

Ekstrakcija sa superkritičkim ugljik-dioksidom

Stanić, Zdenko; Senjković, Romana

Source / Izvornik: **Farmaceutski glasnik, 1994, 50, 123 - 128**

Journal article, Published version

Rad u časopisu, Objavljena verzija rada (izdavačev PDF)

Permanent link / Trajna poveznica: <https://urn.nsk.hr/urn:nbn:hr:163:913464>

Rights / Prava: [In copyright](#) / [Zaštićeno autorskim pravom.](#)

Download date / Datum preuzimanja: **2024-04-19**



Repository / Repozitorij:

[Repository of Faculty of Pharmacy and Biochemistry University of Zagreb](#)



FARMACEUTSKI GLASNIK

GLASILO HRVATSKOG FARMACEUTSKOG DRUŠTVA

GOD. 50

SVIBANJ 1994.

BROJ 5

FAGLAI

Farm.Glas.

ISSN 014-8202

STRUČNI RADOVI

Zdenko Stanić i Romana Senjković (Zagreb)

Ekstrakcija sa superkritičkim ugljik-dioksidom

(Primljeno 01.03.1994.)

UVOD

Ekstrakcija označava izdvajanje neke supstancije iz čvrste ili tekuće smjese na osnovi topljivosti u otapalu u kojem se ostali sastojci smjese ne otapaju ili se otapaju mnogo slabije od ekstrahirane supstancije. Za to se izdvajanje klasičnim postupcima rabe pretežno organska otapala (metanol, etanol, eter, kloroform, diklormetan, benzen i dr.). Produkti dobiveni na taj način mogu biti kontaminirani zaostalim otapalima pa time često fiziološki neprikladni zbog toksičnosti i kancerogenosti otapala, a sam postupak je rizičan zbog zapaljivosti i eksplozivnosti otapala. Zato se u novije vrijeme razvijaju postupci ekstrakcije s plinovima, najčešće s ugljik-dioksidom, pri temperaturi i tlaku koji su blizu kritičkih vrijednosti. Ekstrahira se ili u sustavu čvrsto-tekuće (npr. biljni materijal) ili u sustavu tekuće-tekuće (npr. eterična ulja).(1).

Ekstrakcija pri visokom tlaku može se provoditi ispod i iznad kritičke točke: supkritička i superkritička ekstrakcija. Supkritički uvjeti uključuju temperaturu ispod kritičke vrijednosti, a tlak iznad ili ispod kritičkog. Superkritički uvjeti uključuju i temperaturu i tlak iznad kritičkih vrijednosti.

Superkritički fluidi prikladna su ekstrakcijska sredstva, jer imaju sposobnost otapanja u širokom rasponu temperature i tlaka. Njihova učinkovitost odgovara onoj organskih otapala: gustoća im je gotovo ista kao i gustoća tekućina, a viskoznost i difuznost su između onih tekućina i plinova (Tablica 1). Stoga oni dobro otapaju mnoge slabo topljive supstancije, a povoljnih su transportnih osobina čime se brzo uspostavlja koncentracijska ravnoteža (2,4).

Ekstrakcija sa superkritičkim ugljik-dioksidom, zbog njegove niske kritičke temperature, najčešće se rabi za izdvajanje termolabilnih i izrazito hlapljivih supstancija niske relativne molekulske mase i visokog tlaka para. Međutim, superkritička fluidna ekstrakcija primjenjuje se i u druge svrhe. Zato ona može poslužiti potrebama farmaceutske, kozmetičke, prehrambene i kemijske industrije.

Tablica 1. Parametri uobičajenih plinova (a), tekućina (b) i superkritičkih fluida (c)

Parametri	a	b	c
gustoća/g cm ⁻³	$(0.6-2.0) \times 10^{-3}$	0.6-1.6	0.2-0.9
koeficijent difuzije/cm ² s ⁻¹	0.1-0.4	$(0.2-2.0) \times 10^{-5}$	$(0.2-0.7) \times 10^{-3}$
viskoznost/mPa s	$(1-3) \times 10^{-2}$	0.2-3.0	$(1-9) \times 10^{-2}$

UGLJIK-DIOKSID KAO OTAPALO

Osim ugljik-dioksida, za ekstrakciju pod visokim tlakom rabe se i drugi plinovi, ali i neke tekućine (Tablica 2). Superkritičko otapalo ponekad je i smjesa tih tvari ukoliko barem jedna od najzastupljenijih ima povoljne uvjete iznad svoje kritičke točke (relativno nisku temperaturu i tlak) te prikladne fiziološke i sigurnosne osobine. Ako se superkritičkom ugljik-dioksidu doda niska koncentracija polarnog otapala može se povećati topljivost supstancije koja se ekstrahira. Naime, u nepolarnom superkritičkom ugljik-dioksidu dobro se otapaju relativno nepolarne supstancije, ali kompleksne molekule velike mase s dosta polarnih skupina otapaju se slabije (5).

Tablica 2. Osobine nekih značajnih superkritičkih otapala

Otapalo	Temperatura T _k /°C	Tlak p _k /bar
ugljik-dioksid	31	73,8
dušik-oksidi	36	72,4
metan	-83	46,0
klortrifluorometan	29	39,2
etan	32	48,8
propan	97	42,5
etilen	9	50,4
propilen	92	46,2
sumpor-heksafluorid	45	37,6
amonijak	132	112,8
triklorfluorometan	198	44,1
n-heksan	234	29,7
izopropanol	235	47,6
etanol	243	63,8
toluol	318	41,1
voda	374	220,6

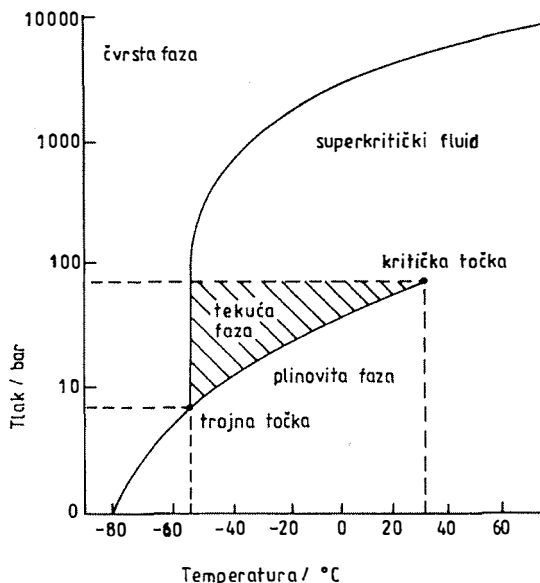
Iz faznog dijagrama ugljik-dioksida (slika 1) proizlazi da on ima trojnu točku pri temperaturi -56,6 °C i tlaku 5,2 bara. To znači da se ugljik-dioksid ne može ukapljiti pri atmosferskom tlaku, pa se zato u atmosferi i nalazi u obliku plina bez boje, mirisa i okusa. Kritička točka mu je pri temperaturi

30,85 °C i tlaku 73,8 bara. Na temperaturama i tlakovima iznad kritičke točke ugljik-dioksid je u superkritičkoj fluidnoj fazi, a ispod te točke u tekućoj, odnosno plinovitoj fazi. U blizini kritičke točke s minimalnim promjenama temperature i tlaka, postižu se znatne razlike u gustoći i time velike promjene u osobinama ugljik-dioksida kao otapala (2).

Topljivost supstancija u superkritičkom ugljik-dioksidu podvrgnuta je određenim zakonitostima. Dobro se otapaju organski spojevi s kisikom manje relativne molekulske mase (alkoholi, eteri, esteri, aldehidi i ketoni) i nepolarne organske supstancije manje relativne

molekulske mase (alifatski ugljikovodici i terpeni). Relativno polarne organske supstancije, koje sadrže npr. hidroksilne, karboksilne i nitro skupine, te naprijed navedene supstancije veće relativne molekulske mase, otapaju se nešto slabije. Slabo se otapaju ili se uopće ne otapaju, npr. anorganske soli, polifenoli, šećeri i sl. (5).

Kvantitativni podaci topljivosti u plinovima pod superkritičkim uvjetima dobivaju se iz odgovarajućih termodinamičkih osobina supstancija u sustavu. Najčešće se prikladna rješenja nalaze za binarne sustave čvrsto-fluid. Rješenja za sustave tekuće-fluid mnogo su složenija zbog međusobnih topljivosti i interakcija između supstancija i otapala (6).



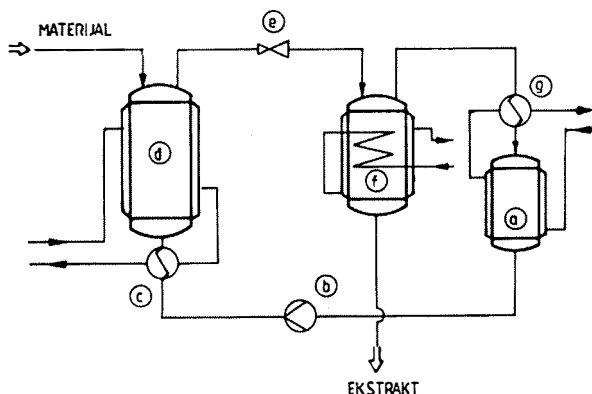
Slika 1. Tlak-temperatura fazni dijagram ugljik-dioksida

PRINCIP EKSTRAKCIJE U SUPERKRITIČKIM UVJETIMA

Superkritička fluidna ekstrakcija (SCFE) se provodi najčešće polukontinuirano, a za sada samo iznimno i kontinuirano.

Polukontinuiranim postupkom (Slika 2) se tekući plin (ugljik-dioksid) iz spremnika (a) komprimira membranskom pumpom (b) na potrebni tlak i pomoću grijača (c) zagrijava na potrebnu temperaturu, te uvodi u ekstraktor (d) napunjen materijalom koji se ekstrahira. Superkritička ili tekuća faza op-

terećena s ugljik-dioksidom koja napušta ekstraktor prigušuje se redukcij-skim ventilom (e) da se u separatoru (f), uslijed sniženog tlaka, odvoji ekstrakt. Zagrijavanjem separatora potpuno se uparuje ugljik-dioksid koji se ukapljuje u kondenzatoru (g) i vraća u spremnik. Proces se nastavlja dok se ne postigne odgovarajući stupanj ekstrakcije. Dakle radi se o zatvorenom kružnom toku kao pri ekstrakciji u Soxhlet-uređaju (7).



Slika 2. Shema aparature za ekstrakciju sa superkritičkim ugljik-dioksidom
(a- spremnik CO₂, b- pumpa, c- grijač, d- ekstraktor,
e- redukcij-ski ventil, f- separator, g- kondenzator).

Proizvođač široke palete opreme za visokotlačna postrojenja (autoklavi, reaktori, visokotlačne pumpe i sl.) Uhde-Hagen izrađuje pilotska i industrijska postrojenja za visokotlačnu ekstrakciju sa superkritičkim plinovima. Ona su utemeljena na jednostavnom ručnom principu ili su potpuno automatizirana. Stupanj automatizacije može se podesiti prema zahtjevima procesa, sigurnosti postrojenja i željama naručioca (8).

PREDNOSTI EKSTRAKCIJE S UGLJIK-DIOKSIDOM

Ekstrakcija sa supkritičkim i superkritičkim ugljik-dioksidom ima prednosti u odnosu na ekstrakciju s organskim otapalima:

- moguća je cjelovita izolacija supstancija osjetljivih na povišenu temperaturu zbog niske kritičke temperature ugljik-dioksida (termolabilne i hlapljive supstancije),
- dobivaju se produkti slobodni od ostataka otapala, koja su često fiziološki i tehnološki neprikladna, a ugljik-dioksid je ekološki prikladan i djeluje baktericidno,

- moguće je selektivno izdvajanje sastojaka, jer se karakteristike ekstrakcijskog sredstva, odnosno uvjeti ekstrakcije, mogu mijenjati s promjenama temperature i tlaka u širokom području,
- regeneracija ugljik-dioksida je jednostavna, a i energetski povoljna, jer je toplina potrebna za njegovo isparavanje niža od one za većinu organskih otapala (150 kJ^{-1} kod 21.1°C).
- cijena ugljik-dioksida je niska, on zaštićuje oksidacijski osjetljive supstancije, a sam postupak ekstrakcije je s tehnološkog aspekta bez problema (8–10).

Navedene prednosti upućuju na to da će taj postupak imati sve veću primjenu, prije svega za prirodne produkte, i to naročito u industrijskim mjerilima, jer je moguće raditi s ekstraktorima volumena i do nekoliko tisuća litara.

Jedini je nedostatak tog postupka moguće taj što za svaki produkt treba posebno, na odgovarajućem pilotskom uređaju, ispitati prikladnost postupka, tj. eksperimentalno odrediti vrijednosti temperature i tlaka (6).

PROCJENA OVOG POSTUPKA EKSTRAKCIJE

Klasični i najčešće primjenjivani postupak ekstrakcije pomoću organskih otapala, iako učinkovit, ima dosta nedostataka. U postupku su prisutne velike količine tih otapala, koja zahtijevaju primjenu specifičnih tehnologija i skupih uređaja (uparivača). Doduše i pri ekstrakciji sa superkritičkim ugljik-dioksidom potrebna je posebna tehnologija, investicijski troškovi za uređaj su također visoki zbog rada pod visokim tlakovima, a potrebna je i velika energija za komprimiranje ugljik-dioksida. No tu su izbjegnute brojne opasnosti, kao što je zapaljivost, toksičnost, zagađenje okoliša i dr. (6).

Uporaba plinova u kritičkim uvjetima kao otapala za ekstrakciju datira od prije desetak godina, iako je topljivost čvrstih supstancija u superkritičkim fluidima prvi put uočena još prije 100 godina. Naime, tek su u novije vrijeme u većem opsegu započela laboratorijska istraživanja, a zatim i primjena te vrste ekstrakcije. Taj postupak se još uvijek razvija, premda i sada daje produkte izvanredne kakvoće za uporabu u farmaceutskoj, kozmetičkoj i prehrambenoj industriji. Pritom se u prvom redu misli na ekstrakciju eteričnih ulja, ekstrakata i prirodnih boja iz biljnih materijala, te masnoća visoke kakvoće. Zapažena je i mogućnost ekstrakcije lecitina, kolesterola, alkaloida, steroida, i dr. Mnogostruku primjenu omogućuje izrazita selektivnost i iskoristivnost superkritičke ekstrakcije s ugljik-dioksidom. Pri izdvajanju antibiotika iz fermentacijske podloge ili ostataka lijeka iz životinjskog tkiva, istražuju se još mogućnosti da se smanji vrijeme potrebno za ekstrakciju kao i količina ekstrakcijskog sredstva uz što manji zaostatak antibiotika u tim sredinama.

Pretežito u kemijskoj industriji, ali i u spomenutim industrijama, može se ekstrakcijom sa superkritičkim ugljik-dioksidom provesti separacija or-

ganskih otapala iz vodenih otopina, znači njihova regeneracija. Također se taj postupak može primijeniti za pročišćavanje otpadnih voda čije nečistoće potječu od organskih otapala.

Osim toga, za potrebe industrije pića superkričkom ugljik-dioksid ekstrakcijom, osim voćnih aroma i esencija, dobivaju se ekstrakt hmelja, te čaj i kava bez kofeina. Postupak se može primijeniti i za uklanjanje nikotina iz duhana (6,8).

(Milabo d.o.o. dvorac Miljana; Zavod za farmaceutsku tehnologiju Farmaceutsko-biokemijskog fakulteta Sveučilišta u Zagrebu).

Extraction with Supercritical Carbon Dioxide

by Z. Stanić and R. Senjković

S u m m a r y

Extraction using supercritical fluids in particular carbon dioxide is a process that has become increasingly significant over the past decade in pharmaceuticals, cosmetics, food processing and beverages industry.

Supercritical carbon dioxide is a particularly good solvent and has the added advantage of being physiologically harmless. In this application it has absolutely no residue problems. Further advantages of using supercritical carbon dioxide extraction are inert atmosphere during processing and the possibility of selective extraction.

(Milabo d.o.o. castle Miljana, and Department of Pharmaceutical Technology, Faculty of Pharmacy and Biochemistry University of Zagreb).

Literature – References

- (1) Ž. Knez, *Kem. Ind.*, **36** 243 (1987).
- (2) D. F. Williams, *Chem. Eng. Sci.* **36** 1769 (1981).
- (3) M. E. Paulaitis, J. M. L. Penninger, R. D. Gray, P. Davidsen, *Chemical Engineering at Supercritical Fluid Conditions*, An Arbor, Science, Michigan, 1983.
- (4) J. M. L. Penninger, *Supercritical Fluid Technology*, Elsevier, Amsterdam, 1985.
- (5) D. A. Moyler, *Chem. Ind.* 660 (1988).
- (6) V. Kincl-Brodnjak, Magistarski rad, Farmaceutsko-biokemijski fakultet Sveučilišta u Zagrebu, 1993.
- (7) G. Bunzenberger, E. Lack, R. Marr, *Chem. Ing. Techn.* **55** 320 (1983).
- (8) *UHDE* – prospektni materijal, 1990.
- (9) H. Coenen, E. Kriegel, *Germ. Chem. Eng.*, **7** 335 (1984).
- (10) E. Lack, G. Bunzenberger, *Österr. Chem. Z.* 201 (1983).