

ΜΕΛΕΤΗ ΕΚΧΥΛΙΣΗΣ ΒΙΟΔΡΑΣΤΙΚΩΝ ΟΥΣΙΩΝ ΑΠΟ ΦΥΛΛΑ ΕΛΙΑΣ

Φ. Σαλούστρος, Μ. Πουλογιαννοπούλου, Ε. Μπόλη, Γ. Παππά*, Β. Λούλη, Κ. Μαγουλάς, Ε. Βουτσάς

Σχολή Χημικών Μηχανικών, ΕΜΠ, Αθήνα, Ελλάδα
(* gepappa@central.ntua.gr)

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Η παρούσα εργασία πραγματεύεται την ανάκτηση βιοδραστικών ουσιών από φύλλα ελιάς με χρήση φιλικών προς το περιβάλλον διαλυτών, όπως το υπερκρίσιμο CO₂ και τα ιοντικά υγρά. Στα πλαίσια αυτά μελετάται για τη διεργασία της υπερκρίσιμης εκχύλισης (Υ.Ε.), η επίδραση της πίεσης και της θερμοκρασίας στην απόδοσή της, ενώ προσδιορίζεται και η αντιοξειδωτική δράση των εκχυλισμάτων με εφαρμογή της μεθόδου DPPH. Τα πειραματικά αποτελέσματα της Υ.Ε. μοντελοποιούνται με επιτυχία με χρήση ενός μαθηματικού μοντέλου. Περαιτέρω, αναφορικά με τη χρήση ιοντικών υγρών ως διαλύτες σε διεργασία υγρής εκχύλισης, μετρώνται οι διαλυτότητες πρότυπων αντιοξειδωτικών σε ιοντικά υγρά και ακολουθεί μοντελοποίηση των πειραματικών μετρήσεων με τα θερμοδυναμικά μοντέλα NRTL και UNIQUAC ώστε να επιλεγεί το πιο κατάλληλο ιοντικό υγρό. Τα πειραματικά αποτελέσματα είναι ιδιαίτερα ενθαρρυντικά για τη χρήση τόσο του υπερκρίσιμου CO₂ όσο και των ιοντικών υγρών για την ανάκτηση βιοδραστικών ουσιών από φύλλα ελιάς.

ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Στη σημερινή εποχή, οι επιπτώσεις από τη διαρκή υποβάθμιση του περιβάλλοντος είναι εμφανείς στην καθημερινότητα και την υγεία των ανθρώπων αλλά και των υπόλοιπων οργανισμών στον πλανήτη. Η στροφή στην “Πράσινη Τεχνολογία” και η υιοθέτηση μιας νοοτροπίας αξιοποίησης της φύσης μέσω του απαραίτητου σεβασμού προς αυτή είναι πλέον επιτακτική ανάγκη. Ο χώρος της βιομηχανίας οφείλει να στρέψει το ενδιαφέρον του στη χρήση φυσικών πρώτων υλών, την εφαρμογή διεργασιών που επιβαρύνουν όσο το δυνατόν λιγότερο το περιβάλλον και την εξοικονόμηση ενέργειας.

Η Ελλάδα παρουσιάζει μεγάλη αφθονία και ποικιλία φυσικών πόρων, ιδιαίτερα όσο αφορά στα φυτά. Ένα από αυτά είναι η ελιά, ένα δέντρο μεγάλης ιστορικής σημασίας με προϊόντα υψηλής διατροφικής αξίας. Τα φύλλα της ελιάς αποτελούν υπόλειμμα γεωργικής καλλιέργειας και η εκμετάλλευσή τους συνίσταται καθώς δεν αξιοποιούνται για τροφική κατανάλωση. Περιέχουν πολύτιμα φυσικά συστατικά, όπως βιοδραστικές ενώσεις που παρουσιάζουν μεταξύ άλλων αντιοξειδωτικές, αντιμικροβιακές και αντιθρομβωτικές ιδιότητες ^[1] προάγοντας την ανθρώπινη υγεία με φυσικό και μη τοξικό τρόπο. Για το λόγο αυτό χρησιμοποιείται ως συμπλήρωμα διατροφής, πρόσθετο τροφίμων, συστατικό τσαγιού, και για την παρασκευή καλλυντικών, κρεμών και σαμπουάν.

Οι βασικές βιοδραστικές ουσίες που περιέχονται στα φύλλα ελιάς είναι η ολεοευρωπαΐνη (oleuropein), η τυροσόλη (tyrosol), η υδροξυτυροσόλη (hydroxytyrosol), το καφεϊκό οξύ (caffeic acid), το κουμαρικό οξύ (coumaric acid), το φερουλικό οξύ (ferulic acid) και άλλα φλαβονοειδή ^[2]. Ποικίλες διεργασίες έχουν βρει εφαρμογή για την ανάκτηση των βιοδραστικών ουσιών από τα φύλλα ελιάς, τόσο κλασικές, όπως η εκχύλιση με οργανικό διαλύτη, όσο και εναλλακτικές, όπως η υπερκρίσιμη εκχύλιση (Υ.Ε.), η εκχύλιση με χρήση υπερήχων ^[3] και η εκχύλιση με μικροκύματα ^[4]. Η υγρή εκχύλιση είναι μια αποτελεσματική μέθοδος για την απομόνωση των βιοδραστικών ουσιών από τα φύλλα ελιάς. Η επιλογή του κατάλληλου διαλύτη αποτελεί βασική παράμετρο της υγρής εκχύλισης. Η χρήση της μεθανόλης και του εξανίου είναι ιδιαίτερα διαδεδομένες. Ωστόσο η τοξικότητα των παραπάνω διαλυτών τείνει να περιορίσει την εφαρμογή τους, αφού οι βιοδραστικές ουσίες προορίζονται για φαρμακευτικά σκευάσματα, καλλυντικά και άλλα προϊόντα. Επομένως προκύπτει η ανάγκη για εύρεση ενός φιλικού προς το περιβάλλον διαλύτη που παράλληλα θα οδηγήσει σε υψηλή απόδοση και βιοδραστικά εκχυλίσματα. Τα ιοντικά υγρά (ΙΥ)

φαίνεται να αποτελούν μια ελκυστική εναλλακτική. Τα ΙΥ είναι οργανικά άλατα με σημεία τήξεως κάτω των 100°C, συχνά χαμηλότερα από τη θερμοκρασία δωματίου. Εμφανίζουν μοναδικές ιδιότητες, όπως αμελητέα τάση ατμών, καλή διαλυτική ικανότητα, μεγάλο εύρος πολικότητας, υψηλή θερμοχωρητικότητα, θερμική και ηλεκτροχημική σταθερότητα. Η αμελητέα τάση ατμών τους, αποτελεί την πιο σημαντική ιδιότητα των ΙΥ, καθώς διευκολύνει τους διαχωρισμούς ενώ αποφεύγεται η εκπομπή βλαβερών ουσιών στο περιβάλλον, γεγονός που συνηγορεί υπέρ του «πράσινου» χαρακτήρα τους. Ιδιότητες όπως το χαμηλό σημείο τήξης, η υγρή κατάσταση σε χαμηλές θερμοκρασίες, αλλά και η δυνατότητα σύνθεσης ιοντικού υγρού με ιδιότητες προσαρμοσμένες στην εκάστοτε διεργασία, επιτρέπουν τη χρήση των ΙΥ ως διαλύτες σε ποικίλες φυσικές και χημικές διεργασίες^[5].

Η Υπερκρίσιμη Εκχύλιση (Υ.Ε.) είναι μία αποτελεσματική και φιλική προς το περιβάλλον διεργασία εκχύλισης που εκμεταλλεύεται την υψηλή διαλυτική ικανότητα των υπερκρίσιμων ρευστών^[6]. Ένα ευρέως χρησιμοποιούμενο υπερκρίσιμο ρευστό είναι το διοξείδιο του άνθρακα (CO₂), καθώς είναι φθινό, εύκολα διαθέσιμο, πτητικό, μη τοξικό και μη εύφλεκτο, κατάλληλο για την επεξεργασία φυσικών πρώτων υλών και ακίνδυνο για τον άνθρωπο. Το κρίσιμο σημείο του CO₂ είναι T_c=31.19°C και P_c=73.81 bar^[7] και βασικό του πλεονέκτημα είναι η χαμηλή κρίσιμη θερμοκρασία του. Στην υπερκρίσιμη κατάσταση, το CO₂ εμφανίζει χαμηλή επιφανειακή τάση, ιξώδες και διαχυτότητα αντίστοιχα των αερίων και πυκνότητα αντίστοιχη των υγρών με αποτέλεσμα την αυξημένη διαλυτική ικανότητα. Οι διαλυμένες ουσίες μπορούν να ανακτηθούν από το CO₂ αλλάζοντας απλώς τη θερμοκρασία ή την πίεση χωρίς να υποστούν κάποια χημική ή θερμική αλλοίωση^[8]. Η μέθοδος αυτή είναι ιδιαίτερα ευέλικτη καθώς με αλλαγή των συνθηκών λειτουργίας μεταβάλλεται η διαλυτική ικανότητα και εκλεκτικότητα του διαλύτη.

Στα πλαίσια της συγκεκριμένης εργασίας, μελετάται η βέλτιστη επιλογή διαλύτη που οδηγεί στη μέγιστη ανάκτηση των βιοδραστικών ουσιών από τα φύλλα ελιάς, χωρίς να είναι τοξικός. Για το σκοπό αυτό, εξετάζεται η χρήση ιοντικών υγρών και υπερκρίσιμου CO₂. Στην πρώτη περίπτωση αναζητάται το κατάλληλο ιοντικό υγρό, μέσω πειραματικών μετρήσεων διαλυτότητας αντιπροσωπευτικών βιοδραστικών ουσιών των φύλλων ελιάς σε αυτά, οι οποίες και μοντελοποιούνται θερμοδυναμικά. Όσο αφορά στην Υ.Ε. μελετάται η επίδραση των συνθηκών εκχύλισης στην απόδοση των εκχυλισμάτων και τα πειραματικά σημεία περιγράφονται με ένα μαθηματικό μοντέλο μεταφοράς μάζας.

ΜΟΝΤΕΛΟΠΟΙΗΣΗ

Υγρή εκχύλιση

Στα πλαίσια της υγρής εκχύλισης με ιοντικά υγρά πραγματοποιήθηκαν πειραματικές μετρήσεις διαλυτότητας πρότυπων αντιοξειδωτικών σε συγκεκριμένα ΙΥ. Για τη θερμοδυναμική μοντελοποίησή τους χρησιμοποιήθηκαν τα μοντέλα συντελεστή ενεργότητας NRTL^[9] και UNIQUAC^[10] για τα οποία υπολογίστηκαν οι συντελεστές αλληλεπίδρασης μεταξύ των ιοντικών υγρών και των αντιοξειδωτικών. Επίσης, υπολογίστηκαν οι πρότυπες θερμοδυναμικές ιδιότητες διαλυτοποίησης, όπως η πρότυπη ενθαλπία διαλυτοποίησης ΔH_{soln}^o , η πρότυπη ενέργεια Gibbs διαλυτοποίησης ΔG_{soln}^o και η πρότυπη εντροπία διαλυτοποίησης ΔS_{soln}^o ^[11], μέσω της εξίσωσης Van't Hoff η οποία συνδέει τη διαλυτότητα μιας ουσίας σε κάποιον διαλύτη με τη θερμοκρασία:

$$\ln x = \frac{-\Delta H_{soln}^o}{R} \cdot \frac{1}{T} + \frac{\Delta S_{soln}^o}{R} \quad (1)$$

Από την κλίση της εξίσωσης Van't Hoff υπολογίζεται η ΔH_{soln}^o , ενώ από την αποτέμνουσα προκύπτει η ΔS_{soln}^o . Κατόπιν η ΔG_{soln}^o λαμβάνεται από την σχέση:

$$\Delta G_{soln}^o = \Delta H_{soln}^o - T \cdot \Delta S_{soln}^o \quad (2)$$

Υπερκρίσιμη εκχύλιση

Η μοντελοποίηση της Υ.Ε. γίνεται μέσω του μοντέλου που προτάθηκε από τους Sonona et al^[12,13] και περιλαμβάνει το συντελεστή μεταφοράς μάζας του διαλύτη αλλά και της στερεάς μήτρας. Το

μοντέλο εμβολικής ροής που αναπτύχθηκε βασίζεται στην ύπαρξη ενός γρήγορου σταδίου (I), που περιορίζεται από τη διαλυτότητα, και κατά το οποίο εκχυλίζεται το ποσό της διαλυόμενης ουσίας (δ.ο.) που ελευθερώνεται κατά το σπάσιμο των κυτταρικών δομών της πρώτης ύλης, και ενός αργού σταδίου (III), ελεγχόμενου από τη διάχυση, όπου εκχυλίζεται το παγιδευμένο εντός των σωματιδίων ποσό της δ.ο.. Οι εξισώσεις του μοντέλου είναι οι ακόλουθες:

$$e = \begin{cases} q y_r [1 - \exp(-Z)] & q < q_m \quad \text{(I)} \\ y_r [q - q_m \exp(z_w - Z)] & q_m \leq q < q_n \quad \text{(II)} \\ x_0 - \frac{y_r}{W} \ln \left\{ 1 + \left[\exp\left(\frac{Wx_0}{y_r}\right) - 1 \right] \exp[W(q_m - q)] x_k/x_0 \right\} & q \geq q_n \quad \text{(III)} \end{cases} \quad (3)$$

$$\text{με: } q_m = (x_0 - x_k)/y_r Z, \quad q_n = q_m \frac{1}{W} \ln \frac{x_k + (x_0 - x_k) \exp\left(\frac{Wx_0}{y_r}\right)}{x_0} \quad (4)$$

$$\frac{z_w}{Z} = \frac{y_r}{Wx_0} \ln \frac{x_0 \exp[W(q - q_m)] - x_k}{x_0 - x_k} \quad (5)$$

$$Z = k_f a_o \rho / [\dot{q}(1 - \varepsilon)] , \quad W = k_s a_o / [\dot{q}(1 - \varepsilon)] \quad (6)$$

όπου e η ειδική ποσότητα εκχυλίσματος (kg δ.ο./kg τροφοδοσίας ελεύθερης δ.ο.), q η ειδική ποσότητα διαλύτη που καταναλώνεται (kg διαλύτη/kg τροφοδοσίας ελεύθερης δ.ο.), y_r η διαλυτότητα της δ.ο. στο διαλύτη (kg δ.ο./kg διαλύτη), Z η αδιάστατη παράμετρος μεταφοράς μάζας στη φάση του διαλύτη, x_0 η ολική συγκέντρωση της δ.ο. στο στερεό που μπορεί να εκχυλιστεί στις συνθήκες του πειράματος (kg δ.ο./kg τροφοδοσίας ελεύθερης δ.ο.), W η αδιάστατη παράμετρος μεταφοράς μάζας στη στερεά φάση, x_k η ολική συγκέντρωση του δεσμευμένου μέρους της δ.ο. στο στερεό (kg δ.ο./ kg τροφοδοσίας ελεύθερης δ.ο.), η ειδική ροή μάζας του διαλύτη (kg διαλύτη/s kg τροφοδοσίας ελεύθερης δ.ο.).

Η διαλυτότητα y_r μπορεί να υπολογιστεί από την κλίση του πρώτου τμήματος της εκχύλισης, ενώ το x_0 προσδιορίζεται πειραματικά από την εκχύλιση της πρώτης ύλης μέχρι εξαντλήσεως. Συνεπώς οι προσαρμόσιμες παράμετροι του μοντέλου είναι οι: x_k , Z και W .

ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

Πρώτη ύλη: Τα φύλλα της ελιάς συλλέχθηκαν το Νοέμβριο του 2018, κατά την περίοδο συγκομιδής της ελιάς, πλύθηκαν, αλέσθηκαν και κοσκινίσθηκαν σε κλάσμα μικρότερο των 425 μm. Στη συνέχεια αποθηκεύτηκαν σε σκιερό και δροσερό μέρος έως τη χρήση τους. Τα αντιδραστήρια που χρησιμοποιήθηκαν, παρουσιάζονται στον **Πίνακα 1**.

Υπερκρίσιμη Εκχύλιση: Τα πειράματα πραγματοποιήθηκαν στη συσκευή υπερκρίσιμης εκχύλισης SFE-500 (SEPARAX CHIMIE FINE, France). Η πειραματική διαδικασία που ακολουθήθηκε περιγράφεται αναλυτικά από τους Paramichail et al.^[14] και εξετάσθηκε η επίδραση της πίεσης και της θερμοκρασίας στην απόδοση της διεργασίας.

Αντιοξειδωτική Δράση: Ο προσδιορισμός της αντιοξειδωτικής δράσης έγινε με φασματοφωτομετρική μέθοδο με τη βοήθεια της ελεύθερης ρίζας DPPH (2,2-diphenyl-1-picrylhydrazyl), σύμφωνα με την οποία μετράται η ποσότητα του δείγματος που απαιτείται για τη μείωση της αρχικής συγκέντρωσης της ρίζας κατά 50% (IC₅₀). Επομένως, όσο μικρότερη είναι η τιμή του IC₅₀, τόσο μεγαλύτερη είναι η αντιοξειδωτική δράση του δείγματος. Η μεταβολή της απορρόφησης του διαλύματος της ρίζας DPPH μετά την προσθήκη του αντιοξειδωτικού προσδιορίζεται με φωτόμετρο στα 515nm^[15].

Μέτρηση διαλυτότητας: Στα πλαίσια της επιλογής του αποτελεσματικότερου διαλύτη για την υγρή εκχύλιση διεξήχθησαν πειραματικές μετρήσεις διαλυτότητας αντιοξειδωτικών σε ιοντικά υγρά. Συγκεκριμένα μετρήθηκαν οι διαλυτότητες του καφεϊκού οξέος στα ιοντικά υγρά 2-HEAF (2-Hydroxyethylammonium formate) και 2-HEAA (2-Hydroxyethylammonium acetate) και της τυροσόλης στο ιοντικό υγρό 2-HEAA, σε θερμοκρασιακό εύρος από 20 έως 50 °C.

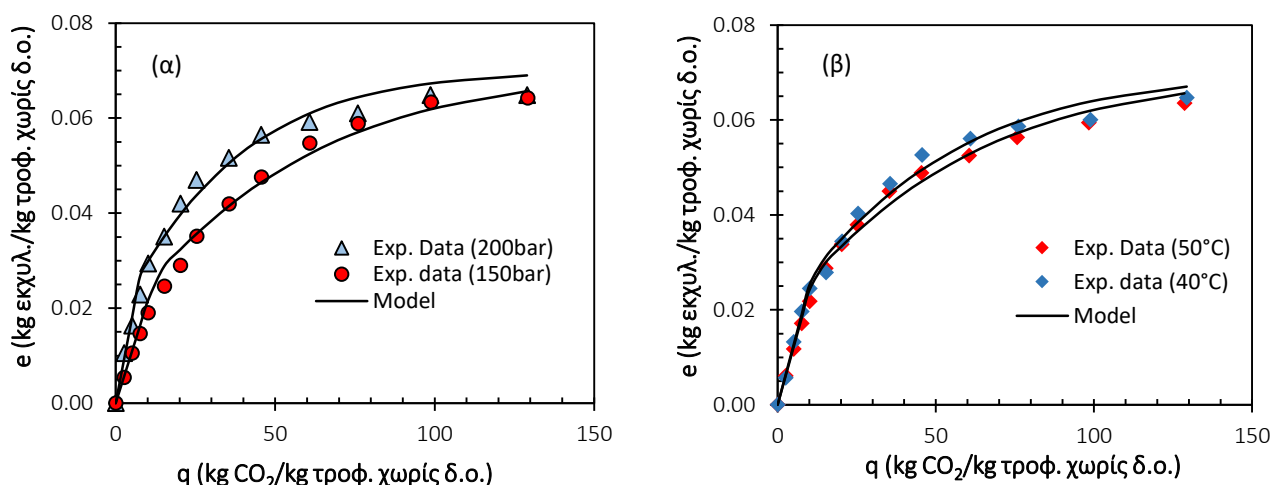
Πίνακας 1. Υλικά

Χημική ονομασία	Αριθμός CAS	Προμηθευτής	Καθαρότητα (%)
3,4-Dihydroxycinnamic acid (caffeic acid)	331-39-5	Acros organics	> 99%
4-Hydroxyphenethyl alcohol (tyrosol)	501-94-0	Acros organics	> 99%
ethanol	64-17-5	Merck KGaA	> 99%
methanol	67-56-1	Fisher Scientific	> 99,8 %
water	7732-18-5	Honeywell	> 99,9 %
acetonitrile	75-05-8	Fisher Scientific	> 99,9 %
acetic acid	64-19-7	Fisher Scientific	> 99,5 %
ethanolamine	141-43-5	Fisher Scientific	> 99%
formic acid	64-18-6	Chem-Lab NV	> 99%
2,2-diphenyl-1-picryl-hydrazyl	1898-66-4	Sigma-Aldrich	95%
Carbon dioxide (CO ₂)	124-38-9	Air Liquide	99,5%

Οι μετρήσεις έγιναν σε κατάλληλα διαμορφωμένη συσκευή διπλού θερμαινόμενου τοιχώματος στην οποία στερεό αντιοξειδωτικό προστίθενται σταδιακά και υπό ανάδευση σε ποσότητα ιοντικού υγρού έως ότου παρατηρηθεί αδιάλυτο στερεό. Με δεδομένο ότι η διαδικασία διάλυσης κοντά στον κορεσμό είναι μια αργή διαδικασία και με βάση προκαταρκτικές μετρήσεις η επίτευξη της ισορροπίας στο διάλυμα απαιτεί αρκετές ώρες. Ακολούθως, οι δύο φάσεις αφήνονται σε ηρεμία για κατάλληλο χρονικό διάστημα ώστε να διαχωριστούν. Κατόπιν λαμβάνεται δείγμα, οδηγείται προς φυγοκέντρηση και αραιώνεται με μεθανόλη ώστε να προσδιοριστεί η συγκέντρωση του αντιοξειδωτικού με τη βοήθεια χρωματογραφίας υψηλής πίεσης (HPLC). Η διάταξη που χρησιμοποιείται αποτελείται από αντλία Jasco PU-1500, στήλη HPLC BDS Hypersil C18 της Thermo Scientific (250mm x 4.6mm, 5μm) και ανιχνευτή συστοιχίας φωτοδιόδων ρυθμισμένο σε μήκος κύματος 320 nm για το καφεϊκό οξύ και 280 nm για την τυροσόλη. Ο φέρων διαλύτης είναι μίγμα ακετονιτρίλιο- νερό σε αναλογία 80-19,9 % κ.ο. και 0,1 % οξικό οξύ, και ο ρυθμός ροής του είναι 2 ml/min.

ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΣΥΖΗΤΗΣΗ

Υπερκρίσιμη Εκχύλιση: Τα πειραματικά αποτελέσματα της Υ.Ε. καθώς και η περιγραφή τους από το μαθηματικό μοντέλο απεικονίζονται στο **Σχήμα 1**.



Σχήμα 1. Επίδραση (α) της πίεσης στους 50°C και (β) της θερμοκρασίας στα 250bar στην απόδοση της Υ.Ε. των φύλλων ελιάς

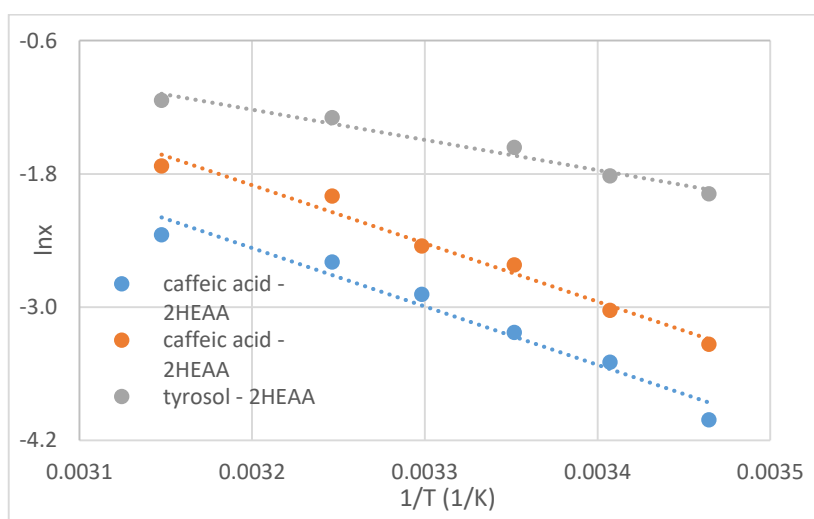
Είναι φανερό ότι η αύξηση της πίεσης οδηγεί σε αύξηση της απόδοσης της, ιδιαίτερα στα πρώτα στάδια της εκχύλισης γεγονός που οφείλεται στην αύξηση της πυκνότητας κι άρα και της διαλυτικής ικανότητας του CO₂. Η επίδραση της θερμοκρασίας εξαρτάται από δύο παράγοντες: την πυκνότητα του CO₂ και την τάση ατμών των συστατικών των φύλλων της ελιάς^[14]. Με την αύξηση της θερμοκρασίας μειώνεται η πυκνότητα αλλά αυξάνεται η τάση ατμών. Στην πίεση της παρούσας

εργασίας ο επικρατέστερος παράγοντας είναι η πυκνότητα με αποτέλεσμα η απόδοση της διεργασίας να αυξάνεται σε μικρό ποσοστό με τη μείωση της θερμοκρασίας.

Τέλος από το **Σχήμα 1** γίνεται αντιληπτό ότι το μαθηματικό μοντέλο των Sonová et al. [12, 13] οδηγεί σε πολύ καλή περιγραφή της πειραματικής καμπύλης εκχύλισης.

Αντιοξειδωτική Δράση: Προκαταρκτικές μετρήσεις του IC₅₀ σε εκχυλίσματα στα 250bar έδειξαν ότι αυτά παρουσιάζουν σχετικά καλή αντιοξειδωτική δράση με τιμή ίση με 7,6 (mg εκχ./ml δ/τη), η οποία είναι όμως χειρότερη από εκείνη του ασκορβικού οξέος (IC₅₀= 2,1).

Μέτρηση διαλυτότητας: Στο **Σχήμα 2** παρουσιάζονται οι πειραματικές μετρήσεις διαλυτότητας του καφεϊκού οξέος στα ιοντικά υγρά 2-HEAA και 2-HEAF και της τυροσόλης στο 2-HEAA. Συγκεκριμένα, απεικονίζεται το γραμμομοριακό κλάσμα της αντιοξειδωτικής ένωσης σε λογαριθμική κλίμακα συναρτήσει του αντιστρόφου της θερμοκρασίας. Η τυροσόλη εμφανίζει μεγαλύτερη διαλυτότητα από το καφεϊκό οξύ στα ιοντικά υγρά που μελετήθηκαν, γεγονός που οφείλεται κυρίως στην χαμηλότερη θερμοκρασία τήξης της. Το ιοντικό υγρό 2-HEAF είναι καλύτερος διαλύτης από το 2-HEAA, όπως φαίνεται και από την διαλυτότητα του καφεϊκού οξέος. Συγκρίνοντας με βιβλιογραφικά δεδομένα, η διαλυτότητα του καφεϊκού οξέος και στα δύο ιοντικά υγρά είναι μεγαλύτερη από τη διαλυτότητα σε οξικό αιθυλεστέρα, πεντανόλη^[16] καθώς και στο νερό^[17]. Η διαλυτότητα της τυροσόλης είναι μεγαλύτερη στο ιοντικό υγρό από ότι στο εξάνιο και το ακετονιτρίλιο, αλλά μικρότερη σε σχέση με αυτή στην 2-μεθυλο-2-προπανόλη και την 2-μέθυλο-2-βουτανόλη^[18]. Η γραμμική συσχέτιση των διαγραμμάτων ικανοποιεί την θεωρία van't Hoff. Από τους υπολογισμούς των πρότυπων ενεργειών διαλυτοποίησης, παρατηρείται ότι η διάλυση των αντιοξειδωτικών στα ιοντικά υγρά είναι μη αυθόρμητη ($\Delta G_{soln}^o > 0$). Το γεγονός αυτό οφείλεται στην θετική ενθαλπία διαλυτοποίησης ($\Delta H_{soln}^o > 0$) σε όλες τις περιπτώσεις που υποδεικνύει πως η διαδικασία της διάλυσης είναι ενδόθερμη. Η εντροπία διαλυτοποίησης υπολογίζεται θετική σε όλες τις περιπτώσεις ($\Delta S_{soln}^o > 0$), άρα η διεργασία ευνοείται εντροπικά.



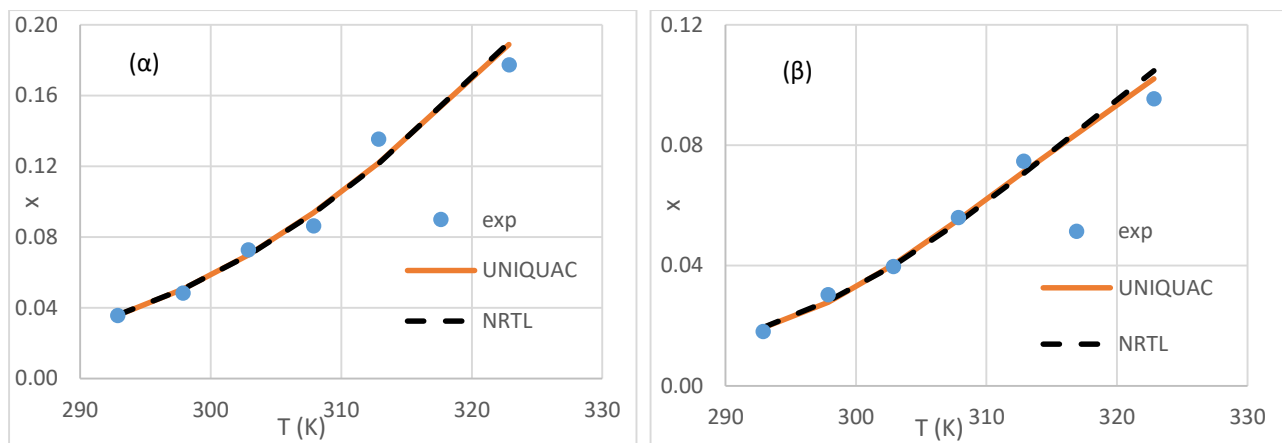
Σχήμα 2. Διαλυτότητα του καφεϊκού οξέος και της τυροσόλης, εκφρασμένη ως γραμμομοριακό κλάσμα, στα ιοντικά υγρά 2-HEAA και 2-HEAF σαν συνάρτηση της θερμοκρασίας.

Στο **Σχήμα 3** παρουσιάζονται τα αποτελέσματα της θερμοδυναμικής μοντελοποίησης των πειραματικών τιμών διαλυτότητας του καφεϊκού οξέος στα ιοντικά υγρά 2-HEAA και 2-HEAF, με χρήση θερμοκρασιακά εξαρτημένων παραμέτρων. Τόσο το μοντέλο UNIQUAC όσο και το NRTL περιγράφουν με επιτυχία την ισορροπία φάσεων.

ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Στην εργασία αυτή μελετήθηκε η χρήση εναλλακτικών διαλυτών, όπως τα ιοντικά υγρά 2-HEAA και 2-HEAF, και το υπερκρίσιμο CO₂, για την ανάκτηση βιοδραστικών ουσιών από φύλλα ελιάς.

Στην πρώτη περίπτωση, μελετήθηκε αρχικά η διαλυτότητα αντιπροσωπευτικών αντιοξειδωτικών



Σχήμα 3: Περιγραφή των πειραματικών μετρήσεων διαλυτότητας του καφεϊκού οξέος στα ιοντικά υγρά: (α) 2HEAF και (β) 2HEAA, με τα μοντέλα NRTL και UNIQUAC και θερμοκρασιακά εξαρτημένες παραμέτρους.

ουσιών στα ΙΥ, οδηγώντας σε ενθαρρυντικά αποτελέσματα καθώς η μετρούμενη διαλυτότητα ήταν μεγαλύτερη από εκείνη σε συμβατικούς διαλύτες (π.χ. πεντανόλη, οξικός αιθυλεστέρας). Οι μετρήσεις διαλυτότητας μοντελοποιήθηκαν με επιτυχία από τα μοντέλα UNIQUAC και NRTL. Όσο αφορά στην Υ.Ε., εξετάσθηκε η επίδραση της πίεσης και της θερμοκρασίας εκχύλισης στα λαμβανόμενα εκχυλίσματα, τα οποία εμφανίζουν αξιόλογη αντιοξειδωτική δράση με βασικό πλεονέκτημά τους τη μη χημική ή θερμική τους αλλοίωση. Επίσης, τα πειραματικά σημεία της Υ.Ε. περιγράφηκαν ικανοποιητικά από το μαθηματικό μοντέλο των Sononá et al.. Με βάση τα παραπάνω, γίνεται αντιληπτό ότι οι προοπτικές αντικατάστασης των συμβατικών οργανικών διαλυτών από πράσινους είναι θετικές.

ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ

Η εργασία υλοποιήθηκε στο πλαίσιο της Δράσης ΕΡΕΥΝΩ-ΔΗΜΙΟΥΡΓΩ-ΚΑΙΝΟΤΟΜΩ με συγχρηματοδότηση από το Ευρωπαϊκό Ταμείο Περιφερειακής Ανάπτυξης (ΕΤΠΑ) της Ευρωπαϊκής Ένωσης και εθνικούς πόρους μέσω του Ε.Π. Ανταγωνιστικότητα, Επιχειρηματικότητα & Καινοτομία (ΕΠΑνΕΚ) (κωδικός έργου: Τ1ΕΔΚ-01716).



ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- [1] H. Jemai, M. Bouaziz, I. Fki, A. Feki, S. Sayadi, *Chemico-Biological Interactions*, 176 (2008): 88-98.
- [2] E. Altioek, D. Baycin, O. Bayraktar, S. Ulku, *Separation and Purification Technology*, 62 (2008) 342-348.
- [3] R. Japon-Lujan, J.M. Luque-Rodriguez, M.D. Luque de Castro, *J. Chromatogr. A*, 1108 (2006) 76-82.
- [4] J.A. Perez-Serradilla, R. Japon-Lujan, M.D. Luque de Castro, *Analytica Chimica Acta*, 602 (2007) 82-88.
- [5] Z. Yang, W. Pan, *Enzyme and Microbial Technology*, 37 (2005) 19-28.
- [6] E. Βουτσάς, Κ. Μαγουλάς. ΕΜΠ, Σχολή Χημικών Μηχανικών, Αθήνα (2007) 69.
- [7] D. Tassios, Πανεπιστημιακές Εκδόσεις Ε.Μ.Π., Αθήνα (2001) 206-208, 683.
- [8] W. McCabe, J. Smith, P. Harriott. Εκδόσεις Τζιόλα (2016), 695.
- [9] H. Renon, J.M. Prausnitz, *AIChE J*, 14 (1968) 135-144.
- [10] D.S. Abrams, J.M. Prausnitz, *AIChE J*, 21 (1975) 116-128.
- [11] R.R. Krug, W.G. Hunter, R.A. Grieger, *J Phys Chem-U.S.*, 80 (1976) 2335-2341.

- [12] H. Sovová. Chem. Eng. Sci. 49(3) (1994) 409-414.
- [13] H. Sovová, J. Kučera, J. Jež , Chem. Eng. Sci., 49 (3) (1994) 415-420.
- [14] I. Papamichail, V. Louli, K. Magoulas. *J. Supercritical Fluids*, 18 (2000) 213–226.
- [15] W. Brand-Williams, M.E. Culevier, C. Berset. *Lebensm. Wiss. u. Technol.*, 28 (1995) 25–30.
- [16] E.I. Alevizou, E.C. Voutsas. *J. Chem. Thermodynamics*, 62 (2013) 69-78.
- [17] F.L. Mota, A.J. Queimada, S.P. Pinho, A. Macedo. *Ind. Eng. Chem. Res.* 47 (2008) 5182-5189.
- [18] S. Voulgaris, A. A. Papadopoulou, E. Alevizou, H. Stamatis, E. Voutsas, *Fluid Phase Equilib.*, 398 (2015) 51-62.