

## ΕΠΙΔΡΑΣΗ 6 ...ΣΤΗΝ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑ: Υπερκρίσιμα ρευστά

Το υπερκρίσιμο διοξείδιο του άνθρακα,  $\text{scCO}_2$ , βρίσκεται στο κέντρο του ερευνητικού ενδιαφέροντος προκειμένου για διεργασίες που εξαρτώνται από τον διαλύτη. Η κρίσιμη θερμοκρασία του  $\text{CO}_2$ , 304,2 K (31,0°C), και η κρίσιμη πίεσή του, 72,9 atm, μπορούν εύκολα να επιτευχθούν. Επίσης, είναι φτηνό και μπορεί εύκολα να ανακυκλωθεί. Η πυκνότητα του  $\text{scCO}_2$  στο κρίσιμο σημείο του είναι  $0,45 \text{ g cm}^{-3}$ . Ωστόσο, οι ιδιότητες μεταφοράς οποιουδήποτε υπερκρίσιμου ρευστού (η συμπεριφορά του ως προς τη διάχυση, το ιξώδες και η θερμική αγωγιμότητα) εξαρτώνται έντονα από την πυκνότητά του, η οποία με τη σειρά της μεταβάλλεται με την πίεση και τη θερμοκρασία. Παραδείγματος χάριν, οι πυκνότητες μπορούν να κυμανθούν από τιμές αερίου ( $0,1 \text{ g cm}^{-3}$ ) έως τιμές υγρού ( $1,2 \text{ g cm}^{-3}$ ). Ένας χρήσιμος πρακτικός κανόνας είναι ότι η διαλυτότητα μιας διαλυμένης ουσίας είναι εκθετική συνάρτηση της πυκνότητας του υπερκρίσιμου ρευστού, έτσι μικρές αυξήσεις στην πίεση, ειδικά κοντά στο κρίσιμο σημείο, μπορούν να έχουν μεγάλη επίδραση στη διαλυτότητα. Επειδή η σχετική επιτρεπτότητα (διηλεκτρική σταθερά) ενός υπερκρίσιμου ρευστού εξαρτάται έντονα από την πίεση και τη θερμοκρασία, είναι δυνατόν να γίνει μια αντίδραση τόσο σε πολικές όσο και σε μη πολικές συνθήκες με τον ίδιον διαλύτη. Με τον τρόπο αυτό, μπορούν να μελετηθούν οι επιδράσεις του διαλύτη.

Μεγάλο πλεονέκτημα του  $\text{scCO}_2$  είναι ότι η εξάτμιση του διαλύτη δεν αφήνει βλαβερά κατάλοιπα, έτσι, σε συνδυασμό με τη χαμηλή κρίσιμη θερμοκρασία του, το  $\text{scCO}_2$  είναι ιδανικό για την επεξεργασία των τροφών και την παραγωγή φαρμακευτικών ειδών. Χρησιμοποιείται, π.χ., για την αφαίρεση της καφεΐνης από τον καφέ ή των λιπαρών από το γάλα. Το υπερκρίσιμο ρευστό χρησιμοποιείται ολοένα και περισσότερο στο στεγνό καθάρισμα, ώστε να αποφεύγεται η χρήση καρκινογόνων και βλαβερών για το περιβάλλον χλωριωμένων υδρογονανθράκων.

Το υπερκρίσιμο  $\text{CO}_2$  χρησιμοποιείται από το 1960 ως κινητή φάση στη *χρωματογραφία υπερκρίσιμου ρευστού* (supercritical fluid chromatography, SFC), αλλά εκτοπίστηκε πλέον από την τεχνική της χρωματογραφίας υγρού υψηλής απόδοσης (high-performance liquid chromatography, HPLC). Ωστόσο, το ενδιαφέρον για την SFC έχει επανέλθει, και υπάρ-

χουν διαχωρισμοί που είναι δυνατόν να γίνουν με SFC αλλά δεν μπορούν να επιτευχθούν εύκολα με HPLC, όπως ο διαχωρισμός των λιπιδίων και των φωσφολιπιδίων. Μπορούν να αναλυθούν δείγματα έως και 1 pg. Το ουσιώδες πλεονέκτημα της SFC είναι ότι οι συντελεστές διάχυσης στα υπερκρίσιμα ρευστά είναι κατά μία τάξη μεγέθους μεγαλύτεροι από ό,τι στα υγρά. Ως αποτέλεσμα, υπάρχει μικρότερη αντίσταση στη μεταφορά διαλυμένων ουσιών μέσω της στήλης και οι διαχωρισμοί μπορούν να επιτευχθούν γρήγορα ή με πολύ μεγάλη ανάλυση.

Το κύριο πρόβλημα με το  $\text{scCO}_2$  είναι ότι δεν είναι πολύ καλός διαλύτης. Αυτό σημαίνει ότι χρειάζονται επιφανειοδραστικές ουσίες για να επάγουν τη διάλυση πολλών από τις ουσίες που μας ενδιαφέρουν. Πράγματι, το στεγνό καθάρισμα με βάση το  $\text{scCO}_2$  εξαρτάται από τη διαθεσιμότητα φτηνών επιφανειοδραστικών· το ίδιο ισχύει και για τη χρήση του  $\text{scCO}_2$  ως διαλύτη για ομογενείς καταλύτες, όπως τα σύμπλοκα των μετάλλων d. Φαίνεται να υπάρχουν δύο κύριες προσεγγίσεις στην επίλυση του προβλήματος της διαλυτότητας. Η μια λύση είναι να χρησιμοποιήσουμε φθοριωμένους πολυμερικούς σταθεροποιητές με βάση το σιλοξάνιο, οι οποίοι επιτρέπουν στις αντιδράσεις πολυμερισμού να προχωρήσουν μέσα σε  $\text{scCO}_2$ . Το μειονέκτημα αυτών των σταθεροποιητών είναι το μεγάλο τους κόστος. Μια εναλλακτική και πιο φτηνή προσέγγιση είναι τα πολυαιθεροκαρβονικά συμπολυμερή. Τα συμπολυμερή μπορούν να γίνουν περισσότερο διαλυτά σε  $\text{scCO}_2$  ρυθμίζοντας τον λόγο των καρβονικών ομάδων και των ομάδων του αιθέρα.

Η κρίσιμη θερμοκρασία και πίεση του νερού είναι αντίστοιχα 374°C και 218 atm. Οι συνθήκες για τη χρήση του  $\text{scH}_2\text{O}$  είναι επομένως πολύ πιο απαιτητικές από ό,τι για το  $\text{scCO}_2$  και οι ιδιότητες του ρευστού είναι πολύ ευαίσθητες στην πίεση. Έτσι, καθώς η πυκνότητα του  $\text{scH}_2\text{O}$  ελαττώνεται, τα χαρακτηριστικά ενός διαλύματος αλλάζουν από εκείνα ενός υδατικού διαλύματος σε εκείνα ενός μη υδατικού διαλύματος και τελικά σε εκείνα ενός αερίου διαλύματος. Μια συνέπεια είναι ότι οι μηχανισμοί αντίδρασης μπορεί να μεταβληθούν από εκείνους που εμπλέκουν ιόντα σε εκείνους που εμπλέκουν ρίζες.