



ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΔΥΤΙΚΗΣ ΑΤΤΙΚΗΣ
ΣΧΟΛΗ ΕΠΙΣΤΗΜΩΝ ΥΓΕΙΑΣ & ΠΡΟΝΟΙΑΣ
ΤΜΗΜΑ ΒΙΟΪΑΤΡΙΚΩΝ ΕΠΙΣΤΗΜΩΝ
ΤΟΜΕΑΣ ΑΙΣΘΗΤΙΚΗΣ & ΚΟΣΜΗΤΟΛΟΓΙΑΣ

ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

**ΠΡΑΣΙΝΟΙ ΔΙΑΛΥΤΕΣ ΣΤΗΝ ΑΠΟΜΟΝΩΣΗ ΦΥΣΙΚΩΝ ΠΡΩΤΩΝ ΥΛΩΝ
ΓΙΑ ΤΑ ΚΑΛΛΥΝΤΙΚΑ ΠΡΟΪΟΝΤΑ**

ΟΝΟΜΑΤΕΠΩΝΥΜΟ ΦΟΙΤΗΤΗ: ΤΣΟΛΟΜΙΤΗ-ΜΑΡΟΖΙΚ ΒΑΛΕΡΙΑ

ΑΡΙΘΜΟΣ ΜΗΤΡΩΟΥ: 18678122

ΕΠΙΒΛΕΠΩΝ: ΠΑΠΑΔΟΠΟΥΛΟΣ ΑΠΟΣΤΟΛΟΣ,
ΛΕΚΤΟΡΑΣ ΚΟΣΜΗΤΟΛΟΓΙΑΣ

ΑΘΗΝΑ, 2022



UNIVERSITY OF WEST ATTICA
FACULTY OF HEALTH & CARE SCIENCES
DEPARTMENT OF BIOMEDICAL SCIENCES
DIVISION OF AESTHETICS & COSMETIC SCIENCE

UNDERGRADUATE THESIS

**GREEN SOLVENTS FOR THE EXTRACTION OF NATURAL
COMPOUNDS FOR USE IN COSMETIC PRODUCTS**

STUDENT: TSOLOMITI-MAROZIK VALERIA

REGISTRATION NUMBER: 18678122

SUPERVISOR: PAPAPOPOULOS APOSTOLOS,
COSMETIC SCIENCE LECTURER

ATHENS, 2022

Τίτλος εργασίας:

«Πράσινοι διαλύτες στην απομόνωση φυσικών πρώτων υλών για τα καλλυντικά προϊόντα».

Η πτυχιακή/διπλωματική εργασία εξετάστηκε επιτυχώς από την κάτωθι Εξεταστική Επιτροπή:

A/a	ΟΝΟΜΑ ΕΠΩΝΥΜΟ	ΒΑΘΜΙΑ/ ΙΔΙΟΤΗΤΑ	ΨΗΦΙΑΚΗ ΥΠΟΓΡΑΦΗ
1	ΒΑΡΑΒΑΡΕΣΟΥ ΑΘΑΝΑΣΙΑ	ΚΑΘΗΓΗΤΡΙΑ, ΦΑΡΜΑΚΟΠΟΙΟΣ	
2	ΠΑΠΑΓΕΩΡΓΙΟΥ ΣΠΥΡΙΔΩΝ	ΕΠΙΚΟΥΡΟΣ ΚΑΘΗΓΗΤΗΣ, ΧΗΜΙΚΟΣ	
3	ΠΑΠΑΔΟΠΟΥΛΟΣ ΑΠΟΣΤΟΛΟΣ	ΛΕΚΤΟΡΑΣ, ΧΗΜΙΚΟΣ	

ΔΗΛΩΣΗ ΣΥΓΓΡΑΦΕΑ ΠΤΥΧΙΑΚΗΣ/ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗΣ ΕΡΓΑΣΙΑΣ

Η κάτωθι υπογεγραμμένη Τσολομίτη-Μαρόζικ Βαλέρια του Κωνσταντίνου, με αριθμό μητρώου 18678122 φοιτήτρια του Πανεπιστημίου Δυτικής Αττικής, της Σχολής Επιστημών Υγείας & Πρόνοιας, του Τμήματος Βιοϊατρικών Επιστημών, δηλώνω υπεύθυνα ότι:

«Είμαι συγγραφέας αυτής της πτυχιακής/διπλωματικής εργασίας και ότι κάθε βοήθεια την οποία είχα για την προετοιμασία της είναι πλήρως αναγνωρισμένη και αναφέρεται στην εργασία. Επίσης, οι όποιες πηγές από τις οποίες έκανα χρήση δεδομένων, ιδεών ή λέξεων, είτε ακριβώς είτε παραφρασμένες, αναφέρονται στο σύνολό τους, με πλήρη αναφορά στους συγγραφείς, τον εκδοτικό οίκο ή το περιοδικό, συμπεριλαμβανομένων και των πηγών που ενδεχομένως χρησιμοποιήθηκαν από το διαδίκτυο. Επίσης, βεβαιώνω ότι αυτή η εργασία έχει συγγραφεί από μένα αποκλειστικά και αποτελεί προϊόν πνευματικής ιδιοκτησίας τόσο δικής μου, όσο και του Ιδρύματος. Παράβαση της ανωτέρω ακαδημαϊκής μου ευθύνης αποτελεί ουσιώδη λόγο για την ανάκληση του πτυχίου μου».

Η Δηλούσα



Τσολομίτη-Μαρόζικ Βαλέρια

ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ

Πρωτίστως, θα ήθελα να ευχαριστήσω θερμά τον επιβλέποντα καθηγητή μου, κ. Παπαδόπουλο Απόστολο, για την εμπιστοσύνη που επέδειξε κατά την ανάληψη του θέματος και καθ' όλη τη διάρκεια της συγγραφής της παρούσας πτυχιακής εργασίας, τη συνεργασία και την καθοδήγηση του μέχρι τελευταίας στιγμής.

Θέλω, επίσης, να ευχαριστήσω το διδακτικό προσωπικό του τομέα για τις πολύτιμες γνώσεις που μας μετέδωσε, με σκοπό την ανάδειξη του αντικειμένου της κοσμητολογίας αλλά και της αισθητικής και την διαμόρφωση άρτια καταρτισμένων επιστημόνων, που θα είναι σε θέση να παρακολουθούν, να αξιολογούν και να συμμετέχουν ενεργά στις νέες εξελίξεις των δύο αυτών επιστημών.

Τέλος, ένα ευχαριστώ οφείλω στους δικούς μου ανθρώπους, οι οποίοι με στήριξαν κατά τη διάρκεια των προπτυχιακών μου σπουδών, ειδικά στην απαιτητική περίοδο της εκπόνησης της διπλωματικής μου εργασίας.

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Πληθώρα εργαστηριακών και βιομηχανικών διεργασιών, απαιτεί την χρήση μεγάλων ποσοτήτων ορισμένων εύφλεκτων και τοξικών οργανικών διαλυτών. Ένας από τους πιο συχνούς χημικούς κινδύνους για την υγεία στον εργασιακό χώρο αποτελεί η έκθεση σε οργανικούς διαλύτες. Η πτητικότητα και ευφλεκτότητα των διαλυτών σχετίζεται με ζητήματα ασφαλείας όπως ατυχημάτων πυρκαγιάς. Η έκθεση σε οργανικούς διαλύτες πιθανόν να προκαλέσει από ήπιες, βραχυπρόθεσμες, μέχρι μακροπρόθεσμες και σοβαρότερες επιπτώσεις στην υγεία. Εκτός από την άμεση επαγγελματική έκθεση, η απελευθέρωση και η συσσώρευση των διαλυτών στο περιβάλλον βλάπτει και απειλεί τα οικοσυστήματα. Στα παραπάνω ζητήματα προσπαθεί να βρει λύση η Πράσινη Χημεία, ένας αναπτυσσόμενος τομέας, ο οποίος έχει ως στόχο την ανάπτυξη νέων τεχνολογιών και να σχεδιάσει ασφαλή και φιλικά προς το περιβάλλον προϊόντα, που θα ικανοποιούν τις τεχνολογικές και τις οικονομικές απαιτήσεις. Στο πλαίσιο αυτό, εισάγονται έννοιες όπως η πράσινη εκχύλιση και οι πράσινοι διαλύτες. Οι πράσινοι διαλύτες, διαθέτουν αξιοσημείωτα πλεονεκτήματα και μπορούν να αντικαταστήσουν επιτυχώς τους συμβατικούς οργανικούς διαλύτες. Το υπερκρίσιμο διοξείδιο του άνθρακα (SC-CO₂) είναι ο περισσότερο χρησιμοποιούμενος υπερκρίσιμος διαλύτης. Βρίσκει εφαρμογή σε πληθώρα χημικών βιομηχανιών, συμπεριλαμβανομένης και της καλλυντικής βιομηχανίας. Οι μοναδικές του ιδιότητες το καθιστούν τον καταλληλότερο διαλύτη για την εκχύλιση και την παραλαβή υψηλής ποιότητας εκχυλισμάτων βιοδραστικών ουσιών, φυσικής προέλευσης, οι οποίες χρησιμοποιούνται ως συστατικά έτοιμων καλλυντικών προϊόντων.

Στην παρούσα διπλωματική εργασία εξετάζονται οι οργανικοί διαλύτες, οι επιπτώσεις τους στο περιβάλλον και την ανθρώπινη υγεία, αναφέροντας την χρήση τους στην κοσμητολογία. Πραγματοποιείται μια ανασκόπηση της Πράσινης Χημείας, των αρχών της και της βιωσιμότητας της καλλυντικής βιομηχανίας. Αναλύονται, οι πράσινοι διαλύτες και τα υπερκρίσιμα ρευστά. Τέλος, δίνεται ιδιαίτερη έμφαση στην εκχύλιση φυσικών πρώτων υλών με SC-CO₂, παρουσιάζοντας τα οφέλη και τα μειονεκτήματα της διεργασίας για εφαρμογή στον τομέα της κοσμητολογίας.

Λέξεις κλειδιά: Οργανικοί διαλύτες, πράσινη χημεία, πράσινοι διαλύτες, υπερκρίσιμη εκχύλιση, υπερκρίσιμο CO₂, καλλυντικά προϊόντα, κοσμητολογία.

ABSTRACT

A Plethora of laboratory and industrial processes necessitate the use of large quantities of certain flammable and toxic organic solvents. Exposure to organic solvents is one of the workplace's most common chemical health concerns. The volatility and flammability of solvents are related to safety issues such as fire accidents. Organic solvent exposure may result in moderate, short-term, or long-term and major health complications. In addition to direct occupational exposure, solvent release and accumulation in the environment affect and threaten ecosystems. By creating new technologies and designing safe, environmentally friendly products that will satisfy both technological and economic needs, Green Chemistry, a rapidly expanding field, is attempting to discover answers to the aforementioned problems. Concepts such as green extraction and green solvents are being introduced. Green solvents have remarkable advantages and can successfully replace conventional organic ones. Supercritical carbon dioxide (SC-CO₂) is the most commonly used supercritical solvent. Its wide range of applications in several chemical industries, including the cosmetic industry. Due to its distinct properties, it is the most suitable solvent for producing high-quality extracts of bioactive substances, from natural sources, which are used as components in finished cosmetic products.

This thesis examines organic solvents and their negative impacts on the environment and human health. Their use and application in the field of cosmetic science are also mentioned. Green Chemistry and its principles are being reviewed, as well as the cosmetic industry's sustainability. Green solvents and supercritical fluids, as superior solvents, compared to classical organics, are analyzed. Finally, particular emphasis is given to the extraction of natural compounds with SC-CO₂, presenting the benefits and drawbacks of the process for application in the field of cosmetic science.

Keywords: Organic solvents, green chemistry, green solvents, supercritical extraction, supercritical CO₂, cosmetics, cosmetic science.

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

ΓΕΝΙΚΟ ΜΕΡΟΣ	1
ΕΝΟΤΗΤΑ 1	1
ΕΙΣΑΓΩΓΗ.....	1
ΕΙΔΙΚΟ ΜΕΡΟΣ	3
ΕΝΟΤΗΤΑ 2	3
2.1. ΟΡΓΑΝΙΚΟΙ ΔΙΑΛΥΤΕΣ	3
2.1.1. ΟΡΙΣΜΟΣ.....	3
2.1.2. ΕΦΑΡΜΟΓΕΣ.....	3
2.2. ΚΑΤΗΓΟΡΙΕΣ ΔΙΑΛΥΤΩΝ	4
2.2.1. ΚΑΤΗΓΟΡΙΕΣ ΟΡΓΑΝΙΚΩΝ ΔΙΑΛΥΤΩΝ ΒΑΣΕΙ ΧΗΜΙΚΗΣ ΔΟΜΗΣ.....	5
2.2.2. ΤΑΞΙΝΟΜΗΣΗ ΔΙΑΛΥΤΩΝ ΒΑΣΕΙ ΠΟΛΙΚΟΤΗΤΑΣ	6
2.3. ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΙΚΟΣ ΑΝΤΙΚΤΥΠΟΣ ΟΡΓΑΝΙΚΩΝ ΔΙΑΛΥΤΩΝ	7
2.4. ΑΣΦΑΛΕΙΑ, ΤΟΞΙΚΟΤΗΤΑ ΚΑΙ ΕΠΙΔΡΑΣΕΙΣ ΤΩΝ ΟΡΓΑΝΙΚΩΝ ΔΙΑΛΥΤΩΝ ΣΤΗΝ ΑΝΘΡΩΠΙΝΗ ΥΓΕΙΑ	9
2.4.1. ΕΥΦΛΕΚΤΟΤΗΤΑ ΔΙΑΛΥΤΩΝ	14
2.5. ΕΚΧΥΛΙΣΤΙΚΕΣ ΔΙΕΡΓΑΣΙΕΣ ΑΠΟΜΟΝΩΣΗΣ ΦΥΣΙΚΩΝ ΠΡΩΤΩΝ ΥΛΩΝ ΜΕ ΚΛΑΣΣΙΚΟΥΣ ΟΡΓΑΝΙΚΟΥΣ ΔΙΑΛΥΤΕΣ ΓΙΑ ΤΗΝ ΚΟΣΜΗΤΟΛΟΓΙΑ	15
2.5.1. ΕΚΧΥΛΙΣΗ ΜΕ ΣΥΣΚΕΥΗ SOXHLET.....	15
2.5.2. ΕΜΒΡΟΧΗ (MACERATION).....	17
2.5.3. ΕΞΙΚΜΑΣΗ (PERCOLATION)	18
2.6. ΧΡΗΣΗ ΟΡΓΑΝΙΚΩΝ ΔΙΑΛΥΤΩΝ ΩΣ ΣΥΣΤΑΤΙΚΩΝ ΕΤΟΙΜΩΝ ΚΑΛΛΥΝΤΙΚΩΝ ΠΡΟΙΟΝΤΩΝ.....	19
2.6.1. ΑΙΘΑΝΟΛΗ.....	19
2.6.2. ΓΛΥΚΕΡΙΝΗ.....	20
2.6.3. ΠΡΟΠΥΛΕΝΟΓΛΥΚΟΛΗ.....	21
2.6.4. ΙΣΟΠΡΟΠΥΛΙΚΗ ΑΛΚΟΟΛΗ	21
2.6.5. ΚΗΤΟΣΤΕΡΥΛΙΚΗ ΑΛΚΟΟΛΗ	22
2.6.6. 2-ΦΑΙΝΟΞΥΑΙΘΑΝΟΛΗ	22
2.6.7. ΑΚΕΤΟΝΗ	23
2.6.8. ΑΛΛΑ ΠΑΡΑΔΕΙΓΜΑΤΑ	23
2.7. ΚΑΛΛΥΝΤΙΚΟΤΕΧΝΙΚΕΣ ΜΟΡΦΕΣ ΠΟΥ ΠΕΡΙΕΧΟΥΝ ΣΥΜΒΑΤΙΚΟΥΣ ΟΡΓΑΝΙΚΟΥΣ ΔΙΑΛΥΤΕΣ	24
ΕΝΟΤΗΤΑ 3	25
3.1. ΠΡΑΣΙΝΗ ΧΗΜΕΙΑ.....	25
3.1.1. ΕΙΣΑΓΩΓΗ	25

3.1.2. ΙΣΤΟΡΙΚΗ ΑΝΑΔΡΟΜΗ	26
3.1.3. Ο ΡΟΛΟΣ ΤΗΣ ΠΡΑΣΙΝΗΣ ΧΗΜΕΙΑΣ	28
3.1.4. ΟΙ ΔΩΔΕΚΑ ΑΡΧΕΣ ΤΗΣ ΠΡΑΣΙΝΗΣ ΧΗΜΕΙΑΣ	29
3.2. ΚΑΛΛΥΝΤΙΚΗ ΒΙΟΜΗΧΑΝΙΑ, ΒΙΩΣΙΜΟΤΗΤΑ & ΠΡΑΣΙΝΗ ΧΗΜΕΙΑ	32
3.2.1. ΠΡΑΣΙΝΗ ΕΚΧΥΛΙΣΗ	34
3.2.2. ΠΡΑΣΙΝΟΙ ΔΙΑΛΥΤΕΣ ΩΣ ΕΝΑΛΛΑΚΤΙΚΑ ΥΛΙΚΑ ΣΤΑ ΚΑΛΛΥΝΤΙΚΑ	36
3.3. ΥΠΕΡΚΡΙΣΙΜΗ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑ	37
3.3.1. ΤΡΙΠΛΟ ΚΑΙ ΚΡΙΣΗΜΟ ΣΗΜΕΙΟ (TRIPLE AND CRITICAL POINT).....	37
3.3.2. ΥΠΕΡΚΡΙΣΙΜΑ ΡΕΥΣΤΑ (SUPERCRITICAL FLUIDS)	39
3.3.3. ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ ΥΠΕΡΚΡΙΣΙΜΩΝ ΡΕΥΣΤΩΝ.....	39
3.3.4. ΥΠΕΡΚΡΙΣΙΜΗ ΕΚΧΥΛΙΣΗ (SUPERCRITICAL FLUID EXTRACTION)	40
3.4. ΣΥΓΚΡΙΣΗ ΥΠΕΡΚΡΙΣΙΜΩΝ ΚΑΙ ΟΡΓΑΝΙΚΩΝ ΔΙΑΛΥΤΩΝ.....	43
ΕΝΟΤΗΤΑ 4	44
4.1. ΥΠΕΡΚΡΙΣΙΜΟ ΔΙΟΞΕΙΔΙΟ ΤΟΥ ΑΝΘΡΑΚΑ (SUPERCRITICAL CARBON DIOXIDE)	44
4.2. ΣΥΝΔΙΑΛΥΤΕΣ (CO-SOLVENTS)	46
4.2.1. ΣΥΝΔΙΑΛΥΤΗΣ ΑΙΘΑΝΟΛΗ.....	47
4.2.2. ΣΥΝΔΙΑΛΥΤΗΣ ΜΕΘΑΝΟΛΗ.....	48
4.2.3. ΣΥΝΔΙΑΛΥΤΗΣ ΝΕΡΟ	48
4.2.4. ΕΝΑΛΛΑΚΤΙΚΟΙ ΣΥΝΔΙΑΛΥΤΕΣ	49
4.2.5. ΙΟΝΤΙΚΑ ΥΓΡΑ ΩΣ ΣΥΝΔΙΑΛΥΤΕΣ	49
4.3. ΠΑΡΑΜΕΤΡΟΙ ΕΚΧΥΛΙΣΗΣ ΜΕ SC-CO ₂	51
4.4. ΥΠΕΡΚΡΙΣΙΜΗ ΕΚΧΥΛΙΣΗ ΜΕ SC-CO ₂	53
4.4.1. ΥΠΕΡΚΡΙΣΙΜΗ ΕΚΧΥΛΙΣΗ ΜΕ SC-CO ₂ / ΣΥΝΔΙΑΛΥΤΗ (CO-SOLVENT).....	54
4.5. ΕΦΑΡΜΟΓΗ ΕΚΧΥΛΙΣΗΣ ΜΕ SC-CO ₂ ΣΤΗΝ ΚΟΣΜΗΤΟΛΟΓΙΑ	56
4.6. ΟΦΕΛΗ ΚΑΙ ΜΕΙΟΝΕΚΤΗΜΑΤΑ ΤΗΣ ΕΚΧΥΛΙΣΗΣ ΜΕ SC-CO ₂	60
ΕΝΟΤΗΤΑ 5	63
ΣΥΖΗΤΗΣΗ- ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ.....	63
ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ	66

ΕΥΡΕΤΗΡΙΟ ΕΙΚΟΝΩΝ

Εικόνα 1: Μέσος όρος χρήσης διαλυτών σε διάφορους τομείς. ^[9]	4
Εικόνα 2: Χημικές δομές κοινών διαλυτών. ^[6]	5
Εικόνα 3: Περιβαλλοντική έκθεση σε οργανικούς διαλύτες. ^[17]	9
Εικόνα 4: Εκχυλιστική συσκευή Soxhlet. ^[33]	17
Εικόνα 5: Εμβροχή. ^[40]	18
Εικόνα 6: Εξίκμαση. ^[42]	19
Εικόνα 7: Χημική δομή αιθανόλης. ^[45]	19
Εικόνα 8: Χημική δομή γλυκερίνης. ^[47]	20
Εικόνα 9: Χημική δομή προπυλενογλυκόλης. ^[49]	21
Εικόνα 10: Χημική δομή ισοπροπυλικής αλκοόλης. ^[50]	21
Εικόνα 11: Χημική δομή κητοστερυλικής αλκοόλης. ^[53]	22
Εικόνα 12: Χημική δομή φαινοξυαιθανόλης. ^[55]	22
Εικόνα 13: Χημική δομή ακετόνης. ^[57]	23
Εικόνα 14: Οι αρχές της πράσινης χημείας συμπυκνωμένες. ^[68]	31
Εικόνα 15: Οι 12 Αρχές της Πράσινης Χημείας. ^[69]	31
Εικόνα 16: Βιώσιμη προσέγγιση καλλυντικών προϊόντων. ^[71]	34
Εικόνα 17: Οι 6 αρχές της πράσινης εκχύλισης. ^[74]	35
Εικόνα 18: : Από τους συμβατικούς στους εναλλακτικούς πράσινους διαλύτες. ^[74]	36
Εικόνα 19: Διάγραμμα φάσεων καθαρής ουσίας. ^[81]	38
Εικόνα 20: Φάσεις υπερκρίσιμων ρευστών. ^[86]	39
Εικόνα 21: Απλοποιημένη διάταξη υπερκρίσιμης εκχύλισης. ^[85]	42
Εικόνα 22: Χημική δομή CO ₂ . ^[92]	44
Εικόνα 23 :Διάγραμμα φάσης του CO ₂ . ^[93]	45
Εικόνα 24: Παραδείγματα ιοντικών υγρών. ^[102]	50
Εικόνα 25: Χημική δομή [C ₄ C ₁ im][BF ₄]. ^[106]	50
Εικόνα 26: Χημική δομή [C ₂ mim][Meesu]. ^[107]	50
Εικόνα 27: Οι περισσότερο χρησιμοποιούμενοι συνδιαλύτες στην SFE φυτικών υλικών. ^[96]	51
Εικόνα 28: Διάταξη SFE με CO ₂	53
Εικόνα 29: Διάταξη SFE με CO ₂ και συνδιαλύτη. ^[112]	55
Εικόνα 30: Ομάδες ενώσεων που ανευρίσκονται στα εκχυλίσματα, παραλαμβανόμενα με SC-CO ₂ . ^[96]	55
Εικόνα 31: Γενικές χημικές δομές διαφορετικών κατηγοριών φυτικών βιοδραστικών ενώσεων. ^[113]	56
Εικόνα 32: Εκχυλίσματα SC-CO ₂ και ιδιότητες τους στη σύνθεση καλλυντικών. ^[84]	60
Εικόνα 33: SC-CO ₂ στην σύνθεση καλλυντικών. ^[84]	62

ΕΥΡΕΤΗΡΙΟ ΠΙΝΑΚΩΝ

Πίνακας 1: Κοινοί διαλύτες, διπολική ροπή και πολικότητα.....	6
Πίνακας 2: Παραδείγματα επιδράσεων διαλυτών σε διάφορα όργανα και συστήματα οργάνων.....	11
Πίνακας 3: Καρκινογόνοι οργανικοί διαλύτες	13
Πίνακας 4: Σύγκριση καταστάσεων της ύλης	37
Πίνακας 5: Ιδιότητες αερίων, υγρών, υπερκρίσιμων ρευστών.....	40
Πίνακας 6: Κρίσιμες ιδιότητες διαλυτών που χρησιμοποιούνται στην υπερκρίσιμη εκχύλιση	41
Πίνακας 7: Σύγκριση υπερκρίσιμων και οργανικών διαλυτών	43
Πίνακας 8: Διαλυτότητα ουσιών στο SC-CO ₂	46
Πίνακας 9: Αποτελέσματα SFE τριγλυκεριδίων βουτύρου κακάο	47
Πίνακας 10: Σύσταση εκχυλίσματος φύλλων φυτού <i>Labisia pumila</i> μετά από SFE	49
Πίνακας 11: Βιοδραστικές ενώσεις από φυτικά υλικά εκχυλισμένες με SC-CO ₂ με πιθανή εφαρμογή στα καλλυντικά προϊόντα.	57
Πίνακας 12: Καλλυντικοτεχνικές μορφές που περιέχουν φυτικά εκχυλίσματα SC-CO ₂	59

ΑΚΡΩΝΥΜΙΑ, ΣΥΝΤΜΗΣΕΙΣ ΚΑΙ ΣΥΝΤΟΜΟΓΡΑΦΙΕΣ

CFC_s ChloroFluoroCarbons | Φθοριωμένοι και χλωριωμένοι υδρογονάνθρακες

CO₂ Carbon dioxide | Διοξείδιο του άνθρακα

SC-CO₂ Supercritical carbon dioxide | Υπερκρίσιμο διοξείδιο του άνθρακα

SCF Supercritical fluid | Υπερκρίσιμο ρευστό

SFE Supercritical fluid extraction | Υπερκρίσιμη εκχύλιση

ΓΕΝΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

ΕΝΟΤΗΤΑ 1

ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Τα καλλυντικά προϊόντα διαδραματίζουν ουσιαστικό ρόλο στη σημερινή εποχή, καθώς αποτελούν αναπόσπαστο μέρος της καθημερινής φροντίδας και περιποίησης της επιδερμίδας, συμβάλλοντας στην καλύτερη υγεία, την ομορφιά του δέρματος και την ψυχική ευεξία. Η χρήση, ωστόσο, των καλλυντικών, ίσως όχι με την μορφή την οποία γνωρίζουμε σήμερα, χρονολογείται τουλάχιστον 30 χιλιάδες χρόνια πριν, με την ιστορία της να εμφανίζεται παράλληλα με την εξέλιξη του πολιτισμού. Από την Αρχαία Αίγυπτο, την Αρχαία Ρώμη, την Αρχαία Ελλάδα, έως την Ανατολή και τη περίοδο της Αναγέννησης, οι άνθρωποι χρησιμοποιούσαν τα καλλυντικά για θρησκευτικούς, θεραπευτικούς και ιατρικούς σκοπούς, χρώση του δέρματος και των μαλλιών, βελτίωση της εμφάνισής της επιδερμίδας, αρωματισμό του σώματος κλπ. Οι τεχνολογικές εξελίξεις στην κοσμητολογία ήταν πολύ γρήγορες και αξιοθαύμαστες. Ο τομέας της κοσμητολογίας αποτελεί έναν από τους πιο καινοτόμους, αναπτύσσοντας προϊόντα που καλύπτουν και τις πιο απαιτητικές ανάγκες. Σήμερα, στην αγορά διατίθεται ένας υπέρογκος αριθμός καλλυντικών προϊόντων, κάθε είδους, ο οποίος ολοένα και αυξάνεται, εξαιτίας της αυξανόμενης ζήτησης του καταναλωτικού κοινού, καθιστώντας την καλλυντική βιομηχανία μία από τις πιο δυναμικές και κερδοφόρες βιομηχανίες παγκοσμίως.

Οι επιπτώσεις, ωστόσο, της περιβαλλοντικής υποβάθμισης εξαιτίας της ανθρώπινης δραστηριότητας, στα οικοσυστήματα, στους ζώντες οργανισμούς και στην ανθρώπινη υγεία αποτελούν ανεπιθύμητο γεγονός. Καταστάσεις όπως: μείωση των φυσικών πόρων, εξάντληση των μη ανανεώσιμων πηγών ενέργειας, ρύπανση του περιβάλλοντος, κλιματική αλλαγή και ακραίες μεταβολές των καιρικών συνθηκών, προκαλούν ανησυχία και έχουν ωθήσει τους επιστήμονες και τις βιομηχανίες στην υιοθέτηση μιας διαφορετικής νοοτροπίας, αναπτύσσοντας εναλλακτικές διεργασίες και προϊόντα, με σκοπό την προστασία της ανθρώπινης υγείας και του περιβάλλοντος. Στο πλαίσιο αυτό, εισάγονται έννοιες όπως η βιώσιμη ανάπτυξη και η Πράσινη Χημεία, με την καλλυντική βιομηχανία να προσαρμόζεται σταδιακά και να πρωτοτυπεί. Το φαινόμενο του ηθικού καταναλωτισμού αναπτύσσεται, με τους καταναλωτές να αποκτούν «πράσινη» συνείδηση, καθώς οι ίδιοι ανησυχούν και προβληματίζονται για τα σύγχρονα περιβαλλοντικά

ζητήματα. Παρατηρείται στροφή και συστηματικό ενδιαφέρον για συστατικά, προϊόντα φυσικής προέλευσης, μη τοξικά, φιλικά προς το περιβάλλον, βιοαποικοδομήσιμα, ανακυκλώσιμα και σαφώς αποτελεσματικά και ασφαλή για καθημερινή κατανάλωση και χρήση. ^[1,2,3,4]

Μία κατηγορία ουσιών μείζονος ερευνητικού ενδιαφέροντος της Πράσινης Χημείας, η οποία έχει ευρεία εφαρμογή στα καλλυντικά είναι οι διαλύτες. Οι κλασσικοί οργανικοί διαλύτες βρίσκουν εφαρμογή στην κοσμητολογία σε εκχυλίσματα κατά την απομόνωση πρώτων υλών, σε αναλυτικές τεχνικές του ποιοτικού ελέγχου και στη σύνθεση των καλλυντικών, ως συστατικά έτοιμων προϊόντων.

Σκοπός της παρούσας εργασίας είναι η ανασκόπηση του πεδίου της Πράσινης Χημείας και των πράσινων διαλυτών και κυρίως των υπερκρίσιμων ρευστών (SCF), με έμφαση στο υπερκρίσιμο διοξείδιο του άνθρακα (SC-CO₂), περιγράφοντας τις ιδιότητες και τα πλεονεκτήματά τους, έναντι των κλασσικών οργανικών διαλυτών, που χρησιμοποιούνται στις εκχυλιστικές διεργασίες, στα πλαίσια της απομόνωσης φυσικών πρώτων υλών, για τη σύνθεση καλλυντικών προϊόντων.

Στην ενότητα 2 γίνεται εκτενής αναφορά στους οργανικούς διαλύτες που χρησιμοποιούνται στην χημική βιομηχανία, παρουσιάζοντας τους κινδύνους που ενέχει η χρήση τους, αλλά και την εφαρμογή τους στον τομέα της κοσμητολογίας.

Στην ενότητα 3 αναλύονται το πεδίο της Πράσινης Χημείας, οι αρχές που την διέπουν και η σύνδεσή της με την καλλυντική βιομηχανία. Συμπληρωματικά, γίνεται εισαγωγή στους πράσινους διαλύτες, όπου αναλύονται οι ιδιότητες και χρήσεις των υπερκρίσιμων ρευστών.

Η ενότητα 4 αφορά το SC-CO₂ και την εφαρμογή του στην εκχύλιση φυσικών πρώτων υλών για τα καλλυντικά προϊόντα.

Τέλος, στην ενότητα 5 παρατίθενται η συζήτηση-συμπεράσματα.

ΕΙΔΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

ΕΝΟΤΗΤΑ 2

2.1. ΟΡΓΑΝΙΚΟΙ ΔΙΑΛΥΤΕΣ

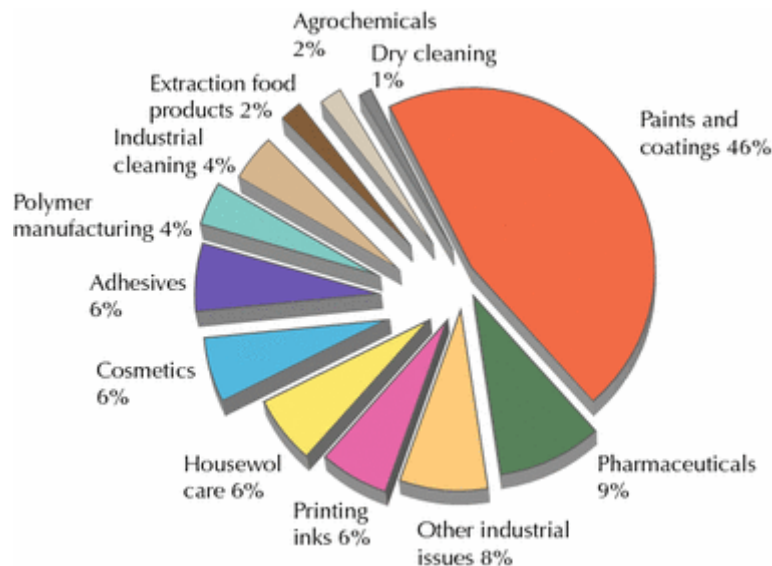
2.1.1. ΟΡΙΣΜΟΣ

Ως διαλύτης ορίζεται η ουσία που διαλύει άλλα υλικά για να σχηματίσει ένα διάλυμα. Ο διαλύτης αποτελεί το κύριο συστατικό ενός διαλύματος, καθώς βρίσκεται σε μεγαλύτερη αναλογία. Οι κοινοί διαλύτες είναι υγροί σε θερμοκρασία δωματίου, αλλά μπορεί να είναι στερεοί ή αέριοι. Για τη διαφοροποίηση των διαλυτών από άλλες κατηγορίες χημικών ουσιών θεωρείται ότι ένας διαλύτης είναι μια αδρανής χημική ουσία και δεν αντιδρά όταν έρθει σε επαφή με άλλες χημικές ενώσεις. Ωστόσο, αυτός ο περιορισμός δεν είναι απόλυτος, επειδή υπάρχουν ορισμένες χημικές ουσίες που χρησιμοποιούνται ως διαλύτες των οποίων όμως η διαλυτική ικανότητα οφείλεται σε χημική αντίδραση με την προς διάλυση ουσία. Η ιδιότητα αυτή στην χημεία ονομάζεται σολβόλυση.

Γενικά ένας οργανικός διαλύτης είναι *«κάθε πτητική οργανική ένωση που χρησιμοποιείται για τη διάλυση πρώτων υλών, προϊόντων ή ως μέσο καθαρισμού για τη διάλυση προσμίξεων ή ως διαλυτοποιητής ή ως μέσο διασποράς, χωρίς η δομή του να υφίστανται χημική μεταβολή»*.^[5,6,7]

2.1.2. ΕΦΑΡΜΟΓΕΣ

Οι χημικές διεργασίες, τόσο σε εργαστηριακή όσο και σε βιομηχανική κλίμακα χρησιμοποιούν διαλύτες, ως βασικά στοιχεία για τους περισσότερους χημικούς μετασχηματισμούς και χειρισμούς. Οι διαλύτες βοηθούν στη μεταφορά μάζας και θερμότητας, βρίσκουν εφαρμογή στις χημικές αντιδράσεις και διευκολύνουν την απομόνωση χημικών ουσιών σε μίγματα με άλλες ουσίες με την διεργασία της εκχύλισης, απόσταξης, τους διαχωρισμούς χημικών ουσιών σε μίγματα, στον ποιοτικό έλεγχο με χρωματογραφικές αναλυτικές μεθόδους και τους καθαρισμούς με ανακρυστάλλωση. Οι διαλύτες είναι συστατικά πολλών καταναλωτικών αγαθών και προϊόντων οικιακής χρήσης, όπως καθαριστικά, απολιπαντικά, χρώματα, κόλλες, βαφές, βερνίκια ή οικοδομικά υλικά. Συμπληρωματικά, έχουν μεγάλη εφαρμογή στις χημικές και συναφείς βιομηχανίες, μεταξύ άλλων· βιομηχανία, πολυμερών και πλαστικών, χρωμάτων, βερνικιών, μελανιών, κλωστοϋφαντουργίας, τροφίμων φαρμάκων, καλλυντικών κλπ.^[8,9,10]



Εικόνα 1: Μέσος όρος χρήσης διαλυτών σε διάφορους τομείς. ^[9]

2.2. ΚΑΤΗΓΟΡΙΕΣ ΔΙΑΛΥΤΩΝ

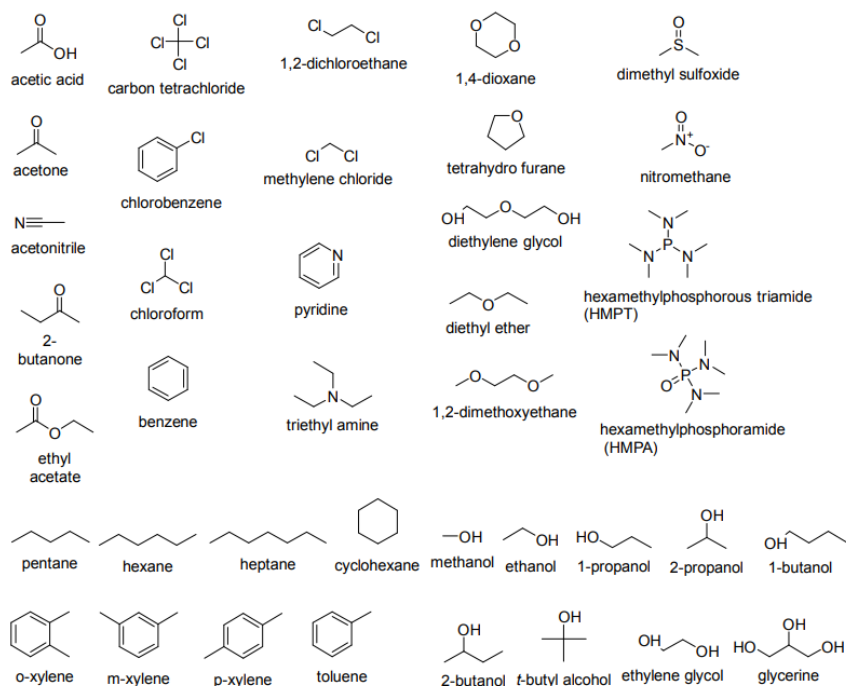
Οι διαλύτες μπορούν να ταξινομηθούν με βάση έναν μεγάλο αριθμό παραμέτρων, οι οποίες συμπεριλαμβάνουν:

- I. Χημική δομή (παρουσία τυπικών δομικών ομάδων, δραστικότητα, ικανότητα διάστασης ή ιοντισμού, δέκτες/ δότες πρωτονίων, δεσμοί υδρογόνου).
- II. Φυσικές παράμετροι (πολικότητα, πολωσιμότητα, όξινης/βασικές ιδιότητες, διηλεκτρικές ιδιότητες, υγροσκοπικότητα).
- III. Ιδιότητες διάλυσης (αναμειξιμότητα, παράμετροι διαλυτότητας, ισχύς διάλυσης).
- IV. Οι επιπτώσεις τους στο περιβάλλον (συνεισφορά στο φαινόμενο της τρύπας του όζοντος, πτητικότητα, ευφλεκτότητα, βιοαποικοδομησιμότητα, προϊόντα αποδόμησης).
- V. Η επίδρασή τους στην υγεία των ζώντων οργανισμών (τοξικότητα, καρκινογόνες και μεταλλαξιογόνες ιδιότητες, επίδραση στην αναπαραγωγική ικανότητα).
- VI. Βιομηχανική εφαρμογή και ασφάλεια (ευφλεκτότητα, έκρηξη, περιορισμοί χρήσης, θερμοκρασία αυτανάφλεξης).
- VII. Κόστος. ^[5,11]

2.2.1. ΚΑΤΗΓΟΡΙΕΣ ΟΡΓΑΝΙΚΩΝ ΔΙΑΛΥΤΩΝ ΒΑΣΕΙ ΧΗΜΙΚΗΣ ΔΟΜΗΣ

Βάσει της χημικής δομής και των χαρακτηριστικών ομάδων που διαθέτουν οι διαλύτες μπορούν να ομαδοποιηθούν ως εξής:

- Υδρογονάνθρακες
 - Αλειφατικοί (n-πεντάνιο, n-εξάνιο, κυκλοεξάνιο)
 - Αρωματικοί (τολουόλιο)
- Αλογονωμένοι υδρογονάνθρακες (Χλωριωμένοι: διχλωρομεθάνιο, χλωροφόρμιο, τετραχλωράνθρακας)
- Αλκοόλες και παράγωγα της γλυκόλης (μεθανόλη, αιθανόλη, προπανόλη, αιθυλενογλυκόλη, γλυκερίνη)
- Αλδεΐδες (ακεταλδεΐδη)
- Κετόνες (ακετόνη)
- Αιθέρες (διαιθλαιθέρας, 1,4-διοξάνιο, φουράνιο)
- Εστέρες (οξικός αιθυλεστέρας)
- Καρβοξυλικά οξέα (μυρμηκικό οξύ, οξικό οξύ)
- Ενώσεις φωσφόρου (φωσφορικός τριμεθυλεστέρας)
- Ενώσεις αζώτου (ακετονιτρίλιο)
- Ενώσεις θείου (διμεθυλοσουλφοξείδιο). [5,6]



Εικόνα 2: Χημικές δομές κοινών διαλυτών. [6]

2.2.2. ΤΑΞΙΝΟΜΗΣΗ ΔΙΑΛΥΤΩΝ ΒΑΣΕΙ ΠΟΛΙΚΟΤΗΤΑΣ

2.2.2.1. ΔΙΠΟΛΙΚΗ ΡΟΠΗ ΚΑΙ ΠΟΛΙΚΟΤΗΤΑ

Η διπολική ροπή (μ) είναι ένα διανυσματικό μέγεθος, ορίζεται ως η ποσότητα του μερικού φορτίου (q) σε κάθε άκρη ενός διπόλου, πολλαπλασιασμένη επί την μεταξύ τους απόσταση (r) και υπολογίζεται σε μονάδες debyes (D) (ή $\text{esu} \cdot \text{cm}$ στο S.I., $1 \text{ Debye} = 10^{-18} \text{ esu} \cdot \text{cm}$).

$$\vec{\mu} = q \cdot r$$

Η διπολική ροπή είναι ένα μέγεθος που αποτελεί δείκτη πολικότητας, καθώς εκφράζει την ανισοκατανομή των ηλεκτρονίων των ομοιοπολικών χημικών δεσμών μίας ένωσης. Ένα μόριο με μόνιμη διπολική ροπή, δηλαδή $\mu \neq 0$, καλείται πολικό. Η έννοια της πολικότητας χρησιμοποιείται στους διαλύτες για να περιγράψει τις διαλυτικές τους ικανότητες δηλαδή τις αλληλεπιδράσεις μεταξύ διαλύτη και διαλυμένης ουσίας. Αποτελεί μία σύνθετη ιδιότητα χωρίς φυσικό ορισμό καθώς εξαρτάται από πολλούς παράγοντες με πιο σημαντική μεταξύ άλλων, την διπολική ροπή. Μη πολικά ή άπολα μόρια θεωρούνται εκείνα των οποίων οι ομοιοπολικοί δεσμοί μεταξύ των ατόμων είναι μη πολικοί ομοιοπολικοί δεσμοί. Σε αυτήν την κατηγορία ανήκουν οι υδρογονάνθρακες όπως το πεντάνιο, το n-εξάνιο, το βενζόλιο. Επίσης, στην ίδια κατηγορία ανήκουν και τα μόρια των οποίων η γεωμετρική τους δομή είναι συμμετρική όπως ο τετραχλωράνθρακας και το διοξείδιο του άνθρακα. Αντίθετα, μόρια με διπολική ροπή υψηλή προς μέτρια θεωρούνται πολικά (π.χ. διμεθυλοσουλφοξείδιο, αιθανόλη). Αυτή η ιδιότητα οφείλεται στην ύπαρξη πολωμένων ομοιοπολικών δεσμών μέσα στο μόριο και η μη συμμετρία στην γεωμετρική τους δομή (π.χ. χλωροφόρμιο, οξικός αιθυλεστέρας, μυρμηκικό οξύ, ακετόνη).^[5,12]

Πίνακας 1: Κοινοί διαλύτες, διπολική ροπή και πολικότητα

Διαλύτης	Μοριακός Τύπος	Διπολική ροπή (μ)	Είδος πολικότητας
Τετραχλωράνθρακας	CCl_4	0	άπολο
Διοξείδιο του άνθρακα	CO_2	0	άπολο
Εξάνιο	C_6H_{14}	0,08	άπολο
Βενζόλιο	C_6H_6	0,1	άπολο
Διαιθυλαιθέρας	$\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}$	1,2	πολικό

Χλωροφόρμιο	CHCl ₃	1,2	πολικό
Οξικός αιθυλεστέρας	C ₄ H ₈ O ₂	1,6	πολικό
Οξικό οξύ	C ₂ H ₄ O ₂	1,6	πολικό
Διχλωρομεθάνιο	CH ₂ Cl ₂	1,1	πολικό
Ακετόνη	C ₃ H ₆ O	2,7	πολικό
Αιθανόλη	C ₂ H ₅ OH	1,7	πολικό
Μεθανόλη	CH ₃ OH	2,9	πολικό
Ακετονιτρίλιο	C ₂ H ₃ N	3,4	πολικό
Διμεθυλοσουλφοξείδιο	C ₂ H ₆ OS	4,0	πολικό
Μυρμηκικό οξύ	CH ₂ O ₂	1,7	πολικό
Νερό	H ₂ O	1,9	πολικό

2.3. ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΙΚΟΣ ΑΝΤΙΚΤΥΠΟΣ ΟΡΓΑΝΙΚΩΝ ΔΙΑΛΥΤΩΝ

Οι οργανικοί διαλύτες απελευθερώνονται στο περιβάλλον από τις ατμοσφαιρικές εκπομπές, τα βιομηχανικά λύματα και τα λύματα επεξεργασίας αποβλήτων, τις διαρροές και την απόρριψη αποβλήτων και από τα ψυκτικά μέσα (Freon). Καθώς απελευθερώνονται στο περιβάλλον, μπορούν να καταλήξουν στην ατμόσφαιρα, στο έδαφος ή στο νερό. Στη συνέχεια, μπορεί να μετατραπούν σε άλλες χημικές ενώσεις οι οποίες είναι λιγότερο προβληματικές ή περισσότερο τοξικές για το περιβάλλον. Ορισμένοι διαλύτες έχουν την δυνατότητα να προκαλέσουν αθροιστικά με άλλους παράγοντες την ατμοσφαιρική ρύπανση, στο φαινόμενο της τρύπας του όζοντος, την υποβάθμιση της ποιότητας του αέρα, την ρύπανση του εδάφους, του υδάτινου περιβάλλοντος και την υποβάθμιση τοπικών οικοσυστημάτων.

Οι χλωριωμένοι διαλύτες και τα προϊόντα φυσικής αποδόμησής τους αποτελούν μερικούς από τους πιο διαδεδομένους οργανικούς ρύπους που βρίσκονται στα ρηγά υπόγεια ύδατα. Η μόλυνση των εδαφών, των υδροφορέων και του πόσιμου νερού από χλωριωμένους υδρογονάνθρακες αλλά και μη είναι πιθανώς η μεγαλύτερη περιβαλλοντική ρύπανση στα βιομηχανικά έθνη παγκοσμίως. Τα παραπάνω φαίνεται να οφείλονται στην εκτεταμένη συσσώρευση των διαλυτών, σε μη ελεγχόμενες πρακτικές διάθεσης, ακατάλληλη απόρριψη και τυχαίες εκλύσεις/διαρροές, του παρελθόντος.

Οι διαλύτες αποτελούν μία από τις κύριες κατηγορίες οργανικών ενώσεων που εκπέμπονται στην ατμόσφαιρα. Η συνολική μάζα των εκπομπών διαλυτών δεν είναι μικρή, με τις εκτεταμένες εκπομπές να οδηγούν σε αυξημένες συγκεντρώσεις πολλών διαφορετικών ενώσεων στο περιβάλλον και η απελευθέρωσή τους έχει ποικίλες επιπτώσεις στην ποιότητα του αέρα. Δύο στρώματα της ατμόσφαιρας της Γης είναι γνωστό ότι επηρεάζονται αρνητικά από τους διαλύτες: η τροπόσφαιρα και η στρατόσφαιρα. Οι συνέπειες της απελευθέρωσης τους στην ατμόσφαιρα σχετίζονται: α) με την καταστροφή του προστατευτικού στρώματος όζοντος της στρατόσφαιρας, β) την παγκόσμια κλιματική αλλαγή, γ) την αυξημένη παραγωγή όζοντος στην τροπόσφαιρα, δ) αιωρούμενων σωματιδίων και δευτερογενών ρύπων, επηρεάζοντας αρνητικά την υγεία και το περιβάλλον. Σε αυτό το σημείο θα πρέπει να αναφερθεί ότι χλωριωμένοι διαλύτες δημιουργούν υπό συνθήκες, ελεύθερες ρίζες οι οποίες είναι ιδιαίτερα επιβλαβείς για την ανθρώπινη υγεία. Ενώσεις με πολύ μεγάλα ποσοστά εκπομπών που προκαλούν περιβαλλοντική ρύπανση είναι το τρι- και το τετραχλωροαιθυλένιο, βενζόλιο, τολουόλιο, ξυλόλια, φορμαλδεΰδη, οι φθοριωμένοι και χλωριωμένοι υδρογονάνθρακες (CFCs).

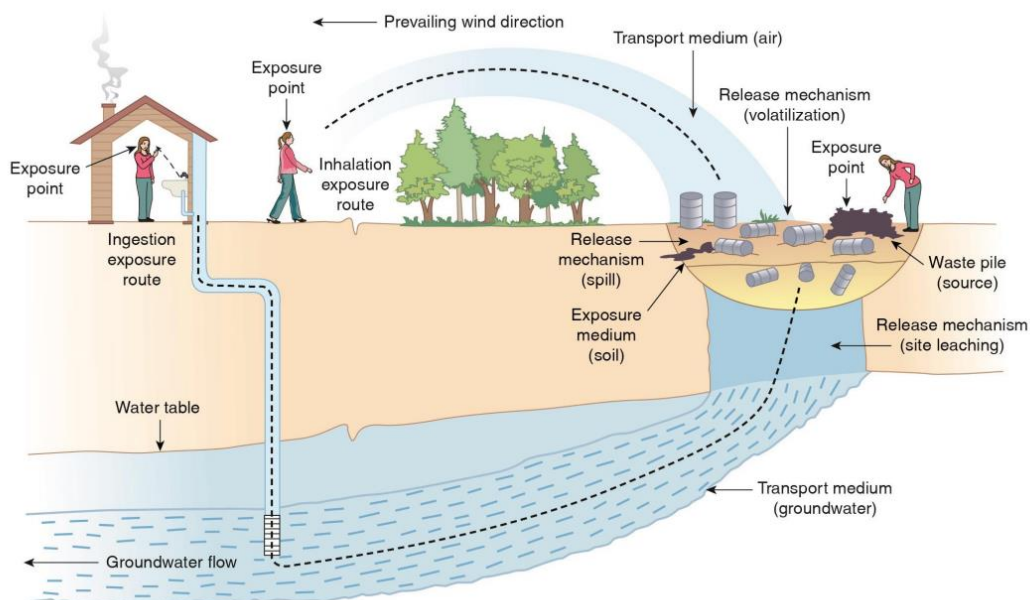
Οι διαλύτες και άλλες εκπομπές οργανικών ενώσεων μπορούν είτε να αυξήσουν είτε να μειώσουν τις συγκεντρώσεις του όζοντος, ανάλογα με την ένωση, τις αντιδράσεις που πραγματοποιούνται και τη χημεία που τις διέπουν. Στην στρατόσφαιρα της ατμόσφαιρας το όζον είναι ωφέλιμο, καθώς φιλτράρει την ηλιακή ακτινοβολία και προστατεύει τη Γη από την υπεριώδη ακτινοβολία. Η καταστροφή του στρατοσφαιρικού όζοντος από τους φθοριωμένους και χλωριωμένους υδρογονάνθρακες (CFCs) είναι ένα κοινό παράδειγμα σοβαρών περιβαλλοντικών επιπτώσεων σε παγκόσμια κλίμακα. Οι CFCs σε συνδυασμό και με άλλους διαλύτες και οργανικές ενώσεις έχουν επίσης αντίκτυπο στην παγκόσμια κλιματική αλλαγή, ως αέρια του θερμοκηπίου.

Στην τροπόσφαιρα, από την άλλη πλευρά, το όζον αποτελεί ένα από τα κύρια συστατικά της φωτοχημικής αιθαλομίχλης. Είναι ένας ρύπος που προκαλεί μεγάλη ανησυχία, καθώς το όζον είναι επικίνδυνο για την ανθρώπινη υγεία. Το όζον θεωρείται ότι είναι υπεύθυνο τόσο για οξείες όσο και για χρόνιες επιπτώσεις στην υγεία, ιδιαίτερα στις λειτουργίες των πνευμόνων (μειωμένη πνευμονική λειτουργία, αυξημένη ευαισθησία εμφάνισης αναπνευστικών προβλημάτων, βήχας, δυσφορία κατά την αναπνοή). Συμπληρωματικά, η ρύπανση από το όζον θεωρείται ότι μειώνει τις αποδόσεις των καλλιεργειών, καθώς βλάπτει την ανάπτυξη των δασικών δέντρων επηρεάζοντας κατ' επέκταση σημαντικά τα οικοσυστήματα.

Εκτός από την παραγωγή του όζοντος οι οργανικοί διαλύτες έχουν την δυνατότητα να συμβάλλουν και στον σχηματισμό άλλων δευτερογενών ρύπων, όπως αυτών των αιωρούμενων σωματιδίων. Εκείνα που διαθέτουν διάμετρο < 2.5 μm θεωρούνται επικίνδυνοι για την ανθρώπινη υγεία επιδρώντας κυρίως στο αναπνευστικό σύστημα.

Τέλος, διαλύτες όπως για παράδειγμα οι γλυκολικοί αιθέρες και τα οξικά τους παράγωγα φαίνεται να έχουν οικοτοξικολογικές επιδράσεις, οι οποίες έχουν εξεταστεί σε διάφορους οργανισμούς (θηλαστικά, έντομα) που ανήκουν σε διαφορετικά τροφικά επίπεδα στο περιβάλλον. Τα περισσότερα από τα διαθέσιμα δεδομένα αφορούν τη θνησιμότητα, την τερατογένεση, την επίδραση στην ικανότητα της κίνησης των οργανισμών, την αναστολή του πολλαπλασιασμού των κυττάρων ή της ανάπτυξής τους.

[4,8,10,11,13,14,15,16]



Εικόνα 3: Περιβαλλοντική έκθεση σε οργανικούς διαλύτες. ^[17]

2.4. ΑΣΦΑΛΕΙΑ, ΤΟΞΙΚΟΤΗΤΑ ΚΑΙ ΕΠΙΔΡΑΣΕΙΣ ΤΩΝ ΟΡΓΑΝΙΚΩΝ ΔΙΑΛΥΤΩΝ ΣΤΗΝ ΑΝΘΡΩΠΙΝΗ ΥΓΕΙΑ

Η έκθεση σ' έναν διαλύτη μπορεί να είναι:

- επαγγελματική,
- οικιακή (τυχαία ή εσκεμμένη) από οικιακά καταναλωτικά προϊόντα ή

- περιβαλλοντική· η οποία αποτελεί την πιο κοινή έκθεση εξαιτίας της ατμοσφαιρικής ρύπανσης ή του μολυσμένου νερού.

Ωστόσο, οι υψηλότερες εκθέσεις υφίστανται στο χώρο εργασίας. Η καθημερινή έκθεση και ιδίως τα σοβαρά ατυχήματα με διαλύτες που συμβαίνουν συχνά σε χώρους εργασίας, υφίστανται σε υψηλές συγκεντρώσεις διαλυτών και μακράς διάρκειας εκθέσεις. Κατ' επέκταση οι επαγγελματίες υπόκεινται σε κίνδυνο εμφάνισης βραχυπρόθεσμα ή μακροπρόθεσμα κάποιας διαταραχής, σχετιζόμενη με την κατάσταση της υγείας τους.

Οι διαλύτες εισέρχονται στο ανθρώπινο σώμα μέσω διαφόρων οδών: 1) εισπνοή μέσω των πνευμόνων, 2) απορρόφηση μέσω του δέρματος και 3) κατάποση (σε σπάνιες περιπτώσεις). Η λιπόφιλη φύση πολλών οργανικών διαλυτών προάγει την απορρόφησή τους αμέσως μετά την εισπνοή ή την δερματική επαφή ή την από του στόματος έκθεση. Η κύρια οδός απορρόφησης είναι συνήθως η πνευμονική. Οι εισπνεόμενοι υδρογονάνθρακες μπορούν να εισέρθουν με ευκολία στην κυκλοφορία του αίματος, εάν δεν μεταβολιστούν και απεκκριθούν αμέσως από τους νεφρούς, το ήπαρ ή τους πνεύμονες. Καθώς εισέρχονται στην συστηματική κυκλοφορία γίνονται λιπόφιλοι, διαπερνούν τις λιπιδικές μεμβράνες και κατανέμονται σε διάφορα τμήματα του οργανισμού. Η απορρόφηση από το δέρμα είναι η δεύτερη πιο σημαντική οδός για την είσοδο του διαλύτη στο σώμα και σε ορισμένες περιπτώσεις θεωρείται περισσότερο σημαντική από την πνευμονική οδό. Οι διαλύτες διαπερνούν τον φραγμό της κερατίνης στιβάδας και επιδρούν στην άμυνά της. Οι παράγοντες που επηρεάζουν την απορρόφηση των διαλυτών από το δέρμα περιλαμβάνουν την ποιότητα και την κατάσταση του δέρματος και τη λιποφιλία του διαλύτη.

Η έκθεση σε διαλύτες μπορεί να προκαλέσει ποικίλες χρόνιες αντιδράσεις, όπως: ηπατοτοξικότητα, νεφροτοξικότητα, αναπαραγωγική τοξικότητα, αιμοποιητική τοξικότητα, νευροτοξικότητα, οφθαλμική τοξικότητα, επιδράσεις στον εγκέφαλο, τους πνεύμονες, την καρδιά και καρκινογένεση. Εκτός από τα παραπάνω, οι διαλύτες επιδρούν και ανοσολογικά, προκαλώντας αλλεργίες και φαίνεται να σχετίζονται με την εμφάνιση αυτοάνοσων νοσημάτων, με τους παθογενετικούς μηχανισμούς να μην είναι ακόμη γνωστοί.

Πίνακας 2: Παραδείγματα επιδράσεων διαλυτών σε διάφορα όργανα και συστήματα οργάνων.

Όργανο-Σύστημα	Διαλύτες	Συμπτώματα
Ήπαρ	Αλογονωμένοι υδρογονάνθρακες (π.χ. τετραχλωράνθρακας, τετραχλωροαιθάνιο, χλωροφόρμιο), αιθανόλη, 1,1,1-τριχλωροαιθάνιο, τριχλωροαιθυλένιο, βρωμοβενζόλιο.	Οξεία νέκρωση, στεάτωση και χρόνια ηπατική κίρρωση.
Νεφρός	Αλογονωμένοι υδρογονάνθρακες (π.χ. τετραχλωράνθρακας), τολουόλιο, διοξάνιο, αιθυλενογλυκόλη, αιθέρες γλυκόλης.	Οξεία σωληνιακή νέκρωση, πειραματικές και σωληνιακές δυσλειτουργίες και παθήσεις (π.χ. λευκωματουρία, πρωτεϊνουρία), πειραματονεφρίτιδα.
Οφθαλμός	Μεθανόλη	Ερεθισμός και βλάβη της όρασης.
Αναπαραγωγικό Σύστημα	Διθειάνθρακας, βενζόλιο, αιθέρες γλυκόλης, νιτροβενζόλιο.	Διαταραχή του εμμηνορρυσιακού κύκλου, μειωμένος αριθμός σπερματοζωαρίων, εμβρυοτοξικές επιδράσεις.
Αιμοποιητικό Σύστημα	Μεταβολίτες βενζολίου (π.χ. βενζοκινόνη, υδροκινόνη).	Καταστολή του μυελού των οστών, μυελοτοξικές επιδράσεις.
Νευρικό Σύστημα	Αιθανόλη, n-εξάνιο, στυρόλιο, τετραχλωροαιθυλένιο.	Περιφερική νευροπάθεια (οίδημα και εκφυλισμός του νευρικού άξονα), απώλεια ευαισθησίας και τενόντιων αντανακλαστικών, μυϊκή ατροφία.

Η έκθεση σε οργανικούς διαλύτες στους εργασιακούς χώρους κατά τη διάρκεια της εγκυμοσύνης έχει συνδεθεί με αυξημένο κίνδυνο σοβαρών εμβρυϊκών ανωμαλιών. Αυτός ο κίνδυνος φαίνεται να είναι υψηλότερος σε γυναίκες που αναφέρουν συμπτώματα που σχετίζονται με την έκθεση σε οργανικούς διαλύτες. Σε εμβρυοτοξικές μελέτες σε πειραματόζωα αρκετοί οργανικοί διαλύτες αποδείχθηκαν τοξικοί και τερατογόνοι.

Υδροκεφαλία, εξεγκεφαλία, σκελετική, καρδιαγγειακή υπολειπόμενη ανάπτυξη, αποτελούν μερικές από τις ανωμαλίες που εντοπίστηκαν.

Ερεθισμοί των δομών του δέρματος και των βλεννογόνων μπορούν επίσης να προκληθούν από τους οργανικούς διαλύτες. Διάφοροι διαλύτες (π.χ. τολουόλιο, ξυλόλιο, βουτανόλη) αποτελούν σημαντικά επαγγελματικά ερεθιστικά, προκαλώντας π.χ. ερεθιστική δερματίτιδα εξ' επαφής. Διαλύτες που έχουν την ικανότητα να διαλύουν τα λιπίδια της κερατίνης στιβάδας, μπορούν να βλάψουν κατ' επέκταση τις ανέπαφες δομές του δέρματος. Μια τυπική δερματίτιδα χαρακτηρίζεται από ξηρότητα, απολέπιση και ραγάδες και συνήθως εντοπίζεται στην περιοχή των χεριών. Συχνά προκαλείται από το χειρισμό προϊόντων μολυσμένων με διαλύτες ή από διαδικασίες καθαρισμού. Ερεθισμός των βλεννογόνων (π.χ. ματιών) προκαλείται συχνά από ατμούς διαλυτών.

Επιδημιολογικά στοιχεία και πειραματικές μελέτες κυρίως για την επαγγελματική έκθεση (δοκιμές *in vitro*, πειράματα πρόκλησης όγκου σε ζώα) έχουν επιβεβαιώσει τη σχέση μεταξύ οργανικών διαλυτών και καρκίνου. Καρκινογόνες ουσίες θεωρούνται οι τοξικές ενώσεις που μπορούν να προκαλέσουν τον σχηματισμό κακοηθών νεοπλασμάτων. Τα καρκινογόνα μπορεί να επιδρούν σε διαφορετικά στάδια της καρκινογένεσης. Ενδέχεται να αλληλεπιδρούν με άλλους παράγοντες και κατ' επέκταση να ενισχύουν την ανάπτυξη ενός υφιστάμενου όγκου. Ουσίες με την παραπάνω δράση χαρακτηρίζονται ως συνκαρκινογόνες. Ένα αποδεδειγμένο καρκινογόνο για τον άνθρωπο είναι το βενζόλιο. Η τοξικότητα του βενζολίου είναι γνωστή από τον 19ο αιώνα όταν αναφέρθηκε για πρώτη φορά η απλαστική αναιμία. Πράγματι, η αιτιολογική σχέση μεταξύ της τοξικότητας του βενζολίου και του μυελού των οστών με τη μορφή αιματοτοξικότητας και καταστολής του μυελού των οστών περιγράφηκε το 1897. Πολύ αργότερα, τεκμηριώθηκε η αιτιώδης συσχέτιση μεταξύ της έκθεσης στο βενζόλιο και στον αυξημένο κίνδυνο εμφάνισης λευχαιμίας.

Παρακάτω, ακολουθεί πίνακας, στον οποίο παρατίθενται μερικοί καρκινογόνοι διαλύτες σύμφωνα με τα διαθέσιμα δεδομένα υγειονομικών αρχών και του Κανονισμού της Ευρωπαϊκής Ένωσης αριθ. 1272/2008.

Πίνακας 3: Καρκινογόνοι οργανικοί διαλύτες

Διαλύτης	Όργανο-Σύστημα	Κατηγορία
Βενζόλιο	Αιμοποιητικό σύστημα	1A
Χλωροαιθάνιο	Μήτρα (τροκτικά)	2
1,2-Διβρωμοαιθάνιο	Πνεύμονας, ρινική κοιλότητα, περιτόναιο, συνδετικός ιστός (τροκτικά)	1B
1,2-Διχλωροαιθάνιο	Εγκέφαλος, λεμφικό και αιμοποιητικό σύστημα, στομάχι, πάγκρεας	1B
2-Νιτροπροπάνιο	Ήπαρ (τροκτικά)	1B
Νιτροβενζόλιο	Πνεύμονας, θυρεοειδής αδένας, ήπαρ, νεφρός, μήτρα (τροκτικά)	2
Φαινόλη	Λεμφικό και αιμοποιητικό σύστημα Αδένας επινεφριδίων, θυρεοειδής αδένας, δέρμα (τροκτικά)	2
Τετραχλωροαιθυλένιο	Οισοφάγος, νεφρός, αιμοποιητικό και λεμφικό σύστημα	1B
Τετραχλωρομεθάνιο	Στόμαχος, ήπαρ, νεφροί, θυρεοειδής αδένας (τροκτικά)	2
Τριχλωροαιθυλένιο	Νεφρός	1B
Χλωροφόρμιο	Στόμαχος, ήπαρ, νεφρός, θυρεοειδής αδένας (τροκτικά)	2
1,2,3-Τριχλωροπροπάνιο	Στοματικός βλεννογόνος, μήτρα ήπαρ, πάγκρεας, νεφρός (τροκτικά)	1B

Ουσία Κατηγορίας 1A: η ουσία είναι γνωστό ότι έχει δυνατότητα καρκινογένεσης στον άνθρωπο με βάση κυρίως στοιχεία που αφορούν τον άνθρωπο. Ουσία Κατηγορίας 1B: η ουσία πιθανολογείται ότι έχει δυνατότητα καρκινογένεσης στον άνθρωπο με βάση κυρίως στοιχεία που αφορούν τα ζώα. Ουσία Κατηγορίας 2: ύποπτη ουσία για καρκινογένεση στον άνθρωπο με βάση περιορισμένα αποδεικτικά στοιχεία που προκύπτουν από μελέτες στον άνθρωπο και/ή στα ζώα, χωρίς όμως να τεκμηριώνουν επαρκώς την ταξινόμηση της ουσίας στην κατηγορία 1A ή 1B.

Η οξεία έκθεση σε υψηλές συγκεντρώσεις συγκεκριμένων διαλυτών επιδρά στο κεντρικό νευρικό σύστημα (ΚΝΣ). Η τοξικότητα των οργανικών διαλυτών αναφορικά με το ΚΝΣ προκαλεί μείζονα ανησυχία λόγω της ταχείας ικανότητας τους να διασχίζουν τον αιματοεγκεφαλικό φραγμό και να εισέρχονται στον εγκέφαλο σε υψηλή συγκέντρωση, επηρεάζοντάς τον αρνητικά. Οι κύριοι οξείς κίνδυνοι για την υγεία προκύπτουν από τις ναρκωτικές επιδράσεις, ορισμένων διαλυτών. Γενικές δυσλειτουργίες του ΚΝΣ μετά από έκθεση σε διαλύτη που παρατηρούνται είναι αρχικά ευφορία και αναστάτωση, οι

υψηλότερες εκθέσεις οδηγούν σε προ-ναρκωτικά συμπτώματα όπως ζάλη, ευφορία, αποπροσανατολισμό, σύγχυση, ναυτία, κεφαλαλγία, έμετος, αταξία, παραισθησία, αυξημένη σιελορροια και ταχυκαρδία. Τα παραπάνω συμπτώματα είναι αναστρέψιμα με το που απομακρυνθούν οι εκάστοτε διαλύτες. Ωστόσο, συνήθως μετά από βραχυπρόθεσμη έκθεση μπορεί να παρατηρηθούν αλλαγές στις γνωστικές ψυχοκινητικές λειτουργίες και στην συμπεριφορά του ατόμου. Τυπικές αλλαγές που έχουν περιγραφεί είναι η παραισθησία, τα οπτικά, ακουστικά ελλείμματα και γνωστικά ελλείμματα (βραχυπρόθεσμη και μακροπρόθεσμη απώλεια μνήμης), η σύγχυση, ο αποπροσανατολισμός, νευρική κατάσταση, ευερεθιστότητα, κατάθλιψη, απάθεια, ψυχαναγκαστική συμπεριφορά) και κινητικές διαταραχές (αδυναμία στα άκρα, ασυντονισμός, κόπωση). Οι οξείες παθήσεις δυσλειτουργίας του ΚΝΣ μπορεί να εμφανίσουν ήπια μέτρια ή σοβαρά συμπτώματα. Η υπερβολική έκθεση μπορεί να οδηγήσει σε σπασμούς, κώμα ακόμη και θάνατο. Οι πιο ευάλωτοι εργαζόμενοι είναι αυτοί που εργάζονται στις βιομηχανίες βαφών με σπρέι, σκαφών, τυπογραφίας, κλωστοϋφαντουργίας, πλαστικών, γεωργικών, φαρμακευτικών προϊόντων και καλλυντικών. Μερικά παραδείγματα οργανικών διαλυτών που επηρεάζουν το Κεντρικό Νευρικό Σύστημα είναι: τριχλωροαιθυλένιο, τολουόλιο, φθοροθύλιο, βενζυλοχλωρίδιο.

Για την αξιολόγηση του παράγοντα κινδύνου και της σοβαρότητας των επιπτώσεων της έκθεσης σε διαλύτες πρέπει να συνυπολογιστούν οι εξής παράγοντες: η χρονική διάρκεια της έκθεσης, η συγκέντρωση του διαλύτη, ο ίδιος ο διαλύτης και τις ιδιότητές του, τα μέτρα ασφαλείας και οι συνθήκες εργασίας και γενική κατάσταση της υγείας του ανθρώπου που εκτίθεται. [5,6,9,13,18,19,20,21,22,23,24]

2.4.1. ΕΥΦΛΕΚΤΟΤΗΤΑ ΔΙΑΛΥΤΩΝ

Οι οργανικοί διαλύτες χαρακτηρίζονται από πτητικότητα και ευφλεκτότητα. Έχουν την δυνατότητα να παράγουν ατμούς, οι οποίοι μόλις αναμιχθούν με τον αέρα της ατμόσφαιρας δημιουργούν ένα εύφλεκτο μίγμα, το οποίο με τη σειρά του έχει την ικανότητα να αναφλέγεται ή να εκρήγνυται υπό συγκεκριμένες συνθήκες, θέτοντας σε κίνδυνο την ασφάλεια των εργαζομένων. Η ευφλεκτότητα των οργανικών διαλυτών έχει κριθεί επικίνδυνη λόγω ατυχημάτων πυρκαγιάς. Το σημείο ανάφλεξης (flash point) αποτελεί την πιο σημαντική παράμετρο που χρησιμοποιείται για τον χαρακτηρισμό του κινδύνου πυρκαγιάς και έκρηξης υγρών. Ορίζεται ως η χαμηλότερη θερμοκρασία στην οποία με εφαρμογή θερμότητας προκαλείται ανάφλεξη του μίγματος ατμού/αέρα ενός

δείγματος κάτω από συγκεκριμένες συνθήκες. Κατά κανόνα, όσο χαμηλότερο είναι το σημείο ανάφλεξης μίας υγρής ουσίας, τόσο αυξάνεται ο κίνδυνος πρόκλησης έκρηξης ή πυρκαγιάς. Μερικά παραδείγματα πολύ εύφλεκτων οργανικών διαλυτών είναι τα εξής: κ-εξάνιο, αιθανόλη, μεθανόλη, ακετόνη, πετρελαϊκός αιθέρας, οξικός αιθυλεστέρας, τολουόλιο (σημείο ανάφλεξης < 23°C).

Εκτός από την ανάφλεξη υφίσταται και η δυνατότητα αυτανάφλεξης. Σε αυτήν την περίπτωση ορίζεται το σημείο αυτανάφλεξης (autoignition point), ως η χαμηλότερη θερμοκρασία στην οποία προκαλείται έκρηξη του μίγματος ατμών, χωρίς την εφαρμογή κάποιας πηγής θερμότητας (π.χ. σπινθήρα ή φλόγας). Η θερμοκρασία αυτανάφλεξης εξαρτάται από τη χημική δομή του διαλύτη τις φυσικές του ιδιότητες, τη σύνθεση του μίγματος ατμού/αέρα που δημιουργείται, τη συγκέντρωση οξυγόνου, τη πίεση, το σχήμα το μέγεθος, το υλικό του δοχείου στο οποίο είναι αποθηκευμένος ο διαλύτης. [5,25,26,27,28]

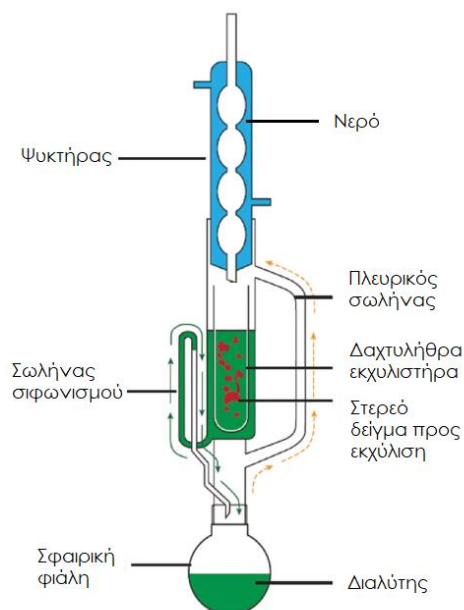
2.5. ΕΚΧΥΛΙΣΤΙΚΕΣ ΔΙΕΡΓΑΣΙΕΣ ΑΠΟΜΟΝΩΣΗΣ ΦΥΣΙΚΩΝ ΠΡΩΤΩΝ ΥΛΩΝ ΜΕ ΚΛΑΣΣΙΚΟΥΣ ΟΡΓΑΝΙΚΟΥΣ ΔΙΑΛΥΤΕΣ ΓΙΑ ΤΗΝ ΚΟΣΜΗΤΟΛΟΓΙΑ

Μια από τις πιο σημαντικές διεργασίες στις οποίες συμμετέχουν οι διαλύτες είναι οι εκχυλιστικές. Η διαδικασία της εκχύλισης αποτελεί μια κοινή μέθοδο που εφαρμόζεται στην κοσμητολογία για την απομόνωση επιθυμητών φυσικών πρώτων υλών. Οι τεχνικές εκχύλισης υγρού-στερεού (Solid-Liquid Extraction) χρησιμοποιούνται ευρέως για την παραλαβή ουσιών και εκχυλισμάτων από φυτικά στερεά υποστρώματα. Μερικές συμβατικές τεχνικές, όπου χρησιμοποιούνται οργανικοί διαλύτες (όπως βουτάνιο, προπένιο, μεθανόλη, αιθανόλη, ακετόνη, πετρελαϊκός αιθέρας, οξικός αιθυλεστέρας κλπ.), για την επίτευξη του παραπάνω σκοπού είναι: 1) η εκχύλιση με συσκευή Soxhlet, 2) η εμβροχή (maceration), 3) η εξίκμαση (percolation).

2.5.1. ΕΚΧΥΛΙΣΗ ΜΕ ΣΥΣΚΕΥΗ SOXHLET

Η εκχύλιση με συσκευή Soxhlet αποτελεί μια από τις παλαιότερες και συχνότερες χρησιμοποιούμενες διεργασίες. Ο χημικός Franz Ritter Von Soxhlet ήταν ο πρώτος που πρότεινε τη χρήση της συγκεκριμένης συσκευής για την εκχύλιση λιπιδίων. Μετά την ανακάλυψή της (1879) η εκχύλιση με συσκευή Soxhlet έχει εξελιχθεί, είναι μια απλή και

αποτελεσματική διαδικασία, η οποία εφαρμόζεται σε πληθώρα αναλύσεων. Χρησιμοποιείται ευρέως για την απομόνωση βιοδραστικών ενώσεων, φυσικής προέλευσης, αλλά και ως πρότυπο αναφοράς της απόδοσης και αποτελεσματικότητας νέων εναλλακτικών τεχνικών. Μια πειραματική συσκευή Soxhlet (*Εικόνα 4*) αποτελείται από μια σφαιρική φιάλη, στην οποία εισάγεται ο διαλύτης, τον εκχυλιστήρα που περιέχει το υλικό προς εκχύλιση και τον ψυκτήρα. Μια τυπική διαδικασία εκχύλισης με συσκευή Soxhlet περιλαμβάνει τα εξής βήματα: αρχικά, το δείγμα προς εκχύλιση τοποθετείται σε διηθητικό χαρτί στην δαχτυλήθρα. Στην συνέχεια, η σφαιρική φιάλη του διαλύτη θερμαίνεται και οι ατμοί που παράγονται, αφού διέλθουν από τον ψυκτήρα και υγροποιηθούν καταλήγουν στον θάλαμο εκχύλισης, όπου βρίσκεται το δείγμα, εκχυλίζοντας συγκεκριμένη ποσότητά του. Μόλις, πληρωθεί η στάθμη του θαλάμου εκχύλισης (στο ύψος του πλευρικού σωλήνα) από τον διαλύτη, υφίσταται σιφωνισμός και το εκχύλισμα επαναρρέει στη φιάλη. Ο διαχωρισμός της διαλυμένης ουσίας από τον διαλύτη γίνεται στη φιάλη, στην οποία οι διαλυμένες ουσίες παραμένουν ενώ ο διαλύτης επιστρέφει στην φύσιγγα που βρίσκεται το δείγμα. Η διαδικασία επαναλαμβάνεται μέχρις ότου να επιτευχθεί πλήρης εκχύλιση του δείγματος. Η παραπάνω τεχνική είναι απλή στη χρήση και παρέχει την δυνατότητα απομόνωσης ενός ευρέος φάσματος ενώσεων. Ωστόσο, είναι μια χρονοβόρα διαδικασία (χρόνος εκχύλισης έως 48 ώρες), απαιτεί την χρήση μεγάλων ποσοτήτων υγρών οργανικών διαλυτών, που πιθανόν ορισμένοι από αυτούς να είναι εύφλεκτοι και επικίνδυνοι. Παράγει μεγάλους όγκους αποβλήτων διαλυτών, που χρειάζονται διαχείριση και υφίστανται πιθανές τοξικές εκπομπές από την θέρμανση του διαλύτη. Δεν είναι ιδιαίτερα εκλεκτική, καθώς η εκλεκτικότητα εξαρτάται από την εκλεκτικότητα του διαλύτη. Τέλος, σε εκχυλίσεις μεγάλης διάρκειας, οι ουσίες που αναλύονται, λόγω παρατεταμένης θέρμανσης υπάρχει πιθανότητα να αποσυντεθούν. Τα παραπάνω ζητήματα την καθιστούν λιγότερο επιθυμητή στην εκχύλιση φυσικών πρώτων υλών, καθώς δεν πληροί τα κριτήρια για να θεωρηθεί μια φιλική προς το περιβάλλον διεργασία και γι' αυτό αναπτύσσονται ολοένα και περισσότερες νέες εναλλακτικές τεχνικές. [29,30,31,32,41]

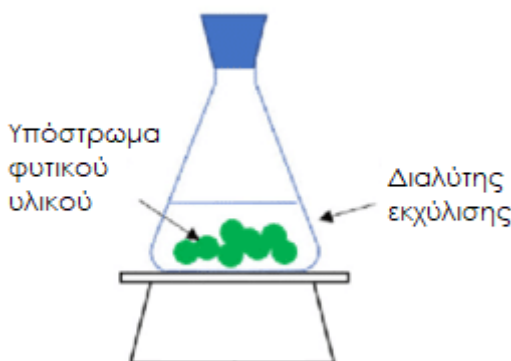


Εικόνα 4: Εκχυλιστική συσκευή Soxhlet. ^[33]

2.5.2. EMBROXH (MACERATION)

Η εμβροχή αποτελεί μία παραδοσιακή, παλιά τεχνική για την παραλαβή εκχυλισμάτων. Για να πραγματοποιηθεί η εκχύλιση αρχικά τεμαχίζεται και κονιοποιείται το φυτικό υλικό σε μικρά σωματίδια, ώστε να αυξηθεί η επιφάνειά του και να αναμειχθεί σωστά με τον διαλύτη. Στη συνέχεια τοποθετείται, σε πωματισμένο δοχείο ή φιάλη και προστίθεται ο κατάλληλος διαλύτης. Το στερεό φυτικό υλικό εμποτίζεται από τον διαλύτη, αφήνεται για καθορισμένο χρόνο, σε θερμοκρασία δωματίου, όπου μπορεί επίσης να ανακινείται ανά τακτά χρονικά διαστήματα. Μετά το πέρας του χρόνου που έχει οριστεί, το υγρό διηθείται από το στερεό φυτικό υπόλειμμα, με το τελευταίο να υφίσταται μηχανική πίεση, ώστε να ανακτηθεί το υπόλοιπο υγρό. Τα υγρά που συλλέχθηκαν από τη διήθηση και την μηχανική πίεση του στερεού φυτικού υπολείμματος αναμιγνύονται και διαχωρίζονται τελικά με διήθηση ή καθίζηση, για να απομακρυνθούν τυχόν ανεπιθύμητες ουσίες. Ο διαλύτης μπορεί επίσης, να προστεθεί ξανά στο φυτικό υλικό προς εκχύλιση και να επαναληφθεί η διαδικασία μέχρις ότου διαλυτοποιηθούν πλήρως όλες οι βιοδραστικές ενώσεις του δείγματος. Η διαδικασία της εμβροχής είναι μια εύελικτη τεχνική, η οποία επιτρέπει την απομόνωση θερμοευαίσθητων ουσιών, καθώς δεν απαιτείται θέρμανση του φυτικού υλικού, ενώ η απόδοση επίσης να αυξηθεί αν συμπεριληφθούν τεχνικές ανάδευσης.

Ωστόσο, σήμερα θεωρείται μια σχετικά παρωχημένη διεργασία, καθώς είναι μια χρονοβόρα, εξαντλητική και δαπανηρή μέθοδος, διότι η επαναλαμβανόμενη διήθηση που απαιτεί η μέθοδος οδηγεί σε σημαντικές απώλειες διαλυτών. Συμπληρωματικά η λιπαρή αίσθηση, που χαρακτηρίζουν τα παραλαμβανόμενα εκχυλίσματα, εξαιτίας των λιπαρών διαλυτών που χρησιμοποιούνται, που συνθέτουν τα σύγχρονα καταναλωτικά δεν είναι αρεστά καθώς προτιμώνται εκείνα με ελαφριά και ανάλαφρη σύσταση. [34,35,36,37,38,39,41]

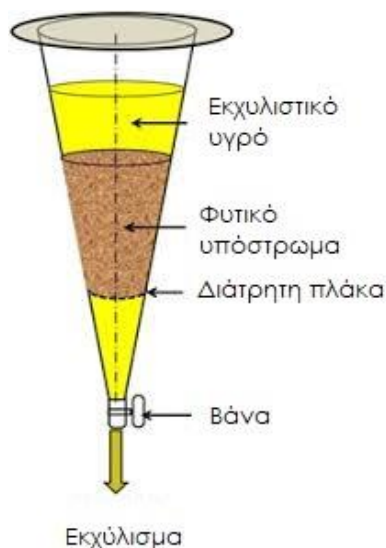


Εικόνα 5: Εμβροχή. ^[40]

2.5.3. ΕΞΙΚΜΑΣΗ (PERCOLATION)

Η τεχνική της εξίκμασης είναι περισσότερο αποτελεσματική από αυτή της εμβροχής, καθώς είναι μια συνεχόμενη διεργασία, όπου ο κορεσμένος από τα εκχυλισμένα συστατικά διαλύτης αναπληρώνεται συνεχώς από νέο. Χρησιμοποιείται συχνά για την απομόνωση βιοδραστικών ενώσεων για την παρασκευή βαμμάτων και εκχυλισμάτων. Η διεργασία πραγματοποιείται σε έναν ειδικό εκχυλιστήρα, στενού, κωνικού σχήματος με ανοίγματα στις δύο του άκρες, τον εξικμαστήρα (percolator). Το στερεό φυτικό υλικό στοιβάζεται σε στήλη του εξικμαστήρα, από την οποία διέρχεται ορισμένη ποσότητα διαλύτη και το διαβρέχει. Το φυτικό υλικό και ο διαλύτης αφήνονται στον εξικμαστήρα, αφού έχει πωματιστεί το πάνω μέρος του, για μερικές ώρες (συνήθως περίπου για 4 ώρες). Μετά το πέρας των μερικών ωρών, προστίθεται επιπλέον διαλύτης, σχηματίζοντας ένα στρώμα πάνω από τη βιομάζα, επιτρέποντας την επαναβροχή της, η οποία διαρκεί έως και 24 ώρες. Στην συνέχεια, ανοίγει η στρόφιγγα του εξικμαστήρα, που βρίσκεται στη βάση του και το υγρό/ σύγκριμα ρέει σταδιακά. Επιπλέον διαλύτης προστίθεται ξανά μέχρις ότου ο εξικμαστήρας υπολογίσει τα τρία τέταρτα του όγκου του τελικού προϊόντος. Το νέο σύγκριμα που προκύπτει υφίσταται μηχανική πίεση. Η έκλουση του φυτικού υλικού από

τον διαλύτη και η μηχανική πίεση του μπορούν να επαναληφθούν έως 3 φορές. Για να παραληφθεί το τελικό εκχύλισμα, οι ανεπιθύμητες ουσίες και ο διαλύτης διαχωρίζονται από τις αντίστοιχες επιθυμητές με διήθηση ή απόχυση. [31,36,37,38,41]

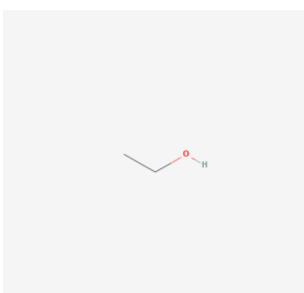


Εικόνα 6: Εξίκμαση. [42]

2.6. ΧΡΗΣΗ ΟΡΓΑΝΙΚΩΝ ΔΙΑΛΥΤΩΝ ΩΣ ΣΥΣΤΑΤΙΚΩΝ ΕΤΟΙΜΩΝ ΚΑΛΛΥΝΤΙΚΩΝ ΠΡΟΙΟΝΤΩΝ

Ποικίλα καλλυντικά προϊόντα μπορούν να περιέχουν οργανικούς διαλύτες, καθώς αποτελούν απαραίτητα συστατικά για τη σύνθεση του τελικού προϊόντος. Μερικά παραδείγματα οργανικών διαλυτών παρατίθενται παρακάτω.

2.6.1. ΑΙΘΑΝΟΛΗ

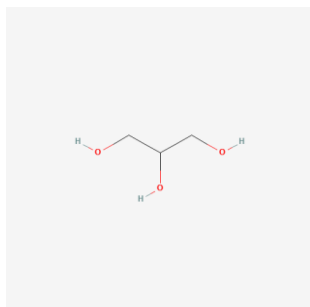


Εικόνα 7: Χημική δομή αιθανόλης. [45]

Η αιθανόλη είναι ένα διαυγές άχρωμο υγρό με χαρακτηριστική οσμή. Η χρήση της δεν περιορίζεται μόνο σε ορισμένα τρόφιμα και αλκοολούχα ποτά, αλλά βρίσκει ευρεία εφαρμογή σε καλλυντικά προϊόντα. Για να χρησιμοποιηθεί σε καλλυντικά, η αιθανόλη είναι απαραίτητο να μετουσιωθεί, με σκοπό να απομακρυνθεί η δυσάρεστη χαρακτηριστική οσμή της. Ως

μετουσιωτικά λειτουργούν μικρές συγκεντρώσεις διαφόρων ουσιών όπως: φθαλικός διαιθυλεστεράς, μεθανόλη, ισοπροπανόλη. Η αιθανόλη χαρακτηρίζεται από στυπτικές και απολιπαντικές ιδιότητες και βρίσκει εφαρμογή σε αλκοολουδατικά διαλύματα που συνθέτουν αντίστοιχα τις αλκοολουδατικές λοσιόν. Οι λοσιόν προσώπου περιέχουν διάλυμα αιθανόλης σε νερό περιεκτικότητας περίπου 15-25%. Κατ' επέκταση με τις παραπάνω ιδιότητες που διαθέτει η αιθανόλη μπορεί να χρησιμοποιηθεί σε προϊόντα που προορίζονται για λιπαρά, με τάσεις ακμής ή ακνεϊκά δέρματα, με σκοπό τον καθαρισμό και τη ρύθμιση της λιπαρότητας και σμηγματόρροιας. Βρίσκει επιπλέον εφαρμογή σε προϊόντα-λοσιόν που χρησιμοποιούνται μετά από τεχνικές αποτρίχωσης. Καθώς οι αρωματικές ουσίες διαλύονται στην αιθανόλη, αυτή χρησιμοποιείται και σε αρωματικά προϊόντα, της οποίας η συγκέντρωση μπορεί να ανέλθει στο 85%. Ιδανικά σε κρέμες ή γαλακτώματα η συγκέντρωση της αιθανόλης βρίσκεται περίπου μέχρι το 10%. Παλαιότερα η αιθανόλη ανευρισκόταν ως συστατικό στα αποσμητικά και αντιδρωτικά προϊόντα, αλλά ο ερεθισμός και η ξηρότητα που μπορεί να προκαλέσει σε ορισμένες περιπτώσεις, έχουν περιορίσει τη χρήση της. Χρησιμοποιείται επίσης σε προϊόντα περιποίησης μαλλιών για τη διατήρηση του χτενίσματος, ενώ σε υψηλές συγκεντρώσεις έχει αντισηπτικές ιδιότητες. Τέλος, λόγω της πτητικότητας της αιθανόλης μπορεί να προσδώσει αίσθημα δροσιάς στα προϊόντα που εφαρμόζεται. ^[43,44,45,46]

2.6.2. ΓΛΥΚΕΡΙΝΗ

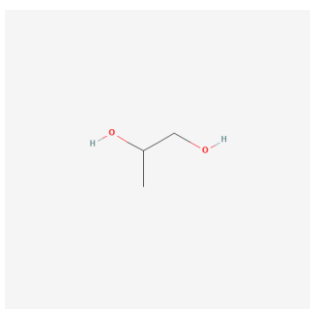


Εικόνα 8: Χημική δομή γλυκερίνης.^[47]

Η γλυκερίνη (1,2,3-προπανοτριόλη) αποτελεί την πιο απλή τρισθενή αλκοόλη και είναι ένα διαυγές, παχύρευστο, άχρωμο έως καφέ χρωματισμένο υγρό, με μια ελαφρά χαρακτηριστική οσμή. Η γλυκερίνη είναι ένα υγροσκοπικό υγρό, δηλαδή, έχει την δυνατότητα να απορροφά την υγρασία από την ατμόσφαιρα και να την συγκρατεί στην επιδερμίδα. Μπορεί να χρησιμοποιηθεί στην πλειοψηφία των καλλυντικών προσώπου και σώματος όπως κρέμες, λοσιόν, προϊόντα καθαρισμού, προσδίδοντας σε αυτά ενυδατικές ιδιότητες, καθιστώντας το δέρμα ενυδατωμένο και ελαστικό. Η γλυκερίνη χρησιμοποιείται, επίσης, ως γαλακτωματοποιητής για την παρασκευή γαλακτωμάτων, καθώς συμβάλλει στην ανάμειξη των συστατικών και την διατήρηση της ομοιόμορφης κατανομής τους. Ωστόσο, όταν χρησιμοποιείται σε μεγάλες συγκεντρώσεις (> 30%) και υφίσταται ταυτόχρονα χαμηλή σχετική υγρασία στο περιβάλλον, μπορεί και απορροφά

υγρασία από τις κατώτερες στιβάδες της επιδερμίδας ή/ και του χορίου και οδηγεί στην αφυδάτωση και ξήρανση του δέρματος. Συμπληρωματικά, η γλυκερίνη μπορεί να χρησιμοποιηθεί ώστε να αποτρέψει την ξήρανση και τον σχηματισμό κρούστας στην επιφάνεια των προϊόντων εξαιτίας της απώλειας νερού. Τέλος, σε υψηλές συγκεντρώσεις, οι οποίες, βέβαια, δεν συναντώνται στις συνθέσεις των καλλυντικών διαθέτει αντιβακτηριδιακές ιδιότητες. [43,46,47,48]

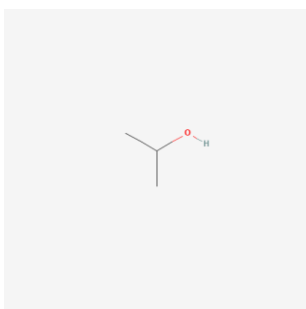
2.6.3. ΠΡΟΠΥΛΕΝΟΓΛΥΚΟΛΗ



Εικόνα 9: Χημική δομή προπυλενογλυκόλης.^[49]

Η προπυλενογλυκόλη (1,2-προπανοδιόλη) είναι ένα διαυγές, άχρωμο, άοσμο και παχύρρευστο, με υγροσκοπικές ιδιότητες υγρό. Χρησιμοποιείται ως ενυδατική ουσία σε ποικίλες καλλυντικοτεχνικές μορφές όπως: κρέμες, λοσιόν, προϊόντα καθαρισμού, στοματικά διαλύματα οδοντόκρεμες κλπ., ενυδατώνοντας το δέρμα, χωρίς να του προσδίδουν κολλώδη υφή. Η προπυλενογλυκόλη είναι υγραντική ουσία όπως η γλυκερίνη, απορροφά υγρασία από την ατμόσφαιρα και την συγκρατεί στην επιδερμίδα εισχωρώντας τελικά σε κατώτερες στιβάδες. Εμποδίζει επίσης την ξήρανση των προϊόντων, με ένα κοινό παράδειγμα να αποτελεί η mascara. Δρα ως πλαστικοποιητής σε μάσκες προσώπου. Προστιθέμενη σε υψηλές συγκεντρώσεις (> 15-20%) διαθέτει μικροβιακές ιδιότητες. Συμπληρωματικά μπορεί να διαλύει συντηρητικά όπως τα αλκυλοπαραβένια ενισχύοντας την δράση τους στα τελικά προϊόντα. Ωστόσο, σε ορισμένες περιπτώσεις η χρήση της προπυλενογλυκόλης σε συγκεντρώσεις μικρότερες του 10% μπορεί να ερεθίσει και ευαισθητοποιήσει το δέρμα, προκαλώντας ευαισθητοποίηση, ερεθιστική, αλλεργική δερματίτιδα ή κνίδωση. [43,46,48,49]

2.6.4. ΙΣΟΠΡΟΠΥΛΙΚΗ ΑΛΚΟΟΛΗ



Εικόνα 10: Χημική δομή ισοπροπυλικής αλκοόλης.^[50]

Η ισοπροπυλική αλκοόλη (2-προπανόλη) είναι ένα πτητικό, άχρωμο, διαυγές υγρό με έντονη χαρακτηριστική οσμή. Χρησιμοποιείται σε πληθώρα καλλυντικών προϊόντων όπως: λοσιόν μετά από τεχνικές αποτρίχωσης, καθαρισμού, προϊόντα ψιμυθίωσης, καθώς και προϊόντα περιποίησης νυχιών, μαλλιών και δέρματος γενικότερα. Χαρακτηρίζεται από στυπτικές,

αντιβακτηριδιακές, αντισηπτικές ιδιότητες. Δρα, επίσης στα γαλακτώματα ως αντιαφριστικός παράγοντας και ρυθμιστής του ιξώδους. [46,50,51]

2.6.5. ΚΗΤΟΣΤΕΡΥΛΙΚΗ ΑΛΚΟΟΛΗ

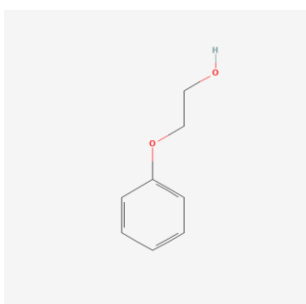


Εικόνα 11: Χημική δομή κητοστερυλικής αλκοόλης.^[53]

Η κητοστερυλική αλκοόλη είναι ένα κηρώδες, λιπαρό, λευκό στερεό με ήπια οσμή σαπουνιού. Στην πραγματικότητα αποτελεί μίγμα άλλων αλκοολών όπως κητυλική, μυριστική αλκοόλη, το οποίο απαντάται σε μικρές ποσότητες στη φύση σε φυτά και ζώα. Χρησιμοποιείται ευρέως σε καλλυντικά προϊόντα, ειδικά σε λοσιόν και κρέμες περιποίησης προσώπου και σώματος.

Συμπληρωματικά, δρα ως επιφανειοδραστική ουσία, O/W γαλακτωματοποιητής, σταθεροποιητής γαλακτωμάτων, ρυθμιστής ιξώδους και ω ενισχυτής και σταθεροποιητής του αφρού όταν εφαρμόζεται σε καθαριστικά προϊόντα. [43,46,52,53]

2.6.6. 2-ΦΑΙΝΟΞΥΑΙΘΑΝΟΛΗ

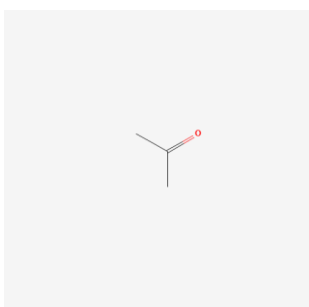


Εικόνα 12: Χημική δομή φαινοξυαιθανόλης.^[55]

Η φαινοξυαιθανόλη είναι ένα λιπαρό, διαυγές, άχρωμο υγρό με χαρακτηριστική ευχάριστη οσμή που παρομοιάζεται με αυτή του τριαντάφυλλου. Διαθέτει αντιμικροβιακές ιδιότητες και χρησιμοποιείται ως συντηρητικό εναντίον της ανάπτυξης των μυκήτων, ζυμομυκήτων και βακτηρίων, η παρουσία των οποίων μπορεί να αλλοιώσει καλλυντικό προϊόν. Εφαρμόζεται σε πληθώρα προϊόντων, εκπλενόμενων και μη, όπως, καθαριστικά προϊόντα, κρέμες, λοσιόν, αρώματα, προϊόντα ψιμυθίωσης κλπ.

Έχει επίσης την δυνατότητα να συνδυαστεί με άλλα συντηρητικά όπως τα αλκυλοπαραβένια ενισχύοντας την δραστηρότητα τους εναντίον συγκεκριμένων μικροοργανισμών. [43,54,55]

2.6.7. ΑΚΕΤΟΝΗ



Εικόνα 13: Χημική δομή ακετόνης.^[57]

Η ακετόνη (2-προπανόνη) είναι ένα διαυγές, άχρωμο, υγρό με χαρακτηριστική οσμή. Χρησιμοποιείται ευρέως ως διαλυτικό μέσο σε προϊόντα περιποίησης νυχιών όπως τα βερνίκια και τα αφαιρετικά αυτών. Είναι ένας οικονομικός διαλύτης, με μικρό ιξώδες και μοριακό βάρος, όπου στην περίπτωση των αφαιρετικών βερνικιών, οι παραπάνω ιδιότητες του επιτρέπουν να διεισδύει ταχέως στο στρώμα του εφαρμοσμένου βερνικιού και να αφαιρεί. Η ακετόνη είναι πτητική και όταν απελευθερωθεί στην ατμόσφαιρα υπάρχει η πιθανότητα να προκαλέσει συμπτώματα ζάλης. Η χαρακτηριστική οσμή που διαθέτει σε συνδυασμό με την πρόκληση ξηρότητας και ερεθισμού του δέρματος, των νυχιών και των οφθαλμών δεν την καθιστούν τον καταλληλότερο διαλύτη και γι αυτό αναζητούνται εναλλακτικές λύσεις. Γενικά, η ακετόνη μπορεί, επίσης να αποτελέσει συστατικό προϊόντων περιποίησης μαλλιών και αρωμάτων.^[56,57,58,60]

2.6.8. ΑΛΛΑ ΠΑΡΑΔΕΙΓΜΑΤΑ

Κοινοί συμβατικοί διαλύτες που χρησιμοποιούνταν κατά κόρων στο παρελθόν είναι το χλωροφόρμιο, βενζόλιο και τα παράγωγα του τολουολίου. Τα παραπάνω έβρισκαν εφαρμογή σε τριχοβαφές και βερνίκια νυχιών. Εξαιτίας, ωστόσο της τοξικής τους δράσης, βάσει του Παραρτήματος II του Κανονισμού της Ευρωπαϊκής Ένωσης αριθ. 1223/2009, η χρήση τους στα καλλυντικά προϊόντα έχει απαγορευθεί.^[61]

2.7. ΚΑΛΛΥΝΤΙΚΟΤΕΧΝΙΚΕΣ ΜΟΡΦΕΣ ΠΟΥ ΠΕΡΙΕΧΟΥΝ ΣΥΜΒΑΤΙΚΟΥΣ ΟΡΓΑΝΙΚΟΥΣ ΔΙΑΛΥΤΕΣ

- Αρωματικά προϊόντα (αρώματα, κολόνιες)
- Οποιαδήποτε καλλυντικοτεχνική μορφή που περιέχει άρωμα
- Βερνίκια νυχιών
- Αφαιρετικά βερνικιών νυχιών
- Προϊόντα περιποίησης νυχιών και παρωνυχιών
- Αλκοολυδατικές τονωτικές και στυπτικές λοσιόν
- Προϊόντα περιποίησης μαλλιών (γέλες, εκνεφώματα)
- Τριχοβαφές
- Προϊόντα καθαρισμού
- Προϊόντα περιποίησης δοντιών και στοματικής κοιλότητας (οδοντόκρεμες, στοματικά διαλύματα)
- Κρέμες, λοσιόν, προϊόντα ψιμυθίωσης ματιών όπως mascara

ΕΝΟΤΗΤΑ 3

3.1. ΠΡΑΣΙΝΗ ΧΗΜΕΙΑ

3.1.1. ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Η Χημεία, είναι η επιστήμη που μελετά τα δομικά συστατικά της ύλης και τον τρόπο αλληλεπίδρασης αυτών, αποτελώντας έναν επιστημονικό κλάδο που αδιαμφισβήτητα έχει προσφέρει σε πολυάριθμους τομείς στη σύγχρονη κοινωνία. Έχει συμβάλει στη θεραπεία ασθενειών, ανακαλύπτοντας και βελτιώνοντας φάρμακα, συντέλεσε στην προστασία των καλλιεργειών, μέσω της δημιουργίας και ανάπτυξης υλικών έχει συνεισφέρει μεταξύ άλλων στον κατασκευαστικό κλάδο, στέγαση, μεταφορές, επικοινωνίες, βελτιώνοντας σημαντικά το επίπεδο της ποιότητας ζωής των ανθρώπων. Παρά τα αξιοσημείωτα επιτεύγματα και την εξέλιξη της βιομηχανίας, στα πλαίσια της χρήσης νέων συνθετικών χημικών ουσιών προκλήθηκαν σημαντικές αρνητικές συνέπειες στον άνθρωπο και το περιβάλλον. Μέχρι τα μέσα του 20ου αιώνα, ορισμένες από τις μακροπρόθεσμες αρνητικές επιπτώσεις αυτών των εξελίξεων δεν μπορούσαν να αγνοηθούν. Η ρύπανση της ατμόσφαιρας, ως συνέπεια της ανθρωπογενούς δραστηριότητας οφείλεται για την κλιματική αλλαγή και τα ακραία καιρικά φαινόμενα που παρατηρούνται σήμερα. Συμπληρωματικά, τα απορρίμματα και τα απόβλητα, η υποβάθμιση του υδάτινου και του δασικού πλούτου, η εξάντληση των μη ανανεώσιμων ενεργειακών πηγών, η υπέρμετρη κατανάλωση ενέργειας, αποτελούν μερικά από τα σύγχρονα περιβαλλοντικά ζητήματα. Κρίσιμης σημασίας ωστόσο, αποτελεί και ο κίνδυνος που ενέχει η χρήση και διάθεση ορισμένων χημικών ουσιών με τοξική δράση που αποδεδειγμένα πλέον οφείλονται για δυσμενείς καταστάσεις της ανθρώπινης υγείας. Η υιοθέτηση ενός περισσότερο βιώσιμου τρόπου ζωής και ανάπτυξης καθίσταται παραπάνω από αναγκαία για την προστασία της υγείας αλλά και της βιωσιμότητας των οικοσυστημάτων του πλανήτη. Η έννοια της Πράσινης Χημείας αναπτύχθηκε ως μια φυσική εξέλιξη των πρωτοβουλιών πρόληψης των παραπάνω. Όσον αφορά την καλλυντική βιομηχανία, το πεδίο της Πράσινης Χημείας βαθμιαία βρίσκει σημαντική εφαρμογή. Η αύξηση της ζήτησης των καταναλωτών για προϊόντα φιλικά προς το περιβάλλον και για μη συνθετικής προέλευσης συστατικά, έχει ωθήσει τις εταιρείες παραγωγής να υιοθετήσουν πιο «πράσινες» χημικές πρωτοβουλίες μειώνοντας ταυτόχρονα τον περιβαλλοντικό αντίκτυπο. [62,63,64]

3.1.2. ΙΣΤΟΡΙΚΗ ΑΝΑΔΡΟΜΗ

3.1.2.1. ΔΕΚΑΕΤΙΑ ΤΟΥ 1960

Το 1962, η Rachel Carson εκδίδει το επιστημονικό βιβλίο *Silent Spring*. (*Σιωπηλή Άνοιξη*). Το περιεχόμενο του βιβλίου σχετίζεται με την παρουσίαση των βλαπτικών και καταστροφικών αντίκτυπων ορισμένων χημικών ενώσεων στα τοπικά οικοσυστήματα και γενικότερα στο περιβάλλον. Το βιβλίο αφύπνισε τον επιστημονικό κόσμο της εποχής και αποτέλεσε θεμέλιο λίθο για την ανάπτυξη του σύγχρονου περιβαλλοντικού κινήματος. Μετά το πέρας μίας πενταετίας, το Κογκρέσο αναγνωρίζει τη βαρύτητα του περιβαλλοντικού ζητήματος και ψηφίζει τον Νόμο για την Εθνική Περιβαλλοντική Πολιτική, θέτοντας ως στόχο την ανάπτυξη και τη διαφύλαξη συνθηκών, υπό τις οποίες περιβάλλον και άνθρωπος μπορούν να συνυπάρχουν αρμονικά.

3.1.2.2. ΔΕΚΑΕΤΙΑ ΤΟΥ 1970

Η Υπηρεσία Προστασίας του Περιβάλλοντος των Ηνωμένων Πολιτειών ιδρύεται το 1970. Θεσμοθετεί και εφαρμόζει ένα σύνολο ρυθμιστικών κανόνων και νομοθεσιών σε μια προσπάθεια να μετριάσει τις περιβαλλοντικές συνέπειες της ρύπανσης. Η απαγόρευση της χρήσης διχλωροδιφαινυλοτριχλωροαιθανίου (DDT) και άλλων χημικών φυτοφαρμάκων, αποτέλεσε την πρώτη, σημαντική απόφαση που έλαβε η Υπηρεσία.

3.1.2.3. ΔΕΚΑΕΤΙΑ ΤΟΥ 1980

Μέχρι τη δεκαετία του 1980, η αντιμετώπιση της περιβαλλοντικής ρύπανσης και χρήσης και συσσώρευσης τοξικών ουσιών αποτελούσε το κύριο ερευνητικό ενδιαφέρον της χημικής βιομηχανίας και της Υπηρεσία Προστασίας Περιβάλλοντος των ΗΠΑ. Οι επιστήμονες της εποχής αυτής απέκτησαν περιβαλλοντική συνείδηση και η διερεύνηση τακτικών πρόληψης της περιβαλλοντικής ρύπανσης ήταν γεγονός. Οι επικεφαλής χημικοί επιστήμονες του κλάδου ξεκίνησαν διεθνείς συζητήσεις για την διαχείριση των περιβαλλοντικών ζητημάτων και την αναζήτηση προληπτικών λύσεων. Το 1988 ιδρύθηκε το Γραφείο Πρόληψης Ρύπανσης και Τοξικών, με σκοπό να συνεισφέρει στην επίτευξη των παραπάνω περιβαλλοντικών επιδιώξεων.

3.1.2.4. ΔΕΚΑΕΤΙΑ ΤΟΥ 1990

Η δεκαετία του 1990 αποτέλεσε σταθμός για την Πράσινη Χημεία, καθώς η πρόληψη της ρύπανσης ως στρατηγική αναγνωρίστηκε, έγινε ευρέως αποδεκτή και η Πράσινη Χημεία, καθιερώθηκε ως ένας αξιοσέβαστος και θεμιτός επιστημονικός τομέας. Το 1990 θεσπίστηκε ο νόμος της ρύθμισης της περιβαλλοντικής ρύπανσης, με επακόλουθη

συνέπεια την θεώρηση πως η πρόληψη της ρύπανσης αποτελεί την πιο αποδοτική προσέγγιση για την επίλυση των περιβαλλοντικών ζητημάτων. Το 1994 στο Σικάγο έλαβε χώρα το πρώτο Συμπόσιο με τίτλο «Benign by Design: Alternative Synthetic Design for Pollution Prevention». Το περιεχόμενο του Συμποσίου βασίστηκε σε μια πρόσφατη δημοσιευμένη εργασία, από το Συμβούλιο Χημείας της Ευρωπαϊκής Κοινότητας, με τίτλο «Chemistry for a Clean World», της οποίας οι ιδέες περί πρόληψης της ρύπανσης και βιώσιμης οικονομίας είχαν επηρεάσει αισθητά. Η φράση «Πράσινη Χημεία», η οποία συνέβαλε στην ουσιαστική συνεργασία μεταξύ κυβέρνησης, βιομηχανίας και ακαδημαϊκών, επινοήθηκε από τους εργαζομένους του Τμήματος Περιβαλλοντικής Χημείας της Αμερικανικής Χημικής Εταιρείας, το οποίο είχε χρηματοδοτήσει το προαναφερθέν Συμπόσιο. Το Ινστιτούτο Πράσινης Χημείας (Green Chemistry Institute) ιδρύθηκε το 1997, ως ένας ανεξάρτητος και μη κερδοσκοπικός οργανισμός με σκοπό προώθηση της επιστήμης Πράσινης Χημείας. Ενώ, την ίδια χρονιά ίδρυσε με τη σειρά του, το Συνέδριο Πράσινης Χημείας και Μηχανικής (Green Chemistry & Engineering Conference), το οποίο διεξάγεται ετησίως μέχρι και σήμερα. Το βιβλίο με τίτλο Green Chemistry: Theory and Practice, που συνυπόγραψαν οι Paul Anastas και John C. Warner το 1998 αποτέλεσε ένα σημαντικό και πρωτοποριακό έργο. Οι 12 Αρχές της Πράσινης Χημείας που αναπτύσσονται σε αυτό το βιβλίο καθιέρωσαν μια ιδέα που ενέπνευσε ακαδημαϊκούς και επιστήμονες της βιομηχανίας, η οποία συνεχίζει έως και σήμερα να ηγείται του κινήματος της Πράσινης Χημείας.

3.1.2.5. ΔΕΚΑΕΤΙΑ ΤΟΥ 2000

Βραβεία Nobel Χημείας που δόθηκαν εκείνη την εποχή σχετιζόμενα με την Πράσινη Χημεία αποτέλεσαν βάση, ώστε να ισχυροποιηθεί η σημασία της έρευνας πάνω στο πεδίο της πράσινης χημείας και συνέφεραν, επίσης, στην ενίσχυση της συνειδητοποίησης μεταξύ των επιστημόνων • ότι το μέλλον της χημείας πρέπει να είναι περισσότερο «πράσινο». Επιπλέον, ιδρύθηκε πληθώρα περιοδικών, συνεδρίων, οργανισμών παγκοσμίως για την προώθηση της Πράσινης Χημείας. Εκπαιδευτικά και ερευνητικά προγράμματα σπουδών σχετιζόμενα με την Πράσινη Χημεία και Βιωσιμότητα έγιναν διαθέσιμα στα Πανεπιστήμια όλου του κόσμου. Τέλος, πολυάριθμες εταιρείες, ξεκίνησαν την ανάπτυξη και πώληση προϊόντων βασισμένων στην εφαρμογή της πράσινης χημείας και μηχανικής.

3.1.2.6. ΣΗΜΕΡΑ

Παρά τις αξιοσημείωτες επιστημονικές και ερευνητικές εξελίξεις στους τομείς της πράσινης χημείας και μηχανικής, η σχετική τεχνολογία δεν έχει πλήρως αφομοιωθεί και

εφαρμοστεί από τις συναφείς βιομηχανίες. Οι επιστήμονες που πρεσβεύουν την πράσινη χημεία και μηχανική εργάζονται και προσπαθούν να μεταφέρουν την έρευνα και τις καινοτομίες τους από το εργαστήριο και στην αίθουσα του διοικητικού συμβουλίου μέσω της δημιουργίας βιώσιμων εμπορικών προϊόντων που έχουν την δυνατότητα να υιοθετήσουν οι σημερινοί ηγέτες του κλάδου. [1,63,65]

3.1.3. Ο ΡΟΛΟΣ ΤΗΣ ΠΡΑΣΙΝΗΣ ΧΗΜΕΙΑΣ

Ο σχεδιασμός προϊόντων χημικής προέλευσης και διεργασιών, με σκοπό την ελαχιστοποίηση και την εξάλειψη των επικίνδυνων χημικών ενώσεων, αποτελεί έναν από τους ορισμούς της Πράσινης Χημείας, σύμφωνα με την IUPAC (International Union of Pure & Applied Chemistry). Η Πράσινη Χημεία αποτελεί ένα αναπτυσσόμενο, αναδυόμενο πεδίο, ανοιχτό για καινοτομία, νέες ιδέες και επαναστατική πρόοδο που εστιάζει σε μοριακό επίπεδο για να επιτευχθεί η βιωσιμότητα. Ο τομέας έχει προσελκύσει έντονο ενδιαφέρον την τελευταία δεκαετία λόγω της ικανότητάς του να αξιοποιεί τη χημική καινοτομία για την επίτευξη περιβαλλοντικών και οικονομικών στόχων ταυτοχρόνως. Το πεδίο εφαρμογής του υπερβαίνει τις ανησυχίες σχετικά με τους κινδύνους από τη χημική τοξικότητα και περιλαμβάνει θέματα εξοικονόμησης ενέργειας, εξάλειψης ρύπων, μείωσης των αποβλήτων, χρήσης περισσότερο βιώσιμων ή ανανεώσιμων πρώτων υλών, σχεδιασμού για τη διάρκεια ζωής του προϊόντος και κατ' επέκταση την ελάττωση του κόστους παραγωγής.

Οικονομικά επωφελής φαίνεται να είναι η ελάττωση των κινδύνων σε όλα τα στάδια του κύκλου ζωής, μία επιδίωξη που η Πράσινη Χημεία επιθυμεί να πετύχει. Η ικανότητα πρόκλησης δυσμενών συνεπειών στον άνθρωπο ή στο περιβάλλον ορίζεται ως κίνδυνος. Μέσω του κατάλληλου και προσεκτικού σχεδιασμού ο εγγενής κίνδυνος μιας χημικής ουσίας ή διεργασίας μπορεί να προβλεφθεί και να ελαχιστοποιηθεί ή εξαλειφθεί σε κάθε συνιστώσα μιας διαδικασίας, όσον αφορά την τοξικότητα, ζητήματα ασφαλείας (π.χ. έκρηξη, ευφλεκτότητα) ή περιβαλλοντικά ζητήματα παγκόσμιας εμβέλειας (π.χ. καταστροφή του όζοντος του στρώματος της στρατόσφαιρας). Η φύση μίας πρώτης ύλης που χρησιμοποιείται ως αντιδρών σε μια χημική αντίδραση αλλά και των τελικών προϊόντων που παράγονται αποτελούν πιθανές πηγές πρόκλησης κινδύνων.

Η έννοια της Πράσινης Χημείας είχε τόσο μεγάλη επίδραση, καθώς επεκτείνεται πέρα από το ερευνητικό εργαστήριο, επηρεάζοντας τη βιομηχανία, την εκπαίδευση, το

περιβάλλον αλλά και το ευρύ κοινό. Έχει εφαρμοστεί σε πληθώρα κλάδων της χημικής βιομηχανίας. Από την αεροδιαστημική, το αυτοκίνητο, τα καλλυντικά, τα φαρμακευτικά προϊόντα, τα προϊόντα οικιακής χρήσης, τα τρόφιμα την τέχνη και τη ζωγραφική, τα ηλεκτρονικά, την ενέργεια, μέχρι τη γεωργία. Ο τομέας της Πράσινης Χημείας έχει αποδείξει πώς οι χημικοί μπορούν να σχεδιάσουν και να αναπτύξουν καινοτόμα προϊόντα και διαδικασίες επόμενης γενιάς, ώστε να είναι κερδοφόρες και ακίνδυνες για τον άνθρωπο και το περιβάλλον. [62,63,66]

3.1.4. ΟΙ ΔΩΔΕΚΑ ΑΡΧΕΣ ΤΗΣ ΠΡΑΣΙΝΗΣ ΧΗΜΕΙΑΣ

Το 1998 οι Paul Anastas και John Warner παρουσίασαν 12 αρχές πάνω στις οποίες βασίζεται η Πράσινη Χημεία. Οι αρχές αυτές περιλαμβάνουν όλη τη φιλοσοφία που διέπει το νέο αυτό πεδίο και αποτελούν καθοδηγητικό πλαίσιο για το σχεδιασμό νέων προϊόντων και διαδικασιών. Εφαρμόζεται σε όλα τα στάδια της διεργασίας, από τις πρώτες ύλες έως την αποτελεσματικότητα και την ασφάλεια, την τοξικότητα και την βιοαποδομησιμότητα των προϊόντων και των αντιδραστηρίων που χρησιμοποιούνται. Οι 12 αρχές παρουσιάζονται παρακάτω:

1. Πρόληψη

Η πρόληψη της δημιουργίας αποβλήτων είναι προτιμότερη, από την εκ των υστέρων επιδίωξη επεξεργασίας και διαχείρισής τους.

2. Οικονομία των ατόμων

Ο εκ των προτέρων σχεδιασμός των συνθετικών μεθόδων είναι απαραίτητος για την επίτευξη μέγιστης απόδοσης των χημικών αντιδράσεων.

3. Λιγότερο επικίνδυνες χημικές συνθέσεις

Οι χρησιμοποιούμενες ή παραγόμενες χημικές ουσίες στις συνθετικές μεθόδους οφείλουν να είναι μη τοξικές για τον άνθρωπο και το περιβάλλον.

4. Σχεδιασμός ασφαλέστερων χημικών προϊόντων

Ο σχεδιασμός των χημικών προϊόντων θα πρέπει να γίνεται με τέτοιο τρόπο, ώστε να διατηρούνται οι ιδιότητες και η αποτελεσματικότητά τους, ελαχιστοποιώντας παράλληλα την τοξικότητά τους.

5. Ασφαλέστεροι διαλύτες και βοηθητικά μέσα

Οι διαλύτες και οι βοηθητικές ουσίες θα πρέπει να περιορίζονται, ιδανικά να καταργηθούν και σε περίπτωση που χρησιμοποιούνται να είναι απόλυτα ασφαλείς.

6. Σχεδιασμός ενεργειακής απόδοσης

Οι οικονομικές και περιβαλλοντικές συνέπειες των ενεργειακών απαιτήσεων θα πρέπει να λαμβάνονται υπόψη και να ελαχιστοποιούνται. Οι χημικές διεργασίες πρέπει να πραγματοποιούνται, όπου αυτό είναι δυνατό σε θερμοκρασία και πίεση περιβάλλοντος.

7. Χρήση ανανεώσιμων πρώτων υλών και πηγών ενέργειας

Οι πρώτες ύλες και οι πηγές ενέργειας θα πρέπει να είναι ανανεώσιμες, όπου αυτό είναι τεχνικά και οικονομικά εφικτό.

8. Μείωση ενδιάμεσων παραγώγων

Η παραγωγοποίηση θα πρέπει να ελαχιστοποιηθεί ή να αποφευχθεί, καθώς στα στάδια αυτά απαιτούνται πρόσθετα αντιδραστήρια και σχηματίζονται απόβλητα.

9. Κατάλυση

Στις περισσότερες περιπτώσεις είναι προτιμότερη η χρήση καταλυτών από τα κλασσικά αντιδραστήρια.

10. Σχεδιασμός αποικοδομήσιμων προϊόντων

Μετά την χρήση των χημικών προϊόντων, αυτά θα πρέπει να μην ρυπαίνουν το περιβάλλον και να αποικοδομούνται εύκολα σε αβλαβή προϊόντα.

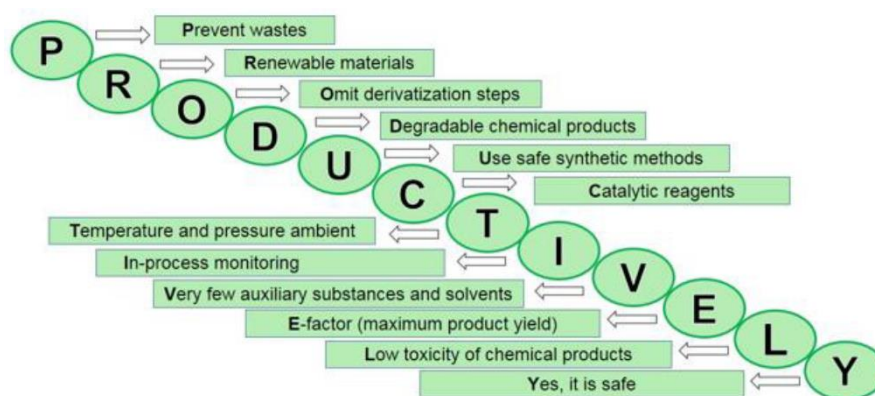
11. Ανάλυση σε πραγματικό χρόνο για την πρόληψη της ρύπανσης

Η περαιτέρω ανάπτυξη των αναλυτικών τεχνικών είναι αναγκαία, ώστε να παρέχεται η δυνατότητα παρακολούθησης και ελέγχου των παραγόμενων ρύπων, προτού σχηματιστούν επικίνδυνες χημικές ενώσεις.

12. Ασφαλέστερη χημεία για την πρόληψη ατυχημάτων

Τα αντιδραστήρια που συμμετέχουν σε μια διεργασία θα πρέπει να επιλέγονται με τέτοιο τρόπο, ώστε να ελαχιστοποιούνται και να προλαμβάνονται οι κίνδυνοι χημικών ατυχημάτων (π.χ. εκπομπές, εκρήξεις, αναφλέξεις).

Οι Δώδεκα Αρχές δεν αποτελούν δώδεκα ανεξάρτητους στόχους, αλλά πιο σωστά ένα σύστημα σχεδιασμού, που χαρακτηρίζεται από συνεκτικότητα και συνοχή. Μόνο μέσω της υλοποίησης και εφαρμογής όλων των αρχών μπορεί να επιτευχθεί μια πραγματικά βιώσιμη διεργασία. [62,63,67]



Εικόνα 14: Οι αρχές της πράσινης χημείας συμπυκνωμένες σχηματίζοντας το ακρωνύμιο *PRODUCTIVELY* «παραγωγικά». [68]



Εικόνα 15: Οι 12 Αρχές της Πράσινης Χημείας. [69]

3.2. ΚΑΛΛΥΝΤΙΚΗ ΒΙΟΜΗΧΑΝΙΑ, ΒΙΩΣΙΜΟΤΗΤΑ & ΠΡΑΣΙΝΗ ΧΗΜΕΙΑ

Κατά την τελευταία δεκαετία, η βιομηχανία καλλυντικών έχει παρουσιάσει αναμενόμενη και εύλογη ανάπτυξη, αποτελώντας μία από τις μεγαλύτερες βιομηχανίες στον κόσμο, με τη ζήτηση των καταναλωτών να αυξάνεται ολοένα και περισσότερο. Η συντριπτική πλειοψηφία των 500 εκατομμυρίων καταναλωτών της Ευρώπης χρησιμοποιεί καλλυντικά και προϊόντα προσωπικής περιποίησης καθημερινά. Η ευρωπαϊκή βιομηχανία καλλυντικών συμπεριλαμβανομένης της άμεσης, έμμεσης και επαγόμενης οικονομικής δραστηριότητας, απασχολεί στην Ευρώπη περισσότερα από 2 εκατομμύρια άτομα, με τις ευρωπαϊκές πωλήσεις το 2021 να ξεπερνούν τα 80 δισεκατομμύρια ευρώ. Ως εκ τούτου, δεδομένου των παραπάνω, είναι λογικό αυτός ο επιστημονικός, εξελισσόμενος και εξαιρετικά καινοτόμος τομέας να δίνει μεγάλη έμφαση στη βελτίωση της περιβαλλοντικής και κοινωνικής βιωσιμότητας των δραστηριοτήτων και των προϊόντων της. Η βιομηχανία καλλυντικών είναι γνωστή για τη βαριά χρήση πλαστικών, χημικών ουσιών με πιθανή ή αποδεδειγμένη τοξική δράση και την παραγωγή απορριμμάτων. Κατά τον κύκλο παραγωγής της βιομηχανίας καλλυντικών παρατηρούνται υψηλές εκπομπές CO₂ και σημαντικά δείγματα κατανάλωσης ενέργειας και νερού. Η ανάγκη για αποδοτικότητα των πόρων, καθώς αυξάνεται και ο ηθικός καταναλωτισμός, ωθούν την βιομηχανία καλλυντικών προς τη βιώσιμη ανάπτυξη. Οι εταιρείες δεσμεύονται και αναζητούν φιλικές προς το περιβάλλον λύσεις, ασφαλέστερα και βιοαποικοδομήσιμα συστατικά, τα οποία δεν βλάπτουν την ανθρώπινη υγεία ή το περιβάλλον, υιοθετώντας καλές πρακτικές βιωσιμότητας, συμπεριλαμβανομένης της αξιολόγησης κύκλου ζωής (LCA) και του οικολογικού σχεδιασμού προϊόντων. Τα τελευταία χρόνια, λοιπόν, εισάγονται στην αγορά συνεχώς νέες σειρές προϊόντων, ενώ, επανασχεδιάζονται στρατηγικές και διεργασίες με βιώσιμους όρους, γεγονός που υποδεικνύει ένα λαμπρό μέλλον για τη βιομηχανία οδηγώντας σε καινοτόμες λύσεις.

Η βιωσιμότητα είναι ένας όρος με πολλαπλούς ορισμούς και ερμηνείες, αλλά ο ευρέως αποδεκτός ορισμός προκύπτει από την έκθεση του Brundtland (*Our Common Future*) του 1987. Η ιδέα της βιωσιμότητας, που προέκυψε από την έννοια της βιώσιμης ανάπτυξης, ορίζεται ως η ανάπτυξη που θα ικανοποιήσει τις ανθρώπινες ανάγκες του σήμερα, χωρίς όμως να διακινδυνεύεται η ικανότητα της κάλυψης των αναγκών των γενεών του μέλλοντος.

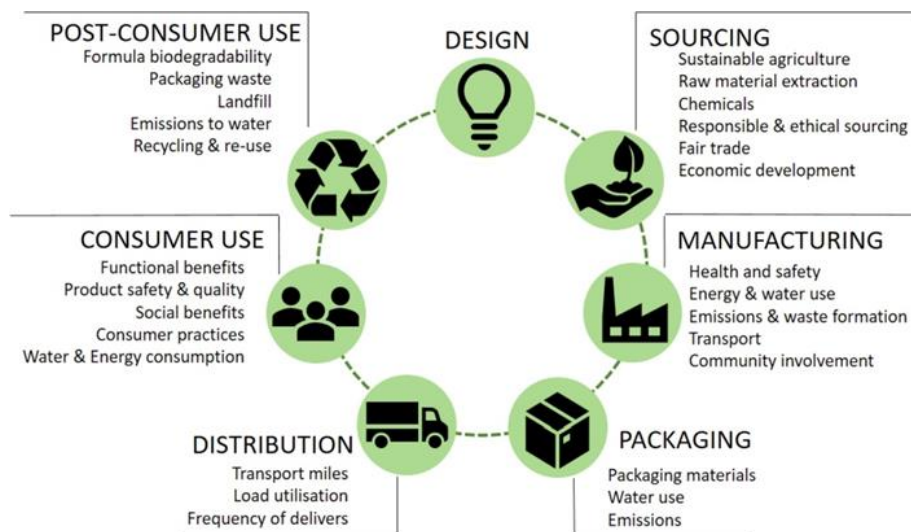
Η βιομηχανία καλλυντικών οφείλει να προσαρμοστεί και να καινοτομήσει, ώστε να σχεδιαστούν προϊόντα και διαδικασίες με σκοπό τη βελτίωση της βιωσιμότητας του κλάδου, λαμβάνοντας πάντα υπόψη την ασφάλεια των καταναλωτών και την αντίστοιχη νομοθεσία. Εστιάζοντας σε κάθε στάδιο του κύκλου ζωής του προϊόντος, είναι άξιο σημασίας να κατανοηθούν ποιοι παράγοντες πρέπει να ληφθούν υπόψη όταν στοχεύεται η βιωσιμότητα, όπως παρουσιάζονται παρακάτω:

- Επιλογή και προμήθεια πρώτων υλών (ασφαλείς και αποτελεσματικές εναλλακτικές πρώτες ύλες, βιώσιμα συστατικά), με σεβασμό προς το εκάστοτε τοπικό οικοσύστημα και την περιβαλλοντική του ισορροπία, λαμβάνοντας υπόψη την κατανάλωση ενέργειας και νερού, τις εκπομπές στο νερό και στον αέρα, τον σχηματισμό αποβλήτων και εξετάζοντας στο ζήτημα των περιορισμένων πόρων.
- Μεταποίηση των κανόνων Ορθής Παρασκευαστικής Πρακτικής (GMPs) (*ISO 22716:2007*), καλύπτοντας πτυχές προστασίας του περιβάλλοντος. Επινόηση και εφαρμογή αποδοτικών τεχνολογιών που θα συμβάλλουν στη μείωση της κατανάλωσης νερού και ενέργειας, καθώς και των εκπομπών και αποβλήτων, προκειμένου να μειωθεί το περιβαλλοντικό, υδάτινο και ανθρακικό αποτύπωμα.
- Επιλογή συσκευασίας που δεν επιδρά δυσμενώς στο περιβάλλον, ρυπαίνοντας το έδαφος και τη θάλασσα και υπονομεύοντας τη βιοποικιλότητα. Αντικατάσταση συμβατικών υλικών συσκευασίας με βιοδιασπώμενα και ανακυκλωμένα υλικά με ταυτόχρονη μείωση της περιττής συσκευασίας (*over-packaging*). Εισαγωγή εννοιών και πρακτική εφαρμογή της επαναχρησιμοποίησης και ανακύκλωσης των συσκευασιών.
- Μελέτη στρατηγικών μεταφοράς συστατικών, υλικών, συσκευασίας και τελικών προϊόντων. Στη φάση της διανομής, ο κύριος παράγοντας που διακυβεύεται είναι η καύση ορυκτών καυσίμων που απελευθερώνουν CO₂ στην ατμόσφαιρα, ένα αέριο θερμοκηπίου που συμβάλλει στην υπερθέρμανση του πλανήτη. Αναγκαία κίνηση αποτελεί η εξέταση της κατάλληλης επιλογής του τύπου καυσίμου που χρησιμοποιείται αλλά και τακτικές όπως σχεδιασμός μεταφοράς της εκάστοτε διαδρομής κλπ.
- Παροχή στους καταναλωτές οδηγίες σχετικά με την εφαρμογή σωστής ποσότητας προϊόντος για το σκοπό που χρησιμοποιείται (ποσότητα ανά χρήση και συχνότητα

χρήσης), καθώς η φάση χρήσης ενός καλλυντικού προϊόντος συμβάλει σημαντικά στον αντίκτυπο στη βιωσιμότητα του προϊόντος. Ένα παράδειγμα αποτελούν τα εκπλενόμενα προϊόντα (wash-off) όπως σαμπουάν, αφρόλουτρα κλπ., τα οποία σχετίζονται με τη χρήση του νερού που χρησιμοποιείται για το ξέπλυμα του προϊόντος και την ενέργεια που καταναλώνεται για τη θέρμανση του νερού, καθώς και με την απόρριψη τους.

- Διαχείριση των απορριμμάτων συσκευασίας κατά τη φάση μετά τη χρήση του προϊόντος, ελαχιστοποιώντας τις περιβαλλοντικές τους επιπτώσεις (επαναχρησιμοποίηση, ανακύκλωση, αποτέφρωση με ανάκτηση ενέργειας ή κομποστοποίηση). Συμπληρωματικά, ζωτικής σημασίας αποτελεί η ενημέρωση του καταναλωτή για υπεύθυνη κατανάλωση και απόρριψη των προϊόντων.

[1,2,4,64,70,71,72]



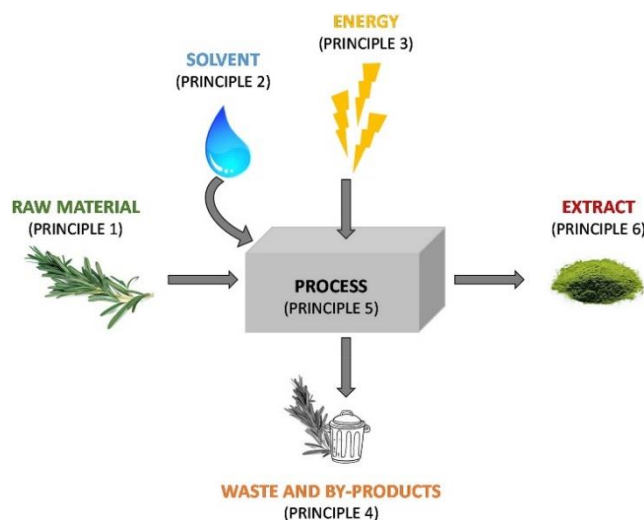
Εικόνα 16: Βιώσιμη προσέγγιση καλλυντικών προϊόντων. [71]

3.2.1. ΠΡΑΣΙΝΗ ΕΚΧΥΛΙΣΗ

Η εκχύλιση φυσικών προϊόντων στη βιομηχανία καλλυντικών ή αρωμάτων, θεωρείται «καθαρή», συγκρίνοντάς την με άλλες βαριές χημικές βιομηχανίες. Ωστόσο, ερευνητές έχουν διαπιστώσει ότι ο περιβαλλοντικός αντίκτυπός της είναι πολύ μεγαλύτερος από αυτόν που είχε εκτιμηθεί αρχικά. Απαιτεί τουλάχιστον το 50% της ενέργειας της συνολικής βιομηχανικής διαδικασίας και μεγάλη ποσότητα διαλυτών και νερού.

Η πράσινη εκχύλιση βασίζεται στην ανάπτυξη και τον σχεδιασμό διεργασιών εκχύλισης, που θα μειώσουν την κατανάλωση ενέργειας, επιτρέποντας τη χρήση εναλλακτικών διαλυτών και ανανεώσιμων φυσικών προϊόντων, διασφαλίζοντας τελικά την ασφάλεια και την υψηλή ποιότητα του εκχυλίσματος/ προϊόντος. Για τον σκοπό αυτό έχουν προταθεί έξι αρχές της πράσινης εκχύλισης φυσικών προϊόντων, οι οποίες αποτελούν κατεύθυνση για τους επιστήμονες, ώστε να καινοτομήσουν, βελτιώνοντας τις υπάρχουσες διεργασίες εκχυλίσεις.

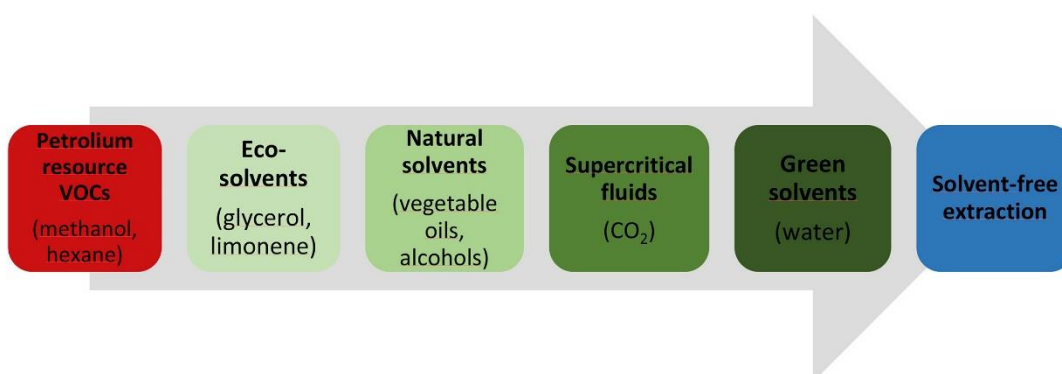
- 1^η Αρχή: Καινοτομία μέσω επιλογής και χρήσης ποικίλων ανανεώσιμων φυτικών πόρων.
- 2^η Αρχή: Χρήση εναλλακτικών διαλυτών.
- 3^η Αρχή: Μείωση της κατανάλωσης ενέργειας και ανάκτησή της, χρησιμοποιώντας καινοτόμες τεχνολογίες.
- 4^η Αρχή: Παραγωγή συμπληρωματικών προϊόντων (co-products) αντί αποβλήτων, αξιοποιώντας τη βιομηχανία βιοδιωλιστηρίων.
- 5^η Αρχή: Μείωση του αριθμού λειτουργικών μονάδων και ανάπτυξη ασφαλών, ισχυρών και ελεγχόμενων διαδικασιών.
- 6^η Αρχή: Παραγωγή βιοαποικοδομήσιμων εκχυλισμάτων χωρίς προσμίξεις και ίχνη άλλων μη επιθυμητών ουσιών (π.χ. διαλυτών). [73,74,75]



Εικόνα 17: Οι 6 αρχές της πράσινης εκχύλισης. [74]

3.2.2. ΠΡΑΣΙΝΟΙ ΔΙΑΛΥΤΕΣ ΩΣ ΕΝΑΛΛΑΚΤΙΚΑ ΥΛΙΚΑ ΣΤΑ ΚΑΛΛΥΝΤΙΚΑ

Οι διαλύτες ενδεχομένως να αποτελούν έναν από τους πιο ενεργούς ερευνητικούς τομείς της Πράσινης Χημείας. Η ιδανική περίπτωση σύμφωνα και με την 5^η αρχή της Πράσινης Χημείας θα ήταν να μην χρησιμοποιείται κανένας διαλύτης. Ωστόσο, σε διεργασίες, όπου η χρήση τους είναι ακόμη αναπόφευκτη είναι απαραίτητο να διαθέτουν συγκεκριμένα χαρακτηριστικά. Ένας ιδανικός πράσινος διαλύτης οφείλει να είναι μη τοξικός, μη εύφλεκτος, χαμηλής πτητικότητας, άμεσα διαθέσιμος, οικονομικός, εύκολα βιοαποικοδομήσιμος και να είναι αποτελεσματικός διαθέτοντας βελτιωμένες ιδιότητες για το σκοπό που χρησιμοποιείται.



Εικόνα 18: Από τους συμβατικούς στους εναλλακτικούς πράσινους διαλύτες. ^[74]

Στον τομέα των καλλυντικών, οι διαλύτες βρίσκουν εφαρμογή σε εκχυλίσματα, κατά την απομόνωση πρώτων υλών, ως συστατικά έτοιμων προϊόντων και στις αναλυτικές τεχνικές του ποιοτικού ελέγχου. Οι οργανικοί διαλύτες είναι οι πιο συχνά χρησιμοποιούμενοι, αναγνωρίζοντας, ωστόσο ότι κάποιοι από αυτούς προκαλούν μεγάλη περιβαλλοντική ανησυχία και επιβλαβείς καταστάσεις για την ανθρώπινη υγεία. Η μείωση της χρήσης τους στη βιομηχανία (επανασχεδιασμός διεργασιών- ανάκτηση και επαναχρησιμοποίηση) ή η αντικατάστασή τους από πράσινους διαλύτες, ουσίες εξίσου αποτελεσματικές με μηδενική τοξικότητα, αποτελεί λύση για τη βελτίωση της βιωσιμότητας τέτοιων διαδικασιών.

Οι κύριοι πράσινοι διαλύτες που βρίσκουν εφαρμογή στην απομόνωση φυσικών πρώτων υλών για τα καλλυντικά είναι: τα υπερκρίσιμα ρευστά (supercritical fluids), οι βαθέως ευτηκτικοί διαλύτες (deep eutectic solvents) και τα ιοντικά υγρά (ionic liquids).
[62,71,73,74,75,76,77]

3.3. ΥΠΕΡΚΡΙΣΙΜΗ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑ

3.3.1. ΤΡΙΠΛΟ ΚΑΙ ΚΡΙΣΗΜΟ ΣΗΜΕΙΟ (TRIPLE AND CRITICAL POINT)

Μια καθαρή ουσία μπορεί να βρεθεί σε τρεις καταστάσεις της ύλης: στερεή (s), υγρή (l) και αέρια (g).

Πίνακας 4: Σύγκριση καταστάσεων της ύλης

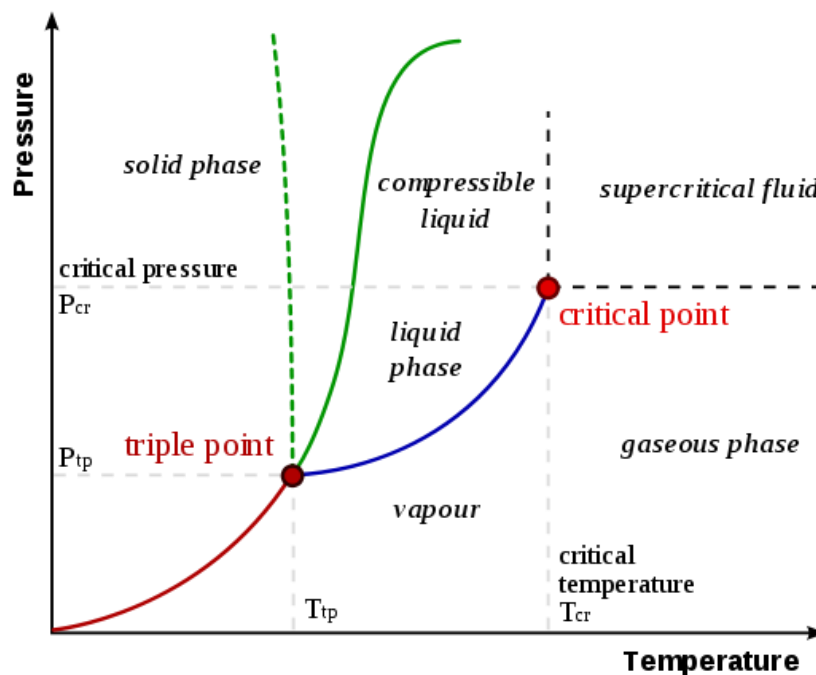
Στερεά	Υγρά	Αέρια
Τα σωματίδια της ύλης που τα συνθέτουν είναι σε μικρές αποστάσεις.	Τα δομικά τους σωματίδια κατέχουν μεγαλύτερες αποστάσεις και έχουν σχετικά μεγάλη κινητική ενέργεια.	Τα σωματίδια της αέριας φάσης έχουν υψηλή κινητική ενέργεια και κινούνται άτακτα προς όλες τις κατευθύνσεις
Οι δυνάμεις έλξης μεταξύ των δομικών σωματιδίων είναι ισχυρές.	Οι δυνάμεις έλξης που αναπτύσσονται είναι ασθενέστερες.	Οι διαμομοριακές δυνάμεις των αερίων είναι ακόμη ασθενέστερες σχεδόν αμελητέες.
Τα στερεά δεν μεταβάλουν τον όγκο και το σχήμα τους, με την προϋπόθεση ότι δεν αλλάζουν οι συνθήκες θερμοκρασίας και πίεσης.	Τα υγρά λαμβάνουν το σχήμα του δοχείου στο οποίο βρίσκονται. Διαθέτουν συγκεκριμένο όγκο αλλά όχι καθορισμένο σχήμα.	Τα αέρια δεν διαθέτουν καθορισμένο όγκο και σχήμα.

Το διάγραμμα φάσης αποτελεί μία γραφική αναπαράσταση μιας ουσίας συναρτήσει της πίεσης και της θερμοκρασίας. Αναπαριστά την κατάσταση στην οποία βρίσκεται μία ουσία ή ένα μίγμα κάτω από τις συγκεκριμένες αυτές συνθήκες. Είναι επίσης χαρακτηριστικό για κάθε καθαρή ουσία.

Τα κύρια χαρακτηριστικά του διαγράμματος φάσεων μπορούν να κατηγοριοποιηθούν ως περιοχές, γραμμές και σημεία. Υφίστανται τρεις περιοχές, οι οποίες αναπαριστούν τις τρεις φάσεις (στερεή, υγρή και αέρια) και αντιπροσωπεύουν τις συνθήκες, όπου η εκάστοτε φάση είναι σταθερή. Καθεμία από τις γραμμές ή καμπύλες αντιπροσωπεύει μία ομάδα θερμοκρασιών και πιέσεων στην οποία η ουσία βρίσκεται σε ισορροπία μεταξύ των δύο φάσεων σε κάθε πλευρά της γραμμής. Η καμπύλη εξάχνωσης χωρίζει τη στερεή και την αέρια φάση, η καμπύλη τήξης διαχωρίζει τη στερεή και την υγρή φάση και η καμπύλη εξάτμισης που διαχωρίζει την υγρή και την αέρια φάση.

Στο διάγραμμα της θερμοδυναμικής ισορροπίας υπάρχουν δύο σημαντικά σημεία: το τριπλό και το κρίσιμο.

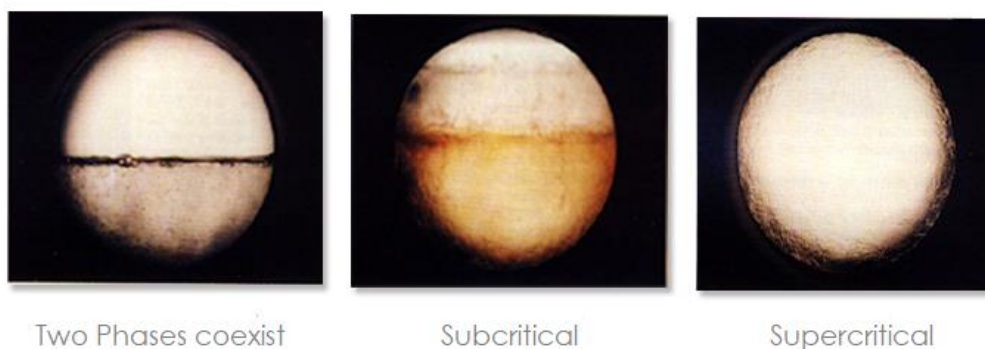
- Στο τριπλό σημείο υφίσταται μια κατάσταση θερμοδυναμικής ισορροπίας των τριών φάσεων (στερεή, υγρή και αέρια), οι οποίες συνυπάρχουν μεταξύ τους, κάτω από συγκεκριμένες συνθήκες πίεσης και θερμοκρασίας.
- Το κρίσιμο σημείο, αντίστοιχα, αντιπροσωπεύει τη θερμοκρασία και τη πίεση πάνω από τις οποίες υπάρχει ένα υπερκρίσιμο ρευστό. Οι παραπάνω συνθήκες που ορίζουν αυτό το σημείο ονομάζονται κρίσιμη θερμοκρασία (T_c) και κρίσιμη πίεση (P_c). Στην υπερκρίσιμη αυτή περιοχή υφίσταται ισορροπία μεταξύ υγρής και αέριας φάσης. Η ουσία δηλαδή δεν μπορεί να υγροποιηθεί με την αύξηση της πίεσης, αλλά ούτε να εξατμιστεί με την αύξηση της θερμοκρασίας και γι' αυτό χαρακτηρίζεται ως «ρευστό». [78,79,80,81,82]



Εικόνα 19: Διάγραμμα φάσεων καθαρής ουσίας. [81]

3.3.2. ΥΠΕΡΚΡΙΣΙΜΑ ΡΕΥΣΤΑ (SUPERCRITICAL FLUIDS)

Ένα ρευστό σε συνθήκες θερμοκρασίας και πίεσης υψηλότερες από τις αντίστοιχες κρίσιμες (T_c και P_c) του κρίσιμου σημείου, αναφέρεται ως υπερκρίσιμο ρευστό. Σε αυτήν την κατάσταση υφίσταται ένα σύστημα ισορροπίας υγρής και αέριας φάσης της ουσίας. Η κρίσιμη θερμοκρασία αντιπροσωπεύει τη θερμοκρασία πάνω από την οποία το αέριο δεν μπορεί να βρεθεί σε υγρή κατάσταση, ανεξάρτητα πίεσης. Ενώ, η κρίσιμη πίεση αντιπροσωπεύει την πίεση που χρειάζεται για να υγροποιηθεί στην κρίσιμη θερμοκρασία. Ο χαρακτηρισμός «ρευστό» προκύπτει από την συνύπαρξη της υγρής και αέριας φάσης, με ομογενή και ενιαίο τρόπο, προσδίδοντας τελικά στην ουσία γνωρίσματα και ιδιότητες τόσο υγρού όσο και αερίου. ^[63,76,78,80,82,83,84,85]



Εικόνα 20: Φάσεις υπερκρίσιμων ρευστών. (1): Ισορροπία φάσεων υγρού-αερίου εξάτμιση \Leftrightarrow υγροποίηση, (2): Μέρος του υγρού διαλύεται στην αέρια φάση και μέρος του αερίου διαλύεται στην υγρή, (3): Υπερκρίσιμο ρευστό, το οποίο δεν είναι ούτε αμιγώς αέριο ούτε αμιγώς υγρό. ^[86]

3.3.3. ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ ΥΠΕΡΚΡΙΣΙΜΩΝ ΡΕΥΣΤΩΝ

Καθώς, η αέρια και η υγρή φάση των υπερκρίσιμων ρευστών δεν διακρίνονται και υφίσταται δηλαδή μια ενδιάμεση κατάσταση, αυτά παρουσιάζουν ιδιότητες μεταξύ αερίων και υγρών. Μια σημαντική ιδιότητα των υπερκρίσιμων ρευστών είναι η υψηλή διαλυτική ικανότητα που διαθέτουν. Είναι καλοί διαλύτες, συγκρίνοντας την αντίστοιχη διαλυτική ικανότητα των αερίων, διαλυτοποιώντας χημικές ουσίες που παρουσιάζουν δυσδιαλυτότητα. Ένα από τα κύρια χαρακτηριστικά ενός υπερκρίσιμου ρευστού είναι η δυνατότητα τροποποίησης σε μεγάλο βαθμό των ιδιοτήτων του (π.χ. πυκνότητα), μεταβάλλοντας μερικώς τις θερμοδυναμικές συνθήκες (πίεση ή/και θερμοκρασία). Δεδομένου ότι η πυκνότητα σχετίζεται με τη διαλυτότητα (η διαλυτότητα αυξάνεται με την αύξηση της πυκνότητας, η οποία είναι ανάλογη με την πίεση), αλλάζοντας την πίεση ή τη θερμοκρασία εκχύλισης, η ισχύς του διαλύτη του ρευστού μπορεί να τροποποιηθεί. Η

δυνατότητα αυτή αυξάνει την εκλεκτικότητα της μεθόδου. Λόγω του χαμηλού ιξώδους, της σχετικά υψηλής διάχυσης, αντίστοιχης με αυτήν των αερίων και της υψηλής πυκνότητας αντίστοιχης των υγρών, τα υπερκρίσιμα ρευστά έχουν βελτιωμένες ιδιότητες μεταφοράς μάζας και κινητικής από τα υγρά. Μπορούν να διαχέονται εύκολα μέσω πορωδών ή στερεών υλικών και επομένως έχουν τη δυνατότητα να δώσουν ταχύτερους χρόνους εκχύλισης και υψηλότερη απόδοση. Εκτός από τα παραπάνω, έχουν, επίσης, χαμηλές τιμές επιφανειακής τάσης. Τέλος, ένα ακόμη μείζονος σημασίας πλεονέκτημα είναι ότι τα υπερκρίσιμα ρευστά είναι σχετικά αδρανή και μη τοξικά. Μέχρι στιγμής δεν έχει ανακαλυφθεί η χρήση τους να ενέχει περιβαλλοντικούς κινδύνους ή δυσμενείς συνέπειες για την ανθρώπινη υγεία. [63,78,82,85,87]

Πίνακας 5: Ιδιότητες αερίων, υγρών, υπερκρίσιμων ρευστών

Φάση	Πυκνότητα ρ (g/cm ³)	Διάχυση D (cm ² /s)	Ιξώδες η [g/(cm*s)]
Αέριο	10 ⁻³	10 ⁻¹	10 ⁻⁴
Υγρό	1	<10 ⁻⁵	10 ⁻²
Υπερκρίσιμο ρευστό	0,3–0,8	10 ⁻³ –10 ⁻⁴	10 ⁻⁴ –10 ⁻³

3.3.4. ΥΠΕΡΚΡΙΣΙΜΗ ΕΚΧΥΛΙΣΗ (SUPERCritical FLUID EXTRACTION)

Η υπερκρίσιμη εκχύλιση θεωρείται μια τεχνική πράσινης εκχύλισης. Έχει αναδειχθεί ως ανώτερη εναλλακτική τεχνική για την εκχύλιση βιοδραστικών ουσιών από φυτικά υποστρώματα, καθώς διαθέτει αξιοσημείωτα πλεονεκτήματα. Αποτελεί μια αναλυτική μέθοδο διαχωρισμού, η οποία χρησιμοποιεί ένα υπερκρίσιμο ρευστό ως διαλύτη, εφαρμόζοντας κατάλληλη πίεση και θερμοκρασία πάνω από το κρίσιμο σημείο του. Σε πολλές περιπτώσεις επιλέγεται μίγμα διαλυτών (συνδιαλύτες) με σκοπό την αυξημένη απόδοση ή την εκλεκτική εκχύλιση. Κάθε ρευστό μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως υπερκρίσιμος διαλύτης. Ωστόσο, οι κρίσιμες ιδιότητες, η τοξικότητα, το κόστος και η διαλυτική ικανότητα καθορίζουν τον καταλληλότερο διαλύτη για μια συγκεκριμένη εφαρμογή. Οι ιδιότητες των υπερκρίσιμων ρευστών καθιστούν εφικτή την βελτίωση της απόδοσης αλλά και της ταχύτητας της εκχύλισης, συγκριτικά με τις συμβατικές μεθόδους. Συμπληρωματικά, η υπερκρίσιμη εκχύλιση αποτελεί επίσης μια εναλλακτική μέθοδο για

τον διαχωρισμό ενώσεων που είναι χαμηλής πτητικότητας και θερμικά ασταθείς. Η εκχύλιση πραγματοποιείται συνήθως από στερεό υπόστρωμα, μπορεί όμως να χρησιμοποιηθεί και υγρό. Επιπλέον, η διαδικασία της υπερκρίσιμη εκχύλισης χρησιμοποιείται είτε για την απομόνωση ανεπιθύμητων ουσιών που πρέπει να αφαιρεθούν από το εκάστοτε υπόστρωμα, είτε για την παραλαβή επιθυμητών βιοδραστικών ενώσεων για την μετέπειτα εκμετάλλευσή τους.

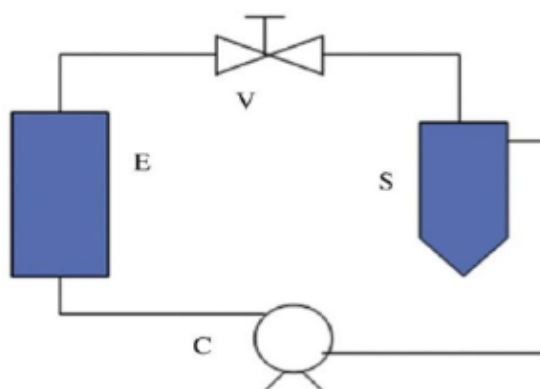
Στον πίνακα που ακολουθεί, παρουσιάζονται μερικοί από τους διαλύτες που χρησιμοποιούνται σε υπερκρίσιμες εκχυλίσεις με τις κρίσιμες τιμές τους:

Πίνακας 6: Κρίσιμες ιδιότητες διαλυτών που χρησιμοποιούνται στην υπερκρίσιμη εκχύλιση

Διαλύτης	Θερμοκρασία T (°C)	Πίεση P (atm)	Πυκνότητα ρ (g/mL)
Νερό	374,1	218,3	0,322
Διοξείδιο του άνθρακα	31,1	72,9	0,470
Αιθάνιο	32,4	48,2	0,200
Προπάνιο	96,7	41,9	0,217
Εξάνιο	234,1	30,5	0,230
Αιθένιο	9,3	49,7	0,200
Μεθανόλη	239,4	79,9	0,272
Αιθανόλη	243,0	63,0	0,276
Ακετόνη	235,5	47,0	0,278
Υποξείδιο του αζώτου	36,7	71,7	0,460

Η υπερκρίσιμη εκχύλιση πραγματοποιείται βασικά σε δύο στάδια: (1) εκχύλιση των υπό διάλυση ουσιών από τον υπερκρίσιμο διαλύτη και (2) διαχωρισμό των ενώσεων αυτών από τον διαλύτη. Αρχικά, πραγματοποιείται εισαγωγή του υποστρώματος για διαχωρισμό των οργανικών του ουσιών. Μόλις, ρυθμιστούν οι συνθήκες θερμοκρασίας και πίεσης με τη βοήθεια εναλλακτών και συμπιεστών και ο διαλύτης βρίσκεται πλέον σε υπερκρίσιμη κατάσταση, εισέρχεται στον εκχυλιστήρα. Στη συνέχεια, αφού ο διαλύτης

παραλάβει τα διαλυμένα σε αυτόν συστατικά, περνά στον διαχωριστήρα, ακολουθεί το στάδιο της αποσυμπίεσης και επιτυγχάνεται ο διαχωρισμός. [63,75,76,82,83,85,87,88,89,90]



Εικόνα 21: Απλοποιημένη διάταξη υπερκρίσιμης εκχύλισης. (C): Δεξαμενή διαλύτη (CO_2), (E): Εκχυλιστήρας, (V): Βαλβίδα, (S): Διαχωριστήρας. [185]

3.3.4.1. ΕΦΑΡΜΟΓΕΣ ΥΠΕΡΚΡΙΣΙΜΗΣ ΕΚΧΥΛΙΣΗΣ

Εκμεταλλεζόμενη η χημική βιομηχανία τα οφέλη και τα πλεονεκτήματα της υπερκρίσιμης τεχνολογίας, τα τελευταία χρόνια, έχει λάβει αξιοσημείωτη προσοχή. Βρίσκει εφαρμογή σε πολλούς κλάδους μεταξύ άλλων· στην βιομηχανία τροφίμων, καλλυντικών, φαρμάκων, υλικών, ενέργειας, επεξεργασίας αποβλήτων.

Μερικά παραδείγματα βιομηχανικών εφαρμογών παρατίθενται παρακάτω:

- Παραγωγή μπαχαρικών, μυρωδικών, αρωμάτων, χρωστικών που συνθέτουν τα τρόφιμα
- Αποκαφεϊνοποίηση καφέ και τσαγιού
- Μείωση της περιεκτικότητας σε αλκοόλ σε οινοπνευματώδη ποτά
- Απομάκρυνση δυσάρεστων οσμών φελλών οινοπνευματωδών ποτών
- Παραλαβή αιθέριων ελαίων
- Παραλαβή βιοδραστικών ενώσεων για παραγωγή φαρμακευτικών, καλλυντικών και προϊόντων συμπληρωμάτων διατροφής
- Παραγωγή πολυμερών και πλαστικών
- Εκχύλιση νικοτίνης από τον καπνό tobacco
- Βαφή κλωστοϋφαντουργικών προϊόντων (υφασμάτων)
- Διαχείριση αποβλήτων κλπ. [75,83,85,91]

3.4. ΣΥΓΚΡΙΣΗ ΥΠΕΡΚΡΙΣΙΜΩΝ ΚΑΙ ΟΡΓΑΝΙΚΩΝ ΔΙΑΛΥΤΩΝ

Οι υπερκρίσιμοι διαλύτες υπερτερούν έναντι των συμβατικών οργανικών. Η «διττή φάση» υγρού/αερίου προσδίδει στους υπερκρίσιμους διαλύτες αξιοσημείωτες ιδιότητες και πλεονεκτήματα, τα οποία παρουσιάζονται στον παρακάτω πίνακα:

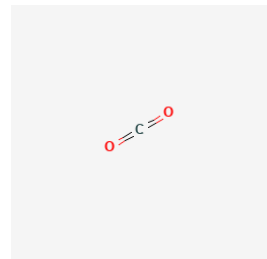
Πίνακας 7: Σύγκριση υπερκρίσιμων και οργανικών διαλυτών

Υπερκρίσιμοι διαλύτες	Οργανικοί Διαλύτες
Είναι μη τοξικοί και ασφαλείς	Ποικίλοι διαλύτες παρουσιάζουν σοβαρά ζητήματα τοξικότητας και είναι επικίνδυνοι για την ανθρώπινη υγεία
Δεν δημιουργούν απόβλητα και είναι μη ρυπογόνοι	Δημιουργούν μεγάλους όγκους αποβλήτων διαλυτών και ρυπαίνουν το περιβάλλον
Είναι ανακυκλώσιμοι	Δεν ανακυκλώνονται
Είναι μη εύφλεκτοι	Παρουσιάζουν ευφλεκτότητα
Απαιτείται λιγότερη κατανάλωση ενέργειας και μικρότερες ποσότητες διαλυτών κατά την εκχύλιση	Υφίσταται εκτεταμένη κατανάλωση ενέργειας και διαλυτών κατά την εκχύλιση
Ταχείς χρόνοι εκχύλισης, υψηλότερη απόδοση και αποτελεσματικότητα εκχύλισης	Μεγάλοι χρόνοι εκχύλισης, μειωμένη απόδοση και η περιορισμένη εκλεκτικότητα
Κατάλληλοι για εκχύλιση πτητικών και θερμικά ασταθών ουσιών	Υφίσταται πιθανότητα να υποβαθμιστούν θερμοευαίσθητες ενώσεις
Τα παραλαμβανόμενα εκχυλίσματα είναι καθαρά και απαλλαγμένα από ίχνη διαλυτών	Το τελικό προϊόν μπορεί να περιέχει ίχνη διαλυτών, διακυβεύοντας την ασφάλεια και την ποιότητά του
Ελάχιστα τα στάδια επεξεργασίας μετά το τέλος του σταδίου διαχωρισμού	Περισσότερα τα βήματα μετεπεξεργασίας του εκχυλίσματος
Κατά κανόνα υψηλότερη διαλυτική ικανότητα	Χαμηλότερη διαλυτική ικανότητα
Περισσότερο προσιτοί και οικονομικοί	

ΕΝΟΤΗΤΑ 4

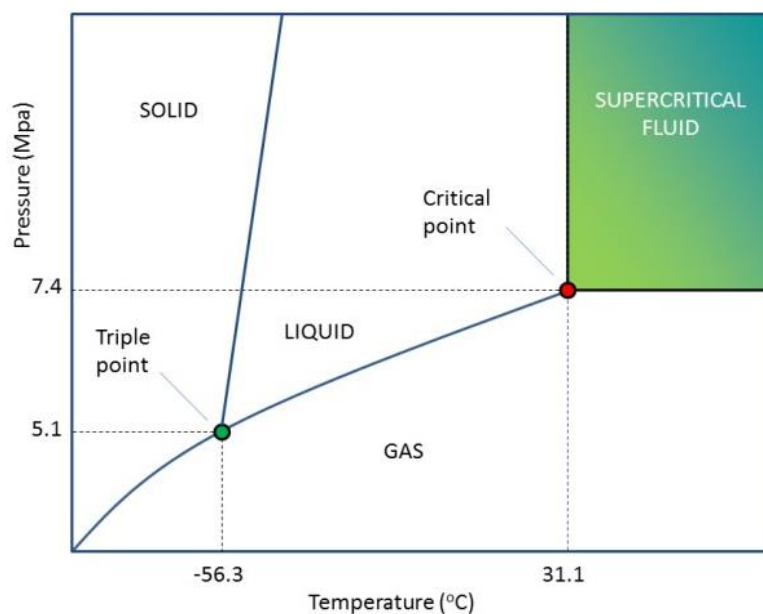
4.1. ΥΠΕΡΚΡΙΣΙΜΟ ΔΙΟΞΕΙΔΙΟ ΤΟΥ ΑΝΘΡΑΚΑ (SUPERCRITICAL CARBON DIOXIDE)

Το διοξείδιο του άνθρακα μπορεί να υπάρξει ως ένα άχρωμο αέριο και υγρό ή στερεό. Η απομόνωσή του σε οποιαδήποτε από αυτές τις θερμοδυναμικές καταστάσεις αποτελεί μια σχετικά εύκολη διαδικασία. Η αέρια κατάσταση είναι η περισσότερη κοινή, η οποία υφίσταται σε ατμοσφαιρικές θερμοκρασίες και πιέσεις. Η στερεή του κατάσταση παρομοιάζεται με λευκές νιφάδες ή κύβοι που μοιάζουν με χιόνι («ξηρός πάγος»). Σε ατμοσφαιρική πίεση (P) και θερμοκρασία (T) το στερεό μετατρέπεται απευθείας σε αέριο χωρίς να διέλθει από την υγρή κατάσταση και αυτό το θερμοδυναμικό φαινόμενο εκφράζεται ως εξάχνωση (sublimation). Όμως κάτω από ειδικές συνθήκες συμπίεσης του αερίου (αύξηση της πίεσης P) ή θέρμανσης (αύξηση της θερμοκρασίας T) του στερεού υπό πίεση μπορεί να σχηματιστεί υγρό CO₂.



Εικόνα 22: Χημική δομή CO₂.^[92]

Το SC-CO₂ είναι ο πιο συχνά χρησιμοποιούμενος διαλύτης σε υπερκρίσιμες εκχυλίσσεις (SFE). Μπορεί να θεωρηθεί ιδανικό υπερκρίσιμο ρευστό (SCF) χάριν στην αδρανή του φύση και πρωτίστως στις χαμηλές κρίσιμες σταθερές του, οι οποίες είναι σχετικά ασφαλείς και εύκολα επιτεύξιμες, καθιστώντας το κατάλληλο για την απομόνωση θερμοευαίσθητων και πτητικών ουσιών. Οι κρίσιμες σταθερές του έχουν ως εξής: κρίσιμη θερμοκρασία T_c = 31,1°C, κρίσιμη πίεση P_c = 7,38 MPa, κρίσιμη πυκνότητα ρ_c = 0,470 g/cm³. Το SC-CO₂ είναι μη τοξικό, μη ρυπογόνο, μη εύφλεκτο, οικονομικό, άμεσα διαθέσιμο, απομακρύνεται εύκολα από το τελικό προϊόν, έχει καλή ικανότητα εκχύλισης λόγω της υψηλής διαχυτικής του ικανότητας και μπορεί να ανακυκλωθεί υπό μεταβαλλόμενες συνθήκες πίεσης και θερμοκρασίας και να επαναχρησιμοποιηθεί για τις εκχυλίσσεις. Επιπλέον, το CO₂ είναι αναγνωρισμένο ως ασφαλής διαλύτης (GRAS: *Generally Recognized as Safe*) από τον FDA.



Εικόνα 23 : Διάγραμμα φάσης του CO₂.^[93]

Το μόριο του CO₂ έχει διπολική ροπή μηδέν ($\mu=0$), επομένως, το SC-CO₂ θεωρείται ένας μη πολικός ή αλλιώς άπολος διαλύτης. Η πολικότητά του είναι συγκρίσιμη αυτής του υγρού πεντανίου και εξανίου και κατ' επέκταση μπορεί να χρησιμοποιηθεί για την εκχύλιση μη πολικών και ασθενώς πολικών ενώσεων με χαμηλό μοριακό βάρος όπως καρροτενοειδή, τριγλυκερίδια, λιπαρά οξέα, αρώματα κ.λπ. Ωστόσο, η μη πολικότητά του το καθιστά ακατάλληλο για εκχύλιση πολικών ενώσεων (π.χ. φαινολικές ενώσεις) που συνθέτουν διάφορα φαρμακευτικά, καλλυντικά και προϊόντα συμπληρωμάτων διατροφής, κάτι που αποτελεί ένα από τα σημαντικότερα μειονέκτημά του. Η γενική παραδοχή είναι ότι η διαλυτότητα των ουσιών στο SC-CO₂ μειώνεται με την αύξηση του αριθμού των πολικών λειτουργικών ομάδων (π.χ. υδροξυλομάδα, καρβοξυλομάδα, αμινοομάδα και νιτροομάδα). Αυτός ο περιορισμός μπορεί να ξεπεραστεί χρησιμοποιώντας πολικούς συνδιαλύτες (Co-solvents). Η αιθανόλη και η μεθανόλη είναι οι περισσότερο χρησιμοποιούμενοι συνδιαλύτες για την εκχύλιση φυσικών δραστικών ενώσεων.

[39,82,89,90,92,94,95,96,97]

Πίνακας 8: Διαλυτότητα ουσιών στο SC-CO₂

Πολύ διαλυτές	Μερικώς διαλυτές	Σχεδόν αδιάλυτες
Οργανικές ενώσεις χαμηλής πολικότητας και μικρού μοριακού βάρους (< 250)	Πολικές οργανικές ενώσεις μοριακού βάρους < 400	Ιδιαίτερα πολικές οργανικές ενώσεις μοριακού βάρους > 400
Ιδιαίτερα πτητικές ουσίες, που χρησιμοποιούνται για αρώματα	Ουσίες με χαμηλή πτητικότητα	Μη πτητικές ουσίες
Θειόλες, πυραζίνες, θειαζόλες, οξικό οξύ, βενζαλδεΐδη, εξανόλη, γλυκερίνη, οξικά άλατα	Νερό, τερπένια, καροτενοειδή, ελαϊκό οξύ, γλυκερίνη, κορεσμένα λιπίδια με αλυσίδες έως 12 άνθρακες	Πρωτεΐνες, σάκχαρα, ολιγοσακχαρίτες, αμινοξέα, ταννίνες, φλαβονοειδή, ανόργανα άλατα, νιτρικά άλατα, κηροί

4.2. ΣΥΝΔΙΑΛΥΤΕΣ (CO-SOLVENTS)

Η δυσδιαλυτότητα που παρουσιάζουν οι πολικές ενώσεις στο SC-CO₂ μπορεί να αντιμετωπιστεί με την προσθήκη συνδιαλυτών. Οι συνδιαλύτες έχουν την δυνατότητα να βελτιώσουν τη διαλυτότητα και την εκλεκτικότητα των προς διάλυση ουσιών κατά την εκχύλιση. Ένας συνδιαλύτης παρουσιάζει διαλυτική ικανότητα μεταξύ αυτής του SCF και της εκχυλιζόμενης ένωσης. Όταν ένας συνδιαλύτης αναμιγνύεται με το SCF αποτελεί ένα μικρό ποσοστό της συνολικής σύνθεσης του ρευστού. Η πλειονότητα των συνδιαλυτών σε συνθήκες περιβάλλοντος είναι υγροί, αλλά μπορούν να χρησιμοποιηθούν και αέριοι. Ο μηχανισμός δράσης ενός συνδιαλύτη δεν είναι απόλυτος. Θεωρείται, ότι ο συνδιαλύτης αλληλοεπιδρά με τον υφιστάμενο διαλύτη, μέσω αύξησης της πυκνότητας ή με την ένωση προς απομόνωση, μέσω δημιουργίας δεσμών υδρογόνου. Η διόγκωση του φυτικού υλικού, που πραγματοποιείται μετά τον εμποτισμό του από τους διαλύτες, δρα, επίσης συνεργιστικά στην βελτίωση της διαλυτότητας και εκλεκτικότητας. Η αποτελεσματικότητα της SFE με χρήση συνδιαλυτών, με στόχο την αύξηση της απόδοσης ή της συγκέντρωσης του εκχυλίσματος, εξαρτάται από: το είδος και τις ιδιότητες του συνδιαλύτη, το φυτικό υλικό που εκχυλίζεται και τις επιθυμητές ουσίες προς απομόνωση. Άξιο σημασίας αποτελεί το γεγονός ότι η προσθήκη συνδιαλύτη σε υψηλά ποσοστά

μπορεί να καταστήσει δυνατή την εκχύλιση άλλων πολικών συστατικών, τα οποία θα μπορούσαν να μειώσουν την καθαρότητα των στοιχειωμένων ενώσεων. Η χρήση ενός συνδιαλύτη οδηγεί σε ένα διάδικό σύστημα Co-solvent/SC-CO₂ που θα μεταβάλει τις κρίσιμες παραμέτρους του μείγματος. Εκτός από το παραπάνω, πολλά συστήματα συνδιαλυτών παρουσιάζουν δυσκολίες κατά το στάδιο του διαχωρισμού του τελικού προϊόντος και των συνδιαλυτών μετά την εκχύλιση. Ο πιο συνηθισμένος συνδιαλύτης είναι μία αλκοόλη μικρού μοριακού βάρους και κυρίως η αιθανόλη και η μεθανόλη. Κατά κανόνα, προστίθενται σε ένα ποσοστό που κυμαίνεται από 1% έως 15-20%.

[82,94,95,96,97,100,105,108]

Ακολουθεί πίνακας με τα αποτελέσματα της επίδρασης συνδιαλυτών στην εκχύλιση τριγλυκεριδίων με SC-CO₂ από βούτυρο κακάο (cocoa butter).^[98]

Πίνακας 9: Αποτελέσματα SFE τριγλυκεριδίων βουτύρου κακάο

	Σύσταση τριγλυκεριδίων cocoa butter		
Χρόνος εκχύλισης	(5h, 10 h)		
	POP	POS	SOS
SC-CO ₂ / Co-solvent (15%)			
Αιθανόλη (5h)	22,41 ± 1,02	44,81± 1,57	28,03± 0,69
(10h)	20,42 ± 1,23	45,25± 1.84	29,89± 1,13
Ισοπροπανόλη (5h)	21,07± 1,06	45,60± 1,52	29,12± 0,67
(10h)	21,04± 1,09	42,74± 1,40	31,18± 0,81
Ακετόνη (5h)	22,37± 1,15	45,30± 1,43	27,98± 0,66
(10h)	21,14 ±1,12	42,94± 1,60	31,33± 1,10

Όπου P: παλμιτικό, O: ολικό, S:στεατικό. Τα αποτελέσματα παρατίθενται ως μέση τιμή (mean) ± τυπική απόκλιση (Standard Deviation) % g/g εκχυλίσματος. Συνθήκες εκχύλισης SC-CO₂: (Pc): 35 MPa, (Tc): 60 °C (flow rate): 2 mL/min, co- solvent 15%, χρόνος εκχύλισης (t) 5 h και 10h.

4.2.1. ΣΥΝΔΙΑΛΥΤΗΣ ΑΙΘΑΝΟΛΗ

Η αιθανόλη είναι ένας ασφαλής διαλύτης τόσο για την ανθρώπινη υγεία όσο και για το περιβάλλον κάτι το οποίο αποτελεί ισχυρό πλεονέκτημα έναντι του εξανίου ή ακόμα και της μεθανόλης, ειδικά όταν η SFE εφαρμόζεται σε βιομηχανίες καλλυντικών ή φαρμακευτικών προϊόντων. Επίσης, όπως έχει ήδη αναφερθεί η προσθήκη μικρών

ποσοτήτων μπορεί να αυξήσει σημαντικά την πολικότητα του υπερκρίσιμου διαλύτη και άρα επιτυγχάνεται η εκχύλιση επιθυμητών πολικών ενώσεων. Μετά το πέρας της εκχύλισης πρόσθετα στάδια επεξεργασίας είναι απαραίτητα για την απομάκρυνσή της αιθανόλης από το παραλαμβανόμενο εκχύλισμα. [98]

4.2.2. ΣΥΝΔΙΑΛΥΤΗΣ ΜΕΘΑΝΟΛΗ

Ακολούθως, η μεθανόλη παρόλο που είναι περισσότερο πολική από την αιθανόλη, εγείρει ανησυχίες για κινδύνους για την ανθρώπινη υγεία, γεγονός που αποθαρρύνει την εκτεταμένη χρήση της. Στην πραγματικότητα εγκαταλείπεται σταδιακά στις μέρες μας. Ωστόσο, ως συνδιαλύτης έχει χρησιμοποιηθεί σε πληθώρα εφαρμογών, μερικά παραδείγματα αποτελούν: απομόνωση α-τοκοφερόλη από φύλλα του φυτού *Alien verba*, φαινολικών ενώσεων από σπόρους σταφυλιού, εκχύλιση τοκοφερολών, λυκοπενίου, α-καροτενίου από ιπποφαές κλπ. [95]

4.2.3. ΣΥΝΔΙΑΛΥΤΗΣ ΝΕΡΟ

Το νερό έχει επίσης χρησιμοποιηθεί σε ορισμένες περιπτώσεις ως συνδιαλύτης για την εκχύλιση περισσότερων πολικών ενώσεων από αρωματικά φυτά. Το νερό είναι ένας εύκολα προσβάσιμος, οικονομικός και ασφαλής διαλύτης. Η παρουσία νερού κατά την επεξεργασία του φυτικού υλικού (ξήρανση πριν την εκχύλιση) ή η προσθήκη του στο SC-CO₂ έχει αποδειχθεί ότι επηρεάζει την ποιοτική και ποσοτική σύνθεση του εκχυλίσματος. Ωστόσο συγκριτικά με τη μεθανόλη, μόνο το 0,3% (v/v) του νερού μπορεί να αναμιχθεί πλήρως με το CO₂ και γι' αυτόν τον λόγο, το νερό δεν μπορεί να αυξήσει την πολικότητα του CO₂ όσο μπορεί π.χ. η μεθανόλη. Στη βιβλιογραφία υφίστανται παραδείγματα που αποδεικνύουν μια αποτελεσματική ενίσχυση της διαδικασίας που προκαλείται από την προσθήκη νερού. [94,95,96,100]

Στον παρακάτω πίνακα παρουσιάζονται αποτελέσματα από την προσθήκη διαλυτών αιθανόλης, μεθανόλης, και των υδατικών τους διαλυμάτων για την απομόνωση φαινολικών ενώσεων από φύλλα του φυτού *Labisia pumila*. [99]

Πίνακας 10: Σύσταση εκχυλίσματος φύλλων φυτού *Labisia pumila* μετά από SFE

<i>SC-CO₂/ Co-solvent/ H₂O</i>	<i>Gallic Acid</i>	<i>Methyl Gallate</i>	<i>Caffeic Acid</i>
<i>Αιθανόλη</i>	0,15 ± 0,09	0,13 ± 0,01	0,49 ± 0,05
<i>Αιθανόλη- νερό 70%</i>	0,30 ± 0,05	0,28 ± 0,03	1,11 ± 0,01
<i>Αιθανόλη- νερό 50%</i>	0,19 ± 0,05	0,21 ± 0,01	1,00 ± 0,03
<i>Μεθανόλη</i>	0,17 ± 0,03	0,10 ± 0,09	0,55 ± 0,01
<i>Μεθανόλη- νερό 70%</i>	0,26 ± 0,01	0,26 ± 0,02	0,99 ± 0,04
<i>Μεθανόλη- νερό 50%</i>	0,14 ± 0,02	0,19 ± 0,06	1,03 ± 0,01
<i>Νερό</i>	0,20 ± 0,07	0,09 ± 0,03	0,11 ± 0,01

Συνθήκες SFE: $P_c=200$ bar, $T_c = 60$ °C. Τα αποτελέσματα της περιεκτικότητας των επιθυμητών ενώσεων παρατίθενται ως μέση τιμή ± τυπική απόκλιση % g/g εκχυλίσματος.

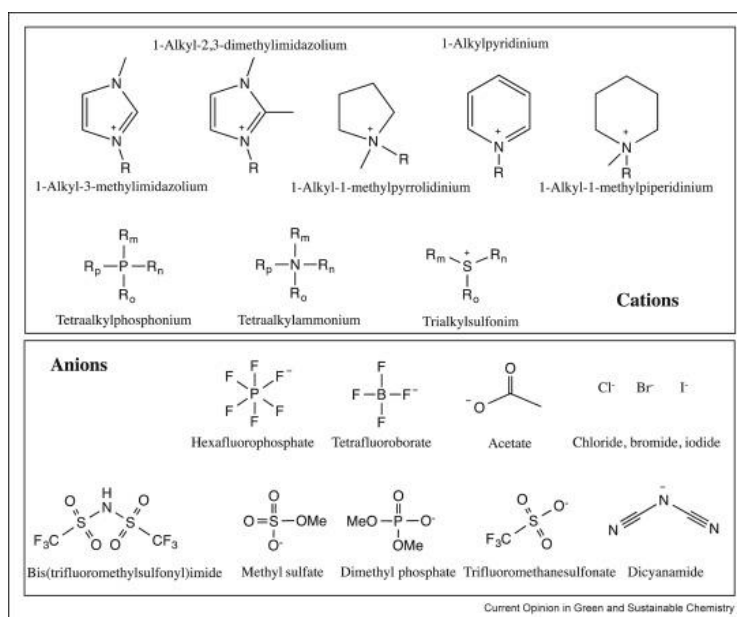
4.2.4. ΕΝΑΛΛΑΚΤΙΚΟΙ ΣΥΝΔΙΑΛΥΤΕΣ

Έχει αναφερθεί χρήση φύλλων φασκόμηλου και αιθέριου ελαίου φασκόμηλου ως συνδιαλυτών για την ενίσχυση εκλεκτικής εκχύλισης μονοτερπενίων από άνθος κάρυ. Συνδιαλύτες- φυτικά έλαια έχουν δοκιμαστεί όπως σογιέλαιο, ελαιόλαδο, φοινικέλαιο με το τελευταίο σε εκχύλιση εστέρων λιπαρών οξέων λουτεΐνης από άνθος κατιφέ να έχει εμφανίσει αυξημένη αποτελεσματικότητα. ^[101]

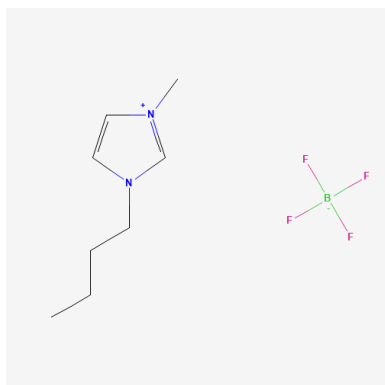
4.2.5. ΙΟΝΤΙΚΑ ΥΓΡΑ ΩΣ ΣΥΝΔΙΑΛΥΤΕΣ

Τα τελευταία χρόνια τα ιοντικά υγρά έχουν λάβει μεγάλη προσοχή λόγω των μοναδικών ιδιοτήτων τους. Βρίσκουν εφαρμογή στην πράσινη αναλυτική χημεία ως εναλλακτική λύση έναντι των οργανικών διαλυτών για το διαχωρισμό και τη βελτίωση της ανάλυσης βιοδραστικών ουσιών που λαμβάνονται από βιομάζα. Τα ιοντικά υγρά είναι άλατα με χαμηλά σημεία τήξης. Συντίθενται από μεγάλα και ασύμμετρα κατιόντα (οργανικά) και ανιόντα (οργανικά ή ανόργανα), τα οποία βρίσκονται σε υγρή κατάσταση σε θερμοκρασία δωματίου. Αυτοί οι διαλύτες έχουν εξαιρετικές ιδιότητες (αμελητέα τάση ατμών, θερμική σταθερότητα, ρυθμιζόμενο ιξώδες, αναμιγνύονται με το νερό και τους οργανικούς διαλύτες και διαθέτουν αρκετά ικανοποιητικές διαλυτικές ιδιότητες για ένα ευρύ φάσμα πολικών και μη πολικών ενώσεων- κάτι το οποίο επιτυγχάνεται μέσω της κατάλληλης επιλογής κατιόντος/ανιόντος). Παρά του τοξικολογικού προφίλ που παρουσιάζουν μερικά από αυτά, έχουν προταθεί ως φιλικό προς το περιβάλλον διαλύτες, λόγω της μη ευφλεκτότητας, μη ρυπογόνου δράσης τους, μη πτητικότητας και της δυνατότητας βιοαποικοδόμησής τους. Τα ιοντικά υγρά μπορούν να χρησιμοποιηθούν επιτυχώς σε SFE δρώντας ως συνδιαλύτες βελτιώνοντας την εκλεκτικότητα και την

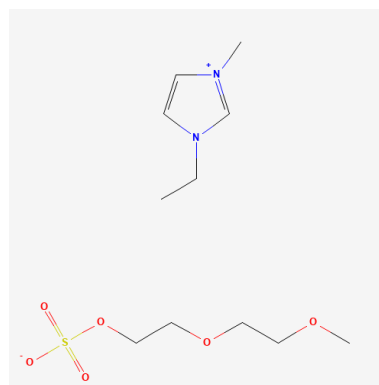
αποτελεσματικότητα της εκχύλισης. Για παράδειγμα έχει αναφερθεί χρήση του $[C_4C_1im][BF_4]$ (1-butyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborate) σε εκχύλιση *Saccharina japonica*, ενός είδους θαλάσσιου φυκιού, για απομόνωση φαινολών, το $[C_2mim][Meesu]$ (1-ethyl-3-methylimidazolium 2-(2-methoxyethoxy)ethylsulfate)) έχει επίσης χρησιμοποιηθεί για την εκχύλιση λιναλοόλης από αιθέριο έλαιο εσπεριδοειδών. [97,102,103,104,105]



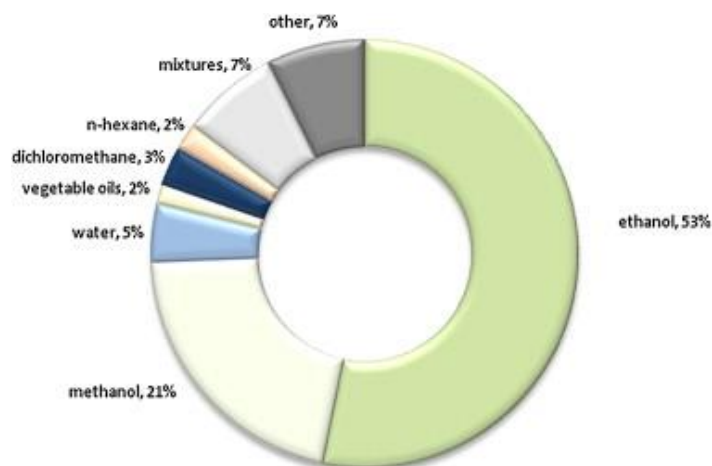
Εικόνα 24: Παραδείγματα ιοντικών υγρών. [102]



Εικόνα 26: Χημική δομή $[C_4C_1im][BF_4]$. [106]



Εικόνα 25: Χημική δομή $[C_2mim][Meesu]$. [107]



Εικόνα 27: Οι περισσότερο χρησιμοποιούμενοι συνδιαλύτες στην SFE φυτικών υλικών. ^[96]

4.3. ΠΑΡΑΜΕΤΡΟΙ ΕΚΧΥΛΙΣΗΣ ΜΕ SC-CO₂

Αρχικά, για να πραγματοποιηθεί εκχύλιση μιας επιθυμητής βιοδραστικής ουσίας, θα πρέπει να διαλύεται στο SC-CO₂ σε μέση πίεση (P) και θερμοκρασία (T). Όπως αναφέρθηκε, το SC-CO₂, ως κύριος διαλύτης στην SFE και λόγω της ικανότητάς του να αναμιγνύεται με άλλους διαλύτες (Co-solvents), μεταβάλλοντας την πολικότητά του, η διαλυτότητα (solubility) του εκχυλιστικού μέσου μπορεί να τροποποιείται σε ένα ευρύ φάσμα μέσω της απλής ρύθμισης πίεσης (P) και θερμοκρασίας (T).

Ο κύριος παράγοντας που επιδρά στην αποτελεσματικότητα της εκχύλισης είναι η πίεση. Η αύξηση της πίεσης αυξάνει την πυκνότητα του SCF και την διαλυτότητα της διαλυμένης ουσίας. Συνεπώς, όσο μεγαλύτερη είναι η πίεση εκχύλισης, τόσο μικρότερος είναι ο όγκος του ρευστού που απαιτείται για μια δεδομένη εκχύλιση. Η εκχύλιση ουσιών με μεγαλύτερα μοριακά βάρη ευνοείται συνήθως σε υψηλότερες πιέσεις. Ωστόσο, η υψηλή πίεση δεν συνίσταται για όλες τις ενώσεις προς εκχύλιση. Σε πληθώρα αιθέριων ελαίων η εφαρμογή πολύ υψηλής πίεσης θα οδηγήσει στην εκχύλιση και των επιδερμικών/επιφυμενιδικών κηρών των φυτών (cuticular waxes) που ανευρίσκονται στην επιφάνειά τους, το οποίο δεν είναι επιθυμητό, καθώς θα υποβαθμιστεί η τελική ποιότητα του παραλαμβανομένου εκχυλίσματος. Μερικές ιδιότητες μεταφοράς των ρευστών μπορεί επίσης να επηρεαστούν έντονα (π.χ. αύξηση του ιξώδους (η) και μείωση διάχυσης (D)). Γεγονός που μπορεί να οδηγήσει σε χαμηλότερες αποδόσεις εκχύλισης ή/και σε ανεπιθύμητη απομόνωση ουσιών από το φυτικό υλικό. Σε εκχυλίσεις για παράδειγμα αιθέριων ελαίων από αρωματικά και φαρμακευτικά φυτά εφαρμόζονται χαμηλότερες

πιέσεις (9- 10 MPa) και ήπιες θερμοκρασίες (40-50/60 °C), όπου κάτω από αυτές τις συνθήκες οι ουσίες είναι σε μεγάλο βαθμό διαλυτές στο CO₂. Γενικά, για την εκχύλιση βιοδραστικών ενώσεων εφαρμόζεται ένα εύρος πίεσης 20-40 MPa.

Η επίδραση της θερμοκρασίας εκχύλισης εξαρτάται από την φύση του φυτικού υλικού, την εφαρμοζόμενη πίεση και είναι μια αρκετά περίπλοκη διεργασία, λόγω του συνδυασμού δύο μεταβλητών, της πυκνότητας (ρ_c) του SCF και της τάσης ατμών και πρέπει να προσδιορίζεται κατά περίπτωση.

Προσθέτοντας επίσης μικρή ποσότητα ενός συνδιαλύτη στο SC-CO₂, όπως έχει προαναφερθεί, αυξάνεται η διαλυτότητα και βελτιώνουν την εκλεκτικότητα της εκχύλισης.

Κατά τη διάρκεια μιας SFE είναι άξιο σημασίας να κατανοούνται και να ερευνώνται οι επιπτώσεις των διαφορετικών παραμέτρων στην απόδοση και τη σύνθεση των εκχυλισμάτων που παραλαμβάνονται. Η αξιολόγηση των παραπάνω παραμέτρων είναι χρήσιμη για τη βελτιστοποίηση και την οικονομική εκτίμηση της διεργασίας, αλλά και για την ικανότητα πρόβλεψης της αποτελεσματικότητάς της, με σκοπό την εφαρμογή της διαδικασίας στην βιομηχανία.

Διαφορετικοί παράγοντες, όπως:

- η προ-κατεργασία του του φυτικού υλικού (ξήρανση, κονιοποίηση)
- το μέγεθος των σωματιδίων του φυτικού υλικού,
- το πορώδες του φυτικού υλικού,
- η υγρασία του φυτικού υλικού,
- η φύση της βιομάζας,
- η πίεση,
- η θερμοκρασία,
- ο ρυθμός ροής του διαλύτη,
- η προσθήκη συνδιαλύτη,
- τα τεχνικά χαρακτηριστικά και η διαμόρφωση του εξοπλισμού

μπορούν να επηρεάσουν σημαντικά τα αποτελέσματα μιας SFE. Οι μεταβλητές που επηρεάζουν περισσότερο ή λιγότερο εξετάζονται και διερευνώνται κατά περίπτωση.

[94,95,96,97,100,108,109]

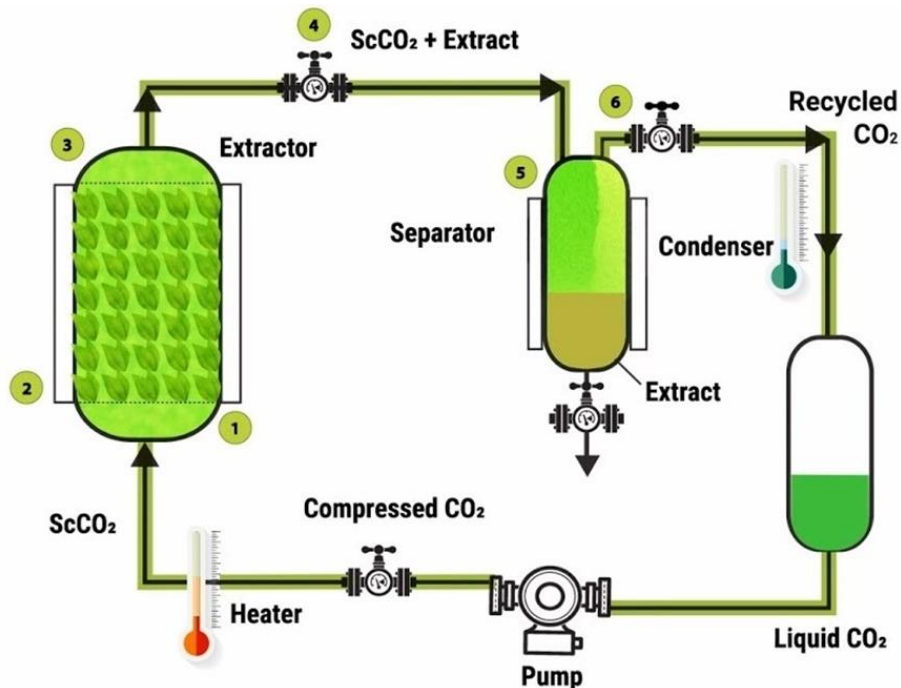
4.4. ΥΠΕΡΚΡΙΣΙΜΗ ΕΚΧΥΛΙΣΗ ΜΕ SC-CO₂

Η εκχύλιση φυτικών πρώτων υλών με SC-CO₂ πραγματοποιείται σε 6 στάδια.

- Στάδιο (1): Αρχικά, πραγματοποιείται πλήρωση του εκχυλιστήρα με το προκατεργασμένο φυτικό υλικό (βιομάζα).
- Στάδιο (2): Στη συνέχεια, μια αντλία ωθεί το διοξείδιο του άνθρακα υπό πίεση προς τον εκχυλιστήρα, αφού επιτευχθεί και η κατάλληλη θερμοκρασία μεταβαίνει σε υπερκρίσιμη κατάσταση.
- Στάδιο (3): Το SC-CO₂ εισέρχεται στον εκχυλιστήρα και διαλυτοποιεί τις επιθυμητές ενώσεις του φυτικού υποστρώματος.
- Στάδιο (4): Το SC-CO₂ μεταφέρει τις διαλυμένες ουσίες της βιομάζας στον διαχωριστήρα, ενώ παράλληλα μέσω ειδικής βαλβίδας υφίσταται αποσυμπίεση.
- Στάδιο (5): Επιτυγχάνεται ο διαχωρισμός του CO₂ από το εκχύλισμα, καθώς η πίεση που ασκείται είναι χαμηλότερη.
- Στάδιο (6): Το αέριο CO₂ εξέρχεται από το εκχύλισμα, ανακυκλώνεται και επαναρρέει στις δεξαμενές, ώστε να επαναχρησιμοποιηθεί.

Τέλος, το εκχύλισμα παραλαμβάνεται σε ειδικούς περιέκτες και επεξεργάζεται περαιτέρω με σκοπό την μετέπειτα εκμετάλλευσή του.

Ακολουθεί η διάταξη SFE φυτικού υλικού με CO₂ (Εικόνα 28).

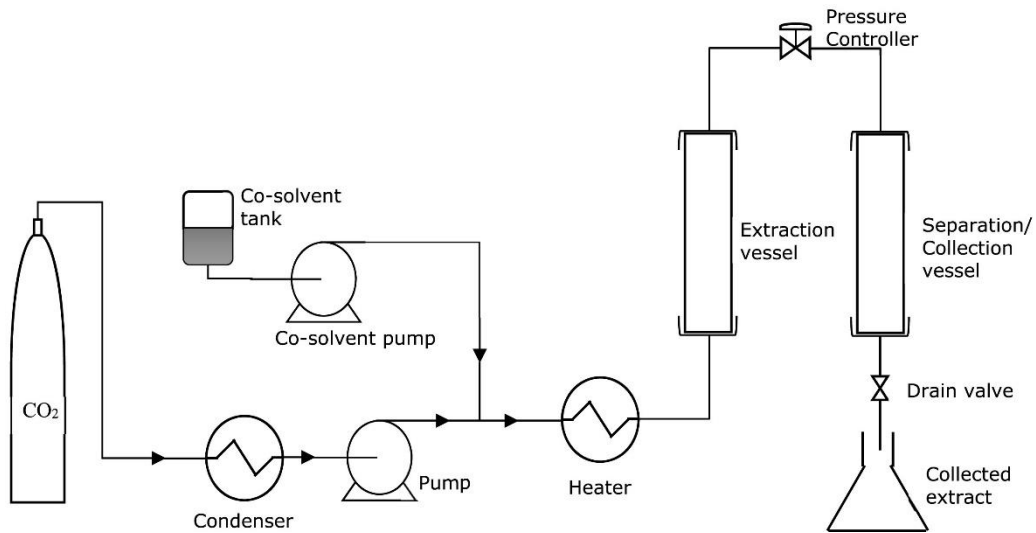


Εικόνα 28: Διάταξη SFE με CO₂

Pump: Αντλία, Compressed CO₂: Συμπιεσμένο CO₂, Heater: Θερμαντήρας, Extractor:

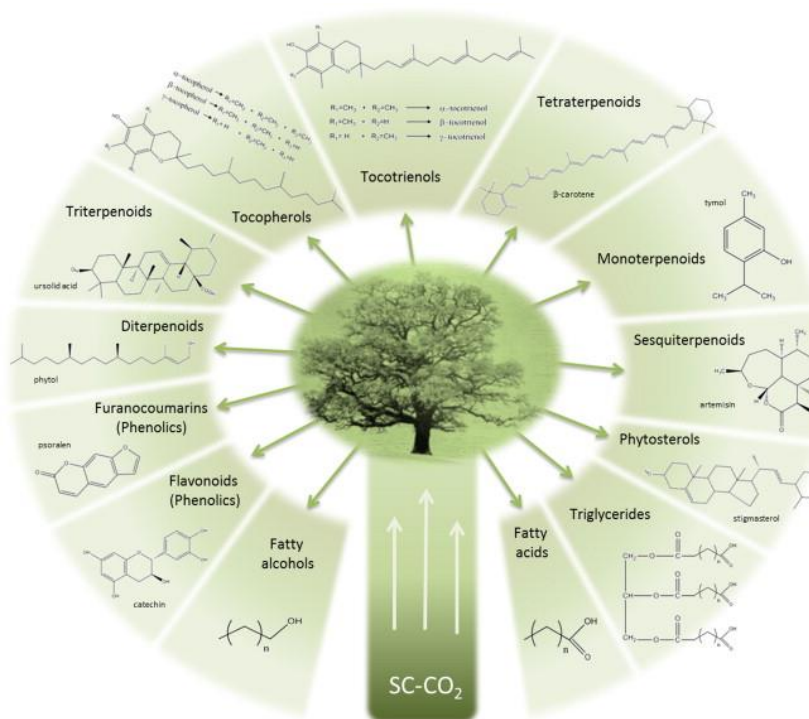
4.4.1. ΥΠΕΡΚΡΙΣΙΜΗ ΕΚΧΥΛΙΣΗ ΜΕ SC-CO₂/ ΣΥΝΔΙΑΛΥΤΗ (CO-SOLVENT)

Το πρώτο στάδιο της SFE είναι η εισαγωγή και τοποθέτηση του φυτικού υλικού στον εκχυλιστήρα, αφού έχει προηγηθεί η κατάλληλη προ-κατεργασία, που απαιτεί η πρώτη ύλη. Στην συνέχεια, το διοξείδιο του άνθρακα, το οποίο βρίσκεται σε αέρια κατάσταση, εξέρχεται από το δοχείο/κύλινδρο που είναι αποθηκευμένο και εισέρχεται με τη βοήθεια μιας βαλβίδας, στον συμπυκνωτή (compressor). Ο συμπυκνωτής είναι ένας εναλλάκτης θερμότητας, ο οποίος ψύχει το CO₂. Με την ταυτόχρονη αύξηση της πίεσης που υφίσταται, το διοξείδιο του άνθρακα μετατρέπεται σε υγρό και το σύστημα φτάνει σε υπερκρίσιμη κατάσταση. Το υπερκρίσιμο, ρευστό, πλέον, SC-CO₂ αντλείται ομοιόμορφα στο δοχείο εκχύλισης, όπου είναι στοιβαγμένο το φυτικό υλικό, σχηματίζοντας μια στερεή βιομάζα. Η προσθήκη του επιθυμητού συνδιαλύτη πραγματοποιείται μέσω αντλίας και η ανάμιξη των δύο διαλυτών υφίσταται πριν την ο διαλύτης εισέλθει στη βασική αντλία. Η ροή του κάθε ρευστού ρυθμίζεται από τα ροόμετρα. Κατά την εκχύλιση, ο υπερκρίσιμος διαλύτης διέρχεται στον εκχυλιστήρα με την βιομάζα και διαλυτοποιεί τις προς διάλυση ενώσεις. Το μίγμα διαλύτη-διαλυμένων ουσιών του φυτικού υλικού διαχωρίζεται στους διαχωριστήρες, αλλάζοντας συνήθως δραστικά την ισχύ διαλύτη του CO₂ με αποσυμπίεση ή αλλαγή θερμοκρασίας ή και τα δύο. Στη συνέχεια, το CO₂ ψύχεται σε υγρή κατάσταση και συμπιέζεται για να επιστρέψει στον εκχυλιστήρα. Το εκχύλισμα λαμβάνεται σε γυάλινους περιέκτες μέσω βανών, οι οποίες είναι τοποθετημένες στον πυθμένα των διαχωριστήρων και ο καθαρός διαλύτης απελευθερώνεται στην ατμόσφαιρα. Υπάρχει επίσης δυνατότητα επαναρροής του διαλύτη ανακυκλώνοντάς το, με τη βοήθεια ειδικού φίλτρου. Μία τυπική διάταξη SFE με CO₂ και συνδιαλύτη απεικονίζεται παρακάτω στην *Εικόνα 29*. [85,94,97,110,111]



Εικόνα 29: Διάταξη SFE με CO₂ και συνδιαλύτη. ^[112]

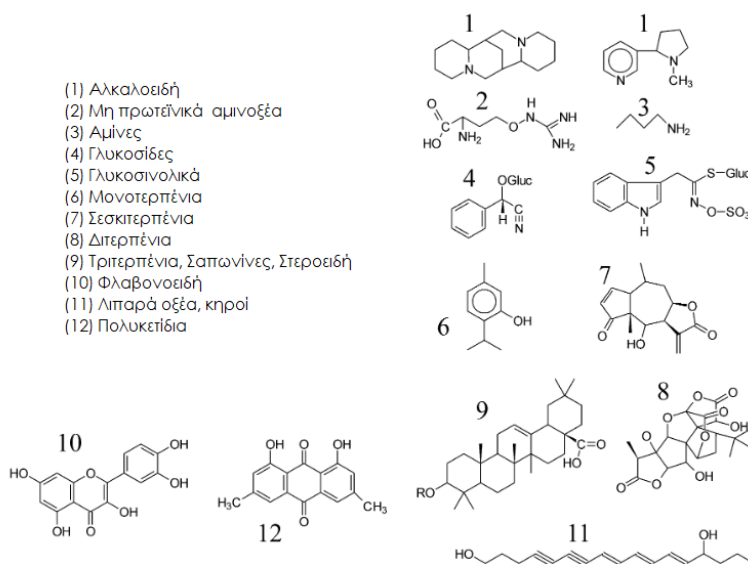
CO₂, Co-solvent tank: Δεξαμενή συνδιαλύτη, Co-solvent pump: Αντλία συνδιαλύτη, Condenser: Συμπυκνωτής, Pump: αντλία, Heater: Θερμαντήρας, Extraction vessel: Δοχείο εκχύλισης, Pressure Controller: Ρυθμιστής πίεσης, Separation/Collection vessel: Δοχείο διαχωρισμού, Drain valve: Βαλβίδα αποστράγγισης, Collected extract: Παραλαμβανόμενο εκχύλισμα.



Εικόνα 30: Ομάδες ενώσεων που ανευρίσκονται στα εκχυλίσματα, παραλαμβανόμενα με SC-CO₂. ^[96]

4.5. ΕΦΑΡΜΟΓΗ ΕΚΧΥΛΙΣΗΣ ΜΕ SC-CO₂ ΣΤΗΝ ΚΟΣΜΗΤΟΛΟΓΙΑ

Τα φυτικά υλικά αντιπροσωπεύουν την παλαιότερη πηγή βιοδραστικών ενώσεων με διάφορες βιολογικές δράσεις, όπως αντιοξειδωτικές, αντιμικροβιακές, αντιφλεγμονώδεις κλπ. Στις φυτικές ύλες εμπεριέχονται βιοδραστικές ενώσεις με σημαντικές λειτουργίες και ιδιότητες, οι οποίες δύσκολα μπορούν να αντικατασταθούν από τα αντίστοιχα συνθετικώς παρασκευασμένα χημικά. Οι βιοδραστικές ουσίες αποτελούν τους δευτερογενείς μεταβολίτες ενός φυτού, τους οποίους παράγει καθώς το προστατεύει από εξωγενείς παράγοντες και το επωφελεί στην γενικότερη ύπαρξη και επιβίωσή του. Χημικές κατηγορίες ενώσεων όπως τερπενοειδή, καροτενοειδή, αλκαλοειδή, γλυκοσίδες, φαινολικές ενώσεις, στεροειδή, φυτοστερόλες, κηροί, λιπαρά οξέα, πεπτίδια, υδατάνθρακες απομονώνονται από πρώτες ύλες φυτικής προέλευσης και χρησιμοποιούνται ως συστατικά για τη σύνθεση καλλυντικών προϊόντων, με προηγμένες ιδιότητες. Οι φυτικές πρώτες ύλες, που αποτελούν πηγή των παραπάνω κατηγοριών ενώσεων, μπορούν να απομονωθούν από διάφορα τμήματα του φυτού όπως: φύλλα, άνθη, ρίζες, φλοιό, καρπούς, σπόρους ή/και να εκμεταλλευτεί ολόκληρο το φυτικό υλικό. Συχνά, οι φυτικές πρώτες ύλες αντικαθίστανται με τον όρο «φυσικές» εννοώντας το υλικό που προέρχονται μέσω επεξεργασιών από φυτική, ζωική ή ορυκτή πρώτη ύλη.



Εικόνα 31: Γενικές χημικές δομές διαφορετικών κατηγοριών φυτικών βιοδραστικών ενώσεων. ^[113]

Συστατικά φυτικής προέλευσης, χρησιμοποιούνται στις καλλυντικοτεχνικές συνθέσεις, εκμεταλλεζόμενες τις αξιοσημείωτες ιδιότητες που προσδίδουν τα εκχυλίσματα στην

επιδερμίδα, όπως αντιμετώπιση της ακμής, αντιηλιακή προστασία, θρέψη, αντιοξειδωτική, αντιρυτιδική δράση· μέσω της ενίσχυσης της παραγωγής κολλαγόνου, αδρανοποιώντας τις ελεύθερες ρίζες που δρουν οξειδωτικά στα δερματικά κύτταρα, διατηρώντας τη δομή της κερατίνης σε καλή κατάσταση.

Η εκχύλιση με SC-CO₂, πέρα από τα αξιοσημείωτα πλεονεκτήματα που διαθέτει, αποτελεί αποδεδειγμένα μια εναλλακτική, ασφαλή και αποτελεσματική μέθοδο παραλαβής καθαρότερων εκχυλισμάτων με υψηλή συγκέντρωση σε βιοδραστικές ενώσεις, για εφαρμογή στα καλλυντικά προϊόντα. Συμπληρωματικά, πληροί τις απαιτήσεις βιολογικής ποιότητας και αυστηρά κριτήρια διαφόρων καλλυντικών προτύπων για την εφαρμογή της στη σύνθεση φυσικών ή βιολογικών καλλυντικών (π.χ. *BDIH*, *COSMOS*, *NATRUE*). Με αυτή τη μέθοδο επιτυγχάνεται απομόνωση πολλών συστατικών των καλλυντικών όπως μαλακτικές ουσίες, γαλακτωματοποιητές, χρωστικές, αρώματα, αντιοξειδωτικά, συντηρητικά, ουσίες με φωτοπροστατευτική, αντιγηραντική δράση, αναστολείς ενζύμων κλπ. [84,89,97,100,101]

Παρακάτω, παρουσιάζονται εκχυλίσματα παραλαμβανόμενα με SC-CO₂ με πιθανή εφαρμογή σε καλλυντικά και αντίστοιχα, προϊόντα βάσει της διαθέσιμης επιστημονικής βιβλιογραφίας (Πίνακας 2, Πίνακας 3).

Πίνακας 11: Βιοδραστικές ενώσεις από φυτικά υλικά εκχυλισμένες με SC-CO₂ με πιθανή εφαρμογή στα καλλυντικά προϊόντα.

Επιστημονική ονομασία	Κοινή ονομασία	Ενώσεις-στόχοι	Ιδιότητες	Συνθήκες εκχύλισης (SFE) (Pc, Tc, Flow rate)
<i>Prinus dulcis</i>	Καρποί αμυγδάλου	Τοκοφερόλη, φυτικά έλαια	Ενυδάτωση	420 bar, 50 °C, 2–3 h, 30 kg CO ₂ /h
<i>Sesamum indicum L.</i>	Σπόροι σησαμιού	Ελαϊκό λινολεϊκό, παλμιτικό, στεατικό οξύ	Ενυδάτωση	50 °C, 350 bar, 2 mL CO ₂ /min
<i>Cannabis sativa ssp. sativa</i>	Σπόροι κάνναβης	Λινολεϊκό οξύ	Ενυδάτωση	30 & 40 MPa, 40, 60 & 80 °C

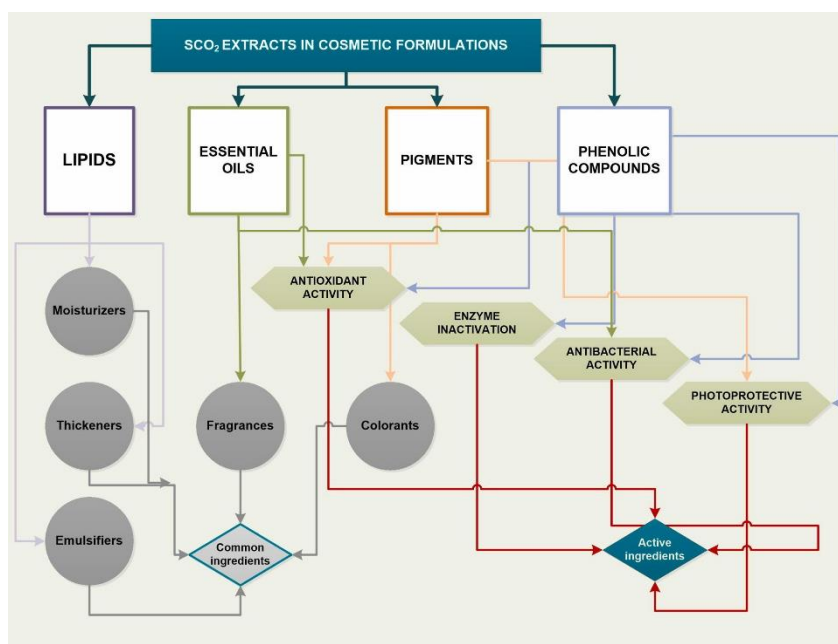
<i>Vitis vinifera</i> L.	Έλαιο σπόρων σταφυλιού	Ελαϊκό και λινολεϊκό οξύ και πλούσιες σε αντιοξειδωτικές ενώσεις	Ενυδάτωση	28–550 bar, 40 °C
<i>Daucus carota</i> L.	Καρπός καρότου	Καροτενοειδή οξικός γερανυλεστέρας, αιθέριο έλαιο	Δερματικές διαταραχές, π.χ. εγκαύματα. Αρωματικός παράγοντας	10 MPa, 40 °C
<i>Borago officinalis</i> L.	Έλαιο από σπόρους ματζουράνας	Ελεύθερα λιπαρά οξέα: παλμιτικό, στεατικό, ελαϊκό, λινολεϊκό οξύ, γ-λινολενικό οξύ	Επούλωση, ενυδάτωση	200 & 300 bar, 40–60 °C, 0.20 kg CO ₂ /h
<i>Rubus idaeus</i> L.	Σπόροι κόκκινου βατόμουρου	Ω-3 λιπαρά οξέα, τοκοφερόλη	Αναστολή δραστηριότητας αφλατοξίνης	30 MPa, 40 °C, 3 h, 0,194 kg CO ₂ /h,
<i>Sideritis siplea</i> Boiss	-	n-nonacosane, n-hexacosane, sideridiol, geranyl linalool	Αντιοξειδωτική δράση, δράση έναντι τυροσινάσης και ελαστάσης	30 MPa, 35–40 °C, 2 h, 25 g CO ₂ /min
<i>Prunus avium</i>	Μίσχοι κερασιών	Παράγωγα λιπαρών οξέων, τερπένια, κατεχίνη, χρυσίνη, ναριγγενίνη	Δράση έναντι των ελευθέρων ριζών	15 MPa, 40 °C, 1 h, co-solvent EtOH
<i>Curcuma aromatica</i> Salisb	Άγριος κουρκουμάς	Τερπένια	Αντιοξειδωτική, αντιφλεγμονώδης, αντιβακτηριακή δράση	10–40 MPa, 40–65 °C, 1 h, 2 L CO ₂ /min
<i>Zea mays</i>	Φύτρα καλαμποκιού	Λεκιθίνη	Δράση ως γαλακτωματοποιητής	30 MPa, 50 °C, 2 h, 25 L CO ₂ /h
<i>Hippophaë rhamnoides</i> L.	Ράμνος (Κιτρινόξυλο)	Φλαβονοειδή, καροτενοειδή, πολυφαινόλη, τοκοφερόλη	Αντιοξειδωτική δράση	40 °C, 30 MPa, 90 min, 0,5 L CO ₂ /min
<i>Mangifera indica</i>	Φύλλα μάνγκο	Φαινολικές ενώσεις	Αντιγηραντική δράση	25 MPa, 45 °C, 1 h, 3,96 kg CO ₂ /s

<i>Opuntia ficus-indica L.</i>	Φραγκοσυκιά	Φυτικό λάδι (βακενικό οξύ)	Αντιοξειδωτική, αντιβακτηριδιακή δράση	35 MPa, 40 °C, 8,5 kg CO ₂ /h
--------------------------------	-------------	----------------------------	--	--

Pc: Υπερκρίσιμη πίεση (bar, MPa, 1 bar= 0,1 MPa), *Tc*: Υπερκρίσιμη θερμοκρασία (°C), *Flow rate*: Ρυθμός ροής υπερκρίσιμου ρευστού, ο όγκος ή η μάζα του υπερκρίσιμου διαλύτη που διέρχεται από τον εκχυλιστήρα ανά μονάδα χρόνου (ml/min, L/min, L/h, kg/s, kg/h, g/min).

Πίνακας 12: Καλλυντικοτεχνικές μορφές που περιέχουν φυτικά εκχυλίσματα SC-CO₂.

Φυτό	Καλλυντικό προϊόν	Ιδιότητες
Σπόροι φράουλας	Αφρόλουτρο	Ενυδατικές και μαλακτικές ιδιότητες. Πρόσδοση επιθυμητού αρώματος, χρώματος και ρεολογικών χαρακτηριστικών.
Κώνοι λυκίσκου	Αφρόλουτρο	Αντιφλεγμονώδεις ιδιότητες. Πρόσδοση επιθυμητού αρώματος, χρώματος και ρεολογικών χαρακτηριστικών.
Σπόροι μαύρης σταφίδας	Αφρόλουτρο	Πρόσδοση επιθυμητού αρώματος, χρώματος και ρεολογικών χαρακτηριστικών.
<i>Caryocar brasiliense</i> (Pequi)	Υγρό σαπούνι, Λοσιόν χεριών	Αντιμικροβιακές και αντιοξειδωτικές ιδιότητες.
<i>Caryocar brasiliense</i> (Pequi)	Προϊόντα περιποίησης μαλλιών	Ενυδατικές και μαλακτικές ιδιότητες. Δράση κατά του στατικού ηλεκτρισμού (φριζαρίσματος) των μαλλιών.
Φύλλα μέντας	Αφρόλουτρο	Πρόσδοση επιθυμητού αρώματος, χρώματος και ρεολογικών χαρακτηριστικών.
Σπόροι <i>Hevea brasiliensis</i> (Rubber seeds)	Ενυδατικό χειλιών	Ενίσχυση σταθερότητας του προϊόντος.
<i>Lavandula officinalis</i> (Λεβάντα)	Κρέμα	Ενίσχυση σταθερότητας του προϊόντος.
<i>Hypericum perforatum</i> (Υπέριχο)	Κρέμα	Ενίσχυση σταθερότητας του προϊόντος
Εκχύλισμα λιπιδίων καφέ	Γαλάκτωμα O/W	Ενυδατικές ιδιότητες
<i>Origanum majorana L.</i> (Ματζουράνα)	Λοσιόν σώματος	Αρωματικές ιδιότητες
Χρησιμοποιημένοι και πράσινοι κόκκοι καφέ	Αντηλιακά προϊόντα	Υψηλή προστασία έναντι UVB/A ακτινοβολίας.



Εικόνα 32: Εκχυλίσματα SC-CO₂ και ιδιότητες τους στη σύνθεση καλλυντικών.^[84]

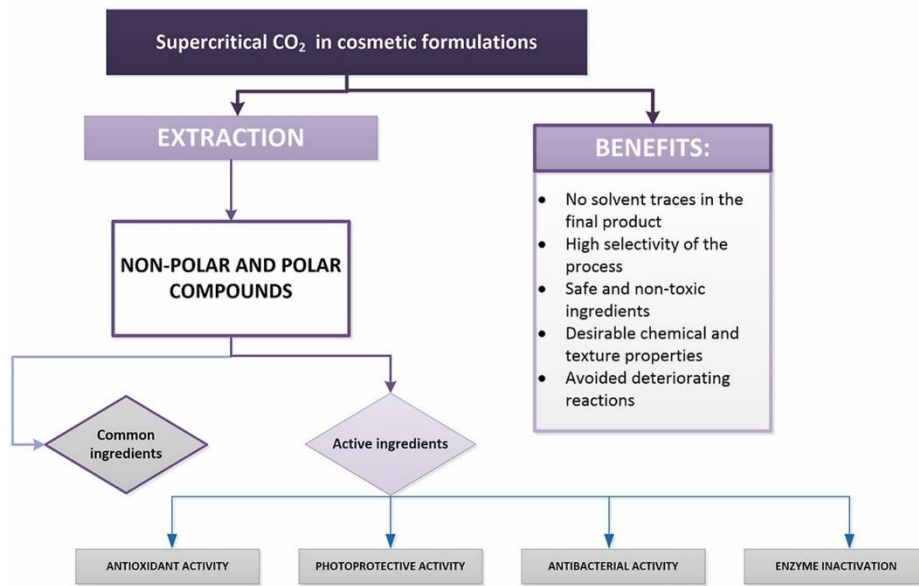
4.6. ΟΦΕΛΗ ΚΑΙ ΜΕΙΟΝΕΚΤΗΜΑΤΑ ΤΗΣ ΕΚΧΥΛΙΣΗΣ ΜΕ SC-CO₂

Η εκχύλιση με SC-CO₂ αποτελεί μια ευρέως μελετημένη πράσινη διαδικασία που εφαρμόζεται αποτελεσματικά στην απομόνωση ενός ευρέος φάσματος βιοδραστικών ενώσεων και εκχυλισμάτων από ποικίλα φυτικά υλικά με επακόλουθη εφαρμογή στην παραγωγή νέων λειτουργικών καλλυντικών προϊόντων και όχι μόνο. Τα υπερκρίσιμα εκχυλίσματα είναι ανωτέρας ποιότητας, με καλύτερη λειτουργική δράση, σε σύγκριση με τα εκχυλίσματα ή τα αιθέρια έλαια που παραλαμβάνονται με τις συμβατικές μεθόδους και τους κλασσικούς οργανικούς διαλύτες. Η κρίσιμη θερμοκρασία του SC-CO₂ (31,1 °C), αποτελεί σημαντικό πλεονέκτημα για τη διατήρηση των θερμοευαίσθητων βιοδραστικών ουσιών στα εκχυλίσματα. Κάτω από αυτές τις συνθήκες ήπιας διεργασίας και επεξεργασίας παραμένουν επίσης αναλλοίωτες πτητικές ενώσεις και αρώματα. Τα παραλαμβανόμενα εκχυλίσματα είναι υψηλής καθαρότητας απαλλαγμένα από τον διαλύτη εκχύλισης. Η ανακύκλωση και η επαναχρησιμοποίηση του SCF είναι δυνατή και με αυτόν τον τρόπο ελαχιστοποιείται η παραγωγή αποβλήτων. Αξιοσημείωτο πλεονέκτημα του SC-CO₂ αποτελεί το γεγονός ότι δεν προκαλεί ρύπανση του περιβάλλοντος, είναι ακίνδυνο και μη εύφλεκτο. Συμπληρωματικά, δεν εγκυμονεί κινδύνους για την ανθρώπινη υγεία, όντας αναγνωρισμένος ως ασφαλής διαλύτης (GRAS), ενώ είναι επίσης οικονομικός και εύκολα διαθέσιμος. Λόγω του χαμηλού ιξώδους και της σχετικά υψηλής ικανότητας διάχυσης, το

SC-CO₂ έχει βελτιωμένες ιδιότητες μεταφοράς σε σχέση με τα υγρά, μπορεί να διαχέεται εύκολα μέσω στερεών υλικών και επομένως μπορεί να δώσει ταχύτερους χρόνους εκχύλισης. Χαρακτηρίζεται, επίσης, από υψηλή διαλυτότητα μη πολικών ουσιών (π.χ. πτητικές ενώσεις), με την διαλυτική ικανότητα να μπορεί να τροποποιηθεί, μεταβάλλοντας την πυκνότητα του SCF με ρύθμιση της πίεσης ή/και της θερμοκρασίας του). Η SFE με CO₂ προσφέρει την δυνατότητα της εκλεκτικής εκχύλισης και του διαχωρισμού με κλασμάτωση. Τέλος, υφίσταται και η δυνατότητα συνδυασμού της SFE με αναλυτικές χρωματογραφικές τεχνικές όπως αέρια χρωματογραφία (GC: Gas Chromatography) και η υγρή χρωματογραφία (LC: Liquid Chromatography).

Παρά το γεγονός ότι η εκχύλιση με SC-CO₂ προσφέρει πολλές δυνατότητες και σαν διαδικασία είναι πολλά υποσχόμενη φυσικοχημική διεργασία ειδικά για την βιομηχανία των καλλυντικών, υπόκεινται και σε περιορισμούς. Αρχικά, οι πολικές ουσίες (σάκχαρα, αμινοξέα, ανόργανα άλατα, πρωτεΐνες κ.λπ.) είναι αδιάλυτες στο SC-CO₂ και για αυτόν τον λόγο απαιτείται επιπλέον προσθήκη συνδιαλυτών (Co-solvents). Η θερμοδυναμική ισορροπία του συστήματος υπερκρίσιμου διαλύτη/διαλυμένης ουσίας είναι πολύπλοκη, καθιστώντας δύσκολο τον σχεδιασμό, την μοντελοποίηση και τη βελτιστοποίηση συνθηκών λειτουργίας της εκχύλισης. Η εφαρμογή υψηλών πιέσεων, κάτω από τις οποίες πραγματοποιούνται οι εκχυλίσεις, οδηγούν σε αυξημένο κόστος βιομηχανικού κεφαλαίου και κόστος λειτουργίας. Στο υψηλό κόστος συγκαταλέγεται και το υψηλό κόστος εξοπλισμού και εγκατάστασης αλλά και το κόστος επένδυσης, καθώς απαιτείται ένα πολύ προσεκτικό επιχειρηματικό σχέδιο που θα εξετάζει και θα αναλύει το κόστος σε συνδυασμό με την αποτελεσματικότητα της εκχύλισης των επιθυμητών ενώσεων. Επομένως, ο αριθμός των εμπορικών διεργασιών που χρησιμοποιούν SFE είναι σχετικά περιορισμένος, κυρίως λόγω της ύπαρξης πιο οικονομικών διεργασιών.

[74,76,83,84,94,95,96,97,100,101,109]



Εικόνα 33: SC-CO₂ στην σύνθεση καλλυντικών. ^[84]

ΕΝΟΤΗΤΑ 5

ΣΥΖΗΤΗΣΗ- ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Όπως έχει αναφερθεί και σε προηγούμενες ενότητες, η αναγκαιότητα ανάπτυξης νέων εναλλακτικών διεργασιών και προϊόντων είναι ξεκάθαρη για να διασφαλισθεί η μελλοντική ευημερία, διατηρώντας ακέραιο το περιβάλλον και την υγεία των ζώντων οργανισμών, συμπεριλαμβανομένου και του ανθρώπου. Η υιοθέτηση ενός βιώσιμου τρόπου ζωής από τους καταναλωτές, με σκοπό τη βελτίωση της ποιότητας ζωής, είναι απαραίτητη. Παράλληλα, οι βιομηχανίες οφείλουν να προσαρμοστούν στα νέα δεδομένα, με γνώμονα τις εκάστοτε νομοθεσίες και κανονισμούς, ώστε να αναβαθμίσουν τις υπάρχουσες διαδικασίες ή να επινοήσουν νέες, οι οποίες δεν θα επιβαρύνουν το περιβάλλον, θα εξοικονομούν ενέργεια και θα εκμεταλλεύονται ηθικά ανανεώσιμες πρώτες ύλες, φυσικής προέλευσης, ασφαλείς, χωρίς τοξικό προφίλ. Στο πλαίσιο αυτό, αναπτύχθηκε το πεδίο της Πράσινης Χημείας, ώστε να προληφθούν τα σύγχρονα περιβαλλοντικά ζητήματα, με τις αρχές που την διέπουν να καθοδηγούν τους επιστήμονες. Οι διαλύτες, οι οποίοι διαδραματίζουν σπουδαίο ρόλο στις χημικές βιομηχανίες, κατά τη διάρκεια διαφόρων διεργασιών, θεωρούνται από τα πιο ενεργά, ερευνητικά πεδία της Πράσινης Χημείας. Αποδεδειγμένα πλέον, ορισμένοι οργανικοί διαλύτες παρουσιάζουν υψηλή τοξικότητα για την ανθρώπινη υγεία και διαφόρων οργανισμών (από δερματίτιδα, τοξικότητα σε διάφορα όργανα και ιστούς μέχρι και καρκινογένεση), είναι εύφλεκτοι, αυξάνοντας τον παράγοντα κινδύνου και πρόκλησης ατυχημάτων έκρηξης και πυρκαγιάς για τους εργαζόμενους που εκτίθενται σε αυτούς καθημερινά και τέλος προκαλούν αθροιστικά με άλλους τοξικούς παράγοντες την ρύπανση του περιβάλλοντος, με τις γνωστές σε όλους μας συνέπειες, του φαινομένου της τρύπας του όζοντος-θερμοκηπίου και την παγκόσμια κλιματική αλλαγή, υποβαθμίζοντας την ποιότητα του αέρα, νερού, εδάφους και γενικότερα των οικοσυστημάτων. Για να αντιμετωπιστούν τα παραπάνω ζητήματα οι πράσινοι διαλύτες είναι σε προτεραιότητα από τους επιστήμονες σε σχέση με τους κλασσικούς διαλύτες. Μια από τις πιο σημαντικές εφαρμογές των διαλυτών (πράσινων και μη) είναι οι εκχυλιστικές τεχνικές, για την απομόνωση και τον διαχωρισμό επιθυμητών ουσιών. Η υπερκρίσιμη εκχύλιση (SFE) θεωρείται μια εναλλακτική διεργασία, φιλική προς το περιβάλλον, η οποία χρησιμοποιεί ως πράσινους διαλύτες τα υπερκρίσιμα ρευστά (SCF). Διαθέτει πολλές διακριτές ιδιότητες και θεωρείται ως μια πολλά υποσχόμενη εναλλακτική τεχνική σε σχέση με τις συμβατικές μεθόδους εκχύλισης με

κλασικούς διαλύτες. Τα SCF είναι μη τοξικά, μη εύφλεκτα και δεν είναι επιβλαβή για την ανθρώπινη υγεία και το περιβάλλον. Το σχετικά χαμηλό ιξώδες και η υψηλή ικανότητα διάχυσής τους, τα καθιστά περισσότερο αποτελεσματικά από τους υγρούς διαλύτες, με αποτέλεσμα τις ταχύτερες εκχυλίσεις. Άλλα πλεονεκτήματα, όπως η ρυθμιζόμενη πίεση και θερμοκρασία που επιτυγχάνει την εκλεκτικότητα, η δυνατότητα εκχύλισης θερμοευαίσθητων και πτητικών ουσιών, η καθαρότητα και η υψηλή ποιότητα των παραλαμβανόμενων εκχυλισμάτων, οι χαμηλοί όγκοι διαλύτη που απαιτούνται, η εξάλειψη μεγάλων όγκων αποβλήτων, η μικρή κατανάλωση ενέργειας, αποτελούν απόδειξη πως η SFE διαθέτει σίγουρο μέλλον σε μεγάλη κλίμακα για πολλές νέες βιομηχανικές εφαρμογές. Παρά το γεγονός ότι αποτελεί μια δαπανηρή διαδικασία και απαιτεί ένα προσεκτικό επιχειρηματικό σχέδιο που θα εξετάζει την ανάλυση κόστους/αποτελεσματικότητας της εκχύλισης των ουσιών που πρόκειται να απομονωθούν, τα οφέλη υπερτερούν και γι' αυτό συνεχίζει να βελτιώνεται και να αναπτύσσεται περαιτέρω. Το SC-CO₂ είναι ο πιο κοινός χρησιμοποιούμενος υπερκρίσιμος διαλύτης. Διαθέτει όλα τα πλεονεκτήματα των SCF που προαναφέρθηκαν και συμπληρωματικά δίνει την δυνατότητα ανακύκλωσης και επαναχρησιμοποίησής του κατά την εκχύλιση. Χρησιμοποιείται μεταξύ άλλων και στην βιομηχανία καλλυντικών, βρίσκοντας ευρεία εφαρμογή στην εκχύλιση φυσικών πρώτων υλών, οι οποίες θα αποτελέσουν συστατικά έτοιμων προϊόντων. Η καλλυντικοβιομηχανία, ως χημική βιομηχανία, προσαρμόζεται στις σύγχρονες απαιτήσεις και στη ζήτηση προϊόντων και συστατικών φυσικής προέλευσης, τα οποία είναι πλούσια σε σημαντικές βιοδραστικές ενώσεις, που προσδίδουν στο τελικό προϊόν εξειδικευμένες και αξιοσημείωτες ιδιότητες. Υιοθετεί, κατ' επέκταση τις αρχές της Πράσινης Χημείας, αναπτύσσοντας και εφαρμόζοντας τις αντίστοιχες εναλλακτικές τεχνικές και διεργασίες.

Συμπερασματικά, το SC-CO₂, ως πράσινος διαλύτης, αδιαμφισβήτητα πλεονεκτεί έναντι των συμβατικών οργανικών διαλυτών, καθώς διαθέτει αξιοσημείωτες ιδιότητες και πλεονεκτήματα. Η εκχύλιση με SC-CO₂ για την απομόνωση φυσικών πρώτων υλών στην κοσμητολογία, είναι πολλά υποσχόμενη, δίνοντας εξαιρετικά αποτελέσματα. Σίγουρα δεν μπορεί να χρησιμοποιηθεί σε όλες τις περιπτώσεις και υπόκεινται σε περιορισμούς, όπως για παράδειγμα στην διάλυση επιθυμητών πολικών ενώσεων. Σε αυτή την περίπτωση υπάρχει δυνατότητα προσθήκης ενός πολικού συνδιαλύτη, οποίος θα βελτιώσει τα αποτελέσματα της εκχύλισης. Ωστόσο, η χρήση συνδιαλυτών αυξάνει αρχικά το βιομηχανικό κόστος. Η προσθήκη τους σε υψηλές συγκεντρώσεις, μπορεί να οδηγήσει σε

απομόνωση μη επιθυμητών ουσιών, μειώνοντας την καθαρότητα του παραλαμβανόμενου εκχυλίσματος. Συγχρόνως, υπάρχει πιθανότητα να δυσκολέψουν το τελικό στάδιο του διαχωρισμού μετά το πέρας της εκχύλισης. Ωστόσο, η εκχύλιση με SC-CO₂, αποτελεί μια διεργασία που εξελίσσεται συνεχώς και υφίσταται ακόμη περιθώριο βελτίωσης στον τομέα εφαρμογών και την μοντελοποίηση. Οι πράσινοι διαλύτες αποτελούν αναμφίβολα τους διαλύτες της μελλοντικής βιομηχανίας, εξυπηρετώντας τον σκοπό της Πράσινης Χημείας.

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

1. Barros, C., Barros, R.B.G. Natural and Organic Cosmetics: Definition and Concepts. *Preprints* **2020**.
2. Amarjit Sahota. *Sustainability: How the Cosmetics Industry Is Greening Up*, Wiley: Chichester, West Sussex, United Kingdom, 2014.
3. Amberg, N., Fogarassy, C. Green Consumer Behavior in the Cosmetics Market. *Resources* **2019**, 8 (3), 137.
4. Cannon, A. S., Warner, J. C. Green Chemistry: Foundations in Cosmetic Sciences. In *Global Regulatory Issues for the Cosmetics Industry*; William Andrew, 2009, pp. 1–16.
5. Wypych, G. *Handbook of Solvents*, Chemtec: Toronto, New York, 2001.
6. Joshi, D. R., Adhikari, N. An Overview on Common Organic Solvents and Their Toxicity. *J. Pharm. Res. Int.* **2019**, 28 (3), 1–18.
7. Οδηγία του Ευρωπαϊκού Συμβουλίου αριθμ. 1999/13 για τον περιορισμό των εκπομπών πτητικών οργανικών ενώσεων που οφείλονται στη χρήση οργανικών διαλυτών σε ορισμένες δραστηριότητες και εγκαταστάσεις. <https://eur-lex.europa.eu/legal-content/EL/TXT/HTML/?uri=CELEX:51997AP0406&from=EL> 1998 EUR-Lex.
8. Kerton, F., Marriott, R. *Alternative Solvents for Green Chemistry*, Royal Society of Chemistry: Cambridge, 2013.
9. Calvo-Flores, F. G., Monteagudo-Arrebola, M. J., Dobado, J. A., Isac-García, J. Green and Bio-Based Solvents. *Top. Curr. Chem.* **2018**, 376 (3).
10. Curzons, A. D., Constable, D. C., Cunningham, V. L. Solvent Selection Guide: A Guide to the Integration of Environmental, Health and Safety Criteria into the Selection of Solvents. *Clean Technol. Environ. Policy* **1999**, 1 (2), 82–90.
11. Wypych, G. Solvents, Industrial. *Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology* **2006**, 23.
12. Loudon G., M., Parise, J. *Organic Chemistry*, 6th ed., Roberts and Company Publishers: Greenwood Village, Colorado, 2016.
13. Wypych, G. *Handbook of Solvents Volume 2, Use, Health, and Environment*, 3rd ed., Toronto Chemtec Publishing, 2019.
14. KIRSCHNER, E. M. Environment, Health Concerns Force Shift in Use of Organic Solvents. *Chem. Eng. News.* **1994**, 72 (25), 13.

15. Li, A. J., Pal, V. K., Kannan, K. A Review of Environmental Occurrence, Toxicity, Biotransformation and Biomonitoring of Volatile Organic Compounds. *J. Environ. Chem. Ecotoxicol.* **2021**, *3*, 91–116.
16. Dwivedi, S., Fatima, U., Gupta, A.; Khan, T. Green Solvents for Sustainable Chemistry: A Futuristic Approach. *Indian. J. Adv. Chem. Sci.* **2022**
17. Environmental Toxicology Toxic Effects of Solvents and Vapors
http://nehrc.nhri.org.tw/toxic/ref/TOxic_Effects_of_Solvents_and_Vapors.pdf.
18. Fiserova-Bergerova, V. Toxicokinetics of Organic Solvents. *Scand. J. Work Environ. Health* **1985**, *11* (1), 7–21.
19. Κανονισμός (ΕΚ) αριθ. 1272/2008 του Ευρωπαϊκού Κοινοβουλίου και Συμβουλίου για την ταξινόμηση, την επισήμανση και τη συσκευασία των ουσιών και των μειγμάτων.
<https://eur-lex.europa.eu/legal-content/EL/TXT/PDF/?uri=CELEX:32008R1272&from=FR>.
20. Lynge, E., Anttila, A., Hemminki, K. Organic Solvents and Cancer. *Cancer Causes Control* **1997**, *8* (3), 406–419.
21. International Labour Organization. SOLVENTS - International occupational safety & health information center.
<https://www.ilo.org/legacy/english/protection/safework/cis/products/safetytm/solvents.htm>.
22. Liu, C.-H., Huang, C.-Y.; Huang, C.-C. Occupational Neurotoxic Diseases in Taiwan. *Saf. Health Work.* **2012**, *3* (4), 257–267.
23. Sainio, M. A. Neurotoxicity of Solvents. *Handb. Clin. Neurol.* **2015**, *131* (3), 93–110
24. Mckee, R. H.; Adenuga, M. D.; Carrillo, J.-C. Characterization of the Toxicological Hazards of Hydrocarbon Solvents. *Crit. Rev. Toxicol.* **2015**, *45* (4), 273–365.
25. LIAW, H., LU, W., GERBAUD, V.; CHEN, C. Flash-Point Prediction for Binary Partially Miscible Mixtures of Flammable Solvents. *J. Hazard. Mater.* **2008**, *153* (3), 1165–1175.
26. Smallwood, I. M. *Handbook of Organic Solvent Properties*, Arnold: New York, Toronto, London, Sydney, Auckland, 1996.
27. Εργαστήριο Οργανικής Χημείας II.
<https://www.chemistry.uoc.gr/eclass/modules/document/file.php/CHEM-UNDER132/%CE%95%CE%B9%CF%83%CE%B1%CE%B3%CF%89%CE%B3%CE%AE%20-%20%CE%95%CF%81%CE%B3%CE%B1%CF%83%CF%84%CE%B7%CF%81%>

CE%B9%CE%B1%CE%BA%CE%AE%20%CE%86%CF%83%CE%BA%CE%B7%
CF%83%CE%B7%201%20%CE%9F%CE%BE%CE%B5%CE%AF%CE%B4%CF%
89%CF%83%CE%B7%20%CE%B2%CE%B5%CE%BD%CE%B6%CF%85%CE%B
B%CE%B9%CE%BA%CE%AE%CF%82%20%CE%B1%CE%BB%CE%BA%CE%
BF%CF%8C%CE%BB%CE%B7%CF%82.pdf

28. Σημείο Ανάφλεξης <https://slideplayer.gr/slide/12543943/>.
29. Azmir, J., Zaidul, I. S. M., Rahman, M. M., Sharif, K. M., Mohamed, A., Sahena, F., Jahurul, M. H. A., Ghafoor, K., Norulaini, N. A. N., Omar, A. K. M. Techniques for Extraction of Bioactive Compounds from Plant Materials: A Review. *J. Food Eng.* **2013**, *117* (4), 426–436.
30. Zygler, A., Słomińska, M., Namieśnik, J. Soxhlet Extraction and New Developments such as Soxtec. **2012**, *2*, 65–82.
31. Handa, S. S., Singh, K. S. P., Longo, G., Rakesh, D. D. *Extraction Technologies for medicinal and aromatic plants*; Earth, Environmental and Marine Sciences and Technologies: Trieste, Italy, 2008.
32. Καλογρηά, Ε., Μέλλου, Φ. Σημειώσεις Μαθήματος Φυσικά & Βιολογικά Καλλυντικά <https://eclass.uniwa.gr/modules/document/?course=AISTH165>.
33. Raynie, D. E. Looking at the Past to Understand the Future: Soxhlet Extraction. *LC GC N. Am.* **2019**, *37* (8), 510–513.
34. Azmir, J., Zaidul, I. S. M.; Rahman, M. M., Sharif, K. M., Mohamed, A., Sahena, F., Jahurul, M. H. A.; Ghafoor, K.; Norulaini, N. A. N.; Omar, A. K. M. Techniques for Extraction of Bioactive Compounds from Plant Materials: A Review. *J. Food Eng.* **2013**, *117* (4), 426–436.
35. Soquetta, M. B.; Terra, L. de M.; Bastos, C. P. Green Technologies for the Extraction of Bioactive Compounds in Fruits and Vegetables. *CYTA J. Food* **2018**, *16* (1), 400–412.
36. Bart Hans-Jörg, Pilz, S. *Industrial Scale Natural Products Extraction*, Wiley-VCH: Weinheim, Germany, 2011.
37. Zhang, Q.-W., Lin, L.-G., Ye, W.-C. Techniques for Extraction and Isolation of Natural Products: A Comprehensive Review. *Chin. Med. J.* **2018**, *13* (1).
38. Mukherjee, P. K. *Extraction and Other Downstream Procedures for Evaluation of Herbal Drugs. Quality Control and Evaluation of Herbal Drugs*, 2019.

39. Burger, P., Plainfossé, H.; Brochet, X.; Chemat, F.; Fernandez, X. Extraction of Natural Fragrance Ingredients: History Overview and Future Trends. *Chem. Biodivers.* **2019**, 16 (10).
40. Frosi, I., Montagna, I., Colombo, R., Milanese, C., Papetti, A. Recovery of Chlorogenic Acids from Agri-Food Wastes: Updates on Green Extraction Techniques. *Molecules* **2021**, 26 (15), 4515.
41. Abdelmohsen, U. R., Sayed, A. M., Elmaidomy, A. H. Natural Products' Extraction and Isolation-between Conventional and Modern Techniques. *Front. Nat. Produc.* **2022**, 1.
42. Sattar, M. Extraction, Maceration and Percolation, https://www.philadelphia.edu.jo/academics/s_telfah/uploads/method%20of%20extraction.pdf.
43. Τσιρίβας, Ε., Παπαγεωργίου, Σ., Μέλλου, Φ., Βαρβαρέσου, Α. Εργαστηριακές Ασκήσεις Δερματοκοσμητολογίας Ι <https://eclass.uniwa.gr/modules/document/?course=AISTH116>.
44. Baharum, N. B., Awang, M. D., Arshad, S., Gani, S. S. A. A Study of Literatures: Status of Alcohol in Cosmetics Products from Shariah Views in Malaysia. *KnE soc. sci.* **2020**, 379–393379–393.
45. PubChem. Ethanol. <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/702>.
46. Классификация на неорганические и органические растворители https://studwood.net/1685530/matematika_himiya_fizika/klassifikatsiya_neorganicheskie_organicheskie_rastvoriteli.
47. PubChem. Glycerol. <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/753>.
48. Τσιρίβας, Ε., Βαρβαρέσου, Α., Παπαγεωργίου, Σ. *Εφαρμοσμένη Κοσμητολογία Δερμοκαλλυντικά*, Επιστημονικές Εκδόσεις Παρισιάνου, 2016.
49. PubChem. Propylene glycol. <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/1030>.
50. PubChem. Isopropyl alcohol. <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/3776>.
51. Isopropyl Alcohol. <https://www.cosmeticsinfo.org/ingredients/isopropyl-alcohol/>.
52. Cetearyl Alcohol. <https://www.cosmeticsinfo.org/ingredients/cetearyl-alcohol/>
53. PubChem. Cetearyl alcohol. <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/62238>
54. Phenoxyethanol. <https://www.cosmeticsinfo.org/ingredients/phenoxyethanol/>.
55. PubChem. 2-Phenoxyethanol. <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/31236>.
56. Acetone. <https://www.cosmeticsinfo.org/ingredients/acetone/>
57. PubChem. Acetone. <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/180>.

58. Fricker, B. Replace Solvents Faster in Cosmetic Formulations
<https://cosmetics.specialchem.com/tutorial/how-to-find-acetone-substitutes-for-nail-polish-removal-with-hsp>.
59. Baran, R. Nail Cosmetics. *Am. J. Clin. Dermatol.* **2002**, 3 (8), 547–555.
60. BARNETT, J. M.; SCHER, R. K. NAIL COSMETICS. *Int. J. Dermatol.* **1992**, 31 (10), 675–681.
61. Κανονισμός (ΕΚ) αριθ. 1223/2009 του Ευρωπαϊκού Κοινοβουλίου και Συμβουλίου για τα καλλυντικά προϊόντα. <https://eur-lex.europa.eu/legal-content/EL/TXT/PDF/?uri=CELEX:32009R1223&from=FR>.
62. Anastas, P., Eghbali, N. Green Chemistry: Principles and Practice. *Chem. Soc. Rev.* **2010**, 39 (1), 301–312.
63. Ζουμπούλης, Α., Πελέκα, Ε., Τριανταφυλλίδης, Κ. *Πράσινη χημεία και τεχνολογία στη βιώσιμη ανάπτυξη*, Κάλλιπος, Ανοικτές Ακαδημαϊκές Εκδόσεις, 2015.
64. Amberg, N. The Appearance of Sustainability in Cosmetics Companies (as Examples of Unilever and L'ORÉAL), Especially Eco-Control as a Sub-System. *Acta oecon. Univ. Selye* **2019**, 8, 21–40.
65. Green Chemistry History <https://www.acs.org/content/acs/en/greenchemistry/what-is-green-chemistry/history-of-green-chemistry.html>.
66. What Is Green Chemistry? - American Chemical Society
<https://www.acs.org/content/acs/en/greenchemistry/what-is-green-chemistry.html>.
67. Anastas, P., Warner, J. 12 Principles of Green Chemistry - American Chemical Society
<https://www.acs.org/content/acs/en/greenchemistry/principles/12-principles-of-green-chemistry.html>.
68. Soltys, L., Olkhovyy, O., Tatarchuk, T., Naushad, Mu. Green Synthesis of Metal and Metal Oxide Nanoparticles: Principles of Green Chemistry and Raw Materials. *Magnetochemistry* **2021**, 7 (11), 145.
69. Harrison, E., Smith, H., Dekker, I. *Designing & Facilitating a Bioeconomy in the Capital Regional District Learning through the Lenses of Biomimicry, Industrial Symbiosis, and Green Chemistry*, 2021.
70. Cosmetics Industry <https://cosmeticseurope.eu/cosmetics-industry/>.
71. Bom, S., Jorge, J., Ribeiro, H. M., Marto, J. A Step Forward on Sustainability in the Cosmetics Industry: A Review. *J. Clean. Prod.* **2019**, 225, 270–290.
72. Matukevica, R., Piitulainen, E., Yassin, A. *The Formulation and Implementation of Sustainability Strategies in the Cosmetics Industry*; 2021.

73. Chemat, F., Vian, M. A., Cravotto, G. Green Extraction of Natural Products: Concept and Principles. *Int. J. Mol. Sci.* **2012**, *13* (7), 8615–8627.
74. Chemat, F., Abert-Vian, M., Fabiano-Tixier, A. S., Strube, J., Uhlenbrock, L., Gunjevic, V., Cravotto, G. Green Extraction of Natural Products. Origins, Current Status, and Future Challenges. *Trends Analyt. Chem.* **2019**, *118*, 248–263.
75. Hashemi, B., Shiri, F., Švec, F., Nováková, L. Green Solvents and Approaches Recently Applied for Extraction of Natural Bioactive Compounds. *Trends Analyt. Chem.* **2022**, *157*, 116732.
76. Choi, Y. H., Verpoorte, R. Green Solvents for the Extraction of Bioactive Compounds from Natural Products Using Ionic Liquids and Deep Eutectic Solvents. *Curr. Opin. Food Sci.* **2019**, *26*, 87–93.
77. Li, C.-J.; Trost, B. M. Green Chemistry for Chemical Synthesis. *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A* **2008**, *105* (36), 13197–13202.
78. Tro, N. J. *Principles of Chemistry: A Molecular Approach*, Pearson, 2010.
79. Καραπαναγιώτη, Χ. Καταστάσεις της ύλης
<https://eclass.upatras.gr/modules/units/?course=PDE1321&id=3824>.
80. Kiran, E., Debenedetti, P. G., Peters, C. J., *Supercritical Fluids*, Springer Netherlands: Dordrecht, 2000.
81. McKinnell, M., Verhein, J., Yu, P., Chan, L. K., Dhaliwal, J., Bhela, S., Wong-Sing, C. Phase Diagrams
https://chem.libretexts.org/Bookshelves/Physical_and_Theoretical_Chemistry_Textbook_Maps/Supplemental_Modules_%28Physical_and_Theoretical_Chemistry%29/Physical_Properties_of_Matter/States_of_Matter/Phase_Transitions/Phase_Diagrams.
82. Raventós, M., Duarte, S., Alarcón, R. Application and Possibilities of Supercritical CO₂ Extraction in Food Processing Industry: An Overview. *Food Sci. Technol. Int.* **2002**, *8* (5), 269–284.
83. Demirbaş, A. Supercritical Fluid Extraction and Chemicals from Biomass with Supercritical Fluids. *Energy Convers. Manag.* **2001**, *42* (3), 279–294.
84. Zorić, M., Banožić, M., Aladić, K., Vladimir-Knežević, S., Jokić, S. Supercritical CO₂ Extracts in Cosmetic Industry: Current Status and Future Perspectives. *Sustain. Chem. Pharm.* **2022**, *27*, 100688.
85. Ahmad, T., Masoodi, F. A., A. Rather, S., Wani, S. M., Gull, A. Supercritical Fluid Extraction: A Review. *J. Biol. Chem. Chron.* **2019**, *5* (1), 114–122.

86. Supercritical Fluid Technology - Taiwan Supercritical Technologies Co., Ltd.
<http://www.tst.tw/en/technology-more.php?Key=1>.
87. HERRERO, M., CIFUENTES, A., IBANEZ, E. Sub- and Supercritical Fluid Extraction of Functional Ingredients from Different Natural Sources: Plants, Food-By-Products, Algae and Microalgae A Review. *Food Chem.* **2006**, 98 (1), 136–148.
88. Hedrick, J. L., Mulcahey, L. J., Taylor, L. T. Supercritical Fluid Extraction. *Mikrochim. Acta.* **1992**, 108 (3-6), 115–132.
89. Κατσιώτης, Σ., Χατζοπούλου, Π. *Αρωματικά Φαρμακευτικά Φυτά και Αιθέρια Έλαια*, 4th ed., Εκδόσεις Κυριακίδη, 2019.
90. Knez, Ž., Pantić, M., Cör, D., Novak, Z., Knez Hrnčič, M. Are Supercritical Fluids Solvents for the Future? *Chem. Eng. Process.* **2019**, 141, 107532.
91. Supercritical fluids <http://www.supercriticalfluid.org/Applications.149.0.html>.
92. PubChem. Carbon dioxide <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/280>.
93. Supercritical co₂. <http://www.suprex.uk/supercritical-co2>
94. Capuzzo, A., Maffei, M. & Occhipinti, A. Supercritical Fluid Extraction of Plant Flavors and Fragrances. *Molecules.* **2013**, 18, 7194–7238.
95. Cvjetko Bubalo, M., Vidović, S., Radojčić Redovniković, I., & Jokić, S. New perspective in extraction of plant biologically active compounds by green solvents. *Food Bioprod. Process.* **2018**, 109, 52–73.
96. Wrona, O., Rafińska, K., Možeński, C., Buszewski, B. Supercritical Fluid Extraction of Bioactive Compounds from Plant Materials. *J. AOAC Int.* **2017**, 100 (6), 1624–1635.
97. da Silva, R. P. F. F., Rocha-Santos, T. A. P., Duarte, A. C. Supercritical Fluid Extraction of Bioactive Compounds. *Trends Analyt. Chem.* **2016**, 76, 40–51.
98. Asep, E. K., Jinap, S., Jahurul, M. H. A., Zaidul, I. S. M., Singh, H. Effects of Polar Cosolvents on Cocoa Butter Extraction Using Supercritical Carbon Dioxide. *Innov. Food Sci. Emerg. Technol.* **2013**, 20, 152–160.
99. Radzali, S. A., Markom, M., Saleh, N. M. Co-Solvent Selection for Supercritical Fluid Extraction (SFE) of Phenolic Compounds from Labisia Pumila. *Molecules.* **2020**, 25 (24), 5859.
100. de Melo, M. M. R., Silvestre, A. J. D., Silva, C. M. Supercritical Fluid Extraction of Vegetable Matrices: Applications, Trends and Future Perspectives of a Convincing Green Technology. *J. Supercrit. Fluids.* **2014**, 92, 115–176.
101. López-Hortas, L., Rodríguez, P., Díaz-Reinoso, B., Gaspar, M. C., de Sousa, H. C., Braga, M. E. M., Domínguez, H. Supercritical Fluid Extraction as a Suitable

- Technology to Recover Bioactive Compounds from Flowers. *J. Supercrit. Fluids.* **2022**, *188*, 105652.
102. Yoo, C. G.; Pu, Y.; Ragauskas, A. J. Ionic Liquids: Promising Green Solvents for Lignocellulosic Biomass Utilization. *Curr. Opin. Green Sustain. Chem.* **2017**, *5*, 5–11.
 103. Sequeira, R. A., Mondal, D., Prasad, K. Neoteric Solvent-Based Blue Biorefinery: For Chemicals, Functional Materials and Fuels from Oceanic Biomass. *Green Chem.* **2021**, *23* (22), 8821–8847.
 104. Vanda, H., Dai, Y., Wilson, E. G., Verpoorte, R., Choi, Y. H. Green Solvents from Ionic Liquids and Deep Eutectic Solvents to Natural Deep Eutectic Solvents. *C. R. Chim.* **2018**, *21* (6), 628–638.
 105. Gan, A.; Baroutian, S. Current Status and Trends in Extraction of Bioactives from Brown Macroalgae Using Supercritical CO₂ and Subcritical Water. *J. Chem. Technol. Biotechnol.* **2022**, *97* (8), 1929–1940.
 106. PubChem. 1-Butyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborate
<https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/2734178>.
 107. PubChem. 1-Ethyl-3-methylimidazolium 2-(2-methoxyethoxy)ethyl sulfate
<https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/12149454>.
 108. Pimentel-Moral, S., Borrás-Linares, I., Lozano-Sánchez, J., Arráez-Román, D., Martínez-Férez, A., Segura-Carretero, A. Supercritical CO₂ Extraction of Bioactive Compounds from Hibiscus Sabdariffa. *J. Supercrit. Fluids.* **2019**, *147*, 213–221.
 109. Sahena, F., Zaidul, I. S. M., Jinap, S., Karim, A. A., Abbas, K. A., Norulaini, N. A. N., Omar, A. K. M. Application of Supercritical CO₂ in Lipid Extraction – A Review. *J. Food Eng.* **2009**, *95* (2), 240–253.
 110. Louli, V., Folas, G., Voutsas, E., Magoulas, K. Extraction of Parsley Seed Oil by Supercritical CO₂. *J. Supercrit. Fluids.* **2004**, *30* (2), 163–174.
 111. Papamichail, I., Louli, V., Magoulas, K. Supercritical fluid extraction of celery seed oil. *J. Supercrit. Fluids.* **2000**, *18* (3), 213-226.
 112. Essien, S. O., Young, B., Baroutian, S. Recent Advances in Subcritical Water and Supercritical Carbon Dioxide Extraction of Bioactive Compounds from Plant Materials. *Trends Food Sci. Technol.* **2020**, *97*, 156–169.
 113. Wink, M. Evolution of Secondary Metabolites from an Ecological and Molecular Phylogenetic Perspective. *Phytochemistry* **2003**, *64* (1), 3–19.

