



# ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ

## ΣΧΟΛΗ ΧΗΜΙΚΩΝ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ

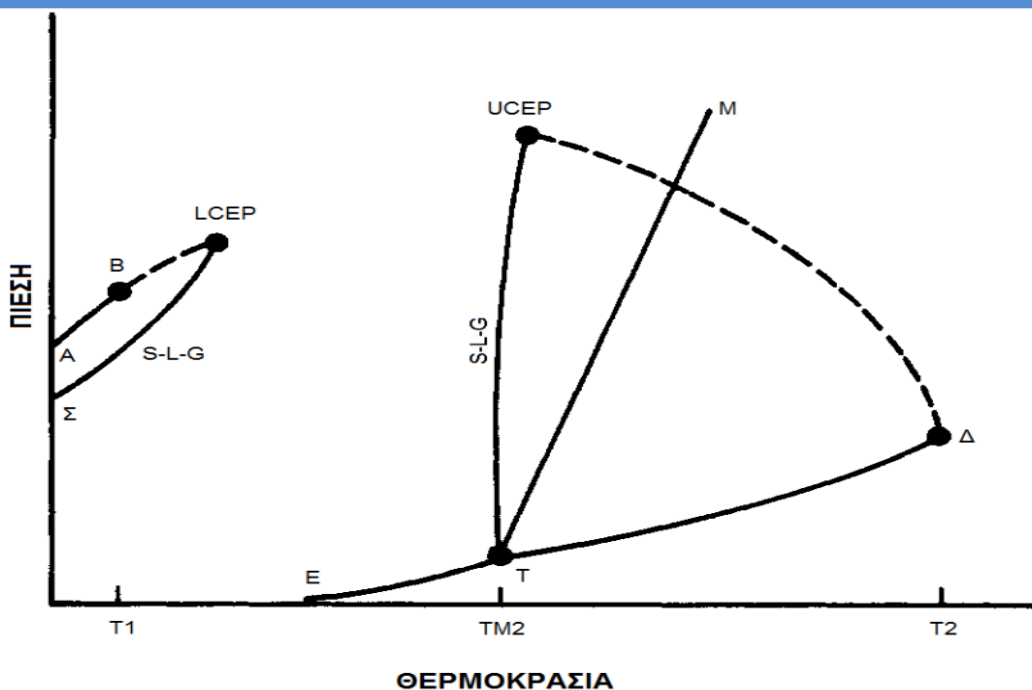
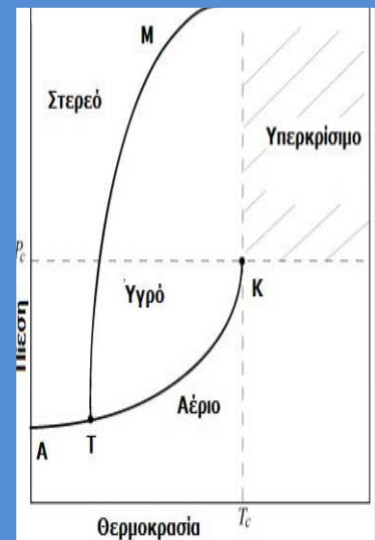
ΤΟΜΕΑΣ ΙΙ: Σχεδιασμού, Ανάλυσης & Ανάπτυξης Διεργασιών & Συστημάτων  
Εργαστήριο Θερμοδυναμικής και Φαινομένων Μεταφοράς

Ανάκτηση αντιοξειδωτικών από φυσικές πρώτες ύλες με χρήση της υπερκρίσιμης εκχύλισης:  
Πειραματικές μετρήσεις και προσομοίωση



### ΛΕΜΟΝΗΣ ΗΛΙΑΣ

#### ΔΙΔΑΚΤΟΡΙΚΗ ΔΙΑΤΡΙΒΗ



ΑΘΗΝΑ 2016



## ΠΡΟΛΟΓΟΣ

Με ιδιαίτερη χαρά και ικανοποίηση προλογίζω τη διδακτορική μου διατριβή, την οποία εκπόνησα στο Εργαστήριο Θερμοδυναμικής και Φαινομένων Μεταφοράς (ΕΘΦΜ) του Εθνικού Μετσόβιου Πολυτεχνείου (ΕΜΠ). Μια διατριβή που έχει ως στόχο να διερευνηθεί η εφαρμογή των υπερκρίσιμων ρευστών (και πιο συγκεκριμένα του υπερκρίσιμου διοξειδίου του άνθρακα) για την ανάκτηση πολύτιμων συστατικών από φυσικές πρώτες ύλες, όπως είναι τα ελληνικά βότανα. Προς τούτο επιλέχθηκε το δίκταμο της Κρήτης, ένα βότανο με ιδιαίτερες φαρμακευτικές ιδιότητες, γνωστές από την αρχαιότητα, οι οποίες αποδίδονται στα συστατικά του αιθέριου ελαίου του.

Η ολοκλήρωση της διατριβής κλείνει έναν σημαντικό κύκλο ζωής, κατά τη διάρκεια του οποίου αποκτήθηκαν σημαντικές εμπειρίες και γνώσεις, τόσο πάνω στην έρευνα και το επιστημονικό πεδίο της διατριβής, όσο και στο πεδίο της εργασίας και της συνεργασίας. Το σημαντικότερο όμως, είναι ότι κατά τη διάρκεια αυτής της περιόδου, μετρήθηκαν οι δυνάμεις μου απέναντι στις προκλήσεις και τις αντιξοότητες που προέκυψαν, στις οποίες ελπίζω ότι ανταπεξήλθα άλλοτε με απόλυτη κι άλλοτε με σχετική επιτυχία.

Παράλληλα, γνώρισα πολλούς ανθρώπους με τους οποίους συνεργάστηκα (θέλω να πιστεύω) αρμονικά και με επιτυχία και τους οποίους θα ήθελα να ευχαριστήσω για τη συνεργασία και τη βοήθειά τους στην πραγματοποίηση της διατριβής. Πρώτος από όλους, ο επιστημονικός υπεύθυνος της διατριβής μου, Καθηγητής Κωνσταντίνος Μαγουλάς, τον οποίο ευχαριστώ μέσα από την ψυχή μου για την τιμή που μου έκανε να μου αναθέσει το συγκεκριμένο θέμα αλλά και για την ευκαιρία που μου έδωσε να εργαστώ στο Εργαστήριο Θερμοδυναμικής και Φαινομένων Μεταφοράς. Πολύτιμη ήταν η συμβολή του Αναπληρωτή Καθηγητή Επαμεινώντα Βουτσά, τον οποίο ευχαριστώ θερμά για τη βοήθειά του. Επίσης θα ήθελα να ευχαριστήσω τον Καθηγητή κο Δημήτρη Τασιό, για τις συμβουλές και τις νουθεσίες του κατά τη διάρκεια της πραγματοποίησης της διατριβής. Πολύτιμη ήταν και η συνεργασία με τη Δρα Βίκη Λούλη, την οποία ευχαριστώ πολύ για τη σημαντικότερη βοήθειά της, όπως επίσης και τη Δρα Γεωργία Παππά και τον Δρ. Χρήστο Μπουκουβάλα. Επίσης θα ήθελα να ευχαριστήσω όλους τους κατά καιρούς συναδέλφους υποψήφιους διδάκτορες (την Ειρήνη, τη Νεφέλη, την Ελένη, τον Νίκο, τον Κώστα) καθώς και τους Δρ. Έφη Αλεβίζου, Δρ. Ελένη Παντελή, Δρ. Χριστόφορο Περάκη για το ευχάριστο συναδελφικό κλίμα που δημιούργησαν στο εργαστήριο. Επίσης αξίζει να μνημονευτούν οι Χημικοί Μηχανικοί Βαγγέλης Μπερτάκης, Δέσποινα Αντύπα και Στέλιος Κατσούφης, για την πολύ καλή

συνεργασία που είχαμε. Παράλληλα θα ήθελα να ευχαριστήσω θερμά την Καθηγήτρια Βασιλική Ωραιοπούλου και τον Δρα Δημήτρη Τσιμογιάννη από το εργαστήριο Χημείας και Τεχνολογίας Τροφίμων της Σχολής μας για την πολύτιμη συνεργασία τους στην εκτέλεση ορισμένων αναλύσεων.

Πάνω από όλους, όμως, θα ήθελα να ευχαριστήσω την οικογένειά μου, για την υλική, ηθική και ψυχολογική συμπαράσταση που μου παρείχαν, αλλά και την υπομονή τους όλα αυτά τα χρόνια.

## ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Η ανάπτυξη της σύγχρονης κοινωνίας εν πολλοίς οφείλεται στην ανάπτυξη των επιστημών. Το μεγαλύτερο μερίδιο έχει η επιστήμη της Χημείας, αφού μέσω αυτής αναπτύχθηκαν νέα προϊόντα ή βελτιώθηκαν ήδη υπάρχοντα, κάτι που οδήγησε στη βελτίωση της ζωής των ανθρώπων αλλά και στην ανάπτυξη και άλλων επιστημών, όπως είναι η Ιατρική, η Φαρμακευτική κ.α. Αναπόφευκτα, η ζήτηση για νέα βελτιωμένα προϊόντα οδήγησε σε μεγέθυνση των εγκαταστάσεων παραγωγής τους, κάτι που είχε ως συνέπεια την επιβάρυνση στο περιβάλλον εξαιτίας των ολοένα αυξανόμενων ρύπων. Παράλληλα η πολυπλοκότητα των καινούργιων προϊόντων επέφερε και ορισμένες επιπτώσεις στην υγεία των καταναλωτών. Εξαιτίας αυτού, τα τελευταία χρόνια αναπτύσσεται η τάση της χρήσης προϊόντων όσο το δυνατό φιλικότερων προς το περιβάλλον, και λιγότερο επιβλαβών για την υγεία των ανθρώπων. Για τους λόγους αυτούς η «Πράσινη Χημεία» κερδίζει ολοένα και περισσότερους υποστηρικτές, τόσο από το χώρο των επιστημόνων όσο και από το χώρο της βιομηχανίας.

Μια από τις βασικές έννοιες της «Πράσινης Χημείας» είναι η χρήση καθαρών διαλυτών στη βιομηχανική πρακτική, κάτι που οδήγησε στην ανάπτυξη νέων διαλυτών ή στην υιοθέτηση ήδη υφιστάμενων, που όμως δεν τύγχαναν παλαιότερα ιδιαίτερης αποδοχής. Ένας από αυτούς τους διαλύτες είναι το υπερκρίσιμο διοξείδιο του άνθρακα, το οποίο άρχισε να μελετάται τις τελευταίες δεκαετίες σε σημαντικό αριθμό διεργασιών. Ο συγκεκριμένος διαλύτης προσέλκυσε το ενδιαφέρον εξαιτίας των πλεονεκτημάτων του, που ικανοποιούν πολλές από τις βασικές αρχές της «Πράσινης Χημείας». Μια από τις πιο δημοφιλείς εφαρμογές του υπερκρίσιμου διοξειδίου του άνθρακα είναι η χρήση του στην εκχύλιση πολύτιμων συστατικών από φυσικές πρώτες ύλες, μια διεργασία που, για συντομία, ονομάζεται υπερκρίσιμη εκχύλιση. Όμως, εκτός από την προαναφερόμενη διεργασία, το υπερκρίσιμο διοξείδιο του άνθρακα, αλλά και άλλοι υπερκρίσιμοι διαλύτες, χρησιμοποιούνται και σε άλλες διεργασίες και εφαρμογές, όπως είναι η παραγωγή υπέρλεπτων σωματιδίων, οι βιοχημικές αντιδράσεις, η επεξεργασία πολυμερών, η χρωματογραφία κ.α.

Στην παρούσα διατριβή μελετήθηκε η δυνατότητα της υπερκρίσιμης εκχύλισης αιθέριου ελαίου με αντιοξειδωτική δράση από το δίκταμο, ένα βότανο που είναι ενδημικό φυτό της Κρήτης, οι φαρμακευτικές ιδιότητες του οποίου είναι γνωστές από την αρχαιότητα και αποδίδονται στα συστατικά του αιθέριου ελαίου του. Οι πειραματικές μετρήσεις πραγματοποιήθηκαν σε συσκευή υπερκρίσιμης εκχύλισης εργαστηριακής κλίμακας, διερευνώντας την επίδραση της πίεσης και της

προσθήκης συνδιαλύτη στην απόδοση και την αντιοξειδωτική δράση του εκχυλίσματος. Τα συστατικά του αιθέριου ελαίου ταυτοποιήθηκαν με χρωματογραφική ανάλυση μέσω HPLC, ενώ η αντιοξειδωτική δράση των εκχυλισμάτων αξιολογήθηκε με βάση τη μέθοδο δέσμευσης της ελεύθερης ρίζας DPPH· και τη μέθοδο οξειδωσης ελαίου. Επιπλέον, εκχυλίσματα παρελήφθησαν με: (α) κλασσική υγρή εκχύλιση με χρήση συσκευής τύπου Soxhlet και οξικού αιθυλεστέρα ως διαλύτη, (β) με υδροαπόσταξη, και (γ) με συνδυασμό της υγρής εκχύλισης και της υπερκρίσιμης εκχύλισης. Τα αποτελέσματα έδειξαν ότι η υπερκρίσιμη εκχύλιση είναι μια αποδοτική εναλλακτική μέθοδος παραλαβής εκχυλίσματος δίκταμου. Η αύξηση της πίεσης ή η προσθήκη συνδιαλύτη οδηγεί σε αύξηση της απόδοσης της διεργασίας, ενώ η αντιοξειδωτική δράση των εκχυλισμάτων ποικίλει ανάλογα με τη μέθοδο προσδιορισμού. Συγκριτικά, το εκχύλισμα της υγρής εκχύλισης και το προϊόν της υδροαπόσταξης παρουσιάζουν ελαφρώς καλύτερη αντιοξειδωτική δράση σε σχέση με το προϊόν της υπερκρίσιμης εκχύλισης. Όμως ο συνδυασμός υγρής και υπερκρίσιμης εκχύλισης φαίνεται να αποδίδει ένα προϊόν βελτιωμένο σε σχέση με τα προηγούμενα, όσον αφορά την αντιοξειδωτική δράση. Παρόλα αυτά είναι γεγονός ότι, όσον αφορά τα οργανοληπτικά χαρακτηριστικά, το προϊόν της υπερκρίσιμης εκχύλισης υπερτερεί όλων των άλλων. Η αντιοξειδωτική δράση των εν λόγω εκχυλισμάτων μπορεί να αποδοθεί κυρίως στην παρουσία και συνδυαστική δράση σε αυτά δυο αντιοξειδωτικών ουσιών – της καρβακρόλης και της θυμοκινόνης – όπως κατέδειξε η χρωματογραφική ανάλυση των δειγμάτων τους. Ταυτόχρονα στο εκχύλισμα της κλασσικής εκχύλισης ταυτοποιήθηκε και η παρουσία ροσμαρινικού οξέως, ενός σχετικά δραστικού αντιοξειδωτικού.

Για τον σχεδιασμό, την ανάπτυξη και την αριστοποίηση μιας φυσικής διεργασίας, όπως είναι η υπερκρίσιμη εκχύλιση, είναι αναγκαίο να είναι γνωστή η ισορροπία φάσεων των συστατικών που λαμβάνουν μέρος σε αυτή τη διεργασία. Οι πληροφορίες που χρειάζονται μπορούν να ανακτηθούν είτε μέσω πειραματικών μετρήσεων είτε μέσω των κατάλληλα ανεπτυγμένων θερμοδυναμικών μοντέλων περιγραφής ή πρόρρησης της εκάστοτε ισορροπίας. Ανάμεσα στις ισορροπίες που απαντώνται στις διάφορες διεργασίες των υπερκρίσιμων ρευστών είναι και η ισορροπία φάσεων στερεού – υγρού – αερίου δυαδικών συστημάτων του διοξειδίου του άνθρακα με μη πτητικές ενώσεις, όπου η διαλυτότητα του διοξειδίου του άνθρακα στο τήγμα της ένωσης οδηγεί σε ταπείνωση του σημείου τήξης της με αύξηση της πίεσης.

Στην παρούσα εργασία μελετήθηκε πειραματικά η ισορροπία φάσεων στερεού – υγρού – αερίου δυαδικών συστημάτων του διοξειδίου του άνθρακα με

ενώσεις που φέρουν τις βασικές δομικές μονάδες των αντιοξειδωτικών ενώσεων, όπως είναι το ναφθαλένιο, το φαινανθρένιο, το βενζοϊκό οξύ, και με φυσικές ενώσεις που απαντώνται στο δίκταμο, όπως είναι τα λιπαρά οξέα στεατικό και παλμιτικό οξύ. Ο πειραματικός προσδιορισμός της καμπύλης ισορροπίας των παραπάνω συστημάτων πραγματοποιήθηκε σε συσκευή-κελί ισορροπίας εργαστηριακής κλίμακας, ακολουθώντας την οπτική μέθοδο του πρώτου σημείου τήξης. Τα αποτελέσματα έδειξαν ότι σε όλα τα συστήματα υπήρξε σαφής ταπείνωση του σημείου τήξης της στερεής ουσίας, ενώ παρατηρήθηκε θερμοκρασιακό ελάχιστο στην καμπύλη ισορροπίας στα τέσσερα από τα μελετούμενα συστήματα (εκτός από το σύστημα διοξειδίου του άνθρακα – βενζοϊκό οξύ). Για τη θερμοδυναμική μοντελοποίηση των συγκεκριμένων συστημάτων χρησιμοποιήθηκαν δυο θερμοδυναμικά μοντέλα. Το ένα ήταν η κυβική καταστατική εξίσωση Peng-Robinson (PR) συνδυασμένη με τους κλασικούς κανόνες ανάμιξης van der Waals, χρησιμοποιώντας μια ή δυο προσαρμόσιμες παραμέτρους. Το άλλο ήταν το EoS/ $G^E$  μοντέλο UMR-PRU, όπου η κυβική καταστατική εξίσωση PR συνδυάζεται με το μοντέλο περίσσειας ελεύθερης ενέργειας Gibbs UNIQUAC μέσω των κανόνων ανάμιξης UMR (Universal Mixing Rules), ενώ για λόγους βελτίωσης μελετήθηκε η απευθείας εκτίμηση των ενεργειακών παραμέτρων του μοντέλου στα δεδομένα της ισορροπίας καθώς και η επίδραση της προσθήκης μιας προσαρμόσιμης παραμέτρου στον απωστικό όρο της καταστατικής εξίσωσης του μοντέλου. Τα αποτελέσματα έδειξαν ότι η περιγραφή της ισορροπίας με το μοντέλο PR γενικώς ήταν πολύ ικανοποιητική στο σύνολο των συστημάτων, τόσο στο δεξιό όσο και στο αριστερό τμήμα της καμπύλης ισορροπίας, όταν χρησιμοποιούνταν δυο προσαρμόσιμες παράμετροι. Από την άλλη, το μοντέλο UMR – PRU είχε ξεχωριστή συμπεριφορά ανά σύστημα, όπου γενικώς η περιγραφή στα συστήματα του διοξειδίου του άνθρακα με το ναφθαλένιο, το φαινανθρένιο και το βενζοϊκό οξύ ήταν αρκετά ικανοποιητική, ενώ στα συστήματα με τα λιπαρά οξέα το μοντέλο αδυνατούσε να δώσει ικανοποιητική περιγραφή του αριστερού τμήματος της καμπύλης ισορροπίας.

Τα αποτελέσματα της διατριβής μπορούν να αξιοποιηθούν σε μελλοντικές εργασίες για ανάπτυξη αξιόπιστων προσομοιωτών της διεργασίας της υπερκρίσιμης εκχύλισης.





## Summary

The growth of the modern society is mainly owed to the development of sciences. The science of Chemistry has the biggest share, since through it, new products were developed or already existing ones were improved. This has led to the improvement of people's life and also to the development of other sciences, such as Medicine, Pharmaceuticals etc. Inevitably, the demand for new improved products resulted in the enlargement of the production facilities, which resulted in the pollution of the environment, due to the continuously increasing of pollutants. At the same time the complexity of new products introduced certain repercussions on consumers' health. Because of this, in recent years there is a tendency of use of products as environmental friendly as possible and less harmful for the health of persons. For these reasons, 'Green Chemistry' gains more and more supporters from the side of scientists and the side of industry.

One of the basic principles of 'Green Chemistry' is the use of clean solvents in the industrial practice, this has led to the growth of new solvents or to the adoption of already existing ones, which however have not enjoyed particular acceptance in past times. One of these solvents is the supercritical carbon dioxide, which has been studied in numerous processes in the last few decades. This particular solvent attracted the interest due to its advantages that satisfy many from the basic principles of 'Green Chemistry'. One of the most popular applications of supercritical carbon dioxide is its use in the extraction of valuable components from natural raw material, a process which is called 'supercritical fluid extraction'. However, besides the application mentioned above, the supercritical carbon dioxide and other supercritical solvents, are used in other processes and applications, such as production of ultrafine particles, biochemical reactions, polymer processing, chromatography etc.

In the present thesis, the ability of supercritical extraction of essential oil from dittany (diktamo) with antioxidant activity was studied. Dittany is an endemic herb of Crete, the pharmaceutical properties of which are known since ancient times and are attributed to the components of its essential oil. The experimental measurements were performed in a laboratory scale supercritical fluid extraction apparatus, investigating the effect of the increase of pressure and the addition of a cosolvent in the yield and the antioxidant activity of the extracts. The components of the essential oil were identified by high pressure liquid chromatography (HPLC), while the antioxidant activity of extracts was evaluated

with the free radical DPPH<sup>·</sup> method and oxidation of oil method. Moreover, extracts were obtained by: (i) conventional liquid extraction using Soxhlet type apparatus and ethyl acetate as solvent, (ii) hydrodistillation, (iii) a combination of liquid and supercritical extraction. The results showed that the supercritical fluid extraction is an efficient alternative method for obtaining extracts from dittany. The increase of pressure or the addition of a cosolvent leads to an increase on the yield of the process, while the antioxidant activity of extracts varies depending on the method of the evaluation. The extract from liquid extraction and the hydrodistillation product exhibit slightly better antioxidant activity comparing to the supercritical carbon dioxide extraction product. However, the combination of liquid and supercritical extraction appears to provide an improved product compared to the aforementioned, with regard to the antioxidant activity. Nevertheless, it is a fact that, as regards the organoleptic characteristics, the product of the supercritical extraction is superior to all the other products. The antioxidant activity of the aforementioned extracts can be attributed mainly to the presence and the synergistic action of two antioxidant compounds: carvacrol and thymoquinone, as shown by the chromatographic analysis of samples. At the same time the presence of a relatively active antioxidant, rosmarinic acid, was identified in the extract of classic extraction, as well.

For the design, the development and the optimization of a separation process, such as supercritical fluid extraction, the knowledge of phase equilibria of the components that take part in the process is necessary. The information needed can be obtained either by experimental measurements or through properly developed thermodynamic models of description or prediction of each equilibrium. Among the equilibria that can be occurred in the various supercritical fluid processes is the solid-liquid-gas equilibrium of binary carbon dioxide systems with non-volatile compounds, where the solubility of carbon dioxide in the melt of the compound leads to depression of its melting point with increase of pressure.

In the present work, an experimental study of the solid-liquid-gas equilibrium of binary carbon dioxide systems with compounds which have common structural units with antioxidants, such as naphthalene, phenanthrene and benzoic acid, and with natural compounds found in dittany, such as fatty acids stearic and palmitic acid, was performed. The experimental determination of the equilibrium curve of the aforementioned systems was conducted in a laboratory scale equilibrium apparatus, following the optical method of first melting point. The results showed that in all systems there existed a distinct

depression of the melting point of the solid substance, while a temperature minimum was also observed in their equilibrium curve with the exception of carbon dioxide–benzoic acid. For the thermodynamic modeling of the particular systems two thermodynamic models were used. One was the cubic equation of state Peng-Robinson (PR) combined with the classic van der Waals mixing rules, using one or two adjustable parameters. The other was the EoS/ $G^E$  model UMR–PRU, where the cubic equation of state PR is combined with the excess of Gibbs free energy model UNIQUAC via the Universal Mixing Rules (UMR). To improve the model, the estimation of its energy parameters directly from the equilibrium data was studied, as well as the effect of the addition of an adjustable parameter in the repulsive term of the model's equation of state. The results showed that the description of the equilibrium with model PR, generally, was very satisfactory in all systems, in the entire equilibrium's curve, when two adjustable parameters were used. On the other hand, the model UMR–PRU had distinctive behavior per system, where generally the description in the systems of carbon dioxide with naphthalene, phenanthrene and benzoic acid was quite satisfactory, while in the fatty acids systems the model was unable to give satisfactory description of the left part of the equilibrium's curve.

The results of thesis can be realized in future works for the development of reliable simulators of supercritical fluid extraction process.



## ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

|                                                                            |    |
|----------------------------------------------------------------------------|----|
| ΕΙΣΑΓΩΓΗ .....                                                             | 1  |
| ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1 <sup>ο</sup> :ΥΠΕΡΚΡΙΣΙΜΑ ΡΕΥΣΤΑ – ΥΠΕΡΚΡΙΣΙΜΗ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑ ..... | 7  |
| 1.1 ΕΙΣΑΓΩΓΗ .....                                                         | 8  |
| 1.2 ΥΠΕΡΚΡΙΣΙΜΑ ΡΕΥΣΤΑ.....                                                | 8  |
| 1.2.1 ΟΡΙΣΜΟΣ ΥΠΕΡΚΡΙΣΙΜΟΥ ΡΕΥΣΤΟΥ.....                                    | 8  |
| 1.2.2 ΡΕΥΣΤΑ ΠΟΥ ΧΡΗΣΙΜΟΠΟΙΟΥΝΤΑΙ ΣΤΗΝ ΥΠΕΡΚΡΙΣΙΜΗ ΚΑΤΑΣΤΑΣΗ.....          | 10 |
| 1.2.3 ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ ΥΠΕΡΚΡΙΣΙΜΩΝ ΡΕΥΣΤΩΝ .....                                 | 11 |
| 1.3 ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΚΕΣ ΕΦΑΡΜΟΓΕΣ ΥΠΕΡΚΡΙΣΙΜΩΝ ΡΕΥΣΤΩΝ .....                      | 14 |
| 1.3.1 ΕΙΣΑΓΩΓΗ - ΙΣΤΟΡΙΚΗ ΑΝΑΔΡΟΜΗ.....                                    | 14 |
| 1.3.2 ΕΦΑΡΜΟΓΕΣ ΣΕ ΧΗΜΙΚΕΣ ΑΝΤΙΔΡΑΣΕΙΣ.....                                | 15 |
| 1.3.3 ΕΦΑΡΜΟΓΕΣ ΣΤΗ ΧΡΩΜΑΤΟΓΡΑΦΙΑ .....                                    | 16 |
| 1.3.4 ΕΦΑΡΜΟΓΕΣ ΣΤΗΝ ΠΑΡΑΓΩΓΗ ΣΩΜΑΤΙΔΙΩΝ .....                             | 18 |
| 1.4 ΥΠΕΡΚΡΙΣΙΜΗ ΕΚΧΥΛΙΣΗ.....                                              | 21 |
| 1.4.1 ΑΡΧΗ ΛΕΙΤΟΥΡΓΙΑΣ ΥΠΕΡΚΡΙΣΙΜΗΣ ΕΚΧΥΛΙΣΗΣ .....                        | 21 |
| 1.4.2 ΠΛΕΟΝΕΚΤΗΜΑΤΑ ΥΠΕΡΚΡΙΣΙΜΗΣ ΕΚΧΥΛΙΣΗΣ .....                           | 22 |
| 1.4.4 ΕΦΑΡΜΟΓΕΣ ΤΗΣ ΥΠΕΡΚΡΙΣΙΜΗΣ ΕΚΧΥΛΙΣΗΣ .....                           | 24 |
| 1.5 ΑΛΛΕΣ ΕΦΑΡΜΟΓΕΣ.....                                                   | 26 |
| 1.6 ΠΡΟΟΠΤΙΚΕΣ ΤΗΣ ΥΠΕΡΚΡΙΣΙΜΗΣ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑΣ .....                          | 27 |
| ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2 <sup>ο</sup> : ΥΠΕΡΚΡΙΣΙΜΗ ΕΚΧΥΛΙΣΗ ΔΙΚΤΑΜΟΥ .....              | 31 |
| 2.1 ΕΙΣΑΓΩΓΗ .....                                                         | 32 |
| 2.1.1 ΔΙΚΤΑΜΟΣ .....                                                       | 32 |
| 2.1.2 ΧΡΗΣΕΙΣ ΔΙΚΤΑΜΟΥ.....                                                | 33 |
| 2.1.3 ΜΕΛΕΤΗ ΙΔΙΟΤΗΤΩΝ ΤΩΝ ΣΥΣΤΑΤΙΚΩΝ ΤΟΥ ΔΙΚΤΑΜΟΥ.....                    | 34 |
| 2.1.4 ΣΤΟΧΟΣ .....                                                         | 34 |
| 2.2 ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ .....                                                | 35 |
| 2.2.1 ΔΙΕΡΓΑΣΙΕΣ ΑΝΑΚΤΗΣΗΣ.....                                            | 35 |
| 2.2.1.1 Υλικά .....                                                        | 35 |
| 2.2.1.2 Υπερκρίσιμη Εκχύλιση .....                                         | 35 |
| 2.2.1.2.1 Συσκευή και περιγραφή της διεργασίας.....                        | 35 |
| 2.2.1.2.2 Πειραματική διαδικασία .....                                     | 38 |
| 2.2.1.3 Υδροαπόσταξη .....                                                 | 40 |

|                                                                             |    |
|-----------------------------------------------------------------------------|----|
| 2.2.1.3.1 Συσκευή Τύπου Clevenger και περιγραφή διεργασίας .....            | 40 |
| 2.2.1.3.2 Πειραματική διαδικασία .....                                      | 41 |
| 2.2.1.4 Εκχύλιση με υγρό διαλύτη.....                                       | 42 |
| 2.2.1.4.1 Συσκευή Soxhlet και περιγραφή διεργασίας .....                    | 42 |
| 2.2.1.4.2 Πειραματική διαδικασία .....                                      | 43 |
| 2.2.1.5 Συνδυασμός Υγρής Εκχύλισης και Υπερκρίσιμης Εκχύλισης.....          | 44 |
| 2.2.1.5.1 Πειραματική διαδικασία .....                                      | 44 |
| 2.2.2 ΜΕΤΡΗΣΗ ΑΝΤΙΟΞΕΙΔΩΤΙΚΗΣ ΔΡΑΣΗΣ .....                                  | 44 |
| 2.2.2.1 Μέθοδος Ελεύθερης Ρίζας DPPH* .....                                 | 44 |
| 2.2.2.1.1 Θεωρία.....                                                       | 44 |
| 2.2.2.1.2 Υλικά .....                                                       | 45 |
| 2.2.2.1.3 Πειραματική διαδικασία .....                                      | 45 |
| 2.2.2.2 Μέθοδος Οξειδωσης Ελαίων .....                                      | 46 |
| 2.2.2.2.1 Θεωρία.....                                                       | 46 |
| 2.2.2.2.2 Υλικά .....                                                       | 47 |
| 2.2.2.2.3 Πειραματική διαδικασία .....                                      | 47 |
| 2.2.3 ΧΡΩΜΑΤΟΓΡΑΦΙΚΗ ΑΝΑΛΥΣΗ HPLC .....                                     | 48 |
| 2.2.3.1 Πειραματική Διαδικασία.....                                         | 48 |
| 2.3 ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ – ΣΧΟΛΙΑΣΜΟΣ.....                                          | 49 |
| 2.3.1 ΑΞΙΟΛΟΓΗΣΗ ΜΕΘΟΔΩΝ ΠΑΡΑΛΑΒΗΣ ΕΚΧΥΛΙΣΜΑΤΩΝ.....                        | 49 |
| 2.3.1.1 Απόδοση Υπερκρίσιμης Εκχύλισης .....                                | 49 |
| 2.3.1.2. Απόδοση Υδροαπόσταξης.....                                         | 52 |
| 2.3.1.3 Απόδοση Υγρής Εκχύλισης (Soxhlet).....                              | 53 |
| 2.3.1.4 Απόδοση Συνδυασμού Υγρής Εκχύλισης – Υπερκρίσιμης<br>Εκχύλισης..... | 53 |
| 2.3.2 ΠΟΙΟΤΙΚΗ ΑΞΙΟΛΟΓΗΣΗ ΕΚΧΥΛΙΣΜΑΤΩΝ .....                                | 54 |
| 2.3.2.1 Προϊόντα Υπερκρίσιμης Εκχύλισης.....                                | 54 |
| 2.3.2.2. Προϊόντα Κλασσικής Εκχύλισης και Συνδυασμού Διεργασιών             | 55 |
| 2.3.3 ΑΝΤΙΟΞΕΙΔΩΤΙΚΗ ΔΡΑΣΗ ΤΩΝ ΕΚΧΥΛΙΣΜΑΤΩΝ .....                           | 57 |
| 2.3.3.1 Αντιοξειδωτική Δράση Προϊόντων Υπερκρίσιμης Εκχύλισης.....          | 57 |
| 2.3.3.1.1 Μέθοδος DPPH' .....                                               | 57 |
| 2.3.3.1.2 Μέθοδος Οξειδωσης Ελαίου.....                                     | 59 |

|                                                                                                            |    |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| 2.3.3.2 Αντιοξειδωτική Δράση των Προϊόντων της Υγρής Εκχύλισης και του Συνδυασμού Διεργασιών.....          | 60 |
| 2.3.4 ΣΥΓΚΡΙΣΗ ΔΙΕΡΓΑΣΙΩΝ ΜΕΤΑΞΥ ΤΟΥΣ .....                                                                | 61 |
| ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3 <sup>ο</sup> : ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟΣ ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΣ ΙΣΟΡΡΟΠΙΑΣ ΣΤΕΡΕΟΥ - ΥΓΡΟΥ - ΑΕΡΙΟΥ .....             | 63 |
| 3.1 ΕΙΣΑΓΩΓΗ – ΘΕΩΡΙΑ.....                                                                                 | 64 |
| 3.1.1 ΕΙΣΑΓΩΓΗ.....                                                                                        | 64 |
| 3.1.2. ΘΕΩΡΙΑ ΙΣΟΡΡΟΠΙΑΣ ΦΑΣΕΩΝ ΣΤΕΡΕΟΥ – ΥΠΕΡΚΡΙΣΙΜΟΥ ΡΕΥΣΤΟΥ .....                                       | 65 |
| 3.1.2.1 Διάγραμμα Φάσεων Στερεού – Υπερκρίσιμου Ρευστού: Τύπος I .....                                     | 66 |
| 3.1.2.2 Ενδιάμεσοι Τύποι Διαγραμμάτων Φάσεων.....                                                          | 67 |
| 3.1.2.3. Διάγραμμα Φάσεων Στερεού – Υπερκρίσιμου Ρευστού: Τύπος II.....                                    | 69 |
| 3.1.3. ΜΕΘΟΔΟΙ ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟΥ ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΥ ΤΡΙΦΑΣΙΚΗΣ ΙΣΟΡΡΟΠΙΑΣ ΦΑΣΕΩΝ ΣΤΕΡΕΟΥ – ΥΠΕΡΚΡΙΣΙΜΟΥ ΡΕΥΣΤΟΥ..... | 72 |
| 3.1.3.1 Μέθοδος Προσδιορισμού Σημείου Τήξης .....                                                          | 72 |
| 3.1.3.2 Μέθοδος Προσδιορισμού Σημείου Πήξης.....                                                           | 73 |
| 3.1.3.3 Άλλες Μέθοδοι.....                                                                                 | 73 |
| 3.1.4.1 Συστήματα Αερίων με Συμπυκνωμένους Υδρογονάνθρακες.....                                            | 74 |
| 3.1.4.2 Συστήματα Αερίων με Βιο-ενώσεις και Ενώσεις με Τεχνολογικό Ενδιαφέρον.....                         | 76 |
| 3.2.1 ΥΛΙΚΑ.....                                                                                           | 80 |
| 3.2.2 ΠΕΡΙΓΡΑΦΗ ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗΣ ΣΥΣΚΕΥΗΣ.....                                                                 | 80 |
| 3.2.3 ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑ .....                                                                         | 82 |
| 3.3 ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ - ΣΧΟΛΙΑΣΜΟΣ .....                                                                        | 84 |
| 3.3.1 ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΩΝ ΜΕΤΡΗΣΕΩΝ ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΥ ΤΡΙΦΑΣΙΚΗΣ ΙΣΟΡΡΟΠΙΑΣ.....                         | 84 |
| 3.3.1.1. Ναφθαλένιο.....                                                                                   | 84 |
| 3.3.1.2. Φαινανθρένιο.....                                                                                 | 86 |
| 3.3.1.3 Βενζοϊκό Οξύ.....                                                                                  | 88 |
| 3.3.1.4 Αλειφατικά Λιπαρά Οξέα (Παλμιτικό Οξύ, Στεατικό Οξύ).....                                          | 90 |
| 3.3.2 ΣΧΟΛΙΑΣΜΟΣ ΤΗΣ ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗΣ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑΣ .....                                                        | 92 |
| 3.3.3 ΓΕΝΙΚΟΣ ΣΧΟΛΙΑΣΜΟΣ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΩΝ .....                                                               | 93 |

|                                                                                                    |     |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4 <sup>ο</sup> : ΘΕΡΜΟΔΥΝΑΜΙΚΗ ΜΟΝΤΕΛΟΠΟΙΗΣΗ ΙΣΟΡΡΟΠΙΑΣ<br>ΣΤΕΡΕΟΥ - ΥΓΡΟΥ - ΑΕΡΙΟΥ ..... | 95  |
| 4.1 ΕΙΣΑΓΩΓΗ .....                                                                                 | 96  |
| 4.2 ΘΕΡΜΟΔΥΝΑΜΙΚΟ ΜΟΝΤΕΛΟ .....                                                                    | 98  |
| 4.2.1 ΥΠΟΛΟΓΙΣΜΟΣ ΤΑΣΕΩΝ ΔΙΑΦΥΓΗΣ ΥΓΡΗΣ ΚΑΙ ΑΕΡΙΑΣ ΦΑΣΗΣ                                           | 98  |
| 4.2.1.1 Καταστατική Εξίσωση Peng-Robinson .....                                                    | 98  |
| 4.2.1.2 EoS/G <sup>E</sup> Μοντέλο .....                                                           | 100 |
| 4.2.2 ΥΠΟΛΟΓΙΣΜΟΣ ΤΑΣΗΣ ΔΙΑΦΥΓΗΣ ΤΗΣ ΣΤΕΡΕΗΣ ΦΑΣΗΣ.....                                            | 101 |
| 4.2.3 ΥΠΟΛΟΓΙΣΜΟΣ ΚΑΜΠΥΛΗΣ ΙΣΟΡΡΟΠΙΑΣ ΣΤΕΡΕΟΥ – ΥΓΡΟΥ –<br>ΑΕΡΙΟΥ ΤΩΝ ΔΥΑΔΙΚΩΝ ΣΥΣΤΗΜΑΤΩΝ.....     | 103 |
| 4.3 ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΜΟΝΤΕΛΟΠΟΙΗΣΗΣ – ΣΧΟΛΙΑΣΜΟΣ.....                                                  | 106 |
| 4.3.1 ΘΕΡΜΟΔΥΝΑΜΙΚΟ ΜΟΝΤΕΛΟ PR ΜΕ ΜΙΑ Η΄ ΔΥΟ<br>ΠΡΟΣΑΡΜΟΣΙΜΕΣ ΠΑΡΑΜΕΤΡΟΥΣ.....                     | 106 |
| 4.3.2 ΘΕΡΜΟΔΥΝΑΜΙΚΟ ΜΟΝΤΕΛΟ UMR-PR, ΧΩΡΙΣ ΠΡΟΣΘΗΚΗ<br>ΠΡΟΣΑΡΜΟΣΙΜΗΣ ΠΑΡΑΜΕΤΡΟΥ .....               | 112 |
| 4.3.3 ΘΕΡΜΟΔΥΝΑΜΙΚΟ ΜΟΝΤΕΛΟ UMR-PR ΜΕ ΠΡΟΣΘΗΚΗ ΜΙΑΣ<br>ΠΑΡΑΜΕΤΡΟΥ.....                             | 116 |
| 4.3.4 ΜΟΝΤΕΛΟΠΟΙΗΣΗ ΥΠΟΛΟΙΠΩΝ ΣΥΣΤΗΜΑΤΩΝ .....                                                     | 120 |
| 4.3.5 ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ ΜΟΝΤΕΛΟΠΟΙΗΣΗΣ ΤΗΣ ΙΣΟΡΡΟΠΙΑΣ ΣΤΕΡΕΟΥ<br>– ΥΓΡΟΥ – ΑΕΡΙΟΥ .....                 | 134 |
| ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ .....                                                                                 | 137 |
| ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ.....                                                                                  | 141 |
| ΠΑΡΑΡΤΗΜΑΤΑ.....                                                                                   | 163 |
| ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ Ι – ΠΛΗΡΟΦΟΡΙΕΣ ΓΙΑ ΔΙΚΤΑΜΟ.....                                                         | 164 |
| Π.Ι.1. ΣΥΛΛΟΓΗ - ΚΑΛΛΙΕΡΓΕΙΑ ΚΑΙ ΕΜΠΟΡΙΑ ΔΙΚΤΑΜΟΥ .....                                            | 164 |
| Π.Ι.2. ΑΝΑΚΤΗΣΗ ΚΑΙ ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ ΑΙΘΕΡΙΟΥ ΕΛΑΙΟΥ ΚΑΙ<br>ΕΚΧΥΛΙΣΜΑΤΩΝ ΔΙΚΤΑΜΟΥ .....                   | 165 |
| Π.Ι.3 ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ ΠΑΡΑΡΤΗΜΑΤΟΣ .....                                                              | 167 |
| ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ ΙΙ – ΚΥΡΙΑ ΑΝΤΙΟΞΕΙΔΩΤΙΚΑ ΤΟΥ ΔΙΚΤΑΜΟΥ.....                                              | 169 |
| Π.ΙΙ.1 ΚΑΡΒΑΚΡΟΛΗ .....                                                                            | 169 |
| Π.ΙΙ.2 ΘΥΜΟΚΙΝΟΝΗ .....                                                                            | 169 |
| Π.ΙΙ.3 ΡΟΣΜΑΡΙΝΙΚΟ ΟΞΥ .....                                                                       | 170 |
| Π.ΙΙ.4 ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ ΠΑΡΑΡΤΗΜΑΤΟΣ ΙΙ.....                                                           | 170 |
| ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ ΙΙΙ - ΥΠΟΛΟΓΙΣΜΟΣ ΔΕΙΚΤΩΝ ΜΕΤΡΗΣΗΣ<br>ΑΝΤΙΟΞΕΙΔΩΤΙΚΗΣ ΔΡΑΣΗΣ .....                       | 173 |



|                                                                       |     |
|-----------------------------------------------------------------------|-----|
| ΠΙΙΙ.1 ΔΕΙΚΤΗΣ EC <sub>50</sub> (ΜΕΘΟΔΟΣ ΕΛΕΥΘΕΡΗΣ ΡΙΖΑΣ DRRH*) ..... | 173 |
| ΠΙΙΙ.2 ΑΡΙΘΜΟΣ ΥΠΕΡΟΞΕΙΔΙΩΝ .....                                     | 174 |
| ΠΙΙΙ.3 ΑΡΙΘΜΟΣ ΣΥΖΥΓΩΝ ΔΙΕΝΙΩΝ .....                                  | 175 |
| ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ IV - ΔΗΜΟΣΙΕΥΣΕΙΣ .....                                     | 177 |



# ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Η ευημερία των ανθρώπων και η συνεχόμενη ανάπτυξη και βελτίωση των όρων ζωής τους είναι απόρροια της συνεχιζόμενης ανάπτυξης των επιστημών, τόσο των θεωρητικών όσο και των θετικών. Μια από τις σημαντικότερες επιστήμες, που συνέβαλε πολύ στη βελτίωση μιας ευρείας γκάμας καταναλωτικών προϊόντων, όπως είναι τα τρόφιμα, τα φάρμακα, τα καύσιμα, τα δομικά είδη, τα ενδύματα κ.α., είναι η Χημεία. Με το πέρασμα των αιώνων, και περνώντας από τη φάση της αλχημείας στη χημεία, η επιστήμη αυτή ήταν ο πρωτεργάτης της ανακάλυψης νέων προϊόντων ή της βελτίωσης ήδη υπάρχοντων, που βοηθούσαν στη βελτίωση της καθημερινής ζωής των ανθρώπων. Επιπλέον, η Χημεία βοήθησε στη ραγδαία ανάπτυξη και άλλων επιστημών, όπως είναι η Ιατρική, η Φαρμακευτική, η Βιοτεχνολογία κ.α.

Στη σύγχρονη εποχή, η χημεία εξακολουθεί να θεωρείται σημαντική, κυρίως στην ανακάλυψη νέων φαρμάκων και προϊόντων υψηλής προστιθέμενης αξίας. Όμως η ανάπτυξη όλων αυτών των προϊόντων είχε και αρνητικές επιπτώσεις, τόσο στον άνθρωπο όσο και στο περιβάλλον, εξαιτίας των πολύπλοκων συνθετικών χημικών προϊόντων που αναπτύχθηκαν αλλά και των χημικών διαλυτών που χρησιμοποιούνται για την παρασκευή τους. Έτσι, ενώ τα προϊόντα βελτίωσαν την ποιότητα ζωής και την καθημερινότητα του ανθρώπου, ορισμένα από αυτά αποδείχθηκε ότι είναι επικίνδυνα για την ανθρώπινη υγεία (προκαλώντας π.χ. καρκινογενέσεις, τερατογενέσεις, μεταλλάξεις κτλ). Επιπλέον, η μεγάλη ζήτηση των χημικών προϊόντων επέφερε την αύξηση του μεγέθους των εγκαταστάσεων παραγωγής τους, με αποτέλεσμα τις αυξημένες ποσότητες ρύπων και αποβλήτων που απορρίπτονται στην ατμόσφαιρα και το περιβάλλον, κάτι που επέφερε σημαντική υποβάθμιση τους (π.χ. τρύπα του όζοντος, κλιματική αλλαγή κτλ).

Εξαιτίας των παραπάνω, αλλά και λόγω της αυξανόμενης ζήτησης από τους καταναλωτές προϊόντων όσο το δυνατόν απαλλαγμένων από επιβαρυντικούς χημικούς παράγοντες και πιο φιλικών προς το περιβάλλον, αναπτύχθηκε η έννοια της «Πράσινης Χημείας». Βασικές αρχές της έννοιας είναι η ελαχιστοποίηση της χρήσης χημικών ουσιών που είναι επικίνδυνες για την υγεία των ανθρώπων αλλά και το περιβάλλον, η αντικατάσταση των ήδη υφιστάμενων χημικών διεργασιών με άλλες περισσότερο φιλικές προς το περιβάλλον (π.χ. με ελαχιστοποίηση των

αποβλήτων και των εκπομπών αέριων ρύπων, με χρήση «πράσινων» διαλυτών κτλ), ο σχεδιασμός ασφαλέστερων προϊόντων, τόσο κατά τη χρήση τους, όσο και μετά από αυτή (π.χ. βιοδιασπώμενα) και η χρησιμοποίηση ασφαλέστερων πρώτων υλών.

Μετά την εισαγωγή της «Πράσινης Χημείας» ως έννοιας, τόσο στον επιστημονικό κόσμο, όσο και στη βιομηχανική πρακτική, πολλοί ήταν αυτοί που ακολούθησαν τις επιταγές της. Έτσι τις τελευταίες δεκαετίες, σχεδιάστηκαν και αναπτύχθηκαν νέοι, «πράσινοι» διαλύτες (π.χ. τα ιοντικά υγρά), ενώ χρησιμοποιήθηκαν και υπάρχοντες διαλύτες, πιο φιλικοί προς το περιβάλλον, που νωρίτερα δεν είχαν τύχει της προσοχής της επιστημονικής και βιομηχανικής κοινότητας (νερό, υπερκρίσιμα ρευστά). Παράλληλα, ξεκίνησε και η αναζήτηση νέων πρώτων υλών (π.χ. φυσικές πρώτες ύλες), αλλά και ο ανασχεδιασμός των φυσικών και χημικών διεργασιών της βιομηχανίας (π.χ. υπερκρίσιμη τεχνολογία, υδατικά συστήματα).

Ένας από τους νέους διαλύτες, και μάλιστα πολλά υποσχόμενος, είναι το υπερκρίσιμο διοξείδιο του άνθρακα, το οποίο μελετάται ευρέως τις τελευταίες δεκαετίες ως εναλλακτικός διαλύτης στις διεργασίες. Η συγκεκριμένη ένωση προσέλκυσε το ενδιαφέρον των επιστημόνων, κυρίως επειδή έχει συγκεκριμένα πλεονεκτήματα, όπως είναι η ατοξικότητά του, η αφθονία του στη φύση και το γεγονός ότι μπορεί να ανακυκλωθεί μέσα σε μια διεργασία.

Μία από τις δημοφιλέστερες διεργασίες των υπερκρίσιμων ρευστών είναι η εκχύλιση με υπερκρίσιμο ρευστό, η οποία για συντομία αναφέρεται ως Υπερκρίσιμη Εκχύλιση (ΥΕ). Μια από τις κυριότερες εφαρμογές της είναι η ανάκτηση πολύτιμων συστατικών από φυσικές πρώτες ύλες, όπως είναι τα αρωματικά/φαρμακευτικά βότανα, τα μπαχαρικά και άλλα φυτικά είδη. Τη μεγαλύτερη προσοχή έχουν προσελκύσει τα βότανα που μπορούν να προσφέρουν εκχυλίσματα με αντιοξειδωτικές, αντιβακτηριακές και εν γένει φαρμακευτικές ιδιότητες, μιας και αυτά αποτελούν προϊόντα με αυξημένη προστιθέμενη αξία, και μπορούν να χρησιμοποιηθούν σε πληθώρα εφαρμογών αντικαθιστώντας αντίστοιχα συνθετικά, τα οποία συχνά ενοχοποιούνται για αρνητικές επιπτώσεις στην ανθρώπινη υγεία. Μεγάλη σημασία έχουν τα ενδημικά φαρμακευτικά βότανα κάθε περιοχής, κυρίως γιατί μπορούν να προσφέρουν και οικονομικά οφέλη σε αυτές τις περιοχές.

Για τον σχεδιασμό και την ανάπτυξη μιας διεργασίας, όπως είναι η ΥΕ, απαιτείται η χρήση ενός μαθηματικού μοντέλου το οποίο να περιγράφει ικανοποιητικά τα φυσικά φαινόμενα που διέπουν τη συγκεκριμένη διεργασία. Η ΥΕ είναι μια διεργασία μεταφοράς μάζας από μια φάση σε μια άλλη. Έτσι είναι σημαντική η γνώση της αλληλεπίδρασης των μεταφερόμενων ουσιών τόσο με τη

φάση του διαλύτη όσο και με τη φάση του αρχικού υποστρώματος (είτε αυτό είναι υγρό είτε στερεό), όπως και μεταξύ των δυο φάσεων, ενώ παράλληλα πρέπει να είναι γνωστές και οι παράμετροι που επηρεάζουν την εκχύλιση, όπως είναι η αντίσταση στη μεταφορά μάζας, η διασπορά και η διάχυση των μεταφερόμενων ουσιών κ.α. Με βάση ένα πλέγμα από τις εξισώσεις που διέπουν τα προαναφερθέντα φαινόμενα, σε συνδυασμό με εξισώσεις ισοζυγίων μάζας, κατασκευάζεται το απαιτούμενο μαθηματικό μοντέλο.

Όπως γίνεται φανερό, πέρα από τα φαινόμενα μεταφοράς, σημαντική είναι και η συμβολή της θερμοδυναμικής, η οποία περιγράφει την ισορροπία μεταξύ των φάσεων που λαμβάνουν χώρα σε μια διεργασία εκχύλισης. Ο προσδιορισμός της ισορροπίας φάσεων μπορεί να γίνει πειραματικά, όπου μπορούν να πραγματοποιηθούν μετρήσεις ισορροπίας για όλα τα δυαδικά συστήματα που λαμβάνουν μέρος στη διεργασία και να παρασχεθούν οι απαραίτητες πληροφορίες για την κάθε ισορροπία, ώστε να είναι δυνατός ο σχεδιασμός της διεργασίας. Σε μια διεργασία μπορούν να παρατηρηθούν ισορροπίες φάσεων δυαδικών συστημάτων υγρού – αερίου, υγρού – υγρού, υγρού – στερεού, αερίου – στερεού. Εκτός αυτών, στις διεργασίες των υπερκρίσιμων ρευστών σημαντικές πληροφορίες μπορεί να δώσει και η ισορροπία στερεού – υγρού – αερίου ενός δυαδικού συστήματος, κυρίως σε ό,τι αφορά την κατάσταση που βρίσκεται η εκάστοτε ουσία και τις συνθήκες λειτουργίας για μέγιστη διαλυτότητα της στον υπερκρίσιμο διαλύτη.

Όμως οι πειραματικές μετρήσεις, γενικότερα, αλλά και ειδικότερα των ισορροπιών φάσεων, μπορεί να είναι πολύ χρονοβόρες με αποτέλεσμα να απαιτούνται πολλές ανθρωπόωρες, ενώ πολλές φορές υπάρχει σημαντικό κόστος, εξαιτίας ακριβών υλών και συσκευών. Για τους λόγους αυτούς έχουν αναπτυχθεί κατά καιρούς διάφορες υπολογιστικές μέθοδοι για τον προσδιορισμό (ή αλλιώς «μοντελοποίηση») των ισορροπιών φάσεων. Πιο συγκεκριμένα αναπτύχθηκαν διάφορα θερμοδυναμικά μοντέλα, τα οποία μπορούν να περιγράψουν ικανοποιητικά τις διαμοριακές δυνάμεις (είτε αυτές είναι φυσικές είτε είναι χημικές) που αναπτύσσονται ανάμεσα στα μόρια των ενώσεων που απαρτίζουν ένα σύστημα σε ισορροπία φάσεων. Τα πιο διαδεδομένα θερμοδυναμικά μοντέλα για αυτήν την περίπτωση είναι οι καταστατικές εξισώσεις, με πιο εύχρηστες τις κυβικές καταστατικές, οι οποίες περιγράφουν ικανοποιητικά τις ισορροπίες φάσεων αερίου – αερίου, αερίου – υγρού, υγρού – υγρού σχετικά συμμετρικών μη πολικών/ελαφρά πολικών συστημάτων. Από τις πλέον χρησιμοποιούμενες είναι η καταστατική εξίσωση που ανέπτυξαν οι Peng και Robinson (όπου εν συντομία αναφέρεται ως PR) η οποία εφαρμόζεται με επιτυχία σε συστήματα διάφορων

κατηγοριών ενώσεων (αέρια, μη πολικά ρευστά, υδρογονάνθρακες κτλ). Με το πέρασμα των ετών και την ανάγκη να περιγραφούν πιο περίπλοκα δυαδικά ή πολυσυστατικά συστήματα, που απαρτίζονταν από διαφορετικού μεγέθους ενώσεις, ή από ενώσεις που αναπτύσσουν μεταξύ τους ισχυρές διαμοριακές δυνάμεις, αλλά και συστήματα που βρίσκονταν σε υψηλές πιέσεις, η παραπάνω εξίσωση δέχτηκε αρκετές τροποποιήσεις κυρίως στον ελκτικό της όρο, ώστε να καταστεί δυνατό να περιγραφούν με μεγαλύτερη ακρίβεια αυτού του είδους τα συστήματα.

Ένα σημαντικό μειονέκτημα των καταστατικών εξισώσεων και κυρίως αυτών που έχουν δεχθεί τροποποιήσεις με εισαγωγή σε αυτές μίας, δύο ή περισσότερων προσαρμόσιμων παραμέτρων, είναι το γεγονός ότι απαιτείται η γνώση των αντίστοιχων πειραματικών δεδομένων της ισορροπίας φάσεων που εξετάζεται, για να γίνει ο προσδιορισμός των παραμέτρων και να επιτευχθεί η περιγραφή της ισορροπίας. Με άλλα λόγια, αυτά τα μοντέλα μπορούν να επιτύχουν πολύ καλή περιγραφή της ισορροπίας φάσεων, αλλά δεν είναι δυνατή η πρόρρηση αυτής. Προς αυτή την κατεύθυνση, δηλ. στο να υπάρχει η δυνατότητα της πρόρρησης με τις κυβικές καταστατικές εξισώσεις, επιχειρήθηκε ο συνδυασμός τους με μοντέλα υπολογισμού της περίσσειας ελεύθερης ενέργειας Gibbs, όπως είναι τα NRTL, Wilson και UNIQUAC και το μοντέλο συνεισφοράς ομάδων UNIFAC, οπότε καταστρώθηκαν τα αποκαλούμενα EoS/G<sup>F</sup> μοντέλα, τα οποία εν μέρει καταφέρνουν να προβλέψουν τις ισορροπίες φάσεων τόσο των απλών μη πολικών συστημάτων, όσο και πιο πολύπλοκων συστημάτων (πολικές ενώσεις, πολύ ασύμμετρα συστήματα).

Όλα τα προαναφερόμενα μοντέλα μπορούν να χρησιμοποιηθούν και στην περίπτωση της περιγραφής ισορροπιών φάσεων συστημάτων που περιέχουν υπερκρίσιμα ρευστά. Μάλιστα οι κυβικές καταστατικές δίνουν πολύ καλά αποτελέσματα σε σχετικά συμμετρικά συστήματα, ενώ η επίδοσή τους σε ασύμμετρα συστήματα είναι σχετικά ικανοποιητική, ανάλογα με το είδος της εξεταζόμενης ισορροπίας, τις ενώσεις που απαρτίζουν το εκάστοτε σύστημα και το είδος της τροποποίησης που έχει γίνει στην καταστατική που χρησιμοποιείται. Μια από τις πιο ενδιαφέρουσες αλλά και πιο δύσκολες προς μοντελοποίηση ισορροπίες είναι η ισορροπία στερεού – υγρού – αερίου ενός δυαδικού συστήματος υπερκρίσιμου ρευστού. Ακριβώς εξαιτίας της πολυπλοκότητας αυτής της ισορροπίας, έχουν γίνει πολύ λίγες προσπάθειες για τη μοντελοποίηση αυτής της ισορροπίας πολύ ασύμμετρων συστημάτων του διοξειδίου του άνθρακα.

Στόχος της παρούσας διδακτορικής διατριβής είναι να διερευνηθεί η δυνατότητα ανάκτησης εκχυλίσματος με αντιοξειδωτική δράση από ένα

φαρμακευτικό βότανο της ελληνικής γης (Δίκταμο Κρήτης), χρησιμοποιώντας την τεχνική της Υπερκρίσιμης Εκχύλισης. Παράλληλα μελετάται η ισορροπία φάσεων στερεού – υγρού – αερίου συστημάτων του διοξειδίου του άνθρακα με ενώσεις που είτε απαντώνται στα βότανα είτε αποτελούν πρόδρομες ενώσεις των αντιοξειδωτικών και επιχειρείται η θερμοδυναμική μοντελοποίησή της με σκοπό την απόκτηση δεδομένων για χρήση τους σε προσομοιωτές των διεργασιών της Υπερκρίσιμης εκχύλισης ή άλλων εφαρμογών της υπερκρίσιμης τεχνολογίας. Πιο συγκεκριμένα:

Στο 1<sup>ο</sup> κεφάλαιο της παρούσας διατριβής παρουσιάζονται αρχικά οι ιδιότητες και τα πλεονεκτήματα των υπερκρίσιμων ρευστών και ειδικότερα του CO<sub>2</sub>. Επιπλέον, στο συγκεκριμένο κεφάλαιο αναφέρονται συνοπτικά και μερικές ενδιαφέρουσες εφαρμογές της υπερκρίσιμης τεχνολογίας, δίνοντας έμφαση στην υπερκρίσιμη εκχύλιση.

Στο 2<sup>ο</sup> κεφάλαιο της διατριβής παρουσιάζεται η μελέτη της δυνατότητας ανάκτησης εκχυλίσματος με αντιοξειδωτική δράση, χρησιμοποιώντας την Υπερκρίσιμη Εκχύλιση, από το δίκταμο, το οποίο επιλέχθηκε επειδή είναι ένα ελληνικό βότανο, που αυτοφύεται στα βουνά της Κρήτης, αλλά και για τις φαρμακευτικές ιδιότητες που του αποδίδονται. Για την πραγματοποίηση της διεργασίας χρησιμοποιείται μια εργαστηριακής κλίμακας συσκευή, όπου μελετάται η επίδραση της πίεσης και η χρήση συνδιαλύτη στην παραλαβή και την αντιοξειδωτική δράση του προϊόντος. Επίσης γίνεται σύγκριση μεταξύ της Υπερκρίσιμης Εκχύλισης και των συμβατικών μεθόδων ανάκτησης (υγρή εκχύλιση, υδροαπόσταξη) τόσο στην απόδοση όσο και στην ποιότητα του προϊόντος, ενώ μελετάται και συνδυασμός της υγρής εκχύλισης με την υπερκρίσιμη εκχύλιση με σκοπό την παραγωγή ενός όσο το δυνατόν πιο ποιοτικού προϊόντος.

Στο 3<sup>ο</sup> κεφάλαιο παρουσιάζεται, μέσω των αντίστοιχων διαγραμμάτων P - T, η ισορροπία φάσεων στερεού – υγρού – αερίου δυαδικών συστημάτων διοξειδίου του άνθρακα, η οποία προσδιορίζεται πειραματικά με οπτική μέθοδο. Τα πειράματα πραγματοποιούνται σε εργαστηριακής κλίμακας συσκευή, η οποία φέρει κελί ισορροπίας, κατάλληλο για μετρήσεις με οπτικές μεθόδους σε υψηλές πιέσεις. Τα συστήματα που μελετώνται είναι συστήματα φυσικών ενώσεων που είτε είναι πρόδρομες ενώσεις και φέρουν τις βασικές δομικές μονάδες των αντιοξειδωτικών ενώσεων (ναφθαλένιο, φαινανθρένιο, βενζοϊκό οξύ), είτε εμπεριέχονται αυτούσιες στα φυτικά υποστρώματα (λιπαρά οξέα, όπως το στεατικό οξύ και το παλμιτικό οξύ).

Στο 4<sup>ο</sup> κεφάλαιο επιχειρείται η θερμοδυναμική μοντελοποίηση (περιγραφή) της ισορροπίας στερεού – υγρού – αερίου των δυαδικών συστημάτων του

διοξειδίου του άνθρακα που αναφέρθηκαν προηγουμένως και τα οποία μελετήθηκαν πειραματικά, χρησιμοποιώντας την καταστατική εξίσωση PR, τροποποιημένη με την εισαγωγή μιας ή δυο προσαρμόσιμων παραμέτρων στους όρους της. Επιπροσθέτως, ακολουθείται μια διαφορετική προσέγγιση στη μεθοδολογία προσδιορισμού των παραμέτρων σε σχέση με τη συνήθη μεθοδολογία, δηλ. χρησιμοποιούνται πειραματικά δεδομένα από όλη την καμπύλη ισορροπίας και όχι μόνο ένα σημείο (UCEP). Παράλληλα, διερευνάται η δυνατότητα πρόρρησης της ισορροπίας, χρησιμοποιώντας ένα νέο μοντέλο πρόρρησης (EoS/G<sup>E</sup>μοντέλο), το UMR-PRU, το οποίο αναπτύχθηκε από την ερευνητική ομάδα του ΕΘΦΜ του ΕΜΠ, και στο οποίο ο ελκτικός όρος της καταστατικής εξίσωσης PR τροποποιήθηκε κατάλληλα σε συνδυασμό με το μοντέλο UNIQUAC. Επιπλέον, σε αυτήν την περίπτωση, διερευνάται η επίδοση του μοντέλου στην περιγραφή της ισορροπίας, όταν τροποποιείται και ο απωστικός όρος με παρόμοιο τρόπο όπως και στην περίπτωση της καταστατικής εξίσωσης PR, δηλ. με την εισαγωγή μιας επιπλέον παραμέτρου. Τέλος, συνοψίζονται τα βασικά συμπεράσματα, παρατίθεται η χρησιμοποιηθείσα βιβλιογραφία και τα παραρτήματα στα οποία δίνονται επιπλέον πληροφορίες για ορισμένα στοιχεία της διατριβής που μπορεί να διευκολύνουν τον αναγνώστη που θέλει να εμβαθύνει σε αυτά.



## **ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1<sup>ο</sup>:**

# **ΥΠΕΡΚΡΙΣΙΜΑ ΡΕΥΣΤΑ – ΥΠΕΡΚΡΙΣΙΜΗ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑ**

## 1.1 ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Τις τελευταίες δεκαετίες έχει παρατηρηθεί η στροφή των καταναλωτών προς προϊόντα πιο υγιεινά και πιο «φιλικά» στο περιβάλλον. Αυτή η τάση οδήγησε την επιστήμη, αλλά και τη βιομηχανία, να διερευνήσει εναλλακτικές μεθόδους παραγωγής πιο φυσικών προϊόντων, αλλά και μεθόδους οι οποίες θα είναι λιγότερο ενεργοβόρες και λιγότερο ρυπογόνες, ούτως ώστε να συμβάλλουν στην προστασία του περιβάλλοντος. Μια από αυτές τις εναλλακτικές τεχνολογίες αποτελεί η τεχνολογία των υπερκρίσιμων ρευστών, η οποία τυγχάνει πολλών εφαρμογών, όπως είναι οι διεργασίες διαχωρισμού (κυρίως η εκχύλιση), οι χημικές διεργασίες, οι διεργασίες βαφής υλικών, οι διεργασίες παραγωγής υπέρλεπτων σωματίων κ.α. Όμως αξίζει να σημειωθεί ότι η πλειονότητα των εφαρμογών έχει μελετηθεί σε ερευνητικό και ακαδημαϊκό επίπεδο, ενώ η βιομηχανική χρήση τους δεν έχει τύχει ακόμη ευρείας διάδοσης λόγω του υψηλού πάγιου κόστους, παρά μόνο σε πολύ μεγάλης δυναμικότητας εφαρμογές (χημικές βιομηχανίες, παραγωγή ντεκαφεϊνέ) ή σε εφαρμογές μικρής κλίμακας για την παραγωγή υψηλής προστιθέμενης αξίας προϊόντων (π.χ. φαρμακευτικές ουσίες, αρώματα, αντιοξειδωτικά κτλ).

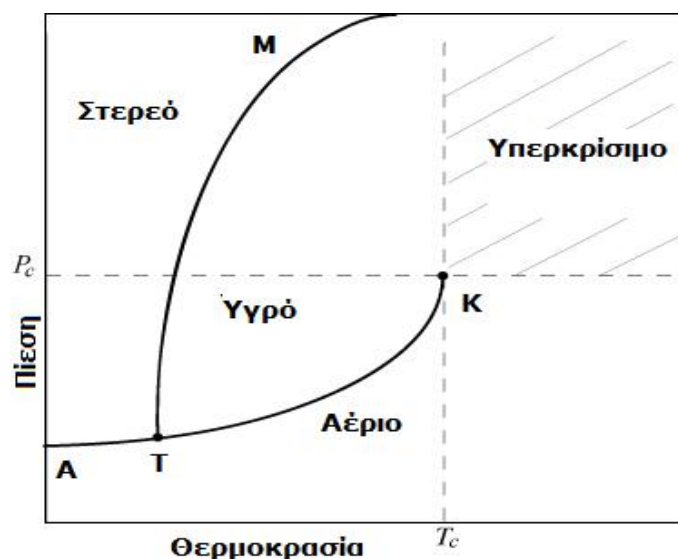
Στη συνέχεια, θα παρουσιαστούν οι ιδιότητες των υπερκρίσιμων ρευστών, και θα αναφερθούν με σύντομο τρόπο οι κύριες εφαρμογές τους, όπου θα δοθεί περισσότερη έμφαση στην υπερκρίσιμη εκχύλιση (ΥΕ).

## 1.2 ΥΠΕΡΚΡΙΣΙΜΑ ΡΕΥΣΤΑ

### 1.2.1 ΟΡΙΣΜΟΣ ΥΠΕΡΚΡΙΣΙΜΟΥ ΡΕΥΣΤΟΥ

Το διάγραμμα φάσεων σε προβολή P – T μιας καθαρής ουσίας, εικονίζεται στο σχήμα 1.1. Η καμπύλη AT παριστάνει την καμπύλη εξάχνωσης, όπου συνυπάρχουν η ατμώδης και η στερεή φάση. Η καμπύλη TK παριστάνει την καμπύλη τάσης ατμών, όπου συνυπάρχουν η υγρή και η ατμώδης φάση. Τέλος, η καμπύλη TM παριστάνει τη συνύπαρξη στερεού και υγρού και ονομάζεται καμπύλη τήξης (Τασιός 2001). Επιπλέον στο σχήμα φαίνονται οι περιοχές όπου η ουσία είναι σε στερεή, υγρή, αέρια ή υπερκρίσιμη φάση. Το σημείο T, όπου συναντώνται οι τρεις καμπύλες αλλαγής φάσης, ονομάζεται τριπλό σημείο, ενώ το σημείο K ονομάζεται κρίσιμο σημείο. Το συγκεκριμένο σημείο παριστά εκείνες τις τιμές της πίεσης και της θερμοκρασίας πάνω από τις οποίες δεν διαχωρίζονται η υγρή με την αέρια φάση της ουσίας και κατ' επέκταση οι ιδιότητές τους ταυτίζονται (Τασιός

2001). Οι τιμές αυτές ονομάζονται κρίσιμες τιμές πίεσης και θερμοκρασίας της καθαρής ουσίας και συμβολίζονται ως  $T_c$  και  $P_c$  αντίστοιχα, ενώ η κατάσταση στην οποία βρίσκεται το ρευστό ονομάζεται κρίσιμη κατάσταση και το ρευστό (πάνω από τις κρίσιμες τιμές) καλείται υπερκρίσιμο ρευστό.



**Σχήμα 1.1.:** Διάγραμμα φάσεων μιας καθαρής ουσίας

**Πίνακας 1.1:** Οι τιμές των κρίσιμων συνθηκών για ορισμένους διαλύτες που μπορούν να χρησιμοποιηθούν ως υπερκρίσιμοι διαλύτες

| Διαλύτης              | Κρίσιμη θερμοκρασία (K) | Κρίσιμη πίεση (bar) |
|-----------------------|-------------------------|---------------------|
| Διοξείδιο του άνθρακα | 304.1                   | 72.8                |
| Νερό                  | 647.3                   | 218.3               |
| Μεθάνιο               | 190.4                   | 45.4                |
| Αιθάνιο               | 305.3                   | 48.1                |
| Προπάνιο              | 369.8                   | 41.9                |
| Αιθυλένιο             | 282.4                   | 49.7                |
| Προπυλένιο            | 364.9                   | 45.4                |
| Μεθανόλη              | 512.6                   | 79.8                |
| Αιθανόλη              | 513.9                   | 60.6                |
| Ισοπροπανόλη          | 508.3                   | 47.0                |
| Βενζόλιο              | 562.1                   | 48.3                |
| Τολουόλιο             | 591.7                   | 40.6                |
| π-Ξυλόλιο             | 616.2                   | 34.7                |
| Εξαφθοριούχο θείο     | 318.9                   | 37.7                |
| Υποξείδιο του αζώτου  | 309.8                   | 71.7                |
| Ξένον                 | 290.0                   | 58.0                |
| Αμμωνία               | 405.6                   | 111.3               |

Κρίσιμες τιμές πίεσης και θερμοκρασίας για ορισμένα ρευστά παρουσιάζονται στον πίνακα 1.1 (Mukhopadhyay 2008, McHugh and Krukonis 1986, Herrero 2006). Στον πίνακα αυτό παρατηρείται ότι οι ελαφρείς υδρογονάνθρακες έχουν σχετικά χαμηλή κρίσιμη πίεση (γύρω στα 50bar), ενώ οι αρωματικοί υδρογονάνθρακες έχουν πολύ υψηλή κρίσιμη θερμοκρασία. Από την άλλη το νερό και η αμμωνία, εξαιτίας της πολικότητάς τους και της δυνατότητας να σχηματίζουν δεσμούς υδρογόνου, έχουν υψηλές τιμές και στα δυο κρίσιμα μεγέθη. Τέλος το διοξείδιο του άνθρακα εμφανίζει σχετικά χαμηλή κρίσιμη τιμή θερμοκρασίας, ενώ η κρίσιμη πίεση του έχει μια μεσαία τιμή.

### 1.2.2 ΡΕΥΣΤΑ ΠΟΥ ΧΡΗΣΙΜΟΠΟΙΟΥΝΤΑΙ ΣΤΗΝ ΥΠΕΡΚΡΙΣΙΜΗ ΚΑΤΑΣΤΑΣΗ

Στη μεγάλη πλειονότητα των εφαρμογών των υπερκρίσιμων ρευστών χρησιμοποιείται το διοξείδιο του άνθρακα. Ένας σημαντικός λόγος είναι, όπως φαίνεται και από τον πίνακα 1.1, η χαμηλή τιμή της κρίσιμης θερμοκρασίας και η σχετικά χαμηλή τιμή της κρίσιμης πίεσης. Άλλα φυσικά χαρακτηριστικά του διοξειδίου του άνθρακα που συνέβαλαν στην προτίμηση των ερευνητών είναι η μη τοξικότητά του, η μη αναφλεξιμότητά του, το γεγονός ότι είναι σχετικά αδρανής αλλά πτητικός διαλύτης, αφού είναι αέριο σε κανονικές συνθήκες, καθώς επίσης και το γεγονός ότι είναι ένας υψηλής καθαρότητας, φθηνός διαλύτης, ο οποίος βρίσκεται σε αφθονία στη φύση (Βουτσάς και Μαγουλάς 2004, Λούλη 2004, Sarkale et al. 2010, Mukhopadhyay 2008). Οι παραπάνω ιδιότητες συνέβαλαν ώστε το διοξείδιο του άνθρακα να θεωρείται ως «πράσινος» διαλύτης. Η διαδεδομένη χρήση του ως υπερκρίσιμος διαλύτης οφείλεται επιπλέον στα χημικά χαρακτηριστικά του, όπως το γεγονός ότι δεν οξειδώνεται, ότι είναι αναμίξιμο σε οποιαδήποτε αναλογία με άλλα αέρια (σε θερμοκρασία πάνω από τους 304K), ότι είναι ένας απρωτικός διαλύτης, ότι αναμιγνύεται με μικρού μεγέθους οργανικά υγρά και ότι έχει πολύ μικρό ιξώδες (Beckman 2004). Η χρήση λοιπόν του διοξειδίου του άνθρακα ως υπερκρίσιμο ρευστό σε διεργασίες έχει ως πλεονέκτημα τα παραγόμενα προϊόντα να είναι χημικώς και φυσικώς αναλλοίωτα καθώς και ελεύθερα διαλύτη, ενώ ταυτόχρονα επιτυγχάνεται ανακύκλωση και επαναχρησιμοποίηση του διαλύτη (Λούλη 2004).

Ένα άλλο ρευστό, η χρήση του οποίου έχει μελετηθεί ως υπερκρίσιμος διαλύτης σε διεργασίες, είναι το νερό. Όπως φαίνεται και στον πίνακα 1.1 το νερό έχει πολύ υψηλές κρίσιμες τιμές, ενώ είναι γνωστή διαβρωτική ένωση, ωστόσο εξαιτίας της ατοξικότητάς του χρησιμοποιείται σε διάφορες εφαρμογές. Επίσης, παρόλο που είναι μια πολική ένωση, στην περιοχή κοντά και πάνω από την

κρίσιμη, συμπεριφέρεται σαν μη πολική ένωση, εξαιτίας της διάσπασης του μορίου σε ιόντα. Κάτι τέτοιο αυξάνει την οξυτήτά του, αλλά έχει βρεθεί ότι παράλληλα αυξάνει σημαντικά η διαλυτική του ικανότητα (Bellisent-Funel 2001).

Άλλα ρευστά που έχουν μελετηθεί ως προς τη δυνατότητα να χρησιμοποιηθούν στην υπερκρίσιμη κατάσταση σε διάφορες διεργασίες είναι οι αλκοόλες (κυρίως μεθανόλη, αιθανόλη), οι ελαφρείς υδρογονάνθρακες (αιθάνιο, αιθυλένιο, προπάνιο), κάποιοι αλογονοϋδρογονάνθρακες, το εξαφθοριούχο θείο, το ξένο, το άζωτο, το υποξειδίο του αζώτου κ.α. Όμως η χρήση των παραπάνω ρευστών στην υπερκρίσιμη τεχνολογία είναι πολύ περιορισμένη καθώς είτε είναι αρκετά εύφλεκτοι, είτε είναι εξαιρετικά επικίνδυνο να προκληθεί έκρηξη (οπότε και χρειάζονται επιπλέον μέτρα ασφάλειας), είτε είναι πολύ ακριβοί (οπότε και ανεβαίνει το κόστος της διεργασίας), είτε τέλος είναι επιβλαβείς για το περιβάλλον (Pasquali et al. 2007).

### 1.2.3 ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ ΥΠΕΡΚΡΙΣΙΜΩΝ ΡΕΥΣΤΩΝ

Τα ρευστά, στην υπερκρίσιμη κατάσταση, έχουν ιδιότητες οι οποίες μοιάζουν τόσο στις ιδιότητες των υγρών όσο και στις ιδιότητες των αερίων με αποτέλεσμα η συμπεριφορά τους να αποτελεί συνδυασμό των δυο. Έτσι φυσικοχημικές ιδιότητες, όπως η πυκνότητα, το ιξώδες και η διαχυτότητα αποκτούν τιμές παραπλήσιες είτε των υγρών είτε των αερίων όπως φαίνεται στον πίνακα 1.2 (Brunner 2005). Με βάση τις τιμές αυτές αλλά και την όλη συμπεριφορά των υπερκρίσιμων ρευστών μπορεί να ειπωθεί ότι ένα υπερκρίσιμο ρευστό έχει:

- (α) χαμηλό ιξώδες, αντίστοιχο των αερίων
- (β) πυκνότητα αντίστοιχη των υγρών
- (γ) διαχυτότητα αντίστοιχη των αερίων (δυο τάξεις μεγέθους μεγαλύτερη των υγρών)
- (δ) σχεδόν μηδενική επιφανειακή τάση

**Πίνακας 1.2:** Τιμές φυσικοχημικών ιδιοτήτων της υγρής, της αέριας και της υπερκρίσιμης κατάστασης

| Κατάσταση ρευστού | Πυκνότητα (g/cm <sup>3</sup> ) | Διαχυτότητα (cm <sup>2</sup> /s) | Ιξώδες (g/cm/s)                |
|-------------------|--------------------------------|----------------------------------|--------------------------------|
| Υγρό              | 0.6 – 1.6                      | (0.2– 2.0) × 10 <sup>-5</sup>    | (0.2 – 3.0) × 10 <sup>-2</sup> |
| Αέριο             | (0.6 – 2.0) × 10 <sup>-3</sup> | 0.1 – 0.4                        | (0.6 – 2.0) × 10 <sup>-4</sup> |
| Υπερκρίσιμο       | 0.2 – 0.9                      | (0.2– 0.7) × 10 <sup>-3</sup>    | (1.0 – 9.0) × 10 <sup>-4</sup> |

Λόγω των παραπάνω ιδιοτήτων τα υπερκρίσιμα ρευστά εμφανίζουν ιδιαίτερα καλή διαλυτική ικανότητα, η οποία μπορεί να ρυθμιστεί ανάλογα με την πίεση ή/και τη θερμοκρασία του ρευστού. Συγκεκριμένα η διαλυτική ικανότητα είναι άξουσα συνάρτηση της πυκνότητας και της διαχυτότητας, αλλά φθίνουσα του ιξώδους και της επιφανειακής τάσης (Βουτσάς και Μαγουλάς 2003). Η επίδραση των ιδιοτήτων αυτών στη διαλυτότητα και την αναμειξιμότητα μεταξύ δυο διαφορετικών μορίων μπορεί να ερμηνευτεί αν ληφθούν υπόψη οι μικροσκοπικοί παράγοντες που τις επηρεάζουν:

(α) Η ένταση των ελκτικών δυνάμεων μεταξύ των μορίων. Όσο πιο ισχυρές είναι οι ελκτικές δυνάμεις μεταξύ των μορίων τόσο πιο εύκολη είναι η διαδικασία της διάλυσης.

(β) Η ύπαρξη κατάλληλων αποστάσεων μεταξύ των μορίων. Επειδή οι δυνάμεις που ασκούνται μεταξύ των μορίων είναι ηλεκτροστατικής φύσεως, η έντασή τους εξαρτάται από την απόσταση μεταξύ των μορίων. Έτσι όσο πιο κοντά είναι τα μόρια, δηλ. όσο πιο μικρή είναι η απόσταση μεταξύ τους, τόσο πιο ισχυρές είναι οι δυνάμεις που ασκούνται, οπότε οι φάσεις γίνονται πιο πυκνές κι έτσι διευκολύνεται η ανάμειξη των μορίων.

(γ) Η κινητικότητα των μορίων. Όσο πιο ευκίνητα είναι τα μόρια μέσα στο διάλυμα τόσο πιο ευνοϊκή γίνεται η ανάμειξη μεταξύ των φάσεων. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα να αυξάνονται οι συντελεστές μεταφοράς μάζας.

(δ) Η αντιστοιχία των μεγεθών των μορίων. Η ομοιομορφία μεταξύ των μεγεθών των μορίων ενός μίγματος οδηγεί στη σχεδόν πλήρη ανάμειξή τους, ενώ η ανομοιομορφία μεγέθους ερμηνεύει φαινόμενα μερικής αναμειξιμότητας.

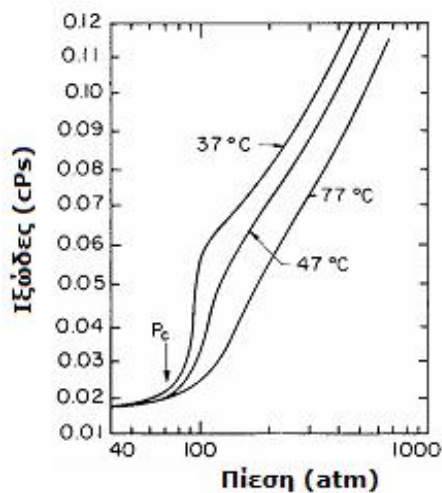
Έχοντας υπόψη τα παραπάνω γίνεται φανερό για ποιούς λόγους τα υπερκρίσιμα ρευστά εμφανίζουν αυτή τη διαλυτική ικανότητα.

Εν συντομία, η πυκνότητα των υπερκρίσιμων ρευστών, που είναι πολύ μεγαλύτερη των αερίων και συγκρίσιμη με εκείνη των υγρών, οδηγεί σε σημαντική διαλυτική ικανότητα, αφού οι αποστάσεις μεταξύ των μορίων είναι σχετικά μικρές με επακόλουθο οι ελκτικές δυνάμεις να είναι αρκετά ισχυρές. Έτσι, στην υπερκρίσιμη περιοχή παρατηρείται ότι αν αυξηθεί ελαφρά η πίεση (με σταθερή θερμοκρασία) ή αν ελαττωθεί ελαφρά η θερμοκρασία (με σταθερή πίεση) τότε η πυκνότητα αυξάνει σημαντικά.

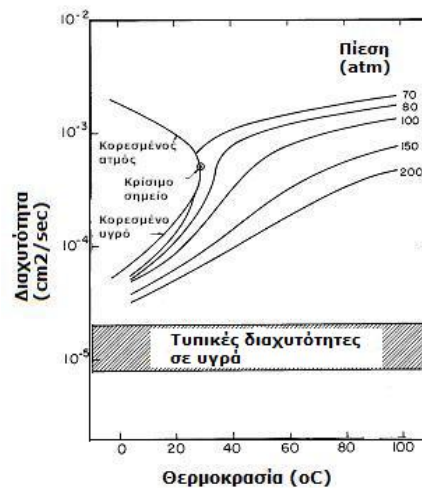
Η διαχυτότητα των υπερκρίσιμων ρευστών, που έχει υψηλές τιμές αντίστοιχες των αερίων, οδηγεί σε υψηλούς συντελεστές μεταφοράς μάζας, κάτι που αυξάνει τη διαλυτική ικανότητα του ρευστού. Στο σχήμα 1.2 παρουσιάζεται το διάγραμμα της διαχυτότητας συναρτήσει της θερμοκρασίας ενός υπερκρίσιμου ρευστού (του διοξειδίου του άνθρακα) για ένα σημαντικό εύρος πιέσεων.

Παρατηρείται ότι ο συντελεστής αυτοδιάχυσης του διοξειδίου του άνθρακα είναι 1-2 τάξεις μεγέθους μεγαλύτερος από το συντελεστή διάχυσης αντίστοιχου μεγέθους ουσιών σε συμβατικούς διαλύτες.

Όπως ήδη έχει αναφερθεί, τα υπερκρίσιμα ρευστά εμφανίζουν σχετικά χαμηλό ιξώδες, ενώ η επιφανειακή τους τάση είναι σχεδόν μηδενική. Αυτές οι τιμές των ιδιοτήτων διευκολύνουν τα ρευστά να διεισδύουν με μεγαλύτερη ευκολία σε πορώδη υλικά και κατ' επέκταση να διαλυτοποιούν ευκολότερα τις προς διάλυση ουσίες. Όπως φαίνεται και στο σχήμα 1.3, το ιξώδες του διοξειδίου του άνθρακα είναι πολύ χαμηλό, ενώ ακόμα και σε υψηλές πιέσεις είναι μικρότερο κατά μια τάξη μεγέθους σε σχέση με το ιξώδες των οργανικών διαλυτών.



**Σχήμα 1.2:** Διάγραμμα της διαχυτότητας του διοξειδίου του άνθρακα ως συνάρτηση της θερμοκρασίας (McHugh and Krukonis 1986)



**Σχήμα 1.3:** Το ιξώδες του διοξειδίου του άνθρακα ως συνάρτηση της πίεσης και της θερμοκρασίας (McHugh and Krukonis 1986)

## 1.3 ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΚΕΣ ΕΦΑΡΜΟΓΕΣ ΥΠΕΡΚΡΙΣΙΜΩΝ ΡΕΥΣΤΩΝ

### 1.3.1 ΕΙΣΑΓΩΓΗ - ΙΣΤΟΡΙΚΗ ΑΝΑΔΡΟΜΗ

Η έρευνα γύρω από τα υπερκρίσιμα ρευστά και τις τεχνολογικές εφαρμογές στις οποίες μπορούν να χρησιμοποιηθούν ξεκίνησε στις αρχές του 19<sup>ου</sup> αιώνα, όπου για πρώτη φορά αναφέρεται η υπερκρίσιμη κατάσταση από τον Baron Gagniard de la Tour το 1822, ο οποίος στην εργασία του πέτυχε να προσδιορίσει το κρίσιμο σημείο μιας ουσίας. Εξαιτίας αυτού, το κρίσιμο σημείο για πολύ καιρό αναφερόταν ως σημείο «Gagniard de la Tour». Στη συνέχεια και μερικές δεκαετίες μετά, επετεύχθη ο πειραματικός προσδιορισμός των κρίσιμων παραμέτρων (θερμοκρασία και πίεση) του διοξειδίου του άνθρακα από τον Andrews, χωρίς όμως να εξειδικεύει τη συμπεριφορά του ρευστού στο κρίσιμο σημείο και στην περιοχή πάνω από αυτό. Η περιγραφή των ιδιοτήτων των υπερκρίσιμων ρευστών και πιο συγκεκριμένα της δυνατότητάς τους να διαλυτοποιούν στερεά και υγρά ήρθε από τους Hannay and Hogarth το 1879, οι οποίοι αναφέρουν ότι σε υψηλές πιέσεις η αιθανόλη διαλυτοποιεί ανόργανα άλατα, τα οποία όμως καθιζάνουν με τη μορφή χιονιού όταν ελαττωθεί η πίεση. Μετά από αυτήν την εργασία των Hannay and Hogarth, πολλοί ερευνητές μελέτησαν τη διαλυτότητα στερεών και υγρών ουσιών σε ρευστά, είτε κοντά είτε πάνω από το κρίσιμο σημείο. Έτσι μέχρι τα μέσα του 20<sup>ου</sup> αιώνα είχε μελετηθεί πειραματικά ένας αρκετά μεγάλος αριθμός συστημάτων, ενώ οι μελέτες συνεχίστηκαν με αμείωτο ρυθμό μέχρι και τα τέλη του αιώνα (Λούλη 2004). Ακόμη και στις μέρες μας, η διαλυτότητα ουσιών σε υπερκρίσιμα ρευστά αποτελεί πεδίο σημαντικής πειραματικής έρευνας.

Όλη αυτή η έρευνα πάνω στη διαλυτότητα των ουσιών σε υπερκρίσιμα ρευστά οδήγησε σε έντονο ενδιαφέρον για μελέτη της πιθανής εφαρμογής τους σε διάφορες διεργασίες, όπως είναι διεργασίες μεταφοράς μάζας, διεργασίες αλλαγής φάσεων, διεργασίες υλικών ή αντιδράσεις. Έτσι τα υπερκρίσιμα ρευστά έχουν μελετηθεί για εφαρμογή τους σε τομείς όπως είναι η τεχνολογία παρασκευής υπέρλεπτων σωματιδίων (κυρίως στη φαρμακευτική), η τεχνολογία πολυμερών, η τεχνολογία περιβάλλοντος (καθαρισμός και αποκατάσταση ρυπασμένων εδαφών κ.α.), οι χημικές αντιδράσεις (υδρογόνωση, αεριοποίηση, οξειδωση κ.α.), οι τεχνολογίες διαχωρισμού (εκχύλιση, χρωματογραφία κ.α.), η τεχνολογία νανοϋλικών κ.α. (Brunner 2010, Bruno and Fly 1991, Knež et al. 2014, Machado et al. 2013). Στη συνέχεια θα αναφερθούν συνοπτικά κάποιες από αυτές τις εφαρμογές, οι οποίες έχουν αναπτυχθεί κυρίως σε ερευνητικό επίπεδο. Μεγαλύτερη έμφαση δίνεται στην τεχνολογία των διαχωρισμών και συγκεκριμένα στην υπερκρίσιμη εκχύλιση (ΥΕ).



### 1.3.2 ΕΦΑΡΜΟΓΕΣ ΣΕ ΧΗΜΙΚΕΣ ΑΝΤΙΔΡΑΣΕΙΣ

Εξαιτίας των μειονεκτημάτων που προκύπτουν από την πραγματοποίηση αντιδράσεων σε περιβάλλον οργανικών διαλυτών (π.χ. τοξικότητα διαλυτών, δυσκολία στον διαχωρισμό των προϊόντων κτλ), μια εναλλακτική πρόταση φαντάζει η αντικατάστασή τους από τα υπερκρίσιμα ρευστά. Οι αντιδράσεις που έχουν μελετηθεί είναι κυρίως:

(α) Βιοχημικές - ενζυματικές, όπου παράγονται μόρια με ιδιαίτερο βιολογικό ενδιαφέρον (Matsuda 2013, Ramsey et al. 2009, Rezaei et al. 2007, Darani and Mozafari 2009, Daintree et al. 2008, Beckman 2004)

(β) Καταλυόμενες (ετερογενείς ή ομοιογενείς) ή μη καταλυόμενες, όπως είναι η υδρογόνωση, η οξειδωση, οι αντιδράσεις Diels–Alder και Friedel-Craft ή ενζυμική υδρόλυση, μετεστεροποίηση, εστεροποίηση και οξειδωση, αντίστοιχα (Daintree et al. 2008, Beckman 2004, Ding et al. 1996)

(β) Εστεροποίησης και μετεστεροποίησης, για την παραγωγή βιοντήζελ, όπου χρησιμοποιείται η υπερκρίσιμη μεθανόλη (Anikeev and Yakovleva 2013, Zeng et al. 2014, de Boer and Bahri 2011) ή άλλες αλκοόλες (Ang et al. 2014, Glisic and Orlović 2014, Andrade et al. 2011, Tan and Lee 2011, Santana et al. 2012).

(γ) Πολυμερισμού και συμπολυμερισμού σε περιβάλλον υπερκρίσιμου διοξειδίου του άνθρακα. Το αέριο λειτουργεί είτε ως διαλύτης (Boyère et al. 2014, Wood et al. 2004, Beckman 2004) είτε ως συμμονομερές (Nalawade et al. 2006, Beckman 2004).

(δ) Οξειδωσης διαφόρων ενώσεων (όπως μεθάνιο, μεθανόλη, αιθανόλη, προπάνιο, αμμωνιά), κυρίως σε υπερκρίσιμο νερό, όπου εξαιτίας των ιδιοτήτων του σε αυτήν την κατάσταση αποτελεί μια καλή εναλλακτική λύση (Brunner 2009, Wang et al. 2011, Ding et al. 1996).

(ε) Διαχείριση αποβλήτων και βιομάζας (κυρίως αεριοποίηση ή οξειδωση), όπου και σε αυτή την περίπτωση ως υπερκρίσιμο ρευστό χρησιμοποιείται το νερό, είτε ως διαλύτης είτε ως αντιδρών. Η διεργασία, εκτός της καταστροφής των αποβλήτων, χρησιμοποιείται και για την παραγωγή βιοκαυσίμων (Qian et al. 2016, Nanda et al. 2016, Prado et al. 2016, Rostagno et al. 2015, Reddy et al. 2014, García Jarana et al. 2008, Arai et al. 2009, Okajima and Sako 2013, Pavlovic et al. 2013).

Η χρήση των υπερκρίσιμων ρευστών πλεονεκτεί έναντι των άλλων, συμβατικών διαλυτών για τους εξής λόγους:

(α) Τα υπερκρίσιμα ρευστά επιτρέπουν την πραγματοποίηση χημικών αντιδράσεων σε μια ομοιογενή φάση, οπότε εξαλείφονται οι περιορισμοί που επιβάλλουν τα φαινόμενα μεταφοράς στις διεπιφάνειες των φάσεων (Βουτσάς και Μαγουλάς

2003). Επιπλέον η αύξηση της μεταφοράς μάζας των αντιδρώντων οδηγεί στην αύξηση του ρυθμού της αντίδρασης (Ramsey et al. 2009).

(β) Με μεταβολή της πίεσης ή/και της θερμοκρασίας, μεταβάλλονται οι σταθερές ισορροπίας και οι συγκεντρώσεις των προϊόντων ή των αντιδρώντων, ελέγχοντας με αυτόν τον τρόπο το ρυθμό των αντιδράσεων (Βουτσάς και Μαγουλάς 2003, Daintree et al. 2008).

(γ) Ο ρυθμός των αντιδράσεων αυξάνεται επίσης λόγω της αυξημένης διαχυτότητας των υπερκρίσιμων ρευστών (Daintree et al. 2008)

(δ) Τα προϊόντα είναι εύκολο να διαχωριστούν από την υπερκρίσιμη φάση, κυρίως με καταβύθισή τους από αυτή (Βουτσάς και Μαγουλάς 2003, Ramsey et al. 2009).

(ε) Εξαιτίας των παραπάνω, οι χημικές αντιδράσεις στις οποίες χρησιμοποιούνται υπερκρίσιμα ρευστά ως διαλύτες είναι λιγότερο ενεργοβόρες σε σχέση με αυτές που πραγματοποιούνται με συμβατικούς οργανικούς διαλύτες (Ramsey et al. 2009).

### 1.3.3 ΕΦΑΡΜΟΓΕΣ ΣΤΗ ΧΡΩΜΑΤΟΓΡΑΦΙΑ

Η χρήση υπερκρίσιμου ρευστού ως κινητή φάση αντί ενός αερίου ή ενός υγρού, αποτελεί τη βασική διαφορά μεταξύ της χρωματογραφίας υπερκρίσιμου ρευστού και της αέριας ή της υγρής χρωματογραφίας. Έτσι η χρωματογραφία υπερκρίσιμου ρευστού εκμεταλλεύεται τις ιδιαίτερες ιδιότητες των υπερκρίσιμων ρευστών, τα οποία μπορούν να δρουν ταυτόχρονα και ως μεταφορείς αλλά και ως διαλύτες των προς ανάλυση ενώσεων (Taylor 2009). Η χρήση των υπερκρίσιμων ρευστών στη χρωματογραφία ξεκινά στις αρχές του 1960, όμως εξαιτίας της ευρείας χρήσης της αέριας και της υγρής χρωματογραφίας, η επιστημονική κοινότητα αντιλήφθηκε τις δυνατότητες και τα πλεονεκτήματα της χρωματογραφίας υπερκρίσιμου ρευστού τη δεκαετία του 1980 (Mc Nally 2006, Taylor 2009). Στο γεγονός αυτό συνέβαλαν και οι ολοένα αυξανόμενες απαιτήσεις της φαρμακοβιομηχανίας για υψηλής απόδοσης εμπλουτισμό, καθαρισμό και διαχωρισμό των δραστικών φαρμακευτικών ενώσεων, αλλά και γενικότερα ανάλυσης των προϊόντων και ελέγχου των μολυντών (Ren-Qi et al. 2012). Τα σημαντικότερα πλεονεκτήματα αυτής της μεθόδου, έναντι των άλλων χρωματογραφιών, είναι τα εξής:

(α) Η χρήση του διοξειδίου του άνθρακα ως υπερκρίσιμου διαλύτη εκμηδενίζει την ανάγκη και το σημαντικό κόστος της διαχείρισης των αποβλήτων των οργανικών διαλυτών, κάτι που συμβαίνει με την υγρή χρωματογραφία (Mc Nally 2006).

(β) Η μεταβολή της θερμοκρασίας ή/και της πίεσης δίνει τη δυνατότητα στη μεταβολή της πυκνότητας, άρα και της διαλυτικής ικανότητας του υπερκρίσιμου διαλύτη, οπότε με αυτόν τον τρόπο μπορεί να ελεγχθεί ο χρόνος έκλουσης των προς ανάλυση ουσιών και να επιτευχθεί καλύτερος διαχωρισμός (Mc Nally 2006).

(γ) Όπως αναφέρθηκε, η μεταβολή στην πυκνότητα μπορεί να επιτευχθεί είτε μεταβάλλοντας την πίεση είτε μεταβάλλοντας τη θερμοκρασία. Ανάλογα λοιπόν του τρόπου μεταβολής της πυκνότητας μπορεί να επιτευχθούν και διαφορετικοί συντελεστές διαχωρισμού, κάτι που δεν μπορεί να γίνει με τις άλλες δυο μεθόδους (Mc Nally 2006).

(δ) Η υψηλότερη διαχυτότητα και το μικρότερο ιξώδες των υπερκρίσιμων ρευστών, σε σχέση με τους υγρούς διαλύτες, μπορεί να οδηγήσει σε μικρότερους χρόνους έκλουσης και σε καλύτερη ανάλυση (Λούλη 2004, Petersson and Markides 1994, Guiochon and Tarafder 2011).

(ε) Η χρήση χαμηλότερων θερμοκρασιών από την αέρια χρωματογραφία, αφενός οδηγεί σε καλύτερο διαχωρισμό, αφετέρου ελαχιστοποιεί την πιθανότητα θερμικής καταστροφής τόσο των προς ανάλυση ουσιών, όσο και των υλικών της στερεάς φάσης (Petersson and Markides 1994).

(στ) Επιπλέον, στη χρωματογραφία υπερκρίσιμου ρευστού, χρησιμοποιούνται πιο αποδοτικές στήλες, ενώ το κόστος της κινητής φάσης είναι χαμηλότερο, σε σχέση με την υγρή χρωματογραφία (Ren-Qi et al. 2012, Guiochon and Tarafder 2011).

Εξαιτίας των πλεονεκτημάτων της αλλά και των προαναφερθέντων απαιτήσεων της βιομηχανίας, η χρωματογραφία υπερκρίσιμου ρευστού άρχισε να χρησιμοποιείται πιο εντατικά με το πέρασμα των ετών, ενώ παράλληλα αναπτύχθηκε και ο αντίστοιχος εξοπλισμός. Η μέθοδος αρχικά χρησιμοποιούνταν με δυο ειδών στήλες: τις τριχοειδείς στήλες και τις στήλες με πληρωτικό υλικό. Οι μεν πρώτες οδηγούν σε μεγάλες αποδόσεις, λειτουργούν σε ήπιες συνθήκες, ενώ μπορεί να χρησιμοποιηθεί ένα μεγάλο πλήθος ανιχνευτών. Οι δε άλλες, προσέφεραν υψηλή εκλεκτικότητα, γρήγορη έκλουση, ενώ μπορούσαν να αναλυθούν υψηλής πολικότητας ενώσεις (Petersson and Markides 1994). Εξαιτίας όμως κάποιων μειονεκτημάτων που προέκυψαν με τη χρήση των τριχοειδών στηλών, στις μέρες μας χρησιμοποιούνται σχεδόν αποκλειστικά οι στήλες με πληρωτικό υλικό (Taylor 2009, Guiochon and Tarafder 2011).

Η χρωματογραφία υπερκρίσιμου ρευστού στις μέρες μας βρίσκει εφαρμογή σε ένα ευρύ φάσμα τομέων, όπως είναι η φαρμακευτική τεχνολογία (Lemasson et al. 2016, Desfontaine et al. 2015, Maftouh et al. 2005, Ren-Qi et al. 2012, de Klerck et al. 2012), η τεχνολογία πολυμερών (Schmitz and Klesper 1990, Takahashi 2013), η ανάλυση λιπαρών σωμάτων, υδατανθράκων και άλλων

φυσικών ουσιών στα τρόφιμα (Laboureur et al. 2015, Hartmann and Ganzera 2015, Señoráns and Ibañez 2002, David et al. 2000, Lesellier 2001, Lafosse et al. 1996, Bernal et al. in press), ακόμα και η ιατροδικαστική επιστήμη (όπου γίνονται κυρίως αναλύσεις σε ναρκωτικές ουσίες και εκρηκτικές ύλες) (Wang et al. 2003, Mc Avoy et al. 1999, Radcliffe 2000).

#### 1.3.4 ΕΦΑΡΜΟΓΕΣ ΣΤΗΝ ΠΑΡΑΓΩΓΗ ΣΩΜΑΤΙΔΙΩΝ

Μια από τις σπουδαιότερες εφαρμογές των υπερκρίσιμων ρευστών (μαζί με την εκχύλιση, όπου θα αναφερθεί σε επόμενη ενότητα) είναι η χρήση τους στην παραγωγή ενώσεων σε υπέρλεπτα σωματίδια, δηλ. σε σωματίδια με πολύ μικρή κοκκομετρία, κυρίως στις βιομηχανίες φαρμάκων, καλλυντικών, τροφίμων και πλαστικών, όπου το μέγεθος των σωματιδίων παίζει καθοριστικό ρόλο στη χρησιμότητα, την ποιότητα και την αποτελεσματικότητα του προϊόντος. Τα σημαντικότερα πλεονεκτήματα που προσφέρουν στην παραγωγή των σωματιδίων οι μέθοδοι των υπερκρίσιμων ρευστών έναντι των συμβατικών (κρυστάλλωση, άλεση, λείανση, χημική καταβύθιση, ξήρανση με ψεκασμό, εξάτμιση), είναι τα εξής:

(α) Η χρήση των υπερκρίσιμων ρευστών, και ιδιαίτερος του διοξειδίου του άνθρακα, έχει ως αποτέλεσμα τις πιο ήπιες συνθήκες λειτουργίας της διεργασίας, την παραγωγή προϊόντων απαλλαγμένων από οργανικούς μολυντές, ενώ παράλληλα δίνεται η δυνατότητα της ανάκτησης και επανακυκλοφορίας του υπερκρίσιμου διαλύτη.

(β) Η μεταβολή της πίεσης ή/και της θερμοκρασίας επιτρέπει τον έλεγχο της διαλυτικής ικανότητας του διαλύτη και της διαχυτότητάς του, οπότε ανάλογα με τις συνθήκες μπορούν να παραχθούν σωματίδια ελεγχόμενης κοκκομετρίας και τύπου.

(γ) Δεν προκύπτουν μηχανικώς κατεστραμμένα προϊόντα, ούτε σωματίδια με μεγάλο μέγεθος ή μεγάλο εύρος κοκκομετρίας, όπως συμβαίνει στις περισσότερες συμβατικές μεθόδους.

Οι διεργασίες που έχουν αναπτυχθεί για την παραγωγή υπέρλεπτων σωματιδίων, με χρήση υπερκρίσιμων ρευστών, μπορούν να χωριστούν σε τρεις κατηγορίες: την κατηγορία όπου το υπερκρίσιμο ρευστό χρησιμοποιείται ως διαλύτης, την κατηγορία όπου το υπερκρίσιμο ρευστό χρησιμοποιείται ως αντιδιαλύτης και την κατηγορία όπου το υπερκρίσιμο ρευστό είναι η διαλυμένη ουσία (Cocero et al. 2009).

Στην πρώτη κατηγορία ανήκει η μέθοδος «Ταχεία εκτόνωση υπερκρίσιμων διαλυμάτων» (Rapid Expansion of Supercritical Solutions, RESS), στην οποία η

προς επεξεργασία ουσία διαλυτοποιείται μέχρι κορεσμού στον υπερκρίσιμο διαλύτη και στη συνέχεια πραγματοποιείται απότομη εκτόνωση μέσω ενός κατάλληλου ακροφυσίου σε χαμηλής πίεσης δοχείο, οπότε και σχηματίζεται η ουσία σε μικροσωματίδια, εξαιτίας της μεταβολής της πυκνότητας του υπερκρίσιμου διαλύτη και κατ' επέκταση της μείωσης της διαλυτικής του ικανότητας οπότε επέρχεται υπερκορεσμός (Jung and Perrut 2001, Pasquali et al. 2007, Pasquali et al. 2006). Το επιθυμητό μέγεθος και σχήμα των σωματιδίων, καθώς και η κατανομή του μεγέθους καθορίζονται από τις παραμέτρους της διεργασίας, όπως είναι η πίεση και η θερμοκρασία του μίγματος του υπερκρίσιμου ρευστού με τη διαλυμένη ουσία, οι διαστάσεις του ακροφυσίου και του δοχείου εκτόνωσης κ.α. (Perrut and Clavier 2003, Pasquali et al. 2006). Η συγκεκριμένη μέθοδος έχει υποστεί διάφορες παραλλαγές εξαιτίας κάποιων περιορισμών, όπως είναι η δυσκολία να ελεγχθεί η κατανομή των σχηματιζόμενων σωματιδίων και το γεγονός ότι οι περισσότερες ενώσεις δεν έχουν μεγάλη διαλυτότητα στους υπερκρίσιμους διαλύτες (Tabernero et al. 2012). Μερικές από αυτές τις παραλλαγές είναι οι: RESS-N, όπου χρησιμοποιείται συνδιαλύτης στο μείγμα του υπερκρίσιμου ρευστού, για να αυξηθεί η διαλυτική του ικανότητα, RESOLV, όπου στο δοχείο εκτόνωσης χρησιμοποιείται υγρός διαλύτης για να μπορεί να ελεγχθεί το μέγεθος των σωματιδίων, RESSAS, η οποία ουσιαστικά είναι παρόμοια με την προηγούμενη τεχνική, αλλά ο υγρός διαλύτης είναι το νερό (Tabernero et al. 2012, Pasquali et al. 2007).

Στη δεύτερη κατηγορία ανήκει η μέθοδος «Ανακρυστάλλωση με αέριο (ή υπερκρίσιμο) αντιδιαλύτη» (GAS ή SAS), στην οποία η προς επεξεργασία ουσία διαλυτοποιείται σε έναν οργανικό διαλύτη και στη συνέχεια ο υπερκρίσιμος διαλύτης (στον οποίο η ένωση πρέπει να είναι ουσιαστικά αδιάλυτη) αναμιγνύεται στο διάλυμα, με αποτέλεσμα αυτό να «διογκώνεται», να μειώνεται η διαλυτική ικανότητα του οργανικού διαλύτη, κι εξαιτίας του υπερκορεσμού να πραγματοποιείται ο σχηματισμός και η καθίζηση των μικροσωματιδίων της ένωσης (Jung and Perrut 2001, Pasquali et al. 2006). Για τη συγκεκριμένη μέθοδο, ανάλογα με τον τρόπο που έρχονται σε επαφή ο υπερκρίσιμος και ο οργανικός διαλύτης, έχουν αναπτυχθεί αρκετές παραλλαγές, όπως η μέθοδος ASES, στην οποία το διάλυμα του οργανικού διαλύτη και της επεξεργαζόμενης ένωσης διέρχεται μέσα από ένα κατάλληλο ακροφύσιο και ψεκάζεται στο συμπιεσμένο υπερκρίσιμο διαλύτη, ενώ στη μέθοδο SEDS το διάλυμα του οργανικού διαλύτη και ο υπερκρίσιμος διαλύτης διέρχονται μέσα από ένα ακροφύσιο με δυο ομόκεντρα περάσματα και αναμιγνύονται στο δοχείο καθίζησης σε ελεγχόμενες συνθήκες πίεσης και θερμοκρασίας (Jung and Perrut 2001, Pasquali et al. 2006). Άλλες μέθοδοι που έχουν αναπτυχθεί χρησιμοποιώντας το υπερκρίσιμο ρευστό ως

αντιδιαλύτη είναι οι PCA και ARISE, οι οποίες είναι στην ουσία παρόμοιες με τις μεθόδους που αναφέρθηκαν παραπάνω (Tabernero et al. 2012).

Στην τρίτη κατηγορία ανήκει η μέθοδος «Σωματίδια από διαλύματα κορεσμένα σε αέριο» (Particles from Gas-Saturated Solutions/Suspensions, PGSS), στην οποία ο υπερκρίσιμος διαλύτης διαλυτοποιείται στο τήγμα ή στο διάλυμα ή στο αιώρημα της προς επεξεργασία ένωσης και στη συνέχεια το μείγμα εκτονώνεται δια μέσου ενός κατάλληλου ακροφυσίου σε ένα δοχείο εκτόνωσης, όπου η ένωση καθιζάνει σε μικροσωματίδια εξαιτίας της απότομης μείωσης της θερμοκρασίας που προέρχεται από την εκτόνωση του υπερκρίσιμου διαλύτη (Nunes and Duarte 2011, Hakuta et al. 2003, Martín and Cocero 2008, Knez 2006). Και αυτή η μέθοδος έχει υποστεί αρκετές τροποποιήσεις, κυρίως για να διευρυνθεί η εφαρμογή της σε όσο το δυνατό περισσότερες κατηγορίες ουσιών αλλά και για να ξεπεραστούν κάποιοι περιορισμοί της. Κάποιες από αυτές τις τροποποιήσεις είναι οι εξής: η μέθοδος CPF όπου η προς επεξεργασία ουσία βρίσκεται σε υγρή μορφή και μετά την επαφή της με τον υπερκρίσιμο διαλύτη εκτονώνεται σε κατάλληλο δοχείο, όπου δημιουργούνται διεσπαρμένα σταγονίδια και όχι μικροσωματίδια (Nunes and Duarte 2011), οι τεχνικές όπου ο υπερκρίσιμος διαλύτης χρησιμοποιείται για να υποβοηθήσει το σχηματισμό σωματιδίων ή σταγονιδίων με ξήρανση με ψεκασμό (μέθοδοι CAN-BD και SAA, όπου τα μικροσωματίδια ή τα σταγονίδια τελικά ξηραίνονται σε ρεύμα θερμού αζώτου (Nunes and Duarte 2011, Pasquali et al. 2007, Pasquali et al. 2006, Tabernero et al. 2012)) και η τεχνική SEA, όπου παρουσιάζει ομοιότητες με την τεχνική SEDS (Nunes and Duarte 2011).

Εκτός από τις μεθόδους των παραπάνω κατηγοριών, έχουν αναπτυχθεί και άλλες μέθοδοι οι οποίες δεν ανήκουν σε αυτές, όπως η μέθοδος DELOS, όπου ο υπερκρίσιμος διαλύτης λειτουργεί ως συνδιαλύτης, και το διογκωμένο διάλυμα εκτονώνεται σε ατμοσφαιρική πίεση, οπότε και σχηματοποιούνται τα μικροσωματίδια της ουσίας που ενδιαφέρει (Nunes and Duarte 2011, Hakuta et al. 2003, Martín and Cocero 2008).

Αξίζει να σημειωθεί ότι όλες οι παραπάνω μέθοδοι έχουν αναπτυχθεί τόσο για την παραγωγή σωματιδίων ελεγχόμενου μεγέθους και τύπου μιας ένωσης, όσο και για την παραγωγή ουσιών με τη μορφή μικροκαψουλών και μικροσφαιρών, για την παραγωγή σύνθετων υλικών, για τη μικροενκαψίλιωση και την επικάλυψη δραστικών ουσιών, αλλά ακόμη και για την ξήρανση ουσιών, αποτελώντας εναλλακτικές λύσεις έναντι των κλασσικών μεθόδων (ξήρανση με ψεκασμό, ξήρανση με λυοφιλίωση, μοριακό εγκλεισμό, συγκρυστάλλωση κ) (Cocero et al. 2009, Fahim et al. 2014, Knež et al. 2015, Jovanović et al. 2004).

## 1.4 ΥΠΕΡΚΡΙΣΙΜΗ ΕΚΧΥΛΙΣΗ

Η υπερκρίσιμη εκχύλιση αποτελεί ίσως την πιο διαδεδομένη εφαρμογή των υπερκρίσιμων ρευστών. Πρόκειται για μια μέθοδο διαχωρισμού, η οποία αποτελεί μια εναλλακτική των συμβατικών μεθόδων διαχωρισμού, όπως είναι η απόσταξη και η εκχύλιση με υγρό οργανικό διαλύτη. Στην υπερκρίσιμη εκχύλιση ο διαλύτης που χρησιμοποιείται βρίσκεται στην υπερκρίσιμη κατάσταση, εξού και η ονομασία της μεθόδου.

Στη συνέχεια γίνεται μια παρουσίαση των αρχών της μεθόδου και των ιδιαίτερων χαρακτηριστικών της, απαριθμούνται εν συντομία τα πλεονεκτήματα και μειονεκτήματα της και αναφέρονται συνοπτικά κάποιες από τις κυριότερες εφαρμογές της.

### 1.4.1 ΑΡΧΗ ΛΕΙΤΟΥΡΓΙΑΣ ΥΠΕΡΚΡΙΣΙΜΗΣ ΕΚΧΥΛΙΣΗΣ

Η διεργασία της υπερκρίσιμης εκχύλισης περιλαμβάνει δυο βασικά στάδια, τα οποία είναι τα εξής (σχήμα 1.4) (Raventós et al. 2002, Pereira and Meireles 2010, Mukhopadhyay 2008):

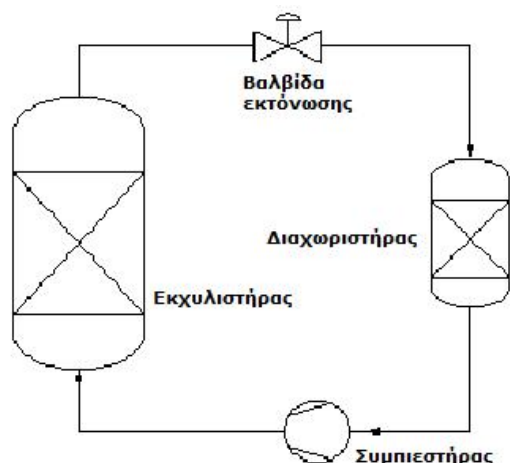
(α) Το πρώτο στάδιο περιλαμβάνει την εκχύλιση. Συγκεκριμένα, μετά την τοποθέτηση της πρώτης ύλης στον εκχυλιστήρα, ο διαλύτης αποκτά υψηλή πίεση και γίνεται υπερκρίσιμος, με τη βοήθεια συμπιεστήρα, και εισέρχεται μέσα στον εκχυλιστήρα όπου και λαμβάνει χώρα η διεργασία.

(β) Το δεύτερο στάδιο περιλαμβάνει την παραλαβή του εκχυλίσματος. Αφού ολοκληρωθεί η εκχύλιση, ο υπερκρίσιμος διαλύτης μαζί με τις εκχυλισμένες ουσίες οδηγούνται στον διαχωριστήρα, όπου με εκτόνωση (δηλ. με πτώση πίεσης και άρα μείωση διαλυτότητας) ή με μεταβολή της θερμοκρασίας, καθιζάνει το επιθυμητό εκχύλισμα, οπότε και παραλαμβάνεται. Ο διαλύτης, σε αέρια φάση πλέον, ανακυκλοφορεί, επανασυμπιέζεται και επαναλαμβάνεται η όλη διεργασία.

Στη συνήθη πρακτική χρησιμοποιούνται περισσότεροι του ενός εκχυλιστήρα (σε παράλληλη λειτουργία) και του ενός διαχωριστήρα (σε σειριακή λειτουργία). Με αυτόν τον τρόπο αυξάνεται η δυναμικότητα και η απόδοση της μεθόδου και παράλληλα επιτρέπεται η κλασμάτωση του παραλαμβανόμενου εκχυλίσματος, μεταβάλλοντας την πίεση ή/και τη θερμοκρασία λειτουργίας της διεργασίας. Έτσι είναι δυνατή η παραλαβή διαφορετικών προϊόντων, τόσο σε υφή, όσο και σε σύσταση και ιδιότητες (Mukhopadhyay 2008). Σε αυτό το μοτίβο, μια εναλλακτική λύση για αύξηση της απόδοσης είναι η σταδιακή αύξηση στην πίεση λειτουργίας

του εκχυλιστήρα σε συνδυασμό με μια συστοιχία διαχωριστήρων, για την κλασμάτωση των προϊόντων (Pereira and Meireles 2010, Reverchon 2006).

Μια επιπλέον λύση για αποδοτικότερη διεργασία, είναι η προσθήκη συνδιαλύτη, ο οποίος συνδράμει στην ευκολότερη διαλυτοποίηση των προς εκχύλιση συστατικών ή στη μεγαλύτερη εκλεκτικότητα του υπερκρίσιμου διαλύτη.



**Σχήμα 1.4:** Διάγραμμα ροής της διεργασίας της υπερκρίσιμης εκχύλισης

#### 1.4.2 ΠΛΕΟΝΕΚΤΗΜΑΤΑ ΥΠΕΡΚΡΙΣΙΜΗΣ ΕΚΧΥΛΙΣΗΣ

Οι ιδιότητες των υπερκρίσιμων ρευστών προσδίδουν στη διεργασία της υπερκρίσιμης εκχύλισης σημαντικά πλεονεκτήματα, τα οποία την καθιστούν μια ενδιαφέρουσα εναλλακτική μέθοδο, έναντι των συμβατικών μεθόδων διαχωρισμού. Τα σπουδαιότερα πλεονεκτήματα παρουσιάζονται στον πίνακα 1.3.

**Πίνακας 1.3:** Τα σημαντικότερα πλεονεκτήματα και μειονεκτήματα της υπερκρίσιμης εκχύλισης

| Πλεονεκτήματα               | Μειονεκτήματα       |
|-----------------------------|---------------------|
| Χαμηλές θερμοκρασίες        | Υψηλές πιέσεις      |
| Πτητικοί, ατοξικοί διαλύτες | Εύφλεκτοι διαλύτες  |
| Μικρή κατανάλωση ενέργειας  | Μεγάλο πάγιο κόστος |
| Εκλεκτικότητα               | Ασυνεχής λειτουργία |



Πιο συγκεκριμένα, η διεργασία της υπερκρίσιμης εκχύλισης συνήθως πραγματοποιείται σε σχετικά χαμηλές θερμοκρασίες, αφού οι υπερκρίσιμοι διαλύτες που χρησιμοποιούνται έχουν χαμηλές τιμές κρίσιμης θερμοκρασίας (Raventós et al. 2002). Αυτό έχει ως επακόλουθο να είναι δυνατή η εκχύλιση θερμοευαίσθητων ουσιών (όπως είναι τα αντιοξειδωτικά, τα αιθέρια έλαια, οι ουσίες με φαρμακευτική δράση κτλ), οι οποίες ούτε καταπονούνται θερμικώς, ούτε διασπώνται, ούτε χάνουν τις δραστικές τους ιδιότητες. Άλλο σημαντικό πλεονέκτημα της υπερκρίσιμης εκχύλισης, που απορρέει από το προηγούμενο, είναι η χαμηλή κατανάλωση ενέργειας, λόγω των χαμηλών θερμοκρασιών που χρειάζονται (Λούλη 2004, Βουτσάς και Μαγουλάς 2003).

Ένα άλλο, σημαντικό πλεονέκτημα της υπερκρίσιμης εκχύλισης είναι η χρήση πτητικών διαλυτών. Όπως έχει ήδη αναφερθεί, ο πλέον χρησιμοποιούμενος υπερκρίσιμος διαλύτης είναι το διοξείδιο του άνθρακα, το οποίο σε συνθήκες περιβάλλοντος είναι αέριο, οπότε απομακρύνεται πολύ εύκολα από το τελικό προϊόν με μια απλή εκτόνωση. Έτσι στα προϊόντα της υπερκρίσιμης εκχύλισης δεν υπάρχουν κατάλοιπα διαλυτών, επομένως είναι πιο «φιλικά» προς τον άνθρωπο και το περιβάλλον, συγκριτικά με τα προϊόντα άλλων μεθόδων. Στην παραπάνω παρατήρηση οδηγεί και το γεγονός ότι στις περισσότερες διεργασίες υπερκρίσιμης εκχύλισης οι χρησιμοποιούμενοι διαλύτες δεν είναι τοξικοί. Επομένως η υπερκρίσιμη εκχύλιση είναι κατάλληλη μέθοδος για εφαρμογή σε τρόφιμα, φάρμακα, καλλυντικά κτλ (Λούλη 2004, Raventós et al. 2002).

Επιπλέον, η υπερκρίσιμη εκχύλιση χαρακτηρίζεται από μεγάλη εκλεκτικότητα, η οποία μπορεί να μεταβληθεί ανάλογα με τις συνθήκες λειτουργίας της διεργασίας, την επιλογή του κατάλληλου υπερκρίσιμου διαλύτη, αλλά και την επιλογή χρήσης ορισμένης (μικρής) ποσότητας πολικού οργανικού συνδιαλύτη. Όπως ήδη έχει αναφερθεί, η κατάλληλη μεταβολή της πίεσης ή/και της θερμοκρασίας μεταβάλλει τη διαλυτική ικανότητα του υπερκρίσιμου διαλύτη, ανάλογα με την προς εκχύλιση ουσία. Επιπλέον, η χρήση ενός πιο πολικού υπερκρίσιμου διαλύτη οδηγεί στην εκχύλιση πιο πολικών ενώσεων. Αυτό μπορεί να επιτευχθεί και με τη χρήση ενός άπολου υπερκρίσιμου διαλύτη, αν σε αυτόν προστεθεί μια μικρή ποσότητα συνδιαλύτη. Ως συνδιαλύτες χρησιμοποιούνται συνήθως πολικές ενώσεις μικρού μοριακού βάρους, οι οποίες αλληλεπιδρούν (είτε μέσω φυσικών δυνάμεων είτε μέσω δεσμών υδρογόνου) με την προς εκχύλιση ένωση (ή ενώσεις) αυξάνοντας έτσι τη διαλυτική ικανότητα των υπερκρίσιμων διαλυτών (Βουτσάς και Μαγουλάς 2003, Λούλη 2004, Raventós et al. 2002).

#### 1.4.3 ΜΕΙΟΝΕΚΤΗΜΑΤΑ ΥΠΕΡΚΡΙΣΙΜΗΣ ΕΚΧΥΛΙΣΗΣ

Εκτός όμως από πλεονεκτήματα, η υπερκρίσιμη εκχύλιση έχει και μειονεκτήματα, τα οποία μάλιστα έχουν σταθεί εμπόδιο στην ευρεία εφαρμογή της διεργασίας στη βιομηχανία. Τα μειονεκτήματα αυτά παρουσιάζονται στον πίνακα 1.3.

Το σημαντικότερο μειονέκτημα της διεργασίας είναι οι υψηλές πιέσεις που χρειάζονται για την εφαρμογή της. Αυτή η απαίτηση έχει ως επακόλουθο το πολύ υψηλό κόστος του εξοπλισμού της διεργασίας, αφού χρειάζεται να χρησιμοποιηθούν ειδικά υλικά συσκευασίας και κατάλληλα συστήματα, για λόγους ασφαλείας. Στα παραπάνω συντελεί και το γεγονός ότι οι περισσότεροι υπερκρίσιμοι διαλύτες, εκτός από το διοξείδιο του άνθρακα, είναι ιδιαίτερα εύφλεκτοι (π.χ. αιθάνιο, αιθυλένιο).

Ένα επιπλέον μειονέκτημα είναι ότι λόγω των υψηλών πιέσεων, όταν προτίθεται να εκχυλιστούν στερεές πρώτες ύλες, η διεργασία δεν μπορεί να είναι συνεχής, με αποτέλεσμα την αύξηση του λειτουργικού κόστους της διεργασίας (Raventós et al. 2002). Το συγκεκριμένο μειονέκτημα, βέβαια, μπορεί να αντιμετωπιστεί με τη χρήση κατάλληλης συστοιχίας εκχυλιστήρων ή/και διαχωριστήρων, οπότε η διεργασία καθίσταται ημισυνεχής.

Τέλος, ένα σημαντικό μειονέκτημα, για το οποίο όμως κατά τη διάρκεια των τελευταίων χρόνων γίνεται σημαντικότερη προσπάθεια να αντιμετωπιστεί, είναι η δυσκολία στην προσομοίωση της διεργασίας της υπερκρίσιμης εκχύλισης, κάτι που απορρέει από τη δυσκολία στη θερμοδυναμική περιγραφή της ισορροπίας φάσεων στην υπερκρίσιμη περιοχή. Αυτό είχε ως αποτέλεσμα την ανάγκη της πραγματοποίησης μεγάλου αριθμού πειραμάτων τόσο διαλυτότητας, όσο και εκχυλίσεων για να προσδιοριστούν εμπειρικά οι βέλτιστες συνθήκες λειτουργίας της εκάστοτε διεργασίας (πίεση, θερμοκρασία, επιλογή μίγματος διαλύτη/συνδιαλύτη, φυσικά χαρακτηριστικά της πρώτης ύλης κ.α.).

#### 1.4.4 ΕΦΑΡΜΟΓΕΣ ΤΗΣ ΥΠΕΡΚΡΙΣΙΜΗΣ ΕΚΧΥΛΙΣΗΣ

Εξαιτίας των πλεονεκτημάτων της διεργασίας, έχει διερευνηθεί η χρήση της σε πάρα πολλές εφαρμογές, οι σημαντικότερες από αυτές αναφέρονται στη συνέχεια:

(α) Εκχύλιση φυτικών πρώτων υλών. Η υπερκρίσιμη εκχύλιση έχει βρει εφαρμογή στην εκχύλιση, παραλαβή, κλασμάτωση και εξευγενισμό βρώσιμων ελαίων από ελαιούχους σπόρους (Martinez and de Aguiar 2014, Raventós et al. 2002,

Reverchon and de Marco 2006), την παραλαβή χρωστικών είτε από βότανα είτε από λαχανικά (Pereira and Meireles 2010, Reverchon and de Marco 2006), την παραλαβή υδατανθράκων (Herrero et al. 2010), την απομάκρυνση καφεΐνης από καφέ ή τσάι (Ramalakshmi and Raghavan 2010, Sahena et al. 2009) κα. Όμως η υπερκρίσιμη εκχύλιση έχει βρει κυριότερη εφαρμογή στην παραλαβή αιθερίων ελαίων (Xu et al. 2011, Fornari et al. 2012, Reverchon and de Marco 2006) και ενώσεων με αντιοξειδωτική ή εν γένει φαρμακευτική δράση από βότανα, φαρμακευτικά φυτά, εσπεριδοειδή και γενικότερα φρούτα ή λαχανικά (Herrero et al. 2015, Chaitanya et al. 2015, de Melo et al. 2014, Rawson et al. 2012, Pereira and Meireles 2010, Uddin et al. 2014, Herrero et al. 2010, Shi et al. 2011, Zuknik et al. 2012).

(β) Εκχύλιση παραπροϊόντων γεωργικής βιομηχανίας. Τα παραπροϊόντα της γεωργικής βιομηχανίας, όπως είναι η ελαιουργία, η οινοποιία, η τοματοποιία, η χυμοποιία περιλαμβάνουν συστατικά υψηλής προστιθέμενης και βιολογικής αξίας, η παραλαβή των οποίων έχει μελετηθεί χρησιμοποιώντας τη μέθοδο της υπερκρίσιμης εκχύλισης (Duba and Fiori 2015, Vardanega et al. 2015, Herrero et al. 2006, Viganó et al. 2015, Wijngaard et al. 2012, Barba et al. 2016)

(γ) Εκχύλιση ζωικών ιστών και προϊόντων. Η υπερκρίσιμη εκχύλιση έχει μελετηθεί εκτενώς για την παραλαβή χοληστερόλης ή άλλων σημαντικών λιπιδίων (όπως είναι τα φωσφολιπίδια και τα ω-3 και ω-6 λιπαρά οξέα) από πληθώρα ζωικών προϊόντων, όπως είναι το κρέας, τα ψάρια, το γάλα ή τα αυγά (Martinez and de Aguiar 2014, Sahena et al. 2009).

(δ) Εκχύλιση από φύκη και μικροφύκη. Τα φύκη και τα μικροφύκη παράγουν έναν σημαντικό αριθμό πολύτιμων συστατικών, όπως είναι τα αντιοξειδωτικά, τα πολυακόρεστα λιπαρά οξέα, άλλες λιπαρές και θρεπτικές ουσίες, καθώς και χρωστικές ενώσεις. Έτσι αποτελούν μια ενδιαφέρουσα εναλλακτική πρώτη ύλη για την παραλαβή αυτών των συστατικών με χρήση της υπερκρίσιμης εκχύλισης (Yen et al. 2015, Herrero et al. 2015, Martinez and Aquilar 2014, Kadam et al. 2013, Crampon et al. 2011, Herrero et al. 2006). Επιπλέον, τα μικροφύκη χρησιμοποιούνται για την παραλαβή λιπαρών με χρήση της υπερκρίσιμης εκχύλισης, τα οποία στη συνέχεια χρησιμοποιούνται για την παρασκευή βιοκαυσίμων (Crampon et al. 2011, Halim et al. 2012).

Όπως γίνεται φανερό από τα παραπάνω, η υπερκρίσιμη εκχύλιση έχει μελετηθεί κυρίως για την παραλαβή πληθώρας ουσιών που έχουν σημαντική προστιθέμενη αξία και μπορούν να χρησιμοποιηθούν στη βιομηχανία τροφίμων είτε για την ποιοτική βελτίωση των οργανοληπτικών χαρακτηριστικών των προϊόντων είτε για τη θρεπτική αναβάθμισή τους, όπως για παράδειγμα τον εμπλουτισμό τους

σε ουσιώδη λιπαρά ή σε αντιοξειδωτικά. Επιπλέον η υπερκρίσιμη εκχύλιση μπορεί να χρησιμοποιηθεί και για την απομάκρυνση μη επιθυμητών ουσιών, με σκοπό και πάλι την ποιοτική αναβάθμιση των προϊόντων. Εξάλλου πολλές από τις προαναφερόμενες ουσίες μπορούν να χρησιμοποιηθούν και από τη φαρμακευτική τεχνολογία, είτε ως δραστικές ουσίες είτε ως έκδοχα για καλύτερη απορροφησιμότητα και βιοδραστικότητα.

Παρόλο όμως το εύρος και τον όγκο των μελετών αλλά και των διπλωμάτων ευρεσιτεχνίας για χρήση της υπερκρίσιμης εκχύλισης η βιομηχανική της εφαρμογή είναι σχετικά περιορισμένη, και αφορά κυρίως την παραγωγή αιθέριων ελαίων, την παραλαβή υψηλής αξίας φυτικών ουσιών (αρωματικές, χρωστικές, φαρμακευτικές), την απομάκρυνση καφεΐνης από καφέ και την παραγωγή εκχυλισμάτων λυκίσκου (Mukhopadhyay 2008). Η μη χρήση της υπερκρίσιμης εκχύλισης οφείλεται στο γεγονός του μεγάλου πάγιου κόστους, το οποίο και αποτελεί την κύρια τροχοπέδη για την εφαρμογή της σε μεγάλη κλίμακα, ενώ υπάρχουν και προβληματισμοί για την κατανάλωση ενέργειας που απαιτείται σε τέτοιου είδους μονάδες, αλλά και για την ασφάλειά τους (Mukhopadhyay 2008).

## **1.5 ΑΛΛΕΣ ΕΦΑΡΜΟΓΕΣ**

Εκτός από τους προαναφερόμενους τομείς, τα υπερκρίσιμα ρευστά και η τεχνολογία τους, βρίσκουν εφαρμογή και σε άλλους τομείς, όπως είναι οι εξής:

A) Η διεργασία της βαφής υλικών, όπου το μείγμα του υπερκρίσιμου ρευστού και της βαφής εισχωρεί στο προς επεξεργασία υλικό, η βαφή προσροφάται, και στη συνέχεια με μέτρια εκτόνωση απομακρύνεται ο υπερκρίσιμος διαλύτης, αφήνοντας τη βαφή πάνω στο υλικό (Marr and Gamse 2000, Montero et al. 2000, Banchero 2012). Με αυτή τη μέθοδο έχει επιτευχθεί η βαφή διαφόρων συνθετικών υλικών, όπως είναι οι ίνες από PET, από πολυπροπυλένιο ή από πολυγαλακτικό οξύ, καθώς και συνθετικά υφάσματα από νάυλον. Παράλληλα προσπάθειες έχουν γίνει και για τη χρήση των υπερκρίσιμων ρευστών στη βαφή φυσικών υφασμάτων (από μετάξι, βαμβάκι ή μαλλί), όπου όμως εξαιτίας της φύσης των βαφών αλλά και του διοξειδίου του άνθρακα, που χρησιμοποιείται ως διαλύτης, έχει αποδειχθεί ότι η διεργασία είναι πολύ δύσκολη (Banchero 2012, Ramsey 2009).

B) Η επεξεργασία πολυμερών, όπου εκτός της σύνθεσης και της παραγωγής πολυμερικών και σύνθετων πολυμερικών σωματιδίων, τα υπερκρίσιμα ρευστά

μπορούν να χρησιμοποιηθούν στην τεχνολογία πολυμερών, όπως είναι η πλαστικοποίηση (plasticization) και η δημιουργία αφρών (foaming) των πολυμερών, ο εμποτισμός (impregnation) τους με μικρού μοριακού βάρους ενώσεις, η δημιουργία πολυμερικών μειγμάτων (blends) (Sauceu et al. 2011, Yoganathan et al. 2010, Nalawade et al. 2006) κ.α. Έτσι τα υπερκρίσιμα ρευστά λειτουργούν ως πλαστικοποιητές, ως παράγοντες αφρισμού ή ως μεταφορείς των προς εμποτισμό δραστικών ουσιών (Nalawade et al. 2006).

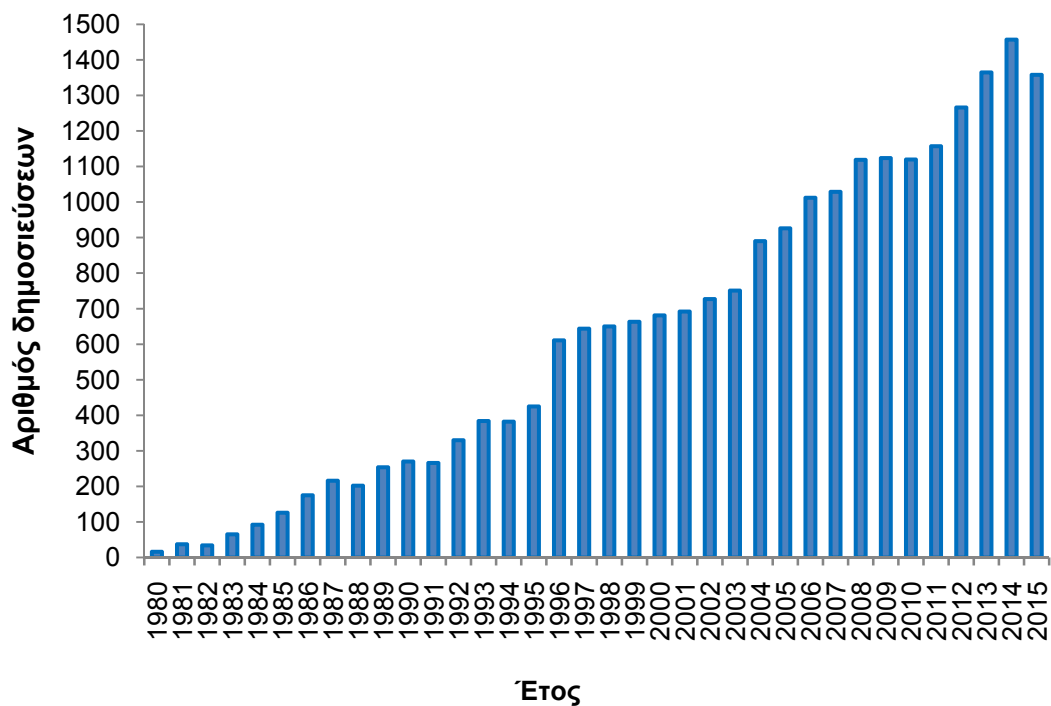
Γ) Η διεργασία παστερίωσης/αποστείρωσης στη βιομηχανία τροφίμων, όπου το υπερκρίσιμο ρευστό χρησιμοποιείται ως μέσο για τη θανάτωση βακτηρίων και спорίων και για την απενεργοποίηση ενζύμων (Perrut 2012, Damar and Balaban 2006, Sahena et al. 2009). Στη διεργασία αυτή, το υπερκρίσιμο ρευστό έρχεται σε επαφή με το προς επεξεργασία υγρό τρόφιμο σε συγκεκριμένες συνθήκες πίεσης και θερμοκρασίας και για ορισμένο χρονικό διάστημα. Με το πέρας της διεργασίας το υπερκρίσιμο ρευστό απομακρύνεται μέσω εκτόνωσης, οπότε και ολοκληρώνεται η διεργασία (Damar and Balaban 2006). Οι μηχανισμοί δράσης του υπερκρίσιμου ρευστού, και συγκεκριμένα του διοξειδίου του άνθρακα, στη θανάτωση ή την αδρανοποίηση των μικροοργανισμών δεν είναι ξεκάθαροι, αλλά έχουν προταθεί διάφοροι, όπως η επίδραση του διοξειδίου του άνθρακα στη μείωση του pH, η φυσική καταστροφή των κυττάρων των μικροοργανισμών, ή η εκχύλιση ενδοκυτταρικών συστατικών, ενώ η απενεργοποίηση των ενζύμων μπορεί να οφείλεται είτε στη μείωση του pH, είτε σε αλλαγές στις διαμορφώσεις των ενζύμων είτε ακόμη στην επίδραση του ίδιου του διοξειδίου του άνθρακα στην ενζυμική δράση (Damar and Balaban 2006). Η χρήση των υπερκρίσιμων ρευστών έχει μελετηθεί για την παστερίωση/αποστείρωση κυρίως χυμών φρούτων και λαχανικών, μύρας και γάλακτος (Damar and Balaban 2006).

## **1.6 ΠΡΟΟΠΤΙΚΕΣ ΤΗΣ ΥΠΕΡΚΡΙΣΙΜΗΣ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑΣ**

Όπως αναφέρθηκε σε προηγούμενες ενότητες η υπερκρίσιμη τεχνολογία έχει τύχει πολύ μεγάλης επιστημονικής μελέτης, κυρίως από τη δεκαετία του 1980 και έπειτα (σχήμα 1.5). Οι κύριοι τομείς εφαρμογής που μελετήθηκαν (και μελετώνται ακόμα και στις μέρες μας), όπως αναφέρθηκε, είναι η υπερκρίσιμη εκχύλιση, οι αντιδράσεις σε περιβάλλον υπερκρίσιμου ρευστού και η παραγωγή υπέρλεπτων σωματιδίων (Schütz 2007). Εξαιτίας των ιδιαίτερων χαρακτηριστικών των υπερκρίσιμων ρευστών, τα τελευταία χρόνια οι επιστήμονες μελετούν τη χρήση τους και σε άλλους τομείς, όπως είναι η βιοτεχνολογία και η βιοϊατρική (π.χ.

παρασκευή μακρομορίων σε 3D μορφή για χρήση στη μηχανική ιστών (García-González et al. 2011, Duarte et al. 2009, Quirk et al. 2004)), η τεχνολογία αγωγών, ημιαγωγών και άλλων ηλεκτρονικών συσκευών (King and Williams 2003), η εκχύλιση βαρέων μετάλλων, ραδιενεργών ουσιών και οργανικών ρύπων από απόβλητα των βιομηχανιών και από μολυσμένα εδάφη και νερά (Marrone et al. 2013, Lin et al 2014, Saldaña et al. 2005, Anitescu and Tavlarides 2006, Babel and Dacera 2006), κ.α. Επιπλέον, στα πλαίσια της πράσινης χημείας, μελετάται η χρήση των υπερκρίσιμων ρευστών σε συνδυασμό με άλλους, νέους «πράσινους» διαλύτες (όπως είναι τα ιοντικά ρευστά) σε διεργασίες διαχωρισμών ή εκχύλισης ή σε αντιδράσεις, με σκοπό την ανάπτυξη βιώσιμων και φιλικών προς το περιβάλλον εφαρμογών (Jutz et al. 2011, Keskin 2008, Fan and Qian 2010).

Όμως εξαιτίας των μειονεκτημάτων που παρατέθηκαν σε προηγούμενη ενότητα, η βιομηχανική εφαρμογή των μελετών και των πατεντών, που έχουν κατά καιρούς δημοσιευθεί (Schütz 2007, McHugh and Krukonis 1986), παραμένει σχετικά περιορισμένη. Παρόλα αυτά υπάρχει προοπτική να ξεπεραστούν αυτά τα προβλήματα. Το εμπόδιο του υψηλού πάγιου κόστους μιας μονάδας, μπορεί να καλυφθεί με παραγωγή προϊόντων υψηλής τιμής πώλησης, ενώ οι προβληματισμοί για την ενέργεια που χρειάζεται για να λειτουργήσει μια μονάδα εκχύλισης μπορούν να καμφθούν, αν ληφθεί υπόψη ότι λόγω των χαμηλών θερμοκρασιών, η ποσότητα της ενέργειας που απαιτείται δεν είναι σημαντική. Επιπλέον, τέτοιες εγκαταστάσεις μπορούν να καταστούν πολύ ασφαλείς με τη χρήση κατάλληλων συστημάτων ρύθμισης των διεργασιών που τις αποτελούν και των συνθηκών λειτουργίας τους (Mukhopadhyay 2008). Εξάλλου, η προοπτική αύξησης των μονάδων που θα χρησιμοποιούν την υπερκρίσιμη τεχνολογία έγκειται και στο γεγονός ότι αυστηροποιούνται οι περιβαλλοντικοί κανονισμοί για τη διάθεση των αποβλήτων, κάτι που δίνει ένα σημαντικό πλεονέκτημα στα υπερκρίσιμα ρευστά, ενώ και οι απαιτήσεις της κοινωνίας για πιο «καθαρά» και πιο «φιλικά» προϊόντα ολοένα αυξάνονται (Λούλη 2004, Βουτσάς και Μαγουλάς 2003). Δεν πρέπει επίσης να ξεχνάμε ότι η σημερινή παγκόσμια οικονομική κατάσταση απαιτεί η επιστήμη και η βιομηχανία να στραφούν προς την καινοτομία και να αναπτύξουν νέες καινοτόμες διεργασίες και προϊόντα· τα υπερκρίσιμα ρευστά μπορούν να παίξουν σημαντικό ρόλο προς αυτή την κατεύθυνση.



**Σχήμα 1.5:** Αριθμός δημοσιεύσεων που αφορούν τη μελέτη εφαρμογής υπερκρίσιμης τεχνολογίας ανά έτος. Πηγή: [www.sciencedirect.com](http://www.sciencedirect.com)





**ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2<sup>ο</sup>:**

**ΥΠΕΡΚΡΙΣΙΜΗ ΕΚΧΥΛΙΣΗ ΔΙΚΤΑΜΟΥ**

## 2.1 ΕΙΣΑΓΩΓΗ

### 2.1.1 ΔΙΚΤΑΜΟΣ

Το φυτό δίκταμος (*Origanum Dictamnus*) (εικ. 2.1, 2.2 από Σχιζοδήμου 2012) είναι πολυετής θαμνώδης πόα, με ύψος περίπου τα 30cm. Έχει ωοειδή, πρασινο-γκρι φύλλα, με ελαφρώς καρδιόσχημη βάση και πλούσια δικτυωτή νεύρωση, οι δυο επιφάνειες των οποίων καλύπτονται από αδενώδεις και μη αδενώδεις διακλαδισμένες τρίχες, οι οποίες θεωρείται ότι είναι η κύρια πηγή του αιθέριου ελαίου του και ότι δρουν προστατευτικά προς το φύλλο, ενώ είναι αυτές που προσδίδουν τη βελούδινη υφή του. Επιπλέον το φυτό διαθέτει πορφυρά βράκτια, από τα οποία φύονται άνθη με ρόδινο χρώμα. Το φυτό είναι ενδημικό της Κρήτης, όπου φύεται σε ορεινές και λοφώδεις περιοχές με ασβεστούχα πετρώματα και σε βραχώδη, σκιερά εδάφη (π.χ. σε φαράγγια ή χαράδρες) και σε υψόμετρο από 300 έως 1500m. Απαντάται σε όλο το νησί, κυρίως όμως στη δυτική πλευρά του. Λόγω της υπερεκμετάλλευσης των παλαιότερων χρόνων ο πληθυσμός του έχει μειωθεί σημαντικά, για αυτό και θεωρείται απειλούμενο είδος και προστατεύεται από τη συνθήκη της Βέρνης, ενώ βρίσκεται και σε οδηγία της Ε.Ε. και επιπλέον όσοι πληθυσμοί βρίσκονται στον εθνικό δρυμό του φαραγγιού της Σαμαριάς προστατεύονται από το νόμο (Liolios et al. 2010, Σχιζοδήμου και Σιούλας 2012, Τεζιάς 2004).



**Εικόνα 2.1:** Δίκταμο Κρήτης



**Εικόνα 2.2:** Άνθος δίκταμου Κρήτη

Για αυτόν τον λόγο, αλλά και για το γεγονός ότι η συλλογή του ήταν δύσκολη κι επικίνδυνη, ο δίκταμος καλλιεργείται συστηματικά από τις αρχές του 1920 (Liolios et al. 2010), με αποκορύφωμα τη δεκαετία του 1980 (Skoula and Kamenopoulos 1996). Περισσότερες πληροφορίες για την καλλιέργεια του δίκταμου στην Ελλάδα βρίσκονται στο Παράρτημα Ι.

### 2.1.2 ΧΡΗΣΕΙΣ ΔΙΚΤΑΜΟΥ

Υπάρχουν αρκετές αναφορές για χρήσεις του δίκταμου τόσο στην αρχαία Ελλάδα (αναφέρεται από τον Όμηρο στη *Ιλιάδα*, από τον Ευρυπίδη σε τραγωδία του, από τον Αριστοτέλη και τον Θεόφραστο σε έργα τους, όπως και από τον Πλούταρχο και τον Διοσκουρίδη, ενώ αναφέρεται ότι το χρησιμοποιούσε ο Ιπποκράτης σαν «πανάκεια» για διάφορες παθήσεις) όσο και αργότερα από Λατίνους συγγραφείς (Κικέρωνας, Βιργίλιος, Πλίνιος) κυρίως για τις θεραπευτικές του ιδιότητες στο έλκος, στις αιμορραγίες από πληγές και στις δυστοκίες (Liolios et al. 2010, Scrubis 1979, Σχιζοδήμου και Σιούλας 2012, Τεζιάς 2004). Σύμφωνα με την εθνοφαρμακολογία, χρησίμευε παλαιότερα ως αντιμικροβιακό, αντισηπτικό, επουλωτικό, πεπτικό, εμμηναγωγό, σπασμολυτικό, καταπραϋντικό των στομαχικών πόνων και των νευρικών διεγέρσεων καθώς και ως αντιεπιληπτικό. Το έγχυμα ή το αφέψημά του μπορούσε να χρησιμοποιηθεί για πονοκεφάλους, νευραλγίες, πονόδοντους, αμυγδαλίτιδες, πονόλαιμους, πόνους στα νεφρά, καθώς και για παθήσεις του ήπατος και του στομάχου, ακόμα και για ανακούφιση από τους πόνους των ρευματισμών. Επίσης επιθέματά του μπορούσαν να χρησιμοποιηθούν για διάφορα δερματικά προβλήματα. Οι παραπάνω μορφές του δίκταμου έχουν παρόμοια χρήση ακόμα και στις μέρες μας (Liolios et al. 2010, Σχιζοδήμου και Σιούλας 2012, Τεζιάς 2004, Skoula and Kamenopoulos 1996).

Επιπλέον, το αιθέριο έλαιο του δίκταμου χρησιμοποιείται στην αρωματοποιία, στην αρωματοθεραπεία, στην κοσμετολογία και στην ποτοποιία. Ενδεικτικά αναφέρεται ότι η πιο γνωστή χρήση του δίκταμου στην ποτοποιία ως αρωματικό είναι αυτή στην παρασκευή του Vermouth της γνωστής μάρκας Martini, από την εταιρεία MARTINI&ROSSI (Liddle et al. 2003, Panesar et al. 2011). Τα τελευταία χρόνια, και λόγω των ιδιοτήτων του αιθέριου ελαίου, ο δίκταμος πωλείται στην εγχώρια αγορά είτε ως αυτούσιο αιθέριο έλαιο είτε ως βάμμα με βιολογικά λάδια, ενώ πωλείται και ως δρόγη. Επίσης χρησιμοποιείται για την παρασκευή βιολογικών καλλυντικών και ειδών προσωπικής υγιεινής.

### 2.1.3 ΜΕΛΕΤΗ ΙΔΙΟΤΗΤΩΝ ΤΩΝ ΣΥΣΤΑΤΙΚΩΝ ΤΟΥ ΔΙΚΤΑΜΟΥ

Εξαιτίας των προαναφερθεισών φαρμακευτικών ιδιοτήτων των παρασκευασμάτων του δίκταμου, οι οποίες οφείλονται κυρίως στα συστατικά του αιθέριου ελαίου του, αλλά και των εκχυλισμάτων του, αρκετές ομάδες ερευνητών έχουν πραγματοποιήσει ένα σημαντικό αριθμό μελετών για τις αντιοξειδωτικές, αντιμικροβιακές, κυτταροτοξικές και φαρμακευτικές ιδιότητες του δίκταμου.

Οι κυριότερες μέθοδοι παραλαβής των συστατικών του δίκταμου είναι η υδροαπόσταξη, η οποία συνήθως πραγματοποιείται με συσκευή τύπου Clevenger (Scrubis 1979, Katsiotis et al. 1986, Economakis et al. 2005, Vokou et al. 1993, Chorianopoulos et al. 2004, Sivropoulou et al. 1996, Daferera et al. 2002, Perakis et al. 2010, Ntalli et al. 2010, Alexopoulos et al. 2011, Konstantopoulou et al. 1992, Liolios et al. 2009), και η κλασσική υγρή εκχύλιση με οργανικούς διαλύτες (Proestos et al. 2006 a, Kouri et al. 2007, Racanicci et al. 2004, Møller et al. 1999, Proestos et al. 2008, Møller et al. 2007, Tsakona et al. 2012, Chatzopoulou et al. 2010, Fokialakis et al. 2007, Zabka et al. 2012, Exarchou et al. 2013, Lagouri et al. 2010, Couladis et al. 2003, Chinou et al. 2007), όπου έχουν χρησιμοποιηθεί ως διαλύτες η μεθανόλη, η αιθανόλη, το διχλωρομεθάνιο, ο οξικός αιθυλεστέρας, ο πετρελαϊκός αιθέρας, η ακετόνη, το εξάνιο και το νερό. Επιπλέον έχει χρησιμοποιηθεί η εκχύλιση με χρήση υπερήχων ή μικροκυμάτων (Proestos et al. 2008, Proestos et al. 2006 b) και σχετικά πρόσφατα η υπερκρίσιμη εκχύλιση (ΥΕ) (Perakis et al. 2010). Περισσότερες πληροφορίες για τα αποτελέσματα των μελετών βρίσκονται στο Παράρτημα Ι.

### 2.1.4 ΣΤΟΧΟΣ

Στην παρούσα εργασία, για την παραλαβή των συστατικών του δίκταμου και τη μελέτη της αντιοξειδωτικής δράσης των προϊόντων, εφαρμόστηκε η υπερκρίσιμη εκχύλιση (ΥΕ), όπου μελετήθηκε η επίδραση της αύξησης της πίεσης λειτουργίας και της προσθήκης συνδιαλύτη. Επιπλέον επιχειρήθηκε μια σύγκριση της ΥΕ με τις συμβατικές μεθόδους παραλαβής εκχυλισμάτων (δηλ. την κλασσική υγρή εκχύλιση και την υδροαπόσταξη), ενώ εξετάστηκε και ο συνδυασμός της κλασσικής υγρής εκχύλισης με την ΥΕ, με σκοπό την παραλαβή προϊόντων εμπλουτισμένων σε αντιοξειδωτικά, κατάλληλων για την εφαρμογή τους στη βιομηχανία φαρμάκων, τροφίμων, καλλυντικών κ.α.

## 2.2 ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

### 2.2.1 ΔΙΕΡΓΑΣΙΕΣ ΑΝΑΚΤΗΣΗΣ

#### 2.2.1.1 Υλικά

Στην παρούσα εργασία χρησιμοποιήθηκε αποξηραμένο δίκταμο Κρήτης, το οποίο προμηθευτήκαμε από την εταιρεία CRETA LtD (Ηράκλειο Κρήτης). Το διοξείδιο του άνθρακα ( $\text{CO}_2$ ) που χρησιμοποιήθηκε ήταν καθαρότητας 99.5% κ.β. και το προμηθευτήκαμε από την εταιρία Air Liquide Hellas (Ασπρόπυργος Αττικής). Ο οργανικός διαλύτης που χρησιμοποιήθηκε ήταν ο οξικός αιθυλεστέρας, της εταιρίας LAB-SCAN (Δουβλίνο, Ιρλανδία), με καθαρότητα 99.8% κ.β.

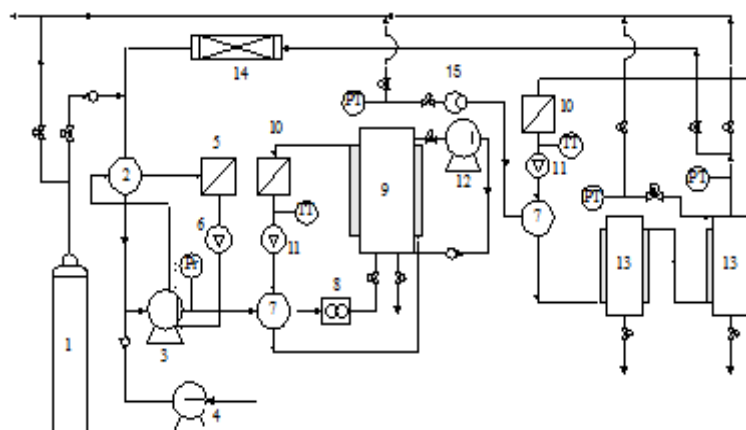
#### 2.2.1.2 Υπερκρίσιμη Εκχύλιση

##### 2.2.1.2.1 Συσκευή και περιγραφή της διεργασίας

Η ημιπilotικής κλίμακας εργαστηριακή συσκευή, στην οποία πραγματοποιήθηκαν όλα τα πειράματα της ΥΕ, είναι το μοντέλο SFE 500 της εταιρείας SEPAREX (Champigneulle, Γαλλία) και εικονίζεται στην εικ. 2.3, ενώ το διάγραμμα ροής παρουσιάζεται στο σχήμα 2.1.



**Εικ. 2.3:** Η συσκευή υπερκρίσιμης εκχύλισης SFE 500 (SEPAREX)



- |                            |                                |                             |
|----------------------------|--------------------------------|-----------------------------|
| 1: φιάλη CO <sub>2</sub>   | 7: θερμαντήρας                 | 13: διαχωριστήρες           |
| 2: συμπυκνωτήρας           | 8: ροόμετρο                    | 14: φίλτρο                  |
| 3: αντλία CO <sub>2</sub>  | 9: εκχυλιστήρας                | 15: βάνα αντεπιστροφής      |
| 4: αντλία συνδιαλύτη       | 10: λουτρό θέρμανσης           | Pr: ρυθμιστής πίεσης        |
| 5: δοχείο ψυκτικού ρευστού | 11: αντλία θερμαντικού ρευστού | PT: ενδεικτικά πίεσης       |
| 6: αντλία ψυκτικού ρευστού | 12: αντλία ανακυκλοφορίας      | TT: ενδεικτικά θερμοκρασίας |

**Σχήμα 2.1:** Διάγραμμα ροής της συσκευής υπερκρίσιμης εκχύλισης SFE 500

Η συσκευή αποτελείται από έναν εκχυλιστήρα όγκου 500mL, μέσα στον οποίο τοποθετείται κυλινδρικό δοχείο όγκου 400mL. Στο συγκεκριμένο δοχείο φορτώνεται κάθε φορά η προς εκχύλιση πρώτη ύλη. Για την καλύτερη κατανομή της ροής του διαλύτη και άρα για αποτελεσματικότερη διεργασία, το δοχείο κλείνεται τόσο στο πάνω όσο και στο κάτω μέρος του με πορώδεις μεταλλικούς δίσκους. Επιπλέον βασικά στοιχεία της συσκευής αποτελούν οι δυο διαχωριστήρες, οι οποίοι είναι δυο δοχεία διαχωρισμού υψηλής απόδοσης, όγκου 18mL το καθένα, τα οποία είναι τοποθετημένα διαδοχικά πάνω στη συσκευή. Τα συγκεκριμένα δοχεία είναι τύπου κυκλώνα, ούτως ώστε να επιτυγχάνεται η καλύτερη δυνατή συλλογή των εκχυλισμάτων. Σημειώνεται ότι τόσο ο εκχυλιστήρας όσο και οι διαχωριστήρες φέρουν διπλά τοιχώματα στα οποία μπορεί να ρέει θερμαντικό ή ψυκτικό ρευστό για τη θέρμανση ή ψύξη τους αντίστοιχα, ανάλογα με τις επιθυμητές συνθήκες του εκάστοτε πειράματος.

Άλλα σημαντικά δομικά στοιχεία της συσκευής αποτελούν μια ρυθμιστική βάνα αντεπιστροφής πίεσης, με την οποία ρυθμίζεται η πίεση μέσα στον εκχυλιστήρα, καθώς και μια βελονοειδής βάνα, με την οποία επιτυγχάνεται η ρύθμιση της πίεσης στον πρώτο διαχωριστήρα. Επιπλέον στο κάτω και πάνω μέρος τόσο του εκχυλιστήρα όσο και των διαχωριστήρων υπάρχουν βάνες για την εκτόνωσή τους. Στο πάνω μέρος της συσκευής υπάρχουν ψηφιακά καταγραφικά, ένα για κάθε δοχείο, ώστε να ελέγχεται η πίεση σε κάθε ένα. Τέλος, κάθε δοχείο

διαθέτει και από ένα ασφαλιστικό πίεσης, για να διασφαλίζεται η σωστή και προπαντός η ασφαλής λειτουργία τόσο των δοχείων, όσο και συνολικά της συσκευής.

Για τη λειτουργία της συσκευής και πιο συγκεκριμένα για τη συμπίεση του διαλύτη, χρησιμοποιούνται μια αντλία μεμβράνης υψηλής πίεσης (DOSAPRO, της εταιρείας Milton Roy) και μια ψυκτική μονάδα (UKT600P, της εταιρείας LAUDA). Επιπλέον για τη θέρμανση του διαλύτη και του εκχυλιστήρα, χρησιμοποιούνται δυο θερμαντικά στοιχεία, ενώ για την ψύξη ή θέρμανση των διαχωριστήρων χρησιμοποιείται μια μικρή μονάδα ψύξης/θέρμανσης της εταιρείας LAUDA. Τέλος, στην περίπτωση που είναι επιθυμητή η χρήση συνδιαλύτη, η προσθήκη του επιτυγχάνεται με μια αντλία εμβόλου, πριν από τη συμπίεση του υπερκρίσιμου διαλύτη.

Αναλυτικά, η διεργασία έχει ως εξής:

Πριν την τοποθέτηση του δοχείου με την πρώτη ύλη μέσα στον εκχυλιστήρα, τόσο αυτός όσο και οι διαχωριστήρες αποκτούν την επιθυμητή σε κάθε περίπτωση θερμοκρασία, μέσω των αντίστοιχων ρευστών από τις θερμαντικές/ψυκτικές μονάδες. Παράλληλα και οι κεφαλές της αντλίας συμπίεσης ψύχονται από την αντίστοιχη μονάδα. Ο λόγος που γίνεται αυτό είναι η διασφάλιση ότι το διοξείδιο του άνθρακα θα παραμένει σε υγρή μορφή κατά τη διάρκεια της συμπίεσης, διότι σε διαφορετική περίπτωση υπάρχει η πιθανότητα να εμφανιστεί το φαινόμενο της σπηλαιώσης.

Όταν οι θερμοκρασίες φτάσουν τις επιθυμητές τιμές, τότε τοποθετείται το γεμισμένο δοχείο μέσα στον εκχυλιστήρα, ο οποίος σφραγίζεται κατάλληλα με ένα έμβολο το οποίο φέρει έναν μεταλλικό δακτύλιο, ένα δακτυλίδι από PTFE και μια βίδα. Η όλη διάταξη εξασφαλίζει ότι ο εκχυλιστήρας κλείνει ερμητικά, άρα δεν θα υπάρχουν διαρροές διοξειδίου του άνθρακα και εκχυλισμένων ουσιών. Στη συνέχεια τροφοδοτείται το διοξείδιο του άνθρακα στις σωληνώσεις της συσκευής, από όπου περνάει πρώτα από έναν εναλλάκτη για να ψυχθεί κατάλληλα και στη συνέχεια οδηγείται στην αντλία όπου συμπιέζεται και ακολούθως περνά μέσα από έναν εναλλάκτη θερμότητας για να αποκτήσει την επιθυμητή θερμοκρασία. Έχοντας αποκτήσει αυτές τις συνθήκες, το διοξείδιο του άνθρακα οδηγείται μέσα στον εκχυλιστήρα με φορά από κάτω προς τα πάνω. Η πίεση μέσα στον εκχυλιστήρα, όπως έχει αναφερθεί, ρυθμίζεται από μια βάνα αντεπιστροφής. Μόλις λοιπόν, η πίεση φτάσει την επιθυμητή τιμή, αυτή η βάνα «ανοίγει» κι επιτρέπει τη ροή του διαλύτη με τις εκχυλισμένες ουσίες. Έτσι το μίγμα του διαλύτη εκτονώνεται προς τους δυο διαχωριστήρες, αφού προηγουμένως περάσει από έναν εναλλάκτη θερμότητας, ώστε να διασφαλιστεί ότι η θερμοκρασία του μίγματος

παραμένει στην επιθυμητή τιμή και ότι δεν θα δημιουργηθεί πάγος μέσα στις σωληνώσεις λόγω της πτώσης πίεσης και ότι δεν θα καθιζάνουν οι επιθυμητές εκχυλισμένες ουσίες, πριν γίνει ο διαχωρισμός στους διαχωριστήρες. Τελικά η παραλαβή του αιθέριου ελαίου γίνεται από το κάτω μέρος του δεύτερου εκχυλιστήρα, ενώ από τον πρώτο συλλέγονται τα πιο βαριά συστατικά που εκχυλίστηκαν. Το διοξείδιο του άνθρακα εξερχόμενο από τον δεύτερο διαχωριστήρα είτε ανακυκλώνεται μέσω ενός φίλτρου καθαρισμού είτε αποβάλλεται στην ατμόσφαιρα.

#### 2.2.1.2.2 Πειραματική διαδικασία

Αρχικά η προς εκχύλιση πρώτη ύλη, που στην περίπτωση της παρούσας εργασίας είναι το δίκταμο, τεμαχίζεται. Αυτό είναι απαραίτητο, καθώς το δίκταμο που προμηθευτήκαμε ήταν με τη μορφή φύλλων (εικ. 2.4). Ο θρυμματισμός χρειάζεται για να μειωθεί το μέγεθος των φύλλων του δίκταμου και για το σπάσιμο των κυτταρικών τοιχωμάτων, ούτως ώστε αφενός να απελευθερωθούν τα αιθέρια έλαια και οι επιθυμητές ουσίες, αφετέρου να διευκολυνθεί η μεταφορά μάζας τους από τα κυτταρικά τοιχώματα προς τον διαλύτη. Κατ' αυτόν τον τρόπο επιτυγχάνεται μεγαλύτερη απόδοση στην ανάκτηση των ελαίων και κατ' επέκταση στη διεργασία. Για τον τεμαχισμό και θρυμματισμό του δίκταμου, χρησιμοποιήθηκε οικιακός κόφτης (blender) της εταιρείας Mullinex, ενώ για τον προσδιορισμό του μεγέθους των κόκκων που προκύπτουν κάθε φορά χρησιμοποιήθηκε μια σειρά από πρότυπα κόσκινα διαφορετικών διαμέτρων.



**Εικ. 2.4:** Αρχική και τελική μορφή (μετά από διαδικασία θρυμματισμού) δείγματος δίκταμου



Με το πέρας της διαδικασίας του θρυμματισμού του δίκταμου, συγκεκριμένη ποσότητα (στην περίπτωση μας 40g) από το υλικό (μέσης κοκκομετρίας 200 $\mu$ m) τοποθετείται μέσα στο δοχείο του εκχυλιστήρα, ανάμεσα σε δυο στρώματα γυάλινων σφαιριδίων μικρής διαμέτρου, όπως φαίνεται στην εικ. 2.5. Η χρήση των σφαιριδίων αφενός έχει στόχο τη μείωση του κενού όγκου στον εκχυλιστήρα, αφετέρου με αυτόν τον τρόπο επιτυγχάνεται ομοιόμορφη κατανομή της ροής του διαλύτη μέσα στο δοχείο.

Στην παρούσα εργασία οι συνθήκες πίεσης και η % περιεκτικότητα του συνδιαλύτη που εξετάστηκαν παρουσιάζονται στον πίνακα 2.1, μαζί με τις υπόλοιπες συνθήκες των πειραμάτων, οι οποίες ελήφθησαν με βάση προγενέστερες εργασίες του ΕΘΦΜ (Perakis et al. 2010, Κατσής 2006). Παράλληλα οι συνθήκες στον πρώτο και στον δεύτερο διαχωριστήρα παρουσιάζονται στον πίνακα 2.2. Οι συγκεκριμένες συνθήκες επιλέχθηκαν με στόχο την όσο το δυνατό καλύτερη κλασμάτωση του μίγματος που εξέρχεται από τον εκχυλιστήρα, με τα πιο βαριά συστατικά (κηροί) να συλλέγονται στον πρώτο και με τα πιο ελαφριά και πτητικότερα (αιθέριο έλαιο) να παραλαμβάνονται στον δεύτερο εκχυλιστήρα. Οι χαμηλές τιμές της θερμοκρασίας και της πίεσης εξασφαλίζουν ακριβώς την καταβύθιση του εκχυλίσματος στον δεύτερο διαχωριστήρα και την αέρια κατάσταση του διοξειδίου του άνθρακα, αφού κύριος σκοπός ήταν η παραλαβή του αιθέριου ελαίου.



**Εικ. 2.5:** Απεικόνιση του δείγματος στο εσωτερικό του εκχυλιστήρα κατά τη διάρκεια των εκχυλίσεων

**Πίνακας 2.1:** Συνθήκες πραγματοποίησης πειραματικών μετρήσεων υπερκρίσιμης εκχύλισης δίκταμου

| Πείραμα | Πίεση (bar) | Θερμοκρασία (°C) | Κοκκομετρία (μm) | Ροή διαλύτη (Kg/h) | Περιεκτικότητα συνδιαλύτη (%) |
|---------|-------------|------------------|------------------|--------------------|-------------------------------|
| SFE - 1 | 100         | 40               | 200              | 2                  | 0                             |
| SFE - 2 | 150         | 40               | 200              | 2                  | 0                             |
| SFE - 3 | 250         | 40               | 200              | 2                  | 0                             |
| SFE - 4 | 100         | 40               | 200              | 2                  | 2                             |
| SFE - 5 | 100         | 40               | 200              | 2                  | 5                             |

**Πίνακας 2.2:** Συνθήκες πραγματοποίησης πειραμάτων στους δυο διαχωριστήρες

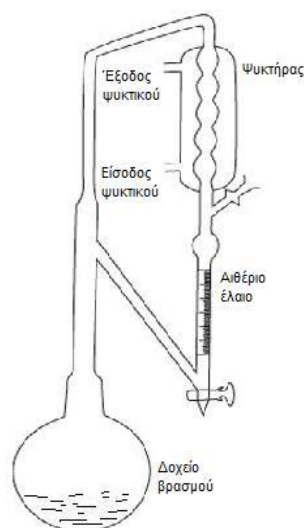
|                         | 1 <sup>ος</sup> Διαχωριστήρας | 2 <sup>ος</sup> Διαχωριστήρας |
|-------------------------|-------------------------------|-------------------------------|
| <b>Πίεση (bar)</b>      | 80                            | 30                            |
| <b>Θερμοκρασία (°C)</b> | 3                             | 3                             |

Επειδή ενδέχεται μέρος των εκχυλισμένων ουσιών να επικάθεται στις σωληνώσεις της συσκευής ή να παρασύρεται με το CO<sub>2</sub> στο περιβάλλον, η μελέτη της εξέλιξης της εκχύλισης πραγματοποιήθηκε με τη μέτρηση της απώλειας του βάρους του εκχυλιστήρα σε τακτά χρονικά διαστήματα. Αυτό σημαίνει ότι ανά τακτά χρονικά διαστήματα η λειτουργία της συσκευής διακοπτόταν, εκτονωνόταν ο διαλύτης από τον εκχυλιστήρα, και το δοχείο ζυγιζόταν μέχρι σταθερού βάρους. Στη συνέχεια επαναλαμβανόταν η πιο πάνω διαδικασία. Η διάρκεια της εκχύλισης ήταν 1h. Τα εκχυλίσματα από το δεύτερο διαχωριστήρα συλλέγονταν σε προζυγισμένα γυάλινα διαφανή μπουκαλάκια με πώμα από τεφλόν και στη συνέχεια, αφού ζυγιζόνταν εκ νέου, φυλάσσονταν στο ψυγείο.

### 2.2.1.3 Υδροαπόσταξη

#### 2.2.1.3.1 Συσκευή Τύπου Clevenger και περιγραφή διεργασίας

Σκαρίφημα της διάταξης που χρησιμοποιήθηκε παρουσιάζεται στο σχήμα 2.2. Η συσκευή αποτελείται από μια σφαιρική γυάλινη φιάλη, στην οποία τοποθετείται η γυάλινη συσκευή τύπου Clevenger (της εταιρείας Winzer Laborglastechnik). Για τη θέρμανση του νερού χρησιμοποιείται θερμαντικό στοιχείο, ενώ για την ομοιόμορφη κατανομή της θερμοκρασίας μέσα στη σφαιρική φιάλη χρησιμοποιείται θερμαινόμενος μανδύας.



**Σχήμα 2.2:** Εργαστηριακή διάταξη απόσταξης τύπου Clevenger

Η διαδικασία της απόσταξης έχει ως εξής:

Το νερό μαζί με το προς εκχύλιση φυτικό υλικό τοποθετούνται στη γυάλινη φιάλη, όπου και θερμαίνονται με τη βοήθεια του θερμαντικού μέσου και του θερμαινόμενου μανδύα. Όταν η θερμοκρασία φτάσει περίπου το σημείο βρασμού του νερού, τότε οι υδρατμοί μαζί με το αιθέριο έλαιο διοχετεύονται μέσω του γυάλινου σωλήνα στο πάνω μέρος του ψυκτήρα, οπότε υγροποιούνται και καταλήγουν στο βαθμονομημένο σωλήνα, όπου σχηματίζονται δυο στοιβάδες: η στοιβάδα του νερού και η στοιβάδα του αιθέριου ελαίου.

#### 2.2.1.3.2 Πειραματική διαδικασία

Αρχικά πριν την εκχύλιση το υλικό μας τεμαχίζεται, με τον ίδιο τρόπο που περιγράφηκε προηγουμένως. Ποσότητα δίκταμου ίση περίπου με 50g τοποθετείται μέσα στη φιάλη μαζί με 500mL νερό. Ο ψυκτήρας συνδέεται με ψυκτική μονάδα (LAUDA) που χρησιμοποιεί ως ψυκτικό μέσο πολυαιθυλενογλυκόλη και λειτουργεί περίπου στους 3 °C. Το νερό θερμαίνεται με τη βοήθεια θερμαντικού μανδύα, ενώ για περισσότερη ομοιομορφία στη θερμοκρασία μέσα στον διαλύτη χρησιμοποιούμε πυρήνες βρασμού. Όταν η θερμοκρασία φτάνει περίπου το σημείο βρασμού του νερού, ξεκινάει η διαδικασία όπως περιγράφηκε παραπάνω. Η συνολική διάρκεια του πειράματος ήταν 4h. Με την ολοκλήρωση της απόσταξης, το αιθέριο έλαιο αποσύρεται με προσοχή με κατάλληλη σύριγγα από το βαθμονομημένο σωλήνα,

τοποθετείται σε γυάλινο μπουκαλάκι με πώμα από τεφλόν, ζυγίζεται και στη συνέχεια τοποθετείται στο ψυγείο.

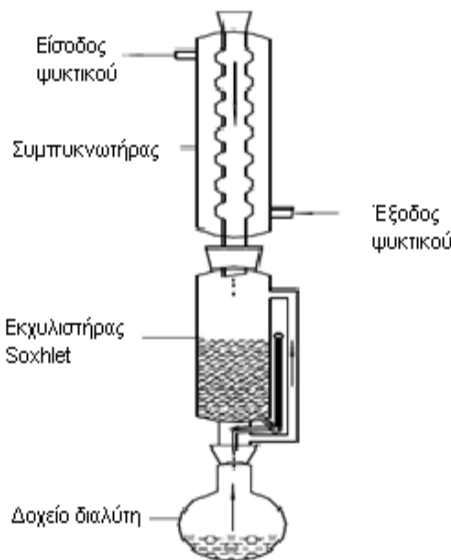
#### 2.2.1.4 Εκχύλιση με υγρό διαλύτη

##### 2.2.1.4.1 Συσκευή Soxhlet και περιγραφή διεργασίας

Σκαρίφημα της εργαστηριακής διάταξης που χρησιμοποιήθηκε, παρουσιάζεται στο σχήμα 2.3. Η συσκευή αποτελείται από μια σφαιρική γυάλινη φιάλη 1L με τρεις λαιμούς. Στο μεσαίο λαιμό τοποθετείται γυάλινος εκχυλιστήρας τύπου Soxhlet, πάνω από τον οποίο εφαρμόζεται γυάλινος ψυκτήρας. Ο εκχυλιστήρας αποτελείται από ένα κεντρικό δοχείο και δυο γυάλινους σωλήνες, ο ένας εκ των οποίων χρησιμεύει στο να διοχετεύει τους ατμούς που παράγονται προς το πάνω μέρος του εκχυλιστήρα, ενώ ο άλλος χρησιμεύει στο να πραγματοποιείται σιφωνισμός, όταν το ρευστό μέσα στον εκχυλιστήρα φτάσει σε έναν ορισμένο όγκο. Για τον έλεγχο της θερμοκρασίας, χρησιμοποιείται κοινό εργαστηριακό θερμόμετρο, το οποίο εφαρμόζεται στη σφαιρική φιάλη. Για τη θέρμανση του διαλύτη χρησιμοποιείται θερμαντικό στοιχείο, ενώ για την ομοιόμορφη κατανομή της θερμοκρασίας μέσα στη σφαιρική φιάλη χρησιμοποιείται θερμαινόμενος μανδύας.

Η διαδικασία της εκχύλισης έχει ως εξής:

Το προς εκχύλιση υλικό τοποθετείται σε ειδικό περιέκτη από διηθητικό χαρτί και στη συνέχεια μέσα στον εκχυλιστήρα. Στη γυάλινη φιάλη τοποθετείται ο διαλύτης που θα χρησιμοποιηθεί, ενώ ο ψυκτήρας συνδέεται με ψυκτική μονάδα (LAUDA). Αφού συναρμολογηθεί η διάταξη, θερμαίνεται ο διαλύτης με τη βοήθεια του θερμαντικού μέσου και του θερμαινόμενου μανδύα. Όταν η θερμοκρασία φτάσει περίπου στη θερμοκρασία βρασμού του διαλύτη, ατμοί του διαλύτη διοχετεύονται μέσω του εξωτερικού σωλήνα του εκχυλιστήρα προς το πάνω μέρος του και εν συνεχεία, περνώντας μέσα από τον ψυκτήρα, γίνεται υγροποίηση και καταλήγει μέσα στον εκχυλιστήρα. Ο υγρός διαλύτης εκχυλίζει το δείγμα, οπότε και χρωματίζεται ανάλογα. Όταν η ποσότητα του διαλύτη φτάσει στο σημείο υπερχειλίσης, πραγματοποιείται σιφωνισμός, οπότε όλη η ποσότητα του μίγματος του διαλύτη με τις εκχυλισμένες ουσίες περνάει μέσα στη γυάλινη φιάλη. Αυτή η διαδικασία επαναλαμβάνεται έως ότου δεν παρατηρείται χρωματισμός του διαλύτη μέσα στον εκχυλιστήρα. Αυτό σημαίνει ότι ο διαλύτης δεν μπορεί να εκχυλίσει άλλη ποσότητα από το δείγμα και τότε η διαδικασία διακόπτεται.



**Σχήμα 2.3:** Εργαστηριακή διάταξη εκχύλισης με εκχυλιστήρα Soxhlet

#### 2.2.1.4.2 Πειραματική διαδικασία

Αρχικά πριν την εκχύλιση το υλικό μας τεμαχίζεται, με τον ίδιο τρόπο που περιγράφηκε προηγουμένως. Ποσότητα δίκταμου ίση περίπου με 7.5g τοποθετείται στον περιέκτη από διηθητικό χαρτί και ύστερα μέσα στον εκχυλιστήρα Soxhlet. Τοποθετούμε μέσα στη γυάλινη φιάλη 150mL οξικού αιθυλεστέρα, ενώ ο ψυκτήρας ψύχεται περίπου στον 1.5 °C.

Ο διαλύτης με τη βοήθεια του θερμαντικού μανδύα θερμαίνεται, ενώ για περισσότερη ομοιομορφία στη θερμοκρασία μέσα στον διαλύτη χρησιμοποιούμε πυρήνες βρασμού. Όταν η θερμοκρασία φτάνει περίπου στους 77°C, που είναι το σημείο βρασμού του οξικού αιθυλεστέρα, ξεκινάει η διαδικασία όπως περιγράφηκε παραπάνω. Η συνολική διάρκεια του πειράματος, που διακόπτεται όταν δεν παρατηρείται χρωματισμός του οξικού αιθυλεστέρα μέσα στον εκχυλιστήρα, είναι περίπου 5.5h.

Στη συνέχεια η σφαιρική φιάλη με το διάλυμα τοποθετείται κατάλληλα σε περιστρεφόμενο εξατμιστήρα, με τη βοήθεια του οποίου εξατμίζεται ο διαλύτης μέχρι να μην υπάρχει εμφανής παρουσία του στο τελικό προϊόν. Το ξηρό εκχύλισμα συλλέγεται και φυλάσσεται στο ψυγείο. Παράλληλα, ο χάρτινος περιέκτης με το υπόλειμμα της εκχύλισης ξηραίνεται σε φούρνο μέχρις σταθερού βάρους, οπότε και ζυγίζεται και φυλάσσεται επίσης στο ψυγείο.

## 2.2.1.5 Συνδυασμός Υγρής Εκχύλισης και Υπερκρίσιμης Εκχύλισης

### 2.2.1.5.1 Πειραματική διαδικασία

Η διαδικασία που ακολουθείται έχει ως εξής: Αρχικά πραγματοποιείται υγρή εκχύλιση με οξικό αιθυλεστέρα και στη συνέχεια το προϊόν της εκχύλισης υπόκειται σε επεξεργασία με Υ.Ε. Πιο συγκεκριμένα, ποσότητα τεμαχισμένου δίκταμου τοποθετείται στον κατάλληλο χάρτινο περιέκτη, ο οποίος στη συνέχεια τοποθετείται μέσα στον εκχυλιστήρα Soxhlet και ξεκινάει η διαδικασία όπως περιγράφηκε στην προηγούμενη ενότητα. Και στη συγκεκριμένη περίπτωση ο διαλύτης που χρησιμοποιείται είναι ο οξικός αιθυλεστέρας. Το τελικό, ξηρό εκχύλισμα, αφού πρώτα τεμαχιστεί σε όσο το δυνατό μικρότερα τεμάχια, τοποθετείται μέσα στον δοχείο του εκχυλιστήρα της συσκευής ΥΕ, όπως έχει περιγραφεί σε προηγούμενη ενότητα. Οι συνθήκες λειτουργίας της διεργασίας ΥΕ είναι αυτές του πειράματος SFE-1, που παρουσιάζονται στον πίνακα 2.1. Η όλη διαδικασία που ακολουθείται είναι αυτή που περιγράφηκε σε προηγούμενη ενότητα, με τη διεργασία να διαρκεί 3h. Τόσο το υπόλειμμα της ΥΕ (σε αυτήν την περίπτωση αυτό είναι που ενδιαφέρει), όσο και τα προϊόντα από τους δυο διαχωριστήρες, συλλέγονται, ζυγίζονται και φυλάσσονται στο ψυγείο μέχρι να αναλυθούν.

## 2.2.2 ΜΕΤΡΗΣΗ ΑΝΤΙΟΞΕΙΔΩΤΙΚΗΣ ΔΡΑΣΗΣ

### 2.2.2.1 Μέθοδος Ελεύθερης Ρίζας DPPH\*

#### 2.2.2.1.1 Θεωρία

Η συγκεκριμένη μέθοδος βασίζεται στην αντίδραση της ελεύθερης ρίζας DPPH\* με το προς μελέτη αντιοξειδωτικό, όπου η ελεύθερη ρίζα δεσμεύεται από το αντιοξειδωτικό, σύμφωνα με την παρακάτω αντίδραση:



Είναι γνωστό ότι η ελεύθερη ρίζα DPPH\* έχει μωβ χρώμα και απορροφά ισχυρά στα 515nm, ενώ το προϊόν της αντίδρασης DPPH-H αποκτά κίτρινο χρώμα και δεν απορροφά σε αυτό το μήκος κύματος. Με βάση αυτήν την αντίδραση είναι δυνατό να μετρηθεί η αντιοξειδωτική δράση ενός εκχυλίσματος παρακολουθώντας την πορεία της αντίδρασης, μετρώντας την απορρόφηση του διαλύματος με ένα φασματοφωτόμετρο UV-Vis. Είναι φανερό ότι όσο προχωράει η αντίδραση, το

διάλυμα θα αποχρωματίζεται και θα απορροφά λιγότερο στο συγκεκριμένο μήκος κύματος.

Η αντιοξειδωτική δράση του μελετούμενου εκχυλίσματος καθορίζεται από την ποσότητα που χρειάζεται από αυτό, ώστε να δεσμευθεί το 50% της αρχικής ποσότητας της ρίζας και εκφράζεται μέσω του δείκτη  $EC_{50}$ . Γίνεται κατανοητό ότι όσο μικρότερος είναι αυτός ο δείκτης, δηλ. όσο μικρότερη ποσότητα από το μελετούμενο εκχύλισμα χρειάζεται, τόσο πιο ισχυρή αντιοξειδωτική δράση έχει.

#### 2.2.2.1.2 Υλικά

Για τη μέτρηση της αντιοξειδωτικής δράσης χρησιμοποιείται η ελεύθερη ρίζα DPPH\* (2,2 Διφαινυλο-1-πικρυλυδραζύλη), η οποία έχει καθαρότητα 95% κ.β. και προέρχεται από την εταιρεία SIGMA – ALDRICH (Steinheim, Γερμανία). Η μεθανόλη που χρησιμοποιήθηκε προέρχεται από την εταιρεία LAB-SCAN (Dublin, Ιρλανδία) και είναι καθαρότητας 98% κ.β. Για τη φασματοσκοπική μέτρηση των εκχυλισμάτων χρησιμοποιήθηκε το φασματοφωτόμετρο UV-Vis V-530 της εταιρείας JASCO Corp. (Τόκυο, Ιαπωνία), κι επιπλέον χρησιμοποιήθηκαν κυψελίδες από χαλαζία με όγκο 4mL. Για λόγους σύγκρισης χρησιμοποιήθηκαν ως αντιοξειδωτικά αναφοράς η καρβακρόλη, καθαρότητας 98% κ.β., της εταιρείας SIGMA – ALDRICH (Steinheim, Γερμανία), η οποία αποτελεί το κύριο συστατικό του αιθέριου ελαίου του δίκταμου, και ένα εμπορικής χρήσης αντιοξειδωτικό, το BHT (butyl – hydroxyl – toluene), καθαρότητας 99% κ.β.

#### 2.2.2.1.3 Πειραματική διαδικασία

Η πειραματική διαδικασία βασίστηκε στη μέθοδο των Brand – Williams et al. 1995. Αρχικά προετοιμάζεται το δείγμα από το εκχύλισμα, ως εξής: Από τον αρχικό περιέκτη λαμβάνεται μια ποσότητα 50 – 100μL, και τοποθετείται σε νέο γυάλινο περιέκτη, οπότε και ζυγίζεται. Στη συνέχεια προστίθεται κατάλληλη ποσότητα μεθανόλης, ανάλογα με τη σύσταση που επιθυμείται να έχει το σχηματιζόμενο διάλυμα. Με αυτόν τον τρόπο παρασκευάζονται 4 ή 5 διαλύματα διαφορετικής συγκέντρωσης του προς εξέταση αντιοξειδωτικού. Παράλληλα, παρασκευάζεται μεθανολικό διάλυμα της ελεύθερης ρίζας DPPH\*, χρησιμοποιώντας 0.0025g σε 100mL διαλύτη. Σημειώνεται ότι λόγω της φύσης της ρίζας, παρασκευάζεται φρέσκο διάλυμα κάθε δυο μέρες.

Στη συνέχεια, 3.9mL από το διάλυμα της ρίζας και 0.1mL από το διάλυμα του εκχυλίσματος τοποθετούνται σε κυψελίδα, η οποία αμέσως τοποθετείται

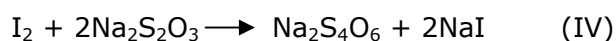
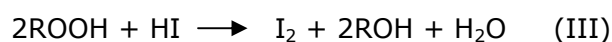
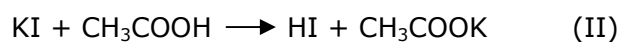
κατάλληλα στο φασματοφωτόμετρο και καταγράφεται η πορεία της αντίδρασης με το χρόνο, μέσω της απορρόφησης του διαλύματος. Η καταγραφή σταματά όταν η ένδειξη της απορρόφησης παραμένει σταθερή στην ίδια τιμή για σημαντικό χρονικό διάστημα. Η ένδειξη του καταγραφικού χρησιμοποιείται για να υπολογιστεί η ποσότητα της ελεύθερης ρίζας η οποία δεν έχει δεσμευτεί από το αντιοξειδωτικό, και εν συνεχεία υπολογίζεται ο δείκτης EC<sub>50</sub> (βλέπε Παράρτημα II).

## 2.2.2.2 Μέθοδος Οξειδωσης Ελαίων

### 2.2.2.2.1 Θεωρία

Η συγκεκριμένη μέθοδος βασίζεται στο γεγονός ότι κατά την αποθήκευσή τους οι λιπαρές ύλες οξειδώνονται εξαιτίας της αλληλεπίδρασής τους με το ατμοσφαιρικό οξυγόνο και παράγονται ελεύθερες ρίζες υδροϋπεροξειδίων, ως πρωτογενή προϊόντα. Ένα εν δυνάμει αντιοξειδωτικό μπορεί να προσφέρει ένα H, οπότε οι ρίζες υδροϋπεροξειδίων μετατρέπονται σε υδροϋπεροξειδία και έτσι εμποδίζεται η διάδοση των αντιδράσεων οξειδωσης (Τσιμογιάννης 2008).

Η πιο διαδεδομένη χημική μέθοδος ποσοτικού προσδιορισμού των υδροϋπεροξειδίων είναι ο Αριθμός Υπεροξειδίων (Peroxide Value PV), μια ιωδομετρική μέθοδος, όπου βασίζεται στην αντίδραση οξειδοαναγωγής των υδροϋπεροξειδίων (ROOH) με το ιόν του ιωδίου (I<sup>-</sup>), οπότε και σχηματίζεται μοριακό ιώδιο (I<sub>2</sub>), το οποίο εν συνεχεία μπορεί να ποσοτικοποιηθεί με τιτλοδότηση με θειοθειικό νάτριο (Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), παρουσία δείκτη αμύλου. Έτσι η συγκέντρωση των υπεροξειδίων είναι ανάλογη της ποσότητας του ιωδίου που έχει προσδιοριστεί. Όλες οι αναφερόμενες αντιδράσεις (II, III, IV) λαμβάνουν χώρα είτε σε διάλυμα διαλυτών οξικού οξέος – χλωροφορμίου είτε σε διάλυμα διαλυτών οξικού οξέος – ισοοκτανίου (Τσιμογιάννης 2008).



Μια άλλη (φυσική) μέθοδος ποσοτικού προσδιορισμού της οξειδωσης των λιπαρών ουσιών είναι η μέθοδος των συζυγών διενίων (Conjugated Dienes CD), η οποία βασίζεται στο γεγονός ότι η πλειοψηφία των σχηματιζόμενων υδροϋπεροξειδίων βρίσκεται σε μορφή συζυγών διενίων. Αυτά απορροφούν στην περιοχή του υπεριώδους (232nm), οπότε με τη βοήθεια ενός φασματοφωτόμετρου UV/Vis καταγράφεται η απορρόφηση και εν συνεχεία με βάση την εξίσωση Beer-46



Lampert υπολογίζονται οι συγκεντρώσεις των συζυγών διενίων (Τσιμογιάννης 2008).

#### 2.2.2.2.2 Υλικά

Η δοκιμή οξειδωσης ελαίου πραγματοποιήθηκε σε πυριατήριο κυκλοφορίας αέρα Heraus, Function Line UT20 και χρησιμοποιήθηκε εξευγενισμένο βαμβακέλαιο της εταιρείας MINEPBA.

Για τη μέθοδο του Αριθμού Υπεροξειδίων (PV) χρησιμοποιούνται υδατικό δ/μα θειοθειικού νατρίου ( $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ ) 0.01N (σε αμπούλες των 0.1mol/L, Dilut-it), κορεσμένο υδατικό δ/μα ιωδιούχου καλίου (KI) της εταιρείας PRS, υδατικό δ/μα αμύλου 5% της εταιρείας Merck, οξικό οξύ της εταιρείας Panreac και χλωροφόρμιο της εταιρείας Merck. Για τη μέθοδο των συζυγών διενίων (CD) χρησιμοποιήθηκαν ισοοκτάνιο και ισοπροπανόλη της εταιρείας Panreac, ενώ χρησιμοποιήθηκε ψηφιακό φασματοφωτόμετρο Unicam Helio sa, της εταιρείας Spectronic unicam EMEA.

#### 2.2.2.2.3 Πειραματική διαδικασία

Η πειραματική διαδικασία βασίστηκε στη μέθοδο που ακολούθησε ο Τσιμογιάννης 2008: Αρχικά παραλαμβάνουμε ποσότητα από το αρχικό εκχύλισμα και αφού διαλυτοποιηθεί στον διαλύτη – φορέα (όπου στη συγκεκριμένη περίπτωση ήταν οξικός αιθυλεστέρας) προστίθεται σε συγκεκριμένη ποσότητα εξευγενισμένου βαμβακελαίου, ώστε η συγκέντρωση του εκχυλίσματος να είναι 200ppm. Στη συνέχεια ο διαλύτης εξατμίζεται με τη βοήθεια ρεύματος αζώτου. Έπειτα το ελαιοδιάλυμα χωρίζεται σε δυο ίσα μέρη και τα προκύπτοντα διαλύματα τοποθετούνται σε δυο ίδιους περιέκτες και έπειτα μέσα στο φούρνο. Η δοκιμή της οξειδωσης λαμβάνει χώρα σε θερμοκρασία 70°C, όπου ανά τακτά χρονικά διαστήματα λαμβάνονται δείγματα του 1g από κάθε περιέκτη.

Για να προσδιοριστεί ο Αριθμός Υπεροξειδίων (PV) μέσα στο ελαιοδιάλυμα εργαζόμαστε ως εξής: Σε περιέκτη τοποθετείται, ζυγισμένη με ακρίβεια, ποσότητα 1g δείγματος και μετά από προσθήκη 20mL μίγματος οξικού οξέος – χλωροφορμίου (3:2) και 0.5mL κορεσμένου διαλύματος KI, αναδεύεται για 1 min και αφήνεται για 5 min σε σκοτεινό μέρος. Ακολουθεί προσθήκη 20mL απιονισμένου νερού και 0.5mL διαλύματος αμύλου και στη συνέχεια το προκύπτον διάλυμα τιτλοδοτείται με διάλυμα θειοθειικού νατρίου μέχρι αποχρωματισμού του

διαλύματος. Με βάση την ποσότητα του διαλύματος θειοθειικού νατρίου που καταναλώθηκε υπολογίζεται ο Αριθμός Υπεροξειδίων (βλέπε Παράρτημα II).

Για τον προσδιορισμό των συζυγών διενίων (CD), παραλαμβάνεται ποσότητα ελαιοδιαλύματος ίση με 50μL και αραιώνεται με ισοοκτάνιο μέχρις όγκου 10mL. Στη συνέχεια το διάλυμα αναδεύεται για 1min και ακολουθεί φασματοφωτομέτρηση στα 232nm. Με βάση την τιμή της απορρόφησης υπολογίζονται τα συζυγή διένια (βλέπε Παράρτημα III).

### 2.2.3 ΧΡΩΜΑΤΟΓΡΑΦΙΚΗ ΑΝΑΛΥΣΗ HPLC

#### 2.2.3.1 Πειραματική Διαδικασία

Η ανίχνευση και ταυτοποίηση των κύριων ουσιών που περιέχονται στο αιθέριο έλαιο των εκχυλισμάτων, πραγματοποιήθηκε με χρήση Υγρής Χρωματογραφίας Υψηλής Πίεσης (HPLC) και βασίστηκε στη μέθοδο των Τσιμογιάννη 2008 και Kouri et al. 2007. Οι αναλύσεις πραγματοποιήθηκαν σε μια διάταξη HPLC, η οποία αποτελούταν από μια βαθμωτή αντλία HP 1100, μια χρωματογραφική στήλη (HypersilC<sub>18</sub> ODS 5μm, 240×4.6mm, της εταιρείας MZ Analysentechnik, Mainz, Γερμανία) και έναν ανιχνευτή διόδου (DAD), της εταιρείας Hewlett Packard (Waldbronn, Γερμανία). Ο διαλύτης έκλουσης αποτελείται από νερό (Α), μεθανόλη (Β) και ακετονιτρίλιο (Γ), το καθένα από τα οποία περιέχει 0.2% τριφθοροοξικό οξύ. Το πρόγραμμα βαθμωτής έκλουσης έχει ως εξής: Η αρχική σύσταση του διαλύτη έκλουσης ήταν 90% (Α), 6% (Β) και 4% (Γ). Με βαθμωτή έκλουση η σύσταση μεταβαλλόταν σε 85% (Α), 9% (Β) και 6% (Γ) μέσα χρόνο 5 min, σε 71% (Α), 17.4% (Β) και 11.6% (Γ) μέσα σε χρόνο 30 min και σε 0% (Α), 85% (Β) και 15% (Γ) μέσα σε χρόνο 60 min. Η ροή του διαλύτη ήταν σταθερή και ίση με 1 mL/min, ενώ η θερμοκρασία της στήλης ρυθμίστηκε στους 30 °C.

Πριν την ανάλυση, κάθε δείγμα εκχυλίσματος διαλυτοποιείται σε μεθανόλη, οπότε σε κάθε περίπτωση προκύπτει κατάλληλης συγκέντρωσης διάλυμα, 50μL από το οποίο εισέρχεται στο σύστημα για να αναλυθεί. Η ταυτοποίηση των κύριων συστατικών επιτεύχθηκε με βάση τους χρόνους έκλουσης σε συνδυασμό με τα ήδη διαθέσιμα UV φάσματα των ουσιών, καθώς και με χρήση εσωτερικών προτύπων.

## 2.3 ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ – ΣΧΟΛΙΑΣΜΟΣ

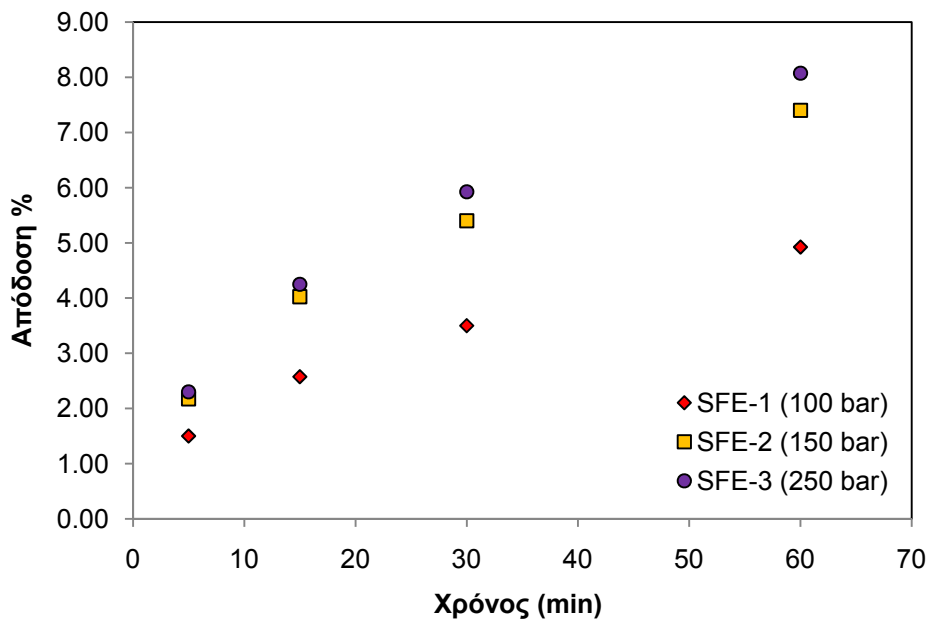
### 2.3.1 ΑΞΙΟΛΟΓΗΣΗ ΜΕΘΟΔΩΝ ΠΑΡΑΛΑΒΗΣ ΕΚΧΥΛΙΣΜΑΤΩΝ

#### 2.3.1.1 Απόδοση Υπερκρίσιμης Εκχύλισης

Τα αποτελέσματα των πειραμάτων της Υπερκρίσιμης Εκχύλισης (ΥΕ), που αφορούν την επίδραση της πίεσης και την προσθήκη συνδιαλύτη στην απόδοση της διεργασίας παρουσιάζονται στα σχήματα 2.4 και 2.5.

#### A) Επίδραση πίεσης

Για να μελετηθεί η επίδραση της πίεσης στην απόδοση της διεργασίας χρησιμοποιήθηκαν τρεις διαφορετικές πιέσεις λειτουργίας της διεργασίας (πίνακας 2.1). Οι υπόλοιπες συνθήκες λειτουργίας παραμένουν σταθερές κι όπως έχει ήδη αναφερθεί έχουν επιλεγεί με βάση προγενέστερες εργασίες του εργαστηρίου ΕΘΦΜ (Περάκης 2007, Κατσής 2006), απ' όπου συμπεραίνεται ότι οι συγκεκριμένες συνθήκες είναι οι βέλτιστες για την αποδοτικότερη λειτουργία της διεργασίας με αρχικό υλικό το δίκταμο.



**Σχήμα 2.4:** Επίδραση της πίεσης λειτουργίας στην απόδοση της ΥΕ του δίκταμου (με θερμοκρασία 40°C, κοκκομετρία 200μm και ροή διαλύτη 2Kg/h)

Όπως γίνεται φανερό από το σχήμα 2.4 η αύξηση της πίεσης αυξάνει την απόδοση της διεργασίας, κάτι που ήταν αναμενόμενο, αφού η αύξηση της πίεσης αυξάνει την πυκνότητα του διοξειδίου του άνθρακα (σε σταθερή θερμοκρασία) και κατ' επέκταση τη διαλυτική του ικανότητα με αποτέλεσμα να έχουν μεγαλύτερη διαλυτότητα τα επιθυμητά συστατικά. Επιπλέον, η αύξηση στην απόδοση οφείλεται και στο γεγονός ότι λόγω της αυξημένης διαλυτικής ικανότητας του μίγματος του υπερκρίσιμου διαλύτη συνεκχυλίζονται και πιο βαριά συστατικά εκτός του αιθέριου ελαίου, όπως είναι κηροί, λιπαρά οξέα, τριγλυκερίδια κ.α.

Παρατηρείται επιπλέον ότι η αύξηση από τα 100 στα 150bar επιφέρει σημαντική αύξηση στην απόδοση της διεργασίας και συγκεκριμένα κατά 50%, ενώ περαιτέρω αύξηση από τα 150 στα 250bar επιφέρει σχετικά μικρότερη αύξηση στην απόδοση, κατά 6.7%. Το γεγονός αυτό δικαιολογείται, αν λάβουμε υπόψη μας ότι η πυκνότητα του διοξειδίου του άνθρακα αυξάνεται κατά 24% από τα 100 στα 150bar, ενώ η αντίστοιχη αύξηση από τα 150 στα 250bar είναι της τάξης του 2%, για τη θερμοκρασία των 40 °C.

Άλλο ένα φαινόμενο που φαίνεται να συμβάλλει στην αύξηση της απόδοσης είναι η αύξηση του μεγέθους των σωματιδίων (swelling) κατά τη διάρκεια της διεργασίας, όπως έχει παρατηρηθεί για άλλα μέλη της οικογένειας Labiatae (Stamenic et al. 2010), κάτι που οφείλεται στη διάχυση και κάλυψη των πόρων των σωματιδίων από το πυκνό διοξείδιο του άνθρακα. Έτσι ευνοείται η εκρόφηση και διάχυση των προς εκχύλιση ουσιών, με αποτέλεσμα την αύξηση της απόδοσης της διεργασίας.

Παρόμοια αποτελέσματα, δηλ. ότι η αύξηση της πίεσης (με σταθερή θερμοκρασία) οδηγεί σε αύξηση της απόδοσης της ΥΕ αρωματικών φυτών και βοτάνων της οικογένειας Labiatae έχουν παρουσιαστεί από αρκετούς ερευνητές. Ενδεικτικά, αναφέρονται: για το δενδρολίβανο οι Carvalho et al. 2005, Genena et al. 2008, Chang et al. 2008 και Bensebia et al. 2009, για το βασιλικό οι Leal et al. 2007 και Filip et al. 2014, για το φασκόμηλο οι Aleksovsi et al. 2007 και Glisic et al. 2010, για τη ρίγανη ο Gaspar 2002 και οι Yue et al. 2013, για τη μέντα οι Özer et al. 1996 και Ansari and Goodarznia 2012, για τη λεβάντα οι Dahn et al. 2012 και Kiran Babu et al. 2016, και για το θυμάρι οι Zeković et al. 2003.

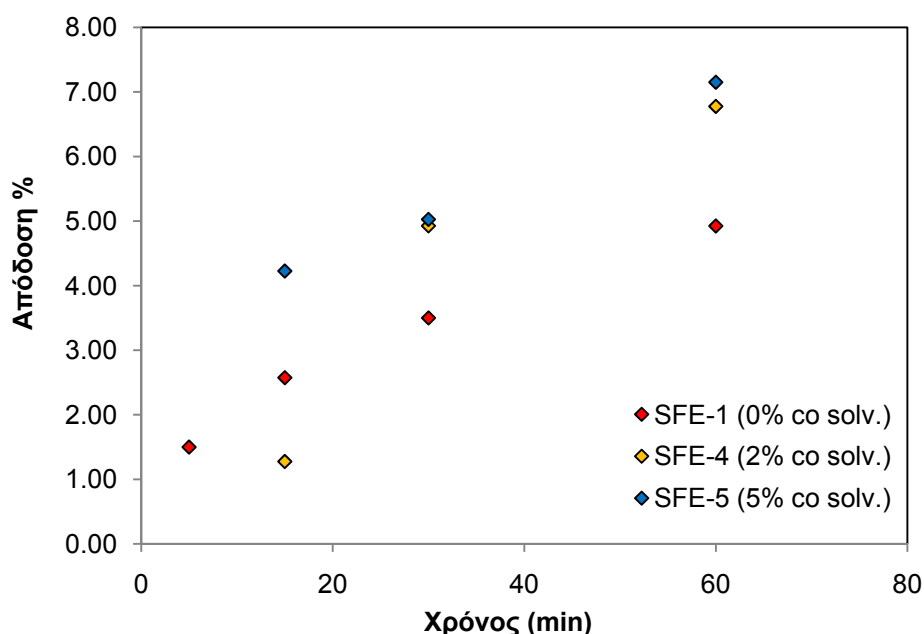
#### *B) Επίδραση προσθήκης συνδιαλύτη*

Για να μελετηθεί η επίδραση της προσθήκης συνδιαλύτη στην απόδοση της διεργασίας αλλά και στην αντιοξειδωτική δράση του τελικού προϊόντος, χρησιμοποιήθηκε ως συνδιαλύτης οξικός αιθυλεστέρας σε ποσότητα 2 και 5 % κ.β. απευθείας στο διοξείδιο του άνθρακα και σε πίεση λειτουργίας ίση με 100bar. Οι

υπόλοιπες συνθήκες της διεργασίας παρέμειναν σταθερές (πίνακας 2.1). Η επιλογή του συγκεκριμένου διαλύτη βασίστηκε στο γεγονός ότι αποτελεί έναν από τους διαλύτες που θεωρούνται ασφαλείς για χρήση τους στη βιομηχανία τροφίμων.

Όπως γίνεται φανερό από το σχήμα 2.5, η χρήση του συνδιαλύτη οδηγεί σε σημαντική αύξηση της απόδοσης της εκχύλισης. Παράλληλα η αύξηση της ποσότητας του συνδιαλύτη φαίνεται να επηρεάζει, αλλά σε μικρότερο βαθμό, την τελική απόδοση της διεργασίας.

Η αύξηση της απόδοσης παρουσία συνδιαλύτη ήταν αναμενόμενη, καθώς ο οξικός αιθυλεστέρας που χρησιμοποιήσαμε είναι μια ένωση πιο πολική από το διοξείδιο του άνθρακα, με συνέπεια η προσθήκη του να βελτιώσει τη διαλυτική ικανότητα του υπερκρίσιμου διαλύτη. Σε αυτό το γεγονός συμβάλλει κυρίως η αλληλεπίδραση που έχει ο συνδιαλύτης με τις εκχυλιζόμενες ουσίες του υλικού (δυνάμεις διπόλου – διπόλου, διπόλου – επαγόμενου διπόλου, δεσμοί υδρογόνου, δυνάμεις οξέων – βάσεων κατά Lewis) και λιγότερο η αύξηση της πυκνότητας του μίγματος του διαλύτη (Βουτσάς και Μαγουλάς 2003, G. V. Ranguram Rao et al. 1992). Έτσι δεν αυξάνεται μόνο η διαλυτότητα των ήδη διαλυτών ουσιών, αλλά ευνοείται και η διαλυτοποίηση πιο πολικών ουσιών. Παράλληλα μεταβάλλεται και η κατανομή τους ανάμεσα στο φυτικό υπόστρωμα και τον διαλύτη, ευνοώντας έτσι την παρουσία τους στον υπερκρίσιμο διαλύτη (Tontubthimthong et al. 2004).



**Σχήμα 2.5:** Επίδραση της προσθήκης συνδιαλύτη στην απόδοση της ΥΕ του δίκταμου σε πίεση λειτουργίας 100bar και θερμοκρασία 40°C.

Βέβαια με την προσθήκη συνδιαλύτη στο διοξειδίο του άνθρακα υπάρχει η πιθανότητα εκτός των επιθυμητών ουσιών, να συνεκχυλιστούν και ουσίες οι οποίες είτε δεν είναι επιθυμητές είτε μεταβάλλουν αρνητικά τις ιδιότητες του τελικού προϊόντος. Με άλλα λόγια, η προσθήκη συνδιαλύτη μπορεί μεν να αυξάνει την απόδοση της διεργασίας, αλλά ενδέχεται να μειώνεται η εκλεκτικότητά της (Reverchon et al. 2004). Από την άλλη μεριά, η αύξηση του ποσού του συνδιαλύτη, αυξάνει τις αλληλεπιδράσεις του μίγματος του διαλύτη με το φυτικό υπόστρωμα, οπότε γίνεται ακόμη πιο εύκολη η διάχυση και η διαλυτοποίηση των εκχυλιζόμενων ουσιών.

Είναι όμως γεγονός ότι η χρήση πολικών συνδιαλυτών στην περίπτωση των αρωματικών φυτών/βοτάνων γίνεται κυρίως για να αυξηθεί η διαλυτική ικανότητα του διοξειδίου του άνθρακα σε σχέση με τις αντιοξειδωτικές ουσίες, οι οποίες, όπως έχει αναφερθεί, είναι αρκετά έως πολύ πολικές ενώσεις. Αντίθετα, τα αιθέρια έλαια απαρτίζονται από πιο λιπόφιλες ενώσεις, οι οποίες είναι αρκετά διαλυτές στο καθαρό διοξειδίο του άνθρακα. Άρα η αύξηση της απόδοσης που παρατηρείται με προσθήκη συνδιαλυτών δεν οφείλεται τόσο στην αύξηση της ποσότητας του αιθέριου ελαίου (κάτι που σαφώς συμβαίνει) στο τελικό προϊόν, αλλά πρωτίστως στην αύξηση της ποσότητας σε αυτό των πιο πολικών ενώσεων, που περιέχονται στο εκχυλιζόμενο φυτικό υλικό (Fornari et al. 2012).

#### 2.3.1.2. Απόδοση Υδροαπόσταξης

Με το πέρας της διεργασίας της υδροαπόσταξης, συλλέγεται το εκχυλισμένο αιθέριο έλαιο με σύριγγα και τοποθετείται σε γυάλινο περιέκτη, οπότε και ζυγίζεται. Η απόδοση της διεργασίας είναι 2.2% κ.β. αρχικής α' ύλης. Το αποτέλεσμα μας σε γενικές γραμμές συμφωνεί με τα αποτελέσματα που παρουσιάζονται στη βιβλιογραφία και φαίνονται στον πίνακα 2.3, λαμβάνοντας υπόψη τη διαφορετική περιοχή και τη διαφορετική χρονική περίοδο συλλογής του δίκταμου. Η συγκεκριμένη μέθοδος επιλέχθηκε καθώς η απόσταξη είναι η πλέον συνήθης για την παραλαβή αιθέριων ελαίων από βότανα στη βιομηχανία και η συσκευή τύπου Clevenger χρησιμοποιείται ευρύτατα σε μελέτες, κυρίως για τον προσδιορισμό της ποσότητας του αιθέριου ελαίου στο εκάστοτε μελετούμενο αρωματικό φυτό.

**Πίνακας 2.3:** Βιβλιογραφικά δεδομένα απόδοσης υδροαπόσταξης αιθέριου ελαίου δίκταμου

| <b>Απόδοση %</b> | <b>Βιβλιογραφική αναφορά</b> |
|------------------|------------------------------|
| 2.1              | Perakis et al. 2010          |
| 0.94             | Ntalli et al. 2010           |
| 3.1              | Alexopoulos et al. 2011      |
| 1.4              | Vokoy et al. 1993            |
| 2.13             | Konstantopoulou et al. 1996  |
| 0.8              | Harvala et al. 1986          |

#### 2.3.1.3 Απόδοση Υγρής Εκχύλισης (Soxhlet)

Η απόδοση της υγρής εκχύλισης του δίκταμου υπολογίζεται με βάση το ξηρό εκχύλισμα, που προκύπτει από το υγρό εκχύλισμα μετά από εξάτμιση. Έτσι η απόδοση που επιτεύχθηκε είναι 9.6% κ.β. αρχικής ξηρής α΄ ύλης, η οποία συμφωνεί με την απόδοση που πέτυχαν οι Kouri et al. 2007 χρησιμοποιώντας τον ίδιο διαλύτη. Ο οξικός αιθυλεστέρας επιλέχθηκε, όπως έχει ήδη αναφερθεί, λόγω της χρησιμοποίησης του σε εφαρμογές τόσο της βιομηχανίας τροφίμων όσο και της βιομηχανίας καλλυντικών και φαρμάκων. Επιπλέον το ξηρό εκχύλισμα του οξικού αιθυλεστέρα αφενός μεν είναι περισσότερο διαλυτό σε συστήματα ελαίων από ότι π.χ. τα αιθανολικά εκχυλίσματα, αφετέρου δε, φαίνεται να έχει καλύτερες ιδιότητες από ότι π.χ. τα εκχυλίσματα του πετρελαϊκού αιθέρα (Kouri et al. 2007).

#### 2.3.1.4 Απόδοση Συνδυασμού Υγρής Εκχύλισης – Υπερκρίσιμης Εκχύλισης

Η τελική απόδοση του συνδυασμού των δυο διεργασιών υπολογίστηκε με βάση το τελικό ξηρό προϊόν και την αρχική ποσότητα της α΄ ύλης. Έτσι μετά το πέρας της υγρής εκχύλισης, κι αφού είχε ξηρανθεί το εκχύλισμα, τοποθετήθηκε στον εκχυλιστήρα της ΥΕ και μετά την ολοκλήρωση της διεργασίας βρέθηκε ότι η τελική απόδοση σε προϊόν είναι 7.2% κ.β. αρχικής α΄ ύλης. Παράλληλα υπολογίστηκε και η απόδοση της ΥΕ όπου βρέθηκε ότι είναι 25% κ.β. τροφοδοσίας. Η μείωση αυτή της συνολικής απόδοσης οφείλεται κυρίως στην απομάκρυνση, με τη βοήθεια της ΥΕ, ουσιών διαλυτών στο υπερκρίσιμο διοξείδιο και πιθανώς ποσότητας διαλύτη, ο οποίος δεν είχε εξατμιστεί πλήρως κατά τη διάρκεια της ξήρανσης του εκχυλίσματος.

Στη βιβλιογραφία υπάρχει ένας αριθμός μελετών για τον συγκεκριμένο συνδυασμό των δυο διεργασιών, δηλ. κλασσική υγρή εκχύλιση φυτικής α΄ ύλης ακολουθούμενη από ΥΕ. Έτσι, οι Hadolin et al. 2004 χρησιμοποίησαν την ΥΕ με

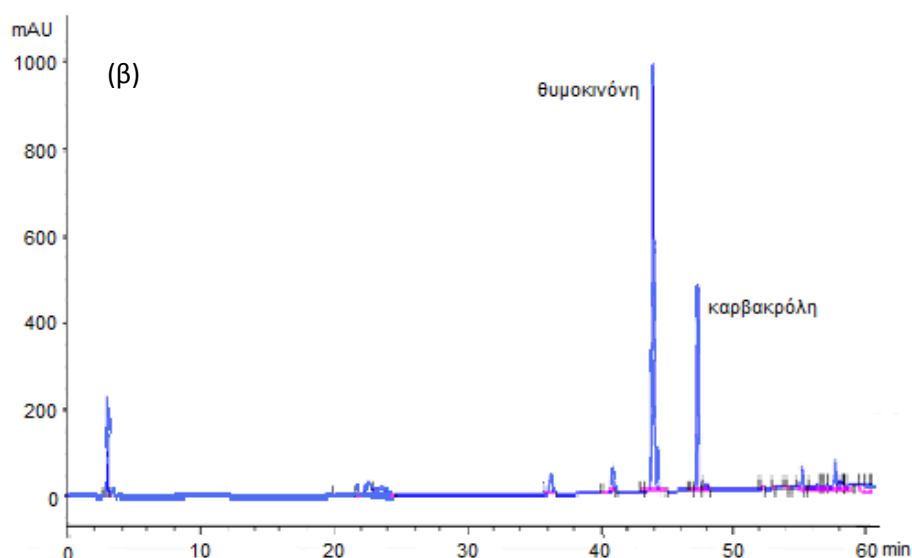
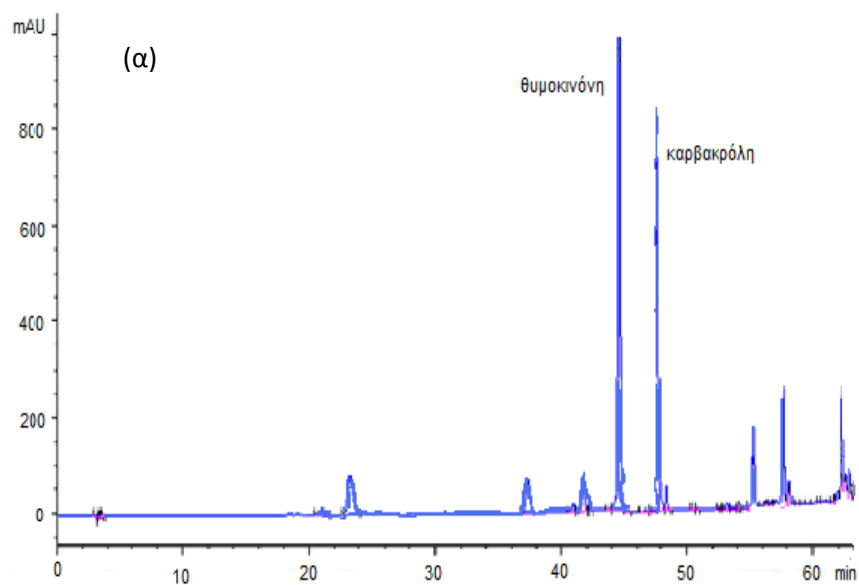
διοξειδίο του άνθρακα για να μελετήσουν τον εμπλουτισμό εκχυλίσματος δενδρολίβανου, ενώ οι López – Sebastián et al. 1998 μελέτησαν τη χρήση της ΥΕ για να εξαλείψουν το έντονο άρωμα δενδρολίβανου από ισοπροπανολικά εκχυλίσματά του, όμως στις παραπάνω μελέτες δεν αναφέρονται ολικές αποδόσεις. Οι Djarmati et. al. 1991, ακολουθώντας μια λίγο διαφορετική διαδικασία, κατάφεραν να κλασματοποιήσουν αιθανολικά εκχυλίσματα του φασκόμηλου, πετυχαίνοντας όμως πολύ μικρή απόδοση. Οι Louli et al. 2004 χρησιμοποίησαν την ΥΕ για τον «καθαρισμό» ξηρών εκχυλισμάτων οξικού αιθυλεστέρα από παραπροϊόντα οινοποίησης, πετυχαίνοντας αποδόσεις (της ΥΕ) από 8.5 έως 41% κ.β., ανάλογα με τις συνθήκες λειτουργίας της διεργασίας και τη σύσταση της αρχικής τροφοδοσίας.

### 2.3.2 ΠΟΙΟΤΙΚΗ ΑΞΙΟΛΟΓΗΣΗ ΕΚΧΥΛΙΣΜΑΤΩΝ

#### 2.3.2.1 Προϊόντα Υπερκρίσιμης Εκχύλισης

Τα παραλαμβανόμενα εκχυλίσματα υποβλήθηκαν σε ποιοτικό χαρακτηρισμό με χρήση υψηλής πίεσης υγρής χρωματογραφίας (HPLC). Τυπικά χρωματογραφήματα φαίνονται στα σχήματα 2.6α και 2.6β. Τα αποτελέσματα έδειξαν ότι δυο είναι οι βασικές ενώσεις που περιέχονται στα εξεταζόμενα εκχυλίσματα: η καρβακρόλη και η θυμοκινόνη. Η καρβακρόλη, όπως έχει βρεθεί από πλήθος μελετών για το αιθέριο έλαιο του δίκταμου (Katsiotis et al. 1986, Scrubis 1979, Sivropoulou et al. 1996, Alexopoulos et al. 2011, Chorianopoulos et al. 2004, Daferera et al. 2002, Ntalli et al. 2010 και Perakis et al. 2010), αποτελεί την κύρια ένωση του αιθέριου ελαίου, ενώ η θυμοκινόνη έχει ανιχνευθεί στο δίκταμο μόνο από τους Skoula et al. 1999 και τους Perakis et al. 2010.

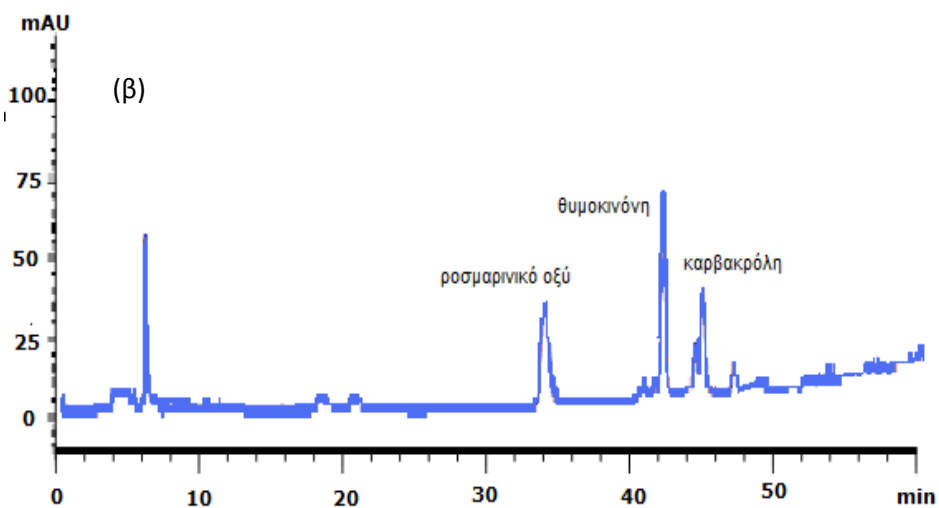
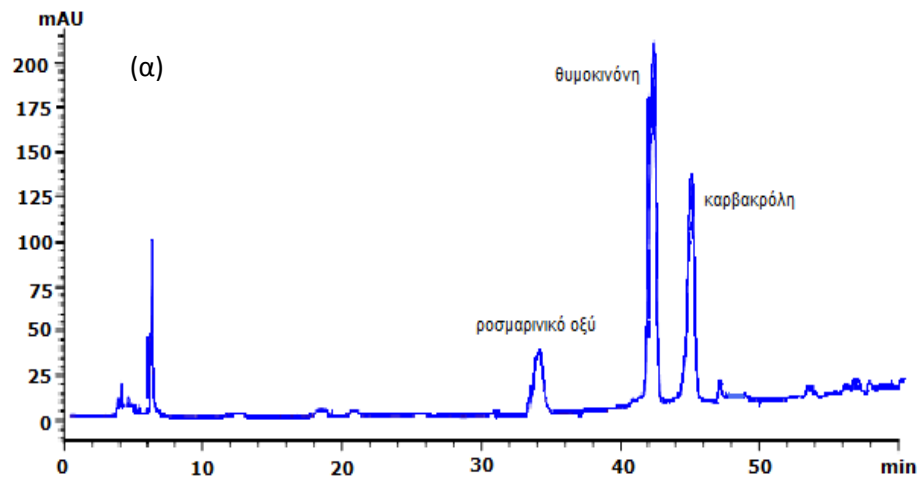




**Σχήμα 2.6:** Χρωματογράφημα HPLC προϊόντος ΥΕ, (α) με πίεση λειτουργίας 100bar και (β) με πίεση λειτουργίας 150bar

### 2.3.2.2. Προϊόντα Κλασσικής Εκχύλισης και Συνδυασμού Διεργασιών

Τα παραλαμβανόμενα εκχυλίσματα της υγρής εκχύλισης και το τελικό προϊόν του συνδυασμού των διεργασιών της υγρής και της υπερκρίσιμης εκχύλισης, υποβλήθηκαν σε ποιοτικό χαρακτηρισμό με χρήση υψηλής πίεσης υγρή χρωματογραφία (HPLC). Τυπικά χρωματογραφήματα των εκχυλισμάτων φαίνονται στα σχήματα 2.7α και 2.7β.



**Σχήμα 2.7:** Χρωματογραφήματα HPLC προϊόντων εκχυλίσεων, (α) υγρή εκχύλιση και (β) συνδυασμός υγρής και υπερκρίσιμης εκχύλισης

Σε αυτές τις περιπτώσεις βρέθηκε ότι τρεις είναι οι υπερισχύουσες ενώσεις μέσα στα εκχυλίσματα: η καρβακρόλη, η θυμοκινόνη και το ροσμαρινικό οξύ. Παρόμοια αποτελέσματα αναφέρουν οι Kouri et al. 2007 με χρήση του ίδιου διαλύτη.

Στην περίπτωση του συνδυασμού των δυο διεργασιών αξίζει να αναφερθεί ότι παρατηρείται εμπλουτισμός του εξεταζόμενου δείγματος σε ροσμαρινικό οξύ, μιας και όπως φαίνεται από τα σχήματα, μειώθηκε η απορρόφηση των άλλων δυο

κύριων ουσιών, κάτι που καταδεικνύει τη μειωμένη σχετική ποσότητά τους στο δείγμα. Παρόμοια αποτελέσματα πέτυχαν οι Hadolin et al. 2004 και López – Sebastián et al. 1998 χρησιμοποιώντας δενδρολίβανο, όπου με τον ίδιο συνδυασμό διεργασιών κατάφεραν να εμπλουτίσουν τα εκχυλίσματα τους σε καρνοσόλη και καρνοσικό οξύ, τις αντίστοιχες κύριες ουσίες των εκχυλισμάτων του δενδρολίβανου.

### 2.3.3 ANΤΙΟΞΕΙΔΩΤΙΚΗ ΔΡΑΣΗ ΤΩΝ ΕΚΧΥΛΙΣΜΑΤΩΝ

Η αντιοξειδωτική δράση των παραλαμβανόμενων εκχυλισμάτων αξιολογήθηκε με δυο μεθόδους: α) με μια μέθοδο όπου μετράται η ικανότητα των εκχυλισμάτων να δεσμεύουν ελεύθερες ρίζες μέσω παραχώρησης υδρογόνων (μέθοδος DPPH·) και β) με μια μέθοδο όπου μετράται η ικανότητα των εκχυλισμάτων να καθυστερούν την αυτοοξείδωση των ελαίων.

#### 2.3.3.1 Αντιοξειδωτική Δράση Προϊόντων Υπερκρίσιμης Εκχύλισης

Μελετήθηκε η επίδραση της πίεσης λειτουργίας της διεργασίας, καθώς και η επίδραση της προσθήκης συνδιαλύτη στο διοξείδιο του άνθρακα. Τα αποτελέσματα των μετρήσεων της αντιοξειδωτικής δράσης των εκχυλισμάτων από την ΥΕ, παρουσιάζονται στον πίνακα 2.4.

##### 2.3.3.1.1 Μέθοδος DPPH·

Για να μελετηθεί η επίδραση της πίεσης στην αντιοξειδωτική δράση του τελικού εκχυλίσματος μελετήθηκαν τρεις διαφορετικές πιέσεις, όπως και στην περίπτωση της επίδρασης της πίεσης στην απόδοση της διεργασίας. Όπως φαίνεται στον πίνακα 2.4 η μεταβολή στην πίεση επιφέρει πολύ μικρή διαφοροποίηση στην τιμή του  $EC_{50}$ , και μάλιστα με αύξησή της αυξάνει, κάτι που σημαίνει ότι η αντιοξειδωτική δράση των εκχυλισμάτων γίνεται ελαφρώς ασθενέστερη με αύξηση της πίεσης. Παρόμοια συμπεριφορά παρατηρούμε και στην περίπτωση της προσθήκης συνδιαλύτη στο υπερκρίσιμο διοξείδιο του άνθρακα, δηλ. με την προσθήκη 2% κ.β. οξικού αιθυλεστέρα η αντιοξειδωτική δράση του τελικού εκχυλίσματος γίνεται ασθενέστερη, ενώ η αύξηση του ποσού του συνδιαλύτη έχει ως αποτέλεσμα την περεταίρω μείωση της αντιοξειδωτικής δράσης.

Η συμπεριφορά αυτή μπορεί να δικαιολογηθεί λαμβάνοντας και πάλι υπόψη την αυξημένη διαλυτική ικανότητα του διοξειδίου του άνθρακα, η οποία έχει ως αποτέλεσμα την αύξηση της διαλυτότητας, εκτός των αντιοξειδωτικών, και ουσιών οι οποίες δεν συνεισφέρουν ή συνεισφέρουν ελάχιστα στην αντιοξειδωτική δράση των δειγμάτων. Έτσι η συνεκχύλιση και παρουσία αυτών των ουσιών στα εκχυλίσματα οδηγεί στην «εξασθένηση» της δράσης τους και στις δυο εξεταζόμενες περιπτώσεις.

Στον πίνακα 2.4 παρατίθενται οι τιμές EC<sub>50</sub> ενός εμπορικού συνθετικού αντιοξειδωτικού με την ονομασία βουτυλυδροξυτολουόλιο (butyl – hydroxyl – toluene, BHT), το οποίο έχει χρησιμοποιηθεί ευρύτατα στη βιομηχανία τροφίμων, καλλυντικών και φαρμάκων, αλλά τα τελευταία χρόνια έχει ελαττωθεί η χρήση του και ενός φυσικού αντιοξειδωτικού, της καρβακρόλης, η οποία, όπως έχει προαναφερθεί, αποτελεί την κύρια ένωση του αιθέριου ελαίου του δίκταμου, ενώ περιέχεται και σε αιθέρια έλαια άλλων βοτάνων και αρωματικών φυτών (βλέπε Παράρτημα II).

**Πίνακας 2.4:** Συγκεντρωτικά αποτελέσματα απόδοσης διεργασιών και μετρήσεων αντιοξειδωτικής δράσης με τη μέθοδο της ελεύθερης ρίζας DPPH<sup>\*</sup> και τη μέθοδο οξείδωσης ελαίου.

| Πείραμα                              | Απόδοση (% κ.β.) <sup>*</sup> | EC <sub>50</sub> (g εκχ./Kg DPPH <sup>*</sup> ) | P% (PV) | P% (CD) |
|--------------------------------------|-------------------------------|-------------------------------------------------|---------|---------|
| SFE-1 (100bar/40°C)                  | 5.0                           | 1510                                            | 7.4     | 5.6     |
| SFE-2 (150bar/40°C)                  | 7.5                           | 1575                                            | 32.5    | 31.7    |
| SFE-3 (250bar/40°C)                  | 8.0                           | 1660                                            | 67.1    | 66.8    |
| SFE-4 (100bar/40°C/2% κ.β. συνδ/της) | 6.9                           | 1700                                            | -       | -       |
| SFE-5 (100bar/40°C/5% κ.β. συνδ/της) | 7.1                           | 2540                                            | 72.8    | 70.4    |
| Υδροαπόσταξη                         | 2.2                           | 1500                                            | 74.1    | 75.6    |
| Υγρή εκχύλιση                        | 9.6                           | 1450                                            | 77.6    | 77.0    |
| Συνδυασμός Υγρής Εκχύλισης - ΥΕ      | 7.2                           | 1040                                            | 79.0    | 78.3    |
| Καρβακρόλη                           | -                             | 1640                                            | -       | -       |
| BHT                                  | -                             | 120                                             | -       | -       |

\*g εκχ./100g αρχικής τροφοδοσίας·100%

Όπως παρατηρούμε η αντιοξειδωτική δράση του BHT είναι δέκα (10) φορές πιο ισχυρή από αυτήν των εκχυλισμάτων της ΥΕ και της καθαρής καρβακρόλης. Από την άλλη η τιμή του EC<sub>50</sub> για την καρβακρόλη είναι παρόμοια συγκριτικά με την αντίστοιχη των εκχυλισμάτων, κάτι που καταδεικνύει ότι η αντιοξειδωτική δράση των εκχυλισμάτων οφείλεται κατά κύριο λόγο στην παρουσία της

καρβακρόλης. Τέλος, σημειώνεται ότι στην εργασία μας επιχειρήθηκε ανάλογη μέτρηση της αντιοξειδωτικής δράσης της θυμοκινόνης, όπου είχε ως αποτέλεσμα να δείξει ότι η ουσία αυτή δεν έχει καθόλου δράση δεσμευτή ελευθέρων ριζών.

#### 2.3.3.1.2 Μέθοδος Οξειδωσης Ελαίου

Για την ποσοτικοποίηση της αντιοξειδωτικής δράσης των εκχυλισμάτων στο βαμβακέλαιο, δηλ. της μείωσης του ρυθμού αύξησης των υδροϋπεροξειδίων και κατ' επέκταση της μείωσης της οξειδωσης του ελαίου που επέφερε η παρουσία τους, χρησιμοποιείται η παράμετρος Προστασία (P%), η οποία ορίστηκε από τους Tsimogiannis and Oreoroulou 2007, ως εξής:

$$P \% = \left(1 - \frac{K_i}{K_c}\right) \cdot 100\%$$

όπου  $K_i$  είναι η σταθερά σχηματισμού των υπεροξειδίων (PV) στο διάλυμα του ελαίου με το αντιοξειδωτικό, και  $K_c$  είναι η σταθερά σχηματισμού των υπεροξειδίων (PV) στο καθαρό βαμβακέλαιο. Με τον ίδιο τρόπο μπορεί να υπολογιστεί η συγκεκριμένη παράμετρος και για τον αριθμό των συζυγών διενίων (CD) (βλέπε Παράρτημα III). Η συγκεκριμένη παράμετρος εκφράζει την % μείωση της σταθεράς σχηματισμού υδροϋπεροξειδίων που οφείλεται στην παρουσία του αντιοξειδωτικού, ως προς την αντίστοιχη σταθερά του καθαρού ελαίου (Τσιμογιάννης 2008)

Και σε αυτήν την περίπτωση, λοιπόν, μελετήθηκε η επίδραση της πίεσης στην αντιοξειδωτική δράση των εκχυλισμάτων από την ΥΕ. Όπως φαίνεται στον πίνακα 2.4 η αύξηση της πίεσης ευνοεί την αντιοξειδωτική προστασία που προσφέρεται στο έλαιο μέσω του εκχυλίσματος, δηλ. με αύξηση της πίεσης έχουμε καλύτερο αντιοξειδωτικό. Παράλληλα φαίνεται ότι η προσθήκη συνδιαλύτη οδηγεί στην παραλαβή ενός βελτιωμένου αντιοξειδωτικού.

Η συμπεριφορά αυτή μπορεί να δικαιολογηθεί αν αναλογιστούμε ότι η αύξηση της πίεσης και η προσθήκη οξικού αιθυλεστέρα στο υπερκρίσιμο διοξείδιο του άνθρακα ευνοεί την επιπλέον διαλυτοποίηση και κατ' επέκταση την εκχυλισσιμότητα λιπόφιλων ουσιών, οι οποίες κατά έναν τρόπο μπορούν να δρουν συνεργιστικά προς τις αντιοξειδωτικές ουσίες (καρβακρόλη, θυμοκινόνη). Με αυτόν τον τρόπο αυξάνεται η δράση αυτών των ουσιών άρα και η αντιοξειδωτική προστασία που προσδίδουν στο έλαιο.

### 2.3.3.2 Αντιοξειδωτική Δράση των Προϊόντων της Υγρής Εκχύλισης και του Συνδυασμού Διεργασιών

Τα αποτελέσματα των μετρήσεων της αντιοξειδωτικής δράσης τόσο των προϊόντων της υγρής εκχύλισης, όσο και αυτών του συνδυασμού της υγρής εκχύλισης με την ΥΕ παρουσιάζονται επίσης στον πίνακα 2.4.

Με βάση τη μέτρηση με τη μέθοδο DPPH· το προϊόν της υγρής εκχύλισης εμφανίζει να έχει σχετικά καλή αντιοξειδωτική δράση, κάτι που οφείλεται στη συνεκχύλιση αντιοξειδωτικών ουσιών. Η αξιολόγηση της αντιοξειδωτικής δράσης με τη μέθοδο της οξειδωσης ελαιίου, έδειξε ότι το εκχύλισμα προσφέρει σημαντική αντιοξειδωτική προστασία. Η αυξημένη δράση του εκχυλίσματος, που παρατηρείται και στις δυο περιπτώσεις, οφείλεται αφενός στη συνεργιστικότητα που μπορεί να προσφέρουν κάποιες λιπόφιλες ενώσεις που έχουν συνεκχυλισθεί, αφετέρου στην παρουσία του ροσμαρινικού οξέος, το οποίο θεωρείται αρκετά ισχυρό αντιοξειδωτικό, ισχυρότερο από την καρβακρόλη και τη θυμοκινόνη (Koleva et al. 2003, Terpinic et al. 2010). Εξάλλου αρκετοί ερευνητές έχουν δείξει ότι στο ροσμαρινικό οξύ οφείλεται η αυξημένη δράση εκχυλισμάτων διάφορων αρωματικών φυτών της οικογένειας Labiatae (Kouri et al. 2004, Dorman et al. 2003, Exarchou et al. 2002).

Από την άλλη, ο συνδυασμός των δυο διεργασιών δίνει ένα προϊόν το οποίο παρουσιάζει αξιοσημείωτη δράση, τόσο με βάση τη μέθοδο οξειδωσης του ελαιίου, όσο κυρίως με βάση τη μέθοδο DPPH·. Αυτό καταδεικνύει, ότι η υπερκρίσιμη εκχύλιση βοηθά να κλασματοποιηθεί το εκχύλισμα, παραλαμβάνοντας ουσίες οι οποίες δεν είναι ενεργές (σημειώνεται ότι το εκχύλισμα της ΥΕ του συνδυασμού των διεργασιών παρουσιάζει μηδαμινή αντιοξειδωτική δράση, με βάση τη μέθοδο DPPH·). Έτσι το υπόλειμμα της ΥΕ εμπλουτίζεται σε αντιοξειδωτικά και κυρίως σε ροσμαρινικό οξύ. Με τον ίδιο τρόπο οι Louli et al. 2004 πέτυχαν να αυξήσουν σημαντικά την αντιοξειδωτική δράση των εκχυλισμάτων του οξικού αιθυλεστέρα παραπροϊόντων της οινοποίησης.

#### 2.3.4 ΣΥΓΚΡΙΣΗ ΔΙΕΡΓΑΣΙΩΝ ΜΕΤΑΞΥ ΤΟΥΣ

Συγκρίνοντας τις μεθόδους παραλαβής εκχυλισμάτων μεταξύ τους με βάση την απόδοση, την αντιοξειδωτική δράση των προϊόντων, αλλά και τα οργανοληπτικά τους χαρακτηριστικά, καταλήγουμε στα εξής συμπεράσματα:

- 1) Τη μεγαλύτερη απόδοση σε εκχύλισμα είχε η κλασσική εκχύλιση (τύπου Soxhlet) με οξικό αιθυλεστέρα (πίνακας 2.6), κάτι που δικαιολογείται αφού με αυτήν τη μέθοδο δεν εκχυλίζεται μόνο το αιθέριο έλαιο, αλλά και πολλά άλλα λιγότερο πτητικά συστατικά και βαριές ενώσεις (όπως π.χ. κηροί, λιπαρές ουσίες, χλωροφύλλες κ.α.), κάτι που έχει ως αποτέλεσμα τη βαριά οσμή και το σκούρο πράσινο χρώμα του τελικού ξηραμένου εκχυλίσματος. Η συνδυασμένη διεργασία απέδωσε λιγότερο, με βάση την αρχική τροφοδοσία, κάτι που ήταν αναμενόμενο, καθώς η ΥΕ λειτούργησε ως μέθοδος καθαρισμού του αρχικού εκχυλίσματος, δίνοντας ένα προϊόν εμπλουτισμένο σε ροσμαρινικό οξύ, άοσμο και αρκετά αποχρωματισμένο. Η ΥΕ είχε σχετικά μικρότερη απόδοση, αφού το υπερκρίσιμο διοξείδιο του άνθρακα δεν μπορεί να διαλυτοποιήσει βαριά συστατικά και πολικές ενώσεις. Παρόλα αυτά το εκχύλισμα είχε οσμή πολύ κοντά σε αυτή του δίκταμου, ενώ το χρώμα κυμαινόταν από ανοιχτό πορτοκαλί έως σκούρο πορτοκαλί, ανάλογα με την πίεση λειτουργίας. Η μικρότερη απόδοση επετεύχθη με χρήση της υδροαπόσταξης, κάτι που επίσης ήταν αναμενόμενο, αφού με τη συγκεκριμένη μέθοδο παραλαμβάνεται μόνο το αιθέριο έλαιο του δίκταμου. Το προϊόν είχε κιτρινωπό χρώμα και οσμή σχετικά κοντά σε αυτή του δίκταμου, αλλά πιο ελαιώδη και έδινε την αίσθηση του καμένου (απόρροια της θερμικής καταπόνησης του προϊόντος).
- 2) Η χρωματογραφική ανάλυση με HPLC έδειξε ότι σε όλα τα εκχυλίσματα υπήρχε καρβακρόλη και θυμοκινόνη, ενώ το ροσμαρινικό οξύ εμφανίζεται μόνο στο προϊόν της υγρής εκχύλισης και στο προϊόν της συνδυασμένης διεργασίας. Αυτό δικαιολογείται, καθώς με την υδροαπόσταξη, και σε μεγάλο βαθμό με την ΥΕ δεν είναι δυνατό να παραληφθούν μη πτητικές, μεγαλομοριακές, ή/και πολικές ενώσεις, όπως είναι το ροσμαρινικό οξύ. Από την άλλη, καταδεικνύεται ότι ο οξικός αιθυλεστέρας είναι ένας διαλύτης που βοηθά στην παραλαβή αυτού του αντιοξειδωτικού.
- 3) Το προϊόν του συνδυασμού των διεργασιών βρέθηκε ότι έχει την καλύτερη αντιοξειδωτική δράση, με βάση τη μέθοδο της ελεύθερης ρίζας DPPH·, ανάμεσα στα προϊόντα των διεργασιών που μελετήθηκαν στη παρούσα διατριβή. Το αμέσως πιο δραστικό προϊόν βρέθηκε ότι ήταν αυτό της υγρής εκχύλισης, χωρίς όμως να υπερτερεί σημαντικά από τα προϊόντα της υδροαπόσταξης και της SFE-1, ενώ η προσθήκη συνδιαλύτη στην ΥΕ έδωσε προϊόντα πολύ μέτριας

αντιοξειδωτικής δράσης. Η ανωτερότητα των προαναφερθέντων προϊόντων έναντι των άλλων, όσον αφορά την αντιοξειδωτική δράση, έγκειται στο γεγονός της παρουσίας του ροσμαρινικού οξέος σε αυτά. Μάλιστα η σημαντική βελτίωση που παρατηρείται στο προϊόν της συνδυασμένης διεργασίας, οφείλεται ενδεχομένως στην απομάκρυνση μη ενεργών ουσιών με χρήση της ΥΕ. Επιπλέον συγκρίνοντας τις τιμές του  $EC_{50}$  των δυο προϊόντων με την καρβακρόλη γίνεται φανερό ότι η αντιοξειδωτική δράση της καθαρής ουσίας υπολείπεται, κάτι που καταδεικνύει ότι η αυξημένη δράση φαίνεται να οφείλεται στην παρουσία άλλων πιο ενεργών ουσιών (π.χ. ροσμαρινικό οξύ) ή/και σε συνεργιστικότητα αυτών των ουσιών με άλλες λιγότερο ενεργές.

- 4) Το προϊόν της υγρής εκχύλισης, μαζί με αυτό της συνδυασμένης διεργασίας προσδίδουν την υψηλότερη αντιοξειδωτική προστασία, με βάση τη μέθοδο αυτοοξειδωσης ελαίου, συγκριτικά με τα προϊόντα των άλλων εξεταζόμενων διεργασιών. Και σε αυτήν την περίπτωση η αντιοξειδωτική δράση οφείλεται στην εκχύλιση ενεργών ουσιών και ουσιών που δρουν συνεργιστικά. Εντύπωση προκαλεί η όχι καλή δράση των εκχυλισμάτων της ΥΕ, παρατηρείται όμως αύξηση της με αύξηση της πίεσης και με προσθήκη συνδιαλύτη, κάτι που οφείλεται στη συνεκχύλιση λιπόφιλων ουσιών, οι οποίες είτε βοηθούν στη διαλυτοποίηση των μη λιπόφιλων ενεργών ουσιών είτε δρουν συνεργιστικά.
- 5) Συγκρίνοντας τα αποτελέσματα των μετρήσεων της αντιοξειδωτικής δράσης μεταξύ των δυο μεθόδων, παρατηρείται ότι και με τις δυο περιπτώσεις το προϊόν του συνδυασμού υγρής εκχύλισης και ΥΕ φαίνεται να παρουσιάζει αξιοσημείωτη δράση, ενώ η βελτίωση αυτής της δράσης σε σχέση με το προϊόν της υγρής εκχύλισης είναι εμφανέστερη με τη μέθοδο της ελεύθερης ρίζας DPPH<sup>·</sup>. Η αξιόλογη αντιοξειδωτική δράση που φαίνεται να έχουν εκχυλίσματα της ΥΕ (SFE-3, SFE-5) με βάση τη μέθοδο της οξειδωσης, κάτι που δεν συμβαίνει το ίδιο με βάση τη μέθοδο της ελεύθερης ρίζας DPPH<sup>·</sup> μπορεί να δικαιολογηθεί με την παρουσία της θυμοκινόνης στα εκχυλίσματα, αφού η θυμοκινόνη, παρόλο που δεν έχει δράση δεσμευτή ελεύθερων ριζών, εντούτοις φαίνεται να αποτελεί ισχυρό αντιοξειδωτικό σε λιπαρά συστήματα (Τσιμογιάννης 2008).



## **ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3<sup>ο</sup>:**

### **ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟΣ ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΣ ΙΣΟΡΡΟΠΙΑΣ ΣΤΕΡΕΟΥ - ΥΓΡΟΥ - ΑΕΡΙΟΥ**

## 3.1 ΕΙΣΑΓΩΓΗ – ΘΕΩΡΙΑ

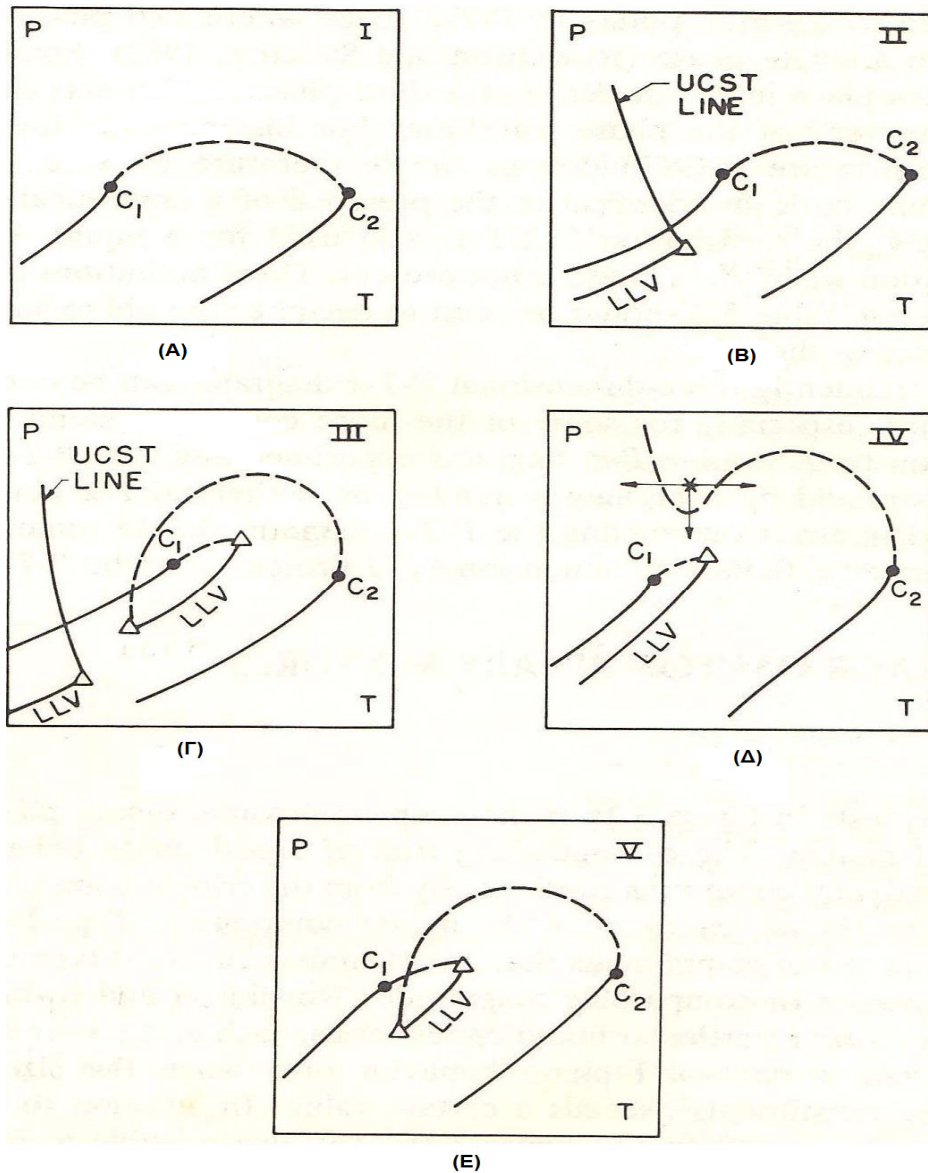
### 3.1.1 ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Για τον σχεδιασμό και την ανάπτυξη μιας νέας διεργασίας όπου χρησιμοποιείται η υπερκρίσιμη τεχνολογία, είναι πολύ σημαντικό να είναι γνωστή η συμπεριφορά (ή ισορροπία) φάσεων των μιγμάτων του υπερκρίσιμου ρευστού με τις ενώσεις που θα χρησιμοποιηθούν. Η συμπεριφορά αυτή μπορεί να εκτιμηθεί με πειραματικές μετρήσεις, όπου τα δεδομένα βοηθούν στην κατασκευή των διαγραμμάτων φάσεων, τα οποία με τη σειρά τους είναι απαραίτητα για την περαιτέρω μελέτη της ισορροπίας.

Οι πιο σημαντικές περιοχές σε διαγράμματα πίεσης – θερμοκρασίας – συγκέντρωσης (P-T-x) για μια διεργασία υπερκρίσιμης τεχνολογίας, είναι οι διφασικές ισορροπίες υγρού – ατμού (LV), στερεού – ατμού (SV), υγρού – υγρού (LL), οι τριφασικές ισορροπίες υγρού – υγρού – ατμού (LLV), στερεού – στερεού – ατμού (SSV), στερεού – υγρού – ατμού (SLV) και οι τετραφασικές ισορροπίες υγρού – υγρού – στερεού – ατμού (LLSV) και υγρού – στερεού – στερεού – ατμού (LSSV). Όλες αυτές οι πολυφασικές ισορροπίες, αν προβληθούν σε δυο διαστάσεων διαγράμματα πίεσης – θερμοκρασίας (P – T), έχουν απλοποιημένες γεωμετρικές αναπαραστάσεις, κάτι που σημαίνει ότι είναι και πιο εύκολο να ερμηνευτούν, χρησιμοποιώντας τέτοια διαγράμματα φάσεων (McHugh and Krukoni 1986).

Στη φύση μπορεί να υπάρξουν αναρίθμητα δυαδικά συστήματα υπερκρίσιμου ρευστού - ουσιών, που μπορούν να εμφανίζουν έναν απεριόριστο αριθμό ισορροπιών, οπότε και τα διαγράμματα φάσεων είναι άπειρα. Παρόλα αυτά οι McHugh and Krukoni 1986 αναφέρουν ότι όλα τα συστήματα μπορούν να κατηγοριοποιηθούν σε πέντε (5) βασικούς τύπους, οι οποίοι παρουσιάζονται στα παρακάτω διαγράμματα (σχήμα 3.1). Στους συγκεκριμένους τύπους διαγραμμάτων δεν εμφανίζεται στερεή φάση της ένωσης.

Στην παρούσα διατριβή ασχοληθήκαμε με συστήματα υπερκρίσιμου διοξειδίου του άνθρακα με ενώσεις πολύ χαμηλής πτητικότητας και υψηλών κανονικών σημείων τήξης (τέτοιες ενώσεις είναι τα αντιοξειδωτικά που απαντώνται στα βότανα, αλλά και ενώσεις που περιέχουν τις βασικές δομικές μονάδες τους), οπότε στις επόμενες ενότητες παρουσιάζεται πιο λεπτομερώς η ισορροπία φάσεων δυαδικών συστημάτων υπερκρίσιμου ρευστού – ένωσης, όπου παρατηρείται η εμφάνιση στερεής φάσης.



**Σχήμα 3.1:** Οι πέντε κατηγορίες - τύποι διαγραμμάτων που απαντώνται στην ισορροπία φάσεων υγρού - αερίου δυαδικών συστημάτων.  $C_1$ ,  $C_2$  τα κρίσιμα σημεία των δυο συστατικών, LLV η καμπύλη ισορροπίας υγρού - υγρού - αερίου του συστήματος

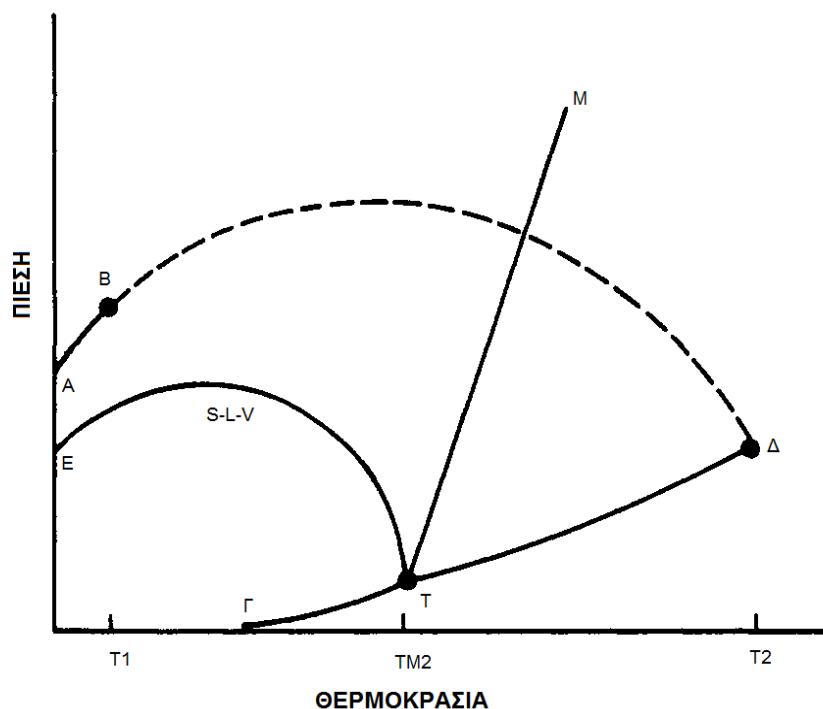
### 3.1.2. ΘΕΩΡΙΑ ΙΣΟΡΡΟΠΙΑΣ ΦΑΣΕΩΝ ΣΤΕΡΕΟΥ - ΥΠΕΡΚΡΙΣΙΜΟΥ ΡΕΥΣΤΟΥ

Τα συστήματα υπερκρίσιμου ρευστού - στερεής ουσίας αποτελούν μια μεγάλη και σημαντική «υποενότητα» των δυαδικών συστημάτων. Σε αυτά τα συστήματα η στερεή ουσία έχει κατά κανόνα μεγαλύτερο κανονικό σημείο τήξης από την κρίσιμη θερμοκρασία του ρευστού. Σε αυτά, λοιπόν, τα συστήματα έχει παρατηρηθεί ότι όταν η στερεή ουσία συμπιεστεί παρουσία του ρευστού, τότε το σημείο τήξης της ταπεινώνεται με αύξηση της πίεσης (το συγκεκριμένο φαινόμενο

είναι ανάλογο του φαινομένου της ταπείνωσης του σημείου πήξης του νερού όταν σε αυτό διαλυθεί ποσότητα άλατος). Έτσι, καθώς η πίεση του μίγματος αυξάνεται όλο και περισσότερο ρευστό διαλύεται μέσα στο τήγμα της στερεής ουσίας, οπότε η θερμοκρασία στην οποία στερεοποιείται μειώνεται σημαντικά. Υπάρχουν όμως και περιπτώσεις όπου η διαλυτότητα του ρευστού στο τήγμα της στερεής ουσίας δεν είναι πολύ μεγάλη, οπότε αντιστοίχως η ταπείνωση του σημείου τήξης (ή πήξης) δεν είναι μεγάλη (McHugh and Krukonis 1986). Σε πολλές περιπτώσεις η πολύ υψηλή πίεση μπορεί να επιφέρει αλλαγή στη συμπεριφορά του μίγματος, δηλ. η αύξηση της πίεσης να μην μειώνει επιπλέον το σημείο τήξης, αλλά είτε αυτό να παραμένει σχεδόν αμετάβλητο είτε να αυξάνεται με αύξηση της πίεσης. Αυτό συμβαίνει λόγω της επίδρασης της υδροστατικής πίεσης, οπότε ελαττώνεται η διαλυτότητα του ρευστού στο τήγμα της στερεής ουσίας. Αυτή η συμπεριφορά της τήξης της στερεής ουσίας (σε μίγμα της με ένα ρευστό) παριστάνεται με την καμπύλη τριφασικής ισορροπίας στερεού – υγρού – αερίου σε ένα διάγραμμα πίεσης – θερμοκρασίας (σχήματα 3.2, 3.3, 3.4). Τα διαγράμματα (προβολής P – T) αυτών των μιγμάτων διακρίνονται κυρίως σε δυο τύπους, ενώ υπάρχουν πολλές περιπτώσεις συστημάτων που παρουσιάζουν πιο πολύπλοκη συμπεριφορά φάσεων, η οποία δεν ανήκει στους παραπάνω δυο τύπους, αλλά μπορεί να ειπωθεί ότι παρουσιάζουν ενδιάμεσους τύπους διαγραμμάτων.

### 3.1.2.1 Διάγραμμα Φάσεων Στερεού – Υπερκρίσιμου Ρευστού: Τύπος I

Ο πρώτος τύπος διαγραμμάτων (σχήμα 3.2) αντιστοιχεί σε συστήματα όπου τα δυο συστατικά είναι χημικώς παρόμοια, κάτι που σημαίνει ότι «αρέσκονται» το ένα στο άλλο. Σε αυτήν την περίπτωση το χαρακτηριστικό γνώρισμα των διαγραμμάτων P-T είναι η συνεχής γραμμή (ET) της τριφασικής ισορροπίας στερεού – υγρού – αερίου (SLV), καθώς και το γεγονός ότι η κρίσιμη καμπύλη του μίγματος (BD) είναι συνεχής μεταξύ του κρίσιμου σημείου του βαρέως συστατικού (Δ) και του κρίσιμου σημείου του ελαφρού συστατικού (B). Όπως παρατηρείται στο σχήμα 3.2 η καμπύλη της τριφασικής ισορροπίας ξεκινά από το κανονικό σημείο τήξεως του βαρέως συστατικού (T) και στρέφεται προς πολύ χαμηλότερες θερμοκρασίες με αύξηση της πίεσης. Η γραμμή AB αντιστοιχεί στη γραμμή τάσης ατμών του ελαφρού συστατικού ενώ οι γραμμές ΓT και TΔ αντιστοιχούν στις γραμμές εξάχνωσης και τάσης ατμών του στερεού, ενώ η γραμμή TM είναι η γραμμή τήξης του καθαρού στερεού.

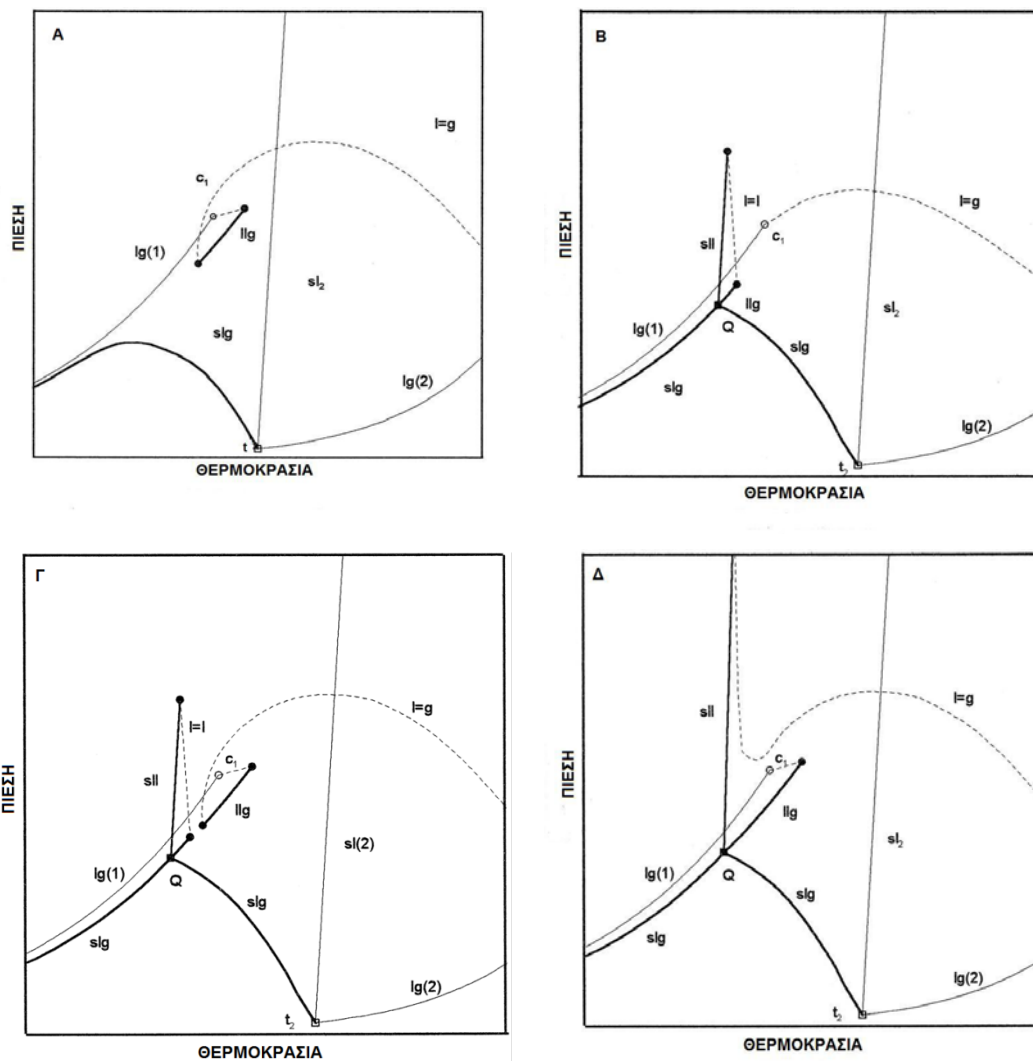


**Σχήμα 3.2:** Σχεδιάγραμμα Τύπου I, προβολής  $P - T$  της τριφασικής ισορροπίας στερεού - υγρού - αερίου δυαδικού συστήματος σχετικά όμοιων συστατικών.  $T1$ : η κρίσιμη θερμοκρασία του συστατικού 1,  $T2$ : η κρίσιμη θερμοκρασία του συστατικού 2,  $TM2$ : η θερμοκρασία του κανονικού σημείου τήξης του συστατικού 2.

### 3.1.2.2 Ενδιάμεσοι Τύποι Διαγραμμάτων Φάσεων

Οι ενδιάμεσοι τύποι διαγραμμάτων (σχήμα 3.3) συναντώνται κυρίως σε συστήματα υδρογονανθράκων με ελαφρά αέρια (όπως π.χ. είναι το μεθάνιο, το αιθάνιο και το διοξείδιο του άνθρακα). Σε αυτήν την περίπτωση σε διάγραμμα  $P - T$  εμφανίζεται τριφασική ισορροπία υγρού - υγρού - αερίου, παράλληλα με την τριφασική ισορροπία στερεού - υγρού - αερίου. Έτσι, όπως φαίνεται στο σχήμα 3.3A, η καμπύλη της τριφασικής ισορροπίας υγρού - υγρού - αερίου εμφανίζεται με ένα ανώτερο τμήμα, ενώ για συστήματα με ελαφρώς μεγαλύτερης ανθρακικής αλυσίδας υδρογονάνθρακες η τριφασική ισορροπία υγρού - υγρού - αερίου εμφανίζεται με ένα κατώτερο τμήμα, το οποίο ενώνεται με την καμπύλη της τριφασικής ισορροπίας στερεού - υγρού - αερίου σε ένα σημείο που καλείται σημείο Q ή τετραδικό σημείο (σχήμα 3.3B) (Garcia and Luks 1999). Στο συγκεκριμένο σημείο ενώνεται και η καμπύλη της ισορροπίας στερεού - υγρού -

υγρού, η οποία κατευθύνεται σε πολύ υψηλές πιέσεις και τέμνεται με την κρίσιμη καμπύλη (de Loos 2006).



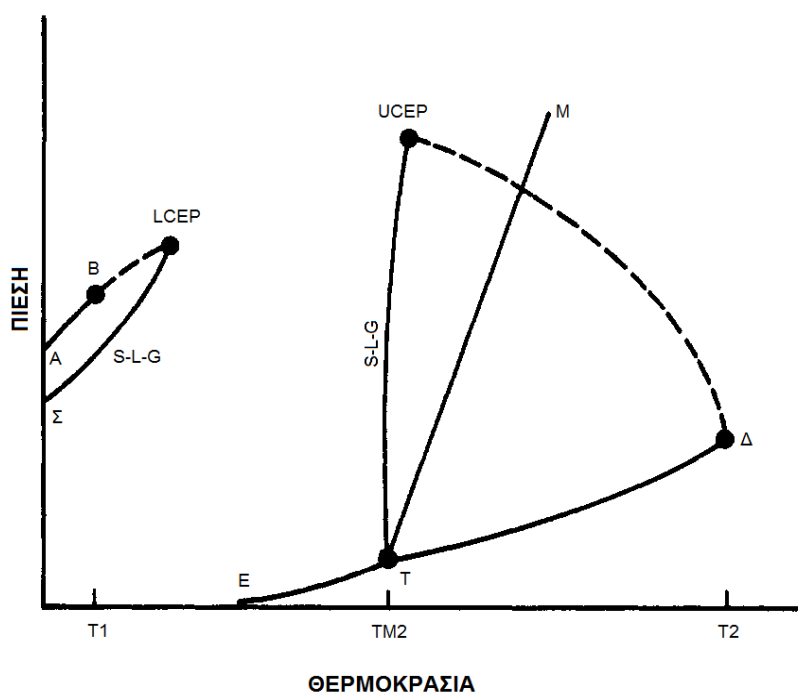
**Σχήμα 3.3:** Οι τύποι διαγραμμάτων που συναντώνται στην ισορροπία φάσεων δυαδικών συστημάτων, παρουσία στερεάς φάσης. *slg*: ισορροπία στερεού – υγρού – αερίου, *sl*: ισορροπία στερεού – υγρού, *lg*: ισορροπία υγρού – αερίου, *llg*: ισορροπία υγρού – υγρού – αερίου, *sll*: ισορροπία στερεού – υγρού – υγρού, *Q*: τετραδικό σημείο

Αν αυξηθεί ο αριθμός των ατόμων άνθρακα του υδρογονάνθρακα τότε παρατηρούμε (σχήμα 3.3Γ) ότι η τριφασική ισορροπία υγρού – υγρού – αερίου έχει δυο ξεχωριστά τμήματα, ένα ανώτερο και ένα κατώτερο τμήμα, το οποίο συναντάται με τις τριφασικές ισορροπίες στερεού – υγρού – αερίου και στερεού – υγρού – υγρού στο τετραδικό σημείο (Garcia and Luks 1999). Στο σχήμα 3.3Δ

παρουσιάζεται η ισορροπία φάσεων μιγμάτων με ακόμη μεγαλύτερους υδρογονάνθρακες, όπου η τριφασική ισορροπία υγρού – υγρού – αερίου έχει μια ενιαία καμπύλη, η οποία συναντάται με τις άλλες τριφασικές ισορροπίες στο τετραδικό σημείο (Garcia and Luks 1999). Η περαιτέρω αύξηση του μεγέθους των υδρογονανθράκων μετατοπίζει το τετραδικό σημείο σε υψηλότερες πιέσεις και θερμοκρασίες (πάνω στην καμπύλη που δημιουργείται από τις ισορροπίες στερεού – υγρού – αερίου και υγρού – υγρού – αερίου) και τελικά συμπίπτει με το κατώτερο κρίσιμο σημείο, ενώ η καμπύλη ισορροπίας υγρού – υγρού – αερίου εξαφανίζεται (de Loos 2006). Περαιτέρω αύξηση της ανομοιομορφίας των μιγμάτων οδηγεί σε ισορροπία φάσεων που παρουσιάζουν διαγράμματα τύπου II.

### 3.1.2.3. Διάγραμμα Φάσεων Στερεού – Υπερκρίσιμου Ρευστού: Τύπος II

Ο δεύτερος τύπος διαγραμμάτων (σχήμα 3.4) συνήθως συναντάται σε συστήματα όπου το στερεό και το αέριο διαφέρουν σημαντικά τόσο στο μέγεθος, όσο και στο σχήμα ή την πολικότητα. Σε αυτήν την περίπτωση σε διάγραμμα P-T η καμπύλη της τριφασικής ισορροπίας στερεού – υγρού – αερίου (SLG) δεν είναι συνεχής, κάτι που συμβαίνει και στην κρίσιμη καμπύλη του μίγματος. Έτσι το μέρος της καμπύλης της τριφασικής ισορροπίας που ξεκινά από το κανονικό σημείο τήξης της στερεής ουσίας (T) δεν στρέφεται σε πολύ χαμηλότερες θερμοκρασίες με αύξηση της πίεσης, αλλά ανέρχεται απότομα με αύξηση της πίεσης όπου συναντά την κρίσιμη καμπύλη του μίγματος στο ανώτερο κρίσιμο σημείο (Upper Critical End Point, UCEP). Το άλλο μέρος της καμπύλης της τριφασικής ισορροπίας συναντά την κρίσιμη καμπύλη του μίγματος στο κατώτερο κρίσιμο σημείο (Lower Critical End Point, LCEP). Μεταξύ των δυο τμημάτων της καμπύλης της τριφασικής ισορροπίας υπάρχει μόνο ισορροπία στερεού – αερίου. Και σε αυτήν την περίπτωση, η γραμμή AB αντιστοιχεί στη γραμμή τάσης ατμών του ελαφρού συστατικού, οι γραμμές ET και TD αντιστοιχούν στις γραμμές εξάχνωσης και τάσης ατμών του στερεού, ενώ η γραμμή TM είναι η γραμμή τήξης του καθαρού στερεού.



**Σχήμα 3.4:** Σχεδιάγραμμα Τύπου II, προβολής P – T της τριφασικής ισορροπίας στερεού – υγρού- αερίου δυαδικού συστήματος υπερκρίσιμου ρευστού – στερεού, ανόμοιων συστατικών. T1: η κρίσιμη θερμοκρασία του συστατικού 1, T2: η κρίσιμη θερμοκρασία του συστατικού 2, TM2: η θερμοκρασία του κανονικού σημείου τήξης του συστατικού 2.

Σε αυτού του τύπου τα συστήματα έχουν παρατηρηθεί οι εξής τέσσερις κατηγορίες διαγραμμάτων τριφασικής ισορροπίας (Lu and Zhang 1989, de Loos 2006, Knez and Škerget 2001):

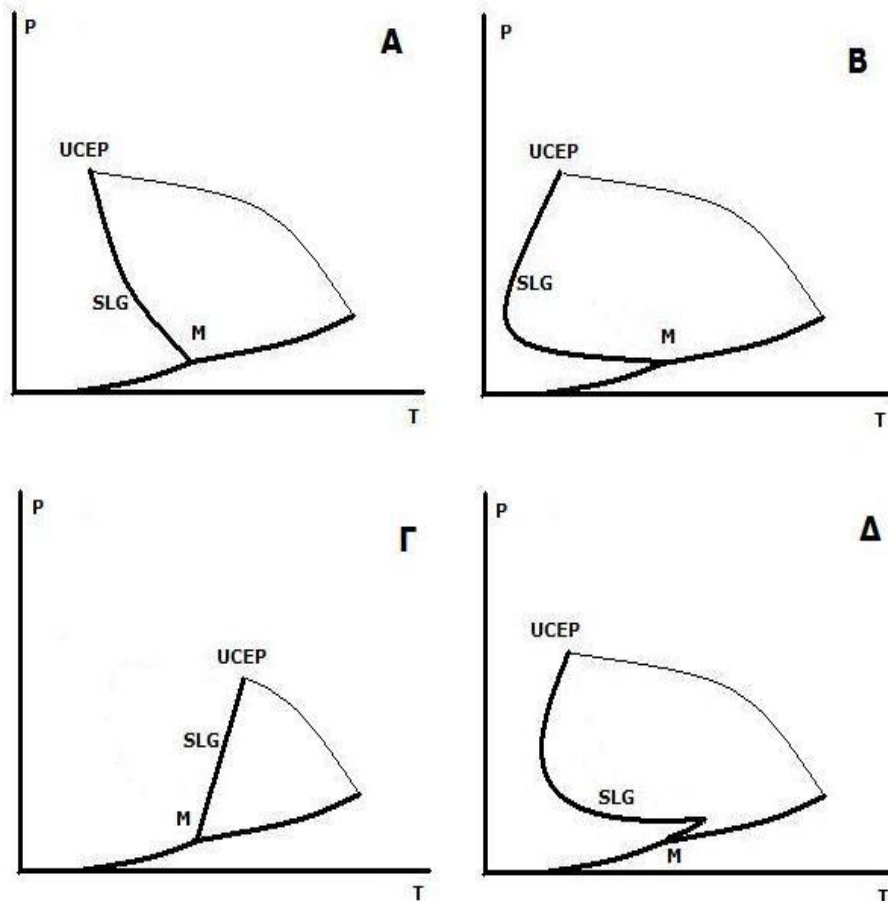
A) Διαγράμματα τριφασικής ισορροπίας, όπου το δεξί τμήμα της καμπύλης τριφασικής ισορροπίας παρουσιάζει μόνον αρνητική κλίση, από το ξεκίνημά της στο κανονικό σημείο τήξης της στερεής ουσίας έως το σημείο όπου συναντά την κρίσιμη καμπύλη ισορροπίας υγρού – αερίου (UCEP) (Σχήμα 3.5A).

B) Διαγράμματα τριφασικής ισορροπίας, όπου το δεξί τμήμα της καμπύλης τριφασικής ισορροπίας ξεκινά με αρνητική κλίση, περνά από ένα θερμοκρασιακό ελάχιστο και στη συνέχεια συνεχίζει είτε κατακόρυφα προς τον άξονα της θερμοκρασίας είτε με θετική κλίση, μέχρι να συναντήσει την κρίσιμη καμπύλη ισορροπίας υγρού – αερίου στο UCEP (Σχήμα 3.5B).

Γ) Διαγράμματα τριφασικής ισορροπίας, όπου το δεξί τμήμα της καμπύλης τριφασικής ισορροπίας παρουσιάζει μόνον θετική κλίση, από το ξεκίνημά της στο κανονικό σημείο τήξης της στερεής ουσίας έως το σημείο όπου συναντά την κρίσιμη καμπύλη ισορροπίας υγρού – αερίου (UCEP) (Σχήμα 3.5Γ).



Δ) Διαγράμματα τριφασικής ισορροπίας, όπου το δεξί τμήμα της καμπύλης τριφασικής ισορροπίας παρουσιάζει σε πολύ χαμηλές πιέσεις θετική κλίση κι αφού περάσει από ένα θερμοκρασιακό μέγιστο, η κλίση γίνεται αρνητική, εμφανίζεται θερμοκρασιακό ελάχιστο και στη συνέχεια η καμπύλη συνεχίζει είτε κατακόρυφα είτε εκ νέου με θετική κλίση έως ότου συναντήσει την κρίσιμη καμπύλη ισορροπίας υγρού - αερίου (UCEP) (Σχήμα 3.5Δ).



**Σχήμα 3.5:** Οι τέσσερις κατηγορίες του σχεδιαγράμματος Τύπου II της προβολής  $P - T$  της τριφασικής ισορροπίας στερεού - υγρού - αερίου δυαδικού συστήματος υπερκρίσιμου ρευστού - στερεού ανόμοιων συστατικών.  $M$  το κανονικό σημείο τήξης της στερεής ουσίας,  $SLG$  η καμπύλη ισορροπίας στερεού - υγρού - αερίου του δυαδικού συστήματος

### 3.1.3. ΜΕΘΟΔΟΙ ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟΥ ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΥ ΤΡΙΦΑΣΙΚΗΣ ΙΣΟΡΡΟΠΙΑΣ ΦΑΣΕΩΝ ΣΤΕΡΕΟΥ – ΥΠΕΡΚΡΙΣΙΜΟΥ ΡΕΥΣΤΟΥ

Όπως έχει αναφερθεί και προηγουμένως, η γνώση των διαγραμμάτων φάσεων μίγμάτων υπερκρίσιμου ρευστού – στερεής ουσίας είναι πολύ σημαντική για τον σχεδιασμό και την ανάπτυξη διεργασιών που βασίζονται στην υπερκρίσιμη τεχνολογία, όπως είναι οι διεργασίες της υπερκρίσιμης εκχύλισης και της παραγωγής υπέρλεπτων σωματιδίων (de Loos 2006). Ως παράδειγμα μπορεί να αναφερθεί ότι στη διεργασία της υπερκρίσιμης εκχύλισης και στη διεργασία RESS είναι σημαντική η γνώση του διαγράμματος P-T της τριφασικής ισορροπίας του μίγματος. Με βάση αυτό μπορούν να επιλεγούν οι συνθήκες πίεσης και θερμοκρασίας στις οποίες η στερεή ουσία έχει μεγάλη διαλυτότητα στον υπερκρίσιμο διαλύτη (Kikic et al. 2006). Παράλληλα, για τη διεργασία PGSS είναι σημαντική η γνώση του διαγράμματος P-T της τριφασικής ισορροπίας του μίγματος, καθότι με αυτήν την πληροφορία μπορεί να εκτιμηθεί η πίεση που χρειάζεται να έχει ο υπερκρίσιμος διαλύτης για να τηχθεί μια συγκεκριμένη ουσία σε μια δεδομένη θερμοκρασία (Kikic et al. 2006).

Η πιο συνηθισμένη μέθοδος, γενικά, για τον προσδιορισμό διαγραμμάτων φάσεων δυαδικών, τριαδικών ή πολυσυστατικών μίγμάτων είναι οι πειραματικές μετρήσεις. Για τον προσδιορισμό της τριφασικής ισορροπίας δυαδικού μίγματος υπερκρίσιμου ρευστού – στερεής ουσίας έχει αναπτυχθεί ένας σημαντικός αριθμός μεθόδων και παραλλαγών τους, η πλειοψηφία των οποίων ανήκουν στην κατηγορία των οπτικών – στατικών (ή αλλιώς οπτικών – συνθετικών, σύμφωνα με την κατηγοριοποίηση των Christon and Dohrn 2002) μεθόδων, αφού η τήξη ή η πήξη της στερεάς ουσίας προσδιορίζεται με οπτική παρατήρηση μέσα σε ένα κελί ισορροπίας (όπου υπάρχουν κατάλληλα τοποθετημένα παράθυρα παρατήρησης), ενώ δεν είναι απαραίτητη η δειγματοληψία δείγματος, ούτε υπάρχει συνεχής ροή κάποιας από τις φάσεις που εμφανίζονται στην ισορροπία. Μερικές από τις πιο χρησιμοποιούμενες μεθόδους αναλύονται συνοπτικά στις επόμενες υποενότητες.

#### 3.1.3.1 Μέθοδος Προσδιορισμού Σημείου Τήξης

Η πιο συνήθης μέθοδος για τον προσδιορισμό της τριφασικής ισορροπίας είναι η μέθοδος προσδιορισμού του σημείου τήξης της στερεής ουσίας παρουσία του υπερκρίσιμου ρευστού. Με βάση αυτήν τη μέθοδο, ποσότητα της εξεταζόμενης ουσίας τοποθετείται μέσα στο κελί ισορροπίας και εν συνεχεία (αφού εκδιωχθεί ο εγκλωβισμένος αέρας μέσα από το κελί) η πίεση και η θερμοκρασία μεταβάλλονται

αναλόγως ώστε να παρατηρηθεί τήξη της ουσίας, οπότε και καταγράφεται το συγκεκριμένο ζεύγος τιμών. Η συγκεκριμένη μέθοδος χρησιμοποιείται κυρίως με κάποιες παραλλαγές, οι οποίες είναι:

A) Η μέθοδος «Πρώτου σημείου τήξης» (first melting point), όπου ως σημείο τήξης της ουσίας θεωρείται το ζεύγος τιμών πίεσης και θερμοκρασίας κατά το οποίο παρατηρείται η έναρξη της τήξης της.

B) Η μέθοδος «Τελευταίου σημείου τήξης» (last melting point), όπου ως σημείο τήξης της ουσίας θεωρείται το ζεύγος τιμών πίεσης και θερμοκρασίας κατά το οποίο παρατηρείται η τήξη και του τελευταίου κρυστάλλου της ουσίας. Σημειώνεται ότι κάποιοι ερευνητές ως σημείο τήξης λαμβάνουν τον μέσο όρο των τιμών της πίεσης και της θερμοκρασίας που έχουν καταγραφεί με βάση τις δυο προαναφερθείσες μεθόδους.

Γ) Η μέθοδος τριχοειδούς σωλήνα, όπου χρησιμοποιείται πολύ μικρή ποσότητα της ουσίας, η οποία τοποθετείται σε τριχοειδή σωλήνα και έπειτα μέσα στο κελί ισορροπίας. Στη συνέχεια, συνήθως ακολουθείται ο συνδυασμός των μεθόδων A και B που αναφέρθηκαν παραπάνω.

### 3.1.3.2 Μέθοδος Προσδιορισμού Σημείου Πήξης

Σε αυτή τη μέθοδο η προς εξέταση στερεή ουσία τοποθετείται μέσα στο κελί ισορροπίας και εν συνεχεία (αφού εκδιωχθεί ο εγκλωβισμένος αέρας μέσα από το κελί) φέρεται σε συνθήκες πίεσης και θερμοκρασίας, όπου είναι σε υγρή φάση παρουσία του υπερκρίσιμου ρευστού. Ακολουθως πίεση και θερμοκρασία μεταβάλλονται αναλόγως μέχρις ότου παρατηρηθεί σχηματισμός κρυστάλλων, δηλ. μέχρις ότου αρχίσει η πήξης της ουσίας, οπότε και καταγράφεται το ζεύγος τιμών των συνθηκών. Και αυτή η μέθοδος έχει υποστεί κάποιες τροποποιήσεις, παρόμοιες με αυτές που περιγράφηκαν προηγουμένως.

### 3.1.3.3 Άλλες Μέθοδοι

Άλλες μέθοδοι που έχουν χρησιμοποιηθεί για τον προσδιορισμό της τήξης μιας στερεής ουσίας παρουσία αερίου είναι αυτές που ανήκουν στην κατηγορία των θερμικών μεθόδων ανάλυσης (δηλ. μεθόδων που μετρούν τη ροή θερμότητας κατά τη διάρκεια της τήξης), όπως είναι η Διαφορική Θερμιδομετρία Σάρωσης (Differential Scanning Calorimetry, DSC) και η Μεταβολομετρία Σάρωσης

(Scanning Transitiometry, ST). Και στις δυο μεθόδους, το προς εξέταση δείγμα τοποθετείται μέσα στον φούρνο της εκάστοτε συσκευής και στη συνέχεια καθορίζονται οι μεταβλητές που θα παραμείνουν σταθερές και εκείνη που θα μεταβάλλεται. Η μεταβολή στη θερμότητα που απαιτείται για την τήξη της ουσίας καταγράφεται, και προσδιορίζεται το ζεύγος τιμών της πίεσης και της θερμοκρασίας όπου αυτή λαμβάνει χώρα. Οι συγκεκριμένες μέθοδοι, προφανώς, δεν ανήκουν στην κατηγορία των οπτικών – στατικών μεθόδων, αφού δεν υπάρχει δυνατότητα οπτικής παρακολούθησης της μεταβολής των φάσεων.

#### 3.1.4. ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΚΗ ΑΝΑΣΚΟΠΗΣΗ ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟΥ ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΥ ΤΗΣ ΤΡΙΦΑΣΙΚΗΣ ΙΣΟΡΡΟΠΙΑΣ ΣΤΕΡΕΟΥ – ΥΠΕΡΚΡΙΣΙΜΟΥ ΡΕΥΣΤΟΥ

Ο προσδιορισμός της τριφασικής ισορροπίας στερεού – υγρού – αερίου συστημάτων που περιέχουν ένα υπερκρίσιμο ρευστό και μια στερεή ουσία έχει απασχολήσει έναν σημαντικό αριθμό ερευνητικών ομάδων. Στην πλειοψηφία των μελετών ως υπερκρίσιμος διαλύτης έχει μελετηθεί το διοξείδιο του άνθρακα, ενώ ακόμα έχει μελετηθεί το μεθάνιο, το αιθάνιο, το άζωτο, το ξένο, το μονοξείδιο του αζώτου, το εξαφθοροθείο, η αμμωνία καθώς και διάφοροι χλωρο- ή φθορο-υδρογονάνθρακες. Οι ουσίες που έχουν μελετηθεί κατά καιρούς είναι οι αλειφατικοί υδρογονάνθρακες με σχετικά μεγάλη ανθρακική αλυσίδα και οι συμπυκνωμένοι (ή πολυαρωματικοί) υδρογονάνθρακες, ενώ πρόσφατα το επιστημονικό ενδιαφέρον έχουν προσελκύσει ενώσεις με βιολογικό ενδιαφέρον, όπως είναι οι βιταμίνες, ενώσεις που μπορούν να χρησιμοποιηθούν στην τεχνολογία τροφίμων και φαρμάκων, όπως είναι τα λιπίδια, τα πρόσθετα (π.χ. βανιλίνη, βενζοϊκό οξύ, φυτοστερόλη), τα αντιοξειδωτικά, τα λιπαρά οξέα, οι φαρμακευτικές δραστικές ουσίες, ενώ μεγάλο ενδιαφέρον υπάρχει για τα πολυμερή, αλλά και για ενώσεις που χρησιμοποιούνται στην αγροχημεία.

##### 3.1.4.1 Συστήματα Αερίων με Συμπυκνωμένους Υδρογονάνθρακες

Η τριφασική ισορροπία στερεού – υγρού – αερίου των συστημάτων των συμπυκνωμένων υδρογονανθράκων με ελαφρά αέρια έχουν μελετηθεί σε σημαντικό βαθμό από τους ερευνητές, όπου έχει βρεθεί ότι τα διαγράμματα σε προβολή P-T είναι, στην πλειονότητά τους, τύπου II. Συγκεκριμένα έχει μελετηθεί το σύστημα του ναφθαλενίου με διοξείδιο του άνθρακα (Lamb et al. 1986, Cheong et al. 1986, Diefenbacher and Türk 2002, McHugh and Yogan 1984, Fukné-Kokot

et al. 2000, Lemert and Johnston 1989, Hong and Luks 1992, White and Lira 1989), όπου βρέθηκε ότι ανήκει στην ομάδα B, αφού η καμπύλη της ισορροπίας παρουσιάζει θερμοκρασιακό ελάχιστο. Μάλιστα οι McHugh and Yogan 1984 κατάφεραν να προσδιορίσουν το ανώτερο κρίσιμο σημείο (UCEP) του συστήματος (252.7atm και 333.2K). Επίσης έχουν μελετηθεί συστήματα του ναφθαλενίου με αιθυλένιο (van Gumst 1953, van Welie and Diepen 1961, Diepen and Schaffen 1948, Zhang et al. 1992), με άζωτο (De Leeuw 1989), με ξένο (Mc Hugh et al. 1988) και με αιθάνιο (van Welie and Diepen 1963), όπου σε όλες τις περιπτώσεις τα διαγράμματα ανήκουν στην ομάδα A, αφού δεν παρατηρείται θερμοκρασιακό ελάχιστο της καμπύλης τριφασικής ισορροπίας, ενώ οι Diefenbacher and Türk 2002 έδειξαν ότι το διάγραμμα P-T του συστήματος ναφθαλένιο – χλωροφόρμιο ανήκει στην ομάδα B.

Άλλη περίπτωση συστημάτων συμπυκνωμένου υδρογονάνθρακα είναι αυτά που περιέχουν φαινανθρένιο και ελαφρά αέρια, όπως το διοξείδιο του άνθρακα (Bertakis et al. 2007, White and Lira 1989), το μεθάνιο (Flöter et al. 1997) και το προπάνιο (Peters et al. 1989, Breure et al. 2012). Σε αυτήν την περίπτωση το σύστημα φενανθρενίου – προπανίου παρουσιάζει διαφορετική συμπεριφορά από ότι τα άλλα δυο προαναφερθέντα συστήματα, καθώς το διάγραμμα φάσεων σε προβολή P-T παρουσιάζει τη μορφή του σχήματος 3.3Δ, ενώ τα άλλα δυο συστήματα έχουν διαγράμματα που κατηγοριοποιούνται στην ομάδα B.

Ένας άλλος συμπυκνωμένος υδρογονάνθρακας, συστήματα του οποίου έχουν μελετηθεί ως προς τη συμπεριφορά της τριφασικής ισορροπίας στερεού – υγρού – αερίου, είναι το διφαινύλιο. Συγκεκριμένα οι McHugh and Yogan 1984 μελέτησαν τα συστήματα του διφαινυλίου με διοξείδιο του άνθρακα, με αιθάνιο και με αιθυλένιο. Στις δυο πρώτες περιπτώσεις η μορφή της καμπύλης της τριφασικής ισορροπίας ανήκουν στην ομάδα B, αφού παρατηρείται θερμοκρασιακό ελάχιστο, ενώ στην τρίτη περίπτωση δεν παρατηρείται κάτι τέτοιο. Στην ίδια εργασία προσδιορίστηκαν και τα ανώτερα κρίσιμα σημεία για κάθε σύστημα. Το σύστημα διφαινύλιο – αιθυλένιο μελετήθηκε και από τους Diepen and Scheffer 1948 και Zhang et al. 1992, ενώ το σύστημα διφαινύλιο – διοξείδιο του άνθρακα μελετήθηκε από τους Fukné-Kokot et al. 2000, Cheong et al. 1986 και Fischer et al. 2003, όπου και για τα δυο συστήματα τα αποτελέσματα ήταν παρόμοια με αυτά των McHugh and Yogan 1984. Η μεταβολή του σημείου τήξης του διφαινυλίου παρουσία αερίων μελετήθηκε και με την παρουσία ηλίου και μονοξειδίου του αζώτου ως αέρια (Fischer et al. 2003), όπου βρέθηκε ότι το μονοξείδιο του αζώτου ταπεινώνει σημαντικά το σημείο τήξεως του διφαινυλίου, ενώ η θερμοκρασία τήξης παρουσία πεπιεσμένου ηλίου αυξάνει με αύξηση της πίεσης.

Τέλος, αναφέρεται ότι έχει μελετηθεί το σύστημα ανθρακένιο – αιθυλένιο από τον van Gumst 1953, όμως τα πειραματικά δεδομένα που παρουσιάζει είναι λίγα στον αριθμό οπότε δεν μπορεί να βγει ακριβές συμπέρασμα για τον τύπο του διαγράμματος της τριφασικής ισορροπίας στερεού – υγρού – αερίου.

#### 3.1.4.2 Συστήματα Αερίων με Βιο-ενώσεις και Ενώσεις με Τεχνολογικό Ενδιαφέρον

Τα τελευταία χρόνια το ενδιαφέρον των ερευνητών στράφηκε στον προσδιορισμό της τριφασικής ισορροπίας στερεού – υγρού – αερίου συστημάτων που αποτελούνται από ενώσεις με βιολογικό ή/και τεχνολογικό ενδιαφέρον και ελαφριά αέρια ή φθοροχλωριομένους υδρογονάνθρακες. Πιο συγκεκριμένα οι Uchida et al. 2005, Fukné-Kokot et al. 2000, Wilken et al. 2001 και Türk et al. 2006 μελέτησαν το σύστημα του βενζοϊκού οξέος με το διοξείδιο του άνθρακα, όπου βρέθηκε ότι η καμπύλη της τριφασικής ισορροπίας δεν παρουσιάζει ελάχιστο, επομένως το διάγραμμα P–T της τριφασικής ισορροπίας του συστήματος ανήκει στην ομάδα A. Οι Nunez et al. 2009 παρουσίασαν πειραματικά δεδομένα της τριφασικής ισορροπίας του συστήματος του διοξειδίου του άνθρακα με τη 1,2 διφαινολ-3-προπανόνη (πρόδρομη ένωση των καλχονών), όπου φαίνεται ότι το διάγραμμα P - T έχει τη μορφή της ομάδας B, με σταθερή θερμοκρασία τήξης πάνω από τα 100bar. Σε εργασία των Knež et al. 2001 παρουσιάστηκαν πειραματικά δεδομένα της τριφασικής ισορροπίας βιταμινών (D<sub>2</sub>, D<sub>3</sub>, K) με διάφορους διαλύτες, όπως είναι το διοξείδιο του άνθρακα, το προπάνιο, ο διμεθυλαιθέρας, το αργό και το άζωτο. Τα αποτελέσματα έδειξαν ότι όλα τα συστήματα των βιταμινών παρουσιάζουν τριφασική ισορροπία της μορφής της ομάδας B, εκτός από τα συστήματα της βιταμίνης K με τα αδρανή αέρια, όπου τα διαγράμματα P–T είναι της μορφής της ομάδας Γ. Σε πιο πρόσφατη εργασία τους οι Kotnik et al. 2011, παρουσιάζουν πειραματικά δεδομένα συστημάτων του διοξειδίου του άνθρακα με βιταμίνες του συμπλέγματος B (νικοτινικό οξύ και νικοτιναμίδιο), όπου φαίνεται ότι η παρουσία του διοξειδίου του άνθρακα σε υψηλές πιέσεις ταπεινώνει το σημείο τήξης των ενώσεων περίπου 4 με 7 °C (διαγράμματα ομάδας B). Οι Li et al. 2006 μελέτησαν το σύστημα του συνένζυμου Q10 με το διοξείδιο του άνθρακα και παρουσίασαν το διάγραμμα P–T της τριφασικής ισορροπίας, όπου φαίνεται ότι ανήκει στην ομάδα διαγραμμάτων B.

Από την ίδια ομάδα ερευνητών (Fukné-Kokot et al. 2000, 2003) μελετήθηκε η τριφασική ισορροπία του συστήματος βανιλίνη – διοξείδιο του άνθρακα, όπου δείχθηκε ότι αυτό το σύστημα έχει διάγραμμα P–T της μορφής της ομάδας B. Οι Škerget et al. 2005 ερεύνησαν την επίδραση της υποκατάστασης

στον αρωματικό δακτύλιο της βανιλίνης στην τριφασική ισορροπία μιγμάτων της με το διοξείδιο του άνθρακα. Τα αποτελέσματα έδειξαν ότι οι *p*-βανιλίνες έχουν διαγράμματα *P-T* όπου παρουσιάζουν θερμοκρασιακό ελάχιστο (ομάδα Β), ενώ οι *o*-βανιλίνες έχουν διαγράμματα όπου δεν παρουσιάζεται ελάχιστο. Το σύστημα βανιλίνης - διοξείδιο του άνθρακα μελετήθηκε και από τους Liu et al. 2006, οι οποίοι επέκτειναν τα πειραματικά δεδομένα της τριφασικής ισορροπίας των προηγούμενων μελετητών σε υψηλότερες πιέσεις, προσδιόρισαν το ανώτερο κρίσιμο σημείο (1347bar και 73.6 °C) και μελέτησαν τη συμπεριφορά των υπόλοιπων φάσεων. Τέλος, αναφέρεται ότι οι Knež et al. 2007 παρουσίασαν πειραματικά δεδομένα τριφασικής ισορροπίας μιγμάτων βανιλινών με άλλα αέρια, όπως είναι το ισοβουτάνιο, το προπάνιο, το εξαφθοροθείο και οι φθοριωμένοι υδρογονάνθρακες. Τα αποτελέσματα έδειξαν ότι η καμπύλη της τριφασικής ισορροπίας εξαρτάται τόσο από τους υποκαταστάτες του αρωματικού δακτυλίου, όσο και από τη δομή του αερίου. Έτσι τα μίγματα με τους υδρογονάνθρακες παρουσίασαν διαγράμματα με θερμοκρασιακά ελάχιστα (ομάδα Β), ενώ τα μίγματα με το εξαφθοροθείο παρουσίασαν θετική κλίση (ομάδα Γ).

Άλλη κατηγορία ενδιαφερουσών ενώσεων, μίγματα των οποίων με αέρια έχουν μελετηθεί ως προς την τριφασική τους ισορροπία, είναι τα τριγλυκερίδια. Οι Eivassore et al. 2003, Mandžuka and Knež 2008, και Spilimbergo et al. 2006 μελέτησαν την επίδραση του διοξειδίου του άνθρακα στη θερμοκρασία τήξης του τριγλυκεριδίου του στεατικού οξέος, όπου κατέληξαν ότι επέρχεται σημαντική ταπείνωση του σημείου τήξης της ουσίας με αύξηση της πίεσης του αερίου. Παρόμοια συμπεριφορά παρατηρείται και στα συστήματα του τριγλυκεριδίου του στεατικού οξέος με χλωροφθοριομένους υδρογονάνθρακες (Spilimbergo et al. 2006). Παράλληλα και το σύστημα του τριγλυκεριδίου του παλμιτικού οξέος με το διοξείδιο του άνθρακα έχει παρόμοια συμπεριφορά, όπως έδειξαν οι Li et al. 2006. Οι de Sousa et al. 2006 μελέτησαν τη συμπεριφορά φάσεων τριών λιπαρών σωμάτων (Precirol ATO5, Compritol 888 ATO, Gelusire 43-01) με το διοξείδιο του άνθρακα και βρήκαν ότι η καμπύλη της τριφασικής ισορροπίας είναι της μορφής της ομάδας Β. Σε ίδια αποτελέσματα για το σύστημα Precirol - διοξείδιο του άνθρακα κατέληξαν και οι Calderone et al. 2007. Επιπλέον έχουν μελετηθεί συστήματα λιπαρών οξέων με το διοξείδιο του άνθρακα. Πιο συγκεκριμένα οι González-Arias et al. 2015, Trivedi et al. 2013 και Uchida and Kamijo 2009 μελέτησαν το σύστημα παλμιτικό οξύ - διοξείδιο του άνθρακα, όπου βρήκαν ότι η καμπύλη ισορροπίας στερεού - υγρού - αερίου παρουσιάζει θερμοκρασιακό ελάχιστο, ενώ παρατηρείται σημαντική ταπείνωση στο σημείο τήξης της ουσίας με αύξηση της πίεσης. Παρόμοια συμπεριφορά παρατηρήθηκε στο σύστημα του

στεατικού οξέος με το διοξείδιο του άνθρακα (Trivedi et al. 2013, Uchida and Kamijo 2010) και του μυριστικού οξέος με το διοξείδιο του άνθρακα (Trivedi et al. 2013, Uchida and Kamijo 2009). Από την άλλη, οι Hua et al. 2010 παρουσίασαν τις καμπύλες ισορροπίας των συστημάτων των παραπάνω λιπαρών οξέων (και του λαυρικού οξέος) με το άζωτο, όπου παρατηρήθηκε ελαφρά αύξηση στη θερμοκρασία τήξης της εκάστοτε στερεής ουσίας με αύξηση της πίεσης.

Ενδιαφέρον παρουσιάζουν και οι μελέτες των Dohrn et al. 2007, Türk et al. 2006, Sononá et al. 2007 και Yamamoto et al. 1989 οι οποίες αναφέρονται σε συστήματα του διοξειδίου του άνθρακα με φυσικές ενώσεις. Πιο συγκεκριμένα οι Dohrn et al. 2007 μελέτησαν την τριφασική ισορροπία του συστήματος β-σιτοστερόλη – διοξείδιο του άνθρακα, όπου έδειξαν ότι η καμπύλη της ισορροπίας είναι της μορφής της ομάδας B. Παρόμοια αποτελέσματα παρουσίασαν και οι Türk et al. 2006, οι οποίοι μελέτησαν το σύστημα μίγματος φυτοστερολών (87% σε β-σιτοστερόλη) με το διοξείδιο του άνθρακα. Από την άλλη, οι Galushko et al. 2006 μελέτησαν, εκτός των άλλων ισορροπιών, και την τριφασική ισορροπία του συστήματος μενθόλη – διοξείδιο του άνθρακα και παρουσίασαν την καμπύλη ισορροπίας σε διάγραμμα P-T, το οποίο φαίνεται να ανήκει στην κατηγορία των ενδιάμεσων διαγραμμάτων, όπως περιγράφηκαν σε προηγούμενη ενότητα. Τέλος, οι Yamamoto et al. 1989 μελέτησαν την τριφασική ισορροπία δυαδικών συστημάτων της ινδόλης με διάφορα αέρια, όπως διοξείδιο του άνθρακα, αιθυλένιο, αιθάνιο και χλωροφόρμιο, και παρατήρησαν σε όλες τις περιπτώσεις σημαντική ταπείνωση του σημείου τήξεως, ενώ όλα τα διαγράμματα ήταν της μορφής της ομάδας B.

Μια άλλη κατηγορία ενώσεων, η οποία έχει προσελκύσει το ερευνητικό και όχι μόνον ενδιαφέρον, είναι οι δραστικές φαρμακευτικές, αγροχημικές κλπ ενώσεις. Οι Uchida et al. 2005 μελέτησαν την τριφασική ισορροπία της ιβουπροφαίνης με το διοξείδιο του άνθρακα, όπου βρήκαν ότι η S – ιβουπροφαίνη παρουσιάζει διάγραμμα P-T τύπου I, ενώ το ρακεμικό μίγμα της ένωσης παρουσιάζει διάγραμμα P-T τύπου II με θερμοκρασιακό ελάχιστο. Αντίθετα, οι Hua et al. 2010 μελέτησαν το σύστημα ιβουπροφαίνης – αζώτου και τα πειραματικά δεδομένα που παρουσίασαν έδειξαν ότι με αύξηση της πίεσης αυξανόταν ελαφρώς η θερμοκρασία τήξης της ένωσης. Το σύστημα ενός άλλου μη στεροειδούς αντιφλεγμονώδους (ναπροξένη) με το διοξείδιο του άνθρακα μελετήθηκε από τους Türk and Kraska 2009, όπου δείχθηκε ότι η καμπύλη της τριφασικής ισορροπίας δεν παρουσιάζει θερμοκρασιακό ελάχιστο, δηλ. το διάγραμμα P-T της ισορροπίας ανήκει στην ομάδα A του τύπου II. Επιπλέον, οι Grandelli et al. 2012 αναφέρουν ότι η θερμοκρασία τήξης της πιροξικάμης, παρουσία διοξειδίου του άνθρακα,



ταπεινώνεται κατά 17 °C σε πίεση 350bar. Το σύστημα του διοξειδίου του άνθρακα με μια άλλη δραστική ουσία, το αντιβιοτικό κυκλοσπορίνη Α, μελετήθηκε από τους Tandy et al. 2006, οι οποίοι παρουσίασαν σε διάγραμμα P-T, το αριστερό τμήμα της τριφασικής ισορροπίας στερεού – υγρού – αερίου του συστήματος. Σε μια άλλη εργασία, μελετήθηκε η επίδραση της παρουσίας πεπιεσμένου διοξειδίου του άνθρακα στη θερμοκρασία τήξης της φαινοφιμπράτης (δραστική ουσία για μείωση χοληστερόλης), όπου οι ερευνητές Cha et al. 2012, αναφέρουν ότι υπάρχει σημαντική ταπείνωση του σημείου τήξης της δραστικής ένωσης.

Τέλος οι Kotnik et al. 2005, μελέτησαν τα δυαδικά συστήματα διοξειδίου του άνθρακα με δυο αγροχημικές ενώσεις (την περμεθρίνη και τη δικοφόλη), και έδειξαν ότι στην πρώτη περίπτωση με αύξηση της πίεσης η θερμοκρασία τήξης της ένωσης ταπεινώνεται μέχρι ενός θερμοκρασιακού ελαχίστου και στη συνέχεια αυξάνεται. Αντίθετα στη δεύτερη περίπτωση το διάγραμμα P-T της τριφασικής ισορροπίας δεν παρουσιάζει θερμοκρασιακό ελάχιστο.

Όπως αναφέρθηκε και προηγουμένως η γνώση της ισορροπίας φάσεων είναι πολύ σημαντική για το σχεδιασμό διεργασιών υπερκρίσιμης τεχνολογίας, όπως είναι η παραγωγή υπέρλεπτων σωματιδίων και η υπερκρίσιμη εκχύλιση. Ο πειραματικός προσδιορισμός αυτών των ισορροπιών είναι μεγάλης σημασίας για την κατανόησή τους. Στην παρούσα εργασία επιλέχθηκε να πραγματοποιηθεί πειραματικός προσδιορισμός της ισορροπίας φάσεων στερεού – υγρού – αερίου μιγμάτων του διοξειδίου του άνθρακα με ενώσεις που έχουν ιδιαίτερο τεχνολογικό ενδιαφέρον. Η συγκεκριμένη ισορροπία επιλέχθηκε διότι, εκτός του γεγονότος ότι είναι σχετικά περίπλοκη, η γνώση της δίνει σημαντικές πληροφορίες τόσο για την κατάσταση της στερεής ουσίας σε ορισμένες συνθήκες όσο και για τη διαλυτότητά της στον υπερκρίσιμο διαλύτη. Οι ουσίες επιλέχθηκαν με γνώμονα την εμφάνισή τους στα διάφορα μέρη των φυτών (το παλμιτικό και το στεαρικό οξύ απαντώνται σε εκχυλίσματα πολλών βοτάνων) ή τη συγγένειά τους με τις αντιοξειδωτικές ουσίες που υπάρχουν στα βότανα (το ναφθαλένιο, το φαινανθρένιο και το βενζοϊκό οξύ αποτελούν μόρια – βασικές δομικές μονάδες των αντιοξειδωτικών).

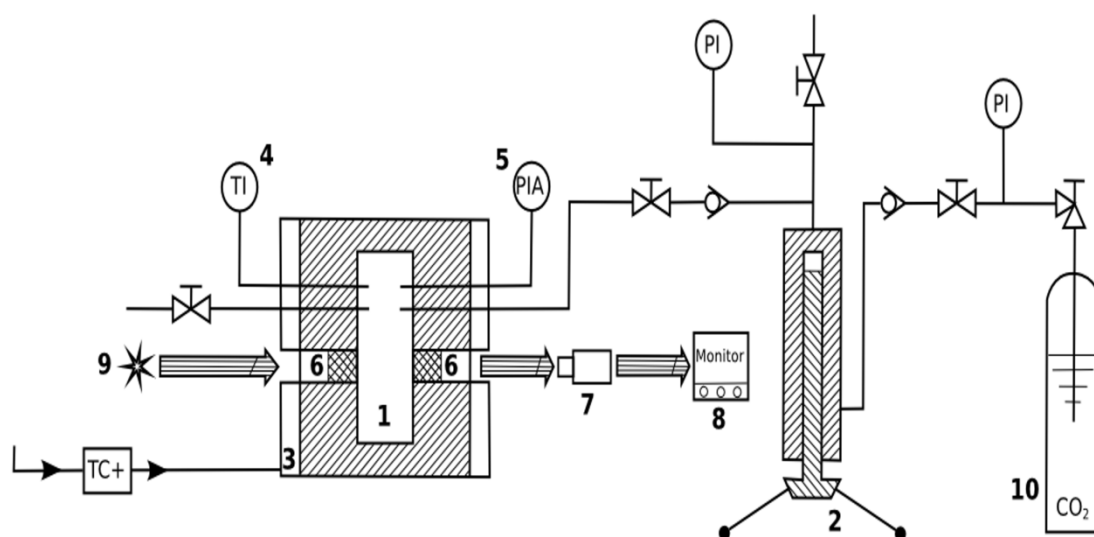
## 3.2 ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

### 3.2.1 ΥΛΙΚΑ

Οι ενώσεις που χρησιμοποιήθηκαν ήταν οι εξής: Ναφθαλένιο, καθαρότητας 99% κ.β. από την εταιρεία Acros Organics (New Jersey, ΗΠΑ), φαινανθρένιο καθαρότητας 98% κ.β. και βενζοϊκό οξύ, καθαρότητας 99% κ.β. της εταιρείας Merck (Darmstad, Γερμανίας), παλμιτικό οξύ, καθαρότητας 98% κ.β. της εταιρείας Riedel-de-Haën (Γερμανία) και στεατικό οξύ καθαρότητας 97% κ.β., της εταιρείας Fluka (Γερμανία). Το διοξείδιο του άνθρακα ( $\text{CO}_2$ ) που χρησιμοποιήθηκε ήταν καθαρότητας 99.95% και το προμηθευτήκαμε από την εταιρεία Air Liquide (Ασπρόπυργος Αττικής).

### 3.2.2 ΠΕΡΙΓΡΑΦΗ ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗΣ ΣΥΣΚΕΥΗΣ

Η συσκευή μέτρησης ισορροπίας φάσεων σε υψηλές πιέσεις που χρησιμοποιήθηκε για τα πειράματα ήταν το μοντέλο SITEC Phase Equilibria Type PH 501 – 500K της εταιρείας SITEC SIEBER ENGINEERING AG (Ζυρίχη Ελβετίας), το διάγραμμα ροής της οποίας φαίνεται στο σχήμα 3.6.



**Σχήμα 3.6:** Διάγραμμα ροής της συσκευής ισορροπίας φάσεων που χρησιμοποιήθηκε. 1: κελί ισορροπίας, 2: αντλία συμπίεσης, 3: εξωτερικός μανδύας κελιού ισορροπίας, 4: θερμοστοιχείο, 5: μετρητής πίεσης, 6: παράθυρα κελιού ισορροπίας, 7: κάμερα, 8: οθόνη, 9: πηγή φωτός, 10: φιάλη αποθήκευσης διοξειδίου του άνθρακα

Βασικό στοιχείο της συσκευής αποτελεί το κελί ισορροπίας υψηλής πίεσης (1), το οποίο έχει μέγιστη χωρητικότητα 50mL. Είναι ένας χαλύβδινος θάλαμος με διπλά τοιχώματα (μανδύας (3)), ο οποίος φέρει αντιδιαμετρικά δυο διαφανή παράθυρα από τεχνητό ζαφείρι (6), ούτως ώστε να γίνεται εύκολη η παρατήρηση μέσα στο κελί. Για το σκοπό αυτό, στο πίσω παράθυρο υπάρχει ειδική κάμερα (7), στην οποία είναι προσαρμοσμένη πηγή φωτός οπτικών ινών (9), ώστε να διευκολύνεται η παρατήρηση μέσα στο κελί. Η εικόνα του εσωτερικού του κελιού από την κάμερα προβάλλεται σε οθόνη (8), η οποία βρίσκεται στο ταμπλό οργάνων της συσκευής. Στο πάνω μέρος του κελιού και στο άνοιγμά του είναι προσαρμοσμένη ειδική διάταξη με έμβολο, το οποίο έχει τη δυνατότητα να μετακινείται κάθετα και να αυξομειώνει τον όγκο του κελιού (και κατ'επέκταση να αυξομειώνεται η πίεση μέσα στο κελί), ανάλογα με τον τύπο των μετρήσεων και τις συνθήκες που χρειάζονται κάθε φορά. Η μετακίνηση του εμβόλου πραγματοποιείται με τη βοήθεια αζώτου ( $N_2$ ). Το κελί επίσης φέρει ειδική θέση όπου είναι τοποθετημένο θερμοστοιχείο (4) (το οποίο είναι της ίδιας εταιρείας), με τη χρήση του οποίου γίνεται ο έλεγχος της θερμοκρασίας. Επιπλέον πάνω στο κελί είναι προσαρμοσμένος μετρητής πίεσης (5) της εταιρείας HAINI (Ελβετίας). Στο δεξιό και αριστερό μέρος του κελιού υπάρχουν οπές, στις οποίες μπορούν να προσαρμοστούν βαλβίδες εισαγωγής/εκτόνωσης. Κάτω από το κελί είναι τοποθετημένη συσκευή μαγνητικής ανάδευσης της εταιρείας IKA LABORTECHNIK, (η οποία χρησιμοποιείται για την ανάδευση μέσα στο κελί, ενώ ταυτόχρονα υποβοηθά και τη θέρμανση του κελιού). Τέλος, η θέρμανση του κελιού πραγματοποιείται με τη βοήθεια θερμαντικού μέσου της εταιρείας Lauda, του οποίου το θερμαντικό ρευστό ρέει μέσα στον μανδύα του κελιού. Το κελί μπορεί να δεχθεί πιέσεις έως 500 bar και θερμοκρασία έως 120°C.

Άλλο σημαντικό στοιχείο της συσκευής είναι η αντλία συμπίεσης (2) του διοξειδίου του άνθρακα. Αυτή αποτελείται από ένα περιστρεφόμενο κοχλία - έμβολο, το οποίο μπορεί να μετακινείται οριζόντια μέσα σε έναν χαλύβδινο σωλήνα με τη βοήθεια ειδικών χειρολαβών προσαρμοσμένων πάνω στο σωλήνα. Επιπλέον στοιχεία της συσκευής είναι η διάταξη για δειγματοληψία μέσα από το κελί, η οποία επικοινωνεί με το κελί μέσω των βαλβίδων εκτόνωσης, και τα ψηφιακά καταγραφικά πίεσης και θερμοκρασίας, καθώς και τα καταγραφικά της πίεσης της φιάλης του διοξειδίου του άνθρακα, της πίεσης της φιάλης αζώτου καθώς και της πίεσης που αποκτά το διοξείδιο του άνθρακα μέσα στο σύστημα των σωληνώσεων της συσκευής, τα οποία βρίσκονται όλα πάνω στο ταμπλό οργάνων της συσκευής.

### 3.2.3 ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑ

Στην παρούσα διατριβή η μέτρηση της τήξης των ουσιών πραγματοποιείται με τη μέθοδο του «first melting point», δηλ. τη μέθοδο «πρώτου σημείου τήξης». Η συγκεκριμένη μέθοδος βασίζεται στην οπτική παρατήρηση της αλλαγής φάσης του στερεού. Κατά τη μέθοδο αυτή η πίεση και η θερμοκρασία του μίγματος μεταβάλλονται, όπου για ένα ζεύγος τιμών παρατηρείται η εμφάνιση σταγόνων της στερεής ουσίας, κάτι που υποδεικνύει ότι έχει ξεκινήσει η τήξη της ουσίας. Το συγκεκριμένο ζεύγος τιμών είναι και το ζητούμενο πειραματικό σημείο τήξης. Για τον προσδιορισμό αυτού του ζεύγους τιμών και για ένα εύρος πιέσεων και θερμοκρασιών, ακολουθούνται δυο διαφορετικές «τεχνικές», οι οποίες συνοπτικά παρουσιάζονται ακολούθως:

A) Τεχνική 1: Σε σχετικά χαμηλές ή μεσαίες πιέσεις (περίπου μέχρι τα 100bar), θερμαίνεται το κελί, και κατ' επέκταση η ουσία, κοντά στην επιθυμητή τιμή όπου θέλουμε να μετρήσουμε το σημείο τήξης. Όταν αυτό επιτευχθεί, τότε αυξάνεται σταδιακά και με χαμηλό ρυθμό η πίεση (περίπου 0.5bar το λεπτό, με εισροή συμπιεσμένου διοξειδίου του άνθρακα) μέχρις ότου παρατηρηθεί η πρώτη σταγόνα υγρού, οπότε και καταγράφεται το ζεύγος τιμών της πίεσης και της θερμοκρασίας.

B) Τεχνική 2: Αντίθετα, σε υψηλότερες πιέσεις (πάνω από τα 100 - 120bar), εκεί όπου η καμπύλη ισορροπίας αναμένεται να αποκτήσει κλίση κάθετη προς τον άξονα των θερμοκρασιών ή ακόμα και θετική, τοποθετούμε συμπιεσμένο διοξείδιο του άνθρακα μέσα στο κελί έως μια τιμή της πίεσης αρκετά κοντά σε αυτήν που θέλουμε να γίνει η μέτρηση του σημείου τήξης. Στη συνέχεια θερμαίνουμε το κελί σταδιακά (0.1 - 1.3K το λεπτό), έως ότου παρατηρηθεί η πρώτη σταγόνα υγρού, οπότε και καταγράφεται το ζεύγος τιμών της πίεσης και της θερμοκρασίας.

Η πειραματική διαδικασία που ακολουθούμε έχει ως εξής:

Αρχικά τοποθετούμε ποσότητα της εξεταζόμενης ουσίας μέσα σε γυάλινο μπουκαλάκι. Προσέχουμε να τοποθετήσουμε μερικούς κόκκους στα τοιχώματα του περιέκτη για να διευκολυνθεί η παρατήρηση της δημιουργίας των πρώτων σταγόνων και έτσι να είναι πιο ακριβής ο προσδιορισμός του σημείου τήξεως. Στη συνέχεια τοποθετείται το μπουκαλάκι, χωρίς να κλεισθεί, μέσα στο κελί, το οποίο κλείνεται ερμητικά (εικ. 3.1). Με τη βοήθεια της βαλβίδας εισόδου προσθέτουμε διοξείδιο του άνθρακα (μέχρι πίεση 4 - 5bar) και αμέσως εκτονώνουμε. Η συγκεκριμένη διαδικασία επαναλαμβάνεται αρκετές φορές, ούτως ώστε να βεβαιωθούμε ότι έχει απομακρυνθεί όλη η ποσότητα του εγκλωβισμένου αέρα μέσα από το κελί. Έπειτα, ακολουθείται ανάλογα η Τεχνική 1 ή η Τεχνική 2 όπως περιγράφηκαν παραπάνω. Η κάθε μέτρηση επαναλαμβάνεται τόσες φορές όσες

χρειάζεται για να ελαχιστοποιηθούν τα σφάλματα παρατήρησης, όπου για μεν την Τεχνική 1 η αβεβαιότητα ήταν κάτω από 0.5bar, ενώ για την Τεχνική 2 η αβεβαιότητα ήταν κάτω από 0.3K. Η συγκεκριμένη διαδικασία επαναλαμβάνεται για τον προσδιορισμό των σημείων της καμπύλης ισορροπίας στερεού – υγρού – αερίου των δυαδικών μιγμάτων, σε όλο το επιθυμητό εύρος πιέσεων.



**Εικόνα 3.1:** Το μπουκαλάκι με το προς εξέταση δείγμα, όπως τοποθετείται μέσα στο κελί ισορροπίας και φαίνεται από το παράθυρο του. Στο πάνω μέρος του περιέκτη φαίνονται τα σταγονίδια της προς εξέταση ουσίας, δείγμα ότι η ουσία αρχίζει να τήκεται

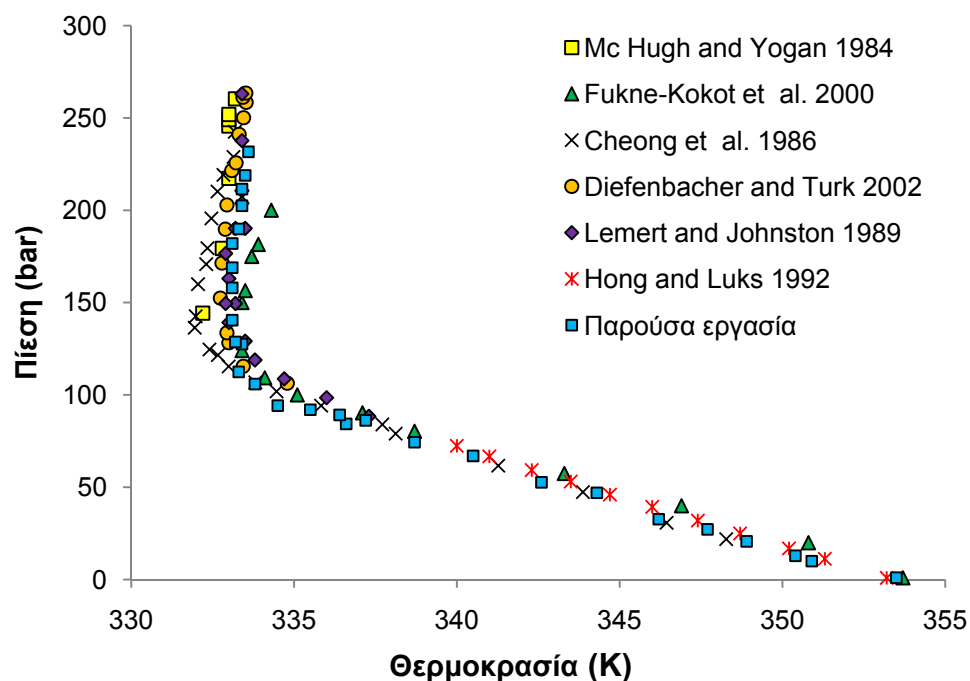
### 3.3 ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ - ΣΧΟΛΙΑΣΜΟΣ

#### 3.3.1 ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΩΝ ΜΕΤΡΗΣΕΩΝ ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΥ ΤΡΙΦΑΣΙΚΗΣ ΙΣΟΡΡΟΠΙΑΣ

Ακολουθώντας την οπτική μέθοδο «Πρώτου σημείου τήξης» προσδιορίστηκε το δεξί κομμάτι της καμπύλης της τριφασικής ισορροπίας στερεού – υγρού – αερίου των δυαδικών μιγμάτων του διοξειδίου του άνθρακα με το ναφθαλένιο, το φαινανθρένιο, το βενζοϊκό οξύ, το παλμιτικό οξύ και το στεατικό οξύ. Οι πειραματικές μετρήσεις για κάθε σύστημα παρουσιάζονται στους πίνακες 3.1 – 3.5. Παράλληλα τα δεδομένα παρουσιάζονται και σε μορφή διαγραμμάτων προβολής P–T, μαζί με ορισμένα αντίστοιχα πειραματικά δεδομένα της βιβλιογραφίας.

##### 3.3.1.1. Ναφθαλένιο

Οι πειραματικές μετρήσεις για το σύστημα ναφθαλένιο – διοξείδιο του άνθρακα παρουσιάζονται στο σχήμα 3.7 και στον πίνακα 3.1.



**Σχήμα 3.7:** Διάγραμμα P–T πειραματικών δεδομένων (παρούσας εργασίας και βιβλιογραφίας) της καμπύλης τριφασικής ισορροπίας στερεού – υγρού – αερίου του συστήματος ναφθαλένιο – διοξείδιο του άνθρακα

**Πίνακας 3.1:** Πειραματικά δεδομένα της τριφασικής ισορροπίας στερεού – υγρού – αερίου του συστήματος ναφθαλένιο – διοξείδιο του άνθρακα

| T (K) | P (bar) | T (K) | P (bar) | T (K) | P (bar) |
|-------|---------|-------|---------|-------|---------|
| 353.5 | 1.0     | 336.6 | 84.3    | 333.1 | 140.5   |
| 350.9 | 10.0    | 337.2 | 86.2    | 333.1 | 158.0   |
| 350.4 | 12.9    | 336.4 | 89.2    | 333.1 | 168.9   |
| 348.9 | 20.7    | 335.5 | 92.0    | 333.1 | 182.0   |
| 347.7 | 27.2    | 334.5 | 94.2    | 333.3 | 189.9   |
| 346.2 | 32.7    | 333.8 | 105.9   | 333.4 | 202.5   |
| 344.3 | 47.0    | 333.3 | 112.5   | 333.4 | 211.5   |
| 342.6 | 52.7    | 333.4 | 127.6   | 333.5 | 218.9   |
| 340.5 | 67.0    | 333.2 | 128.7   | 333.6 | 231.7   |
| 338.7 | 74.4    |       |         |       |         |

Όπως παρατηρείται στο παραπάνω σχήμα, η καμπύλη της τριφασικής ισορροπίας στερεού – υγρού – αερίου του συστήματος ναφθαλένιο – διοξείδιο του άνθρακα παρουσιάζει τη μορφή των διαγραμμάτων τύπου II και μάλιστα της ομάδας B, όπου παρατηρείται θερμοκρασιακό ελάχιστο (333.1K) ενώ στις υψηλότερες πιέσεις η καμπύλη παρουσιάζει μια μικρή θετική κλίση. Επιπλέον παρατηρείται ότι η ταπείνωση του σημείου τήξεως του ναφθαλενίου που προκαλείται από την παρουσία του πεπιεσμένου διοξειδίου του άνθρακα είναι περίπου 19.5K.

Με βάση το παραπάνω σχήμα τα πειραματικά δεδομένα που αποκτήθηκαν στην παρούσα εργασία είναι σε πολύ καλή συμφωνία με τα δεδομένα της βιβλιογραφίας, κυρίως στο εύρος των πιέσεων μέχρι το θερμοκρασιακό ελάχιστο της καμπύλης, δηλ. μέχρι πιέσεις περίπου 120bar. Σε υψηλότερες πιέσεις παρατηρείται μια μικρή ασυμφωνία με ορισμένες εργασίες, από τις οποίες οι περισσότερες δίνουν ελαφρώς μικρότερες θερμοκρασίες τήξης, ενώ οι Fuknè-Kokot et. al. 2000 παρουσίασαν δεδομένα με σχετικά μεγαλύτερες θερμοκρασίες. Οι παραπάνω διαφορές μπορούν να αποδοθούν στη διαφορετική μέθοδο προσδιορισμού της καμπύλης ισορροπίας που χρησιμοποιήθηκε από τους εκάστοτε μελετητές. Πιο συγκεκριμένα, οι McHugh and Yogan 1984, Diefenbacher and Türk 2002 και Lemert and Johnston 1989 μελέτησαν πειραματικά την τριφασική ισορροπία του συγκεκριμένου συστήματος ακολουθώντας τη μέθοδο «Πρώτου σημείου τήξης» όπως και η παρούσα εργασία. Όπως παρατηρείται στο διάγραμμα του σχήματος 3.6 τα αποτελέσματα της παρούσας εργασίας συμφωνούν εξαιρετικά με τα αποτελέσματα των προαναφερθέντων μελετητών. Από την άλλη μεριά οι Cheong et al. 1986 χρησιμοποίησαν τη μέθοδο «Πρώτου σημείου πήξης» και όπως

παρατηρείται δίνουν ελαφρώς χαμηλότερες θερμοκρασίες πήξης για το ναφθαλένιο παρουσία του διοξειδίου του άνθρακα. Παρόλα αυτά τα αποτελέσματα των Hong and Luks 1992, που χρησιμοποίησαν την ίδια μέθοδο, δεν φαίνεται να έχουν διαφορές με τα αντίστοιχα της παρούσας εργασίας. Από την άλλη μεριά τα πειραματικά δεδομένα που παρουσίασαν οι Fuknè-Kokot et al. 2000 αποκτήθηκαν χρησιμοποιώντας μια παραλλαγή της μεθόδου των τριχοειδών σωλήνων, και όπως ήδη αναφέρθηκε έδωσαν σχετικά μεγαλύτερες θερμοκρασίες τήξης στις πιέσεις πάνω από την πίεση του θερμοκρασιακού ελαχίστου.

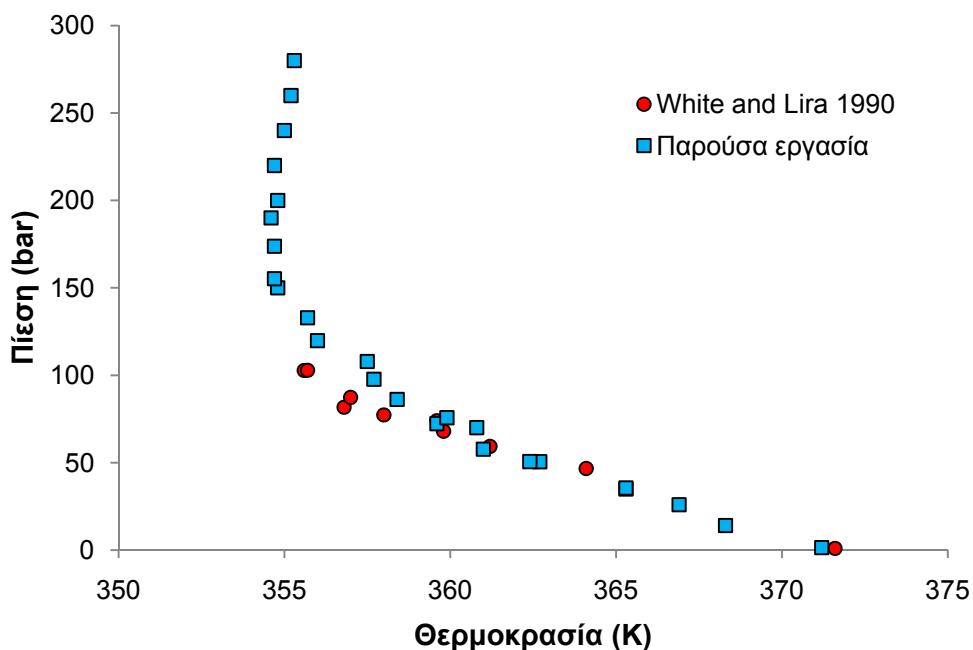
#### 3.3.1.2. Φαινανθρένιο

Οι πειραματικές μετρήσεις για το σύστημα φαινανθρένιο – διοξείδιο του άνθρακα παρουσιάζονται στο σχήμα 3.8 και στον πίνακα 3.2.

Όπως παρατηρείται στο προαναφερθέν σχήμα, η καμπύλη της τριφασικής ισορροπίας στερεού – υγρού – αερίου του συστήματος φαινανθρένιο – διοξείδιο του άνθρακα παρουσιάζει τη μορφή των διαγραμμάτων τύπου II και μάλιστα της ομάδας B, όπου παρατηρείται θερμοκρασιακό ελάχιστο (354.6K) ενώ στις υψηλότερες πιέσεις η καμπύλη παρουσιάζει μικρή θετική κλίση. Επιπλέον παρατηρείται ότι η ταπείνωση του σημείου τήξεως του φαινανθρενίου που προκαλείται από την παρουσία του πεπιεσμένου διοξειδίου του άνθρακα είναι περίπου 16.5K.

Το σύστημα φαινανθρένιο – διοξείδιο του άνθρακα δεν έχει μελετηθεί εκτενώς βιβλιογραφικά, όσον αφορά την τριφασική ισορροπία στερεού – υγρού – αερίου. Όπως φαίνεται και στο σχήμα 3.8, οι White and Lira 1990 παρουσίασαν έναν μικρό αριθμό πειραματικών δεδομένων και μάλιστα σε σχετικά χαμηλές πιέσεις (έως 100bar). Συγκρίνοντας αυτά τα δεδομένα με αυτά της παρούσας εργασίας, παρατηρείται ότι στις πιο χαμηλές πιέσεις υπάρχει πολύ καλή συμφωνία, ενώ όσο αυξάνεται η πίεση τα δεδομένα οι White and Lira 1990 δίνουν μικρότερες θερμοκρασίες τήξης. Οι διαφορές αυτές φαίνεται να οφείλονται στις διαφορετικές μεθόδους προσδιορισμού της καμπύλης ισορροπίας, αφού οι White and Lira 1990 χρησιμοποίησαν μια παραλλαγή της μεθόδου των τριχοειδών σωλήνων, εν αντιθέσει με την παρούσα εργασία, όπου, όπως ήδη έχει λεχθεί, χρησιμοποιήθηκε η μέθοδος «Πρώτου σημείου τήξης».





**Σχήμα 3.8:** Διάγραμμα  $P$ - $T$  πειραματικών δεδομένων (παρούσας εργασίας και βιβλιογραφίας) καμπύλης τριφασικής ισορροπίας στερεού - υγρού - αερίου του συστήματος φαινανθρένιο - διοξείδιο του άνθρακα

**Πίνακας 3.2:** Πειραματικά δεδομένα της τριφασικής ισορροπίας στερεού - υγρού - αερίου του συστήματος φαινανθρένιο - διοξείδιο του άνθρακα

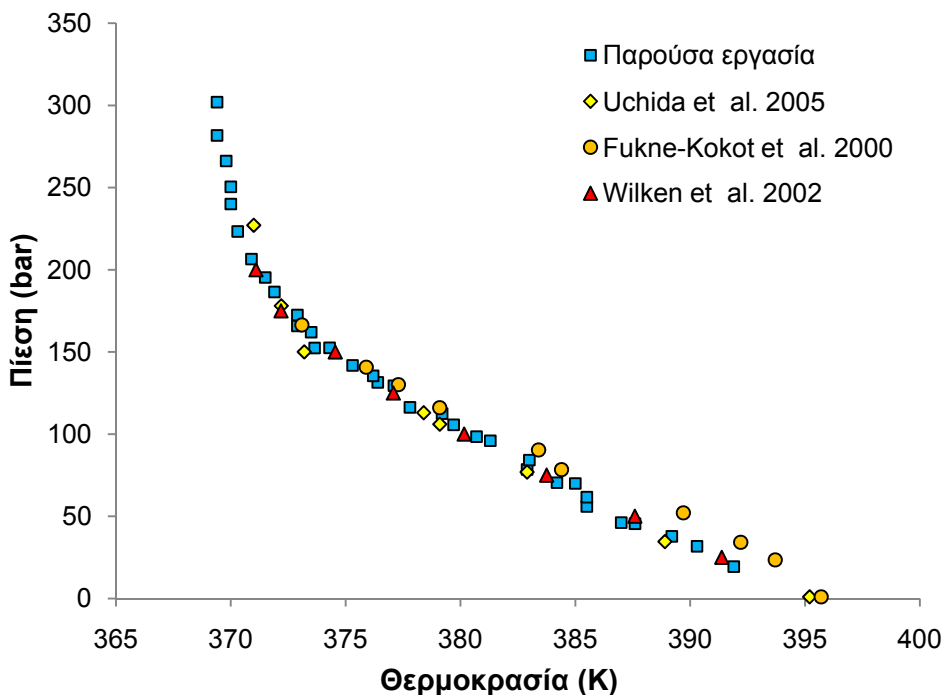
| T (K) | P (bar) | T (K) | P (bar) | T (K) | P (bar) |
|-------|---------|-------|---------|-------|---------|
| 371.2 | 1.4     | 359.6 | 72.3    | 354.7 | 155.2   |
| 368.3 | 14.0    | 359.9 | 75.7    | 354.7 | 173.8   |
| 366.9 | 25.9    | 358.4 | 86.2    | 354.6 | 190.0   |
| 365.3 | 34.9    | 357.7 | 97.7    | 354.8 | 200.0   |
| 365.3 | 35.5    | 357.5 | 107.9   | 354.7 | 220.0   |
| 362.7 | 50.5    | 356.0 | 119.8   | 355.0 | 240.0   |
| 362.4 | 50.6    | 355.7 | 132.9   | 355.2 | 260.0   |
| 361.0 | 57.7    | 354.8 | 150.0   | 355.3 | 280.0   |
| 360.8 | 70.0    |       |         |       |         |

### 3.3.1.3 Βενζοϊκό Οξύ

Οι πειραματικές μετρήσεις για το σύστημα βενζοϊκό οξύ – διοξείδιο του άνθρακα παρουσιάζονται στο διάγραμμα 3.9 και στον πίνακα 3.3.

Όπως παρατηρείται στο σχήμα 3.9, η καμπύλη της τριφασικής ισορροπίας στερεού – υγρού – αερίου του συγκεκριμένου συστήματος παρουσιάζει τη μορφή των διαγραμμάτων τύπου II, όπου δεν παρατηρείται θερμοκρασιακό ελάχιστο (ομάδα Α), με την ταπείνωση του σημείου τήξης της ουσίας, παρουσία πεπιεσμένου διοξειδίου του άνθρακα να είναι περίπου 25K.

Όπως παρατηρείται στο παρακάτω σχήμα τα πειραματικά δεδομένα της παρούσας εργασίας είναι σε καλή συμφωνία με τα πειραματικά δεδομένα άλλων ερευνητών. Οι διαφορές που παρατηρούνται με τα δεδομένα των Fukne-Kokot et al. 2000 οφείλονται στη διαφορετική μέθοδο προσδιορισμού της καμπύλης ισορροπίας, μιας και οι συγκεκριμένοι ερευνητές ακολούθησαν μια παραλλαγή της μεθόδου «Πρώτο σημείο πήξης» χρησιμοποιώντας τριχοειδείς σωλήνες. Στον αντίποδα, παρόλο που οι Wilken et al. 2002 χρησιμοποίησαν μη οπτική μέθοδο, τα αποτελέσματά μας είναι σε εξαιρετική συμφωνία με τα δεδομένα που παρουσίασαν. Τέλος τα πειραματικά δεδομένα των Uchida et al. 2005 βρίσκονται επίσης σε πολύ καλή συμφωνία με τα πειραματικά δεδομένα της παρούσας εργασίας.



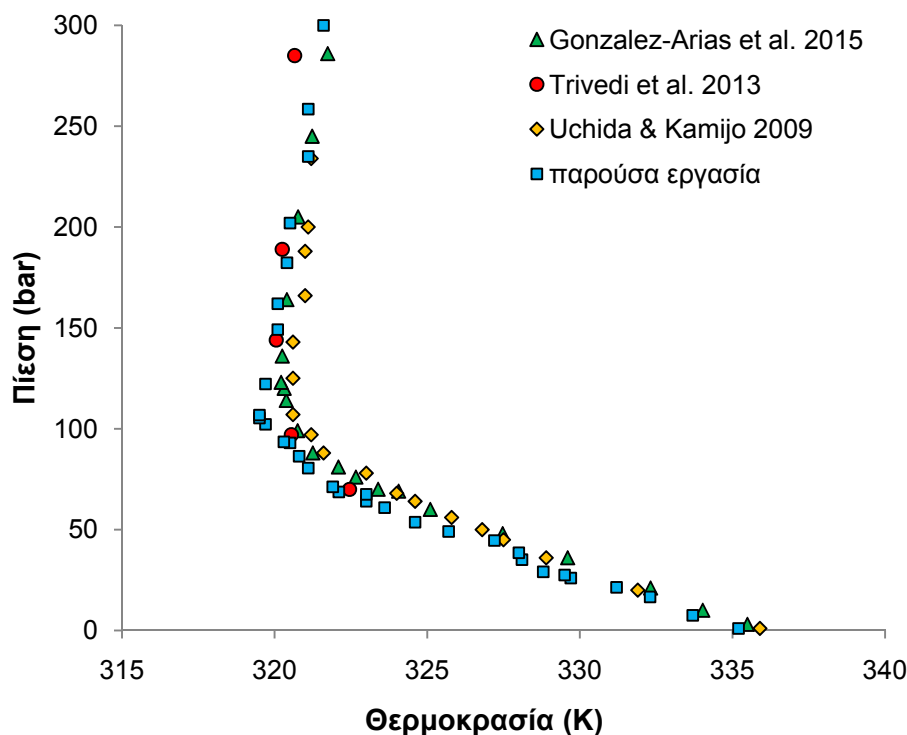
**Σχήμα 3.9:** Διάγραμμα P-T πειραματικών δεδομένων (παρούσας εργασίας και βιβλιογραφίας) καμπύλης τριφασικής ισορροπίας στερεού – υγρού – αερίου του συστήματος βενζοϊκό οξύ – διοξείδιο του άνθρακα

**Πίνακας 3.3:** Πειραματικά δεδομένα της τριφασικής ισορροπίας στερεού – υγρού – αερίου του συστήματος βενζοϊκό οξύ – διοξείδιο του άνθρακα

| T (K) | P (bar) | T (K) | P (bar) | T (K)  | P (bar) | T (K) | P (bar) |
|-------|---------|-------|---------|--------|---------|-------|---------|
| 391.9 | 19.4    | 382.9 | 78.5    | 376.2  | 135.5   | 370.9 | 206.5   |
| 390.3 | 31.8    | 383.0 | 84.2    | 375.3  | 141.8   | 370.3 | 223.3   |
| 389.2 | 37.8    | 381.3 | 96.0    | 373.65 | 152.4   | 370.0 | 240.0   |
| 387.6 | 45.5    | 380.7 | 98.5    | 374.3  | 152.5   | 370.0 | 250.5   |
| 387.0 | 46.2    | 379.7 | 105.7   | 373.5  | 162.0   | 369.8 | 266.2   |
| 385.5 | 56.0    | 379.2 | 112.5   | 372.9  | 165.8   | 369.4 | 281.7   |
| 385.5 | 61.7    | 377.8 | 116.3   | 372.9  | 172.5   | 369.4 | 302.0   |
| 385.0 | 70.0    | 377.1 | 129.5   | 371.9  | 186.5   |       |         |
| 384.2 | 70.5    | 376.4 | 131.5   | 371.5  | 195.3   |       |         |

### 3.3.1.4 Αλειφατικά Λιπαρά Οξέα (Παλμιτικό Οξύ, Στεατικό Οξύ)

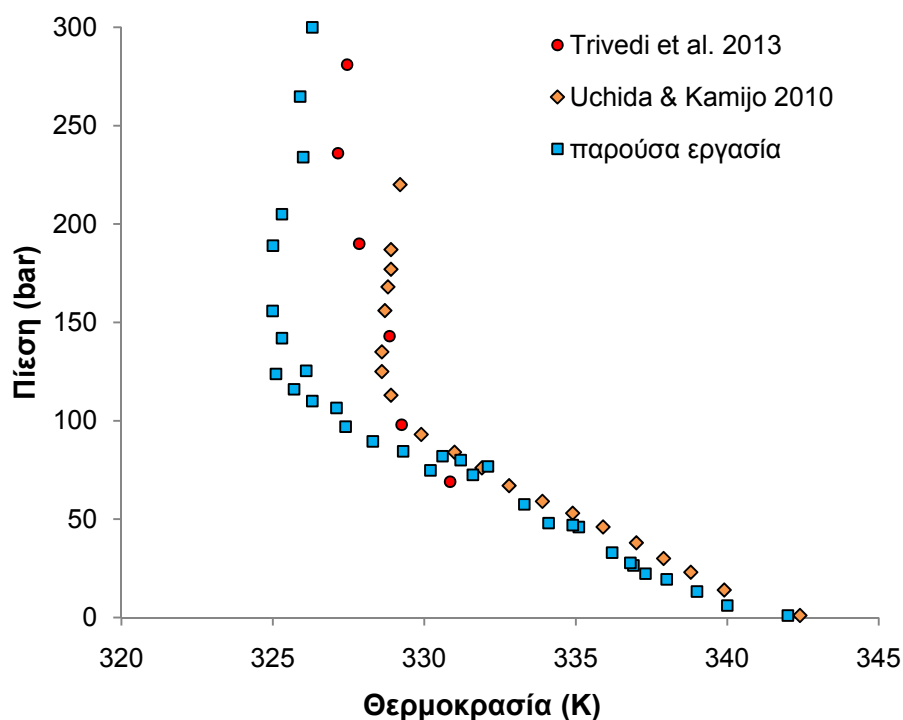
Οι πειραματικές μετρήσεις για τα συστήματα παλμιτικό οξύ – διοξείδιο του άνθρακα και στεατικό οξύ – διοξείδιο του άνθρακα παρουσιάζονται στα σχήματα 3.10 και 3.11 και στους πίνακες 3.4 και 3.5, αντίστοιχα.



**Σχήμα 3.10:** Διάγραμμα  $P-T$  πειραματικών δεδομένων (παρούσας εργασίας και βιβλιογραφίας) καμπύλης της τριφασικής ισορροπίας στερεού – υγρού – αερίου του συστήματος παλμιτικό οξύ – διοξείδιο του άνθρακα

**Πίνακας 3.4:** Πειραματικά δεδομένα της τριφασικής ισορροπίας στερεού – υγρού – αερίου του συστήματος παλμιτικό οξύ – διοξείδιο του άνθρακα

| T (K) | P (bar) | T (K) | P (bar) | T (K) | P (bar) | T (K) | P (bar) |
|-------|---------|-------|---------|-------|---------|-------|---------|
| 335.2 | 1.0     | 328.0 | 38.5    | 321.9 | 71.2    | 319.7 | 122.2   |
| 333.7 | 7.5     | 327.2 | 44.6    | 321.1 | 80.5    | 320.1 | 149.2   |
| 332.3 | 16.6    | 325.7 | 49.1    | 320.8 | 86.4    | 320.1 | 162.0   |
| 331.2 | 21.4    | 324.6 | 53.7    | 320.5 | 93.0    | 320.4 | 182.3   |
| 329.7 | 26.0    | 323.6 | 60.9    | 320.3 | 93.5    | 320.5 | 202.0   |
| 329.5 | 27.5    | 323.0 | 64.1    | 319.7 | 102.2   | 321.1 | 235.0   |
| 328.8 | 29.1    | 323.0 | 67.5    | 319.5 | 105.3   | 321.1 | 258.5   |
| 328.1 | 35.1    | 322.1 | 68.7    | 319.5 | 106.8   | 321.6 | 300.0   |



**Σχήμα 3.11:** Διάγραμμα P–T πειραματικών δεδομένων (παρούσας εργασίας και βιβλιογραφίας) της καμπύλης της τριφασικής ισορροπίας στερεού – υγρού – αερίου του συστήματος στεατικό οξύ – διοξείδιο του άνθρακα

**Πίνακας 3.5:** Πειραματικά δεδομένα της τριφασικής ισορροπίας στερεού – υγρού – αερίου του συστήματος στεατικό οξύ – διοξείδιο του άνθρακα

| T (K) | P (bar) | T (K) | P (bar) | T (K) | P (bar) |
|-------|---------|-------|---------|-------|---------|
| 342.0 | 1.0     | 333.3 | 57.5    | 325.7 | 116.0   |
| 340.0 | 6.1     | 331.6 | 72.5    | 325.1 | 123.8   |
| 339.0 | 13.2    | 330.2 | 74.8    | 326.1 | 125.4   |
| 338.0 | 19.4    | 332.1 | 76.8    | 325.3 | 142.0   |
| 337.3 | 22.3    | 331.2 | 80.0    | 325.0 | 155.8   |
| 336.9 | 26.5    | 330.6 | 82.0    | 325.0 | 189.0   |
| 336.8 | 27.8    | 329.3 | 84.5    | 325.3 | 205.0   |
| 336.2 | 33.0    | 328.3 | 89.5    | 326.0 | 234.0   |
| 335.1 | 46.0    | 327.4 | 97.0    | 325.9 | 264.8   |
| 334.9 | 47.0    | 327.1 | 106.5   | 326.3 | 300.0   |
| 334.1 | 48.0    | 326.3 | 110.0   |       |         |

Όπως γίνεται φανερό από τα παραπάνω σχήματα, η καμπύλη της τριφασικής ισορροπίας στερεού – υγρού – αερίου των δυο συστημάτων είναι της μορφής του τύπου II, και παρατηρείται θερμοκρασιακό ελάχιστο (ομάδα Β). Επίσης

φαίνεται ότι και στις δυο περιπτώσεις η καμπύλη ισορροπίας μετά το θερμοκρασιακό ελάχιστο αποκτά μια ελαφρώς θετική κλίση. Η ταπείνωση του σημείου τήξης είναι περίπου 16K για το σύστημα παλμιτικό οξύ – διοξειδίο του άνθρακα και περίπου 17K για το σύστημα στεατικό οξύ – διοξειδίο του άνθρακα. Σε σύγκριση με τη βιβλιογραφία παρατηρείται ότι σε γενικές γραμμές τα πειραματικά μας δεδομένα είναι σε καλή συμφωνία μόνο για το σύστημα παλμιτικό οξύ – διοξειδίο του άνθρακα. Οι μικρές διαφορές που παρατηρούνται στις θερμοκρασίες τήξης πιθανώς να οφείλονται στις διαφορετικές πειραματικές μεθόδους που επιλέχθηκαν, αφού οι González-Arias et al. 2015 και Trivedi et al. 2013 χρησιμοποίησαν τη μέθοδο του πρώτου σημείου πήξης, ενώ οι διαφορές με τα αποτελέσματα των Uchida and Kamiyo 2009, πιθανώς να οφείλονται στην καθαρότητα του παλμιτικού οξέος. Από την άλλη, οι διαφορές, κυρίως στο κομμάτι των υψηλών πιέσεων, που παρατηρούνται στο σύστημα στεατικό οξύ – διοξειδίο του άνθρακα, αποδίδονται στη διαφορά καθαρότητας της ουσίας, αφού, όπως αναφέρουν και οι Uchida and Kamiyo 2010, η καθαρότητα του στεατικού οξέος που χρησιμοποίησαν ήταν πάνω από 99% κ.β., ενώ στην περίπτωση της παρούσας εργασίας χρησιμοποιήθηκε στεατικό οξύ καθαρότητας 97% κ.β.

### 3.3.2 ΣΧΟΛΙΑΣΜΟΣ ΤΗΣ ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗΣ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑΣ

Όπως αναφέρθηκε και προηγουμένως, ο πειραματικός προσδιορισμός της τριφασικής ισορροπίας στερεού – υγρού – αερίου είναι σχετικά περίπλοκος και υπεισέρχονται αρκετοί παράγοντες που μπορεί να επηρεάσουν το τελικό αποτέλεσμα. Η καθαρότητα και η φύση της ουσίας που μελετάται, η μέθοδος που χρησιμοποιείται, η εξοικείωση του πειραματιστή με τη διαδικασία της μεθόδου, ακόμη και ο τρόπος που θα τοποθετηθεί το δείγμα μέσα στον περιέκτη είναι κάποιοι από αυτούς τους παράγοντες.

Μελετώντας τους παραπάνω παράγοντες καταλήξαμε στα εξής συμπεράσματα:

A) Η φύση της ουσίας, δηλαδή αν είναι λεπτόκοκκη ή χονδρόκοκκη, ή αν είναι κοκκοειδής ή βελονοειδής, επηρεάζει την οπτική αντίληψη του πρώτου σημείου τήξης. Έτσι, ανάλογα, κάθε ουσία τήκεται με διαφορετικό τρόπο, στον οποίο πρέπει να δώσει ιδιαίτερη προσοχή ο πειραματιστής, ώστε να προσδιορίσει σωστά την έναρξη της τήξης.

B) Η προμήθεια της ουσίας από διαφορετικές παρτίδες, ίδιας καθαρότητας, δυο διαφορετικών προμηθευτών, δεν φαίνεται να επηρεάζει το τελικό αποτέλεσμα της καμπύλης ισορροπίας, αν και μπορεί να παρατηρηθούν κάποιες μικροδιαφορές. Αντιθέτως, η διαφορά στην καθαρότητα μπορεί να παίξει σημαντικό ρόλο, αφού

όσο λιγότερο καθαρή είναι η ουσία, τόσο πιο πολύ ταπεινώνεται το σημείο τήξης της, οπότε ανάλογα επηρεάζεται και η συμπεριφορά της τριφασικής ισορροπίας.

Γ) Όπως αναφέρθηκε και στην περίπτωση (Α), κι επειδή ο προσδιορισμός της τήξης γίνεται με οπτική μέθοδο, όπου υπεισέρχεται η αμφιβολία αν όντως φαίνεται ή όχι το πρώτο σημείο τήξης, ο πειραματιστής πρέπει να είναι αρκετά εξοικειωμένος με τη διαδικασία της μεθόδου και μάλιστα θα πρέπει να χειρίζεται με λεπτομέρεια και προσοχή τόσο τη σταδιακή άνοδο της πίεσης (Τεχνική 1) ή της θερμοκρασίας (Τεχνική 2). Επιπλέον πρέπει να είναι καλά προσδιορισμένο το πρώτο σημείο τήξης και ο τρόπος τήξης της ουσίας. Στην περίπτωση την οποία δυο διαφορετικοί πειραματιστές ακολουθήσουν επακριβώς την ίδια διαδικασία, τότε στο τελικό αποτέλεσμα δεν θα παρατηρηθούν παρά μόνο μικροδιαφορές.

Δ) Όπως έγινε φανερό και στα σχήματα 3.7, 3.8, 3.9 και 3.10 οι καμπύλες της τριφασικής ισορροπίας που παρουσιάζονται από διαφορετικές μεθόδους προσδιορισμού μπορεί να διαφέρουν. Έτσι μπορεί κάποιος να πει ότι τα αποτελέσματα μεταξύ της μεθόδου του πρώτου σημείου τήξης και της μεθόδου του πρώτου σημείου πήξης είναι διαφορετικά, με εύρος ανάλογο του συστήματος που μελετάται. Εδώ σημειώνεται ότι στην παρούσα εργασία επιλέχθηκε η μέθοδος του πρώτου σημείου τήξης εξαιτίας της απλότητας και της ευκολίας χειρισμού της μεθόδου, της ευρύτητας της χρήσης της και από άλλους μελετητές και των πολύ καλών αποτελεσμάτων που προκύπτουν σε σχέση με τις άλλες μεθόδους.

### 3.3.3 ΓΕΝΙΚΟΣ ΣΧΟΛΙΑΣΜΟΣ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΩΝ

Όπως παρατηρείται από τα σχήματα της υποενότητας 3.3.1 και τα πέντε συστήματα που μελετήθηκαν εμφανίζουν καμπύλες τριφασικής ισορροπίας τύπου II και μάλιστα τα τέσσερα από αυτά εμφανίζουν καμπύλες με θερμοκρασιακό ελάχιστο. Μόνη εξαίρεση είναι το σύστημα του διοξειδίου του άνθρακα με το βενζοϊκό οξύ, το οποίο δεν εμφανίζει θερμοκρασιακό ελάχιστο. Επίσης παρατηρείται ότι σε όλα τα συστήματα μετά το θερμοκρασιακό ελάχιστο η καμπύλη ισορροπίας είναι είτε σχεδόν κατακόρυφη στον άξονα των πιέσεων είτε έχει μια μικρή θετική κλίση. Η μορφή αυτή της κάθε μιας καμπύλης οφείλεται στα εξής φαινόμενα: στο πρώτο σκέλος η διαλυτότητα του διοξειδίου του άνθρακα στο τήγμα της εκάστοτε ουσίας οδηγεί στην ταπείνωση του σημείου τήξης, η οποία αυξάνει με αύξηση της πίεσης (αφού αυξάνει και η διαλυτότητα του διοξειδίου του άνθρακα). Στο δεύτερο σκέλος, και μετά τη μέγιστη ταπείνωση, η αύξηση της πίεσης υπερισχύει της επίδρασης της διαλυτότητας του αερίου, οπότε με αύξηση της πίεσης το σημείο τήξης είτε παραμένει περίπου ίδιο είτε αυξάνει. Μια επιπλέον εξήγηση για το συγκεκριμένο φαινόμενο δίνουν οι Trivedi et al. 2013, οι οποίοι

αναφέρουν ότι η αύξηση της πυκνότητας του διοξειδίου του άνθρακα στις υψηλότερες πιέσεις μειώνει τη διάχυσή του αερίου στο τήγμα, κάτι που οδηγεί στην ίδια ή μεγαλύτερη θερμοκρασία τήξης. Είναι, πάντως, γεγονός ότι όσο πιο μεγάλη είναι η αμοιβαία διαλυτότητα μεταξύ των δυο συστατικών του μίγματος, το διάγραμμα της ισορροπίας φάσεων πλησιάζει από τον τύπο II στον τύπο I, ενώ όταν τα δυο συστατικά είναι αδιάλυτα τότε προκύπτουν διαγράμματα όπου η αύξηση της πίεσης οδηγεί σε αύξηση της θερμοκρασίας τήξης (όπως π.χ. συμβαίνει σε μίγματα του He ή N<sub>2</sub>).

Μια άλλη παρατήρηση που μπορεί να γίνει είναι ότι η ταπείνωση του σημείου τήξεως στην πλειονότητα των ουσιών που μελετήθηκαν είναι της τάξης των 16-17K, εκτός από την περίπτωση του βενζοϊκού οξέος, όπου η ταπείνωση του σημείου τήξης βρέθηκε να είναι πάνω από 25K και στην περίπτωση του ναφθαλενίου, όπου βρέθηκε να είναι 19.5K. Με βάση τους Kotnik et al. 2005, η μεγάλη ταπείνωση του σημείου τήξης μπορεί να καταδεικνύει και μεγάλη διαλυτότητα του διοξειδίου του άνθρακα στο τήγμα της ουσίας. Πράγματι, είναι γεγονός ότι το διοξείδιο του άνθρακα είναι πιο διαλυτό στο υγρό ναφθαλένιο από ότι στο υγρό φαινανθρένιο (Barrick et al. 1987, Jan et al. 1991, Yau et al. 1992). Άρα μπορεί να ειπωθεί ότι όσο πιο διαλυτό είναι το διοξείδιο του άνθρακα (ή όποιο άλλο αέριο χρησιμοποιηθεί) τόσο πιο μεγάλη ταπείνωση του σημείου τήξης θα προκληθεί.



## **ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4°:**

### **ΘΕΡΜΟΔΥΝΑΜΙΚΗ ΜΟΝΤΕΛΟΠΟΙΗΣΗ ΙΣΟΡΡΟΠΙΑΣ ΣΤΕΡΕΟΥ - ΥΓΡΟΥ - ΑΕΡΙΟΥ**

## 4.1 ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Όπως αναφέρθηκε και στο προηγούμενο κεφάλαιο, για τον σχεδιασμό ή την αριστοποίηση μιας φυσικής διεργασίας είναι πολύ σημαντική η γνώση της ισορροπίας φάσεων μεταξύ των συμμετεχόντων συστατικών στη διεργασία. Τα δεδομένα για την εκάστοτε μελετούμενη ισορροπία μπορούν να αποκτηθούν μέσω πειραματικών μετρήσεων. Όμως εξαιτίας των ολοένα και πιο πολύπλοκων συστημάτων που καλούνται να μελετηθούν, οι πειραματικές μετρήσεις καθίστανται χρονοβόρες αλλά και αρκετά δαπανηρές, εξαιτίας της χρήσης του απαραίτητου εξοπλισμού και των απαιτούμενων ανθρωποωρών. Ένας άλλος τρόπος για τη συλλογή των απαραίτητων δεδομένων είναι η υπολογιστική απεικόνιση της ισορροπίας και πιο συγκεκριμένα η θερμοδυναμική μοντελοποίησή της. Με βάση τη θεωρία, αλλά και την εμπειρία, αναπτύχθηκαν θερμοδυναμικά μοντέλα, τα οποία, πολλές φορές σε συνδυασμό με τη στατιστική μηχανική, καθιστούν εφικτή την περιγραφή (δηλ. τη συσχέτιση πειραματικών δεδομένων) ή την πρόβλεψη (όταν δεν υπάρχουν πειραματικά δεδομένα) της ισορροπίας φάσεων από των πιο απλών έως των πιο πολύπλοκων συστημάτων που μπορούν να απαντηθούν στη βιομηχανική πρακτική.

Όπως έχει ήδη αναφερθεί, τα τελευταία χρόνια οι εφαρμογές της τεχνολογίας υπερκρίσιμων ρευστών και κυρίως η υπερκρίσιμη εκχύλιση και η παραγωγή υπέρλεπτων σωματιδίων με χρήση διοξειδίου του άνθρακα έχουν προσελκύσει το ενδιαφέρον τόσο της επιστημονικής κοινότητας όσο και της βιομηχανίας. Στις συγκεκριμένες διεργασίες λαμβάνουν χώρα οι πιο σημαντικές ισορροπίες φάσεων, τόσο σε δυαδικά όσο και σε πολυσυστατικά συστήματα. Η ισορροπία υγρού – ατμού και η ισορροπία στερεού – αερίου συστημάτων του διοξειδίου του άνθρακα έχουν μελετηθεί εκτεταμένα τα προηγούμενα χρόνια ενώ οι σχετικές μελέτες συνεχίζονται μέχρι σήμερα, τόσο πειραματικά όσο και σε σχέση με τη θερμοδυναμική μοντελοποίησή τους (Dohrn et al. 2010, Fonseca et al. 2011, Christov and Dohrn 2002, Yakoumis et al. 1996, Coutsikos et al. 2003, Spiliotis et al. 1994, Oliveira et al. 2011).

Μια επίσης σημαντική ισορροπία φάσεων, η οποία μπορεί να δώσει πληροφορίες για τις συνθήκες στις οποίες είναι συμφέρουσα μια διεργασία και σε τι κατάσταση θα βρίσκονται τα συστατικά του συστήματος, είναι η ισορροπία στερεού – υγρού – αερίου, της οποίας η θερμοδυναμική μοντελοποίηση έχει μελετηθεί σε λιγότερο βαθμό και για σχετικά μικρό αριθμό συστημάτων του διοξειδίου του άνθρακα. Σε αυτές τις μελέτες χρησιμοποιείται κυρίως η καταστατική εξίσωση Peng-Robinson με μια (Diefenbacher and Türk 2002, Kikic et al. 1997) ή με δύο (Dohrn et al. 2006, Corazza et al. 2004, Mc Hugh et al. 1988) προσαρμοσμένες

παραμέτρους για τον υπολογισμό των τάσεων διαφυγής των συστατικών στην υγρή ή την αέρια φάση, με τα αποτελέσματα στην πρώτη περίπτωση να μην είναι πολύ ικανοποιητικά, όσον αφορά την ποσοτική και ποιοτική περιγραφή της ισορροπίας, ενώ στη δεύτερη περίπτωση είναι σαφώς πιο ακριβής. Αυτή η διαφορά στην απόδοση του μοντέλου μπορεί να αποδοθεί στη διαδικασία προσδιορισμού της προσαρμόσιμης παραμέτρου στα πειραματικά δεδομένα της ισορροπίας, αλλά και στο γεγονός της χρησιμοποίησης μιας δεύτερης προσαρμόσιμης παραμέτρου στον απωστικό όρο της καταστατικής εξίσωσης. Επιπλέον, στη βιβλιογραφία, υπάρχουν μελέτες που χρησιμοποιούν μοντέλα υπολογισμού συντελεστή ενεργότητας, όπως είναι τα μοντέλα RST (Lemert and Johnston 1989) και NRTL (Li et al. 2006) για τον συντελεστή ενεργότητας του στερεού στην υγρή φάση. Τα αποτελέσματα σε αυτές τις περιπτώσεις είναι ικανοποιητικά, αφού για τον υπολογισμό της ισορροπίας γίνεται συσχέτιση των ενεργειακών παραμέτρων των μοντέλων συντελεστή ενεργότητας. Σε άλλη μελέτη (Hong et al. 2009), για τον υπολογισμό των τάσεων διαφυγής χρησιμοποιήθηκαν EoS/G<sup>E</sup> μοντέλα, όπως το μοντέλο LCVM (Boukouvelas et al. 1994) και το μοντέλο MHV 1 (Michelsen 1990), όπου η καταστατική εξίσωση Peng-Robinson συνδυάστηκε με το μοντέλο συντελεστή ενεργότητας UNIFAC. Τα αποτελέσματα έδειξαν ότι το μοντέλο MHV 1 υπερεκτιμούσε την καμπύλη ισορροπίας, ενώ αντίθετα το μοντέλο LCVM υποεκτιμούσε τη θερμοκρασία τήξης, κυρίως σε μέτριες και υψηλές πιέσεις. Οι συγγραφείς όμως έδειξαν ότι η περιγραφή της καμπύλης βελτιωνόταν, αν ο συντελεστής λ του μοντέλου LCVM λειτουργούσε ως προσαρμόσιμη παράμετρος.

Έχοντας υπόψη τα παραπάνω, στην παρούσα εργασία μελετάται αρχικά η θερμοδυναμική περιγραφή της ισορροπίας φάσεων στερεού – υγρού - αερίου του συστήματος του διοξειδίου του άνθρακα με το ναφθαλένιο, μιας και για αυτό το σύστημα υπάρχουν αρκετές μελέτες για σύγκριση. Στη συνέχεια, και με βάση τα αποτελέσματα για το προηγούμενο σύστημα, μελετάται η θερμοδυναμική περιγραφή της τριφασικής ισορροπίας των υπόλοιπων συστημάτων που μελετήθηκαν πειραματικά στο κεφάλαιο 3. Για τον προσδιορισμό της καμπύλης της ισορροπίας και, πιο συγκεκριμένα, για τον υπολογισμό των τάσεων διαφυγής της υγρής και της αέριας φάσης, χρησιμοποιήθηκαν δυο θερμοδυναμικά μοντέλα: (α) η κυβική καταστατική εξίσωση Peng-Robinson, με μια ή δυο προσαρμόσιμες παραμέτρους και (β) το EoS/G<sup>E</sup> μοντέλο UMR-PRU, όπου συνδυάζονται η καταστατική εξίσωση Peng-Robinson με το μοντέλο τοπικής σύστασης UNIQUAC. Για τον υπολογισμό της τάσης διαφυγής της στερεής φάσης ακολουθήθηκαν δυο προσεγγίσεις: (α) η προσέγγιση που πρότειναν ο Kikic με τους συνεργάτες του (Kikic et al. 1997) και (β) η προσέγγιση που πρότειναν ο McHugh με τους συνεργάτες του (McHugh et al. 1988).

## 4.2 ΘΕΡΜΟΔΥΝΑΜΙΚΟ ΜΟΝΤΕΛΟ

Για την περιγραφή της καμπύλης της ισορροπίας φάσεων στερεού – υγρού – αερίου σε διάγραμμα P - T, ακολουθείται η θεμελιώδης θερμοδυναμική θεώρηση της ισότητας των τάσεων διαφυγής ενός συστατικού μεταξύ των φάσεων. Έτσι στην παρούσα εργασία χρησιμοποιήθηκαν οι παρακάτω θερμοδυναμικές ισότητες:

$$f_1^S = f_1^G \quad (1)$$

$$f_1^L = f_1^G \Leftrightarrow x_1 \cdot \phi_1^L = y_1 \cdot \phi_1^G \quad (2)$$

$$f_2^L = f_2^G \Leftrightarrow x_2 \cdot \phi_2^L = y_2 \cdot \phi_2^G \quad (3)$$

όπου η εξίσωση (1) αντιστοιχεί στην ισορροπία στερεού – αερίου για το βαρύ συστατικό, η εξίσωση (2) αντιστοιχεί στην ισορροπία υγρού – αερίου επίσης για το βαρύ συστατικό, ενώ η εξίσωση (3) αντιστοιχεί στην ισορροπία υγρού – αερίου για το ελαφρύ συστατικό. Στις παραπάνω σχέσεις, τα  $f_i^S$ ,  $f_i^G$ ,  $f_i^L$  συμβολίζουν τις τάσεις διαφυγής του εκάστοτε συστατικού από τη στερεά, την αέρια και την υγρή φάση αντίστοιχα, τα  $\phi_i^G$ ,  $\phi_i^L$  είναι οι συντελεστές τάσης διαφυγής αντίστοιχα, ενώ τα  $x_i$ ,  $y_i$  συμβολίζουν τις συγκεντρώσεις στην υγρή και την αέρια φάση, αντίστοιχα.

### 4.2.1 ΥΠΟΛΟΓΙΣΜΟΣ ΤΑΣΕΩΝ ΔΙΑΦΥΓΗΣ ΥΓΡΗΣ ΚΑΙ ΑΕΡΙΑΣ ΦΑΣΗΣ

#### 4.2.1.1 Καταστατική Εξίσωση Peng-Robinson

Η καταστατική εξίσωση που χρησιμοποιήθηκε στην παρούσα εργασία είναι η κυβική καταστατική εξίσωση Peng-Robinson (PR), η οποία πρωτοπαρουσιάστηκε από τους εμπνευστές της (Peng and Robinson, 1976) και έκτοτε είναι πολύ δημοφιλής στην περιγραφή ή την πρόβλεψη όλων των τύπων ισορροπίας φάσεων, είτε πρόκειται για καθαρές ουσίες, είτε πρόκειται για δυαδικά ή πολυσυστατικά μίγματα. Η εξίσωση έχει τη μορφή (σε όρους όγκων):

$$P = \frac{RT}{V-b} - \frac{a}{V(V+b)+b(V-b)} \quad (4)$$

όπου P η πίεση του συστήματος, V ο όγκος, R η παγκόσμια σταθερά των αερίων, T η θερμοκρασία του συστήματος και a, b οι σταθερές του ελκτικού και του

απωστικού όρου της εξίσωσης αντίστοιχα, ο υπολογισμός των οποίων για καθαρές ουσίες έχει ως εξής:

$$a = a_c(5) \quad \text{και} \quad b = b_o \frac{RT_c}{P_c} \quad (6),$$

$$\text{όπου } a_c = a_o \frac{(RT_c)^2}{P_c} \quad (7),$$

$$a = [1 + m(1 - T^{0.5})]^2 \quad (8),$$

$$m = d_o + d_1\omega + d_2\omega^2 \quad (9).$$

Οι τιμές των σταθερών συντελεστών  $a_o$ ,  $d_o$ ,  $d_1$ ,  $d_2$  και  $b_o$  αναφέρονται στη βιβλιογραφία (Τασσιός 2001, Peng and Robinson, 1976)

Στην περίπτωση των δυαδικών συστημάτων αυτές οι παράμετροι υπολογίζονται βάσει συνδυαστικών κανόνων και κανόνων ανάμιξης. Από τους πιο δημοφιλείς κανόνες ανάμιξης είναι οι κλασσικοί του ενός ρευστού (one fluid van der Waals mixing rules), που φαίνονται στις παρακάτω εξισώσεις:

$$a = \sum x_i x_j a_{ij} \quad (10) \quad \text{και} \quad b = \sum x_i x_j b_{ij} \quad (11)$$

όπου οι παράμετροι  $a_{ij}$ ,  $b_{ij}$  υπολογίζονται μέσω των παρακάτω συνδυαστικών κανόνων:

$$a_{ij} = \sqrt{a_i a_j} \quad (12) \quad \text{και} \quad b_{ij} = \frac{b_i + b_j}{2} \quad (13) \quad \text{αντίστοιχα.}$$

Στους παραπάνω συνδυαστικούς κανόνες, για να βελτιωθούν τα αποτελέσματα, συμπεριλήφθησαν συντελεστές αλληλεπίδρασης μεταξύ των συστατικών, όπως φαίνεται στις παρακάτω σχέσεις:

$$a_{ij} = \sqrt{a_i a_j} (1 - k_{ij}) \quad (14) \quad \text{και} \quad b_{ij} = \frac{b_i + b_j}{2} (1 - l_{ij}) \quad (15) \quad \text{αντίστοιχα (Βουτσάς και Μαγουλάς 2003).}$$

Οι συντελεστές αλληλεπίδρασης  $k_{ij}$  και  $l_{ij}$  είναι προσαρμόσιμες παράμετροι και υπολογίζονται μέσω της προσαρμογής των πειραματικών δεδομένων της εκάστοτε μελετούμενης ισορροπίας φάσεων.

#### 4.2.1.2 EoS/G<sup>E</sup> Μοντέλο

Για την πρόβλεψη της ισορροπίας φάσεων συστημάτων που περιέχουν και υπερκρίσιμα ρευστά, χρησιμοποιείται ο συνδυασμός μιας καταστατικής εξίσωσης με κάποιο μοντέλο υπολογισμού της περίσσειας της ελεύθερης ενέργειας Gibbs (και κατ' επέκταση του συντελεστή ενεργότητας). Στην παρούσα εργασία μελετήθηκε η χρήση του μοντέλου UMR-PRU που πρόσφατα αναπτύχθηκε στο εργαστήριο ΕΘΦΜ (Voutsas et al. 2004, Voutsas et al. 2006), όπου χρησιμοποιείται η καταστατική εξίσωση PR σε συνδυασμό με ένα μοντέλο υπολογισμού της περίσσειας της ελεύθερης ενέργειας Gibbs. Ο κανόνας ανάμιξης για την παράμετρο  $\alpha = a/bRT$  (όπου  $a$  η παράμετρος του ελκτικού όρου της καταστατικής εξίσωσης) έχει ως εξής:

$$\alpha = \frac{1}{A} \frac{G_{AC}^{E,SG} + G_{AC}^{E,res}}{RT} + \sum_i X_i \alpha_i \quad (16)$$

όπου  $A$ , συντελεστής ο οποίος εξαρτάται από τη χρησιμοποιούμενη καταστατική εξίσωση, για την PR η τιμή του είναι  $A = -0.53$ ,  $G_{AC}^{E,SG}$ , είναι ο όρος Staverman-Guggenheim του συνδυαστικού μέρους της ελεύθερης ενέργειας Gibbs και  $G_{AC}^{E,res}$ , είναι ο υπολειμματικός όρος της ελεύθερης ενέργειας Gibbs. Στην παρούσα εργασία οι παραπάνω όροι υπολογίζονται χρησιμοποιώντας το μοντέλο UNIQUAC, οπότε οι προαναφερθέντες όροι υπολογίζονται ως εξής:

$$\frac{G_{AC}^{E,SG}}{RT} = 5 \sum_i x_i q_i \ln \frac{\theta_i}{\phi_i} \quad (17) \text{ και}$$

$$\frac{G_{AC}^{E,res}}{RT} = q_i \left( 1 - x_i \ln \left( \sum_i \theta_i \tau_{ji} \right) - \sum_i \frac{x_i \theta_i \tau_{ji}}{\sum_k \theta_k \tau_{kj}} \right) \quad (18)$$

$$\text{με } \phi_i = \frac{r_i}{\sum_j x_j r_j} \quad (19) \text{ και } \theta_i = \frac{q_i}{\sum_j x_j q_j} \quad (20).$$

Στις παραπάνω σχέσεις τα  $\phi_i$ ,  $\theta_i$  είναι τα κλάσματα όγκου και επιφάνειας, αντίστοιχα, ενώ τα  $r_i$ ,  $q_i$  είναι οι παράμετροι μεγέθους και επιφάνειας, αντίστοιχα, οι οποίες υπολογίζονται με βάση τη μέθοδο Bondi ως άθροισμα των επιμέρους

παραμέτρων των δομικών ομάδων κάθε ένωσης. Η παράμετρος  $\tau_{ji}$  υπολογίζεται ως εξής:

$$\tau_{ji} = \exp\left(\frac{-\Delta u_{ij}}{RT}\right) \quad (21)$$

όπου  $\Delta u_{ij}$  είναι η ενεργειακή παράμετρος αλληλεπίδρασης μεταξύ των ενώσεων του μίγματος. Για τον υπολογισμό της παραμέτρου αυτής γίνεται προσαρμογή σε πειραματικά δεδομένα ισορροπίας φάσεων. Έχει βρεθεί ότι αν η παράμετρος αυτή θεωρηθεί θερμοκρασιακά εξαρτημένη, τότε λαμβάνονται πολύ καλά αποτελέσματα πρόβλεψης ισορροπιών. Έτσι, στην παρούσα εργασία χρησιμοποιήθηκε γραμμική εξάρτηση της παραμέτρου με τη θερμοκρασία, οπότε η παραπάνω σχέση παίρνει τη μορφή:

$$\tau_{ji} = \exp\left(-\frac{A_{ij} + B_{ij} T}{RT}\right) \quad (22)$$

όπου  $A_{ij}$  και  $B_{ij}$  είναι οι προσαρμόσιμες ενεργειακές παράμετροι.

Όσον αφορά την παράμετρο  $b$ , ο κανόνας ανάμιξης παραμένει ίδιος, από την άλλη όμως ο συνδυαστικός κανόνας της τροποποιείται ως εξής:

$$b_{ij} = \left(\frac{b_i^{1/2} + b_j^{1/2}}{2}\right)^2 \quad (23)$$

#### 4.2.2 ΥΠΟΛΟΓΙΣΜΟΣ ΤΑΣΗΣ ΔΙΑΦΥΓΗΣ ΤΗΣ ΣΤΕΡΕΗΣ ΦΑΣΗΣ

Η τάση διαφυγής στη στερεή κατάσταση δεν είναι δυνατό να υπολογισθεί μέσω των καταστατικών εξισώσεων, οπότε στην παρούσα εργασία για το σκοπό αυτό εξετάστηκαν δυο προσεγγίσεις, οι οποίες παρουσιάζονται παρακάτω:

A) Η πρώτη προσέγγιση είναι ο κλαστικός τρόπος υπολογισμού της τάσης διαφυγής της στερεής φάσης (McHugh et al. 1988), ο οποίος εκφράζεται με την παρακάτω εξίσωση (24):

$$f^s(T, P) = P^{sub}(T) \cdot \phi^{sub} \cdot \exp\left[V^s \left(\frac{P - P^{sub}(T)}{RT}\right)\right]$$

όπου  $\phi^{\text{sub}}$  ο συντελεστής τάσης διαφυγής στη στερεή φάση, ο οποίος θεωρείται ίσος με 1 εξαιτίας της μικρής τάσης ατμών του στερεού,  $V^s$  ο μοριακός όγκος του στερεού και  $P^{\text{sub}}$  η τάση ατμών του στερεού. Οι δυο τελευταίες παράμετροι θεωρούνται είτε σταθερές, είτε θερμοκρασιακά εξαρτημένες, οπότε και χρησιμοποιούνται εμπειρικές μέθοδοι για τον υπολογισμό τους. Στην παρούσα εργασία ο μοριακός όγκος θεωρήθηκε σταθερός, ενώ η τάση ατμών των στερεών υπολογίστηκε μέσω της εξίσωσης Antoine.

Β) Μια άλλη προσέγγιση για τον υπολογισμό της τάσης διαφυγής της στερεής φάσης είναι η θεώρηση μιας υποθετικής υπόψυκτης υγρής φάσης (Kikic et al. 1997), οπότε χρησιμοποιείται η ακόλουθη εξίσωση (25):

$$f^s(T, P) = f^{\text{SCL}}(T, P) \cdot \exp \left\{ \frac{(V^s - V^{\text{SCL}})[P - P_{\text{sub}}(T)]}{RT} + \left[ \frac{\Delta h_{\text{fus}}}{RT_{\text{fus}}} \left( 1 - \frac{T_{\text{fus}}}{T} \right) \right] - \frac{\Delta C_p(T_{\text{fus}})}{R} \left[ \ln \left( \frac{T_{\text{fus}}}{T} \right) - \frac{T_{\text{fus}}}{T} + 1 \right] \right\}$$

όπου  $V^s$  ο μοριακός όγκος του στερεού,  $V^{\text{SCL}}$  ο μοριακός όγκος της ουσίας ως υπόψυκτο υγρό,  $P_{\text{sub}}$  η τάση ατμών της στερεής ουσίας,  $T_{\text{fus}}$  η θερμοκρασία τήξης της ουσίας σε ατμοσφαιρική πίεση (κανονικό σημείο τήξης),  $\Delta h_{\text{fus}}$  η διαφορά ενθαλπίας τήξης της ουσίας στη θερμοκρασία του κανονικού σημείου τήξης,  $\Delta C_p$  η διαφορά των θερμοχωρητικότητων στερεού και υγρού της ουσίας στη θερμοκρασία τήξης και  $f^{\text{SCL}}$  η τάση διαφυγής του καθαρού υπόψυκτου υγρού. Οι παραπάνω παράμετροι θεωρούνται σταθερές ή μπορούν να θεωρηθούν θερμοκρασιακά εξαρτημένες (εκτός από τη διαφορά ενθαλπίας και τη θερμοκρασία τήξης), ενώ η τάση διαφυγής του υπόψυκτου υγρού μπορεί να υπολογισθεί μέσω μιας καταστατικής εξίσωσης. Αξίζει να αναφερθεί ότι στην παραπάνω εξίσωση ο πρώτος όρος εκφράζει το Poynting effect, ενώ ο τρίτος όρος εξαρτάται σημαντικά από τη διαφορά της θερμοκρασίας του συστήματος από το κανονικό σημείο τήξης της στερεάς ουσίας. Επειδή η διαφορά αυτή δεν εμφανίζει μεγάλες τιμές στα συστήματα που μελετάμε, ο τρίτος όρος της παραπάνω εξίσωσης απαλοίφεται, οπότε η συγκεκριμένη εξίσωση παίρνει τελικά την εξής μορφή (26):



$$f^s(T, P) = f^{SCL}(T, P) \cdot \exp \left\{ \frac{(V^s - V^{SCL})[P - P_{sub}(T)]}{RT} + \left[ \frac{\Delta h_{fus}}{RT_{fus}} \left( 1 - \frac{T_{fus}}{T} \right) \right] \right\}$$

#### 4.2.3 ΥΠΟΛΟΓΙΣΜΟΣ ΚΑΜΠΥΛΗΣ ΙΣΟΡΡΟΠΙΑΣ ΣΤΕΡΕΟΥ – ΥΓΡΟΥ – ΑΕΡΙΟΥ ΤΩΝ ΔΥΑΔΙΚΩΝ ΣΥΣΤΗΜΑΤΩΝ

Αρχικά προσδιορίζονται οι τιμές των απαραίτητων κρίσιμων παραμέτρων και του ακεντρικού παράγοντα των ενώσεων που μελετώνται. Στη συνέχεια, προσδιορίζονται οι τιμές των φυσικών τους παραμέτρων που λαμβάνουν μέρος στους υπολογισμούς. Αυτό επιτυγχάνεται με βιβλιογραφική ανασκόπηση σε βάσεις δεδομένων ή βιβλιογραφικά δεδομένα. Για τις ενώσεις της συγκεκριμένης διατριβής οι προαναφερθείσες παράμετροι παρουσιάζονται στον πίνακα 4.1.

Στην περίπτωση που απαιτείται η χρήση πειραματικών δεδομένων ισορροπίας υγρού – αερίου (π.χ. στην περίπτωση υπολογισμού των παραμέτρων της UNIQUAC), αυτά καθορίζονται μετά από βιβλιογραφική ανασκόπηση των δεδομένων ισορροπίας των μελετούμενων συστημάτων. Μετά τον καθορισμό των απαιτούμενων δεδομένων (φυσικών και πειραματικών) ακολουθεί η διαδικασία μοντελοποίησης της ισορροπίας στερεού – υγρού – αερίου, η οποία εν συντομία περιγράφεται στη συνέχεια (McHugh et al. 1988): Με δεδομένη την τιμή της πίεσης, τα άγνωστα μεγέθη είναι τρία: η θερμοκρασία και οι μοριακές συγκεντρώσεις στην υγρή και την αέρια φάση (η στερεή φάση θεωρείται ότι είναι καθαρή, χωρίς διαλυτοποίηση του ελαφρού συστατικού). Υποθέτοντας μια τιμή για τη θερμοκρασία, επιλύεται η εξίσωση (1), καταλήγοντας στην τιμή της συγκέντρωσης της αέριας φάσης για το βαρύ συστατικό. Στη συνέχεια, επιλύονται οι εξισώσεις (2) και (3) επαναλαμβανόμενα, έως ότου ικανοποιηθούν και οι δυο, έχοντας αρχικά υποθέσει τις τιμές των συγκεντρώσεων της υγρής φάσης και για τα δυο συστατικά. Το άθροισμα των δυο συγκεντρώσεων στην υγρή φάση ελέγχεται και αν είναι μεγαλύτερο της μονάδας, τότε υποθέτουμε ελαφρώς μικρότερη τιμή της θερμοκρασίας από την αρχική και οι υπολογισμοί επαναλαμβάνονται. Από την άλλη, αν το άθροισμα των δυο συγκεντρώσεων είναι μικρότερο της μονάδας, τότε υποθέτουμε τιμή της θερμοκρασίας ελαφρώς μεγαλύτερη από την αρχική και οι υπολογισμοί επαναλαμβάνονται. Αν το παραπάνω άθροισμα είναι ίσο με 1, τότε καταγράφονται οι τιμές της πίεσης και της θερμοκρασίας ως σημείο της καμπύλης

ισορροπίας, και οι υπολογισμοί συνεχίζονται για άλλη τιμή της πίεσης. Όταν ολοκληρωθεί ο υπολογισμός για όλες τις τιμές πίεσης, τότε κατασκευάζεται όλη η καμπύλη της ισορροπίας.

Στην περίπτωση της χρήσης της καταστατικής εξίσωσης PR μελετήθηκε η χρήση μιας ή δυο προσαρμόσιμων παραμέτρων, η τιμή των οποίων προσδιορίζεται με συσχέτισή τους στα πειραματικά δεδομένα της ισορροπίας του εκάστοτε δυαδικού συστήματος. Η αντικειμενική συνάρτηση ελαχιστοποίησης που χρησιμοποιήθηκε είναι η ακόλουθη:

$$\Sigma E = \min \left( \sum_{i=1}^{NP} (T_i^{exp} - T_i^{calc})^2 \right) \quad (27)$$

όπου NP, ο αριθμός των πειραματικών δεδομένων,  $T^{exp}$ ,  $T^{calc}$  η πειραματική και υπολογισμένη αντίστοιχα θερμοκρασία για κάθε πειραματικό σημείο.

**Πίνακας 4.1α:** Οι τιμές των φυσικών και κρίσιμων παραμέτρων για κάθε ένωση που μελετάται

| Ένωση                 | Tc (K) | Pc (bar) | $\omega$ | $\Delta H_{fus}$ (J/mol) | Vs (cm <sup>3</sup> /mol) | Vscl (cm <sup>3</sup> /mol) | Tm (K) |
|-----------------------|--------|----------|----------|--------------------------|---------------------------|-----------------------------|--------|
| Διοξείδιο του άνθρακα | 304.19 | 73.815   | 0.2276   | -                        | -                         | -                           | -      |
| Ναφθαλένιο            | 748.35 | 40.51    | 0.302    | 18979                    | 110                       | 131                         | 353.43 |
| Φαινανθρένιο          | 873.2  | 31.71    | 0.5067   | 16463                    | 155                       | 167                         | 372.38 |
| Βενζοϊκό οξύ          | 751    | 44.7     | 0.6039   | 18075                    | 92.8                      | 112                         | 395.52 |
| Παλμιτικό οξύ         | 806    | 16.63    | 0.806    | 53711                    | 252                       | 301                         | 355.66 |
| Στεατικό οξύ          | 822    | 14.3     | 0.8929   | 61210                    | 283                       | 337                         | 342.49 |

Όλες οι τιμές των φυσικών και κρίσιμων παραμέτρων έχουν ληφθεί από το DIPPR, εκτός από τις κρίσιμες παραμέτρους του φαινανθρενίου, οι οποίες ελήφθησαν από τους Ahlers et al. 2004.

**Πίνακας 4.1β:** Οι τιμές των σταθερών της εξίσωσης τάσης ατμών για κάθε ένωση που μελετάται

| Ένωση                 | A       | B         | C        |
|-----------------------|---------|-----------|----------|
| Διοξείδιο του άνθρακα | -       | -         | -        |
| Ναφθαλένιο            | 8.6597* | 3763.3*   | -        |
| Φαινανθρένιο          | 11.42   | 4567.7    | -        |
| Βενζοϊκό οξύ          | 14.264* | 4329.458* | -13.542* |
| Παλμιτικό οξύ         | 9.0514  | 3178.7    | -89.09   |
| Στεατικό οξύ          | 8.4028  | 2849.7    | -117.18  |

\*Οι σταθερές της εξίσωσης τάσης ατμών για το ναφθαλένιο και το βενζοϊκό οξύ ελήφθησαν μέσω προσαρμογής πειραματικών δεδομένων, ενώ οι σταθερές των άλλων ενώσεων ελήφθησαν από τους Ahlers et al. 2004.

Η εξίσωση της τάσης ατμών για το ναφθαλένιο είναι  $\log P_s = A - B/T$ , P σε MPa, T σε K.

Η εξίσωση τάσης ατμών για το βενζοϊκό οξύ είναι  $\log P_s = A - B/(T+C)$ , P σε Pa

Η εξίσωση τάσης ατμών για φαινανθρένιο και λιπαρά οξέα είναι  $\log P_s = A - B/(T+C)$ , P σε mmHg

## 4.3 ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΜΟΝΤΕΛΟΠΟΙΗΣΗΣ – ΣΧΟΛΙΑΣΜΟΣ

### 4.3.1 ΘΕΡΜΟΔΥΝΑΜΙΚΟ ΜΟΝΤΕΛΟ PR ΜΕ ΜΙΑ Η΄ ΔΥΟ ΠΡΟΣΑΡΜΟΣΙΜΕΣ ΠΑΡΑΜΕΤΡΟΥΣ

Αρχικά μελετάται η συμπεριφορά του μοντέλου στη συσχέτιση των πειραματικών δεδομένων του δυαδικού συστήματος ναφθαλένιο - διοξείδιο του άνθρακα χρησιμοποιώντας μια ή δυο παραμέτρους αλληλεπίδρασης, οι οποίες είναι οι προσαρμόσιμες παράμετροι του μοντέλου, ακολουθώντας είτε την προσέγγιση Kikic είτε την προσέγγιση McHugh. Η συσχέτιση γίνεται είτε στα δεδομένα ολόκληρης της καμπύλης είτε στα δεδομένα των υψηλότερων πιέσεων. Ως δεδομένα υψηλότερων πιέσεων θεωρούνται αυτά που βρίσκονται πάνω από το πειραματικό σημείο ελάχιστης θερμοκρασίας σε ένα διάγραμμα P-T, δηλ. είναι το αριστερό τμήμα της καμπύλης ισορροπίας. Τα αποτελέσματα της μοντελοποίησης παρουσιάζονται στον παρακάτω πίνακα (4.2) και σχηματικά στα Σχήματα 4.1, 4.2 και 4.3. Σημειώνεται ότι τα σφάλματα που παρουσιάζονται είναι υπολογισμένα ως εξής:

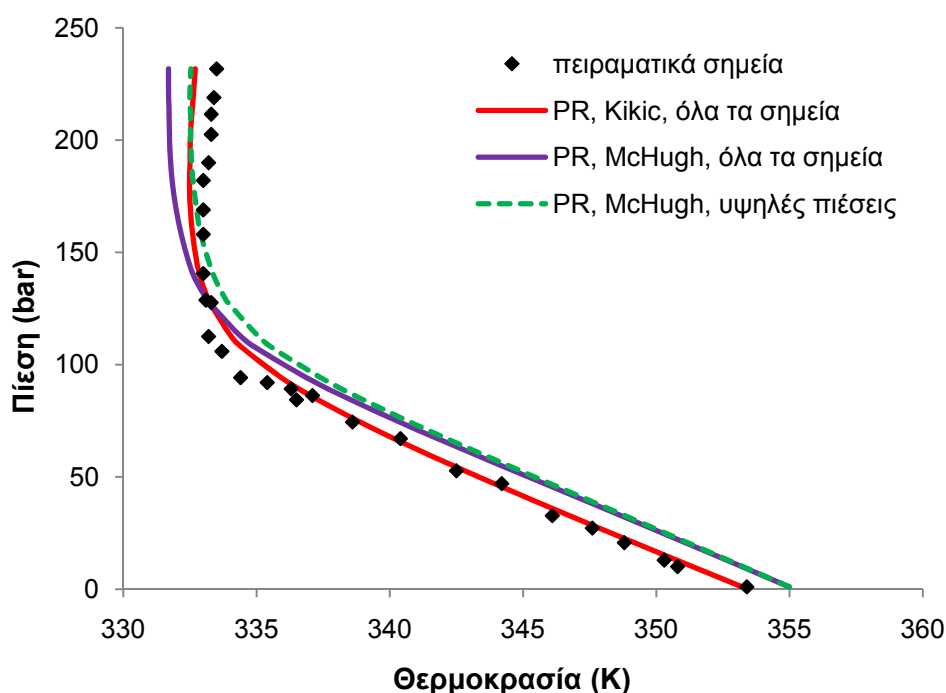
$$\Delta T\% = (100/N_p) \sum_1^{N_p} \frac{abs(T_{exp} - T_{calc})}{T_{exp}} \quad (28),$$

όπου  $N_p$ , ο αριθμός των πειραματικών δεδομένων,  $T_{exp}$ ,  $T_{calc}$  η πειραματική και υπολογισμένη αντίστοιχα θερμοκρασία για κάθε πειραματικό σημείο

Η συσχέτιση με μια προσαρμόσιμη παράμετρο ( $k_{ij}$ ), ακολουθώντας την προσέγγιση Kikic, παρατηρείται (Σχήμα 4.1) ότι είναι αρκετά ικανοποιητική, κυρίως στο δεξιό κομμάτι της καμπύλης ισορροπίας. Στις υψηλότερες πιέσεις η προκύπτουσα καμπύλη δίνει πολύ καλή ποιοτική περιγραφή, υστερεί όμως στην ποσοτική περιγραφή. Πανομοιότυπο αποτέλεσμα λαμβάνεται και στην περίπτωση που η συσχέτιση γίνει μόνο στα δεδομένα των υψηλότερων πιέσεων (στην περίπτωση αυτή τα σημεία πάνω από τα 100bar). Σε κάθε περίπτωση το κανονικό σημείο τήξης περιγράφεται με εξαιρετική ακρίβεια, αντιθέτως, η αλλαγή κλίσης της καμπύλης και το σημείο ελάχιστης θερμοκρασίας περιγράφονται με σχετική ακρίβεια.

**Πίνακας 4.2:** Οι τιμές των προσαρμόσιμων παραμέτρων και τα σφάλματα που προέκυψαν από τη συσχέτιση του μοντέλου στα πειραματικά δεδομένα τριφασικής ισορροπίας στερεού – υγρού – αερίου του συστήματος ναφθαλένιο – διοξείδιο του άνθρακα

| Τύπος συσχέτισης                   | $k_{ij}$ | $l_{ij}$ | $\Delta T\%$ |
|------------------------------------|----------|----------|--------------|
| Kikic, όλα τα σημεία               | 0.126    | -        | 0.152        |
| Kikic, όλα τα σημεία               | 0.167    | 0.025    | 0.113        |
| Kikic, σημεία υψηλότερων πιέσεων   | 0.126    | -        | 0.152        |
| Kikic, σημεία υψηλότερων πιέσεων   | 0.173    | 0.028    | 0.110        |
| Kikic, χωρίς τον όρο Poynting      | 0.179    | 0.011    | 0.285        |
| Mc Hugh, όλα τα σημεία             | 0.103    | -        | 0.455        |
| Mc Hugh, όλα τα σημεία             | 0.255    | 0.095    | 0.170        |
| Mc Hugh, σημεία υψηλότερων πιέσεων | 0.106    | -        | 0.460        |
| Mc Hugh, σημεία υψηλότερων πιέσεων | 0.241    | 0.086    | 0.168        |

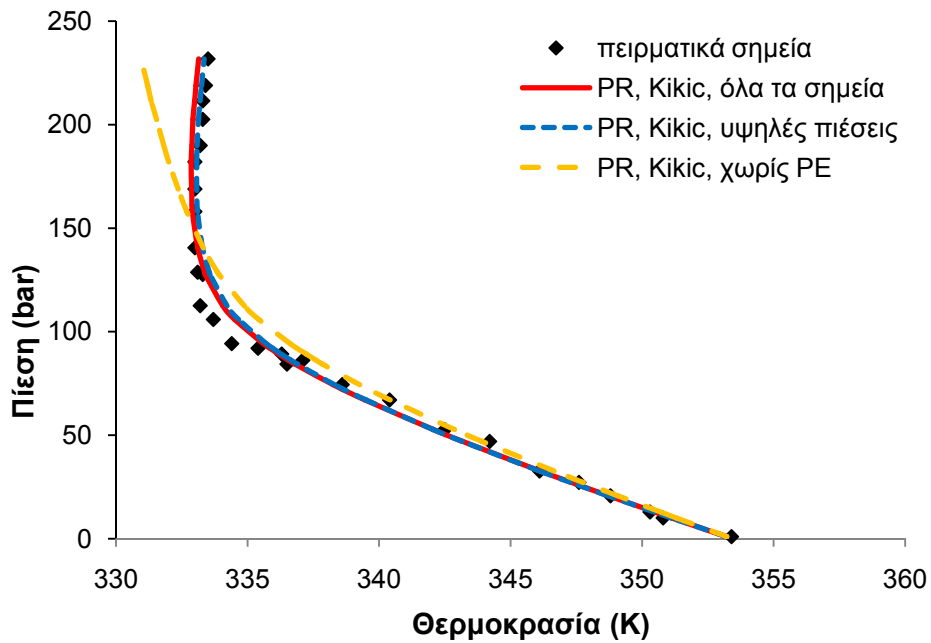


**Σχήμα 4.1:** Αποτελέσματα περιγραφής με το μοντέλο PR με μια προσαρμόσιμη παράμετρο για την ισορροπία στερεού – υγρού – αερίου του συστήματος ναφθαλένιο – διοξείδιο του άνθρακα

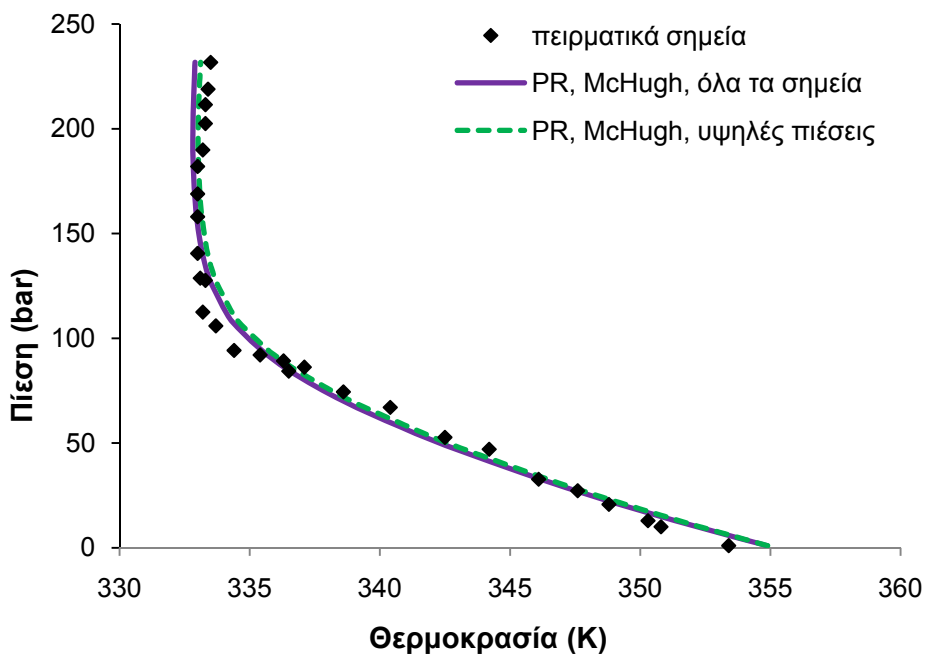
Από την άλλη, η συσχέτιση των πειραματικών δεδομένων ακολουθώντας την προσέγγιση McHugh, δίνει ως αποτέλεσμα μια ικανοποιητική ποιοτική περιγραφή του δεξιού κομματιού της καμπύλης ισορροπίας, όμως αποτυγχάνει στην ποσοτική περιγραφή αυτού του κομματιού αλλά και στην ποιοτική και ποσοτική

περιγραφή των υψηλών πιέσεων. Μάλιστα φαίνεται ότι το μοντέλο με χρήση μόνο μιας προσαρμόσιμης παραμέτρου, δεν μπορεί να δώσει ποιοτικά την ελαφρώς θετική κλίση της καμπύλης στις πολύ υψηλές πιέσεις. Η συσχέτιση μόνο των δεδομένων των υψηλών πιέσεων, βελτιώνει την ποσοτική περιγραφή στο αριστερό κομμάτι, αλλά όχι και την ποιοτική περιγραφή, ενώ στις χαμηλές πιέσεις η περιγραφή είναι πανομοιότυπη. Και στην περίπτωση της προσέγγισης McHugh, η αλλαγή κλίσης της καμπύλης και το σημείο ελάχιστης θερμοκρασίας δεν περιγράφονται με καλή ακρίβεια, όπως το ίδιο συμβαίνει και με το κανονικό σημείο τήξης.

Αναφορικά με τη συσχέτιση με δυο προσαρμόσιμες παραμέτρους, ( $k_{ij}$ ,  $l_{ij}$ ) ακολουθώντας την προσέγγιση Kikic, παρατηρείται (Σχήμα 4.2) ότι αυτή είναι πολύ ικανοποιητική τόσο ποιοτικά όσο και ποσοτικά σχεδόν σε όλο το μήκος της καμπύλης ισορροπίας, ενώ και το κανονικό σημείο τήξης περιγράφεται με εξαιρετική ακρίβεια, μιας και η τιμή του αποτελεί μια από τις φυσικές παραμέτρους που χρησιμοποιούνται σε αυτήν την προσέγγιση. Η ποσοτική περιγραφή της αλλαγής της κλίσης και του θερμοκρασιακού ελαχίστου χαρακτηρίζεται ως σχετικά ικανοποιητική. Η χρήση όλων των πειραματικών δεδομένων στη συσχέτιση συγκριτικά με τη χρήση μόνο των δεδομένων των υψηλότερων πιέσεων δίνει ως αποτέλεσμα μια καμπύλη ισορροπίας ελαφρώς μετατοπισμένη προς τα αριστερά στο αριστερό κομμάτι, κάτι που ήταν αναμενόμενο. Τέλος, η απάλειψη του όρου του παράγοντα Poynting, δίνει ως αποτέλεσμα μια καμπύλη ισορροπίας η οποία περιγράφει αρκετά ικανοποιητικά το δεξιό κομμάτι της ισορροπίας. Όμως αποτυγχάνει στην ποιοτική και ποσοτική περιγραφή των μετρίως υψηλών και υψηλών πιέσεων, όπου δεν μπορεί να δώσει την αλλαγή κλίσης της καμπύλης ισορροπίας. Αυτή η αδυναμία του μοντέλου δικαιολογείται, αν αναλογιστούμε ότι ο παράγοντας Poynting είναι πολύ σημαντικός στην περιγραφή ισορροπιών σε υψηλές πιέσεις.



**Σχήμα 4.2:** Αποτελέσματα περιγραφής με το μοντέλο PR με δυο προσαρμόσιμες παραμέτρους, χρησιμοποιώντας την προσέγγιση Kikic, για την ισορροπία στερεού – υγρού – αερίου του συστήματος ναφθαλένιο – διοξείδιο του άνθρακα



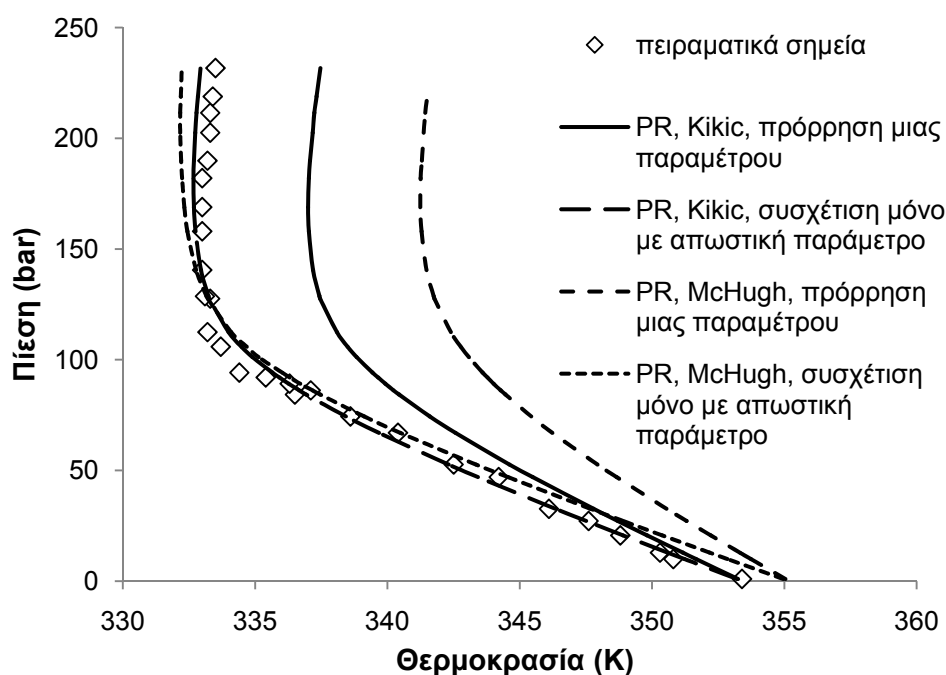
**Σχήμα 4.3:** Αποτελέσματα περιγραφής με το μοντέλο PR με δυο προσαρμόσιμες παραμέτρους, χρησιμοποιώντας την προσέγγιση McHugh, για την ισορροπία στερεού – υγρού – αερίου του συστήματος ναφθαλένιο – διοξείδιο του άνθρακα

Αναφορικά με τη συσχέτιση με δυο προσαρμόσιμες παραμέτρους, ακολουθώντας την προσέγγιση McHugh, παρατηρείται ότι η περιγραφή της καμπύλης ισορροπίας είναι αρκετά ικανοποιητική, παρόλο που τόσο το αριστερό όσο και το δεξιό κομμάτι της καμπύλης προσεγγίζονται με μεγαλύτερα σφάλματα σε σύγκριση με την προσέγγιση Kikic. Επιπλέον σε αυτή την περίπτωση δεν περιγράφεται με την ίδια ακρίβεια το κανονικό σημείο τήξης, ενώ και η αλλαγή κλίσης δεν προσεγγίζεται πολύ ικανοποιητικά. Και εδώ όμως παρατηρείται ότι η χρήση των δεδομένων των υψηλότερων πιέσεων έχει ως αποτέλεσμα ελαφρώς καλύτερη περιγραφή αυτού του κομματιού, από ότι αν χρησιμοποιήσουμε όλα τα πειραματικά δεδομένα της καμπύλης.

Η συσχέτιση των πειραματικών δεδομένων με δυο προσαρμόσιμες παραμέτρους συγκριτικά με τη συσχέτιση μόνο με μια προσαρμόσιμη παράμετρο φαίνεται να δίνει καλύτερα αποτελέσματα, και για τις δυο προσεγγίσεις. Πιο συγκεκριμένα, οι δυο προσαρμόσιμες παράμετροι δείχνει να βελτιώνουν εμφανώς την περιγραφή στο αριστερό κομμάτι της καμπύλης ισορροπίας, όταν ακολουθείται η προσέγγιση Kikic, ενώ στο δεξιό κομμάτι η περιγραφή δεν δείχνει να έχει μεγάλες διαφορές. Επιπρόσθετα, στην προσέγγιση McHugh, οι δυο προσαρμόσιμες παράμετροι οδηγούν σε μια βελτιωμένη περιγραφή, τόσο στο αριστερό όσο και στο δεξιό κομμάτι της καμπύλης ισορροπίας. Αυτή η βελτίωση της περιγραφής της καμπύλης ισορροπίας, ήταν αναμενόμενη καθότι η χρήση της δεύτερης παραμέτρου ( $I_{ij}$ ) βελτιώνει την απόδοση της καταστατικής εξίσωσης στην περιγραφή ισορροπιών όπου λαμβάνουν μέρος στερεές ουσίες, όπως είναι η ισορροπία στερεού – αερίου ή η ισορροπία στερεού – υγρού - αερίου. Στο σχήμα 4.4 απεικονίζεται η καθοριστική επίδραση που μπορεί να έχει η χρήση της δεύτερης παραμέτρου στην περιγραφή της καμπύλης ισορροπίας, αν θέσουμε μια σταθερή τιμή στην παράμετρο  $k_{ij}$ , και χρησιμοποιήσουμε ως προσαρμόσιμη παράμετρο μόνον αυτήν του απωστικού όρου ( $I_{ij}$ ).

Όπως παρατηρείται και για τις δυο προσεγγίσεις, η πρόρρηση μόνο με μια παράμετρο δεν είναι καθόλου ικανοποιητική, αλλά η χρήση της δεύτερης παραμέτρου οδηγεί σε πολύ ικανοποιητική περιγραφή. Παράλληλα φαίνεται ότι με την προσέγγιση McHugh χρειάζονται μεγαλύτερες τιμές των προσαρμόσιμων παραμέτρων σε σχέση με την προσέγγιση Kikic, για να επιτευχθεί πολύ καλή περιγραφή της ισορροπίας.





**Σχήμα 4.4:** Επίδραση χρήσης προσαρμόσιμης παραμέτρου αλληλεπίδρασης στον απωστικό όρο της καταστατικής εξίσωσης PR, στην περιγραφή της ισορροπίας στερεού - υγρού - αερίου για το σύστημα ναφθαλένιο - διοξείδιο του άνθρακα. (—): Πρόορρηση της ισορροπίας με  $k_{ij}=0.15$ , με την προσέγγιση Kikic, (- -): Συσχέτιση της ισορροπίας με  $k_{ij}=0.15$  και  $l_{ij}=0.015$ , με την προσέγγιση Kikic, όπου μόνο το  $l_{ij}$  είναι προσαρμόσιμη παράμετρος, (- - -): Πρόορρηση της ισορροπίας με  $k_{ij}=0.15$ , με την προσέγγιση McHugh, (- - - -): Συσχέτιση της ισορροπίας με  $k_{ij}=0.15$  και  $l_{ij}=0.032$ , με την προσέγγιση McHugh, όπου μόνο το  $l_{ij}$  είναι προσαρμόσιμη παράμετρος

Συνολικά φαίνεται ότι το μοντέλο PR με δυο προσαρμόσιμες παραμέτρους αλληλεπίδρασης, ακολουθώντας την προσέγγιση Kikic (αλλά και με την προσέγγιση McHugh) και χρησιμοποιώντας για τη συσχέτιση το σύνολο ή μέρος των πειραματικών σημείων της καμπύλης ισορροπίας, δίνει μια πολύ καλή περιγραφή αυτής, καλύτερη από αυτή που επιτυγχάνεται με τη χρήση μόνο μιας προσαρμόσιμης παραμέτρου. Συγκριτικά με άλλες εργασίες που παρουσιάζονται στη διεθνή βιβλιογραφία για το συγκεκριμένο σύστημα, η περιγραφή που επιτυγχάνεται στην παρούσα εργασία είναι καλύτερη, κυρίως στις χαμηλές και μετρίως υψηλές πιέσεις. Οι διαφορές που παρατηρούνται οφείλονται κυρίως στο πλήθος των χρησιμοποιούμενων πειραματικών σημείων κατά τη συσχέτιση, αλλά και στη χρήση της προσαρμόσιμης παραμέτρου στον απωστικό όρο. Πιο συγκεκριμένα, οι Diefenbacher και Türk (Diefenbacher και Türk 2002),

χρησιμοποίησαν την καταστατική εξίσωση PR, σε συνδυασμό με τους κλασσικούς κανόνες ανάμιξης van der Waals αλλά και τον κανόνα συνδυασμού Panagiotopoulos-Reid, ακολουθώντας την προσέγγιση Kikic. Οι συγκεκριμένοι ερευνητές για τη συσχέτισή τους χρησιμοποίησαν μόνο το UCEP της καμπύλης ισορροπίας, με τα αποτελέσματά τους να είναι σχετικά ικανοποιητικά μόνο από ποιοτικής άποψης και κυρίως στις υψηλές πιέσεις, και αναφέρουν ότι η μη χρήση παραμέτρου αλληλεπίδρασης στον απωστικό όρο χειροτερεύει τα αποτελέσματα. Παρόμοια αποτελέσματα παρουσίασαν και ο Corazza με τους συνεργάτες του (Corazza et al. 2004), ακολουθώντας ακριβώς την ίδια μεθοδολογία για την εκτίμηση των παραμέτρων αλληλεπίδρασης (συσχέτιση μόνο στο UCEP). Και σε αυτήν την περίπτωση, όπως και στην περίπτωση της εργασίας των Diefenbacher και Türk, το σημείο ελάχιστης θερμοκρασίας και η αλλαγή κλίσης της καμπύλης ισορροπίας δεν ήταν δυνατό να περιγραφούν με μεγάλη ακρίβεια. Σε άλλη μελέτη, ο Kikic με τους συνεργάτες του (Kikic et al. 1997) χρησιμοποιώντας και αυτοί μόνο το UCEP, αναφέρουν ότι πήραν πολύ καλά αποτελέσματα χρησιμοποιώντας δυο προσαρμόσιμες παραμέτρους.

#### 4.3.2 ΘΕΡΜΟΔΥΝΑΜΙΚΟ ΜΟΝΤΕΛΟ UMR-PR, ΧΩΡΙΣ ΠΡΟΣΘΗΚΗ ΠΡΟΣΑΡΜΟΣΙΜΗΣ ΠΑΡΑΜΕΤΡΟΥ

Όπως αναφέρθηκε σε προηγούμενη ενότητα, για την πρόρρηση της ισορροπίας στερεού – υγρού – αερίου ενός δυαδικού συστήματος με το μοντέλο UMR-PR, χρειάζεται αρχικά να εκτιμηθούν οι ενεργειακές παράμετροι που υπεισέρχονται στο μοντέλο UNIQUAC. Αυτό μπορεί να επιτευχθεί μέσω συσχέτισης πειραματικών δεδομένων ισορροπιών φάσεων. Στην παρούσα εργασία οι απαιτούμενες παράμετροι για το σύστημα ναφθαλένιο – διοξείδιο του άνθρακα υπολογίστηκαν με συσχέτιση δεδομένων ισορροπίας υγρού – ατμού, τα οποία ελήφθησαν από τις εργασίες των Harris et al. 2007, Jan and Tsai 1991 και Barrick et al. 1987. Παράλληλα επιχειρήθηκε και η απευθείας συσχέτιση των ενεργειακών παραμέτρων στα δεδομένα ισορροπίας στερεού – υγρού – αερίου. Οι τιμές των παραμέτρων που προέκυψαν, καθώς και τα σφάλματα στη συσχέτιση της ισορροπίας υγρού - αερίου παρουσιάζονται στους πίνακες 4.3 και 4.4.

**Πίνακας 4.3:** Οι τιμές των προσαρμόσιμων ενεργειακών παραμέτρων (UNIQUAC) για την UMR-PRU (UNIQUAC) της ισορροπίας υγρού – ατμού για το σύστημα ναφθαλένιο – διοξείδιο του άνθρακα

| Παράμετρος      | Τιμή     |
|-----------------|----------|
| A <sub>12</sub> | -162.003 |
| B <sub>12</sub> | -1.560   |
| A <sub>21</sub> | 336.438  |
| B <sub>21</sub> | 1.982    |

**Πίνακας 4.4:** Τα αποτελέσματα της συσχέτισης της ισορροπίας υγρού – ατμού του συστήματος ναφθαλένιο – διοξείδιο του άνθρακα με χρήση του μοντέλου UMR-PRU

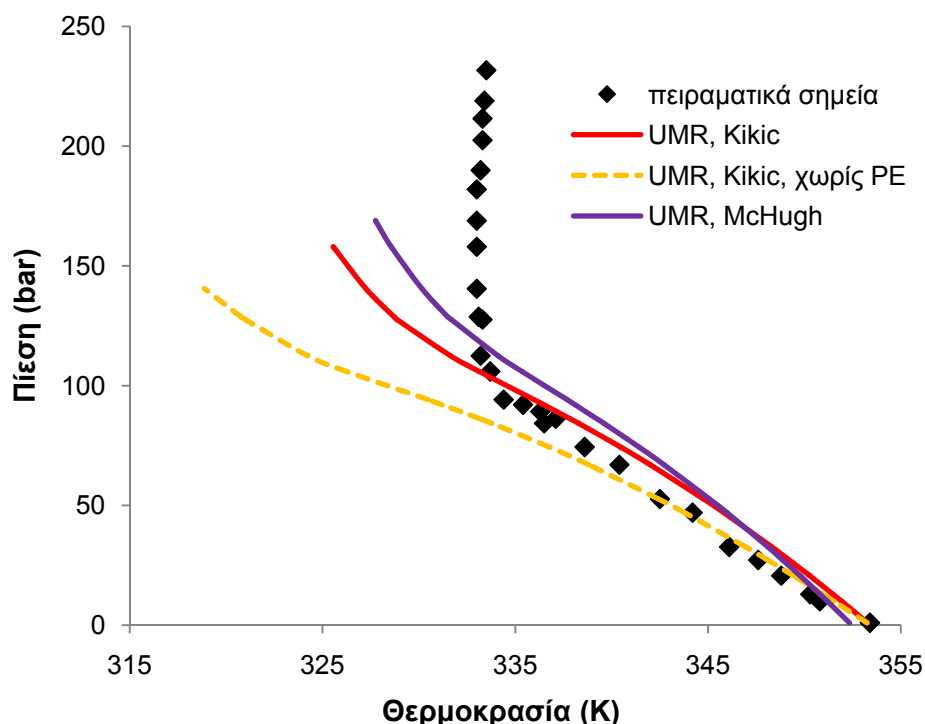
| Θερμοκρασία (K)     | Εύρος πίεσης (bar) | Αριθμός πειραματικών δεδομένων | Σφάλματα |         |
|---------------------|--------------------|--------------------------------|----------|---------|
|                     |                    |                                | ΔΡ%      | Δγ*1000 |
| 372.2               | 13.85 – 104.51     | 7                              | 1.93     | 1.74    |
| 372.45              | 1.0 – 194.0        | 12                             | 4.05     | 8.13    |
| 398.15              | 10.13 – 50.66      | 5                              | 1.17     | 13.88   |
| 403.85              | 1.6 – 208.8        | 12                             | 2.46     | 13.06   |
| 423.15              | 10.13 – 50.66      | 5                              | 1.64     | 39.68   |
| 423.2               | 19.25 – 99.65      | 7                              | 1.91     | 7.79    |
| 430.65              | 1.1 – 205.6        | 12                             | 2.71     | 30.00   |
| <b>Ολικό σφάλμα</b> |                    | 60                             | 2.53     | 15.81   |

Με βάση τον παραπάνω πίνακα, παρατηρείται ότι η περιγραφή της ισορροπίας υγρού – αερίου του συστήματος ναφθαλένιο – διοξείδιο του άνθρακα με το μοντέλο UMR-PRU είναι πολύ ικανοποιητική, μιας και το μέσο σφάλμα στον υπολογισμό της πίεσης σημείου φυσαλίδας είναι της τάξης του 2.5%.

Με τις τιμές των παραμέτρων για την UNIQUAC, που φαίνονται στον πίνακα 4.3, και με τις ίδιες τιμές των φυσικών και κρίσιμων παραμέτρων που χρησιμοποιήθηκαν και στη συσχέτιση με το μοντέλο PR, γίνεται η πρόρρηση της ισορροπίας στερεού – υγρού – αερίου, ακολουθώντας τόσο την προσέγγιση Kikic, όσο και την προσέγγιση McHugh. Τα αποτελέσματα φαίνονται στο σχήμα 4.5 και στον πίνακα 4.5.

Από το σχήμα 4.5 παρατηρείται ότι σε γενικές γραμμές το μοντέλο UMR-PRU περιγράφει με σχετική ακρίβεια το δεξιό κομμάτι της καμπύλης ισορροπίας, όμως δεν μπορεί να προβλέψει την αλλαγή της κλίσης της καμπύλης, καθώς και το

σημείο ελάχιστης θερμοκρασίας. Επιπλέον, δεν μπορεί να περιγράψει και το αριστερό κομμάτι της καμπύλης.



**Σχήμα 4.5:** Αποτελέσματα πρόρρησης της ισορροπίας στερεού - υγρού - αερίου για το σύστημα ναφθαλένιο - διοξείδιο του άνθρακα με το μοντέλο UMR-PRU χρησιμοποιώντας την προσέγγιση Kikic και την προσέγγιση McHugh

Συγκριτικά μεταξύ των προσεγγίσεων, παρατηρείται ότι με την προσέγγιση Kikic είναι δυνατό να περιγραφεί σχετικά ικανοποιητικά η καμπύλη ισορροπίας μέχρι τα 100bar (όπου βρίσκεται το σημείο ελάχιστης θερμοκρασίας), κάτι που καταφέρεται και με την προσέγγιση McHugh, αλλά με μικρότερη ακρίβεια. Και οι δυο προσεγγίσεις όμως αποτυγχάνουν στην ποσοτική και ποιοτική περιγραφή των υψηλών πιέσεων, υποεκτιμώντας δραματικά την καμπύλη ισορροπίας. Παρόλα αυτά, φαίνεται ότι η προσέγγιση Kikic δίνει συνολικά καλύτερο αποτέλεσμα, ασχέτως του ολικού σφάλματος (0.718% έναντι 0.657% της προσέγγισης McHugh, όπως φαίνεται στον πίνακα 4.5). Αναφορικά με την προσέγγιση Kikic με απάλειψη του όρου του παράγοντα Poynting παρατηρείται ότι η περιγραφή της καμπύλης δεν είναι ικανοποιητική, παρά μόνο στο αρχικό κομμάτι, μέχρι περίπου τα 50bar. Κι εδώ φαίνεται ότι η απάλειψη του συγκεκριμένου όρου επηρεάζει σημαντικά την περιγραφή της ισορροπίας ακόμη και σε σχετικά χαμηλές πιέσεις, πόσω μάλλον στις υψηλές.

Για πιθανή βελτίωση της περιγραφής της καμπύλης, επιχειρήθηκε η απευθείας συσχέτιση των ενεργειακών παραμέτρων αλληλεπίδρασης στα πειραματικά δεδομένα της ισορροπίας. Στη συγκεκριμένη περίπτωση οι προκύπτουσες τιμές των παραμέτρων παρουσιάζονται στον πίνακα 4.6, ενώ τα αποτελέσματα παρουσιάζονται στο σχήμα 4.6 και στον πίνακα 4.5.

**Πίνακας 4.5:** Αποτελέσματα πρόρρησης και συσχέτισης της ισορροπίας στερεού – υγρού – αερίου του συστήματος ναφθαλένιο – διοξείδιο του άνθρακα με το μοντέλο UMR-PRU

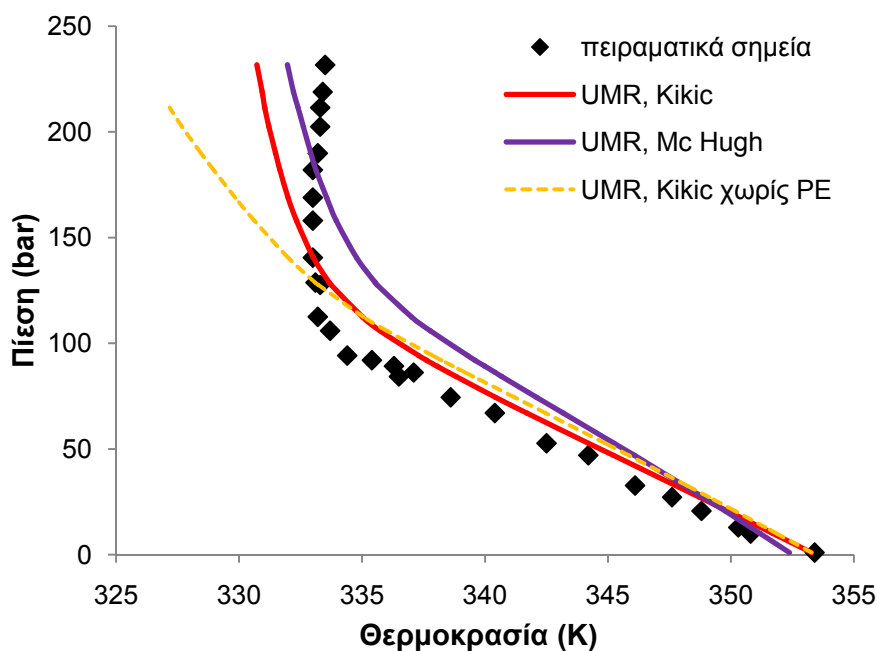
| Τύπος                              | ΔΤ%      |           |
|------------------------------------|----------|-----------|
|                                    | Πρόρρηση | Συσχέτιση |
| UMR, Kikic                         | 0.732    | 0.439     |
| UMR, Kikic, χωρίς τον όρο Poynting | 1.218    | 0.700     |
| UMR, McHugh                        | 0.640    | 0.614     |

**Πίνακας 4.6:** Οι τιμές των ενεργειακών παραμέτρων του μοντέλου UMR-PRU, όπως προέκυψαν από τη συσχέτιση της καμπύλης ισορροπίας στερεού – υγρού – αερίου για το σύστημα ναφθαλένιο – διοξείδιο του άνθρακα

| Τύπος                              | P12     | P21    |
|------------------------------------|---------|--------|
| UMR, Kikic                         | 46.67   | 33.31  |
| UMR, Kikic, χωρίς τον όρο Poynting | -163.25 | 361.15 |
| UMR, McHugh                        | -138.55 | 267.75 |

Παρατηρώντας το σχήμα 4.6, φαίνεται ότι η απευθείας συσχέτιση των ενεργειακών παραμέτρων του μοντέλου, επιφέρει βελτίωση στην περιγραφή της καμπύλης, κυρίως όσον αφορά το κομμάτι των υψηλών πιέσεων. Συγκεκριμένα, τόσο ακολουθώντας την προσέγγιση Kikic, όσο και στην περίπτωση της προσέγγισης McHugh, η απευθείας συσχέτιση των παραμέτρων οδηγεί σε βελτίωση της περιγραφής (σε σχέση με την πρόρρηση) του αριστερού κομματιού της ισορροπίας, καθώς φαίνεται να υπάρχει κάπως καλύτερη ποιοτική συμπεριφορά του μοντέλου, όσον αφορά στην αλλαγή κλίσης της καμπύλης. Όπως φαίνεται όμως, και σε αυτήν την περίπτωση, αποτυγχάνεται η ποσοτική περιγραφή της αλλαγής της κλίσης της καμπύλης, καθώς και η πρόρρηση του σημείου ελάχιστης θερμοκρασίας. Επιπλέον παρατηρείται ότι βελτιώνεται η ποιοτική περιγραφή του αρχικού κομματιού της καμπύλης, καθώς η συσχέτιση των παραμέτρων δίνει μια καμπύλη πιο κοντά στη μορφή που έχουν τα πειραματικά δεδομένα. Τέλος, παρατηρείται ότι και σε αυτήν την περίπτωση, η απόλειψη του όρου του

παράγοντα Poynting, οδηγεί σε μη ικανοποιητική περιγραφή, κυρίως στο αριστερό κομμάτι της καμπύλης ισορροπίας. Γενικότερα, φαίνεται ότι η απευθείας εκτίμηση των παραμέτρων του μοντέλου στα πειραματικά δεδομένα της ισορροπίας, οδηγούν σε μια σχετικά ικανοποιητικότερη περιγραφή της καμπύλης σε σύγκριση με την πρόρρηση της, από παραμέτρους υπολογισμένες από την ισορροπία υγρού – ατμού του δυαδικού συστήματος.

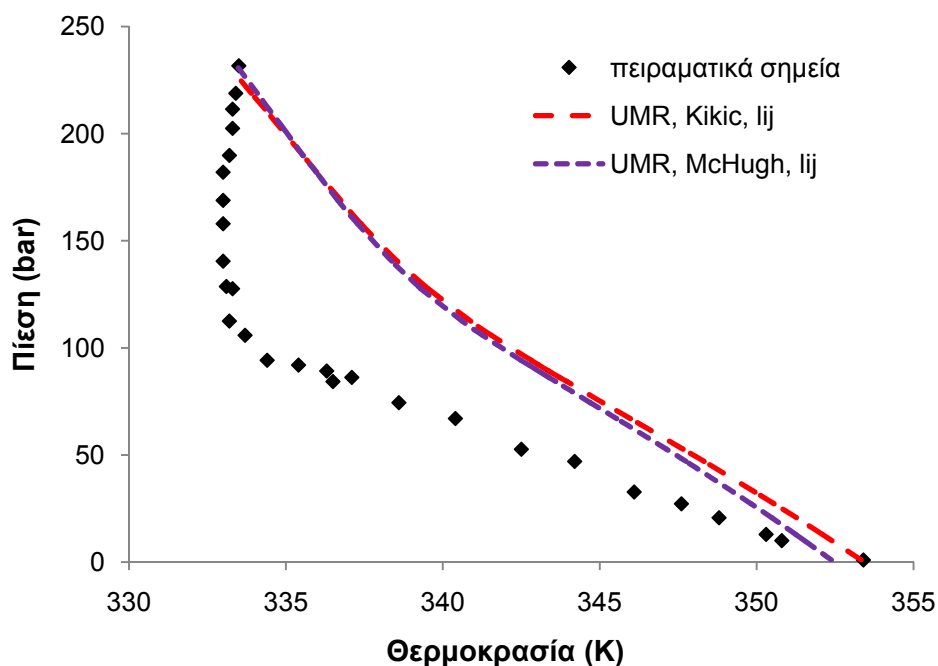


**Σχήμα 4.6:** Αποτελέσματα περιγραφής της ισορροπίας στερεού – υγρού – αερίου για το σύστημα ναφθαλένιο – διοξείδιο του άνθρακα με το μοντέλο UMR-PRU (απευθείας συσχέτιση ενεργειακών παραμέτρων) χρησιμοποιώντας την προσέγγιση Kikic και την προσέγγιση McHugh

#### 4.3.3 ΘΕΡΜΟΔΥΝΑΜΙΚΟ ΜΟΝΤΕΛΟ UMR-PR ΜΕ ΠΡΟΣΘΗΚΗ ΜΙΑΣ ΠΑΡΑΜΕΤΡΟΥ

Όπως φάνηκε σε προηγούμενη ενότητα, η προσθήκη μιας (προσαρμόσιμης) παραμέτρου στον απωστικό όρο της καταστατικής εξίσωσης, επιφέρει σημαντική βελτίωση στην ποιοτική και ποσοτική περιγραφή της ισορροπίας στερεού – υγρού – αερίου. Λόγω αυτού του ευρήματος, επιχειρήθηκε η προσθήκη μιας (προσαρμόσιμης) παραμέτρου ( $I_{ij}$ ) στον απωστικό όρο του EoS/ $G^E$  μοντέλου που μελετούμε, με στόχο τη βελτίωση της απόδοσης του συγκεκριμένου μοντέλου. Πιο αναλυτικά, η παράμετρος  $I_{ij}$  προσαρμόστηκε στο πειραματικό σημείο με την πιο υψηλή πίεση, χρησιμοποιώντας τις τιμές των ενεργειακών παραμέτρων που προέκυψαν από την ισορροπία υγρού – ατμού του συστήματος. Επιπλέον, σε μια

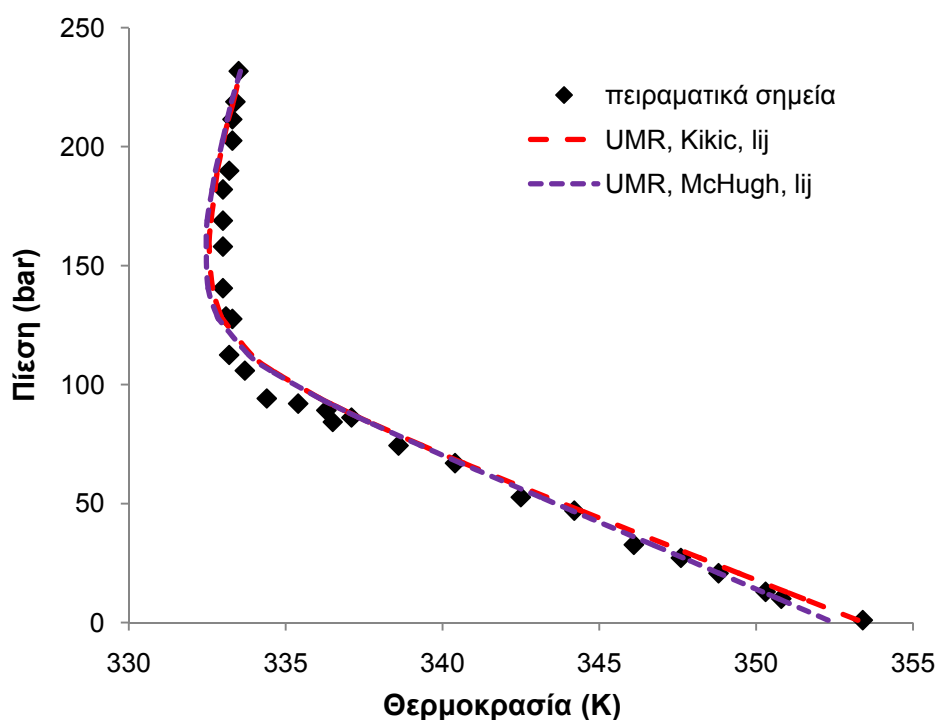
άλλη προσπάθεια για βελτίωση της απόδοσης του μοντέλου, οι ενεργειακές παράμετροι λογίστηκαν ως προσαρμόσιμες και μαζί με την παράμετρο  $l_{ij}$  υπολογίστηκαν ταυτόχρονα συσχετίζοντας τες με τα πειραματικά δεδομένα της καμπύλης ισορροπίας στερεού – υγρού – αερίου του συστήματος ναφθαλένιο – διοξείδιο του άνθρακα. Τα αποτελέσματα των υπολογισμών παρουσιάζονται στα σχήματα 4.7 και 4.8 και στον πίνακα 4.7.



**Σχήμα 4.7:** Αποτελέσματα περιγραφής της καμπύλης ισορροπίας στερεού – υγρού – αερίου του συστήματος ναφθαλένιο – διοξείδιο του άνθρακα, με χρήση του μοντέλου UMR-PRU και προσθήκη της απωστικής προσαρμόσιμης παραμέτρου  $l_{ij}$ , ακολουθώντας και τις δυο προσεγγίσεις για τον υπολογισμό της τάσης διαφυγής της στερεής φάσης. Η συσχέτιση πραγματοποιήθηκε με βάση το σημείο με την υψηλότερη πίεση και συσχετίστηκε μόνο η απωστική παράμετρος.

**Πίνακας 4.7:** Αποτελέσματα της περιγραφής της καμπύλης ισορροπίας στερεού – υγρού – αερίου του συστήματος ναφθαλένιο – διοξείδιο του άνθρακα, με το μοντέλο UMR-PRU και προσθήκη της απωστικής προσαρμόσιμης παραμέτρου  $l_{ij}$ , ακολουθώντας τις προσεγγίσεις Kikic και McHugh.

|                |                                | Σταθερές<br>Ενεργειακές<br>Παράμετροι | Προσαρμόσιμες<br>Ενεργειακές<br>Παράμετροι |
|----------------|--------------------------------|---------------------------------------|--------------------------------------------|
| <b>Kikic</b>   | <b><math>\Delta T\%</math></b> | 1.29                                  | 0.158                                      |
|                | <b><math>l_{ij}</math></b>     | 0.263                                 | -0.195                                     |
|                | <b>P12/P21</b>                 | —                                     | 88/28                                      |
| <b>Mc Hugh</b> | <b><math>\Delta T\%</math></b> | 1.20                                  | 0.14                                       |
|                | <b><math>l_{ij}</math></b>     | 0.200                                 | -0.21                                      |
|                | <b>P12/P21</b>                 | —                                     | 83/23                                      |



**Σχήμα 4.8:** Αποτελέσματα περιγραφής της καμπύλης ισορροπίας στερεού – υγρού – αερίου του συστήματος ναφθαλένιο – διοξείδιο του άνθρακα, με χρήση του μοντέλου UMR-PRU και προσθήκη της απωστικής προσαρμόσιμης παραμέτρου  $l_{ij}$ , ακολουθώντας και τις δυο προσεγγίσεις για τον υπολογισμό της τάσης διαφυγής της στερεής φάσης. Η συσχέτιση πραγματοποιήθηκε με βάση όλα τα πειραματικά σημεία της καμπύλης ισορροπίας, ενώ συσχετίστηκαν η απωστική παράμετρος και οι ενεργειακές παράμετροι ταυτόχρονα.



Η προσθήκη της προσαρμόσιμης παραμέτρου  $I_{ij}$  στον απωστικό όρο, έχει διαφορετική επίδραση στην απόδοση του μοντέλου, ανάλογα με τη συσχέτιση που πραγματοποιείται. Πιο αναλυτικά, στην περίπτωση που η συσχέτιση πραγματοποιείται με ένα μόνο πειραματικό σημείο, ακολουθώντας και τις δυο προσεγγίσεις, παρατηρείται ότι το μοντέλο μπορεί να περιγράψει σχετικά ικανοποιητικά μόνο τα δυο άκρα της καμπύλης ισορροπίας, ενώ αποτυγχάνεται η ποιοτική και ποσοτική περιγραφή του υπολοίπου της καμπύλης. Φαίνεται, μάλιστα, ότι χειροτερεύει η περιγραφή των χαμηλών πιέσεων σε σχέση με την περιγραφή χωρίς την προσαρμόσιμη παράμετρο στον απωστικό όρο. Αυτό βέβαια μπορεί να δικαιολογηθεί, αφού μέλημα της συσχέτισης ήταν να γίνει δυνατή η περιγραφή του πειραματικού σημείου με την υψηλότερη πίεση.

Από την άλλη μεριά, όταν η συσχέτιση περιλαμβάνει και τις ενεργειακές παραμέτρους, τότε η απόδοση του μοντέλου βελτιώνεται σημαντικά, καθώς επιτυγχάνεται πολύ ικανοποιητική περιγραφή όλης της καμπύλης ισορροπίας, όπως φαίνεται στο σχήμα 4.12. Παρατηρείται ότι η περιγραφή του δεξιού τμήματος της καμπύλης είναι πιο ικανοποιητική όσο αυξάνεται η πίεση, από ότι η περιγραφή με το μοντέλο αυτό χωρίς την προσαρμόσιμη παράμετρο στον απωστικό όρο. Παράλληλα, το μοντέλο επιτυγχάνει να δώσει την αλλαγή στην κλίση της καμπύλης αλλά και το σημείο ελάχιστης θερμοκρασίας. Επιπλέον, το μοντέλο, στις υψηλότερες πιέσεις, μπορεί να δώσει την ελαφρά θετική κλίση που παρατηρείται με βάση τα πειραματικά δεδομένα. Αξίζει επίσης να αναφερθεί ότι και στην περίπτωση του μοντέλου UMR-PRU (όπως στην περίπτωση του μοντέλου της PR), η προσθήκη της απωστικής προσαρμόσιμης παραμέτρου βελτιώνει σημαντικά την περιγραφή της ισορροπίας σε σχέση με την περίπτωση της συσχέτισης της καμπύλης με προσαρμογή μόνον των ενεργειακών παραμέτρων.

Αναφορικά με τα αποτελέσματα μεταξύ των προσεγγίσεων, παρατηρείται ότι αυτά δεν διαφέρουν σχεδόν καθόλου στις ενδιάμεσες πιέσεις και στις υψηλές πιέσεις, αντίθετα όμως και στις δυο συσχετίσεις εμφανίζονται διαφορές στις πολύ χαμηλές πιέσεις. Εκεί φαίνεται ότι με την προσέγγιση McHugh δεν περιγράφεται πολύ ικανοποιητικά το κανονικό σημείο τήξης (παρόλο που η περιγραφή των πειραματικών σημείων στις πολύ χαμηλές πιέσεις είναι πιο ικανοποιητική με αυτήν την προσέγγιση). Έτσι, παρόλο που και στις δυο συσχετίσεις τα σφάλματα στην περιγραφή με τη προσέγγιση Mc Hugh είναι ελαφρώς μικρότερα από ότι με την προσέγγιση Kikic, συνολικά καλύτερα αποτελέσματα δίνει η δεύτερη προσέγγιση.

#### 4.3.4 ΜΟΝΤΕΛΟΠΟΙΗΣΗ ΥΠΟΛΟΙΠΩΝ ΣΥΣΤΗΜΑΤΩΝ

Με βάση τα αποτελέσματα για την επίδοση των μοντέλων PR (με μια ή δυο προσαρμόσιμες παραμέτρους) και UMR-PRU, που εξήχθησαν για την ισορροπία στερεού – υγρού – αερίου του συστήματος ναφθαλένιο – διοξείδιο του άνθρακα, μελετάται η επίδοσή τους στην ίδια ισορροπία και για τα συστήματα του διοξειδίου του άνθρακα με το φαινανθρένιο, το βενζοϊκό οξύ, το παλμιτικό οξύ και το στεατικό οξύ. Εν προκειμένω, μελετάται η PR με μια ή δυο προσαρμόσιμες παραμέτρους χρησιμοποιώντας και τις δυο προσεγγίσεις για τον υπολογισμό της τάσης διαφυγής της στερεής φάσης (προσέγγιση Kikic και προσέγγιση McHugh). Στην περίπτωση του UMR-PRU, μελετάται η συμπεριφορά του μοντέλου όταν οι ενεργειακές παράμετροι συσχετίζονται στα πειραματικά δεδομένα της καμπύλης ισορροπίας στερεού – υγρού – αερίου του κάθε συστήματος ταυτόχρονα με την προσαρμόσιμη παράμετρο  $l_{ij}$  του απωστικού όρου. Τονίζεται ότι οι υπολογισμοί πραγματοποιήθηκαν με βάση τα πειραματικά δεδομένα που ελήφθησαν στην παρούσα εργασία.

##### 4.3.4.1 Μοντελοποίηση με το μοντέλο PR με μια ή δυο προσαρμόσιμες παραμέτρους

Στον πίνακα 4.8 παρουσιάζονται τα αποτελέσματα (τιμές παραμέτρων, σφάλματα) της μοντελοποίησης της ισορροπίας στερεού – υγρού – αερίου για τα συστήματα του διοξειδίου του άνθρακα με το φαινανθρένιο, το βενζοϊκό οξύ, το παλμιτικό οξύ και το στεατικό οξύ αντίστοιχα. Οι καμπύλες ισορροπίας που προκύπτουν για κάθε περίπτωση και για κάθε σύστημα παρουσιάζονται στα διαγράμματα 4.9 έως 4.16.

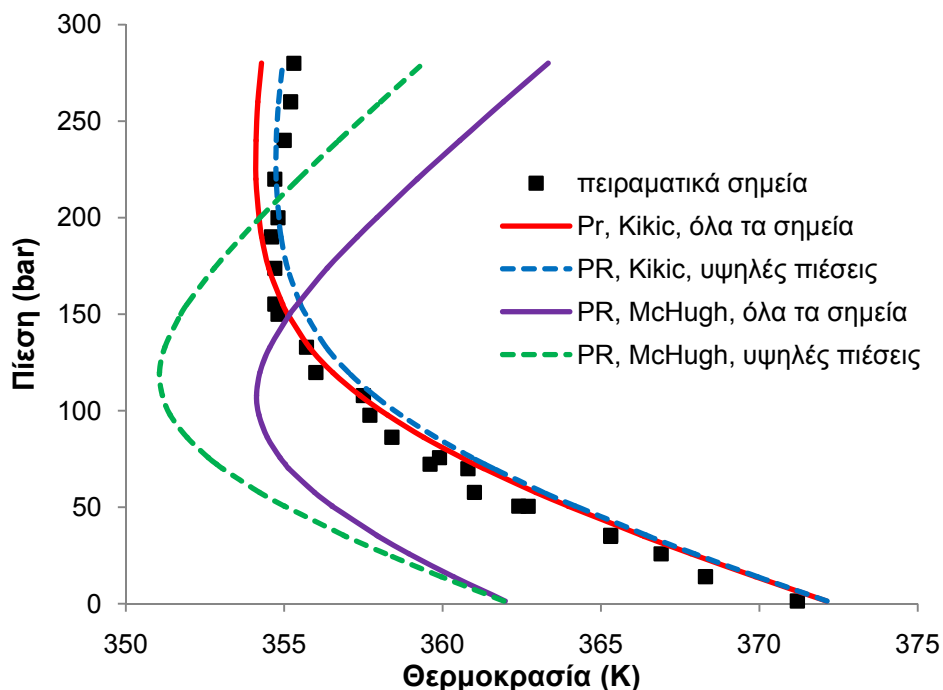
**Πίνακας 4.8:** Οι τιμές των προσαρμόσιμων παραμέτρων και τα σφάλματα που προέκυψαν από τη συσχέτιση του μοντέλου στα πειραματικά δεδομένα τριφασικής ισορροπίας στερεού – υγρού – αερίου των συστημάτων του διοξειδίου του άνθρακα με το φαινανθρένιο, το βενζοϊκό οξύ, το παλμιτικό οξύ και το στεατικό οξύ αντίστοιχα

| <b>Φαινανθρένιο</b>                |            |            |            |
|------------------------------------|------------|------------|------------|
| <b>Τύπος συσχέτισης</b>            | <b>kij</b> | <b>lij</b> | <b>ΔΤ%</b> |
| Kikic, όλα τα σημεία               | 0.159      | -          | 0.225      |
| Kikic, όλα τα σημεία               | 0.353      | 0.070      | 0.090      |
| Kikic, σημεία υψηλότερων πιέσεων   | 0.163      | -          | 0.253      |
| Kikic, σημεία υψηλότερων πιέσεων   | 0.350      | 0.050      | 0.103      |
| Kikic, χωρίς τον όρο Poynting      | 0.371      | 0.055      | 0.333      |
| Mc Hugh, όλα τα σημεία             | 0.198      | -          | 1.322      |
| Mc Hugh, όλα τα σημεία             | 0.217      | 0.006      | 1.343      |
| Mc Hugh, σημεία υψηλότερων πιέσεων | 0.177      | -          | 1.482      |
| Mc Hugh, σημεία υψηλότερων πιέσεων | 0.198      | 0.008      | 1.530      |
| <b>Βενζοϊκό οξύ</b>                |            |            |            |
| <b>Τύπος συσχέτισης</b>            | <b>kij</b> | <b>lij</b> | <b>ΔΤ%</b> |
| Kikic, όλα τα σημεία               | 0.063      | -          | 0.100      |
| Kikic, όλα τα σημεία               | 0.056      | -0.004     | 0.102      |
| Kikic, σημεία υψηλότερων πιέσεων   | 0.063      | -          | 0.100      |
| Kikic, σημεία υψηλότερων πιέσεων   | 0.058      | -0.003     | 0.102      |
| Kikic, χωρίς τον όρο Poynting      | 0.071      | -0.018     | 0.181      |
| Mc Hugh, όλα τα σημεία             | -0.032     | -          | 2.610      |
| Mc Hugh, όλα τα σημεία             | 0.041      | 0.057      | 1.441      |
| Mc Hugh, σημεία υψηλότερων πιέσεων | -0.024     | -          | 2.536      |
| Mc Hugh, σημεία υψηλότερων πιέσεων | 0.052      | 0.057      | 1.485      |
| <b>Παλμιτικό οξύ</b>               |            |            |            |
| <b>Τύπος συσχέτισης</b>            | <b>kij</b> | <b>lij</b> | <b>ΔΤ%</b> |
| Kikic, όλα τα σημεία               | 0.059      | -          | 0.453      |
| Kikic, όλα τα σημεία               | 0.091      | 0.018      | 0.214      |
| Kikic, σημεία υψηλότερων πιέσεων   | 0.068      | -          | 0.480      |
| Kikic, σημεία υψηλότερων πιέσεων   | 0.094      | 0.017      | 0.255      |
| Kikic, χωρίς τον όρο Poynting      | 0.148      | 0.031      | 0.300      |
| <b>Στεατικό οξύ</b>                |            |            |            |
| <b>Τύπος συσχέτισης</b>            | <b>kij</b> | <b>lij</b> | <b>ΔΤ%</b> |
| Kikic, όλα τα σημεία               | 0.047      | -          | 0.284      |
| Kikic, όλα τα σημεία               | 0.075      | 0.015      | 0.200      |
| Kikic, σημεία υψηλότερων πιέσεων   | 0.050      | -          | 0.200      |
| Kikic, σημεία υψηλότερων πιέσεων   | 0.067      | 0.011      | 0.195      |
| Kikic, χωρίς τον όρο Poynting      | 0.109      | 0.015      | 0.275      |

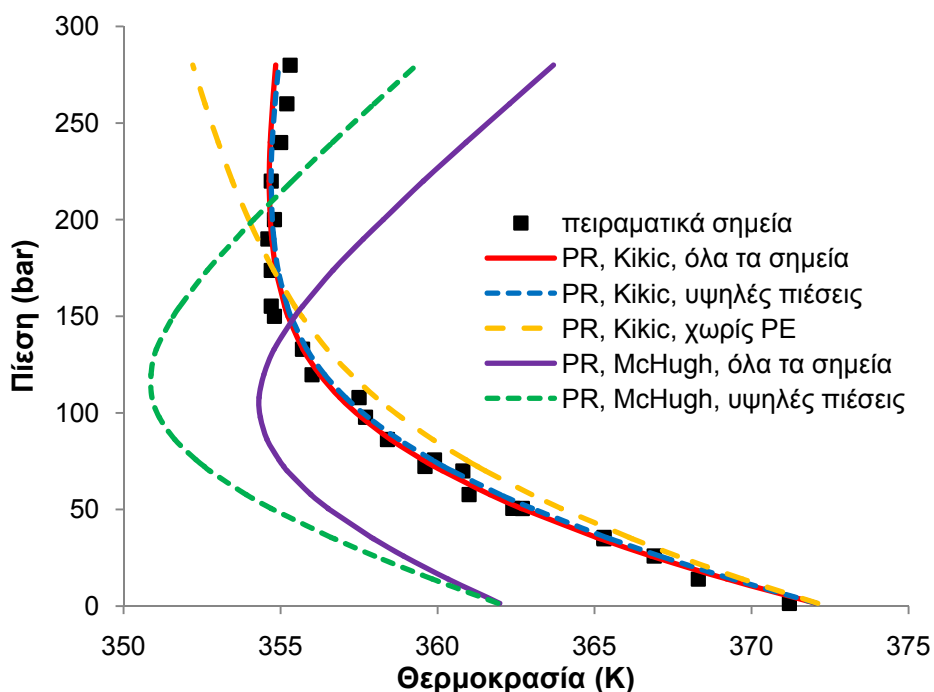
#### A) Φαινανθρένιο

Όπως παρατηρείται στο σχήμα 4.9 η χρήση μιας προσαρμόσιμης παραμέτρου για την περιγραφή της καμπύλης ισορροπίας του συστήματος φαϊνανθρένιο – διοξείδιο του άνθρακα δίνει αρκετά ικανοποιητικά αποτελέσματα, όταν ακολουθείται η προσέγγιση Kikic, σε όλο το εύρος των πιέσεων και κυρίως όταν για τη συσχέτιση χρησιμοποιούνται τα δεδομένα των υψηλότερων πιέσεων (στη συγκεκριμένη περίπτωση τα σημεία πάνω από τα 150bar). Επιπλέον παρατηρείται ότι το κανονικό σημείο τήξης καθώς και η ελαφρώς θετική κλίση της καμπύλης στις υψηλές πιέσεις περιγράφονται αρκετά ικανοποιητικά, ενώ το σημείο ελάχιστης θερμοκρασίας περιγράφεται πολύ ικανοποιητικά όταν στη συσχέτιση γίνεται χρήση όλων των πειραματικών δεδομένων. Αντιθέτως ακολουθώντας την προσέγγιση McHugh το μοντέλο αποτυγχάνει πλήρως να περιγράψει την ισορροπία τόσο ποιοτικά όσο και ποσοτικά.

Η προσαρμογή δυο παραμέτρων στην καμπύλη της ισορροπίας βελτιώνει αρκετά την περιγραφή (κυρίως στην περίπτωση της χρήσης όλων των πειραματικών δεδομένων), αφού επιτυγχάνεται η ποιοτική και ποσοτική περιγραφή τόσο του δεξιού όσο και του αριστερού κομματιού της καμπύλης, όπως φαίνεται στο σχήμα 4.10. Σε αυτήν την περίπτωση βελτιώνεται η περιγραφή της αλλαγής της κλίσης της καμπύλης καθώς και η περιγραφή των δεδομένων των χαμηλότερων αλλά και των υψηλότερων πιέσεων. Η απαλοιφή του Roynting effect οδηγεί μεν σε σχετικά ικανοποιητική περιγραφή των χαμηλότερων πιέσεων, όμως όπως αναμενόταν, αποτυγχάνεται η ποιοτική και ποσοτική περιγραφή των υψηλότερων πιέσεων. Αντιθέτως, η εισαγωγή και δεύτερης προσαρμόσιμης παραμέτρου στο μοντέλο, ακολουθώντας την προσέγγιση McHugh, δεν φαίνεται να βοηθά στη βελτίωση της περιγραφής της ισορροπίας.



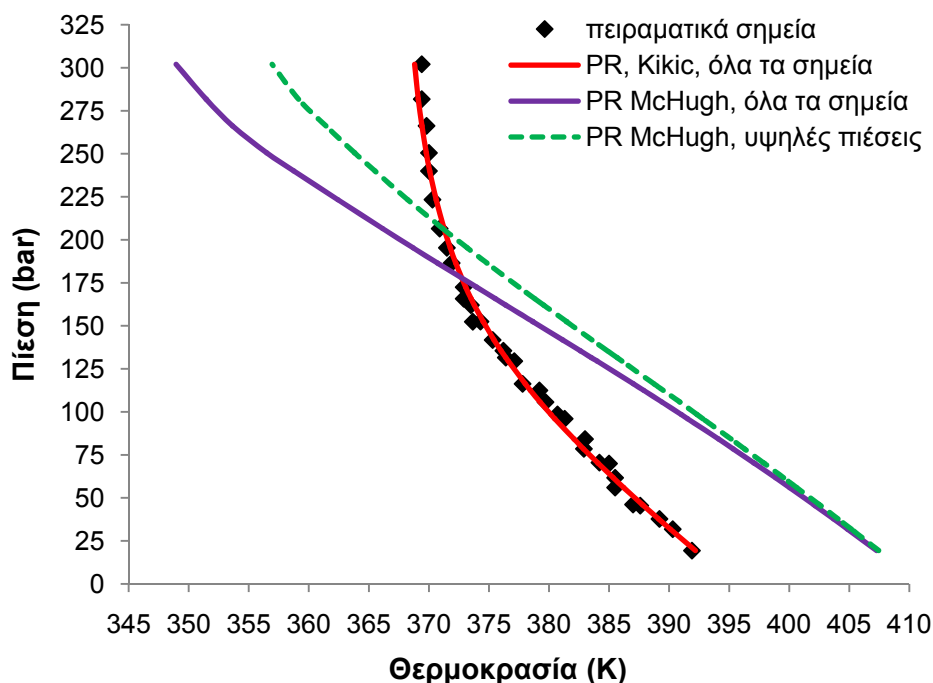
**Σχήμα 4.9:** Αποτελέσματα περιγραφής με το μοντέλο PR με μια προσαρμόσιμη παράμετρο για την ισορροπία στερεού - υγρού - αερίου του συστήματος φαινανθρένιο - διοξείδιο του άνθρακα, ακολουθώντας και τις δυο προσεγγίσεις



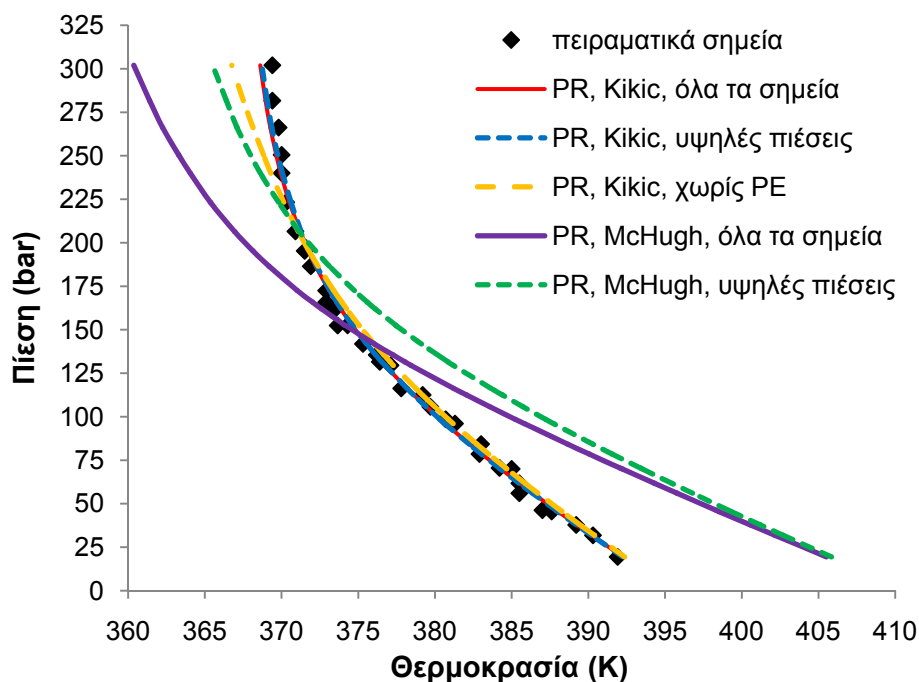
**Σχήμα 4.10:** Αποτελέσματα περιγραφής με το μοντέλο PR με δυο προσαρμόσιμες παραμέτρους για την ισορροπία στερεού - υγρού - αερίου του συστήματος φαινανθρένιο - διοξείδιο του άνθρακα, ακολουθώντας και τις δυο προσεγγίσεις

## B) Βενζοϊκό οξύ

Με βάση το σχήμα 4.11, η συσχέτιση των πειραματικών δεδομένων (είτε σε όλο το εύρος πιέσεων είτε στις υψηλότερες πιέσεις) της καμπύλης ισορροπίας στερεού – υγρού – αερίου του συστήματος βενζοϊκό οξύ – διοξείδιο του άνθρακα μόνο με χρήση μιας προσαρμόσιμης παραμέτρου δίνει αρκετά ικανοποιητικά αποτελέσματα μόνο στην περίπτωση που ακολουθείται η προσέγγιση Kikic. Αντιθέτως, ακολουθώντας την προσέγγιση McHugh το μοντέλο αδυνατεί να περιγράψει τόσο ποιοτικά όσο και ποσοτικά την ισορροπία. Η χρήση και δεύτερης προσαρμόσιμης παραμέτρου βελτιώνει ελάχιστα την περιγραφή, κυρίως στις υψηλότερες πιέσεις, ενώ η απαλοιφή του Rownting effect να μεν δεν επιφέρει σημαντικές αποκλίσεις στην περιγραφή των χαμηλότερων πιέσεων, όμως δεν οδηγεί σε τόσο ικανοποιητική περιγραφή των υψηλότερων πιέσεων (Σχ. 4.12). Η προσθήκη μιας επιπλέον προσαρμόσιμης παραμέτρου στο μοντέλο ακολουθώντας την προσέγγιση McHugh, φαίνεται να βελτιώνει αρκετά, κυρίως ποιοτικά, τις προκύπτουσες καμπύλες ισορροπίας, όμως και πάλι σε κάθε περίπτωση το μοντέλο αποτυγχάνει να περιγράψει ποσοτικά την ισορροπία.



**Σχήμα 4.11:** Αποτελέσματα περιγραφής με το μοντέλο PR με μια προσαρμόσιμη παράμετρο για την ισορροπία στερεού – υγρού – αερίου του συστήματος βενζοϊκό οξύ – διοξείδιο του άνθρακα, ακολουθώντας και τις δυο προσεγγίσεις



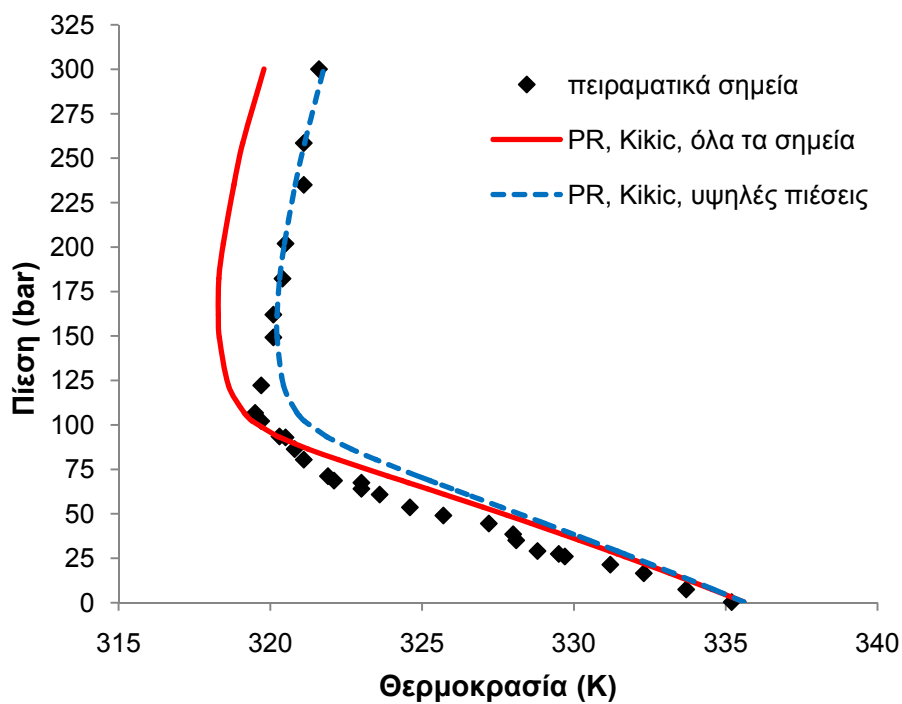
**Σχήμα 4.12:** Αποτελέσματα περιγραφής με το μοντέλο PR με δυο προσαρμόσιμες παραμέτρους για την ισορροπία στερεού – υγρού – αερίου του συστήματος βενζοϊκό οξύ – διοξείδιο του άνθρακα, ακολουθώντας και τις δυο προσεγγίσεις

### Γ) Παλμιτικό οξύ

Με βάση το σχήμα 4.13 η μοντελοποίηση του συστήματος παλμιτικό οξύ – διοξείδιο του άνθρακα με το μοντέλο PR, ακολουθώντας την προσέγγιση Kikic και χρησιμοποιώντας μια προσαρμόσιμη παράμετρο, δίνει αρκετά ικανοποιητικά αποτελέσματα. Όταν στη συσχέτιση χρησιμοποιούνται τα δεδομένα των υψηλότερων πιέσεων, η προκύπτουσα καμπύλη ισορροπίας περιγράφει ικανοποιητικά το αριστερό κομμάτι της καμπύλης, όχι όμως και το αριστερό κομμάτι της. Από την άλλη, η χρησιμοποίηση όλων των πειραματικών δεδομένων, βελτιώνει μεν την ποσοτική περιγραφή των χαμηλότερων πιέσεων, όμως δεν δίνει ικανοποιητική ποσοτική περιγραφή των υψηλότερων πιέσεων. Και στις δυο περιπτώσεις δίνεται ποιοτικά η αλλαγή της κλίσης της καμπύλης. Η χρήση της προσέγγισης McHugh οδηγεί σε πλήρη κατάρρευση του μοντέλου.

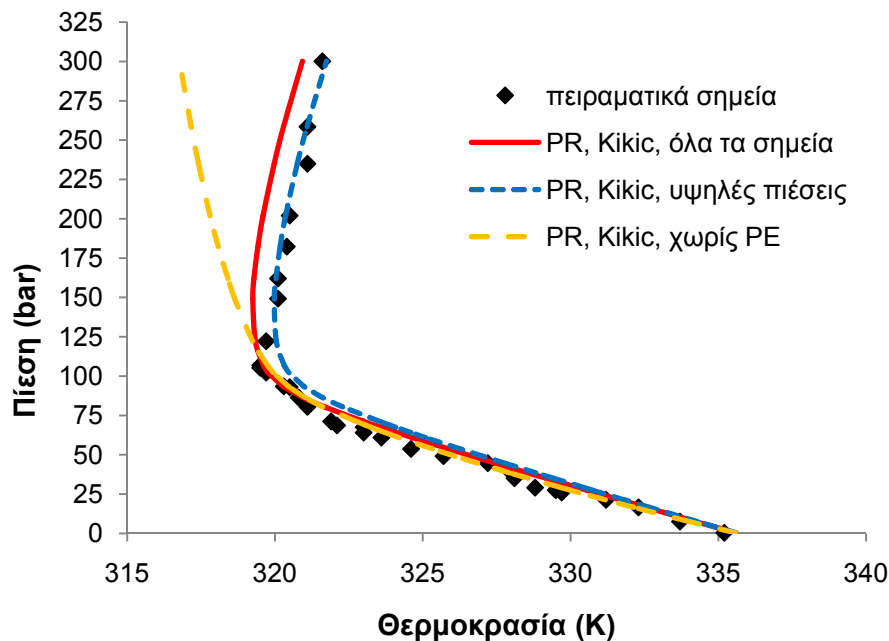
Με βάση το σχήμα 4.14, η προσθήκη μιας προσαρμόσιμης παραμέτρου στον απωστικό όρο, βελτιώνει σημαντικά την ποσοτική περιγραφή και στις δυο περιπτώσεις. Στη μεν περίπτωση της χρήσης όλων των δεδομένων, βελτιώνεται σημαντικά η ποσοτική περιγραφή των υψηλών πιέσεων, στη δε περίπτωση της χρήσης των δεδομένων των υψηλότερων πιέσεων, βελτιώνεται η ποσοτική περιγραφή των χαμηλότερων πιέσεων και του θερμοκρασιακού ελαχίστου. Η απαλοιφή του Poynting effect, και στην περίπτωση του συγκεκριμένου

συστήματος, ναι μεν δεν έχει αρνητική επίπτωση στην περιγραφή του κομματιού των χαμηλών πιέσεων, αλλά οδηγεί σε αποτυχημένη περιγραφή των υψηλότερων πιέσεων. Και στην περίπτωση των δυο προσαρμόσιμων παραμέτρων, η χρήση της προσέγγισης McHugh οδηγεί σε πλήρη κατάρρευση του μοντέλου.



**Σχήμα 4.13:** Αποτελέσματα περιγραφής με το μοντέλο PR με μια προσαρμόσιμη παράμετρο για την ισορροπία στερεού – υγρού – αερίου του συστήματος παλμιτικό οξύ – διοξείδιο του άνθρακα, ακολουθώντας την προσέγγιση Kikic.



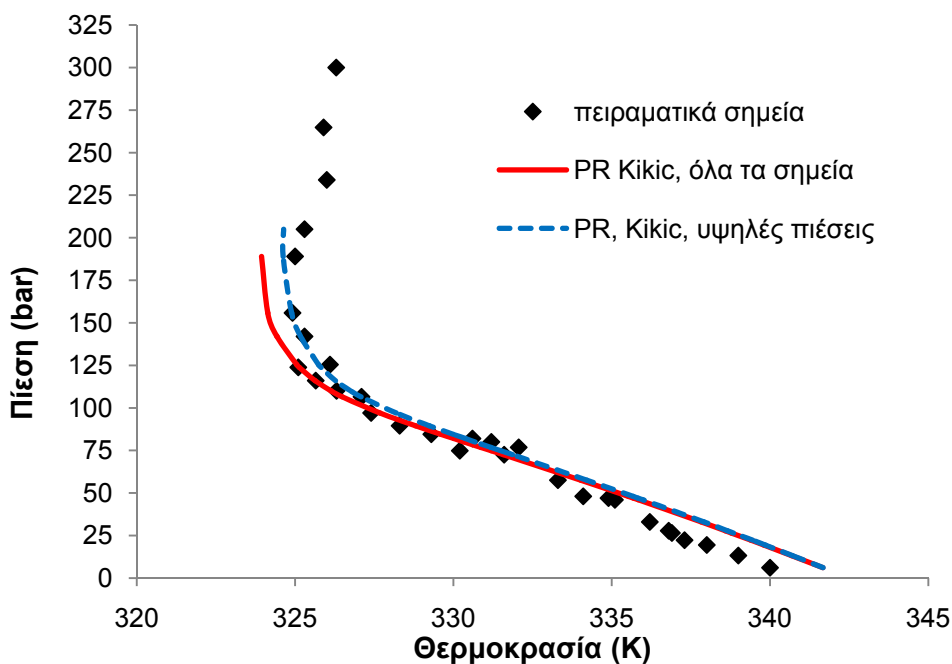


**Σχήμα 4.14:** Αποτελέσματα περιγραφής με το μοντέλο PR με δυο προσαρμόσιμες παραμέτρους για την ισορροπία στερεού – υγρού – αερίου του συστήματος παλμιτικό οξύ – διοξείδιο του άνθρακα, ακολουθώντας την προσέγγιση Kikic.

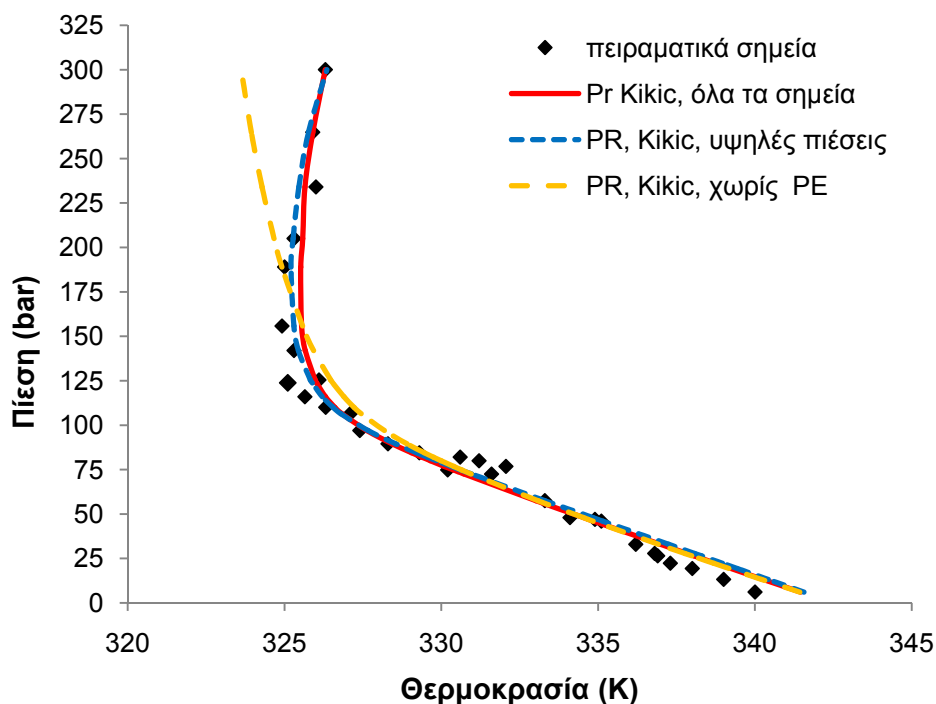
#### Δ) Στεατικό οξύ

Στο σχήμα 4.15 φαίνεται ότι το μοντέλο PR με μια προσαρμόσιμη παράμετρο και ακολουθώντας την προσέγγιση Kikic οδηγεί σε σχετικά ικανοποιητική περιγραφή της καμπύλης της ισορροπίας, κυρίως στις μεσαίες πιέσεις, ενώ δίνει ικανοποιητικά και το θερμοκρασιακό ελάχιστο (πιο ικανοποιητικά όταν χρησιμοποιούνται όλα τα δεδομένα για τη συσχέτιση). Όμως στις υψηλότερες πιέσεις το μοντέλο αδυνατεί να περιγράψει την ισορροπία και καταρρέει πλήρως. Και εδώ, όπως και στην περίπτωση του συστήματος παλμιτικό οξύ – διοξείδιο του άνθρακα, η προσέγγιση McHugh για τον υπολογισμό της τάσης διαφυγής στη στερεή φάση, οδηγεί το μοντέλο σε πλήρη κατάρρευση.

Η χρήση δεύτερης προσαρμόσιμης παραμέτρου, όπως φαίνεται στο σχήμα 4.16, βελτιώνει αισθητά τη συμπεριφορά του μοντέλου ακολουθώντας την προσέγγιση Kikic, οδηγώντας σε πολύ ικανοποιητική περιγραφή στις υψηλότερες πιέσεις, τόσο στην περίπτωση που χρησιμοποιούνται όλα τα δεδομένα για τη συσχέτιση, όσο και στην περίπτωση που χρησιμοποιούνται μόνο τα δεδομένα των υψηλότερων πιέσεων. Η απαλοιφή του Poynting effect δίνει πολύ καλά αποτελέσματα στις χαμηλές πιέσεις, όμως στις υψηλές πιέσεις το μοντέλο αποτυγχάνει να δώσει ποιοτική και ποσοτική περιγραφή. Το μοντέλο και πάλι καταρρέει ακολουθώντας την προσέγγιση McHugh.



**Σχήμα 4.15:** Αποτελέσματα περιγραφής με το μοντέλο PR με μια προσαρμόσιμη παράμετρο για την ισορροπία στερεού – υγρού – αερίου του συστήματος στεατικό οξύ – διοξείδιο του άνθρακα, ακολουθώντας την προσέγγιση Kikic.



**Σχήμα 4.16:** Αποτελέσματα περιγραφής με το μοντέλο PR με δυο προσαρμόσιμες παραμέτρους για την ισορροπία στερεού – υγρού – αερίου του συστήματος στεατικό οξύ – διοξείδιο του άνθρακα, ακολουθώντας την προσέγγιση Kikic.

#### 4.3.4.2 Μοντελοποίηση με το μοντέλο UMR-PRU

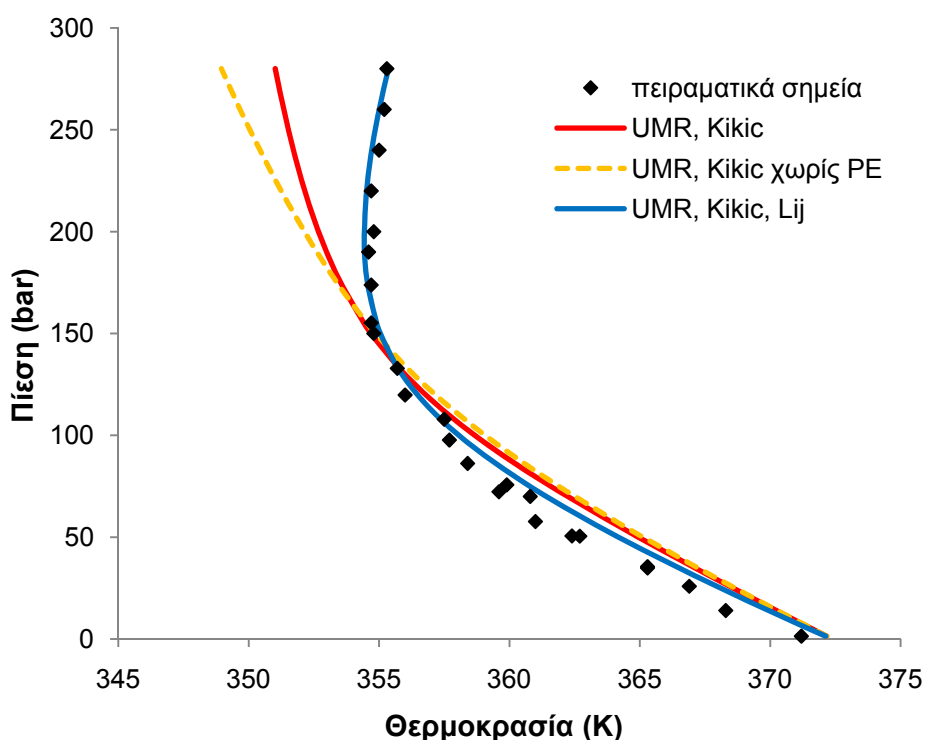
Στον πίνακα 4.9 παρουσιάζονται οι τιμές των ενεργειακών παραμέτρων και της παραμέτρου του απωστικού όρου καθώς και τα σφάλματα που προέκυψαν από τη συσχέτιση των πειραματικών δεδομένων της ισορροπίας στερεού - υγρού - αερίου των συστημάτων του διοξειδίου του άνθρακα με το φαινανθρένιο, το βενζοϊκό οξύ, το παλμιτικό οξύ και το στεατικό οξύ αντίστοιχα, χρησιμοποιώντας το μοντέλο UMR-PRU. Οι καμπύλες ισορροπίας παρουσιάζονται στα σχήματα 4.17 έως 4.20.

**Πίνακας 4.9:** Οι τιμές των προσαρμόσιμων παραμέτρων και τα σφάλματα που προέκυψαν από τη συσχέτιση του μοντέλου UMR-PRU στα πειραματικά δεδομένα τριφασικής ισορροπίας στερεού - υγρού - αερίου των συστημάτων του διοξειδίου του άνθρακα με το φαινανθρένιο, το βενζοϊκό οξύ, το παλμιτικό οξύ και το στεατικό οξύ αντίστοιχα

|                         | <b>Φαινανθρένιο</b>  |            |            |            |
|-------------------------|----------------------|------------|------------|------------|
| <b>Τύπος συσχέτισης</b> | <b>P12</b>           | <b>P21</b> | <b>lij</b> | <b>ΔΤ%</b> |
| UMR Kikic               | 53.8                 | -28.8      | -          | 0.494      |
| UMR Kikic, χωρίς PE     | 52.3                 | 33.1       | -          | 0.610      |
| UMR Kikic, με lij       | 63.7                 | 42.6       | -0.273     | 0.200      |
|                         | <b>Βενζοϊκό οξύ</b>  |            |            |            |
| <b>Τύπος συσχέτισης</b> | <b>P12</b>           | <b>P21</b> | <b>lij</b> | <b>ΔΤ%</b> |
| UMR Kikic               | -71.8                | 123.8      | -          | 0.253      |
| UMR Kikic, χωρίς PE     | -44.8                | 158.1      | -          | 0.300      |
| UMR Kikic, με lij       | -56.8                | 141.8      | -0.175     | 0.105      |
|                         | <b>Παλμιτικό οξύ</b> |            |            |            |
| <b>Τύπος συσχέτισης</b> | <b>P12</b>           | <b>P21</b> | <b>lij</b> | <b>ΔΤ%</b> |
| UMR Kikic               | 48.2                 | 34.7       | -          | 0.832      |
| UMR Kikic, χωρίς PE     | 46.8                 | 49.8       | -          | 0.620      |
| UMR Kikic, με lij       | 53.0                 | 43.0       | -0.18      | 0.656      |
|                         | <b>Στεατικό οξύ</b>  |            |            |            |
| <b>Τύπος συσχέτισης</b> | <b>P12</b>           | <b>P21</b> | <b>lij</b> | <b>ΔΤ%</b> |
| UMR Kikic               | 40.6                 | 27.6       | -          | 0.514      |
| UMR Kikic, χωρίς PE     | 57.6                 | 28.6       | -          | 0.356      |
| UMR Kikic, με lij       | 31.3                 | 32.7       | -0.012     | 0.630      |

#### A) Φαινανθρένιο

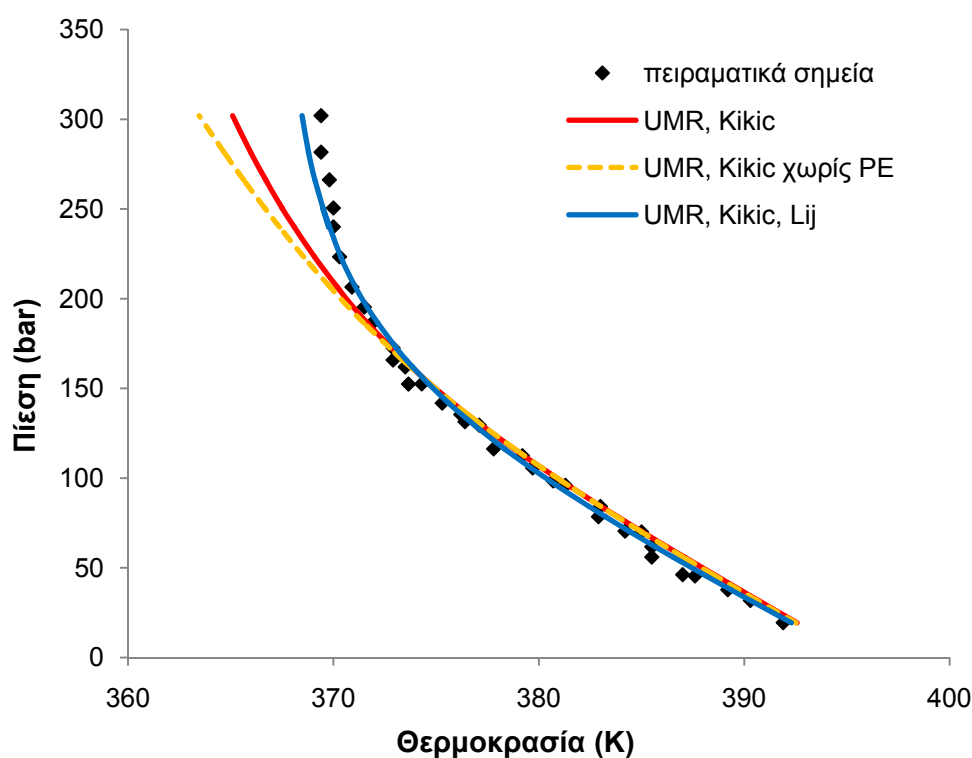
Με βάση το σχήμα 4.17 παρατηρείται ότι η περιγραφή της καμπύλης ισορροπίας στερεού – υγρού – αερίου του συστήματος φαινανθρένιο – διοξείδιο του άνθρακα με το μοντέλο UMR-PRU, με προσαρμόσιμες τις ενεργειακές παραμέτρους είναι σχετικά ικανοποιητική στις χαμηλότερες πιέσεις, όμως στις υψηλότερες αποτυγχάνει να περιγράψει την καμπύλη ισορροπίας τόσο ποιοτικά όσο και ποσοτικά. Η απαλοιφή του Rouyting effect, παρόλο που δεν επιφέρει αρνητική επίδραση στη συμπεριφορά του μοντέλου στις χαμηλότερες πιέσεις, ωστόσο δίνει ακόμη λιγότερο ικανοποιητικό αποτέλεσμα στις υψηλότερες πιέσεις. Η προσθήκη μιας προσαρμόσιμης παραμέτρου στον απωστικό όρο βελτιώνει αισθητά τη συμπεριφορά του μοντέλου, τόσο στις χαμηλές όσο και στις υψηλότερες πιέσεις, δίνοντας ένα πολύ ικανοποιητικό αποτέλεσμα.



**Σχήμα 4.17:** Αποτελέσματα περιγραφής με το μοντέλο UMR-PRU για την ισορροπία στερεού – υγρού – αερίου του συστήματος φαινανθρένιο – διοξείδιο του άνθρακα, ακολουθώντας την προσέγγιση Kikic, με προσαρμόσιμες τις δυο ενεργειακές παραμέτρους και προσθήκη επιπλέον παραμέτρου στον απωστικό όρο

## B) Βενζοϊκό οξύ

Με βάση το σχήμα 4.18, η συμπεριφορά του μοντέλου UMR-PRU, με προσαρμόσιμες τις ενεργειακές παραμέτρους είναι πολύ ικανοποιητική στις χαμηλότερες – μεσαίες πιέσεις. Όμως η περιγραφή γίνεται λιγότερο ακριβής στις υψηλότερες πιέσεις. Η απαλοιφή του Poynting effect δίνει ακόμη λιγότερο ικανοποιητική περιγραφή στις υψηλότερες πιέσεις, ενώ στις χαμηλότερες η περιγραφή παραμένει πολύ ικανοποιητική. Η προσθήκη μιας παραμέτρου στον απωστικό όρο βελτιώνει σημαντικά την ακρίβεια της περιγραφής στις υψηλότερες πιέσεις, η οποία είναι αρκετά ικανοποιητική.

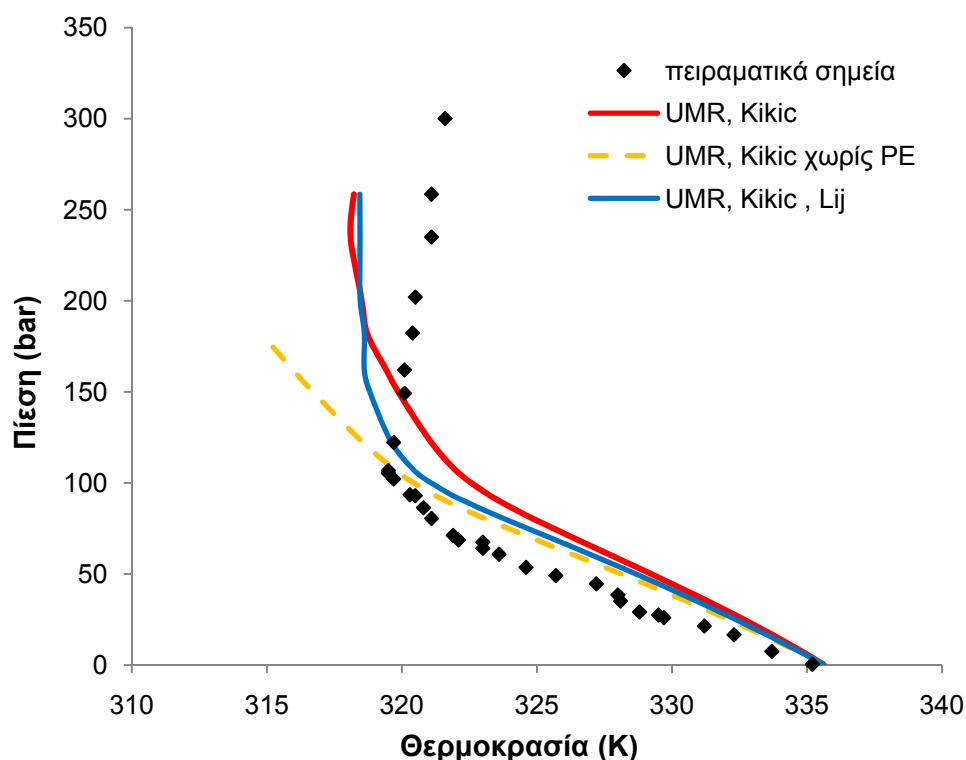


**Σχήμα 4.18:** Αποτελέσματα περιγραφής με το μοντέλο UMR-PRU για την ισορροπία στερεού – υγρού – αερίου του συστήματος βενζοϊκό οξύ – διοξείδιο του άνθρακα, ακολουθώντας την προσέγγιση Kikic, με προσαρμόσιμες τις δυο ενεργειακές παραμέτρους και προσθήκη επιπλέον παραμέτρου στον απωστικό όρο

### Γ) Παλμιτικό οξύ και στεατικό οξύ

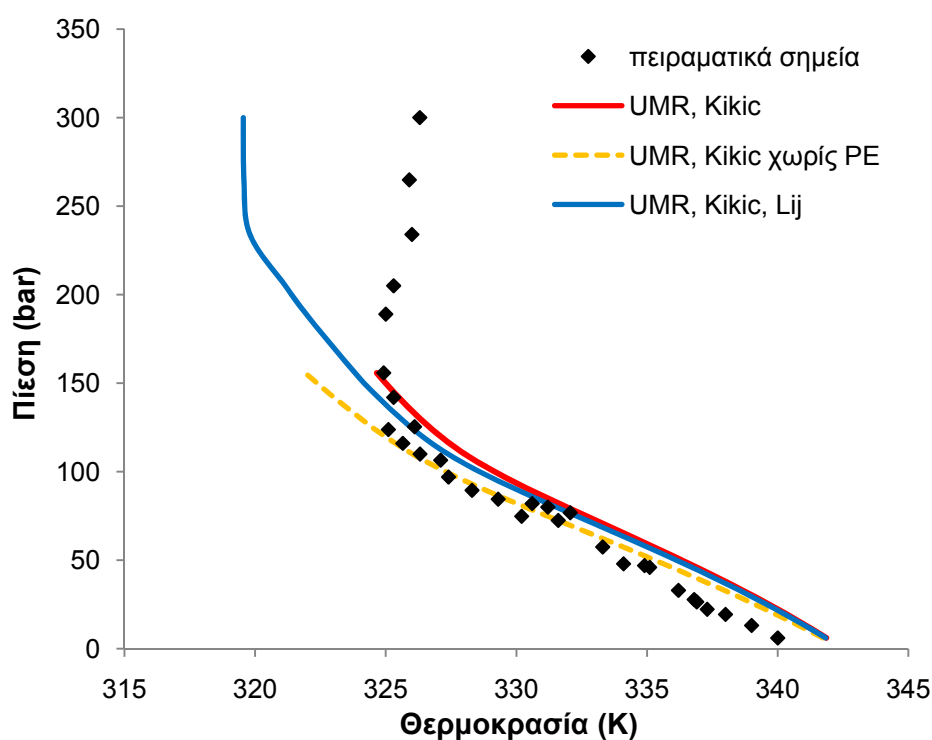
Στο σχήμα 4.19 παρουσιάζεται η τριφασική ισορροπία του συστήματος παλμιτικό οξύ – διοξείδιο του άνθρακα, όπου όπως παρατηρείται η συμπεριφορά του μοντέλου UMR-PRU με προσαρμόσιμες τις ενεργειακές παραμέτρους είναι σχετικά ικανοποιητική μόνο ποιοτικά και μόνο για το δεξιό κομμάτι της καμπύλης.

Η συμπεριφορά στις υψηλές πιέσεις δεν είναι ικανοποιητική, αφού αποτυγχάνεται η περιγραφή της ελαφρώς θετικής κλίσης της καμπύλης, αλλά και του θερμοκρασιακού ελαχίστου. Η απαλοιφή του Poynting effect βελτιώνει κάπως την ποσοτική περιγραφή των χαμηλότερων πιέσεων, αποτυγχάνει όμως να δώσει έστω και ποιοτικά την καμπύλη ισορροπίας στο υπόλοιπο εύρος των πιέσεων. Η προσθήκη της προσαρμόσιμης παραμέτρου στον απωστικό όρο βελτιώνει ελάχιστα (σε σχέση με προσαρμογή μόνο των ενεργειακών παραμέτρων) την περιγραφή της ισορροπίας στο δεξιό κομμάτι. Η περιγραφή στο αριστερό κομμάτι παραμένει μη ικανοποιητική.



**Σχήμα 4.19:** Αποτελέσματα περιγραφής με το μοντέλο UMR-PRU για την ισορροπία στερεού – υγρού – αερίου του συστήματος παλμιτικό οξύ – διοξείδιο του άνθρακα, ακολουθώντας την προσέγγιση Kikic, με προσαρμόσιμες τις δυο ενεργειακές παραμέτρους και προσθήκη επιπλέον παραμέτρου στον απωστικό όρο

Στο σχήμα 4.20 παρουσιάζεται η τριφασική ισορροπία του συστήματος στεατικό οξύ – διοξείδιο του άνθρακα, όπου όπως παρατηρείται η συμπεριφορά του μοντέλου UMR-PRU με προσαρμόσιμες τις ενεργειακές παραμέτρους είναι σχετικά ικανοποιητική στο αριστερό κομμάτι της καμπύλης και μέχρι το θερμοκρασιακό ελάχιστο, το οποίο όμως δεν περιγράφεται με ακρίβεια. Σε υψηλότερες πιέσεις το μοντέλο καταρρέει πλήρως. Από την άλλη η απαλοιφή του Poynting effect φαίνεται να έχει ως αποτέλεσμα λίγο καλύτερη περιγραφή του θερμοκρασιακού ελαχίστου, και σε αυτή όμως την περίπτωση το μοντέλο σε υψηλότερες πιέσεις καταρρέει πλήρως. Η προσθήκη προσαρμόσιμης παραμέτρου στον απωστικό όρο φαίνεται να βελτιώνει τη συμπεριφορά του μοντέλου μόνο όσον αφορά στο να μην καταρρέει πλήρως στις υψηλότερες πιέσεις, δίνοντας όμως μια πλήρως μη ικανοποιητική περιγραφή των υψηλότερων πιέσεων.



**Σχήμα 4.20:** Αποτελέσματα περιγραφής με το μοντέλο UMR-PRU για την ισορροπία στερεού – υγρού – αερίου του συστήματος στεατικό οξύ – διοξείδιο του άνθρακα, ακολουθώντας την προσέγγιση Kikic, με προσαρμόσιμες τις δυο ενεργειακές παραμέτρους και προσθήκη επιπλέον παραμέτρου στον απωστικό όρο

#### 4.3.5 ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ ΜΟΝΤΕΛΟΠΟΙΗΣΗΣ ΤΗΣ ΙΣΟΡΡΟΠΙΑΣ ΣΤΕΡΕΟΥ – ΥΓΡΟΥ – ΑΕΡΙΟΥ

Με βάση όσα παρουσιάστηκαν στις προηγούμενες ενότητες για τη μοντελοποίηση της ισορροπίας στερεού – υγρού – αερίου των συστημάτων του διοξειδίου του άνθρακα με το ναφθαλένιο, το φαινανθρένιο, το βενζοϊκό οξύ, το πλαμιτικό οξύ και το στεατικό οξύ, μπορούμε να εξάγουμε τα εξής συμπεράσματα:

- 1) Η χρήση της καταστατικής εξίσωση Peng–Robinson με τους κλασσικούς κανόνες ανάμιξης van der Waals δίνει πολύ ικανοποιητικά αποτελέσματα σε όλο το μήκος της καμπύλης ισορροπίας, όταν χρησιμοποιούνται δυο προσαρμόσιμες παράμετροι, μια στον απωστικό και μια στον ελκτικό όρο της εξίσωσης.
- 2) Μεταξύ των δυο προσεγγίσεων για τον υπολογισμό της τάσης διαφυγής της στερεής φάσης, η προσέγγιση Kikic δίνει καλύτερα ποιοτικά αποτελέσματα, κυρίως στο κομμάτι των υψηλών πιέσεων. Μάλιστα στην περίπτωση των λιπαρών οξέων η προσέγγιση McHugh οδηγεί το μοντέλο σε κατάρρευση.
- 3) Η χρήση του μοντέλου UMR–PRU (με συντελεστές ενεργειακής αλληλεπίδρασης υπολογισμένους από δεδομένα ισορροπίας υγρού – ατμού του συστήματος) για την πρόρρηση της ισορροπίας του συστήματος ναφθαλένιο – διοξείδιο του άνθρακα, δίνει σχετικά ικανοποιητική ποιοτική περιγραφή του δεξιού κομματιού της καμπύλης, όμως δεν μπορεί να περιγράψει καθόλου το κομμάτι των υψηλών πιέσεων. Αυτή η συμπεριφορά του μοντέλου παρατηρείται χρησιμοποιώντας και τις δυο προσεγγίσεις για τον υπολογισμό της τάσης διαφυγής της στερεής φάσης.
- 4) Σημαντική βελτίωση στην απόδοση του μοντέλου UMR–PRU για το σύστημα ναφθαλένιο – διοξείδιο του άνθρακα παρουσιάζεται αν χρησιμοποιηθεί προσαρμόσιμη παράμετρος ( $I_{ij}$ ) στον απωστικό όρο της εξίσωσης, και μάλιστα αν ταυτόχρονα με την παράμετρο  $I_{ij}$  γίνει υπολογισμός των ενεργειακών παραμέτρων του μοντέλου, χρησιμοποιώντας τα δεδομένα της καμπύλης ισορροπίας στερεού – υγρού - αερίου.
- 5) Η απόδοση του μοντέλου UMR–PRU στα υπόλοιπα συστήματα, με προσαρμόσιμες τις ενεργειακές παραμέτρους, είναι σχετικά ικανοποιητική για το φαινανθρένιο και το βενζοϊκό οξύ κυρίως στις χαμηλότερες πιέσεις, ενώ η προσθήκη μιας επιπλέον προσαρμόσιμης παραμέτρου στον απωστικό όρο οδηγεί σε σημαντική βελτίωση της απόδοσης του μοντέλου στα εν λόγω συστήματα. Όμως στα συστήματα των λιπαρών οξέων το μοντέλο αποτυγχάνει πλήρως να περιγράψει τις υψηλότερες πιέσεις.



- 6) Σε κάθε περίπτωση φαίνεται ότι, συνολικά, το μοντέλο Peng–Robinson με δυο προσαρμόσιμες παραμέτρους υπερτερεί του μοντέλου UMR–PRU, κυρίως στην ποσοτική περιγραφή του κομματιού των υψηλών πιέσεων, καθότι το μοντέλο UMR – PRU, χωρίς προσαρμόσιμη παράμετρο στον απωστικό όρο, είτε δείχνει να υποεκτιμά την καμπύλη στις υψηλότερες πιέσεις (φαινανθρένιο, βενζοϊκό οξύ) είτε καταρρέει (παλμιτικό οξύ, στεατικό οξύ).
- 7) Πρέπει όμως να αναφερθεί ότι η προσαρμογή όλων των παραμέτρων της UMR–PRU στα δεδομένα της ισορροπίας στερεού – υγρού – αερίου έχει ως αποτέλεσμα το μοντέλο να χάνει τον χαρακτήρα του μοντέλου πρόρρησης και να μετατρέπεται έτσι σε μοντέλο συσχέτισης, όπως είναι το μοντέλο Peng–Robinson.



## **ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ**

Η υπερκρίσιμη τεχνολογία, η οποία μελετήθηκε και εφαρμόστηκε τις τελευταίες δεκαετίες εξαιτίας των επιταγών της «Πράσινης Χημείας» και της αυξανόμενης ζήτησης για πιο φιλικά προς το περιβάλλον προϊόντα, οδήγησε στην ανάπτυξη αρκετών εφαρμογών, μερικές από τις οποίες είναι η παραγωγή υπέρλεπτων σωματιδίων, η χρήση υπερκρίσιμων ρευστών ως διαλυτών για βιο-αντιδράσεις, η αεριοποίηση, και η υπερκρίσιμη εκχύλιση υψηλής προστιθέμενης αξίας συστατικών από φυσικές πρώτες ύλες.

Στην παρούσα διατριβή, εξετάστηκε η δυνατότητα παραλαβής εκχυλίσματος από δίκταμο (ένα ενδημικό βότανο της κρητικής γης), χρησιμοποιώντας ως διαλύτη το υπερκρίσιμο διοξείδιο του άνθρακα. Η μελέτη μας κατέδειξε ότι η υπερκρίσιμη εκχύλιση είναι μια αρκετά αποδοτική, πολλά υποσχόμενη, εναλλακτική μέθοδος για την παραλαβή του αιθέριου ελαίου του δίκταμου. Το προϊόν κατέχει μια ήπια αντιοξειδωτική δράση, η οποία οφείλεται κατά κύριο λόγο στην παρουσία της καρβακρόλης, μιας φυσικής αντιοξειδωτικής ουσίας που απαντάται σε πολλά μέλη της οικογένειας Labiateae (όπου ανήκει και το δίκταμο). Επιπλέον, φαίνεται ότι το εν λόγω εκχύλισμα, μπορεί να συμβάλει ικανοποιητικά στην προστασία λιπαρών συστημάτων από την οξειδωση. Αυτό οφείλεται κυρίως στην παρουσία της θυμοκινόνης μέσα στο εκχύλισμα.

Η αύξηση της πίεσης λειτουργίας επιδρά θετικά στην απόδοση της διεργασίας ενώ η αντιοξειδωτική δράση φθίνει ελαφρώς, κυρίως λόγω της πιθανής συνεκχύλισης μη ενεργών συστατικών. Από την άλλη, η προστασία σε λιπαρά συστήματα αυξάνει ελαφρώς με αύξηση της πίεσης, κάτι που πιθανώς να οφείλεται στη συνεργιστική δράση των συνεκχυλιζόμενων ουσιών. Την ίδια επίδραση τόσο στην απόδοση όσο και στη συνολική αντιοξειδωτική δράση έχει και η προσθήκη οξικού αιθυλεστέρα ως συνδιαλύτη στο μίγμα της εκχύλισης.

Συγκριτικά με τις ευρέως χρησιμοποιούμενες μεθόδους (κλασσική εκχύλιση, υδροαπόσταξη) η ΥΕ αποδίδει ένα προϊόν με βελτιωμένα οργανοληπτικά χαρακτηριστικά, αφού έχει έντονο άρωμα που θυμίζει το αρχικό βότανο, ενώ το χρώμα του είναι από ανοιχτό πορτοκαλί έως σκούρο πορτοκαλί. Στις άλλες περιπτώσεις το προϊόν δεν έχει ευχάριστο άρωμα (οσμή καμένου ή οσμή του χρησιμοποιούμενου διαλύτη), ενώ το προϊόν της κλασσικής εκχύλισης είναι στερεό σκούρου πράσινου χρώματος. Επιπλέον, η αντιοξειδωτική δράση του εκχυλίσματος της ΥΕ δεν διαφέρει σημαντικά από την αντιοξειδωτική δράση των προϊόντων των υπόλοιπων μεθόδων. Η μικρή διαφορά υπέρ της κλασσικής εκχύλισης οφείλεται κυρίως στην παρουσία του ροσμαρινικού οξέος στο προϊόν, μιας ουσίας που θεωρείται ότι έχει σχετικά ισχυρή αντιοξειδωτική δράση. Αντιθέτως, το προϊόν της ΥΕ υστερεί σημαντικά στην προστασία των λιπαρών συστημάτων σε σύγκριση με τα προϊόντα των άλλων μεθόδων, κάτι που πιθανώς να οφείλεται στη μη συνεκχύλιση λιπόφιλων ενεργών ουσιών.

Για τη βελτίωση του προϊόντος της κλασσικής εκχύλισης επιχειρήθηκε ο συνδυασμός της με την ΥΕ, όπου το προϊόν της εκχύλισης μετά την ξήρανσή του, εκχυλίστηκε με υπερκρίσιμο διοξείδιο του άνθρακα. Το τελικό προϊόν είχε βελτιωμένα οργανοληπτικά χαρακτηριστικά, αφού η έντονη οσμή του διαλύτη εξαφανίστηκε, όπως και το σκούρο πράσινο χρώμα. Επιπλέον βελτιώθηκε και η συνολική αντιοξειδωτική του δράση. Από τα παραπάνω καταδεικνύεται ότι η ΥΕ μπορεί να αποτελέσει εναλλακτική μέθοδο για το στάδιο του καθαρισμού του προϊόντος της κλασσικής εκχύλισης.

Για τον σχεδιασμό και την ανάπτυξη των διαδικασιών και διεργασιών για την παραγωγή των προϊόντων τόσο της υπερκρίσιμης εκχύλισης όσο και των άλλων κλασσικών μεθόδων, χρειάζονται αξιόπιστα θερμοδυναμικά μοντέλα. Για την ανάπτυξη τους χρειάζεται αρχικά να είναι γνωστή η συμπεριφορά (ισορροπία) μεταξύ των φάσεων των μιγμάτων που αποτελούν το σύστημα. Σε μια υπερκρίσιμη διεργασία, μπορεί να λαμβάνουν χώρα διαφόρων τύπου ισορροπίες φάσεων. Στην παρούσα διατριβή μελετήθηκε η ισορροπία φάσεων στερεού – υγρού – αερίου δυαδικών συστημάτων του διοξειδίου του άνθρακα με ενώσεις που φέρουν τις βασικές δομικές μονάδες των αντιοξειδωτικών (ναφθαλένιο, φαινανθρένιο, βενζοϊκό οξύ) και με ενώσεις που απαντώνται σε φυσικές πρώτες ύλες (παλμιτικό και στεατικό οξύ). Ο πειραματικός προσδιορισμός της ισορροπίας πραγματοποιήθηκε με την οπτική μέθοδο του «πρώτου σημείου τήξης», η οποία επιλέχθηκε εξαιτίας της απλότητάς της, της ευρείας χρήσης της και της αξιοπιστίας των αποτελεσμάτων που παρέχει. Τα αποτελέσματα που ελήφθησαν έδειξαν ότι η καμπύλη της ισορροπίας στερεού – υγρού – αερίου όλων των συστημάτων που μελετήθηκαν παρουσίαζε αρνητική κλίση με αύξηση της πίεσης, ενώ στα συστήματα με ναφθαλένιο, φαινανθρένιο, παλμιτικό οξύ και στεατικό οξύ, η καμπύλη παρουσίαζε θερμοκρασιακό ελάχιστο (κάτι που δεν εμφανίζεται στην καμπύλη ισορροπίας με το βενζοϊκό οξύ) και σε πιο υψηλές πιέσεις ελαφρώς θετική κλίση. Η μορφή αυτή των καμπυλών οφείλεται στη διαλυτότητα του διοξειδίου του άνθρακα στο τήγμα της εκάστοτε ουσίας, ενώ το εύρος της ταπείνωσης του σημείου τήξης για κάθε ουσία εξαρτάται από την αμοιβαία διαλυτότητα του διοξειδίου του άνθρακα με την ουσία. Τα αποτελέσματά μας ήταν σε ικανοποιητική συμφωνία με όσα πειραματικά δεδομένα υπήρχαν για τα εξεταζόμενα συστήματα.

Εξαιτίας του γεγονότος ότι οι πειραματικές μετρήσεις της ισορροπίας φάσεων είναι χρονοβόρες, πολύπλοκες και πολλές φορές δαπανηρές, επιδιώκεται η υποκατάστασή τους μέσω της θερμοδυναμικής μοντελοποίησης, δηλ. μέσω της χρήσης θερμοδυναμικών μοντέλων που έχουν αναπτυχθεί κατά καιρούς. Στην παρούσα διατριβή μελετήθηκε η επίδοση του μοντέλου της καταστατικής εξίσωσης Peng – Robinson στην περιγραφή της ισορροπίας στερεού – υγρού – αερίου χρησιμοποιώντας μια ή δυο παραμέτρους, προσαρμοσμένες στα πειραματικά

δεδομένα όλης της καμπύλης ισορροπίας. Τα αποτελέσματα για τα συστήματα που μελετήθηκαν καταδεικνύουν ότι το συγκεκριμένο μοντέλο, όταν χρησιμοποιείται η προσέγγιση των Kikic et al. για τον υπολογισμό της τάσης διαφυγής στη στερεά φάση, περιγράφει αρκετά ικανοποιητικά την ισορροπία όταν χρησιμοποιείται μια προσαρμόσιμη παράμετρος στον ελκτικό όρο (εκτός από το σύστημα του διοξειδίου του άνθρακα με το στεατικό οξύ), ενώ η χρήση και δεύτερης παραμέτρου (στον απωστικό όρο) βελτιώνει σημαντικά την περιγραφή σε όλα τα συστήματα. Η χρήση της προσέγγισης των McHugh et al. δίνει ικανοποιητικά αποτελέσματα μόνο στο σύστημα ναφθαλενίου – διοξείδιο του άνθρακα, ενώ στα άλλα συστήματα αποτυγχάνει να περιγράψει την ισορροπία.

Επειδή το παραπάνω μοντέλο χρησιμοποιεί προσαρμόσιμες παραμέτρους, δεν μπορεί να εφαρμοστεί για την πρόρρηση της ισορροπίας φάσεων, αφού είναι απαραίτητη η ύπαρξη πειραματικών. Εξαιτίας αυτού, στην παρούσα διατριβή χρησιμοποιήσαμε το θερμοδυναμικό μοντέλο UMR – PRU, ως μοντέλο πρόρρησης, για να μελετήσουμε την επίδοσή του στην πρόρρηση της ισορροπίας στερεού – υγρού – αερίου. Το συγκεκριμένο μοντέλο είναι συνδυασμός της καταστατικής εξίσωσης Peng – Robinson με το μοντέλο υπολογισμού της περίσσειας ελεύθερης ενέργειας Gibbs, UNIQUAC, και τα αποτελέσματα για το σύστημα ναφθαλένιο – διοξείδιο του άνθρακα έδειξαν ότι δίνει σχετικά ικανοποιητική ποιοτική πρόρρηση στο δεξιό κομμάτι της καμπύλης ισορροπίας, ενώ στο κομμάτι των υψηλότερων πιέσεων το μοντέλο αποτυγχάνει. Τα αποτελέσματα είναι παρόμοια και για τις δυο προσεγγίσεις της περιγραφής της τάσης διαφυγής της στερεάς φάσης. Για να βελτιωθεί η περιγραφή, προστέθηκε μια παράμετρος στον απωστικό όρο, όπως ίσχυσε και στην περίπτωση του μοντέλου Peng – Robinson. Σε αυτήν την περίπτωση η πρόρρηση βελτιώθηκε ποσοτικά, μόνο όσον αφορά τις πολύ χαμηλές και τις πολύ υψηλές πιέσεις, καθόσον η απωστική παράμετρος προσαρμόστηκε μόνο στο σημείο με την υψηλότερη πίεση. Στην περίπτωση όμως που οι ενεργειακές παράμετροι του μοντέλου UNIQUAC χρησιμοποιήθηκαν ως προσαρμόσιμες, ταυτόχρονα με την απωστική παράμετρο, τότε το μοντέλο έδωσε πολύ ικανοποιητικά αποτελέσματα περιγραφής και στα δυο τμήματα της καμπύλης ισορροπίας. Παρόμοια αποτελέσματα ελήφθησαν και για το σύστημα βενζοϊκό οξύ – διοξείδιο του άνθρακα, ενώ στα υπόλοιπα συστήματα που μελετήθηκαν η επίδοση του μοντέλου δεν ήταν ικανοποιητική, ιδίως στο τμήμα των υψηλότερων πιέσεων.

Τα αποτελέσματα της παρούσας διατριβής μπορούν να αξιοποιηθούν σε μελλοντικές εργασίες, οι οποίες θα στόχευαν στο συνδυασμό των θερμοδυναμικών προσομοιωτών με τα μαθηματικά μοντέλα προσομοίωσης της διεργασίας της υπερκρίσιμης εκχύλισης για τον αξιόπιστο σχεδιασμό και την αριστοποίηση αυτής της διεργασίας.

## **ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ**

### Ελληνική βιβλιογραφία

- Βουτσάς Ε., Μαγουλάς Κ., Ειδικά Κεφάλαια Θερμοδυναμικής, Σχολή Χημικών Μηχανικών, ΕΜΠ, Αθήνα 2004
- Κατσής Π., Εκχύλιση αιθέριου ελαίου από δίκταμο με χρήση υπερκρίσιμου CO<sub>2</sub>, Διπλωματική εργασία, ΕΜΠ, Αθήνα 2006
- Λούλη Β., Ανάπτυξη της τεχνικής της υπερκρίσιμης εκχύλισης και εφαρμογές της στην ανάκτηση φυσικών προϊόντων, Διδακτορική διατριβή, ΕΜΠ, Αθήνα 2004
- Περάκης Χ., Διερεύνηση της επίδρασης των δεσμών υδρογόνου στη διαλυτότητα οργανικών ουσιών σε υπερκρίσιμο διοξείδιο του άνθρακα παρουσία συνδιαλυτών, Διδακτορική διατριβή, ΕΜΠ, 2007, Αθήνα
- Σχιζοδήμου Α., Σιούλας Δ., «Πολύτιμα Πράσινα Εθνικά Προϊόντα: Δίκταμο – Τσάι του βουνού – Χαμομήλι – Ραδίκι – Σπιρουλίνα», Εργασία από μάθημα του ΔΙΧΗΝΕΤ, Τμήμα Χημείας ΑΠΘ, 2012
- Τασιός Δ. Εφαρμοσμένη θερμοδυναμική χημικής μηχανικής, μτφρ. Μαγουλάς Κ., Πανεπιστημιακές εκδόσεις ΕΜΠ, Αθήνα 2001
- Τεζιάς Σ., Το Δίκταμο της Κρήτης, Τμήμα Φαρμακευτικής, ΑΠΘ, 2004
- Τσιμογιάννης Δ. Αντιοξειδωτική δράση φλαβονοειδών ενώσεων και εκχυλισμάτων αρωματικών φυτών: Αναγωγή ελευθέρων ριζών και προστασία φυτικών ελαίων, Διδακτορική Διατριβή, ΕΜΠ, Αθήνα 2008

### Διεθνής βιβλιογραφία

- Ahlers J., Yamaguchi T., Gmehling J., Development of a Universal Group Contribution Equation of State. 5. Prediction of the solubility of high-boiling compounds in supercritical gases with the Group Contribution Equation of State Volume-Translated Peng-Robinson, Ind. Eng. Chem. Res., 43, 6569-6576, 2004
- Aleksovski S. A., Sovoná H., Supercritical CO<sub>2</sub> extraction of *Salvia officinalis* L., J. Supercrit. Fluids 40(2), 239 – 245, 2007
- Alexopoulos A., Kimbaris A. C., Plessas S., Mantzourani I., Theodoridou I., Stavropoulou E., Polissiou M. G., Bezirtzoglou E., Antibacterial activities of essential oils from eight Greek aromatic plants against clinical isolates of *Staphylococcus aureus*, Anaerobe, 17, 399 - 402, 2011
- Anikeev V. I., Yakovleva E. Yu., Biodiesel synthesis from vegetable oils with supercritical methanol, J. Supercrit. Fluids, 77, 100 – 102, 2013



- Ang G. T., Tan K. T., Lee K. T., Recent development and economic analysis of glycerol-free processes via supercritical fluid transesterification for biodiesel production, *Renew. Sust. Energ. Rev.*, 31, 61 – 70, 2014
- Anitescu G., Tavlarides L. L., Supercritical extraction of contaminants from soils and sediments, *J. Supercrit. Fluids*, 38, 167 – 180, 2006
- Ansari K., Goodarznia I., Optimization of supercritical carbon dioxide extraction of essential oil from spearmint (*Mentha spicata* L.) leaves by using Taguchi methodology, *J. Supercrit. Fluids*, 67, 123 – 130, 2012
- Arai K., Smith Jr. R. L., Aida T. M., Decentralized chemical processes with supercritical fluid technology for sustainable society, *J. Supercrit. Fluids*, 47, 628 – 631, 2009
- Babel S., del Mundo Dacera D., Heavy metal removal from contaminated sludge for land application: A review, *Waste Manage.*, 26, 988 – 1004, 2006
- Banchero M., Supercritical fluid dyeing of synthetic and natural textiles – a review, *Color. Technol.*, 129, 2 – 17, 2012
- Barba F. J., Zhu Z., Koubaa M., Sant'Ana A. S., Orlie V., Green alternative methods for the extraction of antioxidant bioactive compounds from winery wastes and by-products: A review, *Trends Food Sci. Technol.* 49, 96 – 109, 2016
- Barrick M. W., McRay Anderson J., Robinson Jr. R. L., Solubilities of Carbon Dioxide on Naphthalene, Phenanthrene, and Pyrene at pressures to 10.6 MPa and temperatures from 373 to 433 K, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 32, 372 – 274, 1987
- Beckman E. J., Supercritical and near-critical CO<sub>2</sub> in green chemical synthesis and processing, *J. Supercrit. Fluids*, 28 (2 – 3), 121 – 191, 2004
- Bellisent-Funel M.- C., Structure of Supercritical Water, *J. Mol. Liq.*, 90 (1-3), 313 – 322, 2001
- Bensebia O., Barth D., Besnebia B., Dahmani A., Supercritical CO<sub>2</sub> extraction of rosemary: Effect of extraction parameters and modelling, *J. Supercrit. Fluids*, 49(2), 166 – 161, 2009
- Bernal J. L., Martín M. T., Toribio L., Supercritical fluid chromatography in food analysis, *J. Chromatogr. A*, 1313, 24 – 36, 2013
- de Boer K., Bahri P. A., Supercritical methanol for fatty acid methyl ester production: A review, *Biomass Bioenerg.*, 35, 983 – 991, 2011

- Boukouvalas C., Spiliotis N., Coutsikos P., Tzouvaras N., Tassios D., Prediction of vapour – liquid equilibrium with the LCVM model: a linear combination of the Vidal and Michelsen mixing rules coupled with the original UNIFAC, *Fluid Phase Equil.*, 92, 75 – 106, 1994
- Boyère C., Jérôme C., Debuigne A., Input of supercritical carbon dioxide to polymer synthesis: An overview, *Eur. Polym. J.*, 61, 45 – 63, 2014
- Brand – Williams W., Cuvelier M. E., Berset C., Use of a free radical method to evaluate antioxidant activity, *LWT*, 28, 25 – 30, 1995
- Breure B., Straver E. J. M., Florusse L. J., Rijkers M. P. W. M., Economou I. G., Vargas F. M., Peters C. J., Phase equilibria in binary mixtures of propane and phenanthrene: Experimental data and modeling with the GC-EoS, *J. Chem. Eng. Data*, 56 (4), 1407–1413, 2011
- Brunner G., Supercritical fluids: technology and application to food processing, *J. Food Eng.*, 67, 21 – 33, 2005
- Brunner G., Near and supercritical water. Part II: Oxidative processes, *J. Supercrit. Fluids*, 47, 382 – 390, 2009
- Brunner G., Applications of supercritical fluids, *Annual Rev. Chem. Biomol. Eng.*, 1, 321 – 342, 2010
- Calderone M., Rodier E., Letourneau J. J., Fages J., Solidification of Precirol® by the expansion of a supercritical fluid saturated melt: From the thermodynamic balance towards the crystallization aspect, *J. Supercrit. Fluids*, 42, 189 – 199, 2007
- Carvalho R. N. Jr., Moura L. S., Rosa P. T. V., Meireles M.A. A., Supercritical fluid extraction from rosemary (*Rosmarinus officinalis*): Kinetic data, extract's global yield, composition, and antioxidant activity, *J. Supercrit. Fluids*, 35, 197 – 204, 2005
- Cha K.-H., Cho K.-J., Kim M.-S., Kim J.-S., Park H. J., Park J., Cho W., Park J.-S., Hwang S.-J., Enhancement of the dissolution rate and bioavailability of fenofibrate by a melt-adsorption method using supercritical carbon dioxide, *Int. J. Nanomed.*, 7, 5565 – 5575, 2012
- Chaitanya K. V., Rama Krishna Ch., Khasim Beebi Sk., Divya K., Supercritical fluid extraction of functional ingredients from plants: A Review, *Curr. Biochem. Eng.*, 2(1), 24 – 32, 2015
- Chang C. – H., Chyau C. – C., Hsieh C. – L., Wu Y. – Y., Ker Y. – B., Tsen H. – Y., Peng R. Y., Relevance of phenolic diterpene constituents to antioxidant activity of supercritical CO<sub>2</sub> extract from the leaves of rosemary, *Nat. Prod. Res.*, 22(1), 76 – 90, 2008

- Chatzopoulou A., Karioti A., Gousiadou C., Vivancos V. L., Kyriazopoulos P., Golegou S., Skaltsa H., Depsides and other polar constituents from *Origanum dictamnus* L. and their in vitro antimicrobial activity in clinical strains, J. Agric. Food Chem., 58, 6064 – 6068, 2010
- Cheong P. L., Zhang D., Ohgaki K., Lu B.C.-Y., High pressure phase equilibria for binary systems involving a solid phase, Fluid Phase Equil., 29, 555 – 562, 1986
- Chinou I., Liolios C., Moreau D., Roussakis C., Cytotoxic activity of *Origanum dictamnus*, Fitoterapia, 78, 342 – 344, 2007
- Chorianopoulos N., Kalpoutzakis E., Aligiannis N., Mitakou S., Nychas G.-J., Haroutounian S. A., Essential oil of *Satureja*, *Origanum* and *Thymus* Species: Chemical composition and antibacterial activities against foodborne pathogens, J. Agric. Food Chem., 52, 8261 – 8267, 2004
- Christov M., Dohrn R., High-pressure fluid phase equilibria. Experimental methods and systems investigated (1994–1999), Fluid Phase Equil., 202, 153 – 218, 2002
- Cocero M. J., Martín A., Mattea F., Varona S., Encapsulation and co-precipitation processes with supercritical fluids: Fundamentals and applications, J. Supercrit. Fluids, 47, 546 – 555, 2009
- Corazza M. L., Filho L. C., Oliveira J. V., Dariva C., A robust strategy for SVL equilibrium calculations at high pressures, Fluid Phase Equil., 221, 113 – 126, 2004
- Couladis M., Tzakou O., Verykokidou E., Harvala C., Screening of some Greek aromatic plants for antioxidant activity, Phytoter. Res., 17, 194 – 195, 2003
- Coutsikos P., Magoulas K., Kontogeorgis G. M., Prediction of solid-gas equilibria with the Peng-Robinson equation of state, J. Supercrit. Fluids, 25(3), 197 – 212, 2003
- Crampon C., Boutin O., Badens E., Supercritical carbon dioxide extraction of molecules of interest from microalgae and seaweeds, Ind. Eng. Chem. Res. 50, 8941 – 8953, 2011
- Daferera D. J., Tarantilis P. A., Polissiou M. G., Characterization of essential oils from Lamiaceae Species by Fourier Transform Raman Spectroscopy, J. Agric. Food Chem., 50, 5503 – 5507, 2002
- Daferera D. J., Ziogas B. N., Polissiou M. G., The effectiveness of plant essential oils on the growth of *Botrytis cinerea*, *Fusarium sp.* and *Clavibacter michiganensis* subsp. *michiganensis*, Crop Protec., 22, 39 – 44, 2003
- Daintree L. S., Kordikowski A., York P., Separation processes for organic molecules using SCF Technologies, Adv. Drug Deliv. Rev., 60, 351 – 372, 2008

- Damar S., Balaban M. O., Review of dense phase CO<sub>2</sub> technology: Microbial and enzyme inactivation, and effects on food quality, *J. Food Sci.*, 71(1), R1 – R11, 2006
- Danh L. T., Triet N. D. A., Han L. T. N., Zhao J., Mammucari R., Foster N., Antioxidant activity, yield and chemical composition of lavender essential oil extracted by supercritical CO<sub>2</sub>, *J. Supercrit. Fluids.*, 70, 27 – 34, 2012
- Darani K. K., Mozafari M. R., Supercritical fluids technology in bioprocess industries: A review, *J. Biochem. Technol.*, 2(1) 144 – 152, 2009
- David F., Medvedovici A., Sandra P., Oils, fats and waxes: Supercritical fluid chromatography, Level III, in *Encyclopedia of Separation Science*, editors Poole C. F., Cooke M., Academic Press, Elsevier, 2000, p. 3567 – 3575
- Desfontaine V., Guillarme D., Francotte E., Nováková L., Supercritical fluid chromatography in pharmaceutical analysis, *J. Pharmaceut. Biomed. Anal.*, 113, 56-71, 2015
- Diefenbacher A., Türk M., Phase equilibria of organic solid solutes and supercritical fluids with respect to the RESS process, *J. Supercrit. Fluids*, 22, 175 – 184, 2002
- Diepen G. A. M., Scheffer F. E. C., On critical phenomena of saturated solutions in binary systems, *J. Am. Chem. Soc.*, 70(12), 4081 – 4085, 1948
- Ding Z. Y., Frisch M. A., Li L., Gloyne E. F., Catalytic oxidation in supercritical water, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 35(10), 3257 – 3279, 1996
- Dohrn R., Bertakis E., Behrend O., Voutsas E., Tassios D., Melting point depression by using supercritical CO<sub>2</sub> for a novel melt dispersion micronization process, *J. Mol. Liq.*, 131 – 132, 53 – 59, 2007
- Dohrn R., Peper S., Fonseca J. M. S., High-pressure fluid-phase equilibria: Experimental methods and systems investigated (2000-2004), *Fluid Phase Equil.*, 288(1-2), 1 – 54, 2010
- Dorman H. J. D., Peltoketo A., Hiltunen R., Tikkanen M. J., Characterisation of the antioxidant properties of de-odourised aqueous extracts from selected Lamiaceae herbs, *Food Chem.*, 83(2), 255-262, 2003
- Duarte A. R. C., Mano J. F., Reis R. L., Supercritical fluids in biomedical and tissue engineering applications: a review, *Int. Mater. Rev.*, 54(4), 214 – 222, 2009
- Duba K. S., Fiori L., Extraction of bioactives from food processing residues using techniques performed at high pressures, *Curr. Opin. Food Sci.*, 5, 14 – 22, 2014

- Economakis C., Karioti A., Skaltsa H., Perdetzoglou D., Effect of Solution Conductivity on the Volatile Constituents of *Origanum dictamnus* L. in Nutrient Film Culture, *J. Agric. Food Chem.*, 53, 1656 – 1660, 2005
- Elvassore N., Flaibani M., Bertucco A., Caliceti P., Thermodynamic analysis of micronization processes from gas-saturated solution, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 42, 5924 – 5930, 2003
- Exarchou V., Nenadis N., Tsimidou M., Gerothanassis I. P., Troganis A., Boskou D., Antioxidant activities and phenolic composition of extracts from Greek oregano, Greek sage, and Summer savory, *J. Agr. Food Chem.*, 50(19), 5294-5299, 2002
- Exarchou V., Takis P. G., Malouta M., Vervoort J., Karali E., Troganis A. N., Four new depsides in *Origanum dictamnus* methanol extract, *Phytochem. Lett.*, 6, 46 – 52, 2013
- Fahim T. K., Zaidul I. S. M., Abu Bakar M. R., Salim U. M., Awang M. B., Sahena F., Jalal K. C. A., Sharif K. M., Sohrab M. H., Particle formation and micronization using non-conventional techniques- review, *Chem. Eng. Process.: Proc. Intens.*, 86, 47 – 52, 2014
- Fan Y., Qian J., Lipase catalysis in ionic liquids/supercritical carbon dioxide and its applications, *J. Mol. Catal. B: Enzym.*, 66(1-2), 1 – 7, 2010
- Filip S., Vidović S., Adamović D., Zeković Z., Fractionation of non-polar compounds of basil (*Ocimum basilicum* L.) by supercritical fluid extraction (SFE), *J. Supercrit. Fluids.*, 86, 85 – 90, 2014
- Fischer K., Wilken M., Gmehling J., The effect of gas pressure on the melting behavior of compounds, *Fluid Phase Equil.*, 210, 199 – 214, 2003
- Flöter E., van der Pijl P., de Loos Th. W., de Swaan Arons J., High-pressure phase equilibria in the systems methane + phenanthrene and methane + 1-phenyldodecane up to 400 MPa, *Fluid Phase Equil.*, 134(1-2), 1 – 19, 1997
- Fonseca J. M. S., Dohrn R., Peper S., High-pressure fluid-phase equilibria: Experimental methods and systems investigated (2005-2008), *Fluid Phase Equil.*, 300(1-2), 1 – 69, 2011
- Fornari T., Vicente G., Vázquez E., García-Risco M. R., Reglero G., Isolation of essential oil from different plants and herbs by supercritical fluid extraction, *J. Chromatogr. A*, 1250, 34 – 48, 2012
- Fukné-Kokot K., König A., Knez Ž., Škerget M., Comparison of different methods for determination of the S-L-G equilibrium curve of a solid component in the presence of a compressed gas, *Fluid Phase Equil.*, 173, 297 – 310, 2000

- Fukné-Kokot K., Škerget M., König A., Knez Ž., Modified freezing method for measuring the gas solubility along the solid–liquid–gas equilibrium line, *Fluid Phase Equil.*, 205, 233 – 247, 2003
- Galushko A. A., Sovová H., Stateva R., Solubility of menthol in pressurised carbon dioxide – experimental data and thermodynamic modeling, *Chem. Ind. Chem. Eng. Q.*, 12(3), 152 – 156, 2006
- Garcia D. C., Luks K. D., Patterns of solid–fluid phase equilibria: new possibilities?, *Fluid Phase Equil.*, 161, 91 – 106, 1999
- García-González C. A., Concheiro A., Alvarez-Lorenzo C., Processing of materials for regenerative medicine using supercritical fluid technology, *Bioconjugate Chem.*, 26 (7), 1159–1171, 2015
- García Jarana M. B., Sánchez-Oneto J., Portela J. R., Nebot Sanz E., Martínez de la Ossa E. J., Supercritical water gasification of industrial organic wastes, *J. Supercrit. Fluids*, 46, 329 – 334, 2009
- Gaspar F., Extraction of Essential Oils and Cuticular Waxes with Compressed CO<sub>2</sub>: Effect of Extraction Pressure and Temperature, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 41, 2497 – 2503, 2002
- Genena A. K., Hense H., Smânia A. Jr., de Souza S. M., Rosemary (*Rosmarinus officinalis*) – a study of the composition, antioxidant and antimicrobial activities of extracts obtained with supercritical carbon dioxide, *Ciênc. Tecnol. Aliment.*, 28(2), 463 – 469, 2008
- Glisic S., Ivanovic J., Ristic M., Skala D, Extraction of sage (*Salvia officinalis* L.) by supercritical CO<sub>2</sub>: Kinetic data, chemical composition and selectivity of diterpenes, *J. Supercrit. Fluids*, 52 (1), 62 – 70, 2010
- Glisic S. B., Orlović A. M., Review of biodiesel synthesis from waste oil under elevated pressure and temperature: Phase equilibrium, reaction kinetics, process design and techno-economic study, *Renew. Sustain. Energy Rev.*, 31, 708 – 725, 2014
- González-Arias S., Verónico-Sánchez F. J., Elizalde-Solis O., Zúñiga-Moreno A., Camacho-Camacho L. E., An enhanced “first freezing point” method for solid–liquid–gas equilibrium measurements in binary systems, *J. Supercr. Fluids*, 104, 301 – 306, 2015
- Grandelli H. E., Hassler J. C., Whittington A., Kiran E., Melting point depression of Piroxicam in carbon dioxide + co-solvent mixtures and inclusion complex formation with cyclodextrin, *J. Supercrit. Fluids*, 71, 19 – 25, 2012

- Guiochon G., Tarafder A., Fundamental challenges and opportunities for preparative supercritical fluid chromatography, *J. Chromatogr. A*, 1218, 1037 – 1114, 2011
- van Gunst C. A., Scheffer F. E. C., Diepen G. A. M., On critical phenomena of saturated solutions in binary systems. II, *J. Phys. Chem.*, 57(6), 578 – 581, 1953
- Hadolin M., Rižner Hraš A., Bauman D., Knez Ž., Isolation and concentration of natural antioxidants with high-pressure extraction, *Innov. Food Sci. Emerg. Technol.*, 5, 245 – 248, 2004
- Hakuta Y., Hayashi H., Arai K., Fine particle formation using supercritical fluids, *Curr. Opin. Solid St. M. Sci.*, 7, 341 – 351, 2003
- Halim R., Danquah M. K., Webley P. A., Extraction of oil from microalgae for biodiesel production: A review, *Biotechnol. Adv.*, 30(3), 709 – 732, 2012
- Hannay J. B., Hogarth J., On the solubility of solids in gases, *Proc. Roy. Soc. London*, 29, 324, 1879
- Harris R. A., Wilken M., Fischer K., Letcher T. M., Raal J. D., Ramjugernath D., High pressure vapor-liquid equilibrium measurements of carbon dioxide with naphthalene and benzoic acid, *Fluid Phase Equil.*, 260(1), 60 – 64, 2007
- Hartmann A., Ganzera M., Supercritical fluid chromatography –Theoretical background and applications on natural products: *Planta Med.*, 81, 1570 – 1581, 2015
- Harvala C., Menounos P., Argyriadou N., Essential oil from *Origanum dictamnus*, *Planta Med.*, 53(1), 107 – 109, 1986
- Herrero M., Cifuentes A., Ibañez E., Sub- and supercritical fluid extraction of functional ingredients from different natural sources: Plants, food-by-products, algae and microalgae. A review, *Food Chem.*, 98, 136 – 148, 2006
- Herrero M., Mendiola J. A., Cifuentes A., Ibañez E., Supercritical fluid extraction: Recent advances and applications, *J. Chromatogr. A*, 1217, 2495 – 2511, 2010
- Herrero M., Sánchez-Camargo A. del P., Cifuentes A., Ibañez E., Plants, seaweeds, microalgae and food by-products as natural sources of functional ingredients obtained using pressurized liquid extraction and supercritical fluid extraction, *TrAc Trends Anal. Chem.*, 71, 26 – 38, 2015
- Hong J., Chen H., Li J., Matos H. A., Gomes de Azevedo E., Calculation of solid-liquid-gas equilibrium for binary systems containing CO<sub>2</sub>, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 48, 4579 – 4586, 2009

- Hong S. – P., Luks K. D., Multiphase equilibria of the mixture carbon dioxide + toluene + naphthalene, *Fluid Phase Equil.*, 74, 133 – 144, 1992
- Hua D., Hong J., Li J., Solid–liquid–gas equilibrium for binary systems containing N<sub>2</sub>: Measurement and modeling, *Fluid Phase Equil.*, 302(1-2), 190 – 192, 2011
- Jan D. – S., Tsai F. – N., Modeling phase behavior of carbon dioxide with aromatic solvents, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 30, 1965 – 1970, 1991
- Jovanović N., Bouchard A., Hofland G. W., Witkamp G. – J., Crommelin D. J. A., Jiskoot W., Stabilization of proteins in dry powder formulations using supercritical fluid technology, *Pharm. Res.*, 21(11), 1955 – 1969, 2004
- Jung J., Perrut M., Particle design using supercritical fluids: Literature and patent survey, *J. Supercrit. Fluids*, 20, 179 – 219, 2001
- Jutz F., Andanson J.-M., Baiker A., Ionic liquids and dense carbon dioxide: A beneficial biphasic system for catalysis, *Chem. Rev.*, 111(2), 322 – 353, 2011
- Kadam S. U., Tiwari B. K., O'Donnell C. P., Application of novel extraction technologies for bioactives from marine algae, *J. Agric. Food Chem.*, 61(20), 4667 – 4675, 2013
- Katsiotis S., Oikonomou G. N., Vergleichende Untersuchung verschiedener wildwachsender und in Kreta angebaute Muster von *Origanum dictamnus* L., *Sci. Pharm.*, 54, 49 – 52, 1986
- Keskin S., Akman U., Hortaçsu Ö., Soil remediation via an ionic liquid and supercritical CO<sub>2</sub>, *Chem. Eng. Process.*, 47(9-10), 1693 – 1704, 2008
- Kikic I., Lora M., Bertucco A., A thermodynamic analysis of three-phase equilibria in binary and ternary systems for applications in Rapid Expansion of a Supercritical Solution (RESS), Particles from Gas-Saturated Solutions (PGSS), and Supercritical Antisolvent (SAS), *Ind. Eng. Chem. Res.*, 36, 5507 – 5515, 1997
- King J. W., Williams L. L., Utilization of critical fluids in processing semiconductors and their related materials, *Curr. Opin. Solid St. M. Sci.*, 7, 413 – 424, 2003
- Kiran Babu G. D., Thakur V., Singh B., Variability in the composition of *Lavandula angustifolia* extracts due to extraction methods, *J. Herbs, Spices, Med. Plants*, 22(2), 173 – 182, 2016
- de Klerck K., Mangelings D., Van der Heyden Y., Supercritical fluid chromatography for the enantioseparation of pharmaceuticals, *J. Pharmaceut. Biomed. Anal.*, 69, 77 – 92, 2012
- Knez Ž., Škerget M., Phase equilibria of the vitamins D<sub>2</sub>, D<sub>3</sub> and K<sub>3</sub> in binary systems with CO<sub>2</sub> and propane, *J. Supercrit. Fluids*, 20, 131 – 144, 2001



- Knez Ž., Particle formation using supercritical fluids – A short review, Chem. Ind. Chem. Eng. Q. 12(3), 141 – 146, 2006
- Knez Ž., Škerget M., Uzunalić A. P., Phase equilibria of vanillins in compressed gases, J. Supercrit. Fluids, 43(2), 237 – 248, 2007
- Knez Ž., Markočič E., Leitgeb M., Primožič M., Knez Hrnčič M., Škerget M., Industrial applications of supercritical fluids: A review, Energy, 77, 235 – 243, 2014
- Knez Ž., Knez Hrnčič M., Škerget M., Particle formation and product formulation using supercritical fluids, Chem. Biomol. Eng., 6, 379 – 407, 2015
- Koleva I. I., Linssen J. P., van Beek T. A., Evstatieva L. N., Kortenska V., Handjieva N., Antioxidant activity screening of extracts from *Sideritis* species (Labiatae) grown in Bulgaria. J. Sci. Food Agric., 83, 809–819, 2003
- Konstantopoulou I., Vassilopoulou L., Mavragani-Tsipidou P., Scouras Z. P., Insecticidal effects of essential oils. A study of the effects of essential oils extracted from eleven Greek aromatic plants on *Drosophila auraria*, Experientia, 48, 616 – 619, 1992
- Kotnik P., Škerget M., Knez Ž., Solubility of Nicotinic Acid and Nicotinamide in Carbon Dioxide at  $T = (313.15 \text{ to } 373.15) \text{ K}$  and  $p = (5 \text{ to } 30) \text{ MPa}$ : Experimental Data and Correlation, J. Chem. Eng. Data, 56(2), 338 – 343, 2011
- Kouri G., Tsimogiannis D., Bardouki H., Oreopoulou V., Extraction and analysis of antioxidant components from *Origanum dictamnus*, Innov. Food Sci. Emerg. Technol., 8(2), 155 – 162, 2007
- Laboureur L., Ollero M., Touboul D., Lipidomics by supercritical fluid chromatography, Int. J. Mol. Sci., 16(6), 13868 – 13884, 2015
- Lafosse M., Herbreteau B., Morin-Allory L., Supercritical fluid chromatography of carbohydrates, J. Chromatogr. A, 720, 61 – 73, 1996
- Lagouri V., Bantouna A., Stathopoulos P., A comparison of the antioxidant activity and phenolic content of nonpolar and polar extracts obtained from four endemic *Lamiaceae* species grown in Greece, J. Food Process. Pres., 34, 872 – 886, 2010
- Lamb D. M., Barbara T. M., Jonas J., NMR study of solid naphthalene solubilities in supercritical carbon dioxide near the upper critical end point, J. Phys. Chem., 90(17), 4210 – 4215, 1986

- Leal P. F., Maia N. B., Carmello Q. A. C., Catharino R. R., Eberlin M. N., Meireles M. A. A., Sweet basil (*Ocimum basilicum*) extracts obtained by supercritical fluid extraction (SFE): Global yields, chemical composition, antioxidant activity, and estimation of the cost of manufacturing, *Food Bioprocess. Technol.*, 1(4), 326- , 2008
- de Leeuw V. V., Poot W., de Loos Th. W., de Swaan Arons J., High pressure phase equilibria of the binary systems N<sub>2</sub> + benzene, N<sub>2</sub> + p-xylene and N<sub>2</sub> + naphthalene, *Fluid Phase Equilib.*, 49, 75 – 101, 1989
- Lemasson E., Bertin S., West C., Use and practice of achiral and chiral supercritical fluid chromatography in pharmaceutical analysis and purification, *J. Separ. Sci.*, 39(1), 212 – 233, 2016
- Lemert R. M., Johnston K. P., Solid-liquid-gas equilibria in multicomponent supercritical systems, *Fluid Phase Equilib.*, 45, 265–286, 1989
- Lesellier E., Analysis of non-saponifiable lipids by super- / subcritical-fluid chromatography, *J. Chromatogr. A*, 936, 201 – 214, 2001
- Li J., Rodrigues M., Paiva A., Matos H. A., Gomes de Azevedo E., Binary solid-liquid-gas equilibrium of the tripalmitin/CO<sub>2</sub> and ubiquinone/CO<sub>2</sub> systems, *Fluid Phase Equilib.*, 241(1-2), 196 – 204, 2006
- Liddle P., Boero L., Vermouth, in *Encyclopedia of food science and nutrition*, 2nd edition, Elsevier Science Ltd, 2003, p. 5980 –5984
- Lin F., Liu D., Das S. M., Prempeh N., Hua Y., Lu J., Recent progress in heavy metal extraction by supercritical CO<sub>2</sub> fluids, *Ind. Eng. Chem. Res.* 53(5), 1866 – 1877, 2014
- Liolios C. C., Gortzi O., Lalas S., Tsaknis J., Chinou I., Liposomal incorporation of carvacrol and thymol isolated from the essential oil of *Origanum dictamnus* L. and *in vitro* antimicrobial activity, *Food Chem.*, 112, 77 – 83, 2009
- Liolios C. C., Graikou K., Skaltsa E., Chinoy I., Dittany of Crete: a botanical and ethnopharmacological review, *J. Ethnopharmacol.*, 131, 229 – 241, 2010
- Liu J., Kim Y., McHugh M. A., Phase behavior of the vanillin-CO<sub>2</sub> system at high pressures, *J. Supercrit. Fluids*, 39, 201 – 205, 2006
- de Loos Th. W., On the phase behaviour of asymmetric systems: The three-phase curve solid-liquid-gas, *J. Supercrit. Fluids*, 39, 154 – 159, 2006
- López-Sebastián S., Ramos E., Ibáñez E., Bueno J. M., Ballester L., Tabera J., Reglero G., Dearomatization of antioxidant rosemary extracts by treatment with supercritical carbon dioxide, *J. Agric. Food Chem.*, 46, 13 – 19, 1998

- Louli V., Ragoussis N., Magoulas K., Recovery of phenolic antioxidants from wine industry by-products, *Biores. Technol.*, 92, 201 – 208, 2004
- Lu B. C. – Y., Zhang D., Solid-supercritical fluid phase equilibria, *Pure & Appl. Chem.*, 61(6), 1065 – 1074, 1989
- Machado B. A. S., Pereira B. G., Nunes S. B., Padilha F. F., Umsza-Guez M. A., Supercritical fluid extraction using CO<sub>2</sub>: Main applications and future perspectives, *Separ. Sci. Technol.*, 48(18), 2741 – 2760, 2013
- Maftouh M., Granier-Loyaux C., Chavana E., Marini J., Pradines A., Van der Heyden Y., Picard C., Screening approach for chiral separation of pharmaceuticals. Part III. Supercritical fluid chromatography for analysis and purification in drug discovery, *J. Chromatogr. A*, 1088, 67 – 81, 2005
- Mandžuka Z., Knez Ž., Influence of temperature and pressure during PGSS micronization and storage time on degree of crystallinity and crystal forms of monostearate and tristearate, *J. Supercrit. Fluids*, 45(1), 102 – 111, 2008
- Marr R., Gamse T., Use of supercritical fluids for different processes including new developments—a review, *Chem. Eng. Process.*, 39, 19 – 28, 2000
- Marrone P. A., Supercritical water oxidation — Current status of full-scale commercial activity for waste destruction, *J. Supercrit. Fluids*, 79, 283 – 288, 2013
- Martín A., Cocero M. J., Micronization processes with supercritical fluids: Fundamentals and mechanisms, *Adv. Drug Deliv. Rev.*, 60, 339 – 350, 2008
- Martínez J., de Aguiar A. C., Extraction of triacylglycerols and fatty acids using supercritical fluids – Review, *Curr. Anal. Chem.*, 10, 67-77, 2014
- Matsuda T., Recent progress in biocatalysis using supercritical carbon dioxide, *J. Biosci. Bioeng.*, 115(3), 233 – 241, 2013
- McAvoy Y., Bäckström B., Janhunen K., Stewart A., Cole M. D., Supercritical fluid chromatography in forensic science: a critical appraisal, *ForensicSci. Int.*, 99, 107 – 102, 1999
- McHugh M. A., Yogan T. J., Three-phase solid-liquid-gas equilibria for three carbon dioxide-hydrocarbon solid systems, two ethane-hydrocarbon solid systems, and two ethylene-hydrocarbon solid systems, *J. Chem. Eng. Data*, 29, 112 – 115, 1984
- McHugh M., Krukoniš V., *Supercritical fluid extraction: Principles and practice*, Butterworths, 1988

- McHugh M. A., Watkins J. J., Doyle B. T., Krukonis V. J., High-pressure naphthalene-xenon phase behavior, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 27, 1025 – 1033, 1988
- Mc Nally M. E. P., Supercritical fluid chromatography, in *Comprehensive Analytical Chemistry Vol. 47*, editors Ahuja S., Jespersen N., Elsevier 2006, chapter 16
- de Melo M. M. R., Silvestre A. J. D., Silva C. M., Supercritical fluid extraction of vegetable matrices: Applications, trends and future perspectives of a convincing green technology, *J. Supercr. Fluids*, 92, 115 – 176, 2014
- Michelsen M. L., A modified Huron – Vidal mixing rule for cubic equations of state, *Fluid Phase Equil.*, 60(1-2), 213 – 219, 1990
- Møller J. K. S., Madsen H. L., Aaltonen T., Skibsted L. H., Dittany (*Origanum dictamnus*) as a source of water-extractable antioxidants, *Food Chem.*, 64, 215 – 219, 1999
- Møller J. K. S., Catharino R. R., Eberlin M. N., Electrospray ionization mass spectrometry fingerprinting of essential oils: Spices from the Labiatae family, *Food Chem.*, 100, 1283 – 1288, 2007
- Montero G. A., Smith C. B., Hendrix W. A., Butcher D. L., Supercritical Fluid Technology in Textile Processing: An Overview, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 39, 4806 – 482, 2000
- Mukhopadhyay M., Extraction and processing with supercritical fluids, *J. Chem. Technol. Biotechnol.*, 84, 6–12, 2009
- Nalawade S. P., Picchioni F., Janssen L. P. B. M., Supercritical carbon dioxide as a green solvent for processing polymer melts: Processing aspects and applications, *Prog. Polym. Sci.*, 31, 19 – 43, 2006
- Nanda S., Isen J., Dalai A. K., Kozinski J. A., Gasification of fruit wastes and agro-food residues in supercritical water, *Energ. Conv. Manage.*, 110, 296 – 306, 2016
- Ntalli N. G., Ferrari F., Giannakou I., Menkissoglu – Spiroudi U., Phytochemistry and Nematicidal Activity of the Essential Oils from 8 Greek Lamiaceae Aromatic Plants and 13 Terpene Components, *J. Agric. Food Chem.*, 58, 7856 – 7863, 2010
- Nunes A. V. M., Duarte C. M. M., Dense CO<sub>2</sub> as a solute, co-solute or co-solvent in particle formation processes: A review, *Materials*, 4, 2017 – 2041, 2011
- Okajima I., Sako T., Energy conversion of biomass with supercritical and subcritical water using large-scale plants, *J. Biosci. Bioeng.*, 117(1), 1 – 9, 2014

- Oliveira M. B., Queimada A. J., Kontogeorgis G. M., Coutinho J. A. P., Evaluation of the CO<sub>2</sub> behavior in binary mixtures with alkanes, alcohols, acids and esters using the Cubic-Plus-Association Equation of State, *J. Supercrit. Fluids*, 55(3), 876 – 892, 2011
- Özer E. Ö., Iin S. P., Akman U., Hortaçsu Ö., Supercritical carbon dioxide extraction of spearmint oil from mint-plant leaves, *Can. J. Chem. Eng.*, 74(6), 920 – 928, 1996
- Panesar P. S., Joshi V. K., Panesar R., Abrol G. S., Vermouth: Technology of Production and Quality Characteristics, in *Advances in Food and Nutrition Research*, Vol. 63, Elsevier Inc, 2011, p. 251 – 283
- Pasquali I., Bettini R., Giordano F., Solid-state chemistry and particle engineering with supercritical fluids in pharmaceuticals, *Eur. J. Pharm. Sci.*, 27(4), 299 – 310, 2006
- Pasquali I., Bettini R., Giordano F., Supercritical fluid technologies: An innovative approach for manipulating the solid-state of pharmaceuticals, *Adv. Drug Deliv. Rev.*, 60(3), 399 – 410, 2008
- Pasquali I., Bettini R., Are pharmaceuticals really going supercritical?, *Int. J. Pharm.*, 364(2), 176 – 187, 2008
- Pavlovič I., Knez Ž., Škerget M., Hydrothermal reactions of agricultural and food processing wastes in sub- and supercritical water: A review of fundamentals, mechanisms, and state of research, *J. Agric. Food Chem.*, 61(34), 8003 – 8025, 2013
- Peng D. – Y., Robinson D. B., A new two-constant equation of state, *Ind. Eng. Chem. Fund.*, 15(1), 59 – 64, 1976
- Perakis C., Louli V., Voutsas E., Magoulas K., Supercritical CO<sub>2</sub> extraction of dittany oil: Experiments and modelling, *J. Supercrit. Fluids*, 55, 573 – 578, 2010
- Pereira C. G., Meireles M. A. A., Supercritical fluid extraction of bioactive compounds: Fundamentals, applications and economic perspectives, *Food Bioprocess Technol.*, 3, 340 – 372, 2010
- Perrut M., Clavier J. – Y., Supercritical fluid formulation: Process choice and scale-up, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 42, 6375 – 6383, 2003
- Perrut M., Sterilization and virus inactivation by supercritical fluids (a review), *J. Supercrit. Fluids*, 66, 359 – 371, 2012
- Peters C. J., Rijkers M. P. W. M., De Roo J. L., De Swaan Arons J., Phase equilibria in binary mixtures of near-critical propane and poly-aromatic hydrocarbons, *Fluid Phase Equilib.*, 52, 373 – 387, 1989

- Petersson P., Markides K. E., Chiral separations performed by supercritical fluid chromatography, *J. Chromatogr. A*, 666, 381 – 394, 1994
- Prado J. M., Lachos-Perez D., Forster-Carneiro T., Rostagno M. A., Sub- and supercritical water hydrolysis of agricultural and food industry residues for the production of fermentable sugars: A review, *Food Bioprod. Proc.*, 98, 95 – 123, 2016
- Proestos C., Boziaris I. S., Nychas C.- J. E., Komaitis M., Analysis of flavonoids and phenolic acids in Greek aromatic plants: Investigation of their antioxidant capacity and antimicrobial activity, *Food Chem.*, 95, 664 – 671, 2006 a
- Proestos C., Komaitis M., Ultrasonically assisted extraction of phenolic compounds from aromatic plants: comparison with conventional extraction techniques, *J. Food Quality*, 29, 567 – 582, 2006 b
- Proestos C., Komaitis M., Application of microwave-assisted extraction to the fast extraction of plant phenolic compounds, *LWT*, 41, 652 – 659, 2008
- Qian L., Wang S., Xu D., Guo Y., Tang X., Wang L., Treatment of municipal sewage sludge in supercritical water: A review, *Water Res.*, 89, 118 – 131, 2016
- Quirk R. A., France R. M., Shakesheff K. M., Howdle S. M., Supercritical fluid technologies and tissue engineering scaffolds, *Curr. Opin. Solid St. M. Sci.*, 8, 313 – 321, 2004
- Racanicci A. M. C., Danielsen B., Menten J. F. M., Regitano-d'Arce M. A. B., Skibsted L. H., Antioxidant effect of dittany (*Origanum dictamnus*) in pre-cooked chicken meat balls during chill-storage in comparison to rosemary (*Rosmarinus officinalis*), *Eur. Food Res. Technol.*, 218, 521 – 524, 2004
- Radcliffe C., Maguire K., Lockwood B., Applications of supercritical fluid extraction and chromatography in forensic science, *J. Biochem. Biophys. Methods*, 43, 261 – 272, 2000
- Raghuram Rao G. V., Srinivas P., Sastry S. V. G. K., Mukhopadyay M., Modelling solute – cosolvent interactions for supercritical fluid extraction of fragrances, *J. of Supercrit. Fluids*, 5, 19 – 23, 1992
- Ramalakshmi K., Raghavan B., Caffeine in Coffee: Its Removal. Why and How?, *Critic. Rev. Food Sci. Nutr.*, 39(5), 441 – 456, 1999
- Ramsey E., Sun Q., Zhang Z., Zhang C., Gou W., Mini-Review: Green sustainable processes using supercritical fluid carbon dioxide, *J. Environ. Sci.*, 21, 720 – 726, 2009

- Raventós M., Duarte S., Alarcón R., Application and possibilities of supercritical CO<sub>2</sub> extraction in food processing industry: An overview, *Food Sci. Technol. Int.* 8(5), 269 – 284, 2002
- Rawson A., Tiwari B. K., Brunton N., Brennan C., Cullen P. J., O'Donnell C. P., Application of supercritical carbon dioxide to fruit and vegetables: Extraction, processing, and preservation, *Food Rev. Int.*, 28(3), 253 – 276, 2012
- Reddy S. N., Nanda S., Dalai A. K., Kozinski J. A., Supercritical water gasification of biomass for hydrogen production, *Int. J. Hydr. Energ.*, 39(13), 6912 – 6926, 2014
- Reverchon E., De Marco I., Supercritical fluid extraction and fractionation of natural matter, *J. Supercrit. Fluids*, 38(2), 146 – 166, 2006
- Rezaei K., Temelli F., Jenab E., Effects of pressure and temperature on enzymatic reactions in supercritical fluids, *Biotechnol. Adv.*, 25, 272 – 280, 2007
- Rostagno M. A., Prado J. M., Mudhoo A., Santos D. T., Forster-Carneiro T., Meireles M. A. A., Subcritical and supercritical technology for the production of second generation bioethanol, *Crit. Rev. Biotechn.*, 35(3), 302 – 312, 2015
- Sahena F., Zaidul I. S. M., Jinap S., Karim A. A., Abbas K. A., Norulaini N. A. N., Omar A. K. M., Application of supercritical CO<sub>2</sub> in lipid extraction – A review, *J. Food Eng.*, 95, 240 – 253, 2009
- Saldaña M. D. A., Nagpal V., Guigard S. E., Remediation of contaminated soils using supercritical fluid extraction: A review (1994-2004), *Environ. Technol.*, 26(9), 1013 – 1032, 2005
- Santana A., Maçaira J., Larrayoz M. A., Continuous production of biodiesel using supercritical fluids: A comparative study between methanol and ethanol, *Fuel Process. Technol.*, 102, 110 – 115, 2012
- Sapkale G. N., Patil S. M., Surwase U. S., Bhatbhage P. K., Supercritical fluid extraction -a review., *Int. J. Chem. Sci.*, 8(2), 729 – 743, 2010
- Sauceau M., Fages J., Common A., Nikitine C., Rodier E., New challenges in polymer foaming: A review of extrusion processes assisted by supercritical carbon dioxide, *Prog. Polym. Sci.*, 36(6), 749 – 766, 2011
- Schmitz F. P., Klesper E., Separation of oligomers and polymers by supercritical fluid chromatography, *J. Supercrit. Fluids*, 3, 29 – 48, 1990
- Schütz E., Supercritical fluids and applications – A patent review, *Chem. Eng. Technol.*, 30(6), 685 – 688, 2007
- Scrubis B., *Origanum dictamnus* L. a Greek native plant, *J. Ethnopharmacol.*, 1, 411 – 415, 1979

- Shi L. – E., Zhang Z. – L., Xing L. – Y., Yang D. – D., Guo Y. – P., Guo X. – F., Zhao L. – M., Tang Z. – X., Antioxidants extraction by supercritical CO<sub>2</sub>, *J. Med. Plants Res.*, 5(3), 300 – 308, 2011
- Señoráns F. J., Ibañez E., Analysis of fatty acids in foods by supercritical fluid chromatography, *Anal. Chim. Acta*, 465, 131 – 144, 2002
- Sivropoulou A., Papanikolaou E., Nikolaou C., Kokkini S., Lanaras T., Arsenakis M., Antimicrobial and Cytotoxic Activities of *Origanum* Essential Oils, *J. Agric. Food Chem.*, 44, 1202 – 1205, 1996
- Škerget M., Čretnik L., Knez Ž., Škrinjar M., Influence of the aromatic ring substituents on phase equilibria of vanillins in binary systems with CO<sub>2</sub>, *Fluid Phase Equilib.*, 231, 11 – 19, 2005
- Skoula M., Kamenopoulos S., *Origanum dictamnus* L. and *Origanum vulgare* L. subsp. *hirtum* (Link) Ietswaart: Traditional uses and production in Greece, in Proceedings of the IPGRI International Workshop on Oregano, 8-12 May 1996, CIHEAM, Valenzano (Bari), Italy, ed. Padulosi S., p. 26 – 32, 1997
- Skoula M., Gotsiou P., Naxakis G., Johnson C. B., A chemosystematic investigation on the mono- and sesquiterpenoids in the genus *Origanum* (Labiatae), *Phytochem.*, 52, 649 – 657, 1999
- Sovová H., Stateva R., Galushko A. A., High pressure equilibrium of menthol + CO<sub>2</sub>, *J. Supercrit. Fluids*, 41(1), 1 – 9, 2007
- de Sousa A. R. S., Calderone M., Rodier E., Fages J., Duarte C. M. M., Solubility of carbon dioxide in three lipid-based biocarriers, *J. Supercr. Fluids*, 39, 13 – 19, 2006
- Spilimbergo S., Luca G., Elvassore N., Bertuccio A., Effect of high-pressure gases on phase behaviour of solid lipids, *J. Supercrit. Fluids*, 38(3), 289 – 294, 2006
- Spiliotis N., Magoulas K., Tassios D., Prediction of the solubility of aromatic hydrocarbons in supercritical CO<sub>2</sub> with EoS<sup>E</sup> models, *Fluid Phase Equil.*, 102(2), 121 – 141, 1994
- Stamenic M., Zizovic I., Eggers R., Jaeger P., Heinrich H., Roj E., Ivanovic J., Skala D., Swelling of plant material in supercritical carbon dioxide, *J. Supercrit. Fluids*, 52, 125 – 133, 2010
- Tabernero A., del Valle E. M. M., Galán M. A., Supercritical fluids for pharmaceutical particle engineering: Methods, basic fundamentals and modeling, *Chem. Eng. Process.*, 60, 9 – 25, 2012
- Takahashi K., Polymer analysis by supercritical fluid chromatography, *J. Biosci. Bioeng.*, 116(2), 133 – 140, 2013



- Tan K. T., Lee K. T., A review on supercritical fluids (SCF) technology in sustainable biodiesel production: Potential and challenges, *Renew. Sust. Energy Rev.*, 15, 2452 – 2456, 2011
- Tandya A., Dehghani F., Foster N. R., Micronization of cyclosporine using dense gas techniques, *J. Supercrit. Fluids*, 37(3), 272 – 278, 2006
- Taylor L. T., Supercritical fluid chromatography for the 21st century, *J. Supercr. Fluids*, 47, 566 – 573, 2009
- Terpinc P., Abramovič H., A kinetic approach for evaluation of the antioxidant activity of selected phenolic acids, *Food Chem.*, 121(2), 366 – 371, 2010
- Tonthubthimthong P., Douglas P. L., Douglas S., Luewisutthichat W., Teppaitoon W., Pengsopa La-eid, Extraction of nimbin from neem seeds using supercritical CO<sub>2</sub> and a supercritical CO<sub>2</sub>-methanol mixture, *J. Supercrit. Fluids*, 30, 287 – 301, 2004
- Trivedi V., Bhomia R., Mitchell J. C., Coleman N. J., Douroumis D., Snowden M. J., Study of the effect of pressure on melting behavior of saturated fatty acids in liquid or supercritical carbon dioxide, *J. Chem. Eng. Data*, 58 (6), 1861–1866, 2013
- Tsakona S., Galanakis C. M., Gekas V., Hydro-ethanolic mixtures for the recovery of phenols from Mediterranean plant materials, *Food Bioprocess. Technol.*, 5, 1384 – 1393, 2012
- Tsimogiannis D., Oreopoulou V., Defining the role of flavonoid structure on cottonseed oil stabilization: Dstudy of A- and C- substitution, *J. Amer. Oil Chem. Soc.*, 84, 129 – 136, 2007
- Türk M., Kraska T., Experimental and theoretical investigation of the phase behavior of Naproxen in supercritical CO<sub>2</sub>, *J. Chem. Eng. Data*, 54, 1592 – 1597, 2009
- Türk M., Upper G., Hils P., Formation of composite drug-polymer particles by co precipitation during the rapid expansion of supercritical fluids, *J. Supercrit. Fluids*, 39(2), 253 – 263, 2006
- Uchida H., Yoshida M., Kojima Y., Yamazoe Y., Matsuoka M., Measurement and correlation of the solid-liquid-gas equilibria for the carbon dioxide + S-(+) ibuprofen and carbon dioxide +RS-((+)-ibuprofen systems, *J. Chem. Eng. Data*, 50, 11 – 15, 2005
- Uchida H., Kamijo T., Measurement and correlation of the solid-liquid-gas equilibria for carbon dioxide + normal chain saturated aliphatic hydrocarbon systems, *J. Supercrit. Fluids* 51(2), 136 – 141, 2009

- Uchida H., Kamijo T., Measurement and correlation of the solid-liquid-gas equilibria for carbon dioxide + octadecanoic acid (stearic acid) and carbon Dioxide + 1-octadecanol (stearyl alcohol) systems, *J. Chem. Eng. Data*, 55, 925 – 929, 2010
- Uddin S., Sarker Z. I., Ferdosh S., Akanda J. H., Easmin S., Bt Shamsudin S. H., Yunus, K. B., Phytosterols and their extraction from various plant matrices using supercritical carbon dioxide: a review. *J. Sci. Food Agric.*, 95, 1385 – 1394, 2015
- Vardanega R., Prado J. M., Meireles M. A. A., Adding value to agri-food residues by means of supercritical technology, *J. Supercrit. Fluids*, 96, 217 – 227, 2015
- Viganó J., Machado A P. da F., Martínez J., Sub- and supercritical fluid technology applied to food waste processing, *J. Supercrit. Fluids*, 96, 272 – 286, 2015
- Vokou D., Vareltzidou S., Katinakis P., Effects of aromatic plants on potato storage: sprout suppression and antimicrobial activity, *Agr. Ecosyst. Environ.*, 47, 223 – 235, 1993
- Voutsas E., Magoulas K., Tassios D., Universal mixing rule for cubic equations of state applicable to symmetric and asymmetric systems: Results with the Peng-Robinson equation of state, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 43, 6238 – 6246, 2004
- Voutsas E., Louli V., Boukouvalas C., Magoulas K., Tassios D., Thermodynamic property calculations with the universal mixing rule for EoS/G<sup>E</sup> models: Results with the Peng-Robinson EoS and a UNIFAC model, *Fluid Phase Equil.*, 241(1-2), 216 – 228, 2006
- Wang R. - Q., Ong T. - T., Tang W., Ng S. - C., Recent advances in pharmaceutical separations with supercritical fluid chromatography using chiral stationary phases, *Trends in Anal. Chem.*, 37, 83 – 100, 2012
- Wang S. - M., Ling Y. - C., Giang Y. - S., Forensic applications of supercritical fluid extraction and chromatography, *Forensic Sci. J.*, 2, 5 – 18, 2003
- Wang S., Guo Y., Chen C., Zhang J., Gong Y., Wang Y., Supercritical water oxidation of landfill leachate, *Waste Manage.*, 31, 2027 – 2035, 2011
- van Welie G. S. A, Diepen G. A. M., The P-T-x space model of the system ethylene-naphthalene (III), *Rec. Trav. Chim.*, 80(6), 673 – 680, 1961
- van Welie G. S. A, Diepen G. A. M., The solubility of naphthalene in supercritical ethane, *J. Phys. Chem.*, 67(4), 755 – 757, 1963
- White G. L., Lira C. T., Four-phase (solid–solid–liquid–gas) equilibrium of two ternary organic systems with carbon dioxide, in: Johnston K. P., Penninger J. M. L. (Eds.), *Supercrit. Fluid Sci. Technol.*, ACS Ser. 406, 111–120, 1989

- Wijngaard H., Hossain M. B., Rai D. K., Brunton N., Techniques to extract bioactive compounds from food by-products of plant origin, *Food Res. Int.*, 46, 505 – 513, 2012
- Wilken M., Fischer K., Gmehling J., Transitiometry: PVT – Scanning calorimetry for the simultaneous determination of thermal and mechanical properties, *Chem. Eng. Technol.*, 25(8), 779 – 784, 2002
- Wood C. D., Cooper A. I., DeSimone J. M., Green synthesis of polymers using supercritical carbon dioxide, *Curr. Opin. Solid St. M. Sci.*, 8, 325 – 331, 2004
- Xu L., Zhan X., Zeng Z., Chen R., Li H., Xie T., Wang S., Recent advances on supercritical fluid extraction of essential oils, *Afr. J. Pharm. Pharm.*, 5(9), 1196 – 1121, 2011
- Yakoumis I. V., Vlachos K., Kontogeorgis G. M., Coutsikos P., Kalospiros N. S., Tassios D., Kolisis F. N., Application of the LCVM model to systems containing organic compounds and supercritical carbon dioxide, *J. Supercrit. Fluids*, 9(2), 88 – 98, 1996
- Yamamoto S., Ohgaki K., Katayama T., Phase behavior of binary mixtures of Indole or Quinoxaline with CO<sub>2</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>, and CHF<sub>3</sub> in the critical region, *J. Supercrit. Fluids*, 2, 63 – 72, 1989
- Yau J. - S., Tsai F. - N., Solubility of carbon dioxide in phenanthrene and in pyrene, *J. Chem. Eng. Data*, 37, 295 – 297, 1992
- Yen H. - W., Yang S. - C., Chen C. - H., Jesisca, Chang J. - S., Supercritical fluid extraction of valuable compounds from microalgal biomass, *Biores. Technol.*, 184, 291 – 296, 2015
- Yoganathan R. B., Mammucari R., Foster N. R., Dense gas processing of polymers, *Polym. Rev.*, 50(2), 144 – 177, 2010
- Yue L., Xin X., Wang Z., Supercritical CO<sub>2</sub> extraction of essential oil from *Origanum Vulgare L.*: Experiments and mathematical modeling, *Separ. Sci. Technol.*, 48(4), 2170 – 2178, 2013
- Zabka M., Pavela R., Sumikova T., Medicinal and culinary herbs as environmentally safe inhibitors of dangerous toxinogenic plant and human fungal pathogens, *Afr. J. Microbiol. Res.*, 6(35), 6468 – 6475, 2012
- Zeković Z., Lepojevi Ž., Toli A., Modeling of the Thyme - Supercritical carbon dioxide extraction system. II. The influence of extraction time and carbon dioxide pressure, *Separ. Sci. Technol.*, 38(3), 541 – 552, 2003

Zeng D., Li R., Wang B., Xu J., Fang T., A review of transesterification from low-grade feedstocks for biodiesel production with supercritical methanol, *Russ. J. Appl. Chem.*, 87(8), 1176 – 1183, 2014

Zhang D., Cheung A., Lu B. C. - Y., Multiphase equilibria of binary and ternary mixtures involving solid phase(s) at supercritical-fluid conditions, *J. Supercrit. Fluids*, 5, 91 – 100, 1992

Zuknik M. H., Norulaini N. A. N., Omar A. K. M., Supercritical carbon dioxide extraction of lycopene: a review, *J. Food Eng.*, 112(4), 253 – 262, 2012

## **ΠΑΡΑΡΤΗΜΑΤΑ**

## ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ Ι – ΠΛΗΡΟΦΟΡΙΕΣ ΓΙΑ ΔΙΚΤΑΜΟ

### Π.Ι.1. ΣΥΛΛΟΓΗ - ΚΑΛΛΙΕΡΓΕΙΑ ΚΑΙ ΕΜΠΟΡΙΑ ΔΙΚΤΑΜΟΥ

Αρχικά συλλέγονταν άγριος δίκταμος, από ομάδες χωρικών με πρωτόγονο εξοπλισμό, οι οποίοι περιόδευαν ανά την Κρήτη για να βρουν και να εξασφαλίσουν άφθονο υλικό. Επειδή όμως το φυτό φύτευι κυρίως σε απόκρημνες περιοχές (χαράδρες ή γκρεμούς), οπότε η συλλογή του ήταν δύσκολη κι επικίνδυνη, και για εξάλειψη τυχόντων ατυχημάτων, άρχισε η συστηματική καλλιέργειά του περίπου το 1923 σε χωριά του Ρεθύμνου. Αργότερα η καλλιέργειά του εξαπλώθηκε αλματωδώς τόσο στο Ηράκλειο, όσο και σε άλλες περιοχές της Κρήτης, όπου κοντά στα 1935 η παραγωγή φτάνει στο μέγιστό της (10t το χρόνο), όμως ο πόλεμος του 1940 διέκοψε κάθε δραστηριότητα. Μετά τον πόλεμο οι κάτοικοι, κυρίως του Ηρακλείου, επέστρεψαν στην καλλιέργεια του φυτού, η οποία φτάνει τους 50t το χρόνο. Λίγο αργότερα ιδρύθηκε και συνεταιρισμός καλλιεργητών δίκταμου. Κοντά στα 1965 αναφέρεται ότι 24t είχαν εξαχθεί στο εξωτερικό. Η μέγιστη παραγωγή δίκταμου παρατηρείται τις δεκαετίες του '80 και του '90, με το 85% αυτής να εξαγεται (κυρίως σε Ιταλία, Γαλλία, Γερμανία, Αγγλία) και μόνο το 15% να καταλήγει στην εγχώρια αγορά. Με βάση τους Skoula and Kamenopoulos 1996 η παραγωγή καλλιεργούμενου δίκταμου έφτανε τους 25 με 33t το χρόνο στα μέσα της 10ετίας του '80, ενώ η τιμή ανά κιλό κυμαινόταν μεταξύ 800 και 2000δρχ. Τα επόμενα χρόνια η καλλιέργεια αρχίζει να ατονεί, καταλήγοντας στις μέρες μας να καλλιεργείται μόνο σε περιοχές του Ηρακλείου, ενώ κάποιες προσπάθειες να καλλιεργηθεί σε άλλες περιοχές της Ελλάδας (Ιωάννινα) δεν έδωσαν επιθυμητό αποτέλεσμα (Liolios et. al. 2010, Τεζιάς 2004). Βάσει μιας μελέτης που παρουσιάστηκε από το υπουργείο Αγροτικής Ανάπτυξης, η ετήσια παραγωγή δίκταμου τη 12ετία 2000 – 2011 παρουσιάζεται στον πίνακα ΠΙ1, όπου όντως γίνεται φανερή η συνεχής μείωση στην ποσότητα που συλλέγεται. Οι Skoula and Kamenopoulos 1996 αναφέρουν ως κύρια αιτία της ραγδαίας μείωσης της καλλιέργειας του φυτού την έλλειψη ενός οργανωμένου συστήματος marketing για τη διάθεση του βοτάνου.

**Πίνακας ΠΙ1:** Παραγόμενη ποσότητα δίκταμου τη 12ετία 2000 - 2011

| ΕΤΟΣ | ΕΚΤΑΣΗ<br>(στρέμματα) | ΠΑΡΑΓΩΓΗ<br>(τόνοι) | ΣΤΡΕΜΜΑΤΙΚΗ ΑΠΟΔΟΣΗ<br>(κιλά/στρ.) |
|------|-----------------------|---------------------|------------------------------------|
| 2000 | 150                   | 60.0                | 400                                |
| 2001 | 150                   | 50.0                | 333                                |
| 2002 | 150                   | 60.0                | 400                                |
| 2003 | 130                   | 40.0                | 308                                |
| 2004 | 150                   | 55.0                | 367                                |
| 2005 | 50                    | 20.0                | 400                                |
| 2006 | 40                    | 16.0                | 400                                |
| 2007 | 40                    | 16.0                | 400                                |
| 2008 | 40                    | 17.0                | 425                                |
| 2009 | 50                    | 20.0                | 400                                |
| 2010 | 41                    | 17.5                | 427                                |
| 2011 | 60                    | 26.0                | 433                                |

Το δίκταμο μπορεί να παραμένει για 4-5 χρόνια στο ίδιο χωράφι, όμως προτιμάται να επαναφυτεύεται κάθε Οκτώβριο, ενώ νέο δίκταμο προτιμάται να φυτεύεται Φλεβάρη ή Μάρτη. Η

φύτευση γίνεται σε φυτανάκια και οι απαιτήσεις σε νερό ποικίλουν ανάλογα με τη ξηρότητα του εδάφους (2 - 3 φορές την εβδομάδα). Συλλέγεται από 2 έως 4 φορές ανά καλλιεργητική περίοδο, με την πρώτη να γίνεται προς το τέλος Μαΐου, τη δεύτερη προς τα μέσα Ιουλίου και την τελευταία το Σεπτέμβριο. Συλλέγονται κυρίως οι ανθισμένες κορυφές και τα φύλλα του, πριν την πλήρη άνθιση, ενώ η συλλογή πρέπει πραγματοποιείται νωρίς το πρωί και όχι μετά από βροχερές μέρες, ούτως ώστε να μην καταστρέφεται το συλλεχθέν υλικό και να μην εξατμίζεται το αιθέριο έλαιό του (Liolios et al. 2010).

## Π.Ι.2. ΑΝΑΚΤΗΣΗ ΚΑΙ ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ ΑΙΘΕΡΙΟΥ ΕΛΑΙΟΥ ΚΑΙ ΕΚΧΥΛΙΣΜΑΤΩΝ ΔΙΚΤΑΜΟΥ

Οι φαρμακευτικές ιδιότητες του δίκταμου οφείλονται κυρίως στα συστατικά του αιθέριου ελαίου του, αλλά και των εκχυλισμάτων του. Εξαιτίας αυτής της διαπίστωσης, τα τελευταία χρόνια έχει πραγματοποιηθεί ένας σημαντικός αριθμός μελετών για τις ιδιότητες (αντιοξειδωτικές, αντιμικροβιακές, κυτταροτοξικές, φαρμακευτικές κτλ.) του δίκταμου.

Η κυριότερη μέθοδος παραλαβής του αιθέριου ελαίου του δίκταμου είναι η απόσταξη με υδρατμούς, όπου συνήθως χρησιμοποιείται συσκευή τύπου Clevenger (Scrubis 1979, Katsiotis et al. 1986, Economakis et al. 2005, Vokou et al. 1993, Chorianopoulos et al. 2004, Sivropoulou et al. 1996, Daferera et al. 2002, Perakis et al. 2010, Ntalli et al. 2010, Alexopoulos et al. 2011, Konstantopoulou et al. 1992, Liolios et al. 2009), με απόδοση που κυμαίνεται μεταξύ 1 και 4%. Η κυριότερη μέθοδος που έχει χρησιμοποιηθεί για την παραλαβή εκχυλισμάτων είναι η κλασική υγρή εκχύλιση με οργανικούς διαλύτες (Proestos et al. 2006 a, Kouri et al. 2007, Racanicci et al. 2004, Møller et al. 1999, Proestos et al. 2008, Møller et al. 2007, Tsakona et al. 2012, Chatzopoulou et al. 2010, Fokialakis et al. 2007, Zabka et al. 2012, Exarchou et al. 2013, Lagouri et al. 2010, Couladis et al. 2003, Chinou et al. 2007, Lagouri and Alexandri 2013), όπου έχουν χρησιμοποιηθεί ως διαλύτες η μεθανόλη, η αιθανόλη, το διχλωρομεθάνιο, ο οξικός αιθυλεστέρας, ο πετρελαϊκός αιθέρας, η ακετόνη, το εξάνιο και το νερό. Η απόδοση της διεργασίας είναι σαφώς μεγαλύτερη από την υδροαπόσταξη, κυρίως διότι εκτός από πτητικές, παραλαμβάνονται και πολλές άλλες ουσίες, όπως πολυφαινόλες, φαινολικά οξέα, λιπαρά οξέα, χλωροφύλλες κ.α. Επιπλέον, έχει μελετηθεί η υγρή εκχύλιση με χρήση υπερήχων ή μικροκυμάτων (Proestos et al. 2008, Proestos et al. 2006 b), όπου επιτεύχθηκε υψηλότερη απόδοση στην παραλαβή φαινολικών ουσιών σε αρκετά μικρότερο χρόνο λειτουργίας σε σχέση με την κλασική εκχύλιση, εκτός από την περίπτωση της χρήσης νερού ως διαλύτη στην εκχύλιση με υπερήχους. Τέλος, πρόσφατα έχει μελετηθεί η υπερκρίσιμη εκχύλιση (Perakis et al. 2010), όπου, εκτός των άλλων, βρέθηκε ότι η υπερκρίσιμη εκχύλιση είναι πιο αποδοτική από την υδροαπόσταξη και μάλιστα σε μικρότερο χρόνο λειτουργίας.

Τα εκχυλίσματα του δίκταμου έχουν μελετηθεί για την ικανότητά τους ως αντιοξειδωτικά. Πιο συγκεκριμένα, με τη μέθοδο της DPPH· μελετήθηκαν υδροαιθανολικά εκχυλίσματα του δίκταμου, τα οποία εμφάνισαν σημαντική δράση (Tsakona et al. 2012). Με την ίδια μέθοδο, μελετήθηκαν επίσης κι άλλα εκχυλίσματα με διαφορετικής πολικότητας οργανικούς διαλύτες και βρέθηκε ότι τα αιθανολικά εκχυλίσματα ήταν τα πιο δραστικά (Kouri et al. 2007). Σε παρόμοια μελέτη, αναφέρεται ότι τα υδατικά και τα μεθανολικά εκχυλίσματα του δίκταμου έχουν μέτρια αντιοξειδωτική δράση, με λίγο πιο δραστικά τα υδατικά (Lagouri and Alexandri 2013). Σε άλλη μελέτη, η σύγκριση μεταξύ υδατικών, μεθανολικών, αιθανολικών και ακετονικών εκχυλισμάτων του δίκταμου, έδειξε ότι τα μεθανολικά και τα υδατικά είναι πιο δραστικά στη δέσμευση ελευθέρων ριζών υδροξυλίου (μέθοδος ESR spintrapping) (Møller et al. 1999). Όσον αφορά την αντιοξειδωτική δράση των εκχυλισμάτων με βάση μεθόδους που εκτιμούν την

οξειδωση λιπαρών ουσιών, οι (Kouri et al. 2007, Lagouri et al. 2010, Møller et al. 1999) κατέληξαν στα ίδια προαναφερόμενα συμπεράσματα, δηλ. στη σημαντική δραστικότητα των εκχυλισμάτων και στην υπεροχή των αλκοολικών έναντι των υπολοίπων. Σε παρόμοια αποτελέσματα κατέληξαν και οι (Economou et al. 1991, Couladis et al. 2003), όπου και αυτοί μελέτησαν μεθανολικά εκχυλίσματα του φυτού. Αυτή η δραστικότητα των εκχυλισμάτων του δίκταμου αποδόθηκε από τους παραπάνω μελετητές στην αξιοσημείωτη περιεκτικότητά τους σε φαινολικές και πολυφαινολικές ενώσεις, οι οποίες θεωρείται ότι έχουν ισχυρές αντιοξειδωτικές ιδιότητες. Είναι πάντως αξιοσημείωτο ότι το αιθέριο έλαιο του δίκταμου δεν έχει μελετηθεί για την αντιοξειδωτική του δράση.

Αντιθέτως, η αντιμικροβιακή - αντιβακτηριακή δράση του αιθέριου ελαίου και των εκχυλισμάτων του δίκταμου έχει μελετηθεί από ένα σημαντικό αριθμό μελετητών. Αναλυτικότερα, το αιθέριο έλαιο έχει βρεθεί ότι έχει αξιοσημείωτη δράση εναντίον μικροοργανισμών θετικών κατά Gram (όπως είναι ο *Staphylococcus aureus*, η *Listeria monocytogenes*, ο *Bacillus subtilis*, ο *Bacillus cereus*) (Sivropoulou et al. 1996, Chorianoopoulos et al. 2004, Alexopoulos et al. 2011), ενώ η δράση του εναντίον μικροοργανισμών αρνητικών κατά Gram (όπως είναι η *Escherichia coli*, η *Salmonella typhimurium*, η *Salmonella enteritidis*, η *Pseudomonas aeruginosa* *Rhizobium leguminosarium*) βρέθηκε ότι δεν είναι το ίδιο σημαντική (Sivropoulou et al. 1996, Chorianoopoulos et al. 2004). Σε άλλη μελέτη, το αιθέριο έλαιο - προερχόμενο είτε από άγριο δίκταμο είτε από καλλιεργημένο - ελέγχθηκε για τη δράση του εναντίον των βακτηρίων (*Streptococcus mutans*, *Streptococcus viridians*, *Klebsiella pneumoniae*, *Enterobacter cloacae*) και αναφέρεται ότι έχει σχετική δραστικότητα σε όλα τα εξεταζόμενα βακτήρια (Liolios et al. 2009).

Το αιθέριο έλαιο έχει μελετηθεί επίσης για δραστικότητα εναντίον φυτοπαθογόνων μικροοργανισμών. Συγκεκριμένα έχει βρεθεί ότι έχει υψηλή δραστικότητα εναντίον του *Erwinia carotovora* (που αναπτύσσεται σε πατάτες αλλά και σε μεγάλο αριθμό λαχανικών) (Vokou et al. 1993) καθώς και εναντίον του *Clavibacter michiganensis* (που αναπτύσσεται σε ντομάτες) (Daferera et al. 2003).

Η αντιμυκητιακή δράση του αιθέριου ελαίου του δίκταμου έχει ελεγχθεί εναντίον τριών μυκήτων στους οποίους οφείλονται διάφορες παθήσεις στον άνθρωπο: *Candida albicans*, *Candida tropicalis* και *Candida glabrata*, όπου βρέθηκε ότι έχουν συγκριτικά καλή δραστικότητα (Liolios et al. 2009). Επιπλέον βρέθηκε ότι το αιθέριο έλαιο του δίκταμου έχει πολύ σημαντική δράση εναντίον της ανάπτυξης φυτοπαθογόνων μυκήτων, όπως είναι ο *Botrytis cinerea* και ο *Fusarium solani* (Daferera et al. 2003). Σε άλλη μελέτη παρατηρήθηκε ότι το αιθέριο έλαιο του δίκταμου ανέσπλη πλήρως την ανάπτυξη του επίσης φυτοπαθογόνου μύκητα *Penicillium digitatum* (Daferera et al. 2000).

Παρόμοιες αντιμικροβιακές και αντιμυκητιακές ιδιότητες έχουν παρατηρηθεί και σε εκχυλίσματα του δίκταμου. Πιο αναλυτικά, οι (Zabka et al. 2012) ανακάλυψαν ότι το μεθανολικό εκχύλισμα του δίκταμου είχε τη δυνατότητα να αναστείλει την ανάπτυξη έξι μυκήτων (*Penicillium brevicompactum*, *Penicillium expansum*, *Aspergillus flavus*, *Aspergillus fumigates*, *Fusarium oxysporum*, *Fusarium verticillioides*) και μάλιστα χρησιμοποιώντας σχετικά χαμηλή δόση. Σε ανάλογη μελέτη οι (Proestos et al. 2006 a) χρησιμοποίησαν μεθανολικά εκχυλίσματα του δίκταμου για να ελέγξουν την αντιβακτηριακή δραστικότητά τους. Η εργασία τους κατέληξε στο γεγονός ότι το συγκεκριμένο εκχύλισμα έχει σημαντική δράση εναντίον της *Listeria monocytogenes*, σχετικά καλή δράση εναντίον του *Staphylococcus aureus*, ενώ η δραστικότητά του εναντίον των *Escherichia coli*, *Bacillus cereus*, *Pseudomonas putida* ήταν χαμηλή. Οι (Fokialakis et al. 2007) μελέτησαν τη δράση διχλωρομεθανολικού και μεθανολικού εκχυλίσματος του δίκταμου ενάντια σε στελέχη μικροοργανισμών που ευθύνονται για τις ασθένειες ελονοσία και λείσμανίαση, και παρατήρησαν ότι το διχλωρομεθανολικό εκχύλισμα έχει αξιοπρόσεκτη δράση εναντίον του βακτηρίου της λείσμανίασης αλλά όχι τόσο εναντίον του βακτηρίου της ελονοσίας, ενώ το μεθανολικό εκχύλισμα είχε σχετικά χαμηλή δραστικότητα. Οι Stamatis et al. 2003 μελέτησαν το μεθανολικό εκχύλισμα εναντίον 15 στελεχών του



*Helicobacter pilori* που απομονώθηκαν από αντίστοιχους ασθενείς, και παρατήρησαν ότι η μικρότερη απαιτούμενη συγκέντρωση για ανάσχεση της ανάπτυξης του βακτηρίου ήταν σημαντικά μεγαλύτερη από ότι ενός κοινώς χρησιμοποιούμενου αντιβιοτικού (κλαρυθρομυκίνη), θεωρούν όμως ότι τα αποτελέσματά τους καταδεικνύουν μια μέτρια δραστικότητα του εκχυλίσματος.

Άλλες μελέτες έδειξαν ότι το αιθέριο έλαιο έχει παρασιτοκτόνα και εντομοκτόνα δράση. Συγκεκριμένα οι (Ntalli et al. 2010) παρατήρησαν ότι το αιθέριο έλαιο είναι αρκετά τοξικό για το *Meloidogynein cognita* (νηματώδες παράσιτο των ριζών) προκαλώντας παράλυση νεαρών παρασίτων ακόμη και με σχετικά μικρή δόση, ενώ οι Konstantopoulou et al. 1992 μελέτησαν τη δραστικότητα εναντίον της *Drosophila auraria* (μύγα), όπου βρήκαν ότι το αιθέριο έλαιο έχει μέτρια θανατηφόρο δράση τόσο για τις ενήλικες μύγες όσο και για τα αυγά και τις προνύμφες τους.

Τέλος, αναφέρεται ότι έχει γίνει και μια μελέτη για την κυτταροτοξική ικανότητα εκχυλισμάτων του δίκταμου. Πιο συγκεκριμένα οι (Chinou et al. 2007) βρήκαν ότι το διχλωρομεθανικό κλάσμα του αιθανολικού εκχυλίσματος του δίκταμου έχει σημαντική δράση εναντίον ορισμένων καρκινικών κυττάρων, ενώ αποδείχθηκε ότι το αρχικό αιθανολικό εκχύλισμα δεν παρουσίασε καμία δραστικότητα.

### Π.Ι.3 ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ ΠΑΡΑΡΤΗΜΑΤΟΣ

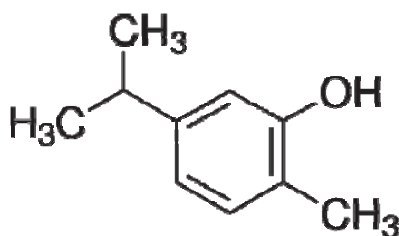
- Chatzopoulou A., Karioti A., Gousiadou C., Vivancos V. L., Kyriazopoulos P., Golegou S., Skaltsa H., Depsides and other polar constituents from *Origanum dictamnus* L. and their in vitro antimicrobial activity in clinical strains, *J. Agric. Food Chem.*, 58, 6064 – 6068, 2010
- Chinou I., Liolios C., Moreau D., Roussakis C., Cytotoxic activity of *Origanum dictamnus*, *Fitoterapia*, 78, 342 – 344, 2007
- Couladis M., Tzakou O., Verykokidou E., Harvala C., Screening of some Greek aromatic plants for antioxidant activity, *Phytother. Res.*, 17, 194 – 195, 2003
- Daferera D. J., Ziogas B. N., Polissiou M. G., GC-MS Analysis of Essential Oils from Some Greek Aromatic Plants and Their Fungitoxicity on *Penicillium digitatum*, *J. Agric. Food Chem.*, 48, 2576 – 2581, 2000
- Exarchou V., Takis P. G., Malouta M., Vervoort J., Karali E., Troganis A. N., Four new depsides in *Origanum dictamnus* methanol extract, *Phytochem. Letters*, 6, 46 – 52, 2013
- Fokialakis N., Kalpoutzakis E., Tekwani B. L., Khan S. I., Kobaisy M., Skaltsounis A. L., Duke S. O., Evaluation of the antimalarial and antileishmanial activity of plants from the Greek island of Crete, *J. Nat. Med.*, 61, 38 – 45, 2007
- Kouri G., Tsimogiannis D., Bardouki H., Oreopoulou V., Extraction and analysis of antioxidant components from *Origanum dictamnus*, *Innov. Food Sci. Emerg. Technol.*, 8(2), 155 – 162, 2007
- Lagouri V., Bantouna A., Stathopoulos P., A comparison of the antioxidant activity and phenolic content of nonpolar and polar extracts obtained from four endemic *Lamiaceae* species grown in Greece, *J. Food Process. Pres.*, 34, 872 – 886, 2010
- Lagouri V., Alexandri G., Antioxidant properties of Greek *O. dictamnus* and *R. officinalis* methanol and aqueous Extracts – HPLC determination of phenolic acids, *Int. J. Food Prop.*, 16, 549 – 562, 2013
- Møller J. K. S., Madsen H. L., Aaltonen T., Skibsted L. H., Dittany (*Origanum dictamnus*) as a source of water-extractable antioxidants, *Food Chem.*, 64, 215 – 219, 1999

- Møller J. K. S., Catharino R. R., Eberlin M. N., Electrospray ionization mass spectrometry fingerprinting of essential oils: Spices from the Labiatae family, *Food Chem.*, 100, 1283 – 1288, 2007
- Proestos C., Boziaris I.S., Nychas C.- J. E., Komaitis M., Analysis of flavonoids and phenolic acids in Greek aromatic plants: Investigation of their antioxidant capacity and antimicrobial activity, *Food Chem.*, 95, 664 – 671, 2006 a
- Proestos C., Komaitis M., Ultrasonically assisted extraction of phenolic compounds from aromatic plants: comparison with conventional extraction technics, *J. of Food Quality*, 29, 567 – 582, 2006 b
- Proestos C., Komaitis M., Application of microwave-assisted extraction to the fast extraction of plant phenolic compounds, *LWT*, 41, 652 – 659, 2008
- Racan Ricci A. M. C., Danielsen B., Menten J. F. M., Regitano-d'Arce M. A. B., Skibsted L. H., Antioxidant effect of dittany (*Origanum dictamnus*) in pre-cooked chicken meat balls during chill-storage in comparison to rosemary (*Rosmarinus officinalis*), *Eur. Food Res. Technol.*, 218, 521 – 524, 2004
- Tsakona S., Galanakis C. M., Gekas V., Hydro-ethanolic mixtures for the recovery of phenols from Mediterranean plant materials, *Food Bioprocess. Technol.*, 5, 1384 – 1393, 2012
- Vokou D., Varelzidou S., Katinakis P., Effects of aromatic plants on potato storage: sprout suppression and antimicrobial activity, *Agr., Ecosyst. Environ.*, 27, 223 – 235, 1993
- Zabka M., Pavela R., Sumikova T., Medicinal and culinary herbs as environmentally safe inhibitors of dangerous toxinogenic plant and human fungal pathogens, *Afr. J. Microbiol. Res.*, 6(35), 6468 – 6475, 2012

## ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ ΙΙ – ΚΥΡΙΑ ΑΝΤΙΟΞΕΙΔΩΤΙΚΑ ΤΟΥ ΔΙΚΤΑΜΟΥ

### Π.ΙΙ.1 ΚΑΡΒΑΚΡΟΛΗ

Η καρβακρόλη είναι ένα φαινολικό μονοτερπενοειδές (phenolicmonoterpenoid) (σχήμα Π.1), που αποτελεί παράγωγο του μονοτερπενίου *p*-κουμένιο. Η καθαρή καρβακρόλη είναι ένα διαφανές υγρό, με σχετικά ευχάριστη, πικάντικη οσμή, που θυμίζει τη ρίγανη. Αποτελεί ένα από τα κυριότερα συστατικά των αιθέριων ελαίων μερικών βοτάνων της οικογένειας Labiatae (Kokkini and Vokou 1989, Karousou and Kokkini 2003, Figueredo et al. 2012, de Vincenzi et al. 2004). Διάφορες μελέτες έχουν δείξει ότι η καθαρή καρβακρόλη έχει κυρίως αντιμικροβιακή δράση, ενώ έχει βρεθεί ότι έχει και ήπια αντιοξειδωτική, κυτταροτοξική και εντομοκτόνα δράση (ενδεικτικά αναφέρονται: Kordali et al. 2008, Bagamboula et al. 2004, Safaei-Chomi et al. 2009, Perez-Alfonso et al. 2012, Nostro and Papalia 2012, Aeschbach et al. 1994, Yanishlieva et al. 1999, Mastelić et al. 2008). Πολλοί μελετητές αναφέρουν ότι οι ιδιότητες των αιθέριων ελαίων (αντιοξειδωτική, αντιμικροβιακή, εντομοκτόνα δράση κτλ.), οφείλονται εν μέρει και στο γεγονός της παρουσίας της καρβακρόλης σε αυτά.



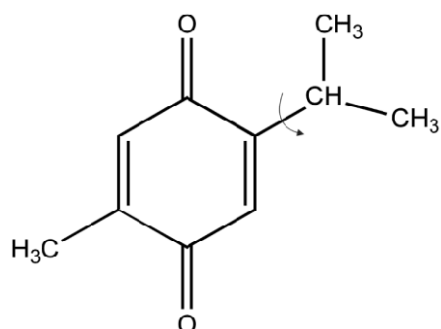
**Σχήμα Π.1:** Μοριακή δομή της καρβακρόλης

Η καρβακρόλη χρησιμοποιείται ως πρόσθετο σε τρόφιμα και καλλυντικά είτε σε καθαρή μορφή είτε σε συνδυασμό με άλλα πρόσθετα είτε ως συστατικό αιθέριων ελαίων, ενώ μπορεί να χρησιμοποιηθεί και σε καινοτόμες μορφές συσκευασίας τροφίμων, όπως είναι τα φιλμ επικάλυψης (Guarda et al. 2011).

### Π.ΙΙ.2 ΘΥΜΟΚΙΝΟΝΗ

Η θυμοκινόνη είναι επίσης ένα φαινολικό μονοτερπένιο (σχήμα Π.2), και ανήκει στην κατηγορία των βενζοκινονών. Αποτελεί το κυριότερο συστατικό του αιθέριου ελαίου των σπόρων του φυτού *Nigella Sativa* (Hajhashemi et al. 2004, Ali and Blunden 2003, Lutterodt et al. 2010, Piras et al. 2013). Επίσης απαντάται στο αιθέριο έλαιο και σε εκχυλίσματα και άλλων βοτάνων (savory: Mastelić and Jerković 2003, Grosso et al. 2009, dittany: Skoula et al. 1999). Διάφορες μελέτες έχουν δείξει ότι η καθαρή θυμοκινόνη έχει αντιοξειδωτικές, αντιφλεγμονώδεις, και εν γένει θεραπευτικές και φαρμακευτικές ιδιότητες (Severina et al. 2013, Gali-Muhtazib et al. 2006, Schneider-Stock et al. 2014).

Η θυμοκινόνη, ως συστατικό του αιθέριου ελαίου των σπόρων του φυτού *Nigella Sativa*, χρησιμοποιείται σε έναν πολύ μεγάλο αριθμό εφαρμογών. Όπως π.χ. ως μπαχαρικό στη μεσογειακή κουζίνα και στην παραδοσιακή ιατρική των χωρών της Μεσογείου (Pagola et al. 2004), ενώ θεωρείται ότι είναι μια ουσία που μπορεί να χρησιμοποιηθεί στη θεραπεία κατά του καρκίνου (Abukhader 2013, Woo et al. 2012, Banerjee et al. 2010, Edris 2009).



**Σχήμα Π.2:** Μοριακή δομή της θυμοκινόνης

### Π.ΙΙ.3 ΡΟΣΜΑΡΙΝΙΚΟ ΟΞΥ

Το ροσμαρινικό οξύ είναι μια διφαινολική ένωση, και συγκεκριμένα ένας εστέρας του καφεϊκού οξέος (σχήμα Π.3), ο οποίος βιοσυντίθεται από τα αμινοξέα φαινυλαλανίνη και τυροσίνη. Απαντάται σε αρκετά μεγάλο αριθμό βοτάνων (Petersen and Simmonds 2003, Saltas et al. 2013, Shekarchi et al. 2012), ενώ το όνομα της ένωσης προέρχεται από το επιστημονικό όνομα του δενδρολίβανου (*Rosmarinus officinalis*), καθώς είναι το φυτό από το οποίο απομονώθηκε για πρώτη φορά (Petersen and Simmonds 2003).

Το καθαρό ροσμαρινικό οξύ έχει αποδειχθεί ότι έχει αντιοξειδωτικές, αντιβακτηριακές, αντιϊικές και αντιφλεγμονώδεις ιδιότητες (Koleva et al. 2002, Saltas et al. 2013, Petersen and Simmonds 2003). Στη διεθνή βιβλιογραφία αναφέρεται ότι το ροσμαρινικό οξύ (είτε καθαρό είτε ως συστατικό φυτικού εκχυλίσματος) μπορεί να χρησιμοποιηθεί για την αντιμετώπιση διαφόρων ασθενειών, όπως είναι το Αλτσχάϊμερ και προβλήματα μνήμης, διάφορες μορφές καρκίνου, νεφροπάθειες, καρδιοπάθειες κ.α. (Bulgakov et al. 2012, Ngo et al. 2011, Peng et al. 2007, Tavafi 2013, Ferreira et al. 2013, Kelsey et al. 2010).

### Π.ΙΙ.4 ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ ΠΑΡΑΡΤΗΜΑΤΟΣ ΙΙ

- Abukhader M. M., Thymoquinone in the clinical treatment of cancer: Fact or fiction?, *Phcog. Rev.*, 7(14), 117 – 120, 2013
- Aeschbach R., Löliger J., Scott B. C., Murcia A., Butler J., Halliwell B., Aruoma O., Antioxidant actions of thymol, carvacrol, 6-zingerone and hydroxytyrosol, *Food Chem. Toxicol.*, 32(1), 31 – 36, 1994
- Ali B. H., Blunden G., Pharmacological and toxicological properties of *Nigella sativa*, *Phytother. Res.*, 17(4), 299 – 304, 2003
- Banerjee S., Padhye S., Azmi A., Wang Z., Philip P. A., Kucuk O., Sarkar F. H., Mohammad R. M., Review on molecular and therapeutic potential of thymoquinone in cancer, *Nutr. Cancer*, 62(7), 938 – 946, 2010
- Bagamboula C. F., Uyttendaele M., Debevere J., Inhibitory effect of thyme and basil essential oils, carvacrol, thymol, estragol, linalool and p-cymene towards *Shigella sonnei* and *S. flexneri*, *Food Microbiol.*, 21, 32 – 44, 2004
- Bulgakov V. P., Inyushkina Y. V., Fedoreyev S. A., Rosmarinic acid and its derivatives: biotechnology and applications, *Crit. Rev. Biotechnol.*, 32(3), 203 – 217, 2012

- Edris A. E., Anti-cancer properties of *Nigella* ssp. essential oils and their major constituents: thymoquinone and beta-elemene, *Curr. Clin. Pharmacol.*, 4(1), 43 – 46, 2009
- Ferreira L. G., Celotto A. C., Capellini V. K., Albuquerque A. A. S., de Nadai T. R., de Carvalho M. T. M., Evora P. R. B., Is rosmarinic acid underestimated as an experimental cardiovascular drug? *Acta Cir. Bras.*, 28(suppl 1), 83 – 87, 2013
- Figueredo G., Ünver A., Chalchat J. C., Arslan A., Özcan M. M., A research on the composition of essential oil isolated from some aromatic plants by microwave and hydrodistillation, *J. Food Biochem.*, 36(3), 334 – 343, 2012
- Gali-Muhtasib H., Roesner A., Schneider-Stock R., Thymoquinone: a promising anti-cancer drug from natural sources, *Int. J. Biochem. Cell Biol.*, 38(8), 1249 – 1253, 2006
- Grosso C., Figueiredo A. C., Burillo J., Mainar A. M., Urieta J. S., Barroso J. G., Coelho J. A., Palavra A. M., Enrichment of the thymoquinone content in volatile oil from *Satureja montana* using supercritical fluid extraction, *J. Sep. Sci.*, 32(2), 328 – 334, 2009
- Guarda A., Rubilar J. F., Miltz J., Galotto M. J., The antimicrobial activity of microencapsulated thymol and carvacrol, *Int. J. Food Microbiol.*, 146(2), 144 – 150, 2011
- Hajhashemi V., Ghannadi A., Jafarabadi H., Black cumin seed essential oil, as a potent analgesic and antiinflammatory drug, *Phytother. Res.*, 18(3), 195 – 199, 2004
- Karousou R., Kokkini S., The genus *Origanum* (Labiatae) in Crete: distribution and essential oils, *Bocconea*, 16(2), 717 – 721, 2003
- Kelsey N. A., Wilkins H. M., Linseman D. A., Nutraceutical antioxidants as novel neuroprotective agents, *Molecules*, 15, 7792 – 7814, 2010
- Kokkini S., Vokou D., Carvacrol-rich plants in Greece, *Flavour Fragr. J.*, 4(1), 1 – 7, 1989
- Koleva I. I., van Beek T. A., Linssen J. P. H., de Groot A., Evstatieva L. N., Screening of plant extracts for antioxidant activity: a comparative study on three testing methods, *Phytochem. Anal.*, 13, 8 – 17, 2002
- Kordali S., Cakir A., Ozer H., Cakmakci R., Kesdek M., Mete E., Antifungal, phytotoxic and insecticidal properties of essential oil isolated from Turkish *Origanum acutidens* and its three components, carvacrol, thymol and p-cymene, *Biores. Technol.*, 99, 8788 – 8795, 2008
- Lutterodt H., Luther M., Slavin M., Yin J., Parry J., Gao J., Yu L., Fatty acid profile, thymoquinone content, oxidative stability, and antioxidant properties of cold-pressed black cumin seed oils, *LWT-Food Sci. Technol.*, 43(9), 1409-1413, 2010
- Mastelić J., Jerković I., Gas chromatography–mass spectrometry analysis of free and glycoconjugated aroma compounds of seasonally collected *Satureja montana* L, *Food Chem.*, 80(1), 135 – 140, 2003
- Mastelić J., Jerković I., Blažević I., Poljak-Blaži M., Borović S., Ivančić-Baće I., Smrečki V., Žerković N., Bričić-Kostić K., Vikić-Topić D., Müller N., Comparative study on the antioxidant and biological activities of carvacrol, thymol, and eugenol derivatives, *J. Agric. Food Chem.*, 56(11), 3989 – 3996, 2008
- Ngo S. N., Williams D. B., Head R. J., Rosemary and cancer prevention: preclinical perspectives, *Crit. Rev. Food Sci. Nutr.*, 51(10), 946 – 954, 2011
- Nostro A, Papalia T., Antimicrobial activity of carvacrol: Current progress and future perspectives, *Recent Pat. Antiinfect. Drug Discov.*, 7(1), 28 – 35, 2012

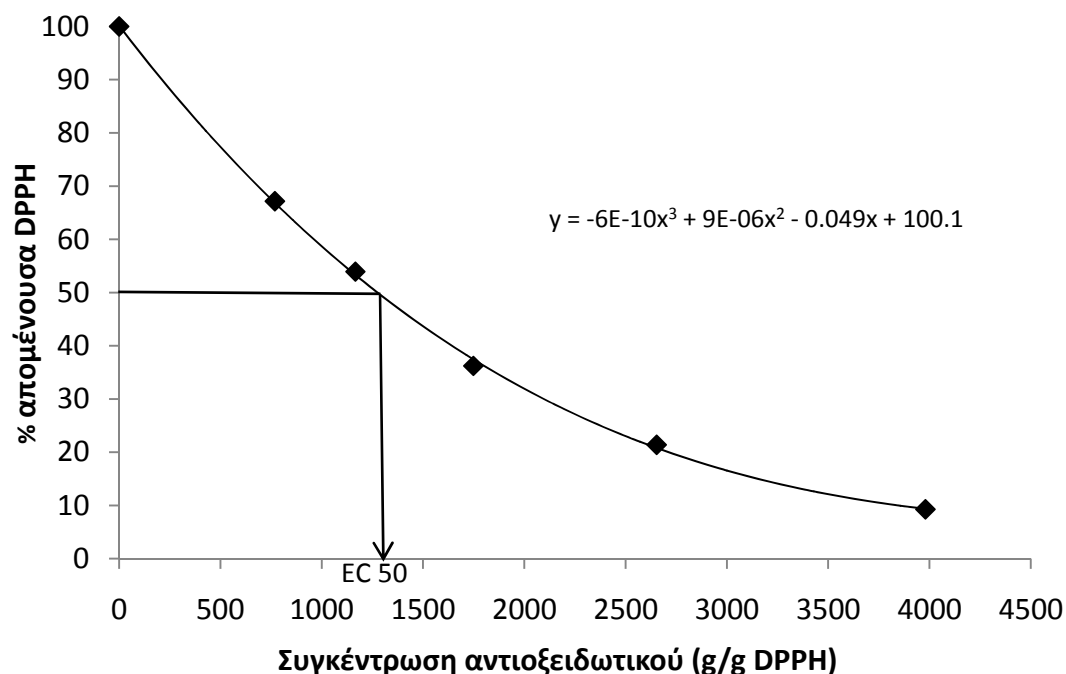
- Pagola S., Benavente A., Raschi A., Romano E., Molina M. A., Stephens P. W., Crystal structure determination of thymoquinone by high-resolution X-ray powder diffraction, *AAPS Pharm Sci Tech*, 5(2), article 28, 2004
- Peng C. - H., Su J. - D., Chyau C. - C., Sung T. - Y., Ho S. - S., Peng C. - C., Peng R. Y., Supercritical fluid extract of rosemary leaves exhibit potent anti-inflammation and anti-tumor effects, *Biosci. Biotechnol. Biochem.*, 71(9), 2223 - 2232, 2007
- Pérez-Alfonso C. O., Martínez-Romero D., Zapata P. J., Serrano M., Valero D., Castillo S., The effects of essential oils carvacrol and thymol on growth of *Penicillium digitatum* and *P. italicum* involved in lemon decay, *Int. J. Food Microbiol.*, 158, 101 - 106, 2012
- Petersen M., Simmonds M. S., Rosmarinic acid, *Phytochem.*, 62(2), 121 - 125, 2003
- Piras A., Rosab A., Marongiu B., Porcedda S., Falconieri D., Dessib M. A., Ozcelik B., Koca U., Chemical composition and in vitro bioactivity of the volatile and fixed oils of *Nigella sativa* L. extracted by supercritical carbon dioxide, *Ind. Crops Prod.*, 46, 317-323, 2013
- Safaei-Ghomi J., Ebrahimabadi A. H., Djafari-Bidgoli Z., Batooli H., GC/MS analysis and in vitro antioxidant activity of essential oil and methanol extracts of *Thymus caramanicus* Jalas and its main constituent carvacrol, *Food Chem.*, 115, 1524 - 1528, 2009
- Saltas D., Pappas C. S., Daferera D., Tarantilis P. A., Polissiou M. G., Direct determination of rosmarinic acid in Lamiaceae herbs using diffuse reflectance infrared Fourier transform spectroscopy (DRIFTS) and chemometrics, *J. Agric. Food Chem.*, 61(13), 3235 - 3241, 2013
- Schneider-Stock R., Fakhoury I. H., Zaki A. M., El-Baba C. O., Gali-Muhtasib H. U., Thymoquinone: fifty years of success in the battle against cancer models, *Drug Discov. Today*, 19(1), 18 - 30, 2014
- Severina I. I., Severin F. F., Korshunova G. A., Sumbatyan N. V., Ilyasova T. M., Simonyan R. A., Rogov A. G., Trendeleva T. A., Zvyagilskaya R. A., Dugina V. B., Domnina L. V., Fetisova E. K., Lyamzaev K. G., Vysokikh M. Y., Chernyak B. V., Skulachev M. V., Skulachev V. P., Sadovnichii V. A., In search of novel highly active mitochondria-targeted antioxidants: Thymoquinone and its cationic derivatives, *FEBS Lett.*, 587, 2018 - 2024, 2013
- Shekarchi M., Hajimehdipoor H., Saeidnia S., Gohari A. R., Hamedani M. P., Comparative study of rosmarinic acid content in some plants of Labiatae family, *Phcog. Rev.*, 8(29), 37 - 41, 2012
- Skoula M., Gotsiou P., Naxakis G., Johnson C. B., A chemosystematic investigation on the mono- and sesquiterpenoids in the genus *Origanum* (Labiatae), *Phytochem.*, 52, 649 - 657, 1999
- Tavafi M., Diabetic nephropathy and antioxidants, *J. Nephropathol.*, 2(1), 20 - 27, 2013
- Woo C. C., Kumar A. P., Sethi G., Tan K. H. B., Thymoquinone: Potential cure for inflammatory disorders and cancer, *Biochem. Pharmacol.*, 83(4), 443 - 445, 2012
- Yanishlieva N., Marinova E., Gordon M. H., Raneva V. G., Antioxidant activity and mechanism of action of thymol and carvacrol in two lipid systems, *Food Chem.*, 64(1), 59 - 66, 1999
- De Vincenzi M., Stamatii A., De Vincenzi A., Silano M., Constituents of aromatic plants: carvacrol, *Fitoterapia*, 75, 801 - 804, 2004

## ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ ΙΙΙ - ΥΠΟΛΟΓΙΣΜΟΣ ΔΕΙΚΤΩΝ ΜΕΤΡΗΣΗΣ ΑΝΤΙΟΞΕΙΔΩΤΙΚΗΣ ΔΡΑΣΗΣ

### ΠΙΙΙ.1 ΔΕΙΚΤΗΣ EC<sub>50</sub> (ΜΕΘΟΔΟΣ ΕΛΕΥΘΕΡΗΣ ΡΙΖΑΣ DPPH\*)

Ο δείκτης EC<sub>50</sub> χρησιμοποιείται ως ένδειξη αντιοξειδωτικής δράσης σε έναν ευρύ αριθμό μεθόδων μέτρησης της αντιοξειδωτικής δράσης. Στη μέθοδο ελεύθερης ρίζας DPPH\* υπολογίζεται με βάση την παρακάτω διαδικασία.

Αφού τοποθετηθεί το προς εξέταση δείγμα στο φασματοφωτόμετρο, μπορεί να καταγραφεί ανά τακτά χρονικά διαστήματα η απορρόφηση του δείγματος. Η καταγραφή ολοκληρώνεται όταν δεν παρατηρείται μεταβολή της απορρόφησης με το χρόνο (ουσιαστικά έχει ολοκληρωθεί η αντίδραση του αντιοξειδωτικού με τη ρίζα). Τότε καταγράφεται η τιμή της τελικής απορρόφησης. Στη συνέχεια, και με βάση μια καμπύλη αναφοράς που έχει υπολογιστεί με διαλύματα διαφορετικής συγκέντρωσης της ελεύθερης ρίζας, υπολογίζεται η συγκέντρωση της ελεύθερης ρίζας που δεν έχει αντιδράσει με το αντιοξειδωτικό και καθορίζεται το ποσοστό % της απομένουσας ρίζας στο εξεταζόμενο δείγμα. Η ίδια διαδικασία επαναλαμβάνεται για όλες τις συγκεντρώσεις αντιοξειδωτικού που έχουν σχεδιαστεί να μετρηθούν. Ακολούθως, κατασκευάζεται διάγραμμα συγκέντρωσης αντιοξειδωτικού - % ποσοστό απομένουσας ρίζας (σχ. Π.4), απ' όπου, με τη βοήθεια κατάλληλης γραμμής τάσης, υπολογίζεται η συγκέντρωση αντιοξειδωτικού που απαιτείται ούτως ώστε να δεσμευτεί το 50% της ελεύθερης ρίζας (ή να μην αντιδράσει το 50% αυτής). Η παραπάνω διαδικασία ακολουθείται για τη μέτρηση της αντιοξειδωτικής δράσης με βάση τη μέθοδο DPPH\* όλων των εκχυλισμάτων που προκύπτουν κατά τη πειραματική διαδικασία της παρούσας εργασίας.



**Σχήμα Π.4:** Γραφικός προσδιορισμός του δείκτη EC<sub>50</sub> με βάση το διάγραμμα συγκέντρωσης αντιοξειδωτικού και αντίστοιχης % απομένουσας ρίζας

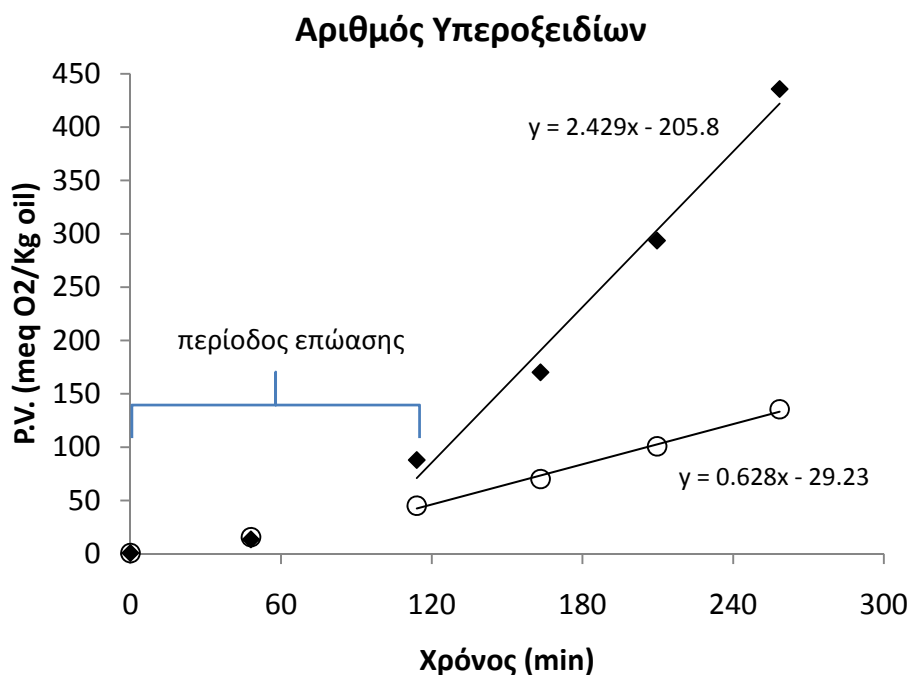
## ΠΙΙΙ.2 ΑΡΙΘΜΟΣ ΥΠΕΡΟΞΕΙΔΙΩΝ

Ο Αριθμός Υπεροξειδίων (PeroxideValuePV), είναι ένας δείκτης ο οποίος αποτελεί ένδειξη του βαθμού οξειδωσης ενός ελαίου. Ο προσδιορισμός του αριθμού υπεροξειδίων βασίζεται σε μια ιωδομετρική μέθοδο, όπου το εκλυόμενο ιώδιο ( $I_2$ ) της αντίδρασης οξειδοαναγωγής των υδροπεροξειδίων με ιόντα ιωδίου, δεσμεύεται με θειοθειικό νάτριο ( $Na_2S_2O_3$ ). Με βάση την ποσότητα θειοθειικού νατρίου που καταναλώθηκε υπολογίζεται ο αριθμός υπεροξειδίων από την παρακάτω εξίσωση:

$$PV = \frac{(A - B) \cdot N \cdot 1000}{m}$$

όπου A είναι η ποσότητα σε ml του θειοθειικού νατρίου που καταναλώθηκε για τη δέσμευση του ιωδίου, B η ποσότητα του θειοθειικού νατρίου που καταναλώθηκε σε λευκό προσδιορισμό, N η κανονικότητα του διαλύματος του θειοθειικού νατρίου και m η μάζα του δείγματος ελαίου. Η όλη διαδικασία του προσδιορισμού του αριθμού υπεροξειδίων ακολουθείται για όλα τα δείγματα από τον κάθε περιέκτη, για όλα τα ελαιοδιαλύματα με αντιοξειδωτικό που μελετήθηκαν.

Στη συνέχεια κατασκευάζονται αντίστοιχα διαγράμματα χρόνου οξειδωσης - αριθμού υπεροξειδίων, τόσο του διαλύματος του ελαίου με το αντιοξειδωτικό, όσο και του καθαρού ελαιοδιαλύματος (σχ. Π.5). Έπειτα, με βάση το διάγραμμα, προσδιορίζεται η σταθερά αύξησης και για τις δυο περιπτώσεις διαλυμάτων (με αντιοξειδωτικό και το αντίστοιχο καθαρό). Με βάση αυτές τις σταθερές καθορίζεται η παράμετρος προστασίας (P%) του εξεταζόμενου αντιοξειδωτικού.



**Σχήμα Π.5:** Διάγραμμα χρόνου οξειδωσης - αριθμού υπεροξειδίων



### ΠΙΙΙ.3 ΑΡΙΘΜΟΣ ΣΥΖΥΓΩΝ ΔΙΕΝΙΩΝ

Ο Αριθμός Συζυγών Διενίων (Conjugated Dienes CD), είναι επίσης ένας δείκτης οξειδωσης των ελαίων. Ο προσδιορισμός του σε ένα δείγμα από το εξεταζόμενο έλαιο πραγματοποιείται με φασματομετρία (στα 232 nm), οπότε από την ένδειξη αυτού μπορεί να υπολογιστεί η συγκέντρωση τους, με βάση την παρακάτω εξίσωση:

$$[CD] = A_{232}/\epsilon \cdot l$$

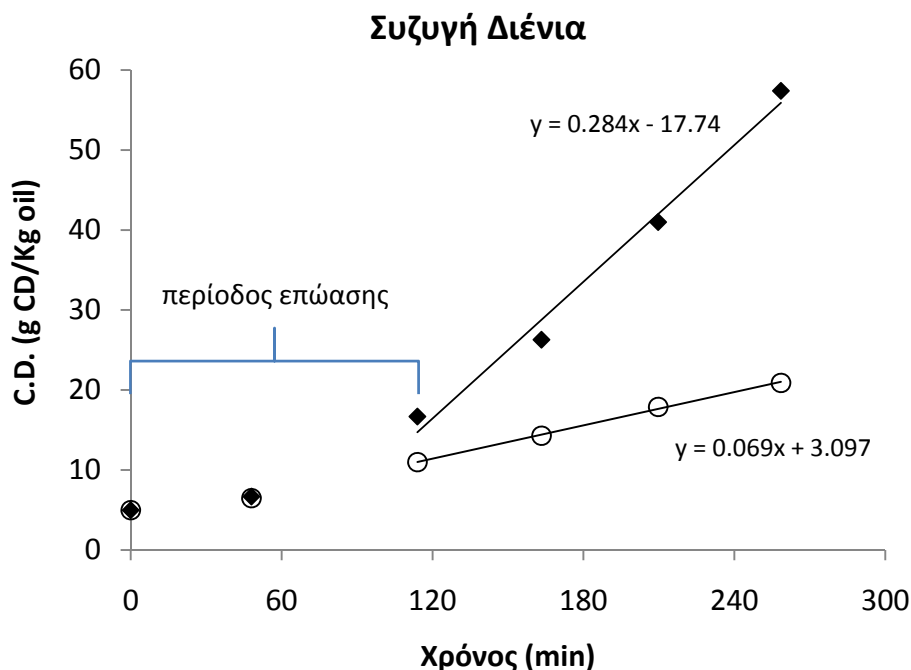
όπου [CD] είναι η συγκέντρωση των συζυγών διενίων ως λινολεϊκού οξέος,  $\epsilon$  είναι η μοριακή απορρόφηση του λινολεϊκού οξέος ( $2.525 \times M^{-1} \cdot cm^{-1}$ ) και  $l$  το μήκος της κυψελίδας που χρησιμοποιήθηκε στο φασματοφωτόμετρο.

Ο αριθμός των συζυγών διενίων τελικά προσδιορίζεται από την παρακάτω εξίσωση:

$$CD = [CD] \cdot 0,1 \cdot 10^4 / w$$

όπου  $w$  είναι η μάζα του (σε γραμμάρια) του δείγματος του ελαιοδιαλύματος.

Η όλη διαδικασία του προσδιορισμού του αριθμού των συζυγών διενίων ακολουθείται για όλα τα δείγματα από τον κάθε περιέκτη, για όλα τα ελαιοδιαλύματα με αντιοξειδωτικό που μελετήθηκαν. Στη συνέχεια κατασκευάζονται αντίστοιχα διαγράμματα χρόνου οξειδωσης – αριθμού συζυγών διενίων, τόσο του διαλύματος του ελαίου με το αντιοξειδωτικό, όσο και του καθαρού ελαιοδιαλύματος (σχ. Π.6). Έπειτα προσδιορίζεται η σταθερά αύξησης και για τις δυο περιπτώσεις διαλυμάτων (με αντιοξειδωτικό και το αντίστοιχο καθαρό). Με βάση αυτές τις σταθερές καθορίζεται η παράμετρος προστασίας (P%) του εξεταζόμενου αντιοξειδωτικού.



Σχήμα Π.6: Διάγραμμα χρόνου οξειδωσης – αριθμού συζυγών διενίων



## ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ IV - ΔΗΜΟΣΙΕΥΣΕΙΣ

### A) Διεθνή περιοδικά με κριτές

- Evangelos Bertakis, Ilias Lemonis, Stelios Katsoufis, Epaminondas Voutsas, Ralf Dohrn, Kostis Magoulas, Dimitrios Tassios, Measurement and thermodynamic modeling of solid-liquid-gas equilibrium of some organic compounds in the presence of CO<sub>2</sub>, J. Supercr. Fluids, 41(2), 238 – 245, 2007

#### Abstract

Solid-liquid-gas (SLG) phase equilibrium measurements have been performed in a view cell apparatus, using the “first melting point” method. SLG data are presented for five binary mixtures of CO<sub>2</sub> with naphthalene, phenanthrene, benzoic acid, palmitic acid and stearic acid. The experimental data are correlated with the cubic Peng-Robinson EoS coupled with the conventional van der Waals one fluid mixing rules. Two different approaches for the calculation of the solid phase fugacity are examined. In the first the solid vapor pressure is used as the reference solid fugacity and in the second the so-called subcooled liquid reference state is used. The comparison of the two approaches indicates that the latter gives much better results than the former. Finally, the recently developed Universal-Mixing-Rule Peng-Robinson-Unifac (UMR-PRU) model is applied for the prediction of the SLG equilibrium curves of the CO<sub>2</sub>/naphthalene and CO<sub>2</sub>/phenanthrene systems, yielding satisfactory results, especially when coupled with the subcooled liquid reference state approach.

- Ilias Lemonis, Dimitrios Tsimogiannis, Vasiliki Louli, Epaminondas Voutsas, Vasiliki Oreopoulou, Kostis Magoulas, Extraction of Dittany (*Origanum dictamnus*) using supercritical CO<sub>2</sub> and liquid solvent, J. Supercr. Fluids, 76, 48 – 53, 2013

#### Abstract

Different extraction processes of dittany (*Origanum dictamnus*) for the recovery of extracts enriched with bioactive components were examined in this work. More specifically, hydrodistillation, extraction with a liquid organic solvent, supercritical CO<sub>2</sub> extraction, as well as a combination of supercritical and liquid extraction were applied in order to recover improved extracts with respect to their antioxidant activity. The latter was determined by using a free radical method (DPPH·). The antioxidant activities of the extracts obtained were compared with those of carvacrol, a main component of dittany, and BHT, a common synthetic antioxidant. It is shown that the combination of the conventional liquid extraction with supercritical extraction could be a promising alternative process for the recovery of extracts enriched with bioactive compounds.

B) Πρακτικά συνεδρίων με κριτές

- Evaggelos Bertakis, Ilias Lemonis, Stelios Katsoufis, Epaminondas Voutsas, Ralf Dohrn, Kostis Magoulas, Dimitrios Tassios, Measurement and Thermodynamic Modelling of Solid-Liquid-Gas Equilibrium of Organic Solutes and CO<sub>2</sub>, 22nd European Symposium on Applied Thermodynamics, ESAT 2006, 28 June – 1 July 2006, Elsinore, Denmark, pp.195 – 198.
- Η. Λεμονής, Δ. Αντύπα, Γ. Κουρή, Δ. Τσιμογιάννης, Β. Λούλη, Ε. Βουτσάς, Β. Ωραιοπούλου, Κ. Μαγουλάς, «Ανάκτηση αντιοξειδωτικών από δίκταμο (*Origanum dictamnus*)», 6ο Πανελλήνιο Επιστημονικό Συνέδριο Χημικής Μηχανικής, Ιούνιος 2007, Αθήνα
- Ilias Lemonis, Vasiliki Louli, Epaminondas Voutsas, Vasiliki Oreopoulou, Kostis Magoulas, «Supercritical CO<sub>2</sub> Extraction of Dittany (*Origanum dictamnus*) Oil: Study of the process parameters and the extracts' antioxidant activity», 11th International Conference on Properties and Phase for Product and Process Design, May 2007, Hersonissos, Crete, Greece
- Ηλίας Λεμονής, Δέσποινα Αντύπα, Βασιλική Λούλη, Επαμεινώνδας Βουτσάς, Κωστής Μαγουλάς, «Μελέτη της Εκχύλισης με Υπερκρίσιμο CO<sub>2</sub> και της Αντιοξειδωτικής Δράσης του Ελαίου από Δίκταμο (*OriganumdictamnusL.*)», 2<sup>ο</sup> Πανελλήνιο Συμπόσιο Πράσινη Χημεία και Βιώσιμη Ανάπτυξη, 8-10 Μαρτίου 2007, Πάτρα