

کاربرد آب زیر دمای بحرانی به عنوان حلال در فرایند استخراج

پویا متحدین^۱ و علی حقیقی اصل^{۲*}

۱- دانشجوی دکترای مهندسی شیمی، دانشکده مهندسی شیمی، نفت و گاز، دانشگاه سمنان، سمنان، ایران

۲- دانشیار مهندسی شیمی، دانشکده مهندسی شیمی، نفت و گاز، دانشگاه سمنان، سمنان، ایران

دریافت: فروردین ۱۳۹۲، بازنگری اول: خرداد ۱۳۹۲، بازنگری دوم: مرداد ۱۳۹۲، پذیرش: شهریور ۱۳۹۲

چکیده: بیش از یک دهه است که از آب زیر دمای بحرانی به عنوان حلال برای استخراج ترکیب‌های آلی متنوع استفاده می‌شود. آب زیر دمای بحرانی مزایای زیادی نسبت به روش‌هایی دارد که از حلال‌های آلی برای حل ترکیب‌های آلی آب‌گریز استفاده می‌کنند. در این مقاله، پیشرفت‌های گزارش شده در منابع علمی درباره فرایندهای آب زیر دمای بحرانی مرور می‌شود. این مقاله‌ها شامل مطالعه‌های انجام شده در مورد استخراج با آب زیر دمای بحرانی، اندازه‌گیری حلالیت ترکیب‌های آلی در آب زیر دمای بحرانی و استفاده از داده‌های انحلال پذیری در مدل‌سازی است. همچنین عامل‌های مؤثر بر کارایی استخراج با آب زیر دمای بحرانی شامل دما، ساختار شیمیایی عصاره، سینتیک استخراج، دبی جریان، تخریب، فشار و pH بررسی شده و انواع روش‌های مدل‌سازی حلالیت ترکیب‌های آلی در آب زیر دمای بحرانی از قبیل مدل‌های تجربی و نیم تجربی، مدل محلول منظم (RST)، مدل ثابت دی الکتریک، معادلات حالت و مدل‌های بر پایه ضرایب فعالیت کاربردی (UNIFAC) شرح داده شده است.

واژه‌های کلیدی: آب زیر دمای بحرانی، استخراج، حلالیت، مدل‌سازی

مقدمه

(DMSO) در شرایط محیط می‌شود (شکل ۱). مزیت‌هایی برای استفاده از SBCW به عنوان یک حلال در مقایسه با حلال‌های استخراج معمول وجود دارد. فرایندهای استخراج معمول به حلال‌های غیرقطبی یا نیم قطبی برای دستیابی به فرآورده‌های استخراج بالا برای ترکیب‌های آلی آب‌گریز^۳ (HOC) نیاز دارد. این حلال‌ها بیشتر سمی هستند. افزون بر آن، جدا کردن حلال‌های آلی بیشتر در جایی که عصاره به‌عنوان یک غذا یا دارو هضم می‌شود، امری اجتناب‌ناپذیر است. جدا کردن حلال، فرایندی گران و وقت‌گیر است. از طرفی دیگر آب مایعی است که در همه جا وجود دارد، غیر سمی است و هزینه مصرفی پایینی دارد. در این راستا SBCW یک گزینه

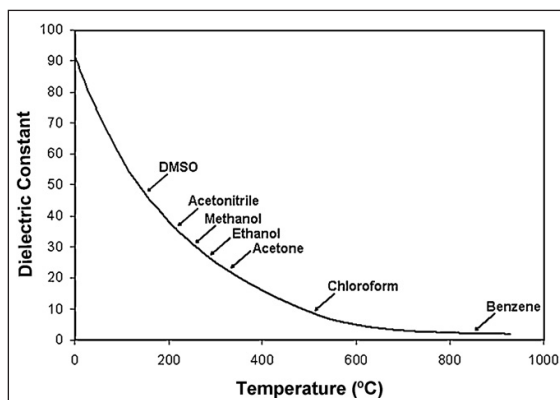
آب زیر دمای بحرانی^۱ (SBCW) که به عنوان آبی تعریف می‌شود که دمای آن بین ۱۰۰ تا ۳۰۰ درجه سانتی‌گراد است [۱]. یک حلال مؤثر برای ترکیب‌های قطبی و غیر قطبی است. قابلیت تغییر SBCW به عنوان یک حلال با قطبیت قابل تنظیم آب ارتباط دارد که به طور مستقیم به دمای آن مرتبط است. با بالا رفتن دمای آب، قطبیت آب کاهش می‌یابد. در نتیجه انحلال پذیری مواد آلی غیر قطبی افزایش یافته و حلالیت مواد آلی قطبی کاهش می‌یابد [۲]. هنگامی که دمای آب بالاتر از ۱۰۰ °C شود، ثابت دی الکتریک آب مشابه با حلال‌های آلی مانند دی‌متیل سولفوکسین^۲

1. Subcritical water

2. Dimethyl sulfoxide

3. Hydrophobic organic compounds

ایده‌آل برای استفاده به عنوان یک حلال برای مواد دارویی است.



شکل ۱ مقایسه وابستگی دمایی ثابت دی الکتریک آب در فشار مایع اشباع با ثابت‌های دی الکتریک حلال‌های متفاوت در دمای محیط [۳]

حلالیت ترکیب‌های آلی در آب زیر دمای بحرانی

حلالیت یک ترکیب آلی در SBCW تحت تأثیر ویژگی‌های آب، ساختار ماده حل شده و برهم‌کنش پیچیده بین آب و ماده حل شده است که به طور مختصر شرح داده می‌شود.

تأثیر ماده حل شده

حالت انحلال‌پذیری HOC در SBCW به درجه پیوستگی حلقه‌های آروماتیک، موقعیت گروه‌های جانبی پیوند هیدروژنی در اطراف HOC و وجود گروه‌های جانبی متفاوت در اطراف HOC بستگی دارد.

هیدروکربن‌های آروماتیک

انحلال‌پذیری ترکیب آلی آب گریز به طور مشخص با کاهش اندازه ماده حل شده افزایش می‌یابد. برای مثال، آنتراسن انحلال‌پذیری بالاتری از ۱، ۲- بنزانتراسن و کرایسن دارد [۴]. درجه بالای به هم پیوستگی در یک HOC منجر به انحلال‌پذیری بالاتر می‌شود. برای مثال، حلالیت p -ترفنیل ده برابر بیشتر از کرایسن است، در حالی که وزن مولکولی هر دو ترکیب مشابه است. افزون بر آن، هیدروکربن‌های آروماتیک شاخه‌ای، انحلال‌پذیری بالاتری نسبت به هیدروکربن‌های آروماتیک خطی دارند.

گروه‌های اکسیژنی و دیگر گروه‌های جانبی

به طور کلی وجود اکسیژن در یک ماده حل شده، انحلال‌پذیری ماده حل شونده در SBCW را افزایش می‌دهد. به عنوان مثال حلالیت آنترون ده برابر بیشتر از آنتراسن بین دمای ۱۵۰ و ۱۶۰ درجه سانتی‌گراد است که دلیل آن وجود اکسیژن زیادی روی آنترون است [۵].

با افزایش طول زنجیره آلیفاتیک، انحلال‌پذیری اسیدهای چرب کاهش می‌یابد [۶]. به دلیل داده‌های انحلال‌پذیری محدود موجود در رابطه با گروه‌های جانبی به غیر از اکسیژن، تنها مطالعه‌های محدودی در مورد تأثیر گروه‌های جانبی انتخابی روی انحلال‌پذیری HOC در SBCW انجام شده است. ترکیب‌های حاوی نیتروژن انحلال‌پذیری بیشتر نسبت به ترکیب‌های دارند که بدون نیتروژن هستند. برای مثال، کربازول انحلال‌پذیری ۷/۶ برابری آنتراسن در دمای ۲۰۰ °C دارد، برخلاف این که وزن مولکولی یکسانی دارند [۴، ۷ و ۸]. وجود کلرین، انحلال‌پذیری ترکیب‌های آلی را پایین می‌آورد. حلالیت کلروتالونیل و اندوسولفان II، به طور قابل توجهی پایین‌تر از هیدروکربن‌های آروماتیک بدون کلر است [۷].

تأثیر شرایط حلال

ویژگی‌های ترمودینامیکی آب (در شرایط محیط و شرایط فوق داغ) به طور مشخص به قدرت پیوند هیدروژنی و ساختار پیوند هیدروژنی مرتبط است. پیوندهای هیدروژنی در آب به طور خود به خود به هم مرتبط است به طوری که استحکام یک پیوند هیدروژنی تحت نظارت وجود پیوندهای هیدروژنی دیگر در اطراف آن است. بدین ترتیب یک تغییر کوچک در پیوند هیدروژنی روی کل حجم آب تأثیر می‌گذارد. تغییر در استحکام پیوند هیدروژنی در ثابت دی الکتریک و میزان گرمای تبخیر منعکس می‌شود. در دماهای پایین‌تر، پیوندهای هیدروژنی قویتر بوده و مقدار ثابت دی الکتریک بالاتر است. با افزایش دمای آب، استحکام پیوند هیدروژنی کاهش یافته و منجر به کاهش قابل توجهی در عدد ثابت دی الکتریک می‌شود. کاهش در استحکام پیوند هیدروژنی در مولکول‌های آب و کاهش در قطبیت آب، به طور کلی منجر به

استخراج با آب زیر دمای بحرانی

SBCW یک حلال مناسب برای استخراج HOC به چند دلیل است که در این بخش به تعدادی از آن پرداخته می‌شود. مقایسه‌های صورت گرفته بین روش استخراج معمول و SWE، بر اساس زمان و فراورده استخراج، در این جا ارایه شده است.

استخراج

استخراج‌های SBCW در سال‌های قبل روی استخراج هیدروکربن‌های آروماتیک چند حلقه‌ای (PAH) و آلاینده‌های متفاوت از خاک و دیگر بسترها تأکید داشت [۹ تا ۱۲]. فهرستی از آلاینده‌هایی که با استفاده از SBCW استخراج شده‌اند در جدول ۱ نشان داده شده‌اند.

افزایش انحلال‌پذیری HOC در آب می‌شود.

فشار تأثیر کمی روی انحلال‌پذیری HOC در SBCW می‌گذارد. به‌طور مشخص، با افزایش فشار، انحلال‌پذیری ترکیب‌های آلی به‌نسبت کاهش می‌یابد [۴]. میزان فشار مورد نیاز برای ایجاد یک تأثیر قابل توجه روی انحلال‌پذیری برای هر ترکیب متفاوت است. به عنوان مثال، انحلال‌پذیری اسیدهای کربوکسیلیک در گستره فشار بالاتر از ۳۵۰ بار، کاهش می‌یابد [۶]، در حالی که انحلال‌پذیری آنتراسن در SBCW در گستره فشار بیش از ۲۸۰۰ بار تا یک درجه کاهش دارد [۱]. به طور مشخص فرایند استخراج با آب زیر دمای بحرانی و دیگر فرایندهای SBCW در فشارهای بین ۲۰ بار و ۱۰۰ بار انجام می‌شود، یعنی در جایی که اختلاف انحلال‌پذیری به خاطر تغییرات فشار قابل اغماض است [۷].

جدول ۱ آلاینده‌های استخراج شده با استفاده از SBCW

مرجع	زمان بهینه استخراج SBCW (دقیقه)	$T_{max}(^{\circ}C)$	روش	ماتریس	عصاره
[۱۳]	۱۵	۲۵۰	دینامیک	خاک	PAHs
[۱۴]	۱۰	۲۰۰	استاتیک	رسوب‌ها	PAHs
[۱۵]	۱۰	۱۵۰	استاتیک	خاک	PAHs
[۱۶]	۶۰	۲۵۰	دینامیک	خاک	PAHs
[۱۷]	۸	۱۸۰	استاتیک	جامدها	PAHs
[۱۸]	۲۰	۳۰۰	دینامیک	شن دریا	PAHs
[۱۹]	۲۰	۳۰۰	دینامیک	شن دریا	فنل‌ها
[۲۰]	۳۰ (با تخریب فنانترن)	۲۰۰	استاتیک	خاک	فنانترن
[۲۱]	۴۵ (برای تخریب کامل TNT)	۲۲۵	استاتیک	خاک	TNT
[۲۲]	۵۰	۱۰۰	دینامیک	رسوب‌ها	سولفونات‌ها
[۱۰]	۷۰	۱۰۰	آب اسیدی شده، دینامیک	خاک	آلاینده‌های فلزی سنگین
[۲۳]	۲۴۰ (تخریب کامل دی‌اکسین‌ها)	۳۰۰	استاتیک	نمونه‌های خاک	دی‌اکسین‌ها
[۲۴]	۳۰	۱۲۰	نیم پیوسته	خاک	آفت‌کش‌ها
[۲۵]	۱۵	۱۲۰	استاتیک-دینامیک	نمونه‌های شن و خاک	علف‌کش‌ها
[۲۶]	۳۰	۳۰۰	دینامیک	روغن صنعتی و شن دریا	دی‌بنزوفوران‌های کلردار شده

1. Subcritical Water Extraction

2. Polycyclic aromatic hydrocarbons

فهرست‌بندی شده است. برای آلاینده‌های خاک تخریب ساختار شیمیایی به‌طور معمول مسأله مهمی به حساب نمی‌آید اما برای HOC‌های درمانی از قبیل پاد اکسنده‌ها که در موادی از قبیل پونه کوهی و گشنیز یافت می‌شوند، امری مهم است.

در سال‌های اخیر SBCW برای استخراج ترکیب‌های دارویی از قبیل پاد اکسنده‌ها، پروتئین‌ها و عوامل ضد التهاب از گیاهان و غذاها استفاده می‌شود [۲۷ و ۲۸ تا ۳۱]. گستره متنوعی از ترکیب‌های استخراج شده با استفاده از SBCW در جدول ۲

جدول ۲ مواد دارویی استخراج شده با استفاده از SBCW

عصاره	کاربرد	زمان بهینه استخراج متداول	بازده بهینه متداول (w/w, %)	T_{max} (°C)	زمان بهینه استخراج SBCW (دقیقه)	مرجع
لیگنان‌ها، پروتئین‌ها، کربوهیدرات‌ها	اجزای غذای طبیعی	-	-	۲۲۰	۱۰۰	[۳۱]
روغن اسانسی از بذر گشنیز ^۱	درمان سوء هاضمه	۳ ساعت (تقطیر با آب)	۲۱٫۷ %	۱۷۵	۱۲۰	[۲۹]
عصاره پاد اکسنده‌ای از پونه کوهی ^۲	خاصیت درمانی	-	-	۲۰۰	۳۰	[۳۲]
روغن اسانسی از	مکمل درمانی در چای	۶۰ دقیقه (CO ₂)، ۳ ساعت (تقطیر با آب)، ۲۴ ساعت (سوکسله)	۶۹ %	۱۷۵	۳۰	[۳۳]
پاد اکسنده از اکلیل کوهی ^۴	معطر کننده طبیعی	-	-	۲۰۰	۳۰	[۳۴ و ۲۷]
کپسائین‌ها از فلفل	خوشبو کننده	۳۰ دقیقه، استخراج با حلال (متانول و اتانول)	کپسائین (فلفل ۴۵۰ μmol/kg)	۲۰۰	۳۰	[۳۵]
عصاره‌های پوست انگور قرمز	پاد اکسنده	۱٫۵ ساعت، استخراج با حلال (۶۰ % متانول / آب)	-	۱۶۰	۰٫۶	[۳۶]
روغن اسانسی از میوه آموموم ^۵	داروی گیاهی	۶ ساعت، تقطیر بخار	-	۱۶۰	۵	[۳۷]
روغن اسانسی از نوعی گیاه چینی ^۶	داروی گیاهی	۶ ساعت، تقطیر بخار	-	۱۵۰	۵	[۳۸]
آنتراکونینون‌ها از توت هندی ^۷	ضد باکتری، ضد ویروس	۲ ساعت	۸۸ % بازده	۱۲۰	۱۲۰	[۳۹]
استخراج پروتئین از سبوس برنج	پاد اکسنده	-	عصاره ۰٫۳ g/l	۳۵۰	۳۰	[۴۰]

1. Coriander seeds 2. Oregano 3. Thymra spicata 4. Rosmary 5. Fructus amomi 6. Acorus tatarinowii 7. Morinda Citrifolia

زیست، برای استفاده مجدد از خاک‌های آلوده به PAH، یکی از نگرانی‌های پژوهشگران است. طی این بررسی، یک سری از روش‌های استخراج نیم پیوسته در مقیاس کوچک، با استفاده از آب زیر دمای بحرانی به عنوان عامل جداسازی، روی خاک‌های آلوده به PAH انجام می‌شود. در همه آزمایش‌های ترکیبی استخراج و اکسایش، در خاک باقی‌مانده، PAHs به تقریب وجود نداشتند. بر اساس این نتیجه‌ها، استخراج با آب داغ در صورت ترکیب با اکسایش، می‌تواند هزینه را کاهش داده و روش جایگزین مناسبی برای آماده سازی خاک و رسوب‌های آلوده شده باشد.

ایکانی و همکاران در سال ۲۰۰۷ [۲۹]، استخراج روغن اسانسی از بذر گشنیز با استفاده از آب زیر دمای بحرانی را با تقطیر آبی و استخراج سوکسله مقایسه کردند. تقطیر آبی و استخراج سوکسله، بازده استخراج بالاتری نشان دادند اما در روش SWE، روغن‌های اسانسی از اجزای اکسیژن دار ارزشمند، غلیظتر بودند.

Norashikin Saim و همکاران نیز در سال ۲۰۰۸ [۴۴]، کاربرد SWE در استخراج روغن اسانسی از بذر گشنیز را مورد مطالعه قرار دادند. روش SWE با روش تقطیر با آب مقایسه شد. ترکیب‌ها، با هگزان از عصاره آبی جدا و با طیف سنج جرمی کروماتوگرافی گازی (GC-MSD)، شناسایی شدند. در این بررسی مشخص شد که روش SWE، استخراج سریع را ممکن ساخته و توانایی دستکاری ترکیب‌های روغن با تغییر دما و تنظیم فشار را دارد.

Ju-Young Baek و همکاران در سال ۲۰۰۸ [۴۵]، استخراج ترکیب‌های اولیه دارویی- غذایی از ریشه‌های شیرین بیان^۱ با آب زیر دمای بحرانی را در دماها و زمان‌های متفاوت انجام دادند و مقدار این ترکیب‌ها را بررسی کردند. این بررسی نشان داد که آب زیر دمای بحرانی می‌تواند ترکیب‌های فنلی ریشه شیرین بیان را آزاد کند و بدین ترتیب مقدار ترکیب‌های فعال یافت شده در عصاره‌ها را افزایش دهد. دما و زمان استخراج با آب زیر دمای بحرانی، تا حد زیادی روی فعالیت پاد اکسنده‌ای و مقدار ترکیب‌های فوق در عصاره ریشه‌های شیرین بیان تأثیر دارد. این بررسی نشان می‌دهد که استخراج با آب زیر

در نمونه‌های بررسی شده که در جدول ۲ فهرست بندی شده است، استخراج SBCW سریع‌تر از بهترین روش‌های معمول استخراج برای آن ترکیب است. بزرگترین پیشرفت در زمان استخراج، استخراج پاد اکسنده‌ها از دانه گشنیز است. روش‌های معمول به حداقل ۳ ساعت زمان نیاز دارد تا مقدار مطلوب عصاره جمع آوری شود، درحالی‌که عملیات SBCW، حداکثر ۳۰ دقیقه طول می‌کشد. به طور کلی SWE، فراورده استخراج بیشتری از روش‌های معمول دیگر، شامل سوکسله، تقطیر آب و روش‌های استخراج با سیال فوق داغ دارد.

استخراج موفق ترکیب‌های دارویی از گیاهان و دیگر مواد بدون ایجاد تخریب شیمیایی توجه زیادی را در مورد پردازش ترکیب‌های دارویی به منظور اصول پزشکی به خود جلب کرده است. مواد دارویی در SBCW در دمایی تا ۲۰۰ °C بدون تخریب ساختارهای شیمیایی حل می‌شوند که این موضوع با طیف‌سنجی رزونانس مغناطیس هسته (H-NMR) آزمایش شده است [۴۱]. بدین ترتیب SBCW می‌تواند به عنوان یک حلال برای ترکیب‌های دارویی‌ای که نیاز به حفظ فعالیت شیمیایی آن تا ۲۰۰ °C است، استفاده شود.

شایان ذکر است که چندین استخراج وجود دارد که به موجب آن تخریب عمدی زمینه فراورده‌های طبیعی به منظور استخراج در مقدارهای بالا انجام شده است. برای مثال روغن‌های سبزی‌ها به اسیدهای چرب آزاد قابل حل در آب، برای تولید صابون تبدیل می‌شود [۴۲]. در مواردی که عصاره‌های تخریب شده به عنوان یک ماده غذایی یا دارویی یا طبیعی استفاده شود، فراورده‌های تبدیل نشده و یا عصاره‌های همراه باید از نظر سم‌شناسی مورد بررسی قرار گیرند.

مروری بر کارهای انجام شده

دابخوا و همکاران در سال ۲۰۰۶ [۴۳]، سینتیک جداسازی PAH از خاک را با روش استخراج با آب زیر دمای بحرانی بررسی کردند. یافتن روش‌های مقرون به صرفه و دوست‌دار محیط

1. Licorice roots

دادند. در این بررسی، روش آب زیر دمای بحرانی با دو روش رایج استخراج یعنی تقطیر آبی و سوکسله مقایسه شد. با انجام آزمایش در دماها و شدت‌های متفاوت جریان آب، هم‌چنین با استفاده از ذرات با اندازه‌های متفاوت، شرایط بهینه برای استخراج با آب زیر دمای بحرانی به دست آمد و مشخص شد که در روش استخراج با آب زیر دمای بحرانی در مقایسه با دو روش ذکر شده، فرآورده دارای ترکیب‌های اکسیژن‌دار ارزشمند بیشتری است.

حقیقی اصل و همکاران در سال ۲۰۰۹ [۵۱] نیز، مدل‌هایی را برای استخراج روغن‌های اسانس با استفاده از آب زیر دمای بحرانی بررسی کردند. سازوکاری که به موجب آن سرعت استخراج روغن اسانسی از آویشن شیرازی^۲ با آب زیر دمای بحرانی (SBCW) کنترل می‌شود، در این مقاله مورد بررسی قرار می‌گیرد. آب زیر دمای بحرانی روش جایگزین مناسبی برای استخراج تیمول^۴ و کارواکرول^۵ از آویشن شیرازی است. چهار روش ساده برای شرح پروفایل‌های استخراج به دست آمده با SBCW به کار می‌رود: (۱) تنها بر اساس ضریب توزیع ترمودینامیک K_D که به موجب آن این گونه فرض می‌شود که واجدبندی آنالیت از بستر در مقایسه با شویش^۶ سریع‌تر است؛ (۲) مدل سینتیک یک طرفه که طی آن فرض می‌شود شدت استخراج به شدت واجدبندی آنالیت از بستر محدود بوده و تنها محدود به تقسیم‌بندی ترمودینامیکی (K_D) نیست که در طول شست‌وشو اتفاق می‌افتد؛ (۳) مدل سینتیک دو طرفه؛ و (۴) مدل مقاومت انتقال جرم خارجی یا بیرونی. با توجه به میانگین خطای مدل، یک مدل ریاضی بر اساس ترکیبی از ضرایب تفکیک (K_D) و انتقال جرم خارجی، توضیح خوبی از استخراج با آب زیر دمای بحرانی آویشن شیرازی را ارائه می‌دهد. هم‌چنین این پژوهشگران در سال ۲۰۱۰ [۵۲]، یک مدل ریاضی را برای پیش‌بینی عامل‌های عملیاتی بهینه برای استخراج با آب زیر دمای بحرانی معرفی کردند. موازنه جرم در حالت ناپایا برای حل شونده در فازهای جامد و آب زیر دمای بحرانی منجر به دو معادله دیفرانسیل پاره‌ای شد. این مدل به صورت عددی حل شد و نتیجه‌های خوبی برای داده‌های استخراج آویشن شیرازی با

دمای بحرانی می‌تواند به‌عنوان ابزاری برای افزایش فعالیت پاد اکسنده‌ای و افزایش مقدارهای ترکیب‌های دارویی- غذایی در عصاره ریشه‌های شیرین بیان، به کار رود.

قریشی و همکاران در سال ۲۰۰۹ [۴۶]، استخراج مانیتول^۱ از برگ‌های زیتون^۳ را با آب زیر دمای بحرانی انجام دادند. در این بررسی، استخراج با آب زیر دمای بحرانی به‌عنوان یک فناوری نو و جایگزین در صنایع غذایی و دارویی برای جداسازی مانیتول از برگ‌های زیتون، معرفی شده و نتیجه‌های آن با استخراج سوکسله مقایسه شده است. تأثیر دما، فشار و سرعت جریان آب و هم‌چنین متغیرهای بدون بعد انتقال جرم و اندازه حرکت از قبیل اعداد رینولدز و پکله روی بازده استخراج مورد بررسی قرار گرفته است. نتایج نشان می‌دهد که روش SWE نسبت به روش سوکسله، بازده استخراج بیشتری دارد.

حقیقی اصل و همکاران در سال ۱۳۸۷ [۴۷]، بیشترین استفاده استخراج با آب زیر دمای بحرانی را برای تعیین مقدار بی‌فیل چند کلره، هیدروکربن‌های آروماتیک چند حلقه‌ای و آفت کش‌ها در نمونه‌های محیطی برشمردند که خیلی سریع و بدون نیاز به استفاده از حلال‌های آلی است. از کاربردهای دیگر آب زیر دمای بحرانی، استخراج اسانس‌ها از مواد گیاهی است که بیشترین اهمیت آن از نظر اقتصادی در مقایسه با روش تقطیر بخار آب برای ترکیب‌های اکسیژن‌دار است. در موارد زیادی استخراج با آب زیر دمای بحرانی بسیار تمیزتر، سریع‌تر و ارزان‌تر از شیوه‌های استخراج متداول است. هم‌چنین این پژوهشگران در سال ۱۳۸۸ [۴۸]، شیوه‌های نوین استخراج را معرفی کرده و عامل‌های مؤثر و نحوه بهینه سازی آن‌ها را بیان کردند. شیوه‌های جدید، مزایایی را در ارتباط با کاهش زمان استخراج، کاهش مقدار حلال مصرفی، افزایش بازده استخراج و دقت بیشتر در اختیار ما می‌گذارند. در این بررسی، تأکید خاصی به استفاده از آب به عنوان حلال سبز در روش استخراج با سیال تحت فشار شده است. این پژوهشگران [۴۹] شیوه‌های میکرواستخراج جامد و مایع برای تجزیه مواد دارویی را نیز بررسی کردند.

حقیقی اصل و همکاران در سال ۲۰۰۹ [۵۰]، استخراج روغن اسانسی از آویشن شیرازی را با روش آب زیر دمای بحرانی انجام

1. Mannitol 2. Olive leaves 3. Zataria multiflora boiss. (Z. multiflora) 4. Thymol 5. Carvacrol 6. Elution

کروماتوگرافی گازی و کروماتوگرافی گازی- طیف سنجی جرمی تعیین مقدار شد. این استخراج با استفاده از روش طراحی تاگوچی تحت شرایط دما (۱۰۰، ۱۵۰ و ۱۷۵ درجه سلسیوس)، اندازه ذرات (۰٫۲۵، ۰٫۵ و ۱٫۰ میلی‌متر) و دبی‌های جریان آب (۱٫۰، ۲٫۰ و ۴٫۰ میلی‌لیتر بر دقیقه) انجام شد. شرایط بهینه بدست آمده از آنالیز نسبت سیگنال به نویز بر حسب مقدار تیمول ۱۷۵ درجه سلسیوس، ۰٫۲۵ میلی‌متر و ۲٫۰ میلی‌لیتر بر دقیقه بود. بازده SWE در شرایط بهینه با دیگر روش‌های متداول مانند هیدروتقطیر و استخراج سوکسله قابل مقایسه بود. نتیجه‌های SWE مقدار بالاتری از تیمول (۲۵/۲۴۸ میلی‌گرم بر گرم نمونه خشک شده) نسبت به هیدروتقطیر (۱۳/۹۹۲) و استخراج سوکسله (۷/۲۰۹) نشان داد. حقیقی اصل و همکاران در سال ۱۳۹۲ [۵۷]، استخراج اسانس آویشن شیرازی را با آب دمای فوق داغ مورد بررسی قرار دادند. بیشترین و مهم‌ترین بخش اسانس آویشن را ترکیب تیمول تشکیل می‌دهد. یک مدل ریاضی دو فازی برای شبیه سازی بازده استخراج در شرایط عملیاتی متفاوت در بستر پر شده ذرات به کار گرفته شد. سه مرحله عمده انتقال جرم شامل نفوذ حل شونده داخل ذرات، جابه‌جایی حل شونده درون لایه ساکن اطراف ذرات و شست‌وشوی حل شونده با جریان توده سیال در نظر گرفته شد. موازنه جرم حالت ناپایدار برای حل شونده در فازهای جامد و زیر بحرانی منجر به دو معادله دیفرانسیل پاره‌ای شد که به صورت عددی با استفاده از رابطه تعادلی خطی حل شدند. این مدل شامل سه عامل ضریب انتقال جرم، ضریب پراکندگی محوری و ضریب نفوذ موثر بود. آخرین عامل به عنوان عامل تنظیم مدل انتخاب شده و بقیه با استفاده از روابط تجربی موجود تخمین زده شدند. ضریب نفوذ موثر و انحراف میانگین داده‌ها برای شدت جریان‌های ۱، ۲ و ۴ ml/min به ترتیب 5×10^{-12} ، 0.073 و 0.180 و 0.294 بود.

Parichat Budrat و همکاران در سال ۲۰۰۹ [۵۸]، بازیابی ترکیب‌های فنلی از هندوانه تلخ^۱ را با روش استخراج با آب زیر دمای بحرانی بررسی کردند. هندوانه تلخ، منبع مهمی از ترکیب‌های فنلی است که فعالیت پاد اکسنده‌ای قوی دارند. افزون

آب زیر دمای بحرانی نشان داد.

در سال ۱۳۹۱ [۵۳]، بررسی مدل‌های انتقال جرم استخراج با سیال فوق بحرانی (SC-CO₂) از روغن‌های گیاهی توسط این پژوهشگران پژوهش شده است. سازوکارهای بررسی شده انتقال روغن در شبکه جامد شامل واجذبی از جامد، شکل‌گیری کره کوچک شونده روغن متراکم شده در شبکه متخلخل غیر جاذب و نفوذ در محیط همگن می‌شود. یک مدل انتقال جرم عمومی ساده شامل عواملی مانند: کنترل خارجی سرعت‌های انتقال جرم، کنترل داخلی سرعت‌های انتقال جرم، ملاحظه نیرو محرکه خطی و تقریب‌های حالت پایدار می‌شود. این بررسی، مدل‌های دو مرحله‌ای پیچیده‌تر و مقایسه برخی از مدل‌های پیشنهاد شده در این زمینه را نیز شامل می‌شود. در حال حاضر توافقی روی مناسب‌ترین سازوکار انتقال جرم و چگونگی برخی از سازوکارهای پیشنهاد شده که تحت تأثیر آماده‌سازی جامد و شرایط استخراج است وجود ندارد. این پژوهشگران [۵۴]، انتقال جرم و مدل سازی حلالیت استخراج با آب زیر دمای بحرانی را نیز مورد مطالعه و بررسی قرار دادند. حقیقی اصل و همکاران در سال ۲۰۱۳ [۵۵]، استخراج اسانس برگ‌های بابونه را با آب زیر دمای بحرانی انجام داده و با شیوه مرسوم شامل تقطیر آبی مقایسه کردند. درصد ترکیبات استخراج شده در دماهای (۱۰۰، ۱۲۵، ۱۵۰ و ۱۷۵ °C) و شدت جریان‌های متفاوت (۱، ۲ و ۴ ml/min) در فشار ۲۰ bar و میانگین اندازه ذرات ۰٫۵ mm پژوهش شدند. جداسازی و شناسایی ترکیب‌ها با استفاده از کروماتوگرافی گازی و آشکارساز یونش شعله‌ای (GC-FID) و طیف سنجی جرمی (GC-MS) انجام شدند. بهترین شرایط عملیاتی برای استخراج اسانس بابونه دمای ۱۵۰ °C و دبی آب ۴ ml/min به مدت ۱۲۰ min تعیین شد. در مقایسه با شیوه تقطیر آبی، شیوه استخراج با آب زیر دمای بحرانی اسانس با ارزشی را از نظر ترکیب‌های اکسیژن‌دار می‌دهد.

هم‌چنین این پژوهشگران [۵۶]، اسانس دانه‌های زنیان را با فرآیند استخراج آب دمای زیر بحرانی (SWE) استخراج کردند. تیمول به عنوان ترکیب اصلی اسانس استخراج شده با

1. Bitter melon (Momordica charantia)

و در نتیجه هیچ افزایشی در مجموع غلظت FFAs در RBO فرآوری شده با زمان، مشاهده نمی‌شود.

ایکانی و همکاران در سال ۲۰۱۰ [۶۰]، یک بررسی مقایسه‌ای بین روش SWE و دو روش مرسوم یعنی تقطیر آبی و روش سوکسله برای استخراج روغن اسانسی از زیره کوهی^۳ انجام دادند. تأثیر شرایط عملیاتی از قبیل دما، اندازه میانگین ذره و سرعت جریان روی فرایند مورد بررسی قرار گرفت. جداسازی و شناسایی مؤلفه‌ها با استفاده از GC-FID و GC/MS انجام شد. کارایی استخراج مطلوب برای SWE در ۱۲۵ °C، ۴ میلی لیتر در دقیقه و ۰.۵ میلی‌متر تعیین شد. طی این شرایط عملیاتی، کارایی استخراج پایین‌تر از روش‌های استخراج سوکسله و تقطیر آبی بود، اما SWE، یک روش معین و سریع برای استخراج گزینشی ترکیب‌های اکسیژن‌دار شده است.

Adam G. Carr و همکاران در سال ۲۰۱۰ [۶۱]، انحلال‌پذیری و مدل‌سازی حلالیت بودسوناید^۴ در محلول‌های آب زیر دمای بحرانی خالص و اصلاح شده را مورد بررسی قرار دادند. در این مقاله، انحلال‌پذیری بودسوناید در محلول‌های آب زیر دمای بحرانی خالص و همراه با اتانول و متانول، بین دمای ۲۵ و ۲۰۰ °C گزارش می‌شود. در حضور اتانول، انحلال‌پذیری بودسوناید در SBCW تا ۱۰ برابر افزایش می‌یابد. در همه موارد گزارش شده، انحلال‌پذیری بودسوناید رابطه مستقیمی با ثابت دی‌الکتریک مخلوط حلال دارد. یک رابطه بین داده‌های انحلال‌پذیری بودسوناید و ثابت دی‌الکتریک SBCW ارایه شده است. این مدل قادر است انحلال‌پذیری بودسوناید را در SBCW و محلول SBCW-الکل پیش‌بینی کند که خطای میانگین آن ۳ درصد است. این مدل در همه سامانه‌های بودسوناید-SBCW-الکل مورد بررسی در این مطالعه کاربردی است و برای سامانه‌های سه‌تایی SBCW متنوع، صحیح است.

Keerthi Srinivas و همکاران در سال ۲۰۱۰ [۶۲]، انحلال‌پذیری و ویژگی‌های ترمودینامیکی کوئرستین^۵ و کوئرستین دوا به (دی‌هیدرات)^۱ در آب زیر دمای بحرانی را بررسی کردند. کوئرستین یک

بر آن، SBCW یک حلال مناسب و بی‌خطر از لحاظ محیط زیست است که می‌تواند مجموع ترکیب‌های فنلی استخراج شده را افزایش دهد. مقدار ترکیب‌های فنلی و فعالیت پاد اکسنده‌ای در عصاره‌های به دست آمده با SWE، تا حد قابل توجهی بالاتر از عصاره‌های به دست آمده از استخراج با متانول و استخراج سوکسله است. اگرچه مقدار ترکیب‌های فنلی در عصاره به دست آمده توسط SWE در دمای پایین‌تر کمتر از مقدار به دست آمده در دمای بالاتر است، اما آن‌ها فعالیت پاد اکسنده‌ای بالاتری را نشان می‌دهند یعنی مجموع مقدار ترکیب‌های فنلی در این عصاره‌ها، با افزایش دمای SWE افزایش می‌یابد، در حالی که فعالیت پاد اکسنده‌ای عصاره‌ها با افزایش دما، کاهش می‌یابد.

پور علی و همکاران در سال ۲۰۰۹ [۵۹]، تثبیت و استخراج روغن سیوس برنج (RBO)^۱ را به طور همزمان با استفاده از محیط آب زیر دمای بحرانی انجام دادند. روش آب زیر دمای بحرانی برای غیر فعال سازی همزمان آنزیم لپاز موجود در سیوس برنج و استخراج روغن آن استفاده می‌شود که هدف از آن، به دست آوردن روغن سیوس برنج خوراکی تثبیت شده است. فرآوری با آب زیر دمای بحرانی در دمای بین ۱۲۰ و ۲۴۰ درجه سانتی‌گراد طی زمان اقامت ۱۰ و ۲۰ دقیقه در یک واکنشگاه ناپیوسته، انجام شد. کیفیت روغن استخراج شده با توجه به مجموع غلظت اسیدهای چرب طی یک دوره تناوب ۱۲ هفته‌ای، ارزیابی شد و با روغن به دست آمده با روش‌های استخراج متداول، مقایسه شد. در روش‌های معمول، مجموع غلظت اسیدهای چرب آزاد (FFAs)^۲ (به عنوان معیاری از کیفیت برنج) در سیوس برنج به طور قابل توجهی از ۵۶٪ تا ۳۶٪ افزایش می‌یابد، به عبارت دیگر، در کمتر از یک هفته از زمان آسیاب برنج، RBO خراب شده و غیر قابل خوردن می‌شود؛ در حالی که هیچ افزایشی در مجموع غلظت اسیدهای چرب آزاد در نمونه‌های فرآوری شده با آب زیر دمای بحرانی، مشاهده نمی‌شود. بنابراین، می‌توان به طور مؤثری، از طریق استفاده از روش فرآوری SWE، بر این مشکل آنزیمی فائق آمد. با این کار، آنزیم لپاز طبیعت خود را از دست می‌دهد

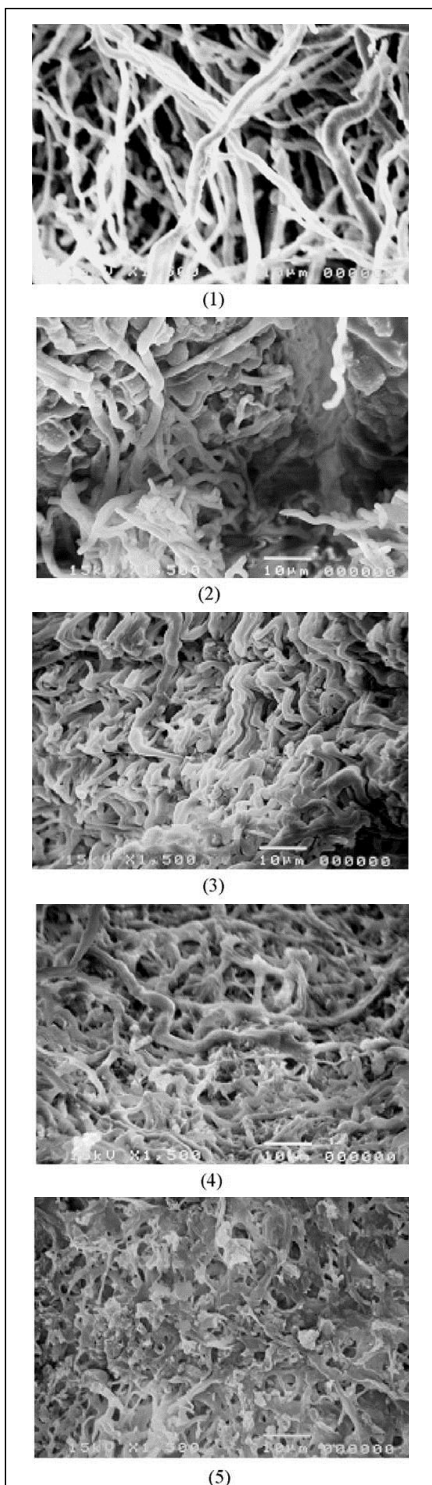
1. Rice bran oil

2. Free fatty acids

3. Bunium persicum boiss

4. Budesonide

5. Quercetin



شکل ۲ تصاویرهای SEM از G، لوسیدوم پس از استخراج. (۱) نمونه اصلی؛ (۲) ۳۷۳ K؛ (۳) ۴۲۳ K؛ (۴) ۴۴۸ K و (۵) ۴۷۳ K [۶۳]

1. Quercetin dihydrate
4. Total phenolic content

2. Ganoderma lucidum

3. Pomegranate(Punica granatum L.) seedresidues

ترکیب زیست فعال با منشای گیاهی است که به وسیله ساختار شیمیایی پلی فنلی دارای ویژگی رادیکال گیرندگی و پاد اکسنده ای است. انحلال پذیری کوئرستین دو آبه تا دمای 80°C ، مشابه با کوئرستین بی آب است. در دماهای بالاتر یا مساوی با 100°C ، انحلال پذیری آبی کوئرستین دو آبه $1/5$ تا $2/5$ برابر بیشتر از کوئرستین بی آب است. Ruhan Askin و همکاران در سال ۲۰۱۰ [۶۳]، بازیابی ترکیب های محلول در آب از گانودرما لوسیدوم^۲ را مورد بررسی قرار دادند. قارچ پرمغذ گانودرما لوسیدوم، ترکیب های زیست فعال حاوی چندین تری ترپنوئید و پلی ساکارید تولید می کند که طبق گزارش ویژگی ضدسرطانی و تعدیل کننده ایمنی دارد. در این بررسی، شرایط بهینه برای استخراج ترکیب های پلی ساکارید محلول در آب موجود در ذرات کروی با اندازه سه میلی متر گانودرما لوسیدوم با استفاده از شرایط آب زیر دمای بحرانی در دماهای مشخص با دو روش استخراج با آب زیر دمای بحرانی نوع ناپیوسته و استخراج نوع نیم پیوسته، تعیین می شود. برای استخراج از نوع ناپیوسته و نیم پیوسته، بهترین انحلال پذیری در 473 K با بازده های $78/1\%$ و $57/4\%$ به دست آمد. بازده جداسازی برای روش ناپیوسته، بیشتر از روش نیم پیوسته است. می توان این موضوع را با ایستایی آب در طول فرایند نوع ناپیوسته و نسبت آب به خوراک بالاتر در مقایسه با آزمون در مقیاس نیم پیوسته، توضیح داد. با افزایش دما، اندازه ساختار مولکولی کاهش می یابد که این موضوع در شکل ۲ نشان داده شده است.

Li He و همکاران در سال ۲۰۱۱ [۶۴]، استخراج ترکیب های فنلی از تفاله های دانه انار (PSR)^۳ را به وسیله آب زیر دمای بحرانی انجام دادند. مقدار کلی فنل (TPC)^۴ و ظرفیت پاد اکسنده ای عصاره های به دست آمده در دماهای متفاوت تعیین شد. نتیجه ها نشان دادند که زمان مطلوب استخراج 30 دقیقه، نسبت جامد به مایع $1:40$ ، و بالاترین TPC در دمای 220°C به دست آمد. تأثیر دمای استخراج روی TPC حائز اهمیت است و TPC بین دمای 100 و 220°C از $651/7$ تا $4854/7$ متغیر است (mg/100 g DW). پروفایل های HPLC-ABTS⁺ نشان می دهد که ترکیب ها،

با فرایندهای مرسوم استخراج، فرایند استخراج با آب زیر دمای بحرانی بازده بیشتری داشته و یا این که فرآورده استخراج، از ترکیب‌های اکسیژن‌دار ارزشمند غنی‌تر است.

عوامل‌های تأثیرگذار روی کارایی استخراج

شرایط مطلوب برای استخراج با آب زیر دمای بحرانی به سینتیک استخراج، ویژگی‌های آب و ساختار شیمیایی ماده حل شده بستگی دارد. عوامل مؤثر روی کارایی استخراج در بخش‌های زیر توضیح داده می‌شود.

دما

دمای استخراج روی قطبیت آب تأثیر می‌گذارد که نوع ترکیب استخراج شده را تعیین می‌کند. احتمال دارد که برای استخراج یک ترکیب مطلوب، SBCW را به طور گزینشی تنظیم کرد. Ibanez و همکارانش نشان می‌دهند که این موضوع برای استخراج اکلیل کوهی امکان‌پذیر است [۲۷]. غلظت بالای عصاره‌های قطبی اکلیل کوهی موجود در SBCW بین دمای ۵۰ و ۱۰۰ °C است. بین دماهای ۱۵۰ و ۲۰۰ °C، غلظت عصاره‌های قطبی بسیار کمتر خواهد شد و عصاره‌های غیر قطبی در غلظت‌های بالایی وجود خواهد داشت. بدین ترتیب دمای مطلوب و زمان بازیابی عصاره بسته به قطبیت آن متفاوت خواهد بود.

برخی از ترکیب‌ها در دماهای بالا تخریب خواهند شد. تخریب HOC نه تنها به دما، بلکه به زمانی که در معرض دما قرار می‌گیرد هم بستگی دارد. برای ارزشیابی دمای استخراج مطلوب باید به دمایی که در آن آب‌کافت اتفاق می‌افتد توجه کرد، یعنی ارزیابی مدت زمان استخراج که در این دما قرار می‌گیرد قبل از این که آب‌کافت اتفاق بیفتد [۶۷].

دماهای بالاتر در SWE به طور مشخص منجر به استخراج‌های سریع می‌شود. Coym و همکاران [۶۸] عملکرد SBCW در فاکتور ماند^۴ تجربی بین دمای ۱۵۰ و ۲۵۰ °C در آب در دمای اتاق را با حلال آلی مقایسه کرده است. در هر دو مورد نشان داده

فعالیت آنتی‌اکسیدانی دارند. بررسی مقایسه‌ای نشان می‌دهد که SWE روش مناسبی برای آماده‌سازی فنل‌های PSR است.

Matt S. Chang و همکاران در سال ۲۰۱۱ [۶۵]، استخراج با آب زیر دمای بحرانی را برای جداسازی استرهای فتالات خاک آلوده^۲ بررسی کردند. آب زیر دمای بحرانی به عنوان یک سیال استخراج دوستدار محیط زیست برای جداسازی دوازده فتالات استر (PES) از نمونه‌های خاک، تحت شرایط ۲۵۰ °C و فشار ۱۰ MPa استفاده شد. نمونه‌های خاک تمیز شده با آب زیر دمای بحرانی، توسط HPLC-UV تجزیه شدند. سه نوع خاک جمع‌آوری شده از محل‌های متفاوت در تایوان، مورد آزمایش قرار گرفته است. اگرچه در سطوح غلظت بالاتر PE، تغییر روش‌ها ممکن است برای جداسازی مطلوب آلاینده‌ها ضروری باشد، اما با PE در سطح غلظت پایین، بازده جداسازی در نمونه‌های خاکی بین ۸۰ تا ۹۰ درصد است.

Min-Jung Ko و همکاران در سال ۲۰۱۱ [۶۶]، استخراج فلاونول کوئرستین از پوست پیاز^۳ را با استفاده از آب زیر دمای بحرانی بررسی کردند. آب زیر دمای بحرانی می‌تواند گزینه بسیار خوبی به جای استفاده از حلال آلی به عنوان یک محیط برای استخراج فلاونول کوئرستین باشد که دلیل آن گزینش پذیری وابسته به دما، ایمنی، قابلیت بازیابی و هزینه پایین آن است. در این مقاله، SWE، از لحاظ کارایی با سه روش استخراج متداول مقایسه شد. فرآورده کوئرستین به دست آمده از طریق SWE به ترتیب بیش از هشت، شش و چهار برابر بیشتر از مقادیرهای به دست آمده با اتانول، متانول و روش‌های استخراج با آب در نقطه جوش بود. بنابراین، نتیجه‌ها نشان می‌دهد که آب زیر دمای بحرانی می‌تواند در بسیاری از کاربردها جایگزین حلال آلی شود و این روش کارایی بالایی داشته و روش سریعی برای بازیابی کوئرستین، از پوست پیاز است.

همان‌طور که در مطالعه‌های بررسی شده ذکر شد، آب زیر دمای بحرانی حلال مناسبی برای فرایند استخراج است که می‌تواند جایگزین حلال‌های آلی سمی باشد؛ به‌ویژه زمانی که فرآورده استخراج، ماده‌ای دارویی یا خوراکی باشد. در مقایسه

1. Coupling high performance liquid chromatography with ABTS radical reaction system
3. Onion skin

2. Phthalate ester-contaminated soil

4. Retention factor

استفاده از SBCW کنترل می‌کند [۱۲]. اولین مرحله سینتیک وا جذبی ماده حل شده از بستری است که عصاره با آن پیوند دارد. در دماهای بالا، فشار بخار بسیاری از آنالیت‌ها افزایش می‌یابد که باعث افزایش مقدار عصاره آزاد شده از ماتریس آلی می‌شود [۷۱]. هر چه پیوند ماده به بستر فرآورده کمتر باشد، ماده آسان‌تر می‌تواند در SBCW حل شود.

دومین مرحله سینتیک نفوذ SBCW در شبکه آلی است. با افزایش دما، آب، گرانی و کشش سطحی کمتری در دمای اتاق خواهد داشت [۶۸]. پایین آمدن این دو مشخصه باعث می‌شود که SBCW حلال نفوذ کننده‌تری از آب در دمای اتاق شود [۱۲]. بنابراین، فناوری استخراج SBCW در استخراج مواد از بستر آلی در دماهای بالاتر نسبت به دماهای پایین‌تر کارایی بیشتری خواهد داشت.

مرحله سوم، انحلال پذیری آنالیت در SBCW است. سازوکار سینتیک مسؤوّل این مرحله، گرادیان غلظت بین عصاره در بستر و عصاره موجود در آب است [۷۲]. انحلال پذیری یک ترکیب در آب به قطبیت پذیری ماده استخراج شده و SBCW بستگی خواهد داشت. در برخی از موارد، دماهای بالاتر ممکن است انحلال پذیری ترکیب‌های قطبی و نیم قطبی در آب را کاهش دهد [۱۳، ۲۷]. بنابراین باید به قطبیت ترکیب‌های استخراج شده به‌طور کامل توجه داشت. مرحله نهایی، شست‌وشوی محلول استخراج شده از بستر نمونه در محفظه جمع‌آوری است. سینتیک این مرحله مشابه با نفوذ حلال SBCW از میان بستر است.

روشن است که در همه مراحل سینتیک بالا، دماهای بالاتر منجر به بهبود کارایی استخراج می‌شود. تنها برای استخراج ترکیب‌های قطبی، کارایی استخراج در دماهای بالا کاهش می‌یابد (به دلیل پایین آمدن قطبیت SBCW). تعیین تأثیر هر کدام از سازوکارهای بالا در مورد کارایی استخراج تنها بر اساس داده‌های فرآورده استخراج کاری دشوار است. اندازه‌گیری انحلال‌پذیری ترکیب‌های خالص در SBCW منجر به آرایه دیدگاه ارزشمندی در برهم‌کنش‌های جسم حل شده-آب در طول استخراج می‌شود. برخلاف دشواری‌های موجود در به‌دست آوردن داده‌های

شد که کاهش قابل مقایسه‌ای در فاکتور ماند مشاهده می‌شود. کاهش در فاکتور ماند به‌طور مستقیم با کاهش در استحکام پیوند هیدروژنی ارتباط دارد که از طریق دمای بالای جداسازی یا وجود حلال‌های همراه به وجود می‌آید [۶۹]. کاهش به هم پیوستگی پیوند هیدروژنی نه تنها منجر به کاهش ثابت دی الکتریک می‌شود، بلکه کشش سطحی را نیز کاهش می‌دهد. کاهش کشش سطحی باعث تماس بیشتر ماده حل شده-حلال می‌شود [۷۰]، که به موجب آن سرعت استخراج بهبود می‌یابد.

ساختار شیمیایی عصاره

اگرچه بسیاری از مواد شیمیایی از بسترهای آلی استخراج می‌شوند که انحلال‌پذیری آن‌ها در SBCW اندازه‌گیری نشده، اما می‌توان فرآورده‌های تقریبی یک استخراج را بررسی کرد تا به موجب آن مشخص شود که ساختار شیمیایی یک جسم حل شده روی کارایی فرایند استخراج چه تأثیری خواهد گذاشت. بازده استخراج هنگام استفاده از SBCW به عنوان یک حلال در ابتدا از راه تقسیم‌بندی یک عصاره بین فاز SBCW و بستر استخراج، به وجود می‌آید. ضریب تقسیم‌بندی به‌طور مستقیم تحت تأثیر انحلال‌پذیری در فاز آب است. با وجود این که برهم‌کنش‌های پیچیده‌ای بین بستر آلی و ترکیب استخراج شده به وجود می‌آید، اما می‌توان تأثیر ساختار شیمیایی را روی کارایی عصاره در برخی از مراحل مشخص ارزشیابی کرد.

می‌توان رابطه‌ای بین کارایی استخراج و ساختار شیمیایی عصاره را با بررسی استخراج فلقل یافت [۳۵]. تعداد کربن‌های موجود در گروه‌های جانبی، وجود پیوندهای دوگانه می‌تواند روی فرآورده استخراج تأثیر بگذارد. با افزایش تعداد کربن‌ها در یک زنجیره، فرآورده استخراج کاهش می‌یابد. وجود یک پیوند دوتایی، فرآورده را افزایش می‌دهد. این یافته‌ها با موارد موجود در بحث انحلال‌پذیری SBCW مطابقت دارد.

سینتیک استخراج

چهار مرحله سینتیک جدا از هم، کارایی یک استخراج را با

خطر تخریب عصاره نیز افزایش می‌یابد. تمایل یک مولکول برای قرار گرفتن در معرض آب‌کافت، اکسایش، متیله شدن، ایزومره شدن و دیگر واکنش‌ها، وابسته به ساختار مولکولی، دمای آب و زمان قرار گیری ترکیب در معرض SBCW است.

دماهایی که در آن‌ها آب‌کافت اتفاق می‌افتد ارتباط زیادی با فراوری ترکیب دارد. درحالی‌که ثابت تفکیک^۱ آب در دمای °C ۳۰۰ بیشترین مقدار است [۷۵]، ترکیب‌ها می‌توانند در دماهای بسیار پایین‌تر در معرض هیدرولیز، متیلاسیون و اکسایش قرار گیرند. به عنوان مثال فنوکسی اسیدها به طور کامل در دمای °C ۱۲۰ هیدرولیز می‌شوند [۲۵]. اکثریت انتشارات تخریب را در SBCW در دمای °C ۲۲۰ و بالاتر گزارش می‌دهند که نزدیک به حداکثر ثابت تفکیک آب است [۴۲، ۷۶ تا ۷۹]. تخریب مواد در یک استخراج باید بررسی شود تا این تضمین به وجود آید که فرآورده بعد از فراوری هم مفید خواهد بود.

تأثیرات مضر تخریب روی عصاره اولیه یا ترکیب‌های دیگر استخراج شده از یک ماتریس، به استفاده نهایی فرآورده استخراج شده بستگی خواهد داشت. در مورد آلاینده‌های خاک، خاک تصفیه شده فرآورده مطلوب خواهد بود. هر اتفاقی که برای آلاینده‌ها در نتیجه استخراج SBCW بیفتد روی کاربرد نهایی فرآورده تأثیر نخواهد داشت. اگر تخریب مواد مغذی در خاک اتفاق بیفتد، فرآورده بی ارزش شده و نمی‌تواند بدون فراوری‌های بعدی مورد استفاده قرار گیرد.

فشار

فشار تأثیر قابل اغماضی روی استخراج ترکیب‌ها با استفاده از SBCW دارد. ثابت دی الکتریک با تغییر در فشار زیر ۱۰۰۰ بار، تنها به مقدار کمی تحت تأثیر قرار می‌گیرد [۲]. فشارهای بالاتر از ۱۰۰۰ بار به ندرت برای استخراج و جداسازی با فناوری SBCW استفاده می‌شود. Ozel [۳۳] تأیید می‌کند که تغییرهای فشار در استخراج روغن‌های اسانسی (زیر ۱۰۰۰ بار)، هیچ تأثیری روی زمان استخراج یا فرآورده نمی‌گذارد.

برهم‌کنش جسم حل شده- حلال در یک سامانه استخراج، می‌توان مشخص کرد که چه مرحله‌ای از سینتیک، سرعت استخراج را محدود می‌کند. برای SWE، تفکیک ترمودینامیکی آنالیت‌ها از بستر آلی، مرحله محدود کننده‌ای در سرعت استخراج است (یعنی مرحله سوم سینتیک که پیش از این توضیح داده شد) [۷۲]. این موضوع از راه این مسأله نشان داده شده که سرعت استخراج در هنگام دو برابر شدن سرعت جریان SBCW دو برابر خواهد شد [۷۳]. بدین ترتیب سرعتی که در آن یک ماده از بستر استخراج می‌شود، به انحلال‌پذیری عصاره در آب زیر دمای بحرانی بستگی خواهد داشت [۷۴].

سرعت جریان

سرعت جریان می‌تواند روی سرعتی که در آن ترکیب استخراج می‌شود تأثیر بگذارد. بسیاری از مقاله‌ها گزارش می‌دهند که با بیشتر شدن سرعت جریان در دمای ثابت، استخراج نیز سریع‌تر انجام می‌شود [۲۸، ۳۳]. اگر ماده حل شده- SBCW تا حد زیادی رقیق شده باشند، در مورد استفاده مؤثر از آب، سرعت جریان بالاتر مطلوب نخواهد بود. Guclu-Ustundag و همکاران [۳۰] گزارش می‌دهند که سرعت جریان پایین باعث ایجاد غلظت بیشتر نسبت به سرعت جریان بالاتر می‌شود. در حالی که Anekpankul و همکارانش [۲۸] نشان می‌دهند که عصاره دامناسانتال، طی همه سرعت‌های جریان آزمایش شده، غلظتی برابر دارد. سرعت جریان ایده‌آل، بسته به نوع ترکیب، متغیر خواهد بود. بدین ترتیب در تعیین بازدهی استخراج مطلوب، باید به برهم‌کنش‌های مجزای ترکیب در سرعت‌های متفاوت جریان آب توجه داشت.

تخریب

مهمترین مسأله‌ای که با کاربردهای گسترده فناوری SBCW مواجه است احتمال تخریب عصاره یا ماده استخراج شده است. در دماهای بالاتر، جایی که فرآورده استخراج بیشتر افزایش می‌یابد،

1. Dissociation constant

ایستا- پویا استفاده کرد. تلفیق این دو حالت می تواند منجر به استخراج فراورده های بیشتر شود که در آن نسبت به استخراج پویا، مقدار آب کمی نیاز است و نسبت به استخراج ایستا، به زمان کمتری نیاز خواهد بود [۸۰ و ۸۲]. منافع این نوع روش این است که سوسپانسیون عصاره غلیظ تر بوده و در مدت زمان کمتری در دمای بالاتر قرار می گیرد. بدین ترتیب می توان با بهینه سازی حالت های استخراج ایستا- پویا به طور تلفیقی، از ایجاد تخریب در بستر جلوگیری کرد.

دشواری بازیابی عصاره ها

در حالی که استخراج با آب زیر دمای بحرانی نسبت به روش های استخراج معمول منافی دارد، اما در مورد جمع آوری عصاره ها با موانع قابل توجهی همراه است. محصول یک استخراج SBCW هنگام سرد شدن در دمای اتاق، یک سوسپانسیون از مواد آب گریز در آب است (روغن یا ذرات) [۸۳]. جداسازی فراورده از آب نیازمند استفاده از حلال های آلی است، به ویژه اگر براساس مقاله های گذشته، عصاره یک روغن باشد که در فراورده های استخراج شده بیشترین ارزش را داشته باشد [۲۹، ۳۳ و ۸۴]. استفاده از حلال های آلی به منظور جداسازی محلول از آب، منافع اولیه استفاده از استخراج SBCW، یعنی یک فرایند استخراج بدون حلال را کاهش می دهد.

می توان ذرات را با استفاده از روش هایی که به استفاده از حلال های آلی نیاز ندارند، جداسازی کرد. صاف کردن به طور معمول در مقاله های گذشته گزارش می شود [۸۰ و ۸۵]. صاف کردن تنها با رسوب های غیر مایع از قبیل فراورده های دارای ذرات ریز امکان پذیر است. بدین ترتیب در حالی که SBCW می تواند برای استخراج فراورده های ارزشمند استفاده شود، در جداسازی فراورده های روغنی از آب دشواری هایی وجود دارد.

آب زیر دمای بحرانی به عنوان حلال برای رسوب دهی سریع

ترکیب های آلی آب گریز

در سال های اخیر SBCW به عنوان یک حلال برای رسوب دهی

pH

برخی از جداسازی ها در هنگام تغییر pH سریع تر خواهد بود. پیشرفت در زمان استخراج از طریق تغییر pH هنوز به طور کامل برای استخراج های SBCW بررسی نشده است.

ملاحظات تخصصی

دو مسأله وجود دارد که لازم است برای تضمین جداسازی مؤثر یک ترکیب از بستر آلی مورد توجه قرار بگیرد. اول حالتی است که در آن عملیات استخراج انجام می شود (استخراج دینامیک یا استاتیک). حالت استخراج، سازوکار استخراج را تحت تأثیر قرار داده و می تواند روی احتمال تخریب یک ترکیب تأثیر بگذارد. دوم، روش بازیابی عصاره است.

حالت های استخراج دینامیک یا استاتیک

دستگاه های مشابهی برای استخراج های پویا یا ایستا با استفاده از SBCW به عنوان حلال استفاده می شود. کارایی یک استخراج به فرایندهای متغیر متفاوت در هر مورد بستگی خواهد داشت (در این مورد این که آنالیت با چه سرعتی از بستر جدا می شود). برای حالت پویا، زمان استخراج از طریق دمای آب، سرعت جریان آب و قطبیت آنالیت مشخص می شود. برای استخراج ایستا کارایی استخراج از طریق انحلال پذیری ترکیب ها در SBCW مشخص می شود [۸۰]. در حالی که استخراج پویا سریع تر از استخراج ایستا است (با افزایش نیروی محرکه انتقال جرم)، آب بیشتری در مجموع فراورده های استفاده شده و مواد به طور رقیق تر جمع آوری می شوند. هر دو روش استخراج می تواند فراورده های زیادی داشته باشد و بنابراین هر دو با ارزش هستند [۸۱]. انتخاب یک روش نسبت به روش دیگر به این موضوع بستگی خواهد داشت که آیا زمان طولانی قرارگیری آب در دمای بالا منجر به تخریب می شود یا خیر (در مورد استخراج ایستاتیک)، یا آیا این فراورده لازم است که در مخلوط عصاره تا حد زیادی تغلیظ شود یا خیر (در مورد استخراج پویا). امکان دارد که با استفاده از SBCW از یک سامانه استخراج

انحلال پذیری باید به درستی پیش بینی کنند که حلالیت یک ماده در SBCW چگونه است و قبل از این که آزمایش انجام شود، تعیین می کند که آیا فرایند مناسب است یا خیر [۹۱]. مدل های انحلال پذیری SBCW از سال ۱۹۹۸، یعنی هنگامی که داده های مربوط به انحلال پذیری به طور محدود در دسترس قرار داشت توسعه یافت [۴]. Miller پیشنهاد می کند که با متداول شدن بیشتر داده ها، مدل های به وجود آمده بر اساس ویژگی های حلال و ماده حل شده، امکان پذیر می شود [۴].

مرور خلاء صه ای از مدل های انحلال پذیری اصلی برای ترکیب های آلی در SBCW، در این بخش آورده می شود. مدل ها به پنج زیرگروه تقسیم می شود (تجربی و نیم تجربی، نظریه محلول منظم، مدل ثابت دی الکتریک، معادلات حالت، مدل های بر پایه ضریب فعالیت کاربردی (UNIFAC)).

مدل های تجربی و نیم تجربی

این بخش روی مدل هایی تأکید خواهد کرد که برای ساختار بندی روابط کلی درجه اول، دوم یا سوم از داده های انحلال-پذیری استفاده می کند که بر اساس انحلال پذیری دمای اتاق بوده و از مدل بهینه سازی شده ای برای پیش بینی انحلال-پذیری در یک ترکیب SBCW استفاده می کند.

Miller و همکاران در سال ۱۹۹۸ [۴]، مدل های تجربی را برای پیش بینی حلالیت به عنوان تابعی از دما ارائه دادند. این روش تنها نیاز به دانستن حلالیت در دمای محیط دارد. تقریب صفرم:

$$\ln x_2(T) \approx (T_0/T) \ln x_2(T_0) \quad (1)$$

در معادله بالا، $x_2(T)$ حلالیت به شکل کسر مولی در دمای T ، و $x_2(T_0)$ حلالیت در دمای T_0 ، که اغلب دمای محیط است، است. Miller به منظور مطابقت یک رابطه درجه ۳ برای داده های انحلال پذیری آنتراسن، پیرن، کرایسن، پرین و کربازول، رابطه ۱ را به رابطه ۲ تغییر داد. بعد از آن رابطه ۲ برای پیش بینی انحلال پذیری بنزوپیرن، پروپازین، کلروتالونیل و اندوسولفان II

سریع عناصر فعال دارویی^۱ (APIs) استفاده می شود [۸۶]. مزیت اولیه استفاده از SBCW به عنوان یک حلال به عنوان روش رسوب دهی سریع، غلبه بر نیاز استفاده از حلال های آلی سمی است که به منظور انحلال API های آب گریز برای اکثر روش های رسوب دهی سریع معمول انجام می شود [۸۷، ۸۸]. اهمیت چنین پیشرفت هایی از این واقعیت سرچشمه می گیرد که اکثر API های موجود آب گریز هستند [۸۹]، که بدین معناست که حلال های با ثابت دی الکتریک برابر یا بالاتر از اتانول را نمی توان برای حل آن ها استفاده کرد. استفاده از SBCW، در حالی که فراوری API های متنوع آب گریز را امکان پذیر خواهد کرد، استفاده از هر گونه حلال آلی را از بین می برد، [۹۰]. فراوری برخی از API ها با SBCW، بلورهای کوچکی را با توزیع اندازه ذرات باریک به وجود می آورد. با وجود این که این روش قادر است مواد دارویی را با توزیع اندازه کوچک ذرات به حالت بسیار ریز در بیاورد، اما باز هم چند محدودیت وجود دارد. اول این که فراوری بعدی فرآورده، سوسپانسیونی از ذرات دارویی در آب است. خشک کردن آب از سوسپانسیون می تواند انرژی شدیدی نیاز داشته باشد. تبخیر آهسته آب ممکن است ریخت API رسوب داده شده را تغییر دهد. دوم این که در حالی که این فناوری نشان می دهد که با شماری از API ها بی اثر است، تخریب می تواند هم چنان مسأله ای مهم باشد، به ویژه اگر این مواد پروتئین ها باشند که نسبت به گرما حساس تر از موادی با وزن مولکولی کم هستند. از نمونه این مواد می توان به ناپروکسن یا گریستوفولون اشاره کرد.

برخلاف محدودیت های موجود، SBCW این قابلیت را دارد که کاربرد حلال های آلی را برای میکرونیزه کردن برخی از API ها حذف کند و باید به عنوان یک گزینه برای روش های رسوب دهی سریع مورد بررسی قرار گیرد.

مدل سازی انحلال پذیری ترکیب های آلی در آب زیر دمای بحرانی انحلال پذیری یک ماده، یک ویژگی اساسی است که می توان از آن برای افزایش احتمال استخراج استفاده کرد. مدل های

1. Zeroth approximation

ماده حل شونده خالص را اثبات کرده و نتیجه‌های خوبی را برای ترکیب‌های متفاوت به دست آوردند. Karasek و همکاران [۹۶]، در سال ۲۰۰۶ یک مدل نیمه تجربی را برای محاسبه انحلال‌پذیری HOC در SBCW توسعه دادند. این مدل قصد داشت تا ویژگی‌های آب در دمای بالا را بررسی کند. این مدل به برهم‌کنش بین حلال و HOC توجهی ندارد. این مدل خطای میانگین ۴۴ درصدی را به طور مطلق نشان می‌دهد و نسبت به مدل‌های دیگر تجربی این نقطه قوت را دارد که به پیوند هیدروژنی در هر دو دمای بالا و پایین توجه داشته و به همین دلیل، قدرت پیش‌بینی بهتری دارد.

پژوهش‌های ذکر شده بر پایه استفاده از ویژگی‌های فیزیکی ماده حل شونده و آب هستند و برهم‌کنش‌های بین مولکولی در نظر گرفته نشده‌اند. بنابراین، این مدل‌ها، مدل‌های هم‌گرا هستند و مدل‌های پیش‌بینی کننده^۱ نیستند.

نظریه محلول منظم یا RST^۲

شرط تعادل فازي بين آب در حالت مایع (۱) و ماده حل شونده جامد (۲) عبارت است از:

$$f_2^s = f_2^l \quad (5)$$

که f_2^s ، فوگاسیته حل شونده در فاز جامد و f_2^l ، فوگاسیته حل شونده در فاز مایع است. با نوشتن روابط مربوط به فوگاسیته‌ها و ساده سازی، به رابطه زیر خواهیم رسید:

$$\ln x_2 = \ln x_2^{id} - \ln \gamma_2 \quad (6)$$

در نظریه محلول منظم، ضریب اکتیویته یا فعالیت از عامل‌های حلالیت به دست می‌آید.

بر اساس مدل محلول منظم اسکاچارد-هیلدراند، حلالیت (x_2)

یک حل شونده جامد در مایع با رابطه زیر بیان می‌شود [۹۷]:

$$\ln \gamma_2 = (V_2/RT) \phi_1^2 (\delta_1 - \delta_2)^2 \quad (7)$$

که V_2 حجم مولی حل شونده در حالت مایع است، V_1 حجم مولی حلال مایع (آب) و ϕ_1 کسر حجمی آب و δ_1 و δ_2 به ترتیب عامل‌های حلالیت حل شونده و آب هستند که با رابطه‌های زیر

استفاده شد. مقدار خطاها در جدول ۳ نشان داده شده است. خطا با استفاده از رابطه ۳ محاسبه شده و x انحلال‌پذیری و E مقدار خطا به درصد است. تقریب یکم:

$$\ln x_2(T) \approx (T_0/T) \ln [x_2(T_0)] + 15(T/T_0 - 1)^3 \quad (2)$$

جدول ۳ خطاهای مدل‌سازی انحلال‌پذیری HOCs در SBCW [۴] (خطاها با استفاده از رابطه ۳ محاسبه شده‌اند)

	بنزوپیرین	پروپازین	کلروتالونیل	اندوسولفان II
۵۰°C	۰٪	-۴۳٪	۷٪	-۲٪
۱۰۰°C	۰٪	-۳۹٪	۶۷٪	۵۵٪
۱۵۰°C	-۲۶٪	-۴۶٪	۷۰٪	۷۵٪
۲۰۰°C	-۳۳٪	-۵٪	۷۰٪	۷٪

این معادلات تنها بر پایه دانستن حلالیت در دمای محیط هستند و ویژگی‌های مولکولی ماده حل شونده به کار برده نشده‌اند. مقایسه نتیجه‌های به دست آمده از معادلات ۱ و ۲ نشان می‌دهد که در کل، معادله ۱ برای پیش‌بینی حلالیت ماده حل شونده در گستره دمایی بین دمای محیط تا ۳۷۳ K کمی بهتر است و در دماهای بالاتر از ۳۷۳ K، معادله ۲ پیش‌بینی‌های بهتری را ارائه می‌دهد.

$$E(\%) = \frac{x(\text{experimental}) - x(\text{calculated})}{x(\text{experimental})} \times 100 \quad (3)$$

King و همکاران [۹۲]، حلالیت کوثرستین بدون آب و دوآبه را در دماهای متفاوت با استفاده از رابطه اصلاح شده Apelblat [۹۳ و ۹۴]، به صورت زیر ارائه دادند:

$$\ln(x_s) = A + B/T + C \times \ln(T) \quad (4)$$

که x_s حلالیت ترکیب در آب در دمای T (K) به صورت کسر مولی و A و B و C ثابت‌های تجربی هستند.

Del valle و همکاران [۹۵]، یک رابطه نیم تجربی را برای حلالیت ترکیب‌ها در آب زیر دمای بحرانی، به صورت تابعی از دما ارائه دادند. آن‌ها اثر دمای بحرانی و ضریب بی مرکزی

محاسبه می‌شوند:

$$\varphi_1 = (x_1 V_1) / (x_1 V_1 + x_2 V_2) \quad (8)$$

$$\delta_i = [\Delta U_i / V_i]^{(1/2)} \quad i = 1, 2 \quad (9)$$

که ΔU_i انرژی تبخیر و V_i حجم مولی مایع است.

عامل‌های حلالیت حل شونده ممکن است از روش ارایه شده توسط Fedors [۹۸] و عامل حلالیت هانسن [۹۹] به دست بیایند. به دلیل غیر ایده‌آل بودن شدید مخلوط آب + PAHs (که نه تنها به دلیل قطبیت آب بلکه به دلیل بی‌تقارنی در اندازه مولکول‌ها است)، مدل‌های بر پایه RST (مدل محلول منظم)، نتیجه‌های ضعیفی را ارایه می‌دهد.

عامل‌های انحلال‌پذیری هانسن (HSP) به منظور ایجاد آغاز انحلال‌پذیری برای ترکیب‌های قطبی و غیر قطبی در حلال‌های متنوع استفاده می‌شود. با اینکه این روش انحلال‌پذیری را پیش‌بینی نمی‌کند، اما قادر است که تعیین کند آیا حلال خوب است یا بد (تعیین این‌که حلال خوب است یا نه به طور کمی انجام می‌شود). در روش HSP به مشارکت جزئی نیروهای پیوند هیدروژنی و قطبی و حالت پراکندگی موجود در محلول یک ترکیب آلی در حلال توجه می‌شود. نیروهای پراکندگی از مجموعه‌ای از سهم‌های عاملی برای مولکول‌های آلی محاسبه می‌شود [۱۰۰]. نیروهای قطبی با استفاده از داده‌های حرکت دو قطبی محاسبه می‌شود. نیروهای پیوند هیدروژنی برای استفاده داده‌های گرمای تبخیر مورد توجه قرار می‌گیرد. مشارکت این سه نیرو، ماده حل شده و حلال را در یک فضای سه بعدی قرار می‌دهد. Srinivas و همکارانش برای پیش‌بینی قابلیت SBCW برای حل کردن تعدادی از ترکیب‌های آلی پیچیده از قبیل گلوکز و کاتچین از HSP استفاده کردند [۱۰۰]. عدم قابلیت این روش برای محاسبه یک مقدار واقعی انحلال‌پذیری، کاربرد مدل HSP را محدود می‌کند.

مدل ثابت دی الکتریک

در سال‌های اخیر مقالاتی در مورد انحلال‌پذیری ترکیب‌های

آلی در SBCW به عنوان یک تابع مستقیم از ثابت دی الکتریک حلال، مدل‌سازی شده است. ثابت‌های دی الکتریک مخلوط - حلال آلی با استفاده از داده‌های منتشر شده و روابط Akerlof ارایه می‌شود [۱۰۱]. Akerlof و همکاران [۱۰۱]، یک رابطه ریاضی برای کمی سازی اثر اتانول و دما روی ثابت دی الکتریک سامانه‌های اتانول - آب زیر دمای بحرانی بیان کردند. این مدل بدون حداقل سه داده انحلال‌پذیری شناخته شده، قادر به پیش‌بینی نیست. اگر انحلال‌پذیری ماده در دماهای متفاوت در آب خالص شناخته شده باشد، عامل‌ها ممکن است به راحتی برآزش شده و سپس برای پیش‌بینی انحلال‌پذیری در مخلوط حلال‌های متفاوت در دماهای زیر 200°C استفاده شوند.

Foster و همکاران [۶۱]، حلالیت ترکیب‌های آلی در آب زیر دمای بحرانی را به عنوان تابع مستقیمی از ثابت دی الکتریک حلال، مدل‌سازی کردند. از طریق تغییر دما و نسبت حلال‌های آلی در مخلوط آب (با اتانول متانول در این مورد)، در این مدل لگاریتم حلالیت بودسوناید^۲ در آب، مطابق شکل زیر یک تابع خطی از ثابت دی الکتریک حلال بود.

یکی از نتیجه‌های وابستگی حلالیت به ثابت دی الکتریک این است که رابطه حلالیت عمومی می‌توان به صورت معادله زیر نوشته شود:

$$\ln x_2 = A\varepsilon + B \quad (10)$$

که ε ، با استفاده از دما و کسر مولی اتانول در حلال، می‌تواند از رابطه Akerlof [۱۰۱] محاسبه شود. A و B ثابت‌های خطی هستند. برای بودسوناید: $A = -0.2013$ و $B = 1.4364$. با استفاده از رابطه زیر، خطای میانگین مدل دی الکتریک برای بودسوناید از 25°C تا 200°C در محلول آب/متانول با نسبت‌های 0% ، 5% و 20% متانول، 0.14% بود (شکل ۳).

$$\text{error} (\%) = |(\ln x_{\text{actual}} - \ln x_{\text{model}}) / \ln x_{\text{actual}}| \times 100 \quad (11)$$

1. Hansen solubility parameters

2. Budesonide

نسبت با ترم آنتالپی می‌توان صرف نظر کرد و با استفاده از معادله حالت، جمله زیر می‌تواند برای حلالیت مورد استفاده قرار گیرد:

$$x_s = \frac{\phi_s^{L0}}{\phi_s^L} \exp \left[-\frac{\Delta_{fus}H}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_m} \right) \right] \quad (14)$$

ϕ ، ضریب فوگاسیته و "0" مربوط به ماده خالص است. از معادله حالت، ϕ به دست می‌آید و سپس x_s یا حلالیت به دست می‌آید.

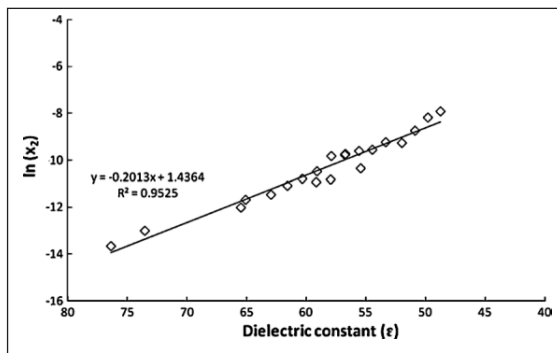
مدل‌های بر پایه ضریب فعالیت کاربردی (UNIFAC) ^۴

UNIFAC، بسط معادله UNIQUAC است که در آن عامل برهم‌کنش به وسیله سهم عاملی گروه‌ها تخمین زده می‌شود. روش UNIFAC، ضریب فعالیت را ترکیبی از دو قسمت در نظر می‌گیرد: قسمت ترکیبی که نشان‌دهنده تفاوت در شکل و اندازه مولکول‌هاست و قسمت باقی‌مانده که برهم‌کنش‌های بین مولکولی را در نظر می‌گیرد [۱۱۲].

$$\ln \gamma_i^{UNIFAC} = \ln \gamma_i^C + \ln \gamma_i^R \quad (15)$$

با انتشار بیشتر داده‌های انحلال‌پذیری، مدل‌های بیشتری با درجه تغییری از صحت ارایه می‌شود. در بسیاری از مدل‌ها تلاش می‌شود که در انحلال‌پذیری مدل بیشتر روی ویژگی‌های آب خالص توجه شود (به صورت تأثیر پیوند هیدروژنی) که در این صورت ساختار ماده حل شده مورد توجه قرار نمی‌گیرد. به نظر می‌رسد که این مدل‌ها در دمای بالا و یا در دمای پایین صحیح باشند اما در هر دوی آن‌ها صحیح نخواهند بود. نخستین مدل که به منظور استفاده از هر دو ویژگی حلال و ماده حل شده است، یک مدل اصلاح شده کلی از ضریب‌های فعالیت کاربردی است (M-UNIFAC) که در سال ۲۰۰۸ چاپ شده است [۱۱۳]. مدل M-UNIFAC ضریب‌های فعالیت مواد را در محلول با توجه به برهم‌کنش‌های موجود بین گروه‌های جانبی حلال و گروه‌های جانبی ترکیب‌های آلی محاسبه می‌کند [۱۱۴].

فورناری و همکاران [۱۱۳]، توانایی مدل‌های UNIFAC را برای پیش‌بینی حلالیت PAHs در آب زیر دمای بحرانی به عنوان تابعی از دما بررسی کردند. UNIFAC اصلی [۱۱۴]، مدل اصلاح شده آن



شکل ۳ حلالیت بودسوناید در محلول آب زیر دمای بحرانی خالص و اصلاح شده با اتانول [۶۱]

معادلات حالت (EOS)

مدل‌های ترمودینامیکی مانند معادلات حالت می‌توانند برای ارزیابی حلالیت PAHs به کار برده شوند. این معادلات حالت باید اثرات پیوند هیدروژنی را در نظر بگیرند. موفق‌ترین معادلات حالت از این نوع، معادلات SAFT [۱۰۲] و CPA [۱۰۳] و [۱۰۴] هستند. معادله حالت CPA برای سامانه‌های آبی بهتر عمل می‌کند [۱۱۱-۱۰۳]، و از لحاظ ریاضی ساده‌تر است. هم‌چنین CPA EOS می‌تواند به طور موفق به عنوان ابزاری برای پیش‌بینی حلالیت هیدروکربن‌های آروماتیک چند حلقه‌ای به کار رود. CPA EOS به صورت معادله زیر معرفی می‌شود:

$$Z = Z^{phys} + Z^{assoc} \quad (12)$$

ترمودینامیک تعادل جامد-مایع در مقالات آورده شده است [۹۷] و حلالیت حل شونده S از عبارت کلی زیر محاسبه می‌شود:

$$\ln \frac{f_s^{liq}(T,P)}{f_s^{sol}(T,P)} = \frac{\Delta_{fus}H}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_m} \right) - \frac{\Delta C_p}{R} \left[\frac{T_m}{T} - \ln \left(\frac{T_m}{T} \right) - 1 \right] \quad (13)$$

که $\Delta_{fus}H$ آنتالپی ذوب حل شونده، T دما، T_m دمای ذوب حل شونده، ΔC_p اختلاف بین ظرفیت‌های گرمایی مولی جامد و مایع و R ثابت جهانی گازهاست. برای تعادل جامد-مایع، به‌طور معمول تغییرات فشار تأثیر مهمی در تعادل ندارد مگر این که تغییرات فشار خیلی زیاد باشد (۱۰ تا ۱۰۰ MPa). از قسمت ظرفیت گرمایی در

1. Equations of state 2. Statistical associating fluid theory 3. Cubic plus association 4. Universal functional activity coefficient

مدل‌های بر پایه UNIFAC و معادلات حالت، مدل‌های پیش‌بینی‌کننده هستند. زمانی که دسته‌ای از مواد با ساختار مولکولی مشابه در اختیار داریم، مدل UNIFAC گزینه مناسبی است زیرا این مدل بر اساس سهم عاملی گروه‌ها است و برهم‌کنش‌های بین گروه‌ها در این مدل لحاظ می‌شود.

نتیجه‌گیری

آب زیر دمای بحرانی، یک حلال مؤثر و دوست‌دار محیط زیست برای استخراج ترکیب‌های آلی آب‌گریز است. SWE می‌تواند زمان استخراج را تا ۵۰ درصد زمان استخراج روش‌های معمول کاهش دهد. با افزایش دمای SBCW، فرآورده افزایش و زمان استخراج کاهش می‌یابد. داروهای استخراج شده از قبیل پاد اکسندها در بالای دمای 200°C دچار آب‌کافت می‌شود. استخراج‌های بسیار زیادی پایین‌تر از دمای 200°C انجام می‌شود بدون این‌که ساختار شیمیایی API آب‌کافت شود و نسبت به روش‌های معمول، فرآورده بیشتری خواهند داشت. بدین ترتیب آب زیر دمای بحرانی حتی در دمای میانگین، حلال قابل تنظیم مؤثری برای HOC‌های متنوع خواهد بود و جایگزین مناسبی برای حلال‌های آلی سمی است.

طراحی و توسعه فرایند استخراج با آب زیر دمای بحرانی وابسته به توانایی مدل‌سازی حلالیت حل‌شونده در آب زیر دمای بحرانی است. یک حلالیت خوب باعث تسریع مراحل اولیه استخراج و تا حدودی کاهش زمان انجام فرایند می‌شود. بنابراین، میزان حلالیت یکی از عامل‌های مهم برای به دست آوردن میزان مناسب استخراج در شرایط عملیاتی بهینه است. هم‌چنین با توجه به محدودیت‌های انجام آزمایش‌های اندازه‌گیری حلالیت در آب زیر دمای بحرانی، امروزه مدل‌سازی حلالیت و اصلاح مدل‌های موجود برای به دست آوردن مدل‌های مناسب‌تر به طور وسیعی مورد توجه قرار گرفته است. این مدل‌ها برای پیش‌بینی حلالیت مواد در SBCW، قبل از این‌که کار آزمایشگاهی انجام شود، مورد نیاز هستند. ایجاد یک بانک اطلاعاتی جامع‌تر برای تکمیل مدل‌های فعلی گزارش شده در مقالات ضروری است. دانش جامع از برهم‌کنش‌های بین SBCW و ماده حل شده منجر به مدل‌های انحلال‌پذیری صحیح‌تر می‌شود.

(دورتموند) [۱۱۵] و مدل A-UNIFAC (associative) [۱۱۶]، در گستره دمایی K (۲۹۸ تا ۵۰۰) به کار می‌روند. این مدل‌ها بر پایه سهم عاملی هستند که برهم‌کنش‌های انرژی بین مولکولی را در نظر می‌گیرند. بهترین پیش‌بینی داده‌های حلالیت با استفاده از مدل اصلاح شده UNIFAC (دورتموند) به دست آمد. رابطه موجود به ثابت دی الکتریک آب توجه کرده و هنگامی استفاده می‌شود که پیوند هیدروژنی قوی بین یک جسم حل شده و حلال به وجود آید. هم‌چنین فورناری و همکاران [۱۱۷]، توانایی دو مدل ترمودینامیکی یعنی نظریه محلول منظم و مدل‌های بر پایه UNIFAC را برای پیش‌بینی حلالیت PAHs در آب زیر دمای بحرانی باهم مقایسه کردند. به طور مشخص، مدل اصلاح شده UNIFAC (دورتموند) تابعیت مناسبی از حلالیت با دما را نشان داد.

Carr و همکاران [۱۱۸]، با استفاده از مدل اصلاح شده ضریب فعالیت (M-UNIFAC) حلالیت ناپروکسن در آب زیر دمای بحرانی را با دما هم‌گرا کردند و خطاهای مدل با بهینه‌سازی عامل برهم‌کنش کربوکسیلیک اسید-آب، بهینه‌سازی شدند.

هم‌چنین Foster و همکاران [۶۱]، حلالیت بودسوناید را با استفاده از مدل M-UNIFAC مدل‌سازی کردند. اصلاحاتی روی عامل‌های برهم‌کنش انجام شد به گونه‌ای که مدل M-UNIFAC قادر بود حلالیت بودسوناید در آب زیر دمای بحرانی را با خطای ۵٪ از مقدارهای آزمایشگاهی پیش‌بینی کند. مدل‌های بر پایه UNIFAC، مدل‌های پیش‌بینی‌کننده هستند و با دقت بالایی قادر به پیش‌بینی حلالیت ترکیب‌های متفاوت در آب زیر دمای بحرانی هستند.

طی ده سال گذشته مدل‌ها با افزایش پایگاه داده‌های انحلال‌پذیری HOC، دقیق‌تر شده است. با در دسترس قرار گرفتن بیشتر داده‌ها، مدل‌ها در گستره متنوع‌تری از ترکیب‌های آلی قابل کاربرد خواهد شد. مدل M-UNIFAC، می‌تواند به درستی انحلال‌پذیری HOC را از طریق توجه به حالت پیوند هیدروژنی و واکنش‌های حلال-جسم حل شده مدل‌سازی کند. تصحیح عامل‌های واکنش حلال-ماده حل شده به نسبت ساده است. بنابراین، با بیشتر شدن داده‌های انحلال‌پذیری برای ترکیب‌هایی با ساختار مشابه و گروه‌های جانبی متنوع، مدل M-UNIFAC ممکن است در مراحل بعدی توسعه داده شود.

- [1] Curren, M.S.S.; King, J.W.; Analytical Chemistry, 73(4), 740–745, 2001.
- [2] Fernández-Prini, R.J.; Corti, H.R.; Japas, M.L.; High-Temperature Aqueous Solutions: Thermodynamic Properties, CRC Press, Boca Raton, 1991.
- [3] IAPWS, Release on the static dielectric constant of ordinary water substance for temperatures from 238 K to 873 K and pressures up to 1000 MPa. <http://www.iapws.org/>, 1997.
- [4] Miller, D.J.; Hawthorne, S.B.; Gizir, A.M.; Clifford, A.A.; Journal of Chemical and Engineering, 43(6), 1043–1047, 1998.
- [5] Karásek, P.; Planeta, J.; Roth, M.; Journal of Chemical and Engineering, 54(5), 294–301, 2009.
- [6] Khuwijtjaru, P.; Adachi, S.; Matsuno, R.; Bioscience Biotechnology and Biochemistry, 66(8), 1723–1726, 2002.
- [7] Miller, D.J.; Hawthorne, S.B.; Analytical Chemistry, 70(8), 1618–1621, 1998.
- [8] Karásek, P.; Planeta, J.; Roth, M.; Journal of Chemical and Engineering, 51(2), 616–622, 2006.
- [9] Jiménez-Carmona, M.M.; Manclús, J.J.; Montoya, A.; de Castro, M.D.L.; Journal of Chromatography A., 785(1–2), 329–336, 1997.
- [10] Priego-López, E.; Luque de Castro, M.D.; Talanta, 58(2), 377–385, 2002.
- [11] Fernández-Pérez, V.; Jiménez-Carmona, M.M.; Luque de Castro, M.D.; Analytica Chimica Acta, 433(1), 47–52, 2001.
- [12] Teo, C.C.; Tan, S.N.; Yong, J.W.H.; Hew, C.S.; Ong, E.S.; Journal of Chromatography A., 1217(16), 2484–2494, 2010.
- [13] Hawthorne, S.B.; Yang, Y.; Miller, D.J.; Analytical Chemistry, 66(18), 2912–2920, 1994.
- [14] Fernández-González, V.; Concha-Graña, E.; Muniategui-Lorenzo, S.; López-Mahía, P.; Prada-Rodríguez, D.; Journal of Chromatography A., 65–72, 1196–1197, 2008.
- [15] Moreno, E.; Reza, J.; Trejo, A.; Polycyclic Aromatic Compounds., 27(4), 239–260, 2007.
- [16] Dadkhah, A.A.; Akgerman, A.; Journal of Hazardous Materials, 137(1), 518–526, 2006.
- [17] Perraudin, E.; Budzinski, H.; Villenave, E.; Analytical and Bioanalytical Chemistry, 383(1), 122–131, 2005.
- [18] Kronholm, J.; Kalpala, J.; Hartonen, K.; Riekkola, M.-L.; Journal of Supercritical Fluids, 23(2), 123–134, 2002.
- [19] Kronholm, J.; Revilla-Ruiz, P.; Porras, S.P.; Hartonen, K.; Carabias-Martínez, R.; Riekkola, M.-L.; Journal of Chromatography A., 1022(1–2), 9–16, 2004.
- [20] Yang, Y.; Hildebrand, F.; Analytica Chimica Acta, 555(2), 364–369, 2006.
- [21] Kalderis, D.; Hawthorne, S.B.; Clifford, A.A.; Gidakos, E.; Journal of Hazardous Materials, 159(2–3), 329–334, 2008.
- [22] Priego-López, E.; Luque de Castro, M.D.; Analytica Chimica Acta, 511(2), 249–254, 2004.
- [23] Hashimoto, S.; Watanabe, K.; Nose, K.; Morita, M.; Chemosphere, 54(1), 89–96, 2004.
- [24] Rodil, R.; Popp, P.; Journal of Chromatography A., 1124(1–2), 82–90, 2006.
- [25] Chienthavorn, O.; Pengpumkiat, S.; Noomhorm, A.; Smith, R.M.; Journal of Chromatography A., 1152(1–2) 268–273, 2007.
- [26] Bavel, B.; Rappe, C.; Hartonen, K.; Riekkola, M.; The Analyst., 124(9), 1351–1354, 1999.
- [27] Ibanez, E.; Kubatova, A.; Senorans, F.J.; Cavero, S.; Reglero, G.; Hawthorne, S.B.; Journal of Agricultural and Food Chemistry, 51(2), 375–382, 2003.
- [28] Anekpankul, T.; Goto, M.; Sasaki, M.; Pavas-

- ant, P.; Shotipruk, A.; Separation and Purification Technology, 55(3), 343–349, 2007.
- [29] Eikani, M.H.; Golmohammad, F.; Rowshanzamir, S.; Journal of Food Engineering, 80(2), 735–740, 2007.
- [30] Guclu-Ustundag, O.; Mazza, G.; LWT – Food Science and Technology, 80(2), 1028, 2007.
- [31] Ho, C.H.L.; Cacace, J.E.; Mazza, G.; LWT – Food Science and Technology, 40(9), 1637–1647, 2007.
- [32] Rodriguez-Meizoso, I.; Marin, F.R.; Herrero, M.; Senorans, F.J.; Reglero, G.; Cifuentes, A.; Ibanez, E.; Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis, 41(5), 1560–1565, 2006.
- [33] Ozel, M.Z.; Gogus, F.; Lewis, A.C.; Food Chemistry, 82(3), 381–386, 2003.
- [34] Ibanez, E.; Oca, A.; de Murga, G.; López-Sebastián, S.; Tabera, J.; Reglero, G.; Journal of Agricultural and Food Chemistry, 47(4), 1400–1404, 1999.
- [35] Barbero, G.F.; Palma, M.; Barroso, C.G.; Journal of Agricultural and Food Chemistry, 54(9), 3231–3236, 2006.
- [36] Ju, Z.; Howard, L.; Journal of Food Science, 70(4), S270–S276, 2005.
- [37] Deng, C.; Yao, N.; Wang, A.; Zhang, X.; Analytica Chimica Acta, 536(1–2), 237–244, 2005.
- [38] Deng, C.; Li, N.; Zhang, X.; Journal of Chromatography A., 1059(1–2), 149–155, 2004.
- [39] Kiathevest, K.; Goto, M.; Sasaki, M.; Pavaasant, P.; Shotipruk, A.; Separation and Purification Technology, 66(1), 111–117, 2009.
- [40] Hata, S.; Wiboonsirikul, J.; Maeda, A.; Kimura, Y.; Adachi, S.; Biochemical Engineering Journal, 40(1), 44–53, 2008.
- [41] Smith, R.M.; Cheinthavorn, O.; Wilson, I.D.; Wright, B.; Taylor, S.D.; Analytical Chemistry, 71, 4493–4497, 1999.
- [42] Holliday, R.L.; King, J.W.; List, G.R.; Industrial and Engineering Chemistry Research, 36(3), 932–935, 1997.
- [43] Dadkhah, A.A.; Akgermanm, A.; Journal of Hazardous Materials B., 137, 518–526, 2006.
- [44] Saim, N.; Osman, R.; Yasin, W.; Hamid, R.; Malaysian Journal of Analytical Sciences, 12(1), 2008.
- [45] Baek, J.; Lee, J.; Lee, S.; Separation and Purification Technology, 63, 661–664, 2008.
- [46] Ghoreishi, S.M.; Gholami-Shahrestani, R.; Journal of Food Engineering, 93, 474–481, 2009.
- [47] مریم خواجه نوری، علی حقیقی اصل، فرامرز هرمزی، کاربردهای استخراج با آب زیر دمای بحرانی، مجله مهندسی شیمی ایران، سال هفتم، شماره سی و سوم (۱۳۸۷).
- [48] مریم خواجه نوری، علی حقیقی اصل، بررسی شیوه‌های جدید استخراج از شبکه‌های جامد، اولین کنفرانس علوم و مهندسی جداسازی، ۲۹–۳۱ اردیبهشت ماه (۱۳۸۸).
- [49] ندا بدرخانی، مریم خواجه نوری، علی حقیقی اصل، بررسی شیوه‌های میکرواستخراج جامد و مایع برای آنالیز مواد دارویی، سومین کنفرانس علوم و مهندسی جداسازی، دانشگاه سیستان و بلوچستان، ۱۳–۱۵ اردیبهشت (۱۳۹۱).
- [50] Khajenoori, M.; Haghghi-Asl, A.; Hormozi, F.; Eikani, M.H.; Noori-Bidgoli, H.; Journal of Food Process Engineering, 32, 804–816, 2009.
- [51] Khajenoori, M.; Haghghi-Asl, A.; Hormozi, F.; Chinese Journal of Chemical Engineering, 17(3), 359–365, 2009.
- [52] Khajenoori, M.; Haghghi-Asl, A.; Eikani, M.H.; Modeling of superheated water extraction of essential oils, 13th Iranian National Chemical Engineering Congress & 1st International Regional Chemical and Petroleum Engineering, Kermanshah, Iran, 25-28 October (2010).
- [53] مریم خواجه نوری، علی حقیقی اصل، بررسی مدل‌های سینتیکی استخراج با CO₂ فوق بحرانی از دانه‌های روغنی، مجله علمی ترویجی مهندسی شیمی ایران، شماره ۶۵، صفحه ۶۸–۸۶، اسفندماه (۱۳۹۱).
- [54] م. خواجه نوری، ندا بدرخانی، علی حقیقی اصل، بررسی انتقال

- جرم و مدل سازی-های حلالیت در استخراج با آب زیر دمای بحرانی، مجله علمی ترویجی مهندسی شیمی ایران، در نوبت چاپ اسفند (۱۳۹۲).
- [55]Khajenoori, M.; Haghghi-Asl, A.; Noori-Bidgoli, H.; IJE TRANSACTIONS B: Applications, 26(5), 489-494, 2013.
- [56]Badrkhani, N.; Khajenoori, M.; Haghghi-Asl, A.; Journal of Applied Research in Chemistry, In press.
- [۵۷]م. خواجه نوری، علی حقیقی اصل، محمد حسن ایکنی، مدلسازی فرایند استخراج با آب دمای زیر بحرانی، مجله علمی پژوهشی مدلسازی در مهندسی، سال یازدهم، شماره ۳۲، بهار (۱۳۹۲).
- [58]Budrat, P.; Shotipruk, A.; Separation and Purification Technology, 66, 125–129, 2009.
- [59]Pourali, O.; Salak Asghari, F.; Yoshida, H.; Journal of Food Engineering, 95, 510–516, 2009.
- [60]Mortazavi, S.V.; Eikani, M.H.; Mirzaei, H.; Jafari, M.; Golmohammad, F.; food and bio-products processing, 88, 222–226, 2010.
- [61]Carr, A.G.; Mammucari, R.; Foster, N.; Journal of Supercritical Fluids, 55(1), 37–42, 2010.
- [62]Srinivas, K.; King, J.W.; Howard, L.R.; Monrad, J.K.; Journal of Food Engineering, 100, 208–218, 2010.
- [63]Askin, R.; Sasaki, M.; Goto, M.; food and bioproducts processing, 88, 291–297, 2010.
- [64]He, L.; Zhang, X.; Xu, H.; Xu, Ch.; Yuan, F.; Knez, Z.; Novak, Z.; Gao, Y.; food and bio products processing, 2011.
- [65]Chang, M.S.; Shen, J.Y.; Yang, Sh.; Wu, G.J.; Journal of Hazardous Materials, 192, 1203–1209, 2011.
- [66]Ko, M.; Cheigh, Ch.; Cho, S.; Chung, M.; Journal of Food Engineering, 102, 327–333, 2011.
- [67]Hardman, J.G.; Limbird, L.E.; Goodman and Gilman's the Pharmacological Basis of Therapeutics. 10th edn., McGraw-Hill, New York, 2001.
- [68]Coym, J.W.; Dorsey, J.G.; Journal of Chromatography A., 1035(1), 23–29, 2004.
- [69]Coym, J.W.; Dorsey, J.G.; Analytical Letters, 37(5), 1013–1023, 2004.
- [70]Ramos, L.; Kristenson, E.M.; Brinkman, U.A.T.; Journal of Chromatography A., 975(1), 3–29, 2002.
- [71]Ong, E.; Cheong, J.; Goh, D.; Journal of Chromatography A., 1112(1–2), 92–102, 2006.
- [72]Kubátová, A.; Jansen, B.; Vaudoisot, J.-F.; Hawthorne, S.B.; Journal of Chromatography A., 975(1), 175–188, 2002.
- [73]Windal, I.; Miller, D.J.; De Pauw, E.; Hawthorne, S.B.; Analytical Chemistry, 72(16), 3916–3921, 2000.
- [74]Hawthorne, S.B.; Galy, A.B.; Schmitt, V.O.; Miller, D.J.; Analytical Chemistry, 67(15), 2723–2732, 1995.
- [75]Kritzer, P.; Journal of Supercritical Fluids, 29(1–2), 1–29, 2004.
- [76]Lamoolphak, W.; Goto, M.; Sasaki, M.; Supphantharika, M.; Muangnapoh, C.; Prommuag, C.; Shotipruk, A.; Journal of Hazardous Materials, 137(3), 1643–1648, 2006.
- [77]Khuwijitjaru, P.; Fujii, T.; Adachi, S.; Kimura, Y.; Matsuno, R.; Chemical Engineering Journal, 99(1), 1–4, 2004.
- [78]Sasaki, M.; Fang, Z.; Fukushima, Y.; Adschiri, T.; Arai, K.; Industrial and Engineering Chemistry Research, 39(8), 2883–2890, 2000.
- [79]Sereewatthanawut, I.; Prapintip, S.; Watchiraruji, K.; Goto, M.; Sasaki, M.; Shotipruk, A.; Bioresource Technology, 99(3), 555–561, 2007.
- [80]Herrera, M.C.; Prados-Rosales, R.C.; Luque-García, J.L.; Luque deCastro, M.D.; Analytica Chimica Acta, 463(2), 189–197, 2002.
- [81]Morales-Muñoz, S.; Luque-García, J.L.; Luque de Castro, M.D.; Analytical Chemistry, 74(16), 4213–4219, 2002.
- [82]Gámiz-Gracia, L.; Luque de Castro, M.D.;

- Talanta, 51(6), 1179–1185, 2000.
- [83] Ollanketo, M.; Peltoketo, A.; Hartonen, K.; Hiltunen, R.; Riekkola, M.-L.; European Food Research and Technology 215(2), 158–163, 2002.
- [84] Rovio, S.; Hartonen, K.; Holm, Y.; Hiltunen, R.; Riekkola, M.L.; Journal of Flavour and Fragrance, 14(6), 399–404, 1999.
- [85] Wang, L.; Yang, H.; Zhang, C.; Mo, Y.; Lu, X.; Analytica Chimica Acta 619 (2008) 54–58.
- [86] Carr, A.; Mammucari, R.; Foster, N.; Industrial and Engineering Chemistry Research, 49(7), 3403–3410, 2010.
- [87] King, J.W.; Comptes Rendus Chimie, 7, 647–659, 2004.
- [88] Yeo, S.D.; Kiran, E.; Journal of Supercritical Fluids, 34(3), 287–308, 2005.
- [89] Date, A.A.; Patravale, V.B.; Current Opinion in Colloid and Interface Science, 9(3–4), 222–235, 2004.
- [90] Carr, A.; Mammucari, R.; Foster, N.; Controlled precipitation of hydrophobic pharmaceuticals in subcritical water, in: International Symposium of Supercritical Fluids, Arcachon, France, 2009.
- [91] McHugh, R.M.A.; Krukonis, V.J.; Supercritical Fluid Extraction, Elsevier, Amsterdam, 2, 1994.
- [92] Keerthi Srinivas, Jerry W.; King, Luke R.; Howard, Jeana K.; Monrad, Journal of Food Engineering 100 (2010) 208–218.
- [93] Heryanto, R.; Hasan, M.; Abdullah, E.C.; Kumoro, A.C.; Science Asia, 33, 469–472, 2007.
- [94] Wang, S.; Chen, D.; Korean J. Chem. Eng. 23 (6), 1034–1036, 2006.
- [95] del Valle, J.M.; de la Fuente, J.C.; King, J.W.; Correlation for the variation with temperature of solute solubilities in hot pressurized water, Proceedings of the VII Iberoamerican Conference on Phase Equilibria and Fluid Properties for Process Design (Equipase 2006) Morelia, Michoacan, Mexico, October 21–25 pp. 142, 2006.
- [96] Karasek, P.; Planeta, J.; Roth, M.; Industrial & Engineering Chemistry Research, 45, 4454–4460, 2006.
- [97] Prausnitz, J.M.; Molecular Thermodynamics of Fluid-Phase Equilibria, 3rd ed.; Prentice-Hall Inc.: Upper Saddle River, NJ, 1999.
- [98] Fedors, R.F.; Polymer Eng. Sci., 14, 147–154, 1974.
- [99] Hansen, C.M.; Industrial and Engineering Chemistry Product Research and Development, 8, 2–11, 1969.
- [100] Srinivas, K.; King, J.W.; Hansen, C.M.; Prediction and Modeling of Solubility Phenomena in Subcritical Fluids Using an Extended Solubility Parameter Approach, ACS-AIChE National Meeting, Spring April 6–10, 2008, New Orleans, Louisiana.
- [101] Akerlof, G.; J. American Chemical Society, 54(11), 4125–4139, 2002.
- [102] Economou, I.G.; Ind. Eng. Chem. Res., 41, 953, 2002.
- [103] Kontogeorgis, G.M.; Michelsen, M.L.; Folas, G.K.; Derawi, S.; von Solms, N.; Stenby, E.H.; Ind. Eng. Chem. Res., 45, 4855, 2006.
- [104] Kontogeorgis, G.M.; Michelsen, M.L.; Folas, G.K.; Derawi, S.; von Solms, N.; Stenby, E.H.; Ind. Eng. Chem. Res., 45, 4869, 2006.
- [105] Oliveira, M.B.; Coutinho, J.A.P.; Queimada, A.J.; Fluid Phase Equilib., 258, 58, 2007.
- [106] Folas, G.K.; Kontogeorgis, G.M.; Michelsen, M.L.; Stenby, E. H. Ind. Eng. Chem. Res., 45, 1527, 2006.
- [107] Kontogeorgis, G.M.; Yakoumis, I.V.; Meijer, H.; Hendriks, E.; Moorwood, T.; Fluid Phase Equilib., 160, 201, 1999.
- [108] Voutsas, E.C.; Boulougouris, G.C.; Econo-

- mou, I.G.; Tassios, D. P.; Ind. Eng. Chem. Res., 39, 797, 2000.
- [109] Derawi, S.O.; Michelsen, M.L.; Kontogeorgis, G.M.; Stenby, E.H.; Fluid Phase Equilib., 209, 163, 2003.
- [110] Derawi, S.O.; Kontogeorgis, G.M.; Michelsen, M.L.; Stenby, E.H. Ind. Eng. Chem. Res., 42, 1470, 2003.
- [111] Oliveira, M.B.; Varanda, F.R.; Marrucho, I.M.; Queimada, A.J.; Coutinho, J.A.P.; Ind. Eng. Chem. Res., 47, 4278, 2008.
- [112] Gonzalez, H.E., Abildskov, J.; Gani, G.; AIChE Journal, 53 (6), 2007.
- [113] Fornari, T., Stateva, R.P., Señorans, F.J., Reglero G., Ibañez E., J. Supercritical Fluids, 46, 245-251, 2008.
- [114] Fredenslund, A.; Jones, R.L.; Prausnitz, J.M.; AIChE Journal, 21, 1086-1099, 1975.
- [115] Gmehling, J.; Li J.; Schiller, M.; Ind. Eng. Chem. Res., 32, 178-193, 1993.
- [116] Mengarelli, A.C.; Brignole, E.A.; Bottini, S.B.; Fluid Phase Equilibria, 163, 195-207, 1999.
- [117] Fornari, T.; Ibañez, E.; Reglero, G.; Stateva, R.P.; The Open Thermodynamics Journal, 5, 40-47, 2011.
- [118] Carr, A.G.; Mammucari, R.; Foster, N.R.; Ind. Eng. Chem. Res., 49 (19), 9385-9393, 2010.