

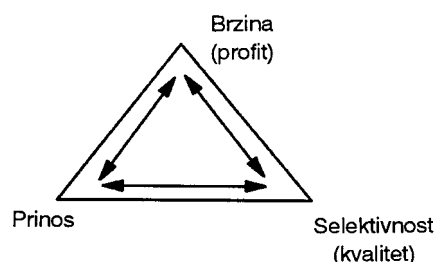
PRIMENA NATKRITIČNE EKSTRAKCIJE U PREHRAMBENOJ INDUSTRIJI

Natkritična ekstrakcija je postupak ekstrakcije fluidom koji se nalazi na temperaturi iznad svoje kritične temperature i na pritisku iznad svog kritičnog pritiska, odnosno u natkritičnom stanju. Ovaj način ekstrakcije se pokazao kao efikasan za izolaciju supstanci srednjih molskih masa i relativno male polarosti. Rastvorljivost polarnijih supstanci u natkritičnom CO₂ može se poboljšati dodatkom malih količina drugih polarnih supstanci (kosolventa). Osnovna prednost natkritične ekstrakcije u odnosu na druge vidove separacija je što se ona izvodi na umerenim temperaturama, te se može primeniti na separaciju slabo isparljivih i termički degradabilnih jedinjenja. Stoga je ovaj način ekstrakcije od posebnog interesa za prehrambenu i farmaceutsku industriju.

Kao najpoželjniji rastvarač u procesima natkritične ekstrakcije pokazao se ugljendioksid zbog toga što je netrovan i nezapaljiv, bez ukusa i mirisa, jeftin i lako dostupan, ne predstavlja zagađenje za okolinu, a vrednosti kritičnih parametara (temperatura 304 K i pritisak 7,38 MPa) su takve da omogućuju ekstrakciju na niskim temperaturama i njegovo lako odvajanje od supstance koja je rastvorena u ugljendioksidu snižavanjem pritiska ili temperature ispod njegovih kritičnih vrednosti. Ekstrakcijom natkritičnim ugljendioksidom iz biljnog materijala moguće je dobiti ekstrakte prirodne strukture bez tragova organskih rastvarača u svom originalnom sastavu (neoštećene) koja se najčešće menja kada se koriste klasični postupci ekstrakcije, a organski rastvarač izdvaja na povišenoj temperaturi. Stoga, ekstrakcija nadkritičnim fluidima, pre svega ugljendioksidom, omogućuje da se iz biljnog materijala dobiju etarska i masna ulja, začini i aromatične komponente, kao i komponente sa antioksidativnim, antibakterijskim i farmakološki aktivnim dejstvom. Investicioni troškovi za procese natkritične ekstrakcije su viši u odnosu na konvencionalne tipove ekstrakcije, ali su zato operativni troškovi znatno niži zahvaljujući lakoj regeneraciji rastvarača.

Postoje nekoliko ključnih faktora koji se koriste kod opredeljenja za primenjenu tehniku separacije aktivnih komponenata iz biljnih materijala od kojih treba izdvojiti: prinos, brzinu procesa i selektivnost (Slika 1).

Ovi parametri su u najvećem broju slučajeva znatno povoljniji kada se koristi natkritična ekstrakcija (NKE) u poređenju sa drugim primenjivanim postupcima razdvajanja koji se primenjuju u prehrambenoj industriji (adsorpcija, centrifugiranje, hromatografija, destilacija, isparavanje, ekstrakcija, filtracija, taloženje, flotacija, kristalizacija, sušenje, jonska izmena, membranska separacija). Od ostalih prednosti procesa NKE treba izdvojiti



Slika 1. Kompromis između brzine ekstrakcije, prinosa i selektivnosti [1]

Figure 1. Compromise between rate, yield and selectivity [1]

relativno malu potrošnju energije za realizaciju procesa ekstrakcije odnosno malu potrošnju vode. Kao primer može da posluži podatak da je prehrambena industrija jedna od najvećih potrošača energije (u SAD iznosi oko 2,5% od ukupne potrošnje energije, odnosno 10% tehnološke vode u ukupnoj potrošnji [1]). Jedini nedostatak primene NKE su relativno visoka investiciona ulaganja u postrojenje većeg kapaciteta što (može) nepovoljno utiče na formiranje konačne cene jedinjenja koje se želi na ovaj način proizvesti. Razvoj novih materijala i tehnologija za realizaciju procesa i pod ekstremno visokim pritiscima verovatno će omogućiti da se i ovaj nedostatak NKE u skorijoj budućnosti prevaziđe.

Pregled objavljenih rezultata u literaturi

Intenzivno proučavanje natkritične ekstrakcije za primenu u industriji hrane započelo je u ranim sedamdesetim godinama, što je rezultovalo mnogim patentima u oblasti natkritične ekstrakcije hmelja, kafe, čaja, duvana i začina [2–14]. U poslednjih dvadeset godina proučavana su mogućnosti primene natkritične ekstrakcije sa različitim biljnim materijalom. U Tabeli 1 dat je širi prikaz literaturnih navoda.

Etarska ulja su složene smeše terpena, oksidovanih terpena, a kao primese obično sadrže aldehide, estere i alkohole. Obično se dobijaju destilacijom vodenom

Adresa autora: I. Žižović, Tehnološko-metalurški fakultet, Karadjijevo 4, P. fah 494, 11001 Beograd

Rad pripremljen za seminar: "Neki aspekti razvoja prehrambene industrije i biotehnologije", Beograd, Jun 18, 2002.

Tabela 1. Primeri primene natkritične ekstrakcije na biljne materijale u poslednje dve decenije
Table 1. Some examples of SFE published in a literature in the last two decades

Biljni materijal	Ekstrakt	Reference
Suncokret, seme	Masno ulje	15, 16
Badem	Masno ulje	17
Korijandar (<i>Coriandrum sativum</i>), seme	Masno i etarsko ulje	18, 71
Kukuruzne klice	Masno ulje	19, 20
Soja, seme	Masno ulje	16, 21, 22, 23, 24
Repica, seme	Masno ulje	16, 23
Noćurak (<i>Oenothera biennis</i>), seme	Masno ulje	25, 26
Grožđe, seme	Masno ulje	27, 28, 29
Pšenične klice	Masno ulje	30, 31
Ovas, seme	Masno ulje	32
Pamuk, seme	Masno ulje	21, 33
Jojoba, seme	Masno ulje	34
Pirinčane mekinje	Masno ulje	35
Kikiriki, seme	Masno ulje	21
Vukodržica (<i>Hippoheia rhamurides</i>)	Etarsko i masno ulje	36
Kim	Etarsko ulje	37
Đumbir	Etarsko ulje	38, 39, 72
Karanfilić	Etarsko ulje	40, 41
Žalfija, lišće	Etarsko ulje	43
etanolni ekstrakt	Rosmanol-9-etil etar	42, 43, 66
Beli luk	Etarsko ulje	44, 45
Crni luk	Etarsko ulje	44
Ruzmarin	Etarsko ulje	46, 47
Bosiljak	Etarsko ulje	46
Majoram	Etarsko ulje	46, 48
Limun, kora	Etarsko ulje	48
meso		49, 76
Citronela	Etarsko ulje	47
Kola (Cola vera)	Kofein	47
Mak, seme	Opiumski alkaloidi	47
Pomorandža, meso	Etarsko ulje	51

Biljni materijal	Ekstrakt	Reference
kora		47, 67
Ruža (<i>Rosa damascena</i> L.), cvetna pogača	Isparljivo ulje	51
Tuberoza (<i>Polyanthes tuberosa</i> L.), cvetna pogača	Isparljivo ulje	51
Bergamot (<i>Citrus bergamia</i>)	Etarsko ulje	52, 67
Nana	Etarsko ulje	53, 54, 55, 65, 70
Konjski bosiljak (<i>Spearmint</i>)	Etarsko ulje	53
Zmajeva glava (<i>Dracocephalum</i>)	Etarsko ulje	54
Satureja	Etarsko ulje	54
Majčina dušica (<i>Thymus serpyllum</i>)	Etarsko ulje	55, 65
<i>Catharanthus roseus</i>	Indolni alkaloidi	57
Kamilica (<i>Camomila recutita</i>), cvet	Etarsko ulje	57
Engleska tisovina	Taksicin	58
Povratić (<i>Tanacetum parthenium</i>)	Laktone – etarsko ulje	59, 60
Vratika	Etarsko ulje	60
Nemačka kamilica	Etarsko ulje	60
Lavanda	Etarsko ulje	61
Magnolia grandiflora	Etarsko ulje	62
Pimenta	Eugenol	63
Kurkuma (<i>Curcuma longa</i>)	Kurkuminoidi	64
Smrča, iglice	Etarsko ulje	65
Kedar	Etarsko ulje	65
Crni biber	Etarsko ulje	68
Jasmin, cvetna pogača	Isparljivo ulje	73
Kleka (<i>Juniper comunis</i>)	Ulje	74
Noćurak (<i>Oenotere biennis</i>)	Ulje	75
Maline (žute boje)	Ekstrakt	78

parom lista, korena ili semena biljke. Pošto u toku ovog procesa dolazi do degradacije lako isparljivih aromatičnih komponenti usled povišene temperature, postupkom natkritične ekstrakcije moguće je dobiti etarska ulja boljeg kvaliteta od ulja dobijenih konvencionalnim putem. Za ekstrakciju etarskih ulja natkritičnim ugljendioksidom kao optimalni uslovi su se pokazali temperatura od 313 K i pritisak od 9 MPa koji omogućuju zadovoljavajuću rastvorljivost etarskih ulja u natkritičnom fluidu, dok je rastvorljivost masnih ulja, smola i voskova prisutnih u biljnom materijalu na ovim uslovima zanemarljiva. Često se u cilju optimizacije selektivnosti NKE složeni sistem uprošćavao (na pr. ekstrakcije terpena iz limono-

vog ulja [76] ili odgovarajućih triglicerida sa visokim sadržajem polinezasićenih masnih kiselina kod ekstrakcije ulja iz noćurka [75]) i analizirao kao proces u kome dominiraju tri komponente: 1 – CO₂ i komponente 2 i 3 najzastupljenija grupa jedinjenja ili njen predstavnik odnosno komponenta čija se selektivnost optimizuje (na pr. kod limunovog ulja 2 – limonen(C₁₀H₁₆), i 3 – citral (C₁₀H₁₆O)).

Masna ulja, naročito iz semena, dobijaju se na višim pritiscima i to od 25 do 35 MPa. Iako su mogućnosti dobijanja ovih ulja procesom natkritične ekstrakcije intenzivno proučavana i zaštićena mnogim patentima, ova procedura nije zaživela u većim industrijskim razmera-

ma, pre svega, zbog teškoća kontinualnog transporta semena u, kroz i iz ekstraktora visokog pritiska. Međutim, manje količine semena je moguće ekstrahovati u poluprotlačnom režimu u kome natkritični fluid protiče kroz fiksirani sloj čvrstog materijala. Na ovaj način se mogu dobiti ulja bogata masnim polinezasićenim kiselinama. Tako se, ove oksidaciji podložne supstance, ne izlažu kiseoniku i visokim temperaturama, što je slučaj kod konvencionalnih načina ekstrakcije organskim rastvaračima.

Pri ekstrakciji masti i ulja pomoću NK CO₂, mnoga jedinjenja rastvorna u mastima, a slabo rastvorljiva u CO₂, često su koekstrahovana u većoj količini nego što je očekivano po rastvorljivosti čiste komponente u natkritičnom CO₂. Do sada je malo pažnje poklanjano semenu maline (žute boje, engl. cloudberry) kao izvoru tokoferola (vitamin E) i karotenoida jer je ovo seme male veličine, a sadržaj ulja je previše mali za primenu tehnologije presovanja. Zbog toga se pristupilo ispitivanju primene NKE CO₂ kao mogućeg ekstragensa za izolaciju vrednih sastojaka jagodičastog voća [78]. Ovaj rad pokazuje da NKE CO₂ iz žute maline kako na pilot-scale tako i u industrijskom postrojenju (suprotnostrujna ekstrakcija iz ulja semenki malina) daje željen proizvod (ekstrakt) sa povoljnim odnosom sadržaja lipida, tokoferola i karotena.

Uobičajno korišćene višestupnjevite metode dobijanja lipozoma (Bangham metod, metod ubrizgavanja organskim rastvaračem, metod suprotno faznog isparavanja) zahtevaju veliku količinu organskih rastvarača koji su štetni za okolinu i ljudski organizam. Isključivanje organskih rastvarača je posebno bitno kad se dobijeni lipozomi koriste kao nosači lekova. Nedostaci standardnih metoda sinteze lipozoma izbegnuti su korišćenjem SCE CO₂ a sinteza realizovana u jednom koraku i time olakšala procedura uvećanja razmere procesa (scale-up). Uspešno su sintetisani veliki unilamelarni lipozomi prečnika 0.1–1.2 μm sa velikom efikasnošću ubacivanja jedinjenja ne samo rastvorljivih u vodi nego i jedinjenja rastvorljivih u uljima. Fizičko-hemijska svojstva, kao veličina i broj bimolekulskih slojeva, dobijenih lipozoma bila su bolja od lipozoma dobijenih standardnom Bangham metodom [82].

Matematičko modelovanje procesa natkritične ekstrakcije biljnih ulja uglavnom je proučavano na primerima ekstrakcije iz lista i semena tipa lista bosiljka, ruzmarina i majorama [69], lista nane [70], semena kima [36], semena korijandera [71], crnog bibera [68], lista žalfije [42] i đumbira [72] ali i mogućnosti separacije terpena iz limunovog ulja [76]. Ovi modeli su zasnovani na integraciji diferencijalnog molskog bilansa postavljenog za sekciju ekstraktora uz različite pristupe i hipoteze date od strane različitih autora. Sovova i sar. [27, 68] uzimaju u obzir efekat mleveja odvajajući doprinos ekstrakciji ćelija polomljenih i ćelija netaknutih zidova. Catchpole i sar. [71] i Roy i sar. su usvojili model neproreagovalog jezgra. Goto i sar. [70] i Reverchon [42] su

uzeli u obzir geometriju čestica biljnog materijala. Za simulaciju fazne ravnoteže i prenosa mase u ekstrakcionoj koloni i definisanje uticaja temperature i pritiska pri ekstrakciji terpena iz limunovog ulja korišćen je teorijski model baziran na modifikovanoj Peng–Robinsonovoj jednačini stanja [76]. U ovom radu je pokazano da se ekstrakcioni profil jedinjenja prisutnih u limunovom ulju može predvideti pomoću jednostavnog modela ekstrakcije kolone u kombinaciji sa navedenom jednačinom stanja. Preporuka autora je da se eksperimentalno odredi na osnovu merenja ravnotežnog sastava (ili predskazuje na osnovu podataka iz literature) zavisnost binarnih interakcionih parametara k_{ij} od temperature i zatim iskoristi izveden teorijski model za određivanje sastava ekstrakta i rafinata na različitim radnim uslovima. Sličan pristup određivanja binarnih interakcionih parametara primenjen je i kod optimizacije ekstrakcije ulja iz semenki noćurka [75].

Proučavani su i limitirajući koraci u procesima natkritične ekstrakcije. Reverchon i sar. [69] i Reverchon [42] su pokazali da limitirajući korak može biti unutarnja difuzija. Sovova i sar. [27, 68] su pretpostavili da unutarnji i spoljni otpori prenosu mase imaju limitirajuću ulogu. Goto i sar. [70] su pokazali da i desorpciona ravnoteža može biti limitirajući korak. Iz ovih analiza se jasno može videti da različiti stepeni prenosa mase mogu limitirati natkritičnu ekstrakciju biljnih ulja u zavisnosti od strukture biljnog materijala (list, seme, koren, cvet, delimično obrađena pogača itd.).

Pored etarskih ulja i isparljiva ulja imaju široku primenu u prehrambenoj, kozmetičkoj i farmaceutskoj industriji. Konvencionalnim putem ova ulja se dobijaju daljom obradom cvetne pogače koja ostaje nakon tretiranja cvetova organskim rastvaračem. U biljnom materijalu (cvetnoj pogači) zaostaju mirisne komponente, masne kiseline i njihovi metil estri, velike količine parafina i di- i tri- terpena, kao i pigmenti. Isparljiva ulja se dobijaju daljom frakcionacijom cvetne pogače, na primer, rastvaranjem u etanolu i vakuum destilacijom. Ovakav proces prouzrokuje degradaciju mirisnih komponenti koje su glavni sastojak isparljivih ulja. Reverchon i sar. [51, 73] su razvili nov proces dobijanja isparljivih ulja frakcionacijom cvetne pogače natkritičnim ugljendioksidom. U procesima natkritične ekstrakcije cvetne pogače ruže, tuberoze i jasmína dobijena su isparljiva ulja znatno boljeg kvaliteta od onih dobijenih konvencionalnim putem. Na primeru natkritične ekstrakcije cvetnih pogača ruže i tuberoze [51] razvijen je i matematički model procesa integracijom molskog bilansa rastvorka u pogači i natkritičnoj fazi.

U novije vreme intenzivno se proučava uticaj kosolvenata na rastvorljivost pojedinih supstanci u natkritičnom ugljendioksidu. Kosolventi su polarne subkritične (na uslovima ekstrakcije) komponente čija se isparljivost nalazi između isparljivosti natkritičnog fluida i rastvorka i dodaju se natkritičnom rastvaraču u malim količinama. Ove supstance mogu povećati rastvorljivost teže isparli-

vih jedinjenja ili, što je od većeg značaja za ekstrakciju biljnih ulja, poboljšati selektivnost kada se ekstrahuje iz smeše. Interakcija između molekula kosolventa i rastvoraka igra važnu ulogu u procesu natkritične ekstrakcije, tako da je bitno izabrati odgovarajući kosolvent za željeni rastvorak. Simandi i sar. [19] su proučavali uticaj etil alkohola kao kosolventa na proces ekstrakcije kukuruznih klica natkritičnim ugljendioksidom, a B. Damjanović vlažnost bobica kleke na karakteristike dobijenog ulja [74]. U slučaju kukuruznih klica maseni procenat alkohola u smeši sa ugljendioksidom bio je od 0 do 10%, pri čemu je utvrđeno da se udeo fosfolipida u ekstrahovanim uljima povećava sa povećanjem udela kosolventa. Takođe je i rastvorljivost proteina bila veća sa povećanjem udela alkohola u natkritičnom ugljendioksidu, a samo neznatno se menjao sastav masnih kiselina u ekstrahovanim uljima. Takođe je utvrđeno da prisustvo vlage u bobicama kleke utiče na sastav ekstrahovanog ulja [74]. NKE CO₂ uz prisustvo metanola kao kosolventa (do 10%) upotrebljena je za ekstrakciju kokaina iz ljudske kose umesto standardne metode kisele hidrolize [77]. Razmatrani su uticaji pritiska, temperature i udeo kosolventa na količinu izdvojenog kokaina i utvrđeno da se količine kokaina, benzilgonina, kodeina i morfina određene ovakvom modifikovanom metodom NKE CO₂ brže dolazi do pouzdanije identifikacije [77].

Fazno ponašanje sistema u oblastima oko kritične tačke je vrlo složeno, često sa pojavom višestrukih faza. Njegovo razumevanje i interpretacija zahteva vrlo složene termodinamičke modele koji mogu da opišu kompleksne interakcije između malih molekula nepolarnog rastvarača, polarnog kosolventa i često velikih molekula rastvoraka. Jednačina stanja imaju široku primenu u modelovanju faznog ponašanja natkritičnih smeša. Kombinacijom Jednačina stanja sa modelima za predviđanje dodatne Gibsove energije (na primer modifikovani UNI-FAC model) kojima se opisuje visoka neidealnost sistema mogu se dobiti modeli kojima se može relativno dobro predvideti fazno ponašanje natkritičnih smeša. To je jedna od oblasti ka kojoj su usmerena novija istraživanja u oblasti natkritične ekstrakcije.

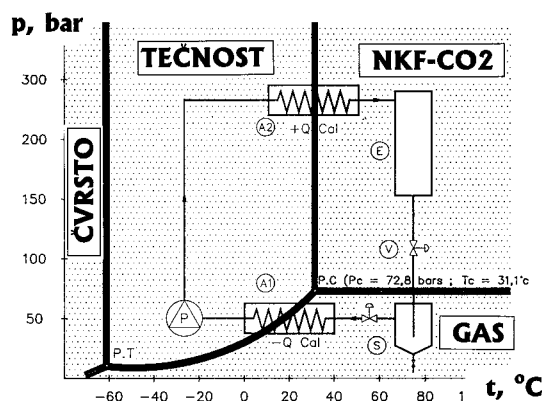
Dobijanje čestica malih dimenzija i uske raspodele veličina je od posebnog interesa u farmaceutskoj industriji. Upotrebu natkritičnih fluida za ove namene je oblast koja se danas najbrže razvija. Postupak je posebno pogodan jer su dobijene čestice mikronske veličine oslobođene rastvarača. U razvoju su sledeći procesi: RESS – proces se odvija u dva koraka, prvo se smeša od interesa rastvori u natkritičnom fluidu, a onda se vrši ekspanzija ovakvog rastvora kroz otvor malih dimenzija radi taloženja čvrste faze. Ovako uniformno i u visokom procentu stvoreno superzasićenje u NK CO₂ se raslojava stvarajući male čestice sa veoma uskom raspodelom veličina. Drugi postupak je SAS koji se zasniva na činjenici da su fluidi u ugušćenom gasovitom stanju rastvorljivi u organskim rastvaračima ali i u rastvorima ovih rastvarača sa supstancama koje treba da kristališu. Ras-

tvaranje ugušćenog gasa dovodi do zapreminske ekspanzije rastvora što mu smanjuje gustinu koja zapravo predstavlja njegovu rastvaračku snagu čime dolazi do taloženja rastvoraka u vidu finih čestica sa veoma uskom raspodelom veličina. PGSS metoda se bazira na snižavanje tačke topljenja teških jedinjenja prilikom hermetizacije ugušćenim gasom koji otapa čvrstu supstancu i dobija se zasićen rastvor. Prilikom ekspanzije ovakvog rastvora, lakši gas otparava, a temperatura se smanjuje usled Džul–Tompsonovog efekta. Zbog snižavanja P i T, dolazi do presičenja rastvora i stvaranje malih čestica.

Ugljendioksid u natkritičnom stanju kao rastvarač

Jedinstvene osobine CO₂ u natkritičnom stanju, koje se nalaze između onih koje poseduje gas i onih koje poseduje tečnost (Tabela 2), omogućavaju izvođenje procesa selektivne ekstrakcije specifičnih komponenata iz složenih smeša.

Tabela 2. Fizičke karakteristike NK CO₂
Table 2. Physical characteristics of SC CO₂



	ρ , g/cm ³	μ , g/cm ³ .s	D , cm ² /s
gas	$(0,6 - 2) \cdot 10^{-3}$	$(1 - 3) \cdot 10^{-4}$	0,1 - 0,4
tečnost	0,6 - 1,6	$(0,2 - 3) \cdot 10^{-2}$	$(0,2 - 2) \cdot 10^{-5}$
NKF			
4Pc - Tc	0,4 - 0,9	$(3 - 9) \cdot 10^{-4}$	$0,2 \cdot 10^{-3}$
Pc - Tc	0,2 - 0,5	$(1 - 3) \cdot 10^{-4}$	$0,7 \cdot 10^{-3}$

Velike prednosti natkritične ekstrakcije ugljendioksidom u odnosu na konvencionalne ekstrakcije organskim rastvaračima su: selektivnost ekstrakcije, proizvodnja čistih ekstrakta bez tragova rastvarača.

Tehničke mogućnosti

Ugljendioksid je lako dostupan, a vrednosti kritičnih parametara ugljendioksida omogućavaju natkritičnu ekstrakciju na relativno niskim temperaturama i zato ekstrakcija ugljendioksidom ima prednost nad ostalim procesima i kada je u pitanju potrošnja energije.

Primena

Danas se tehnološki proces ekstrakcije natkritičnim ugljendioksidom, u industrijskim razmerama, primenjuje pri dobijanju:

- začina (voće, vanila, med),
- ekstrakta ulja (nana, kamilica, karanfilić, hmelj i žalfija, noćurak),
- oleorezina (crni biber, oraščić),
- prirodnih boja (karoten, hlorofil),
- biljnih ulja i masti (ulje soje, šljivje, kajsije, repice, suncokreta),
- ekstrakta za parfeme (jorgovan, limunova kora),
- izdvajanje kofeina (kafa, čaj, kakao),
- ekstrakcija nikotina, iz duvana,
- frakcionisanje glicerida (riblje ulje, buterna mast, malo isparljiva ulja),
- ekstrakcija ostatka rastvarača iz proizvoda dobijenih konvencionalnom ekstrakcijom (heksan, etanol),
- ekstrakcija neželjenih komponenti iz različitih frakcija nafte.

Na osnovu rezultata koji su objavljeni u literaturi (tabela 1) može se zaključiti da se tehnologijom natkritične ekstrakcije ugljendioksidom u multi namenskom postrojenju može realizovati:

1. Prerada aromatičnih biljnih droga

Iz sušenih nadzemnih delova biljaka, cveta, lista, semenki raznih biljaka: nana, kamilica, bosiljak, melisa, timijan, estragon, izotop, hajdučka trava, čubar, hmelj, žalfija mogu se proizvoditi vredni ekstrakti.

2. Prerada začina

Iz ploda, sušenih delova, korena raznih biljaka: morač, korijander, anis, biber, peršun, celer, mrkva, paprika.

3. Prerada uljarica

Kukurzna klica, pšenična klica, jezgro oraha, jezgro koštica (badem, šljiva, kajsija), seme bundeve, seme noćurka (*Oenothera biennis*), seme grožđa.

4. Prečišćavanje tečnih ekstrakata

Mogućnost da se dodatno prečiste i dobiju ekstrakti pripremljeni klasičnim putem uz primenu organskih rastvarača. Tako se mogu dobiti ekstrakti sa posebno željenim karakteristikama (ekstrakt ginsenga).

Na osnovu izloženog može se zaključiti da je:

1. Ekstrakcija ugljendioksidom u natkritičnom stanju savremena tehnologija koja omogućava proizvodnju visokokvalitetnih i visokovrednih na tržištu ekstrakata, a za potrebe farmaceutske industrije, kozmetike, prehrambene industrije, hemijske i mašinske industrije (ekstrakti poreklom iz nafte),

2. U Srbiji postoji zadovoljavajuća sirovinaska baza: lekovito bilje, povrće, uljarice, proizvodi od nafte.

3. Raspolože se iskustvom i znanjem dovoljnim za koncipiranje tehnološkog procesa i praćenje realizacije sa pratećim projektovanjem i inženjeringom.

4. Raspolože se potrebnim iskustvom i znanjem za neophodna laboratorijska ispitivanja, a u cilju utvrđivanja najpovoljnijih uslova i parametara tehnološkog procesa, potrebnih pre puštanja industrijskog postrojenja u rad i daljih istraživanja tokom životnog veka i rada industrijskog postrojenja.

DETALJNA RAZMATRANJA PROCESA

Primena i trenutno stanje u svetu

Mnogi od predloženih primena natkritične ekstrakcije su samo preliminarno objavljeni rezultati, samo neki postupci dobijanja odgovarajućih jedinjenja su patentirani, a neki su samo idejno razmatrani. Postalo je jasno, na osnovu objavljenih rezultata, da neće biti nekih značajnih prednosti u korišćenju natkritičnih fluida kod mnogih predloženih procesa. Destilacija, ekstrakcija rastvaračima, adsorpcija, frakciona kristalizacija, membranska separacija, preparativna hromatografija industrijskih razmera, ili obična rafinacija je često mnogo jeftinija nego ekstrakcija natkritičnim fluidima iz više razloga. Prvi razlog je što su finansijska sredstva potrebna za izgradnju industrijskog postrojenja manjih razmera znatno veća od cene opreme za izgradnju postrojenja baziranog na klasičnim načinima obrade različitih materijala. Drugi je što su do danas razvijene metode i rezultati istraživanja pri razvoju klasičnih postupaka ekstrakcije za mnoge, posebno manje proizvođače znatno prihvatljiviji. No i pored toga može se konstatovati da je veliki broj do sada objavljenih radova i novih rezultata naučnih istraživanja primene NK CO₂. I pored toga i svih pokušaja da se proces natkritične ekstrakcije široko primeni u industrijskim razmerama ipak se mora reći da to ostaje još uvek nova tehnologija ograničena danas na dobijanje u većoj količini samo nekih, na tržištu dobro poznatih proizvoda (kafa bez kofeina, ekstrakti nekih biljnih sirovina, pivo sa smanjenim sadržajem alkohola).

Razvoj svakog novog procesa koji uključuje natkritični fluid u suštini zahteva novi projekat sa odgovarajućim materijalnim ulaganjima i drugim relevantnim faktorima od kojih zavisi efikasnost procesa. Ima slučajeva gde je primena procesa pod pritiskom (natkritična ekstrakcija) mnogo ekonomičnija nego primena nekog drugog klasičnog procesa. To je slučaj kada složenost obrade polazne sirovine i potrebna investiciona ulaganja nisu glavni faktor u definisanju proizvodne cene finalnog proizvoda. To je najčešće slučaj pri proizvodnji proizvoda koji ima veliku vrednost na tržištu ili tamo gde su zakonske regulative, pre svega u pogledu zaštite životne sredine ili zdravlja čoveka, takve da se u procesu ekstrakcije zahteva korišćenje benignog (neopasnog) natkritičnog rastvarača ili gde tržište zahteva proizvod, kao što je to slučaj kod kafe bez kofeina, sa veoma dobrim kvalitetom koji ne može da se dobije bez primene natkritične ekstrakcije. Takođe postoje slučajevi gde tradicionalni klasični procesi nisu adekvatni i gde primena

natkritičnih fluida daje pravo rešenje. To je najčešće slučaj kada se izdvajaju termijski nestabilna jedinjenja i kada je neophodno da se izbegne zagađenje ekstrakta odgovarajućim rastvaračem.

U ranim 80-tim godinama primena natkritične ekstrakcije u industrijskim razmerama ostvarena je jedino u rafinerijskog preradi nafte (ROSE proces) i kod obrade kafe čaja (dekofeinacija) i ekstrakcije hmelja (posebno u Nemačkoj). U tom periodu kompanije u Nemačkoj i Francuskoj su razvile različite procese najviše u uređajima manjih zapremina (od 100 do više stotina litara; Müller, UDHE, SEPAREX) u cilju dobijanja aditiva za prehrambenu industriju (arome i drugi aditivi) kao i u farmaceutskoj odnosno kozmetičkoj industriji. U kasnim 80-tim godinama izgrađena su velika postrojenja za dekofeinaciju kafe i ekstrakciju hmelja (posebno u SAD) ali i nešto manja postrojenja za dobijanje lekova, kozmetičkih preparata i prirodnih proizvoda (Japan, J. Koreja, Indija). Svi procesi su bazirani na mogućnosti da natkritičan fluid ekstrahuje jedinjenja iz kompleksnih smeša uz istovremeno zadovoljenje svih zakonskih regulativa koje se odnose na kvalitet krajnjih proizvoda i posebne zahteve potrošača u cilju eliminisanja primene organskih rastvarača.

Nedavno su konstruisana i izgrađena postrojenja na Dalekom istoku za ekstrakciju fito-hemikalija i drugih prirodnih jedinjenja iz sirovina kao što je žen-šen (ginseng). Kod ovih primena natkritični fluidi daju mnogo bolje krajnje proizvode uz mogućnost da se selektivnim putem odstrani iz finalnog ekstrakta prisustvo različitih nepoželjnih jedinjenja (na pr. pesticidi). Od skora su komercijalizovane i neke druge primene natkritičnog fluida (suvo ili hemijsko čišćenje ili odmaščivanje finih delova elektronskih aparata). Kod ovih primena hlorovani ugljovodonici koji se obično koriste kao rastvarači zamenjeni su natkritičnim ugljendioksidom u cilju obezbeđenja zaštite životne sredine i zdravlja ljudi koji su zaposleni na realizaciji ovakvih poslova. Takođe su razvijene i neke druge primene, kao na primer, dobijanje čestica definisane veličine i strukture, proizvodnja penastih materijala kod kojih se koristi ugljendioksid kao natkritični fluid. Tako je ugljendioksid izvanredna zamena za hloro-fluoro ugljovodonike kod procesa bubrenja polimera, a danas se koristi sve više za dobijanje ekspandiranih pena. Dobijanje čestica određenih dimenzija primenom natkritičnog fluida primenjeno je najčešće u farmaceutici ali i kod dobijanja boja i drugih premaza. Takođe sve češće je upotreba natkritičnog fluida za bojenje tekstilnog materijala. To su sve primeri korišćenja natkritične ekstrakcije ili obrade različitih materijala natkritičnim fluidom koji će u budućnosti biti sve više prisutni u savremenim procesima. Neki od ovih procesa koji su uglavnom primenjeni u prehrambenoj industriji su malo detaljnije analizirani u sledećem delu.

Ekstrakcija i prečišćavanje

Ekstrakcija i prečišćavanje prirodnih jedinjenja koja nalaze primenu u prehrambenoj industriji kao i aktivnih komponenata za farmaceutsku industriju biće od pose-

bnog značaja istraživanja i u budućnosti. Kao rezultat tih istraživanja podaci o rastvorljivosti, mogućnosti da se ekstrahuju pojedina jedinjenja, čistoći dobijenih ekstrakta i njihovom kvalitetu nastaviće se i dalje širiti isto onako kako se komercijalizuju proizvodi koji se ovim postupkom dobijaju. Izučavanje faznog ponašanja rastvorenih komponenata u natkritičnom fluidu je od posebne važnosti kod projektovanja odgovarajućeg industrijskog procesa i u tom pravcu treba očekivati dalji napredak i nove rezultate naučnih istraživanja. Međutim, u ovoj oblasti treba očekivati i nove rezultate koji će pouzdanije definisati valjanost primena poznatih kriterijalnih jednačina koje omogućavaju predskazivanje brzine prenosa mase u uslovima primene fluida pod visokim pritiscima, neophodnih za projektovanje i simulaciju procesa. Sigurno je da će zahtev i prihvatanje novih proizvoda odgovarajućih zahtevanih karakteristika uticati na komercijalizaciju procesa.

Zamena rastvarača

Značajna istraživanja natkritične ekstrakcije usmerena su ka korišćenju natkritičnog fluida kao alternativnog rastvarača koji ne zagađuje životnu sredinu. Na primer kroišćenje vodene pare i ugljendioksida kao rastvarača u klasičnim organskim sintezama je danas poznato i biće nastavljeno sa sve većom pažnjom. Takođe će se razmatrati i novi putevi sinteze korišćenjem ovih i drugih rastvarača u natkritičnim uslovima. Korišćenje mogućnosti i osobina natkritičnih rastvarača (sa ili bez kosolventa) biće sigurno realizovano i komercijalno u slučaju reakcija koje nisu samo oksidacija organskih otpadnih materijala u natkritičnoj vodenoj pari. Natkritični fluidi su medijumi koji mogu da se primene kako kod homogenih tako i kod heterogenih reakcija. Stoga reakcije u blizini kritičnih uslova odgovarajućeg fluida kao rastvarača ili reaktanta može da ubrza brzinu hemijske reakcije ali i prenos mase, da utiče na selektivnost i prinos i da omogući relativno efikasnu i brzu separaciju proizvoda. Tehničke mogućnosti za primenu u katalitičkim procesima, reakcijama oksidacije cikloadicije, enzimске reakcije, enantio-selektivne sinteze već je ranije demonstrirana kao potencijalna mogućnost primene natkritičnog fluida i u budućnosti se može očekivati komercijalna primena ovakvih procesa pre svega u procesima hidrogenovanja (na pr. biljnih ulja).

Primena u analitičkim ispitivanjima

Korišćenje natkritičnih fluida kao mobilne faze kod hromatografije je demonstrirana pre 40 godina. Od tada su se na tržištu pojavili i komercijalni hromatogrami i uređaji za hromatografiju sa natkritičnim fluidima kao oprema kod analitičkih ispitivanja. Takođe je ekstrakcija natkritičnim fluidima sve više primenjena u cilju pripreme uzorka. Jako mnogo je literaturnih podataka koji se odnose na razvoj specifičnih materijala za pakovanje hromatografskih kolona, odgovarajućih modifikatora, detektora i razvoja samih analitičkih metoda u ove svrhe. Očekuje se da će se istraživanja i razvoj u ovoj oblasti nastaviti ali i primena u prehrambenoj industriji kod ana-

lize karakteristika mnogih proizvoda pa čak i izgradnja većih poluindustrijskih hromatografskih kolona.

TREKUTNO STANJE PRIMENE NATKRITIČNIH FLUIDA U INDUSTRIJSKIM RAZMERAMA

Evropa, SAD i zemlje Dalekog istoka

Ova tehnologija je počela kao prva da se razvija u Nemačkoj i doživela industrijsku primenu u prehrambenoj industriji (dekoferinizacija kafe i ekstrakcija hmelja). Podržana je intenzivnim istraživanjem uglavnom u oblasti dobijanja prirodnih proizvoda. Poznato je da nemačka industrija ima veliko iskustvo u realizaciji procesa pod visokim pritiscima. Bez konkurenata u 80-tim godinama, nemačke kompanije proširuju svoje aktivnosti na nove oblasti uz istovremeno korišćenje uređaja za natkritičnu ekstrakciju manjih zapremina, a u cilju dobijanja različitih aroma, prirodnih boja, lipida i farmaceutskih i kozmetički aktivnih komponentata. Izgrađena postrojenja su, takođe, omogućavala obradu različitih organskih tečnosti u cilju komplementarnih aktivnosti i boljeg iskorišćenja i valorizacije investicionih ulaganja, kako bi se povećalo vreme iskorišćenja postrojenja, posebno pri obradi biljnog materijala, sezonskih proizvoda itd.

Ova tehnologija je u razvoju i u drugim oblastima. Preparativna hromatografija sa natkritičnim fluidima se koristi za prečišćavanje polinezasićenih masnih kiselina (postrojenja većih razmera u Španiji i Engleskoj).

U međuvremenu je izgrađeno nekoliko fleksibilnih postrojenja srednjih kapaciteta u Francuskoj i Italiji za primenu procesa natkritične ekstrakcije (NKE) i natkritične frakcionacije (NKF) i kao primer se navodi puštanje u rad postrojenja manjih kapaciteta za dobijanje koštane srži bez tragova lipida.

U SAD je izgrađeno više velikih postrojenja za dekoferinizaciju kafe i ekstrakciju hmelja, a više postrojenja srednjih kapaciteta su danas u fazi izgradnje ili se razmatraju (SAD i Kanada).

U Kini i Južnoj Koreji kontruisano je nekoliko NKE/NKF postrojenja za dobijanje fitofarmaceutskih preparata kao i u Indiji za ekstrakciju začinskog i aromatičnog bilja povezanog sa odgovarajućom poljoprivrednom aktivnosti u ovim zemljama.

Budući pravci industrijskog razvoja natkritične ekstrakcije (NKE) [80, 81]

Na osnovu svih raspoloživih podataka jasno je da su najvažniji proizvodi koji su interesantni za tržište oni koji se dobijaju iz prirodnih biljnih sirovina i koji imaju klasičnu primenu u prehrambenoj, farmaceutskoj i kozmetičkoj industriji. Poznato je da NKE daje proizvode koji su na tržištu praćeni visokim cenama u odnosu na iste dobijene primenom ekstrakcije sa organskim rastvaračima koja je inače vrlo široko u upotrebi. Međutim, tržište za ekstrakte dobijene NKE je još uvek ograničeno i usmereno ka dobijanju samo manjih količina finalnih proizvoda. NKE još nije široko primenjena iako je tržišna cena finalnih proizvoda atraktivna. Treba napomenuti da postoje mnoge nove vrlo privlačne mogućnosti u različi-

tim drugim oblastima, ne samo one koje se odnose na dobijanje prirodnih proizvoda, već pre svega na one koje se odnose na procese ekstrakcije i frakcionisanja različitih složenih smeša. Neka važna pitanja o kojima treba voditi računa pri opredeljenju za ovaj proces su:

1. Zakonska regulativa.

U sve većem broju zemalja zabranjuje se upotreba organskih rastvarača u cilju dobijanja ekstrakta koji bi našli dalju primenu u prehrambenoj industriji ili se standardizuje njihovo prisustvo u ekstraktima na veoma nisku koncentraciju. Nadalje, u mnogim zemljama postoji potreba da se u potpunosti ukloni prisustvo pesticida iz prirodnih ekstrakta kao što je to u slučaju žen-šena. Sve to će u jednom dužem periodu omogućiti da se razvija i primenjuje NKE i dobije primat u odnosu na druge standardne konvencionalne metode dobijanja ekstrakta. Prednos NKE je u kontroli radnih uslova u kojima se izvodi proces ekstrakcije, regulisanja-sprečavanje daljeg smanjenja ozonskog omotača, kontrola lako isparljivih ugljovodonika i koncentracija zaostalog rastvarača u finalnom proizvodu, a sve u cilju zaštite životne sredine i krajnjeg potrošača.

2. Kvalitet proizvoda.

NKE je razvijena u cilju dobijanja visokovrednih krajnjih proizvoda koji se pre svega koriste u prehrambenoj industriji. Otuda se primenom NKE, koja predstavlja prirodan način dobijanja ekstrakta, mogu proizvesti kvalitetni i veoma vredni proizvodi. Takođe je i proizvodnja fito farmaceutskih proizvoda danas sve više u ekspanziji posebno u razvijenim zemljama. Tamo gde je uticaj kineske tradicije veoma snažan i gde se znanje u pripremi posebnih specijalnih ekstrakta sve više orijentiše ka tradicionalnim i proverenim postupcima primena NKE postaje dominantna. Tu treba napomenuti da se obradom natkritičnim fluidom ekstrakta dobijenih konvencionalnim putem (reekstrakcija) može eliminisati prisustvo neželjenih pesticida. Iako dobijeni reekstrakti nisu u potpunosti oslobođeni prisustva neželjenih primesa oni su u odnosu na postojeće standarde zasigurno dekontaminirani.

3. Novi procesi.

Razvoj tzv. *zelene hemije* u narednim godinama, na čemu će raditi armija istraživača u mnogim naučnim institucijama, biće usmeren na ispitivanju procesa koji uključuju sinteze ili razdvajanje složenih smeša i korišćenju ugljendioksida i vodene pare u natkritičnim uslovima. U tom smislu posebno treba ukazati na sledeće procese i moguće primene:

a) Mirisne komponente, začini.

Ova jedinjenja dobijena NKE sa ugljendioksidom imaju zadovoljavajuće organoleptičke karakteristike i praktično se ne razlikuju od prirodnih sirovina. Uglavnom su praćeni odsustvom bilo kakvih neželjenih primesa (ostatka) što nije slučaj kod primene klasičnih postupaka ekstrakcije zasnovanih na korišćenju organskih rastvarača. Bilo bi pogrešno da se ovaj pravac primene NKE posmatra kao ekstremno obećavajući u

nekom kratkom vremenskom periodu zato što iskustvo pokazuje da mnogi krajnji korisnici nisu spremni da plate razvoj i izgradnju postrojenja da bi se zamenili klasični procesi. Šta više iznenađujuće je da mnogi krajnji korisnici nerado uključuju "bolje komponente" u finalnim proizvodima, što je jedan od razloga da je tržište sa NKE ekstraktima još uvek ograničeno na samo manje količine začina ili mirisa (vanila velikog stepena čistoće), na proizvode i ekstrakte koji ne mogu uopšte da se dobiju klasičnim procesima (paprika, biber, džindžer) ili frakcije (ekstrakte) koji nemaju organske rastvarače (arome iz ruma, konjaka, viskija). No u svemu ovome izgleda da se stvari polako menjaju i da će budući poslovi biti mnogo više usmereni u pravcu dobijanja aromatičnih i mirisnih komponenata nego što se to očekivalo pre nekoliko godina.

b) Dodaci hrani.

Ove komponente su često dobijene ekstrakcijom ili naknadnom rafinacijom natkritičnim fluidima. To su prirodne boje (dezodorizacija prirodnih boja), boja naranče iz odgovarajućih cvetova, karotenoida (iz palminog ulja, školjki ili šargarepe) itd. Antioksidanti (ruzmarin, žalfija), sredstva koja imaju odgovarajuću strukturu, prečišćavanje lecitina ili proizvodi sa malim sadržajem masti (jaja u prahu).

c) Primena u terapeutske svrhe.

Proizvodi koji imaju primenu u različitim terapijama mogu se dobiti NKE iz biljnog materijala (terapija obolele prostate kod muškaraca, dobijanja ekstrakta kamilice). Tretiranje ulja natkritičnim fluidom u cilju dobijanja pre svega ulja bogatih polinezasićenim masnim kiselinama sve više je podržano od tržišta i zamenjuje klasične ekstrakte dobijene organskim rastvaračima. Neki materijali se obrađuju natkritičnim fluidima u cilju uklanjanja pesticida ili u cilju uklanjanja mirisa ili finalnog prečišćavanja (riblje ulje). Nema sumnje da zahtevi tržišta otvaraju velike mogućnosti za primenu natkritične ekstrakcije i natkritične separacije. Pri tome je problem cene u slučaju ovih jedinjenja manje izražen nego kod proizvoda koji se koriste u prehrambenoj industriji ili za dobijanje odgovarajućih parfema.

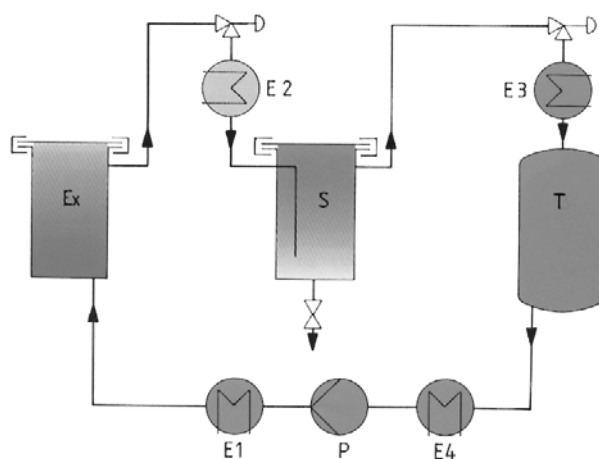
d) Zaštita životne sredine.

U ovoj oblasti posebno je interesantna ekstrakcija zagađivača ili njihovo koncentrisanje u cilju obrade industrijskog otpada, obrade zagađenog zemljišta, otpadne vode itd. Međutim, neophodno je razviti mnoge nove tehnologije da bi se zadovoljila cena koja je u današnjim uslovima još dosta visoka u poređenju sa nekim drugim klasičnim tehnologijama obrade otpadnog materijala. Prednost tehnologije bazirane na NKE može se videti tamo gde je moguće izdvojiti korisne i tržišne proizvode iz otpadnog materijala. Utom smislu nije jasno da li SCWO (oksidacija vodenom parom u natkritičnim uslovima) stvarno predstavlja proces koji može da se poredi sa klasičnim načinom spaljivanja otpada pre svega zbog enormnih tehničkih problema koji se javljaju tokom ovog procesa (korozija i začepljenje vodova).

EKONOMSKA PITANJA [80]

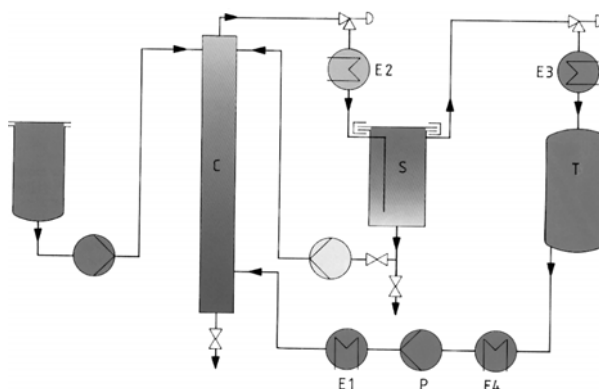
Većina kompanija veruje da je tehnologija koja se zasniva na primeni natkritičnih fluida preskupa, pre svega, zbog velikih investicionih ulaganja u poređenju sa procesima koji se izvode pod niskim pritiscima i čija primena zahteva korišćenje klasičnih uređaja. I pored činjenice da se NKE dobijaju proizvodi sa izuzetnim karakteristikama u pogledu kvaliteta izgleda da će se NKE sve više ograničavati na one procese koji daju proizvode visoke dodatne vrednosti. Svakako to je daleko od istine kada se obrađuju velike količine materijala kao što je to u slučaju kafe, čaja ili hmelja.

Smanjenje investicionih ulaganja za izgradnju postrojenja za NKE (klasična tehnološka šema prikazana je na Slici 1, a izgled jednog industrijskog postrojenja većih razmera na Slici 2), još uvek nije potpuno definisano na osnovu dostupnih publikovanih informacija.



Slika 2a. Šema postrojenja za NKE iz čvrstog materijala. Oznake: Ex – ekstraktor; S – separator; T – rezervoar za CO₂; E₁–E₄ – razmenjivači toplote; P – pumpa visokog pritiska.

Figure 2a. Experimental set-up for SCF extraction from the solid phase. Symbols used: Ex – extractor; S – separator; T – tank for CO₂; E₁–E₄ – heat exchangers; P – high pressure pump.



Slika 2b. Šema postrojenja za NKE iz tečne faze. Oznake: C – Kolona (ostalo kao na Slici 2a).

Figure 2b. Experimental set-up for SCE from the liquid phase. Symbols used: C – Column (other the same as those used on Figure 2a).

Neke informacije ukazuju na drastične promene u zavisnosti od tipa uređaja koji se primenjuje za ekstrakciju, zahteva za neophodnom automatizacijom procesa i nekih drugih posebnih elemenata. Na osnovu dostupnih informacija i ličnog iskustva istraživača iz firme SEPAREX (Francuska) kod izgradnje poluindustrijskih i industrijskih postrojenja različitih namena neophodno je razmatrati sledeće uređaje koji se koriste u procesu NKE.

1. Ekstraktori i/ili kolone, reaktori, sudovi za atomizaciju materijala ukupne zapremine V_T , dm^3 ;
2. Separacija sa automatskim izdvajanjem ekstrakta;
3. Rezervoar tečnog ugljendioksida;
4. Pumpa za transport ugljendioksida sa promenljivim protokom (30–100% od projektovanog protoka Q , kg/h) koja radi na radnim uslovima pritiska;
5. Nekoliko izmenjivača toplote (kondenzator, hladnjak i grejač);
6. Cevovodi, ventili, instrumentacija i pomoćni energetski fluidi neophodni za pouzdan i siguran rad postrojenja (automatski) u cilju smanjenja potrebne radne snage i troškova održavanja.

Potrebna investiciona ulaganja (PI) u izgradnju postrojenja za NKE zavise od više elemenata ali se gruba procena može dovesti u vezu sa protokom natkritičnog fluida Q i sa ukupnom zapreminom ekstraktora i kolone za separaciju (e) (V_T) prema jednačini:

$$PI = A (10 V_T \cdot Q)^{0.24}$$

Za slično postrojenje, iskustveni rezultati pokazuju da se cena NKE postrojenja grubo uvećava sa kvadratnim korenom povećanja kapaciteta. Podaci iz prošlosti



Slika 3. UDHE (Nemačka) postrojenje za ekstrakciju iz čvrstih sirovina.

Figure 3. UDHE (Germany) plant for extraction of solid.

pokazuju da su korelacije izvedene na osnovu iskustva SEPAREX-a samo približne i da ih treba uzeti sa odgovarajućom rezervom. Začudujuće je da ovakva korelacija može da bude primenjena u slučaju velike promene kapaciteta postrojenja na primer od laboratorijskog ekstraktora (zapremine 0.5 dm^3) do onih koji se najčešće primenjuju u industriji (500 dm^3). Značajno povećanje potrebnih investicionih ulaganja može se očekivati u slučaju nekih posebnih zahteva, kao na primer, kada se želi na istom postrojenju ostvariti i ekstrakcija i impregnacija ekstrakta. Podaci koji su dostupni pokazuju da se kapitalna investiciona ulaganja značajno smanjuju sa povećanjem kapaciteta, te stoga treba razmišljati u pravcu izgradnje postrojenja većeg kapaciteta, kod koga će se proizvoditi različiti finalni proizvodi, pre nego u izgradnju postrojenja manjeg kapaciteta koje će biti primenjeno za dobijanje jednog proizvoda. Jasno je da ovo često nije moguće da se ostvari posebno kada su strogi zahtevi u pogledu kvaliteta krajnjeg proizvoda (kod dobijanja farmaceutskih preparata). U tom slučaju najčešće se ide na izgradnju takvog postrojenja gde će se proizvoditi samo jedno jedinjenje.

Radna snaga [80]

Najvažniji operativni troškovi su radna snaga izuzev za vrlo velike proizvodne jedinice (kafa, čaj, hmelj) zato što troškovi pripreme sirovina i dopremanja u proces kao i odlaganja otpadnih materijala ne mogu u potpunosti da se automatizuju. Najčešće je neophodno prisustvo dve osobe kada postrojenje radi ali u slučajevima obrade šarže u dužem vremenskom periodu (noću) kod potpuno automatskog postrojenja moguće je isključiti prisustvo radnika što dovodi do značajnih materijalnih ušteda. Troškovi radne snage, u slučaju primene natkritičnog fluida za frakcionisanje, niži su zbog toga što ovakvo postrojenje radi kontinualno i nije neophodno permanentno prisustvo radnika. Svakako tehnološka optimizacija rada postrojenja mora uzeti u obzir troškove radne snage što je povezano sa lokalnim uslovima ali i sa trajanjem obrade jedne šarže.

Čišćenje – održavanje [80]

Čišćenje je vrlo važna sekvenca u radu postrojenja i često puta predstavlja vremenski dug period. Taj period je u najvećem broju slučajeva potcenjen kod procene troškova, a pre svega u slučaju rada fleksibilnih višenamenskih industrijskih postrojenja. Vrlo je važno da se uzme u obzir ovo pitanje na samom početku bilo kog projekta, a naročito kada se ima u vidu dobijanje proizvoda za prehrambenu i farmaceutsku industriju. Čišćenje kao operacija postaje dosta važno kada postrojenje ima mnogo mrtvih zona koje nije moguće na jednostavan način obraditi procesnim fluidima. Na primer firma SEPAREX (Francuska) je razvila uređaje malih zapremina sa velikim brojem cevovoda koji povezuju pojedine

elemente ili kontrolne instrumente i uređaje za brzo izdvajanje ekstrakta tipa ciklona. Kod ovakvih sistema treba dodati i pojedine delove koji omogućavaju lako čišćenje celokupnog postrojenja tečnim rastvaračima. Sistemi ulaza moraju da se pažljivo odaberu kako bi se obezbedilo potpuno i brzo izdvajanje rastvarača iz uređaja.

Utrošak energije i pomoćnih fluida [80]

Ostali troškovi odnose se na utrošak energije i radnih fluida (ugljendioksid i kosolvent kada je potreban). U slučaju postrojenja manjih ili srednjih razmera utrošak energije je relativno mali posebno u slučajevima kada se toplota dobija korišćenjem pare ili zagrejjane vode za čiju proizvodnju se koristi lož ulje ili gas. Grejanje električnim putem je najfleksibilnije ali mora se ograničiti samo na postrojenja malih razmera. U odnosu na utrošak ugljendioksida u procesu NKE treba napomenuti pre svega onaj koji se gubi tokom otvaranja ekstraktora pri kraju procesa. Fluid se uglavnom reciklira sve dotle dok pritisak ne poraste na vrednost koja je u rezervoaru sa ugljendioksidom (oko 50 bara), a zatim se fluid otpušta u atmosferu. To dovodi do gubitka ugljendioksida (kg) koji je približno jednak $120 V (V \text{ u } m^3)$. Na lokacijama gde je ugljendioksid skup kao i za postrojenja velikih industrijskih razmera ($>1 m^3$) može se razmatrati varijanta koja uključuje jedinicu za rekompresiju ugljendioksida i njegovo ponovno korišćenje u procesu. Kod procesa natkriticnog frakcionisanja, ugljendioksid se uglavnom troši jer odlazi zajedno sa ekstraktom i rafinatom, pri čemu se oba toka svode na nizak pritisak stupnjevito. Nakon prvog smanjenja pritiska do 50 bara moguće je vratiti u proces ugljendioksid što značajno umanjuje potrošnju ugljendioksida na nivo od oko 0.1 kg/kg obrađene sirovine u postrojenju. Treba napomenuti da za oba procesa: NKE i NKF (ekstrakcija i frakcionisanje) promenljivi troškovi postaju značajni ukoliko se u procesu koristi kosolvent, pre svega zbog gubitka kosolventa i njegovog izdvajanja iz ostatka ili rafinata odnosno ekstrakta.

Troškovi održavanja ne smeju da se potcene. Industrijska proizvodnja zahteva veliku pouzdanost i u tom smislu zahtevi u pogledu sigurnosti rada postrojenja su veliki, a svaka mogućnost štete mora da se eliminiše. To zahteva preventivno održavanje i inspekciju mnogih delova i njihovu periodičnu zamenu. U tom smislu vrlo rigorozni plan održavanja mora da omogući eliminisanje bilo kakvog rizika, a posebno kod onih osnovnih delova postrojenja odgovarajućih senzora i drugih kontrolnih instrumenata koji obezbeđuju sigurnost rada. U tom smislu, pre svega, pažnja treba da se usmeri ka radu pumpe visokog pritiska (ventili i membrane koji su veoma osetljive na abraziju ili perforaciju prisustvom čvrstih čestica), sistema za zatvaranje autoklava i dihtunga (sprečavanje curenja rastvarača), košara (eksternih sistema za sprečavanje recirkulacije rastvarača), sinterovanih diskova

koji omogućavaju detekciju deformacija pre nego što dođe do oštećenja na pojedinim delovima opreme usled začepljenja. Svakako, pritisak u sudovima mora da se kontroliše i da se primenjuju uobičajene procedure za testiranje rada pod pritiskom. Takođe i glavni ventili u procesu moraju se vrlo često proveravati jer oni predstavljaju osnovu sigurnog rada postrojenja posebno kod otvaranja autoklava i promene sirovine. Senzori se moraju kalibrirati periodično u poređenju sa referentnim senzorima i voditi kontrola rada istih. Činjenica je da je održavanje relativno jednostavno ukoliko se pažnja posvećuje nekim važnim detaljima. To su pre svega granulometrijski sastav sirovine, jer prisustvo vrlo finih čestica može da začepe cevovode da dovede do oštećenja membrana i nekih drugih važnih delova postrojenja. Takođe je vrlo važno da se redovno izdvaja ekstrakt kako bi se izbeglo povlačenje nekih njegovih delova (ili praha) u pumpe visokog pritiska pri reciklovanju rastvarača. I konačno, periodično čišćenje postrojenja mora da se izvodi kako bi se eliminisale kumulativne naslage u cevovodima i instrumentaciji.

LITERATURA

- [1] H.S. Muralidhara, J. Satyavolu, *Ind. Eng. Chem. Res.* **18** (1999) 3710-3714.
- [2] R. Roselius, O. Vitzthum, P. Hubert, Nicotine removal from tobacco, German patent 2,043,537, 31. Maj 1972.
- [3] R. Roselius, O. Vitzthum, P. Hubert, Recovery of coffee oil containing aroma ingredients from roasted coffee, German patent 2,106,133, 31. Avgust 1972.
- [4] R. Roselius, O. Vitzthum, P. Hubert, Selective extraction of nicotine from tobacco, German patent 2,142,205, 15. Maj 1973.
- [5] R. Roselius, O. Vitzthum, P. Hubert, Extracting cocoa butter, U.S. patent 3,923,847, 23. Maj 1973.
- [6] O. Vitzthum, P. Hubert, Recovering fats and oils from plant seeds, German patent 2,127,569, 21. Decembar 1972.
- [7] O. Vitzthum, P. Hubert, Extraction of caffeine from coffee, German patent 2,212,281, 27. Septembar 1973.
- [8] O. Vitzthum, P. Hubert, Spice Extracts, Canadian patent 989,662, 25. Maj 1976.
- [9] O. Vitzthum, P. Hubert, W. Sirtl, Decaffeination of crude coffee, German patent 2,357,590, 28. maj 1975.
- [10] O. Vitzthum, P. Hubert, W. Sirtl, Hop Extracts, Canadian patent 987,250, 13 April 1976.
- [11] K. Zosel, Decaffeinating coffee, French patent 2,079,261, 17. Decembar 1971.
- [12] K. Zosel, Caffeine from crude coffee, German patent 2,221,560, 30. Novembar 1972.
- [13] K. Zosel, Deodorization of plant oils, German patent 2,332,038, 24. Januar 1974.
- [14] K. Zosel, Simultaneous hydrogenation and deodorization of fats and/or oils, German patent 2,441,152, 6. Mart 1975.
- [15] M. Perrut, J.Y. Clavier, M. Poletto, E. Reverchon, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **36** (1997) 430-435.
- [16] E. Stahl, E. Shutz, H.K. Mangold, *J. Agric. Food Chem.*, **28** (1980), 1153-1157.
- [17] C. Marrone, M. Poletto, E. Reverchon, A. Stassi, *Chem. Eng. Sci.*, **53** (1998) 3711-3718.

- [18] V. Illes, O. Szalai, S. Perneczky, L. Szokanya (privat com.)
- [19] B. Simandi, S. Tomoskozi, L. Vigh, A. Deak, Zs. Weinbrenner (privat com.)
- [20] D.D. Christianson, J.P. Friedrich, G.R. List, K. Warner, E.B. Bagley, A.C. Stringfellow, G.E. Inglett, *J. Food Sci.*, **49** (1984) 229–233.
- [21] J.M. Snyder, J.P. Friedrich, D.D. Christianson, *JAOCS*, **61** (1994) 1851–1856.
- [22] J.P. Friedrich, G.R. List, *J. Agric. Food Chem.*, **30** (1982) 192–193.
- [23] R. Eggers, U. Sievers, W. Stein, *JAOCS*, **61** (1985) 1222–1230.
- [24] W.O. Eistenbach, Extraction and fractionation of natural products. Proceedings of the 1st International Symposium on Supercritical fluids, ed M. Perrut, Nica, 1988, str. 719–725.
- [25] I. Žižović, D. Skala, M. Ristić, *J. Serb. Chem. Soc.*, **63** (1998) 883–889.
- [26] F. Favati, J.W. King, M. Mazzanti, *JAOCS*, **68** (1991) 422–427.
- [27] H. Sovova, J. Kučera, J. Jež, *Chem. Eng. Sci.*, **49** (1994) 415–420.
- [28] S. Aleksovski, H. Sovova, B. Čurapova, F. Poposka, Bulletin of the Chemists and Technologists of Macedonia, in press.
- [29] A. Molero Gomez, W. Huber, C. Pereyra Lopez, E. Martinez de la Ossa, Proceedings of the 3rd International Symposium on Supercritical fluids, eds M. Perrut and G. Brunner, INPL, Strasburg 1994, Vol 2, str 413–418.
- [30] M. Taniguki, T. Tsuji, M. Shibata, T. Kobayashi, *Agric. Biol. Chem.*, **49** (1985) 2367–2372.
- [31] M. Saito, Y. Yamanuchi, K. Inomata, W. Kottkamp, *J. Chromatogr. Sci.*, **27** (1989) 79–85.
- [32] S.M. Fors, C.E. Ericson, *Lebensmittel Wiss. U. Technol.*, **23** (1990) 390–395.
- [33] G.R. List, J. P. Friedrich, J. Pominski, *JAOCS*, **61** (1984) 1847–1849.
- [34] E. Stahl, K. Quirin, R. Blagrove, *J. Agric. Food Chem.*, **32** (1984) 930–940.
- [35] M.E. Ramsay, J.T. Hsu, R.A. Novak, W.J. Reigler, *Food Technol.*, (1991) 98–104.
- [36] J. Štastova, J. Jež, M. Bartlova, H. Sovova, *Chem. Eng. Sci.*, **51** (1996) 4347–4352.
- [37] H. Sovova, R. Komers, J. Kučera, J. Jež, *Chem. Eng. Sci.*, **49** (1994) 2499–2505.
- [38] C.R. Bhupesh, G. Motonobu, T. Hirose, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **53** (1996) 607–612.
- [39] M. Kandiah, M. Spiro, *Int. J. Food Sci. Tech.*, **25** (1990) 328–338.
- [40] E. Reverchon, C. Marrone, *Chem. Eng. Sci.*, **52** (1997) 3421–3428.
- [41] J. Hauptschott, H. Lentz, *Monatsheft für Chemie*, **124** (1994) 1083–1087.
- [42] E. Reverchon, *AIChE Journal*, **42** (1996) 1765–1771.
- [43] Z. Đarmati, R.M. Jankov, E. Schwirtlich, B. Đulinac, A. Đorđević, *JAOCS*, **68** (1991) 731–734.
- [44] E.M. Calvey, J.E. Matusik, K.D. White, J.M. Betz, E. Block, M.H. Littlejohn, S. Naganathan, D. Putman, *J. Agric. Food Chem.*, **42** (1994) 1335–1341.
- [45] R. Kužić, "Analiza prinosa i kvaliteta etarskog ulja belog luka dobijenog destilacijom vodenom parom i natkriticnim ugljen–dioksidom", Diplomski rad, Tehnološko–metalurški fakultet, Univerzitet u Beogradu, Beograd, 1998.
- [46] I. Goodarznia, M.H. Eikani, *Chem. Eng. Sci.*, **53** (1998) 1387–1395.
- [47] D.P. Ndiomu, C.F. Simpson, *Anal. Chim. Acta*, **213** (1988) 237–243.
- [48] K. Sygiama, M. Saito, *J. Chromatogr.*, **442** (1988) 121–131.
- [49] M. Sato, M. Goto, A. Kodama, T. Hirose, *Chem. Eng. Sci.*, **53** (1998) 4095–4104.
- [50] F. Temelli, C.S. Chen, R.J. Braddock, *Food Technology*, (1988) 145–150.
- [51] E. Reverchon, M. Poletto, *Chem. Eng. Sci.*, **51** (1996) 3741–3753.
- [52] E. Reverchon, G. Iacuzio, *Chem. Eng. Sci.*, **52** (1997) 3553–3559.
- [53] P. Barton, R.E. Hughes, M.M. Hussein, *J. Supercrit. Fluids*, **5** (1992) 157–162.
- [54] S.B. Hawthorne, *J. Chromatogr.*, **634** (1993) 297–308.
- [55] P. Mannien, *J. High Result. Chromatogr.*, **213** (1995) 167–169.
- [56] K.M. Song, *Biotechnol. Prog.*, **8** (1992) 583–586.
- [57] H. Vuorela, *Flavour Fragrance J.*, **5** (1990) 81–84.
- [58] D.M. Heaton, *J. High Result. Chromatogr.*, **16** (1993) 666–670.
- [59] R.M. Smith, M.D. Burford, *J. Chromatogr.*, **627** (1992) 255–261.
- [60] R.M. Smith, M.D. Burford, *J. Chromatogr. Sci.*, **32** (1994) 265–269.
- [61] D.F.G. Walker, *Analyst*, **119** (1994) 2789–2793.
- [62] J. Castaneda–Acosta, *J. Agric. Food Chem.*, **43** (1995) 63–68.
- [63] R.M. Smith, *LC–GC International*, **1** (1996) 8–15.
- [64] M.M. Sanagi, U.K. Ahmad, R.M. Smith, *J. Chromatogr. Sci.*, **31** (1993) 20–25.
- [65] S. Aleksovski, H. Sovova, F. Poposka, B. Curapova, 13th International Congress of Chemical and Process Engineering CHISA'98, Prag, (1998) P3.66.
- [66] N. Ozdalyan, A. Karaali, 13th International Congress of Chemical and Process Engineering CHISA'98, Prag, (1998) P3.67.
- [67] M. Budich, S. Heilig, G. Bruner, 13th International Congress of Chemical and Process Engineering CHISA'98, Prag, (1998) P3.68.
- [68] H. Sovova, J. Jež, M. Bartlova, J. Štastova, *J. Supercrit. Fluids*, **8** (1996) 295–301.
- [69] E. Reverchon, G. Donsi, O.L. Sesti, *Ind. Engng. Chem. Res.*, **32** (1993) 2721–2726.
- [70] M. Goto, M. Sato, T. Hirise, *J. Chem. Engng.*, **26** (1993) 401–407.
- [71] O.J. Catchpole, E.W. Andrews, G.N. Toikka, G.T. Wilkinson, Proceedings of the 3rd International Symposium on Supercritical fluids, eds M. Perrut and G. Brunner, INPL, Strasburg 1994, vol. 2 47–53.
- [72] B.C. Roy, M. Goto, T. Hirose, *Ind. Engng. Chem. Res.*, **35** (1996) 607–612.
- [73] E. Reverchon, G. Della Porta, D. Gorgolione, *J. Supercritical Fluids*, **8** (1995) 60–65.
- [74] B. Damjanović, Primena natkriticne ekstrakcije kod izdvajanja ulja kleke, Magistarski rad, Tehnološko–metalurški fakultet, Beograd, 2000.

- [75] Irena Žižović, Magistarski rad, Tehnološko-metalurški fakultet, Beograd, 1996.
- [76] J.-N. Jaubert, M.M. Concalves, D. Barth, *Ind. Eng. Chem. Res.* **39** (2000) 4991–5002.
- [77] W.E. Brewer, R.C. Galipo, K.W. Sellers, S.L. Morgan, *Anal. Chem.* **73** (2001) 2371–2376.
- [78] P. Manninen, J. Pakarinen, H. Kallio, *J. Agric. Food Chem.* **45** (1997) 2533–2538.
- [79] I. Kikic, M. Lora, *Ind. Eng. Chem. Res.* **36** (1997) 5507–5515.
- [80] M. Perrut, *Supercritical fluid applications: Industrial Developments and Economic Issues*, *Ing. Eng. Chem. Res.* **39** (2000) 4531–4535.
- [81] A.S. Teja, C.A. Eckert, *Commentary on Supercritical Fluids: Research and Applications*, *Ing. Eng. Chem. Res.* **39** (2000) 4442–4444.
- [82] S. Otake, T. Imura, H. Sakai, M. Abe, *Langmuir* **17** (2001) 3898–3901.

SUMMARY

SUPERCRITICAL FLUID EXTRACTION – Application in the Food Industry

(Review paper)

Dejan Skala, Irena Žižović, Sladjana Gavrančić
Faculty of Technology and Metallurgy, Belgrade, Yugoslavia

Supercritical fluid extraction is an extraction process realised with supercritical fluids, which are at a temperature and pressure above their critical temperature and critical pressure. This process has shown to be very efficient one for the isolation of different substances of medium molecular weights and molecules of relatively low polarity. The solubility of more polar substances in supercritical fluids can be improved by the addition of small amounts of other polar solvents (cosolvent) to the supercritical fluids, which is the main solvent in extraction process. The advantage of supercritical extraction compared to other extraction procedures (the application of classical organic solvents, hydrodistillation, distillation with steam) is that SFE is usually performed at moderate temperature (e.g. with SF CO₂ at 40–70°C) so it can be applied for the separation of different substances which are thermally unstable and have a larger vapour pressure. All of these facts indicate that SFE is of special interest for the food and pharmaceutical industry.

Key words: Supercritical fluid extraction • CO₂ • Solubility • Critical conditions • Food industry •
Ključne reči: Natkritična ekstrakcija • CO₂ • Rastvorljivost • Kritični uslovi • Prehrambena industrija •