjnych w polach dźwiękowych, ważna jest częstotliwość własna pęcherzyka, zwana także liniową częstotliwością rezonansową ( $\omega_0$ ). Gdy w pęcherzyku znajduje się tylko gaz trwały (z wykładnikiem politropowym  $\kappa$ ) o promieniu spoczynkowym ( $R_{n0}$ ) liniowa częstotliwość rezonansowa jest dana wzorem (Gallego-Juarez i Graff, 2014):

$$\omega_0 = \frac{1}{2\pi R_{n0}} \sqrt{\frac{3\kappa p_{stat}}{\rho}} \quad (42)$$

gdzie:

$R_{n0}$  – promień rezonansowy w odniesieniu do częstotliwości napędzającej.

Gdy pęcherzyki są napędzane przez pole dźwiękowe o częstotliwości powyżej częstotliwości rezonansowej, przemieszczają się one w kierunku węzłów ciśnienia (miejsc w polu dźwiękowym, gdzie ciśnienie akustyczne jest minimalne). Gdy są napędzane przez częstotliwości poniżej częstotliwości rezonansowej, przemieszczają się w kierunku strzałek (miejsc w polu dźwiękowym, gdzie ciśnienie akustyczne jest maksymalne). Dla pęcherzyków powietrza w wodzie w normalnych warunkach, równanie to można uprościć do zależności (Gallego-Juarez i Graff, 2014):

$$\omega_0 R_{n0} \approx 3 \frac{m}{s} \quad (43)$$

co oznacza, że iloczyn częstotliwości rezonansowej i promienia rezonansowego wynosi około 3 metry na sekundę. Uwzględniając napięcie powierzchniowe i stałe ciśnienie pary, liniowa częstotliwość rezonansowa dana jest wzorem (Gallego-Juarez i Graff, 2014):

$$\omega_0 = \frac{1}{2\pi R_{n0} \sqrt{\rho}} \sqrt{3\kappa \left( p_{stat} + \frac{2\sigma}{R_{n0}} - p_v \right) - \frac{2\sigma}{R_{n0}}} \quad (44)$$

#### 5.4. Model Gilmore'a

Tłumienie w modelu Rayleigh-Plesseta zachodzi wyłącznie przez lepkość. Jednak w rzeczywistości nie jest to jedyny mechanizm tłumienia i może nie być nawet najsilniejszym,

przynajmniej dla cieczy o niskiej lepkości, takiej jak woda. To, że oscylujący pęcherzyk emituje dźwięk, jest oczywiste, gdy słucha się hałasu wydawanego przez tysiące pęcherzyków w kąpeli czyszczącej (Gallego-Juarez i Graff, 2014). Równanie Gilmora uwzględnia człony drugiego rzędu związane ze ściśliwością, uwzględniając utratę energii pęcherzyka z powodu emitowanych fal akustycznych i ciśnieniowych (Gilmore, 1952; De Graaf i in., 2014):

$$R \frac{d^2R}{dt^2} \left(1 - \frac{dR}{c}\right) + \frac{3}{2} \left(\frac{dR}{dt}\right)^2 \left(1 - \frac{dR}{3c}\right) = H \left(1 + \frac{dR}{c}\right) + \frac{R}{c} \frac{dH}{dt} \left(1 - \frac{dR}{c}\right) \quad (45)$$

$$H = n \frac{P_{\infty} + B}{(n-1)\rho} \left[ \left(\frac{p+B}{P_{\infty}+B}\right)^{n-\frac{1}{n}} - 1 \right] \quad (46)$$

$$c_b = c_{\infty} \left[ \left(\frac{p+B}{P_{\infty}+B}\right)^{n-\frac{1}{2n}} \right] \quad (47)$$

$$c_{\infty} = \sqrt{n \frac{P_{\infty} + B}{\rho}} \quad (48)$$

$$p = p_0 \left(\frac{R_0}{R}\right)^{3\kappa} + p_v - \frac{2\sigma}{R} - 4\mu \frac{dR}{R} \quad (49)$$

gdzie:

- H – różnica entalpii między ciśnieniem przy ścianie, a ciśnieniem w dużej odległości od pęcherzyka,
- $c_b$  – prędkość dźwięku na ścianie pęcherzyka,
- $c_{\infty}$  – predkość dźwięku w dużej odległości od pęcherzyka kawitacyjnego,
- B, n – stałe (dla wody przyjmują wartości B = 3000 atm., n = 7).

To równanie jest w stanie opisać silnie zapadające się pęcherzyki, gdzie tłumienie odbywa się głównie przez promieniowanie dźwięku.

### 5.5. Model Gilmore-NASG

Model Gilmora, używa równania stanu Taita do opisu ściśliwości cieczy, takich jak woda, ale ma pewne ograniczenia. Równanie Taita nie przewiduje z dostateczną precyzją temperatury cieczy, ze względu na duży wykładnik politropowy i niedoszacowaną pojemność cieplną. Podczas procesu rozszerzania i zapadania się pęcherzyka, ciepło jest wymieniane między gazem (lub parą) wewnątrz pęcherzyka, a otaczającą cieczą na skutek dyfuzji ciepła oraz parowania i kondensacji. Ciecz reguluje temperaturę wewnętrzną pęcherzyka, a jej znaczna pojemność cieplna ma kluczowe znaczenie w tym procesie.

Równanie stanu NASG (równanie stanu gazu usztywnionego Noble'a-Abela) jest zdefiniowane przez jego równania termiczne i energetyczne, które są podane jako (Denner, 2021):

Równanie termiczne:

$$p(V, T) = \frac{(\gamma-1)c_v T}{V-b} - B \quad (50)$$

Równanie energetyczne:

$$p(V, E_w) = \frac{(\gamma-1)(E_w - E_q)}{V-b} - \gamma B \quad (51)$$

gdzie:

- p – ciśnienie wewnątrz pęcherzyka,
- T – temperatura wewnątrz pęcherzyka,
- $E_w$  – wewnętrzna energia właściwa,
- V – objętość właściwa,
- b – stała charakterystyczna dla danego gazu, który reprezentuje objętość zajmowaną przez pojedyncze cząsteczki,
- B – stała ciśnienia modelująca przyciąganie między cząsteczkami,
- $\gamma$  – stosunek pojemności cieplnej,
- $C_v$  – pojemność cieplna przy stałej objętości,
- $E_q$  – specyficzna energia odniesienia, określa energię wewnętrzną danego układu w odniesieniu do pewnego poziomu bazowego.

Rozszerzenie istniejących modeli opartych na oryginalnej formule Gilmore'a do ulepszonej postaci wymaga zmiany definicji gęstości, ciśnienia, prędkości dźwięku i entalpii. Zgodnie z tym postulatem model Gilmore NASG można zapisać w postaci wzorów od 52 do 60 (Denner, 2021):

$$R \frac{d^2 R}{dt^2} \left( 1 - \frac{dR}{c_b dt} \right) + \frac{3}{2} \left( \frac{dR}{dt} \right)^2 \left( 1 - \frac{dR}{3c_b dt} \right) = H \left( 1 + \frac{dR}{c_b dt} \right) + \frac{R}{c_b} \frac{dH}{dt} \left( 1 - \frac{dR}{c_b dt} \right) \quad (52)$$

Gęstość gazu w pęcherzyku ( $\rho_g$ ) można wyznaczyć na podstawie zasady zachowania masy (Denner, 2021).

$$\rho_g = \rho_{g,ref} \left( \frac{R_{ref}}{R} \right)^3 \quad (53)$$

gdzie:

- $R_{ref}$  – promień referencyjny pęcherzyka,
- $\rho_{g,ref}$  – gęstość gazu przy pęcherzyku referencyjnym  $R_{ref}$ ,

Ciśnienie gazu w pęcherzyku ( $p_g$ ) wyraża się, jako (Denner, 2021):

$$p_g = (p_{g,ref} + B_g) \left[ \frac{\rho_g(1-b_g \rho_{g,ref})}{\rho_{g,ref}(1-b_g \rho_g)} \right]^{\kappa_g} - B_g \quad (54)$$

- $p_{g,ref}$  – ciśnienie gazu w pęcherzyku referencyjnym,
- $B_g$  – stała ciśnienia modelująca przyciąganie między cząsteczkami,
- $b_g$  – objętość ko-wolumenu,
- $\kappa$  – wykładnik politropy.

Ciśnienie w cieczy przy ścianie pęcherzyka ( $p_l$ ) można określić, jako (Denner, 2021):

$$p_l = p_g - \frac{2\sigma}{R} - 4\mu \frac{dR}{R dt} \quad (55)$$

Prędkość dźwięku w cieczy przy ścianie pęcherzyka wyraża się, jako (Denner, 2021):

$$c_b = \sqrt{\kappa_l \frac{p_l + B_l}{\rho_l(1 - b_l \rho_l)}} \quad (56)$$

Gęstość cieczy na ścianie pęcherzyka kawitacyjnego (Denner, 2021):

$$\rho_l = \frac{L_l(p_l + B_l)^{\frac{1}{\kappa_l}}}{1 + b_l L_l(p_l + B_l)^{\frac{1}{\kappa_l}}} \quad (57)$$

gdzie:  $L_l$  – stała odniesienia cieczy.

Wielkość tę można wyznaczyć ze wzoru (Denner, 2021): :

$$L_l = \frac{\rho_{l,ref}}{(p_{l,ref} + B_l)^{\frac{1}{\kappa_l(1 - b_l \rho_{l,ref})}}} \quad (58)$$

gdzie:

$p_{l,ref}$  i  $\rho_{l,ref}$  – to ciśnienie referencyjne i gęstość referencyjna cieczy, odpowiednio.

Różnica entalpii  $H$  jest podana jako (Denner, 2021):

$$H = \frac{\kappa_l}{\kappa_l - 1} \left( \frac{p_l + B_l}{\rho_l} - \frac{P_\infty + B_l}{\rho_\infty} \right) - b_l \frac{p_l - P_\infty}{\kappa_l - 1} \quad (59)$$

$$\rho_\infty = \frac{L_l(P_\infty + B_l)^{\frac{1}{\kappa_l}}}{1 + b_l L_l(P_\infty + B_l)^{\frac{1}{\kappa_l}}} \quad (60)$$

gdzie:

- $P_\infty$  – ciśnienie cieczy w dużej odległości od pęcherzyka kawitacyjnego,
- $\rho_\infty$  – gęstość cieczy w dużej odległości od pęcherzyka kawitacyjnego.

Równanie stanu NASG rozwiązuje problem nieściśłości temperatury związany z powszechnie stosowanym równaniem stanu Taita dla cieczy, a zatem może zapewnić spójny opis sprężystych i termicznych efektów zawartości pęcherzyka oraz otaczającej cieczy podczas kawitacji. Zwłaszcza w przypadku szybko i gwałtownie zapadających się pęcherzyków można zaobserwować znaczne różnice między proponowanym modelem Gilmore-NASG, a klasycznym modelem Gilmore-Tait (Denner, 2021).



## 6. ROZWIĄZANIA KONSTRUKCYJNE REAKTORÓW ULTRADŹWIĘKOWYCH

**Sonoreaktor** to urządzenie wykorzystujące fale ultradźwiękowe do wywoływania kawitacji akustycznej, czyli tworzenia, wzrostu i implozji pęcherzyków gazowych w cieczy. Sonoreaktory można podzielić na dwie kategorie: okresowe i ciągle.

W obrębie każdej kategorii występują znaczne różnice w:

- **Rodzaju i liczbie przetworników:** odnosi się to do urządzeń, które przekształcają energię w fale ultradźwiękowe.
- **Geometrii reaktora:** kształt i rozmiar reaktora mogą się różnić, wpływając na to, jak fale ultradźwiękowe oddziałują z ośrodkiem ciekłym.
- **Trybie sonikacji (bezpośredniej lub pośredniej):** w sonikacji bezpośredniej fale ultradźwiękowe są bezpośrednio emitowane do ośrodka ciekłego lub próbki z surowcem, w sonikacji pośredniej próbka z surowcem jest umieszczona w oddzielnym naczyniu, które jest zanurzone w ośrodku ciekłym.
- **Charakterystykach przepływu:** obejmuje sposób, w jaki surowiec porusza się przez reaktor, co może się znacznie różnić w zależności od jego geometrii.

Ten podział i różnorodność pozwalają na dostosowanie reaktorów ultradźwiękowych do specyficznych zastosowań oraz zwiększenie ich efektywności i skuteczności w różnych procesach związanych z kawitacją akustyczną.

### 6.1. Wanny ultradźwiękowe

Wanny ultradźwiękowe (rys. 8a i rys. 8b) to powszechnie stosowane urządzenia laboratoryjne, głównie ze względu na ich niską cenę i prostotę użytkowania. Są to zazwyczaj zbiorniki, najczęściej wykonane ze stali nierdzewnej, o prostokątnym lub okrągłym przekroju, wyposażone w przetworniki ultradźwiękowe (głównie piezoelektryczne) zamontowane na dnie lub/i na ścianach (rys. 9a). W tradycyjnych wannach przetworniki są umieszczone w zewnętrznej obudowie, co sprawia, że nie są widoczne z zewnątrz. Zazwyczaj reaktory typu wannowego mogą być wyposażone w system grzewczy. Większość wanien ultradźwiękowych jest wyposażona w różnorodne funkcje, które zwiększają ich funkcjonalność i wygodę użytkowania. Jednym z podstawowych elementów jest zegar, który pozwala ustawić czas trwania cyklu pracy. Dodatkowo, na dnie zbiornika znajduje się zawór spustowy, umożliwiając łatwe opróżnianie zużytego płynu po zakończeniu pracy. Wiele modeli wanien ultradźwiękowych posiada zdejmowaną lub uchylną pokrywę, która ogranicza parowanie roztworu oraz redukuje hałas generowany przez fale ultradźwiękowe. W przypadku wydłużonych cykli pracy niektóre urządzenia są wyposażone w wentylator chłodzący, który zapobiega przegrzewaniu się urządzenia. Obsługa wanien jest intuicyjna dzięki panelowi sterowania (rys. 9b), na którym użytkownik może dostosować kluczowe parametry, takie jak: czas, temperatura obróbki i inne opcje, dostosowując działanie urządzenia do swoich potrzeb. Próbkę może być sonikowana bezpośrednio lub pośrednio.



a)

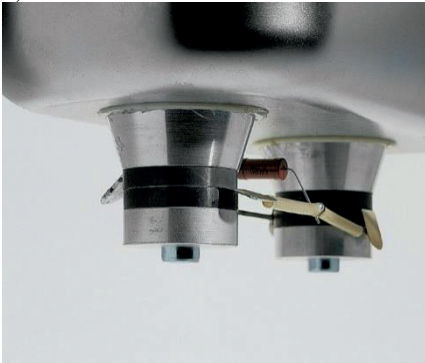


b)



Rys. 8. Myjki ultradźwiękowe: a) firmy Polsonic (<https://www.polsonic.com>), b) firmy Bandelin (<https://bandelin.com>)

a)



b)

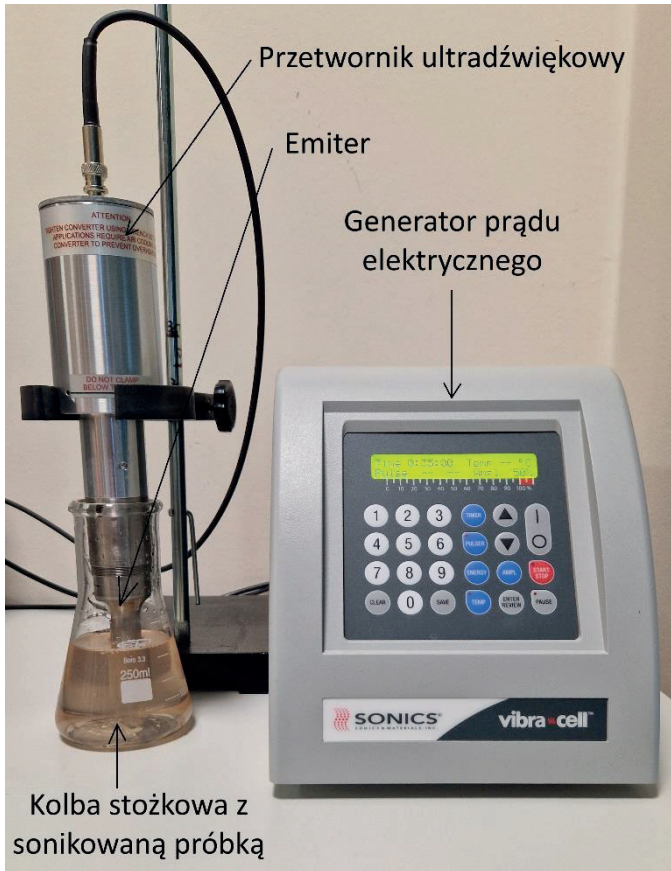


Rys. 9. Elementy budowy myjki ultradźwiękowej a) sposób mocowania przetwornika piezoelektrycznego, b) panel sterowania (<https://www.polsonic.com>)

## 6.2. Reaktory z zanurzonymi sondami ultradźwiękowymi

Reaktory z zanurzonymi sondami ultradźwiękowymi to specjalistyczne urządzenia służące do bezpośredniego emitowania fal ultradźwiękowych do ciekłego medium, (które jest surowcem) lub medium, w którym zanurzona jest próbka. Są one głównie stosowane w badaniach sonochemicznych i zastosowaniach przemysłowych wymagających wysokiej intensywności kawitacji.

Kompletne urządzenie do emisji ultradźwięków składa się z trzech podstawowych elementów: generatora prądu elektrycznego, przetwornika ultradźwiękowego i emitera (rys. 10).



Rys. 10. Budowa procesora ultradźwiękowego z sondą zanurzeniową (opracowanie własne)

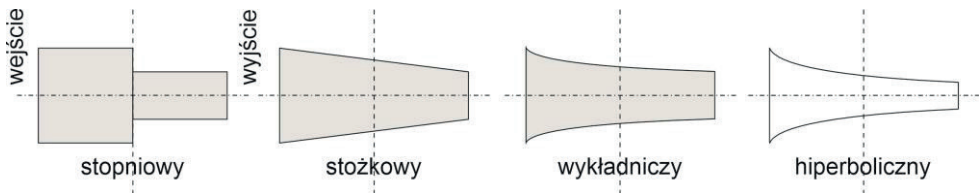
Generator konwertuje zmienny prąd elektryczny o częstotliwości sieciowej (50 Hz lub 60 Hz w zależności od kraju) na prąd elektryczny o wysokiej częstotliwości, np.: 20 kHz, która jest równa częstotliwości rezonansowej drgań przetwornika. Przetwornik ultradźwiękowy przekształca energię elektryczną w wibracje mechaniczne o stałej częstotliwości. Emiter przekazuje energię drgań ultradźwiękowych do otaczającego medium.

Tylko emiter jest zanurzony w naczyniu reakcyjnym, pozostałe części urządzenia nie mają kontaktu z procesowanym ośrodkiem ciekłym. Większość urządzeń z sondami jest zaprojektowana do pracy z różnymi odłączanymi emiterami, które dobiera się zależności od wymaganych potrzeb w zakresie intensywności ultradźwięków i kształtu naczynia reakcyjnego. W najprostszej wersji emiterzy mają kształt walca o różnych średnicach. Przykładowe emiterzy firmy Sonics and Materials przedstawiono na rysunku 11.



Rys. 11. Emitery firmy Sonics and Materials o różnych średnicach (opracowanie własne)

Emitery występują także w różnych kształtach, które są dostosowane do specyficznych zastosowań i wymaganych efektów akustycznych. Oto najczęściej stosowane kształty emitery (rys. 12):



Rys. 12. Kształty emitery używanych do sonikacji (opracowanie własne)

- cylindryczne: o jednakowym przekroju poprzecznym na całej długości pręta;
- stożkowe: ze zwężającym się przekrojem poprzecznym;
- wykładnicze: ze stopniowo zwężającym się przekrojem poprzecznym zgodnie z równaniem wykładniczym;
- hiperboliczne: ze stopniowo zwężającym się przekrojem poprzecznym zgodnie z równaniem hiperbolicznym.

Oprócz wyżej wymienionych emitery mogą mieć kształt tzw. sonotrody pierścieniowej (rys. 13).

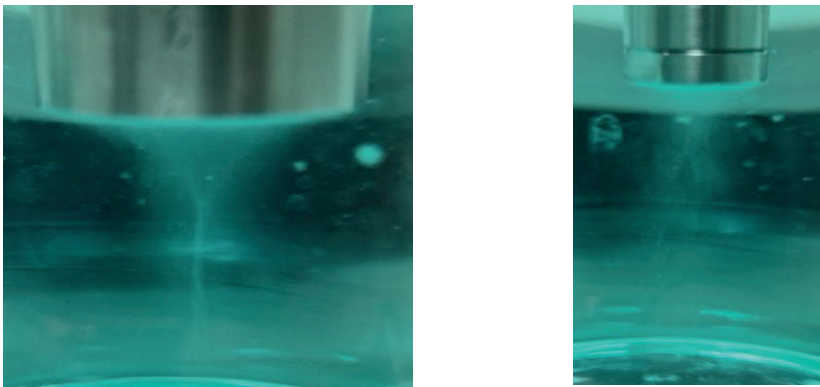


Rys 13. Emiter pierścieniowy Cascatrode™ firmy Hielscher Ultrasonics GmbH (©2024 [www.hielscher.com](http://www.hielscher.com))

Ten rodzaj emitera ma wiele pierścieniowatych segmentów wzdłuż swojej długości, emitując promieniowanie akustyczne zarówno z końcówki, jak i z powierzchni różnych segmentów, tworząc wiele stref kawitacyjnych.

Emitery firmy Hielscher (pod nazwą Cascatrodes™) są dostępne w różnych długościach i średnicach oraz z różną liczbą pierścieni – zaprojektowane, aby dopasować się do intensywności procesu i specyficznego zastosowania ultradźwiękowego. Ponieważ są używane do procesów o dużej mocy i dużych objętościach, emitery wielopierścieniowe Cascatrodes™ są głównie instalowane w systemach przepływowych.

Emitery wielopierścieniowe tworzą wiele stref bardzo intensywnej kawitacji w przeciwieństwie do emitów jednorodnych, w przypadku których główna strefa kawitacyjna znajduje się bezpośrednio pod powierzchnią sonotrody. Różne kształty strumieni kawitacyjnych w zależności od wysokości słupa cieczy w reaktorze i średnicy emitera pokazano na rysunku 14.



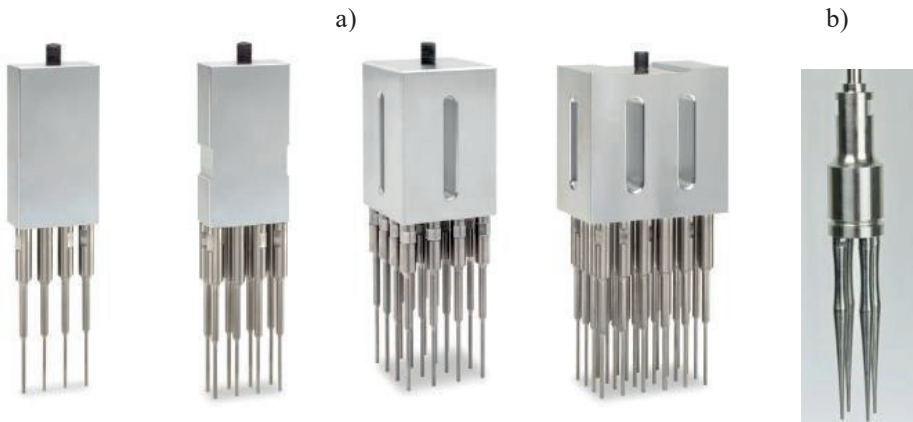
Rys. 14. Kształty strumieni kawitacyjnych emitowane przez różne sonotrody (opracowanie własne)

Kolejnym rozwiązaniem emitera jest technologia Barbell (rys. 15) opatentowana przez firmę Industrial Sonomechanics (Miami, Floryda, USA). Emiter ten posiada trzy obszary emitujące ultradźwięki: jeden na końcu sonotrody – emituje ultradźwięki o nominalnej wielkości amplitudy drgań i dwa o częściach stożkowych (na przewężeniu sonotrody) – emitują ultradźwięki o amplitudzie równej połowie długości amplitudy nominalnej.



Rys. 15. Kształty sonotrod wykonanych w technologii Barbell (<https://sonomechanics.myshopify.com>)

Następnym rozwiązaniem w dziedzinie sond ultradźwiękowych są tzw. sondy wieloelementowe lub sondy „palczaste” (rys. 16a, b). Wysokowydajne sondy wieloelementowe znacząco zwiększają produktywność i efektywność pracy laboratoryjnej oraz przemysłowej. Kluczową cechą tych sond jest możliwość jednoczesnego przetwarzania wielu próbek, co pozwala na znaczne skrócenie czasu potrzebnego na realizację powtarzalnych zadań. Dostępne są różne konfiguracje sond, które różnią się liczbą końcówek: 4, 8, 16 i 24.



Rys. 16. Sondy wieloelementowe: a) firmy Sonics and Materials (<https://www.sonics.com>), b) Hielscher Ultrasonics GmbH (©2024 [www.hielscher.com](http://www.hielscher.com))

Jednym z głównych problemów związanych z eksploatacją reaktorów z sonotrodą zanurzeniową jest erozja emitera, która zależy od intensywności pracy reaktora i warunków procesowych. Z tego powodu niektóre emitery mają wymienne końcówki (rys. 17), aby uniknąć kosztownej wymiany całej sonotrody.



Rys. 17. Wymienne końcówki do emiterek firmy Sonics and Materials (<https://www.sonics.com>)

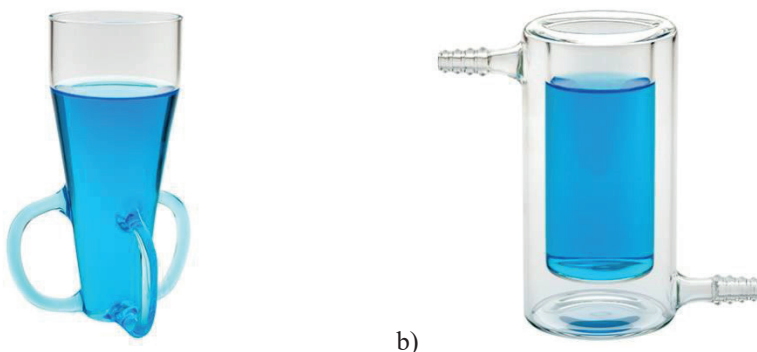
Należy jednak pamiętać, że wymienne końcówki nie powinny być używane z cieczami o niskim napięciu powierzchniowym, ponieważ ciecz może wnikać między sondę a wymienną końcówkę, izolując końcówkę od sondy i uniemożliwiając jej wibrację w częstotliwości rezonansowej oraz uszkadzając ją. W przypadku przetwarzania rozpuszczalników organicznych lub cieczy o niskim napięciu powierzchniowym zawsze należy używać stałej sondy. Firma Sonics and Materials zaleca stosowanie wymiennych końcówek sond tylko do pracy z próbkami wodnymi.

Kształt sonoreaktorów ma kluczowe znaczenie dla uzyskania wysokiej intensywności kavitacji zogniskowanej w określonym obszarze. Do osiągnięcia tego celu często stosuje się naczynia o kształcie stożkowym. W stożkowym naczyniu naturalny ruch cieczy pod wpływem ultradźwięków sprzyja lepszemu mieszaniu. Kształt ten wspomaga cyrkulację i zapobiega powstawaniu martwych stref. Przykład takich naczyń przedstawiono na rysunku 18.



Rys. 18. Naczynia reakcyjne firmy Sonics and Materials (<https://www.sonics.com>)

W przypadkach gdzie wymagane jest intensywne chłodzenie lub utrzymanie stałej temperatury, stosuje się naczynia o specjalnej konstrukcji, takie jak pokazano na rysunku 19.

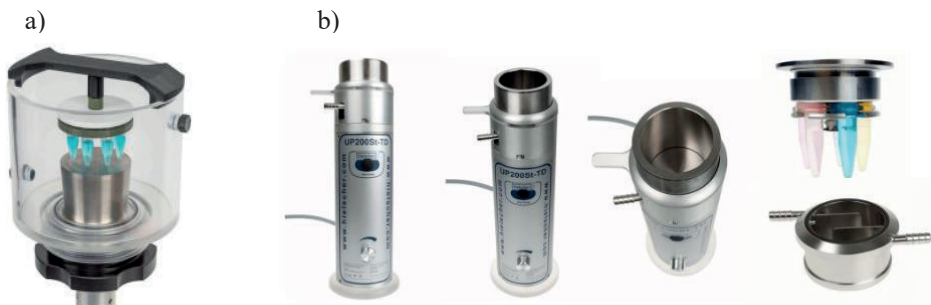


Rys. 19. Naczynia reakcyjne z chłodzeniem (<https://www.sonics.com>)

Na rysunku 19a pokazano szklaną komorę chłodzącą typu Rosette. Naczynie umieszcza się w ultratermostacie z cieczą chłodzącą. Energia ultradźwiękowa wymusza cyrkulację próbki pod sondą oraz przez ramiona chłodzące.

Na rysunku 19b pokazano reaktor z wewnętrznym płaszczem chłodzącym. Schłodzona woda lub inny czynnik chłodzący krąży wokół cieczy wewnątrz naczynia, utrzymując pożądaną temperaturę próbki.

Jednym z głównych problemów systemu, gdzie sonda jest bezpośrednio zanurzona w ośrodku ciekłym jest erozja emitera, która może zanieczyścić przetwarzane ciecze. Obecnie na rynku dostępne są specjalne rozwiązania emiterek połączonych z naczyniem reakcyjnym, (tzw. technologia Cup Horn) (rys. 20a, b). Rozwiązanie to eliminuje także ryzyko kontaminacji krzyżowej, pienienia próbek, przegrzewania oraz aerolizacji, które mogą wystąpić podczas używania sondy. Co istotne, technologia Cup Horn umożliwi skuteczne przetwarzanie próbek o małych objętościach, tj. poniżej 200  $\mu$ l.



Rys. 20. Naczynie reakcyjne wykonane w technologii Cup Horn: a) firmy Sonics and Materials (<https://www.sonics.com>), b) firmy Hielscher Ultrasonics GmbH (©2024 [www.hielscher.com](http://www.hielscher.com))

Układ naczynie – emiter jest bezpośrednio podłączany do konwertera i wypełniany wodą. Mikropróbówki z materiałem są umieszczane wewnątrz naczynia w specjalnych uchwytych. Energia ultradźwiękowa jest przekazywana przez wodę do przetwarzanego materiału w mikropróbówkach. Porty wejściowe i wyjściowe umożliwiają cyrkulację zimnej wody wewnątrz naczynia, co zapobiega nagrzewaniu się podczas długotrwałej pracy.

Reaktory ultradźwiękowe typu Cup Horn mogą zapewnić intensywność ultradźwięków wyższą niż w przypadku wanien ultradźwiękowych, ale niższą niż w przypadku bezpośredniego zanurzenia emitera w próbce. Technologia Cup Horn jest używana w różnych zastosowaniach przemysłowych i naukowych, takich jak ekstrakcja metali śladowych z kompleksowych matryc, synteza nanocząstek czy degradacja zanieczyszczeń. Umożliwia również pracę ze skoncentrowanymi kwasami i innymi substancjami, które mogłyby szybko degradować tradycyjne sonotrody zanurzeniowe (De Cabaleiro i in., 2009; Bizzi i in., 2020; Zargazi i Entezari, 2019).

### **6.3. Reaktory ultradźwiękowe przepływowe (ciągłe)**

Reaktor przepływowy (ang. flow reactor) umożliwia wprowadzanie reagentów i usuwanie produktów z reaktora w sposób ciągły. W operacjach na dużą skalę układy przepływowe oferują większą elastyczność w zakresie projektowania geometrii reaktora i warunków procesowych. Są one kluczowe w optymalizacji procesów chemicznych i biochemicznych, umożliwiając wydajniejszą i bardziej kontrolowaną produkcję. Reaktory przepływowe są szeroko stosowane w różnych gałęziach przemysłu, takich jak przemysł chemiczny, farmaceutyczny, petrochemiczny, a także w inżynierii środowiska.

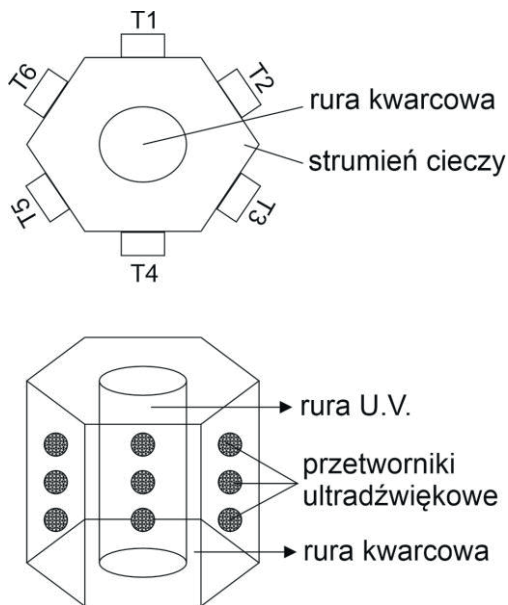
#### **6.3.1. Reaktory przepływowe z przetwornikami umieszczonymi w ścianach zbiornika**

Reaktory tego typu są wyposażone w układ przetworników umieszczonych w wewnętrznej części płaszcza zbiornika. Zbiornik może mieć kształt prostopadłościanu lub cylindra. Dzięki zastosowaniu wielu przetworników można uzyskać bardziej równomierne natężenie pola ultradźwiękowego w całej objętości ośrodka ciekłego. Reaktor heksagonalny (rys. 21) o pojemności 7,5 L został opracowany przez Gogate i in. (2003). Składa się z 18 przetworników o całkowitej mocy 900 W. Częstotliwość działania przetworników wynosi 20, 30 i 50 kHz i mogą one pracować w różnych kombinacjach (łącznie w siedmiu), zarówno indywidualnie, jak i w trybie złożonym.

Podobny reaktor opracowała niemiecka firma KLN Ultraschall AG (rys. 22). Umożliwia on zastosowanie przetworników pracujących przy następujących częstotliwościach roboczych: 20, 25, 30, 40 i 132 kHz.

W konfiguracji przepływowej reaktory mogą pracować bez chłodzenia (rys. 23a) lub z chłodzeniem (rys. 23b), gdy do wnętrza reaktora wprowadzona jest rura z czynnikiem chłodzącym. Zaletą tego typu reaktorów jest fakt, że pole ultradźwiękowe jest bardziej równomiernie rozłożone w całej objętości cylindra, co znacznie zmniejsza degradację kawitacyjną ścian reaktora (Dion, 2009).

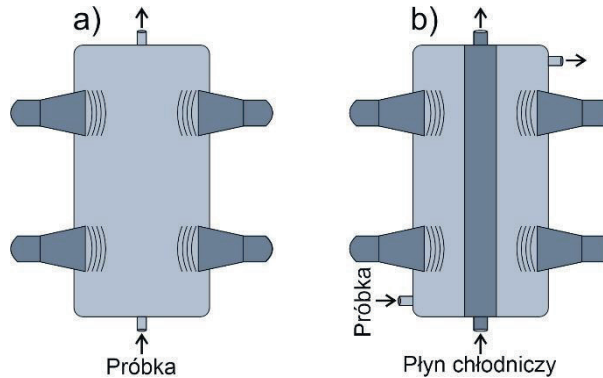




Rys. 21. Reaktor przepływowy heksagonalny (opracowanie własne na podstawie (Gogate i in., 2003))



Rys. 22. Reaktor przepływowy firmy KLN Ultraschall AG (<https://kln.de>)



Rys. 23. Reaktory przepływowe cylindryczne (opracowanie własne na podstawie (Dion, 2009))

Francuska firma Syntetude wyprodukowała ciągle przepływowy reaktor ultradźwiękowy o nazwie Sonitube, z częstotliwością roboczą 20 lub 35 kHz oraz mocą od 200 do 1500 W. Taki system charakteryzuje się zdolnością przetwarzania od kilku litrów do kilku metrów sześciennych na godzinę, w zależności od zastosowania (Vibert i Perrier, 2012).

### 6.3.2. Reaktory przepływowe z wbudowanymi sonotrodami

Firma Hielscher Ultrasonics GmbH, wyprodukowała reaktor przepływowy z wbudowanymi przetwornikami ultradźwiękowymi w formie sonotrod do prowadzenia reakcji sonochemicznych na skalę przemysłową (rys. 24).



Rys. 24. Reaktor przepływowy firmy Hielscher Ultrasonics GmbH (©2024 [www.hielscher.com](http://www.hielscher.com))

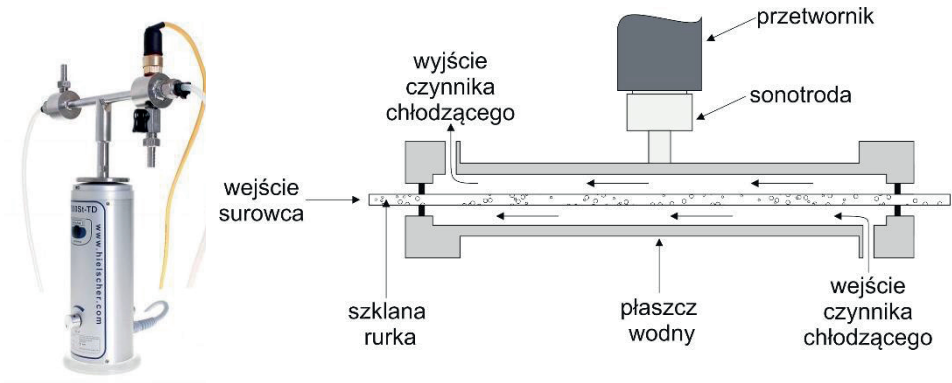
Reaktor wyposażony jest w siedem sonotrod ultradźwiękowych o mocy 1000 W każda, połączonych w klaster. Taki system może pracować 24 h na dobę, 7 dni w tygodniu i może przetwarzać do 5 m<sup>3</sup> na dzień.

Firma Ultrawaves (Niemcy) opracowała pilotażowy ciągły reaktor z sonotrodą do dezintegracji i zwiększonej biodegradacji ciał stałych pod nazwą Biosonator. Kompaktowy reaktor jest wyposażony w pięć sonotrod (2 kW, zakres intensywności: 25 – 50 W/cm<sup>2</sup>) zainstalowanych w 5 komorach. **Przepływ objętościowy przy użyciu standardowego modułu** wynosi około 30 m<sup>3</sup> na dzień. Ciecz jest pompowana od dołu do pierwszej komory a następnie po obróbce ultradźwiękowej kierowana do dolnej części drugiej komory i tak dalej. Zapobiega to tworzeniu się osadów w poszczególnych komorach i pozwala na bardziej efektywną pracę przetworników ultradźwiękowych, ponieważ biomasa nie przylega do końcówek emiterów (<https://sonotronic.de>).

#### 6.4. Reaktory do sonikacji pośredniej

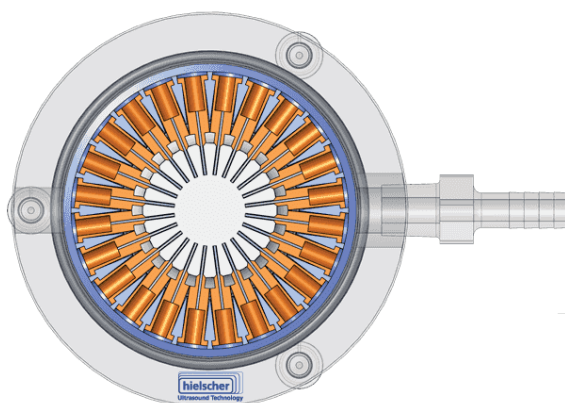
Jednym z poważnych ograniczeń stosowania systemów ultradźwiękowych w przemyśle spożywczym i farmaceutycznym jest zjawisko zanieczyszczenia cieczy procesowej przez produkty erozji emiterów kawitacyjnych. Dlatego niektóre firmy zaproponowały specjalne rozwiązania projektowe reaktorów, aby rozwiązać ten problem.

Firma Hielscher Ultrasonics opracował specjalny mikroreaktor do pośredniej, kontrolowanej temperaturowo sonikacji płynnych mediów pod nazwą GDmini2 (rys. 25a, b). Mikroreaktor składa się z cylindrycznej stalowej obudowy, wewnątrz której znajduje się szklana rurka o średnicy wewnętrznej 2 mm. Szklana rurka jest jedynym materiałem mającym kontakt z cieczą procesową, a proces sonikacji jest wolny od zanieczyszczeń krzyżowych. Rurka może być wykonana także z innych materiałów, takich jak poliamid, polietylen, metal lub ceramika. W celu zapewnienia stałej temperatury cieczy procesowej do płaszcza otaczającego rurkę dostarczana jest woda chłodząca. Przetwornik i emiter umieszczone są na zewnątrz stalowej obudowy (<https://www.hielscher.com>).



Rys. 25. Mikroreaktor GDmini2 do pośredniej sonikacji firmy Hielscher Ultrasonics GmbH (©2024 [www.hielscher.com](http://www.hielscher.com)): a) widok, b) schemat ideowy

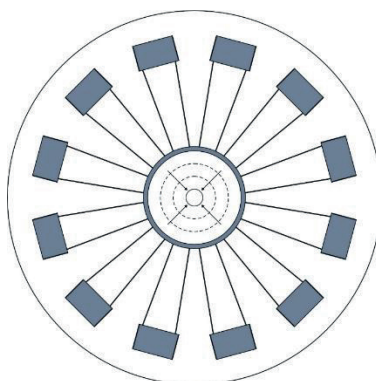
Kolejnym rozwiązaniem przygotowanym przez firmę Hielscher Ultrasonics jest wkładka do reaktorów przepływowych o nazwie MultiPhaseCavitator, InsertMPC48 (rys. 26).



Rys. 26. Wkładka do reaktorów przepływowych MultiPhaseCavitator firmy Hielscher Ultrasonics GmbH (©2024 [www.hielscher.com](http://www.hielscher.com))

W systemie InsertMPC48, wtrysk cieczy lub gazu do medium odbywa się za pomocą bardzo cienkich dysz o średnicach od 0,3 mm do 1,2 mm, bezpośrednio do strefy kawitacji. Wkładka jest szczególnie przydatna przy tworzeniu emulsji oraz ekstrakcji w układzie ciecz – ciecz. Może być wykorzystana również w intensyfikacji reakcji chemicznych, np.: w polimeryzacji laktydu do kwasu polimlekowego (PLA) (Dubey i in., 2016).

Z kolei Dion i Kodjo (2002) opracowali i opatentowali reaktor do pośredniej sonikacji (rys. 27) dużej mocy 5 kW (SR-31) i 50 kW (SR-42). Urządzenie składa się z wielu przetworników ultradźwiękowych umieszczonych promieniście wokół rury wykonanej z PTFE (politetrafluoroetylen, Teflon™). Głowice mają wklęsłą powierzchnię, co zapewnia doskonałe dociśnięcie przetworników do zewnętrznej ściany rury reaktora. Przetworniki emitują fale akustyczne przez ścianę, co prowadzi do powstania kawitacji w centralnej strefie rury.



Rys. 27. Schemat reaktora cylindrycznego (opracowanie własne na podstawie (Dion, 2009).

## 6.5. Ulepszenia technologiczne w budowie i konstrukcji reaktorów ultradźwiękowych

Ulepszenia technologiczne w konstrukcji reaktorów kawitacyjnych koncentrują się na kilku kluczowych aspektach, aby poprawić ich wydajność, niezawodność i dostosowanie do różnorodnych zastosowań przemysłowych. Oto najważniejsze ulepszenia:

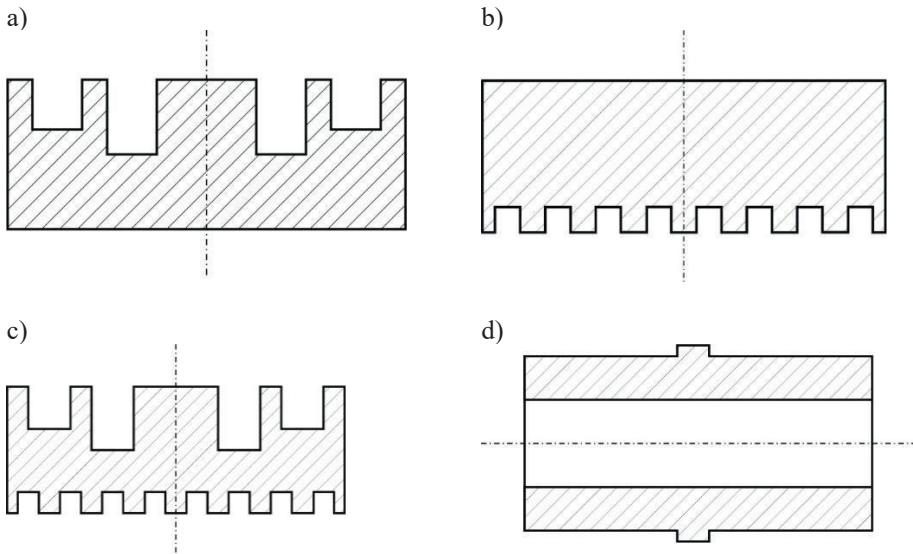
### 6.5.1. Zaawansowane materiały i powłoki

Obecnie to produkcji sond ultradźwiękowych najczęściej wybierane są stopy tytanu ze względu na wysoką twardość powierzchniową, dobrą wytrzymałość zmęczeniową i mniejszy współczynnik tłumienia drgań (Zhu i in., 2024). Wybór takiego materiału oznacza, że większa część energii ultradźwiękowej dociera do ośrodka roboczego (cieczy), zamiast być pochłaniana lub rozpraszana przez materiał samej sonotrody. Emitery mogą też być powlekane nikiem, chromem, węglnikami, azotkami tytanu oraz politetrafluoroetylenem, co umożliwia ich zastosowanie w operacjach wymagających wysokich natężeń ultradźwięków. Jednakże, przy długotrwałym użytkowaniu i pracy na wysokich częstotliwościach, stopy tytanu są podatne na erozję, co skraca ich żywotność i może prowadzić do zanieczyszczenia obrabianego materiału metalem. Tańszymi opcjami, często wykorzystywanymi w aplikacjach o niskiej amplitudzie, jest aluminium pokrywane chromem lub nikiem, a także stal nierdzewna (Friel, 2015).

### 6.5.2. Konstrukcja i geometria emiterów

Obecnie głównym wyzwaniem w rozszerzaniu zastosowań technologii ultradźwięków dużej mocy są urządzenia generujące ultradźwięki. Większość istniejących przetworników ultradźwiękowych wciąż opiera się na klasycznym przetworniku piezoelektrycznym typu "kanapka" (sandwich), który został pierwotnie zaprojektowany przez Langevina. Przetworniki te mają ograniczoną moc i wymiary. Wibrują wzdłuż swojej długości w trybie rozszerzalnym, a aby uniknąć interakcji z trybami drgań promieniowych, średnica ich przekroju poprzecznego musi być mniejsza niż 1/4 długości fali drgań. W związku z tym, ich wykorzystanie w przemyśle wymaga zastosowania zespołów wieloelementowych, co wiąże się z licznymi trudnościami, takimi jak dostrajanie częstotliwości pracy czy spełnianie norm jakości produkcji (Gallego-Juarez i in., 2010). Niedawno wprowadzono nową rodzinę przetworników z emiterami (radiatorami) o dużej powierzchni drgań. Obejmuje ona różne typy przetworników z emiterami dostosowanymi do różnych specyficznych zastosowań w płynach (głównie gazach) i mediach wielofazowych (Gallego-Juarez i in., 2015). Przetworniki te charakteryzują się dużą mocą, wysoką efektywnością oraz możliwością kontrolowania wzoru promieniowania. Możemy wyróżnić następujące rozwiązania emiterów (rys. 28):

- płytowy stopniowany,
- płytowy rowkowy,
- płytowy stopniowano-rowkowy,
- cylindryczny (Gallego-Juarez i in., 2010).



Rys. 28. Rozwiązania konstrukcyjne emiterów: a) emiter z okrągłą płytą stopniowaną, b) emiter z płytą rowkowaną, c) emiter z okrągłą płytą stopniowano-rowkowaną, d) emiter cylindryczny (opracowanie własne na podstawie (Gallego-Juarez i in., 2010))

Celem profilu stopniowanego (rys. 28a) jest kontrolowanie i dobór wzoru promieniowania, podczas gdy celem profilu rowkowanego (rys. 28b) jest separowanie niedostrojonych trybów drgań, aby unikać lub łagodzić interakcje modalne, a także uzyskanie bardziej jednorodnego rozkładu amplitud i naprężeń o dużej mocy. Te dwa cele nie są przeciwstawne, lecz komplementarne. Efekt ten można osiągnąć w przypadku emitera z płytą stopniowano-rowkowaną, łącząc oba profile na dwóch stronach płyty (rys. 28c). W przypadku, gdy wymagana jest komora do obróbki, sama komora może być użyta, jako radiator ultradźwiękowy. Przykładem takiego rozwiązania jest emiter cylindryczny (rys. 28d). Zastosowanie nowych emiterów w przemyśle na dużą skalę może stanowić przełom w technologii ultradźwięków dużej mocy (Gallego-Juarez i in., 2010).

### 6.5.3. Wzmacniacze (boostery)

Użycie wzmacniaczy umieszczonych między przetwornikiem a sonotrodą pozwala na zwiększenie amplitudy fali akustycznej. Wzmacniacze (rys. 29) są dostępne z różnymi współczynnikami wzmocnienia, co umożliwia precyzyjne dostosowanie amplitudy drgań. Hielscher Ultrasonics GmbH produkuje wzmacniacze o współczynnikach wzmocnienia w zakresie od 1,2 do 2,2, zaś firma Sonics and Materials o wzmocnieniu równym 2.



Rys. 29. Wzmacniacze firmy Sonics and Materials: a) pojedynczy element, b) zmontowany z przetwornikiem i emiterem (opracowanie własne)

Innym sposobem na zwiększenie mocy generowanej przez procesor ultradźwiękowy jest zastosowanie sond o wysokim wzmacnieniu (ang. high gain probes). Sondy o wysokim wzmacnieniu (rys. 30) oferują dwukrotnie większą amplitudę w porównaniu ze standardowymi sondami o tej samej średnicy i są bezpośrednio podłączane do konwertera. Sondy o wysokim wzmacnieniu nie są kompatybilne z boosterami.



Rys. 30. Sondy o wysokim wzmacnieniu firmy Sonics and Materials: a) sonda o średnicy 19 mm, b) sonda o średnicy 25 mm (<https://www.sonics.com>)

### 6.5.4. Zewnętrzne akcesoria intensyfikujące kawitację

#### Przetworniki zanurzeniowe

Zanurzalne wersje mobilnych przetworników, można montować w zbiorniku, co pozwala na zwiększenie efektywności kawitacji poprzez lepszą dystrybucję fal ultradźwiękowych. Przetworniki dostępne są z różnymi metodami montażu: za pomocą haczyków, wsporników lub po prostu umieszczone na dnie zbiornika w specjalnym koszu. Przetworniki tego typu (rys. 31 i 32) oferowane są przez wiele firm, m.in. SinapTec (<http://www.sinaptec-ultrasonic-cleaning.com>), KLN Ultraschall GmbH (<https://kln.de>), czy GranboUltrasonic (<https://www.granbo.com>).



Rys. 31. Przetwornik zanurzeniowy firmy KLN (<https://kln.de>)



Rys. 32. Przetwornik zanurzeniowy firmy GranboUltrasonic (<https://www.granbo.com>)

#### Torby intensyfikujące kawitację

Torby intensyfikujące kawitację (ang. Cavitation Intensifying Bag CIB) firmy BuBclean, to nowy, innowacyjny rodzaj akcesoriów do stosowania w łaźniach ultradźwiękowych. Wnętrza torby zostały zmodyfikowane tak, aby zawierały wgłębienia na swoich wewnętrznych powierzchniach. Wewnątrz CIB znajduje się około 900 wgłębień, rozmieszczonych w odległości 3,5 mm. Wgłębienia mają średnicę od 100 do 500  $\mu\text{m}$  i głębokość od 100 do 200  $\mu\text{m}$



(Zwieten i in., 2017). Ta opatentowana modyfikacja generuje znacznie więcej mikropęchezyków, co pozwala na lepsze i szybsze czyszczenie przedmiotów wewnątrz worka BuBble (<https://www.bubbleclean.nl>).

## 6.6. Wytyczne dotyczące projektowania parametrów procesowych i geometrycznych reaktorów kawitacyjnych

Wytyczne dotyczące projektowania optymalnych parametrów procesowych i geometrycznych reaktorów ultradźwiękowych obejmują kluczowe aspekty takie jak rozkład kawitacyjny, przepływ cieczy, dobór mocy, efektywność energetyczna oraz trwałość materiałów. Poniżej przedstawiono zalecenia, które mogą pomóc w projektowaniu wydajnych reaktorów ultradźwiękowych.

### 6.6.1. Rozkład pola ciśnienia i aktywność kawitacyjna

Konstrukcja reaktora powinna zapewniać równomierny rozkład ciśnienia, co umożliwia uzyskanie jednorodnej kawitacji w całej objętości reaktora. Aktywna objętość jest głównie zależna od parametrów geometrycznych, takich jak powierzchnia przetwornika oraz liczba przetworników. Zwykle większa liczba przetworników przynosi korzystne efekty, zapewniając równomierny rozkład aktywności kawitacyjnej z wymaganą intensywnością. Zaleca się wybór reaktorów o równoległych ścianach, co pozwala na interakcję fal dźwiękowych, wywołując efekty rezonansowe, a także umożliwia ciągłe przetwarzanie cieczy (Gogate i Patil, 2017). W celu uzyskania równomiernej aktywności kawitacyjnej w całym reaktorze można wykorzystać teoretyczną analizę rozkładu pola ciśnienia opartą na symulacjach numerycznych równań propagacji fal ultradźwiękowych (Sutkar i in., 2010; Wei i Weavers, 2016). Kawitacja powinna być utrzymywana powyżej minimalnego progu niezbędnego do inicjacji specyficznej reakcji chemicznej lub zjawiska fizycznego.

### 6.6.2. Kształt i rozmieszczenie przetworników ultradźwiękowych

Przetworniki ultradźwiękowe powinny być rozmieszczone w sposób zapewniający równomierną intensywność kawitacji w całym reaktorze. Rekomendowanym układem jest równomierne rozmieszczenie przetworników wzdłuż ścianek reaktora kawitacyjnego.

Zwiększenie średnicy przetwornika zanurzonego w reaktorze wpływa na wielkość strefy kawitacyjnej. Stosunek średnicy sondy ultradźwiękowej do średnicy reaktora wpływa także na intensywność cyrkulacji cieczy, w tym turbulencji, co jest szczególnie ważne dla zastosowań opartych na fizycznych efektach ultradźwięków, takich jak ekstrakcja czy homogenizacja.

Głębokość zanurzenia przetwornika ultradźwiękowego w cieczy jest kluczowym czynnikiem wpływającym na efektywność procesu kawitacyjnego i intensywność efektów fizycznych, jakie generuje fala ultradźwiękowa. Wynika to z faktu, że dźwięk rozchodzący się w cieczy ulega odbiciom od dna i ścian reaktora, tworząc w cieczy wzory interferencyjne oraz zmieniając intensywność fal w różnych miejscach. W praktyce dla każdego układu istnieje **optymalna głębokość przetwornika**, na której przetwornik wytwarza najbardziej

efektywne warunki kawitacyjne, przy minimalnych stratach energii i największej stabilności pola kawitacyjnego.

### **6.6.3. Geometria przepływu i cyrkulacji cieczy**

W reaktorach ultradźwiękowych geometria przepływu i sposób cyrkulacji cieczy mają kluczowe znaczenie dla efektywności procesów kawitacyjnych, ponieważ wpływają na równomierne rozprowadzanie energii ultradźwiękowej w cieczy. Efektywna cyrkulacja powoduje, że wszystkie cząsteczki cieczy i reagujące składniki przechodzą przez strefy o wysokiej kawitacji, co maksymalizuje wydajność reakcji chemicznych lub procesów fizycznych.

Zastosowanie wielu przetworników pozwala również kontrolować warunki hydrodynamiczne oraz cechy mieszania w reaktorze, co jest istotne zarówno dla zastosowań w procesach fizycznych, jak i chemicznych ograniczonych przez przenikanie masy.

Wkładki o profilowanym kształcie mogą być instalowane wewnątrz reaktora, aby ukierunkować przepływ cieczy, co zapewnia jej lepszy kontakt z obszarami intensywnej kawitacji.

W przypadku układów stacjonarnych zalecanym rozwiązaniem jest wykorzystanie mieśdadła mechanicznego lub magnetycznego.

### **6.6.4. Optymalizacja parametrów mocy i częstotliwości ultradźwięków**

Wybór odpowiedniej mocy i częstotliwości ultradźwięków zależy od specyficznego zastosowania reaktora i jego zapotrzebowania na energię. Należy ustalić optymalne wartości mocy i częstotliwości dla maksymalnej efektywności energetycznej oraz minimalizowania kosztów operacyjnych.

### **6.6.5. Dobór materiałów konstrukcyjnych**

Powierzchnie reaktora muszą być wykonane z materiałów odpornych na erozję i korozję, co jest istotne w środowiskach o dużym obciążeniu kawitacyjnym. Wewnętrzne elementy reaktora mogą być wykonane ze stali nierdzewnej, tytanu lub innych materiałów o wysokiej odporności na kawitację.

Wytrzymałość materiałów powinna być dostosowana do intensywności kawitacji i czasu pracy reaktora, aby uniknąć przedwczesnych uszkodzeń i minimalizować koszty eksploatacji.

### **6.6.6. Modułarna konstrukcja reaktora**

Wprowadzenie konstrukcji modułowej pozwala na elastyczną rozbudowę reaktora lub dopasowanie jego rozmiaru do wymaganej skali operacyjnej. Modułowe elementy umożliwiają szybkie modyfikacje reaktora bez potrzeby jego całkowitego demontażu, co jest korzystne zwłaszcza przy eksperymentalnych aplikacjach. Konstrukcja modułowa może także

pomóc w integracji z innymi technologiami, z obróbką mikrofalową czy systemami UV, aby uzyskać efekt synergii.

### 6.6.7. Efektywne chłodzenie i zarządzanie temperaturą

Wysoka moc ultradźwięków generuje ciepło, dlatego konstrukcja reaktora powinna uwzględnić wydajny system chłodzenia, aby utrzymać optymalną temperaturę. Można zastosować układy chłodzenia wokół ścianek reaktora lub wbudować płaszcz wodny wewnątrz reaktora. Utrzymywanie kontrolowanej temperatury poprawia efektywność procesu, zapobiega przegrzaniu przetworników oraz nadmiernemu nagrzewaniu się cieczy operacyjnej.

### 6.6.8. Skalowanie procesu

Skalowanie jest jednym z poważniejszych wyzwań przy projektowaniu procesów ultradźwiękowych. Podstawową przyczyną tego stanu rzeczy jest nieliniowość efektów wywołanych przez ultradźwięki. Nieliniowość oznacza, że rozkład pola akustycznego w reaktorze jest nierównomierny i trudno go jednolicie zmieniać, tak jak w przypadku temperatury, czy ciśnienia. Podobnie, jak w przypadku innych procesów technologicznych skalowanie może przyjąć formę **skalowania w poziomie** (ang. scaling out) oraz **skalowania w pionie** (ang. scaling up), zależnie od tego, czy zwiększamy liczbę urządzeń, czy moc i rozmiar istniejących jednostek ultradźwiękowych.

W przypadku procesów ultradźwiękowych skalowanie w poziomie polega na zwiększaniu liczby urządzeń ultradźwiękowych lub reaktorów, które działają równolegle w ramach tego samego procesu. W praktyce oznacza to, że zwiększenie wydajności osiąga się przez dodanie kolejnych reaktorów o tych samych parametrach. Każda jednostka działa niezależnie, co pozwala na równoległą obróbkę materiału, np. cieczy lub zawiesiny. System jest bardziej odporny na awarie, ponieważ jeśli jeden reaktor przestanie działać, pozostałe mogą nadal kontynuować pracę.

Skalowanie w pionie w procesach ultradźwiękowych oznacza zwiększenie mocy lub rozmiaru pojedynczego reaktora ultradźwiękowego, co umożliwi obróbkę większej ilości materiału w jednym urządzeniu. Skalowanie to może obejmować:

- Zastosowanie generatorów ultradźwiękowych o wyższej mocy, co pozwala na intensyfikację procesu w jednym reaktorze. To podejście daje jednak bardzo ograniczone rezultaty ze względu na nieliniowość zjawisk indukowanych przez ultradźwięki.
- Dostosowanie geometrii, rozmiarów sonotrod lub liczby przetworników w jednym urządzeniu, co zwiększa efektywność kavitacji ultradźwiękowej i umożliwia bardziej równomierny rozkład pola akustycznego w całym reaktorze.

## 7. EKSTRAKCJA ULTRADŹWIĘKOWA SUBSTANCJI BIOAKTYWNYCH

Ekstrakcja ultradźwiękowa (UAE) to nowoczesna i zaawansowana technika, która wykorzystuje energię ultradźwięków do wydobywania cennych substancji chemicznych z tkanek roślinnych, zwierzęcych i innych matryc biologicznych takich jak algi, drożdże, itp. Ekstrakcja ultradźwiękowa z uwagi na skrócony czas procesu, zmniejszone zużycie rozpuszczalników i energii oraz możliwość uzyskania produktów o wysokiej czystości jest kluczową metodą w zrównoważonej „zielonej” chemii.

### 7.1. Mechanizm ekstrakcji ultradźwiękowej

Pole akustyczne wywołuje wiele efektów fizycznych, które zwiększają wydajność procesu ekstrakcji poprzez mechaniczne rozbijanie matrycy ciała stałego, zwiększenie powierzchni kontaktu z rozpuszczalnikiem, a także generowanie warunków sprzyjających zwiększonemu transportowi masy w układzie ciecz – ciało stałe. Do najważniejszych efektów wywoływanych przez ultradźwięki należy zaliczyć: kawitację, wzrost temperatury, zmiany lepkości ośrodka i mikroprzepływy (Kobus, 2013).

#### 7.1.1. Kawitacja

Kawitacja, jak to wyjaśniono w poprzednich rozdziałach, jest procesem, w którym fale dźwiękowe o wysokiej częstotliwości generują cykle szybkiej kompresji i rozrzedzenia w ośrodku ciekłym. Podczas fazy rozrzedzenia, w cieczy powstają mikroskopijne pęcherzyki kawitacyjne, które następnie gwałtownie zapadają się (implodują) w fazie kompresji. Implodacja tych pęcherzyków prowadzi do powstania kolejnych zjawisk fizycznych, takich jak fale uderzeniowe czy tworzenie mikrojetów. Zjawiska te wpływają w znacznym stopniu na matrycę ciała stałego.

#### 7.1.2. Fragmentacja

Implodacja bąbelków kawitacyjnych w pobliżu powierzchni stałej prowadzi do serii efektów mikrostrumieniowych, które generują różne zjawiska fizyczne (fragmentację, degradację powierzchniową i strukturalną lub naprężenia ścinające), powodując uszkodzenia powierzchni stałej na skutek fal uderzeniowych, co zwiększa powierzchnię kontaktu między rozpuszczalnikiem a materiałem. Większa powierzchnia kontaktu ułatwia penetrację rozpuszczalnika do wnętrza komórek, co przyspiesza proces ekstrakcji. Fragmentacja kruchych ciał stałych wynikająca z kawitacji ultradźwiękowej została zidentyfikowana przez kilku autorów. Kuster i in. (1994) obserwowali fragmentację proszków krzemionkowych i tytanowych pod wpływem ultradźwięków o mocy 100 W. Sulick i Price (1999) zaobserwowali, że po zastosowaniu 60 minutowej obróbki ultradźwiękowej średnia wielkość cząstek niklu zmniejszyła się ze 160 mikronów do 80 mikronów.

Chemat i in. (2017) podczas procesu ekstrakcji ultradźwiękowej zaobserwowali szybkie rozdrobnienie liści szpinaku w pierwszych minutach sonikacji, podczas gdy liście poddane

maceracji nie ulegały destrukcji. Stwierdzili wyższe tempo ekstrakcji chlorofili, co przypisali zmniejszeniu rozmiaru cząsteczek występującemu podczas stosowania ultradźwięków. Wykazali, że średni rozmiar cząsteczki po ekstrakcji ultradźwiękowej (200  $\mu\text{m}$ ) jest mniejszy niż w przypadku maceracji (300  $\mu\text{m}$ ).

### 7.1.3. Erozja

Kolejnym efektem działania ultradźwięków jest erozja ciał stałych, która występuje zarówno w przypadku metali, gdzie jest łatwiej dostrzegalna, jak i w materiałach biologicznych. Petigny i in. (2013) zaobserwowali erozję tkanki roślinnej podczas ultradźwiękowej ekstrakcji alkaloidów izochinolinowych z liści boldo (*Peumus boldus*). Analiza SEM powierzchni liści przed i po ekstrakcji ultradźwiękowej ujawniła, że liście nie uległy fragmentacji, jednak trichomy obecne na liściach boldo (struktury przypominające grzyby lub włoski) zostały uszkodzone lub usunięte. Takie zjawisko nie wystąpiło w przypadku liści poddanych maceracji.

### 7.1.4. Modyfikacja i degradacja tkanek roślinnych

Niszczenie tkanki roślinnej pod wpływem ultradźwięków może mieć charakter powierzchniowy, jak w przypadku erozji liści boldo lub strukturalne (głębokie) - dotyczy głębszych warstw tkanek roślinnych, w tym miękiszu, wiązek przewodzących, a także komórek odpowiadających za przechowywanie substancji odżywczych. Zmiany strukturalne surowca obserwowano podczas ekstrakcji olejków eterycznych z nasion kminku. Konwencjonalna ekstrakcja pozostawiła struktury komórkowe nienaruszone, ale pozbawione zawartości komórkowej. Z kolei w wyniku działania ultradźwięków nastąpiła stopniowa degradacja ścian komórkowych: po 30 minutach są one uszkodzone w różnym stopniu, a po 60 minutach struktury komórkowe uległy całkowitemu zniszczeniu i przekształciły się w całkowicie zdeformowaną masę komórkową. Stres termiczny i lokalne wysokie ciśnienia wywołane przez kawitację, powodowały pękanie ścian komórkowych (Chemat i in., 2004).

### 7.1.5. Ultrasoniczny efekt kapilarny

Efekt kapilarny ultradźwięków (UCE) odnosi się do zwiększenia głębokości i prędkości wnikania cieczy do kanałów i porów pod wpływem sonikacji (Malykh, i in., 2003; Mason, 2015), co przekłada się na szybkość ekstrakcji. Wpływ efektu kapilarnego ultradźwięków na proces ekstrakcji był obserwowany przez Vinatoru (2001). Autor zauważył, że wskaźnik pęcznienia kilku matryc roślinnych wzrósł od 5 do 10% pod wpływem ultradźwięków, a wzrost ten został powiązany ze zwiększeniem wydajności ekstrakcji badanych matryc roślinnych. Dzięki zwiększeniu pęcznienia i nawodnienia tkanki roślinnej, ultradźwięki pozytywnie wpływają na kluczowe mechanizmy ekstrakcji, takie jak desorpcja i dyfuzja rozpuszczalnika z tkanki roślinnej. Podobne obserwacje poczynili Pingret i in. (124) podczas ekstrakcji polifenoli z wycieków jabłkowych. Zauważyli, że zdolność zatrzymywania wody była o około 70% wyższa dla wycieków poddanych działaniu ultradźwięków w porównaniu

do maceracji. Wyższa zawartość rozpuszczalnika w wewnętrznych strukturach tkanki roślinnej poprawia transfer masy.

### 7.1.6. Sonoporacja

Sonoporacja to proces, w którym ultradźwięki są używane do tymczasowego tworzenia porów w błonach komórkowych. Dzięki tym porom substancje, takie jak leki, DNA, czy inne cząsteczki, mogą łatwiej przenikać do komórek. Sonoporacja jest często wykorzystywana w medycynie, szczególnie w dostarczaniu leków lub terapii genowej, gdzie umożliwia wprowadzenie terapeutycznych cząsteczek bez potrzeby bardziej inwazyjnych metod. Po przekroczeniu warunków krytycznych sonoporacja generuje trwałe uszkodzenia błon komórkowych, co prowadzi do uwolnienia zawartości komórkowej do medium ekstrakcyjnego. Zjawisko to zachodzi wówczas, jeśli intensywność ultradźwięków jest zbyt wysoka lub czas ekspozycji jest zbyt długi. Efekt sonoporacji obserwowany był podczas ultradźwiękowej ekstrakcji oleju z komórek drożdży (Meullemiestre i in., 2016). Drożdże poddane działaniu ultradźwięków wykazywały wyraźną perforację błony komórkowej, co skutkowało wyższą wydajnością ekstrakcji oleju.

Sonoporacja może mieć różne mechanizmy powstawania. Najbardziej znany mechanizm oparty jest na gwałtownym zapadaniu się pęcherzyków kawitacyjnych, co generuje silne fale uderzeniowe, które mogą tworzyć pory w błonie komórkowej. Sonoporacja może także powstawać na skutek oddziaływania sił promieniowania akustycznego i sił ścinających wywołanych przepływem akustycznym. W zależności od typu zastosowanych fal, siły te mogą zwiększać napięcie błony komórkowej i otwierać pory, przez które mogą przenikać cząsteczki. Sonoporacja może być wywołana działaniem fal akustycznych objętościowych (bulk acoustic waves) lub fal akustycznych powierzchniowych. Fale akustyczne objętościowe przesuwały komórki do węzłów ciśnieniowych w mikrokanale, powodując otwarcie porów w błonach komórkowych. Powierzchniowe fale akustyczne, przemieszczają się wzdłuż powierzchni podłoża, oddziałując z komórkami przylegającymi do podłoża. Fale te generują siły mechaniczne działające na interfejs błona – podłoże oraz przepływ akustyczny, co może prowadzić do otwarcia porów w błonie komórkowej (Rich, i in., 2021).

### 7.1.7. Wzrost rozpuszczalności ekstrahowanych substancji

Wyniki licznych badań laboratoryjnych wskazują, że wzrost wydajności w procesach ekstrakcji za pomocą ultradźwięków przypisuje się przede wszystkim efektywnemu rozbijaniu komórek oraz zwiększonemu przenoszeniu masy. Jednak badania przeprowadzone przez Preece i in. (2017) sugerują, że głównym czynnikiem zwiększającym wydajność po obróbce ultradźwiękowej jest poprawa rozpuszczalności substancji, a nie rozpad komórek, jak to często jest podawane w literaturze. Zastosowanie ultradźwięków zwiększyło wydajność ekstrakcji białka, oleju i substancji stałych z zawiesiny sojowej o około 10%. Badania wykazały, że rozmiar cząstek odpowiadających nierozpuszczalnemu cząstkom białkowym (2 – 35  $\mu\text{m}$ ), pozostał na podobnym poziomie, ale znacząco zmniejszyła się ich liczba. Wyniki te zostały

potwierdzone zarówno metodą dyfrakcji laserowej, jak i konfokalną mikroskopią skaningową. To sugeruje, że kluczowym czynnikiem wpływającym na wzrost produkcji po zastąpieniu ultradźwięków była właśnie poprawa rozpuszczalności substancji.

### 7.1.8. Efekty chemiczne

Efekty akustyczne towarzyszące zjawisku kawitacji mają kluczowe znaczenie do generowania zmian chemicznych. Po zapadnięciu się pęcherzyków powstają lokalne gorące miejsca, osiągające ekstremalnie wysokie temperatury ( $> 5000$  K) i wysokie ciśnienia (do 1000 atm.), które mogą rozkładać cząsteczki wody na silnie reaktywne wolne rodniki, takie jak  $H^+$  i  $OH^-$ . Te rodniki chemiczne mogą przyspieszać określone reakcje chemiczne i modyfikować inne cząsteczki (Riesz i Kondo, 1992). Ponadto rodniki te mogą reagować ze sobą, tworząc nadtlenek wodoru ( $H_2O_2$ ) oraz wodór cząsteczkowy ( $H_2$ ) podczas chłodzenia (Weiss i in., 2010; Kubo i in., 2012).

W badaniach przeprowadzonych przez Rahman i in. (2020) użyto metody pułapkowania spinowego do określenia rodzaju i ilości wolnych rodników wytwarzanych podczas sonikacji białek sojowych, odkrywając znaczne ilości rodników hydroksylowych, które utleniają wolne grupy SH do wiązań SS oraz zmieniają strukturę wtórną i trzeciorzędową. Liczba wytwarzanych rodników zależy od rozmiaru pęcherzyka kawitacyjnego, a tym samym od temperatury w miejscu eksplozji pęcherzyka. Jednakże, formowanie rodników zależy również od liczby aktywnych pęcherzyków i z tego powodu jest większe przy częstotliwościach powyżej 300 kHz (Ashokkumar i Mason, 2007). Generalnie efekty chemiczne ekstrakcji ultradźwiękowej dominują przy wysokich częstotliwościach, między 100 kHz a 1 MHz (Leong i in., 2016).

### 7.1.9. Lokalny i globalny wzrost temperatury

Ultradźwięki dużej mocy powodują lokalny wzrost temperatury, co jest wynikiem oddziaływań kawitacyjnych jak również globalny, co jest spowodowane pochłanianiem energii akustycznej przez ośrodek ciekły. Wzrost temperatury zależy od specyficznych własności rozpuszczalnika oraz całkowitej energii pochłoniętej przez ten rozpuszczalnik. Wyższa temperatura powoduje zmianę właściwości fizycznych ośrodka i wpływa na proces wymiany masy w układzie ciecz – ciało stałe.

Gdy fala akustyczna przechodzi przez ośrodek rzeczywisty (nieidealny), taki jak powietrze czy woda, ulega tłumieniu (osłabieniu). Pierwszą przyczyną tłumienia jest absorpcja fali ultradźwiękowej, która przejawia się jako zmniejszenie amplitudy fali, a więc również jej energii. Klasyczną przyczyną absorpcji jest lepkość ośrodka. Lepkość cieczy jest miarą oporu, jaki warstwy cieczy stawiają względem siebie podczas ich ruchu. Gdy fala ultradźwiękowa przemieszcza się przez ciecz, powoduje okresowe ściskanie i rozciąganie cząsteczek cieczy, co prowadzi do przepływu w różnych warstwach cieczy, zwanego przepływem lepkościowym. Siły tarcia wewnętrznego, hamują ten ruch, powodując zamianę energii mechanicznej fal ultradźwiękowych na energię cieplną. Wzór przepływu, który powstaje, zależy od formy oryginalnej fali akustycznej i tego, czy fala ciśnieniowa jest odbijana od twardych

powierzchni lub w inny sposób oddziałuje z granicami systemu. Wyższa częstotliwość ultradźwięków prowadzi do wyższej absorpcji energii i tym samym generuje większe przepływy akustyczne w porównaniu do niższych częstotliwości przy tej samej intensywności mocy (Suslick, 1988).

Dodatkowymi czynnikami powodującymi absorpcję dźwięku są straty ciepłe wynikające z przewodnictwa i promieniowania cieplnego. Fale akustyczne powodują okresowe zmiany ciśnienia i temperatury w ośrodku ciekłym. W idealnym przypadku, gdyby zmiany były adiabatyczne, (bez wymiany ciepła z otoczeniem) cała energia fali pozostałaby w formie energii mechanicznej. Jednak w rzeczywistości rozchodzenie się fali ultradźwiękowej nie jest procesem w pełni adiabatycznym, co powoduje, że część tej energii jest przekształcana w ciepło. Tłumienie fal ultradźwiękowych może być także spowodowane przez relaksację molekularną. Jest to proces, w którym cząsteczki ośrodka powracają do stanu równowagi po zakłóceniu wywołanym przez falę ultradźwiękową. Procesy relaksacji molekularnej powodują opóźnienie reakcji zaburzonego ośrodka względem ruchu fali ultradźwiękowej o pewien czas zwany czasem relaksacji. Wynikiem tego opóźnienia jest przesunięcie fazowe między falą wzbudzającą a reakcją ośrodka. Energia, która wzbudziła układ cząsteczkowy jest z opóźnieniem przez niego oddawana i nie może być przez falę odzyskana, co powoduje jej zamianę w ciepło (Śliwiński, 2001).

Drugą przyczyną tłumienia fal ultradźwiękowych w procesie ekstrakcji w układzie ciecz – ciało stałe jest rozpraszanie. Układ ekstrakcyjny jest układem niejednorodnym, zawiera zarówno cząsteczki ciała stałego jak i ciecz. Ponadto w przypadku wystąpienia zjawiska kawitacji pojawia się także trzecia faza w postaci pęcherzyków gazowych. Układ taki jest wysoce niehomogeniczny. Gdy fala ultradźwiękowa napotyka na niejednorodności, jej energia jest częściowo rozpraszana w różnych kierunkach. To rozpraszanie prowadzi do zmniejszenia energii fali propagującej się w danym kierunku, co skutkuje tłumieniem fali. W przypadku, gdy rozmiar cząsteczek jest znacznie mniejszy od długości fali ultradźwiękowej, występuje rozpraszanie Rayleigha. Energia fali jest rozpraszana w różnych kierunkach, co prowadzi do znacznego tłumienia. Rozpraszanie Rayleigha jest silnie zależne od częstotliwości, a jego intensywność rośnie wraz ze wzrostem częstotliwości fali ultradźwiękowej (Śliwiński, 2001).

Trzecią przyczyną tłumienia fali ultradźwiękowej jest fakt, że w rzeczywistości amplitudy drgań ultradźwiękowych są duże (klasyczna teoria rozchodzenia się fali sprężystej oparta na teorii liniowej wymaga małych amplitud). Występują wtedy procesy nieliniowe, które polegają na zniekształceniu postaci fali i wytwarzaniu ciśnienia promieniowania. Ciśnienie promieniowania wywierane przez czoło fali na ośrodek powoduje stały przepływ cieczy w kierunku rozchodzenia się fali, tzw. „wiatr akustyczny”. Bezpośrednim skutkiem tłumienia fali ultradźwiękowej jest generowanie ciepła i globalny wzrost temperatury ośrodka (Śliwiński, 2001).

Jak wspomniano powyżej fale ultradźwiękowe o dużej amplitudzie mogą także generować zjawisko zwane kawitacją. Powstające wtedy pęcherzyki kawitacyjne implodują i generują ogromne ilości ciepła. Proces ten jest bardzo szybki i może prowadzić do lokalnych wzrostów temperatury w obszarze implozji pęcherzyków. Temperatury te mogą sięgać tysięcy stopni Celsjusza, choć są one lokalne i bardzo krótkotrwałe. W ekstremalnych warunkach temperaturowych mogą zachodzić różne zjawiska, które wpływają na transport masy w układzie ciecz – ciało stałe. Pomimo, że wzrost temperatury w wyniku kawitacji jest bar-



dzo lokalny, może prowadzić do podgrzania cieczy w bezpośrednim sąsiedztwie implodujących pęcherzyków. Jeśli kawitacja obejmuje duży obszar cieczy, efekty cieplne mogą sumować się, prowadząc do wyraźnego wzrostu temperatury ośrodka.

Niezależnie od mechanizmu rozpraszania, czy to na wskutek absorpcji, relaksacji molekularnej czy kawitacji energia akustyczna jest ostatecznie zamieniana na ciepło. Oznacza to, że wszystkie zastosowania ultradźwięków będą prowadzić do wzrostu temperatury, chyba, że jednocześnie stosowane jest chłodzenie. W procesach ekstrakcji, niezależnie od zastosowanej metody chłodzenia, często obserwuje się, że temperatura wewnątrz układu ekstrakcyjnego jest wyższa niż temperatura czynnika chłodzącego. Zjawisko to wynika z bezwładności termicznej układu chłodzenia, który potrzebuje pewnego czasu na wyrównanie temperatur. Ten lokalny i tymczasowy wzrost temperatury wewnątrz układu ekstrakcyjnego, może mieć znaczący wpływ na proces ekstrakcji. Wyższa temperatura, nawet lokalna prowadzi do zwiększenia szybkości dyfuzji oraz rozpuszczania substancji, co przyspiesza proces ekstrakcji (Feng i in., 2011).

#### **7.1.10. Mikrostrumień kawitacyjny i mikrojety**

Pole akustyczne może być jeszcze źródłem dwóch zjawisk fizycznych. Powstające pęcherzyki kawitacyjne mogą oscylować i indukować wokół siebie przepływy lub wiry, które nazywane są mikrostrumieniami akustycznymi.

Mikrostrumienie akustyczne zwiększają intensywność wymiany masy umożliwiając wymieszanie cieczy w mikroskali. Dzięki intensywnemu mieszaniu i zwiększeniu powierzchni kontaktu, mikrostrumieniowanie akustyczne ułatwia rozpuszczanie substancji w cieczy. Jest to szczególnie korzystne w przypadku związków o niskiej rozpuszczalności. Mikrostrumieniowanie generowane przez oscylujące pęcherzyki może powodować lokalne naprężenia w błonach komórkowych, prowadząc do tymczasowego i odwracalnego zwiększenia przepuszczalności błon komórkowych. Zjawisko to zwane sonoporacją zostało omówione w poprzednich rozdziałach.

Podczas zapadania się niesymetrycznego pęcherzyka kawitacyjnego może dojść do jego penetracji przez otaczającą ciecz. Ciecz wlewająca się do pęcherzyka utworzy mikrostrumień zwany mikrojetem. Taki strumień może osiągać bardzo wysokie prędkości i generować silne fale uderzeniowe. Fale te powodują erozję lub fragmentację surowca ekstrakcyjnego. Oprócz tego mikrojety generują silne fale uderzeniowe, które powodują dezintegrację ścian komórkowych.

#### **7.1.11. Mechanizmy łączone – podsumowanie**

Podczas obróbki ultradźwiękowej zidentyfikowano kilka mechanizmów odpowiedzialnych za intensyfikację procesu ekstrakcji. W rzeczywistości może wystąpić kombinacja kilku z tych mechanizmów jednocześnie lub w określonej sekwencji. Ogólnie rzecz biorąc, ekstrakcja ultradźwiękowa związków docelowych z danej matrycy jest złożonym mechanizmem, obejmującym kombinację różnych procesów fizycznych, chemicznych i biochemicznych. Wpływ sonikacji na transfer masy ma bezpośredni związek z energią dźwięku

wprowadzoną do systemu ekstrakcyjnego. Mechanizm UAE przy użyciu rozpuszczalnika i matrycy stałej można podsumować jako:

- zwiększenie transferu masy poprzez turbulентne mieszanie i przepływ akustyczny,
- uszkodzenie powierzchni na interfejsach rozpuszczalnik – matryca przez fale uderzeniowe i mikrostrumienie,
- wysokie prędkości kolizji międzycząsteczkowych,
- dezintegracja matrycy skutkująca zwiększeniem powierzchni kontaktu fazowego (Tiwari, 2015).

## 7.2. Związki bioaktywne

**Związki bioaktywne** to szeroka grupa substancji chemicznych występujących naturalnie w surowcu lub wytworzonych sztucznie, które mogą wzmacniać, osłabiać lub modyfikować funkcje fizjologiczne i metaboliczne organizmu. Rolę związków bioaktywnych mogą pełnić zarówno substancje odżywcze, takie jak białka, jak również związki nieodżywcze, takie jak polifenole. Warto w tym miejscu zauważyć, że zarówno naturalne, jak i sztucznie wytworzone związki bioaktywne mogą mieć zarówno korzystne jak i niekorzystne oddziaływanie na organizm człowieka. Przykładowo, do naturalnych substancji występujących w roślinach mających niekorzystny wpływ na organizm człowieka możemy zaliczyć: glukozydy cyjanogenne czy solaniny, zaś do sztucznych akryloamid (produkt reakcji Maillarda). Niektórzy autorzy rozważając rolę związków bioaktywnych ograniczają się tylko do substancji naturalnych mających korzystny wpływ na organizm człowieka. Przykładowo wg Abbas i in. (2016) **związki bioaktywne** to fitochemikalia zaangażowane w ochronę zdrowia ludzkiego przed przewlekłymi chorobami degeneracyjnymi.

Związki bioaktywne wpływają na różne mechanizmy biologiczne, takie jak obrona przed stresem oksydacyjnym, regulacja metabolizmu, modulacja układu odpornościowego, czy wpływ na mikrobiom jelitowy. Wykazują potencjalne właściwości prozdrowotne, takie jak antyoksydacyjne, przeciwzapalne, przeciwnowotworowe, antybakteryjne oraz wspierające funkcjonowanie układu sercowo-naczyniowego.

Do najbardziej znanych i pożądaných składników aktywnych możemy zaliczyć wybrane polisacharydy, w tym błonnik pokarmowy, oligosacharydy, poliole, aminokwasy i białka, wielonienasycone kwasy tłuszczowe, witaminy, składniki mineralne i fitochemikalia (polifenole, terpenoidy, alkaloidy itp).

Składniki bioaktywne znajdujące się w roślinach posiadają znaczną aktywność fizjologiczną i wartość ekonomiczną (Altemimi i in., 2017; Shen i Hao, 2020). W rezultacie, ekstrakcja tych składników z roślin ma ogromne znaczenie, szczególnie w branżach, takich jak inżynieria biomedyczna, inżynieria farmaceutyczna i przetwórstwo żywności. Proces ekstrakcji w tych branżach pełni kluczową rolę w produkcji i przetwarzaniu. Technologia ekstrakcji ma bezpośredni wpływ na zużycie materiałów i energii podczas produkcji, a także na jakość i ilość produktu końcowego. Dlatego wybór i optymalizacja procesu ekstrakcji jest kluczowa dla osiągnięcia efektywnej i wysokiej jakości składników bioaktywnych z roślin Belwal i in., 2018; Shen i in. 2023).

W ostatnich latach nastąpił dynamiczny rozwój nowych metod pozyskiwania substancji aktywnych, których celem jest większa wydajność ekstrakcji, lepsza jakość ekstraktu, mniej-

sze zużycie rozpuszczalników oraz krótszy czas procesu. Ekstrakcja wspomagana ultradźwiękami umożliwia efektywne pozyskiwanie docelowych składników bioaktywnych dzięki wykorzystaniu efektów pierwotnych i wtórnych generowanych przez pole akustyczne. Wysoki stopień wyekstrahowania substancji bioaktywnych można osiągnąć przy dużej przetwarzalności procesu i przy organicznym zużyciu rozpuszczalników i energii. Ponadto jak wykazali Dzah i in. (2020) w optymalnych warunkach procesowych możliwe jest zachowanie wysokiej aktywności biologicznej i funkcjonalności ekstraktu, co zwiększa jego potencjalne zastosowania w różnych dziedzinach.

### 7.3. Ekstrakcja polifenoli

Polifenole to szeroka grupa metabolitów wtórnych obecnych w roślinach, które charakteryzują się obecnością jednego lub więcej pierścieni aromatycznych z przyłączonymi grupami hydroksylowymi (Crozier i in., 2006). Związki te syntetyzowane są w szlaku kwasu szikimowego i fenylopropanoidowego. Choć nie są one składnikami odżywczymi, mają liczne właściwości bioaktywne, co sprawia, że ich spożycie ma ochronny wpływ na zdrowie (Yahia i Carrillo-Lopez, 2018).

Dotychczas poznano ponad 8000 struktur fenolowych. Polifenole są klasyfikowane na podstawie liczby i ułożenia atomów węgla i często występują w połączeniu z cukrami i kwasami organicznymi (Crozier i in., 2006). Wśród najważniejszych grup związków polifenolowych należy wymienić:

- a. kwasy fenolowe (np.: kwas kawowy, chlorogenowy, galusowy),
- b. flawonoidy:
  - flawony (np.: luteolina, apigenina),
  - flawanony (np.: naringenina, hesperydyna, eryodoctyol),
  - flawonole (np.: kempferol, kwercetyna, mircetyna),
  - flawanole (np.: katechina, epikatechina, epigalokatechina, proantocyjanidyny),
  - izoflawony (np.: genisteina, daidzeina),
  - antocyjany (np.: cyjanidyna, delfinidyna, malwidyna, pelargonidyna, peonidyna),
- c. terpenoidy (np. saponiny, monoterpény),
- d. związki azotowe (np.: glukozynolany) (Zalega i Szostak-Węgierek, 2013).

Pozyskiwanie związków fenolowych i przeciwutleniających to jeden z najważniejszych i najbardziej licznych obszarów badań, w którym zastosowano ekstrakcję wspomaganą ultradźwiękami (Kumar i in., 2021). Związki fenolowe i przeciwutleniające były ekstrahowane z takich surowców roślinnych, jak: wyciągi jabłkowe (Barba i in., 2015), odpady i wyciągi winogronowe (Corrales i in., 2008; González-Centeno i in., 2014), odpady z czarnej aronii (Leandro i in., 2014; Ramić i in., 2015), odpady z grejpfruta (Garcia-Castello i in., 2015), wyciągi z borówki amerykańskiej (Lončarić i in., 2020), skórki mango (Guandalini i in., 2019), skórki pomarańczy chińskiej (Nishad i in., 2019), skórki granatu (Pan i in., 2012), skórki papai (Wani i Uppaluri, 2022), skórki żabotikaby (Rodrigues i in., 2015), owoce głogu (Kobus, i in., 2021), owoce jarząbu szwedzkiego (Kobus, i in., 2022), owoce jarząbu pospolitego (Kobus, i Krzywicka, 2023; Krzywicka i Kobus, 2023), łupiny kokosa (Rodrigues i in., 2008), liście drzewa oliwnego (Şahin i Şamli, 2013), liście i kwiatostany konopi siewnych (Kobus i in., 2022; Kobus i in., 2023), nasiona winogron (Ghafoor i in., 2009), nasiona

lnu (Corbin i in., 2015), nasiona głogu (Pan i in., 2012), strąki chleba świętojańskiego (Christou i in., 2021), łodygi amruty (*Nothapodytes nimmoniana*) (Patil, i in., 2017) i fusy kawowe (Abdullah i in., 2017).

Badania procesu ekstrakcji ultradźwiękowej polifenoli obejmowały wpływ wielu czynników, w tym: natężenie ultradźwięków, częstotliwość ultradźwięków, czas ekstrakcji, rodzaj i stężenie rozpuszczalnika, temperaturę ekstrakcji, stosunek ciała stałego do cieczy, pH rozpuszczalnika i rodzaj pracy generatora ultradźwiękowego (praca ciągła, praca pulsacyjna). Poniżej omówiono kilka przykładów ekstrakcji związków polifenolowych z różnych surowców naturalnych.

Guandalini i in. (2019) badali wpływ natężenia i czasu obróbki ultradźwiękowej oraz stężenia rozpuszczalnika na ekstrakcję polifenoli ze skórki mango. Zawartość związków fenolowych monitorowano, zbierając ekstrakty po 2, 5, 8, 10, 15 i 20 minutach. Badano trzy poziomy intensywności ultradźwięków (165,87 W/cm<sup>2</sup>, 331,6 W/cm<sup>2</sup> i 497,4 W/cm<sup>2</sup>) oraz trzy poziomy stężenia alkoholu etylowego (25%, 50% i 75% (v/v)), przy objętości rozpuszczalnika wynoszącej 75 mL. Nie stwierdzono istotnego wpływu natężenia ultradźwięków na wydajność ekstrakcji polifenoli. Czas obróbki ultradźwiękowej miał istotny wpływ na zwiększenie wydajności, osiągając maksimum w 8-ej minucie procesu. Największy wpływ na wydajność ekstrakcji odnotowano w przypadku stężenia etanolu, którego optymalny zakres określono na 50-60%. Warto zauważyć, że ekstrakcja wspomagana ultradźwiękami pozwoliła uzyskać jedynie 73% wydajności związków polifenolowych w porównaniu do ekstrakcji referencyjnej, która polegała na 5-krotnym, 5-minutowym ekstrahowaniu rozdrobnionych skórek mango przy użyciu mieszadła mechanicznego w 80% roztworze metanolu. W przypadku ekstrakcji referencyjnej w każdym etapie używano świeżej porcji rozpuszczalnika.

W badaniach nad ekstrakcją wspomaganą ultradźwiękami w wodzie z wyłoków winogron González-Centeno i in. (2014) oceniali wpływ częstotliwości akustycznej (40, 80, 120 kHz), gęstości mocy ultradźwięków (50, 100, 150 W/L) oraz czasu obróbki (5, 15, 25 min) na całkowitą zawartość polifenoli, całkowitą zawartość flawonoidów oraz aktywność antyoksydacyjną. Wszystkie zmienne procesowe miały istotny wpływ na wydajność ekstrakcji. Optymalne warunki UAE dla wszystkich zmiennych wyjściowych uzyskano przy najniższej częstotliwości 40 kHz, najwyższej gęstości mocy 150 W/L oraz najdłuższym czasie ekstrakcji wynoszącym 25 minut. W tych warunkach całkowita zawartość polifenoli wyniosła 32,31 mg GA/100 g świeżej masy (fw), całkowita zawartość flawonoidów 2,04 mg kwercetyny/100 g fw, zaś aktywność antyoksydacyjna 43,66 mg Troloxu/100 g fw w teście FRAP.

Rodrigues i in. (2008) badali wpływ temperatury ekstrakcji (od 30 do 60°C), pH (4,5 do 6,5), czasu obróbki (od 20 do 60 min) oraz stosunku rozpuszczalnika do ciała stałego (SL) (od 20 do 50 g/mL) na wydajność związków polifenolowych ze zmielonych łupin kokosa. Ekstrakcję przeprowadzano w wannie ultradźwiękowej o mocy 150 W, przy użyciu 50% etanolu. Rozpuszczalnik był zakwaszony HCl. Wydajność ekstrakcji była pozytywnie skorelowana ze stosunkiem rozpuszczalnika do ciała stałego i wartością pH, zaś ujemnie skorelowana z temperaturą i czasem obróbki. Najwyższą wydajność polifenoli wynoszącą 21,37 mg kwasu galusowego na 1 g suchej masy uzyskano dla czasu 20 minut, temperatury 30°C, pH 6 i stosunku rozpuszczalnika do ciała stałego równego 50.

W kolejnym badaniu przy użyciu tej samej wanny ultradźwiękowej Rodrigues i in. (2015) oceniali wpływ stężenia etanolu (od 3,14% do 46,86%), pH (od 0,98 do 5,00) oraz czasu obróbki (od 6,36 do 73,64 min) na wydajność ekstrakcji wybranych związków polifenolowych ze skórek żabotikaby. Ekstrakcję przeprowadzano w kontrolowanej temperaturze

$30 \pm 1^\circ\text{C}$ . Etanol był zakwaszany HCl. Wszystkie badane parametry miały istotny wpływ na proces UAE. Najwyższą wydajność polifenoli wynoszącą  $92,8 \text{ mg}$  kwasu galusowego na  $1 \text{ g}$  suchej skórki uzyskano dla czasu  $73 \text{ minut}$ , przy stężeniu etanolu wynoszącym  $46\%$  (v/v) zakwaszonego do pH wynoszącego 1.

Al-Dhabi i in. (2017) użyli ultradźwięków do ekstrakcji związków polifenolowych z fusoów kawowych. Do sonikacji próbki wykorzystano generator ultradźwiękowy o częstotliwości  $20 \text{ kHz}$  z sondą o średnicy  $12,7 \text{ mm}$  (VCX 500,  $100 - 500 \text{ W}$ ; Sonics and Materials, USA). Zmienne niezależne oraz ich zakresy obejmowały moc ultradźwięków ( $100 - 300 \text{ W}$ ), temperaturę ( $30 - 50^\circ\text{C}$ ), czas obróbki ( $5 - 45 \text{ minut}$ ) oraz stosunek ciała stałego do cieczy (SL) ( $1:5 - 1:30 \text{ g/mL}$ ). Wydajność ekstrakcji związków polifenolowych rosła wraz ze wzrostem mocy ultradźwięków do poziomu  $250 \text{ W}$ , po czym zaczynała spadać. Podobną tendencję uzyskano dla pozostałych zmiennych niezależnych. Wydajność ekstrakcji wzrastała wraz ze wzrostem temperatury od  $30^\circ\text{C}$  do  $45^\circ\text{C}$ , a powyżej temperatury  $45^\circ\text{C}$  zmniejszała się. Optymalne warunki ekstrakcji osiągnięto dla mocy ultradźwięków -  $244 \text{ W}$ , temperatury -  $40^\circ\text{C}$ , czasu -  $40 \text{ minut}$  oraz stosunku cieczy do ciała stałego (SL) -  $1:17 \text{ g/ml}$ . Wydajność ekstrakcji uzyskana w tych warunkach wynosiła  $33,84 \pm 0,59 \text{ mg GAE/g}$  dla polifenoli,  $5,04 \pm 0,07 \text{ mg QE/g}$  dla flawonoidów,  $1,43 \pm 0,03 \text{ mg/g}$  dla kwasu chlorogenowego oraz  $0,53 \pm 0,02 \text{ mg/g}$  dla kwasu p-kumarowego.

Kobus i in. (2021; 2022) badali wpływ trybu pracy procesora ultradźwiękowego (praca ciągła, praca pulsacyjna) na wydajność ekstrakcji substancji bioaktywnych z owoców roślin różowatych (*Rosaceae Juss.*). Sonikacja została przeprowadzana przy trzech amplitudach:  $12 \mu\text{m}$ ,  $24 \mu\text{m}$  i  $36 \mu\text{m}$ . Amplitudy te odpowiadały natężeniu ultradźwięków  $2,5$ ,  $9,5$  i  $19 \text{ W/cm}^2$  w trybie ciągłym oraz  $1,3$ ,  $7,5$  i  $14 \text{ W/cm}^2$  w trybie pulsacyjnym. W trybie pulsacyjnym próbki były sonikowane z ustawieniem procesora:  $1 \text{ s}$  włączony –  $2 \text{ s}$  wyłączony. Efektywne okresy obróbki ultradźwiękowej wynosiły  $5$ ,  $10$  i  $15 \text{ minut}$ , a całkowite czasy ekstrakcji  $15$ ,  $30$  i  $45 \text{ minut}$ . Wyniki pokazały, że cykl pracy miał istotny wpływ na aktywność przeciwutleniającą ekstraktów oraz na wydajność ekstrakcji kwasu chlorogenowego, rutyny, flawonoidów i polifenoli. W porównaniu do trybu ciągłego, w trybie pulsacyjnym otrzymano wyższą wydajność ekstrakcji rutyny o  $5 - 27\%$ , kwasu chlorogenowego o  $12 - 29\%$  oraz flawonoidów o  $8 - 42\%$  podczas ekstrakcji owoców jarząbu szwedzkiego oraz od  $1,14$  do  $34\%$  podczas ekstrakcji polifenoli z owoców głogu. Istotną zaletą zastosowania pracy pulsacyjnej procesora ultradźwiękowego było także obniżenie zużycia energii w granicach od  $20\%$  do nawet  $50\%$  w zależności od zastosowanego natężenia ultradźwięków.

Wiele badań wskazuje, że stosowanie odpowiednich parametrów obróbki ultradźwiękowej może nie tylko zwiększyć zawartość związków fenolowych, ale także poprawić ich aktywność antyoksydacyjną. Mehmoodat i in. (2019) obserwowali wzrost aktywności antyoksydacyjnej ekstraktów uzyskanych z kwiatów klitorii ternateńskiej (*Clitoria ternatea L.*), zaś Kwaw i in. (2018) aktywności antyoksydacyjnej soku otrzymanego z fermentowanej kwasem mlekowym morwy. Dodatkowo, ultradźwięki mogą poprawić biodostępności polifenoli. Masa molowa polifenoli może ulec zmniejszeniu w określonych warunkach procesowych, co potencjalnie poprawia ich trawienie, wchłanianie i wykorzystanie przez organizmy (Shen i in., 2023).

Pomimo licznych zalet, obróbka ultradźwiękowa niesie ze sobą również pewne ryzyka. Jednym z głównych zagrożeń związanych z tą technologią jest możliwość degradacji polifenoli. Wysoka intensywność ultradźwięków może prowadzić do rozkładu wrażliwych związków

ków chemicznych, co skutkuje utratą ich właściwości antyoksydacyjnych. W skrajnych przypadkach, nadmierna energia akustyczna może spowodować całkowite zniszczenie struktury polifenoli, co czyni je bezużytecznymi w kontekście ich zastosowań bioaktywnych. Pod wpływem obróbki ultradźwiękowej, niektóre polifenole, takie jak kwas galusowy, kwas kawowy czy katechiny, mogą ulegać degradacji. Stopień lub brak degradacji zależy jednak od wielu parametrów procesowych w tym mocy ultradźwięków, częstotliwości, czasu obróbki oraz rodzaju zastosowanego rozpuszczalnika (Zhang i in., 2015; Kobus i in., 2018; Zhu i in., 2018; Kobus i in., 2019).

W badaniu przeprowadzonym przez Zhang i in. (2015) zastosowano moce ultradźwiękowe na poziomie 120, 180, 240 i 300 W, aby zbadać ich wpływ na stabilność kwasu galusowego. Pozostałe warunki obróbki były następujące: częstotliwość ultradźwięków 100 kHz, czas procesu 30 minut, temperatura  $23 \pm 1^\circ\text{C}$  oraz stężenie etanolu 60%. Stwierdzono, że wskaźniki degradacji wynosiły odpowiednio 11,56%, 16,54%, 14,47% i 15,31%. Wyniki pokazują, że wzrost mocy ultradźwięków w zakresie od 120 do 300 W nie miał znaczącego wpływu na degradację kwasu galusowego. Wzrost czasu obróbki powodował degradację kwasu galusowego osiągając najwyższą wartość 55,22%, po 90 minutach sonikacji.

Z kolei Kobus i in. (2018) badali stabilność wodnych i metanolowych roztworów kwasu galusowego o stężeniu 0,2 mg/ml i 1,0 mg/ml. Doświadczenie prowadzono wykorzystując pole akustyczne o częstotliwości 20 kHz oraz natężeniu 21 W/cm<sup>2</sup> i 38 W/cm<sup>2</sup>. Czas obróbki ultradźwiękowej wynosił od 0 do 30 minut. Przeprowadzona analiza wariancji nie wykazała statystycznie istotnego wpływu czasu obróbki i natężenia ultradźwięków na degradację wodnych roztworów kwasu galusowego. Wyższe natężenie ultradźwięków spowodowało, że końcowe stężenia kwasu galusowego były nieco niższe niż stężenie próby kontrolnej, ale różnice te nie były istotne statystycznie. Tendencje takie zaobserwowano dla obu badanych stężeń substancji wzorcowej. Nie zaobserwowano także istotnego wpływu natężenia pola ultradźwiękowego i czasu obróbki na zdolność do zmiatania wolnych rodników przez wodne roztwory kwasu galusowego. W przypadku roztworów metanolowych zmiany w stabilności kwasu galusowego były zależne od stężenia roztworu. Dla stężenia 1 mg/mL istotną różnicę w degradacji kwasu galusowego zaobserwowano tylko w jednym przypadku. Próbkę poddane działaniu ultradźwięków o natężeniu 38 W/cm<sup>2</sup> przez 30 min charakteryzowały się mniejszą o ok. 2% zawartością kwasu galusowego. W pozostałych przypadkach różnice pomiędzy badanymi roztworami były nieistotne. Dla stężenia 0,2 mg/mL zaobserwowano istotne statystycznie różnice pomiędzy próbą kontrolną, a próbkami poddanymi sonikacji. Największą degradację kwasu galusowego zaobserwowano w przypadku 30-minutowej obróbki ultradźwiękami o natężeniu 38 W/cm<sup>2</sup> i wyniosła ona ok. 4,5%. Nie stwierdzono natomiast statystycznie istotnego wpływu obróbki ultradźwiękowej na aktywność antyoksydacyjną badanych roztworów metanolowych.

Zhu i in. (2018) badali wpływ obróbki ultradźwiękowej na stabilność (+)-katechiny (CA). Ekspozycja ultradźwiękowa została przeprowadzona na stanowisku, które składało się z dwóch zestawów systemów multi-częstotliwościowych JXD-02 oraz niskotemperaturowego zbiornika cyrkulacyjnego z wodą. Zbadano wpływ różnych częstotliwości ultradźwięków (tj. 28 kHz, 40 kHz, 50 kHz, i 135 kHz), natężenia ultradźwięków (tj. 0,05, 0,15, 0,25, 0,35, i 0,45 W/cm<sup>2</sup>) oraz przeanalizowano kinetykę degradacji CA w przedziale od 0 do 80 minut, przy różnych temperaturach (tj. 30, 40, 50, 60, i 70°C). Wraz ze wzrostem częstotliwości ultradźwięków (od 28 do 135 kHz) lub mocy wejściowej (od 0,05 do 0,35 W/cm<sup>2</sup>)

wskaźnik degradacji katechiny stopniowo wzrastał. W temperaturze 50°C po czasie 40 minut wskaźniki degradacji katechiny w zależności od częstotliwości i natężenia ultradźwięków wynosiły od 20 do 40%. Warto w tym miejscu zaznaczyć że (+)–katechyna jest bardzo wrażliwa na temperaturę i w przypadku próby kontrolnej (bez ultradźwięków) w powyższych warunkach procesowych jej wskaźnik degradacji wynosił ok. 16%. Istotnym spostrzeżeniem w tym doświadczeniu jest fakt, że głównym produktem degradacji katechiny była epikatechina, czyli również związek polifenolowy.

W kolejnym doświadczeniu Kobus i in. (2019) oceniali stabilność roztworów kwasu kawowego o stężeniu 0,2 mg/mL w etanolu i w metanolu. Sonikację przeprowadzono za pomocą procesora ultradźwiękowego (Sonic VCX 750) pracującego z częstotliwością 20 kHz, stosując natężenia 21 W/cm<sup>2</sup> i 38 W/cm<sup>2</sup> oraz czasy obróbki od 0 do 30 minut. Stabilność etanolowych roztworów kwasu kawowego zależała od natężenia ultradźwięków. W przypadku natężenia 21 W/cm<sup>2</sup> nie stwierdzono statystycznie istotnego wpływu sonikacji. W przypadku ultradźwięków o natężeniu 38 W/cm<sup>2</sup> wpływ na charakter wyników miała metoda pomiaru. Metoda chromatograficzna wykazała nieznaczny, ale statystycznie istotny spadek stężenia kwasu kawowego, zaś metoda Folina i Ciocalteu'a statystycznie istotną degradację badanej substancji. Podobne tendencje zaobserwowano w przypadku roztworów metanolowych. Oznaczenie metodą chromatograficzną nie wykazało statystycznie istotnego wpływu parametrów sonikacji na trwałość roztworów kwasu kawowego. W przypadku metody Folina i Ciocalteu'a obserwowano niewielki, ale statystycznie istotny wpływ zarówno czasu, jak i natężenia ultradźwięków na stabilność kwasu kawowego. Zmniejszenie stężenia kwasu kawowego w porównaniu z próbą kontrolną o ok. 8% obserwowano po czasie obróbki wynoszącym 30 min dla natężenia 21 W/cm<sup>2</sup> oraz o ok. 9% i 12% dla czasów odpowiednio 10 i 30 min, przy natężeniu 38 W/cm<sup>2</sup>. Spadek aktywności oksydacyjnej kwasu kawowego w etanolowych roztworach zależał od czasu obróbki i natężenia ultradźwięków. W przypadku natężenia 21 W/cm<sup>2</sup> nie stwierdzono statystycznie istotnego wpływu sonikacji na aktywność antyoksydacyjną badanego związku. Dla natężenia 38 W/cm<sup>2</sup> stwierdzono statystycznie istotne różnice w aktywności antyoksydacyjnej pomiędzy próbą kontrolną a próbami poddanymi działaniu ultradźwięków, wynoszące 18% dla czasu obróbki 10 min i 28% dla 30 min. W przypadku roztworów metanolowych istotne różnice pomiędzy próbą kontrolną a próbami po sonikacji uzyskano po czasie obróbki 30 minut dla obu badanych natężeń ultradźwięków.

Badanie stabilności kwasu kawowego pod wpływem obróbki ultradźwiękowej zostało przeprowadzone także przez Sun i in. (2013). Autorzy użyli 4 rozpuszczalników w siedmiu różnych konfiguracjach: metanol, etanol, aceton, 80% etanol, 80% aceton, 80% metanol i czysta woda. Czas obróbki ultradźwiękowej wynosił 60 minut, zaś natężenia ultradźwięków od 159 do 1433 W/cm<sup>2</sup>. Oznaczenie wykonano za pomocą chromatografu UFLC połączonego ze spektrofotometrem SPD-M20A. Wykazano, że rodzaj rozpuszczalnika miał istotny wpływ na stopień degradacji kwasu kawowego. Najwyższy spadek stężenia kwasu kawowego uzyskano w przypadku 80-proc. etanolu - ok. 8,9%, zaś najniższy w przypadku czystej wody - ok. 1%. Badanie z użyciem tego rozpuszczalnika (wody) wykazało, że natężenie ultradźwięków nie wpłynęło istotnie na stabilność kwasu kawowego.

Qiao i in. (2013) przeanalizowali czynniki wpływające na kinetykę oraz produkty degradacji 7 kwasów fenolowych. Zbadano wpływ różnych rozpuszczalników, natężeń ultradźwięków (tj. 1,8; 1,9; 2,1; 2,3; 2,5 W/cm<sup>2</sup>), temperatur (tj. -5, 5, 25, 45, and 65°C) oraz

czasów obróbki w zakresie od 0 do 80 minut. Wyniki wskazują, że stabilność kwasów fenolowych pod wpływem ultradźwięków zależy nie tylko od charakteru kwasu fenolowego, ale także od rozpuszczalnika. Pięć z tych kwasów fenolowych (kwas protokatechowy, kwas p-hydroksybenzoesowy, kwas wanilinowy, kwas p-kumarowy i kwas ferulowy) było stabilne, podczas gdy dwa inne (kwas kawowy i kwas synapinowy) ulegały degradacji pod wpływem ultradźwięków. W porównaniu ze stężeniem początkowym, stężenie kwasu synapinowego w wodzie i 80% etanolu po obróbce ultradźwiękami zmniejszyło się odpowiednio o 16,34% i 11,88%, podczas gdy w metanolu spadło jedynie o 2,38%. Stężenie kwasu kawowego w 80% etanolu po obróbce ultradźwiękami zmniejszyło się o 8,90%, podczas gdy w wodzie spadło jedynie o 1,02%. Stężenia obu kwasów fenolowych nie zmieniały się wraz ze wzrostem intensywności ultradźwięków od 1,8 do 2,5 W/cm<sup>2</sup>. Szybkości degradacji kwasu kawowego i kwasu synapinowego zmniejszały się wraz ze wzrostem temperatury. W przypadku kwasu kawowego i kwasu synapinowego pod wpływem ultradźwięków zachodziły reakcje rozkładu i polimeryzacji.

Setyaningsih i in. (2016) przebadali stabilność 40 związków fenolowych, w tym kwasów cynamonowych, katechin, stilbenów, flawonoli i aldehydów benzoowych. Sonikację przeprowadzono przy użyciu systemu ultradźwiękowego UP200S (Hielscher Ultrasonics GmbH) o mocy 200 watów i częstotliwości 24 kHz, w temperaturach od 10 do 70°C. Jako rozpuszczalnika użyto wodnego metanolu w stosunku 50:50 (v/v). Większość związków podczas sonikacji była stabilna w temperaturze 70°C. Jednak stwierdzono, że niektóre fenole zaczynają się degradować w zakresie temperatur od 50°C do 70°C. Stopień degradacji badanych polifenoli podczas obróbki ultradźwiękowej w temp 70°C wyniósł odpowiednio: luteolin-7-glucoside – 15,58%, kwas galusowy -7,59%, kempferol – 32,20%, kwas o-kumarowy 13,08%, kwas p-kumarowy – 11,44%, rutyna – 21,99%, kwercetyna – 12,91%, resweratrol -23,67%. Wpływ na degradację związków polifenolowych miał dostęp światła. Stężenie niestabilnych związków było wyższe po procesie ultradźwiękowym chronionym przed światłem. To odkrycie jest zgodne z wcześniejszymi badaniami dotyczącymi degradacji fotokatalizacyjnej wywołanej światłem innego rodzaju związków fenolowych (4-chlorofenol, o-krezol i proste fenole) (Kim i Choi, 2005; Ahmed i in. 2011).

Badania Tiwari'ego i in. (2008) wykazały, że antocyjaniny w soku truskawkowym ulegają degradacji pod wpływem ultradźwięków o wysokiej częstotliwości; jednak najwyższy wskaźnik degradacji wyniósł 3,2% lub mniej. Do sonikacji użyto procesora ultradźwiękowego o mocy 1500 W (VC 1500, Sonics and Materials Inc.) z sondą o średnicy 19 mm. Gęstości energii akustycznej wyniosły 0,33, 0,36, 0,47, 0,61 i 0,81 W/mL. W czasie 10 minutowej obróbki maksymalne temperatury próbek wynosiły odpowiednio 30,6, 31,6, 34,1, 37,2 i 39,9°C. Poziom degradacji antocyjanów spowodowany sonikacją był stosunkowo niski i wypada korzystnie w porównaniu z obróbką termiczną.

Cao i in. (2019) badali wpływ obróbki ultradźwiękowej na aktywność antyoksydacyjną soku z jagody chińskiej (bayberry). Użyto procesora ultradźwiękowego o mocy 600 W z sondą o średnicy 13 mm. Wybrano stałą częstotliwość ultradźwięków wynoszącą 20 kHz, a całkowitą energię wejściową kontrolowano, ustawiając amplitudę na poziomach 20%, 40%, 60%, 80% i 100%, co odpowiadało intensywności ultradźwięków na poziomach odpowiednio: 90, 181, 271, 362 i 452 W/cm<sup>2</sup>. Czas obróbki wynosił 2, 4, 6, 8 i 10 minut z okresem trwania impulsu 5 sekund włączenia i 5 sekund wyłączenia. Stwierdzono, że niskie natężenie



ultradźwięków (90,41 i 180,82 W/cm<sup>2</sup>) nie wywołuje istotnych zmian w aktywności antyoksydacyjnej soku. Natomiast przy wyższych natężeniach ultradźwięków (271, 362 i 452 W/cm<sup>2</sup>) oraz dłuższym czasie obróbki (6 – 10 minut) zaobserwowano znaczne zmniejszenie aktywności przeciwutleniającej.

Ultradźwięki mają złożony wpływ na stabilność związków fenolowych. W zależności od intensywności ultradźwięków, temperatury i czasu obróbki, mogą one przyspieszać degradację niektórych związków, podczas gdy inne pozostają stabilne. Dzieje się tak, ponieważ przy dużych natężeniach ultradźwięków wytwarzane są wolne rodniki hydroksylowe, które reagują ze związkami fenolowymi i je rozkładają. Na podstawie dynamiki pęcherzyków i ich natury, oddziaływanie ultradźwięków klasyfikuje się na efekty sonochemiczne i mechaniczne. Powszechnie uznaje się, że efekty mechaniczne takie jak fale uderzeniowe, akustyczne strumieniowanie i mikrostrumienie, zazwyczaj intensyfikują proces ekstrakcji poprzez wywoływanie poważnych kolizji między cząstkami roślin i powodowanie licznych nieodwracalnych uszkodzeń w pobliżu i na powierzchniach surowców, co przyspiesza rozdrabnianie i fragmentację lokalnych tkanek. Zazwyczaj efekty mechaniczne dominują przy ultradźwiękach o niskiej częstotliwości, zaś efekty sonochemiczne przy wysokich częstotliwościach (Wang i in., 2020).

Generalnie efekty mechaniczne mają pozytywny wpływ na proces ekstrakcji, zaś efekty sonochemiczne negatywny, ze względu na degradację substancji czynnych. Istotne jest, zatem aby w procesie ekstrakcji tych substancji stosować ultradźwięki o niskich częstotliwościach. Ze względu na podatność wielu związków fenolowych na hydrolizę i utlenianie w podwyższonych temperaturach, konieczne jest staranne dobranie odpowiedniej temperatury ekstrakcji, najlepiej w zakresie poniżej 50°C. Optymalny proces ekstrakcji ultradźwiękowej można zoptymalizować, biorąc pod uwagę następujące wytyczne, wynikające z analizy dostępnych badań:

**Częstotliwość ultradźwięków.** Ultradźwięki o niższej częstotliwości (np. 20 kHz) sprzyjają dominacji efektów mechanicznych (ME), takich jak fale uderzeniowe i mikrostrumienie, które intensyfikują proces ekstrakcji. Z drugiej strony, wyższe częstotliwości (np. 100 kHz) mogą prowadzić do intensyfikacji efektów sonochemicznych (SE). Należy dostosować częstotliwość w zależności od pożądanego efektu.

**Moc ultradźwięków.** Wysoka moc (np. 300 W) może zwiększyć efektywność ekstrakcji, ale jednocześnie może prowadzić do degradacji wrażliwych związków. Należy znaleźć kompromis pomiędzy efektywnością ekstrakcji, a stabilnością składników bioaktywnych. Z badań wynika, że wzrost mocy ultradźwięków nie zawsze przekłada się na większą degradację, ale ważne jest monitorowanie stanu składników ekstraktu.

**Czas obróbki.** Czas ekstrakcji powinien być dostosowany do specyficznych potrzeb procesu. W badaniach zaobserwowano, że zbyt długi czas ekstrakcji może prowadzić do degradacji składników, takich jak kwas galusowy i katechina. Zaleca się optymalizację czasu obróbki, aby zminimalizować degradację i maksymalizować wydajność ekstrakcji.

**Rodzaj rozpuszczalnika.** Stabilność polifenoli jest różna w zależności od użytego rozpuszczalnika. Na przykład, etanol i metanol mogą różnić się w efektywności ekstrakcji i degradacji polifenoli.

**Temperatura.** Temperatura wpływa na stabilność składników bioaktywnych. Wysokie temperatury zwiększają degradację niektórych związków fenolowych. Optymalna temperatura ekstrakcji powinna być dostosowana do stabilności specyficznych składników.

**Ochrona przed światłem.** Związki fenolowe są wrażliwe na działanie światła, co skutkuje ich degradacją. W miarę możliwości, proces ekstrakcji powinien być przeprowadzany w zaciemnionym środowisku lub w warunkach ochrony przed światłem.

#### 7.4. Ekstrakcja polisacharydów

Polisacharydy to spolimeryzowane wielocukry, składające się z co najmniej dziesięciu monosacharydów (cukrów prostych) połączonych wiązaniami  $\alpha$ - lub  $\beta$ - glikozydowymi (Kohlmünzer, 2017). Polisacharydy można podzielić na polisacharydy magazynujące (np. skrobia) i budulcowe (np. pektyna) (Ogutu, 2015). Są to związki o niezwykle szerokim rozpowszechnieniu, największym ze wszystkich substancji naturalnych (Kohlmünzer, 2017).

Polisacharydy mają różne struktury chemiczne, typ wiązań, konformacje, masy cząsteczkowe (Lovegrove i in., 2015) i pełnią szereg funkcji, które obejmują tworzenie tekstury, zwiększanie stabilności termicznej oraz poprawę właściwości strukturalnych systemów spożywczych (Zendeboodi i in., 2019). Polisacharydy obecne w różnych tkankach roślinnych wykazują potwierdzone bioaktywności, takie jak działanie przeciwutleniające, immunomodulujące, przeciwnowotworowe i hipoglikemiczne. Ich właściwości lecznicze i niska toksyczność sprawiają, że są one korzystnym składnikiem funkcjonalnym żywności (Kohlmünzer, 2017; Cui i Zhu, 2021; Kumar, i in., 2021).

Różne surowce, w tym części roślin, grzybów i drożdże bogate w polisacharydy były badane pod kątem ich ekstrakcji za pomocą ultradźwięków. Chen i in. (2011) wyekstrahowali rozpuszczalne w wodzie polisacharydy z nasion liczi. Proces ekstrakcji przeprowadzono przy użyciu różnych mocy ultradźwięków (120 – 300 W), czasów obróbki (5 – 45 minut) oraz stosunku rozpuszczalnika do ciała stałego (5 do 15 mL/g). Optymalne warunki ekstrakcji zostały określone następująco: stosunek rozpuszczalnika do ciała stałego wynosił 15,0 mL/g, czas obróbki 45 min, a moc ultradźwięków 222 W. W otrzymanych ekstraktach zidentyfikowano wiązania glikozydowe oraz potwierdzono aktywność przeciwutleniającą polisacharydów.

Hromadkova i in. (1999) badali wpływ zastosowania ultradźwięków do izolacji polimeru ksylanu z kolb kukurydzy. Obróbkę ultradźwiękową przeprowadzono za pomocą systemu Ultragen PERSON (Nitra, Słowacja, 20 kHz) w czasie wynoszącym 10 minut, w zakresie mocy ultradźwięków od 100 do 270 W. Ekstrakcja ultradźwiękowa pozwoliła uzyskać podobne wydajności ksylanu w znacznie krótszym czasie i przy niższej temperaturze. Znaczący spadek średniej masy cząsteczkowej po sonikacji stwierdzono tylko w przypadku najwyższej temperatury i w obecności większego stężenia zasady sodowej. W przeciwieństwie do właściwości molekularnych nie zaobserwowano znaczących różnic pomiędzy składem cukrów a głównymi cechami strukturalnymi ksylanu. Aktywność biologiczna po obróbce ultradźwiękowej była wyższa w porównaniu z ksylanem wyekstrahowanym metodą klasyczną.

Bogatym źródłem aktywnych polisacharydów są grzyby. Ściana komórkowa grzybów składa się z dwóch głównych rodzajów polisacharydów: sztywnej struktury włóknistej zbudowanej z celulozy lub chityny oraz struktury matrycowej złożonej z  $\alpha$ -glukanów,  $\beta$ -glukanów i glikoprotein (Zhu i in., 2014). Większość poznanych immunoaktywnych polisacharydów to  $\beta$  glukany, które wyróżniają się aktywnością biologiczną w odróżnieniu od  $\alpha$ -glukanów, które są nieaktywne (Kohlmünzer, 2017).  $\beta$ -glukany pochodzenia grzybowego różnią się strukturalnie od tych pochodzących z bakterii lub roślin, ponieważ składają się

z głównego łańcucha (1→3)-β-D-glukozy z rozgałęzieniami zazwyczaj w pozycji O-6 z jednostkami β-D-glukopiranozy lub innymi oligosacharydami (Morales i in., 2019).

Oprócz dobrze znanych przeciwnowotworowych β-D-glukanów i kompleksów białkowo-polisacharydowych, wiele innych struktur, w tym glikany i heteroglikany z grzybów, wykazuje działanie przeciwnowotworowe i immunomodulujące. Większość tych przeciwnowotworowych polisacharydów ma wysoką masę cząsteczkową (MW) w zakresie rzędu od 10<sup>5</sup> do 10<sup>6</sup> lub wyższą.

Do najbardziej znanych β glukanów, pochodzenia grzybowego należą (Kohlmünzer, 2017): lentinan – otrzymywany z owocników grzyba *Lentinus edodes*, crestin – otrzymywany z grzyba nadrzewnego *Coriolus versicolor*, schizofylan – izolowany z grzyba nadrzewnego *Schizophyllum commune* i tylopilan – izolowany z grzyba *Tylophilus felleus*.

Niektóre z grzybowych β-glukanów, takie jak lentinan z *Lentinula edodes*, schizofylan z *Schizophyllum commune* i krestin z *Grifola frondosasa* używane są w immunoterapii chorób nowotworowych (Park i in., 2009).

Polisacharydy były ekstrahowane między innymi z następujących grzybów: *Agaricus bisporus* (Tian i in., 2012; Aguiló-Aguayo i in., 2017), *Auricularia auricula-judae* (Jiangwei i in., 2011), *Flammulina velutipes* (Zhang i in., 2013; Zhao i in., 2014), *Ganoderma lucidum* (Alzorqi i in., 2017), *Hohenbuehelia serotina* (Li i in., 2012; Li i in., 2016), *Inonotus obliquus* (Hwang i in., 2019), *Lentinula edodes* (Zhao, i in., 2018), *Trametes robiniophila* (Wang i in., 2014), *Trametes versicolor* (Pan i in., 2010), *Trametes mesenterica* (Yan i in., 2011), *Volvariella volvacea* (Cui, i in., 2018).

Alzorqi i in. (2017) wykorzystali ekstrakcję wspomaganą ultradźwiękami do izolacji polisacharydów β-D-glukanów (1-3; 1-6) z grzyba *Ganoderma lucidum*. Obróbkę ultradźwiękową przeprowadzono przy użyciu sonotrody o mocy 600 W w czasie od 20 do 80 minut. Wyniki wykazały, że ekstrakcja wspomaganą ultradźwiękami pozwoliła uzyskać wyższą wydajność wynoszącą 44,42 mg/g β-D-glukanów (1-3; 1-6) w porównaniu z innymi metodami ekstrakcji, dla których otrzymano następujące wyniki: 37,73 mg/g dla ekstrakcji gorącą wodą i 25,03 mg/g dla ekstrakcji w aparacie Soxhleta. Masę cząsteczkową polisacharydów uzyskanych z ekstrakcji ultradźwiękowej, klasycznej i w aparacie Soxhleta określono odpowiednio na 15,995; 15,595 i 12,973 kDa, co wskazuje, że zastosowanie ultradźwięków nie zmieniało struktury molekularnej polisacharydów. Aktywność przeciwutleniająca polisacharydów uzyskanych przy pomocy ekstrakcji ultradźwiękowej była także wyższa w porównaniu z innymi konwencjonalnymi technikami ekstrakcji.

Li i Wang (2016) porównali cztery metody ekstrakcji polisacharydów z grzyba *Hohenbuehelia serotina*: ekstrakcję gorącą wodą, ekstrakcję wspomaganą ultradźwiękowo, ekstrakcję enzymatyczną oraz ekstrakcję enzymatyczną wspomaganą ultradźwiękowo. Obróbkę ultradźwiękową przeprowadzono przy użyciu ultradźwięków o mocy 300 – 500 W przez 20 minut. Metody ekstrakcji miały istotny wpływ na wydajność polisacharydów, która wyniosła odpowiednio: 10,57% dla ekstrakcji gorącą wodą, 13,73% dla ekstrakcji enzymatycznej, 17,26% dla ekstrakcji wspomaganą ultradźwiękowo i 20,70 % dla ekstrakcji enzymatycznej wspomaganą ultradźwiękowo. Polisacharydy ekstrahowane czterema metodami wykazywały podobne cechy strukturalne, różniąc się jednak w zakresie konformacji spiralnej i morfologii powierzchni. Rozkłady mas cząsteczkowych przedstawiały się następująco: 3,87·10<sup>4</sup> – 4,62·10<sup>6</sup> Da dla ekstrakcji gorącą wodą, 2,06·10<sup>4</sup> – 4,62·10<sup>6</sup> Da dla ekstrakcji enzymatycznej, 1,14·10<sup>4</sup> – 4,62·10<sup>6</sup> Da dla ekstrakcji wspomaganą ultradźwiękowo oraz

$1,01 \cdot 10^4$  –  $4,62 \cdot 10^6$  Da dla ekstrakcji enzymatycznej wspomaganej ultradźwiękowo, co sugeruje, że w przypadku metod ultradźwiękowych zachodzi rozkład polisacharydów. Nie stwierdzono różnic w składzie ekstraktów. Wszystkie ekstrakty zawierały pięć rodzajów monosacharydów: glukozę, galaktozę, mannozę, arabinozę i rybozę. Polisacharydy uzyskane metodą ekstrakcji enzymatycznej wspomaganej ultradźwiękowo wykazały najbardziej znaczące zdolności usuwania rodników ABTS oraz rodników hydroksylowych.

Zhao i in. (2014) badali wpływ parametrów obróbki ultradźwiękowej na ekstrakcję polisacharydów z grzyba *Flammulina velutipes*. Sonikacja została przeprowadzona za pomocą homogenizatora ultradźwiękowego (DCTZ-2000, Beijing Hongxianglong Biotechnology Development Co. Ltd, Pekin, Chiny) przy mocy od 200 W do 680 W, w czasie od 5 do 25 minut, przy różnych stosunkach wody do surowca od 10 mL/g do 50 mL/g. Stwierdzono, że wraz ze wzrostem mocy ultradźwięków od 200 W do 560 W wydajność ekstrakcji rosła, a następnie nieznacznie spadała. W przypadku czasu ekstrakcji najwyższą wartość osiągnięto po 15 minutach, po czym wydajność również zaczynała spadać. W przypadku stosunku wody do surowca, optimum uzyskano dla 20 mL/g.

Intensywne działanie ultradźwięków może wywoływać szereg reakcji w polisacharydach, takich jak glikozylacja, aktywacja i utlenianie (Li i Wang, 2016; Rodrigues i Fernandes, 2017). Sonikacja może również prowadzić do obniżenia masy cząsteczkowej polisacharydów, a także wpływać na ich właściwości reologiczne i antyoksydacyjne.

Kang i in. (2019) odkryli, że średnia masa cząsteczkowa polisacharydów z *Ganoderma lucidum* wyekstrahowanych za pomocą gorącej wody była wyższa w porównaniu do masy uzyskanej przy użyciu ultradźwięków. Zakres zmian strukturalnych wywołanych ultradźwiękami silnie zależy od właściwości polisacharydu (tj. składu monosacharydowego, długości łańcucha, konformacji łańcucha, masy cząsteczkowej i wiązań glikozydowych). Polisacharydy o liniowej konformacji są łatwiej rozkładane przez ultradźwięki, niż te o konformacji zwiniętej (Cui i Zhu, 2021).

Ultradźwięki mogą także istotnie modyfikować właściwości reologiczne polisacharydów. Zakres i charakter tych modyfikacji zależy od różnych czynników, takich jak czas trwania i intensywność obróbki ultradźwiękowej, rodzaj polisacharydu oraz jego początkowych właściwości strukturalnych (Cui i Zhu, 2021).

Li i in. (2019) badali wpływ intensywności (24 i 50 W/cm<sup>2</sup>) oraz czasu (2, 5, 10, 20, 40 i 60 min) na masę cząsteczkową i właściwości reologiczne glukomannanu z konjaku. Lepkość pozorna roztworu glukomannanu szybko malała dla obu intensywności ultradźwięków. Dla natężenia 50 W/cm<sup>2</sup> lepkość pozorna gwałtownie spadła z początkowej wartości około 50 Pas do poziomu ok. 1 mPas w ciągu pierwszych 15 minut; dla natężenia 24 W/cm<sup>2</sup> lepkość pozorna zmniejszyła się do około 5 Pas w ciągu pierwszych 20 minut. Lepkość właściwa polisacharydu stopniowo zmniejszała się podczas ekspozycji na ultradźwięki, a przebieg tego procesu dobrze pasował do kinetyki degradacji polimeru pierwszego rzędu (przypadkowe pęknięcia łańcucha). Obróbka ultradźwiękami spowodowała również znaczące zmniejszenie rozmiaru cząstek bez znaczącego zniszczenia struktury.

Xu i in. (2018) badali wpływ obróbki ultradźwiękami na właściwości reologiczne i bioaktywność polisacharydu z owoców czarnej porzeczki. Sonikację polisacharydu przeprowadzono przy dwóch poziomach mocy (400 i 600 W) w trybie pulsacyjnym (1 s włączony, 1 s wyłączony) przez 30 minut. Lepkość dynamiczna polisacharydu zmniejszyła się odpowiednio o 27,88% i 33,63%. Zawartość cukrów redukujących oraz stabilność termiczna wzrastały

wraz ze wzrostem intensywności ultradźwięków. Zdegradowane po obróbce ultradźwiękowej polisacharydy zawierały te same rodzaje monosacharydów, co polisacharyd natywny, lecz w różnych proporcjach molowych.

Sonikacja może także znacząco wpływać na właściwości antyoksydacyjne polisacharydów. Taghizadeh i Bahadori (2015) badali wpływ obróbki ultradźwiękowej na aktywność antyoksydacyjną roztworów chitozanu w kwasie octowym (CS) i jego zmodyfikowane odmiany za pomocą kwasu galusowego (CS-DHBA) oraz kwasu elagowego (CS-THBA). Sonikację przeprowadzono za pomocą generatora ultradźwiękowego (Hielscher Ultrasonic Processor UP200 H) działającego na stałej częstotliwości 24 kHz i mocy wejściowej 100 W w czasie od 0 do 60 minut. Aktywność roztworów chitozanu oceniono za pomocą 1,1-difenyl-2-pikrylohydrazylu (DPPH). Obróbka ultradźwiękowa CS-DHBA i CS-THBA po 30 minutach zmniejszyła aktywność zmiatania rodników DPPH, podczas gdy obróbka ultradźwiękowa w kwasie octowym zwiększyła aktywność zmiatania rodników DPPH. Spadek aktywności zmiatania rodników DPPH przez CS-DHBA i CS-THBA po sonikacji przypisuje się zmianie grup 3,4-dihydroksy i 3,4,5-trihydroksybenzoilowych do formy semi-kwionowej i chinonowej.

Li i in. (2020) badali połączony efekt wpływu obróbki ultradźwiękowej i nadtlenu wodoru na aktywność antyoksydacyjną polisacharydów z grzyba *Tremella fuciformis*. Sonikację przeprowadzono za pomocą generatora ultradźwiękowego (VCX 750 Sonics & Materials Inc.) działającego przy stałej częstotliwości 20 kHz w czasie od 0 do 60 minut dla różnych amplitud drgań ultradźwięków (20 – 60% amplitudy maksymalnej). Wraz ze wzrostem czasu obróbki ultradźwiękowej masa cząsteczkowa polisacharydu stopniowo malała, co powodowało, że wskaźnik wychwytywania rodników DPPH stopniowo wzrastał. Dla czasów ekspozycji ultradźwiękowej wynoszących 0, 10, 30, 50 minut wskaźniki wychwytywania rodników DPPH wyniosły odpowiednio: 33,7, 50,2, 58,0 i 65,3% przy stężeniu TFP wynoszącym 2 mg/mL. Podobną tendencję zaobserwowano w przypadku rodników ABTS.

Xu i in. (2019) badali wpływ sonikacji na aktywność hipolipemiczną i antyoksydacyjną polisacharydów otrzymanych z grzyba z *Ganoderma lucidum*. Degradację ultradźwiękową roztworów polisacharydów przeprowadzono za pomocą generatora ultradźwiękowego JY99 (ScientzBiotechnology Co., Ningbo, Chiny) o mocy 1020 W przez 3,5 godziny. Zmodyfikowane polisacharydy podawano przez cztery tygodnie myszom. Próbkę poddane obróbce ultradźwiękowej miały silniejszą aktywność antyoksydacyjną niż próbka kontrolna, co przejawiało się w zwiększoną aktywnością peroksydazy glutationowej (GSH-Px) w surowicy krwi, zwiększoną aktywnością dysmutazy ponadtlenkowej (SOD) oraz zmniejszoną zawartością malondialdehydu (MDA) w wątrobie zwierząt.

Z przedstawionych powyżej badań wynika, że obróbka ultradźwiękowa może skutecznie modyfikować strukturę, właściwości fizykochemiczne i aktywność biologiczną polisacharydów. Zastosowanie ekstrakcji ultradźwiękowej zwiększa efektywność wydobywania polisacharydów z różnych surowców i skraca czas ekstrakcji w porównaniu do tradycyjnych metod. Ultradźwięki mogą zmieniać morfologię i rozmiar polisacharydów poprzez degradację i depolimeryzację wywołaną kawitacją. Zakres tych zmian zależy od źródła polisacharydów i parametrów pola ultradźwiękowego. Zmiany w strukturze prowadzą do zmienionych właściwości fizykochemicznych polisacharydów, m.in. stopnia pęcznienia i rozpuszczalności. Ultradźwięki mogą wpływać na poprawę lub pogorszenie właściwości reologicznych

i teksturalnych żeli polisacharydowych. Końcowy efekt oddziaływania ultradźwięków zależy od różnych czynników, takich jak częstotliwość, intensywność, czas obróbki, temperatura oraz typ i struktura polisacharydów (Cui i Zhu, 2021).

### 7.5. Ekstrakcja błonnika pokarmowego

Błonnik pokarmowy to grupa związków chemicznych pochodzenia roślinnego, która jest odporna na trawienie enzymatyczne przez organizm ludzki. Składa się z celulozy, ligniny, hemicelulozy, pektyn, oligosacharydów, wosków, gum i ligniny (Dhingra i in., 2011). Błonnik pokarmowy jest klasyfikowany jako błonnik rozpuszczalny i nierozpuszczalny (Daou i Zhang, 2013). Błonnik występuje obficie w produktach ubocznych owoców i warzyw (Kumar, i in., 2021).

Spożywanie błonnika pokarmowego wykazuje wiele korzyści zdrowotnych, takich jak zapobieganie cukrzycy, chorobom wieńcowym, udarom, nadciśnieniu, otyłości i niektórym nowotworom przewodu pokarmowego (Kumar, i in., 2021).

Błonnik pokarmowy przy użyciu ekstrakcji ultradźwiękowej pozyskiwano z różnych surowców roślinnych, m.in.: łusek prosa (Čukelj Mustač i in., 2019), łodygi szparagów (Julio i in., 2019), skórki papai Zhang i in. 2017) i wyłoków jabłkowych (Li i in., 2014).

Li i in. (2014) badali ekstrakcję rozpuszczalnego w wodzie błonnika pokarmowego (SDF) z wyłoków jabłkowych za pomocą czterech metod: ekstrakcji kwasowej, enzymatycznej, wspomaganej mikrofalowo i wspomaganej ultradźwiękowo. Sonikację przeprowadzono za pomocą prostokątnej łaźni ultradźwiękowej (SB25-12DTD, Xinzhi Inc., Ningbo, Chiny) w temperaturze  $80 \pm 2^\circ\text{C}$ , przy częstotliwości 40 kHz, w zakresie mocy ultradźwięków od 200 do 500 W. Najwyższą wydajność błonnika rozpuszczalnego (16,4%) uzyskano po 40 minutach sonikacji przy mocy 400 W. Metoda ultradźwiękowa zapewniła wyższą wydajność w porównaniu z ekstrakcją mikrofalową (14,9%) oraz konwencjonalną ekstrakcją kwasową (10,3%), ale niższą niż w przypadku ekstrakcji enzymatycznej (18,7%). Ekstrakcja ultradźwiękowa poprawiła także funkcjonalne właściwości błonnika, w tym zdolność zatrzymywania wody i pęcznienia.

Begumat i in. (2019) porównali dwie metody pozyskiwania błonnika pokarmowego z przylistków banana: metodę ekstrakcji alkalicznej oraz ekstrakcji wspomaganej ultradźwiękami w połączeniu z ekstrakcją alkaliczną. Sonikację przeprowadzono przy częstotliwości 20 kHz w czasie od 10 do 20 minut w temperaturze od 60 do 80°C, używając ultradźwiękowego sonikatora z sondą zanurzeniową (Q700-220 Digital Sonicator, Qsonica LLC, USA) przy amplitudzie ultradźwięków od 20% do 50%. Metoda ultradźwiękowa pozwoliła uzyskać wyższą wydajność całkowitą błonnika w porównaniu z metodą klasyczną. Błonnik uzyskany metodą ultradźwiękową charakteryzował się wyższą krystalicznością, regularną strukturą plastra miodu, mniejszym rozmiarem cząstek ( $< 0,5 \mu\text{m}$ ) oraz większą stabilnością termiczną; wykazywał lepszą zdolność zatrzymywania wody, a także lepsze właściwości funkcjonalne, takie jak: stopień hamowania  $\alpha$ -amylazy oraz zdolność absorpcji glukozy. Dodatkowo w błonniku ekstrahowanym metodą ultradźwiękową wykryto obecność 5-hydroksymetylofurfuralu i  $\beta$ -D-glukopiranozy.

Julio i in. (2021) odkryli, że koncentrat błonnika uzyskany z łodyg szparagów za pomocą ultradźwięków miał najlepszy stosunek błonnika rozpuszczalnego do nierozpuszczalnego oraz potencjał antyoksydacyjny porównywalny z kontrolą.

Ekstrakcja ultradźwiękowa jest nowoczesną metodą, która zyskuje coraz większe uznanie w pozyskiwaniu błonnika pokarmowego z surowców roślinnych. Jednak skuteczność tej metody jest ściśle uzależniona od precyzyjnego dobrania warunków ekstrakcji. Optymalne warunki ekstrakcji ultradźwiękowej błonnika pokarmowego zależą od kilku kluczowych czynników: temperatury, czasu ekstrakcji, amplitudy i mocy ultradźwięków, stosunku cieczy do ciała stałego, pH rozpuszczalnika oraz rodzaju rozpuszczalnika. Temperatura jest jednym z najważniejszych czynników wpływających na efektywność ekstrakcji ultradźwiękowej. Wyższe temperatury mogą poprawić rozpuszczalność błonnika i zwiększyć wydajność ekstrakcji, umożliwiając lepsze wnikanie rozpuszczalnika w strukturę surowca. Zbyt wysoka temperatura może jednak prowadzić do degradacji błonnika. Zazwyczaj efektywne warunki ekstrakcji ultradźwiękowej dla błonnika pokarmowego mieszczą się w zakresie 60 – 80°C. Czas ekstrakcji jest także kluczowy dla uzyskania optymalnej wydajności. Zbyt krótki czas może skutkować niewystarczającym wydobyciem błonnika, podczas gdy zbyt długa obróbka może prowadzić do jego degradacji. Czas ekstrakcji zwykle wynosi od 10 do 30 minut. Stosunek cieczy do ciała stałego (LSR) także wpływa na efektywność ekstrakcji błonnika. Wyższy stosunek cieczy do ciała stałego umożliwia lepsze rozpuszczanie i transport błonnika do roztworu. Typowy zakres LSR to 15:1 – 25:1. Kwasowość rozpuszczalnika wpływa na rozpuszczalność błonnika i stabilność procesu ekstrakcji. Stosowane kwasowości to: pH 2 – 4 dla ekstrakcji kwasowej i pH 8 – 10 dla ekstrakcji alkalicznej. Rodzaj rozpuszczalnika wpływa na efektywność ekstrakcji błonnika. Woda, roztwory alkaliczne (np. NaOH), roztwory kwasowe (np. HCl) oraz ich mieszanki są używane w zależności od rodzaju surowca. Wybór rozpuszczalnika zależy od specyfiki surowca. Intensywność ultradźwięków mierzona w W/cm<sup>2</sup>, ma kluczowe znaczenie dla efektywności procesu. Podanie optymalnego przedziału w przypadku natężeń ultradźwięków jest bardzo trudne, przede wszystkim ze względu na nieprecyzyjny opis eksperymentów i stosowanie różnych jednostek (moc, natężanie, gęstość, amplituda ultradźwięków). Stosowane natężenia mają bardzo szeroki zakres od 20 W/cm<sup>2</sup> do nawet 600 W/cm<sup>2</sup>.

## 7.6. Ekstrakcja pektyn

Pektyny są złożonymi polisacharydami, a ich głównym składnikiem chemicznym jest kwas galakturonowy oraz w mniejszym stopniu sacharydy takie jak l-ramnoza, l-arabinoza, d-galaktoza, d-ksyloza i l-fukoza. Cząsteczki kwasu galakturonowego w pektynach są połączone wiązaniami  $\alpha$ -(1→4)-glikozydowymi, tworząc długie łańcuchy polimerowe. Typowa długość tych łańcuchów polimerowych może wynosić od około 70 do 1000 jednostek kwasu galakturonowego. W pektynach część grup karboksylowych kwasu galakturonowego może być zestryfikowana grupami metylowymi. Stopień estryfikacji decyduje o właściwościach żelujących pektyn. Poszczególne monomery kwasu d-galakturonowego mogą być zastąpione resztami wyżej wymienionych sacharydów i tworzą różne odgałęzienia w łańcuchach pektynowych (Pińkowska i Złocińska, 2014).

Pektyny mają wysoką zdolność wchłaniania wody, spowalniają tempo wchłaniania cukrów, oraz wykazują właściwości przeciwwzapalne, powlekające, osłaniające oraz zwiększające krzepliwość krwi (Sadowska i in., 2014). Właściwości prozdrowotne pektyn zachęciły wielu badaczy do ich ekstrakcji przy użyciu ultradźwięków. Pozyskiwanie pektyn metodą ekstrakcji ultradźwiękowej było prowadzone z następujących surowców: granat (Moorthy i in., 2015), pomarańcza (Hosseini, i in., 2019), banan (Maran i in., 2017), grejpfrut (Bagherian

i in., 2011; Xu i in., 2014; Wang i in., 2015; Wang i in., 2017), mango (Guandalini i in., 2019), marakuja (Oliveira i in., 2016), odpady pomidorowe (Grassino i in., 2016), wyłoki winogronowe (Minjares-Fuentes i in., 2014) i bakłażan (Kazemi i in., 2019).

Moorthy i in. (2015) zoptymalizowali ekstrakcję ultradźwiękową pektyny ze skórki granatu. Przeanalizowano indywidualny i interakcyjny wpływ zmiennych procesu, takich jak stosunek fazy stałej do ciekłej, pH, czas ekstrakcji i temperatura na wydajność pektyny. Do sonikacji użyto urządzenia ultradźwiękowego (VCX 130, SonicsVibra Cell, USA, z zakresem mocy od 0 do 130 W, częstotliwość 20 kHz) z sondą o średnicy 2,00 cm. Optymalne warunki ekstrakcji to stosunek fazy stałej do ciekłej wynoszący 1:17,52 g/mL, pH 1,27, czas ekstrakcji 28,31 min oraz temperatura ekstrakcji 61,90°C. W tych warunkach eksperymentalna wydajność pektyny wyniosła  $23,87 \pm 0,28\%$ .

Minjares-Fuentes i in. (2014) opracowali procedurę ultradźwiękowej ekstrakcji pektyn z wyłoków winogronowych przy użyciu kwasu cytrynowego. Pektyna została wyekstrahowana w łaźni ultradźwiękowej (Elmasonic S 40 H, Singen, Niemcy), przy częstotliwości 37 kHz, mocy wejściowej 140 W oraz gęstości mocy 0,05 W/mL. Analizowano wpływ temperatury ekstrakcji (35 – 75°C), czasu ekstrakcji (20 – 60 min) oraz pH roztworu kwasu cytrynowego (1,0 – 2,0). Najwyższą wydajność pektyn (około 32,3%) osiągnięto, dla następujących parametrów procesu: temperatura 75°C, czas 60 minut, pH roztworu 2,0 i była ona o 20% wyższa niż wydajność uzyskana przy tych samych warunkach procesowych, ale bez wsparcia ultradźwięków. Otrzymane pektyny, składały się głównie z jednostek kwasu galakturonowego (ponad 97%) i innych cukrów, takich, jak ramnoza, arabinoza i galaktoza (ok. 2%).

Bagherian i in. (2011) wykorzystali techniki ekstrakcji wspomaganą ultradźwiękami do pozyskiwania pektyn ze skórki grejpfruta. Autorzy zastosowali ultradźwiękowy procesor o mocy 200 W i częstotliwości 24 kHz (UP200H z sondą S7, Hielscher Ultrasonics). Próbki były podgrzewane w łaźni wodnej o stałej temperaturze na trzech poziomach (50, 60 i 70°C) i jednocześnie poddawane sonikacji w czasie od 4 do 30 minut. Wraz z wydłużeniem procesu ekstrakcji w stałej temperaturze 70°C, wydajność pektyny początkowo wzrastała, osiągnęła maksimum po 25 minutach (17,92%), a następnie zaczęła spadać. Metoda konwencjonalna pozwoliła uzyskać nieco wyższą wydajność 19,16%, ale wymagała dłuższego czasu ekstrakcji (90 minut) i wyższej temperatury (90°C). W identycznych warunkach procesowych wydajność metody konwencjonalnej wyniosła tylko 8,43%.

Xu i in. (2014) porównali pozyskiwanie pektyny ze skórki grejpfruta za pomocą ekstrakcji wspomaganą ultradźwiękami, ekstrakcji wspomaganą ultradźwiękami połączonej z ogrzewaniem i kilkoma wariantami ekstrakcji cieplnej prowadzonych w różnych temperaturach. Obróbka ultradźwiękowa została przeprowadzona za pomocą procesora z sondą o średnicy 25 mm (Sonics, VCX800, USA), przy częstotliwości 20 kHz. Badane parametry obejmowały gęstość mocy (0,20; 0,27; 0,33; 0,40; 0,47 i 0,53 W/mL), temperaturę ekstrakcji (30, 40, 50, 60, 70 i 80°C), stosunek ciało stałe-ciecz (S/L) (1/30, 1/40, 1/50, 1/60 i 1/70 g/mL) oraz czas sonikacji (10, 20, 30, 40, 50 i 60 minut). Najwyższą wydajność procesu uzyskano dla ekstrakcji wspomaganą ultradźwiękami połączonej z ogrzewaniem i wyniosła ona 26,74% dla następujących parametrów procesowych: gęstość mocy ultradźwięków 0,40 W/mL, temperatura procesu 60°C, stosunek ciało stałe – ciecz 1/50 g/mL, czas sonikacji 51,8 minuty.



Bardzo podobny eksperyment przeprowadzili także Wang i in. (2015), którzy porównali pozyskiwanie pektyny ze skórki grejpfruta za pomocą ekstrakcji wspomaganą ultradźwiękami i konwencjonalną ekstrakcją cieplną. Obróbka ultradźwiękowa została przeprowadzona za pomocą tego samego modelu procesora (Sonics, VCX800, USA). Procesor pracował w trybie pulsacyjnym (2s on -2 s off). Zastosowane natężenia wyniosły odpowiednio 10,18, 12,22 i 14,26 W/cm<sup>2</sup>, a czasy obróbki od 20 do 40 minut. Optymalne warunki uzyskano przy intensywności mocy 12,56 W/cm<sup>2</sup>, temperaturze ekstrakcji 66,71°C i czasie sonikacji 27,95 minut. W tych warunkach wydajność wyniosła 27,34% i w porównaniu z ekstrakcją klasyczną była wyższa o 16,34%, przy temperaturze obniżonej o 13,3°C i czasie krótszym o 37,78%. Ponadto pektyna uzyskana metodą ultradźwiękową charakteryzowała się niższą lepkością, niższą masą cząsteczkową i stopniem estryfikacji, ale wyższym stopniem rozgąłżenia i czystości niż pektyna uzyskana metodą termiczną.

Guandalini i in. (2019) wykorzystali obróbkę ultradźwiękową do wspomaganie ekstrakcji pektyn ze skórek mango. Sonikacja została wykonana za pomocą sondy ultradźwiękowej o średnicy 13 mm (Sonics & Materials Inc., VC750, USA), przy intensywności ultradźwięków 497,4 W/cm<sup>2</sup> przez 10 minut z ciągłym mieszaniem. Temperatura celki ekstrakcyjnej była utrzymywana na poziomie 85 ± 2°C. Zastosowanie ultradźwięków zwiększyło wydajność pektyn o 53% (z 5,6% do 8,6%) w przypadku odpadów po ekstrakcji fenoli oraz o 31% (z 6,2% do 8,1%) w przypadku rehydratyzowanych skórek mango w porównaniu do ekstrakcji cieplnej. Ultradźwięki nie wpłynęły na zawartość kwasu galakturonowego ani na stopień estryfikacji, ale pektyna wykazała zauważalną zmianę koloru.

Ekstrakcja ultradźwiękowa jest skuteczną metodą wydobywania pektyn z różnych surowców roślinnych. Aby poprawić efektywność tego procesu, istotne jest dostosowanie warunków ekstrakcji do specyfiki używanych surowców. Wydajność ekstrakcji pektyn może się znacznie różnić w zależności od rodzaju surowca, wahając się od 8,5% w przypadku skórek mango do 35,7% w przypadku odpadów pomidorowych (Kumar i in., 2021). Poniżej przedstawiono optymalne warunki ekstrakcji pektyn z różnych surowców roślinnych przy użyciu metod wspomaganých ultradźwiękami:

**Skórki granatu.** Optymalne warunki ekstrakcji pektyn z granatu obejmują temperaturę 61,9°C, czas ekstrakcji 28,31 minut, pH 1,2 oraz stosunek cieczy do surowca (LSR) 17:1. Ekstrakcja przeprowadzona w takich warunkach z użyciem kwasu cytrynowego, jako rozpuszczalnika pozwala uzyskać wydajność wynoszącą 23,87% (Moorthy i in., 2015).

**Wytłoki z winogron.** Dla wytłoków z winogron, optymalne parametry to: temperatura procesu 75°C, czas ekstrakcji 60 minut oraz pH 2,0. Użycie kwasu cytrynowego jako rozpuszczalnika i mocy ultradźwięków 140 W zapewnia wydajność ekstrakcji na poziomie 32,3% (Minjares-Fuentes i in., 2014).

**Odpady pomidorowe.** Optymalne warunki dla odpadów pomidorowych to: temperatura 60 – 80°C i czas ekstrakcji 15 minut. Wykorzystanie kwasu szczawiowego jako rozpuszczalnika oraz częstotliwości ultradźwięków 37 kHz umożliwia uzyskanie wydajności 35,7% (Grassino i in., 2016).

**Skórki grejpfruta.** Przy zastosowaniu ultradźwięków, optymalne warunki ekstrakcji pektyn ze skórek grejpfruta to: temperatura 66,71°C, czas sonikacji 27,95 minut oraz natężenie ultradźwięków 12,56 W/cm<sup>2</sup>, co zapewnia wydajność na poziomie 27,34% (Wang i in., 2015).

**Skórki owoców marakui.** Optymalne warunki ekstrakcji dla skórek z owoców marakui to: czas ekstrakcji 10 minut przy mocy ultradźwięków 664 W/cm<sup>2</sup>, co prowadzi do uzyskania wydajności 12,67% (Oliveira i in., 2016).

**Skórki bananów.** Dla skórek bananów, optymalne warunki procesu ekstrakcji to: moc ultradźwięków 323 W, pH 3,2, czas ekstrakcji 27 minut oraz stosunek fazy stałej do ciekłej 1:15 g/mL. Zastosowanie kwasu cytrynowego jako rozpuszczalnika umożliwiłoby uzyskanie wydajności na poziomie 8,99% (Maran i in., 2017).

**Skórki mango.** W przypadku skórek mango, optymalne parametry to: temperatura 85°C i czas ekstrakcji 10 minut przy mocy ultradźwięków 497,4 W/cm<sup>2</sup>. Wydajność ekstrakcji w tych warunkach jest 50% wyższa niż przy konwencjonalnej metodzie i wynosi 8,6% (Guan-dalini i in., 2019).

**Skórki pomarańczy.** Optymalne warunki ekstrakcji pektyny ze skórek pomarańczy obejmują moc ultradźwięków 150 W, czas 10 minut, pH 1,5 oraz stosunek cieczy do surowca 20:1, co pozwala uzyskać wydajność na poziomie 28,07%. Analiza chromatograficzna wskazała, że 65,3% wyekstrahowanej pektyny stanowił kwas galakturonowy, a około 72% całkowitych cukrów obojętnych to galaktoza (Hosseini i in., 2019).

## 7.7. Ekstrakcja karotenoidów

Karotenoidy to naturalne pigmenty należące do grupy tetraterpenoidów, zbudowane z ośmiu jednostek izoprenowych, z których każda zawiera pięć atomów węgla, co w sumie odpowiada 40 atomom węgla w cząsteczce. Ze względu na swoje właściwości litofilne zwane są też lipochromami (Kohlmünzer, 2017). Karotenoidy to związki organiczne, które występują w formie łańcuchów węglowodorowych z licznymi podwójnymi wiązaniami. To właśnie te podwójne wiązania są odpowiedzialne za zdolność karotenoidów do pochłaniania światła, co nadaje im intensywne kolory, takie jak żółty, pomarańczowy, i czerwony.

Zidentyfikowano kilka rodzajów karotenoidów, które zostały podzielone na dwie główne grupy: ksantofile (zawierają atomy tlenu w cząsteczce) i karoteny (czyste węglowodory bez tlenu w cząsteczce) (Linares i Rojas, 2022). Karoteny, takie jak  $\alpha$ -karoten,  $\beta$ -karoten i likopen są dobrze rozpuszczalne w rozpuszczalnikach organicznych i nierozpuszczalne w rozpuszczalnikach polarnych. Natomiast ksantofile są rozpuszczalne w rozpuszczalnikach polarnych (np. alkohole) oraz w rozpuszczalnikach organicznych (np. eter i heksan). Przykładami ksantofili są fukoksantyna, luteina, zeaksantyna i wiolaksantyna (González-Peña i in., 2023).

W roślinach karotenoidy uczestniczą w fotosyntezie, pochłaniając światło i chroniąc chlorofil przed fotouszkodzeniami. W organizmach żywych pełnią rolę barwników oraz przeciwutleniaczy, chroniąc komórki przed uszkodzeniami oksydacyjnymi. Są także prekursorami witaminy A, co przyczynia się do zmniejszenia ryzyka wystąpienia raka, chorób układu krążenia oraz związanej z wiekiem degeneracji plamki żółtej (Umair i in., 2021).

Zastosowanie ultradźwięków w procesie ekstrakcji może znacznie poprawić wydajność procesu, obniżyć temperaturę niezbędną do jego przeprowadzenia oraz skrócić czas obróbki, co umożliwi lepsze zachowanie właściwości biologicznych karotenoidów. Ekstrakcja wspomaganą ultradźwiękami była stosowana do pozyskiwania karotenoidów z różnych produktów ubocznych owoców i warzyw, takich jak: skórki mandarynki (Anticona i in., 2021; Ordóñez-Santos i in., 2021), skórki melona kantalupa (Benmeziane i in., 2018), skórki mango (Mercado-Mercado i in., 2018), skórki różnych odmian pomarańczy (Boukroufa i in., 2017; Montero-Calderon i in., 2019; Murador i in., 2019), skórki granatu (Goula i in., 2017), skórki

dyni (Sharma i Bhat, 2021; Song i in. 2018), skórki i pestki pomidora [0, 0], (Prokopov i in., 2017; Rahimi i in., 2019), wytloki z marchwi, (Tiwari i in., 2019; Umair i in., 2021), wytloki z pomarańczy, (Shahram i in., 2019), wytloki z rokitnika, (Bhimjiyani i in., 2021; Sharma i in., 2022) i liście papryki [0] (Li i in., 2021).

Główne pigmenty karotenoidowe ekstrahowane i identyfikowane w tych produktach ubocznych to:  $\beta$ -karoten, kantaksantyna (trans), likopen, luteina, zeaksantyna, wioaksantyna i astaksantyna. W analizowanych warunkach UAE uwzględniono poziom mocy, poziom amplitudy, temperaturę, czas ekstrakcji, rodzaj i stężenie rozpuszczalnika oraz stosunek substancji stałej do cieczy.

Kluczowym elementem ekstrakcji karotenoidów jest dobór odpowiednich rozpuszczalników, które mogą być klasyfikowane, jako konwencjonalne rozpuszczalniki organiczne (COS) oraz „zielone rozpuszczalniki”. Wybór odpowiedniego rozpuszczalnika jest istotny, ponieważ wpływa na efektywność i selektywność ekstrakcji karotenoidów, a także na aspekt ekologiczny procesu. Wśród rozpuszczalników organicznych najczęściej stosowane były: octan etylu, etanol, metanol, acetonitryl, tetrahydrofuran, butylowany hydroksytoluen oraz eter naftowy. Rozpuszczalniki te różnią się polarnością, co wpływa na ich zdolność do rozpuszczania różnych typów karotenoidów. Etanol i metanol są efektywne w ekstrakcji karotenoidów polarnych, takich jak luteina, zaś heksan i eter naftowy w ekstrakcji niepolarnych karotenoidów, takich jak  $\beta$ -karoten. Niektórzy badacze stosują kombinacje rozpuszczalników polarnych z niepolarnymi (Linares i Rojas, 2022).

„Zielone rozpuszczalniki” to grupa rozpuszczalników, które są bardziej przyjazne dla środowiska, a ich stosowanie zyskuje na znaczeniu w kontekście zrównoważonego rozwoju. Należą do nich d-limonen, oleje roślinne (np. olej słonecznikowy, oliwa z oliwek, olej kukurydziany) oraz ciecze jonowe. **D-limonen** jest związkem pochodzenia roślinnego, izolowanym głównie ze skórek cytrusów (odpowiada między innymi za zapach cytryn). Był używany do izolacji karotenoidów ze skórek pomarańczy. Oleje roślinne były stosowane do szerokiej gamy karotenoidów z takich surowców jak: marchew, skórki mandarynki skórki granatu, czy nasion pomidora. **Ciecze jonowe** są nowoczesnymi rozpuszczalnikami o niskiej temperaturze topnienia, które składają się z dużego kationu organicznego i anionu. Przykładami cieczy jonowych są związki takie jak: tetrafluoroboran 1-butylo-3-metyloimidazoliowy, czy chlorek 1-heksylo-3-metyloimidazoliowy. Charakteryzują się stabilnością chemiczną i termiczną, niepalnością, wysoką przewodnością jonową, szerokim potencjałem elektrochemicznym, dużą gęstością i niskim ciśnieniem pary i były stosowane do ekstrakcji karotenoidów ze skórek pomarańczy (Linares i Rojas, 2022).

Tiwari i współpracownicy (2019) badali proces ultradźwiękowej ekstrakcji karotenoidów z wytlóków marchwi, które przed ekstrakcją poddano obróbce enzymatycznej. Jako rozpuszczalnika użyto oleju lnianego. Do sonikacji wytlóków zastosowano procesor ultradźwiękowy o mocy 750 W z sondą o średnicy 13 mm, pracujący w trybie pulsacyjnym (45% aktywny, 55% nieaktywny). Wydajność ekstrakcji karotenoidów wzrastała wraz z wydłużeniem czasu procesu, osiągając maksymalnie  $21,67 \pm 0,40$   $\mu\text{g/g}$  po 12 minutach obróbki. Jednakże była ona istotnie niższa w porównaniu do wydajności uzyskanej przy użyciu homogenizatora T 18 digital Ultra-Turrax®, gdzie osiągnięto wartość  $82,66 \pm 0,06$   $\mu\text{g/g}$ .

Civan i Kumcuoglu (2019) analizowali wpływ sonikacji na wydajność ekstrakcji karotenoidów i kapsaicyny z czerwonych papryczek Jalapeno (*Capsicum annum* L.). Ekstrakcję wspomaganą ultradźwiękami przeprowadzono w rafinowanej oliwie z oliwek, stosując różne parametry procesowe, takie jak: amplituda ultradźwięków (40 – 80%), temperatura ekstrakcji

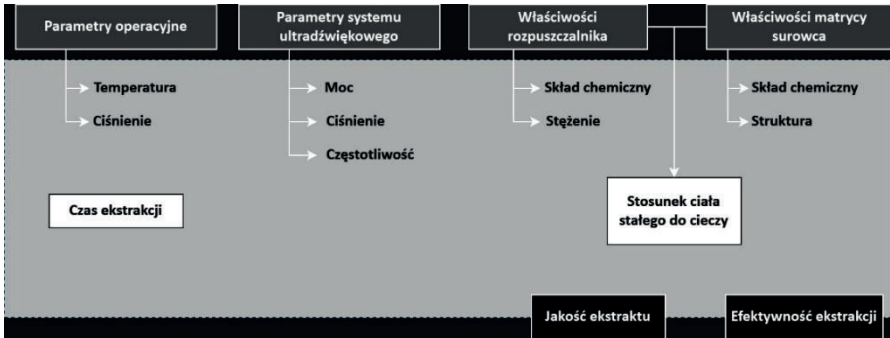
(30–60°C), czas obróbki (5–20 min), oraz stosunek ciała stałego do rozpuszczalnika 0,4. Najwyższą wydajność ekstrakcji wynoszącą 230,54 mg beta-karotenu/100 g surowca osiągnięto po 5 minutach ekstrakcji w temperaturze 60°C dla amplitudy drgań ultradźwiękowych wynoszącej 60%. Dla porównania 8-godzinna maceracja w tej samej temperaturze pozwoliła uzyskać wydajność na poziomie  $215 \pm 7$  mg beta-karotenu/100 g surowca.

Chutia i Mahanta (2021) porównali ekstrakcję karotenoidów wspomaganą ultradźwiękami z ekstrakcją wspomaganą mikrofalami (MAE) ze skórki marakui. Jako rozpuszczalników użyto oliwy z oliwek i oleju słonecznikowego. Sonikację przeprowadzono w zakresie od 10 do 50 minut w temperaturach od 30 and 60°C, przy użyciu procesora ultradźwiękowego o mocy 100 W. Najwyższą wydajność ekstrakcji wynoszącą 1239,58 ( $\mu\text{g}/100$  g suchej masy) uzyskano dla następujących warunków procesowych: moc ultradźwięków 100 W, temperatura 46,59°C, czas procesu 39,06 min i stosunek ciała stałego do rozpuszczalnika wynoszący 29,9 g/100 mL. W zoptymalizowanych warunkach efektywność ekstrakcji ultradźwiękowej wyniosła 91,4% dla oleju z oliwek i 86,7% dla oleju słonecznikowego, podczas gdy dla ekstrakcji mikrofalowej uzyskano efektywność na poziomie 86,9% przy zastosowaniu oleju z oliwek, jako rozpuszczalnika. Co istotne wykazano, że proces ekstrakcji ultradźwiękowej jest mniej energochłonny od ekstrakcji mikrofalowej.

Bhimjiyani i in. (2015) zoptymalizowali metodę ekstrakcji karotenoidów wspomaganą ultradźwiękami z wyłoków rokitnika przy użyciu oleju lnianego. Obróbkę ultradźwiękową przeprowadzono za pomocą sonikatora o mocy 160 W, w czasie od 15 do 80 minut, w zakresie amplitud od 50 do 100%. Dla zoptymalizowanych warunków procesowych takich jak: czas obróbki 75,5 min i amplituda 80,8% wydajność karotenoidów wyniosła 14,2 mg/L. Stwierdzono, że przy optymalnych warunkach ekstrakcja ultradźwiękowa pozwoliła uzyskać o około 49% wyższą zawartość karotenoidów w porównaniu do ekstrakcji konwencjonalnej.

Stupar i in. (2021) badali ekstrakcję karotenoidów wspomaganą ultradźwiękami z dyni z użyciem naturalnych rozpuszczalników eutektycznych (NADES), takich jak DL-mentol, kwas oktanowy, kwas pelargonowy, kwas dekanowy i kwas laurynowy. Ekstrakcję wspomaganą ultradźwiękami przeprowadzono w łaźni ultradźwiękowej (Elmasonic P30 Elma Hans Schmidbauer GMBH, Niemcy), wytwarzającej drgania o częstotliwości 37 kHz. Aby intensyfikować proces ekstrakcji, wybrano rozpuszczalnik składający się z kwasów tłuszczowych C8 i C10 w stosunku 3:1. Połączenie ekstrakcji wspomaganą ultradźwiękami i rozpuszczalników eutektycznych NADES pozwoliło uzyskać maksymalną zawartość  $\beta$ -karotenu wynoszącą 151,41  $\mu\text{g}/\text{mL}$ . Optymalne parametry ekstrakcji  $\beta$ -karotenu obejmowały temperaturę ekstrakcji 50°C, czas ekstrakcji 10 minut, gęstość mocy ultradźwięków ( $52,5$  W/cm<sup>3</sup>) oraz stosunek rozpuszczalnika do substancji stałej wynoszący 7 mL/g. Karotenoidy w otrzymanych ekstraktach wykazały wysoką stabilność podczas okresu przechowywania wynoszącego 180 dni.

Podobnie jak w przypadku innych substancji czynnych na efektywność ekstrakcji ultradźwiękowej karotenoidów wpływ ma wiele czynników procesowych oraz specyfika użytego surowca. Najważniejsze parametry wpływające na efektywność ekstrakcji karotenoidów przedstawiono na rysunku 33.



Rys. 33. Czynniki wpływające na efektywność ekstrakcji karotenoidów (opracowanie własne na podstawie (Linares i Rojas, 2022))

Kluczowymi czynnikami przy ekstrakcji karotenoidów wspomaganą ultradźwiękami są: czas ekstrakcji i parametry energetyczne ultradźwięków. W początkowej fazie procesu ekstrakcji, czas ma pozytywny wpływ na wydajność, ponieważ ultradźwięki powodują intensyfikację procesu dezintegracji komórek roślinnych, co ułatwia uwalnianie karotenoidów. Po przekroczeniu pewnego poziomu, (który może się różnić w zależności od używanego materiału i parametrów ekstrakcji), wydajność zaczyna się stabilizować, a nawet maleć. To zjawisko może być spowodowane degradacją składników bioaktywnych lub ich rozpuszczalników. Podczas ekstrakcji z użyciem ultradźwięków istotne znaczenie odgrywa natężenie i gęstość energii ultradźwiękowej. Zwiększenie natężenia ultradźwięków zazwyczaj prowadzi do intensyfikacji efektu kawitacji, co sprzyja efektywniejszemu rozbijaniu komórek roślinnych. Gdy intensywności ultradźwięków są niższe, efekt termiczny jest znikomy, ponieważ ciepło generowane przez ultradźwięki może zostać całkowicie rozproszone. Natomiast wraz ze wzrostem intensywności ultradźwięków efekt kawitacji maleje, a wzrasta efekt termiczny.

Poniżej przedstawiono optymalne warunki ekstrakcji karotenoidów dla kilku surowców roślinnych, przy użyciu metod wspomaganą ultradźwiękami (UAE):

### 1. Marchew

Surowiec: wyciąki.

Urządzenie ultradźwiękowe: sonda ultradźwiękowa (750 W).

Warunki ekstrakcji: czas = 2 – 12 minut; moc = 750 W; rozpuszczalnik = olej lniany; stosunek S/L = 1000 g/L.

Optymalne warunki: 12 minut przy 750 W (Tiwari i in., 2019).

### 2. Melon

Rodzaj surowca: skórki.

Urządzenie ultradźwiękowe: sonda ultradźwiękowa (20 kHz).

Warunki ekstrakcji: czas = 10 – 40 minut; temperatura = 21°C; rozpuszczalnik = hexan/aceton, hexan/etanol, hexan/aceton/etanol; stosunek S/L = 16.6 – 33.3 g/L.

Optymalne warunki: hexan/aceton (70:30); czas = 10 minut; amplituda = 100%; stosunek S/L = 18 g/L (Benmeziane i in. 2018).

### 3. Mandarynka Kinnow

Rodzaj surowca: skórki.

Urządzenie ultradźwiękowe: sonda ultradźwiękowa (20 kHz, 500 W).

Warunki ekstrakcji: czas = 15 – 60 minut; temperatura = 20 – 60 °C; amplituda = 20 – 40%; rozpuszczalnik = metanolewy roztwór KOH (20%); stosunek S/L = 3 – 12 g/L.

Optymalne warunki: czas = 34 minut, amplituda = 32,88%; temperatura = 43,14°C; stosunek rozpuszczalnika do ciała stałego 6,16 mL/g (Saini i in., 2021).

### 4. Pomarańcza

Rodzaj surowca: skórki.

Urządzenie ultradźwiękowe: sonda ultradźwiękowa (500 W).

Warunki ekstrakcji: czas = 5 – 30 minut; temperatura = 40 °C; moc = 100, 250, 400 W.

Rozpuszczalnik = etanol (0, 25, 50%); stosunek S/L = 100 g/L.

Optymalne warunki: moc = 400 W; czas ekstrakcji = 30 minut; stężenie etanolu = 50% (Montero-Calderon i in., 2019).

### 5. Dynia

Rodzaj surowca: skórki.

Urządzenie ultradźwiękowe: wanna ultradźwiękowa (100 kHz, 200 W).

Warunki ekstrakcji: częstotliwość = 45 – 100 kHz; moc = 150 – 200 W; czas = 30 – 50 minut; temperatura = 20 °C; rozpuszczalnik = hexan-etanol-aceton-toluen (10:6:7:7); stosunek S/L = 25 – 33.3 g/L.

Optymalne warunki: moc 203 W; czas 30 minut; stosunek S/L = 32,25 g/L (Song i in., 2018).



## 8. TECHNOLOGIA EKSTRAKЦИИ ULTRADŹWIĘKOWEJ W SKALI LABORATORYJNEJ I PRZEMYSŁOWEJ

Ekstrakcja wspomagana ultradźwiękami przynosi szereg korzyści, które sprawiają, że technologia ta jest coraz bardziej popularna w różnych branżach gospodarki, zwłaszcza w przemyśle spożywczym, farmaceutycznym, kosmetycznym i chemicznym. Do najważniejszych zalet tej technologii ekstrakcyjnej należą:

- **Większa wydajność ekstrakcji.** Ultradźwięki dezintegrują struktury komórkowe, ułatwiając wydobycie składników aktywnych. Dzięki temu uzyskuje się większą ilość ekstraktu z tego samego surowca.
- **Szybszy czas procesu.** Ekstrakcja wspomagana ultradźwiękami pozwala znacznie skrócić czas potrzebny na wydobycie składników, co znacznie obniża koszty produkcji.
- **Zmniejszone zużycie rozpuszczalników.** Ultradźwięki zwiększają efektywność ekstrakcji, umożliwiając wykorzystanie mniejszych ilości rozpuszczalników, co jest bardziej ekonomiczne i przyjazne środowisku. Mniej rozpuszczalników oznacza także szybszy i tańszy proces zateżania ekstraktów.
- **Niższe koszty energii.** Dzięki krótszej obróbce oraz niższym temperaturom, ekstrakcja ultradźwiękowa zużywa mniej energii w porównaniu do konwencjonalnych metod ekstrakcji.
- **Niższa temperatura obróbki.** Proces ten może być prowadzony w warunkach zbliżonych do temperatury pokojowej, co jest kluczowe dla ekstrakcji termolabilnych składników, takich jak witaminy, antyoksydanty czy olejki eteryczne, które mogą ulec degradacji w wysokich temperaturach.
- **Wszechstronność zastosowań.** Ultradźwięki mogą być stosowane do ekstrakcji różnorodnych substancji – począwszy od białek, poprzez polisacharydy, a skończywszy na antyoksydantach, takich jak polifenole.

### 8.1. Stanowiska do ekstrakcji w skali laboratoryjnej

W celu oceny efektywności ekstrakcji wspomaganej ultradźwiękowo powstało wiele stanowisk laboratoryjnych. Umożliwiają one uzyskanie wysokiej powtarzalności wyników oraz jakości ekstraktów. W zależności od warunków procesowych możemy wyróżnić:

- układy bez chłodzenia,
- układy z chłodzeniem.

W stanowiskach bez chłodzenia proces ekstrakcji przebiega bez zewnętrznego systemu chłodzenia (np. płaszcza chłodzącego, kąpeli lodowej), co z reguły prowadzi do wzrostu temperatury próbki podczas intensywnej sonikacji. Systemy te są najprostszym rodzajem stanowisk do ekstrakcji ultradźwiękowej i mogą być stosowane tam, gdzie ekstrahowane substancje nie ulegają rozkładowi pod wpływem ciepła, lub tam, gdzie wzrost temperatury ekstrakcji jest korzystny, aby osiągnąć lepsze wydajności procesowe. W tym ostatnim przypadku wzrost temperatury próbki jest wskazany, a wykorzystanie ciepła generowanego przez ultradźwięki prowadzi do obniżenia kosztów związanych ze zużyciem energii. Przykład takiego stanowiska pokazano na rysunku 34.





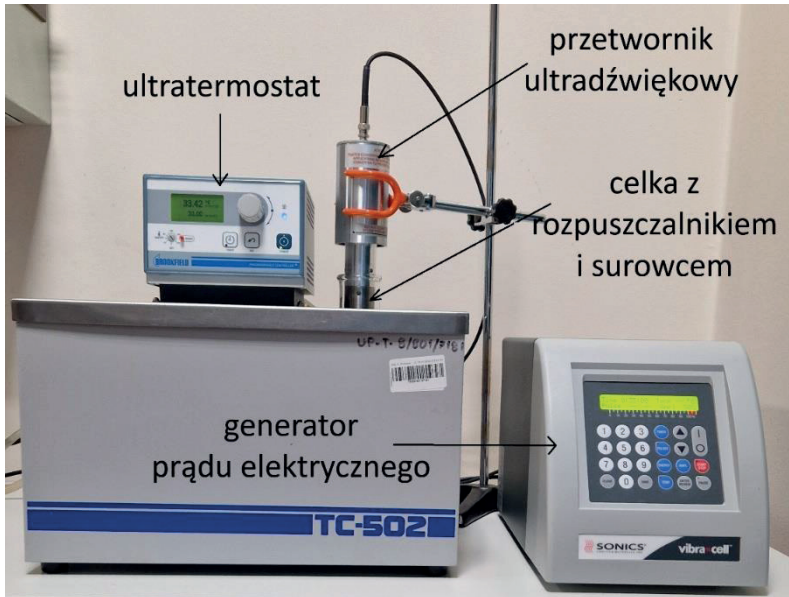
Rys. 34. Stanowisko do ekstrakcji ultradźwiękowej z naczyniem ekstrakcyjnym w kształcie kolby sercowej -układ bez chłodzenia (opracowanie własne)

Jednakże, w większości przypadków, proces ekstrakcji musi przebiegać w warunkach kontrolowanej temperatury. Wtedy nieodzowne staje się zastosowanie systemów ultradźwiękowych wyposażonych w układy chłodzenia. Stanowisko takie zapewnia całkowitą kontrolę na procesem ekstrakcji, umożliwia utrzymanie temperatury na zadanym poziomie, co jest szczególnie istotne w przypadku substancji bioaktywnych. Możliwe jest zastosowanie różnych mechanizmów chłodzenia:

- chłodzenie powietrzem,
- chłodzenie cieczą obmywającą naczynie reakcyjne,
- wykorzystanie płaszczy chłodzących wbudowanych w naczynie reakcyjne.

**Chłodzenie powietrzem** w układach ultradźwiękowych jest mało efektywne, głównie z powodu niskiej przewodności powietrza, jego ograniczonej pojemności cieplnej oraz małej efektywności wymiany ciepła. W praktyce, zamiast chłodzenia powietrzem, preferowane są systemy wykorzystujące ciecze (np. wodę) lub systemy chłodzenia aktywnego, które zapewniają lepszą kontrolę temperatury i efektywniejsze usuwanie ciepła.

**Chłodzenie cieczą obmywającą naczynie reakcyjne** to jeden z powszechnie stosowanych sposobów obniżania i kontroli temperatury w procesach ekstrakcji ultradźwiękowej. Ciecz chłodząca obmywa powierzchnię naczynia, zapewniając bezpośrednią wymianę ciepła. Schemat takiego układu pokazano na rysunku 35.



Rys. 35. Stanowisko do ekstrakcji ultradźwiękowej z naczyniem ekstrakcyjnym umieszczonym ultratermostacie (opracowanie własne)

Ultratermostat pozwala regulować i monitorować temperaturę z dużą dokładnością, i w szerokim zakresie: od temperatur ujemnych ( $-20^{\circ}\text{C}$ ) do dodatnich ( $150^{\circ}\text{C}$ ). W ultratermostacie mogą być umieszczone naczynia reakcyjne o różnym kształcie i objętości, co umożliwia badanie wpływu tych parametrów na efektywność procesu ekstrakcji.

Na rysunku 36 pokazano rodzaje naczyń używanych w Katedrze Podstaw Techniki o badania procesu ekstrakcji ultradźwiękowej.

W niektórych przypadkach chłodzenie cieczą bezpośrednio obmywającą naczynie reakcyjne jest niewystarczające do utrzymania zadanej temperatury. W takich sytuacjach znacznie lepszym rozwiązaniem staje się zastosowanie naczyń z wbudowanym płaszczem chłodzącym (rys. 37). Tego rodzaju cele ekstrakcyjne są bardziej efektywne, zwłaszcza przy sonikacji małych objętości i jednoczesnym stosowaniu dużych natężeń ultradźwięków.

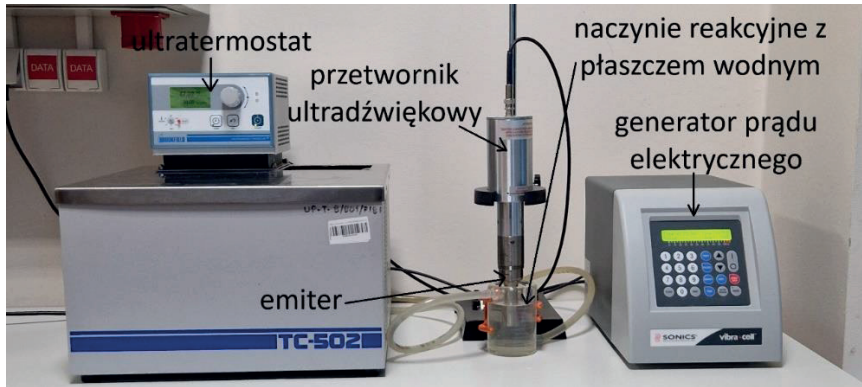
Proces ekstrakcji wspomaganey ultradźwiękowo może być prowadzony w układzie stacjonarnym lub w układzie przepływowym.

W układzie przepływowym ekstrakcja odbywa się w systemie ciągłym. Surowiec ekstrakcyjny znajduje się w komorze reakcyjnej wyposażonej w sondę lub sondy ultradźwiękowe. Ciecz ekstrakcyjna napędzana pompą perystaltyczną przepływa przez komorę reakcyjną wymywając pożądane substancje znajdujące się w surowcu. Ultradźwięki w komorze przepływowej intensyfikują proces ekstrakcji poprzez nieustanne działanie kawitacyjne na

materiał, co pozwala na szybsze i bardziej wydajne wydobycie pożądaných substancji. Wymuszony przepływ zapewnia stały kontakt surowca ze świeżą porcją rozpuszczalnika i zapobiega jego przegrzewaniu się. Schemat takiego stanowiska pokazano na rysunku 38.



Rys. 36. Kształty naczyń używanych do badania procesu ekstrakcji ultradźwiękowej: a) cylinder o średnicy 30 mm i wysokości 100 mm, b) cylinder o średnicy 30 mm i wysokości 130 mm, c) cylinder o średnicy 30 mm i wysokości 160 mm, d) kolba stożkowa, e) kolba sercowa, f) cylinder z płaszczem termostatującym (opracowanie własne)



Rys. 37. Stanowisko do ekstrakcji ultradźwiękowej z naczyniem ekstrakcyjnym z wbudowanym płaszczem chłodzącym (opracowanie własne)



Rys. 38. Stanowisko do ekstrakcji ultradźwiękowej w układzie przepływowym (opracowanie własne)

W przypadku stosowania dużych natężeń ultradźwięków pojemnik z ekstraktem może być umieszczony w ultratermostacie w celu jego chłodzenia i utrzymywania temperatury na danym poziomie.

## 8.2. Producenci urządzeń i stanowiska do ekstrakcji w skali przemysłowej

Poniżej zostaną przedstawione firmy, które produkują urządzenia ultradźwiękowe w skali przemysłowej, bądź przedsiębiorstwa wykorzystujące sonoreaktory do prowadzenia ekstrakcji na skalę przemysłową. Należy jednak zaznaczyć, że wiele firm nie ujawnia swoich technologii opartych na ultradźwiękach, więc obecna lista jest z pewnością niepełna.

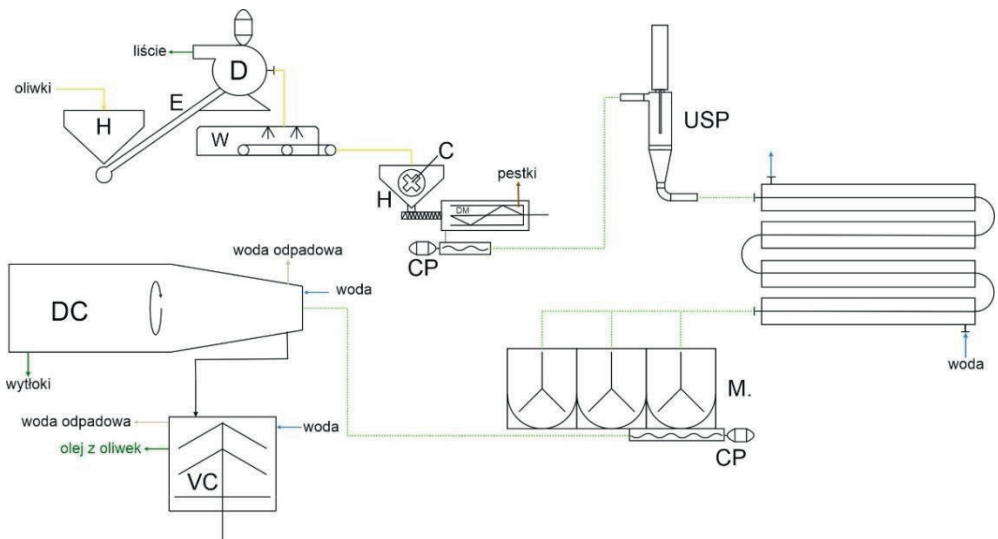
**Hielscher Ultrasonics GmbH** to firma rodzinna z siedzibą w Teltow, niedaleko Berlina (Niemcy). Główne działania firmy koncentrują się na projektowaniu, rozwoju i produkcji urządzeń ultradźwiękowych przeznaczonych do użytku laboratoryjnego oraz do różnorodnych zastosowań przemysłowych. Zakład ten specjalizuje się w dostarczaniu przemysłowych systemów ultradźwiękowych stosowanych m.in. do ekstrakcji związków bioaktywnych na potrzeby przemysłu spożywczego, farmaceutycznego oraz kosmetycznego. Technologia ta jest wykorzystywana do ekstrakcji ziół, przypraw, owoców czy mikroalg. Firma produkuje reaktory (przemysłowe) o mocy od 500 W do 16 kW. Przykładowy sonikator firmy Hielscher Ultrasonics o mocy 6 kW przedstawiony na rysunku 39 jest w stanie pracować w trybie ciągłym przy pełnym obciążeniu przez 24 godziny na dobę, 7 dni w tygodniu.



Rys. 39. Sonikator UIP6000hdT firmy Hielscher Ultrasonics GmbH (©2024 [www.hielscher.com](http://www.hielscher.com)) w instalacji przemysłowej do ekstrakcji ciągłej

Sonikatory firmy Hielscher Ultrasonics GmbH pracują między innymi w instalacji do ekstrakcji oliwy z oliwek (Oleificio Cericolas.r.l.s., Foggia, Włochy). Przemysłowa linia do ekstrakcji oliwy (rys. 40) składa się z defoliatora (urządzenie do usuwania liści), myjki (Special Automatic, Alfa Laval Corporate AB, Lund, Szwecja), młyna udarowego z częściowym

usuwaniem pestek (Pietro Leone e Figli s.n.c., Foggia, Włochy), sonikatora UIP4000hdT, jednostki kondycjonowania pulpy z oliwek wyposażonej w mieszalnik rurowy, wymiennika ciepła połączonego z sześcioma malakserami o pojemności 700 L każdy, wirówki dekantacyjnej do oddzielania fazy stałej i ciekłej (NX X32, Alfa Laval Corporate AB, Lund, Szwecja) oraz pionowej wirówki (UVPX 507, Alfa Laval Corporate AB, Lund, Szwecja). Sonikator UIP4000hdT emituje ultradźwięki o natężeniu około  $100 \text{ W/cm}^2$  (powierzchnia sonotrody równa  $41 \text{ cm}^2$ ) przy ciśnieniu roboczym 3,5 bara, co daje średnią całkowitą moc około 4100 W. Gdy stosowany jest wzmacniacz, intensywność ultradźwięków wzrasta do  $150 \text{ W/cm}^2$  (przy 3,5 bara), a całkowita moc dla procesu wynosi około 6150 W (Tamborrino i in., 2021).



Rys. 40. Schemat linii ekstrakcji oliwy z oliwek: C – rozdrabniacz, CP – pompa kawitacyjna, D – defoliator, DC – wirówka dekantacyjna, DM – maszyna do usuwania pestek, E – podnośnik, M – malakser, USP – procesor ultradźwiękowy, VC – wirówka pionowa, W – myjka (opracowanie własne na podstawie (Tamborrino i in., 2021))

Zastosowanie sonikatora zwiększyło wydajność procesu ekstrakcji oliwek od 3 do 5 punktów procentowych w zależności od pozycji urządzenia ultradźwiękowego w linii. Najlepsze wyniki pod względem wydajności uzyskano, gdy sonikator był umieszczony między kruszarką a maszyną malaksyjącą (układ I). Ultradźwięki także pozytywnie wpłynęły na zawartość polifenoli w oliwie z oliwek. W układzie II (sonikator umieszczony za maszyną malaksyjącą) całkowita zawartość polifenoli wzrosła o 24,5%, zaś w układzie I (sonikator umieszczony między kruszarką a maszyną malaksyjącą) TPC wzrosło o 41,5% (Tamborrino i in., 2021).

**SinapTec** to francuska firma mająca siedzibę w Lezennes koło Lille. SinapTec oferuje szeroką gamę gotowych do użycia generatorów ultradźwiękowych i przetworników do wszystkich zastosowań przemysłowych i procesów wykorzystujących ultradźwięki, takich jak czyszczenie ultradźwiękowe, cięcie ultradźwiękowe, odgazowywanie ultradźwiękowe

oraz ultradźwiękowa obróbka cieczy. Produkowane generatory oferują zakres mocy od 30 W do 5 kW dla przetworników o częstotliwościach od 12 kHz do 100 kHz. Sprzęt ten jest wdrażany w skali przemysłowej, w takich zastosowaniach jak homogenizacja, deaglomeracja, dyspersja proszków, emulsja, rozpuszczanie, ekstrakcja, liza komórkowa, sonochemia (<https://www.silabtec.com>).

**SariReus** to francuska firma mająca siedzibę w Drap koło Nicei. (R.E.U.S., Contes, France). Firma Reus produkuje innowacyjną aparaturę w zakresie ultradźwiękowych systemów ekstrakcyjnych, które charakteryzują się wysoką wydajnością, efektywnością energetyczną oraz prostotą obsługi, co czyni je idealnym wyborem dla nowoczesnych procesów produkcyjnych przyjaznych dla środowiska. Jej oferta obejmuje zaawansowane rozwiązania typu „All in One”, które integrują wszystkie etapy procesu ekstrakcji w jednym urządzeniu – od ekstrakcji, przez filtrację, aż po czyszczenie. Pojemność robocza ekstraktorów waha się od 20 do 100 L co pozwala dopasować urządzenie do różnych skal produkcji. Moc generatorów ultradźwiękowych obejmuje zakres od 400 do 1600 W (<https://www.etsreus.com>).

Badanie z wykorzystaniem aparatury firmy RAUS przeprowadzili Meullemiestre i in. (2016) w celu ekstrakcji polifenoli z trocin sosny morskiej. Reaktor o pojemności 30 L składa się z czterech przetworników ultradźwięków o częstotliwości 25 kHz i mocy 4 x 200 W. Ekstrakcję polifenoli przeprowadzono w optymalnych warunkach uzyskanych w poprzednich eksperymentach na skalę laboratoryjną, określonych na podstawie wyników metodologii powierzchni odpowiedzi. Całkowita wydajność polifenoli wynosząca 308,7 mg ekwiwalentu katechiny na 100 g s.m. była o 32% wyższa niż wydajność uzyskana metodą maceracji (233,5 mg ekwiwalentu katechiny na 100 g suchej masy) .

**GIOTTI** to włoska firma z siedzibą we Florencji. Spółka wykorzystuje wspomaganie ultradźwiękami w procesie ekstrakcji dodatków do żywności i produktów farmaceutycznych, a także produkuje napoje alkoholowe. Firma udoskonala procesy ekstrakcji i destylacji (Chemat i in., 2011; Chemat i in., 2017).

**Qsonica** to amerykańska firma mająca główną siedzibę w Newtown w stanie Connecticut. Qsonica jest liderem w projektowaniu, rozwoju i produkcji ultradźwiękowych procesorów cieczy od ponad 40 lat, oferując jedne z najbardziej zaawansowanych technologicznie i niezawodnych urządzeń ultradźwiękowych na rynku. Firma produkuje sonikatory o mocy od 55 W do 2500 W mogące obsługiwać ekstraktory o pojemności do 50 L (<https://www.sonicator.com>).

Firma opracowała także linię produkcyjną do zwiększenia efektywności ekstrakcji kannabinoidów z kwiatów konopi indyjskich. Maksymalna objętość wsadu wynosi 50 L. Czas ekstrakcji wynosi od 10 do 20 minut przy amplitudzie stanowiącej 70 % maksymalnej mocy urządzenia. Krótsze czasy ekstrakcji są zalecane do uzyskania względnie większej ilości terpenów, podczas gdy dłuższe czasy obróbki będą prowadziły do uzyskania względnie większej ilości THC/CBD. Sonikatory Qsonica wykorzystuje włoska firma **Le Herbe** do przygotowania napojów z konopi indyjskich.

**Industrial Sonomechanic (ISM)** to amerykańska firma mająca siedzibę w Miami na Florydzie (USA). Przedsiębiorstwo zajmuje się badaniami, rozwojem, projektowaniem

sprzętu oraz doradztwem procesowym oraz specjalizuje w technologii ultradźwiękowej dużych mocy do obróbki cieczy. Do zastosowań przemysłowych firma oferuje ultrasoniczny procesor cieczy ISP-3600, który jest standardowo wyposażony w generator ultradźwiękowy o mocy 3600 W, przetwornik ultradźwiękowy chłodzony wodą, booster półfalowy Barbell Horn®, komorę reaktora przepływowego i wymiennik ciepła (rys. 41). Opcjonalnie dostępne są: zbiornik do przechowywania lub mieszania ekstraktu z wbudowanym mieszadłem, osłona dźwiękowa, mieszadło magnetyczne z płytą grzejącą, pompa perystaltyczna, chłodnica wodna, cylinder szklany z podwójnymi ściankami oraz filtry do przetwarzania poekstrakcyjnego. Procesor ISP-3600 może być używany w konfiguracjach wsadowych i przepływowych. Procesor ISP-3600 wykorzystuje opatentowaną technologię ultradźwiękową Barbell Horn® (BHUT), która umożliwia generowanie niezwykle wysokich amplitud ultradźwiękowych w dowolnej skali operacyjnej.



Rys. 41. Procesor ISP-3600 firmy Industrial Sonomechanics (<https://www.sonomechanics.com>)





Rys. 42. Linia do ekstrakcji ultradźwiękowej firmy Industrial Sonomechanics (<https://www.sonomechanics.com>)

Industrial Sonomechanics oferuje także gotową linię do ekstrakcji wspomaganą ultradźwiękami (rys. 42). Rozwiązanie firmy ISM wyróżnia się połączeniem możliwości dostarczania ultradźwięków o wysokiej intensywności ze skalowalnym przepływem (natężenie przepływu 10 – 15 L/min), co jest ewenementem w branży. Wszechstronny i indywidualnie skonfigurowany zestaw sprzętu ISM można zastosować do wielu substancji bioaktywnych, mikroorganizmów, farmaceutyków i innych pokrewnych związków. Pakiet wyposażenia ISM umożliwia ekstrakcję aktywnych środków farmakologicznych do zastosowań w recepturach leków, polifenoli dla przemysłu spożywczego i napojów bogatych w alkaloidy, a także kannabinoidów i terpenów. System ekstrakcyjny ISM przetwarza objętości od mililitrów do setek litrów cieczy. Ponadto, w przypadku zawiesin biomasy skłonnych do osiadania, ISM oferuje opcjonalną pompę mieszającą o wysokim ścinaniu, montowaną w linii. System ekstraktorów ISM zapewnia precyzyjną kontrolę temperatury i zawiera pierwsze w swoim rodzaju, opatentowane, w pełni uszczelnione przetworniki chłodzone wodą, umożliwiające pracę z materiałami łatwopalnymi, w tym rozpuszczalnikami organicznymi (<https://www.sonomechanics.com>).

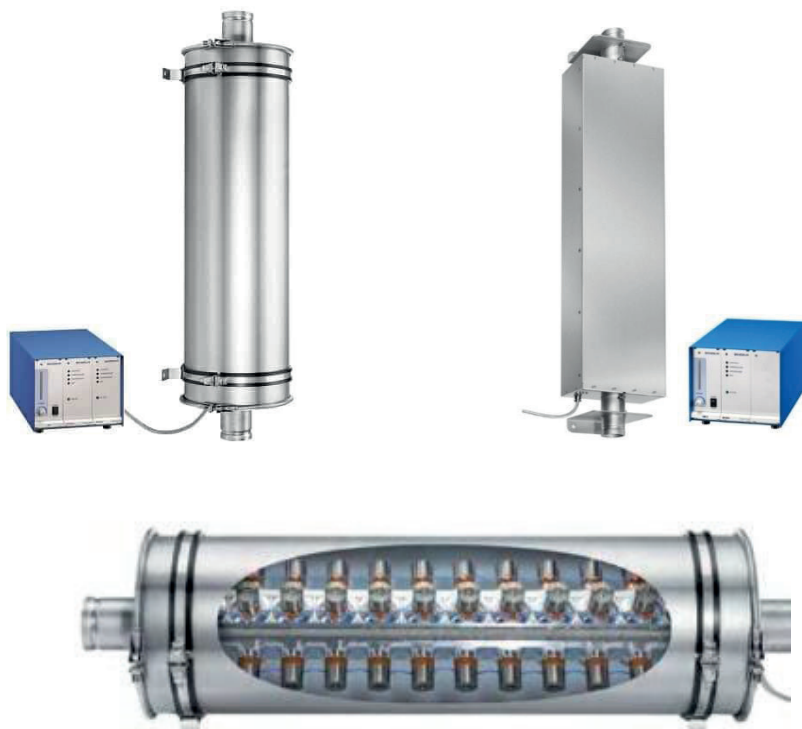
**Sonics & Materials, Inc.** to amerykańska firma znajdująca się w Newtown, Connecticut, USA. Oferuje rozwiązania z zakresu ultradźwiękowego przetwarzania materiałów, w tym urządzenia do ultradźwiękowego zgrzewania, cięcia, oczyszczania i obróbki cieczy (emulgowania, mieszania czy ekstrakcji). Technologie tej firmy znajdują szerokie zastosowanie w różnych branżach, takich jak przemysł chemiczny, spożywczy, farmaceutyczny, kosmetyczny oraz w produkcji elektroniki. Sonikatory firmy Sonics & Materials, to jedne z najbardziej niezawodnych i technologicznie zaawansowanych urządzeń w branży. Dostępne są w wersjach od modeli laboratoryjnych po jednostki do produkcji o dużej wydajności, oferują szeroki zakres możliwości przetwarzania i są objęte długim okresem gwarancji (3 lata, części i robocizna) (<https://www.sonics.com>). Przykładowy model procesora ultradźwiękowego do zastosowań przemysłowych przedstawiono na rysunku 43.



Rys. 43. Procesor ultradźwiękowy VCX 1500 firmy Sonics and Materials. Model o mocy 1500 W wyposażony w sondę o średnicy 1 cala i długości 10 cali, pracującą z maksymalną amplitudą drgań 100  $\mu\text{m}$  (<https://www.sonics.com>)

**Incbio** to portugalska firma specjalizująca się w projektowaniu i produkcji zaawansowanych technologicznie urządzeń do przetwarzania biomasy, w tym instalacji do produkcji biodiesla. Firma koncentruje się na technologii ultradźwiękowej, dzięki której zwiększa wydajność reakcji chemicznych, takich jak transestryfikacja w produkcji biodiesla. Oferuje rozwiązania wspierające zrównoważony rozwój i poprawę efektywności procesów, dostarczając m.in. reaktory ultradźwiękowe i urządzenia do produkcji biopaliw, które minimalizują zużycie energii oraz obniżają koszty operacyjne. Siedziba firmy Incbio znajduje się w Porto w Portugalii (<https://incbio.com>).

**Bandelin Electronic** to niemiecka firma specjalizująca się w produkcji urządzeń ultradźwiękowych do zastosowań laboratoryjnych, medycznych oraz przemysłowych. Jej oferta obejmuje m.in. urządzenia do czyszczenia ultradźwiękowego, homogenizacji, dezintegracji i mieszania. Bandelin znana jest z wysokiej jakości produktów oraz innowacyjnych rozwiązań w dziedzinie technologii ultradźwiękowej, które są stosowane w laboratoriach, szpitalach i różnych branżach przemysłowych. Siedziba firmy znajduje się w Berlinie. Przykładowe reaktory kawitacyjne firmy Bandelin Electronic pokazano na rysunku 44.



Rys. 44. Reaktory rurowe firmy BANDELIN: a) SONOBLOC 3-calowy, b) SONOBLOC 2-calowy, c) przekrój reaktora rurowego (<https://bandelin.com>)

Reaktory rurowe firmy Bandelin zostały opracowane do ultradźwiękowego przetwarzania dużych objętości cieczy lub substratów o wysokiej zawartości ciał stałych. Dzięki unikalnej konstrukcji reaktory nie wymagają elementów wewnętrznych ani zmiany przekroju, co sprawia, że są szczególnie odporne na zatykanie się podczas sonikacji substratów zawierających ciała stałe. Reaktory rurowe BANDELIN są głównie wykorzystywane w biogazowniach, aby zwiększyć wydajność biogazu poprzez rozdrabnianie substratu biogazowego.

**TOPTION** - to firma specjalizująca się w produkcji i sprzedaży sprzętu laboratoryjnego. Firma oferuje rozwiązania dla różnych dziedzin, takich jak biologia, chemia, farmacja, analiza środowiskowa, żywność oraz badania naukowe. Siedziba główna firmy znajduje się w Xi'an, w Chinach. Firma produkuje między innymi gotowe reaktory kawitacyjne wykonane ze szkła lub stali nierdzewnej. Objętość robocza reaktorów wynosi od 5 do 20 litrów. Moc ultradźwięków może być zmieniana w zakresie od 100 W do 2400 W. Częstotliwość pracy przetwornika wynosi 20 kHz. Reaktor jest wyposażony w mieszkadło mechaniczne o mocy od 100 do 200 W w zależności od modelu (<https://www.toption-china.com>).

## 9. PODSUMOWANIE

Rynek reaktorów kawitacyjnych przeżywa obecnie dynamiczny rozwój, napędzany przez rosnące zapotrzebowanie na zaawansowane technologie zwiększające efektywność procesów fizycznych i chemicznych. Reaktory kawitacyjne, w tym szczególnie ultradźwiękowe, zdobywają popularność dzięki swojej zdolności do przyspieszania reakcji chemicznych, redukcji zużycia energii oraz poprawie wydajności procesów.

Zastosowanie ultradźwięków w procesach, takich jak ekstrakcja, homogenizacja, emulgowanie, czy degradacja zanieczyszczeń, sprawia, że reaktory te są atrakcyjną technologią dla przedsiębiorstw dążących do optymalizacji procesów przy jednoczesnym obniżeniu kosztów. Sonochemia może być także stosowana w pasteryzacji, syntezie cząsteczek, a nawet w medycynie rozwijając obiecujące techniki wykorzystywane w onkologii.

Głównym motorem napędowym procesów opartych na technologiach ultradźwiękowych jest kawitacja. Zjawisko to polega na powstawaniu, wzroście, a następnie gwałtownym zapadaniu się pęcherzyków gazowych lub parowych w cieczy, co powoduje powstawanie fali uderzeniowej i prowadzi do intensyfikacji wielu procesów fizycznych i chemicznych. Istotną siłą napędową w niektórych zastosowaniach ultradźwięków mogą być również przepływy akustyczne. W wyniku propagacji fal dźwiękowych w ośrodku dochodzi do generowania sił akustycznych, które powodują przemieszczanie się cząsteczek tego ośrodka, tworząc strumień cieczy.

Intensywność kawitacji jest kluczowa dla zapewnienia odpowiedniej efektywności procesów, przy zmniejszonym zużyciu energii. Na intensywność kawitacji wpływa wiele czynników, w tym parametry fali akustycznej, geometria reaktorów ultradźwiękowych oraz cechy fizykochemiczne ośrodka ciekłego i matrycy produktu.

Natężenie i częstotliwość ultradźwięków są najistotniejszymi parametrami operacyjnymi w reaktorach sonochemicznych. Praca w niskich częstotliwościach (20 kHz – 100 kHz) jest odpowiednia do zastosowań wymagających silnych efektów mechanicznych, takich jak niszczenie komórek, czy degradacja polimerów, praca przy wyższych częstotliwościach (100 – 1000 kHz) jest zalecana do osiągnięcia efektów chemicznych. W celu zwiększenia intensywności kawitacji należy wybierać ciecze o niskim ciśnieniu pary, niskiej lepkości i wyższym napięciu powierzchniowym. Obecność dodatkowych faz, w postaci ciał stałych lub gazów, może również korzystnie wpływać na proces generacji kawitacji. W projektowaniu reaktora sonochemicznego należy wziąć pod uwagę jego geometrię oraz rozwiązania konstrukcyjne emiterów propagujących fale ultradźwiękowe. Kolejnym kluczowym elementem jest zapewnienie odpowiedniego przepływu masy oraz znajomość charakterystyki hydrodynamicznej reaktora.

Reaktory należy dobierać do konkretnego zastosowania. Obecnie na rynku dostępnych jest wiele rozwiązań konstrukcyjnych, wśród których najpopularniejsze to układy stacjonarne typu wanna ultradźwiękowa, procesory z sondą zanurzoną bezpośrednio w przetwarzanym medium oraz układy przepływowe z przetwornikami ultradźwiękowymi umieszczonymi w ścianach zbiornika lub z sondami ultradźwiękowymi zanurzonymi w przepływającym medium. Reaktor w postaci wanny ultradźwiękowej jest nieodpowiedni do zastosowań, w których wymagane jest stabilne zasilanie lub równomierne rozłożenie energii ultradźwiękowej. Procesory z sondą ultradźwiękowa dobrze sprawdzają się dla małych objętości próbki, gdzie wymagana jest duża koncentracja energii ultradźwiękowej.

Wykazano, że pole powierzchni emitera ma wpływ na efektywność pracy reaktora kawitacyjnego. W pobliżu czoła emitera zachodzi najbardziej intensywny proces kawitacji, co istotnie wpływa na intensyfikację procesów fizykochemicznych w tej strefie operacyjnej. Najlepszy rozkład aktywności kawitacyjnej – czyli najsukuteczniejsze generowanie i rozprzeczanie pęcherzyków kawitacyjnych w całej objętości roztworu – można uzyskać, stosując **horyzontalnie (poziomo) zanurzoną sondę ultradźwiękową**. Taka sonda, umieszczona bezpośrednio w roztworze, posiada dużą powierzchnię drgań, co pozwala jej wytwarzać bardzo intensywną falę akustyczną.

Liczba i rozmieszczenie przetworników w reaktorach sonokawitacyjnych powinna być dobierana przede wszystkim w odniesieniu do średnicy reaktora oraz wysokości warstwy cieczy w nim się znajdującej. Zaleca się stosowanie emiterów o większej powierzchni emisji ultradźwięków, aby zapewnić bardziej równomierny rozkład ciśnienia pola akustycznego w całej objętości cieczy. Pojedynczy przetwornik nie jest efektywny w przetwarzaniu cieczy o dużej objętości. W dużych systemach zaleca się stosowanie wielu przetworników pracujących przy różnych częstotliwościach, aby zwiększyć efekty kawitacyjne generowane przez ultradźwięki.

Mimo, że technologia ultradźwiękowa ma szeroki zakres zastosowań, a jej efektywność została potwierdzona w licznych badaniach laboratoryjnych, jej zastosowanie w skali przemysłowej jest wciąż bardzo ograniczone. Kluczem do przeniesienia procesów z poziomu laboratoryjnego na poziom przemysłowy jest dogłębne zbadanie i zrozumienie kilku kluczowych parametrów operacyjnych, takich jak temperatura, częstotliwość ultradźwięków, czas sonikacji, intensywność ultradźwięków oraz geometria reaktora i emitera ultradźwiękowego. Głównym wyzwaniem w projektowaniu reaktorów sonochemicznych na większą skalę jest równomierne rozłożenie aktywności kawitacyjnej. Proste skalowanie polegające na zwiększaniu mocy przetwornika prowadzi do bardzo intensywnej kawitacji w bezpośrednim otoczeniu emitera i tzw. martwych stref w wielu innych obszarach reaktora. Te obszary są nieproduktywne i prowadzą do **spadku ogólnej efektywności** procesu, z uwagi na nierównomierny rozkład pola akustycznego w całej objętości roztworu. Do przewidywania aktywności kawitacyjnej i rozkładów pola ciśnienia w reaktorze można wykorzystać symulacje komputerowe oraz techniki obrazowania sonoluminescencyjnego.

Jednym ze sposobów na przewyżczenie wyżej wymienionych problemów jest użycie reaktorów wyposażonych w **wiele przetworników** pracujących na tych samych lub różnych częstotliwościach, aby zwiększyć liczbę aktywnych stref w reaktorze, co skutkuje równomiernym efektem kawitacyjnym. Kolejnym zaleceniem jest rozwój reaktorów ciągłych o geometrii rurowej lub sześciokątnej. Tego typu jednostki z wieloma przetwornikami bardzo skutecznie koncentrują intensywność ultradźwięków w centralnej osi naczynia, z dala od jego ścian, co także zmniejsza problemy związane z korozją ścian reaktora. W skali przemysłowej najlepiej sprawdzają się reaktory z komorą przepływową wyposażoną w wiele przetworników. Następnym sposobem umożliwiającym skuteczne przekształcenie technologii laboratoryjnych na skalę komercyjną jest połączenie reaktorów sonochemicznych z reaktorami kawitacyjnymi hydrodynamicznymi lub mikrofalami, aby uzyskać efekt synergii.

Perspektywy zastosowania sonoreaktorów do ekstrakcji **metabolitów pierwotnych i wtórnych** z roślin na skalę przemysłową są bardzo obiecujące, głównie dzięki ich efektywności, możliwości ekologicznej obróbki surowców oraz rosnącemu zapotrzebowaniu na naturalne produkty o wysokiej wartości biologicznej. Sonoreaktory mogą zostać wykorzystane

w ekstrakcji antyoksydantów do produkcji żywności funkcjonalnej, napojów, suplementów diety w przemyśle spożywczym, produkcji naturalnych ekstraktów o właściwościach leczniczych w przemyśle farmaceutycznym czy tworzeniu ekologicznych kosmetyków w przemyśle kosmetycznym. Przy odpowiedniej optymalizacji procesów i wsparciu badawczym, technologia ta ma potencjał stać się dominującą metodą w ekstrakcji substancji bioaktywnych na skalę przemysłową.

Niniejsza monografia stanowi kompendium wiedzy w zakresie ekstrakcji wspomaganiej ultradźwiękowo oraz podsumowaniem prac autora w zakresie technologii ultradźwiękowych dużych mocy.



**BIBLIOGRAFIA**

- Abbas M., Saeed F., Anjum F.M., Afzaal M., Tufail T., Bashir M.S., Ishtiaq A., Hussain S., Hafiz S.** (2016). Natural polyphenols: An overview. *International Journal of Food Properties*, 20(8), 1689–1699.
- Abbas S., Hayat K., Karangwa E., Bashari M., Zhang X.** (2013). An overview of ultrasound-assisted food-grade nanoemulsions. *Food Engineering Reviews*, 5, 139–157.
- Abdullah A.-D.N., Ponmurugan, K., Prakash, M.J.** (2017). Development and validation of ultrasound-assisted solid-liquid extraction of phenolic compounds from waste spent coffee grounds. *Ultrasonics Sonochemistry*, 34, 206–213.
- Aguiló-Aguayo I., Walton J., Viñas I., Tiwari B.K.** (2017). Ultrasound assisted extraction of polysaccharides from mushroom by-products. *LWT*, 77, 92–99.
- Ahmed D., Mao X., Shi J., Krishna J.B., Huang T.J.** (2009). A millisecond micromixer via single-bubble-based acoustic streaming. *Lab on a Chip*, 9(18), 2738–2741.
- Ahmed S., Rasul M.G., Brown R., Hashib M.A.** (2011). Influence of parameters on the heterogeneous photocatalytic degradation of pesticides and phenolic contaminants in wastewater: A short review. *Journal of Environmental Management*, 92(3) 311–330.
- Altemimi A., Lakhssassi N., Baharlouei A., Watson D., Lightfoot D.** (2017). Phytochemicals: Extraction, isolation, and identification of bioactive compounds from plant extracts. *Plants*, 6(4), 42.
- Alzorqi I., Sudheer S., Lu T.-J., Manickam S.** (2017). Ultrasonically extracted  $\beta$ -d-glucan from artificially cultivated mushroom, characteristic properties and antioxidant activity. *Ultrasonics Sonochemistry*, 35, 531–540.
- Anticona M., Blesa J., Lopez-Malo D., Frigola A., Esteve M.J.** (2021). Effects of ultrasound-assisted extraction on physicochemical properties, bioactive compounds, and antioxidant capacity for the valorization of hybrid Mandarin peels. *Food Bioscience*, 42, 101185.
- Asgharzadehahmadi S., Raman A., Parthasarathy R., Sajjadi B.** (2016). Sonochemical reactors: Review on features, advantages and limitations. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 63, 302–314.
- Ashokkumar M.** (2010). *Theoretical and experimental sonochemistry involving inorganic systems*. London, Springer.
- Ashokkumar M.** (2011). The characterization of acoustic cavitation bubbles – An overview. *Ultrasonics Sonochemistry*, 18(4), 864–872.
- Ashokkumar M., Mason, T.J.** (2007). *Sonochemistry*. Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology.
- Bader K.B., Raymond J.L., Mobley J., Church C.C., Gaitan F.** (2012). The effect of static pressure on the inertial cavitation threshold. *The Journal of the Acoustical Society of America*, 132(2), 728–737.
- Bagherian H., Ashtiani Z., Fouladitajar A., Mohtashamy M.** (2011). Comparisons between conventional, microwave- and ultrasound-assisted methods for extraction of pectin from grapefruit. *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification*, 50(11–12), 1237–1243.
- Barba F.J., Puértolas E., Brnčić M., Panchev I.N., Dimitrov D.A., Athès-Dutour V., Moussa M., Souchon I.** (2015). Chapter 11 - Emerging extraction. *Food Waste Recovery*, 249–272.
- Barger J.E.** (1964). Thresholds of acoustic cavitation in water. *The Journal of the Acoustical Society of America*, 36, 5 Supplement.
- Barnkob R., Augustsson P., Laurell, T., Bruus H.** (2010). An automated full-chip micro-piv setup for measuring microchannel acoustophoresis: simultaneous determination of forces from acoustic radiation and acoustic streaming. In 14th International Conference on Miniaturized Systems for Chemistry and Life Sciences, 3-7 October 2010 (p1247–1249). Groningen, The Netherland: Curran Associates, Inc.



- Begum Y.A., Deka S.C.** (2019). Effect of processing on structural, thermal, and physicochemical properties of dietary fiber of culinary banana bracts. *Journal of Food Processing and Preservation*, 43, e14256.
- Belwal T., Ezzat S.M., Rastrelli L., Bhatt I.D., Daglia M., Baldi A., Prasad D.H., Erdogan O.I., Patra J.K., Das G., Anandharamkrishnan C., Gomez-Gomez L., Nabavi S.F., Nabavi S.M., Atanasov A.G.** (2018). A critical analysis of extraction techniques used for botanicals: Trends, priorities, industrial uses and optimization strategies. *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, 100, 82–102.
- Bengtsson M., Laurell T.** (2004). Ultrasonic agitation in microchannels. *Anal Bioanal Chem* 378, 1716–1721.
- Benmeziane A., Boulekbache-Makhlouf L., Mapelli-Brahm P., Khodja N.K., Remini H., Madani K., Meléndez-Martínez A.J.** (2018). Extraction of carotenoids from cantaloupe waste and determination of its mineral composition. *Food Research International*, 111, 391–398.
- Bhimjiyani V.H., Borugadda V.B., Naik S., Dalai A.K.** (2021). Enrichment of flaxseed (*Linum usitatissimum*) oil with carotenoids of sea buckthorn pomace via ultrasound-assisted extraction technique. *Current Research in Food Science*, 4, 478–488.
- Bizzi C.A., Zanatta R.C., Santos D., Giacobe K., Dallago R.M., Mello P.A., Flores E.M.M.** (2020). Ultrasound-assisted extraction of chromium from residual tanned leather: An innovative strategy for the reuse of waste in tanning industry. *Ultrasonics Sonochemistry*, 64, 104682.
- Boukroufa M., Boutekedjiret C., Chemat F.** (2017). Development of a green procedure of citrus fruits waste processing to recover carotenoids. *Resource-Efficient Technologies*, 3(3), 252-262.
- Bremond N., Arora M., Dammer S.M., Lohse D.** (2006). Interaction of cavitation bubbles on a wall. *Physics of Fluids*, 18, 121505.
- Brennen C.E.** (2013). Cavitation and bubble dynamics. Cambridge University Press.
- Brotchie A., Statham T., Zhou M., Dharmarathne L., Grieser F., Ashokkumar M.** (2010). Acoustic bubble sizes, coalescence, and sonochemical activity in aqueous electrolyte solutions saturated with different gases. *Langmuir*, 26(15), 12690-12695.
- Browne C., Tabor R.F., Derek C., Dagastine R.R., Ashokkumar M., Grieser F.** (2011). Bubble coalescence during acoustic cavitation in aqueous electrolyte solutions. *Langmuir*, 27, 12025-12032.
- Calvisi M.L., Lindau O., Blake J.R., Szeri A.J.** (2007). Shape stability and violent collapse of microbubbles in acoustic traveling waves. *Physics of Fluids*, 19(4), 047101.
- Cao X., Cai C., Wang Y., Zheng X.** (2019). Effects of ultrasound processing on physicochemical parameters, antioxidants, and color quality of bayberry juice. *Journal of Food Quality*, 2019, 1–12.
- Chemat F., Rombaut N., Sicaire, A.-G., Meullemiestre A., Fabiano-Tixier A.-S., Abert-Vian M.** (2017). Ultrasound assisted extraction of food and natural products. Mechanisms, techniques, combinations, protocols and applications. A review. *Ultrasonics Sonochemistry*, 34, 540–560.
- Chemat F., Zill-e-Huma, Khan M.K.** (2011). Applications of ultrasound in food technology: Processing, preservation and extraction. *Ultrasonics Sonochemistry*, 18(4), 813-835.
- Chemat S., Lagha A., AitAmar H., Bartels P.V., Chemat F.** (2004). Comparison of conventional and ultrasound-assisted extraction of carvone and limonene from caraway seeds. *Flavour and Fragrance Journal*, 19(3), 188-195.
- Chen X., Bayanheshig, Jiao Q., Tan X., Wang W.** (2021). Numerical simulation of ultrasonic enhancement by acoustic streaming and thermal effect on mass transfer through a new computation model. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 171, 121074.
- Chen Y., Luo H., Gao A., Zhu, M.** (2011). Ultrasound-assisted extraction of polysaccharides from litchi (*Litchi chinensis* Sonn.) seed by response surface methodology and their structural characteristics. *Innovative Food Science & Emerging Technologies*, 12(3), 305-309.
- Christou A., Stavrou I.J., Kapnissi-Christodoulou C.P.** (2021). Continuous and pulsed ultrasound-assisted extraction of carob's antioxidants: Processing parameters optimization and identification of polyphenolic composition. *Ultrasonics Sonochemistry*, 76, 105630.

- Chutia H., Lata M.C.** (2021). Green ultrasound and microwave extraction of carotenoids from passion fruit peel using vegetable oils as a solvent: Optimization, comparison, kinetics, and thermodynamic studies. *Innovative Food Science & Emerging Technologies*, 67, 102547.
- Civan, M., & Kumcuoglu, S.** (2019). Green ultrasound-assisted extraction of carotenoid and capsaicinoid from the pulp of hot pepper paste based on the bio-refinery concept. *LWT*, 113, 108320.
- Corbin C., Fidel T., Leclerc E.A., Barakzoy E., Sagot N., Falguières A., Renouard S., Blondeau J.-P., Ferroud C., Doussot J., Lainé E., Hano C.** (2015). Development and validation of an efficient ultrasound assisted extraction of phenolic compounds from flax (*Linum usitatissimum* L.) seeds. *Ultrasonics Sonochemistry*, 26, 176–185.
- Corrales M., Toepfl S., Butz P., Knorr D., Tauscher B.** (2008). Extraction of anthocyanins from grape by-products assisted by ultrasonics, high hydrostatic pressure or pulsed electric fields: A comparison. *Innovative Food Science & Emerging Technologies*, 9(1), 85-91.
- Crozier A., Clifford M.N., Ashihara H.** (2006). *Plant secondary metabolites: Occurrence, structure and role in the human diet*. Wiley.
- Crum L.A.** (1980). Acoustic cavitation thresholds in water (pp. 84–89). Springer Berlin Heidelberg.
- Cui F.-J., Qian L.-S., Sun W.-J., Zhang J.-S., Yang Y., Li N., Zhuang H.-N., Wu D.** (2018). Ultrasound-assisted extraction of polysaccharides from *Volvariella volvacea*: Process optimization and structural characterization. *Molecules*, 23(7), 706.
- Cui R., Zhu F.** (2021). Ultrasound modified polysaccharides: A review of structure, physicochemical properties, biological activities and food applications. *Trends in Food Science & Technology*, 107, 491–508.
- Čukelj Mustač N., Voučko B., Novotni D., Drakula S., Gudelj A., Dujmić F., Čurić D.** (2019). Optimization of high intensity ultrasound treatment of proso millet bran to improve physical and nutritional quality. *Food Technology and Biotechnology*, 57(2), 183-190.
- Daou C., Zhang H.** (2013). Functional and physiological properties of total, soluble, and insoluble dietary fibres derived from defatted rice bran. *Journal of Food Science and Technology*, 51(12), 3878-3885.
- Das S., Tiwari B.K., Chemat F., Garcia-Vaquero M.** (2022). Impact of ultrasound processing on alternative protein systems: Protein extraction, nutritional effects and associated challenges. *Ultrasonics Sonochemistry*, 91, 106234.
- De Cabaleiro N., Lavilla I., Bendicho C.** (2009). Analytical evaluation of a cup-horn sonoreactor used for ultrasound-assisted extraction of trace metals from troublesome matrices. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 64(9), 874-883.
- Degrois M., Gallant D., Baldo P., Guilbot A.** (1974). The effects of ultrasound on starch grains. *Ultrasonics*, 12(3), 129-131.
- Denner F.** (2021). The Gilmore-NASG model to predict single-bubble cavitation in compressible liquids. *Ultrasonics Sonochemistry*, 70, 105307.
- Dhingra D., Michael M., Rajput H., Patil T.R.** (2011). Dietary fibre in foods: a review. *Journal of Food Science and Technology*, 49(3), 255-266.
- Dion J.-L.** (2009). Contamination-free high capacity converging waves sonoreactors for the chemical industry. *Ultrasonics Sonochemistry*, 16(2), 212-220.
- Dion J.-L., Kodjo A.** (2002). Reactor with acoustic cavitation. U.S. Patent No. 6,361,747. U.S. Patent.
- Du M., Li Y., Zhang Q., Zhang J., Ouyang S., Chen Z.** (2022). The impact of low intensity ultrasound on cells: Underlying mechanisms and current status. *Progress in Biophysics and Molecular Biology*, 174, 41–49.
- Dubey S., Abhyankar H., Marchante V., Brighton J., Blackburn K., Temple C., Bergmann B., Trinh G., David C.** (2016). Modelling and validation of synthesis of poly lactic acid using an alternative energy source through a continuous reactive extrusion process. *Polymers*, 8(4), 164.
- Dular M., Petkovšek M.** (2018). Cavitation erosion in liquid nitrogen. *Wear*, 400–401, 111–118.

- Dzah C.S., Duan Y., Zhang H., Wen C., Zhang J., Chen G., Ma H.** (2020). The effects of ultrasound assisted extraction on yield, antioxidant, anticancer and antimicrobial activity of polyphenol extracts: A review. *Food Bioscience*, 35, 100547.
- Eckart C.** (1948). Vortices and streams caused by sound waves. *Physical Review*, 73(1), 68-76.
- Feng H., Barbosa-Canovas G., Weiss J.** (2011). *Ultrasound technologies for food and bioprocessing*. In *Food Engineering Series (Vol. 2)*. Springer New York.
- Franc J.P., Michel J.M.** (2004). *Fundamentals of cavitation*. Springer Netherlands.
- Francis C.W. Blinc A., Lee S., Cox C.** (1995). Ultrasound accelerates transport of recombinant tissue plasminogen activator into clots. *Ultrasound in Medicine & Biology*, 21(3), 419-424.
- Friel R.J.** (2015). Power ultrasonics for additive manufacturing and consolidating of materials, in: *Power Ultrasound. Appl. High-Intensity Ultrasound*, Elsevier; p. 313–35.
- Gallego-Juarez J.A., Rodriguez G., Acosta V., Riera E.** (2010). Power ultrasonic transducers with extensive radiators for industrial processing. *Ultrason. Sonochem.* 17(6), 953–964.
- Gallego-Juarez J.A., Graff K.F.** (2014). *Power ultrasonics: Applications of high-intensity ultrasound*. Woodhead Publishing.
- Gallego-Juárez J.A., Rodríguez G., Acosta-Aparicio V.M., Riera E., Cardoni A.** (2015). Power ultrasonic transducers with vibrating plate radiators (pp. 159–193). Elsevier.
- García-Castello E.M., Rodríguez-Lopez A.D., Mayor L., Ballesteros R., Conidi C., Cassano A.** (2015). Optimization of conventional and ultrasound assisted extraction of flavonoids from grapefruit (*Citrus paradisi* L.) solid wastes. *LWT - Food Science and Technology*, 64(2), 1114-1122.
- Gelin P., Özlem S.S., Hellemans K., Maes D., De Malsche W.** (2019). Study on the mixing and migration behavior of micron-size particles in acoustofluidics. *Chemical Engineering Journal*, 369, 370–375.
- Ghafoor K., Choi Y.H., Jeon J.Y., Jo I.H.** (2009). Optimization of ultrasound-assisted extraction of phenolic compounds, antioxidants, and anthocyanins from grape (*vitis vinifera*) seeds. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 57(11), 4988-4994.
- Ghani E., Miralles S., Botton V., Henry D., Hadid B., Ter-Ovanessian B., Marcelin S.** (2021). Acoustic streaming enhanced mass transfer at a wall. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 172, 121090.
- Gilmore F.R.** (1952). *The growth or collapse of a spherical bubble in a viscous compressible liquid*. California Institute of Technology.
- Gogate P.R., Patil P.N.** (2017). *Sonochemical Reactors*. In: Chatel, G., & Colmenares, J. C. *Sonochemistry: from basic principles to innovative applications*. Topics in Current Chemistry, 375, 1.
- Gogate P.R., Mujumdar, S., Pandit A.B.** (2003) Large scale sonochemical reactors for process intensification: design and experimental validation. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 78, 685–693.
- Gogate P.R., Mujumdar S., Pandit A. B.** (2003). Sonochemical reactors for waste water treatment: comparison using formic acid degradation as a model reaction. *Advances in Environmental Research*, 7(2), 283-299.
- Gogate P.R., Wilhelm A. M., Pandit A.B.** (2003). Some aspects of the design of sonochemical reactors. *Ultrasonics Sonochemistry*, 10(6), 325-330.
- González-Centeno R.M., Knoerzer K., Sabarez H., Simal S., Rosselló C., Femenia A.** (2014). Effect of acoustic frequency and power density on the aqueous ultrasonic-assisted extraction of grape pomace (*Vitis vinifera* L.) – A response surface approach. *Ultrasonics Sonochemistry*, 21(6), 2176-2184.
- González-Peña M.A., Ortega-Regules A.E., de Parrodi A.C., Lozada-Ramírez J.D.** (2023). Chemistry, Occurrence, Properties, Applications, and Encapsulation of Carotenoids - A Review. *Plants*, 12(2), 313.
- Gonze E., Gonthier Y., Boldo P., Bernis A.** (1998). Standing waves in a high frequency sonoreactor: Visualization and effects. *Chemical Engineering Science*, 53(3), 523-532.

- Goula A.M., Ververi M., Adamopoulou A., Kaderides K.** (2017). Green ultrasound-assisted extraction of carotenoids from pomegranate wastes using vegetable oils. *Ultrasonics Sonochemistry*, 34, 821–830.
- de Graaf K.L., Penesis I., Brandner P.A.** (2014). Modelling of seismic airgun bubble dynamics and pressure field using the Gilmore equation with additional damping factors. *Ocean Engineering*, 76, 32–39.
- Grassino A.N., Brnčić M., Vikić-Topić D., Roca S., Dent M., Brnčić S.R.** (2016). Ultrasound-assisted extraction and characterization of pectin from tomato waste. *Food Chemistry*, 198, 93–100.
- Gu J., Luo C., Ma P., Xu X., Wu Y., Ren X.** (2021). Study on processing and strengthening mechanisms of mild steel subjected to laser cavitation peening. *Applied Surface Science*, 562, 150242.
- Guandalini B.B.V., Rodrigues, N.P., Marczak L.D.F.** (2019). Sequential extraction of phenolics and pectin from mango peel assisted by ultrasound. *Food Research International*, 119, 455–461.
- Hartmann J., Bartels P., Mau U., Witter M., Tümppling W.v., Hofmann J., Nietzschmann E.** (2008). Degradation of the drug diclofenac in water by sonolysis in presence of catalysts. *Chemosphere*, 70(3), 453–461.
- Hosseini S.S., Khodaiyan F., Kazemi M., Najari Z.** (2019). Optimization and characterization of pectin extracted from sour orange peel by ultrasound assisted method. *International Journal of Biological Macromolecules*, 125, 621–629.
- Hromádková Z., Kováčiková J., Ebringerová A.** (1999). Study of the classical and ultrasound-assisted extraction of the corn cob xylan. *Industrial Crops and Products*, 9(2), 101–109.
- Hwang A.Y., Yang S.C., Kim J., Lim T., Cho H., Hwang K.T.** (2019). Effects of non-traditional extraction methods on extracting bioactive compounds from chaga mushroom (*Inonotus obliquus*) compared with hot water extraction. *LWT*, 110, 80–84.
- Jalal J., Leong T.S.H.** (2018). Microstreaming and its role in applications: A mini-review. *Fluids*, 3(4), 93.
- Jiang G., Yang Y., Xu W., Yu M., Liu Y.** (2021). Convective heat exchange characteristics of acoustic-induced flows over a sphere: The role of acoustic streaming. *Applied Acoustics*, 177, 107915.
- Jiangwei M., Zengyong Q., Xia X.** (2011). Optimisation of extraction procedure for black fungus polysaccharides and effect of the polysaccharides on blood lipid and myocardium antioxidant enzymes activities. *Carbohydrate Polymers*, 84(3), 1061–1068.
- Jones I.R., Edwards D.H.** (1960). An experimental study of the forces generated by the collapse of transient cavities in water. *Journal of Fluid Mechanics*, 7(4), 596–609.
- Julio I.I., Piai J.F., Bolanho B.C.** (2019). Fiber concentrates from asparagus by-products: Microstructure, composition, functional and antioxidant properties. *Ciência E Agrotecnologia*, 43, e007319.
- Kang Q., Che S., Li S., Wang B., Liu X., Hao L., Lu J.** (2019). Comparison on characterization and antioxidant activity of polysaccharides from *Ganoderma lucidum* by ultrasound and conventional extraction. *International Journal of Biological Macromolecules*, 124, 1137–1144.
- Kazemi M., Khodaiyan F., Hosseini S.S.** (2019). Eggplant peel as a high potential source of high methylated pectin: Ultrasonic extraction optimization and characterization. *LWT*, 105, 182–189.
- Kim S., Choi W.** (2005). Visible-light-induced photocatalytic degradation of 4-Chlorophenol and phenolic compounds in aqueous suspension of pure titania: Demonstrating the existence of a surface-complex-mediated path. *The Journal of Physical Chemistry B*, 109(11), 5143–5149.
- Kobus Z.** (2013). Modelowanie ekstrakcji ultradźwiękowej w układzie ciecz-ciało stałe. (Vol. 373). Wydawnictwo Uniwersytetu Przyrodniczego.
- Kobus Z., Krzywicka M.** (2023). Energy aspects of flavonoid extraction from rowanberry fruits using pulsed ultrasound-assisted extraction. *Energies*, 16(13), 4966.
- Kobus Z., Buczaj A., Pecyna A., Kapica J., Findura P., Kocira S.** (2023). Application of response surface method in pulsed ultrasound-assisted extraction of complex plant Materials—A case study on cannabis sativa l. *Applied Sciences*, 13(2), 760.

- Kobus Z., Krzywicka M., Pecyna A., Buczaj A.** (2021). Process efficiency and energy consumption during the ultrasound-assisted extraction of bioactive substances from hawthorn berries. *Energies*, 14(22), 7638.
- Kobus Z., Krzywicka M., Starek-Wójcicka A., Sagan, A.** (2022). Effect of the duty cycle of the ultrasonic processor on the efficiency of extraction of phenolic compounds from *Sorbus intermedia*. *Scientific Reports*, 12(1), 8311.
- Kobus Z., Szmigielski M., Wilczyński K., Kałwa K., Rydzak L., Blicharz-Kania A., Pecyna, A.** (2019). Wpływ sonikacji na stabilność i aktywność antyoksydacyjną kwasu kawowego. *Przemysł Chemiczny*, 1(6), 114-117.
- Kobus Z., Pecyna A., Buczaj A., Krzywicka M., Przywara A., Nadulski R.** (2022). Optimization of the ultrasound-assisted extraction of bioactive compounds from *cannabis sativa* l. Leaves and inflorescences using response surface methodology. *Applied Sciences*, 12(13), 6747.
- Kobus Z., Rydzak L., Wilczyński K., Nadulski R., Guz T., Zawiślak K.** (2018). Wpływ obróbki ultradźwiękowej na stabilność i aktywność antyoksydacyjną kwasu galusowego. *Przemysł Chemiczny*, 1(5), 70-73.
- Kohlmünzer S.** (2017). *Farmakognozja : podręcznik dla studentów farmacji / Stanisław Kohlmünzer.* (Wydanie 5 - 7 dodruk.). Wydawnictwo Lekarskie PZWL.
- Kozmus G., Zevnik J., Hočevar M., Dular M., Petkovšek M.** (2022). Characterization of cavitation under ultrasonic horn tip – Proposition of an acoustic cavitation parameter. *Ultrasonics Sonochemistry*, 89, 106159.
- Krzywicka M., Kobus Z.** (2023). Effect of the Shape of Ultrasonic Vessels on the Chemical Properties of Extracts from the Fruit of *Sorbus aucuparia*. *Applied Sciences*, 13(13), 7805.
- Kubo M., Sekiguchi K., Shibasaki-Kitakawa N., Yonemoto T.** (2012). Kinetic model for formation of DMPO-OH in water under ultrasonic irradiation using EPR spin trapping method. *Research on Chemical Intermediates*, 38, 2191-2204.
- Kumar K., Srivastav S., Singh S.V.** (2021). Ultrasound assisted extraction (UAE) of bioactive compounds from fruit and vegetable processing by-products: A review. *Ultrasonics Sonochemistry*, 70, 105325.
- Kumar V., Azharudeen M., Pothuri C., Subramani K.** (2021). Heat transfer mechanism driven by acoustic body force under acoustic fields. *Physical Review Fluids*, 6, 073501.
- Kusters K.A., Pratsinis S.E., Thoma, S.G., Smith D.M.** (1994). Energy—size reduction laws for ultrasonic fragmentation. *Powder Technology*, 80(3), 253-263.
- Kwaw E., Ma Y., Tchabo W., Apaliya M.T., Sackey, A.S., Wu M., Xiao L.** (2018). Impact of ultrasonication and pulsed light treatments on phenolics concentration and antioxidant activities of lactic-acid-fermented mulberry juice. *LWT*, 92, 61–66.
- Laajimi H., Mattia M., Stein R.S., Bianchi C.L., Boffito D.C.** (2021). Electron paramagnetic resonance of sonicated powder suspensions in organic solvents. *Ultrasonics Sonochemistry*, 73, 105544.
- Laborde J-L., Bouyer C., Caltagirone J-P., Gérard A.** (1998). Acoustic bubble cavitation at low frequencies. *Ultrasonics*, 36(1–5), 589-594.
- Landau L.D., Lifshitz E.M.** (2013). *Fluid mechanics: Volume 6 (t. 6).* Pergamon Press.
- Leandro G.D., Dimitrov K., Vauchel P., Nikov I.** (2014). Kinetics of ultrasound assisted extraction of anthocyanins from *Aronia melanocarpa* (black chokeberry) wastes. *Chemical Engineering Research and Design*, 92(10), 1818-1826.
- Leong T., Ashokkumar M., Kentish S.** (2016). The growth of bubbles in an acoustic field by rectified diffusion (pp. 69–98). Springer Singapore.
- Li J., Li S., Wu L., Yang H., Wei C., Ding T., Linhardt R.J., Zheng X., Ye X., Chen S.** (2019). Ultrasound-assisted fast preparation of low molecular weight fucosylated chondroitin sulfate with antitumor activity. *Carbohydrate Polymers*, 209, 82–91.
- Li M., Ma F., Li R., Ren G., Yan D., Zhang H., Zhu X., Wu R., Wu J.** (2020). Degradation of *Tremella fuciformis* polysaccharide by a combined ultrasound and hydrogen peroxide treatment:

- Process parameters, structural characteristics, and antioxidant activities. *International Journal of Biological Macromolecules*, 160, 979–990.
- Li N., Li J., Ding D., Xie J., Zhang J., Li W., Ma Y., Gao F., Niu T., Wang C., Bakpa E.P.** (2021). Optimum parameters for extracting three kinds of carotenoids from pepper leaves by response surface methodology. *Separations*, 8(9), 134.
- Li X., Wang L.** (2016). Effect of extraction method on structure and antioxidant activity of *Hohenbuehelia serotina* polysaccharides. *International Journal of Biological Macromolecules*, 83, 270–276.
- Li X., He X., Lv Y., He Q.** (2014). Extraction and functional properties of Water-Soluble dietary fiber from apple pomace. *Journal of Food Process Engineering*, 37(3), 293–298.
- Li X., Wang Z., Wang L., Walid E., Zhang H.** (2012). Ultrasonic-assisted extraction of polysaccharides from *Hohenbuehelia serotina* by response surface methodology. *International Journal of Biological Macromolecules*, 51(4), 523–530.
- Linares G., Rojas M.L.** (2022). Ultrasound-assisted extraction of natural pigments from food processing by-products: A review. *Frontiers in Nutrition*, 9, 891462.
- Liu R.H., Lenigk R., Grodzinski P.A.** (2003). Acoustic micromixer for enhancement of DNA biochip systems. *Journal of Micro/Nanolithography, MEMS, and MOEMS*, 2(3), 178–184.
- Lončarić A., Celeiro M., Jozinović A., Jelinić J., Kovač T., Jokić S., Babić J., Moslavac, T., Zavadlav S., Lores M.** (2020). Green extraction methods for extraction of polyphenolic compounds from blueberry pomace. *Foods*, 9(11), 1521.
- Lovegrove A., Edwards C.H., de Noni I., Patel H., El N.S., Grassby T., Zielke C., Ulmius M., Nilsson L., Butterworth P.J., Elis P.R., Shewry P.R.** (2015). Role of polysaccharides in food, digestion, and health. *Critical Reviews in Food Science and Nutrition*, 57(2), 237–253.
- Lubetkin S.D.** (2003). Why is it much easier to nucleate gas bubbles than theory predicts? *Langmuir*, 19(7), 2575–2587.
- Madhavan J., Kumar P.S.S., Anandan S., Zhou M., Grieser F., Ashokkumar M.** (2010). Ultrasound assisted photocatalytic degradation of diclofenac in an aqueous environment. *Chemosphere*, 80(7), 747–752.
- Malykh N., Petrov V., Sankin G.** (2003). On sonocapillary effect. 7–10, in: *Proceedings of the 5th World Congress on Ultrasonics (WCU)*. Paris, 2003, pp. 1343–1346
- Manasseh R.** (2015). Acoustic Bubbles, Acoustic Streaming, and Cavitation Microstreaming in: Ashokkumar M. - *Handbook of Ultrasonics and Sonochemistry*. Springer Science+Business Media Singapore.
- Maran P.J., Priya B., Abdullah A.-D.N., Ponmurugan K., Ganesh M. I., Sivarajasekar N.** (2017). Ultrasound assisted citric acid mediated pectin extraction from industrial waste of *Musa balbisiana*. *Ultrasonics Sonochemistry*, 35, 204–209.
- Mason T.J.** (1992). Industrial sonochemistry: potential and practicality. *Ultrasonics*, 30(3), 192–196.
- Mason T.J.** (2015). Some neglected or rejected paths in sonochemistry – A very personal view. *Ultrasonics Sonochemistry*, 25, 89–93.
- Mason T.J., Lorimer J.P.** (2002). *Applied sonochemistry: Uses of power ultrasound in chemistry and processing*. Wiley.
- Mason T.J., Vinatoru M.** (2023). *Sonochemistry: Fundamentals and evolution*. De Gruyter.
- Matsuda K., Kamakura T., Maezawa M.** (2006). Local control of eckart streaming near focus of concave ultrasound source with two coaxially arranged transducers. *Japanese Journal of Applied Physics*, 45(5S), 4448.
- Mehmood A., Ishaq M., Zhao L., Yaqoob S., Safdar B., Nadeem M., Munir M., Wang C.** (2019). Impact of ultrasound and conventional extraction techniques on bioactive compounds and biological activities of blue butterfly pea flower (*Clitoria ternatea* L.). *Ultrasonics Sonochemistry*, 51, 12–19.
- Mercado-Mercado G., Montalvo-González E., Sánchez-Burgos J.A., Velázquez-Estrada R.M., Álvarez-Parrilla E., González-Aguilar G.A., Sáyo-Ayerdi S.G.** (2018). Optimization of  $\beta$ -carotene from “ataulfo” mango (*Mangifera indica* L.) by-products using ultrasound-assisted extraction. *Revista Mexicana de Ingeniería Química*, 18(3), 1051–1061.

- Meroni D., Djellabi R., Ashokkumar M., Bianchi C.L., Boffito D.C.** (2021). Sonoprocessing: From concepts to large-scale reactors. *Chemical Reviews*, 122(3), 3219-3258.
- Meullemiestre A., Breil C., Abert-Vian M., Chemat F.** (2016). Microwave, ultrasound, thermal treatments, and bead milling as intensification techniques for extraction of lipids from oleaginous *Yarrowia lipolytica* yeast for a biojetfuel application. *Bioresource Technology*, 211, 190–199.
- Meullemiestre A., Petitcolas E., Maache-Rezzoug Z., Chemat F., Rezzoug S.A.** (2016). Impact of ultrasound on solid–liquid extraction of phenolic compounds from maritime pine sawdust waste. Kinetics, optimization and large scale experiments. *Ultrasonics Sonochemistry*, 28, 230–239.
- Minjares-Fuentes R., Femenia A., Garau M.C., Meza-Velázquez J.A., Simal S., Rosselló C.** (2014). Ultrasound-assisted extraction of pectins from grape pomace using citric acid: A response surface methodology approach. *Carbohydrate Polymers*, 106, 179–189.
- Montero-Calderon A., Cortes C., Zulueta A., Frigola A., Esteve M.J.** (2019). Green solvents and Ultrasound-Assisted Extraction of bioactive orange (*Citrus sinensis*) peel compounds. *Scientific Reports*, 9, 16120.
- Moorthy I.G., Maran J.P., Muneeswari S., Naganyashree S., Shivamathi C.S.** (2015). Response surface optimization of ultrasound assisted extraction of pectin from pomegranate peel. *International Journal of Biological Macromolecules*, 72, 1323–1328.
- Morales D., Ribeiro S.F., Villalva M., Abreu H., Rico C., Santoyo S., Iacomini M., Soler-Rivas C.** (2019). Testing the effect of combining innovative extraction technologies on the biological activities of obtained  $\beta$ -glucan-enriched fractions from *Lentinula edodes*. *Journal of Functional Foods*, 60, 103446.
- Murador D.C., Braga A.R.C., Martins P.L.G., Mercadante A.Z., de Rosso V.V.** (2019). Ionic liquid associated with ultrasonic-assisted extraction: A new approach to obtain carotenoids from orange peel. *Food Research International*, 126, 108653.
- Nama N., Huang P.-H., Huang T. J., Costanzo, F.** (2016). Investigation of micromixing by acoustically oscillated sharp-edges. *Biomicrofluidics*, 10(2), 024124.
- Nishad J., Saha S., Kaur C.** (2019). Enzyme- and ultrasound-assisted extractions of polyphenols from *Citrus sinensis* (cv. Malta) peel: A comparative study. *Journal of Food Processing and Preservation*, 43(8), 314046.
- Nyborg W.L.** (1958). Acoustic streaming near a boundary. *The Journal of the Acoustical Society of America*, 30(4), 329-339.
- Ogutu F.O., Mu T., Elahi R., Zhang M., Sun H.** (2015). Ultrasonic modification of selected polysaccharides-review. *Journal of Food Processing & Technology*, 6, 446.
- Oliveira C. F., Giordani D., Lutckemier R., Gurak P.D., Cladera-Olivera F. Marczak L.D.F.** (2016). Extraction of pectin from passion fruit peel assisted by ultrasound. *LWT - Food Science and Technology*, 71, 110–115.
- Ordóñez-Santos L.E., Esparza-Estrada J., Vanegas-Mahecha P.** (2021). Ultrasound-assisted extraction of total carotenoids from mandarin epicarp and application as natural colorant in bakery products. *LWT*, 139, 110598.
- Pan G., Yu G., Zhu C., Qiao J.** (2012). Optimization of ultrasound-assisted extraction (UAE) of flavonoids compounds (FC) from hawthorn seed (HS). *Ultrasonics Sonochemistry*, 19(3), 486-490.
- Pan Y., Dong S., Hao Y., Zhou Y., Ren X., Wang J., Wang W., Chu T.** (2010). Ultrasonic-assisted extraction process of crude polysaccharides from Yunzhi mushroom and its effect on hydroxyproline and glycosaminoglycan levels. *Carbohydrate Polymers*, 81(1), 93-96.
- Pan Z., Qu W., Ma H., Atungulu G.G., McHugh T.H.** (2012). Continuous and pulsed ultrasound-assisted extractions of antioxidants from pomegranate peel. *Ultrasonics Sonochemistry*, 19(2), 365-372.
- Park H.-G., Shim Y.Y., Choi S.-O., Park W.-M.** (2009). New method development for nanoparticle extraction of water-soluble  $\beta$ -(1→3)-d-Glucan from edible mushrooms, *sparassis crispa* and *phellinus linteus*. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 57(6), 2147-2154.

- Patil D.M., Akamanchi K.G.** (2017). Ultrasound-assisted rapid extraction and kinetic modelling of influential factors: Extraction of camptothecin from *Nothapodytes nimmoniana* plant. *Ultrasonics Sonochemistry*, 37, 582–591.
- Perren F., Loulidi J., Poglia D., Landis T., Sztajzel R.** (2007). Microbubble potentiated transcranial duplex ultrasound enhances IV thrombolysis in acute stroke. *Journal of Thrombosis and Thrombolysis*, 25(2), 219–223.
- Petigny L., Périno-Issartier S., Wajsman J., Chemat, F.** (2013). Batch and continuous ultrasound assisted extraction of boldo leaves (*peumus boldus mol.*). *International Journal of Molecular Sciences*, 14(3), 5750–5764.
- Pflieger R., Lee J., Nikitenko S.I., Ashokkumar M.** (2015). Influence of he and ar flow rates and NaCl concentration on the size distribution of bubbles generated by power ultrasound. *The Journal of Physical Chemistry B*, 119(39), 12682–12688.
- Pingret D., Fabiano-Tixier A.-S., Le Bourvellec C., Renard C.M.G.C., Chemat, F.** (2012) Lab and pilot-scale ultrasound-assisted water extraction of polyphenols from apple pomace. *Journal of Food Engineering*, 111, 73–81.
- Piñkowska H., Złocińska A.** (2014). Pektyny – występowanie, budowa chemiczna i właściwości. *Wiadomości Chemiczne*, 68, 7–8
- Prabhu A.V., Gogate P. R., Pandit A.B.** (2004). Optimization of multiple-frequency sonochemical reactors. *Chemical Engineering Science*, 59(22–23), 4991–4998.
- Preece K.E., Hooshyar N., Krijgsman A., Fryer P.J., Jan Z.N.** (2017). Intensified soy protein extraction by ultrasound. *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification*, 113, 94–101.
- Prokopov T., Nikolova M., Taneva D.** (2017). Improved carotenoid extraction from Bulgarian tomato peels using ultrasonication. *Annals of the University Dunarea de Jos of Galati, Fascicle VI: Food Technology*, 41(1), 41–49.
- Qiao L., Ye X., Sun Y., Ying J., Shen Y., Chen J.** (2013). Sonochemical effects on free phenolic acids under ultrasound treatment in a model system. *Ultrasonics Sonochemistry*, 20(4), 1017–1025.
- Rahimi S., Mikani M.** (2019). Lycopene green ultrasound-assisted extraction using edible oil accompany with response surface methodology (RSM) optimization performance: Application in tomato processing wastes. *Microchemical Journal*, 146, 1033–1042.
- Rahman M.M., Byanju B., Grewell D., Lamsal B.P.** (2020). High-power sonication of soy proteins: Hydroxyl radicals and their effects on protein structure. *Ultrasonics Sonochemistry*, 64, 105019.
- Ramić M., Vidović S., Zeković Z., Vladić J., Cvejic A., Pavlič B.** (2015). Modeling and optimization of ultrasound-assisted extraction of polyphenolic compounds from *Aronia melanocarpa* by-products from filter-tea factory. *Ultrasonics Sonochemistry*, 23, 360–368.
- Rayleigh L.** (1917). VIII. On the pressure developed in a liquid during the collapse of a spherical cavity. *The London, Edinburgh, and Dublin Philosophical Magazine and Journal of Science*, 34(200), 94–98.
- Reuter F., Zeng Q., Ohl C.-D.** (2022). The Rayleigh prolongation factor at small bubble to wall stand-off distances. *Journal of Fluid Mechanics*, 944(A11), 1–17.
- Rich J., Tian Z., Huang T.J.** (2021). Sonoporation: Past, present, and future. *Advanced Materials Technologies*, 7, 2100885.
- Riesz P., Kondo T.** (1992). Free radical formation induced by ultrasound and its biological implications. *Free Radical Biology and Medicine*, 13(3), 247–270.
- Rodrigues S., Fernandes F.A.N.** (2017). Extraction processes assisted by ultrasound (pp. 351–368). Elsevier.
- Rodrigues S., Fernandes F.A.N., de Sousa A.D., Narain N.** (2015). Ultrasound extraction of phenolics and anthocyanins from jaboticaba peel. *Industrial Crops and Products*, 69, 400–407.
- Rodrigues S., Pinto G.A.S., Fernandes F.A.N.** (2008). Optimization of ultrasound extraction of phenolic compounds from coconut (*Cocos nucifera*) shell powder by response surface methodology. *Ultrasonics Sonochemistry*, 15(1), 95–100.



- Rooze J., Rebrov E.V., Schouten J.C., Keurentjes J.T.F.** (2013). Dissolved gas and ultrasonic cavitation – A review. *Ultrasonics Sonochemistry*, 20(1), 1-11.
- Sadowska A., Skarżyńska E., Rakowska R., Batogowska J., Waszkiewicz-Robak B.** (2014). Substancje bioaktywne w surowcach pochodzenia roślinnego i roślinach zielarskich. *Postępy Techniki Przetwórstwa Spożywczego*, 2, 131–135.
- Şahin S., Şamli R.** (2013). Optimization of olive leaf extract obtained by ultrasound-assisted extraction with response surface methodology. *Ultrasonics Sonochemistry*, 20(1), 595-602.
- Saini A., Panesar P.S., Bera M.B.** (2021). Valuation of Citrus reticulata (kinnow) peel for the extraction of lutein using ultrasonic technique. *Biomass Convers. Biorefinery*, 11, 2157–2165.
- Setyaningsih W., Saputro I.E., Palma M., Barroso C.G.** (2016). Stability of 40 phenolic compounds during ultrasound-assisted extractions (UAE). *Advances of science and technology for society: Proceedings of the 1st International Conference on Science and Technology*, 1755(1).
- Shah Y.T., Pandit A.B., Moholkar V.S.** (2013). *Cavitation reaction engineering*. Boston, MA, Springer US.
- Shahram H., Dinani S.T.** (2019). Optimization of ultrasonic-assisted enzymatic extraction of  $\beta$ -carotene from orange processing waste. *Journal of Food Process Engineering*, 42(4), 1-16.
- Sharma B., Kumar R., Pareek S.** (2023). Bulk viscosity of dilute gases and their mixtures. *Fluids*, 8(1), 28.
- Sharma M., Bhat R.** (2021). Extraction of carotenoids from pumpkin peel and pulp: Comparison between innovative green extraction technologies (ultrasonic and microwave-assisted extractions using corn oil). *Foods*, 10(4), 787.
- Sharma M., Hussain S., Shalima T., Aav R., Bhat R.** (2022). Valorization of seabuckthorn pomace to obtain bioactive carotenoids: An innovative approach of using green extraction techniques (ultrasonic and microwave-assisted extractions) synergized with green solvents (edible oils). *Industrial Crops and Products*, 175, 114257.
- Shen L., Pang S., Zhong M., Sun Y., Qayum A., Liu Y., Rashid A., Xu B., Liang Q., Ma H., Ren X.** (2023). A comprehensive review of ultrasonic assisted extraction (UAE) for bioactive components: Principles, advantages, equipment, and combined technologies. *Ultrasonics Sonochemistry*, 101, 106646.
- Shen Y., Hao X.** (2020). Natural product sciences: an integrative approach to the innovations of plant natural products. *Science China Life Sciences*, 63(11), 1634-1650.
- Śliwiński A.** (2001). *Ultradźwięki i ich zastosowania*. Wydawnictwo WNT.
- Smirnov I.V., Mikhailova N.V., Yakupov B.A., Volkov G.A.** (2022). Analysis of dependences of threshold parameters for acoustic cavitation onset in a liquid on an ultrasonic frequency, hydrostatic pressure, and temperature. *Technical Physics*, 67(2), 161-170.
- Smirnov I., Mikhailova N.** (2021). An analysis of acoustic cavitation thresholds of water based on the incubation time criterion approach. *Fluids*, 6(4), 134.
- Sonde E., Chaise T., Boisson N., Nelias D.** (2018). Modeling of cavitation peening: Jet, bubble growth and collapse, micro-jet and residual stresses. *Journal of Materials Processing Technology*, 262, 479–491.
- Song J., Yang Q., Huang W., Xiao Y., Li D., Liu C.** (2018). Optimization of trans lutein from pumpkin (Cucurbita moschata) peel by ultrasound-assisted extraction. *Food and Bioproducts Processing*, 107, 104–112.
- Spengler J.F., Coakley W.T., Christensen K.T.** (2003). Microstreaming effects on particle concentration in an ultrasonic standing wave. *AIChE Journal*, 49(11), 2773-2782.
- Squires T.M., Quake S.R.** (2005). *Microfluidics: Fluid physics at the nanoliter scale*. *Reviews of Modern Physics*, 77(3), 977.
- Stupar A., Šeregelj V., Ribeiro B.D., Pezo L., Cvitanović A., Mišan A., Marrucho I.** (2021). Recovery of  $\beta$ -carotene from pumpkin using switchable natural deep eutectic solvents. *Ultrasonics Sonochemistry*, 76, 105638.

- Sun Y., Qiao L., Ye X., Liu D., Zhang X., Huang H.** (2013). The sonodegradation of caffeic acid under ultrasound treatment: Relation to stability. *Molecules*, 18(1), 561-573.
- Suslick K.S.** (1988). *Ultrasound: its chemical, physical, and biological effects*. VCH Publishers.
- Suslick K.S., Price G.J.** (1999). Applications of Ultrasound to Materials Chemistry. *Annual Review of Materials Science*, 29(1), 295-326.
- Sutkar V.S., Gogate P.R., Csoka L.** (2010). Theoretical prediction of cavitation activity distribution in sonochemical reactors. *Chemical Engineering Journal*, 158(2), 290-295.
- Taghizadeh M.T., Bahadori A.** (2014). Ultrasonic degradation of N-di and trihydroxy benzoyl chitosans and its effects on antioxidant activity. *Ultrasonics Sonochemistry*, 21(3), 1140-1149.
- Tajik B., Abbasi A., Saffar-Avval M., Abdullah A., Mohammad-Abadi H.** (2013). Heat transfer enhancement by acoustic streaming in a closed cylindrical enclosure filled with water. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 60, 230-235.
- Tamborrino A., Taticchi A., Romaniello R., Perone C., Esposto S., Leone A., Servili M.** (2021). Assessment of the olive oil extraction plant layout implementing a high-power ultrasound machine. *Ultrasonics Sonochemistry*, 73, 105505.
- Tho P., Manasseh R., Ooi A.** (2007). Cavitation microstreaming patterns in single and multiple bubble systems. *Journal of Fluid Mechanics*, 576, 191-233.
- Tian Y., Zeng H., Xu Z., Zheng B., Lin Y., Gan C., Martin L.Y.** (2012). Ultrasonic-assisted extraction and antioxidant activity of polysaccharides recovered from white button mushroom (*Agaricus bisporus*). *Carbohydrate Polymers*, 88(2), 522-529.
- Tiwari B.K.** (2015). Ultrasound: A clean, green extraction technology. *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, 71, 100-109.
- Tiwari B.K., O'Donnell C.P., Patras A., Cullen P.J.** (2008). Anthocyanin and ascorbic acid degradation in sonicated strawberry juice. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 56(21), 10071-10077.
- Tiwari S., Upadhyay N., Singh A.K., Meena G.S., Arora S.** (2019). Organic solvent-free extraction of carotenoids from carrot bio-waste and its physico-chemical properties. *Journal of Food Science and Technology*, 56, 4678-4687.
- Umair M., Jabbar S., Nasiru M.M., Lu Z., Zhang J., Abid M., Murtaza M.A., Kieliszek M., Zhao L.** (2021). Ultrasound-assisted extraction of carotenoids from carrot pomace and their optimization through response surface methodology. *Molecules*, 26(22), 6763
- Vibert R., Perrier A.** (2012). Ultrasonic device for continuous flow production (Sonitube® 20-35 kHz). In 13th Meeting of the European Society of Sonochemistry (ESS-13) Poster Session, 01-05 July 2012 (pp 175-176). Lviv, Ukraine: Видавництво Львівської політехніки
- Vinatoru M.** (2001). An overview of the ultrasonically assisted extraction of bioactive principles from herbs. *Ultrasonics Sonochemistry*, 8(3), 303-313.
- Vogel A., Lauterborn W.** (1988). Acoustic transient generation by laser-produced cavitation bubbles near solid boundaries. *The Journal of the Acoustical Society of America*, 84(2), 719-731.
- Wang P., Cheng C., Ma Y., Jia M.** (2020). Degradation behavior of polyphenols in model aqueous extraction system based on mechanical and sonochemical effects induced by ultrasound. *Separation and Purification Technology*, 247, 116967.
- Wang W., Ma X., Xu Y., Cao Y., Jiang Z., Ding T., Ye X., Liu D.** (2015). Ultrasound-assisted heating extraction of pectin from grapefruit peel: Optimization and comparison with the conventional method. *Food Chemistry*, 178, 106-114.
- Wang W., Wu X., Chantapakul T., Wang D., Zhang S., Ma X., Ding T., Ye X., Liu D.** (2017). Acoustic cavitation assisted extraction of pectin from waste grapefruit peels: A green two-stage approach and its general mechanism. *Food Research International*, 102, 101-110.
- Wang Y., Liu Y., Hu Y.** (2014). Optimization of polysaccharides extraction from *Trametes robiniophila* and its antioxidant activities. *Carbohydrate Polymers*, 111, 324-332.

- Wani K.M., Uppaluri R.V.S.** (2022). Pulsed ultrasound-assisted extraction of bioactive compounds from papaya pulp and papaya peel using response surface methodology: Optimization and comparison with hot water extraction. *Applied Food Research*, 2(2), 1001-78.
- Wei Z., Weavers L.K.** (2016). Combining COMSOL modeling with acoustic pressure maps to design sono-reactors. *Ultrasonics Sonochemistry*, 31, 490–498.
- Weiss J., Kristbergsson K., Thor K.G.** (2010). Engineering food ingredients with high-intensity ultrasound (pp. 239–285). Springer New York.
- Weissenborn P. K., Pugh R.J.** (1996). Surface tension of aqueous solutions of electrolytes: Relationship with ion hydration, oxygen solubility, and bubble coalescence. *Journal of Colloid and Interface Science*, 184(2), 550-563.
- Wiklund M., Green R., Ohlin M.** (2012). Acoustofluidics 14: Applications of acoustic streaming in microfluidic devices. *Lab on a Chip*, 12(14), 2438-2451.
- Wójs K.** (2004). Kawitacja w cieczach o różnych właściwościach reologicznych. Oficyna Wydawnicza Politechniki Wrocławskiej.
- Wu H., Zheng H., Li Y., Ohl C.-D., Yu H., Li D.** (2021). Effects of surface tension on the dynamics of a single micro bubble near a rigid wall in an ultrasonic field. *Ultrasonics Sonochemistry*, 78, 105735.
- Wu J., Ross J.P., Chiu J.-F.** (2002). Repairable sonoporation generated by microstreaming. *The Journal of the Acoustical Society of America*, 111(3), 1460-1464.
- Xu Y., Guo Y., Duan S., Wei H., Liu Y., Wang L., Huo X., Yang Y.** (2018). Effects of ultrasound irradiation on the characterization and bioactivities of the polysaccharide from blackcurrant fruits. *Ultrasonics Sonochemistry*, 49, 206–214.
- Xu Y., Zhang L., Bailina Y., Ge Z., Ding T., Ye X., Liu D.** (2014). Effects of ultrasound and/or heating on the extraction of pectin from grapefruit peel. *Journal of Food Engineering*, 126, 72–81.
- Xu Y., Zhang X., Yan X.-H., Zhang J.-L., Wang L.-Y., Xue H., Jiang G.-C., Ma X.-T., Liu X.-J.** (2019). Characterization, hypolipidemic and antioxidant activities of degraded polysaccharides from *Ganoderma lucidum*. *International Journal of Biological Macromolecules*, 135, 706–716.
- Yahia E., Carrillo-Lopez A.** (2018). Postharvest physiology and biochemistry of fruits and vegetables. Woodhead Publishing, US.
- Yan Y., Yu C., Chen J., Li X., Wang W., Li S.** (2011). Ultrasonic-assisted extraction optimized by response surface methodology, chemical composition and antioxidant activity of polysaccharides from *Tremella mesenterica*. *Carbohydrate Polymers*, 83(1), 217-224.
- Yang Y., Jiang G., Liu Y., Yang Y.** (2023). Flow field characteristics of Rayleigh streaming in a two-dimensional rectangular channel under the background physical field. *International Communications in Heat and Mass Transfer*, 142, 106643.
- Yasui K.** (2018). Acoustic cavitation and bubble dynamics. In SpringerBriefs in Molecular Science. Springer International Publishing.
- Yasui K., Iida Y., Tuziuti T., Kozuka T., Towata A.** (2008). Strongly interacting bubbles under an ultrasonic horn. *Physical Review E*, 77(1), 016609.
- Yasui K., Tuziuti T., Lee J., Kozuka T., Towata A., Iida Y.** (2008). The range of ambient radius for an active bubble in sonoluminescence and sonochemical reactions. *The Journal of Chemical Physics*, 128, 184705.
- Zalega J., Szostak-Węgierek D.** (2013). Nutrition in cancer prevention. Part I. Plant polyphenols, carotenoids, dietary fiber. *Problemy Higieny I Epidemiologii*, 94(1), 41–49.
- Zargazi M., Entezari M.H.** (2019). Sonochemical versus hydrothermal synthesis of bismuth tungstate nanostructures: Photocatalytic, sonocatalytic and sonophotocatalytic activities. *Ultrasonics Sonochemistry*, 51, 1–11.
- Zendeboodi F., Farahnaky A., Gholian M.M.** (2019). Structural changes and stress relaxation behavior of  $\kappa$ -carrageenan cold-processed gels: Effects of ultrasonication time and power. *Journal of Texture Studies*, 50(6), 465-473.

- Zhang Q.-A., Shen H., Fan X.-H., Shen Y., Wang X., Song Y.** (2015). Changes of gallic acid mediated by ultrasound in a model extraction solution. *Ultrasonics Sonochemistry*, 22, 149–154.
- Zhang W., Zeng G., Pan Y., Chen W., Huang W., Chen H., Li Y.** (2017). Properties of soluble dietary fiber-polysaccharide from papaya peel obtained through alkaline or ultrasound-assisted alkaline extraction. *Carbohydrate Polymers*, 172, 102.
- Zhang Z., Lv G., He W., Shi L., Pan H., Fan L.** (2013). Effects of extraction methods on the antioxidant activities of polysaccharides obtained from *Flammulina velutipes*. *Carbohydrate Polymers*, 98(2), 1524–1531.
- Zhang, Z., Wei, S., Wang, P., Qiu, W., & Zhang, G.** (2024). Progress in applications of laser induced cavitation on surface processing. *Optics & Laser Technology*, 170, 110212.
- Zhao L., Fu Y., Chen C., Yang W., Hu Q.** (2014). Ultrasonic-assisted extraction and chromatography separation of polysaccharides from the base of *Flammulina velutipes* Stipe. *Separation Science and Technology*, 50(6), 824–832.
- Zhao Y.-M., Yang J., Liu Y., Zhao M., Wang J.** (2018). Ultrasound assisted extraction of polysaccharides from *Lentinus edodes* and its anti-hepatitis B activity in vitro. *International Journal of Biological Macromolecules*, 107, 2217–2223.
- Zhu X., Das R.S., Bhavya M.L., Garcia-Vaquero M., Tiwari B.K.** (2024). Acoustic cavitation for agri-food applications: Mechanism of action, design of new systems, challenges and strategies for scale-up. *Ultrasonics Sonochemistry*, 105, 106850.
- Zhu Y., Li Q., Mao G., Zou Y., Feng W., Zheng D., Wang W., Zhou L., Zhang T., Yang J., Yang L., Wu X.** (2014). Optimization of enzyme-assisted extraction and characterization of polysaccharides from *Hericium erinaceus*. *Carbohydrate Polymers*, 101, 606–613.
- Zhu Y., Sun J., Xu D., Wang S., Yuan Y., Cao Y.** (2018). Investigation of (+)-catechin stability under ultrasonic treatment and its degradation kinetic modeling. *Journal of Food Process Engineering*, 41(8), e12904.
- Zwieten V., Verhaagen B., Schroën K., Rivas, D.F.** (2017). Emulsification in novel ultrasonic cavitation intensifying bag reactors. *Ultrasonics Sonochemistry*, 36, 446–453.

## Strony internetowe

<https://bandelin.com>  
<https://incbio.com>  
<https://kln.de>  
<https://sonomechanics.myshopify.com>  
<https://sonotronic.de>  
<https://www.bubclean.nl>  
<https://www.etsreus.com>  
<https://www.granbo.com>  
<https://www.hielscher.com>  
<https://www.polsonic.com>  
<https://www.silabtec.com>  
<https://www.sonicator.com>  
<https://www.sonomechanics.com>  
<https://www.toption-china.com>



## ROZWIĄZANIA KONSTRUKCYJNE SONOREAKTORÓW STOSOWANYCH W EKSTRAKCJI WYBRANYCH METABOLITÓW ROŚLINNYCH

**Streszczenie.** Książka stanowi kompleksowe źródło wiedzy na temat technologii ultradźwięków i jej szerokiego zastosowania w różnych dziedzinach przemysłu, od farmaceutyki i chemii, po przetwórstwo spożywcze i technologie środowiskowe. Publikacja jest podzielona na kilka rozdziałów, które wprowadzają czytelnika w zagadnienia związane z falami ultradźwiękowymi, ich propagację oraz podstawowymi wielkościami pola ultradźwiękowego, takimi jak prędkość, długość fali i częstotliwość. Omówiono również wpływ absorpcji dźwięku oraz parametry energetyczne pola akustycznego. Następnie książka przybliża czytelnikowi koncepcję przepływów akustycznych, ich rodzaje oraz zastosowania. W tym kontekście szczegółowo opisano przepływ napędzany przez granice, przepływ Eckarta, mikrostrumienie kawitacyjne i mikrojety, które odgrywają kluczową rolę w technologii ultradźwięków. Ważną część książki poświęcono zjawisku kawitacji akustycznej. Opisano mechanizmy tego zjawiska, parametry pola kawitacyjnego, a także czynniki, które wpływają na próg i intensywność kawitacji, takie jak częstotliwość akustyczna, intensywność ultradźwięków, ciśnienie zewnętrzne, właściwości cieczy, temperatura oraz obecność cząstek stałych. Następnie dokonano szczegółowego opisu matematycznego zjawiska kawitacji. Przedstawiono podstawowe modele kawitacji oraz ich ewolucje: od modelu Rayleigha, poprzez model Rayleigha-Plesseta, a skończywszy na modelu Gilmore'a-NASG. Matematyczny opis tego zjawiska odgrywa fundamentalną rolę w zrozumieniu mechanizmów powstawania i implozji pęcherzyków kawitacyjnych oraz projektowaniu i optymalizacji procesów wykorzystujących ultradźwięki dużej mocy. Kluczową częścią monografii jest rozdział poświęcony konstrukcji reaktorów ultradźwiękowych, opisujący różne typy urządzeń, w tym wanny ultradźwiękowe, procesory z sonotrodami zanurzonym w cieczy oraz reaktory przepływowe. Podano także najnowsze osiągnięcia w dziedzinie konstrukcji cel ekstrakcyjnych i budowie emiterów oraz wytyczne dotyczące projektowania parametrów procesowych i geometrycznych reaktorów ultradźwiękowych. Znaczną część książki poświęcono także ultradźwiękowej ekstrakcji substancji bioaktywnych. Omówiono mechanizmy ekstrakcji, a także przedstawiono metody pozyskiwania poszczególnych grup związków chemicznych, takich jak polifenole, polisacharydy, błonnik pokarmowy, pektyny i karotenoidy. Wykazano duży potencjał tej metody, ze względu na skrócony czas procesu, wyższą wydajność, zmniejszone zużycie rozpuszczalników i energii oraz możliwość uzyskania produktów o wysokiej czystości. Zalety te czynią ekstrakcję ultradźwiękową kluczową metodą w zrównoważonej „zielonej” chemii. Książka zakończona jest omówieniem technologii ultradźwiękowej ekstrakcji w skali laboratoryjnej i przemysłowej, co czyni ją wartościowym przewodnikiem dla osób zainteresowanych wdrożeniem tej technologii w procesach produkcyjnych. Jest to obszerne kompendium wiedzy dla inżynierów, naukowców oraz studentów, którzy chcą zgłębić tajniki wykorzystania ultradźwięków zarówno w przemyśle, jak i badaniach naukowych.

**Słowa kluczowe:** technologie ultradźwiękowe, ekstrakcja wspomagana ultradźwiękowo, ultradźwięki dużej mocy, kawitacja, sonoreaktory, przepływy akustyczne, metabolity pierwotne i wtórne, substancje bioaktywne.

## **CONSTRUCTION SOLUTIONS OF SONOREACTORS USED IN THE EXTRACTION OF SELECTED PLANT METABOLITES**

**Abstract.** This book is a comprehensive source of knowledge on ultrasonic technology and its wide-ranging applications in various industrial fields, from pharmaceuticals and chemistry to food processing and environmental technologies. The publication is divided into several chapters that introduce readers to the principles of ultrasonic waves, their propagation, and the fundamental parameters of the ultrasonic field, such as velocity, wavelength, and frequency. It also discusses the impact of sound absorption and the energy parameters of acoustic fields. Subsequently, the book familiarizes readers with the concept of acoustic streams, their types, and applications. In this context, it provides a detailed description of boundary-driven flows, Eckart flow, cavitation microstreams, and microjets, which play a crucial role in ultrasonic technology. A significant part of the book is devoted to the phenomenon of acoustic cavitation. It describes the mechanisms of this phenomenon, the parameters of the cavitation field, and the factors influencing the threshold and intensity of cavitation, such as: acoustic frequency, ultrasonic intensity, external pressure, liquid properties, temperature, and the presence of solid particles. The book then provides a detailed mathematical description of cavitation. It presents the basic models of cavitation and their evolution, from the Rayleigh model and the Rayleigh-Plesset model to the Gilmore-NASG model. The mathematical description of this phenomenon plays a fundamental role in understanding the mechanisms of bubble formation and collapse, as well as in designing and optimizing high-power ultrasonic processes. The core section of the monograph focuses on the construction of ultrasonic reactors, describing various types of devices, including ultrasonic baths, processors with sonotrodes immersed in liquids, and flow reactors. The book also highlights the latest advancements in the construction of extraction cells and emitters, along with guidelines for designing process and geometric parameters of ultrasonic reactors. A significant part of the book is dedicated to ultrasonic extraction of bioactive substances. It discusses extraction mechanisms and methods for obtaining specific groups of chemical compounds such as: polyphenols, polysaccharides, dietary fiber, pectins, and carotenoids. The high potential of this method is demonstrated, owing to its reduced processing time, higher efficiency, decreased solvent and energy consumption, and the ability to obtain products of high purity. These advantages make it a key method in sustainable "green" chemistry. The book concludes with a discussion on ultrasonic extraction technology at laboratory and industrial scales, making it a valuable guide for individuals interested in implementing this technology in production processes. It is a comprehensive compendium for engineers, scientists, and students who want to delve into the intricacies of ultrasonic applications in both industry and scientific research.

**Keywords:** ultrasonic technologies, ultrasound-assisted extraction, high-power ultrasound, cavitation, sonoreactors, acoustic flows, primary and secondary metabolites, bioactive substances

**WIR**  
WYDAWNICTWO