

PRIMENA NATKRITIČNIH I SUBKRITIČNIH FLUIDA – Ekstrakcija opasnih materija iz zemljišta

Ekstrakcija natkritičnim i subkritičnim fluidima predstavlja inovativnu, nedestruktivnu tehniku kojom se iz zemljišta mogu ukloniti opasne materije bez značajne promene strukture i sastava zemljišta. Veliki broj naučno-istraživačkih institucija u svetu bavi se ispitivanjem natkritičnih fluida i mogućnošću njihovog korišćenja za remedijaciju zemljišta prvenstveno natkritičnim CO₂, a u poslednje vreme sve veće interesovanje vlada i za postupak ekstrakcije subkritičnom vodom. Prednosti tih fluida su netoksičnost, nezapaljivost, dostupnost, sposobnost penetriranja u poroznu strukturu (molekul CO₂ brzo difunduje kroz poroznu strukturu zemljišta) kao i mogućnost kontrole rastvorljivosti podešavanjem temperature i pritiska. U radu se analiziraju dosadašnji rezultati natkritične ekstrakcije (NKE) koji su objavljeni u literaturi, a odnose se na remedijaciju zemljišta i posebno, na razvoj analitičkih metoda zasnovanih na primeni natkritične ekstrakcije.

Akutna zagađenost pojedinih lokaliteta toksičnim supstancama kao što su polihlorovani bifenili (PCB), policiklični aromatični ugljovodonici (PAH), ugljovodonici iz nafte i njenih derivata, pesticidi (DDT) i teški metali (Hg, Pb, As, Cd) nameće potrebu za razvojem novih, efikasnih, bezbednih i ekonomičnih tehnologija kojima bi se koncentracija tih jedinjenja mogla sniziti na prihvatljiv nivo. Jedan od nedostataka postojećih metoda za remedijaciju zemljišta jeste što su sve uglavnom skoncentrisane na uklanjanje jedne određene grupe opasnih jedinjenja, što na pojedinim lokacijama, kao što su deponije opasnog otpada sa kompleksnim sastavom zagađenja, nije optimalno jer tretiranje takvog otpada iziskuje istovremenu primenu više različitih metoda. Toksičnost pomenutih jedinjenja uglavnom je dobro poznata. PCB kao i PAH imaju kancerogeno i mutageno dejstvo, veoma su postojani, ukoliko dospeju u zemljište tu se zadržavaju veoma dugo adsorbujući se za huminske sastojke. Biološka razgradnja PCB je veoma spor proces, naime smatra se da im je vreme poluraspada u prirodi oko 10 godina, a uz to proizvodi prirodne degradacije su još toksičnija jedinjenja od njih samih (polihlorovani dibenzodiodoksini i polihlorovani dibenzofurani). Takođe, biorazgradnjom nekih drugih jedinjenja (na primer jedinjenja žive) nastaju metil i etil merkurati, veoma toksična jedinjenja. Od pesticida najznačajniji su organohlorini (DDT, lindan–heksahlor heksan) koji su veoma postojani i poseduju sposobnost akumulacije; dospevši u organizam živih bića mogu narušiti reproduktivni ciklus, dok je dejstvo pesticida koji pripadaju drugim klasama organskih jedinjenja (organofosforni, karbamati) znatno manje toksično, a i detoksifikacija u životnoj sredini se odvija relativno brzo (u organizmima živih bića razlažu se na prostija jedinjenja). Daleko najštetniji u tom pogledu je DDT čija je upotreba zabranjena u mnogim zemljama.

Ekstrakcija natkritičnim i subkritičnim fluidima predstavlja inovativnu, nedestruktivnu tehniku kojom se opasne materije efikasno uklanjaju i što je takođe veoma važno – bez značajne promene strukture i sastava zemljišta. Veliki broj naučno-istraživačkih institucija u svetu bavi se ispitivanjem natkritičnih fluida i mogućnošću njihovog korišćenja za remedijaciju zemljišta prvenstveno natkritičnim CO₂, a u poslednje vreme sve veće interesovanje vlada i za postupak ekstrakcije subkritičnom vodom. Prednosti tih fluida su njihove osobine: netoksični su, nezapaljivi, lako dostupni, poseduju dobru sposobnost penetriranja u porozne strukture (molekul CO₂ brzo difunduje u/i kroz poroznu strukturu zemljišta) kao i mogućnost kontrole rastvorljivosti opasnih materija izborom odgovarajuće temperature i pritiska pod kojim se izvodi ekstrakcija. Osnovni razlog što i pored navedenih karakteristika i činjenici da su to jeftini rastvarači, nema njihove šire primene, leži u za sada još neprevaziđenom problemu visoke cene opreme za rad pod visokim pritiscima.

NATKRITIČNI FLUIDI

Na temperaturi iznad svoje kritične temperature (T_c) i komprimovan na pritisak iznad kritičnog pritiska (P_c) fluid se nalazi u stanju natkritičnog fluida (NKF) kojeg karakterišu veoma specifične osobine: velika gustina slična tečnostima, koja NKF obezbeđuje moć dobrog rastvarača (Tabela 1). Pri gustini NKF bliskoj gustini organskih rastvarača rastvorljivost u natkritičnom fluidu može biti i za 3 do 10 potenci veća; mala viskoznost NKF i difuzivnost bliska vrednostima za gasove povećavaju prenos mase, dok mali površinski napon olakšava penetriranje natkritičnog fluida u porozne strukture. Osim toga, na navedene osobine moguće je uticati izborom pritiska i temperature, što je posebno izraženo u okolini kritične tačke gde već samo male promene temperature, a naročito pritiska, dovode do znatnih promena ovih osobina.

Rastvorljivost supstanci u natkritičnim fluidima

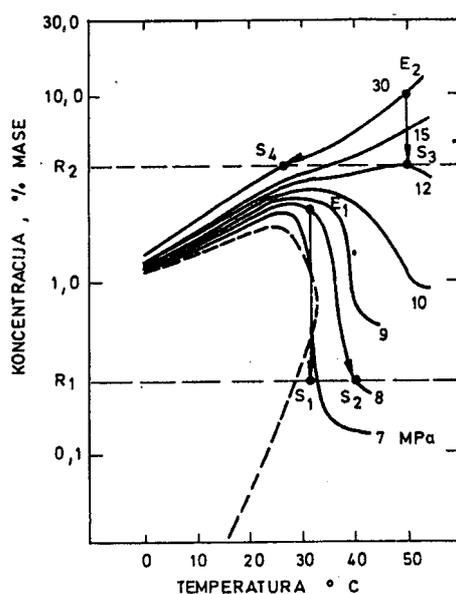
Rastvorljivost supstanci u natkritičnim fluidima zavisi od brojnih faktora pri čemu je najizraženija zavisnost

Tabela 1. Kritični parametri pojedinih supstanci [1]
Table 1. Critical parameters of some compounds [1]

Supstanca	CO ₂	H ₂ O	CH ₃ OH	C ₂ H ₅ OH	C ₃ H ₈	n-C ₆ H ₁₄	toluen	benzen
T _c (°C)	31	374	239.4	243.1	96.7	234	318.7	289
P _c (bar)	72.8	217.6	80	63.8	42.5	29.68	41.1	49
ρ _c (g/cm ³)	0.32	0.322	0.271	0.275	0.217	0.2324	0.291	0.301

od temperature i pritiska (Slika 1). U oblasti visokih pritiska (tačka E₂, Slika 1) promene gustine sa temperaturom su znatno manje izražene kada je povećanje napona para rastvorka sa porastom temperature značajnije za povećanje rastvorljivosti. Na nižim pritiscima (S₂, Slika 1) uočava se smanjenje rastvorljivosti sa porastom temperature, anomalija koja se naziva retrogradna rastvorljivost (retrogradna oblast), kada povećanje napona pare rastvorka ne može da kompenzuje smanjenje rastvorljivosti usled smanjenja gustine natkričnog fluida.

Napon pare, polarnost i molska masa najznačajnije su osobine supstance koje utiču na rastvorljivost. Jedinjenja manje molske mase, a većeg napona pare, bolje se rastvaraju u natkričnom fluidu u poređenju sa jedinjenjima velike molske mase i male isparljivosti. Zbog niske vrednosti dielektrične konstante (ε) i niske polarizabilnosti po jedinici zapremine (α/V) natkrični ugljendioksid ima veći afinitet prema nepolarnim jedinjenjima i nije najbolji rastvarač za visokomolekularna i polarna jedinjenja (PCB, pesticidi). Mada se na polarnost natkričnog ugljendioksida može uticati njegovom gustinom (tj. izborom temperature i pritiska), maksimalna promena vrednosti dielektrične konstante je u opsegu 1–1,6. Takva promena je nedovoljna, te se u cilju boljeg rastvaranja polarnijih organskih jedinjenja praktikuje dodavanje nekog polarnog kosolventa, najčešće metanola,

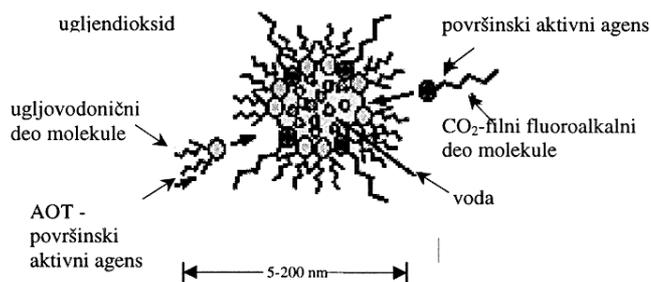


Slika 1. Rastvorljivost naftalena u natkričnom CO₂ [2]
Figure 1. Naphthalene solubility in supercritical CO₂ [2]

vode ili acetona (5–10, a najviše 20 mol.%). Za razliku od polihlorovanih bifenila (PCB), policiklični aromatični ugljovodonici (PAH) su malo polarna jedinjenja pa se efikasno ekstrahuju i sa čistim natkričnim CO₂ (NK–CO₂).

Mikroemulzije u natkričnim fluidima

Rastvorljivost u natkričnom fluidu, jedinjenja kao što je PCB, moguće je povećati dodatkom nekog površinski aktivnog agensa. To su najčešće visokomolekularna jedinjenja, koja sadrže hidrofilnu ili lipofilnu funkcionalnu grupu, radi interakcije sa rastvorkom, dok CO₂-filni deo molekula (fluorougjovodonici, fluoroetri, siloksani) obezbeđuje rastvaranje u natkričnom dioksidu, kroz obrazovanje mikroemulzija odnosno micela, makromolekularnih agregata rastvorka i površinski aktivnog agensa (slika 2). Postojanje mikroemulzija u natkričnim fluidima prvi put su uočili istraživači u PNNL (Pacific Northwest National Laboratory, SAD) još 1987. nakon čega su usledila ispitivanja u kojima je ustanovljena dobra rastvorljivost fluorovanih površinski aktivnih supstanci i fluorovanih helata (fluorovani metal dietilditiokarbamati). Mikroemulzije se danas intenzivno proučavaju jer omogućavaju rastvaranje visoko polarnih, jonskih i jedinjenja velike molske mase u NK–CO₂.



Slika 2. Micele i mikroemulzije u natkričnom CO₂ [3]
Figure 2. Micelles and microemulsions in supercritical CO₂ [3]

EKSTRAKCIJA NATKRITIČNIM FLUIDIMA (NKE)

Ekstrakcija PCB, PAH i pesticida natkričnim ugljendioksidom

Istraživački rad Brady-ja i sar. [4] predstavlja jedno od prvih ispitivanja procesa NKE ugljendioksidom iz zemljišta u kome je analizirana efikasnost i mehanizam ekstrakcije u natkričnim uslovima. Ispitivanja su obuhvatila ekstrakciju PCB i pesticida (DDT) iz dva tipa zem-

ljišta, površinskog sloja sa 12,6% organske materije, kontaminiranog sa DDT i podsloja sa 0,74% organske materije (kontaminacija sa PCB u laboratorijskim uslovima). Ispitivan je uticaj fizičko-hemijskih karakteristika zemljišta (sastav, sadržaj organske materije i vode, poroznost) i efekat "starenja" (period izloženosti zemljištu dejstvu zagađujućih materija) na efikasnost ekstrakcije. Ekstrakcija PCB obavljena je u potpunosti i u veoma kratkom vremenu, dok je prinos ekstrahovanog DDT-a bio od 60–70%, a ostatak nije bilo moguće ekstrahovati. Na osnovu rezultata ovih ispitivanja zaključeno je da najverovatnije desorpcija limitira brzinu procesa. Utvrđeno je da prisustvo vlage (vode) u zemljištu usporava ekstrakciju, ali su krajnji prinosi isti bez obzira na udeo vlage u zemljištu.

U nastavku započetih istraživanja Dooley i sar. [5] nastojali su da ustanove uticaj kosolvenata (metanola i toluena), temperature i protoka natkričnog fluida na efikasnost NKE, kako bi se uklonila preostala količina DDT koju nije bilo moguće ukloniti sa čistim NK-CO₂. Utvrđeno je da dodatak toluena natkričnom fluidu nema efekta, kao i da prisustvo metanola uvećava prinos ekstrakcije do 95% ali i da se povećanjem temperature usporava NKE kao i uvećanjem protoka, što isključuje mogućnost da je eksterna difuzija limitirajući stupanj NKE. Sumirajući rezultate ovi autori došli su do zaključka da je desorpcija DDT ili difuzija iz pora zemljišta limitirajući stupanj NKE, kao i da kosolvent (metanol) utiče i na jedan i na drugi stupanj složenog procesa ekstrakcije.

Nakon toga mnogi istraživači nastojali su da utvrde stvarni mehanizam delovanja kosolventa. Langenfeld, Hawthorne i sar. [6] su ispitujući ekstrabilnost PCB i PAH u prisustvu različitih kosolvenata došli do zaključka da je polamost kosolventa odlučujući faktor za efikasnost NKE, dok je uticaj njegove koncentracije znatno manji, a Tena i sar. [7] da kosolvent nema uticaj na izabrane uzorke zemljišta (tzv. model uzorci) kod kojih je kontaminacija veštački izvedena u laboratorijskim uslovima. U pogledu mehanizma delovanja kosolventa mišljenja o tome koji je efekat dominantan bila su podeljena (uvećanje rastvorljivosti ili modifikacija matriksa). Prema jednim glavna funkcija kosolventa je povećanje gustine natkričnog fluida, dok drugi pozitivno dejstvo kosolventa pripisuju promenama na površini uzorka do kojih dolazi nakon ekspanzije glinenog/humusnog materijala bubrenjem. Utvrđena veća efikasnost kosolventa, ukoliko se dodaje direktno u uzorak (statički kosolvent), potvrđuje da je modifikacija matriksa značajnije.

U cilju utvrđivanja mehanizma NKE ispitivan je uticaj temperature i pritiska na efikasnost ekstrakcije PCB iz rečnog sedimenta i PAH iz kontaminiranog zemljišta [8,9]. Pokazano je da temperatura ima veliki, a pritisak mali uticaj na efikasnost ekstrakcije PCB, za one eksperimente koji su izvedeni u intervalu od 50 do 200°C. Tek na temperaturi višoj od 200°C i pritisak ima uticaj na efikasnost ekstrakcije. Na osnovu ovih rezultata zaključeno je da je zbog jake adsorpcije PCB u zemljištu, neophodno

ekstrakciju izvoditi na visokim temperaturama kako bi se savladala energetska barijera desorpcije, nakon čega (>200°C) počinje da dominira proces rastvaranja u natkričnom fluidu koji postaje limitirajući stupanj procesa ekstrakcije. Uočena je takođe veća ekstrabilnost onih PCB koji imaju veće molske mase, a kod kojih je slabija adsorpcija. Za razliku od PCB, kvantitativna ekstrakcija PAH bila je moguća već na temperaturi od 50°C i bez dodatka kosolventa (osim za PAH veće molske mase). Pretpostavka je da je u slučaju NKE PAH limitirajući stupanj ekstrakcije rastvorljivost rastvorka u NK-CO₂. Ispitivan je i uticaj protoka natkričnog fluida, veličine čestica uzorka i stepena kontaminacije. Utvrđeno je da stupanj koji limitira brzinu ekstrakcije, u zavisnosti od stepena kontaminacije zemljišta, može da bude ili desorpcija (manja kontaminacija) ili rastvaranje u natkričnom fluidu (veća kontaminacija). U drugom slučaju povećavanje protoka dovodi do povećanja brzine ekstrakcije kao i smanjenje čestice uzorka.

Do drugačijeg zaključka o mehanizmu ekstrakcije PAH iz zemljišta došli su i Becnel i Dooley [10] ispitujući uticaj pojedinih parametara (gustina i količina upotrebljenog NK-CO₂, temperatura, vrsta i količina kosolventa-metanol, voda). Oni su utvrdili neznatan uticaj pritiska i veliku zavisnost brzine ekstrakcije od temperature, što ukazuje da rastvorljivost PAH u NK-CO₂ nije limitirajući stupanj, već da je glavni otpor ekstrakcije u zemljišnom matriksu i to: desorpcija ili interna difuzija, procesi na koje porast temperature ima pozitivan uticaj. Čistim CO₂ ekstrahovano je >95% dvocikličnih i lakših PAH i >80% trocikličnih i težih PAH; slični rezultati postignuti su i sa dodatkom vode kao kosolventa; metanol kao kosolvent inhibira ekstrakciju PAH velike molske mase, što se pripisuje smanjenoj internoj difuziji usled začepjenja pora kosolventom.

Razlike u nalazima pojedinih istraživača razjasnili su Yang i sar. [11] proučavanjem kombinovanog uticaja temperature i kosolventa na ekstrakciju PAH iz rečnog sedimenta. Korišćeni su metanol i dietilamin, organska jedinjenja sa kiselim odnosno baznim svojstvima i toluen kao predstavnik aromata. Ustanovili su da su efekti temperature i kosolvenata aditivni ali da ne deluju po istom mehanizmu. Uticaj temperature ne zavisi od vrste matriksa (rečni sediment, zemljište) za razliku od uticaja kosolventa gde od vrste matriksa zavisi jačina sorpcijske veze analit-matriks i način delovanja kosolventa (uporedna adsorpcija, modifikacija matriksa). Iz tih razloga tip kosolventa treba da se bira prema vrsti analita koji se ekstrahuje i prema tipu zemljišta, što se mora eksperimentalnim putem utvrditi.

Langenfeld i sar. [12] definisali su model kojim se opisuje brzina ekstrakcije PAH iz rečnog sedimenta i zemljišta, koji je pokazao dobro slaganje sa eksperimentalnim rezultatima. Model se bazira na pretpostavci da je čestica matriksa prekrivena slojem organskog materijala i da su analiti fizički ili hemijski adsorbovani. Sastoji se iz dva člana: jedan opisuje proces desorpcije/difuzije kroz

organski sloj, a drugi, međufazni prenos mase i difuziju u statičnom sloju natkritičnog fluida u pori.

Weber i Young [13] učinili su korak dalje ka stvaranju jasnije slike o procesu desorpcije, određivanjem desorpcijskih izoterma za fenantren u različitim natkritičnim uslovima (T, P) i sa uzorcima zemljišta različitim fizičko-hemijskim karakteristikama (sadržaj organske materije i kiseonika, specifična površina). Ustanovljeno je da se desorpcija može opisati Freundlich-ovim modelom, a potvrđena je poznata pozitivna zavisnost sorpcije od sadržaja organske materije, ali i pozitivna zavisnost od sadržaja kiseonika u organskoj materiji, smanjenje sorpcije sa povećanjem pritiska natkritičnog fluida i porast sa povišenjem temperature na nižim pritiscima u skladu sa fenomenom retrogradne rastvorljivosti. Zaključeno je, takođe, da se za modelovanje procesa NKE mora razmotriti i uticaj bubrenja matriksa (odnos $\Delta V/V$), koji može imati uticaj na retencioni kapacitet sorbenta. U ovom radu ispitivan je uticaj polarnosti kosolventa (metanol i voda) na proces desorpcije i određivana entalpija desorpcije [14]. Dodatak 7,4 mas.% metanola rezultirao je postizanjem linearne zavisnosti koncentracije fenantrena u zemlji od koncentracije u fazi fluida i smanjenje sorpcije (za 2 do 11 puta), dok je uticaj kosolventa na povećanje rastvorljivosti (na 50°C i 120 bara) znatno manje (samo 21%), što dokazuje da je primarni efekat polarnog kosolventa uporedna adsorpcija metanola, tokom koje dolazi do desorpcije fenantrena sa polarnih mesta u organskoj materiji ili sa površine mineralnih sastojaka zemlje. Utvrđene entalpije desorpcije iznose od -106 do -70 kJ/mol što je približno koliko i toplota kondenzacije fenantrena -70.7 kJ/mol.

Danas je poznato da interakcije između adsorbata i natkritičnog fluida utiču na konstantu ravnoteže adsorpcije, koja slično retrogradnoj rastvorljivosti može da opada ili da se uvećava pod uticajem temperature u izobarnim uslovima, kao posledica velikih negativnih vrednosti parcijalnih molskih zapremina i parcijalnih molskih entalpija u natkritičnim fluidima [15].

Jedan broj istraživača ispitivao je efikasnost NKE sa CO₂, i standardnih tehnika ekstrakcije (Soxhlet i druge metode) [16-20]. Prinosi koji se postižu uglavnom su kvantitativno uporedivi, u pojedinim slučajevima ustanovljena je veća efikasnost NKE, a razlika kod primenjenih metoda izražena je, pre svega, u kvalitativnom sastavu ekstrakta. One su posledica veće selektivnosti NK fluida (CO₂) u odnosu na pojedine analite, u dužini trajanja ekstrakcije koje je neuporedivo kraće kod NKE i znatno manjim količinama ekstrahovane prirodne organske materije takođe pri primeni NKE. Brojni pokušaji definisanja modela procesa ekstrakcije, radi predviđanja efikasnosti NKE, bili su neuspešni zbog uzajamnog dejstva i istovremene zavisnosti više stupnjeva složenog procesa i njihove zavisnosti od pojedinih parametara.

Veliki broj radova odnosi se na ispitivanje ekstrakcije različitih pesticida iz zemljišnog matriksa gde je analizirana, pre svega mogućnost ekstrakcije, a zatim prinos

i brzina ekstrakcije pojedinih herbicida u zavisnosti od temperature, pritiska, primenjenog kosolventa i protoka fluida [21-26].

Kvantitativna ekstrakcija polarnih i jonskih jedinjenja nije moguća bez prisustva nekog polarnog kosolventa koji doprinosi povećanju polarnosti natkritičnog CO₂. Drugi način je smanjenje polarnosti analita hemijskom derivatizacijom. Hawthorne i sar. [27] ustanovili su da je moguće postići kvantitativne prinose NKE (>90%) kiselih herbicida 2,4-D (2,4-dihlorofenoksi sirćetna kiselina) i dikambe (3,6-dihloro-2-metoksi benzoeva kiselina) iz zemljišta i rečnog sedimenta primenom trimetilamonijum hidroksida radi konvertovanja herbicida u manje polarni estarski oblik. Selektivnost ekstrakcije može se postići primenom odgovarajućeg reagensa za derivatizaciju kao što je BF₃/metanol koji efikasno izvrši metilaciju herbicida 2,4-D ali ne i dikambe.

Goli i Locke [28] ispitivali su ekstrakciju herbicida cijanazina natkritičnim ugljendioksidom i ustanovili visoku selektivnost procesa za cijanazin u odnosu na njegove metabolite, proizvode hemijske i mikrobiološke degradacije. Ispitivan je uticaj temperature, vrste i količine kosolventa i gustine natkritičnog CO₂. Prinosi NKE bez kosolventa su veoma mali (do 32%), dok je sa metanolom i vodom moguća kvantitativna ekstrakcija cijanazina sa prinosom većim od 90%.

Zhou i sar. [29] nastojali su da realizuju kompleksniju analizu NKE različitih pesticida iz zemljišta. Analizirana je ekstrakcija sledećih pesticida: atrazin, diuron i bensulfuron metil, a ispitivan je uticaj NKE realizovane u statičkim i dinamičkim uslovima (temperatura, pritisak, trajanje NKE, količina upotrebljenog kosolventa, dodatak površinski aktivnog agensa), sastava zemljišta (sadržaj organske materije, gline, peska) i dužine vremenskog perioda izloženosti zemljišta dejstvu pesticida (efekat "starenja"), za koje je ustanovljeno da ima najveći uticaj na ekstrabilnost pesticida. Za bensulfuron metil utvrđeno je da postoji brza i jaka adsorpcija ovog pesticida za organsku materiju i glinaste sastojke u zemljištu; slično je i kod diurona mada je intenzitet njegove adsorpcije nešto slabiji, dok je kod atrazina presudan sadržaj glinastih sastojaka u zemljištu. Limitirajući stupanj NKE zavisi od perioda izloženosti zemljišta dejstvu pesticida i kod sveže kontaminiranih uzoraka to je rastvorljivost pesticida u natkritičnom fluidu. Ovaj zaključak izveden je na osnovu izražene zavisnosti efikasnosti NKE od pritiska. Kod uzoraka zemljišta, koji su u dužem vremenskom periodu bili pod dejstvom kontaminanata, limitirajući stupanj je difuzija pesticida, s obzirom na činjenicu da rezultati ispitivanja ukazuju na izraženu zavisnost brzine ekstrakcije od temperature. Zaključeno je da tip i količina kosolventa i prisustvo površinski aktivnih materija u velikoj meri utiče na efikasnost i brzinu NKE pesticida iz zemljišta.

Ekstrakcija metala natkritičnim ugljendioksidom

Ograničavajući faktor za ekstrakciju metala je njihova mala rastvorljivost u natkritičnom ugljendioksidu. Iz

tog razloga tehnika ekstrakcije toksičnih metala (Pb, Cd, Hg i dr.) uključuje dodavanje organskog helatnog agensa u fazu fluida (ditiokarbamati, β -diketoni, organofosforna jedinjenja), čija je rastvorljivost u natkritičnom ugljendioksidu relativno visoka, kako bi se postiglo konvertovanje metalnih specija u dobro rastvorljive metalne helate. Pri tome moraju da budu zadovoljena tri uslova: zadovoljavajuća selektivnost i rastvorljivost liganda i jednostavnost odvajanja metala i liganda helatnog agensa nakon ekstrakcije. To se može postići ili redukcijom metala vodonikom ili fotohemijском razgradnjom [30]. Osim helatnog agensa najčešće se dodaje i metanol kao kosolvent. Ekstrakcijom koja se realizuje u više faza moguće je postići da se, u prvoj fazi sa čistim ugljendioksidom, iz zemljišta uklone organska jedinjenja, a zatim, u sledećim fazama, nakon dodavanja nekog helatnog sredstva i metali, čime se ostvaruje potpunija detoksifikacija zemljišta.

Metalni helati β -diketona imaju najveći napon pare od svih metalnih helata, pa prema tome i najveću rastvorljivost u natkritičnom ugljendioksidu. To je razlog zašto se najviše koriste kod ovih ispitivanja. Lin i sar. [31] su *in-situ* analizirali (uz reakciju heliranja) NKE lantanida i aktinida. Pri tome su korišćeni različiti β -diketoni. Interes Matthews i sar. [32] bio je usmeren na fluorovanim β -diketonima sa ugljovodoničnim lancem koji se sastoji od 8–10 atoma ugljenika i na ispitivanju ekstrakcije i sinergističkog dejstva smeše kompleksirajućih agenasa. Ovi autori su planirali ispitivanje NKE i nekih drugih teških metala (Pb, Cu, Zn i Cd).

Özel i sar. [33] ispitivali su rastvorljivost i ekstrabilnost metala natkritičnim ugljendioksidom iz zemljišta kontaminiranog sa solima teških metala. Heksafluoroaceton je upotrebljen kao kompleksirajući agens. Korišćen je konvencionalni sistem za NKE konstruisan od nerđajućeg čelika. Ustanovljeno je da su 60°C i 400 bara optimalni uslovi za NKE. Efikasnost NKE iz zemljišta je znatno manja, što se pripisuje koroziji izazvanoj liganandom heksafluoroacetona, koja je znatno izraženija kod tretmana uzorka zemlje u poređenju sa uzorkom soli metala.

Katalitička dehalogenacija PCB u natkritičnom ugljendioksidu

King i sar. [34] ispitivali su mogućnost katalitičke dehalogenacije toksičnih supstanci, polihlorovanih bifenila i pesticida u natkritičnom ugljendioksidu, kao alternativu ekstrakciji i sagorevanju na visokim temperaturama. Jednostepeni postupak ekstrakcija/detoksifikacija bazira se na primeni različitih nikel/organofosforinih (ligand) kompleksa. Oni se ugrađuju u veze između ugljenika i hlora u alifatičnim i aromatičnim organskim jedinjenjima, i alkoksiborohidridima, redukujući nikel do elementarnog stanja pri čemu se oslobađa vodonik za hidrogenolizu veze ugljenik–metal–hlor. Proizvodi reakcije su uglavnom orto–supstituisani bifenili (koji su znatno manje toksični), bifenil (netoksičan i u potpunosti degradibil-

lan) i NaCl (sporedni proizvod). Utvrđeno je da postoji korelacija između procenta hloriga koji se uklanja, molske mase i strukture nikel/ligand fragmenta. Najveća aktivnost katalitičke dehalogenacije utvrđena je sa nikel/trietilfosfin kompleksom. U proizvodima reakcije najzastupljeniji su orto–supstituisani bifenili, dok je bifenila oko 15%. Reakciju je moguće realizovati i na sobnoj temperaturi zahvaljujući velikoj aktivnosti kompleksa nikel. Ispitivanja u budućnosti obuhvatiće i veoma toksična (jedinjenja slična dioksinima) i tetrahlorodibenzo-dioksine.

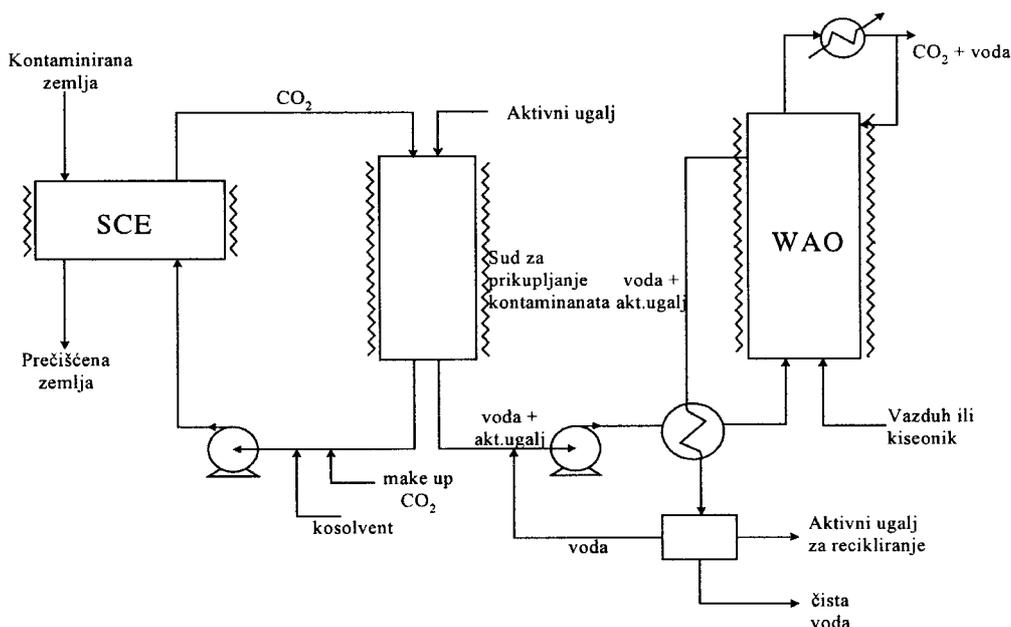
Natkritična ekstrakcija sa CO₂/adsorpcija na aktivnom uglju

Nakon obavljene ekstrakcije neophodna je separacija rastvorka od natkritičnog fluida. To se može postići redukovanjem pritiska što dovodi do smanjenja njegove rastvorljivosti u NKF. Madras i sar. [35] proučavali su alternativni način separacije – adsorpciju na aktivnom uglju, kako bi se izbegla faza rekompresije natkritičnog fluida.

Cocero i sar. [36] ispitivali su mogućnost rada pod izobarnim uslovima korišćenjem oglednog (pilot) postrojenja za remedijaciju zemljišta kontaminiranog ugljovodonicima iz nafte. Proces obuhvata ekstrakciju natkritičnim CO₂ i adsorpciju na aktivnom uglju. Određivani su optimalni uslovi rada: temperatura ekstrakcije, temperatura adsorpcije na aktivnom uglju, radni pritisak i protok fluida. Utvrđeno je da je neophodna temperaturna razlika između procesa ekstrakcije i adsorpcije od oko 40°C do 50°C na pritisku 260–270 bara. U tim uslovima ostvareni prinosi iznosili su 97%. S obzirom na zavisnost prinosa ekstrakcije od protoka fluida zaključeno je da je eksterna difuzija stupanj koji određuje brzinu ekstrakcije, što se može tumačiti slabom adsorpcijom na peskovitom zemljištu sa niskim sadržajem organske materije.

Primenjene metode remedijacije zemljišta

U zavisnosti od vrste opasnih i štetnih materija koje treba ukloniti iz zemljišta predlažu se i ispituju različita rešenja. Na Institutu za tehnologiju gasa u SAD (Institute of Gas Technology, USA) razvijen je SELPhOx proces za remedijaciju zemljišta i obradu muljeva [37]. Projekat je u fazi testiranja na poluindustrijskom postrojenju (Slika 3). U dvostepenom procesu natkritična ekstrakcija/vlažna oksidacija vazduhom, ekstrahuju se vodom organski zagađivači iz zemlje, a zatim se ostvaruje njihova adsorpcija na aktivnom uglju i razgradnja postupkom vlažne oksidacije vazduhom. Tokom oksidacije regeneriše se aktivni ugaj koji se može ponovo vratiti u proces. Postupkom se efikasno uklanjaju organski zagađivači iz zemlje uključujući polihlorovane bifenile i policiklične aromatične ugljovodonike. Organska jedinjenja sumpora, azota i hlora, koja mogu biti prisutna u zemlji, ovim postupkom se konvertuju u relativno bezopasna (manje opasna) jedinjenja, sumpornu i hlorovodoničnu kiselinu ili njihove soli. Razmatra se i trostepeni postupak: NKE



Slika 3. SELPhOx Proces [37]; Ekstrakcija natkritičnim ugljendioksidom/vlažna oksidacija vazduhom
Figure 3. SELPhOx Process [37]; SCE CO₂/wet oxidation process with air

CO₂/ adsorpcija na aktivnom uglju ili rastvaranje u odgovarajućem rastvaraču (metanol, voda)/biološka razgradnja, kojim se iz zemljišta efikasno uklanjaju ugljovodonici poreklom iz benzina i lož ulja. Postupkom nije moguće tretirati zemljište kontaminirano polihlorovanim bifenilima.

Detaljniji literaturni pregled procesa NKE daje se u Tabeli 2.

Ekstrakcija toksičnih supstanci subkritičnom i natkritičnom vodom

Voda je u normalnim uslovima suviše polarna da bi se mogla koristiti za ekstrakciju organskih kontaminanata (PCB, PAH) iz zemlje. Međutim zagrevanjem vode već na pritisku od samo nekoliko bara menjaju se svojstva od polarnog prema nepolarnom rastvaraču, što dovodi do naglog porasta rastvorljivosti slabo polarnih i nepolarnih organskih jedinjenja u vodi (slika 4; tabele 3 i 4).

Kada se tečni fluid nalazi na visokoj temperaturi, ali nižoj od kritične i na povišenom pritisku govorimo o subkritičnom fluidu. Rastvorljivost jedinjenja u subkritičnoj i natkritičnoj vodi funkcija je vrednosti dielektrične konstante vode, koja u zavisnosti od uslova, temperature i pritiska vode može da se kreće od 2 do 80 tj. u oblasti vrednosti od nepolarnih do polarnih organskih rastvarača (slika 4; tabela 3). Organski kontaminanti male polarosti kao što su policiklični aromatični ugljovodonici (PAH) iz tog razloga veoma se loše rastvaraju u vodi u normalnim uslovima ($\epsilon = 80$) i rastvorljivost se najčešće meri u jedinicama ppb. Povišenje temperature na umerenom pritisku dovodi do naglog sniženja dielektrične konstante i usled toga do porasta rastvorljivosti slabo polarnih jedinjenja (nekoliko procenata mase) (tabela 4), u uslovima subkritične vode, na temperaturi 250°C i pri-

tisku 50 bara ($\epsilon = 27$), moguća je kvantitativna ekstrakcija PAH.

Hawthorne i Yang sa sar. [53, 54] dokazali su da je subkritična voda veoma efikasan fluid za ekstrakciju hlorofenola, PCB, PAH i n-alkana. Ekstrakcijom na temperaturi 50°C uklanjaju se hlorofenoli, a nakon povišenja temperature na 250°C i najveći deo PAH molske mase od 128–276 g/mol [53]. Alkane je moguće ekstrahovati tek nakon sniženja pritiska i prelaska subkritične vode u gasovito stanje. Sekventnom ekstrakcijom subkritičnom vodom iz rečnog sedimenta i iz kontaminiranog zemljišta u temperaturnom intervalu 50–250°C i 50 bara ustanovljeno je da se PCB efikasno uklanjaju na višim temperaturama, osim viših PCB, koje je moguće ekstrahovati tek nakon povišenja temperature na 300°C i prelaska vode u gasovito stanje [54]. Za razliku od ekstrakcije natkritičnim CO₂, ekstrakcija PCB je efikasnija iz rečnog sedimenta u poređenju sa ekstrakcijom iz zemljišta. Nije primećeno da dolazi do razgradnje PCB tokom ekstrakcije.

U nastavku ovih istraživanja Zang i sar. [55] nastojali su da utvrde optimalne uslove za selektivnu ekstrakciju PAH i n-alkana subkritičnom vodom i poredili njenu efikasnost sa efikasnošću natkritične vode i vodene pare. Natkritičnom vodom se uklanjaju svi ugljovodonici (100%), vodenom parom na 250°C i 5 bara svi alkani i >78% PAH, a subkritičnom vodom na 250°C i 50 bara 92–95% PAH i 34–98% alkana C₁₄–C₁₈, dok najveći deo alkana > C₂₀ ostaje u matriksu i moguće ih je ukloniti tek nakon sniženja pritiska na 5 bara (vodena para).

Na osnovu rezultata dugogodišnjeg istraživačkog rada Hawthorne i sar. zaključili su da se, osobina vode da menja polarost sa promenom temperature, može iskoristiti za selektivnu ekstrakciju polarnih i nepolarnih or-

Tabela 2. Pregled procesa NKE

Table 2. SFE – literature review of some processes

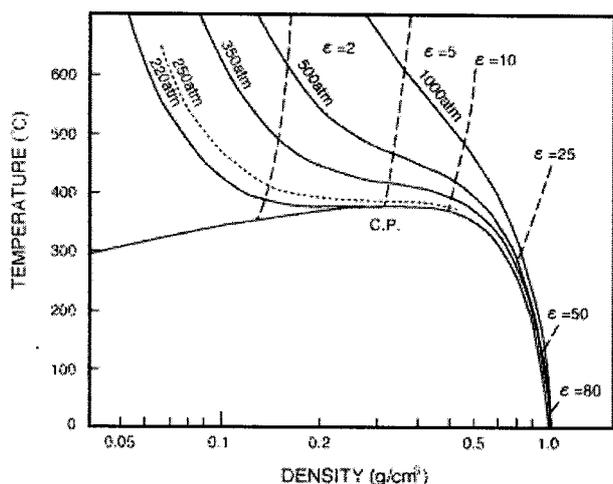
Autor	Supstanca (Literatura)	Uslovi	Efikasnost NKE
Hawthorne i sar. (1987)	PAH [18b]	NK-N ₂ O, NK-N ₂ O+CH ₃ OH NK-CO ₂ , NK-CO ₂ +CH ₃ OH NK-C ₂ H ₆ (rečni sediment)	Najveći prinosi ostvareni sa NK-N ₂ O+CH ₃ OH (30 min). Prinosi fenantrena, benzo pirena i benzo perilena od 92–102%. Veća efikasnost NKE u poređenju sa Soxhlet ekstrakcijom (8h).
Engelhardt (1988)	Pesticidi [38]	CO ₂	
Hawthorne, Langenfeld i sar. (1992)	PAH PCB Nitroaromati [19]	NK-CO ₂ (400 bara, 50°C) NK-CO ₂ + 5% CH ₃ OH (400 bara, 70°C) NK-N ₂ O (400 bara, 50°C) NK-CHClF ₂ (400 bara, 100°C)	Odlučujući faktor za efikasnost NKE jeste polarlost fluida. Pri istoj gustini ustanovljeni su veći prinosi sa CHClF ₂ (DM=1,4) u poređenju sa CO ₂ i N ₂ O (DM=0 i 0,2). Prinosi pojedinih PCB su to veći što je veća molska masa i iznose od 65–128%.
Locke (1993)	Herbicid: Fluometuron [26]	NK-CO ₂ + voda Konvenc. ekstr. sa CH ₃ OH:H ₂ O=80:20 (vol.)	Kosolvent ima najveći uticaj na uvećanje prinosa; prinos opada iznad 50°C, optimalna gustina na toj temp. je 0,8 g/cm ³ .
Tena i sar. (1994)	PAH [39]	NK-CO ₂ + metanol	Prisustvo kosolventa značajno je za prirodne uzorke dok na uzorke kontaminirane u laborat. uslovima nema uticaj. Ispitivan uticaj vrste i količine kosolventa i veličine čestica zemlje na efikasnost ekstrakcije.
Reddy, Locke (1994)	Herbicid: Imazakvin [25]	NK-CO ₂ + metanol + voda Statična NKE: 0,8 g/cm ³ , 80°C Dinam. NKE: 40°C	Određeni su optimalni uslovi u kojima su prinosi maksimalni i iznose 55–64%. Prinos sa konvenc. ekstr. metodama iznosi oko 63%.
David, Seiber (1996)	organofosfati [17]	NK-CO ₂ + metanol HPSE (<200°C, < 170 bara)	Upoređivanje ekstr. metoda: Soxhlet, NKE i HPSE. Prinos kod NKE >90%. Efikasnost HPSE u velikoj meri zavisi od uslova i porediva je sa ostalim metodama. Vreme neophodno za HPSE je znatno kraće.
Green, Akgerman (1996)	Fenoli i PAH [40]	NK-CO ₂	Ispitivanje obuhvatilo određivanje ravnotežnih koeficijenata raspodele za trofazni sistem zemlja–voda–NK–CO ₂ ; stepena ekstrakcije. Razvijen je model za predviđanje rezultata ekstrakcije.
Goli, Locke (1997)	Herbicid: Cijanazin [22]	t=40°–100°C ρ = 0,4–0,9 g/cm ³ CO ₂ kosolventi: CH ₃ OH i H ₂ O 0–0,9 cm ³ , 40–50 min	Ispitivanje uticaja kosolventa, temperature, vremena i gustine na prinos cianazina. Ustanovljeno je da dodatak 20 mas.% smeše CH ₃ OH/ H ₂ O (1:1) direktno u uzorak doprinosi povećanju prinosa. Temp. 50°C i ρ=0,9 g/cm ³ nađene su kao optimalne. Prinos > 90 %.
Chesler, Emery, Duerwer (1997)	TPH–dizel [18a]	NK-CO ₂ C=100 µg TPH/g	NKE/GC–analitička metoda za određivanje ugljovodonika iz dizela. U poređenju sa Soxhlet ekstrakcijom prinosi n–C ₁₀ i n–C ₁₂ su kod NKE veći. Standardna devijacija: 3%.
Luterman i sar. (1998)	PAH [41]	NK-CO ₂ + 10% CH ₃ OH NK-CO ₂ + 10% CH ₃ OH+ BF ₃	Povećanje konc. BF ₃ doprinosi uvećanju prinosa posebno penta– i hekso–cikličnih PAH. BF ₃ je jaka Lewisova kiselina koja oslobađa huminske materije iz zemljišta, a time i aromatična jedinjenja.
Rockette, Harsh, Hill (1998)	Herbicid: 2,4–D [42]	pH= 1,8–8,3 NK-CO ₂ +CH ₃ OH NK-CO ₂ +CH ₃ OH+benzo- eva kiselina C(org.mater.)=2–480g/kg	Sniženje pH doprinosi uvećanju prinosa sa 41% na 76%. Kod obrade sa HCl do pH=1,2–1,6 prinosi su od 80–94%. Kod prirodnog pH i uz dodatak benzo-eva kiseline prinosi se uvećavaju od 21–86% sa smanjivanjem sadržaja organske materije.
Field i sar. (1998)	Dahtal i njegovi metaboliti [43]	NK-CO ₂ (150°C, 400 bar) Subkrit.voda (50°C, 200bar)	U prvoj fazi uklanja se dahtal u natkr. uslovima, a zatim njegovi metaboliti u subkritičnoj vodi.
Becnel, Dooley (1998)	PAH [44]	t=35–70°C P= 150–200 bar ρ = 0.45–0.85 g/ml CO ₂ kosolventi H ₂ O i CH ₃ OH	Na 50°C, 138 bar i kod F=200g CO ₂ /g zemlje uklanja se >95% bicikličnih i >80% težih PAH. Kod F=1000 uklanjaju se praktično svi PAH. Ustanovljena zavisnost efikasnosti ekstrakcije od temperature; uticaj gustine je zanemariv; dodatak kosolventa ima inhibirajuće dejstvo.

Autor	Supstanca (Literatura)	Uslovi	Efikasnost NKE		
			ρ (g/cm ³)	prinos (%)	prinos sa kosolventom
Berglöf i sar. (1998)	Herbicidi: metsulfuron metil, sulfometuron metil, Nikosulfuron [24]	NK-CO ₂ ($\rho = 0,9$ g/cm ³ , 2 mas % kosolventa) C ₁ (herb.)=0.4 μ g/g C ₂ (herb.)=4 μ g/g	Prinosi metsulfuron metila i sulfometuron metila 75–89%, dok je prinos nikosulfurona 1–4%		
Spack i sar. (1998)	Herbicid: Pendimetalin [16]	NK-CO ₂	U poređenju sa Soxhlet ekstr. veća efikasnost (fiz-hem. karakteristike zemlje nemaju značajan uticaj na efikasnost), selektivnost i reproduktivnost. Prinosi 96–99% kod sadržaja vode 2–15%, stand. devij. 8–10%.		
Barna i sar. (1998)	PAH: fenantren naftalen [45]	NK-CO ₂	Modelovanje procesa adsorpcija/desorpcija jedinjenja u zemlji, proučavanje prenosa mase između adsorbovane faze i fluida—određivanje parametara za prenos mase		
Erstfeld, Chen (1998)	Fungicid: aktivni sastojak hlorotalonil [46]	NK-CO ₂ + 5 mol.%CH ₃ OH 40°C, 400 bara, 10 min, 0,7 cm ³ /min Soxhlet (24h)	Analitička metoda za određivanje konc. hlorotalonila u zemljištu: prinosi >93%, u poređenju sa Soxhlet ekstrakcijom nešto niži. Razlike su veće sa povećavanjem koncentracije hlorotalonila u uzorku.		
Santos i sar. (1998)	Hlorovani fenoli [47]	NK-CO ₂ + metanol	Ustanovljen značajan uticaj pritiska i količine kosolventa na prinos hlorovanih fenola. Granice detekcije 3–150 μ g/g.		
Pörschmann i sar. (1998)	Nitroaromatična jedinjenja [48]	NK-CO ₂ visok sadržaj huminske organske materije u zemlji	Dodatak nejonskih, anjonski i katjonskih površinski aktivnih supstanci dovodi do smanjenja prinosa, kao posledica zapušanja pora ili obrazovanja sloja na površini čestica, čime se umanjuje desorpcija.		
Smyth i sar. (1999)	Naftalen [49]	NK-CO ₂	Visoka efikasnost procesa ukoliko je sadržaj vode ispod 10%; porast sadržaja vode od 10–20% rezultira smanjenjem ukupnog koeficijenta prenosa mase za faktor 200		
Morselli i sar. (1999)	PHC* [50]	NK-CO ₂ + 5% aceton (227 bara, 80°C, $\rho=0.65$ g/cm ³)	Ostvareni prinosi od 70–100%. Dodatak polarnog kosolventa uveća prinos aromatske frakcije. Koncentracija kosolventa veća od 10% smanjuje efikasnost NKE.		
Hawthorne i sar. (2000)	PAH [20]	Soxlet (18 h) PLE (50min, 100°C) NKE (1h, 150°C, CO ₂) Ekstr. subkrit. H ₂ O (1h, 250°C i 30min, 300°C)	Prinosi ostvareni Soxlet ekstrakcijom, ekstrakcijom tečnim organskim rastvaračem pod pritiskom (PLE) i subkritičnom vodom se u kvantitativnom smislu značajnije ne razlikuju; razlika je u selektivnosti u odnosu na pojedine PAH i u količini ekstrahovane org. supstance. Kod NKE se izdvaja oko 8% org. materije, kod ostalih metoda 25–33%		
Chaudot i sar. (2000)	Ugljovodonici, dialkil alkilfosfo-nati, alkil fosfonska kiselina [51]	Trostepena ekstrakcija: 1. NK-CO ₂ 2. NK-CO ₂ + metanol 3. Subkrit. voda	Sukcesivnom implementacijom pojedinih fluida postiže se u prvoj fazi izdvajanje >95% ugljovodonika, u drugoj fazi fosfonata i na kraju fosfonske kiseline. Ostvareni prinosi iznose ~80%.		
Koinecke i sar.	Pesticidi: Fenpropimorf, pirimikarb, paration, metilparation [21]	NK-CO ₂ +5% CH ₃ OH) Ekstr. org. rastvar.: –aceton/voda (12 h) –cikloheksan (12 h)	Nije ustanovljena značajnija razlika u efikasnosti u pogledu prinosa; razlika je u trajanju ekstrakcije – najkraće za NKE		
Decker	Pesticid: Alahlor [23]	C _{alahlor} =0.33 ppm NK-CO ₂ NK-CO ₂ +5% CH ₃ OH	ρ (g/cm ³)	prinos (%)	prinos sa kosolventom
			0,45 0,9	32 76	77 % 88 %

* ugljovodonici iz nafte

ganskih jedinjenja sukcesivnim povećanjem temperature. U prvoj fazi, u temperaturnom intervalu od 50–150°C i na pritisku od 50 bara (uslovi subkritične vode), uklanjaju se polarna (hlorofenoli, amini, BTEX jedinjenja), na 250°C slabo polarna jedinjenja (PCB, PAH), a nakon sniženja pritiska na nekoliko bara i nepolarna organska je-

dinjenja kao što su alkani. Alternativni način za uklanjanje alkana je da se poveća temperatura na 400°C i pređe u natkritične uslove za vodu. Na taj način postiže se potpunija detoksifikacija kontaminiranog zemljišta uklanjanjem >99% toksičnih i štetnih supstanci [53–55]. Nakanadna ispitivanja ukazala su i na efikasnost natkritične i



Slika 4. Vrednost dielektrične konstante vode
Figure 4. Dielectric constant of water

Tabela 3. Relativna vrednost dielektrične konstante nekih organskih rastvarača [27]

Table 3. The relative values of the dielectric constants of some organic solvents [27]

Jedinjenje	Dielektrična konstanta
Propan	1,6
Heksan	1,8
Heptan	1,9
CCl ₄	2,2
Benzen	2,3
Aceton	20,7
Etanol	24,5
Metanol	32,6

Tabela 4. Rastvorljivost pesticida hlorantonila u vodi

Table 4. The solubility of the pesticide chlorantonile in water

T (°C)	Molski udeo
50°C	$5,41 \times 10^{-8}$
100°C	$1,80 \times 10^{-6}$
150°C	$6,43 \times 10^{-5}$
200°C	$1,58 \times 10^{-3}$

subkritične vode za uklanjanje teških metala kao što su živa i arsen (tabela 5).

Hawthorne [56] je ukazao na nekoliko značajnih razlika između ekstrakcije natkritičnim ugljendioksidom i subkritičnom vodom. Ispitujući ekstrakciju iz različitih uzoraka zemljišta kontaminiranih sa pesticidima (metalahlor, pendimetalin) i PAH ustanovljeno je da postoje određene razlike u mehanizmu ekstrakcije: (a) ekstrakcija subkritičnom vodom ne zavisi od kinetike već samo od termodinamičkih parametara sistema (koeficijenti raspodele zemlja/voda tokom ekstrakcije subkritičnom vodom), (b) brzina ekstrakcije ne zavisi od dužine izloženosti zemljišta dejstvu kontaminanata, jer se sub-

kritičnom vodom ekstrahuje i određena količina huminske organske materije na koju su kontaminanti adsorbirani. Za razliku od natkritičnog ugljendioksida ekstrakcija subkritičnom vodom u izvesnoj meri izmeni sastav i strukturu zemlje usled hidratacije i drugih procesa (bubrenje). Primećeno je takođe da tokom ekstrakcije subkritičnom vodom dolazi do degradacije nekih jedinjenja i to već na relativno niskim temperaturama (<250°C). Ovo je utvrđeno prvi put u eksperimentima sa pesticidima, a zatim i kod drugih jedinjenja (aromati i alifati < hlorni i drugi derivati). Međutim o mehanizmu i o proizvodima razgradnje još uvek je malo saznanja. Predložena su dva moguća mehanizma razgradnje hlorovanih jedinjenja: (a) dehidrohalogenacija hlorovanih alifatičnih jedinjenja (na pr.: pesticid lindan) i (b) supstitucija hlora vodonikom kod hlorovanih aromatičnih jedinjenjima.

Prednosti remedijacije zemljišta subkritičnom vodom nad ostalim tehnikama su:

- voda je dostupna i ekološki prihvatljiva;
- u postupku se koristi voda bez dodatka površinski aktivnih supstanci i organskih rastvarača;
- u poređenju sa ekstrakcijom natkritičnom vodom korozija je znatno manje izražena, što utiče na smanjenje troškova obrade zemljišta;
- ekstrakcija subkritičnom vodom je selektivna jer se polarnost vode u tečnom stanju može kontrolisati u znatno širem opsegu vrednosti u poređenju sa natkritičnom vodom;
- ekstrakcija je posebno efikasna kod izdvajanja BTX jedinjenja čija se koncentracija može sniziti ispod maksimalno dozvoljenih koncentracija.

PRIMENA NATKRITIČNIH I SUBKRITIČNIH FLUIDA U ANALITICI

Identifikacija i kvantitativno određivanje udela opasnih i štetnih materija je veoma značajno za ekološka ispitivanja stanja životne sredine. Prihvatljiva analitička metoda treba da bude jednostavna, brza, efikasna, da ima zadovoljavajuću reproduktivnost rezultata i mogućnost detekcije pojedinih jedinjenja u tragovima (ispod 1 ppb). U poslednje vreme intenzivno se radi na razvoju brzih metoda za analizu zemljišta na bazi natkritičnih i subkritičnih fluida. Prednosti su značajno smanjenje vremena (i do 90 %) neophodnog za ekstrakciju, u poređenju sa konvencionalnim tehnikama kao što je Soxhlet ekstrakcija, znatno jednostavnija priprema uzorka, smanjena upotreba halogenovanih rastvarača i smanjenje troškova vezanih za njihovo uklanjanje. Kada se govori o CO₂ i vodi kao natkritičnim fluidima (rastvaračima), prednost je njihova netoksičnost, inertnost i niska cena.

Hawthorne i sar. sa EERC-a (Energy & Environmental Research Center, SAD) razvili su nove metode za brzo određivanje koncentracija PCB, PAH i pesticida u zemljištu. One se baziraju na primeni subkritične vode u kombinaciji sa metodama SPE (Solid Phase Extraction) ili SPME (Solid Phase Micro Extraction), radi izdvajanja supstanci iz zemlje i koncentrovanja na čvrstoj fazi, nakon čega se udeo (kvantitativni) zagađivača određuje

Tabela 5. Procesi ekstrakcije subkritičnom i natkritičnom vodom
Table 5. Extraction processes under sub and supercritical conditions

Autor	Supstanca (literatura)	Uslovi	Efikasnost
Nowak (1992)	Organ. загаđ. [57]	natkritična voda	Ekstrakcija i razgradnja org. загаđivača.
Yang i sar. (1995)	PCB [58]	Subkr. voda P=50 bara T=50–300°C	Ispitivanje ekstrakcije PCB iz zemlje i rečnog sedimenta: u temp. inter. 50–100°C prinosi PCB su veoma niski; između 250–300°C moguća je kvantitativna ekstrakcija PCB.
Johnson i sar. (1999)	Alifatični, karboksilni i drugi ugljovodoniци [59]	Subkr. voda	Ispitivanje uticaja temp. i trajanja ekstr. na izdvajanje prirodne organske materije. Utvrđen uticaj subkr. vode na reakcije deoksigenizacije/aromatizacije.
Hawthorne (1)	eksplozivna sredstva: TNT, RDX, HMX [60]	subkritična voda 250°C, t=1h	Ispitivanja su pokazala da je u uslovima subkritične vode na 250°C moguća potpuna razgradnja (>99,9%) čak i ukoliko koncentracija kontaminanata dostiže 12 mas%.
Fernández-Perez (2000)	PAH [61]	Subkr. voda (50 bar, 150°C) 15 min stat. ekstr.; 10 min dinam. ekstr.	Ostvareni su prinosi 30–80%. Dodatak natrijum dodecil sulfonata (radi povećanja ekstrabilnosti PAH) uveća prinos na 74–110%.
Hawthorne i sar. (2)	Metali: Hg, As, Se PCB [62]	Natkritična voda (30 min, T=450°C, P=350 bara) subkritična voda (T=250°C, P=50 bara)	Ekstrakcijom natkritičnom vodom uklonjeno je >99% Hg i >50% As i Se; subkritičnom vodom uklonjeni su PCB za manje od 5 min i u velikoj meri i Hg.
Krieger i sar. (2000)	hloransulam–metil [63]	subkritična voda (150°C) NKE–CO ₂ Soxhlet	Efikasnost subkrit. ekstr. slična sa Soxhlet ekstr.; dolazi do hidrolize; mnogo veći uticaj temp. na efikasnost ekstr. od pritiska. NKE; niža efikasnost, zavisnost od temperature, polarni kosolvent nema uticaj na efikasnost.



Slika 5: Pilot uređaj za ispitivanje dekontaminacije zemljišta subkritičnom vodom [64] (Express Separation LTD Comp., SAD)
Figure 5. Pilot plant for the detection of decontaminated soil by using subcritical water [64] (Express Separation LTD Comp., SAD)

odgovarajućom analitičkom metodom (gasna hromatografija–GC, masena spektrometrija–MS i dr.) [65]. Za analizu je neophodna ekstrakciona ćelija od nerđajućeg čelika u koju se unosi uzorak i nekoliko cm³ vode i zagreva u peći na temperaturi ekstrakcije 250°C, kada dolazi do efikasnog izdvajanja nepolarnih i slabo polarnih organskih jedinjenja koja prelaze u vodenu fazu. Nakon 15–60 min ćelija se hladi (smanji se rastvorljivost), a voda sa ekstraktom izađe se 15 min dejstvu SPME adsorbenta (polidimetil siloksan), koji selektivno adsorbuje polihlorovane bifenile dok ostala jedinjenja ostaju rastvo-

rena u vodenoj fazi. Količina PCB određuje se gasnom hromatografijom (GC). Poređenje sa konvencionalnom Soxhlet ekstrakcijom i GC analizom pokazuje slaganje rezultata u opsegu 80–130% (računajući na koncentraciju utvrđenu Soxhlet ekstrakcijom), dobru reproduktivnost, a relativna standardna devijacija je 10–15%.

Postupak određivanja PAH je identičan prethodnoj metodi s tom razlikom što se SPE sorbent disk (stiren/divinil benzen i anjon–izmenjivačke smole) stavlja u ćeliju već u fazi ekstrakcije [66]. Nakon hlađenja i smanjenja rastvorljivosti u vodi, policiklični aromatski ugljovodoniци se adsorbuju na disku, sa selektivnim dejstvom za PAH. Desorpcija ekstrakta vrši se sa smešom aceton/metilen hlorid, a zatim dobijen uzorak analizira primenom gasne hromatografije. Ispitivanja pokazuju da je reproduktivnost rezultata dobra, a prinosi poređivi sa Soxhlet ekstrakcijom. Subkritična voda efikasno ekstrahuje sve PAH od molske mase 128 g/mol (naftalen) do 278 g/mol, a 80–95% od te količine se sorbuje na SPE disku. Granice detekcije su ispod 1 ppb.

Metoda za određivanje

Za analizu kiselih herbicida koristi se metoda koja se zasniva na ekstrakciji subkritičnom vodom uz hemij-

sku reakciju [67]. U ekperimentalnom radu koristi se jednostavna statična ekstrakciona ćelija (kao i za prethodne dve metode) i disk sa anjonskom izmenjivačkom smolom, na kojem se istalože kiseli herbicidi. U prirodnim uslovima kiseli herbicidi prisutni su u kiselom i estarskom obliku. U uslovima ekstrakcije dolazi do hidrolize estera do kiseline, te se na taj način određuje i njihov sadržaj. Sledi reakcija sa N,O-bis (trimetilsilil) trifluoracetamid reagensom na povišenoj temperaturi, a zatim se uzorak analizira primenom kombinovane GC-MS tehnike. Granice detekcije su ispod 0.5 ppm. Ova metoda daje dobre rezultate u poređenju sa standardnom EPA-8151 metodom.

Metoda za određivanje fenola-SFE CO₂/Kapilarna elektrochromatografija

Fung i Long razvili su postupak za određivanje fenola i alkil supstituisanih fenola u zemljištu [68]. Tokom razvoja metode ispitivanja su obuhvatila 10 različitih jedinjenja: fenol, metil fenol (o-krezol, p-krezol), dimetil fenol (3,5-ksilenol, 3,4-ksilenol, 2,6-ksilenol), trimetil fenol, etil fenol (p-etil fenol, o-etil fenol) i o-izopropil fenol. Korišćen je natkritični CO₂ i metanol kao kosolvent (10%). Optimalni uslovi za ekstrakciju su T=50°C i P=83 bara, a dobijeni ekstrakt se analizira kapilarnom elektrochromatografijom. Ustanovljeno je da se mogu odrediti svi fenoli, a granice detekcije su: 0,0032-0,014 mg/kg.

Ekstrakcija šestvalentnog hroma natkritičnim ugljendioksidom [37]

Kod nekih analiza i primenjenih metoda nije dovoljno da se odredi ukupna količina prisutnog metala u zemljištu već je neophodno da se odredi i koncentracija pojedinih jonskih oblika. Takav primer je određivanje prisustva hroma gde se trovalentni oblik (Cr⁺³) smatra esencijalnim, a šestvalentni (Cr⁺⁶) toksičnim i kancerogenim. Iz tog razloga veoma je važno da tokom analize zemljišta ne dolazi do promene oksidacionog stanja, što se u određenom obimu kod konvencionalnih ekstrakcionih metoda ili tokom pripreme uzoraka dešava. Utvrđeno je da se primenom ekstrakcije natkritičnim CO₂, fluorovanim ditiokarbamatima kao helatnim agensima i metanolom kao kosolventom, može odrediti i do 1ppm Cr⁺⁶ u čvrstom matriksu sa prinosom 88,4±2,57 % [69].

UMESTO ZAKLJUČKA

Iz izloženog pregleda može se uočiti tendencija ka razvoju i primeni novih tehnika u cilju remedijacije kontaminiranog zemljišta kao i novih analitičkih metoda koje se mogu uspešno primeniti pri detekciji prisustva (i određivanju koncentracije) različitih opasnih materija u zemljištu. Ovdje su analizirane samo one tehnike koje se baziraju na primeni natkritičnih fluida, pre svega CO₂ i vode, gde se izborom radnih uslova remedijacije uz (ili bez) prisustva nekog drugog jedinjenja (kosolventa) mogu ostvariti zahtevani i željeni rezultati. S obzirom na stanje u kome se nalaze pojedini regioni u Srbiji, nastalo

tokom bombardovanja u prvoj polovini 1999. velikih rafinerijskih postrojenja (Novi Sad i Pančevo), petrohemijskog kompleksa (Pančevo) i drugih postrojenja hemijske i drugih industrija (Kragujevac, Bor), ovaj pregledni članak ima za cilj da podstakne naučne i istraživačke institucije da u narednom periodu razmatraju i ove mogućnosti detekcije i remedijacije kontaminiranog zemljišta.

LITERATURA

- [1] D. Stevančević, Petrohemija, Tehnološki fakultet, Novi Sad 1980, 27-29.
- [2] McHugh, M.A., Krukoniš, V.J., *Supercritical Fluid Extraction*, Butterworth Publish, Stoneham, 1986.
- [3] <http://www.pnl.gov/supercriticalfluid/basicresearch.stm>
- [4] Brady, O.B., Kao, C.C., Dooley, K.M., Knopf, F.C., Gambrell, R.P., *Supercritical Extraction of Toxic Organics from Soils*, *Ind. Eng. Chem. Res.* **26** (1987)261-268.
- [5] Dooley, K.M., Kao, C.C., Gambrell, R.P., Knopf, F.C., *The Use of Entrainers in the Supercritical Extraction of Soils Contaminated with Hazardous Organics*, *Ind. Eng. Chem. Res.* **26** (1987) 2058-2062.
- [6] Langenfeld, J.J., Hawthorne, S.B., Miller, D.J., Pawliszyn, J., *Role of Modifiers for Analytical-Scale Supercritical Fluid Extraction of Environmental Samples*, *Anal. Chem.* **66** (1994) 909-916.
- [7] Tena, M.T., Decastro, M.D.L., Valcarcel, M., *Systematic Study of the Influence of Modifiers on the CO₂-Supercritical Extraction of PAHs in Soil*, *Chromatogr.* **38** (1994) 431-435.
- [8] Langenfeld, J.J., Hawthorne, S.B., Miller, D.J., Pawliszyn, J., *Effects of Temperature and Pressure on Supercritical Fluid Extraction Efficiencies of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons and Polychlorinated Biphenyls*, *Anal.Chem.* **65** (1993) 338-344.
- [9] Hawthorne, S.B., Galy, A.B., Schmitt, V.O., Miller, D.J., *Effect of SFE Flow Rate on Extraction Rates: Classifying Sample Extraction Behavior*, *Anal.Chem.* **67** (1995) 2723-2732.
- [10] Becnel, J.M., Dooley, K.M., *Supercritical Fluid Extraction of Polycyclic Aromatic Hydrocarbon Mixtures from Contaminated Soils*, *Ind. Eng. Chem. Res.* **37** (1998) 584-594.
- [11] Yang, Y., Gharaibeh, A., Hawthorne, S.B., Miller, D.J., *Combined Temperature/Modifier Effects on Supercritical CO₂ Extraction Efficiencies of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons from Environmental Samples*, *Anal.Chem.* **67** (1995) 641-646.
- [12] Langenfeld, J.J., Hawthorne, S.B., Miller, D.J., Pawliszyn, J., *Kinetic Study of Supercritical Fluid Extraction of Organic Contaminants from Heterogeneous Environmental Samples with Carbon Dioxide and Elevated Temperatures*, *Anal.Chem.* **67** (1995) 1727-1736.
- [13] Weber, W.J., Young, T.M., *A Distributed Reactivity Model for Sorption by Soils and Sediments. 6. Mechanistic Implications of Desorption under Supercritical Fluid Conditions*, *Environ. Sci. Technol.* **31** (1997) 1686-1691.
- [14] Weber, W.J., Young, T.M., *A Distributed Reactivity Model for Sorption by Soils and Sediments. 7. Enthalpy and Polarity Effects on Desorption under Supercritical Fluid Conditions*, *Environ. Sci. Technol.* **31** (1997) 1692-1696.
- [15] <http://chemeng.iisc.ernet.in/giridhar/rect.html>
- [16] Spack, L., Alvarez, C., Martins, J.M.F., Tarradellas, J., *Comparison of Supercritical-Fluid Extraction (SFE), Soxhlet and Shaking Methods for Pendimethalin Extraction from Soils - Effect of Soil Properties and Water-Content*, *J. Contam. Hydrolog.* **33** (1998) 171-185.

- [17] David, M.D., Seiber, J.N., Comparison of Extraction Techniques, Including Supercritical-Fluid, High-Pressure Solvent, and Soxhlet, for Organophosphorus Hydraulic Fluids from Soil, *Anal. Chem.* **68** (1996) 3038-3044.
- [18 α] Chesler, S.N., Emery, A.P., Duewer, D.L., Recovery of Diesel Fuel from Soil by Supercritical Fluid Extraction-Gas Chromatography, *J. Chromatogr. A* **790** (1997) 125-130.
- [18 β] Hawthorne, S.B., Miller, D.J., Extraction and Recovery of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons from Environmental Solids, *Anal. Chem.* **59** (1987) 1705-1708.
- [19] Hawthorne, S.B., Langenfeld, J.J., Miller, D.J., Burford, M.D., Comparisons of Supercritical CHCl₃, N₂O, and CO₂ for the Extraction of Polychlorinated Biphenyls and Polycyclic Aromatic Hydrocarbons, *Anal. Chem.* **64** (1992) 1614-1622.
- [20] Hawthorne, S.B., Grabanski, C.B., Martin, E., Miller, D.J., Comparisons of Soxhlet Extraction, Pressurized Liquid Extraction, Supercritical Water Extraction for Environmental Solids: Recovery, Selectivity and Effects on Sample Matrix, *J. Chromatogr. A* **892** (2000) 421-433.
- [21] Koinecke, A., <http://www.chemsoc.org/chempest/html/7C-0015.html>
- [22] Goli, D.M., Locke, M.A., Zablotowicz, R.M., Supercritical Fluid Extraction from Soil and HPLC Analysis of Cyanazine Herbicide, *J. Agric. Food Chem.* **45** (1997) 1244-1250.
- [23] Decker, <http://deckernet.com/debweb/aurie/super5.html>
- [24] Berglöf, T., Koskinen, W.C., Kylin, H., Supercritical Fluid Extraction of Metsulfuron Methyl, Sulfometuron Methyl, and Nicosulfuron from Soils, *Intern. J. Environ. Anal. Chem.*, 1998.
- [25] Reddy, K.N., Locke, M.A., Supercritical CO₂ Fluid Extraction of Imazaquin from Soil, *Weed Sci.*, **42** (1994) 249-253.
- [26] Locke, M.A., Supercritical CO₂ Fluid Extraction of Fluometuron Herbicide from Soil, *J. Agric. Food Chem.*, **41** (1993) 1081-1084.
- [27] Hawthorne, S.B., Miller, D.J., Nivens, D.E., White, D.C., Supercritical Fluid Extraction of Polar Analytes Using in Situ Chemical Derivatization, *Anal. Chem.* **64** (1992) 405-412.
- [28] Goli, D.M., Locke, M.A., Zablotowicz, R.M., Supercritical Fluid Extraction from Soil and HPLC Analysis of Cyanazine Herbicide, *J. Agric. Food Chem.* **45** (1997) 1244-1250.
- [29] Zhou, M., Trubey, R.K., Keil, Z.O., Sparks, D.L., Study of the Effects Of Environmental Variables and Supercritical Fluid Extraction Parameters on the Extractability of Pesticide Residues from Soils Using a Multivariate Optimization Scheme, *Environ. Sci. Technol.* **31** (1997) 1934-1939.
- [30] <http://www.csuchico.edu/čcp55/index.htm>
- [31] Lin, Y., Brauer, R.D., Laintz, K.E., Wai, C.M., *Anal. Chem.* **65** (1993) 2549.
- [32] <http://www.che.sc.edu/faculty/matthews/pages/new/abstracts.htm>
- [33] Özel, M.Z., Bartle, K.D., Clifford, A.A., Burford, M.D., Extraction, Solubility and Stability of Metal Complexes Using Stainless Steel Supercritical Fluid Extraction System, *Anal. Chim. Acta* **417** (2000) 177-184.
- [34] http://es.epa.gov/ncerqa_abstracts/grants/95/engineering/engking.html
- [35] Madras, G., Erkey, C., Akgerman, A., Supercritical Extraction of Organics Contaminants from Soil Combined with Adsorption onto Activated Carbon, *Environ. Progress* **13** (1994) 45-50.
- [36] Cocero, M.J., Alonso, E., Lucas, S., Pilot Plant for Soil Remediation with Supercritical CO₂ under Quasi-Isobaric Conditions, *Ind. Eng. Chem. Res.* **39** (2000) 4597-4602.
- [37] <http://www.clu-in.org/PRODUCTS/SITE/ongoing/emertech/igtself.html>
- [38] Engelhardt, H., Gross, A., Extraction of Pesticides from Soil with Supercritical CO₂, *J. High Resolution Chromatography & Chromatography Communications*, **11** (1988) 726-726.
- [39] Tena, M.T., Decastro, M.D.L., Valcarcel, M., Systematic Study of the Influence of Modifiers on the CO₂-Supercritical Extraction of PAHs in Soil, *Chromatogr.* **38** (1994) 431-435.
- [40] Green, L.A., Akgerman, A., Supercritical CO₂ Extraction of Soil-Water Slurries, *J. Supercritical Fluids*, **9** (1996) 177-184.
- [41] Lutermann, C., Dott, W., Hollender, J., Combined Modifier/in situ Derivatization Effects on Supercritical Fluid Extraction of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons from Soil, *J. Chromatogr. A* **811** (1998) 151-156.
- [42] Rochette, E.A., Harsh, J.B., Hill, H.H. Jr., Supercritical Fluid Extraction of 2,4-D from Soils: pH and Organics Matter Effects, *Soil Science Society of America Journal* **62** (1998) 602-610.
- [43] Field, J.A., Monohan, K., Reed, R., Coupling Supercritical CO₂ and Subcritical (Hot) Water for the Determination of Dacthal and Its Acid Metabolites in Soil, *Anal. Chem.* **70** (1998) 1956-1962.
- [44] Becnel, J.M., Dooley, K.M., Supercritical Fluid Extraction of Polycyclic Aromatic Hydrocarbon Mixtures from Contaminated Soils, *Ind. Eng. Chem. Res.* **37** (1998) 584-594.
- [45] Barna, L., Bayard, R., Blanchard, J.M., Gourdon, R., Modeling and Simulation of Hydrocarbon Mobility in Soil-Water and Soil-Supercritical Carbon-Dioxide Systems, *Chem. Eng. Sci.* **53** (1998) 639-649.
- [46] Erstfeld, K.M., Chen, C.Y., Comparison of Supercritical Fluid and Soxhlet Extraction Methods for the Determination of Chlorothalonil from Cranberry Bog Soils, *J. Agric. Food Chem.* **46** (1998) 499-503.
- [47] Santos, F.J., Jáuregui, O., Pinto, F.J., Gaceran, M.T., Experimental Design Approach for the Optimization of Supercritical Fluid Extraction of Chlorophenols from Polluted Soils, *J. Chromatogr. A* **823** (1998) 249-258.
- [48] Pörschmann, J., Blasberg, L., Mackenzie, K., Harting, P., Application of Surfactants to the Supercritical Fluid Extraction of Nitroaromatic Compounds from Sediments, *J. Chromatogr. A* **816** (1998) 221-232.
- [49] Smyth, T.J., Zytner, R.G., Stiver, W.H., Influence of Water on the Supercritical-Fluid Extraction of Naphthalene from Soil, *J. Hazard. Mater.* **67** (1999) 183-196.
- [50] Morselli, L., Setti, L., Iannuccilli, A., Maly, S., Dinelli, G., Quattroni, G., Supercritical Fluid Extraction for the Determination of Petroleum Hydrocarbons, *J. Chromatogr. A* **845** (1999) 357-363.
- [51] Chaudot, X., Tambuté, A., Caude, M., Selective Extraction of Hydrocarbons, Phosphonates and Pphosphonic Acids from Soils by Successive Supercritical Fluid and Pressurized Liquid Extractions, *J. Chromatogr. A* **866** (2000) 231-240.
- [52] <http://www.kobelco.co.jp/p108/p14/sfe03.htm>
- [53] Hawthorne, S.B., Yang, Y., Miller, D.J., Extraction of Organic Pollutants from Environmental Solids With Sub- and Supercritical Water, *Anal. Chem.* **66** (1994) 2912-2920.
- [54] Yang, Y., Bowadt, S., Hawthorne, S.B., Miller, D.J., Subcritical water Extraction of Polychlorinated-Biphenyls from Soil and Sediment, *Anal. Chem.*, **67** (1995) 4571-4576.
- [55] Yang, Y., Hawthorne, S.B., Miller, D. J., Class-Selective Extraction of Polar, Moderately Polar, and Nonpolar Organics from Hydrocarbon Wastes Using Subcritical Water, *Environ. Sci. Technol.* **31** (1997) 430-437.
- [56] <http://es.epa.gov/ncer/final/grants/96/watereng/hawthorne.html>
- [57] Nowak, K., Brunner, G., Extraction and Degradation of Organic Contaminants with Supercritical Water for Soil Decontamination, *Chem. Ing. Tech.* **64** (1992) 188-189.

- [58] Yang, Y., Bowadt, S., Hawthorne, S.B., Miller, D.J., Subcritical water Extraction of Polychlorinated-Biphenyls from Soil and Sediment, *Anal. Chem.*, **67** (1995) 4571-4576.
- [59] Johnson, M.D., Huang, W.L., Dang, Z., Weber, W.J., A Distributed Reactivity Model for Sorption by Soils and Sediments – 12 – Effects of Subcritical Water Extraction and Alterations of Soil Organic Matter on Sorption Equilibria, *Environ. Sci. Technol.* **33** (1999) 1657-1663.
- [60] Hawthorne (1), <http://es.epa.gov/ncer/final/grants/96/watereng/hawthorne.html>
- [61] Fernández-Perez, V., Luque de Castro, M.D., Micelle Formation for Improvement of Continuous Subcritical Water Extraction of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Soil Prior to High-Performance Liquid Chromatography-Fluorescence Detection, *J. Chromatogr. A* **902** (2000) 357-367.
- [62] Hawthorne (2), <http://www1.eerc.und.nodak.edu/biennial/>
- [63] Krieger, M.S., Wynn, J.L., Yoder, R.N., Extraction of Clo-ransulam-Metyl from Soil With Subcritical Water and Supercritical CO₂, *J. Chromatogr. A* **897** (2000) 405-413.
- [64] <http://www.expsep.co.uk/Decon.html>
- [65] Hawthorne, S.B., Grabanski, C.B., Hageman, K.J., Miller, D.J., Simple Method for Estimating Polychlorinated Biphenyl Concentrations on Soils and Sediments Using Subcritical Water Extraction Coupled With Solid Phase Microextraction, *J. Chromatogr. A* **814** (1998) 151-160.
- [66] Hawthorne, S.B., Trembley S., Grabanski, C.B., Miller, D.J., Static Subcritical Water Extraction With Simultaneous Solid Phase Extraction for Determining Polycyclic Aromatic Hydrocarbons on Environmental Solids, *J. Chromatogr. A* **886** (2000) 237-244.
- [67] <http://es.epa.gov/ncer/final/grants/96/analy/hawthorne.html>
- [68] Fung, Y.S., Long, Y.H., Determination of Phenols by Supercritical Fluid Extraction- Capillary Electrochromatography, *J. Chromatogr. A* **907** (2001) 301-311.
- [69] Foy, G.P., Specific extraction of chromium (VI) using supercritical fluid extraction, *Talanta* **51** (2000) 339-347.

SUMMARY

APPLICATION OF SUPERCRITICAL AND SUBCRITICAL FLUIDS FOR THE EXTRACTION OF HAZARDOUS MATERIALS FROM SOIL

(Review paper)

Dara Skorupan¹, Dejan Skala²

¹NIS – Jugopetrol, Beograd, ²Faculty of Technology and Metallurgy, Belgrade University, Yugoslavia

Subcritical and supercritical extractions are novel, non destructive techniques which can be applied for the removal of hazardous compounds from contaminated soil without any changes of the soil composition and structure. The aim of the presented review paper is to give information on up-to day results of this method commonly applied by several institutions worldwide. Interest in the application of SC CO₂ has been more expressed in the last two decades, which may be related to its favorable characteristics (non-toxic, non-flammable, increase diffusion into small pores, low viscosity under SC conditions, low price and others). However, interest in wet oxidation (WO) and especially in SCWO (the application of water under supercritical conditions with air) has also increased in the last few years. Interest in H₂O as a SC fluid, as well as in extraction with water under subcritical conditions may also be related to specific characteristics and the enhanced rate of extraction. Moreover, the solubility of some specific compounds present in soil can be easily changed by adjusting the pressure and temperature of extraction. The high price of the units designed to operate safely at a pressure and temperature much higher than the a critical one of the applied fluids is the main reason why, at present, there is no more broader application of such techniques for the removal hazardous materials from contaminated soil. In the present paper, among many literature citations and their overall review, some specific details related to the development of specific analytical methods under SC conditions are also considered.

Key words: SCF • Extraction • Analytical methods • CO₂. SCWO.
Ključne reči: NKE • Ekstrakcija • Analitičke metode • CO₂ • Natkritična oksidacija (SCWO).