



**ΑΡΙΣΤΟΤΕΛΕΙΟ ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΘΕΣΣΑΛΟΝΙΚΗΣ
ΣΧΟΛΗ ΘΕΤΙΚΩΝ ΕΠΙΣΤΗΜΩΝ
ΤΜΗΜΑ ΧΗΜΕΙΑΣ**

**Διαπανεπιστημιακό Διατμηματικό Πρόγραμμα
Μεταπτυχιακών Σπουδών
Διδακτικής της Χημείας και Νέων Εκπαιδευτικών
Τεχνολογιών (ΔιΧηNET)**

Κωτσοβός Γ. Μιχαήλ

Διπλωματική Εργασία

**Εφαρμογή της Τεχνολογίας της Πράσινης
Χημείας στα σχολικά εργαστήρια.
Κατασκευή πιλοτικής διάταξης
μικροεκχύλισης με διαλύτη υπερκρίσιμο
διοξείδιο του άνθρακα.**



**Θεσσαλονίκη
Οκτώβριος 2008**

**Επιβλέπων Καθηγητής
Α.Ι. Μαρούλης**

**Στους γονείς μου,
τους μεγαλύτερους διδασκάλους
της ζωής μου**

Πρόλογος

Όταν σε μία εργασία υπάρχει συνδυασμός θεωρητικής απαίτησης και κατασκευής, όντως υπάρχει δυσκολία αποπεράτωσης. Όταν υπάρχει δυσκολία, θα πρέπει να υπάρχει άριστη συνεργασία μεταξύ διδασκάλου και μαθητού. Για να υπάρχει άριστη συνεργασία θα πρέπει ο διδάσκαλος να εμπνέει τον μαθητή, ώστε να του προκαλεί με τον τρόπο του διαρκή διάθεση για προσπάθεια και επιπλέον να του παρέχει αίσθημα ασφάλειας για συνεχή βοήθεια. Επειδή οι επιβλέποντες καθηγητές μου, ήταν τέτοιου είδους άνθρωποι μπόρεσα και εγώ να αποπερατώσω την εργασία μου, σε μία ιδιαίτερα δύσκολη περίοδο της ζωής μου και οφείλω να τους ευχαριστήσω θερμά.

Θεσσαλονίκη 2008

Περίληψη

Στη παρούσα διπλωματική εργασία του Διαπανεπιστημιακού Διατμηματικού Προγράμματος Μεταπτυχιακών Σπουδών, Διδακτικής της Χημείας και Νέων Εκπαιδευτικών Τεχνολογιών (ΔιΧηNET), που εκπονήθηκε το Ακαδημαϊκό έτος 2007-2008 στο Αριστοτέλειο Πανεπιστήμιο Θεσσαλονίκης, παρουσιάζεται η κατασκευή ενός εκπαιδευτικού μικροαντιδραστήρα εκχύλισης οργανικών ενώσεων, από στερεές πρώτες ύλες (μήτρες), με χρήση υπερκρίσιμου διοξειδίου του άνθρακα ως διαλύτου εκχύλισης.

Η διπλωματική αυτή εργασία εντάσσεται στην Πράσινη Χημεία και η προοπτική της συσκευής αυτής, είναι να παρουσιάσει στους μαθητές της Δευτεροβάθμιας εκπαίδευσης κατά την διάρκεια των εργαστηριακών μαθημάτων τους, έναν πρωτόγνωρο γι' αυτούς τρόπο κατανόησης βασικών τεχνικών της Χημείας, όπως π.χ. η εκχύλιση, από τη σκοπιά της προστασίας του περιβάλλοντος και της υγείας του ανθρώπου, αλλά και να ερεθίσει την φαντασία τους και να διεγείρει τη δημιουργικότητά τους.

Ιδιαίτερη έμφαση δόθηκε, στο να παρουσιάζει η εν λόγω συσκευή ένα πλήθος ιδιοτήτων, που να επιτρέπουν την εύκολη μεταφορά της (μικρό μέγεθος) και την ασφαλή χρήση της, ως εργαλείου εκπαιδευτικών πειραμάτων.

Είμαστε ενήμεροι, ότι το κοστολόγιο κατασκευής της συσκευής αυτής δεν συνάδει με τους φτωχούς προϋπολογισμούς της Εκπαίδευσης. Ωστόσο πιστεύουμε βαθύτατα, ότι σε επίπεδο έρευνας πρέπει να ανοίγονται δρόμοι για μελλοντικές χρήσεις.

Θεωρήσαμε επίσης σκόπιμο, να δώσουμε στους καθηγητές της μέσης εκπαίδευσης, αλλά και σε κάθε ενδιαφερόμενο (φοιτητή ή ερευνητή), μία καλή βάση δεδομένων, τόσο για την συμβατική εκχύλιση, όσο και για την υπερκρίσιμη εκχύλιση, αλλά και ένα σημαντικό όγκο πληροφοριών για τα υπερκρίσιμα ρευστά και το υπερκρίσιμο διοξείδιο του άνθρακα κατά κύριο λόγο.

Εισαγωγή

Φιλοσοφία της Πράσινης Χημείας αποτελεί η χρησιμοποίηση ενός συνόλου αρχών, με την εφαρμογή των οποίων μειώνεται, ή εξαλείφεται η χρήση ή η δημιουργία επικίνδυνων χημικών ουσιών στις διεργασίες σχεδιασμού, παραγωγής και εφαρμογής χημικών προϊόντων.

Η Πράσινη Χημεία ασχολείται και δίνει λύσεις σε παγκόσμια προβλήματα που έχουν σχέση με τη ρύπανση, την υγεία του ανθρώπου και τη προστασία του περιβάλλοντος.

Στον ενεργειακό τομέα η Πράσινη Χημεία συμβάλλει στη μείωση της ενέργειας από μη ανανεώσιμες πηγές ενέργειας με την αποδοτική ανάπτυξη εναλλακτικών μορφών ενέργειας, όπως τα φωτοβολταϊκά στοιχεία, το υδρογόνο, η βιομάζα κ.λ.π.

Η Πράσινη Χημεία προτείνει και χρησιμοποιεί αντιδράσεις χωρίς διαλύτες ή διαλύτες που είναι μη τοξικοί, φιλικό προς το περιβάλλον και μπορούν να επαναχρησιμοποιηθούν, όπως το νερό, οι υπερκρίσιμοι διαλύτες και οι ιοντικοί διαλύτες. Οι χρησιμοποιούμενοι διαλύτες είναι συνήθως οι πτητικοί οργανικοί διαλύτες, οι χλωριωμένοι διαλύτες, τα CFCs και τα HCFCs, οι οποίοι τα τελευταία χρόνια τείνουν να αντικατασταθούν από το Υπερκρίσιμο Διοξείδιο του άνθρακα, το scCO₂, το οποίο εισήχθη από τον DeSimone, δεν είναι τοξικό, ανακυκλώνεται και επαναχρησιμοποιείται.

Η Πράσινη Χημεία κατάφερε να χρησιμοποιήσει το διοξείδιο του άνθρακα, ως εναλλακτικό διαλύτη, φιλικό προς το περιβάλλον, με ποικίλες εφαρμογές στην οργανική σύνθεση, στη κατάλυση, στη βιοκατάλυση, σε πολυμερισμούς, στη νανοτεχνολογία, αλλά κατά κύριο λόγο στην εκχύλιση φυτικών πρώτων υλών.

Η χρήση του υπερκρίσιμου διοξειδίου του άνθρακα στις εκχυλίσεις εξασφαλίζει Πράσινες διαδικασίες. Παρατίθενται επίσης οι δώδεκα αρχές της, η εφαρμογή των οποίων την βοηθούν να καταστεί μία επιστήμη που προστατεύει το περιβάλλον και την υγεία των ανθρώπων, χρησιμοποιώντας όλη την γνώση της Χημείας, αλλά και ότι ευρίσκεται στην αιχμή του δόρατός της, όπως η Νανοχημεία, η Ηχοχημεία, η Κβαντική Χημεία και η Μοριακή Χημεία.

Οι δώδεκα αρχές της Πράσινης Χημείας συνοπτικά είναι:

1. Πρόληψη

Είναι καλύτερο να προλαμβάνει κανείς την δημιουργία αποβλήτων-ρύπων, παρά να προσπαθεί να καταστρέψει αυτά μετά τη δημιουργία τους.

2. Οικονομία ατόμων

Κατά την πορεία δημιουργίας ενός τελικού προϊόντος, ενδείκνυται ο σχεδιασμός συνθετικών μεθόδων, για την μεγιστοποίηση της συνένωσης όλων των συστατικών στοιχείων.

Ουσιαστικά πρέπει να υπάρχει πολύ καλή απόδοση στις χημικές αντιδράσεις.

3. Χημικές συνθέσεις ελάχιστης επικινδυνότητας.

Ενδείκνυται, όποτε είναι πρακτικά εφικτή, η σύνθεση και χρήση ενώσεων με ελάχιστη ή και μηδενική τοξικότητα για τον άνθρωπο και το περιβάλλον.

4. Σχεδιασμός ασφαλών χημικών ενώσεων.

Τα χημικά προϊόντα πρέπει να σχεδιάζονται με τέτοιο τρόπο, ώστε να επιτελούν την λειτουργία τους και να είναι όσο το δυνατό λιγότερο τοξικά.

5. Ασφαλείς διαλύτες και βοηθητικά μέσα.

Όσο είναι εφικτό, πρέπει να αποφεύγεται η χρήση βοηθητικών ουσιών (διαλυτών κ.λ.π.) και όταν είναι απαραίτητη η χρήση τους, πρέπει αυτή να είναι αβλαβής.

6. Σχεδιασμός για ενεργειακή αποτελεσματικότητα.

Πρέπει να λαμβάνονται υπόψιν οι ενεργειακές απαιτήσεις όπως και η μέριμνα για την ελάττωση του κόστους και των περιβαλλοντικών επιπτώσεων. Εάν είναι δυνατόν οι συνθέσεις θα πρέπει να γίνονται κάτω από χαμηλές τιμές θερμοκρασίας και πίεσης.

7. Χρήση ανανεώσιμων πρώτων υλών.

8. Μείωση παραγώγων

Μείωση των ενδιάμεσων προϊόντων, δηλαδή των παραγώγων και των παραπροϊόντων.

9. Κατάλυση

Οι εναλλακτικοί καταλύτες, όποτε είναι δυνατόν να εφαρμοσθούν, πρέπει να προκαλούν πολύ γρηγορότερες χημικές αντιδράσεις.

10. Σχεδιασμός αποικοδόμησης

Τα χημικά προϊόντα πρέπει να σχεδιάζονται κατά τέτοιο τρόπο, ώστε μετά το πέρας της χρήσης τους, να αποικοδομούνται προς αβλαβή για το περιβάλλον προϊόντα.

11. Ανάλυση πραγματικού χρόνου για την πρόληψη της ρύπανσης

Συνεχής έλεγχος δημιουργίας πιθανών επικίνδυνων ενδιάμεσων τοξικών ουσιών, μέχρι την παραγωγή του τελικού προϊόντος.

12. Υπαρξη ασφάλειας για την πρόληψη ατυχημάτων

Οι χημικές ουσίες σε μία χημική διεργασία, πρέπει να επιλέγονται με τέτοιο τρόπο, ώστε να ελαχιστοποιείται ο κίνδυνος για χημικά ατυχήματα.

Περιεχόμενα

| | Σελίδα |
|--|------------|
| Πρόλογος | i |
| Περίληψη | ii |
| Εισαγωγή | iii |
| Πίνακας περιεχομένων | vi |
| | |
| 1. Εκχύλιση | 1 |
| 1. Εκχύλιση | 2 |
| 1.1 Οργανικοί διαλύτες εκχύλισης | 2 |
| 1.1.1 Τι συμβαίνει σε μία διαλυτοποίηση | 2 |
| 1.1.2 Πλεονεκτήματα και μειονεκτήματα των οργανικών διαλυτών | 4 |
| 1.1.3 Αρχές της Πράσινης Χημείας που παραβιάζονται κατά τη χρήση των οργανικών διαλυτών | 6 |
| 1.2 Εκχύλιση Υγρού –Υγρού | 7 |
| 1.2.1 Επιλογή του διαλύτη | 7 |
| 1.2.2 Συνθήκες εκχύλισης | 9 |
| 1.2.3 Τεχνική της εκχύλισης | 9 |
| 1.3 Εκχύλιση Στερεάς Φάσης | 11 |
| 1.3.1 Η μέθοδος Soxhlet | 13 |
| 1.3.2 Πλεονεκτήματα της εκχύλισης στερεάς φάσης | 15 |
| | |
| 2. Υπερκρίσιμα ρευστά | 16 |
| 2. Υπερκρίσιμα ρευστά | 17 |
| 2.1 Ιστορική αναδρομή | 18 |
| 2.2 Ορισμός κρίσιμης κατάστασης ρευστού | 18 |
| 2.3 Μαθηματικές συνθήκες κρίσιμης κατάστασης ρευστού | 25 |
| 2.4 Ιδιότητες υπερκρίσιμων ρευστών | 26 |
| 2.5 Το υπερκρίσιμο διοξείδιο του άνθρακα ως εναλλακτικός διαλύτης (Πράσινος διαλύτης) | 33 |
| 2.5.1 Το διοξείδιο του άνθρακα ένα “πράσινο” αέριο με πολλά πλεονεκτήματα σε θέματα ασφαλείας και προστασίας περιβάλλοντος | 33 |
| 2.5.2 Μειονεκτήματα που παρουσιάζει η χρήση του διοξειδίου του άνθρακα σε θέματα ασφάλειας και περιβαλλοντικής προστασίας | 36 |
| 2.5.3 Χημικά πλεονεκτήματα που παρουσιάζονται κατά την χρήση του | 37 |

| | |
|--|-----------|
| διοξειδίου του άνθρακα ως διαλύτη | |
| 2.5.4 Αντίστοιχα χημικά μειονεκτήματα του διοξειδίου του άνθρακα | 39 |
| 3. Εκχύλιση με υπερκρίσιμο διοξείδιο του άνθρακα | 42 |
| 3. Εκχύλιση με υπερκρίσιμο διοξείδιο του άνθρακα | 43 |
| 3.1 Ιστορική αναδρομή | 43 |
| 3.2 Θεωρητικό υπόβαθρο | 44 |
| 3.3 Χαρακτηριστικές ιδιότητες και σταθερές του υπερκρίσιμου διοξειδίου του άνθρακα | 50 |
| 3.4 Θεμελειώδες διάγραμμα λειτουργίας εκχυλιστικής εγκατάστασης με υπερκρίσιμο διοξείδιο του άνθρακα | 53 |
| 3.5 Εκχύλιση πτητικών φυτικών ελαίων με υπερκρίσιμο διοξείδιο του άνθρακα | 56 |
| 3.5.1 Πτητικά φυτικά έλαια | 56 |
| 3.5.2 Διερεύνηση πειραματικών παραμέτρων εκχύλισης με υπερκρίσιμο διοξείδιο του άνθρακα | 58 |
| 3.5.2.1 Επίδραση της διαλυτότητας των φυτικών ελαίων στο υπερκρίσιμο διοξείδιο του άνθρακα | 59 |
| 3.5.2.2 Επίδραση της μήτρας κατά την υπερκρίσιμη εκχύλιση | 62 |
| 3.5.2.3 Επίδραση της πίεσης και της θερμοκρασίας | 64 |
| 3.5.2.4 Επίδραση των τροποποιητών | 69 |
| 3.5.2.5 Επίδραση του χρόνου εκχύλισης | 72 |
| 3.5.2.6 Επίδραση του ποσοστού ροής | 72 |
| 3.5.2.7 Επίδραση του μεγέθους του δείγματος και της πυκνότητας του περιβλήματος | 74 |
| 3.5.2.8 Επίδραση της ξήρανσης του δείγματος | 76 |
| 4. Κατασκευή μικροαντιδραστήρα εκχύλισης με υπερκρίσιμο διοξείδιο του άνθρακα | 77 |
| 4. Κατασκευή μικροαντιδραστήρα εκχύλισης με υπερκρίσιμο διοξείδιο του άνθρακα | 78 |
| 4.1 Τμήματα και συνδεσμολογία της συσκευής | 80 |
| 4.2 Λειτουργία της συσκευής | 85 |
| 4.3 Προδιαγραφές των εξαρτημάτων | 88 |
| 4.4 Κοστολόγιο της συσκευής | 91 |

| | |
|--|------------|
| 5. Σύγκριση εκχύλισης με υπερκρίσιμο διοξείδιο του άνθρακα και συμβατικών μεθόδων εκχύλισης | 92 |
| 5. Σύγκριση εκχύλισης με υπερκρίσιμο διοξείδιο του άνθρακα και συμβατικών μεθόδων εκχύλισης | 93 |
| 6. Εφαρμογές εκχύλισης με υπερκρίσιμο διοξείδιο του άνθρακα | 96 |
| 6. Εφαρμογές εκχύλισης με υπερκρίσιμο διοξείδιο του άνθρακα | 97 |
| 6.1 Εκχύλιση αιθερίου ελαίου από σπόρους καρπών τριανταφυλλιάς | 97 |
| 6.2 Εκχύλιση των συνδετικών υλικών από τα είδη κεραμικής και τα κονιάματα που σχηματίζονται με έγχυση σε καλούπια (χυτά) | 98 |
| 6.3 Εκχύλιση ελαίου από ελαιοπυρήνες | 98 |
| 6.4 Εκχύλιση λυκοπενίων από παραπροϊόντα τομάτας | 99 |
| 6.5 Εκχύλιση των υδρογονανθράκων του πετρελαίου (TPH) από εδάφη | 100 |
| 6.6 Εκχύλιση πολυαρωματικών υδρογονανθράκων (PAHs) από εδάφη | 101 |
| 6.7 Εκχύλιση φαρμακευτικών και άλλων χημικών ουσιών από ζωϊκούς ιστούς με χρήση κατάλληλου διαχωριστήρα παγίδευσης | 102 |
| 6.8 Εκχύλιση του λίπους από υγρά γαλακτοκομικά προϊόντα | 103 |
| 6.9 Εκχύλιση αντιοξειδωτικών πρόσθετων από (HDP) υψηλής πυκνότητας πολυαιθυλένιο | 104 |
| 6.10 Νανοσμίκρυνση των μορίων των φαρμάκων με ραγδαία εκτόνωση ενός υπερκρίσιμου διαλύματος | 105 |
| 6.11 Βιομηχανική εκχύλιση καφεΐνης από τους κόκκους του καφέ | 106 |
| 6.12 Ενίσχυση των φυσικών ιδιοτήτων του τσιμέντου Portland με χρήση υπερκρίσιμου διοξειδίου του άνθρακα | 108 |
| 7. Γενικά συμπεράσματα | 110 |
| 7. Γενικά συμπεράσματα | 111 |
| 7.1 Πλεονεκτήματα | 111 |
| 7.2 Περιορισμοί | 112 |
| Επίλογος | 114 |
| Παράρτημα | 115 |
| Βιβλιογραφία | 118 |

1. Εκχύλιση

1. Εκχύλιση

Εκχύλιση θεωρείται η διαδικασία, κατά την οποία μία ουσία που βρίσκεται σε μίγμα με άλλες, μεταφέρεται από τη φάση στην οποία αρχικά βρίσκεται, υπό μορφή διαλύματος ή διασποράς, σε μία υγρή φάση. Η απομόνωση της επιθυμητής ουσίας από το μίγμα, γίνεται με την όσο το δυνατόν καλύτερη επαφή του μίγματος με κάποιο διαλυτικό μέσο, το οποίο την διαλύει εκλεκτικά.

Η κατανομή της ουσίας μεταξύ των δύο φάσεων είναι μία κατάσταση ισορροπίας, που περιγράφεται από την θεωρία κατανομής. Η προς εκχύλιση ουσία μπορεί να είναι στερεή ή υγρή, οπότε ανάλογα εφαρμόζεται και διαφορετική τεχνική.

Οι αλλαγές στους περιβαλλοντικούς κανονισμούς και τις οικονομικές εκτιμήσεις, ωθούν στη βελτίωση των διεργασιών ανάκτησης κάποιας διαλυτής ουσίας. Επίσης, η διαθεσιμότητα πλέον εναλλακτικών διαλυτών, παρέχει την δυνατότητα αποφυγής τεράστιας ρύπανσης την οποία προκαλούν οι συμβατικοί τοξικοί οργανικοί διαλύτες, και ως εκ τούτου η μελέτη νέων οικολογικών Πράσινων διαλυτών, όπως είναι το υπερκρίσιμο διοξείδιο του άνθρακα είναι συνεχής και εκτεταμένη.

1.1 Οργανικοί διαλύτες εκχύλισης

1.1.1 Τι συμβαίνει σε μία διαλυτοποίηση

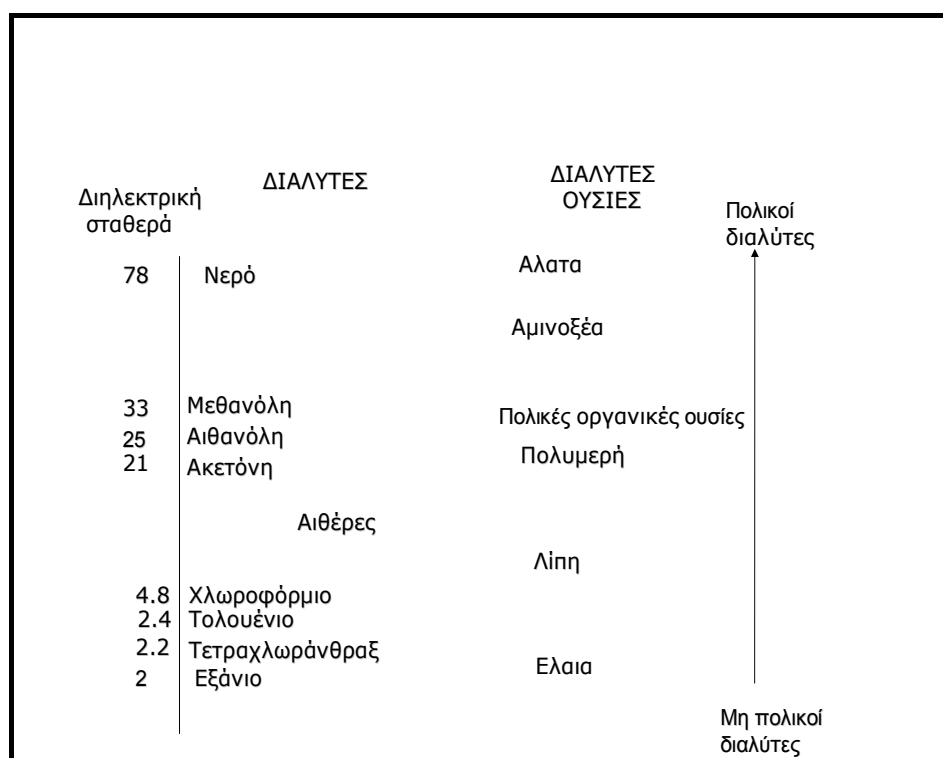
Αν φέρουμε σε επαφή ένα διαλύτη (συνήθως υγρό) με μία προς διάλυση ουσία, στερεή ή υγρή, τότε οι δύο αυτές αρχικές ομάδες μορίων εισχωρούν αυθόρμητα με αμοιβαία διάχυση η μία μέσα στην άλλη, σχηματίζοντας ομογενές σύστημα.

Η μεταβολή ΔG της ελεύθερης ενέργειας είναι αρνητική, δηλαδή η ελεύθερη ενέργεια του διαλύματος που προέκυψε είναι μικρότερη του αθροίσματος των ενεργειών των συστατικών. Επειδή έχουμε τελικά $\Delta G < 0$, θα έχουμε παραγωγή ωφέλιμου έργου. Άρα για το διαχωρισμό ενός μίγματος στα συστατικά του, πρέπει να δαπανηθεί έργο.

Τα μόρια του διαλύτη προσπαθούν να περιβάλλουν σαν νέφος τα μόρια της προς διάλυση ουσίας και να επιτύχουν έτσι μεγάλη πρόσφυση πάνω σε αυτά. Για να συμβεί αυτό απαιτείται η ύπαρξη διπολικότητας στα μόρια του διαλύτη. Επιπλέον τα μόρια του διαλύτη μετά τη πρόσφυσή τους πάνω στα μόρια της διαλυμένης ουσίας, προσπαθούν να τα κρατήσουν όσο το δυνατόν πιο απομακρυσμένα μεταξύ των [3].

Προσπαθούν συνεπώς οι δυνάμεις συνάφειας να υπερνικούν συνεχώς τις δυνάμεις συνοχής, ώστε να συμβεί επιδιαλύτωση. Απαιτείται προς τούτο διαλύτης με μεγάλη σχετικά διηλεκτρική σταθερά.

Οι ευρέως χρησιμοποιούμενοι διαλύτες, όπως το νερό, οι μοριακοί οργανικοί διαλύτες και τα διφασικά συστήματα καθιερώθηκαν στη βιομηχανική και εργαστηριακή χρήση, επειδή διαλύουν μεγάλο εύρος ουσιών, διευκολύνουν τη μεταφορά μάζας, σταθεροποιούν μεταβατικές καταστάσεις και επιτρέπουν τη καθίζηση στερεών.



Σχήμα 1. Διαλυτική ικανότητα και διηλεκτρικές σταθερές συνήθων διαλυτών

Στο Σχήμα 1. παρουσιάζονται η διαλυτική ικανότητα των κυριότερων διαλυτών συναρτήσει της διηλεκτρικής τους σταθεράς και παράλληλα η

διαλυτότητα ορισμένων βασικών ομάδων ουσιών, συναρτήσει της πολικότητας των αντιστοιχών διαλυτών τους.

1.1.2 Πλεονεκτήματα και μειονεκτήματα των οργανικών διαλυτών

Κατά κανόνα η διαλυτότητα δύο ουσιών είναι τόσο μεγαλύτερη, όσο συγγενέστερες από χημικής απόψεως είναι οι δύο ουσίες. Οι οργανικές ουσίες λοιπόν είναι ευδιάλυτες σε οργανικούς διαλύτες, αδιάλυτες όμως συνήθως στο νερό αν και με σουλφούρωση καθίστανται και αυτές διαλυτές στο νερό.

Επομένως οι μοριακοί οργανικοί διαλύτες διαλύουν ένα μεγάλο αριθμό ουσιών ανάλογα με τη διηλεκτρική τους σταθερά. Οι πιο πτητικοί διαλύτες απαιτούν λιγότερη ενέργεια για τον διαχωρισμό των τελικών προϊόντων, αλλά και μη πτητικοί διαλύτες, όπως π.χ. οι γλυκόλες, χρησιμοποιούνται στις εκχυλίσσεις λόγω της μη τοξικότητάς τους (‘‘αγνοί’’ διαλύτες).

Η έκθεση στους οργανικούς διαλύτες αποτελεί δυστυχώς έναν από τους πλέον κοινούς υπαρκτούς κινδύνους για όσους εργάζονται με αυτούς. Οι περισσότεροι οργανικοί διαλύτες όπως οι υδρογονάνθρακες, οι αλογονομένοι υδρογονάνθρακες (χλωροφθοράνθρακες), οι αρωματιές ενώσεις, οι αιθέρες και οι διπολικόι απρωτικοί διαλύτες, είναι εξαιρετικά εύφλεκτοι, συχνά ιδιαίτερα πτητικοί, παράγουν ατμούς που είναι βαρύτεροι από τον αέρα, έχουν ναρκωτική επίδραση και μερικοί είναι καρκινογόνοι.

Είναι χαρακτηρισμένοι και ταξινομημένοι διεθνώς με ειδική σήμανση και φρασεολογία. Κατηγορίες από 0 έως 4 (για την τοξικότητα), σήμανση R (για τα παρουσιαζόμενα είδη επικινδυνότητας στην υγεία του ανθρώπου) και σήμανση S (για την ασφάλεια στη χρήση τους, στη φύλαξή τους και στη μεταφορά τους). Το βενζόλιο αποτελεί χαρακτηριστικό δείγμα οργανικού επικινδύνου διαλύτη με την παρακάτω ταξινόμηση [In4]:

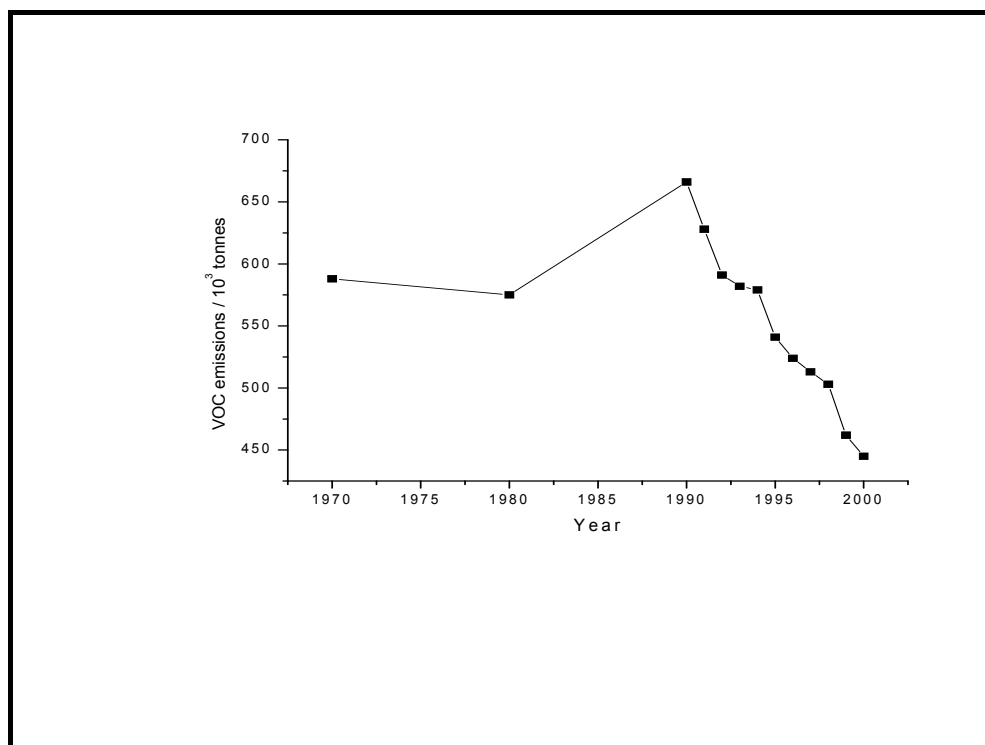
Πίνακας 1. Ταξινόμηση του βενζολίου

| Βενζόλιο (Κατηγορία 3) | |
|------------------------|--|
| R45 | Καρκινογόνο |
| R11 | Ιδιαίτερα εύφλεκτο |
| R48/23/24/25 | Κίνδυνος με την εισπνοή, την επαφή και τη κατάποση |
| S53 | Απαιτούνται οδηγίες πριν από τη χρήση του |
| S45 | Άμεση ιατρική περίθαλψη σε πιθανή αδιαθεσία |

Τα συνήθη συμπτώματα των εργαζομένων είναι ενοχλήσεις στα μάτια και τους πνεύμονες, ίλιγγος, κούραση, έλλειψη συναίσθησης και λογικής κρίσης, πρόκληση εγκαυμάτων και δερματίτιδων, επιπτώσεις στο νευρικό σύστημα, βλάβες στη καρδιά και το συκώτι, ακόμη και ειδικού τύπου λευχαιμίες και θάνατος.

Οι οργανικοί διαλύτες παρουσιάζουν και μία σειρά μειονεκτημάτων, αναφορικά με το περιβάλλον και τις διεργασίες, που δυστυχώς τους καθιστούν κλασσικό παράδειγμα προς αποφυγή, αν λάβει κανείς υπόψιν του τις δώδεκα αρχές της Πράσινης Χημείας. Προέρχονται από μη βιώσιμες πηγές ενέργειας, απαιτούν μεγάλη ενέργεια διαχωρισμού από τα τελικά προϊόντα, δημιουργούν πολλές φορές διαποτισμένα απ' αυτούς τοξικά και διαβρωτικά υποπροϊόντα, παρουσιάζουν υψηλό οικονομικό και ενεργειακό κόστος κατά την ανακύκλωσή τους και τέλος δεν υπάρχει δυνατότητα επιλεκτικότητας στα προϊόντα με ρύθμιση των συνθηκών διεργασίας.

Τέλος, η διαρκής και αλόγιστη χρήση τους, αποτελεί τη κυριότερη πηγή δημιουργίας πτητικών οργανικών ενώσεων (VOCs) στην ατμόσφαιρα. Το έτος 2000, η χρήση διαλυτών αποτελούσε το 27% της συνολικής παραγωγής VOCs στην ατμόσφαιρα.



Σχήμα 2. Ποσοτική σε τόνους εκπομπή VOCs στην ατμόσφαιρα

Όσον αφορά στη χρήση του νερού ως διαλύτη, αν συνεκτιμήσει κανείς τις διάφορες παραμέτρους καταλήγει στο συμπέρασμα ότι το νερό είναι φθηνό, άφθονο, διαλύει αρκετές πολικές ουσίες αλλά παράλληλα δεν διαλύει τις μη πολικές ουσίες, αντιδρά με πολλές απ αυτές, απαιτείται μεγάλη ενέργεια διαχωρισμού, ρυπαίνεται κατά τις χημικές διεργασίες και συχνά ρυπαίνει και τη πηγή του.

1.1.3 Αρχές της Πράσινης Χημείας που παραβιάζονται κατά τη χρήση των οργανικών διαλυτών

Λαμβάνοντας υπόψιν τις ιδιότητες και τις επιπτώσεις από την χρήση των συμβατικών διαλυτών, οδηγούμαστε στο συμπέρασμα ότι παραβιάζονται τουλάχιστον έξι από τις δώδεκα αρχές της.

Παραβιάζονται λοιπόν οι αρχές της πρόληψης **(1)**, η προσπάθεια για δημιουργία ασφαλέστερων διαλυτών και βοηθητικών μέσων **(2)**, όπως και η προσπάθεια για μία βέλτιστη ενεργειακή αποτελεσματικότητα **(3)**. Επιπλέον, δεν γίνεται συνήθως χρήση ανανεώσιμων πρώτων υλών **(4)** και δεν λαμβάνεται καμία μέριμνα για μείωση των ενδιάμεσων παραγώγων **(5)**.

Τέλος, δεν τηρούνται οι παράμετροι ενεργούς πρόβλεψης ατυχημάτων **(6)**, παρά τα πρόσφατα τραγικά βιομηχανικά δυστυχήματα σε εργοστάσια πετροχημικών (Γιλίν Κίνας 2005, Τουλούζη Γαλλίας 2001, Τσανχούα Ταϊβάν 2000).

Η παρούσα Πράσινη προσέγγιση για την επιλογή ενός διαλύτη, επικεντρώνεται σε τρεις τομείς [7]:

1. Στην Αντικατάσταση των πλέον επικίνδυνων διαλυτών με πιο ασφαλείς συμβατικούς διαλύτες (π.χ. αιθυλική λακτάση, φθοριωμένοι διαλύτες).

2. Στην Τροποποίηση της δομής διαλυτών και αντιδραστηρίων ώστε να είναι εφικτή η χρήση νέων εναλλακτικών διαλυτών (π.χ. υπερκρίσιμου διοξειδίου του άνθρακα, υπερκρίσιμου νερού, ιοντικών υγρών).

3. Στην Κατάργηση εξ ολοκλήρου των διαλυτών, από διεργασίες στις οποίες δεν θεωρούνται απαραίτητοι.

1.2 Εκχύλιση Υγρού – Υγρού

Στη συνθετική οργανική χημεία προκύπτει συνήθως ένα ακατέργαστο μίγμα αντίδρασης σαν υδατικό διάλυμα ή αιώρημα. Η παραλαβή των οργανικών ουσιών από διαλύματα και αιωρήματα, γίνεται με την ανάμιξη του υδατικού μίγματος με ένα μη μιγνυόμενο με το νερό οργανικό διαλύτη. Η επιτυχία της μεθόδου αυτής, εξαρτάται από την διαφορετική διαλυτότητα που παρουσιάζει μία ουσία στους διάφορους διαλύτες. Το επιθυμητό προϊόν μεταφέρεται στην οργανική φάση και μπορεί να ανακτηθεί με απομάκρυνση του διαλύτη.



Σχήμα 3. Απεικόνιση εκχύλισης υγρού – υγρού με διαχωριστική χοάνη

Ουσιαστικά, η εκχύλιση υγρού – υγρού είναι μια διεργασία μεταφοράς μάζας στην οποία ένα υγρό διάλυμα (τροφοδοσία), έρχεται σε επαφή με ένα μη αναμίξιμο ή σχεδόν μη αναμίξιμο υγρό (διαλύτης), που συγγενεύει ή παρουσιάζει κάποια επιλεκτικότητα προς ένα ή περισσότερα από τα συστατικά της τροφοδοσίας. Από αυτήν την επαφή προκύπτουν το εκχύλισμα, το οποίο είναι το διάλυμα του διαλύτη εμπλουτισμένο με την επιθυμητή ουσία, και το υπόλειμμα του διαλύματος τροφοδοσίας που περιέχει μικρή ποσότητα της διαλυμένης ουσίας.

Παράγοντες που επηρεάζουν σημαντικά την βελτιστοποίηση και την μεγαλύτερη απόδοση της εκχύλισης, αποτελούν η επιλογή του κατάλληλου διαλύτη και οι συνθήκες της εκχύλισης.

1.2.1 Επιλογή του διαλύτη

Οι διαλύτες έχουν διαφορετική ικανότητα εκχύλισης που εξαρτάται από τη χημική δομή της διαλυμένης ουσίας. Ο συντελεστής εκχύλισης και η εκλεκτικότητα είναι οι σημαντικότερες παράμετροι που καθορίζουν τη επιλογή του διαλύτη.

Ο συντελεστής εκχύλισης K (ή συντελεστής κατανομής), ορίζεται ως ο λόγος των συγκεντρώσεων μίας ουσίας διαλυμένης σε δύο μη αναμιγνυόμενες υγρές φάσεις Α και Β, στη κατάσταση ισορροπίας

$$K = C_A/C_B$$

είναι σταθερός για δεδομένη θερμοκρασία και είναι χαρακτηριστικός για τη δεδομένη ένωση και το ζεύγος των διαλυτών, σε δεδομένη θερμοκρασία. Ουσιαστικά ο συντελεστής κατανομής, ισούται με το λόγο των διαλυτοτήτων της οργανικής ουσίας στους δύο μη μιγνυόμενους διαλύτες (Νόμος κατανομής του Nernst) [1].

Αν $K > 100$, αρκεί μία μόνο εκχύλιση για την παραλαβή της οργανικής ουσίας (Απλή εκχύλιση)

Αν $K < 100$, απαιτούνται πολλαπλές εκχυλίσεις και μάλιστα με μικρά ποσά διαλύτη (Πολλαπλή εκχύλιση)

Σε ορισμένες περιπτώσεις αυξημένης διαλυτότητας της οργανικής ουσίας στην υδατική φάση, προαπαιτείται προσθήκη ανόργανου άλατος π.χ. NaCl , με αποτέλεσμα τη ραγδαία μείωση της διαλυτότητας της ουσίας στο νερό, άρα της εύκολης παραλαβής της από τον οργανικό διαλύτη (Εξαλάτωση)

Η εκλεκτικότητα μπορεί να οριστεί ως η ικανότητα του διαλύτη να παραλαμβάνει το επιθυμητό συστατικό της τροφοδοσίας και να αφήνει τα υπόλοιπα συστατικά. Οι επιθυμητές ιδιότητες των διαλυτών είναι ο υψηλός συντελεστής εκχύλισης, η καλή εκλεκτικότητα προς τη διαλυτή ουσία και ελάχιστη ή μηδενική δυνατότητα ανάμιξης με το διάλυμα. Επίσης, ο διαλύτης πρέπει να ανακτάται εύκολα και να ανακυκλώνεται. Συνήθως, οι διαλύτες παρουσιάζουν κάποια ικανότητα ανάμιξης με το διάλυμα τροφοδοσίας, συνεπώς ο διαλύτης μπορεί να εκχυλίσει μία σημαντική ποσότητα διαλύματος τροφοδοσίας.

Άλλοι παράγοντες που πρέπει να λαμβάνονται υπόψη στην επιλογή του κατάλληλου διαλύτη είναι το σημείο ζέσεώς του, η πυκνότητά του, το ιξώδες, η διαβρωτικότητα, το εύφλεκτο, η τοξικότητα, η σταθερότητα, η συμβατότητα με το προϊόν, η διαθεσιμότητα και το κόστος του.

1.2.2 Συνθήκες εκχύλισης

Ανάλογα με τον τρόπο της εκχύλισης **η θερμοκρασία, το pH και ο χρόνος παραμονής** θα μπορούσαν να επιδράσουν στην απόδοση της εκχύλισης και την εκλεκτικότητα. Η πίεση έχει αμελητέα επιρροή στην απόδοση της εκχύλισης και επομένως οι περισσότερες εκχυλίσσεις πραγματοποιούνται σε ατμοσφαιρική πίεση.

Η θερμοκρασία μπορεί επίσης να χρησιμοποιηθεί ως μεταβλητή για να αλλάξει η εκλεκτικότητα. Μεγαλύτερες θερμοκρασίες χρησιμοποιούνται μερικές φορές, προκειμένου να κρατηθεί το ιξώδες χαμηλό και με αυτόν τον τρόπο να ελαχιστοποιηθεί η αντίσταση στη μεταφορά της μάζας. Άλλες παράμετροι που εξετάζονται είναι η εκλεκτικότητα, η αμοιβαία διαλυτότητα, η καταβύθιση των στερεών και η τάση ατμών.

Το pH είναι σημαντικός παράγοντας στις εκχυλίσσεις μετάλλων και βιολογικών ουσιών. Στις βιοεκχυλίσσεις (π.χ., πενικιλίνη) το pH διατηρείται σταθερό για να βελτιώσει το συντελεστή εκχύλισης και να ελαχιστοποιήσει την υποβάθμιση του προϊόντος. Στον διαχωρισμό που βασίζεται στην εκχύλιση των οργανικών μορίων, το pH μπορεί να διαδραματίσει έναν σημαντικό ρόλο (π.χ., διαχωρισμός κρεσολών). Μερικές φορές, ο ίδιος ο διαλύτης μπορεί να συμμετέχει σε ανεπιθύμητες αντιδράσεις υπό ορισμένες συνθήκες pH (π.χ., ο οξικός αιθυλεστέρας, παρουσία οξέων, μπορεί να υποστεί υδρόλυση προς οξικό οξύ και αιθανόλη).

Ο χρόνος παραμονής είναι μια σημαντική παράμετρος στις εκχυλίσσεις που λαμβάνουν χώρα αντιδράσεις (π.χ., διαχωρισμοί μετάλλων, εκχύλιση φορμαδεΰδης από υδατικά εκχυλίσματα) και στις διαδικασίες που περιλαμβάνουν βραχύβια συστατικά (π.χ., αντιβιοτικά & βιταμίνες).

1.2.3 Τεχνική της εκχύλισης

Η εκχύλιση υγρού – υγρού σημαίνει ότι κατά την διεργασία χρησιμοποιούνται δύο μη αναμίξιμα υγρά, που αποτελούν τις δύο υγρές φάσεις. Ορισμένες ουσίες είναι διαλυτές στην οργανική φάση ενώ άλλες είναι περισσότερο διαλυτές στην υδατική φάση [1] και [2].



Σχήμα 4. Εκχύλιση υγρού – υγρού σε διαχωριστική χοάνη

Η ανάμιξη των δύο φάσεων συμβαίνει σε διαχωριστική χοάνη. Προκαλείται αναταραχή ώστε οι δύο φάσεις να έλθουν σε στενή επαφή. Αποκαθίσταται η ισορροπία των διαλυμένων ουσιών στις δύο φάσεις και επέρχεται ο διαχωρισμός τους.

Στην φωτογραφία η κόκκινη φάση αποτελείται από κόκκινη έγχρωμη ουσία διαλυμένη σε νερό. Το νερό είναι μη αναμίξιμο με το διαφανές υγρό, το οποίο είναι διάλυμα μεθυλενοχλωριδίου (CH_2Cl_2). Το μεθυλενοχλωρίδιο είναι βαρύτερο από το νερό και επομένως ευρίσκεται κάτω από την υδατική φάση.

Η εκχύλιση υγρού - υγρού χρησιμοποιείται στην πυρηνική επανεπεξεργασία, στην παραγωγή ευαίσθητων οργανικών ενώσεων, στην επεξεργασία των αρωμάτων και στις βιομηχανίες φαρμάκων και τροφίμων. Σε βιομηχανικό επίπεδο εφαρμογών, αυτή η διαδικασία γίνεται συνεχώς με την άντληση ενός οργανικού και ενός υδατικού ρεύματος σε έναν αναμίκτη. Αυτός αναμιγνύει το οργανικό συστατικό με το υδατικό συστατικό και επιτρέπει την ανταλλαγή μεταξύ τους. Η μίξη συνεχίζεται έως ότου επιτευχθεί η ισορροπία. Μόλις η μεταφορά καταστεί πλήρης (άρα θα έχει επέλθει η ισορροπία), το μίγμα ρέει σε ένα δοχείο, όπου η οργανική και η υδατική φάση διαχωρίζονται. Η διαδικασία αυτή εφαρμόζεται συνήθως στην επεξεργασία του χαλκού και του ουρανίου, αλλά πολύ πρόσφατα και του ψευδαργύρου στο ορυχείο των Σκορπιών της Ναμίμπια στην Νότιο Αφρική.

1.3 Εκχύλιση στερεής φάσης (Solid Phase Extraction SPE)

Η εκχύλιση στερεής φάσης (SPE), αποτελεί μέθοδο εκχύλισης που χρησιμοποιεί μια στερεά φάση και μια υγρή για να απομονωθούν μία ή περισσότερες ουσίες από ένα διάλυμα. Χρησιμοποιείται συνήθως, για να καθαρισθεί ένα δείγμα πριν χρησιμοποιηθεί σε μια χρωματογραφική ή άλλη αναλυτική μέθοδο και για να προσδιορισθεί ποσοτικά κάποια διαλυτή ουσία σε ένα δείγμα.

Σύμφωνα με τη διαδικασία, η επιθυμητή ουσία περνά από τη στερεή φάση στην υγρή με τη βοήθεια κάποιου διαλύτη, απομακρύνονται τα ανεπιθύμητα συστατικά, και στη συνέχεια, παραλαμβάνεται η επιθυμητή ουσία από κάποιον άλλο διαλύτη.

Η δυνατότητα διαχωρισμού με την μέθοδο της εκχύλισης στερεής φάσης είναι βασισμένη στην χημική συγγένεια των επιθυμητών ή ανεπιθύμητων διαλυτών ουσιών ενός στερεού δείγματος σε μια υγρή, κινητή φάση η οποία διαπερνά το δείγμα. Οι ακαθαρσίες του δείγματος απομακρύνονται διά πλύσεως, ενώ ότι παραμένει διατηρείται στη στατική φάση, ή αντίστροφα. Τα κατάλοιπα που διατηρούνται στη στατική φάση μπορούν έπειτα να διαχωριστούν με εκχύλιση από την κασέτα εκχύλισης στερεάς φάσης με τον κατάλληλο διαλύτη.



Σχήμα 5. Χαρακτηριστική συσκευή πολλαπλής εκχύλισης στερεής φάσης

Η στατική φάση έχει την μορφή μίας κασέτας ενσωματωμένων συρίγγων τοποθετημένης σε κατάλληλη συσκευή, με δυνατότητα πολλαπλών ταυτόχρονων εκχυλίσεων. Η συσκευή επιτρέπει σε πολλά δείγματα να υποβληθούν σε ταυτόχρονη επεξεργασία. Μια χαρακτηριστική συσκευή πολλαπλών εκχυλίσεων αποτελείται από μέχρι και 24 προσαρμοσμένες σύριγγες. Οι περισσότερες συσκευές πολλαπλών εκχυλίσεων είναι εξοπλισμένες με αντλία κενού η οποία επιταχύνει τη

διαδικασία εκχύλισης με αναρρόφηση του υγρού δείγματος διά μέσου της στατικής φάσης. Τα κατάλοιπα συλλέγονται στους σωλήνες δειγμάτων αφού διαπεράσουν την στατική φάση.

Οι κασέτες με τις σύριγγες εκχύλισης, είναι διαθέσιμες με ποικίλες στατικές φάσεις, κάθε μια από τις οποίες μπορεί να διαχωρίσει τα κατάλοιπα σύμφωνα με τις χημικές τους ιδιότητες. Οι περισσότερες στατικές φάσεις είναι βασισμένες στο πυρίτιο που παρουσιάζει μία χημική συγγένεια με συγκεκριμένες λειτουργικές ομάδες. Μερικές από αυτές τις λειτουργικές ομάδες περιλαμβάνουν τις αλυσίδες υδρογονανθράκων μεταβλητού μήκους, του τεσσάρων καταστάσεων αμμωνίου ή των αμινο - ομάδων (για την ανταλλαγή ανιόντων), και του σουλφονικού οξέος ή των καρβοξυλικών ομάδων (για την ανταλλαγή κατιόντων).

Η εκχύλιση στερεής φάσης μπορεί επίσης να χρησιμοποιηθεί, για να απομονώσει τα κατάλοιπα ενδιαφέροντος από μια ευρεία ποικιλία στερεών μητρών, συμπεριλαμβανομένων των φυτικών ιστών, των ούρων, του αίματος, των δειγματοληψιών ύδατος, των ποτών, του χύματος, του ζωικού ιστού, και των προϊόντων διατροφής.

Η εκχύλιση στερεής φάσης, αποτελεί ουσιαστικά τον κύριο τρόπο παραλαβής των φυσικών προϊόντων από τις πρωτογενείς πηγές τους. Απλός εργαστηριακός τρόπος εκχύλισης μίας επιθυμητής διαλυτής ουσίας που ευρίσκεται μέσα σε μία στερεή μήτρα είναι, να αφηθεί το δείγμα σε επαφή με κατάλληλο διαλύτη σε πωματισμένη φιάλη για αρκετό χρονικό διάστημα.

Τις περισσότερες φορές όμως, απαιτείται εμπλουτισμός του παραγομένου διαλύματος της επιθυμητής ουσίας. Το γεγονός επιτυγχάνεται με επαναλαμβανόμενες εκχυλίσεις του δείγματος από κάποιον υγρό θερμό διαλύτη και στη συνέχεια συλλογή της επιθυμητής ουσίας με απόχυση ή διήθηση του θερμού μίγματος (Συσκευή Soxhlet).

Καθοριστικός παράγων στη διαδικασία εκχύλισης είναι ο χρησιμοποιούμενος διαλύτης, ο οποίος θα πρέπει [1] και [2]:

- **Να διαλύει εκλεκτικά την επιθυμητή οργανική ουσία**
- **Να μην αντιδρά με αυτήν**
- **Να απομακρύνεται εύκολα**
- **Να ανακτάται εύκολα**
- **Να ανακυκλώνεται**
- **Να μην είναι εύφλεκτος και τοξικός**

1.3.1 Εκχύλιση με τη μέθοδο Soxhlet

Ο πρώτος εκχυλιστήρας πολλαπλών διαδοχικών εκχυλίσεων οργανικών ενώσεων με χρήση θερμού νερού, όπως ανακοινώθηκε από τον William B. Jensen, χρησιμοποιήθηκε το 3500 π.Χ. στην Μεσοποταμία. Ο Γάλλος Anselme Payen, θεωρείται ο σκαπανέας των διαδοχικών συνεχών εκχυλίσεων ήδη από το 1830.

Ο εκχυλιστήρας Soxhlet είναι τμήμα μίας εργαστηριακής συσκευής που εφευρέθηκε το 1879 από τον Franz von Soxhlet. Σχεδιάστηκε αρχικά για την εκχύλιση των λιπιδίων από στερεές μήτρες, εν τούτοις ένας εκχυλιστήρας Soxhlet δεν περιορίζεται μόνο στην εκχύλιση των λιπιδίων. Χαρακτηριστικά, μία εκχύλιση τύπου Soxhlet εφαρμόζεται μόνον όταν η επιθυμητή ουσία παρουσιάζει μία περιορισμένη διαλυτότητα σε έναν συγκεκριμένο διαλύτη, και οι προσμίξεις παραμένουν αδιάλυτες στον ίδιο διαλύτη. Εάν η επιθυμητή ουσία παρουσιάζει μία υψηλή διαλυτότητα σε έναν διαλύτη, αρκεί μια απλή διήθηση μετά την διάλυσή της στον διαλύτη, ώστε να διαχωρισθεί από τις αδιάλυτες προσμίξεις.



Σχήμα 6. Σχηματική απεικόνιση ενός εκχυλιστήρα Soxhlet

1. Αναδευτήρας 2. Υποδοχέας 3. Βραχίονας απόσταξης
4. Φυσίγγειο θαλάμου εκχύλισης 5. Δείγμα στερεής μήτρας
6. Σιφώνι 7. Εξοδος σιφωνίου 8. Εξάρτημα εκτόνωσης πίεσης
9. Ψυκτήρας 10. Είσοδος κρύου νερού 11. Εξοδος κρύου νερού

Χρησιμοποιώντας μία συσκευή Soxhlet συνεχούς λειτουργίας για εκχυλίσσεις στερεών μητρών, είναι εφικτή η εκχύλιση μεγάλων ποσοτήτων της επιθυμητής ουσίας, με σχετικά μικρή ποσότητα κατάλληλου διαλύτη. Ο διαλύτης μπορεί να είναι αιθέρας συνήθως, ή ένας οποιοσδήποτε υγρός οργανικός διαλύτης. Το στερεό δείγμα (5) της μήτρας, που περιέχει μερικές από τις επιθυμητές διαλυτές ουσίες που θα εκχυλισθούν, τοποθετείται μέσα σε ένα ειδικό φυσιγγείο (4) από παχύ διηθητικό χαρτί ευρισκόμενο μέσα στον κεντρικό θάλαμο του εκχυλιστήρα.

Ο εκχυλιστήρας Soxhlet προσαρμόζεται επάνω σε μία σφαιρική φιάλη (2), τον υποδοχέα. Ο υποδοχέας δεν πρέπει να πληρούται εντελώς με διαλύτη, αλλά ο χρησιμοποιούμενος όγκος διαλύτη πρέπει να είναι συνήθως τριπλάσιος ή τετραπλάσιος του όγκου του θαλάμου εκχύλισης. Ο υποδοχέας με τον περιεχόμενο διαλύτη θερμαίνονται και οι ατμοί του διαλύτη διέρχονται μέσα από τον βραχίονα απόσταξης (3) και γεμίζουν τον κύριο θάλαμο του εκχυλιστήρα. Ακολουθώντας φθάνουν στον ψυκτήρα (9), όπου υγροποιούνται με χρήση κυκλώματος κρύου νερού.

Οι σταγόνες του υγρού πλέον διαλύτη πέφτουν επάνω στο δείγμα της στερεής μήτρας (5) και παραλαμβάνουν μέρος της εκχυλιζόμενης επιθυμητής ουσίας. Μόλις ο διαλύτης φθάσει στην κεφαλή του σιφωνίου (6), προκαλεί σιφωνισμό και επιστρέφει πάλι στον υποδοχέα. Ακολουθεί ο ίδιος κύκλος ανακυκλοφορίας του διαλύτη με διαδοχικές επαναλαμβανόμενες αποστάξεις του, με επακόλουθο τις επαναλαμβανόμενες εκχυλίσσεις της επιθυμητής ουσίας. Ο κύκλος αυτός επαναλαμβάνεται επί πολλές ώρες, ακόμη και ημέρες, με αποτέλεσμα τον εμπλουτισμό του διαλύματος μέσα στον υποδοχέα (2).

Κατά την διάρκεια κάθε κύκλου, ένα ποσοστό της μη πτητικής ουσίας διαλύεται στον διαλύτη. Μετά από αρκετούς κύκλους η επιθυμητή ουσία συγκεντρώνεται στον υποδοχέα. Το πλεονέκτημα αυτής της μεθόδου είναι ότι, παρά τις πολλές επαναλαμβανόμενες διελεύσεις του θερμού διαλύτη μέσα από την μήτρα, ένα μικρό μόνο τμήμα του διαλύτη ανακυκλώνεται. Μειονέκτημα αποτελεί, η υπερθέρμανση του διαλύτη ορισμένες φορές.

Μετά το πέρας της εκχύλισης, σε περιπτώσεις ειδικά που το σημείο ζέσεως του διαλύτη κυμαίνεται γύρω στους 100 °C και είναι μάλιστα μικρότερο από το σημείο ζέσεως της στερεής ουσίας που βρίσκεται διαλυμένη εντός αυτού, ο διαλύτης απομακρύνεται συνήθως, με την μέθοδο της περιστροφικής εξάτμισης,

και μπορεί να επαναχρησιμοποιηθεί. Η επιθυμητή ουσία συλλέγεται μέσα στην περιστρεφόμενη φιάλη μετά την διακοπή του κενού. Οι αδιάλυτες ουσίες που περιέχονται στην στερεή μήτρα, παραμένουν στο φυσίγγιο, από όπου και απομακρύνονται [2].

Η συσκευή Soxhlet, μπορεί επίσης να χρησιμοποιηθεί με ορισμένες τροποποιήσεις και για την εκχύλιση υγρών με διαλύτες ελαφρύτερους από το νερό, ενώ για την εκχύλιση υγρών με διαλύτες βαρύτερους από το νερό (π.χ. υδατικά διαλύματα που εκχυλίζονται με χλωροφόρμιο), χρησιμοποιείται άλλος τύπος συσκευών με ανάλογη αρχή λειτουργίας.

1.3.2 Πλεονεκτήματα της εκχύλισης στερεής φάσης

Η εκχύλιση στερεάς φάσης (SPE) χρησιμοποιείται ευρέως για τον καθαρισμό δειγμάτων από πολλές και σύνθετες ουσίες που βρίσκονται σε μικρές ποσότητες στο δείγμα της στερεής μήτρας. Έναντι της κλασικής εκχύλισης υγρού-υγρού που χρησιμοποιεί τη διαχωριστική χοάνη, παρουσιάζει ορισμένα πλεονεκτήματα όπως:

- **Μειωμένος εργαστηριακός χρόνος**
- **Εύκολος χειρισμός**
- **Μικρότερο ποσό απαιτούμενου διαλύτη, χωρίς να γίνεται σπατάλη μεγάλων ποσοτήτων οργανικών διαλυτών**
- **Υψηλότερος συντελεστής συγκέντρωσης**
- **Εύκολη αυτοματοποίηση**
- **Αποφυγή προβλημάτων όπως οι ελλειπείς διαχωρισμοί φάσεων, οι μη ικανοποιητικές ανακτήσεις ουσιών και ο σχηματισμός γαλακτώματος όπως συμβαίνει συχνά στις εκχυλίσσεις υγρού-υγρού.**

2. Υπερκρίσιμα ρευστά

2. Υπερκρίσιμα ρευστά

Τα τελευταία χρόνια, έχει επεκταθεί αλματωδώς η χρήση της εκχύλισης με υπερκρίσιμα ρευστά για την ανάκτηση διαφόρων οργανικών ουσιών από υγρές και στερεές μήτρες. Η τεχνική αυτή παρουσιάζει ορισμένα σημαντικά πλεονεκτήματα συγκριτικά με τις συμβατικές μεθόδους διαχωρισμού, οφειλόμενα κατά πολύ στις μοναδικές φυσικές ιδιότητες των υπερκρίσιμων ρευστών.

Τα υπερκρίσιμα αυτά ρευστά παρουσιάζουν πυκνότητα παραπλήσια αυτής των υγρών, αλλά ταυτόχρονα το ιξώδες και η ικανότητα διάχυσής τους παραμένουν σε τιμές αντίστοιχες αυτές των αερίων.

Η επανάκτηση δε των υπερκρίσιμων διαλυτών επιτυγχάνεται εύκολα μετά την εκχύλιση, με μία απλή μείωση της τιμής της πίεσης άρα και εξαέρωσης του διαλύτη, καθότι η πλειονότητα των υπερκρίσιμων διαλυτών είναι αέρια σε κανονικές συνθήκες πίεσης και θερμοκρασίας.

Εξαιτίας λοιπόν αυτών των ασυνήθιστων ιδιοτήτων τους όπως προαναφέρθηκε, αποτελούν πλέον βασικούς διαλύτες στις διεργασίες επεξεργασίας τροφίμων (απομάκρυνση καφεΐνης, λιπιδίων κ.α.), στη βιομηχανία αρωμάτων (λήψη αρωματικών αιθερίων ελαίων), στη φαρμακοβιομηχανία (εκχυλίσματα φυτικών πρώτων υλών), στις χημικές βιομηχανίες (παραγωγή πολυαιθυλενίου), στο στεγνό καθαρισμό των ρούχων, αλλά και στη βιομηχανία τσιμέντου (παρακράτηση ύδατος).

Τα τελευταία δε χρόνια βρίσκονται σε στάδιο ανάπτυξης διεργασίες καθαρισμού ρυπασμένων εδαφών και περιοχών επιβλαβών αποβλήτων. Η αποτέφρωση, η έκπλυση, η βιοαποικοδόμηση, η απομόνωση, η στερεοποίηση και ειδικά η εκχύλιση με διαλύτες αποτελούν δυναμικές μεθόδους αποκατάστασης ρυπασμένων εδαφών.

Για να γίνουν κατανοητές οι διεργασίες με τα υπερκρίσιμα ρευστά, ειδικότερα στη συγκεκριμένη εργασία η εκχύλιση με το υπερκρίσιμο διοξείδιο του άνθρακα, πρέπει να ορισθούν με σαφή τρόπο οι έννοιες και οι συνθήκες της κρίσιμης κατάστασης ενός αερίου καθώς και οι χαρακτηριστικές ιδιότητες που αποκτά αυτό ευρισκόμενο στην κρίσιμη και υπερκρίσιμη κατάστασή του.

2.1 Ιστορική αναδρομή

Το 1822 ο Γάλλος Cagnaird de la Tour, ανακάλυψε ότι εάν κάποιο αέριο θερμανθεί πάνω από μία συγκεκριμένη θερμοκρασία, οσονδήποτε μεγάλη πίεση και εάν εφαρμοσθεί, το αέριο αυτό δεν μπορεί να υγροποιηθεί. Η θερμοκρασία αυτή εκλήθη τότε σημείο Cagnaird de la Tour [4].

Τώρα πλέον η θερμοκρασία αυτή καλείται κρίσιμη θερμοκρασία T_c , και η αντίστοιχη χαμηλότερη εφαρμοζόμενη πίεση καλείται κρίσιμη πίεση P_c . Κάθε αέριο που υπερβαίνει τις συνθήκες αυτές, καλείται αέριο σε υπερκρίσιμη κατάσταση.

Το 1880 ο Van der Waals κατόρθωσε να εξηγήσει την ύπαρξη ενός κρίσιμου σημείου κατά την αλληλομετάπτωση των πραγματικών αερίων από την αέρια στην υγρή κατάσταση και να ορίσει την Αρχή της συνέχειας των καταστάσεων, τιμηθείς με το Νόμπελ Χημείας το 1910.



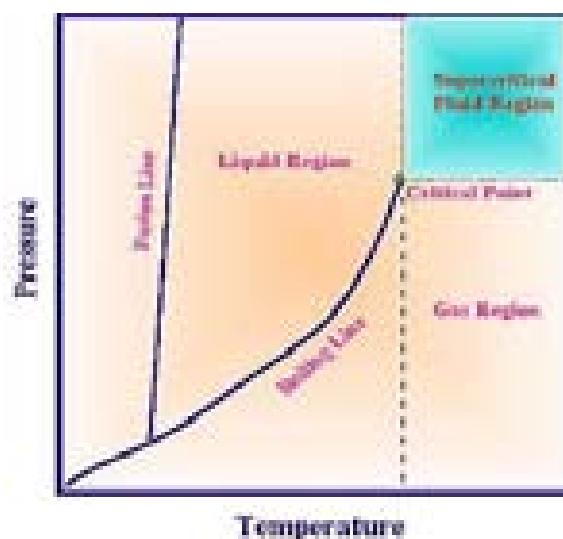
Van der Waals

2.2 Ορισμός κρίσιμης κατάστασης ρευστού

Υπό κανονικές συνθήκες θερμοκρασίας και πίεσης, κάθε αέριο συμπιεζόμενο μετατρέπεται σε υγρό [3].

Επίσης για κάθε αέριο υπάρχει μία χαρακτηριστική θερμοκρασία πάνω από την οποία είναι αδύνατο να υγροποιηθεί, όσο μεγάλη πίεση και αν ασκηθεί. Η θερμοκρασία αυτή λέγεται κρίσιμη θερμοκρασία T_c και η αντίστοιχη πίεση που απαιτείται για την υγροποίηση του, λέγεται κρίσιμη πίεση P_c .

Ο όγκος που καταλαμβάνει ένα mole του αερίου, όταν βρίσκεται υπό την κρίσιμη πίεση και την κρίσιμη θερμοκρασία λέγεται κρίσιμος όγκος V_c .

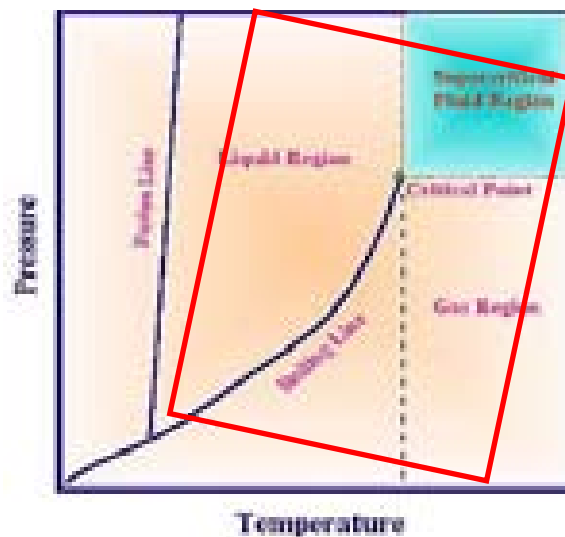


Σχήμα 8. Διάγραμμα φάσεων και κρίσιμο σημείο του διοξειδίου του άνθρακα σε άξονες P-T

Το ανωτέρω διάγραμμα φάσεων του διοξειδίου του άνθρακα, απεικονίζεται σε άξονες πίεσης και θερμοκρασίας, P-T. Στο διάγραμμα αυτό διακρίνεται η καμπύλη ζέσεως, που ορίζει τις συνθήκες κάτω από τις οποίες συνυπάρχουν η αέρια και η υγρή φάση και το κρίσιμο σημείο, στο οποίο σταματά και εξαφανίζεται ο διαχωρισμός μεταξύ των δύο φάσεων. Η κάθετη διάστικτη γραμμή είναι η κρίσιμη ισόθερμη για $T=T_c$. Κάθε σημείο της καμπύλης ζέσεως έχει συντεταγμένες που αποτελούν τις κοινές τιμές της πίεσης και της θερμοκρασίας τόσο της αέριας, όσο και της υγρής φάσης.

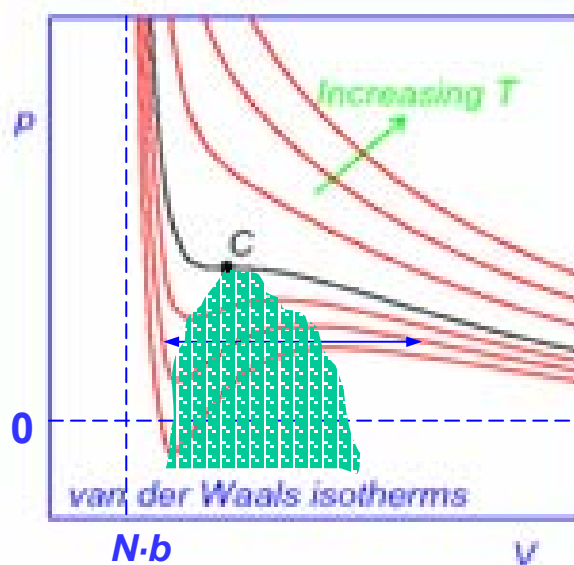
Εάν υγρό διοξείδιο του άνθρακα θερμανθεί ισοβαρώς υπό πίεση μεγαλύτερη της κρίσιμης, διαστέλλεται και μεταπίπτει σε μία κατάσταση "τύπου πυκνού αερίου" χωρίς όμως να συμβεί αλλαγή φάσης, που ονομάζεται υπερκρίσιμη κατάσταση (γαλάζια περιοχή του σχήματος 8). Οι Andrews και Van der Waals ονόμασαν το φαινόμενο αυτό Συνέχεια των καταστάσεων [5].

Για να κατανοήσει όμως κάποιος τι συμβαίνει γύρω από την περιοχή του κρίσιμου σημείου του διοξειδίου του άνθρακα και κάθε άλλου πραγματικού αερίου, θα πρέπει να γίνει η γραφική παράσταση της ίδιας περιοχής του διαγράμματος φάσεων που περικλείεται μέσα στο κόκκινο παραλληλόγραμμο (σχήμα 9), αλλά πλέον ως προς άξονες πίεσης και όγκου, P-V.



Σχήμα 9. Διάγραμμα φάσεων ως προς άξονες P-T

Η ζητούμενη γραφική παράσταση της συγκεκριμένης περιοχής, ως προς άξονες P-V, ορίζεται στο παρακάτω σχήμα 10, παριστάνει τις ισόθερμες Van der Waals για το διοξείδιο του άνθρακα σε διάφορες θερμοκρασίες και έχει μορφή εντελώς διαφορετική από την αντίστοιχη που έχει στην απεικόνιση του σχήματος 9. Φαίνεται αμέσως ότι η ενιαία καμπύλη της τάσης ατμών του σχήματος 9, έχει λάβει πλέον διττή μορφή, με δύο κλάδους (είναι στο σχήμα 10 οι δύο κυρτές πλευρές του πράσινου θόλου με κορυφή το κρίσιμο σημείο), έναν για την αέρια και έναν για την υγρή κατάσταση, κλάδοι που τέμνονται στο κρίσιμο σημείο (C), σημείο στο οποίο εξαφανίζεται ο διαχωρισμός φάσεων. Τώρα πλέον, οι συνυπάρχουσες καταστάσεις η αέρια και η υγρή, έχουν την ίδια πίεση αλλά διαφορετικούς μοριακούς όγκους και επομένως η ισόθερμη συμπίεστότητα απειρίζεται κατά μήκος της περιοχής συνύπαρξης των δύο φάσεων.



Σχήμα 10. Διάγραμμα φάσεων, κρίσιμο σημείο, και ισόθερμες Van der Waals του διοξειδίου του άνθρακα σε άξονες P-V

Αυτή η εντελώς διαφορετική απεικόνιση της ίδιας περιοχής, των σχημάτων 9 και 10, συμβαίνει διότι ο όγκος, όπως και η πυκνότητα, η ενθαλπία, η ενέργεια και η εντροπία, όλες πρώτες παράγωγοι της ελεύθερης ενέργειας Helmholtz ή Gibbs, είναι μεταβλητές πολύ διαφορετικές, συγκρινόμενες με την πίεση ή την θερμοκρασία [5].

Η πίεση, η θερμοκρασία και το χημικό δυναμικό, που καλούνται μεταβλητές πεδίου, έχουν τιμές ίσες στις συνυπάρχουσες φάσεις, γεγονός που δεν συμβαίνει με τον όγκο, όπως επίσης και με την πυκνότητα, την ενθαλπία, την ενέργεια και την εντροπία, όλες καλούμενες μεταβλητές πυκνότητας.

Στο διάγραμμα του σχήματος 10, παρατηρεί κανείς ότι κάθε ισοβαρής ευθεία, κάτω από το κρίσιμο σημείο (C), παράλληλη προς τον άξονα του όγκου, τέμνει τις ισόθερμες σε τρία σημεία. Τα δύο ακραία σημεία τομής ορίζονται από τα γαλάζια βέλη και το τρίτο σημείο τομής, είναι το ενδιάμεσο σημείο του γαλάζιου ευθύγραμμου τμήματος.

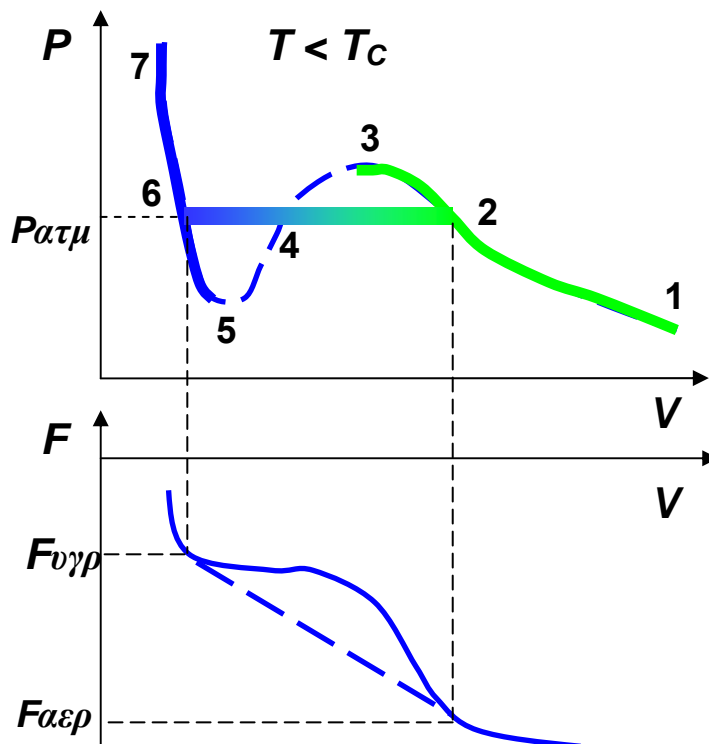
Αυτά τα τρία σημεία τομής, ορίζουν ουσιαστικά τρεις τιμές όγκου, οι οποίες αποτελούν ρίζες της τριτοβάθμιας εξίσωσης Van der Waals [3]

$$P = RT / (V-b) - a / V^2 \quad (\text{για ένα mole αερίου}) \quad (\text{Σχέση 1})$$

που ισχύει για τα πραγματικά αέρια, για πιέσεις μέχρι περίπου 100 bar.

Τα a και b είναι σταθερές χαρακτηριστικές του κάθε αερίου. Για το διοξείδιο του άνθρακα είναι: $a = 3.592 \text{ lit}^2 \text{ atm/mole}^2$ και $b = 0.04267 \text{ lit/mole}$.

Από τις τρεις αυτές τιμές του όγκου, οι δύο μόνον έχουν φυσική σημασία. Οι δύο αυτές τιμές ανήκουν στις τιμές του όγκου της υγρής και της αέριας φάσης αντίστοιχα. Αν απομονωθεί η συγκεκριμένη ισόθερμη για να υπάρχει μεγαλύτερη ευκρίνεια, καταλήγουμε στο σχήμα 11.



Σχήμα 11. Διάγραμμα ισόθερμης ευρισκόμενης κάτω από το κρίσιμο σημείο

Οι τρεις τιμές λοιπόν του όγκου, ορίζονται στις θέσεις 6,4, και 2. Οι δύο τιμές του όγκου που έχουν φυσική σημασία, ορίζονται στις θέσεις 6 και 2. Η τιμή του όγκου στη θέση 6 αντιστοιχεί στην υγρή φάση και η τιμή του όγκου στη θέση 2, στην αέρια φάση. Επομένως οι συνυπάρχουσες αέρια και υγρή φάσεις έχουν την ίδια πίεση αλλά διαφορετικούς μοριακούς όγκους άρα και διαφορετικές πυκνότητες. Ο κλάδος 2-3-4-5-6 της ισόθερμης, θεωρητικά, θα πρέπει να παριστάνεται με καμπύλη γραμμή για να συμφωνεί με την Αρχή της συνέχειας των καταστάσεων του Van der Waals, κατά την οποία δεν υπάρχει σαφής διάκριση μεταξύ αέριας και υγρής φάσης, όπως επίσης ότι οι δύο αυτές καταστάσεις αλληλομετατρέπονται κατά συνεχή τρόπο. Πειραματικά όμως η μετάβαση αυτή από την αέρια στην υγρή φάση και αντιστρόφως, τουλάχιστον για θερμοκρασίες $T < T_c$, δεν μπορεί να συντελεσθεί κατά συνεχή τρόπο, αλλά συμβαίνει απότομα. Αυτό γίνεται κατανοητό αν αναλυθεί ο κλάδος 2-3-4-5-6 σε επί μέρους τμήματα. Το τμήμα 2-3 του κλάδου της ισόθερμης αντιστοιχεί σε υπέρκορους ατμούς, ενώ το τμήμα 5-6 αντιστοιχεί σε υπέρθερμο υγρό. Και οι δύο όμως αυτές καταστάσεις είναι μετασταθείς και με την παραμικρή μεταβολή της πίεσης ή της θερμοκρασίας του συστήματος μεταπίπτουν στη σταθερή κατάσταση, που είναι η φάση

συνύπαρξης υγρού και στερεού. Τέλος το τμήμα 3-4-5 του κλάδου, παρουσιάζει θετική κλίση, άρα αρνητική συμπιεστότητα, γεγονός ανέφικτο για πραγματική ισόθερμη. Το σύστημα καθίσταται ασταθές σε ενδεχόμενο διαχωρισμό φάσεων. Τα μόρια του ρευστού ελαχιστοποιούν τότε την ελεύθερη ενέργειά τους, αρνούμενα να βρεθούν σε μία ενιαία ομογενή φάση στην περιοχή που ορίζεται μεταξύ των δύο τιμών του όγκου στα σημεία 5 και 3, και προτιμούν να μεταπέσουν στη σταθερή κατάσταση συνύπαρξης των δύο ξεχωριστών φάσεων της υγρής και της αέριας που βρίσκονται σε ισορροπία. Για τους παραπάνω λόγους, ο κλάδος 2-3-4-5-6 της ισόθερμης συνηθίζεται να παριστάνεται με ευθύγραμμο τμήμα 6-4-2 και όχι με καμπύλη. Το ευθύγραμμο αυτό τμήμα, απεικονίζει την ασυνεχή συμπεριφορά της σταθερής αυτής κατάστασης του διοξειδίου του άνθρακα, όπου συνυπάρχουν σε ισορροπία η αέρια και υγρή φάση και στην οποία ουσιαστικά απειρίζεται η ισόθερμη συμπιεστότητος [5] και [3].

Από τα διαγράμματα λοιπόν των σχημάτων 10 και 11 συμπεραίνει κανείς δύο στοιχεία: μία τυχαία ισόθερμη αρκετά κάτω από το κρίσιμο σημείο παρουσιάζει ένα πραγματικό μέγιστο στη θέση 3 και ένα πραγματικό ελάχιστο στη θέση 5, στην ισόθερμη όμως που διέρχεται από το κρίσιμο σημείο (η μαύρη καμπύλη που διέρχεται από το σημείο (C) στο σχήμα 10) το μέγιστο και το ελάχιστο συμπίπτουν.

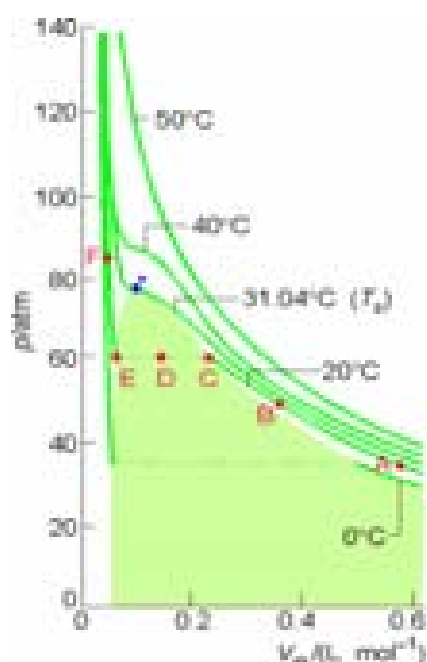
Επομένως και η πρώτη και η δεύτερη παράγωγος της πίεσης ως προς τον όγκο θα μηδενίζονται:

$$(\partial P / \partial V)_T = 0 \quad \text{και} \quad (\partial^2 P / \partial V^2)_T = 0 \quad (\text{Σχέση 2})$$

Συνεπώς η ισόθερμη του κρίσιμου σημείου παρουσιάζει σημείο καμπής, στο οποίο η εφαπτόμενη είναι παράλληλη προς τον άξονα του όγκου V , άρα η κλίση της είναι μηδέν, άρα η η ισόθερμη συμπιεστότητας απειρίζεται. Στην περίπτωση αυτή η εξίσωση Van der Waals έχει μόνο μία πραγματική ρίζα, τον κρίσιμο όγκο V_k (και δύο άλλες φανταστικές). Η πυκνότητα του ρευστού αποκτά την κρίσιμη τιμή της ρ_k (ή n_k) και αρχίζει να ομοιάζει με αυτή ενός πυκνού αερίου. Ουσιαστικά η κρίσιμη ισόθερμη αντιπροσωπεύει ένα όριο μεταξύ των ισόθερμων κατά μήκος των οποίων δεν εκδηλώνεται μετατροπή φάσεων (πάνω από το κρίσιμο σημείο) και αυτών στις οποίες εκδηλώνεται μετατροπή φάσεων (κάτω από το κρίσιμο σημείο) [5].

Όλες οι υπερκρίσιμες ισόθερμες αντιθέτως, έχουν καθορισμένη κλίση σε όλα τα σημεία τους αλλά η κλίση αυτή είναι πολύ μικρή, επομένως η συμπιεστότητα πολύ μεγάλη στην περιοχή που γειτνιάζει με την κρίσιμη ισόχωρη.

Το ρευστό με κατάλληλες διαμορφώσεις της πίεσης και της θερμοκρασίας, μετασχηματίζεται μεταξύ μίας κατάστασης που εμφανίζει πυκνότητα υγρού και μίας που εμφανίζει πυκνότητα αερίου, χωρίς να μεσολαβεί μία πραγματική διεπιφάνεια. Όσο περισσότερο μάλιστα απέχει μία υπερκρίσιμη ισόθερμη από το κρίσιμο σημείο, τόσο ευκολότερα μπορεί κανείς να επιτύχει επιθυμητές πυκνότητες του ρευστού με κατάλληλες ήπιες διαμορφώσεις της πίεσης και της θερμοκρασίας. Στην υπερκρίσιμη περιοχή του διοξειδίου του άνθρακα μπορούν λοιπόν να επιτευχθούν ενδιάμεσες επιλεκτικές τιμές πυκνότητας που δεν είναι διαθέσιμες στις υποκρίσιμες συνθήκες, γεγονός που αποτελεί το μυστικό της επιτυχίας των εκχυλίσεων με υπερκρίσιμο διοξείδιο του άνθρακα.



Σχήμα 12. Διάγραμμα ισόθερμων του διοξειδίου του άνθρακα σε άξονες P-V

Το σχεδιάγραμμα του σχήματος 12, κρίνεται τελικά το σωστότερο για την πραγματική απεικόνιση των ισόθερμων του διοξειδίου του άνθρακα τόσο για την υποκρίσιμη όσο και για την υπερκρίσιμη περιοχή του. Το κρίσιμο σημείο απεικονίζεται με την γαλάζια κουκίδα. Οι ισόθερμες που βρίσκονται αρκετά μακριά από το κρίσιμο σημείο, στους 50 °C π.χ. ομοιάζουν πολύ με αυτές των τελείων αερίων.

2.3 Μαθηματικές συνθήκες κρίσιμης κατάστασης ρευστού

Οι συνθήκες για να θεωρηθεί ένα σημείο μίας ισόθερμης καμπύλης, ως κρίσιμο σημείο, να παρουσιάζει δηλαδή μηδενική κλίση ορίσθηκαν ήδη από τις σχέσεις:

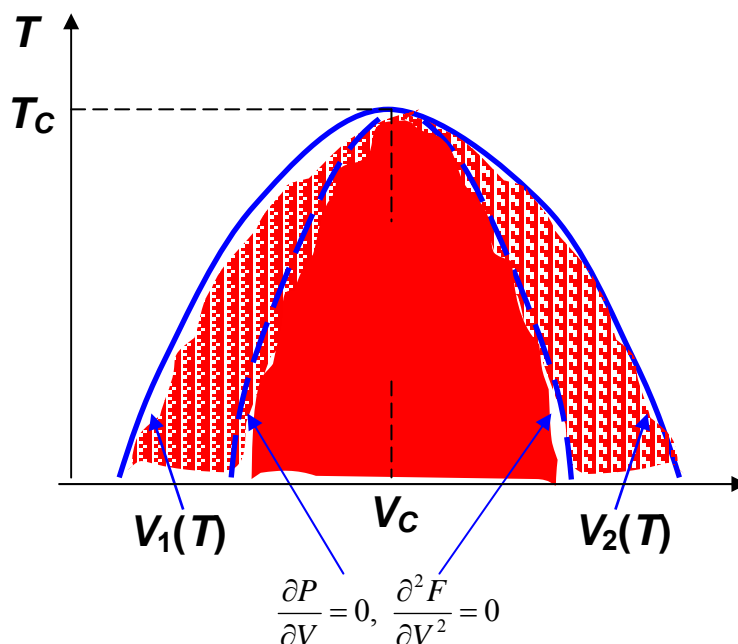
$$(\partial P / \partial V)_T = 0 \quad \text{και} \quad (\partial^2 P / \partial V^2)_T = 0$$

Όπως επίσης ειπώθηκε, το κρίσιμο σημείο ενός ρευστού εκφράζει την αρχή της αστάθειας του συστήματος, ώστε να μεταπέσει αυτό στη σταθερή κατάσταση συνύπαρξης αέριας και υγρής φάσης. Τα μόρια του ρευστού τότε προσπαθούν να ελαχιστοποιήσουν την ελεύθερη ενέργειά τους. Επειδή η μεταβλητή του όγκου είναι πρώτη παράγωγος της ελεύθερης ενέργειας Helmholtz, οι σχέσεις 2 μπορούν να συνδυασθούν με την ελεύθερη ενέργεια και να προκύψουν οι σχέσεις [5]:

$$(\partial P / \partial V)_T \equiv - (\partial^2 F / \partial V^2)_T = 0 \quad (\text{Σχέση 3})$$

$$(\partial^2 P / \partial V^2)_T \equiv - (\partial^3 F / \partial V^3)_T = 0 \quad (\text{Σχέση 4})$$

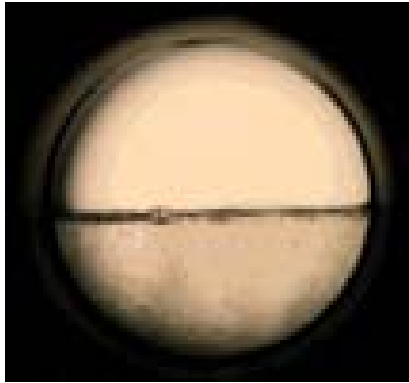
όπου F η ελεύθερη ενέργεια Helmholtz των μορίων του ρευστού. Η σχέση 3 καθορίζει την επίτευξη του ορίου της μηχανικής σταθερότητας και η σχέση 4 εξασφαλίζει την κυρτότητα της καμπύλης της ελεύθερης ενέργειας F .



Σχήμα 13. Διάγραμμα φάσεων σε άξονες θερμοκρασίας και όγκου, T-V

2.4 Ιδιότητες των υπερκρίσιμων ρευστών

Κάθε αέριο του οποίου, οι τιμές θερμοκρασίας και πίεσης υπερβαίνουν ταυτόχρονα τις κρίσιμες τιμές, καλείται αέριο σε υπερκρίσιμη κατάσταση ή υπερκρίσιμο ρευστό. Κάθε υπερκρίσιμο ρευστό βρίσκεται σε μία μοναδική ενιαία φάση, που παρουσιάζει χαρακτηριστικά μεταξύ αυτών των αερίων και αυτών των υγρών. Μέσα σε θάλαμο – αντιδραστήρα πολύ υψηλών πιέσεων, είναι δυνατόν να παρατηρηθεί η δημιουργία υπερκρίσιμης κατάστασης του διοξειδίου του άνθρακα.



(α)

Στην αρχή διακρίνονται οι δύο ξεχωριστές φάσεις του διοξειδίου του άνθρακα, η αέρια και η υγρή. Ο μηνίσκος διακρίνεται καθαρά στη διεπιφάνεια.



(β)

Με την αύξηση της θερμοκρασίας, υπό σταθερή πίεση μεγαλύτερη της κρίσιμης τιμής, ο μηνίσκος αρχίζει σταδιακά να εξαφανίζεται.



(γ)

Με περαιτέρω αύξηση της θερμοκρασίας οι πυκνότητες του αερίου και του υγρού τείνουν να εξωμειωθούν. Ο μηνίσκος αν και λίγο ορατός υπάρχει ακόμη.

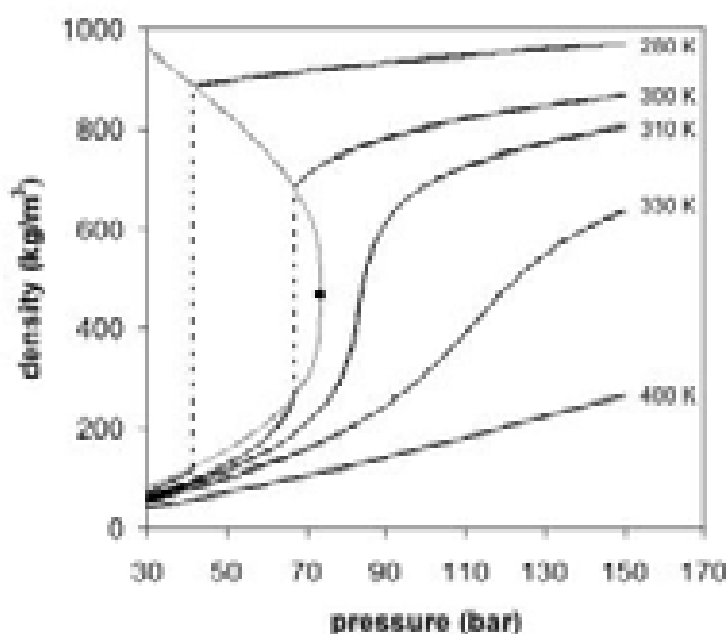


(δ)

Με την επίτευξη υπερκρίσιμων συνθηκών οι δύο ξεχωριστές φάσεις δεν υπάρχουν πλέον. Υπάρχει μόνο μία ενιαία φάση ομογενής, με ιδιότητες αερίου και υγρού ταυτόχρονα.

Οι τέσσερις διαδοχικές φάσεις παρουσιάζουν την Αρχή της συνέχειας των καταστάσεων των Andrews και Van der Waals. Πάνω από την κρίσιμη θερμοκρασία δεν είναι πλέον διακριτή η υγρή φάση, αυξανόμενης της πίεσης. Η πυκνότητα ενός ρευστού στο κρίσιμο σημείο καλείται **κρίσιμη πυκνότητα** [5].

Μία εκχύλιση με υπερκρίσιμο ρευστό, είναι μία εκχύλιση συστήματος αερίου-στερεού, κατά την οποία το εκχυλιστικό μέσο είναι ένα αέριο ευρισκόμενο κάτω από υπερκρίσιμες συνθήκες. Η επιτυχία της εκχύλισης εξαρτάται άμεσα από τις ιδιότητες που αποκτά το ρευστό στην υπερκρίσιμη αυτή κατάσταση. Οι περισσότερες από τις πλεονεκτικές αυτές ιδιότητες όμως, είναι εξαρτώμενες άμεσα από την ευελιξία της μεταβλητότητας που αποκτά η πυκνότητα του ρευστού στις συνθήκες αυτές.



Σχήμα 14. Διάγραμμα φάσεων διοξειδίου του άνθρακα σε άξονες πυκνότητας και πίεσης

Η αναλυτική προσέγγιση που έγινε στην προηγούμενη παράγραφο, για τη συμπεριφορά της πυκνότητας ενός ρευστού στην περιοχή του κρίσιμου σημείου του, συνοπτικά εκτίθεται ως εξής: αρκετά κάτω από την κρίσιμη θερμοκρασία του, π.χ. στους 280 °K, καθώς η πίεση αυξάνεται, το αέριο συμπιέζεται και τελικά λίγο πάνω από τα 40 bar αυτό υγροποιείται έχοντας πολύ μεγάλη πυκνότητα, γεγονός που απεικονίζεται από την ασυνέχεια της καμπύλης (κατακόρυφη διάσπικτη γραμμή). Το σύστημα συνίσταται από δύο φάσεις σε ισορροπία, μία υγρή φάση με

μεγάλη πυκνότητα και μία αέρια φάση με μικρή πυκνότητα. Όταν η θερμοκρασία του συστήματος πλησιάζει την κρίσιμη τιμή της, περίπου στους 300 °K, η πυκνότητα του αερίου σε ισορροπία γίνεται μεγαλύτερη, ενώ η πυκνότητα του υγρού αρχίζει να μειώνεται. Ακριβώς στο κρίσιμο σημείο, στους 301.4 °K (31.1 °C) και 73.8 bar (73.8 MPa), δεν υπάρχει καμία διαφορά στην πυκνότητα, και οι δύο φάσεις μεταπίπτουν σε μία ενιαία φάση για το ρευστό. Επομένως, πάνω από το κρίσιμο σημείο του πλέον, ένα αέριο δεν μπορεί να υγροποιηθεί όσον και να αυξηθεί η πίεσή του. Λίγο πιο πάνω από την κρίσιμη θερμοκρασία, στους 310 °K, και υπό πίεση κοντά στην κρίσιμη τιμή της, η ισόθερμη παρουσιάζεται σχεδόν κατακόρυφη. Μία μικρή αύξηση στην πίεση προκαλεί μία σημαντική αύξηση στην πυκνότητα της υπερκρίσιμης φάσης. Σε υψηλότερες θερμοκρασίες, το ρευστό αρχίζει να συμπεριφέρεται σαν αέριο. Όπως φαίνεται στο σχήμα 9, η πυκνότητα του διοξειδίου του άνθρακα στους 400 °K, αυξάνεται σχεδόν γραμμικά με την πίεση.

Η συμπίεστότητα λοιπόν ενός υπερκρίσιμου ρευστού λίγο πάνω από το κρίσιμο σημείο του είναι μεγάλη, συγκρινόμενη είναι περίπου ανάλογη με αυτή ενός συνηθισμένου αερίου. Μία μικρή αλλαγή στην πίεση ή στη θερμοκρασία του υπερκρίσιμου ρευστού επιφέρει γενικά μία αρκετά μεγάλη αλλαγή στην πυκνότητά του. Επίσης είναι αποδεκτό ότι, η διαλυτική ικανότητα ενός υπερκρίσιμου ρευστού είναι άμεσα συνδεδεμένη με την πυκνότητα που αυτό παρουσιάζει κοντά στο κρίσιμο σημείο του. Μία μεγάλη γενικά πυκνότητα υπόσχεται και υψηλή διαλυτική ικανότητα [In1] και [8] και [5].

Το υπερκρίσιμο ρευστό παρουσιάζει μία διακύμανση στην πυκνότητα από 100 έως 1000 Kg/m³ (0.1 έως 1 gr/ml), με αντίστοιχη διακύμανση στη διαλυτική του ικανότητα και επιλεκτικότητα, με μέτριες αλλαγές της θερμοκρασίας και της πίεσης. Το μέγιστο της διαλυτικής ικανότητας πλησιάζει περίπου αυτή ενός υγρού διαλύτη, χωρίς βέβαια να ταυτίζεται με αυτή. Λειτουργικά έχουμε επιτύχει μία προσομείωση υγρού, χρησιμοποιώντας κάποιο αέριο. Παρόλο μάλιστα, που το υπερκρίσιμο ρευστό δεν μπορεί ποτέ να παρουσιάσει μία μέγιστη ικανότητα διαλυτότητας αντίστοιχης με αυτή ενός υγρού διαλύτη, εντούτοις το υπερκρίσιμο ρευστό παρουσιάζει μία πληθώρα άλλων πλεονεκτημάτων που δεν απαντώνται στους συμβατικούς υγρούς διαλύτες.

Τι κερδίζει κανείς χρησιμοποιώντας υπερκρίσιμα ρευστά;

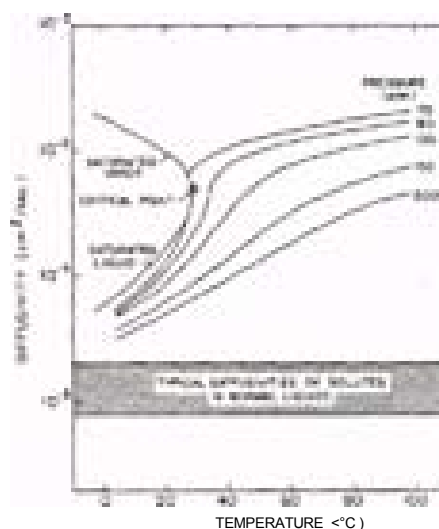
Αποτελεί χαρακτηριστική ιδιότητα του υπερκρίσιμου ρευστού η μεταβλητή του πυκνότητα. Επειδή τα υπερκρίσιμα ρευστά είναι πολύ συμπιέσιμα γύρω από την περιοχή του κρίσιμου σημείου, μικρές μεταβολές στην πίεση και στην θερμοκρασία επιφέρουν σημαντικές μεταβολές στην πυκνότητα, γεγονός που επιτρέπει και σε άλλες βασικές ιδιότητες του ρευστού να διαμορφωθούν παράλληλα και αυτές.

Μία από τις σημαντικότερες ιδιότητες που επηρεάζονται είναι η ικανότητα διαλυτότητας του ρευστού. Η διαλυτότητα μίας ουσίας στο υπερκρίσιμο ρευστό τείνει να αυξηθεί με αύξηση της πυκνότητας του ρευστού, υπό σταθερή θερμοκρασία. Δεδομένου ότι η πυκνότητα αυξάνεται με την πίεση, η διαλυτότητα τείνει επίσης να αυξηθεί με την πίεση. Η σχέση με τη θερμοκρασία είναι λίγο πιο περίπλοκη. Υπό σταθερή πυκνότητα, η διαλυτότητα θα αυξηθεί με τη θερμοκρασία. Εντούτοις, κοντά στο κρίσιμο σημείο, η πυκνότητα μπορεί να μειωθεί αισθητά με μια μικρή αύξηση στη θερμοκρασία. Επομένως, κοντά στην κρίσιμη θερμοκρασία, η διαλυτότητα μειώνεται συχνά με αύξηση της θερμοκρασίας, μετά όμως αυξάνεται πάλι.

Όσον αφορά τις κινητικές τους ιδιότητες, ομοιάζουν με αυτές των αερίων. Οι ταχύτητες διάχυσής τους είναι τουλάχιστον μία έως δύο τάξεις μεγέθους υψηλότερες, των αντιστοίχων των υγρών, με αποτέλεσμα να πραγματοποιείται με μεγάλη ταχύτητα η εκχύλιση των επιθυμητών ουσιών από τις στερεές μήτρες. Οι ταχύτητες διάχυσης αυξάνονται με τη θερμοκρασία, με τη μεγαλύτερη μεταβολή να συμβαίνει λίγο πάνω από την κρίσιμη θερμοκρασία [4] και [5].

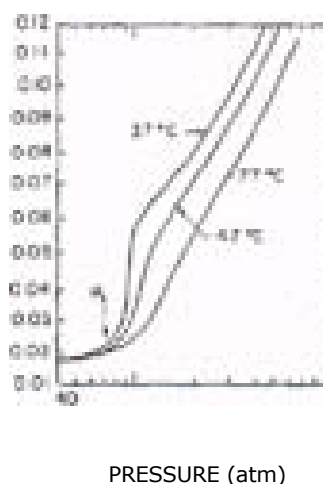
Σχήμα 15.

Διάγραμμα της ταχύτητας διάχυσης του διοξειδίου του άνθρακα συναρτήσει της θερμοκρασίας



Επίσης τα ιξώδη τους είναι σχεδόν τόσο χαμηλά όσο των αερίων και αυτό τους εξασφαλίζει βελτιωμένα χαρακτηριστικά ροής. Τα ιξώδη αυξάνονται με αύξηση απλά της πίεσης. Η δε επιφανειακή τάση τους ουσιαστικά είναι μηδενική, λόγω μη ύπαρξης διεπιφάνειας μεταξύ υγρής και αέριας φάσης. Οι ιδιότητες αυτές τους επιτρέπουν να διαπερνούν εύκολα οποιαδήποτε στερεή δομή με μικροπόρους..

Σχήμα 16.
Διάγραμμα του ιξώδους του διοξειδίου
του άνθρακα συναρτήσει της πίεσης



Τέλος η υψηλή πτητικότητα των υπερκρίσιμων ρευστών υπό κανονικές συνθήκες, επιτρέπει τον εύκολο διαχωρισμό τους από τα εκχυλίσματα, με απλή μείωση της πίεσης του συστήματος μετά την εκχύλιση.

Επομένως τα υπερκρίσιμα ρευστά παρουσιάζουν χαρακτηριστικά τόσο των αερίων όσο και των υγρών. Αποκτούν ιδιότητες μεταφοράς μάζας της αέριας κατάστασης και παράλληλα διαλυτικές ικανότητες της υγρής κατάστασης όταν η πυκνότητά τους έχει λάβει τις μέγιστες τιμές της. Η συγκέντρωση μίας διαλυτής ουσίας, όχι μεγάλης πτητικότητας, στην αέρια φάση αυξάνεται ραγδαία κοντά στην κρίσιμη θερμοκρασία ενός αερίου και υπό πίεση αρκετά υψηλότερη της κρίσιμης τιμής της. Συνήθως τα υπερκρίσιμα ρευστά υποβάλλονται σε κατάλληλες συνθήκες θερμοκρασίας και πίεσης, ώστε η πυκνότητά τους να υπερβεί αρκετά την κρίσιμη τιμή της. Ο συνδυασμός αυτός, τους επιτρέπει να χρησιμοποιούνται ως κινητές φάσεις στην χρωματογραφία καθώς και σαν διαλύτες εκχύλισης ειδικά τα τελευταία χρόνια, με αποτελέσματα πολύ καλύτερα από αντίστοιχες διεργασίες με συμβατικούς υγρούς οργανικούς διαλύτες.

Η διαλυτική ικανότητα ενός υπερκρίσιμου ρευστού αυξάνεται καθώς αυξάνεται η πυκνότητά του. Αντιστρόφως, ελαττώνοντας την πυκνότητά του, είτε με ελάττωση της πίεσης είτε με αύξηση της θερμοκρασίας, επιτυγχάνεται

διαχωρισμός του υπερκρίσιμου ρευστού και της διαλυμένης ουσίας. Με συνδυασμό θερμοκρασίας και πίεσης μπορούμε να διαχωρίσουμε τα συστατικά πολύ περίπλοκων μιγμάτων.

Μπορούμε να συνοψίσουμε τις χαρακτηριστικές ιδιότητες των υπερκρίσιμων ρευστών στον Πίνακα 2.

Πίνακας 2. Χαρακτηριστικές ιδιότητες υπερκρίσιμων ρευστών

| | Πυκνότητα Kg/m ³) | Ιξώδες (cP) | Διάχυση (mm ² /s) |
|--------------------|-------------------------------|-------------|------------------------------|
| Αέρια | 1 | 0.01 | 1 - 10 |
| Υπερκρίσιμα ρευστά | 100 - 1000 | 0.05 - 0.1 | 0.01 - 0.1 |
| Υγρά | 1000 | 0.5 - 1 | 0.001 |

Στον πίνακα 3, φαίνονται η κρίσιμη θερμοκρασία και πίεση ορισμένων ενώσεων, από τον οποίο μπορεί κάποιος να αποκτήσει τις πρώτες ενδείξεις για τα πλεονεκτήματα του διοξειδίου του άνθρακα [4].

Πίνακας 3. Κρίσιμη θερμοκρασία και πίεση ορισμένων ενώσεων

| Ενωση | T _c (C°) | P _c (Atm) |
|---------------------|---------------------|----------------------|
| Διοξείδιο άνθρακα | 31.7 | 72.9 |
| Νερό | 374.1 | 218.3 |
| Διοξείδιο θείου | 157.8 | 77.7 |
| Ακετόνη | 235.5 | 47.0 |
| Μεθανόλη | 240.0 | 78.5 |
| Ακετονιτρίλιο | 290.8 | 41.3 |
| Χλωροδιφθορομεθάνιο | 96 .0 | 49.1 |
| Φρεόν 11 | 198.0 | 43.2 |
| Φρεόν 12 | 111.5 | 39.6 |
| Φρεόν 13 | 28.8 | 38.2 |
| Φρεόν 14 | -45.7 | 39.9 |
| Χλωροφόρμιο | 263.0 | 47.7 |
| Φθοροφόρμιο | 25.7 | 46.9 |
| Μεθάνιο | -82.1 | 45.8 |
| Αιθάνιο | 48.2 | 48.9 |
| Προπάνιο | 96.8 | 42.0 |
| Βουτάνιο | 152.0 | 37.5 |
| Εξάνιο | 234.2 | 29.9 |

Από τα ευρέως χρησιμοποιούμενα αέρια, στο Πίνακα 3, παρατηρεί κανείς ότι το διοξείδιο του άνθρακα είναι εύκολο να φτάσει στις κρίσιμες συνθήκες του. Είναι επίσης **ανέξοδο, μη πολικό, μη τοξικό, άφλεκτο, και εύκολα μπορεί κάποιος να το συλλέξει σε μεγάλη καθαρότητα** [4] και [6] και [9].

Όπως φαίνεται στον ανωτέρω πίνακα, το διοξείδιο του άνθρακα λόγω των χαμηλών κρίσιμων δεδομένων του υπερτερεί των υπολοίπων ρευστών και έχει πλέον καθιερωθεί στις υπερκρίσιμες διεργασίες. Μόνο δύο ρευστά παρουσιάζουν χαμηλότερες κρίσιμες πιέσεις από το διοξείδιο του άνθρακα, το προπάνιο και το αιθάνιο, ωστόσο μειονεκτούν στο ότι είναι εύφλεκτα. Τέλος, το υπερκρίσιμο νερό παρουσιάζει ορισμένα ανταγωνιστικά στοιχεία λόγω της μη τοξικότητάς του και της αφθονίας του, αλλά υστερεί φανερά λόγω των πολύ υψηλών κρίσιμων δεδομένων του.

Η υψηλή αστάθεια μάλιστα που παρουσιάζει το υπερκρίσιμο διοξείδιο του άνθρακα στις κανονικές πιέσεις επιτρέπει σε αυτό να διαχωρισθεί εύκολα από την διαλυτή ουσία, με μηδενική ή και ελάχιστη μείωση της εφαρμοζόμενης πίεσης, γεγονός που μεταφράζεται σε ενεργειακή αποταμίευση και επάρκεια ασφαλείας.

Μπορεί εύκολα να διαπιστώσει κανείς, ότι οι περισσότερες των κρίσιμων πιέσεων είναι κάτω από τις 60 atm ή κάτω από τα 880 psi., πιέσεις που εύκολα μπορούν να επιτευχθούν.

Ετσι, με μία αντλία που μπορεί να παράγει πιέσεις μερικών χιλιάδων psi, μπορεί κάποιος πολύ εύκολα να ανυψώσει την πίεση, ώστε να αυξηθεί η πυκνότητα, άρα έμμεσα και η διαλυτική ικανότητα του υπερκρίσιμου ρευστού.

2.5 Το υπερκρίσιμο διοξείδιο του άνθρακα ως εναλλακτικός διαλύτης (Πράσινος διαλύτης)

Η χρήση του διοξειδίου του άνθρακα ως εναλλακτικού διαλύτη, ή και πρώτης ύλης σε διάφορες διεργασίες, ερευνάται συνεχώς από τον επιστημονικό και βιομηχανικό κόσμο από το 1950. Το θέμα όμως που προωθείται επισταμένα στη βιομηχανία από το 1995 και μετά, είναι η δυνατότητα να δημιουργηθούν με τη χρήση της τεχνολογίας του υπερκρίσιμου διοξειδίου του άνθρακα οι πλέον “πράσινες” διαδικασίες και προϊόντα που είναι καθαρότερα, λιγότερο ακριβά και υψηλότερης ποιότητας.

Παρόλο που τα περισσότερα υπερκρίσιμα ρευστά γενικά παρουσιάζουν ενδιαφέρουσες φυσικές ιδιότητες, το ενδιαφέρον συγκεκριμένα για το διοξείδιο του άνθρακα επικεντρώνεται στην εύκολα παρατηρούμενη “πράσινη” συμπεριφορά του, καθώς είναι άφλεκτο, συγκριτικά μη τοξικό και σχετικά αδρανές. Επιπλέον, αντίθετα από το νερό, η υπερκρίσιμη κατάστασή του επιτυγχάνεται εύκολα και τέλος βρίσκεται άφθονο στη φύση.

2.5.1 Το διοξείδιο του άνθρακα είναι ένα “πράσινο” αέριο με πολλά πλεονεκτήματα σε θέματα ασφαλείας και προστασίας περιβάλλοντος

Το διοξείδιο του άνθρακα παρουσιάζει σημαντικά πλεονεκτήματα κατά τη χρήση του στις χημικές διεργασίες, τόσο σε θέματα ασφαλείας, όσο και σε θέματα προστασίας του περιβάλλοντος.

Είναι άφλεκτο, ένα σημαντικό πλεονέκτημα ασφαλείας στη χρήση του ως διαλύτη.

Είναι επίσης άφθονο στη φύση με TLV = 5000 ppm (κατώτατη οριακή τιμή για την αερομεταφερόμενη συγκέντρωση στους 298 °K, στην οποία θεωρείται ότι όλοι οι εργαζόμενοι μπορούν να εκτίθενται καθημερινά χωρίς δυσμενείς επιπτώσεις για την υγεία τους), άρα λιγότερο τοξικό από άλλους οργανικούς διαλύτες (π.χ. η ακετόνη παρουσιάζει TLV = 750 ppm, το πεντάνιο TLV = 600 ppm, το χλωροφόρμιο TLV = 10 ppm) [43] και [44].

Το διοξείδιο του άνθρακα είναι επίσης σχετικά αδρανές, ιδιότητα που του προσδίδει άλλο ένα σημαντικό πλεονέκτημα για τις χημικές διεργασίες και το

περιβάλλον, διότι σπάνια σχηματίζονται παραπροϊόντα εξ αιτίας δευτερευουσών αντιδράσεων του διοξειδίου του άνθρακα με τα αντιδρώντα. Χωρίς βεβαίως να μπορεί το διοξείδιο να θεωρηθεί εντελώς αδρανές. Για παράδειγμα σε προσπάθεια υδρογόνωσης με διαλυτή διοξείδιο του άνθρακα, στους 303 °K και καταλύτη λευκόχρυσο παράγεται μονοξείδιο του άνθρακα το οποίο δηλητηριάζει τον καταλύτη. Στην ίδια αντίδραση αν χρησιμοποιηθεί καταλύτης παλλάδιο κάτω από τις ίδιες συνθήκες παράγεται ως παραπροϊόν λιγότερο μονοξείδιο του άνθρακα, γεγονός που πιστοποιεί ότι η γνώση της χημικής ενεργότητας του διοξειδίου του άνθρακα είναι σημαντική για κάθε χρήση του.

Το διοξείδιο του άνθρακα θεωρείται ένα “αέριο θερμοκηπίου”, παραγόμενο από τις καύσεις της βιομηχανίας, τα αυτοκίνητα, τα μεταφορικά μέσα γενικά κ.λ.π. αλλά επίσης ευρίσκεται άφθονο και στη φύση. Εάν μία ποσότητα διοξειδίου του άνθρακα μπορούσε να αποσπασθεί από το περιβάλλον, να συμμετάσχει σε μία χημική διαδικασία και μετά να επιστραφεί στο περιβάλλον “καθαρό”, τότε θα είχαμε πραγματικά μία πράσινη διαδικασία και μία ανέξοδη βιώσιμη πηγή ενέργειας.

Δυστυχώς το μεγαλύτερο μέρος του διοξειδίου του άνθρακα που χρησιμοποιείται στις χημικές διαδικασίες, αντί να λαμβάνεται από την ατμόσφαιρα, ή από τα αέρια προϊόντα καύσης των διαφόρων βιομηχανιών παραγωγής ενέργειας, συλλέγεται από τα απόβλητα αποχέτευσης των εγκαταστάσεων αμμωνίας και από τα παγκόσμια φυσικά ενεργειακά αποθέματα (π.χ. η τριτοταγής απόσταξη πετρελαίου όπως εφαρμόζεται στις ΗΠΑ) [41] και [42].

Βεβαίως επειδή το βιομηχανικά διαθέσιμο διοξείδιο του άνθρακα προέρχεται από ανθρωπογενείς πηγές, εάν ποσότητά του μπορούσε να απομονωθεί για να λάβει μέρος σε μία διαδικασία, αυτό θα μπορούσε να θεωρηθεί σαν μία απομάκρυνσή του από το περιβάλλον, αν και οι ποσότητες διοξειδίου που θα ελαμβάνοντο δεν θα ήταν υψηλές. Τελικά πρέπει να εξετάζεται η πηγή προέλευσης του διοξειδίου του άνθρακα που χρησιμοποιείται σε μία διαδικασία, για να μπορεί κανείς να κρίνει επαρκώς την δυνατότητα υποστήριξης της διαδικασίας.

Ο συνδυασμός της υψηλής τιμής TLV του διοξειδίου του άνθρακα και της υψηλής τιμής πίεσης των ατμών του, υποδηλώνει ότι το υπόλοιπο του διοξειδίου που διέφυγε στα υποστρώματα της ατμόσφαιρας δεν προκαλεί καμμία ανησυχία για την έκθεση του ανθρώπου σε αυτήν, εν αντιθέσει με τον κίνδυνο που προκαλεί στην ατμόσφαιρα η ύπαρξη είτε φυσικών, είτε παραγομένων από τον άνθρωπο

οργανικών ενώσεων. Λόγω αυτής της έλλειψης επικινδυνότητας από τα υπολείμματα του στην ατμόσφαιρα, θεωρείται πλέον το διοξείδιο του άνθρακα από το αμερικάνικο FDA, ως διαλύτης για τον οποίο δεν απαιτείται επαναξιολόγηση της χρήσης του. Μόνο το υπερκρίσιμο H_2O από τους υπόλοιπους υπερκρίσιμους διαλύτες απαιτεί αυτή την αξιολόγηση.

Πράγματι, οι περισσότερες από τις βιομηχανικές διαδικασίες που χρησιμοποιούν πλέον το διοξείδιο του άνθρακα ως διαλύτη ξεκίνησαν τη χρήση αυτή, για να εκμεταλλευθούν τις πλεονεκτικές ιδιότητές του ιδιαίτερα στη βιομηχανία τροφίμων, στη φαρμακοβιομηχανία, είτε ακόμη στο στεγνό καθάρισμα των ρούχων όπου υπάρχει αναγκαστική επαφή με τον ανθρώπινο παράγοντα.

Ακόμη ένα σοβαρό πλεονέκτημα του διοξειδίου του άνθρακα σε θέματα ασφαλείας διαδικασιών είναι ο καταλυτικός ρόλος του στην καταστολή εκρηκτικότητας αερίων μιγμάτων στα οποία συμμετέχει και αυτό. Πολλές φορές η ταυτόχρονη χρήση του υδρογόνου και του οξυγόνου σε μία χημική βιομηχανική διαδικασία και πέραν μίας συγκεκριμένης συγκέντρωσης στο μίγμα, προκαλεί συχνά προβλήματα εκρηκτικής συμπεριφοράς του μίγματος γεγονός που παρεμποδίζεται έμπρακτα με την προσθήκη στο μίγμα διοξειδίου του άνθρακα, το οποίο διευρύνει την περιοχή μη εκρηκτικής συμπεριφοράς κατά την αέρια φάση, πολύ περισσότερο απ' ό,τι συνεισφέρει η προσθήκη αντίστοιχα είτε N_2 , είτε υδρατμών.

Τέλος, ένα ακόμη πλεονέκτημα ασφαλείας που παρουσιάζει η χρήση του διοξειδίου του άνθρακα ως διαλύτη, είναι η τελευταία ανακάλυψη της εταιρίας DuPont, ότι δηλαδή η προσθήκη του διοξειδίου του άνθρακα στους ατμούς του τετραφθοροαιθυλενίου ενισχύει τη σταθερότητα αυτού του δύσκολα διατηρουμένου μονομερούς, διότι εμποδίζει την αποσύνθεση και την έκρηξή του.

Επιπροσθέτως το μίγμα διοξειδίου άνθρακα – τετραφθοροαιθυλενίου παρουσιάζει μία αζεοτροπική συμπεριφορά, ακόμη και σε μεγάλες συγκεντρώσεις, γεγονός που δεν παρατηρείται στα τυπικά αζεοτροπικά μίγματα [45]. Στο μηχανισμό αυτό στηρίζεται τελευταία η τεχνολογία παραγωγής φθοροπολυμερών με τη χρήση διοξειδίου του άνθρακα ως διαλύτη (Εταιρία DuPont).

2.5.2 Μειονεκτήματα που παρουσιάζει η χρήση του διοξειδίου του άνθρακα σε θέματα ασφάλειας και περιβαλλοντικής προστασίας

Επειδή η τάση των ατμών του διοξειδίου του άνθρακα σε θερμοκρασία δωματίου είναι μεγαλύτερη των 60 bar, η χρήση του σε μία βιομηχανική διεργασία απαιτεί έναν εξοπλισμό υψηλής πίεσης, ο οποίος κατά τη χρήση του μπορεί να παρουσιάσει κάποιες πιθανότητες επικινδυνότητας, συγκριτικά με το αν η διαδικασία γινόταν υπό πίεση μίας ατμόσφαιρας.

Επιπλέον, μία μη ελεγχόμενη απελευθέρωση μεγάλων ποσοτήτων διοξειδίου του άνθρακα μπορεί να προκαλέσει φαινόμενα ασφυξίας στους παρισταμένους λόγω μεγάλης μετατόπισης αέρα.

Παρ όλα αυτά, αν αναλογισθεί κανείς ότι η διαδικασία πολυμερισμού του χαμηλής πυκνότητας πολυαιθυλενίου που ξεκίνησε το 1940 και συνεχίζεται μέχρι σήμερα γίνεται κάτω από πίεση 2000 – 3000 bar και με υψηλής ευφλεκτικότητας υλικό, ενώ αντίθετα, η ίδια διαδικασία πολυμερισμού υψηλής τεχνολογίας με χρήση υπερκρίσιμου διοξειδίου του άνθρακα γίνεται υπό πίεση 100 έως 200 bar, με πολλή μεγαλύτερη ασφάλεια και μικρότερο κόστος, μπορεί εύκολα να καταλάβει κανείς τη μεγάλη εμπορευματοποίηση της τεχνολογίας του διοξειδίου του άνθρακα.

Η χρησιμοποίηση υγρού ή υπερκρίσιμου διοξειδίου του άνθρακα σε μία χημική διαδικασία εξαρτάται από τη μελέτη των χημικών παραμέτρων και των συντελεστών ασφαλείας της.

Όπως ειπώθηκε, η χρήση υπερκρίσιμου διοξειδίου του άνθρακα απαιτεί περιβάλλον υψηλών πιέσεων. Η υπερκρίσιμη όμως κατάσταση παρουσιάζει λόγω μεγαλύτερης συμπιεστότητός της, μεγαλύτερη ικανότητα απορρόφησης υπερβολικής θερμότητας που εκλύεται σε μία εξώθερμη αντίδραση.

Επίσης η χρήση υπερκρίσιμου διοξειδίου του άνθρακα μπορεί να αποτρέψει πιθανές περιπλοκές που προέρχονται από τον διαχωρισμό των φάσεων που δημιουργούνται όταν οι συνθήκες θερμοκρασίας και πίεσης υπερβούν ορισμένα όρια σε ένα δεδομένο αντιδραστήρα. Παραδείγματος χάριν, εάν κάποιος χρησιμοποιήσει μίγμα οξυγόνου, υγρού διοξειδίου του άνθρακα και ενός υποστρώματος σε μία συγκεκριμένη διαδικασία, μία ξαφνική πτώση στην πίεση εξ

αιτίας μίας διαταραχής στην διαδικασία, θα μπορούσε να οδηγήσει στο σχηματισμό μίας εύφλεκτης αέριας φάσης, ενώ η χρήση ενός υπερκρίσιμου μίγματος θα μπορούσε να αποτρέψει το πρόβλημα αυτό δεδομένου ότι δεν χρειάζεται να αντιμετωπισθεί κάποιος διαχωρισμός υγρού – αερίου.

2.5.3 Χημικά πλεονεκτήματα που παρουσιάζονται κατά την χρήση του διοξειδίου του άνθρακα ως διαλύτη

Το διοξείδιο του άνθρακα δεν οξειδώνεται. Ουσιαστικά το διοξείδιο του άνθρακα είναι το προϊόν της πλήρους οξειδωσης των οργανικών ενώσεων, γι αυτό το λόγο είναι ιδιαίτερα χρήσιμο ως διαλύτης σε αντιδράσεις οξειδωσης. Η χρήση οποιουδήποτε οργανικού διαλύτη σε μία αντίδραση που χρησιμοποιεί τον αέρα ή το οξυγόνο ως οξειδωτικό, οδηγεί σε παραγωγή παραπροϊόντων οφειλομένων στην επίδραση του οξυγόνου επί του διαλύτη.

Επειδή το διοξείδιο του άνθρακα είναι αδρανές προς την οξείδωση και επίσης άφλεκτο, θεωρείται ότι είναι ένας από τους ελάχιστους διαλύτες που μπορούν να χρησιμοποιηθούν για την απευθείας αντίδραση H_2 και O_2 προς παραγωγή H_2O_2 [47].

Το διοξείδιο του άνθρακα είναι ένας απρωτικός διαλύτης, και μπορεί για τον λόγο αυτό να χρησιμοποιηθεί αποτελεσματικά σε περιπτώσεις όπου ευκόλως μετακινούμενα πρωτόνια παρεμποδίζουν την αντίδραση.

Επειδή το διοξείδιο του άνθρακα δεν είναι τοξικό, ουσιαστικά δεν προκαλεί ρύπανση της άλλης φάσης κατά τη διάρκεια εκχυλίσεων υγρού – υγρού. Υπάρχει πληθώρα χημικών διαδικασιών στις οποίες γίνεται χρήση διφασικών μιγμάτων διαλυτών (οργανικού διαλύτη – νερού), όπως π.χ. η παραγωγή υπεροξειδίου του υδρογόνου και η υδροφορμυλίωση χαμηλού βάρους αλκενίων [48]. Συχνά στις διαδικασίες αυτές σε κάθε επαφή της υδατικής και της οργανικής φάσης θεωρείται αναπόφευκτη μία χιαστή ρύπανση από τον οργανικό διαλύτη.

Αν και το διοξείδιο του άνθρακα διεισδύει χιαστή στην υδατική φάση σε εκχυλίσεις υγρού – υγρού ή σε διφασικές αντιδράσεις εν τούτοις η επαφή αυτή ουσιαστικά δεν προκαλεί ρύπανση της άλλης φάσης. Από παράδειγμα άψογης συμπεριφοράς του διοξειδίου του άνθρακα, παρουσιάζεται κατά την απομάκρυνση της καφεΐνης από τους κόκκους του καφέ μία διαδικασία εκχύλισης υγρού – υγρού

μεταξύ νερού και διοξειδίου του άνθρακα με μεταφορά της καφεΐνης στη φάση του υπερκρίσιμου διοξειδίου του άνθρακα.

Σε υπερκρίσιμη κατάσταση το ιξώδες του διοξειδίου του άνθρακα είναι μόνο το 1/10 της αντίστοιχης τιμής του νερού και λόγω τούτου ο αριθμός Reynolds $\rho V D / \mu$ (όπου V η ταχύτητα του ρευστού, ρ η πυκνότητά του και μ το ιξώδες του), θα είναι δέκα φορές μεγαλύτερος από εκείνους που παρουσιάζουν τα συμβατικά ρευστά σε συγκρίσιμες τιμές ταχύτητας. Επειδή η μετάδοση θερμότητας από μεταφορά είναι άμεση συνάρτηση του αριθμού Reynolds η μεταφορά θερμότητας σε μίγματα με διοξείδιο του άνθρακα παρουσιάζει εξαιρετικές τιμές.

Παράλληλα κάθε φυσική μεταφορά εξαρτάται άμεσα από τον αριθμό Grashof [53] ο οποίος είναι ανάλογος του κλάσματος ρ^2 / μ^2 . Επομένως επειδή το υπερκρίσιμο διοξείδιο του άνθρακα παρουσιάζει μία πυκνότητα που ομοιάζει με αυτήν ενός υγρού και ένα ιξώδες που ομοιάζει με αυτό ενός αερίου ο αριθμός Grashof σε μία διαδικασία με χρήση διοξειδίου του άνθρακα είναι πολύ υψηλότερος από τον αντίστοιχο μίας διαδικασίας στηριζόμενης στη χρήση συμβατικού υγρού.

Το διοξείδιο του άνθρακα εμφανίζει ικανότητες διαλυτή που του επιτρέπουν την αναμιξιμότητα με φθοριούχα και οργανικά υλικά. Μπορεί κάλλιστα να αναμιχθεί τόσο με ένα πλήθος οργανικών υγρών χαμηλού μοριακού βάρους όσο και με πολλούς υπερφθοριομένους κοινούς διαλύτες.

Συχνά σε χημικές διεργασίες απαιτείται η δημιουργία ομογενών μιγμάτων από ορισμένα φθοριούχα και οργανικά υγρά σε συγκεκριμένη θερμοκρασία, όπου ο διαχωρισμός των φάσεων συντελείται με αυξομειώσεις της θερμοκρασίας. Πρόσφατα ο Eckert απέδειξε ότι η προσθήκη διοξειδίου του άνθρακα συντελεί στην υποβοήθηση του διαχωρισμού των φάσεων με τον ίδιο ακριβώς τρόπο, που η προσθήκη διοξειδίου του άνθρακα, σε πιέσεις μικρότερες των 20 έως 30 bar σε κάποια μίγματα οργανικών και φθοριούχων υγρών συντελεί στην δημιουργία μίας ενιαίας ομογενούς φάσης από την οποία το σύστημα επανέρχεται σε διφασική μορφή συστάσεως με εκτόνωση της πίεσης [49].

Το διοξείδιο του άνθρακα επίσης είναι αναμίξιμο με αέρια σε όλες τις αναλογίες πάνω από 304 °K. Το ποσοστό επιτυχίας των περισσότερων χημικών διαδικασιών στις οποίες κάποιο αέριο πρέπει να αντιδράσει με κάποιο υγρό, προσδιορίζεται από το ποσοστό που το αέριο μπορεί να διαχυθεί στην ενεργό

περιοχή είτε μέσα σε ένα μόριο καταλύτη, είτε σε ένα μόριο του υγρού αντιδρώντος. Αέρια όπως το H_2 και το O_2 είναι πολύ λίγο διαλυτά στα οργανικά υγρά και το νερό γι αυτό σε πολλά διφασικά και τριφασικά συστήματα το ποσοστό αντίδρασης καθορίζεται συγκεκριμένα από το ποσοστό επιτυχούς διάχυσης του αερίου στην διεπιφάνεια αερίου – υγρού.

Παρόλο που οι περιοχές διαχωρισμού φάσεων ευρίσκονται με τα αέρια στις χαμηλότερες θερμοκρασίες το υγρό διοξείδιο του άνθρακα μπορεί να απορροφήσει μεγαλύτερες ποσότητες υδρογόνου και οξυγόνου απ ότι οι συμβατικοί οργανικοί διαλύτες και το νερό.

Πρέπει να τονισθεί ότι το διοξείδιο του άνθρακα παρουσιάζει δυνατότητα πλήρους ανάμιξης με αέρια σε θερμοκρασίες μεγαλύτερες των $304\text{ }^{\circ}\text{K}$, εφόσον βέβαια τα αέρια αυτά παρουσιάζουν κρίσιμες θερμοκρασίες μικρότερες ή ίσες των $304\text{ }^{\circ}\text{K}$. Επειδή τα συνήθως χρησιμοποιούμενα αέρια όπως το H_2 , το O_2 και το CO παρουσιάζουν χαμηλές κρίσιμες θερμοκρασίες σε τυπικές θερμοκρασίες αντιδράσεων μεταξύ $273\text{ }^{\circ}\text{K}$ και $373\text{ }^{\circ}\text{K}$, η πυκνότητα αυτών των αερίων ακόμη και κάτω από τις υψηλές πιέσεις που χρησιμοποιούνται για να συμπιεσθεί το διοξείδιο του άνθρακα, παραμένουν χαμηλές ομοιάζουσες περισσότερο με αυτές των αερίων παρά με αυτές των υγρών. Λόγω αυτού του γεγονότος δεν υπάρχει συνήθως το ενδεχόμενο να συμπεριφερθούν τα αέρια αυτά ως διαλύτες είτε προς το υπόστρωμα, είτε προς τον καταλύτη.

2.5.4 Αντίστοιχα χημικά μειονεκτήματα του υπερκρίσιμου διοξειδίου του άνθρακα

Το διοξείδιο του άνθρακα παρουσιάζει ορισμένα μειονεκτήματα κατά τις χημικές διαδικασίες, μερικά από τα οποία είναι χαρακτηριστικά του ιδίου του υπερκρίσιμου διοξειδίου του άνθρακα και μερικά είναι κοινά για όλα τα είδη των διαλυτών.

Το διοξείδιο του άνθρακα παρουσιάζει μία σχετικά υψηλή κρίσιμη πίεση και τάση ατμών. Όπως ειπώθηκε και προηγουμένως αυτές οι υψηλές σχετικά τιμές δημιουργούν ένα αρκετά μεγαλύτερο λειτουργικό κόστος στις χημικές διαδικασίες που χρησιμοποιούν διοξείδιο του άνθρακα παρά ένα συμβατικό διαλύτη, όπως επίσης απαιτούν και την ύπαρξη ενός εξειδικευμένου εξοπλισμού εργαστηρίου πολύ πιο ακριβού.

Το διοξειδίο του άνθρακα παρουσιάζει μία χαμηλή διηλεκτρική σταθερά με τιμή περίπου 1.5 στην υγρή κατάσταση, το δε υπερκρίσιμο παρουσιάζει τιμές κυμαινόμενες από 1.1 έως 1.5 εξαρτώμενες από την πυκνότητα. Αυτή η χαμηλή τιμή της διηλεκτρικής σταθεράς αποτελεί μειονέκτημα για τις διαδικασίες. Ορισμένες αντιδράσεις για παράδειγμα, απαιτούν πολικούς διαλύτες για καλύτερες αποδόσεις. Επίσης, η χαμηλή διηλεκτρική σταθερά συνεπάγεται χαμηλή διαλυτική ικανότητα, γι αυτό η διαλυτότητα στο διοξειδίο του άνθρακα απαιτεί υψηλότερες πιέσεις για ορισμένες κατηγορίες διαλυτών ουσιών, απ ότι στα περισσότερα πολικά συμπιέσιμα ρευστά, όπως είναι για παράδειγμα το φθοροφόρμιο το οποίο παρουσιάζει μία διηλεκτρική σταθερά με τιμή περίπου 10. Αφ ετέρου η θερμοδυναμική αλληλεπίδραση μεταξύ του διοξειδίου του άνθρακα και των μη πολικών ομάδων του μεθυλενίου δεν είναι ιδιαίτερα ευνοϊκή, γι αυτό το λόγο και το αιθάνιο αποτελεί καλύτερο διαλύτη για τους υδρογονάνθρακες απ ότι το διοξειδίο του άνθρακα.

Το διοξειδίο του άνθρακα είναι ένα οξύ Lewis. Αντιδρά με ισχυρές βάσεις, όπως αμίνες, φωσφίνες και αλκυλικά ανιόντα. Όταν χρησιμοποιούνται αμίνες ως αντιδραστήρια παρουσιάζεται συχνά το μειονέκτημα να μεταβληθεί το ποσοστό απόδοσης μίας προκαθορισμένης αντίδρασης, λόγω σχηματισμού καρβαμιδικών αλάτων και εστέρων του καρβαμιδικού οξέος. Οι αλκυλικές πρωτοταγείς και δευτεροταγείς αμίνες αντιδρούν εύκολα με το διοξειδίο του άνθρακα, όχι όμως και οι τριτοταγείς. Η παρουσία επιπλέον, ομάδων ηλεκτρονίων που μπορούν να απομακρυνθούν, πολύ πλησίον του ατόμου του αζώτου όπως στις ανιλίνες αποτρέπει τον σχηματισμό καρβαμιδίων μεταξύ του διοξειδίου του άνθρακα και των ενώσεων αυτών. Αντιθέτως το διοξειδίο του άνθρακα αντιδρά με αλκοξείδια (ενώσεις αλκοολών με αλκάλια π.χ. Na), με αλκύλια μετάλλων και υδρίδια μετάλλων (ενώσεις μετάλλων με H⁻) [50] και [51].

Το διοξειδίο του άνθρακα υφίσταται υδρογόνωση, παρουσία ευγενών μετάλλων ως καταλυτών, με παραγωγή μονοξειδίου του άνθρακα. Σε προσπάθειες υδρογόνωσης ενός υποστρώματος, σε περιβάλλον διοξειδίου του άνθρακα, χρησιμοποιώντας καταλύτη πλατίνα, το παραγόμενο μονοξείδιο του άνθρακα δηλητηριάζει τον καταλύτη και σχηματίζει τοξικά παραπροϊόντα και μάλιστα σε μέτριες θερμοκρασίες.

Το υγρό διοξειδίο του άνθρακα σχηματίζει υδατικά διαλύματα χαμηλού pH με τιμή περίπου 2.85. Το διοξειδίο του άνθρακα, διαλυόμενο στο νερό σε

μοριακές συγκεντρώσεις και μέτριες πιέσεις (μικρότερες των 100 bar), σχηματίζει ανθρακικό οξύ H_2CO_3 γεγονός που καθιστά προβληματικές ορισμένες αντιδράσεις βιοκατάλυσης, διότι αρκετά ένζυμα καταστρέφονται σε περιβάλλον χαμηλού pH [52].

Αντιθέτως η χρήση του ευκόλως παραγόμενου ανθρακικού οξέος ως αντιδραστηρίου, καθιστά το διοξείδιο του άνθρακα ένα φθηνού κόστους εναλλακτικό οξύ, για την εξουδετέρωση του οποίου δεν απαιτείται προσθήκη βάσης. Έχει χρησιμοποιηθεί επιτυχώς ανθρακικό οξύ, σχηματισμένο από διοξείδιο του άνθρακα και νερό, ως μέσο εκχύλισης ανεπιθύμητων προσμίξεων από απόβλητα χάλυβα. Επίσης στη βιομηχανική εκχύλιση της καφεΐνης, όταν το διάλυμα καφεΐνης – υπερκρίσιμου διοξειδίου του άνθρακα, υφίσταται καταιωνισμό με νερό, συμβαίνει εκχύλιση υγρού – υγρού μεταξύ νερού και διαλύματος καφεΐνης – υπερκρίσιμου διοξειδίου του άνθρακα. Δημιουργούνται τότε, αφ ενός «πράσινα απόβλητα» διαλύματος νερού – διοξειδίου του άνθρακα, αφ ετέρου διάλυμα νερού – καφεΐνης στο οποίο το χαμηλό pH επιτρέπει τον εύκολο διαχωρισμό της καφεΐνης.

Τέλος το διοξείδιο του άνθρακα δηλητηριάζει τους καταλύτες σε πολυμερισμούς τύπου Ziegler. Το διοξείδιο του άνθρακα προκαλεί διακοπή του πολυμερισμού των ολεφινών σε διεργασίες που χρησιμοποιούν ως καταλύτη αλογονούχο τιτάνιο.

3.
Εκχύλιση με υπερκρίσιμο
διοξείδιο του άνθρακα

3. Εκχύλιση με υπερκρίσιμο διοξείδιο του άνθρακα

3.1 Ιστορική αναδρομή

Το 1879 οι Εγγλέζοι J.B. Hannay και J. Hogarth με ανακοινώσεις τους στη Βασιλική Ακαδημία του Λονδίνου, κατέγραψαν τις παρατηρήσεις τους, σχετικά με τη συμπεριφορά των ανοργάνων αλάτων KI, KBr, αλλά και του φωσγενίου (CoCl_2).

Τα άλατα αυτά κανονικά αδιάλυτα στην αιθανόλη, όταν τοποθετήθηκαν σε αιθανόλη και θερμάνθηκαν σε υψηλή θερμοκρασία, με ταυτόχρονη υψηλή πίεση ώστε να αποφευχθεί η εξάτμιση της αιθανόλης, διαλύθηκαν τελικά στην αιθανόλη. Όταν δε η πίεση του συστήματος ελαττώθηκε, το μίγμα των αλάτων κατακρημνίσθηκε. Αυτοί υποστήριξαν ότι παρατηρήθηκε κάποιο νέο φαινόμενο. Άλλοι επιστήμονες ονόμασαν το φαινόμενο, διάλυση άλατος σε «καυτό υγρό». Ουσιαστικά το όλο θέμα αποτέλεσε, την πρώτη καταγραφείσα παρατήρηση μίας διεργασίας, που είναι πλέον γνωστή ως εκχύλιση με υπερκρίσιμο ρευστό.

Το 1928 και 1929 οι Eucken, Bressler, Braune και Strassmann μέτρησαν και τεκμηρίωσαν την διαλυτότητα των στερεών και των υγρών σε υπερκρίσιμο διοξείδιο του άνθρακα και σε άλλα υπερκρίσιμα αέρια.

Το 1950 ο Nacken δημοσίευσε την υδροθερμική παραγωγή κρυστάλλων quartz. Επίσης ο Marshall μέτρησε την διαλυτότητα των ενώσεων του ουρανίου σε υδατικές φάσεις, σε μία περίοδο που ήταν σε άνθηση η τεχνολογία των αντιδραστήρων.

Λεπτομερείς θεωρητικές μελέτες για την διαλυτότητα των στερεών σε πυκνά υπερκρίσιμα ρευστά δημοσιεύθηκαν το 1953 από τους Faraday, Vodar και Rowlinson. Το ίδιο έτος έγιναν πειραματικές έρευνες για πυκνά υπερκρίσιμα ρευστά σε πολύ υψηλές πιέσεις από το ινστιτούτο Φυσικοχημείας των πανεπιστημίων Goettingen και Karlsruhe.

Το 1976 έγινε η πρώτη ευρείας κλίμακας βιομηχανική εφαρμογή εκχύλισης της καφεΐνης από τους κόκκους του καφέ με ετήσια παραγωγή 50.000.000 Kg. Το 1991 η Texaco καθάρισε απόβλητα λιπαντικών με εκχύλιση, και το 1994 η πολεμική αεροπορία της Αμερικής καθάρισε γυροσκοπικά ηλεκτρονικά τμήματα παλαιών λειψάνων αεροσκαφών.

3.2 Θεωρητικό υπόβαθρο

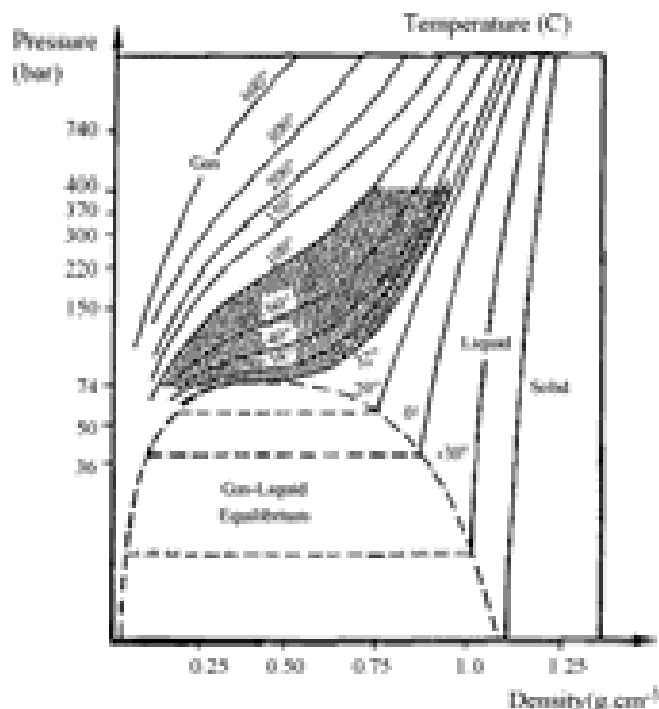
Οι κλασσικές τεχνικές εκχύλισης υγρού – στερεού χρησιμοποιούνται ευρέως για την απομόνωση επιθυμητών ουσιών από στερεές μήτρες. Μία τέτοια τεχνική, η μέθοδος Soxhlet, περιλαμβάνει την επαναλαμβανόμενη απόσταξη ενός υγρού συμβατικού διαλύτη που διαποτίζει μία στερεή μήτρα προκειμένου να αποσπασθεί η επιθυμητή ουσία. Η μέθοδος εκχύλισης Soxhlet, όχι μόνο απαιτεί την χρήση ενός υγρού οργανικού διαλύτη με όλα τα μειονεκτήματα που τον συνοδεύουν, αλλά είναι παράλληλα τις περισσότερες φορές χρονοβόρα. Για παράδειγμα, η απόσπαση των διαφόρων προσθέτων από το υψηλής πυκνότητας πολυαιθυλένιο απαιτεί μία έως δύο ημέρες.

Η εκχύλιση με υπερκρίσιμα ρευστά αντιθέτως, αποτελεί μία αναλυτική μέθοδο απόσπασης οργανικών ουσιών από ετερογενείς στερεές ή ημιστερεές μήτρες όπως το έδαφος, τα φυτικά υλικά, τα τρόφιμα, και γενικά τα βιολογικά υλικά, στην οποία γίνεται χρήση κάποιου υπερκρίσιμου ρευστού ως διαλύτη. Η τεχνική αυτή μπορεί να μειώσει κατά πολύ το χρονικό διάστημα προετοιμασίας των δειγμάτων και η απόσπαση των επιθυμητών ουσιών μπορεί να γίνει με αποτελεσματικότερο τρόπο από τις κλασσικές μεθόδους, διότι οι ιδιότητες των υπερκρίσιμων ρευστών μπορούν να βελτιώσουν κατά πολύ την απόδοση της εκχύλισης και την ταχύτητά της.

Το διοξείδιο του άνθρακα έχει πλέον καθιερωθεί ως το περισσότερο χρησιμοποιούμενο ρευστό σε υπερκρίσιμη κατάσταση, τόσο σε εργαστηριακές όσο και βιομηχανικές διεργασίες εκχύλισης, διαχωρισμού και χρωματογραφίας. Είναι γεγονός, ότι υπάρχουν πολλές απλές και σχετικά γρήγορες τεχνικές εκχύλισεις με υγρούς διαλύτες, που εφαρμόζονται σε περιπτώσεις πρόχειρων ποσοτικών προσδιορισμών. Αντιθέτως, όταν απαιτείται η γνώση της συγκέντρωσης για τον ακριβή προσδιορισμό των επιθυμητών διαλυτών ουσιών είναι προφανή τα πλεονεκτήματα της εκχύλισης με υπερκρίσιμο διοξείδιο του άνθρακα.

Σε μία προσπάθεια να γίνουν κατανοητές οι παράμετροι που επηρεάζουν την εκχύλιση με υπερκρίσιμα ρευστά, έχουν μελετηθεί τα θερμοδυναμικά χαρακτηριστικά της διαλυτότητας στα υπερκρίσιμα ρευστά και οι γνώσεις αυτές έχουν εφαρμοσθεί σε πρότυπα μοντέλα υπερκρίσιμων εκχυλίσεων. Έχει πλέον αποδειχθεί, ότι χρησιμοποιώντας ένα συνδυασμό ισοβαρών μεταβολών της θερμοκρασίας και ισόθερμων μεταβολών της πίεσης, είναι δυνατό να μεταβεί μία

ποσότητα καθαρού διοξειδίου του άνθρακα από την υγρή στην αέρια κατάσταση δια μέσου της υπερκρίσιμης περιοχής χωρίς να υποστεί μία μεταβολή φάσης. Η συνέπεια αυτού του φαινομένου απεικονίζεται στο σχήμα 17.



Σχήμα 17. Σχεδιάγραμμα της πυκνότητας του καθαρού υπερκρίσιμου διοξειδίου του άνθρακα συναρτήσει της πίεσης σε ποικίλες θερμοκρασίες. Το σκιασμένο πεδίο αποτελεί την περιοχή υπερκρίσιμης εκχύλισης και χρωματογραφίας

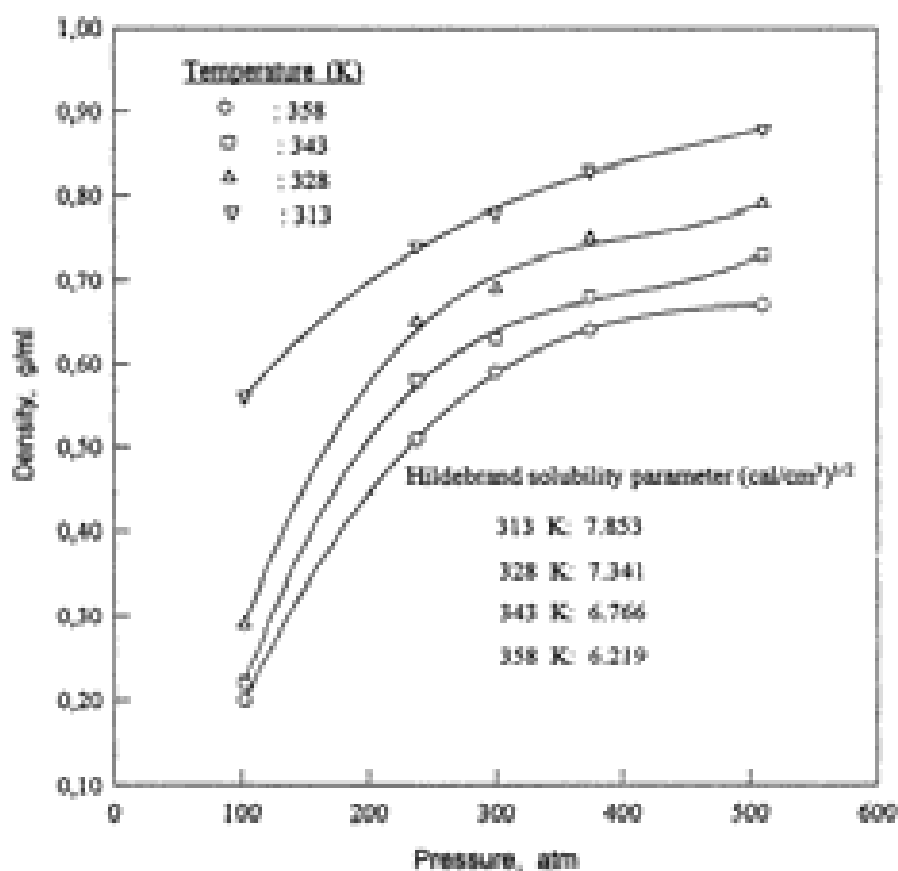
Για θερμοκρασίες χαμηλότερες της κρίσιμης, που ορίζεται αυτή των 32°C στο σχήμα, υφίσταται περιοχή δύο φάσεων. Οι ισόθερμες καμπύλες παρίστανται από τις συνεχόμενες γραμμές, τα σημεία τομής των οποίων με την διακεκομμένη καμπύλη, ορίζουν τις τιμές των πυκνοτήτων της αέριας και υγρής φάσης αντίστοιχα που βρίσκονται μεταξύ τους σε ισορροπία.

Για θερμοκρασίες υψηλότερες ή ίσες της κρίσιμης, παρατηρούνται δύο σημαντικά γεγονότα. Το πρώτο είναι ότι η πυκνότητα αυξάνεται κατά συνεχή τρόπο, αυξανόμενης της πίεσης. Εάν, σαν μία πρώτη προσέγγιση, θεωρηθεί ως δεδομένο ότι η διαλυτική ικανότητα ενός διαλύτη είναι ανάλογη της πυκνότητάς του, είναι φανερό ότι η ικανότητα του υπερκρίσιμου διοξειδίου του άνθρακα να διαλύσει μία ουσία μπορεί να ρυθμισθεί και μάλιστα σε ένα ευρύ φάσμα τιμών, μεταβάλλοντας την εξωτερικά εφαρμοζόμενη πίεση στο σύστημα.

Η ακόλουθη ημιεμπειρική σχέση συνδέει την πυκνότητα του υπερκρίσιμου διοξειδίου του άνθρακα με την παράμετρο διαλυτότητας (δ) του Hildebrand

$$\delta = 0.47 P_c^{1/2} \rho \quad (\text{Σχέση 5})$$

όπου, ρ η πυκνότητα του υπερκρίσιμου διοξειδίου του άνθρακα η οποία εξαρτάται άμεσα, όπως ειπώθηκε, από την θερμοκρασία και την πίεση. Η πυκνότητα ενός υπερκρίσιμου ρευστού και η παράμετρος διαλυτότητας (δ) Hildebrand, αυξάνονται αυξανόμενης της πίεσης, όπως φαίνεται στο σχήμα 18.



Σχήμα 18. Σχεδιάγραμμα της πυκνότητας του υπερκρίσιμου διοξειδίου του άνθρακα συναρτήσει των ισόθερμων πίεσης και των παραμέτρων διαλυτότητας

Η παράμετρος διαλυτότητας Hildebrand, δ , είναι ένα ημικβαντισμένο μέγεθος άμεσα συνδεδεμένο με τις θερμοδυναμικές ιδιότητες των υπερκρίσιμων μη πολικών ρευστών, ή ελάχιστα πολικών με διπολική ροπή μικρότερη των δύο debye. Τυπικά, διαλύτες με ίσες παραμέτρους διαλυτότητας παρουσιάζουν περίπου όμοιες διαλυτικές ικανότητες [8].

Η σχέση 5 χρησιμοποιείται για να υπολογισθεί η παράμετρος διαλυτότητας Hildebrand για διάφορα μη πολικά υπερκρίσιμα ρευστά. Η ίδια σχέση χρησιμοποιείται για να υπολογισθεί η παράμετρος διαλυτότητας Hildebrand και για διφασικά ρευστά, με την προϋπόθεση ότι δεν υπάρχει κάποιο πολικό συστατικό (τροποποιητής). Οι παράμετροι διαλυτότητας μπορούν να προβλέψουν με σχετικά ικανοποιητικό τρόπο την εκχυλιστική απόδοση ενός ρευστού, μόνον εάν η χρησιμοποιούμενη μήτρα του δείγματος δεν παρουσιάζει περιοχές ισχυρής προσρόφησης. Εντούτοις, εάν πολικές διαλυτές ουσίες έχουν προσροφηθεί πάνω σε μία πολική μήτρα του δείγματος με περιοχές ισχυρής προσρόφησης, η πρόσθεση μικρών ποσοτήτων πολικών τροποποιητών ενισχύει πολύ την εκρόφησή τους. Η επανάκτησή τους επομένως βελτιώνεται κατά πολύ, συγκριτικά με την χρήση εντελώς καθαρού υπερκρίσιμου ρευστού, χωρίς καμμία προσθήκη τροποποιητού.

Το δεύτερο γεγονός που παρατηρείται είναι, ότι η επίδραση της θερμοκρασίας στη διαλυτοποίηση ενός στερεού είναι πολύ διαφορετική, όταν οι τιμές της πίεσης του συστήματος ευρίσκονται πολύ πλησίον της κρίσιμης τιμής, παρά όταν οι τιμές της εφαρμοζόμενης πίεσης υπερβαίνουν κατά δύο τουλάχιστον φορές ή και περισσότερο την κρίσιμη τιμή. Για τιμές της πίεσης, πολύ κοντά στην κρίσιμη τιμή του συστήματος, η πυκνότητα του ρευστού παρουσιάζεται πολύ ευαίσθητη στη θερμοκρασία. Ακόμη και μία μικρή αύξηση της θερμοκρασίας, επιφέρει μία αρκετά σημαντική μεταβολή της τιμής της πυκνότητας με άμεσο αποτέλεσμα τη μείωση της διαλυτότητας του στερεού. Για τιμές πίεσης πολύ υψηλότερες της κρίσιμης, οι ισόθερμες της διαλυτότητας της στερεής ουσίας παρουσιάζουν ένα μέγιστο. Οι Kurnik και Reid απέδειξαν, ότι αυτό το μέγιστο επιτυγχάνεται, όταν ο μερικός μοριακός όγκος της επιθυμητής διαλυτής ουσίας στην υπερκρίσιμη φάση ισούται με τον μοριακό όγκο της διαλυτής ουσίας στη στερεή φάση (στερεή μήτρα).

Ενας ποσοτικός συσχετισμός και μία πρόβλεψη της διαλυτότητας ενός καθαρού στερεού σε ένα υπερκρίσιμο αέριο είναι δυνατόν να προσδιορισθούν, εάν ο συντελεστής πτητικότητας (f) του στερεού αυτού στην αέρια φάση μπορεί να ληφθεί από μία τρίτου βαθμού καταστατική εξίσωση, όπως προτάθηκε από τους Peter και Wenzel.

Στις υπερκρίσιμες εκχυλίσσεις εκείνο που επιδιώκεται, είναι να καθοριστούν οι όροι εκχύλισης συναρτήσει κάποιας μεταβλητής άμεσα συσχετιζόμενης με την διαλυτική ικανότητα του ρευστού, η οποία πρώτιστα

εξαρτάται από την πυκνότητά του. Εντούτοις σε μία τέτοια εκχύλιση, γίνονται ευκολότερα η άμεση μέτρηση και ο έλεγχος της πίεσης του ρευστού, παρά η άμεση μέτρηση και ο έλεγχος της πυκνότητας του ρευστού.

Ως γνωστόν τα πραγματικά αέρια πλησιάζουν γενικά προς την ιδανική συμπεριφορά, όταν βρίσκονται κάτω από μικρές πιέσεις και υψηλές θερμοκρασίες, γεγονός ανέφικτο για αέρια που βρίσκονται κοντά στο κρίσιμο σημείο τους, όπου οι τιμές των εφαρμοζομένων πιέσεων είναι μεγάλες. Επομένως στις συνθήκες αυτές το γινόμενο PV του υπερκρίσιμου ρευστού δεν είναι σταθερό στην ισόθερμη μεταβολή αλλά συνάρτηση της πίεσης, και ο συντελεστής συμπίεστικότητας δεν ισούται με τη μονάδα, αλλά είναι συνάρτηση της πίεσης, της θερμοκρασίας και της μοριακής ταυτότητας του ρευστού.

$$\text{Άρα θα ισχύει} \quad PV / RT = Z f(P, T, \omega) \quad (\text{Σχέση 6})$$

όπου ω είναι ο άκεντρος παράγοντας που θεσπίσθηκε από τον K.S. Spitzer, προκειμένου να απλουστευθεί η επίδραση του όρου της μοριακής ταυτότητας του ρευστού. Το ω είναι ένας απλός αριθμός, ο οποίος ερμηνεύει το μοριακό μέγεθος και τη μοριακή μορφή του ρευστού και ορίζεται ως [8] και [In6]:

$$\omega = - \log P_r - 1 \quad \text{σε θερμοκρασία } T_r = T/T_c = 0.7 \quad (\text{Σχέση 7})$$

όπου P_r και T_r είναι οι μειωμένες (ή ανηγμένες) τιμές της θερμοκρασίας και της πίεσης, δηλαδή $P_r = P/P_c$ και $T_r = T/T_c$ [5] και [3] και [8].

Για πολλά απλά ρευστά το $P_r = 0.1$ άρα το ω ισούται περίπου με μηδέν. Σε πολλές περιπτώσεις το $T_r = 0.7$ κοντά στο σημείο βρασμού.

Οι τιμές του ω για οποιοδήποτε ρευστό μπορούν να καθορισθούν γνωρίζοντας τις κρίσιμες τιμές P_c , T_c και μίας απλής μέτρησης της τάσης των ατμών του ρευστού σε θερμοκρασία $T_r = 0.7$. Τιμές για τα ω των διαφόρων ρευστών υπάρχουν σε θερμοδυναμικούς πίνακες.

Κατά συνέπεια, σε δεδομένες θερμοκρασία, πίεση και μίας γνωστής τιμής για τον άκεντρο παράγοντα ω , μπορεί να υπολογισθεί από πίνακες ο συντελεστής συμπίεστικότητας του ρευστού. Επομένως μπορεί να υπολογισθεί από τη σχέση 6 ο όγκος V του ρευστού:

$$V = RTZ/P$$

Αρα γνωρίζοντας το μοριακό βάρος του ρευστού, μπορεί να υπολογισθεί η πυκνότητα του ρευστού, άρα έμμεσα και οι παράμετροι εκχύλισης.

Η εξίσωση Van der Waals (σχέση 1), εκφράζει σχετικά σωστά την συμπεριφορά των πραγματικών αερίων για διεργασίες μέχρι 100 bar. Οι περισσότερες όμως εκχυλίσσεις με υπερκρίσιμο διοξείδιο του άνθρακα των στερεών φυτικών στελεχών, είτε για απόσπαση αιθερίων ελαίων, είτε άλλων επιθυμητών φυτικών συστατικών γίνονται συχνά σε πιέσεις 200 έως 400 bar. Στις συνθήκες αυτές, η υπερκρίσιμη φάση παρουσιάζει μία συμπεριφορά που τουλάχιστον πειραματικά δεν μπορεί να εκφρασθεί σωστά μέσω της εξίσωσης Van der Waals. Έχουν αναπτυχθεί αρκετά μοντέλα καταστατικών εξισώσεων, μάλιστα ορισμένα εξ αυτών ειδικά για συγκεκριμένες εκχυλίσσεις, που περιγράφουν την υπερκρίσιμη συμπεριφορά του διοξειδίου του άνθρακα. **Συνήθως χρησιμοποιείται η εξίσωση των Peng – Robinson (1976)** [6] και [5] και [In6]:

$$P = RT/(V-b) - a/[V(V+b)+b(V-b)] \quad (\text{Σχέση 8})$$

$$\text{Με } a = 0.45724R^2T_c^2 [1+(0.3764+1.54226\omega-0.2699\omega^2)(1-T_r^{0.5})]^2/P_c$$

$$\text{και } b = 0.07780RT_c/P_c$$

όπου T_c , P_c είναι οι κρίσιμες θερμοκρασία και πίεση

ω είναι ο άκεντρος παράγοντας

T_r είναι η ανηγμένη θερμοκρασία

3.3 Χαρακτηριστικές ιδιότητες και σταθερές του υπερκρίσιμου διοξειδίου του άνθρακα

Το υπερκρίσιμο διοξείδιο του άνθρακα αποτελεί πλέον έναν αξιόλογο εναλλακτικό αντικαταστάτη των οργανικών διαλυτών (εξανίου, βενζολίου, τετραχλωράνθρακα, μεθυλενοχλωριδίου, μεθανόλης και ακετόνης), που χρησιμοποιούνται στις συμβατικές μεθόδους εκχύλισης. Εκτός από άφλεκτο, αβλαβές, μη τοξικό, και μη διαβρωτικό, είναι επίσης και φθηνό (με κόστος 200\$ για 25Kg σε υπερκρίσιμη κατάσταση ή 30-70\$ χαμηλότερης φάσης), και μπορεί να ληφθεί σε μεγάλη καθαρότητα.

Η κρίσιμη πίεσή του είναι **7.29 MPa**, η κρίσιμη θερμοκρασία του είναι **304.3 K**, και η θερμοκρασία εξάτμισης στους 294 K είναι μόνον 0.1512 MJ/Kg. Το υγρό διοξείδιο του άνθρακα είναι μη πολικό ρευστό και κάτω από διαμορφωμένες μετρίου μεγέθους υπερκρίσιμες συνθήκες η συμπεριφορά του ομοιάζει με αυτή του εξανίου. Σε διαφορετικές υπερκρίσιμες συνθήκες, η πυκνότητά του, η πολικότητά του και η διαλυτική του ικανότητα είναι περίπου αυτή που παρουσιάζει ένα διφασικό σύστημα πεντανίου σε βενζόλιο. Στον πίνακα 4, παρουσιάζονται οι φυσικοχημικές παράμετροι ορισμένων υπερκρίσιμων ρευστών.

Πίνακας 4. Φυσικοχημικές παράμετροι ορισμένων υπερκρίσιμων ρευστών

| Υπερκρίσιμο ρευστό | Κρίσιμες τιμές | | | | | |
|--------------------|----------------|-------------|--------------------------------|-----------------------------------|-----------------|-------------------|
| | Θερμ/σία (°K) | Πίεση (atm) | Πυκνότητα (g/cm ³) | Μορ. όγκος (cm ³ /mol) | Διαλυτότητα (δ) | Διπολική ροπή (D) |
| Διοξείδιο άνθρακα | 304.3 | 74.8 | 0.472 | 93.9 | 10.7 | 0.0 |
| Οξείδιο αζώτου | 309.8 | 73.4 | 0.445 | 97.4 | 10.6 | 0.2 |
| Αμμωνία | 405.5 | 115.0 | 0.211 | 72.5 | 13.2 | 1.5 |
| Μεθανόλη | 513.2 | 82.0 | 0.246 | 118.0 | 14.4 | 1.7 |
| Αιθάνιο | 305.4 | 322.7 | 0.204 | 148.3 | 6.6 | 0.0 |
| Αιθυλένιο | 283.3 | 51.2 | 0.201 | - | 6.6 | 0.1 |
| Πεντάνιο | 469.7 | 34.1 | 0.230 | 304.0 | 7.0 | 0.0 |
| Εξάνιο | 507.3 | 30.5 | 0.230 | 370.0 | 7.3 | 0.0 |
| Κυκλοεξάνιο | 833.6 | 43.9 | 0.265 | - | 8.2 | 0.6 |
| Χλωροφόρμιο | 536.6 | 54.4 | 0.525 | 238.9 | 8.6 | 1.1 |
| Βενζόλιο | 835.4 | 49.5 | 0.298 | 259.0 | 9.1 | 0.0 |

Λόγω της συμπιεστότητος του στην υγρή (πλησίον του κρίσιμου σημείου) και στην υπερκρίσιμη κατάσταση, η διηλεκτρική σταθερά και η πυκνότητα και κατά συνέπεια η διαλυτική ικανότητα του διοξειδίου του άνθρακα διαμορφώνονται μεταβάλλοντας την πίεση και τη θερμοκρασία (Keyes και Kirkwood, 1930) [6]. Όπως απεικονίζεται στο διάγραμμα του σχήματος 17, αυτή

η μεγάλη του συμπίεστικότητα εξασφαλίζει την δυνατότητα διαμόρφωσης της πυκνότητάς του και μέσω αυτής των διαλυτικών ιδιοτήτων που εξαρτώνται από αυτήν, όπως η διηλεκτρική σταθερά και η διαλυτική δύναμη (Giddings, 1968).

Επομένως το υπερκρίσιμο διοξείδιο του άνθρακα, παρουσιάζει ταυτόχρονα την υψηλή πυκνότητα των υγρών και το χαμηλό ιξώδες, την μεγάλη ταχύτητα διάχυσης και την αναμειξιμότητα με το οξυγόνο, το υδρογόνο και το μονοξείδιο του άνθρακα, που είναι ιδιότητες των αερίων (Kiran και Brennecke, 1992 όπως και McHugh και Krukonis, 1994).

Η διαλυτική ικανότητα του υπερκρίσιμου διοξειδίου του άνθρακα πλησιάζει αυτή των υδρογονανθράκων και των αλογονανθράκων, συχνά δε ως διαλύτης συγκρίνεται με τους φθοριωμένους διαλύτες. Στον πίνακα 5, παρουσιάζονται οι διαλυτές και μη διαλυτές ενώσεις στο υπερκρίσιμο διοξείδιο του άνθρακα.

Πίνακας 5. Διαλυτές και αδιάλυτες ουσίες στο υπερκρίσιμο διοξείδιο του άνθρακα

| Διαλυτές ουσίες | Μη διαλυτές ουσίες |
|---|--|
| Μη πολικές ενώσεις | Σχεδόν οι περισσότερες πολικές ενώσεις |
| Υδρογονάνθρακες και άλλες λιπόφιλες οργανικές ενώσεις μικρού μοριακού βάρους και μικρής πολικότητας | Σχεδόν τα περισσότερα πολυμερή |
| Αέρια με υψηλή τάση ατμών, όπως η ακετόνη, η μεθανόλη και οι αιθέρες | Ιοντικές ενώσεις |
| Πολλά μονομερή του βινυλίου, όπως οι ολεφίνες, τα ακρύλια και τα στυρένια | Υδωρ |
| Καταλύτες έναρξης πολυμερισμών ελεύθερης ρίζας | |
| Φθοράνθρακες | |
| Πολυμερή με βάση οργανοπυριτικές ενώσεις | |
| Αμορφα φθοροπολυμερή | |

Οι εκχυλίσσεις αιθερίων ελαίων, φυτικών φαρμακευτικών ουσιών, καθώς και η κατεργασία τροφίμων και γενικά προϊόντων βιομάζας, αποτελούν διεργασίες διαχωρισμού και καθαρισμού συστατικών υψηλού κόστους. Εκείνο που καθορίζει

σε τελική ανάλυση το ποσοστό εκτέλεσης μίας εκχύλισης, είναι οι περιορισμοί στη μεταφορά μάζας. Επειδή το υπερκρίσιμο διοξείδιο του άνθρακα παρουσιάζει ταχύτητα διάχυσης μία τάξη μεγέθους υψηλότερη από την αντίστοιχη των υγρών, και ιξώδες μία τάξη μεγέθους χαμηλότερο από το αντίστοιχο των υγρών, είναι φανερό ότι προσφέρει πολύ καλύτερα χαρακτηριστικά μεταφοράς μάζας συγκριτικά με τους συμβατικούς υγρούς διαλύτες. Ποσοτικά οι εκχυλίσεις με υπερκρίσιμο διοξείδιο του άνθρακα περατώνονται γενικά σε 10 – 60 λεπτά, ενώ στις εκχυλίσεις με υγρούς διαλύτες απαιτούνται αρκετές ώρες έως ημέρες.

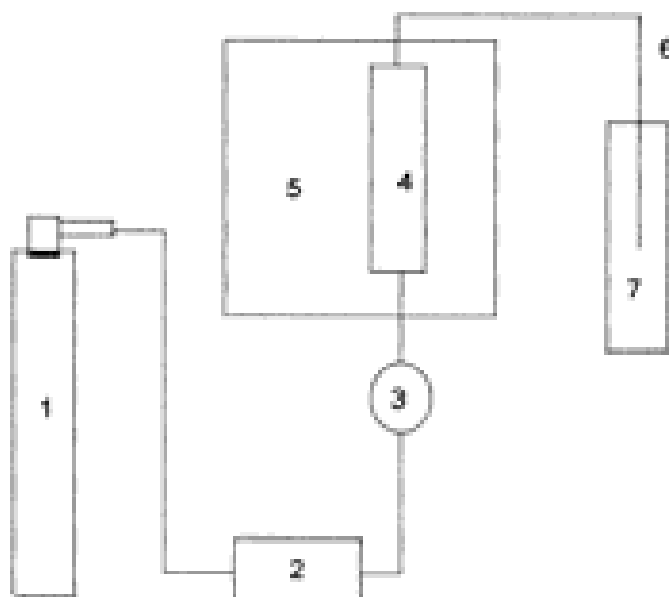
Είναι φανερό, ότι το υπερκρίσιμο διοξείδιο του άνθρακα παρουσιάζει μία σειρά χημικών ιδιοτήτων, που του επιτρέπουν να καθιερωθεί ως μία αξιόπιστη εναλλακτική λύση διαλύτου, με μεγάλη διαλυτική ικανότητα και ταυτόχρονα “αγνή” συμπεριφορά προς το περιβάλλον. Επιπλέον, η χρησιμοποίησή του ως διαλύτου εκχύλισης σε εργαστηριακού ή βιομηχανικού επιπέδου εκχυλίσεις, καθιστά τις διεργασίες αυτές εντελώς πλεονεκτικές συγκριτικά με τις αντίστοιχες που γίνονται με χρήση συμβατικών οργανικών διαλυτών. **Το σημαντικότερο είναι, ότι η χρήση του ικανοποιεί επτά από τις Αρχές της Πράσινης Χημείας.**

Πίνακας 6. Πλεονεκτήματα του υπερκρίσιμου διοξειδίου του άνθρακα ως διαλύτου και της χρήσης του στις εκχυλίσεις

| | |
|---|----------|
| Το διοξείδιο του άνθρακα προτείνεται ως εναλλακτική λύση διαλύτη | Αρχή 1,2 |
| Είναι μη τοξικός διαλύτης | Αρχή 4 |
| Ευρίσκεται άφθονο στη φύση | Αρχή 7 |
| Παρέχει μεγαλύτερη ασφάλεια με την χρήση του | Αρχή 12 |
| Μειώνει τις ενεργειακές απαιτήσεις | Αρχή 3 |
| Εμφανίζει χαμηλές απώλειες ως διαλύτης | |
| Αποδίδει προϊόντα ελεύθερα από διαλύτη | Αρχή 5 |
| Εχει φθινό κόστος | |
| Παρέχει υψηλής ποιότητας λαμβανόμενα εκχυλίσματα | |
| Προσφέρει εύκολο διαχωρισμό διαλύτη-εκχυλίσματος λόγω της πτητικότητάς του | |
| Παρουσιάζει υψηλά ποσοστά μεταφοράς μάζας, άρα μειώνει τον χρόνο εκχύλισης | |
| Εξασφαλίζει ήπια κατεργασία των φυσικών προϊόντων (απαραίτητη στα τρόφιμα) | |
| Προσφέρει επιλεκτικότητα εκχυλισμάτων λόγω της μεταβλητής πυκνότητάς του στην υπερκρίσιμη κατάσταση | |

3.4 Θεμελιώδες διάγραμμα λειτουργίας εκχύλισης με εγκατάσταση με υπερκρίσιμο διοξείδιο του άνθρακα

Η εκχύλιση με υπερκρίσιμο διοξείδιο του άνθρακα εννοιολογικά είναι απλή στην εκτέλεσή της. Χρησιμοποιείται μία αντλία που τροφοδοτεί έναν θάλαμο εκχύλισης (αντιδραστήρα εκχύλισης), με διοξείδιο του άνθρακα μίας καθορισμένης τιμής πίεσης. Ο θάλαμος εκχύλισης θερμαίνεται μέσω κάποιου θερμαντήρα, σε θερμοκρασία υψηλότερη της κρίσιμης θερμοκρασίας του διοξειδίου του άνθρακα. Κατά την διάρκεια της εκχύλισης οι επιθυμητές ουσίες αποχωρίζονται από το κύριο σώμα της μήτρας και διαλυτοποιούνται μέσα στο υπερκρίσιμο ρευστό. Εν συνεχεία, το διάλυμα επιθυμητών ουσιών-υπερκρίσιμου διοξειδίου του άνθρακα διοχετεύεται μέσω ενός μειωτού πίεσης προς ένα δοχείο συλλογής (διαχωριστής), το οποίο ευρίσκεται σε συνθήκες ατμοσφαιρικής πίεσης, όπου και συλλέγεται το επιθυμητό εκχύλισμα. Το διοξείδιο του άνθρακα μπορεί έπειτα να ψυχθεί, να επανασυμπιεσθεί και να ανακυκλωθεί, ή να εκτονωθεί στην ατμόσφαιρα.



Σχήμα 19. Θεμελιώδες διάγραμμα τυπικού συστήματος εκχύλισης με υπερκρίσιμο διοξείδιο του άνθρακα

1. Φιάλη υγρού διοξειδίου του άνθρακα 2. Αντλία 3. Μείκτης
4. Θάλαμος εκχύλισης-αντιδραστήρας 5. Περιοχή θέρμανσης
6. Μειωτής πίεσης 7. Δοχείο συλλογής-διαχωριστής

Μία βασική εγκατάσταση υπερκρίσιμης εκχύλισης απεικονίζεται στο σχήμα 19. Αυτή αποτελείται συνίσταται από **μία κυλινδρική φιάλη**, στην οποία το διοξείδιο του άνθρακα ευρίσκεται σε υγρή κατάσταση υπό πίεση 50 bar και θερμοκρασία -15 °C.

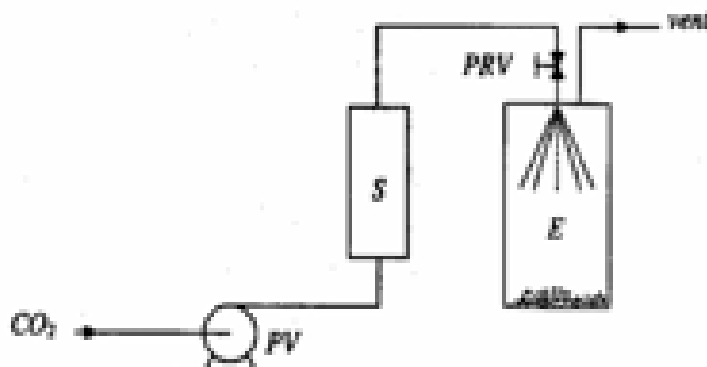
Μία αντλία, η οποία αντλεί το διοξείδιο του άνθρακα ως υγρό (διότι ως υγρό είναι ασυμπίεστο), για να μην έχουμε απώλεια ισχύος της αντλίας, γεγονός που θα συνέβαινε αν το διοξείδιο του άνθρακα αντλείτο ως αέριο και ταυτόχρονα με την άντληση, θα συμπιεζόταν. Σε συστήματα εκχύλισης μικρής κλίμακας (μέχρι μερικά γραμμάρια/ανά λεπτό), χρησιμοποιούνται συνήθως αντλίες συρίγγων, ενώ για εκχυλίσσεις μεγαλύτερης κλίμακας συνηθίζονται οι αντλίες διαφραγμάτων. Η αντλία επιτρέπει την διαμόρφωση της πίεσης σε μία συγκεκριμένη τιμή μεγαλύτερη της κρίσιμης πίεσης.

Ενα θάλαμο εκχύλισης (αντιδραστήρα), περικλειόμενο από μία ζώνη ελεγχόμενης θερμοκρασίας. Ανάλογα με τις απαιτήσεις μίας υπερκρίσιμης εκχύλισης, η επικρατούσα πίεση στον θάλαμο κυμαίνεται από 74 bar έως 350 bar για συνήθεις εκχυλίσσεις, μέχρι 800 bar για ειδικές εκχυλίσσεις φυτικών ελαίων για την πλήρη δυνατότητα ανάμιξης των δύο φάσεων, ενώ μπορεί να κατέλθει στα 60 bar έως 70 bar για υποκρίσιμες εκχυλίσσεις. Η επίτευξη της κρίσιμης θερμοκρασίας στον θάλαμο γίνεται είτε μέσα σε φούρνο (όταν ο θάλαμος έχει πολύ μικρές διαστάσεις και είναι τότε, ουσιαστικά ένα σωληνάκι από ανοξείδωτο χάλυβα), ή με σύστημα θερμαινόμενου ελαίου, ή με κάποιο είδος ηλεκτρικού μανδύα. Η εκχύλιση πραγματοποιείται στον θάλαμο εκχύλισης, με διάχυση του υπερκρίσιμου διοξειδίου του άνθρακα μέσα στη στερεή μήτρα. Οι επιθυμητές ουσίες αποσπώνται από τη μήτρα και διαλύονται στο υπερκρίσιμο ρευστό. Στην κορυφή της στήλης, μία βαλβίδα ασφαλείας ελέγχει την πίεση στο τμήμα εκχύλισης και διαχωρισμού της εγκατάστασης.

Ενα μειωτή πίεσης, ο οποίος αποτελείται συνήθως από έναν σωλήνα μικρής διαμέτρου από ανοξείδωτο χάλυβα ή από ένα σωλήνα γεμάτο με silica gel μέσω του οποίου το διάλυμα ρευστού-υπερκρίσιμου διοξειδίου του άνθρακα οδηγείται στο δοχείο συλλογής.

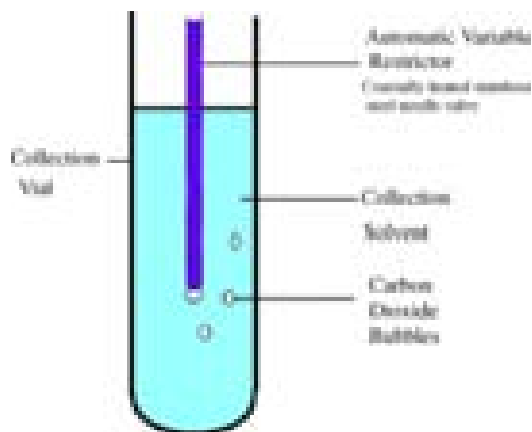
Ενα δοχείο συλλογής (διαχωριστή), στο οποίο επικρατούν πιέσεις μικρότερες συγκριτικά από τις αντίστοιχες του θαλάμου εκχύλισης. Λόγω της πτώσης της πίεσης, μειώνεται σταδιακά η πυκνότητα του διοξειδίου του άνθρακα, άρα και η διαλυτική του ικανότητα με αποτέλεσμα των διαχωρισμό (κατακρίμνηση)

των διαλυτών ουσιών. Το διοξείδιο του άνθρακα μπορεί να επανασυμπιεσθεί και να ανακυκλωθεί, ή να εκτονωθεί στην ατμόσφαιρα (σχήμα 20).



Σχήμα 20. Διαχωρισμός διαλυτής ουσίας με κατακρίμνηση

Ειδικά για αναλυτικές υπερκρίσιμες εκχυλίσσεις χρωματογραφίας, το δοχείο συλλογής ευρίσκεται σε ατμοσφαιρικές συνθήκες πίεσης και περιέχει κάποιον ειδικό διαλύτη. Η επιθυμητή διαλυτή ουσία διαλύεται στον διαλύτη, ενώ το διοξείδιο του άνθρακα απομακρύνεται υπό μορφή φουσαλίδων όπως απεικονίζεται στο σχήμα 21.



Σχήμα 21. Διαχωρισμός διαλυτής ουσίας με διάλυση σε ειδικό διαλύτη

3.5 Εκχύλιση πτητικών φυτικών ελαίων με υπερκρίσιμο διοξείδιο του άνθρακα

3.5.1 Πτητικά φυτικά έλαια

Τα αρωματικά έλαια (αιθέρια έλαια), αντιπροσωπεύουν μία μικρή ποσότητα στο σύνολο των φυτικών ιστών αλλά προσδίδουν το χαρακτηριστικό γνώρισμα για το οποίο τα αρωματικά φυτά χρησιμοποιούνται στις βιομηχανίες φαρμακευτικών ειδών, τροφίμων και αρώματος. Τα αρωματικά έλαια έχουν μια σύνθετη σύνθεση, που περιέχει από μερικά έως αρκετές εκατοντάδες συστατικά, ιδιαιτέρως υδρογονάνθρακες (τερπένια και σесκιτερπένια) και οξυγονούχες ενώσεις (αλκοόλες, αλδεΐδες, κετόνες, οξέα, φαινόλες, λακτόνες, ακετάλες, αιθέρες και εστέρες). Και οι υδρογονάνθρακες και οι οξυγονούχες ενώσεις είναι συστατικά υπεύθυνα για τις χαρακτηριστικές μυρωδιές και τις γεύσεις. Τα ποσοστά των επί μέρους ενώσεων στα φυτικά έλαια διαφέρουν από τα επίπεδα ιχνών έως και πάνω από το 90% (δ- λεμονένιο στο έλαιο πορτοκαλιού). Η μυρωδιά ενός ελαίου είναι αποτέλεσμα του συνδυασμού των αρωμάτων όλων των συστατικών. Ακόμη και ίχνη από ορισμένα συστατικά είναι σημαντικά, καθόσον δίνουν στο έλαιο μια χαρακτηριστική μυρωδιά. Κατά συνέπεια, είναι εξόχως σημαντικό να διατηρείται το φυσικό ποσοστό των συστατικών κατά τη διάρκεια της εκχύλισης των αιθερίων ελαίων από τα φυτά, με οποιαδήποτε τεχνική μεθοδολογία [38].

Η απόσταξη με υδρατμούς αποτελεί παραδοσιακή μέθοδο απομόνωσης και παραλαβής των αιθερίων ελαίων από φυτικούς ιστούς. Ένα από τα μειονεκτήματα των μεθόδων που περιλαμβάνουν είτε απόσταξη με υδρατμούς, είτε την απομάκρυνση του διαλύτη κατά την κλασσική εκχύλιση, είναι ότι ενυπάρχει κίνδυνος καταστροφής των ευαίσθητων στην θερμοκρασία συστατικών των αιθερίων ελαίων. Η εκχύλιση των συστατικών αυτών, τα τελευταία χρόνια με χρήση υπερκρίσιμων ρευστών ειδικά στα τρόφιμα, στις φαρμακευτικές και βιομηχανίες καλλυντικών, αποτελεί μια εναλλακτική λύση στις συμβατικές διαδικασίες όπως η εκχύλιση με οργανικό διαλύτη, και η απόσταξη με υδρατμούς. Αποτελεί μάλιστα, τεχνολογική μέθοδο που μπορεί να εγγυηθεί την άριστη ποιότητα και καθαρότητα των εκχυλισμάτων [39].

Η γνώση του μηχανισμού μεταφοράς μάζας, των κινητικών παραμέτρων και των θερμοδυναμικών περιορισμών της εκχύλισης που διευθύνεται προς ένα φυτικό υπόστρωμα μπορεί να χρησιμοποιηθεί για να αξιολογήσει οικονομικά τη

διαδικασία της εκχύλισης. Είναι απαραίτητες επομένως οι πληροφορίες των θερμοδυναμικών περιορισμών του συστήματος φυτικής μήτρας και υπερκρίσιμου διοξειδίου του άνθρακα. Αφετέρου, είναι επιθυμητή η κατανόηση των διάφορων μεταβλητών της διαδικασίας και κατά πόσον μπορούν να συνδεθούν αυτές με ένα θεωρητικό πρότυπο για να περιγράψουν την κινητική της εκχύλισης.

Στην πράξη, περισσότερο από το 90% όλων των αναλυτικών υπερκρίσιμων εκχυλίσεων γίνεται με το διοξείδιο του άνθρακα, για διάφορους πρακτικούς λόγους. Στην υπερκρίσιμη κατάσταση, το CO₂ έχει μια πολικότητα συγκρίσιμη με το υγρό πεντάνιο και είναι, επομένως, το πλέον κατάλληλο για τις λιπόφιλες ενώσεις. Το κύριο μειονέκτημα του CO₂ είναι η έλλειψη πολικότητάς του για την εκχύλιση των πολικών καταλοίπων [8].

Στη δεκαετία του 1990, δημοσιεύθηκαν ορισμένα άρθρα που πρότειναν την χρήση του οξειδίου του αζώτου (N₂O), ως υπερκρίσιμου διαλύτη για αναλυτικές εκχυλίσεις από φυτικά στελέχη. Το ρευστό αυτό θεωρήθηκε το καλύτερο όσον αφορά τις πολικές ενώσεις, λόγω της μόνιμης διπολικής ροπής του. Μια από τις εφαρμογές όπου το οξείδιο του αζώτου παρουσίασε σημαντικά πλεονεκτήματα συγκρινόμενο με το διοξείδιο του άνθρακα, ήταν παραδείγματος χάριν η εκχύλιση πολυχλωριωμένων διβενζοδιοξινών από την τέφρα. Δυστυχώς, όμως το οξείδιο του αζώτου αποδείχθηκε υπεύθυνο βιαιών εκρήξεων σε περιπτώσεις που χρησιμοποιούνται δείγματα με υψηλό οργανικό περιεχόμενο και πρέπει επομένως, να χρησιμοποιηθεί μόνο όταν αυτό κρίνεται απολύτως απαραίτητο.

Αλλα ρευστά που έχουν χρησιμοποιηθεί για υπερκρίσιμες εκχυλίσεις είναι το SF₆ και τα Freons. Το SF₆ είναι μη πολική ένωση (αλλά εύκολα πολώσιμη) και ως υπερκρίσιμο ρευστό έχει χρησιμοποιηθεί για επιλεκτικές εκχυλίσεις αλειφατικών υδρογονανθράκων, με αριθμό ατόμων άνθρακα άνω των 24, από μίγματα που περιέχουν αλειφατικούς και αρωματικούς υδρογονάνθρακες. Τα freons, ειδικά το CHClF₂ (freon 22), σε διάφορες περιπτώσεις έχει χρησιμοποιηθεί για την αύξηση της απόδοσης εκχυλίσεων στις οποίες ο βασικός εκχυλιστής είναι το υπερκρίσιμο διοξείδιο του άνθρακα.

Το υπερκρίσιμο H₂O, λόγω των υψηλών κρίσιμων δεδομένων του σε συνδυασμό με την διαβρωτική φύση του, έχει περιορισμένη πρακτική εφαρμογή

στις εκχυλίσεις φυτικών ελαίων. Αντιθέτως, σε υποκρίσιμες συνθήκες αποτελεί αξιόπιστο διαλύτη για εκχυλίσεις ορισμένων τύπων αιθερίων ελαίων. Το 2000, οι Gamiz-Garcia δοκίμασαν μία υποκρίσιμη εκχύλιση με νερό, για την απομόνωση ελαίου από μάραθο με ικανοποιητικά αποτελέσματα από την άποψη της ποσοτικής παραλαβής από το εκχύλισμα.

Το αιθάνιο, το προπάνιο, το αιθυλένιο, ο διμεθυλικός αιθέρας, κ.λπ. έχουν προταθεί επίσης ως διαλύτες εκχύλισης είτε σε υποκρίσιμες, είτε σε υπερκρίσιμες συνθήκες [40].

Οι J. Catchpole-B. Grey (2003), απομόνωσαν πιπερόριζα, μαύρο πιπέρι, και σκόνη τσίλι χρησιμοποιώντας διοξείδιο του άνθρακα σε κρίσιμες συνθήκες, προπάνιο και διμεθυλικό αιθέρα σε εκχυλίσεις εργαστηριακής κλίμακας για να καθορίσουν τη γενική απόδοση και την εκχυλιστική ικανότητα για επιλεγμένα πικάντικα συστατικά [36]. Προσδιόρισαν επίσης το πτητικό περιεχόμενο της πιπερόριζας και των εκχυλισμάτων του μαύρου πιπεριού. Τα αποτελέσματά τους έδειξαν ότι ο υποκρίσιμος διμεθυλικός αιθέρας απεδείχθη το ίδιο αποτελεσματικός, στην εκχύλιση των πικάντικων συστατικών από τα καρυκεύματα, με το υπερκρίσιμο διοξείδιο του άνθρακα, αν και εκχυλίστηκε επίσης ένα σημαντικό ποσό ύδατος. Το υποκρίσιμο προπάνιο ήταν ο λιγότερο αποδοτικός διαλύτης.

Οι S. Mohamed-P. Mazzafera (2002), εφάρμοσαν υπερκρίσιμες εκχυλίσεις με διοξείδιο του άνθρακα και αιθάνιο για την απομόνωση της καφεΐνης και της θεοβρωμίνης από τις μεθυλοξανθίνες, αλλά και βούτυρου κακάο από κόκκους κακάο, σε συσκευές πολύ υψηλών πιέσεων [37]. Απεδείχθη ότι οι ποσότητες βούτυρου κακάο που ελήφθησαν με χρήση αιθανίου, ήταν μεγαλύτερες από τις αντίστοιχες με διοξείδιο του άνθρακα, λόγω της υψηλότερης διαλυτότητας αυτού του λίπους στο αιθάνιο. Παρατηρήθηκε και για τους δύο διαλύτες μία έντονη επίδραση της πίεσης στην εκχύλιση των μεθυλοξανθινών και του βουτύρου του κακάο.

3.5.2 Διερεύνηση πειραματικών παραμέτρων εκχύλισης με υπερκρίσιμο διοξείδιο του άνθρακα

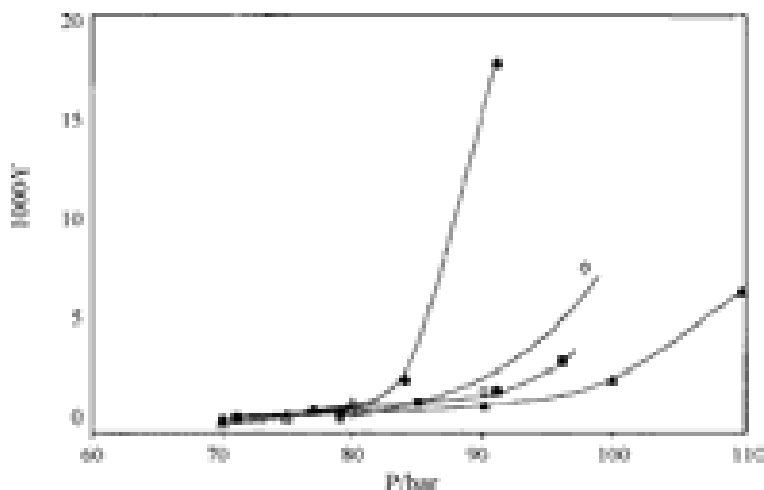
Σε προηγούμενες παραγράφους, εξετάστηκαν οι βασικές θεωρητικές αρχές που περιγράφουν την δημιουργία των κρίσιμων συνθηκών του διοξειδίου του άνθρακα, τις θερμοδυναμικές του ιδιότητες, καθώς και τη λειτουργία και

εξέλιξη μίας εκχύλισης με υπερκρίσιμο διοξείδιο του άνθρακα. Τις περισσότερες φορές όμως στις πρακτικές εφαρμογές, σε εργαστηριακή, είτε σε βιομηχανική ακόμη περισσότερο κλίμακα, παρουσιάζεται σωρεία απρόβλεπτων δυσχερειών που οδηγούν στην ανάγκη δημιουργίας εξειδικευμένων μεθοδολογιών για κάθε περίπτωση εκχύλισης, και πολύ περισσότερο στις εκχυλίσεις ουσιών από φυτικά στελέχη, που λόγω του τεραστίου αριθμού των προς εκχύλιση ουσιών, δημιουργούνται πολυάριθμα εκχυλίσματα ουσίας και υπερκρίσιμου διοξειδίου του άνθρακα, με δυσκολία στην περιγραφή και ανάλυση των θερμοδυναμικών ιδιοτήτων και συμπεριφορών τους.

3.5.2.1 Επίδραση της διαλυτότητας των φυτικών ελαίων στο υπερκρίσιμο διοξείδιο του άνθρακα

Υπάρχουν πολλές παράμετροι που υπεισέρχονται σε μία υπερκρίσιμη εκχύλιση και η ανάπτυξη γενικών μεθόδων παρουσιάζεται συχνά δύσκολη. Η επιλογή των παραμέτρων εκχύλισης καθορίζεται κατά ένα μεγάλο μέρος εμπειρικά. Μια αρχική παράμετρος που συνήθως εξετάζεται, είναι η διαλυτότητα της επιθυμητής ουσίας που πρόκειται να εκχυλισθεί στο υπερκρίσιμο διοξείδιο του άνθρακα. Αυτό μπορεί να ερευνηθεί, στερεώνοντας ένα αδρανές μέσο, συνήθως γη διατόμων ή άμμο, με το επιθυμητό εκχύλισμα. Εκτός από την παροχή μιας πρώτης ένδειξης της διαλυτότητας του εκχυλίσματος στο υπερκρίσιμο ρευστό, πρόσθετες πληροφορίες λαμβάνονται από την αποδοτικότητα της συλλογής του εκχυλίσματος μετά από την ελάττωση της πίεσης. Επίσης, ο απαιτούμενος χρόνος περάτωσης της εκχύλισης, αποτελεί ένδειξη της διαλυτότητας του εκχυλίσματος για πολλούς σχεδιαστές μοντέλων εκχύλισης. Οι βασικές αρχές, η θεωρία και αρκετά μοντέλα καταστατικών εξισώσεων για τον υπολογισμό της διαλυτότητας των διαφόρων ενώσεων εφαρμόζονται ανά περίπτωση. Στη συγκεκριμένη εργασία, περιγράφεται ο έλεγχος διαλυτότητας στο υπερκρίσιμο διοξείδιο του άνθρακα, των πτητικών συστατικών των φυτικών ιστών.

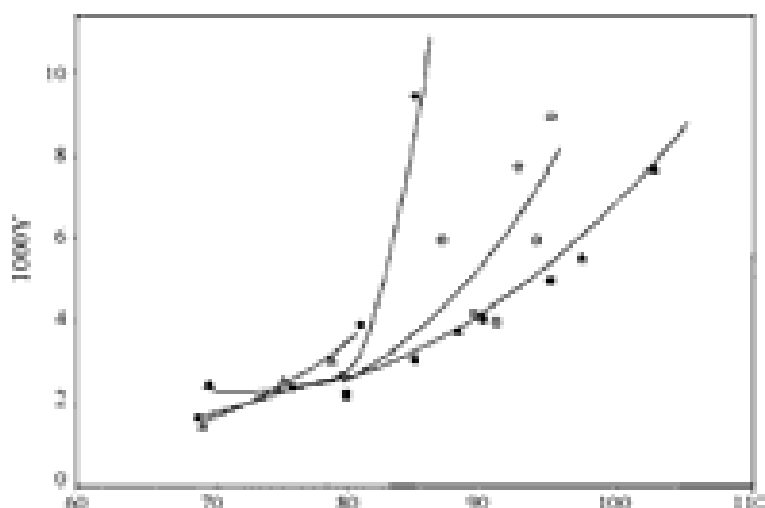
Οι A. Berna-A. Chafer (2000) μέτρησαν τις διαλυτότητες των **αιθερίων ελαίων του πορτοκαλιού** στο υπερκρίσιμο διοξείδιο του άνθρακα [14]. Οι διαλυτότητες της καθαρής λεμονίνης και λιναλοόλης καθορίστηκαν σε συσκευή συνεχούς ροής, στους 318.2 K και 328.2 K και σε πιέσεις από 69 έως 111 bar. Οι τιμές των διαλυτοτήτων που ελήφθησαν παρουσιάζονται στα σχήματα 14 και 15.



Σχήμα 22. Διάγραμμα διαλυτότητας της λιναλοόλης σε υπερκρίσιμο διοξείδιο του άνθρακα από διάφορους ερευνητές

Berna: Θερμοκρασία 318.15 K (●) Θερμοκρασία 328.15 K (■)
 Iwai: Θερμοκρασία 313.15 K (Δ) Θερμοκρασία 323.15 K (○)
 Θερμοκρασία 333.15 K (▲)

Φαίνεται ότι η διαλυτότητα της λεμονίνης είναι υψηλότερη από την αντίστοιχη της λιναλοόλης κάτω από τις ίδιες συνθήκες, αλλά οι τιμές τους συγκλίνουν σε υψηλότερες πιέσεις. Επίσης, και τα δύο συστήματα παρουσιάζουν ξαφνική αύξηση της διαλυτότητας σε πιέσεις κοντά στα 80 bar. Για το σύστημα λιναλοόλης-υπερκρίσιμου διοξειδίου του άνθρακα, μπορεί να παρατηρηθεί, ότι όσον η θερμοκρασία αυξάνεται για πιέσεις κάτω από τα 80 bar η διαλυτότητα αυξάνεται, αλλά για πιέσεις μεγαλύτερες των 80 bar, η διαλυτότητα μειώνεται.



Σχήμα 23. Διάγραμμα διαλυτότητας της λεμονίνης σε υπερκρίσιμο διοξείδιο του άνθρακα από διάφορους ερευνητές

Berna: Θερμοκρασία 318.15 K (●)
Iwai: Θερμοκρασία 313.15 K (Δ) Θερμοκρασία 323.15 K (○)
 Θερμοκρασία 333.15 K (▲)
Matos: Θερμοκρασία 328.15 K (□)
Di Giacomo: Θερμοκρασία 323.15 K (■)

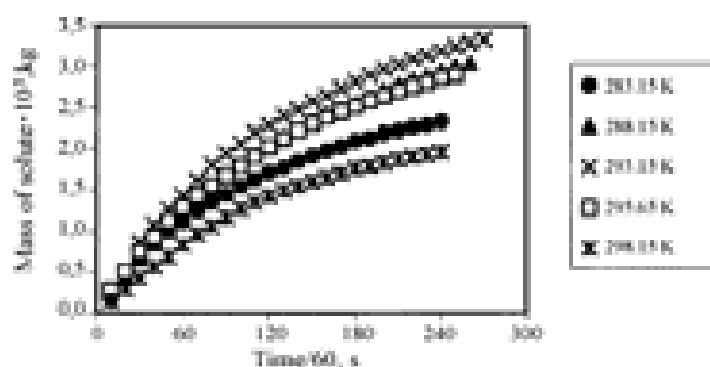
Για το σύστημα λεμονίνης – υπερκρίσιμου διοξειδίου του άνθρακα παρατηρείται ότι, η διαλυτότητα αυξάνεται με την αύξηση της θερμοκρασίας, για πιέσεις κάτω των 80 bar. Αντιθέτως μειώνεται για πιέσεις μεγαλύτερες των 80 bar. Συνάγεται εύκολα ότι τα δύο συστήματα, λιναλοόλη-υπερκρίσιμο διοξείδιο του άνθρακα και λεμονίνη-υπερκρίσιμο διοξείδιο του άνθρακα, παρουσιάζουν παραπλήσια συμπεριφορά. Δηλαδή και για τα δύο συστήματα, οι καλύτερες συνθήκες για τη διεξαγωγή των υπερκρίσιμων εκχυλίσεων είναι να υπάρχουν πιέσεις μεταξύ 90 και 100 bar και η θερμοκρασία να κυμαίνεται γύρω από την κρίσιμη θερμοκρασία του διοξειδίου του άνθρακα, ώστε να παραλαμβάνονται οι μέγιστες ποσότητες εκχυλισμάτων.

Τα ίδια αποτελέσματα προκύπτουν από τη μορφοποίηση της διαλυτότητας των συστατικών αυτών, μέσω των διαφόρων καταστατικών εξισώσεων, όπως η εξίσωση Peng-Robinson (Σχέση 8) και η εξίσωση Soave-Redlich-Kwong. Με χρήση των γενικευμένων παραμέτρων της εξίσωσης Peng-Robinson για κάθε σύστημα χωριστά, οι οποίες είναι ανεξάρτητες της θερμοκρασίας, προκύπτει το ίδιο αποτέλεσμα και θεωρητικά, ότι δηλαδή η διαλυτότητα της λεμονίνης είναι μεγαλύτερη από την διαλυτότητα της λιναλοόλης στο υπερκρίσιμο διοξείδιο του άνθρακα, υπό τις αυτές συνθήκες θερμοκρασίας και πίεσης.

Η επίδραση της θερμοκρασίας στην διαλυτότητα είναι αρκετά σύνθετη, γεγονός που οφείλεται στον συνδυασμό δύο μεταβλητών, της πυκνότητας του υπερκρίσιμου διοξειδίου του άνθρακα και της τάσης των ατμών της επιθυμητής διαλυτής ουσίας. Η τάση πίεσης της ουσίας αυξάνεται, όσον αυξάνεται η θερμοκρασία με επακόλουθο την αύξηση της διαλυτότητάς της. Εν τούτοις, η αύξηση της θερμοκρασίας επιφέρει μείωση της πυκνότητας του υπερκρίσιμου ρευστού, άρα και μείωση της διαλυτότητας της ουσίας. Ποια επίδραση θα υπερισχύσει, θα εξαρτηθεί από το μέγεθος των επί μέρους επιδράσεων κάθε

συστήματος χωριστά. Υψηλές τιμές διαλυτότητας παραδείγματος χάριν, επιτυγχάνονται σε πίεση 66.7 bar, για θερμοκρασίες από 288.15 K έως 293.15 K. Επομένως, η αύξηση της διαλυτότητας στο εύρος αυτό των θερμοκρασιών, θα έπρεπε πρώτιστα να οφείλεται στην αύξηση της τάσης των ατμών της διαλυτής ουσίας. Στα αιθέρια έλαια η τάση των ατμών είναι χαμηλή, ωστόσο, μικρές μεταβολές της θερμοκρασίας, μπορούν να προκαλέσουν σημαντικές μεταβολές στη διαλυτότητα. Για παράδειγμα, μία μεταβολή 5K στην θερμοκρασία (από τους 288.15 K στους 293.15 K), σε πίεση 66.7 bar, επιφέρει μία αύξηση στη διαλυτότητα 14%. Όμως, η ίδια αύξηση στη θερμοκρασία, αλλά από τους 293.15 K στους 298.15 K, προκαλεί μία μείωση στη διαλυτότητα της διαλυτής ουσίας κατά 42%. Αρα, στην πρώτη περίπτωση, η κυρίαρχη επίδραση ήταν η τάση των ατμών της διαλυτής ουσίας, ενώ στην δεύτερη ήταν η πυκνότητα.

Οι επιδράσεις της θερμοκρασίας και της πίεσης μαζί, στην διαλυτότητα της διαλυτής ουσίας απεικονίζονται στο σχήμα 24.



Σχήμα 24. Διάγραμμα επίδρασης της θερμοκρασίας στις καμπύλες κορεσμού σε πίεση 66.7 bar

3.5.2.2 Επίδραση της μήτρας κατά την υπερκρίσιμη εκχύλιση

Παράγοντες επίσης που επηρεάζουν τα αποτελέσματα της εκχύλισης με το υπερκρίσιμο διοξείδιο του άνθρακα, αποτελούν το **μέγεθος των μορίων, η μορφή, το μέγεθος της επιφάνειας, το πορώδες της μήτρας, η υγρασία, το ποσοστό του αναμενόμενου εκχυλίσματος και η φύση γενικά της μήτρας**. Ομοίως, οι αλληλεπιδράσεις μεταξύ των διαλυτών ουσιών και των ενεργών περιοχών της μήτρας μπορούν να απαιτήσουν μεγάλη ακρίβεια στις συνθήκες της εκχύλισης. Η επιτυχία μιας μεθόδου υπερκρίσιμης εκχύλισης εξαρτάται, όχι μόνο από τα ίδια τα λειτουργικά βήματα της εκχύλισης, δηλαδή από τη φύση του

υπερκρίσιμου ρευστού και της επιλογής των παραμέτρων εκχύλισης, αλλά και από τη φύση της εξεταζόμενης μήτρας, συνήθως συνιστάται μία προεπεξεργασία της πριν από την εκχύλιση, καθώς επίσης και από το σύστημα συλλογής και παγίδευσης της επιθυμητής ουσίας.

Συνεπώς, μία υπερκρίσιμη εκχύλιση μπορεί να θεωρηθεί ως μία διαδικασία τεσσάρων σταδίων : (α) εκρόφηση της διαλυτής ουσίας από τη μήτρα και μεταφορά της προς την επιφάνεια της μήτρας με (β) διαδοχικές διαχύσεις υπερκρίσιμου διοξειδίου του άνθρακα μέσα στη μήτρα, (γ) διαλυτοποίηση της επιθυμητής ουσίας στο υπερκρίσιμο διοξείδιο του άνθρακα, και (δ) συμπαράσυρση της ουσίας μαζί με το υπερκρίσιμο διοξείδιο του άνθρακα εκτός του θαλάμου (αντιδραστήρα) εκχύλισης. Κάθε στάδιο της διαδικασίας πρέπει να βελτιστοποιηθεί προσεκτικά προκειμένου να επιτευχθούν οι προδιαγραφές των ποσοτήτων ανάκτησης (συγκεντρώσεων), και της επαναληπτικότητας της ανάκτησης της επιθυμητής ουσίας. Τις περισσότερες φορές, το πρώτο στάδιο παραμένει το δυσκολότερο να ελεγχθεί, δεδομένου ότι οι αλληλεπιδράσεις διαλυτής ουσίας - μήτρας είναι δύσκολο να προβλεφθούν. Η φυσική δομή της μήτρας είναι κρίσιμης σπουδαιότητας, δεδομένου ότι η απόδοση της εκχύλισης συσχετίζεται άμεσα με τη δυνατότητα του υπερκρίσιμου διοξειδίου του άνθρακα να διασκορπισθεί μέσα στη μήτρα. Για τον λόγο αυτό, οι συνθήκες εκχύλισης της ίδιας ομάδας ελαίων μπορούν να διαφέρουν από μια μήτρα σε άλλη.

Ενας θεμελιώδης κανόνας, είναι η κατάτμηση της στερεής μήτρας σε μικρότερα τεμαχίδια, ώστε να αυξηθεί η επιφάνεια επαφής, γεγονός που βελτιώνει την απόδοση της εκχύλισης. Ομως, η υπερβολική κονιορτοποίηση μπορεί να δυσχεράνει την εκχύλιση, γεγονός που οφείλεται στην επαναπροσρόφηση της διαλυτής ουσίας μέσα στην επιφάνεια της μήτρας (αυτό μπορεί να αποφευχθεί με αύξηση της ροής του υπερκρίσιμου διοξειδίου του άνθρακα) και πτώση της πίεσης μέσα στο θάλαμο εκχύλισης.

Επίσης περιβαλλοντικοί παράγοντες μπορούν να επηρεάσουν την σύνθεση και την περιεκτικότητα της μήτρας σε έλαια. Οι A. Esmelindro- J. Girardi- A. Mossi (2004) υπολόγισαν την επίδραση της έντασης του φωτός (είχαν εκτεθεί φυτά στον ήλιο είτε άμεσα, είτε σε διαμορφωμένες συνθήκες φωτισμού), και την επίδραση της ηλικίας των φύλλων (6 έως 24 μήνες), στα χαρακτηριστικά της εκχύλισης ζεύγους φύλλων τσαγιού με υπερκρίσιμο διοξείδιο του άνθρακα [15]. Ποσοτικές

αναλύσεις που έγιναν σε καφεΐνη, θεοβρωμίνη, βιταμίνη Ε, σκουαλένιο (φυσικό εξάνιο από καρχαρίες), φυτόλη και στιγμαστερόλη, έδειξαν ότι οι μεταβλητές πεδίου ασκούν μεγάλη επίδραση στις ποσότητες υγρών καταλοίπων και στην χημική κατανομή των εκχυλισμάτων.

3.5.2.3 Επίδραση της πίεσης και της θερμοκρασίας

Τέσσερις παράμετροι είναι εξαιρετικά χρήσιμες στην κατανόηση της συμπεριφοράς της διαλυτής ουσίας στα υπερκρίσιμα ρευστά, και κατά συνέπεια στην επιτυχία των υπερκρίσιμων εκχυλίσεων :

(α) η αναμειξιμότητα, ή η λεγόμενη αρχική πίεση, η οποία αντιστοιχεί στην πίεση στην οποία η διαλυτή ουσία διαμοιράζεται (κατανέμεται) μέσα στο υπερκρίσιμο ρευστό.

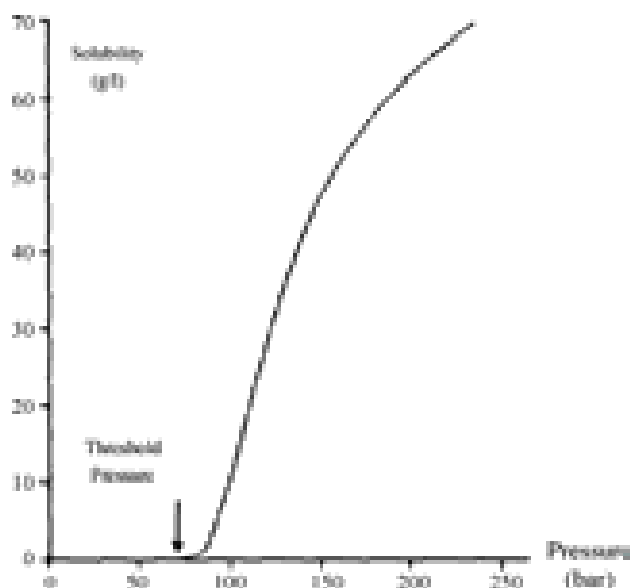
(β) η πίεση στην οποία η διαλυτή ουσία φθάνει στη μέγιστη διαλυτότητά της.

(γ) το πεδίο της πίεσης κατανομής, το οποίο είναι η περιοχή μεταξύ της πίεσης αναμειξιμότητας και της πίεσης μέγιστης διαλυτότητας (στο πεδίο αυτό είναι δυνατόν να εκχυλισθεί επιλεκτικά η επιθυμητή ουσία με επιλογή συγκεκριμένης τιμής της πίεσης).

(δ) η γνώση των φυσικών ιδιοτήτων της διαλυτής ουσίας, ιδιαίτερα το σημείο τήξης της (στην πραγματικότητα οι περισσότερες διαλυτές ουσίες διαλύονται καλύτερα όταν είναι στην υγρή τους κατάσταση, δηλαδή πάνω από το σημείο τήξης τους) [17] και [18].

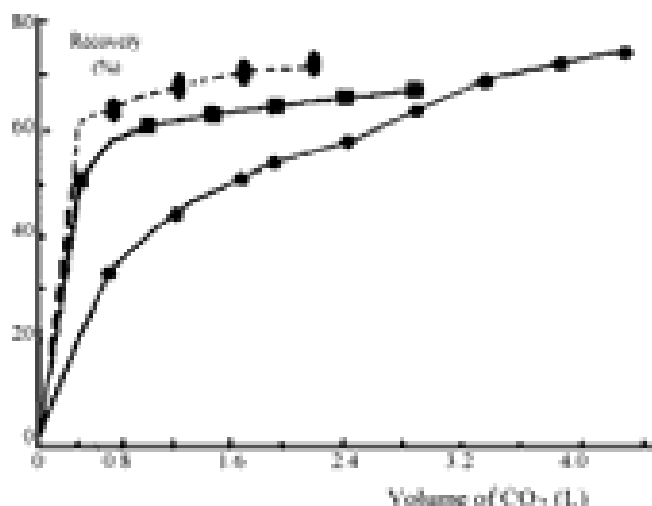
Η απεικόνιση της διαφοράς μεταξύ της αρχικής πίεσης και της πίεσης μέγιστης διαλυτότητας, δίδεται στο διάγραμμα διαλυτότητας - πίεσης της ναφθαλίνης στο σχήμα 25. Η ναφθαλίνη είναι λίγο διαλυτή στο διοξείδιο του άνθρακα στα 75bar (αρχική πίεση), όσον δε αυξάνεται η πίεση αυξάνεται η διαλυτότητά της και κοντά στα 90 bar η διαλυτότητα λαμβάνει τη μέγιστη τιμή της [16].

Η πίεση του υπερκρίσιμου ρευστού αποτελεί την κύρια παράμετρο που επηρεάζει την απόδοση της εκχύλισης. Μία αύξηση της πίεσης σε δεδομένη θερμοκρασία, αυξάνει την διαλυτότητα της πυκνότητας του ρευστού, άρα και την διαλυτότητα των επιθυμητών ουσιών.



Σχήμα 25. Διάγραμμα μεταβολής της διαλυτότητας της ναφθαλίνης συναρτήσει της πίεσης στο υπερκρίσιμο διοξείδιο του άνθρακα στους 45°C

Συνεπώς, όσο υψηλότερη είναι η πίεση εκχύλισης, τόσο μικρότερος είναι ο απαραίτητος όγκος του υπερκρίσιμου διοξειδίου του άνθρακα για δεδομένη εκχύλιση. Παραδείγματος χάριν, κάποιος πρέπει να διπλασιάσει τον όγκο του υπερκρίσιμου διοξειδίου του άνθρακα προκειμένου να εκχυλισθεί το 70% του ζιζανιοκτόνου diuron από μολυσμένα εδάφη εάν συντελεσθεί η δεδομένη εκχύλιση στα 110 bar, αντί σε πίεση 338 bar.



Σχήμα 26. Διάγραμμα ποσότητας εκχυλισθέντος diuron συναρτήσει του απαιτούμενου όγκου διοξειδίου του άνθρακα σε διάφορες πιέσεις: πίεση 110 bar (♦), πίεση 235 bar (■), πίεση 338 bar (●)

Παρ' όλα αυτά οι πολύ υψηλές πιέσεις, που οδηγούν σε υψηλή διαλυτότητα των ουσιών, δεν συνιστώνται πάντοτε ειδικά μάλιστα όταν οι μήτρες είναι σύνθετες, διότι προκαλούν σύνθετα εκχυλίσματα με δύσκολη ανάλυση. Πρέπει να τονισθεί ότι η παρουσία πολλών συνεκχυλισθέντων ουσιών, μπορεί να αλλάξει σημαντικά το επίπεδο διαλυτότητας της επιθυμητής ουσίας.

Υπό σταθερή πίεση, η πυκνότητα του υπερκρίσιμου διοξειδίου του άνθρακα μειώνεται όταν η θερμοκρασία αυξάνεται. Αυτή η επίδραση γίνεται περισσότερο έντονη, όσο η συμπίεστικότητα του ρευστού αυξάνεται, όπως φαίνεται στο σχήμα 17. Η θερμοκρασία επιδρά επίσης στην πτητικότητα της διαλυτής ουσίας. Ως εκ τούτου, η επίδραση της ανύψωσης της θερμοκρασίας είναι δύσκολο να προβλεφθεί λόγω της εξάρτησής της από τη φύση του δείγματος. Συνήθως για μία μη πτητική ουσία, η αύξηση της θερμοκρασίας οδηγεί σε μία χαμηλότερης ανάκτησης εκχύλιση, εξ αιτίας της μείωσης της διαλυτότητας και έτσι π.χ. ο συντελεστής κατανομής της φαινόλης μεταξύ νερού και υπερκρίσιμου διοξειδίου του άνθρακα μειώνεται όταν η θερμοκρασία του ρευστού αυξάνεται από 25 °C σε 30 °C. Αντιθέτως, για μία πτητική ουσία, υπάρχει ένας ανταγωνισμός μεταξύ της διαλυτότητάς της στο υπερκρίσιμο διοξείδιο του άνθρακα (που μειώνεται όταν η θερμοκρασία αυξάνεται), και της πτητικότητάς της (που αυξάνεται όταν η θερμοκρασία αυξάνεται). Παραδείγματος χάριν, όταν η θερμοκρασία αυξάνεται από 80 °C σε 120 °C, το ποσοστό ανάκτησης του ζιζανιοκτόνου diuron από μολυσμένα εδάφη αυξάνεται από 75% σε 99%, σε εκχύλιση με υπερκρίσιμο διοξείδιο του άνθρακα τροποποιημένο με μεθανόλη.

Οι T. Baysal-D. Starmens (1999) εκχύλισαν σπόρους **κυμινοειδούς κάρου** [19]. Τα αποτελέσματά τους έδειξαν ότι η πίεση και η θερμοκρασία επιδρούν σημαντικά στην απόδοση της εκχύλισης. Σε μέτριες θερμοκρασίες ακριβώς επάνω από την κρίσιμη θερμοκρασία του διοξειδίου του άνθρακα (31,1 °C), η ποσότητα της εκχυλισθείσας λεμονίνης ήταν αξιόλογη ιδιαίτερα στις πιέσεις ακριβώς επάνω από την κρίσιμη πίεση του διοξειδίου του άνθρακα (73,8 bar). Κάτω από αυτήν την τιμή της πίεσης, μετά βίας συνελέγη οποιοδήποτε ποσότητα λεμονίνης από τη μήτρα του σπόρου, ανεξάρτητα από τη θερμοκρασία που εφαρμόσθηκε κατά τη διάρκεια της διαδικασίας εκχύλισης. Σε υψηλές θερμοκρασίες, απαιτούνται πιέσεις άνω των 125 bar για να εκχυλισθούν έστω και ελάχιστες ποσότητες λεμονίνης. Η περαιτέρω αύξηση της πίεσης οδηγεί σε συλλογή αρκετών ποσοτήτων λεμονίνης.

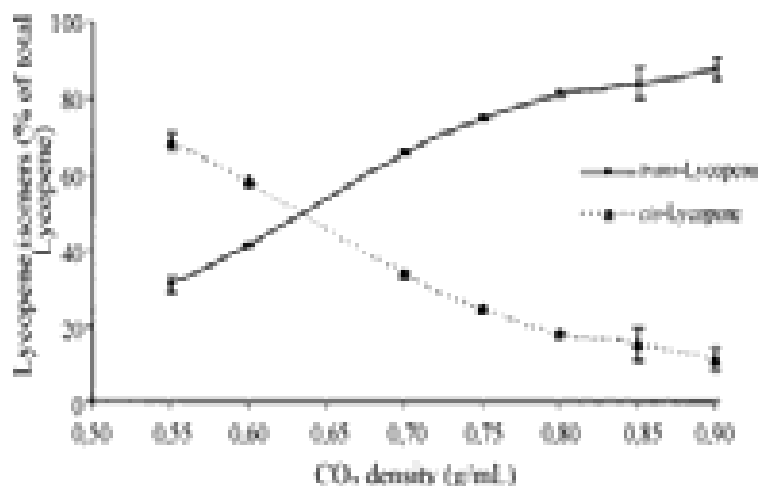
Οι E. Reverchon-D. Porta (1997) εκχύλισαν πτητικό έλαιο από **συμπύκνωμα ρόδων**, χρησιμοποιώντας διαφορετικές πιέσεις και θερμοκρασίες υπερκρίσιμου ρευστού [20]. Τα αποτελέσματα έδειξαν ότι στις υψηλότερες πυκνότητες εκχύλισης (παραδείγματος χάριν σε 100 bar και 40 °C), συνεκχυλίσθηκαν μεγάλες ποσότητες παραφινών και στεροπτενίων μαζί με το πτητικό έλαιο των ρόδων. Γι αυτό χρησιμοποιούνται συνήθως χαμηλότερες πιέσεις και θερμοκρασίες στις υπερκρίσιμες εκχυλίσεις συμπυκνώματος ρόδων.

Οι M. Hamburger- D. Baumann-S Adler (2004), μελέτησαν την επίδραση της υπερκρίσιμης πίεσης στις ποσότητες των εκχυλισθέντων ουσιών από τρία φαρμακευτικά φυτά την **καλεντούλα (κατηφές), τον κράταιγο τον οξυάκανθο (τρικουκιά) και το χαμομήλι** [21]. Παρατήρησαν, ότι σε πιέσεις άνω των 300 bar η ποσότητα του συνολικού εκχυλίσματος αυξήθηκε, όπως επίσης αυξήθηκε και η ποσότητα των μη πτητικών λιπόφιλων συστατικών (εστέρων της φαραδιόλης).

Οι A. Brachet-P. Christen (1999), ασχολήθηκαν με την εκχύλιση τριών αλκαλοειδών του τροπανίου: **της υοσκυαμίνης και της σκοπολαμίνης από τριχωτές ρίζες της Datoura arborea και της κοκαΐνης από φύλλα κοκαΐνης** [22]. Έδειξαν ότι κατά την εκχύλιση της κοκαΐνης, η πίεση είχε μια αμελητέα επίδραση στην ανάκτηση της κοκαΐνης. Η επίδραση της πίεσης και της θερμοκρασίας στις ποσότητες εκχυλισμάτων ήταν περίπου ίδια για την υοσκυαμίνη και την σκοπολαμίνη. Σε υψηλότερες πιέσεις, με αύξηση της θερμοκρασίας από τους 40 °C στους 100 °C αυξήθηκαν οι ποσότητες της υοσκυαμίνης και της σκοπολαμίνης, παρά την μείωση της πυκνότητας του υπερκρίσιμου διοξειδίου του άνθρακα. Σε χαμηλές πιέσεις, η επίδραση της θερμοκρασίας είναι λιγότερο έντονη. Αυτά τα αποτελέσματα, επιβεβαιώνουν ότι μία υπερκρίσιμη εκχύλιση επηρεάζεται από την πτητικότητα των διαλυτών ουσιών και την πυκνότητα του υπερκρίσιμου διοξειδίου του άνθρακα.

Οι M. Gmez-Prieto και M. Caja (2003), πρότειναν μία μέθοδο για την εκχύλιση **των trans – λυκοπενίων από την τομάτα**, με υπερκρίσιμο διοξείδιο του άνθρακα στους 40 °C, χωρίς τροποποιητή [23]. Η μέθοδος αυτή ελαχιστοποιεί τον κίνδυνο αποικοδόμησης από ισομερείωση και οξείδωση των λυκοπενίων, συστατικών που προτείνονται για μία σωστή υγιεινή. Οι επιδράσεις των διαφόρων πειραματικών μεταβλητών που συνδέονται άμεσα με την διαλυτική ικανότητα του

υπερκρίσιμου διοξειδίου του άνθρακα, αξιολογήθηκαν συγχρόνως, και όσον αφορά την επιλεκτικότητα και όσον αφορά τις συλλεχθείσες ποσότητες των λυκοπενίων κατά την εκχύλιση. Το διάγραμμα του σχήματος 27, απεικονίζει τις σχετικές ποσότητες των (cis-) και (trans-) λυκοπενίων που συνελέγησαν μέσα σε ένα εύρος πυκνοτήτων του υπερκρίσιμου διοξειδίου του άνθρακα, όπως όριζε η έρευνα, από 0.55 έως 0.90 gr/ml.

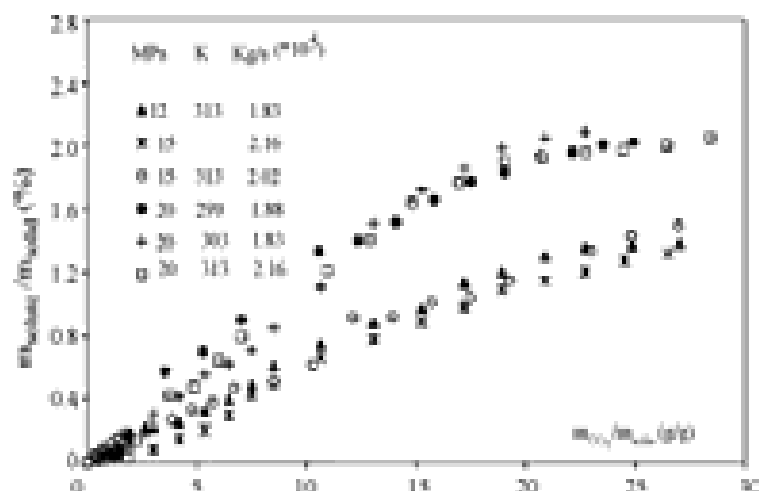


Σχήμα 27. Διάγραμμα των επί τοις εκατό περιεκτικότητων των (cis-) και (trans-) λυκοπενίων, ως προς το σύνολο των εκχυλισθέντων λυκοπενίων, για εύρος πυκνοτήτων από 0.55 έως 0.90 gr/ml του υπερκρίσιμου διοξειδίου του άνθρακα

Η ποσότητα των εκχυλισθέντων trans-λυκοπενίων αυξάνεται (και η ποσότητα των αντίστοιχων cis-λυκοπενίων μειώνεται), όταν η πίεση εκχύλισης αυξάνεται. Από τα αποτελέσματα συμπεραίνεται, ότι η αύξηση της κατανομής των trans-λυκοπενίων απαιτεί την επιλογή μίας κατάλληλης τιμής της πυκνότητας του υπερκρίσιμου διοξειδίου του άνθρακα. Θα μπορούσε ούτως να ληφθεί, ένα εκχύλισμα με αναλογία 88% trans-λυκοπενίων και 12% cis-λυκοπενίων.

Οι L. Campos-L. Michielin (2005), εκχύλισαν **αιθέριο έλαιο oleoresin από καλεντούλα (κατηφές)** με υπερκρίσιμο διοξείδιο του άνθρακα, με σκοπό την μελέτη της επίδρασης της θερμοκρασίας κατά την εκχύλιση [24]. Παρατηρήθηκε μία σύνθετη επίδραση της θερμοκρασίας στην διαδικασία, λόγω των συνδυασμένων επιδράσεων της στην πυκνότητα αφενός του υπερκρίσιμου ρευστού και στην τάση των ατμών της διαλυτής ουσίας αφετέρου. Αυτές οι δύο

ανταγωνιστικές επιδράσεις, μπορούν να αξιολογηθούν από τις ισόθερμες των εκχυλισμάτων της διαλυτής ουσίας.



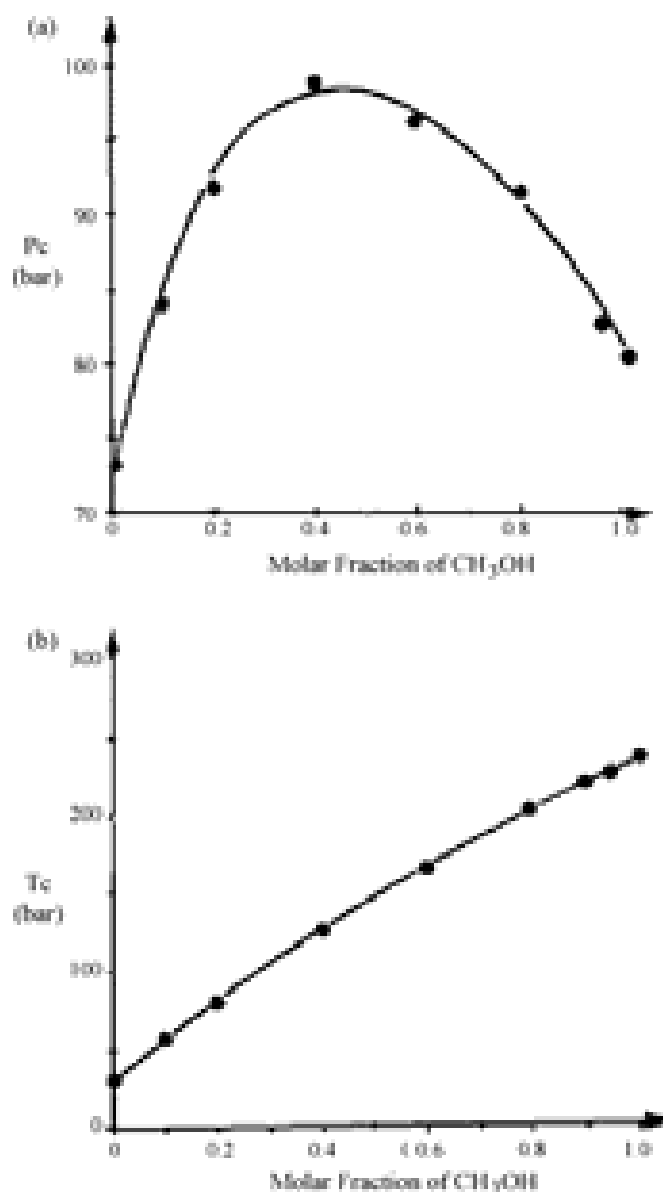
Σχήμα 28. Καμπύλες εκχυλισμάτων καλεντούλας με κρίσιμο διοξείδιο του άνθρακα σε ποκίλες συνθήκες

Στο σχήμα 28, σε συγκεκριμένη πίεση 15 MPa και αυξανομένης της θερμοκρασίας από τους 303 K στους 313 K, παρατηρείται σταθερή ποσότητα εκχυλίσματος, ενώ αντιθέτως υπό πίεση 20 MPa και με αύξηση της θερμοκρασίας από τους 299 K στους 313 K, η ποσότητα εκχυλίσματος αυξάνεται. Η συμπεριφορά αυτή υποδηλώνει ότι η τάση των ατμών της διαλυτής ουσίας αποτελεί την κυρίαρχη επίδραση σε συνθήκες πίεσης 20 MPa, ενώ σε συνθήκες πίεσης 15 MPa η δυσκολία στο να εξακριβωθεί ποια επίδραση θα υπερισχύσει, υποδεικνύεται από την τομή των ισόθερμων των εκχυλισμάτων κοντά στην περιοχή των 15 MPa.

3.5.2.4 Επίδραση των τροποποιητών

Η φύση του τροποποιητή εξαρτάται από τη φύση της διαλυτής ουσίας που πρόκειται να εκχυλισθεί [25]. Παραδείγματος χάριν, η εκχύλιση του ζιζανιοκτόνου diuron ενισχύεται αρκετά με την προσθήκη μεθανόλης αντί του ακετονιτριλίου ως τροποποιητή [26]. Μία λογική αφετηρία, αποτελείται από την επιλογή ενός τροποποιητή, που είναι ένας καλός διαλύτης στην υγρή κατάσταση του, για την επιθυμητή προς εκχύλιση ουσία. Πρέπει να σημειωθεί ότι η προσθήκη μεγάλων ποσοτήτων τροποποιητή μεταβάλλει συνήθως τα κρίσιμα δεδομένα του μίγματος των διαλυτών, όπως φαίνεται στο σχήμα 29 για τα μίγματα διοξειδίου

του άνθρακα και μεθανόλης. Κατά συνέπεια, τα διφασικά μίγματα διοξειδίου του άνθρακα και ενός οργανικού διαλύτη, χρησιμοποιούνται συχνά σε υποκρίσιμες συνθήκες, όπου οι συντελεστές διάχυσης είναι μικρότεροι απ' ότι σε υπερκρίσιμες συνθήκες.



Σχήμα 29. Διάγραμμα μεταβολών της κρίσιμης πίεσης και της κρίσιμης θερμοκρασίας μιγμάτων διοξειδίου του άνθρακα – μεθανόλης συναρτήσει της μοριακής συγκέντρωσης της μεθανόλης

Οι τροποποιητές μπορούν να εισαχθούν ως μίγμα ρευστών, στο σύστημα άντλησης, μέσω μίας δεύτερης αντλίας και ύπαρξης πρόσθετου θαλάμου ανάμειξης, είτε με απλή έγχυση του τροποποιητή, ως υγρού, απευθείας πάνω στη μήτρα πριν την εκχύλιση (ο τελευταίος τρόπος είναι λιγότερο επιτυχής διότι οδηγεί

σε αποκλίσεις των συγκεντρώσεων μέσα στη μήτρα). Εναλλακτικά, μπορεί να χρησιμοποιηθεί μία ανεξάρτητη κυλινδρική δεξαμενή τροποποιημένου διοξειδίου του άνθρακα, γεγονός βέβαιο που επαυξάνει το κόστος της εγκατάστασης και επιπλέον, με τη σταδιακή εκκένωση της δεξαμενής αυξάνεται η περιεκτικότητά της σε τροποποιητή.

Οι A. Monteiro-M. Moireles (1997), ερεύνησαν την εκχύλιση **τροπικών φρούτων** bacuri με υπερκρίσιμο διοξείδιο του άνθρακα [27]. Παρατηρήθηκε ότι ο ομο-διαλύτης επηρέασε την ποσότητα του εκχυλίσματος της επιθυμητής ουσίας από το περίβλημα του φρούτου με δύο διαφορετικούς τρόπους. Κατ' αρχάς, εξ αιτίας της πολικότητάς του, έγινε δυνατή η διάλυση πολικών ουσιών ευρισκομένων στο περίβλημα του φρούτου. Δεύτερον, ο ομο-διαλύτης αραιώσε το εκχύλισμα, με συνέπεια την μείωση του ιξώδους του (του εκχυλίσματος), με αποτέλεσμα την ενίσχυση της ροής του εκχυλίσματος μέσω του εκχυλιστή.

Οι M. Cocero-J. Garcia (2001), μελέτησαν πειραματικά την εκχύλιση **ηλιέλαιου** με υπερκρίσιμο διοξείδιο του άνθρακα, σε πίεση 30 MPa και θερμοκρασία 40 °C χρησιμοποιώντας διαφορετικά ποσά μεθανόλης, αιθανόλης, βουτανόλης και εξανόλης ως ομο-διαλύτες [28]. Συγκρίνοντας τα αποτελέσματα εκχυλίσεων με τροποποιημένο υπερκρίσιμο διοξείδιο του άνθρακα και εκχυλίσεων με καθαρό υπερκρίσιμο διοξείδιο του άνθρακα, διαπιστώθηκε ότι η χρήση 10% (w/w) ενός ομο-διαλύτη αυξάνει τη διαλυτότητα του ηλιέλαιου 10 φορές. Χρησιμοποιήθηκε ένα μαθηματικό μοντέλο για να ερευνηθούν τα αποτελέσματα των ομο-διαλυτών σε δύο διευθετήσιμες παραμέτρους, τον συντελεστή ισορροπίας και τον συντελεστή μεταφοράς μάζας. Ευρέθη ότι και οι δύο συντελεστές αυξάνονται με αύξηση της συγκέντρωσης του κάθε ομο-διαλύτη αντίστοιχα. Αυτές οι μεταβολές πιθανώς προκαλούνται από την αλλαγή των θερμοδυναμικών ιδιοτήτων των υπερκρίσιμων μιγμάτων.

Οι M. Palma-T. Taylor (1999), εφάρμοσαν διαδοχικές εκχυλίσεις με καθαρό και τροποποιημένο υπερκρίσιμο διοξείδιο του άνθρακα σε **σπόρους άσπρων σταφυλιών** [29]. Η ύπαρξη του τροποποιητή επηρέασε ραγδαία την διαδικασία, διότι η αύξηση της πολικότητας του ρευστού με την παρουσία της μεθανόλης, κατέστησε δυνατό τον διαχωρισμό του μίγματος των συστατικών του εκχυλίσματος. Ελήφθησαν δύο κλάσματα: το πρώτο κλάσμα ελήφθη με καθαρό υπερκρίσιμο διοξείδιο του άνθρακα και περιείχε κυρίως **λιπαρά οξέα, αλειφατικές αλδεΐδες και στερόλες**. Το δεύτερο κλάσμα που ελήφθη με

τροποποιημένο ρευστό περιείχε τις **φαινολικές ενώσεις (κατεχίνη και επικατεχίνη) και γαλλικό οξύ.**

3.5.2.5 Επίδραση του χρόνου εκχύλισης

Είναι σημαντικό να μεγιστοποιείται η επαφή του υπερκρίσιμου ρευστού διαλύτη με το δείγμα, προκειμένου να ενισχυθεί η απόδοση της εκχύλισης. Μερικές μεταβλητές που επηρεάζουν την επαφή του διαλύτη με το δείγμα περιλαμβάνουν το ποσοστό ροής του υπερκρίσιμου διοξειδίου του άνθρακα, το χρονικό διάστημα της υπερκρίσιμης εκχύλισης και τον τρόπο υπερκρίσιμης εκχύλισης (τον λεγόμενο στατικό τρόπο, χωρίς συνεχή ροή και τον δυναμικό τρόπο, με συνεχή ροή υπερκρίσιμου ρευστού).

Παρατηρήθηκε από τον E. Stahl (1988) ότι, η εφαρμογή μίας ελάχιστης στατικής εκχύλισης 10 έως 20 λεπτών πριν από την δυναμική εκχύλιση, βελτιώνει τις ποσότητες ανάκτησης εκχυλισμάτων, π.χ. σε εκχυλίσσεις **αφλατοξινών (φυστίκια)** [30].

Μία περίοδος στατικής εκχύλισης (για την ενίσχυση της επαφής δείγματος-εκχυλιστή, που ευνοεί έτσι την επίτευξη της ισορροπίας) πραγματοποιήθηκε, ακολουθούμενη από μία περίοδο δυναμικής εκχύλισης, στην οποία το υπερκρίσιμο διοξείδιο του άνθρακα διοχετευόταν συνεχώς μέσα στο θάλαμο εκχύλισης. Μελετήθηκε η επίδραση του χρόνου δυναμικής εκχύλισης στη σύνθεση ενός εκχυλίσματος αιθέριου ελαίου από μάραθο. Τις ακριβείς συνθήκες εκχύλισης αποτελούσαν μία στατική εκχύλιση 25 λεπτών, που ακολουθήθηκε από 30 έως 45 λεπτά δυναμικής εκχύλισης. Διαπιστώθηκε ότι ο αυξανόμενος χρόνος δυναμικής εκχύλισης βελτιώνει την απόδοση εκχύλισης των περισσότερων διαλυτών ουσιών.

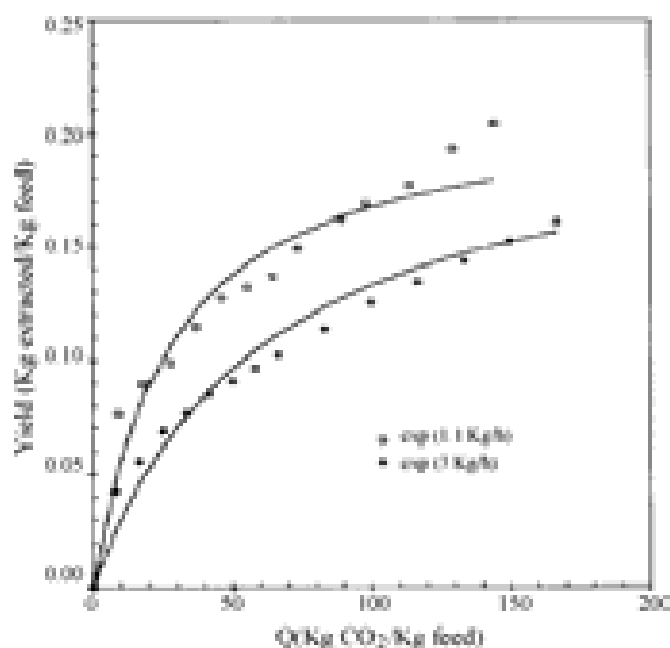
2.5.2.6 Επίδραση του ποσοστού ροής

Η ταχύτητα του υπερκρίσιμου διοξειδίου του άνθρακα που διαρρέει το θάλαμο εκχύλισης, επιδρά σημαντικά στις αποδόσεις των εκχυλίσεων. Όσο πιο αργά κινείται το ρευστό, τόσο βαθύτερα διαπερνά τη μήτρα. Η ταχύτητα του ρευστού μπορεί να εκφραστεί από μία γραμμική ταχύτητα, η οποία εξαρτάται έντονα από το ποσοστό ροής και τη γεωμετρία του θαλάμου εκχύλισης. Για ένα δεδομένο θάλαμο, το ποσοστό ροής μπορεί να μεταβληθεί εύκολα με τη

χρησιμοποίηση ενός μειωτή πίεσης με μία διαφορετική εσωτερική διάμετρο. Η μείωση του ποσοστού ροής προκαλεί μείωση της γραμμικής ταχύτητας του ρευστού, και συνήθως αύξηση της απόδοσης της εκχύλισης.

Υψηλότερο ποσοστό ροής, προκαλεί ελάττωση της ανάκτησης είτε με εφαρμογή μίας αυξημένης πτώσης πίεσης στον θάλαμο εκχύλισης, είτε με αύξηση των απωλειών της διαλυτής ουσίας κατά την αποσυμπίεση του ρευστού.

Οι Ι. Παπαμιχαήλ-Β. Λούλη (2000), εκχύλισαν αιθέρια έλαια από **αλεσμένους σπόρους σέλινου** με υπερκρίσιμο διοξείδιο του άνθρακα, με σκοπό να μελετήσουν την επίδραση του ποσοστού ροής του ρευστού, στην απόδοση της εκχύλισης των σπόρων [31]. Απέδειξαν ότι η ποσότητα του εκχυλισθέντος ελαίου ανά κιλό χρησιμοποιηθέντος διοξειδίου του άνθρακα, είναι υψηλότερη όταν υπάρχει μειωμένη ροή διαλύτη, γεγονός που οφείλεται στην ενδομοριακή αντίσταση κατά την διάχυση του διαλύτη.



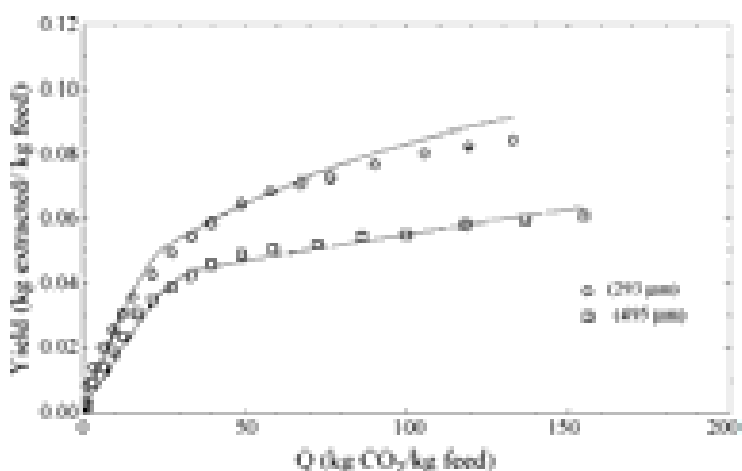
Σχήμα 30. Επίδραση του ποσοστού ροής του διαλύτη στην απόδοση εκχύλισης συναρτήσει της ειδικής ποσότητας (Q) του διαλύτη σε πίεση 150 bar και θερμοκρασία 45 °C

Στην πράξη, αυτό έχει ως αποτέλεσμα την μικρότερη κλίση της καμπύλης εκχύλισης, όταν υπάρχει υψηλότερο ποσοστό ροής του υπερκρίσιμου διοξειδίου του άνθρακα.

3.5.2.7 Επίδραση του μεγέθους του δείγματος και της πυκνότητας του περιβλήματος

Γενικά, ο τεμαχισμός του δείγματος σε μικρότερα τεμαχίδια σε μία υπερκρίσιμη εκχύλιση, δημιουργεί αύξηση της επιφάνειας επαφής μήτρας-διαλύτη και βελτιώνει την εκχύλιση, αλλά μπορεί επίσης να παρεμποδίσει την εκχύλιση εάν τα εκχυλίσματα επαναπροσροφώνται στις διεπιφάνειες των τεμαχίων της μήτρας. Ένα υψηλότερο ποσοστό ροής, μπορεί να βοηθήσει στο να μειωθεί ο επαναδιαμοιρασμός επάνω στις διεπιφάνειες της μήτρας, εάν αυτό αποτελεί επιθυμητό περιοριστικό όρο (ειδάλλως, ο περιορισμός θα επιβληθεί από τους παράγοντες διαλυτότητας). Ο καλύτερος τεμαχισμός του δείγματος, η μειωμένη πυκνότητα του περιβλήματος, η μικρότερη ποσότητα δείγματος, και ένα μεγαλύτερο μέγεθος θαλάμου εκχύλισης, μειώνουν τις πιθανές επιδράσεις της μήτρας κατά την εκχύλιση [32].

Οι Β. Λούλη-Γ. Φόλας (2004), εκχύλισαν **σπόρους μαϊντανού** με υπερκρίσιμο διοξείδιο του άνθρακα, σε διάφορες συνθήκες [33]. Τα αποτελέσματα της επίδρασης του μεγέθους των τεμαχίων του δείγματος σπόρων μαϊντανού (293 μm και 495 μm), στην απόδοση της εκχύλισης φαίνονται στο σχήμα 31.

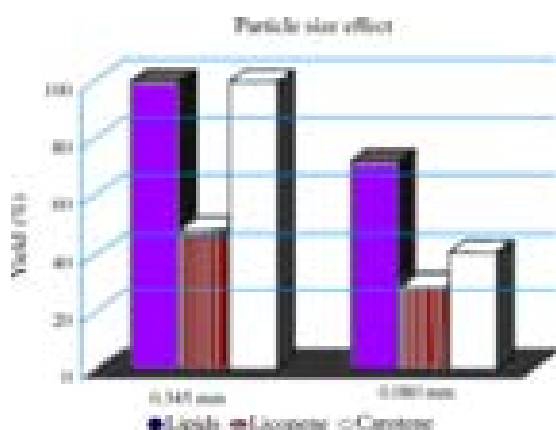


Σχήμα 31. Διάγραμμα ποσοτήτων εκχυλίσματος συναρτήσει της ειδικής ποσότητας του διαλύτη (Q) σε πίεση 10 MPa και θερμοκρασία 318 K με ροή 1.1 K/h διοξειδίου του άνθρακα

Το ποσοστό εκχύλισης αυξάνεται όταν μειώνεται το μέγεθος των τεμαχιδίων του δείγματος των σπόρων, λόγω της μεγαλύτερης ποσότητας ελαίου που απελευθερώνεται από τα κύτταρα των σπόρων με το άλεσμα.

Υπάρχουν όμως και περιπτώσεις εκχυλίσεων, στις οποίες τα πειραματικά αποτελέσματα είναι μη αναμενόμενα. Το γεγονός αυτό οφείλεται στην ύπαρξη ανομοιομορφου δείγματος προς εκχύλιση.

Εάν π.χ., εκχυλισθεί μίγμα **περιβλήματος τομάτας (εξωτερικής πέτσας) και σπόρων τομάτας**, οδηγούμεθα σε μικρότερα ποσοστά εκχυλίσεων ασχέτως του πολύ μικρού μεγέθους των τεμαχίων του δείγματος [34]. Αυτό οφείλεται στη μορφολογία των τεμαχίων της πέτσας, τα οποία παρουσιάζουν μία ιδιαίτερη αναλογία διαστάσεων, ασχέτως αν αυτά (τα τεμαχίδια) είναι πολύ μικρά. Δηλαδή, το πάχος τους είναι πάρα πολύ μικρό συγκριτικά με την επιφάνειά τους. Αποτέλεσμα αυτού του ιδιόμορφου δείγματος, είναι ότι οδηγούμεθα σε μία εκχύλιση ιδιαίτερου τύπου, η οποία κυριαρχείται από την τρόπο διάχυσης του υπερκρίσιμου διοξειδίου του άνθρακα και το μεγάλο χρονικό διάστημα διάρκειας της διαδικασίας.



Σχήμα 32. Διάγραμμα ποσοστού επί τοις εκατό της απόδοσης της εκχύλισης συναρτήσει του μεγέθους των τεμαχίων του δείγματος το οποίο αποτελείται από μίγμα σπόρων και περιβλήματος τομάτας

Ουσιαστικά τα πολύ μικρό μέγεθος των τεμαχίων του δείγματος, 0.080 mm, δημιουργεί μία μη-ομογενή εκχύλιση λόγω της ιδιόρυθμης διοχέτευσης του υπερκρίσιμου διοξειδίου του άνθρακα πάνω από το δείγμα. Στο σχήμα 32, φαίνονται ενδεικτικά τα μειωμένα αποτελέσματα στο ποσοστό εκχύλισης όλων των επί μέρους συστατικών του εκχυλίσματος, των λιπιδίων, των λυκοπενίων και των καροτενίων.

3.5.2.8 Επίδραση της ξήρανσης του δείγματος

Η ξήρανση των φυτικών δειγμάτων, μια σημαντική διαδικασία συντήρησης για τα καρυκεύματα, μπορεί να πραγματοποιηθεί συμβατικά με στέγνωμα με αέρα (με ή χωρίς θέρμανση), ή με λυοφιλοποίηση. Είναι προφανές, ότι η ξήρανση και η διαδικασία ξήρανσης παρουσιάζουν μία σημαντική επίδραση στην περιεκτικότητα των ενώσεων σε άρωμα. Οι μεταβολές του αρώματος των ενώσεων, κατά τη διάρκεια της ξήρανσης, εξαρτώνται από τη μέθοδο ξήρανσης καθώς επίσης και τον τύπο του καρυκεύματος.

Η εκχύλιση **φύλλων δενδρολίβανου** με υπερκρίσιμο διοξείδιο του άνθρακα, γίνεται σε δύο διαφορετικά στάδια, σε επιλεγμένες συνθήκες πίεσης και θερμοκρασίας, με σκοπό τον διαχωρισμό των ολεορητινών σε δύο κλάσματα με διαφορετικές αντιοξειδωτικές ιδιότητες και με διαφορετικές περιεκτικότητες σε αιθέριο έλαιο [35]. Υπάρχουν δύο κύριοι παράγοντες που υπεισέρχονται στη διαδικασία: η μέθοδος ξήρανσης που επηρεάζει τη σύνθεση του αιθερίου ελαίου, άρα και την ποιότητα του εκχυλίσματος, όπως και η επίδραση της μεθόδου ξήρανσης στα κύτταρα του φυτού. Η φθορά που συντελείται με την ξήρανση στα τοιχώματα των φυτικών κυττάρων, επιδρά στην ευκολότερη εκχύλιση των επιθυμητών συστατικών κάτω από συγκεκριμένες συνθήκες εκχύλισης.

Όσον αφορά την ξήρανση των φύλλων του **δενδρολίβανου**, για να συλλεγούν εκείνα τα εκχυλίσματα που έχουν τις καλύτερες αντιοξειδωτικές ιδιότητες, την καλύτερη σύνθεση του αιθερίου ελαίου και την μεγαλύτερη περιεκτικότητα σε διαλυτές ουσίες, εφαρμόζονται τρεις μέθοδοι. Η καλύτερη προτεινόμενη μέθοδος είναι αυτή της λιοφυλοποίησης, ακολουθούμενης από την μέθοδο της ξήρανσης των φύλλων σε φούρνο στους 45 °C, και από την μέθοδο της περιστροφικής εξάτμισης σε κενό. Η λιοφυλοποίηση αποτελεί την ηπιότερη μέθοδο θερμικής επεξεργασίας, άρα δημιουργούνται οι καλύτερες συνθήκες για να υπάρχουν οι ελάχιστες απώλειες στο άρωμα. Η ξήρανση στον φούρνο στους 45 °C, γίνεται σε μεγαλύτερη θερμοκρασία από την περιστροφική εξάτμιση σε κενό (35 °C), περατώνεται όμως γρηγορότερα και μπορεί να γίνει με απουσία φωτός. Τέλος η τρίτη μέθοδος, απαιτεί ηλιακό φως και είναι χρονοβόρα.

Γεγονός όμως, που παρατηρείται και στις τρεις μεθόδους, είναι μία ελαφρά αλλοίωση του αρώματος των εκχυλισμάτων, από το φυσικό άρωμα του δενδρολίβανου.

4.

**Κατασκευή μικροαντιδραστήρα
εκχύλισης με υπερκρίσιμο
διοξείδιο του άνθρακα**

4. Κατασκευή μικροαντιδραστήρα εκχύλισης υπερκρίσιμου διοξειδίου του άνθρακα

Η εκχύλιση σε υψηλές πιέσεις αποτελεί τον αποτελεσματικότερο και αποδοτικότερο τρόπο για την ανάκτηση πολύτιμων συστατικών που ευρίσκονται στους φυτικούς ιστούς. Ο απλούστερος τρόπος να εξηγηθεί αυτή η διαδικασία είναι ότι, λαμβάνει κάποιος ένα δείγμα φυτικού ιστού, τον τοποθετεί σε έναν θάλαμο (αντιδραστήρα) μεγάλης αντοχής σε συνθήκες υψηλών πιέσεων και ακολούθως αντλεί ένα συγκεκριμένο υγροποιημένο αέριο ή έναν υγρό διαλύτη ο οποίος διαποτίζει το δείγμα σε καθορισμένες συνθήκες πίεσης και θερμοκρασίας.

Η πίεση αναγκάζει τον διαλύτη να εισχωρήσει στα τοιχώματα των φυτικών κυττάρων και να απορροφήσει γρήγορα το επιθυμητό συστατικό. Οι διαδικασίες διαχωρισμού των επιθυμητών διαλυτών ουσιών, ποικίλλουν ανάλογα με τις συνθήκες διαδικασίας, το είδος του χρησιμοποιούμενου διαλύτη και το είδος του φυτικού δείγματος.

Το υπερκρίσιμο διοξείδιο του άνθρακα αποτελεί τον βασιλέα των διαλυτών για εκχυλίσες σε υψηλές πιέσεις, ουσιών από τους φυτικούς ιστούς. Είναι ένα καθ'όλα αβλαβές προϊόν που μετά την διαδικασία της εκχύλισης δεν αφήνει κανένα τοξικό επιβλαβές υπόλειμμα πίσω του. Οι φυσικοχημικές του ιδιότητες μπορούν ευρέως και ακριβώς να διαμορφώνονται, με ασήμαντες μεταβολές της πίεσης και της θερμοκρασίας της εγκατάστασης εκχύλισης, με μηχανικό ή ηλεκτρονικό τρόπο.

Υπάρχουν δύο βασικοί τύποι εκχύλισης με υπερκρίσιμο διοξείδιο του άνθρακα. **Η κρύα χαμηλής πίεσης εκχύλιση**, συντελείται με άντληση από μία δεξαμενή, ψυχρού διοξειδίου του άνθρακα θερμοκρασίας 2 °C έως 12 °C, το οποίο κατόπιν συμπιέζεται στα 55 έως 105 bar και ακολούθως διαποτίζει κάποια φυτική στερεή μήτρα. **Η εκχύλιση με υπερκρίσιμο διοξείδιο του άνθρακα** αντιθέτως, περιλαμβάνει την θέρμανση του αερίου στους 34 °C και εν συνεχεία την συμπίεσή του στα 75 bar. Ανάλογα με το είδος της ουσίας που θέλουμε να εκχυλίσουμε και το είδος της στερεής φυτικής μήτρας, οι συνηθέστερες συνθήκες πίεσης κυμαίνονται από 400 έως 650 bar [In2] και [4] και [5].

Το υπερκρίσιμο διοξείδιο του άνθρακα μπορεί καλύτερα να περιγραφεί ως μία πυκνή ομίχλη ενώ η πρώτη μέθοδος που περιεγράφη, χρησιμοποιεί το διοξείδιο του άνθρακα σε μία πυκνή υγρή κατάσταση.

Το χαμηλής πίεσης διοξειδίο του άνθρακα, είναι συχνά η καλύτερη μέθοδος για τα υψηλής ποιότητας φυτικά εκχυλίσματα. Στην κατάσταση αυτή το διοξειδίο του άνθρακα παρουσιάζει ένα μεγάλο ποσοστό φόρτωσης, δηλαδή απαιτούνται συνήθως 10 έως 40 όγκοι αερίου για να εκχυλίσουν έναν δεδομένο όγκο φυτικής μήτρας. Για τον λόγο αυτό, απαιτείται η ύπαρξη αντλίας υψηλής ροής που θα αντλεί μεγάλους όγκους αερίου, όπως και η ύπαρξη ενός συστήματος ανακυκλοφορίας του διοξειδίου του άνθρακα, εκτός και αν δεν συντρέχει λόγος οικονομίας αερίου. Πρέπει να τονισθεί, ότι τα τελευταία χρόνια που γίνονται πολλές προσπάθειες μείωσης της καταναλισκόμενης ενέργειας, ή αναγκαιότητα ύπαρξης αυτού του συστήματος ανακυκλοφορίας σε εκχυλίσματα βιομηχανικού ιδίως επιπέδου, κρίνεται απαραίτητη με το σκεπτικό ότι η πλήρης εκτόνωση του χρησιμοποιούμενου συμπιεσμένου διοξειδίου του άνθρακα και η εκ νέου συμπίεσή του, κρίνεται ασύμφορη ενεργειακά και οικονομικά.

Αντιθέτως στην περίπτωση της υπερκρίσιμης εκχύλισης, το διοξειδίο του άνθρακα παρουσιάζει ένα πολύ ταχύτερο ποσοστό φόρτωσης από 2 έως 10 όγκους αερίου και υπάρχει επιπλέον δυνατότητα ευρέος φάσματος χρήσεων. Το μειονέκτημα είναι ότι αρκετές επιθυμητές διαλυτές ουσίες, μπορούν να αλλοιωθούν, είτε από την υψηλή εφαρμοζόμενη πίεση που σπάει τις δομές του μοριακού δακτυλίου τους, είτε από το γεγονός ότι η εγκλωβισμένη υγρασία στους φυτικούς ιστούς μπορεί να αντιδράσει με το διοξειδίο του άνθρακα και να σχηματίσει ανθρακικό οξύ το οποίο μπορεί να ταγγίσει τα προς εκχύλιση αιθέρια έλαια. Βέβαια, με σωστή επεξεργασία και με κατάλληλη προετοιμασία του δείγματος μπορούν να αποφευχθούν τέτοιου είδους απώλειες, καθ' όσον μάλιστα τα συμπυκνώματα αυτά είναι μεγάλου κόστους.

Όσον αφορά τον τρόπο διέλευσης του διοξειδίου του άνθρακα πάνω από την προς εκχύλιση φυτική μήτρα, εφαρμόζονται δύο τρόποι, ο στατικός και ο δυναμικός τρόπος. Σύμφωνα με τον στατικό τρόπο, μία συγκεκριμένη ποσότητα διοξειδίου του άνθρακα αφού διαμορφωθεί σε καθορισμένες συνθήκες πίεσης και θερμοκρασίας, διοχετεύεται στον θάλαμο εκχύλισης (αντιδραστήρα), και αφήνεται εκεί ώστε να διαποτίσει στατικά το δείγμα, να διαχυθεί εντός αυτού και να διαλυτοποιήσει την επιθυμητή ουσία. Με την μέθοδο αυτή, η μήτρα διαποτίζεται βαθύτερα αλλά η έλλειψη γραμμικής ταχύτητας, ελαττώνει κάπως την ταχύτητα διάχυσης άρα επαυξάνει τον χρόνο αποπεράτωσης της εκχύλισης και μειώνει την απόδοση της εκχύλισης.

Σύμφωνα με τον δυναμικό τρόπο, υπάρχει συνεχής ροή διοξειδίου του άνθρακα πάνω από το δείγμα με αποτέλεσμα την βελτίωση της απόδοσης της εκχύλισης των περισσοτέρων αιθερίων ελαίων. Συνήθως στα πλήρως εξοπλισμένα εργαστήρια, εφαρμόζεται συνδυασμός 10 έως 20 λεπτών στατικής εκχύλισης και κατόπιν μίας δυναμικής εκχύλισης 25 έως 45 λεπτών ανά περίπτωση, γεγονός που βελτιώνει τις ποσότητες ανάκτησης των επιθυμητών ουσιών.

Είναι αυτονόητο, ότι σε όλες τις μορφές εκχύλισεις με υπερκρίσιμο διοξείδιο του άνθρακα, είτε σε εργαστηριακό είτε σε βιομηχανικό επίπεδο, επειδή η εγκατάσταση λειτουργεί σε συνθήκες υψηλών πιέσεων, το προαπαιτούμενο είναι η ύπαρξη πλήρους ασφάλειας λειτουργίας, πολύ δε περισσότερο στην δική μας περίπτωση που η συσκευή προορίζεται για πειράματα επίδειξης με ακροατήριο μαθητές ή ακόμη καλύτερα φοιτητές.

4.1 Τμήματα και συνδεσμολογία της συσκευής

Για λόγους καθαρά οικονομικούς, ετέθησαν ορισμένες προδιαγραφές που καλύπτουν περισσότερο το θέμα της ασφάλειας και λιγότερο το θέμα της πλήρους τεχνικής επάρκειας και εξοπλισμού της συγκεκριμένης συσκευής.

Όλα τα χρησιμοποιηθέντα υλικά για την κατασκευή, που θα περιγραφούν αναλυτικά στη συνέχεια, είναι Αμερικανικής προέλευσης από τα καλύτερα της αγοράς, με υψηλούς συντελεστές ασφαλείας. Ο θάλαμος εκχύλισης (αντιδραστήρας) δέχεται πιέσεις 130 bar, όλα δε τα υπόλοιπα όργανα μέτρησης και εξαρτήματα συνδεσμολογίας αντέχουν σε πιέσεις από 300 έως 400 bar.

Το βασικό σκεπτικό μας, που καθόρισε και την μορφή λειτουργίας της συσκευής, ήταν αφ' ενός μεν να υπάρχει η δυνατότητα πραγματοποίησης ενός στοιχειώδους πειράματος εκχύλισης, μέσω της οποίας θα μπορεί να απομονωθεί ένα αιθέριο έλαιο από ένα φυτικό δείγμα, π.χ. φλούδα πορτοκαλιού, που θα τοποθετηθεί στον θάλαμο εκχύλισης, αφ' ετέρου δε να μπορεί να λειτουργεί η συσκευή με τον ελάχιστο δυνατό εξοπλισμό σε όργανα, καθαρά για λόγους περιορισμού του κόστους της κατασκευής.

Ο βασικός σκελετός της συσκευής περιλαμβάνει:

1. Φιάλη αποθήκευσης διοξειδίου του άνθρακα, όγκου 15 λίτρων έως 9 κυβικών μέτρων, που μπορεί να ενοικιασθεί με 15 έως 50 ευρώ ανά μήνα, χρονικό διάστημα ικανό για την εκτέλεση αρκετών δοκιμών του πειράματος. Οι συνθήκες αποθήκευσης του διοξειδίου του άνθρακα στις φιάλες εμπορίου είναι συνήθως, πίεση 55 bar και θερμοκρασία -15°C . Η φιάλη μπορεί να περιέχει σιφώνιο ή όχι, ώστε να διοχετεύεται προς τον θάλαμο εκχύλισης αντίστοιχα αέριο ή υγρό διοξείδιο του άνθρακα (Δεν υπάρχει φωτογραφία).

2. Για λόγους κόστους, η συσκευή δεν περιλαμβάνει αντλία (συμπιεστή).

3. Κυλινδρικό θάλαμο εκχύλισης, στον οποίο θα διοχετεύεται απευθείας το διοξείδιο του άνθρακα από την φιάλη αποθήκευσης και μέσα στον οποίο θα τοποθετείται το δείγμα της φυτικής μήτρας, εισαγόμενο από την κάτω οπή του θαλάμου.



Φωτογραφία 1. Κυλινδρικός θάλαμος εκχύλισης

4. Γραμμική θερμική αντίσταση, περιτυλιγμένη ελικοειδώς κατά μήκος της παράπλευρης επιφάνειας του θαλάμου.

5. Οργανο μέτρησης και ρύθμισης της θερμοκρασίας.



Φωτογραφία 2. Οργανο μέτρησης θερμοκρασίας

6. Βαλβίδα ασφαλείας, με δυνατότητα ρύθμισης της τιμής της πίεσης.



Φωτογραφία 3. Βαλβίδα ασφαλείας

7. Μανόμετρο πίεσης (γλυκερίνης), που μετρά την πίεση εντός του θαλάμου εκχύλισης.



Φωτογραφία 4. Μανόμετρο πίεσης (γλυκερίνης)

8. Εμβαπτιζόμενο υδροστάτη, ο οποίος μετράει εσωτερικά την θερμοκρασία του θαλάμου και ταυτόχρονα δίνει εντολή στον μετρητή θερμοκρασίας.



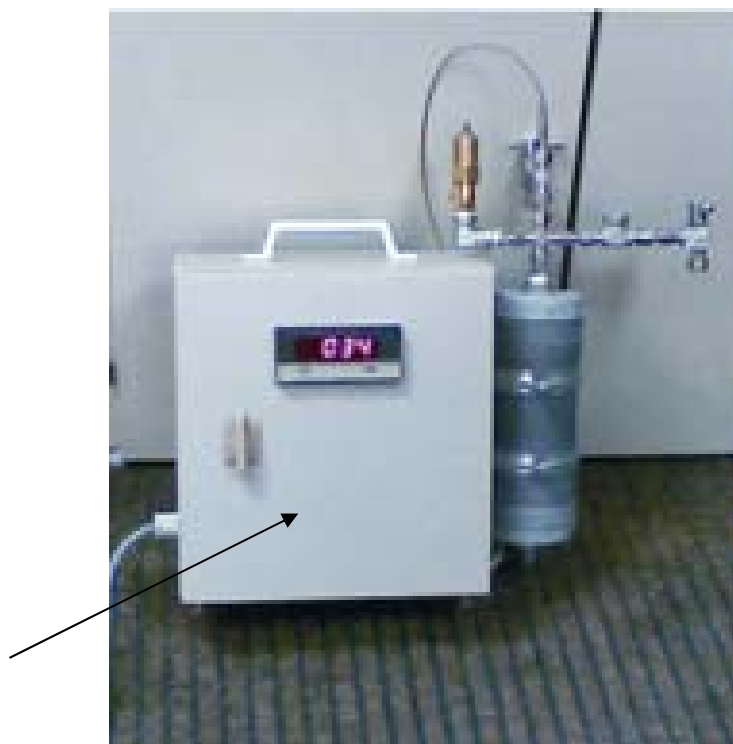
Φωτογραφία 5. Εμβαπτιζόμενος υδροστάτης

9. Ανοξειδωτες βάνες εισόδου – εξόδου του αερίου, με βιδωτά στελέχη (πύρους), για προστασία κατά την εκτόνωση και ανοξειδωτα εξαρτήματα συνδεσμολογίας.



Φωτογραφία 6. Ανοξειδωτες βάνες εισόδου – εξόδου

10. Ηλεκτρολογικό κουτί, Ολλανδικής προέλευσης, ηλεκτροστατικής βαφής, ανθεκτικό σε διαβρώσεις, με ενσωματωμένο ρελέ προστασίας, για την παροχή ρεύματος που βάζει σε λειτουργία την θερμική αντίσταση.



Φωτογραφία 7. Ηλεκτρολογικό κουτί

11. Ανοξειδωτο σωληνάκι μικρής διατομής, μέσω του οποίου θα γίνεται η εκτόνωση του διαλύματος υπερκρίσιμου διοξειδίου του άνθρακα – διαλυτής ουσίας.

12. Δεν υπάρχει διαχωριστήρας για λόγους κόστους.

4.2 Λειτουργία της συσκευής

Η μορφή της κατασκευής καθορίζει και το είδος της εκχύλισης που μπορεί να εκτελεσθεί. Εάν η φιάλη αποθήκευσης του διοξειδίου του άνθρακα περιέχει σιφώνιο αναρρόφησης υγρού διοξειδίου του άνθρακα από τον πυθμένα της φιάλης, είναι δυνατή τόσο η κρύα, υποκρίσιμη εκχύλιση, όσο και η θερμή υπερκρίσιμη εκχύλιση μέχρι πιέσεις 120 bar περίπου, ανάλογα με το είδος του επιλεγμένου πειράματος και το είδος της επιλεγμένης μήτρας. Εάν δεν υπάρχει σιφώνιο στην φιάλη, υπάρχει δυνατότητα μόνο υπερκρίσιμης εκχύλισης, πάντα βεβαίως με τον περιορισμό της ανώτατης τιμής για την πίεση στα 120 bar, εφ' όσον ο θάλαμος εκχύλισης, όπως ειπώθηκε ήδη, αντέχει έως πιέσεις 130 bar.

Το σύστημα θαλάμου εκχύλισης, θερμικής αντίστασης και εμβαπτιζόμενου υδροστάτη (θερμοστοιχείου), έχει περιβληθεί από υαλοβάμβακα άριστης ποιότητας, και έχει τοποθετηθεί εντός κυλινδρικής θήκης από πολυβινύλιο αντοχής 7 bar, για την καλύτερη προστασία του. Η μόνωση του υαλοβάμβακα επιτρέπει την άμεση άνοδο της θερμοκρασίας μέσα στον θάλαμο εκχύλισης, όπως επίσης επιτρέπει να γίνουν αδιαβατικές, ισοβαρείς μεταβολές του διοξειδίου του άνθρακα που έχει εγκλωβισθεί στον θάλαμο εκχύλισης, με κατάλληλες ρυθμίσεις της θερμοκρασίας μέσω του οργάνου ρύθμισης της θερμοκρασίας.

Στην κορυφή του θαλάμου εκχύλισης, έχει προσαρμοσθεί κατάλληλη βαλβίδα ασφαλείας, στην κεφαλή της οποίας υπάρχει ειδικός ρυθμιστής της τιμής της πίεσης στην οποία θα ανοίγει η βαλβίδα, με σκοπό την εκτόνωση της πίεσης στον θάλαμο εκχύλισης, ώστε να μην καταστραφεί σε περίπτωση προβλήματος ή κάποιου υπολογιστικού λάθους, η συσκευή και το κυριότερο να μην υπάρχει πρόβλημα για την ασφάλεια των ακροατών.

Επίσης ο εμβαπτιζόμενος υδροστάτης, που παρακολουθεί την θερμοκρασία του κυλινδρικού θαλάμου εκχύλισης, είναι διμεταλλικού τύπου, ώστε το κάτω στέλεχος του άξονά του που αποτελείται από ζεύγος χρωμίου – αλουμινίου, να

μπορεί να μεταδίδει ακαριαία την θερμοκρασιακή κατάσταση του θαλάμου, προς το όργανο ρύθμισης θερμοκρασίας. Επομένως, σε περίπτωση ανεξέλεγκτης ανόδου της θερμοκρασίας, το ρελέ του πίνακα θερμοκρασίας διακόπτει άμεσα την παροχή ρεύματος, σαν μία δεύτερη δικλείδα ασφάλειας του συστήματος.

Αφού λοιπόν επιλεγεί το κατάλληλο δείγμα για την πραγματοποίηση του καθορισμένου πειράματος εκχύλισης, τεμαχίζεται σε όσον το δυνατό μικρότερα τμήματα για να αυξηθεί η επιφάνεια επαφής δείγματος – διοξειδίου του άνθρακα. Εάν απαιτείται σχετική ξήρανση του δείγματος, αυτό ξηραίνεται με ξηραντήρα μαλλιών, ή σε φούρνο και τοποθετείται εντός του κυλινδρικού θαλάμου από την κάτω οπή του, διατομής μισής ίντσας $\frac{1}{2}$ '.

Μετά την εισαγωγή του δείγματος, και την καλή στεγανοποίηση του θαλάμου, αφήνεται να διοχετευθεί διοξείδιο του άνθρακα στον θάλαμο και να διαποτίσει το δείγμα. Με την είσοδο του διοξειδίου του άνθρακα στον θάλαμο εκχύλισης, για να απομακρυνθεί ο εγκλωβισμένος αέρας που προϋπήρχε στον θάλαμο, ανοιγοκλείνουμε την βάνα εξόδου μία έως δύο φορές, ώστε το υπό μεγάλη πίεση εισερχόμενο διοξείδιο του άνθρακα να απομακρύνει τον αέρα και να τον αντικαταστήσει πλήρως εντός του θαλάμου. Επιγραμματικά, η συμπεριφορά του υπερκρίσιμου διοξειδίου του άνθρακα μπορεί να περιγραφεί σαν αυτή ενός πολύ ευκίνητου υγρού. Αυτό σημαίνει, ότι συνδυάζει την διαλυτική ικανότητα ενός υγρού διαλύτη και τις διεισδυτικές ικανότητες ενός συμβατικού αερίου.

Λόγω της ελάχιστης επιφανειακής τάσης του που τείνει στο μηδέν, και του πολύ χαμηλού ιξώδους του που ομοιάζει με αυτό των αερίων, διειδύει πολύ εύκολα στους μικροπόρους του φυτικού δείγματος. Επιπλέον, λόγω της μεγάλης ταχύτητας διάχυσης που παρουσιάζει, συμβαίνει εύκολα μεγάλη μεταφορά μάζας, με αποτέλεσμα την εύκολη προσρόφησή του από τα μόρια του στερεού δείγματος, και την ταχύτατη διαλυτοποίηση των επιθυμητών διαλυτών ουσιών εντός αυτού, λόγω της μεγάλης πυκνότητας που παρουσιάζει στην υπερκρίσιμη κατάστασή του.

Βασικό χαρακτηριστικό της υπερκρίσιμης εκχύλισης είναι ότι η διαλυτότητα μίας συγκεκριμένης διαλυτής ουσίας διαμορφώνεται ανάλογα με τις μεταβολές της θερμοκρασίας και της πίεσης. Στην συγκεκριμένη συσκευή, η διαμόρφωση γίνεται με μεταβολή μόνο της θερμοκρασίας, καθ' όσον δεν υπάρχει αντλία πίεσης, οπότε η διαλυτική ικανότητα του υπερκρίσιμου ρευστού αυξάνει με την ισόπυκνη (υπό σταθερή πυκνότητα) αύξηση της θερμοκρασίας.

Άμεσες συνέπειες της συμπεριφοράς αυτής του υπερκρίσιμου διοξειδίου του άνθρακα είναι, η μεγάλη απόδοση της εκχύλισης σε ποσότητα εκχυλίσματος και ο πολύ μικρός χρόνος αποπεράτωσης της εκχύλισης. Σε κανονικές συνθήκες πίεσης (1 bar) και θερμοκρασίας (25 °C), η διαλυτότητα μίας διαλυτής ουσίας σε κάποιο αέριο, εξαρτάται από την τάση των ατμών της ουσίας και ουσιαστικά είναι ασήμαντη. Αντιθέτως στο υπερκρίσιμο διοξείδιο του άνθρακα, έχουν παρατηρηθεί διαλυτότητες των διαλυτών ουσιών, 10 τάξεις μεγέθους μεγαλύτερες από τις αντίστοιχες προβλεπόμενες από τον νόμο των τελείων αερίων. Όσον αφορά την χρονική διάρκεια, ποσοτικά μία υπερκρίσιμη εκχύλιση, γενικά είναι πλήρης σε 10 έως 60 λεπτά, όταν συγκριτικά μία συμβατική εκχύλιση διαρκεί από 1 έως 72 ώρες.

Μόλις περατωθεί ο χρόνος εκχύλισης, επειδή δεν υπάρχει στην συσκευή μειωτής πίεσης με διαχωριστήρα, για την συλλογή της διαλυτής ουσίας, θα εφαρμοσθεί η μέθοδος (RESS) ταχείας εκτόνωσης του υπερκρίσιμου διοξειδίου του άνθρακα. Με απότομο άνοιγμα της βάνας εξόδου, το διάλυμα διαφεύγει από το σωληνάκι μικρής διατομής, και το μεν διοξείδιο του άνθρακα εκτονώνεται ραγδαία μετατρέπόμενο σε αέριο υπό κανονική πίεση 1 bar, το δε κατάλοιπο μπορεί να συλλεγεί εντός σιδηρού δοχείου που τοποθετείται στην έξοδο του μικρού σωλήνα εκτόνωσης.

4.3 Προδιαγραφές των εξαρτημάτων

Ο μεγαλύτερος κίνδυνος, σε εγκαταστάσεις ή συσκευές που λειτουργούν σε υψηλές πιέσεις είναι η πρόκληση κάποιου πιθανού ατυχήματος από αιφνίδια διαροή του κλειστού κυκλώματος του αερίου. Οι συνήθως χρησιμοποιούμενες πιέσεις στις εκχυλίσσεις με το διοξείδιο του άνθρακα κυμαίνονται στη συγκεκριμένη συσκευή, από 55 bar έως 120 bar. Οι πιέσεις αυτές φαίνονται σχετικά μικρές, συγκριτικά με τις πιέσεις των 400 έως 650 bar που χρησιμοποιούν οι βιομηχανικοί εκχυλιστήρες, αλλά δεν παύει τα νούμερα αυτά να είναι προκλητικά, όσον αφορά την ασφάλεια κατά την διάρκεια των πειραμάτων μας.

Αν αναλογιστεί κανείς ότι η πίεση 1 bar μόνο, ισοδυναμεί με την πίεση που δεχόμαστε σε βάθος 10 μέτρων θαλάσσης, τα 120 bar πίεσης που μέγιστα που μπορούν να αναπτυχθούν σε κάποιο πείραμα, ισοδυναμούν με την πίεση που δεχόμαστε σε βάθος 1200 μέτρων θαλάσσης. Όταν έχει αποδειχθεί πειραματικά, ότι ο σκελετός ενός αυτοκινήτου ισοπεδώνεται σε βάθος 400 μέτρων θαλάσσης, είναι πλέον προφανές, πόσο απαραίτητη είναι η απαίτηση υψηλών προδιαγραφών για την κατασκευή μίας πειραματικής συσκευής, πολύ περισσότερο εκπαιδευτικής συσκευής.

Η ευθύνη λοιπόν για την κατασκευή μίας τέτοιας συσκευής, μεγάλης επικινδυνότητας, αποτελεί μία πρόκληση που πρέπει βεβαίως να συνδυασθεί και με λειτουργική επιτυχία της συσκευής.

Τα εξαρτήματα κατασκευής της συγκεκριμένης συσκευής λοιπόν, επελέγησαν να πληρούν σε άριστο βαθμό τις δύσκολες αυτές προδιαγραφές, αποτελούμενα από υλικά άριστης ποιότητας και κατασκευαστικής αξιοπιστίας, προϊόντα εταιριών με μεγάλη εμπειρία στο είδος τους.

Ακολουθεί η παρουσίαση των προδιαγραφών των εξαρτημάτων αναλυτικά, με την ίδια σειρά που παρουσιάστηκαν στην περιγραφή της συνδεσμολογίας της συσκευής στην προηγούμενη παράγραφο.

1. Ο κυλινδρικός θάλαμος εκχύλισης (αντιδραστήρας), είναι της εταιρίας HOKE Αμερικής. Ο τύπος του είναι 4HD300, κατασκευασμένος από ατσάλι (304), αντέχει σε πιέσεις 130 bar (1800 psi) και έχει ωφέλιμο όγκο 300 ml. Έχει δύο οπές στις βάσεις του, διατομής μισής ίντσας.

2. Η γραμμική θερμική αντίσταση, είναι της εταιρίας Chromalox Αμερικής. Ο τύπος της είναι SRL N^ο 3, έχει μήκος 40 cm, απόδοση 3 Watt/feet, και επιτυγχάνει θερμοκρασία 65 °C.

3. Ο ενδεικτικός ρυθμιστής θερμοκρασίας, είναι της εταιρείας DigiTec Αμερικής. Ο τύπος της είναι D3221, και έχει εύρος καταγραφής θερμοκρασιών από 0 °C μέχρι 999 °C. Στο εμπρόσθιο τμήμα, του έχει ρυθμιστή άνω ορίου θερμοκρασίας.

4. Η βαλβίδα ασφαλείας, είναι της εταιρίας HOKE Αμερικής. Είναι ορειχάλκινη, διατομής ¼ ' της ίντσας, αντέχει σε θερμοκρασίες από -29 °C έως +93 °C, και μπορεί να ρυθμιστεί από 24 bar (350 psi) έως 103 bar (1500 psi).

5. Το μανόμετρο πίεσης είναι της εταιρίας MARSH Αμερικής. Είναι ανοξείδωτο, περιέχει γλυκερίνη για να μην επηρεάζεται ο δείκτης πίεσης από κραδασμούς, μετρά πιέσεις μέχρι 160 bar, και έχει διάμετρο στελέχους 63 mm.

6. Ο εμβαπτιζόμενος θερμοστάτης, είναι της εταιρίας DigiTec Αμερικής. Είναι τύπου K, δηλαδή το θερμοστοιχείο του αποτελείται από ζεύγος χρωμίου – αλουμινίου και μπορεί να λάβει εντολή για ένδειξη θερμοκρασιών μέχρι 800 °C.

7. Οι βάνες εισόδου – εξόδου του αερίου, είναι της εταιρίας HOKE Αμερικής. Είναι ανοξείδωτες, κινητού βιδωτού στελέχους (πύρου), για να υπάρχει πλήρης στεγανοποίηση της συσκευής κατά την εκτόνωση του διοξειδίου του άνθρακα και την δημιουργία πολύ χαμηλών θερμοκρασιών. Είναι ανοξείδωτες, διατομής ¼ ' της ίντσας, και αντέχουν σε εύρος θερμοκρασιών από -54 °C έως +232 °C. Η αντοχή τους σε πιέσεις ανέρχεται στα 340 bar (5000 psi).

8. Το ηλεκτρολογικό κουτί, που εμπεριέχει τα ρελέ ασφαλείας, είναι της εταιρίας General Electric Ολλανδίας. Είναι ηλεκτροστατικής βαφής για να αντέχει στις διαβρώσεις, και μεγάλου πάχους λαμαρίνας για να αντέχει σε κρούσεις και πιέσεις.

9. Όλα τα ρακόρ και οι συστολές, είναι της εταιρίας HOKE Αμερικής. Είναι ανοξείδωτα από ατσάλι 316L, διατομής ¼ ' της ίντσας, και έχουν βήμα κωνικό ώστε να επέρχεται στεγανοποίηση της συσκευής μόνο με σύσφιξη χωρίς να τοποθετείται τεφλόν, το οποίο είναι ευάλωτο σε αυξομειώσεις θερμοκρασίας. Αντέχουν σε πιέσεις 410 bar (6000 psi), και θερμοκρασίες από -198 °C έως +426 °C.

Η συσκευή πλήρως συναρμολογημένη παρουσιάζει την μορφή της φωτογραφίας 8.



Φωτογραφία 8. Συσκευή σε λειτουργία

Εχει βάρος περίπου 10 κιλών και οι διαστάσεις της είναι 40 cm x 60 cm, με αποτέλεσμα να μεταφέρεται εύκολα. Φέρει ηλεκτρικό καλώδιο μήκους 10 m, και έυκαμπτο, αρθρωτό, μήκους 60 cm, σωληνάκι αναρρόφησης διοξειδίου του άνθρακα από την προσαρμοζόμενη φιάλη, ώστε να υπάρχει δυνατότητα περιστροφής της συσκευής παρά την προσαρμογή της στην φιάλη.

Επιπλέον, αν προκύψει δυνατότης οικονομική, μπορεί εύκολα να συνδεθεί με αντλία και να βελτιωθούν οι πειραματικές δυνατότητες για την πραγματοποίηση και δυσκολοτέρων πειραμάτων υπερκρίσιμης εκχύλισης.

4.4 Κοστολόγιο της συσκευής

Το κοστολόγιο έχει συμπιεστεί στο μέγιστο δυνατό βαθμό, όχι στον τομέα της ασφάλειας, αλλά μόνον στο εύρος των πειραματικών δυνατοτήτων της συσκευής. Οι περικοπές περιέλαβαν ουσιαστικά το κόστος του αεροσυμπιεστή (αντλίας), διότι ο τύπος των αντλιών που συνήθως χρησιμοποιούνται σε εργαστηριακού επιπέδου εκχυλίσσεις, είναι αυτός των αντλιών με σύριγγες, που έχουν αυξημένο αρχικό κόστος αγοράς αλλά και υψηλό κόστος συντήρησης λόγω της συνεχούς ανάγκης ψύξης των κεφαλών τους, από την συνεχή υπερθέρμανσή τους κατά την συμπίεση του διοξειδίου του άνθρακα, ώστε αυτό να αποκτήσει τις υπερκρίσιμες τιμές πίεσης που είναι αναγκαίες για τα πειράματα.

Εχει περιορισθεί επίσης το κόστος, από την έλλειψη μειωτού πίεσης και διαχωριστήρα. Τα δύο αυτά εξαρτήματα, κρίνονται απαραίτητα ειδικά σε περιπτώσεις πειραμάτων, στα οποία απαιτείται ο ακριβής προσδιορισμός της συγκέντρωσης της επιθυμητής ουσίας που λαμβάνεται κατά την υπερκρίσιμη εκχύλιση.

Το συνολικό κόστος της συσκευής ανήλθε στο ποσό των 1450 ευρώ, ενώ υπάρχει και το κόστος μηνιαίας ενοικίασης μίας φιάλης αποθήκευσης που κυμαίνεται γύρω στα 40 ευρώ, για φιάλες όγκου 4 m³.

Αναλυτικά το κόστος κάθε επιμέρους εξαρτήματος της συσκευής είναι:

| | |
|---------------------------------------|---------------|
| 1. Κυλινδρικός θάλαμος εκχύλισης | 650 ευρώ |
| 2. Γραμμική θερμική αντίσταση | 60 |
| 3. Ενδεικτικός ρυθμιστής θερμοκρασίας | 130 |
| 4. Βαλβίδα ασφαλείας | 110 |
| 5. Μανόμετρο πίεσης | 80 |
| 6. Εμβαπτιζόμενος υδροστάτης | 90 |
| 7. Βάνες εισόδου – εξόδου | 100 |
| 8. Ηλεκτρολογικό κουτί | 50 |
| 9. Ρακόρ και συστολές | 120 |
| 10. Καλώδιο, ρελέ και παρελκόμενα | <u>60</u> |
| Σύνολο | 1450 € |

5.

Σύγκριση της εκχύλισης με
υπερκρίσιμο διοξείδιο του
άνθρακα και των συμβατικών
μεθόδων εκχύλισης

5. Σύγκριση της εκχύλισης με υπερκρίσιμο διοξείδιο του άνθρακα και των συμβατικών μεθόδων εκχύλισης

Μία από τις παλαιότερες και συνηθέστερα εφαρμοζόμενες μεθόδους εκχύλισης διαλυτών ουσιών από στερεές μήτρες, χρησιμοποιεί την συσκευή Soxhlet. Αποτελεί την τυποποιημένη διαδικασία εκχύλισης εδώ και 100 χρόνια, ακόμα και αν δεν καλύπτει πολλά από τα ιδανικά κριτήρια εκχύλισης. Ο μέσος απαιτούμενος χρόνος εκχύλισης με την μέθοδο αυτή, κυμαίνεται από 1 έως 72 ώρες. Η πλήρης εκχύλιση παράγει μία μεγάλου όγκου ποσότητα, αραιού διαλύματος της επιθυμητής διαλυτής ουσίας, της οποίας η συγκέντρωση πρέπει συνήθως να ενισχύεται πριν από την ανάλυσή της.

Σε πολλές περιπτώσεις, η εκχύλιση Soxhlet δεν είναι επιλεκτική, επειδή παράλληλα με την επιθυμητή ουσία συνήθως εκχυλίζονται από τον επιλεγέντα θερμό διαλύτη και άλλες ενοχλητικές ενώσεις, που παρεμποδίζουν τον έλεγχο της περιεκτικότητας της επιθυμητής διαλυτής ουσίας. Η επιλογή κάποιου διαλύτη, είναι συνυφασμένη με μία αντίστοιχη διαλυτική ικανότητα εκ μέρους του, και μία συγκεκριμένη θερμοκρασία στην οποία θα συντελεσθεί η εκχύλιση. Κάτω από αυτές τις συνθήκες είναι πιθανό να μην είναι δυνατή η διατήρηση της ακεραιότητας της επιθυμητής ουσίας στη συγκεκριμένη θερμική διάσπαση, όπως επίσης είναι πολύ πιθανό να συμβεί μία αντίδραση με τον διαλύτη.

Ίσως το μεγαλύτερο μειονέκτημα της εφαρμογής της μεθόδου Soxhlet στις εκχυλίσσεις, αποτελεί η χρήση ακριβών οργανικών διαλυτών, υψηλής καθαρότητας όπως η ακετόνη και το χλωρίδιο του μεθυλενίου. Επίσης, ενώ η αυτοματοποίηση σπάνια χρησιμοποιείται, αποτελεί πλεονέκτημα ότι μπορούν να εκτελεσθούν ταυτόχρονα πολυάριθμες εκχυλίσσεις σε συσκευές Soxhlet. Επιπλέον, αν και τα υλικά εγκατάστασης μίας εκχύλισης με την μέθοδο Soxhlet είναι αρκετά απλά εντούτοις, σε βιομηχανικής κλίμακας διεργασίες με την μέθοδο αυτή, πρέπει συχνά να λαμβάνεται μέριμνα για πιθανές διαφυγές τοξικών αποβλήτων και για την ελαχιστοποίηση των απωλειών κατά την διάρκεια μεταφοράς των δειγμάτων και των διεργασιών με τους διαλύτες, ώστε να υφίσταται μία στοιχειώδης προσπάθεια προστασίας του περιβάλλοντος.

Οι εκχυλίσσεις υγρού - υγρού και υγρού - στερεού εκτελούνται κανονικά σε θερμοκρασία δωματίου. Απαιτούνται μεγάλοι όγκοι οργανικών διαλυτών, οι οποίοι πρέπει να συγκεντρωθούν και μετά τις διαδικασίες να απομακρυνθούν. Κατά κανόνα απαιτούνται αρκετά μεγάλοι χρόνοι ανάμιξης για την αποδοτική ανταλλαγή

φάσης. Οι πολλαπλές εκχυλίσσεις είναι επίσης συνήθως υποχρεωτικές εάν επιδιώκονται ποσοτικές ανακτήσεις επιθυμητών διαλυτών ουσιών. Η μεταφορά δειγμάτων μπορεί να δημιουργεί σχετικά προβλήματα ειδικά εάν παράγονται γαλακτώματα στις φάσεις. Η ταυτόχρονη εκχύλιση πολλαπλών δειγμάτων είναι συνήθως δυνατή, εάν υπάρχει επάρκεια γυάλινου εξοπλισμού.

Η εκχύλιση στερεής φάσης (SPE) ήταν ιδιαίτερα δημοφιλής κατά τη διάρκεια των προηγούμενων ετών. Μπορεί να εφαρμοσθεί για εκχύλιση τόσο των μη πολικών διαλυτών ουσιών όσο και των πολικών. Οι μήτρες, όπως επίσης και οι επιθυμητές ουσίες πρέπει, εντούτοις, να είναι σε υγρή κατάσταση. Αυτήν την περίοδο, η εκχύλιση στερεής φάσης αποτελεί μία ελκυστική εναλλακτική λύση για την εκχύλιση υγρού-υγρού. Διατίθεται μία ευρεία ποικιλία στερεών απορροφητικών ουσιών, που παρουσιάζουν ποικιλία χημικών ιδιοτήτων για την εκλεκτική παγίδευση των ουσιών από τις πολλαπλές σύριγγες τροφοδοσίας. Οι απορροφητικές ουσίες είναι μεγαλομόρια πυριτίου (silica). Η κατάλληλη ενεργοποίηση της φάσης πριν από την εισαγωγή των δειγμάτων και το εκλεκτικό ξέπλυμα της φάσης, προκειμένου να ανακτηθεί το επιθυμητό κατάλοιπο, καθαρό από υπολείμματα της μήτρας για την επόμενη ανάλυση, είναι κρίσιμα βήματα στη διαδικασία προετοιμασίας των δειγμάτων. Απαιτείται η χρήση αρκετά μικρότερης ποσότητας οργανικών διαλυτών συγκριτικά με την μέθοδο εκχύλισης Soxhlet, αν και το κόστος των κασετών εκχύλισης δεν μπορεί να παραβλεφθεί.

Το μέλλον της εκχύλισης με υπερκρίσιμο ρευστά και ιδιαίτερα με υπερκρίσιμο διοξείδιο του άνθρακα φαίνεται λαμπρό, γεγονός που βασίζεται σε διάφορες εκτιμήσεις. Κατ' αρχάς, η εκχύλιση με υπερκρίσιμο διοξείδιο του άνθρακα παρουσιάζει έναν ευρύ τομέα εφαρμογών. Μπορεί να εκχυλίσει ένα ευρύ φάσμα επιθυμητών ενώσεων, από μία πολύ μεγάλη ποικιλία δειγμάτων μητρών.

Πολλές μη πολικές και ελαφρά πολικές ενώσεις μπορούν να εκχυλισθούν με το υπερκρίσιμο διοξείδιο του άνθρακα, ενώ περισσότερο πολικές ενώσεις μπορούν να εκχυλισθούν με τροποποιημένο υπερκρίσιμο διοξείδιο του άνθρακα με μεθανόλη, ειδικά στην βιομηχανική επεξεργασία των τροφίμων. Επίσης τροποποιημένο διοξείδιο του άνθρακα χρησιμοποιείται στις εκχυλίσσεις μεγάλου αριθμού αρωματικών και γευστικών πρώτων υλών, όπου απαιτείται ευαίσθητη επεξεργασία των δειγμάτων.

Επιπλέον το υπερκρίσιμο διοξείδιο του άνθρακα προσφέρει την επιλεκτικότητα εκχύλισης ανάλογα με τις εφαρμοζόμενες συνθήκες πιέσεως και θερμοκρασίας κατά την εκχύλιση.

Το κυριότερο όλων, είναι η φιλική προς το περιβάλλον συμπεριφορά όλης εν γένει της υπερκρίσιμης διαδικασίας, λόγω της χρήσης μη τοξικού διοξειδίου του άνθρακα εν αντιθέσει με όλες τις άλλες μεθόδους που χρησιμοποιούν οργανικούς υγρούς διαλύτες. Ακόμη και το τροποποιημένο υπερκρίσιμο διοξείδιο του άνθρακα με 20% μέγιστη πρόσμιξη με οργανικό διαλύτη, παρουσιάζει λιγότερο επιβλαβείς επιπτώσεις για το περιβάλλον.

Η εκχύλιση με το υπερκρίσιμο διοξείδιο του άνθρακα εξελίσσεται την τελευταία δεκαετία ραγδαία, λόγω των πολυάριθμων πλεονεκτημάτων που εμφανίζει συγκριτικά με τις συμβατικές μεθόδους εκχύλισης με υγρούς οργανικούς διαλύτες, όπως κυρίως η μεγάλη ταχύτητα αποπεράτωσης της εκχύλισης, η επιλεκτικότητα, η καθαρότητα των αποβλήτων των διαδικασιών, η δυνατότητα διαχείρισης της σύνθεσης των εκχυλισμάτων και τέλος η απαίτηση μικρών όγκων διαλύτη, διοξειδίου του άνθρακα δηλαδή, αν και αυτό παρουσιάζεται άφθονο στη φύση με μικρό κόστος και σχεδόν τέλειες για το περιβάλλον και την Χημεία φυσικές και χημικές ιδιότητες.

Τέλος, η σύνδεση καθιερωμένων αναλυτικών μεθόδων, όπως η υγρή χρωματογραφία αερίου με μια συγκριτικά νέα τεχνική με υπερκρίσιμο διοξείδιο του άνθρακα, έχουν οδηγήσει στην ανάπτυξη σύνθετων, εάν μη τι άλλο πρωτότυπων, μεθόδων εκχύλισης-προετοιμασίας-ανάλυσης-ανίχνευσης δειγμάτων, ώστε να μπορούν να αντιμετωπισθούν επιτυχώς οι περιπτώσεις δύσκολων μητρών στις οποίες ευρίσκονται ανοπόφευκτα φυτικά αιθέρια έλαια, υψηλού μάλιστα κόστους.

6.
Εφαρμογές εκχύλισης με
υπερκρίσιμο διοξείδιο του
άνθρακα

6. Εφαρμογές εκχύλισης με υπερκρίσιμο διοξείδιο του άνθρακα

Εκτός από ένα μεγάλο πλήθος εκχυλίσεων αιθερίων ελαίων από φυτικές στερεές μήτρες, που πραγματοποιούνται με υπερκρίσιμο διοξείδιο του άνθρακα, μία σωρεία άλλων εφαρμογών εκχύλισης που γίνονται σε εργαστήρια έρευνας και παραγωγής, υψηλού εξοπλισμού, αλλά και σε βιομηχανικό επίπεδο χρησιμοποιούν το διοξείδιο του άνθρακα ως διαλύτη εκχύλισης.

Ακολουθεί η παρουσίαση με συνοπτικό τρόπο, μίας σειράς τέτοιων χαρακτηριστικών εφαρμογών, που ποικίλλουν από επεξεργασία βρώσιμων πρώτων υλών, φυτικών και ζωικών, μέχρι καθαρισμό ρούχων, κεραμικών ειδών, μετάλλων, εδαφών, όπως και ενίσχυση τσιμέντου Portland.

6.1. Εκχύλιση αιθερίου ελαίου από σπόρους καρπών τριανταφυλλιάς

Το ροδέλαιο αποτελεί πολύτιμο φυσικό προϊόν για τη βιομηχανία των καλλυντικών και της αρωματοποιίας, αλλά οι συμβατικές μέθοδοι εκχύλισής του, είναι συχνά χρονοβόροι και στηρίζονται σε μεγάλο ποσοστό στην χρήση συμβατικών οργανικών διαλυτών.

Παραδοσιακά, η απόσπαση του αιθερίου ελαίου από τους σπόρους των καρπών της τριανταφυλλιάς στηρίζεται στη μέθοδο Soxhlet. Επειδή μάλιστα οι σπόροι της τριανταφυλλιάς παρουσιάζουν μικρή περιεκτικότητα σε αιθέριο έλαιο, συγκριτικά με σπόρους άλλων φυτών, η συγκεκριμένη εκχύλιση είναι επίπονη εργαστηριακά, διαρκεί πολλές ώρες και απαιτεί σημαντικές ποσότητες οργανικού διαλύτη, όπως το εξάνιο. Η χρήση αντιθέτως υπερκρίσιμου διοξειδίου του άνθρακα ως διαλύτη εκχύλισης, προκαλεί συγκρίσιμες ποσότητες εκχυλίσματος σε πολύ μικρότερο χρόνο, χωρίς κόπο και μάλιστα αποβάλλει την χρήση και έκθεση σε επικίνδυνο διαλύτη.

Απαιτούμενος εξοπλισμός : Θάλαμος εκχύλισης 24 mL.

Υλικό που τοποθετείται στον θάλαμο: Ποσότητα 13 gr αλεσμένων σπόρων με απόκλιση βάρους 0.1 mgr.

Συνθήκες εκχύλισης: Πίεση 703 bar, θερμοκρασία 120 °C, ποσοστό ροής υπερκρίσιμου διοξειδίου του άνθρακα 3 L/min.

Χρόνος υπερκρίσιμης εκχύλισης: 15 min, με δυναμικό τρόπο ροής.

6.2. Εκχύλιση των συνδετικών υλικών από τα είδη κεραμικής και τα κονιάματα που σχηματίζονται με έγχυση σε καλούπια (χυτά)

Η αφαίρεση των συνδετικών υλικών (πρόσθετων οργανικών ενώσεων), από τα είδη κεραμικής και τα κονιάματα που σχηματίζονται δι' εγχύσεως σε καλούπια, επιτυγχάνεται κανονικά με τη μέθοδο της πυρόλυσης, ή με χρήση οργανικών διαλυτών. Αυτές οι δύο διαδικασίες προκαλούν παραμορφώσεις και παράγουν υπολείμματα πυρόλυσης, γεγονότα που έχουν επιπτώσεις στις ιδιότητες των συντηκόμενων αυτών πυριτικών υλικών. Η χρήση μη τοξικού υπερκρίσιμου διοξειδίου του άνθρακα, στην διαδικασία απομάκρυνσης των συνδετικών υλικών, αποτρέπει τον κίνδυνο από την χρήση τοξικών διαλυτών και μειώνει σημαντικά τον χρόνο εκχύλισης των οργανικών αυτών πρόσθετων.

Απαιτούμενος εξοπλισμός : Θάλαμος εκχύλισης 500 mL.

Υλικό που τοποθετείται στον θάλαμο: Μορφοποιημένες πλάκες από κονίαμα αλουμίνας και παραφίνης μεγέθους από 1 έως 50 mL.

Συνθήκες εκχύλισης: Πίεση 342 bar, θερμοκρασία 50 έως 70 °C, ποσοστό ροής υπερκρίσιμου διοξειδίου του άνθρακα 20 L/min.

Χρόνος υπερκρίσιμης εκχύλισης: 3 ώρες.

Συγκριτικά: Χρόνος πυρόλυσης 18 ώρες.

6.3 Εκχύλιση ελαίου από ελαιοπυρήνες

Η ανάκτηση ελαίου από ελαιοπυρήνες παραδοσιακά, γίνεται με την μέθοδο Soxhlet με χρήση οργανικού διαλύτη. Η μέθοδος αυτή με χρήση οργανικού διαλύτη, παραμένει η πλέον υιοθετημένη μέθοδος, διότι είναι παραπλήσια με την βιομηχανική διαδικασία εκχύλισης ελαιοπυρήνων. Με την χρήση υπερκρίσιμου διοξειδίου του άνθρακα, αποφεύγεται η χρήση των επικίνδυνων διαλυτών, μειώνεται αισθητά ο χρόνος αποπεράτωσης της εκχύλισης και η τεχνική μπορεί να εφαρμοστεί σε χαμηλής ή και υψηλής περιεκτικότητας σε αιθέρια έλαια, ελαιοπυρήνες που περιέχουν διαφορετικές ποσότητες υγρασίας.

Απαιτούμενος εξοπλισμός : Θάλαμος εκχύλισης 24 mL.

Υλικό που τοποθετείται στον θάλαμο: Ποσότητα 2 gr αλεσμένων ελαιοπυρήνων, με απόκλιση βάρους 0.1 mgr.

Συνθήκες εκχύλισης: Πίεση 526 bar, θερμοκρασία 100 °C, ποσοστό ροής υπερκρίσιμου διοξειδίου του άνθρακα 6 L/min.

Χρόνος υπερκρίσιμης εκχύλισης: 30 min, με δυναμικό τρόπο ροής.

Πιστοποιημένη μέθοδος: AOAC ca 2d-25 (Σύνδεσμος Κρατικών Αναλυτικών Χημικών) Ηνωμένων Πολιτειών.

6.4 Εκχύλιση λυκοπενίων από παραπροϊόντα τομάτας

Οι τομάτες περιέχουν σε υψηλή συγκέντρωση καροτένια και λυκοπένια, που ευρίσκονται συγκεκριμένα στο περίβλημα του καρπού τους. Τα λυκοπένια παρουσιάζουν μεγάλο ενδιαφέρον, λόγω των σημαντικών αντιοξειδωτικών ιδιοτήτων τους, που αποτρέπουν καρδιαγγειακές παθήσεις. Απαιτούνται εξειδικευμένες μέθοδοι εκχύλισης είτε για αναλυτικές διαδικασίες, είτε για φυσική επεξεργασία.

Παραδοσιακά, και στην διαδικασία αυτή συμβατικά χρησιμοποιείται η μέθοδος Soxhlet, με χρήση μεγάλων ποσοτήτων οργανικών διαλυτών. Η μέθοδος εκχύλισης με υπερκρίσιμο διοξείδιο του άνθρακα, μειώνει στο 1/10 τον απαιτούμενο χρόνο της διαδικασίας, με τα ίδια περίπου αποτελέσματα στη λήψη των επιθυμητών ουσιών.

Εργαστηριακά, ποσότητα 5 Kg ώριμης τομάτας, τεμαχισμένων σε τέσσερα κομμάτια, συνθλίβονται και διαχωρίζονται με τουρμπάνι σε στερεά υπολείμματα και υγρό πολτό. Τα στερεά υπολείμματα ξηραίνονται σε φούρνο κενού επί 24 ώρες στους 40 °C. Όταν ξηραθούν πλήρως τα στερεά μέρη αλέθονται σε εργαστηριακό μύλο, και συγκεκριμένη ποσότητα από το προετοιμασμένο αυτό δείγμα τοποθετείται στον θάλαμο εκχύλισης.

Απαιτούμενος εξοπλισμός : Θάλαμος εκχύλισης 50 mL.

Υλικό που τοποθετείται στον θάλαμο: Ποσότητα 30 gr αλεσμένου ξηραμένου δείγματος.

Συνθήκες εκχύλισης: Πίεση 680 bar, θερμοκρασία 80 °C, ποσοστό ροής υπερκρίσιμου διοξειδίου του άνθρακα 4 L/min.

Χρόνος υπερκρίσιμης εκχύλισης: 30 min, με δυναμικό τρόπο ροής.

Πίνακας 7. Συγκριτικές ανακτήσεις λυκοπενίων με την μέθοδο Soxhlet και με υπερκρίσιμο διοξείδιο του άνθρακα

| | Μέθοδος Soxhlet | Μέθοδος με υπερκρίσιμο διοξείδιο του άνθρακα |
|-------------------------------|------------------------|--|
| Διαλύτης | Ακετόνη / Εξάνιο (1:1) | |
| Χρόνος εκχύλισης | 10 ώρες | 3/4 ώρας |
| Κατανάλωση διαλύτη | 200 mL | 0 |
| Ποσοστό ανάκτησης (% Soxhlet) | 100 (%) | 96.1 (%) |

6.5 Εκχύλιση των υδρογονανθράκων του πετρελαίου (TPH) από εδάφη

Ο Οργανισμός Προστασίας Περιβάλλοντος (EPA) των Ηνωμένων Πολιτειών, εκτιμά ότι αυτή τη στιγμή υπάρχουν τοποθετημένες 5 έως 7 εκατομμύρια υπόγειες δεξαμενές είναι πιστοποιημένες από τον EPA, και 1.4 εκατομμύρια χρησιμοποιούνται για αποθήκευση προϊόντων πετρελαίου. Αυτές οι υπόγειες δεξαμενές αποθήκευσης λόγω πιθανών διαρροών ή υπερχυλίσεων, είναι υπεύθυνες για την μόλυνση των υπογείων υδάτων. Η εκχύλιση του συνόλου των υδρογονανθράκων του πετρελαίου από τα εδάφη, με υπερκρίσιμο διοξείδιο του άνθρακα, έχει εγκριθεί από τον EPA ως μέθοδος 3560 και εφαρμόζεται αυτή την περίοδο για να παρακολουθεί και να καταγράφει την ρύπανση των εδαφών, των ιζημάτων και της τέφρας, από τους υδρογονάνθρακες πετρελαίου.

Στην περίπτωση που τα εδάφη περιέχουν υγρασία πάνω από 20%, προστίθεται άνυδρο θειικό μαγνήσιο, ή γη διατόμων για να δεσμευθεί το ύδωρ. Ποσότητα 3 gr, υφίσταται την προετοιμασία αυτή και ακολούθως εισάγεται στον θάλαμο εκχύλισης.

Απαιτούμενος εξοπλισμός : Θάλαμος εκχύλισης 10 έως 24 mL.

Υλικό που τοποθετείται στον θάλαμο: Ποσότητα 3 gr προετοιμασμένου χώματος. Συνθήκες εκχύλισης: Πίεση 350 bar, θερμοκρασία 80 °C, ποσοστό ροής υπερκρίσιμου διοξειδίου του άνθρακα 1 L/min.

Χρόνος υπερκρίσιμης εκχύλισης: 30 min, με δυναμικό τρόπο ροής.

Πιστοποιημένη μέθοδος: EPA 3560 υπερκρίσιμης εκχύλισης.

6.6 Εκχύλιση πολυαρωματικών υδρογονανθράκων (PAHs) από εδάφη

Το καθαρό υπερκρίσιμο διοξείδιο του άνθρακα, εύκολα διαλυτοποιεί πολυαρωματικούς υδρογονάνθρακες (PAHs) από διάτρητες μήτρες (εδάφη), όχι όμως και από διαβρωμένες από τον χρόνο μήτρες (εδάφη). Η προσθήκη μικρής ποσότητας ομοδιαλύτη, είναι απαραίτητη για να απομακρύνει τους πολυαρωματικούς υδρογονάνθρακες από την επιφάνεια ενός σαθροποιημένου, διαβρωμένου από τον χρόνο δείγματος, ώστε να επιτευθεί επιτυχώς η εκχύλιση. Η προσθήκη μίας σταθερής ποσότητας μεθανόλης, σε συγκεκριμένη ποσότητα δείγματος, πριν από την εκχύλιση με υπερκρίσιμο διοξείδιο του άνθρακα, αυξάνει κατά πολύ τις ποσότητες των λαμβανομένων αρωματικών υδρογονανθράκων, συγκριτικά με τις προβλεπόμενες ποσότητες που ανακτώνται σύμφωνα με τις συμβατικές τεχνικές εκχύλισης υγρού-στερεού, της EPA.

Απαιτούμενος εξοπλισμός : Θάλαμος εκχύλισης 1 mL.

Υλικό που τοποθετείται στον θάλαμο: Ποσότητα 0.5 gr χώματος και ποσότητα 100 μ L μεθανόλης.

Συνθήκες εκχύλισης: Πίεση 490 bar, θερμοκρασία 80 $^{\circ}$ C, ποσοστό ροής υπερκρίσιμου διοξειδίου του άνθρακα 2 L/min.

Χρόνος υπερκρίσιμης εκχύλισης: 10 min με στατικό τρόπο και
30 min, με δυναμικό τρόπο ροής.

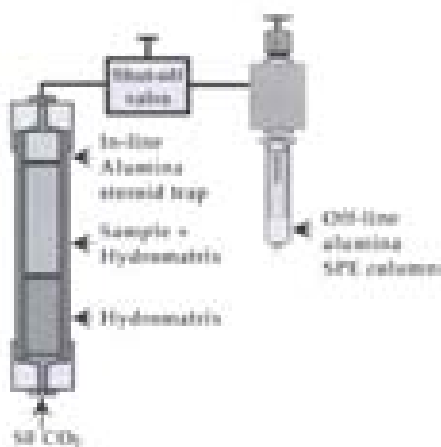
Πίνακας 8. Συγκριτικές ανακτήσεις PAHs με την μέθοδο Soxhlet και με υπερκρίσιμο διοξείδιο του άνθρακα

| | Μέθοδος Soxhlet (mg/Kg) | Μέθοδος scCO ₂ (mg/Kg) |
|----------------------|----------------------------|--------------------------------------|
| Ναφθαλίνιο | 32 | 31 |
| Ακεναφθίνιο | 19 | 17 |
| Φενανθρίνιο | 1618 | 1573 |
| Ανθρακίνιο | 422 | 493 |
| Βενζο(βκ)φθορανθίνιο | 152 | 180 |

6.7 Εκχύλιση φαρμακευτικών και άλλων χημικών ουσιών από ζωϊκούς ιστούς με χρήση κατάλληλου διαχωριστήρα παγίδευσης

Η ανάκτηση καταλοίπων σε επίπεδα ιχνών (ppm-ppb), όπως είναι οι φαρμακευτικές ουσίες, επιτυγχάνεται γενικά με χρήση αναλυτικών τεχνικών που περιλαμβάνουν εκχύλιση υγρού-υγρού, εκχύλιση στερεής φάσης και χρωματογραφία ανοσοσυγγένειας. Με όλες τις τεχνικές, παρουσιάζονται προβλήματα όπως χαμηλή ανάκτηση καταλοίπων, επίμονες εργαστηριακές διαδικασίες, δύσκολη και δαπανηρή προετοιμασία των αντισωμάτων και τέλος χρήση και διάθεση επικίνδυνων οργανικών διαλυτών. Αντιθέτως, με χρήση του υπερκρίσιμου διοξειδίου του άνθρακα μπορούν να εκχυλισθούν και να παγιδευτούν εύκολα φαρμακευτικά κατάλοιπα από βιολογικές μήτρες.

Έχουν παρατηρηθεί ορισμένα προβλήματα στην απομόνωση των φαρμακευτικών ουσιών από τις μήτρες ιστών, ακόμη και με χρήση υπερκρίσιμου διοξειδίου του άνθρακα. Ένα από τα κυριότερα προβλήματα που δημιουργούνται, είναι η ομοδιάλυση λιπών μαζί με τα ζητούμενα κατάλοιπα από κάποιον λιπώδη ιστό, ειδικά όταν τα ζητούμενα κατάλοιπα είναι μεγέθους ιχνών. Εάν μάλιστα χρησιμοποιείται ταυτόχρονα και τροποποιητής, τότε το λαμβανόμενο εκχύλισμα είναι πιο σύνθετο και το ζητούμενο κατάλοιπο απομονώνεται πολύ δυσκολότερα. Στην περίπτωση αυτή εφαρμόζεται μία μέθοδος που απλοποιεί τον διαχωρισμό της φαρμακευτικής ουσίας από τον λιπώδη ιστό, με χρήση παγιδευτού διαχωριστήρα. Η μέθοδος που περιγράφεται αφορά απομόνωση αζωτοαμινών, σουλφουαμιδών, αζωτοβενζαμιδίων, αναβολικών στεροειδών, και οξικού εστέρα melengestrol, από διάφορες βιολογικές μήτρες χωρίς την ταυτόχρονη εκχύλιση λιπών από το δείγμα.



Σχήμα 33. Παγιδευτής διαχωριστήρας

Πίνακας 9. Ποσοστά ανάκτησης με παγιδευτή διαχωριστήρα

| Κατάλοιπο | Μήτρα | Επίπεδο εμπλουτισμού | Ποσοστό ανάκτησης |
|-----------------------------|------------------------------------|----------------------|-------------------|
| Αζωτοβενζαμίδια | Συκώτι κοτόπουλου | 1 PPM | 82-96 |
| Αζωτοαμίνες | Λουκάνικα τύπου Φρανκφούρτης | ppb 20 | 88-101 |
| Σουλφουναμίδες | Ιστοί κοτόπουλου | 1 PPM | 77-89 |
| Στεροειδή | Συκώτι κοτόπουλου | ppb 500 | 53-100 |
| Melengestrol Οξικός εστέρας | Βόειο λίπος Ιστοί | ppb 25 | 90-124 |
| Στεροειδή | Ούρα | ppb 12 | 91-94 |
| Clenbuterol | Βόειο συκώτι | 0,5 ppb | 82-112 |
| Avermectins | Βόειο, πρόβειο, και χοιρινό συκώτι | ppb 2 | 76-97 |
| Οργανοχλωρίνη φυτοφάρμακο | Αυγά | ppb 50 | 82-108 |

Η εκχύλιση με χρήση υπερκρίσιμου διοξειδίου του άνθρακα, επιτρέπει την εύκολη απομόνωση των ζητούμενων καταλοίπων από τα λίπη των μητρών, την σημαντική μείωση του απαιτούμενου χρόνου διάλυσης, και την μείωση του χρόνου προετοιμασίας του δείγματος.

6.8 Εκχύλιση του λίπους από υγρά γαλακτοκομικά προϊόντα.

Οι συμβατικές μέθοδοι απομάκρυνσης του λίπους από τα υγρά γαλακτοκομικά προϊόντα απαιτούν μεγάλο χρόνο επεξεργασίας και κατανάλωση μεγάλων ποσοτήτων επικίνδυνων συμβατικών διαλυτών. Το υπερκρίσιμο διοξείδιο του άνθρακα εκχυλίζει και απομονώνει εύκολα τα λιπαρά από τα προϊόντα διατροφής του γάλακτος. Ποσότητα 2 gr δείγματος συμπυκνωμένου γάλακτος βρεφών, τοποθετείται στον θάλαμο εκχύλισης και προστίθεται 1 mL αιθανόλης σαν τροποποιητής.

Απαιτούμενος εξοπλισμός : Θάλαμος εκχύλισης 5 mL.

Υλικό που τοποθετείται στον θάλαμο: Ποσότητα 2 gr γαλακτοκομικού προϊόντος και ποσότητα 1 mL αιθανόλης.

Συνθήκες εκχύλισης: Πίεση 630 bar, θερμοκρασία 100 °C, ποσοστό ροής υπερκρίσιμου διοξειδίου του άνθρακα 3 L/min.

Χρόνος υπερκρίσιμης εκχύλισης: 25 min με δυναμικό τρόπο ροής.

Πίνακας 10. Συγκριτικές ανακτήσεις λίπους από συμπυκνωμένο γάλα βρεφών με υπερκρίσιμη εκχύλιση και τυποποιημένη μέθοδο Mojonnier

| | Υπερκρίσιμη εκχύλιση | Μέθοδος Mojonnier |
|--------------------|----------------------|-------------------|
| Λίπος % | 6.71 % | 6.75 % |
| Σχετική απόκλιση % | 0.59 | |

Πιστοποιημένη μέθοδος: AOAC 989.05 (Σύνδεσμος Κρατικών Αναλυτικών Χημικών) Ηνωμένων Πολιτειών.

6.9 Εκχύλιση αντιοξειδωτικών πρόσθετων από (HDP) υψηλής πυκνότητας πολυαιθυλένιο

Συχνά στη βιομηχανία πολυμερών, απαιτείται ο έλεγχος και η ανάλυση πρόσθετων ουσιών, που ευρίσκονται μέσα στις ρητίνες πολυολεφινών. Η συνηθέστερη συμβατική μέθοδος απαιτεί πολύ μεγάλους χρόνους εκχύλισης και χρήση ενός επικίνδυνου διαλύτη, του τολουολίου. Αντιθέτως η χρήση υπερκρίσιμου διοξειδίου του άνθρακα μειώνει τον χρόνο διαδικασίας και αποτρέπει τους κινδύνους από την χρήση τοξικών διαλυτών. Ποσότητα 1.5 gr πολυαιθυλενίου υψηλής πυκνότητας αλέθεται μαζί με υγρό άζωτο, προστίθεται ποσότητα 15 gr άμμου Οττάβας και το μίγμα τοποθετείται στον αντιδραστήρα εκχύλισης.

Απαιτούμενος εξοπλισμός : Θάλαμος εκχύλισης 24 mL.

Υλικό που τοποθετείται στον θάλαμο: Ποσότητα 1.5 gr πολυμερούς και ποσότητα 15 gr άμμου Οττάβας.

Συνθήκες εκχύλισης: Πίεση 490 bar, θερμοκρασία 140 °C, ποσοστό ροής υπερκρίσιμου διοξειδίου του άνθρακα 4 L/min.

Χρόνος υπερκρίσιμης εκχύλισης: 30 min, με δυναμικό τρόπο ροής.

6.10 Νανοσμίκρυνση των μορίων των φαρμάκων με ραγδαία εκτόνωση ενός υπερκρίσιμου διαλύματος

Ένα κοινό πρόβλημα στην φαρμακοβιομηχανία, αποτελεί το γεγονός ότι πολλά φάρμακα παρουσιάζουν μικρή διαλυτότητα στο νερό. Φάρμακα που παρουσιάζουν ποσοστά πολύ αργής διάλυσης είναι λιγότερο αποτελεσματικά, επειδή δεν μπορούν να απορροφηθούν γρήγορα από το γαστρεντερολογικό τμήμα του οργανισμού. Χαρακτηριστικά, οι φαρμακευτικές βιομηχανίες χρησιμοποιούν τεχνικές νανοσμίκρυνσης για να αυξήσουν το ποσοστό διάλυσης των φαρμάκων εντός των βιολογικών ρευστών. Οι μέθοδοι μείωσης του μεγέθους των μορίων, περιλαμβάνουν ανακρυστάλλωση των μορίων μίας διαλυτής ουσίας από τα διαλύματά τους, χρησιμοποιώντας υγρούς αντιδιαλύτες, παράλληλα με άλλες απαραίτητες τεχνικές όπως η σύνθλιψη, το άλεσμα, η λείανση, και η λυοφιλοποίηση. Συνήθη προβλήματα που εμφανίζονται με τις συμβατικές διεργασίες, είναι η χρήση μεγάλων ποσοτήτων διαλυτών, τα υπολείμματα των διαλυτών, η δημιουργία μορίων πολλών μεγεθών, καθώς και η χημική και θερμική υποβάθμιση των προϊόντων.

Η ραγδαία εκτόνωση υπερκρίσιμων διαλυμάτων υπερκρίσιμου διοξειδίου του άνθρακα (RESS), αποτελεί μία εναλλακτική τεχνική για την σμίκρυνση των μορίων διαφόρων φαρμάκων. Η τεχνική αυτή περιλαμβάνει αρχικά, την διάλυση της φαρμακολογικής ενώσεως στο υπερκρίσιμο διοξείδιο του άνθρακα και κατόπιν την ραγδαία εκτόνωση του διαλύματος με μείωση της εφαρμοζόμενης πίεσης. Η γρήγορη ελάττωση της πίεσης της υπερκρίσιμης φάσης, έχει ως αποτέλεσμα την μείωση της διαλυτότητας της ουσίας και την κατακρήμνισή της σαν πούδρα στην αέρια φάση. Αποτέλεσμα της διαδικασίας είναι ο σχηματισμός μορίων, ελαχίστου και μάλιστα ενιαίου μεγέθους, του φαρμάκου. Το σημαντικότερο είναι, ότι τα μόρια δεν εμπεριέχουν υπολείμματα διαλύτου, ούτε κάποιου δραστικού μέσου μείωσης της επιφανειακής τάσης.

Η περιγραφόμενη διαδικασία αναφέρεται στον σχηματισμό μικρομορίων του φαρμάκου Ibuprofen, μεγέθους 2.5 micron.

Απαιτούμενος εξοπλισμός : Θάλαμος εκχύλισης 100 mL.

Υλικό που τοποθετείται στον θάλαμο: Ποσότητα 5 gr δείγματος φαρμάκου.

Συνθήκες εκχύλισης: Πίεση 200 bar, θερμοκρασία 35 °C, ποσοστό ροής υπερκρίσιμου διοξειδίου του άνθρακα 0.6 L/h.

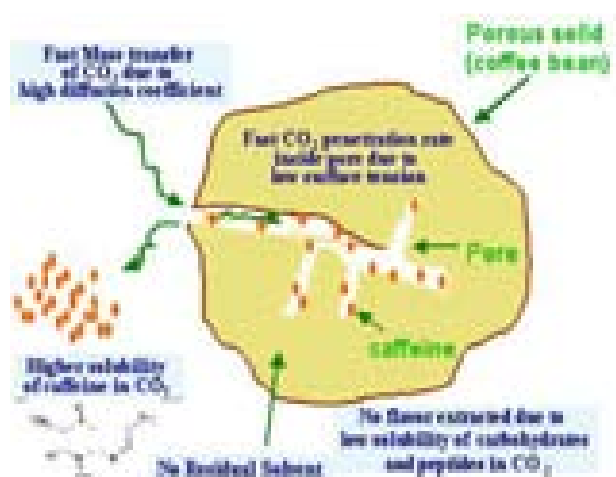
Χρόνος υπερκρίσιμης εκχύλισης: 60 min, με δυναμικό τρόπο ροής.

Πίνακας 11. Αποτελέσματα εφαρμογής της μεθόδου RESS στον σχηματισμό μικρομορίων διαφόρων φαρμάκων

| Ένωση | Μέγεθος μορίων σε micron |
|--------------|--------------------------|
| Ασπιρίνη | 2 - 5 |
| Καφεΐνη | 3 - 5 |
| Χοληστερόλη | 2.3 |
| B- Estradiol | < 1 |
| Ibuprofen | < 2 |
| Λιδοκαΐνη | 0,1 |
| Nifedipin | 1 - 3 |
| Θεοφυλίνη | 4 - 12 |

6.11 Βιομηχανική εκχύλιση της καφεΐνης από τους κόκκους του καφέ

Η εκχύλιση καφεΐνης από τους κόκκους του καφέ, αποτελεί μαζί με την εκχύλιση της νικοτίνης από τα φύλλα του καπνού, και τον βιομηχανικό καθαρισμό των ρούχων, μία από τις πρώτες βιομηχανικές εφαρμογές της χρήσης του υπερκρίσιμου διοξειδίου του άνθρακα, ως διαλύτου εκχύλισης. Το μεγαλύτερο εργοστάσιο παραγωγής καφέ χωρίς καφεΐνη, λειτουργεί στην Ακτή Ελεφαντοστού στην Αφρική, από την εταιρία Nescafe.

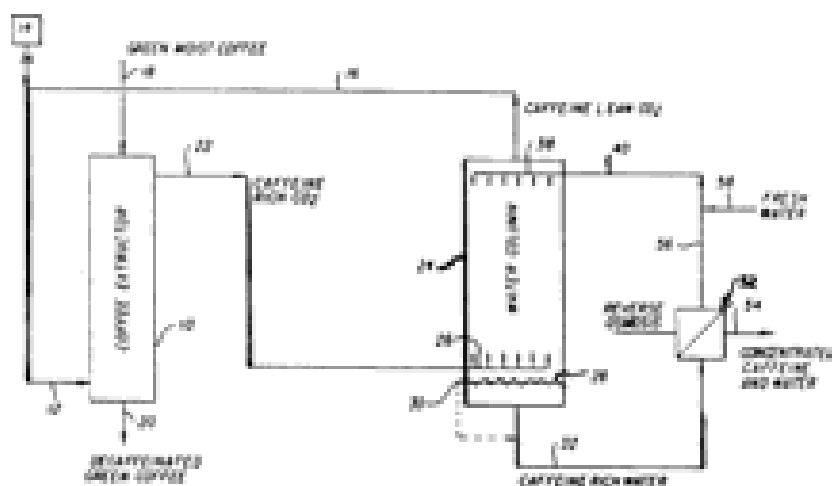


Σχήμα 34. Εκχύλιση της καφεΐνης από κόκκο καφέ με χρήση υπερκρίσιμου διοξειδίου του άνθρακα

Ο κόκκος του καφέ αποτελεί μία μικροδομή με πόρους. Λόγω της μικρής επιφανειακής τάσης που παρουσιάζει το υπερκρίσιμο διοξείδιο του άνθρακα,

διδεισδύει πολύ εύκολα στους πόρους, και λόγω της μεγάλης ταχύτητας διάχυσής του δημιουργεί εύκολα μεγάλη μεταφορά μάζας. Η καφεΐνη διαλύεται εύκολα στο υπερκρίσιμο διοξείδιο του άνθρακα, ενώ αντιθέτως οι αρωματικές ουσίες δεν εκχυλίζονται λόγω μικρής διαλυτότητας των υδατανθράκων και των πεπτιδίων στο υπερκρίσιμο διοξείδιο του άνθρακα.

Στο σχήμα 35, απεικονίζεται ένας πλήρης κύκλος εκχύλισης της καφεΐνης σε βιομηχανικού επιπέδου εγκατάσταση, και συνοπτικά η διαδικασία περιλαμβάνει τα ακόλουθα στάδια:



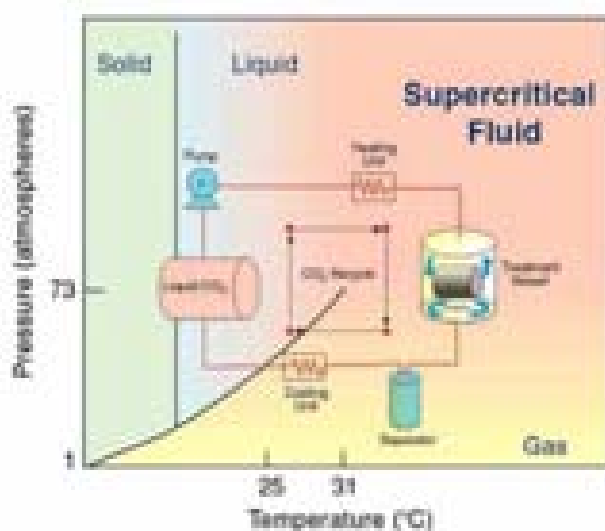
Σχήμα 35. Βιομηχανική εγκατάσταση εκχύλισης της καφεΐνης με χρήση υπερκρίσιμου διοξειδίου του άνθρακα

- Η καφεΐνη διαλύεται στο νερό, αλλά το νερό καταστρέφει τους κόκκους του καφέ.
- Αντιθέτως η καφεΐνη διαλύεται στο υπερκρίσιμο διοξείδιο του άνθρακα χωρίς επιπτώσεις στους κόκκους (10).
- Το διάλυμα καφεΐνης – υπερκρίσιμου διοξειδίου του άνθρακα διευθύνεται σε θάλαμο καταιονισμού με νερό (24), για να μειωθεί το ενεργειακό κόστος επανασυμπίεσης του διοξειδίου του άνθρακα.
- Η εκχύλιση υγρού – υγρού, μεταξύ νερού και διαλύματος υπερκρίσιμου διοξειδίου του άνθρακα – καφεΐνης, δημιουργεί αβλαβή για το περιβάλλον απόβλητα νερού – διοξειδίου του άνθρακα και παράλληλα το εναπομέναν διάλυμα καφεΐνης και διοξειδίου του άνθρακα ανακυκλώνεται (12), και διαλύει ευκολότερα την ανατροφοδοτούμενη καφεΐνη.
- Το χαμηλό pH του διαλύματος νερού-καφεΐνης επιτρέπει τον εύκολο διαχωρισμό της καφεΐνης.

6.12 Ενίσχυση των φυσικών ιδιοτήτων του τσιμέντου Portland με χρήση υπερκρίσιμου διοξειδίου του άνθρακα

Το υπερκρίσιμο διοξείδιο του άνθρακα χρησιμοποιείται ώστε να επιταχύνονται οι αντιδράσεις φυσικής γήρανσης του τσιμέντου Portland. Η εφαρμογή αυτής της μεθόδου επεξεργασίας, τροποποιεί τις ιδιότητες της μάζας του τσιμέντου, προκαλώντας βαθιές αλλαγές τόσο στη δομή όσο και στην χημική σύνθεσή του.

Αποτέλεσμα αυτών των αλλαγών, είναι η σημαντική μεταβολή των μηχανικών ιδιοτήτων και της αντοχής του τσιμέντου. Αυτό μεταφράζεται σε μείωση του πορώδους, της διαπερατότητας και του pH, αλλά και ταυτόχρονα σε αύξηση της πυκνότητας και της αντοχής σε συμπίεσότητα του τσιμέντου.



Σχήμα 36. Κύκλος επεξεργασίας του τσιμέντου Portland

Ο κύκλος της επεξεργασίας αρχίζει με συμπίεση μέσω αντλίας, κάποιας ποσότητας υγρού διοξειδίου του άνθρακα πάνω από την κρίσιμη πίεσή του και ακολουθεί η θέρμανσή του σε θερμοκρασία μεγαλύτερης της κρίσιμης θερμοκρασίας του, εντός ενός θερμαντήρα, με αποτέλεσμα να επιτευχθεί υπερκρίσιμη κατάσταση.

Το υπερκρίσιμο πλέον διοξείδιο του άνθρακα, διοχετεύεται στον θάλαμο εκχύλισης, όπου έρχεται σε επαφή με την μάζα του τσιμέντου. Στη φάση αυτή το νερό που περιέχεται στο τσιμέντο, εκχυλίζεται από το τσιμέντο και διαλύεται εντός του υπερκρίσιμου διοξειδίου του άνθρακα. Υπάρχει συνεχής ροή ξηρού καθαρού

υπερκρίσιμου ρευστού μέσα στον θάλαμο εκχύλισης. Στην έξοδο του θαλάμου εκχύλισης, το υπερκρίσιμο διοξείδιο του άνθρακα που περιέχει εντός αυτού το διαλυμένο νερό, εισέρχεται στον διαχωριστήρα, όπου εκτονώνεται σε πίεση μικρότερη της κρίσιμης, και μεταπίπτει στην αέρια κατάσταση. Η διαδικασία αυτή επιφέρει μείωση της πυκνότητας του διοξειδίου του άνθρακα, άρα και μείωση της διαλυτικής του ικανότητας, με αποτέλεσμα το νερό να διαχωρισθεί και να καταπέσει στον πυθμένα του διαχωριστήρα.

Το αέριο, ξηρό διοξείδιο του άνθρακα εξέρχεται από την κορυφή του διαχωριστήρα, ψύχεται, υγροποιείται και συλλέγεται εντός της δεξαμενής αποθήκευσης υγρού διοξειδίου του άνθρακα, ώστε να επαναλειτουργήσει ο κύκλος επεξεργασίας.

Τα τελευταία πέντε χρόνια, υπάρχει ραγδαία αύξηση των διεργασιών, στις οποίες εφαρμόζεται η χρήση του υπερκρίσιμου διοξειδίου του άνθρακα. Ενδεικτικά αναφέρουμε, ότι το υπερκρίσιμο διοξείδιο του άνθρακα χρησιμοποιείται ακόμη για καθαρισμό ηλεκτρονικών γυροσκοπικών τμημάτων παλαιών αεροσκαφών, για καθαρισμό εδαφών από ζιζανιοκτόνα και φυτοφάρμακα, για καθαρισμό ηλεκτρονικών πλακετών μεγάλων ηλεκτρονικών υπολογιστών, για απομόνωση ραδιενεργών υπολειμμάτων πλουτωνίου, για οργανομεταλλικές συνθέσεις, για δημιουργία πόρων σε προϊόντα διατροφής, για ομοιόμορφη βαφή νημάτων και σε σωρεία άλλων διεργασιών.

7. Γενικά συμπεράσματα

7. Γενικά Συμπεράσματα

Οι εκχυλίσες με εκχυλιστικό μέσο το υπερκρίσιμο διοξείδιο του άνθρακα, παρουσιάζουν μία σειρά πλεονεκτημάτων και επιβάλλουν ορισμένους περιορισμούς.

7.1 Πλεονεκτήματα

Περιβαλλοντική προστασία και μειωμένη ρύπανση των προϊόντων που λαμβάνονται με υπερκρίσιμη εκχύλιση.

Οι εκχυλίσες με συμβατικούς διαλύτες, όπως συνήθως εξάνιο και διχλωρομεθάνιο, αφήνουν σχεδόν πάντα κάποια υπολείμματα διαλύτου και στην αποσπασθείσα επιθυμητή ουσία αλλά και στην αρχική μήτρα, συνεπώς θα υπάρχει πάντα κάποιος βαθμός περιβαλλοντικής ρύπανσης από τη χρήση τους.

Αντίθετα το διοξείδιο του άνθρακα είναι πολύ εύκολο να απομακρυνθεί απλά με μείωση της πίεσης, χωρίς να αφήνει τοξικά κατάλοιπα, το ποσοστό δε της περιβαλλοντικής επιβάρυνσης λόγω της χρήσης του στις εκχυλίσες, είναι αμελητέο συγκριτικά με τις εκπεμπόμενες ποσότητές του στις βιομηχανικές καύσεις και στις βιομηχανικές διεργασίες παραγωγής (παρασκευή αμμωνίας κ.α.).

Επιλεκτικότητα

Οι ιδιότητες του υπερκρίσιμου διοξειδίου του άνθρακα μπορούν να διαμορφώνονται με τροποποίηση των εφαρμοζομένων τιμών θερμοκρασίας και πίεσης κατά την εκχύλιση, γεγονός που επιτρέπει την επιλεκτική εκχύλιση επιθυμητών ουσιών. Παραδείγματος χάριν, είναι εφικτή η εκχύλιση πτητικών ελαίων σε μία διεργασία με υπερκρίσιμο διοξείδιο του άνθρακα σε χαμηλές πιέσεις (100 bar), εν αντιθέσει με αντίστοιχη που χρησιμοποιεί υγρό συμβατικό διαλύτη και η οποία θα αποσπούσε ταυτόχρονα και λιπίδια.

Τα λιπίδια μπορούν να απομακρυνθούν χρησιμοποιώντας καθαρό υπερκρίσιμο διοξείδιο του άνθρακα σε υψηλότερες πιέσεις, κατόπιν δε να απομακρυνθούν τα φωσφολιπίδια με την προσθήκη αιθανόλης στο διαλύτη.

Ταχύτητα

Η εκχύλιση είναι μία διαδικασία που βασίζεται στην ικανότητα διάχυσης του επιλεγέντα διαλύτη, αφ' ενός μεν να μπορεί να διαχυθεί γρήγορα και εύκολα μέσα στη μήτρα και αφ' ετέρου, η ουσία που επιθυμούμε να παραλάβουμε με εκχύλιση, να μπορεί να διαχυθεί εύκολα από τη μήτρα προς το διαλύτη.

Η ταχύτητα διάχυσης του υπερκρίσιμου διοξειδίου του άνθρακα είναι πολύ μεγαλύτερη της αντιστοίχου των οργανικών διαλυτών, επομένως η εκχύλιση με το υπερκρίσιμο διοξείδιο του άνθρακα συντελείται ταχύτερα. Συγκριτικά οι εκχυλίσες με υπερκρίσιμο διοξείδιο του άνθρακα κυμαίνονται χρονικά από 10 έως 60 λεπτά, ενώ για τις εκχυλίσες με οργανικούς διαλύτες απαιτούνται από 60 λεπτά έως μία εβδομάδα.

Επιπλέον το υπερκρίσιμο διοξείδιο του άνθρακα δεν παρουσιάζει επιφανειακή τάση, το δε ιξώδες του είναι κατά πολύ χαμηλότερο του αντιστοίχου των οργανικών διαλυτών, με αποτέλεσμα να μπορεί να διαπεράσει κάθε μήτρα με μικροπόρους, πράγμα αδύνατο για τους κοινούς οργανικούς διαλύτες.

7.2 Περιορισμοί

Σχετικά υψηλό κόστος

Οι εκχυλίσες με υπερκρίσιμο διοξείδιο του άνθρακα απαιτούν υψηλές πιέσεις, ως εκ τούτου υψηλό κόστος κατασκευής και ασφαλούς λειτουργίας των εγκαταστάσεων, συγκριτικά με τις συμβατικές εκχυλίσες με οργανικούς διαλύτες. Αυτό έχει ως συνέπεια, την επιλεκτική εφαρμογή τους μόνον σε περιπτώσεις που παρουσιάζουν σημαντικά πλεονεκτήματα, οικονομικά και περιβαλλοντικά.

Αναγκαιότητα τροποποιήτων

Το διοξείδιο του άνθρακα είναι ένωση μη πολική, έτσι από μόνο του δεν μπορεί πάντα να χρησιμοποιηθεί ως διαλύτης για όλες τις ενώσεις, ιδιαιτέρως δε για τις πολικές διαλυτές οργανικές ουσίες. Αναγκαστικά λοιπόν επιδιώκεται η χρήση τροποποιητών που αυξάνουν την πολικότητά του, άρα και τον αριθμό των ουσιών που μπορούν να εκχυλιστούν. Συνήθως τροποποιητής, ειδικά στον τομέα τροφίμων, αποτελεί η αιθανόλη που βοηθάει στην εκχύλιση πολικών επιθυμητών

συστατικών, αλλά παράλληλα μειώνει τα πλεονεκτήματα χρήσης ενός διαλύτη που είναι αέριο σε κανονικές συνθήκες, όπως είναι το διοξείδιο του άνθρακα.

Ουσιαστικά αυτά τα πλεονεκτήματα που παρουσιάζει η υπερκρίσιμη εκχύλιση με το διοξείδιο του άνθρακα, δεν θα ήτο δυνατόν πρακτικά να επιδειχθούν, παρά μόνον με επισκέψεις μαθητών ή φοιτητών σε κάποια βιομηχανική εγκατάσταση, γεγονός πολύ δύσκολο για τα ελληνικά δεδομένα. Απόρροια αυτής της δυσκολίας, τις περισσότερες φορές είναι και ο παραγκωνισμός πολλών καινοτόμων τεχνικών της Χημείας, όπως στη συγκεκριμένη περίπτωση, της υπερκρίσιμης εκχύλισης, με διάφορες απαράδεκτες δικαιολογίες.

Το χειρότερο όμως, δεν είναι η απόρριψη μίας συγκεκριμένης τεχνικής, αλλά η παρεμπόδιση των εκπαιδευόμενων γενικά, ειδικά των μικρών σε ηλικία, να εθισθούν σε μία φιλοσοφία με τεράστια απήχηση στις προηγμένες χώρες, όπως είναι αυτή της Πράσινης Χημείας.

Μίας φιλοσοφίας που δεν άπτεται αποκλειστικά των εκπαιδευτικών θεμάτων, αλλά μίας παγκόσμιας προσπάθειας διατήρησης και βελτίωσης των συνθηκών διαβίωσης του ανθρώπου, αλλά και της διατήρησης του περιβαλλοντικού πλούτου.

Αυτή λοιπόν η στοιχειώδης πειραματική κατασκευή, πιστεύουμε ότι θα λειτουργήσει ως σκαπανέας για τον πολλαπλασιασμό και άλλων προσπαθειών κατασκευής, που θα οδηγήσουν πλέον στην καθιέρωση εργαστηριακών πειραμάτων στα σχολικά εργαστήρια και στα Εργαστηριακά Κέντρα Φυσικών Επιστημών, άμεσα συνδεδεμένων με την φιλοσοφία της Πράσινης Χημείας.

Επίλογος

Η επιτυχία, ή όχι, μίας τεχνικής γενικά, αποδεικνύεται ουσιαστικά αφού παρέλθει κάποιος χρόνος ικανός να καταδείξει τα πραγματικά πλεονεκτήματα της συγκεκριμένης τεχνικής.

Στην περίπτωση της εκχύλισης με υπερκρίσιμο διοξείδιο του άνθρακα, που ουσιαστικά έχει ενεργοποιηθεί και καθιερωθεί την τελευταία δεκαετία σε βιομηχανικό επίπεδο, δε μπορεί κανείς τελεσίδικα ακόμη να αποφανθεί για την επιτυχή κατάληξη και διατήρησή της.

Υπάρχουν όμως μερικές φορές ενδείξεις, τόσο έντονες που προβληματίζουν ακόμη και τον μη επαίοντα. Όταν προ διετίας, άρχισε η προσπάθειά μας να μελετηθεί η συγκεκριμένη τεχνική, η ανεύρεση κάποιων λεπτομερών στοιχείων για το θέμα αυτό ήταν το λιγότερο προβληματική. Την τελευταία διετία, αν κάποιος ανατρέξει στο ScienceDirect.com, θα βρεί 130 δημοσιεύσεις υπό μορφή περιλήψεων. Σε πλήρη ανάπτυξη υπάρχουν δημοσιευμένα 469 άρθρα. Παρομοίως, κάποιος θα βρεί στο ISI Web of Science 514 άρθρα και στο Scirus 696 άρθρα. Αν αναλογισθεί κανείς ότι ένα μέτριο άρθρο περιλαμβάνει 6 σελίδες, αυτό σημαίνει ότι έχουν γραφεί 4200 σελίδες για το συγκεκριμένο θέμα. Επιπλέον οι δημοσιεύσεις των 6 τελευταίων Διεθνών Συμποσίων για τα υπερκρίσιμα ρευστά περιλαμβάνουν 2124 σελίδες, εκ των οποίων οι 439 σελίδες αναφέρονται σε θέματα που αφορούν εφαρμογές σε φυσικά προϊόντα.

Οι ενδείξεις λοιπόν αυτές, δεικνύουν ένα αγωνιώδες ενδιαφέρον της παγκόσμιας κοινότητας για αναζήτηση καινοτόμων τεχνολογικών μεθόδων στις χημικές διεργασίες, ειδικότερα σε θέματα που αφορούν την ασφαλέστερη παραγωγή και επεξεργασία βρώσιμων πρώτων υλών.

Ένα άλλο παράδοξο επιπλέον, που πιθανόν κάποτε να δώσει λύσεις σε καίρια προβλήματα, αποτελεί και η ύπαρξη υπερκρίσιμης ατμόσφαιρας στον κοντινό πλανήτη Αφροδίτη. Η ατμόσφαιρά της αποτελείται από 96.5% διοξείδιο του άνθρακα και 3.5% άζωτο, σε συνθήκες πίεσης 93 bar και θερμοκρασίας 462 °C. Ένας ουσιαστικά υπερκρίσιμος πλανήτης με διοξείδιο του άνθρακα !.

Παράρτημα

Αριθμός Grashof (Gr)

Ο αριθμός Grashof δίδεται από την σχέση $Gr = \beta g \rho^2 D^3 \Delta T / \mu^2$ και μαζί με τον αριθμό Reynolds επηρεάζουν τον συντελεστή θερμικής μετάδοσης με μεταφορά, όταν κάποιο ρευστό διέρχεται πάνω από κάποια επιφάνεια συγκεκριμένης θερμοκρασίας. Στην ανωτέρω σχέση, β είναι ο συντελεστής θερμικής εκτόνωσης του ρευστού, ρ η πυκνότητα του ρευστού, μ το ιξώδες του ρευστού και ΔT η διαφορά θερμοκρασίας μεταξύ του ρευστού και της επιφάνειας πάνω από την οποία διέρχεται.

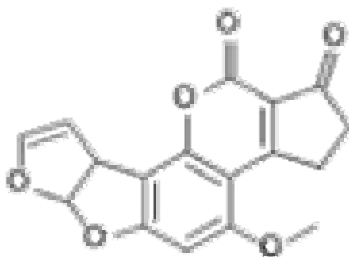
Αριθμός Reynolds (Re)

Ως αριθμός Reynolds ενός υγρού, ορίζεται το αδιάστατο μέγεθος $Re = \rho D v / \mu$ το οποίο πρέπει να έχει τιμή μικρότερη του 1000, ώστε να είναι νηματική η ροή του υγρού αυτού εντός ενός σωλήνος ακτίνας D , όπου ρ η πυκνότητα του υγρού, v η ταχύτητα του υγρού και μ ο συντελεστής ιξώδους του υγρού.

Αφλατοξίνες

Οι αφλατοξίνες είναι φυσικά εμφανιζόμενες μυκοτοξίνες, παραγόμενες από πολλά είδη μυκήτων *Aspergillus*, ειδικότερα από τον *Aspergillus flavus* και *Aspergillus parasiticus*. Οι αφλατοξίνες είναι τοξικές και ανήκουν στις πλέον γνωστές καρκινογόνες ουσίες. Με την είσοδό τους στον ανθρώπινο οργανισμό, μεταβολίζονται από το συκώτι σε ένα ενεργό ενδιάμεσο, την αφλατοξίνη M1, ένα επικίνδυνο εποξειδίο.

Ο φυσικός βιότοπος του μύκητα *Aspergillus* είναι το χώμα, η αποσυντιθέμενη βλάστηση, ο σανός και τα δημητριακά. Μπορεί να εισβάλλει σε όλους τους τύπους οργανικών υποστρωμάτων, κάτω από ευνοϊκές συνθήκες, όπως η μεγάλη σχετικά υγρασία και η υψηλή θερμοκρασία. Προσβάλλει συχνά συγκομιδές δημητριακών, αραβόσιτου, κεχριού, ριζιού, σόγιας, ελαιοσπόρων, ηλιόσπορων, φυσιτικών, βαμβακιού, μαύρου πιπεριού, πιπεριού τσίλι, καρυδιών και ινδοκάρυδων. Οι αφλατοξίνες μπορεί να βρεθούν επίσης στο γάλα ζώων που τρέφονται με μολυσμένες τροφές.



Αφλατοξίνη B1 που όταν εισέλθει στον οργανισμό ανθρώπου και ζώων, μεταβολίζεται στην αφλατοξίνη M1 που προκαλεί καρκίνο του ήπατος και κύρωση του ήπατος.

Διηλεκτρική σταθερά

Η διηλεκτρική σταθερά ϵ ενός υγρού, είναι αριθμητικά ίση προς το λόγο της χωρητικότητας ενός πυκνωτή, όταν μεταξύ των οπλισμών του παρεμβάλλεται το συγκεκριμένο υγρό σαν διηλεκτρικό μέσο, προς την χωρητικότητα που θα είχε ο ίδιος πυκνωτής με διηλεκτρικό μέσο τον αέρα. Είναι δηλαδή $\epsilon = c/c_0$.

Διπολική ροπή

Η διπολική ροπή μ ενός μορίου, ισούται με το γινόμενο του ηλεκτρικού φορτίου ενός εκ των πόλων του μορίου επί την απόσταση δ μεταξύ των δύο πόλων:

$$\mu = q \delta$$

Μονάδα μέτρησης το Debye (D).

Κρεσόλες

Τρεις ισομερείς φαινόλες προερχόμενες από το τολουόλιο. Οι ορθο-, μετα-, και παρα-, μεθυλοφαινόλες. Αποτελούν ευρέως εμφανιζόμενη ομάδα οργανικών αρωματικών ενώσεων. Ανάλογα με την θερμοκρασία οι κρεσόλες μπορεί να είναι στερεές ή υγρές επειδή η θερμοκρασία τήξεώς τους είναι πλησίον της θερμοκρασίας δωματίου. Όπως και άλλοι τύποι φαινολών, οξειδώνονται αργά με την έκθεσή τους στον αέρα με αποτέλεσμα να αποκτούν ένα κίτρινο έως καφεκόκκινο χρώμα. Οι κρεσόλες έχουν την χαρακτηριστική μυρωδιά των απλών φαινολών, που ομοιάζει με την μυρωδιά ενός ιατρικού εργαστηρίου.

Μήτρα

Μήτρα καλείται κάθε στερεή δομή διαποτισμένη με μικροπόρους (κενά), τα οποία είναι γεμάτα με κάποιο ρευστό, υγρό ή αέριο. Στις εκχυλίσσεις, σαν μήτρα χαρακτηρίζεται κάθε φυτικός ή ζωϊκός ιστός, ή ακόμη και κάθε φυσικό (χώμα,

ίζημα) ή τεχνητό υλικό (τσιμέντο, αφρός, κεραμικό), μέσω του οποίου διαχέεται κάποιος διαλύτης με σκοπό την ανάκτηση συγκεκριμένων ζητουμένων ουσιών.

Τροποποιητής

Τροποποιητής ή ομοδιαλύτης είναι κάποιος πολικός διαλύτης, συνήθως η αιθανόλη και η μεθανόλη, ο οποίος αναμιγνύεται με το υπερκρίσιμο διοξείδιο του άνθρακα κατά τις διεργασίες εκχύλισης, για να διευρυνθεί ο αριθμός των ουσιών που μπορούν να εκχυλισθούν. Το υπερκρίσιμο διοξείδιο του άνθρακα είναι μη πολικός διαλύτης, και η προσθήκη των τροποποιητών επιτρέπει την διαλυτοποίηση και πολικών ενώσεων λόγω της ύπαρξης της καρβοξυλικής ομάδος στο μόριο των αλκοολών αυτών.

Βιβλιογραφία

- 1.** Σημειώσεις Πειραματικής Οργανικής Χημείας
Α. Γενικό Μέρος
Αργυρόπουλος, Βαρέλλα, Κουτούλη, Λίτινας, Μαλαμίδου, Μαρούλης,
Σπυρούδης, Τσολερίδης, Χατζηαντωνίου, Χατζημιχαλάκης
Θεσσαλονίκη 1997.
- 2.** Εργαστηριακός οδηγός
Ν. Αλεξάνδρου, Α. Βάρβογλη, Φ. Χατζημιχαλάκη
Θεσσαλονίκη 1984.
- 3.** Φυσικοχημεία πρώτου κύκλου
Δ. Γιαννακουδάκη
Θεσσαλονίκη 1981-82.
- 4.** Chemical separations
Εγκυκλοπαίδεια.
- 5.** NATO ASI (Α' και Β' τόμος)
Supercritical Fluids
Kemer, Turkey 1998.
- 6.** Green chemistry using liquid and supercritical carbon dioxide
Joseph M. DeSimone, William Tumas
New York 2003.
- 7.** Green Organic Chemistry
Kenneth M. Doxsee, James E. Hutchison
New York 2004.
- 8.** Supercritical fluid extraction and chemicals from biomass with
supercritical fluids
Α. Demirba
Department of Science Education, Fatih Education Faculty, Karadeniz
Technical University, P.K. 216, 61335 Akçaabat, Trabzon, Turkey.

- 9.** Supercritical and near-critical CO₂ in green chemical synthesis and processing
Eric J. Beckman
Department of Chemical Engineering, University of Pittsburgh,
Pittsburgh, PA 15260, USA.
- 10.** V.M. Rodrigues, E.M.B.D. Sousa, A.R. Monteiro, O. Chiavone Filho, M.O.M.A.M. Marques and A.A.M. Meireles, *J. Supercrit. Fluids* 22 (2002).
- 11.** O.J. Catchpole, J.B. Grey, N.B. Perry, E.J. Burgess, W.A. Redmond and N.G. Porter, *J. Agric. Food Chem.* 51 (2003), p. 4853.
- 12.** E.M.B.D. Sousa, O. Chiavone-Filho, M.T. Moreno, D.N. Silva, M.O.M. Marques and M.A.A. Meireles, *Braz. J. Chem. Eng.* 19 (2002), p. 229.
- 13.** Reverchon E., Kaziunas A., and Marrone C. "Supercritical CO₂ Extraction of Hiprose Seed Oil: Experiments and Mathematical Modeling."
Chemical Engineering Science 55 (2000) 2195-2201.
- 14.** A. Berna, A. Chafer and J.B. Monton, *J. Chem. Eng. Data* 45 (2000), p. 724. Full Text via CrossRef | View Record in Scopus | Cited By in Scopus (9).
- 15.** Â.A. Esmelindro, J.D.S. Girardi, A. Mossi, R.A. Jacques and C. Dariva, *J. Agric. Food Chem.* 52 (2004), p. 1990. Full Text via CrossRef.
- 16.** M.R. Andersen, J.W. King, S.B. Hawthorne, in: M.L. Lee, K.E. Markides (Eds.), *Chromatography Conferences*, Provo, UT, 1990, p. 313.
- 17.** J.C. Giddings, M.N. Myers and J.W. King, *J. Chromatogr. Sci.* 7 (1969), p. 276.
- 18.** J.C. Giddings, M.N. Myers, L. McLaren and R.A. Keller, *Science* 162 (1968), p. 67. View Record in Scopus.
- 19.** T. Baysal and D.A.J. Starmens, *J. Supercrit. Fluids* 14 (1999), p. 225.

- 20.** E. Reverchon, G.D. Porta and D. Gorgoglione, *Flavour Fragr. J.* 12 (1997), p. 37 Cited By in Scopus (9).
- 21.** M. Hamburger, D. Baumann and S. Adler, *Phytochem. Anal.* 15 (2004), p. 46.
- 22.** A. Brachet, S. Cherkaoui, P. Christen, J.Y. Gaudvrit, P. Lanteri and J.L. Veuthey, *Analusis* 27 (1999), p. 772.
- 23.** M.S. Gmez-Prieto, M.M. Caja, M. Herraiz and G.S. Mariaa, *J. Agric. Food Chem.* 51 (2003), p. 3.
- 24.** L.M.A.S. Campos, E.M.Z. Michielin, L. Danielski and S.R.S. Ferreira, *J. Supercrit. Fluids* 34 (2005), p. 163.
- 25.** J.M. Walsh, G.D. Ikononou and M.D. Donohue, *Fluid Phase Equilib.* 33 (1987), p. 295.
- 26.** G.S. Gurdial, N.R. Foster, J.S.L Yun, in: M.L. Lee, K.E. Markides. (Eds.), *Chromatography Conferences*, Provo, UT, 1991, p. 66.
- 27.** A.R. Monteiro, M.A.A. Meireles, M.O.M. Marques and A.J. Pentenate, *J. Supercrit. Fluids* 11 (1997), p. 91.
- 28.** M.J. Cocero and J. Garcia, *J. Supercrit. Fluids* 20 (2001), p. 229.
- 29.** M. Palma, L.T. Taylor, R.M. Varela, S.J. Cutler and H.G. Cutler, *J. Agric. Food Chem.* 47 (1999), p. 5044.
- 30.** E. Stahl, K.W. Quirin and D. Gerard, *Dense Gases for Extraction and Refining*, Springer, Berlin, Heidelberg (1988).
- 31.** I. Papamichail, V. Louli and K.J. Magoulas, *J. Supercrit. Fluids* 18 (2000), p. 213.
- 32.** S. Bowadt and S.B. Hawthorne, *J. Chromatogr. A* 703 (1995), p. 549.

- 33.** V. Louli, G. Folas, E. Voutsas and K. Magoulas, *J. Supercrit. Fluids* 30 (2004), p. 163.
- 34.** E. Sabio, M. Lozano, V.M. de Espinosa, R.L. Mendes, A.P. Pereira, A.F. Palavra and J.A. Coelho, *Ind. Eng. Chem. Res.* 42 (2003), p. 6641.
- 35.** E. Oca, A. Ibanez, G. Murga, S.L.d. Sebastian, J. Tabera and G. Reglero, *J. Agric. Food Chem.* 47 (1999), p. 1400.
- 36.** O.J. Catchpole, J.B. Grey, N.B. Perry, E.J. Burgess, W.A. Redmond and N.G. Porter, *J. Agric. Food Chem.* 51 (2003), p. 4853.
- 37.** R.S. Mohamed, M.D.A. Saldaña and P. Mazzafera, *Ind. Eng. Chem. Res.* 41 (2002), p. 6751.
- 38.** G. Anitescu, C. Doneanu and V. Radulescu, *Flavour Fragr. J.* 12 (1997), p. 173.
- 39.** V. Illes, H.G. Daood, S. Perneczki, L. Szokonya and M. Then, *J. Supercrit. Fluids* 17 (2000), p. 177.
- 40.** V. Illes, O. Szalai, M. Then, H.G. Daood and S. Perneczki, *J. Supercrit. Fluids* 10 (1997), p. 209.
- 41.** L.W. Lake. *Enhanced Oil Recovery*, Prentice Hall, Englewood Cliffs, NJ (1989).
- 42.** A. Chakma, M.R. Islam, F. Berruti (Eds.), *Enhanced Oil Recovery*, Am. Inst. Chem. Eng. Symp. Ser. 280, New York, 1991.
- 43.** Praxair Material Data Safety Sheet, P-4574-H, May, 1999
- 44.** D.R. Lide, (Ed.), *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, seventy-sixth ed., CRC, Boca Raton, FL, 1996, Chapter 16.
- 45.** D.J. Van Bramer, M.B. Shiflett, A. Yokozeki, US Patent 5,345,013, 1994.

- 46.** J.L. Kendall, D.A. Canelas, J.L. Young and J.M. DeSimone. Chem. Rev. 99 (1999).
- 47.** D. Hancu and E.J. Beckman. Green Chem. 3 (2001), p. 80.
- 48.** K. Weissermel and H.-J. Arpe. Industrial Organic Chemistry (third ed.), Wiley, VCH-Weinheim, Germany (1997).
- 49.** A. C Eckert, Presentation at the International Symposium on Supercritical Fluid Technology, Myrtle Beach, SC, August 18–23, 2001.
- 50.** S. Inoue and N. Yamazaki. Organic and Bioorganic Chemistry of Carbon Dioxide, Wiley and Sons, New York (1982).
- 51.** K.N. West, C. Wheeler, J.P. McCarney, K.N. Griffith, D. Bush, C.L. Liotta and C.A. Eckert. J. Phys. Chem. A.
- 52.** R. Wiebe and V.L. Gaddy. J. Am. Chem. Soc. 62 (1940), p. 815.
- 53.** J.R. Welty, C.E. Wicks, R.E. Wilson, Fundamentals of Momentum, Heat, and Mass Transfer, third ed., Wiley and Sons, New York, 1984.

Ιστογραφία

In1. http://www.supercritical.unsw.edu.au./SCF_FIG1.HTM

In2. <http://www.edenbotanicals.com/essentiels.html>

In3. <http://www.appliedseparation.com>

In4. <http://solvdb.ncms.org/index>

In5. <http://pubs.acs.org/index>

In6. <http://en.wikipedia.org/acentric>

In7. <http://www.scrub.lanl.gov/>