

# Estrattiva

## **Stato dell'arte dell'estrazione solido-liquido**

# Stato dell'arte dell'estrazione solido-liquido

Le tecniche attuali di estrazione solido-liquido sfruttano essenzialmente la **diffusione** e l'**osmosi** come principi sui quali è possibile incidere per ridurre il tempo di estrazione e per aumentare la resa. Infatti, la tendenza attuale è quella di aumentare la temperatura del sistema estrattivo per ottenere migliori risultati oppure realizzare più volte il contatto del solvente estraente con il solido da estrarre.

# Stato dell'arte dell'estrazione solido-liquido

Una tecnica estrattiva largamente usata è la **macerazione** che consiste nel ricoprire il solido da estrarre con il liquido e lasciare stare il sistema in questo stato per un tempo prolungato. L'estrazione avviene a temperatura ambiente e di conseguenza **non c'è alterazione dei composti termolabili**; d'altra parte i tempi di estrazione sono mediamente lunghi per il fatto che l'estrazione avviene principalmente per effetti diffusivi, tanto che si richiede di agitare il sistema di tanto in tanto per favorire la diffusione dei composti estratti ed evitare una sovrassaturazione localizzata nelle immediate vicinanze della superficie del solido da estrarre, cosa che porta ad un rallentamento del processo estrattivo globale.

# Stato dell'arte dell'estrazione solido-liquido

Per ridurre i tempi, trattando grandi quantità di matrice solida, è possibile ricorrere industrialmente alla **percolazione**; questa tecnica prevede la realizzazione di una colonna di solido realizzata nei percolatori che sono dei grandi cilindri di acciaio capaci di contenere tonnellate di materiale con volumi che vanno da 0,5 metri cubi ai 5 metri cubi. Nei percolatori si fa scorrere il liquido estraente; poiché in un unico passaggio non si ottiene una grande resa, è necessario fare riciclare il liquido diverse volte per arricchirlo quanto più possibile in estraibile. Per aumentare l'efficienza del processo è possibile riscaldare ed in questo caso i composti termolabili sono soggetti a degradazione termica. L'efficienza del processo globale in genere non è alta, ma date le grandi quantità di solido impiegate l'estratto risulta abbastanza ricco di composti estraibili. Anche in questo caso il principio estrattivo si fonda essenzialmente sulla diffusione e sull'osmosi.

# Stato dell'arte dell'estrazione solido-liquido

Una tecnica molto giovane che richiede un particolare sistema estrattivo è **l'estrazione con fluidi supercritici** specialmente anidride carbonica. La limitazione di questa tecnica, che prevede il contatto del solido con l'anidride carbonica allo stato di fluido, sta nel fatto che l'anidride carbonica nello stato supercritico acquista le caratteristiche chimico-fisiche dell'esano. Se da una parte è difficile utilizzare questa tecnica per usi di laboratorio, dall'altra vi sono oggi dei processi industriali che sono stati brillantemente impiegati a livello industriale, come ad esempio l'estrazione della caffeina dal caffè oppure l'estrazione del grasso dell'olio di semi.

# Estrazione in fase supercritica (SFE)

La estrazione in fase supercritica (SFE) si inserisce fra le recenti tecniche preparative più innovative in chimica analitica. L'utilizzo di fluidi supercritici come solventi di estrazione consente in molti casi di abbattere tempi, costi e rischi rispetto alle tradizionali tecniche con solventi liquidi. A tal proposito sono di estrema attualità alcune tecniche analitiche volte alla eliminazione di solventi ed alla rapidità di esecuzione, pur garantendo buona accuratezza, precisione e limiti di rilevazione comparabili con le metodologie ufficiali.

Tra queste (estrazione con fluidi supercritici, microestrazione in fase solida, estrazione a microonde, estrazione sotto pressione ad elevata temperatura, ed altro) ci soffermeremo sulle proprietà e caratteristiche dell'estrazione supercritica, tecnica che in questi ultimi anni ha conosciuto un grande incremento sia a livello di letteratura disponibile che di applicabilità

# PRINCIPIO DELLA SFE

Un fluido si definisce essere in uno stato supercritico quando presenta valori sia di pressione che di temperatura superiori ai rispettivi valori critici.

Le proprietà dei fluidi supercritici sono intermedie tra lo stato di gas e quello di liquido (densità simile ad un liquido, viscosità e proprietà di trasporto riferibili ad un gas), infatti, un fluido in queste condizioni potrebbe essere definito, in maniera semplicistica, come un gas "molto denso".

# PRINCIPIO DELLA SFE

Poiché il potere solvente di un fluido è correlato direttamente alla propria densità, ne consegue, che, rispetto ad una classica estrazione con solvente liquido, l'utilizzo di un fluido supercritico di comparabile potere solvatante sarà effettuata in un minor periodo di tempo, grazie alle sue migliori proprietà di trasporto.

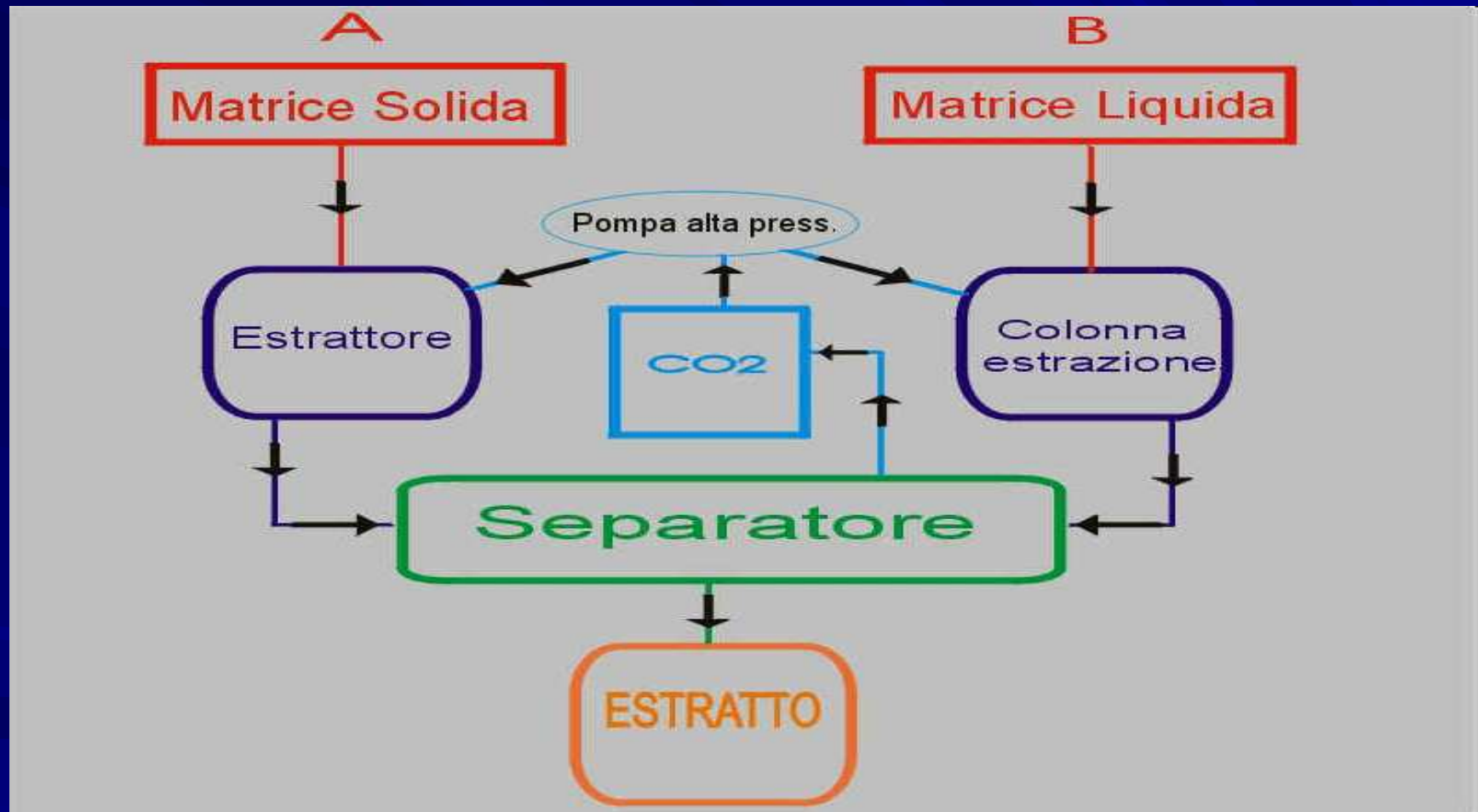
Tutto questo può significare minor consumo di solvente, e di conseguenza costi e rischi ridotti rispetto alle tradizionali estrazioni liquido-liquido o mediante Soxhlet, considerando anche gli oneri dovuti allo smaltimento dei solventi; altri vantaggi associabili a questa tecnica sono la possibilità di automazione e l'applicabilità ai settori più svariati (polimeri, alimentare, farmaceutico, ambientale).

# PRINCIPIO DELLA SFE

La tabella seguente riporta i valori critici di diverse molecole; la scelta del fluido da utilizzare in SFE e' principalmente legata agli aspetti pratici e tecnologici della strumentazione disponibile: il fluido supercritico deve possedere valori critici non elevati, per ragioni di sicurezza e di possibile labilità della matrice da estrarre.

L'anidride carbonica presenta, fra tutti i fluidi utilizzabili, i maggiori vantaggi: ha una bassa tossicità ed inoltre a condizioni normali e' un gas, aspetto che la rende facilmente separabile dal soluto, una volta terminato il processo estrattivo. Infine il suo costo e' altamente competitivo rispetto ai normali solventi.

# PRINCIPIO DELLA SFE



# PRINCIPIO DELLA SFE

## Valori critici per diverse molecole

Fluido	Formula	P critica(psi)	T critica ( C)
Ammoniaca	NH <sub>3</sub>	1650	133
Argo	Ar	705	-122
An. carbonica	CO <sub>2</sub>	1070	31
Carbonio solfuro	CS <sub>2</sub>	1108	279
Etano	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	718	33
Eptano	C <sub>7</sub> H <sub>16</sub>	395	267
Acqua	H <sub>2</sub> O	3226	375
Acido solfidrico	H <sub>2</sub> S	1306	100
Metano	CH <sub>4</sub>	673	-82
Metanolo	CH <sub>3</sub> OH	1153	240
Fluorometano	CH <sub>3</sub> F	824	45
Azoto	N <sub>2</sub>	492	-137
Protossido di azoto	N <sub>2</sub> O	1037	36
n- Pentano	C <sub>5</sub> H <sub>12</sub>	494	197
Propano	C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	617	97
An.solforosa	SO <sub>2</sub>	1108	158
Cloroformio	CHCl <sub>3</sub>	554	29

# Stato dell'arte dell'estrazione solido-liquido

In molti processi industriali la fase iniziale della preparazione di un prodotto richiede l'applicazione di una tecnica di estrazione solido-liquido per isolare il materiale estraibile contenuto nelle più svariate matrici di tipo vegetale. L'esempio più importante è il settore delle **piante officinali**, da cui si ricavano i principi attivi con proprietà farmacologiche per la cura di determinate patologie e malattie dell'uomo; campi affini sono quello dell'**erboristeria**, della **cosmetica** e della **profumeria** che ricavano gli ingredienti principali dei loro preparati sottoponendo ad estrazione solido-liquido parti di piante come fiori, foglie, radici etc. Anche in altri settori industriali come quello dell'industria delle bevande, viene impiegata una estrazione solido-liquido per ottenere estratti alcolici di bucce di agrumi, fiori, foglie etc., che poi sono mescolati ad acqua e zucchero per l'ottenimento del prodotto finito. L'elenco potrebbe ancora continuare richiamando molteplici applicazioni industriali.

# Stato dell'arte dell'estrazione solido-liquido

Alla base dell'estrazione solido-liquido vi è, senza dubbio, una osservazione sperimentale facilmente constatabile da tutti: se, semplicemente una matrice solida contenente del materiale estraibile, viene immerso in un liquido, quest'ultimo inizia ad arricchirsi di determinate sostanze chimicamente affini. Questa tecnica di estrazione, la **macerazione**, è quella più semplice e più economica perciò largamente diffusa. Purtroppo essa non è sempre applicabile in quanto richiede tempi lunghi di contatto tra il solido ed il liquido; ad esempio i vegetali non possono essere posti a macerare in acqua per l'insorgere di fenomeni di putrefazione.

# Stato dell'arte dell'estrazione solido-liquido

Le esigenze produttive dell'industria, che impongono l'ottenimento di grandi quantità di estratti in poco tempo, hanno trovato una applicazione **nell'estrazione per percolazione**; in tale caso è possibile trattare grandi quantità di materiale solido con grandi volumi di liquido e giungere in tempi abbastanza brevi all'estratto sacrificando però l'efficienza dell'estrazione che si mantiene bassa per il limitato contatto tra il solido ed il liquido estraente. Per applicazioni particolari, come la produzione di oli essenziali e, in genere, composti con alta tensione di vapore, si può ricorrere alla **distillazione in corrente di vapore**. Questa tecnica di estrazione solido-liquido è particolare in quanto richiede il trasporto dei composti volatili da parte di una corrente di vapore. In ogni caso, poiché il sistema estrattivo è sottoposto ad un forte riscaldamento, i composti termolabili subiscono delle trasformazioni e di conseguenza non sono recuperati integri.

# Stato dell'arte dell'estrazione solido-liquido

Questi esempi servono ad indicare che, le tecniche di estrazione solido-liquido che sono attualmente impiegate, non sono universalmente applicabili in quanto limitate. Inoltre il principio estrattivo su cui esse si basano è essenzialmente legato ai fenomeni della diffusione e dell'osmosi delle sostanze contenute nel solido, che tendono ad occupare tutto il volume del liquido estraente, dopo essere state estratte. Per aumentare l'efficienza di tali sistemi estrattivi si ricorre ad un **aumento di temperatura**, che incide sull'aumento della diffusione, al fine di ridurre i tempi di estrazione ed aumentare le rese. Tale espediente non è applicabile a matrici vegetali in quanto esse contengono sostanze che si degradano per effetto del calore.

# Stato dell'arte dell'estrazione solido-liquido

L'utilizzo degli **ultrasuoni** per l'estrazione di principi attivi dalle piante officinali porta ad ottenere gli stessi risultati dell'**estrazione per spremitura**, se non risultati peggiori in quanto il sistema si riscalda a causa del prolungato trattamento. In questi casi la matrice solida viene completamente frantumata e si ottiene un miscuglio che è impossibile da separare nei suoi costituenti e di conseguenza, ciò rende non applicabile queste tecniche a livello industriale.

# Stato dell'arte dell'estrazione solido-liquido

Non essendo soddisfacenti le tecniche di estrazione solido-liquido finora citate la ricerca si è spinta verso l'utilizzo di fluidi supercritici (SFE, Supercritical Fluid Extraction) per trovare delle alternative.

**L'anidride carbonica in fase supercritica assume le caratteristiche di solvente non polare ed è paragonabile al n-esano;** con questo metodo è perciò possibile estrarre composti non polari da matrici solide. Il vantaggio di questa tecnica è che alla fine dell'estrazione il solvente, l'anidride carbonica, viene allontanato sotto forma di gas dando la possibilità di recuperare i composti estratti concentrati. Questa tecnica trova delle applicazioni a livello industriale come l'estrazione dell'olio dai semi, della caffeina dal caffè, della nicotina dal tabacco etc., ma è comunque molto costosa e non universalmente applicabile.

# Stato dell'arte dell'estrazione solido-liquido

Un'altra tecnica estrattiva da laboratorio è il **Soxhlet**, che viene riportato come metodo ufficiale di estrazione per numerosi metodi analitici in cui è prevista una iniziale preparazione dell'estratto di un campione solido. Anche il Soxhlet utilizza il riscaldamento del sistema, poiché si basa sui principi della diffusione e dell'osmosi, per cui non è utilizzabile per le sostanze che si degradano per effetto del calore.

# Stato dell'arte dell'estrazione solido-liquido

Per aumentare le rese di estrazione e per ridurre i tempi è possibile utilizzare l'**estrattore ASE®** (Accelerated Solvent Extraction) brevettato dalla americana Dionex. In contenitore cilindrico di acciaio viene posto il materiale da estrarre e viene introdotto il solvente estraente; la temperatura del sistema viene portata oltre la temperatura di ebollizione del solvente, che viene mantenuto nello stato di liquido grazie ad un contemporaneo aumento della pressione. Dopo un contatto breve la matrice solida è completamente estratta. Anche per questa tecnica non è possibile impiegare matrici instabili al calore.

# Stato dell'arte dell'estrazione solido-liquido

Il **Naviglio Estrattore** è una tecnologia di estrazione solido-liquido innovativa, che può essere utilizzata come valida alternativa a quelle esistenti. Essa cambia completamente la filosofia dell'estrazione solido-liquido grazie alla scoperta di un nuovo principio di estrazione; il Principio di Naviglio. L'estrazione avviene per la generazione di un gradiente di pressione negativo dall'interno verso l'esterno della matrice solida, perciò essa può essere condotta a temperatura ambiente o addirittura sub ambiente. Un ciclo estrattivo è costituito da una fase di statica ed una di dinamica; durante la fase di statica il liquido viene messo sotto pressione a circa 6-8 atm sul solido da estrarre e viene lasciato per un tempo sufficiente a fare penetrare il liquido all'interno del solido e ad equilibrare la pressione tra l'interno e l'esterno del solido.

# Stato dell'arte dell'estrazione solido-liquido

Trascorso questo tempo, viene immediatamente tolta la pressione che nel liquido cala rapidamente a 0-1 atm; in questo momento si realizza il Principio di Naviglio che si concretizza in un effetto di risucchio del liquido dall'interno verso l'esterno del solido; questo rapido spostamento del solvente estraente trasporta il materiale estraibile verso l'esterno. I cicli possono essere reiterati fino ad esaurimento del solido. Prove sperimentali condotte fino ad oggi su più di duecento vegetali hanno dimostrato che, lavorando alla pressione di 6 atm, la maggior parte delle matrici solide, indipendentemente dal grado di sminuzzamento, possono essere estratte utilizzando circa venti cicli estrattivi che si completano in circa due ore.

# Stato dell'arte dell'estrazione solido-liquido

Inoltre è stata provata la riproducibilità dell'estrazione su una stessa matrice in termini ponderali e sono stati condotti esperimenti di confronto con le altre tecniche estrattive, che hanno evidenziato un recupero più alto a favore del Naviglio Estrattore®, nonché una qualità dell'estratto superiore e in nessun caso è stata indotta alterazione delle sostanze termolabili. Infine, dimostrata la validità del [Principio di Naviglio](#), esperimenti nel settore farmaceutico delle piante officinali sono in corso presso la Facoltà di Farmacia dell'Università degli Studi di Napoli "Federico II", e ricerche per il miglioramento dei prodotti di erboristeria, cosmetica e profumeria, nonché prodotti alimentari, sono in corso presso il Dipartimento di Scienza degli Alimenti dell'Università degli Studi di Napoli "Federico II".

# Stato dell'arte dell'estrazione solido-liquido

Confronto delle principali caratteristiche legate alle tecniche attuali di estrazione solido-liquido.

Tecnica di estrazione	Granulometria	Solvente	Rendimento	Tempo	Qualità estratto	Stabilità estratto
<i>SPREMITURA</i>	NON IMPORTANTE	INDIFFERENTE	ESAURIENTE	MINIMO	SCADENTE	SCARSA
<i>MACERAZIONE</i>	IMPORTANTE	FONDAMENTALE	ESAURIENTE	LUNGO	OTTIMA	OTTIMA
<i>PERCOLAZIONE</i>	IMPORTANTE	FONDAMENTALE	PARZIALE	MEDIO	BUONA	BUONA
<i>SOXHLET</i>	IMPORTANTE	FONDAMENTALE	ESAURIENTE	LUNGO	SCADENTE	SCARSA
<i>DISTILLAZIONE IN CORRENTE DI VAPORE</i>	NON IMPORTANTE	INDIFFERENTE	PARZIALE	MEDIO	SCADENTE	SCARSA
<i>GAS SUPERCRITICI</i>	IMPORTANTE	FONDAMENTALE	PARZIALE	MEDIO	OTTIMA	OTTIMA
<i>ULTRASUONI</i>	NON IMPORTANTE	INDIFFERENTE	ESAURIENTE	MEDIO	SCADENTE	SCARSA
<i>ACCELERATED SOLID-LIQUID EXTRACTION ASE™</i>	IMPORTANTE	FONDAMENTALE	ESAURIENTE	MINIMO	SCADENTE	SCARSA
<i>NAVIGLIO ESTRATTORE®</i>	NON IMPORTANTE	INDIFFERENTE	ESAURIENTE	MINIMO	OTTIMA	OTTIMA

# Stato dell'arte dell'estrazione solido-liquido

