

EMILIA JANISZEWSKA, DOROTA WITROWA-RAJCHERT, EDWARD RÓJ

METODY I KIERUNKI WYKORZYSTANIA MIKRONIZACJI NA DKRYTYCZNEJ

Streszczenie

Mikronizacja nadkrytyczna jest procesem wykorzystującym rozpuszczalnik w stanie nadkrytycznym, najczęściej ditlenek węgla, do zamknięcia substancji aktywnych w osłonkach. W pracy scharakteryzowano proces mikronizacji nadkrytycznej, omówiono jego podstawy teoretyczne oraz sposoby prowadzenia. Dokonano podziału procesu mikronizacji ze względu na sposób użycia nadkrytycznego CO₂. W wyniku podziału wyodrębniono mikronizację, w której CO₂ w stanie nadkrytycznym używany jest jako rozpuszczalnik (Rapid Expansion of Supercritical Solution - RESS) lub jako antyrozpuszczalnik (Supercritical Anti-Solvent –SAS, Particles from Gas Saturated Solutions – PGSS, Aerosol Solvent Extraction System - ASES). Każdy z tych procesów może być zastosowany do mikronizacji w przemyśle spożywczym. Jednak większość metod mikronizacji jest do tej pory w sferze badań laboratoryjnych, jedynie opatentowany proces PGSS znalazł zastosowanie przemysłowe.

Słowa kluczowe: mikronizacja, płyny nadkrytyczne, barwniki, RESS, SAS, ASES, PGSS

Wprowadzenie

W przemyśle spożywczym obserwuje się zwiększone zainteresowanie rozpuszczalnikiem w postaci ditlenku węgla w warunkach nadkrytycznych. Ze względu na właściwości oraz łatwą usuwalność z produktu, procesy, w których używa się nadkrytycznego ditlenku węgla, zaliczane są do „zielonej chemii”, co dodatkowo korzystnie wpływa na bezpieczeństwo produktu i wizerunek firmy, która ten związek stosuje [20, 25, 26].

Płyny nadkrytyczne

Stan nadkrytyczny danej substancji osiągany jest wtedy, gdy jej temperatura i ciśnienie są wyższe niż krytyczne wartości tych parametrów. W zakresie krytycznych

Dr inż. E. Janiszewska, prof. dr hab. D. Witrowa-Rajchert, Katedra Inżynierii Żywności i Organizacji Produkcji, Wydz. Nauk o Żywności, Szkoła Główna Gospodarstwa Wiejskiego w Warszawie, ul. Nowoursynowska 159 C, 02-776 Warszawa, dr hab. prof. nadzw. E. Rój, Zakład Ekstrakcji Nadkrytycznej, Instytut Nawozów Sztucznych, Al. Tysiąclecia Państwa Polskiego 13 A, 24-110 Puławy

wartości temperatury i ciśnienia zmieniają się właściwości płynu. Zmiany te następują powoli, wraz ze zbliżaniem się do punktu określanego mianem krytycznego. Po przekroczeniu tego punktu zanika granica faz między stanem ciekłym i gazowym, a powstała jedna faza wykazuje właściwości pośrednie pomiędzy właściwościami cieczy i gazu. Wysoka ściśliwość płynów nadkrytycznych powoduje, poprzez zmiany temperatury i ciśnienia, że łatwo można sterować ich gęstością i zdolnością rozpuszczania substancji, co umożliwi frakcjonowanie rozpuszczalnych w tych płynach substancji [8, 25]. Dzięki właściwościom zależnym od parametrów procesowych płyny nadkrytyczne znajdują liczne zastosowania. Do procesów wykorzystujących płyny nadkrytyczne można zaliczyć ekstrakcję [8], frakcjonowanie, technologię i preparatykę organiczną uwzględniającą m.in. reakcje rodnikowe, enzymatyczne, polimeryzację, syntezę farmaceutyków i substancji spożywczych [9, 18] oraz formowanie pian i aerozoli [6]. Obecnie płyny nadkrytyczne są stosowane także w chromatografii [18] oraz w stosunkowo nowym procesie generowania cząstek [2, 3, 12, 25].

Najbardziej rozpowszechnionym rozpuszczalnikiem używanym w stanie nadkrytycznym jest ditlenek węgla (SC-CO₂). Swoją popularność zawdzięcza niskim parametrom krytycznym (31,2 °C, 7,38 MPa), wysokiej dyfuzyjności oraz dużej lotności, która ułatwia jego usuwanie z produktu po procesie. Na uwagę zasługuje także brak korozyjności, niepalność, nietoksyczność tego rozpuszczalnika oraz brak szkodliwego wpływu na organizm człowieka [8, 25]. Może istnieć przekonanie, że wykorzystywanie CO₂ do ekstrakcji przyczynia się do wzrostu stężenia tego gazu w atmosferze. W rzeczywistości CO₂ używany przez tzw. użytkowników pośrednich zarówno do ekstrakcji, jak również do produkcji napojów gazowanych, jest produktem ubocznym pochodzącym z dużych zakładów produkujących nawozy na bazie gazu ziemnego oraz jest przeznaczony do emisji do atmosfery. Użytkownicy pośredni przedłużają jego obieg w procesach produkcyjnych, nie generując nowych strumieni [8].

Ditlenek węgla jest niepolarnym rozpuszczalnikiem, a jego stała dielektryczna wzrasta wraz ze wzrostem ciśnienia. Nadkrytyczny CO₂ jest dobrym rozpuszczalnikiem w zakresie niskich ciśnień, związków liofilowych o niskiej polarności, takich jak etery lub estry. W związku z tym substancje zawierające silne grupy polarne (np. COOH) są mniej rozpuszczalne w nadkrytycznym CO₂ (SC-CO₂). Jednak związki z trzema grupami hydroksylo-fenolowymi lub jedną karboksylową i dwoma grupami hydroksylowymi mogą być rozpuszczalne w SC-CO₂. Odwrotny efekt został zaobserwowany w przypadku cząsteczek z jedną grupą karboksylową i trzema lub więcej grupami hydroksylowymi [25]. W przypadku konieczności rozpuszczalność w SC-CO₂ każdej z polarnych substancji można zwiększyć poprzez dodatek współrozpuszczalnika. Współrozpuszczalnikami mogą być niskocząsteczkowe alkohole, np. etanol, a także krótkołańcuchowe węglowodory, jak aceton. Rozpuszczalność zmniejsza się bezpośrednio z liczbą atomów węgla w łańcuchu [8, 12].

Jednym z nowych zastosowań nadkrytycznego ditlenku węgla jest technologia uzyskiwania cząstek stałych w warunkach nadkrytycznych, zwana mikronizacją nadkrytyczną lub mikrokapsułowaniem nadkrytycznym.

Mikronizacja nadkrytyczna

Mikronizacja jest techniką stosowaną do zamykania substancji aktywnych w osłonkach. Głównym celem tego procesu jest zamiana stanu ciekłego w stały, co zapewnia ochronę zamkniętych związków przed negatywnym wpływem otoczenia oraz ułatwia przechowywanie i dozowanie. Do tej pory stosowane metody mikrokapsułkowania obejmują przede wszystkim: mechaniczne rozdrabnianie, chemiczną polimeryzację czy inkluzję z β -cyklodekstrynami oraz liczne metody fizyczne, jak suszenie rozpyłowe, zestalanie rozpyłowe czy ekstruzję [7, 13]. Metody te często powodują uszkodzenia produktu lub degradację składników aktywnych, m.in. poprzez wysokie temperatury procesu. Procesy chemiczne czy suszenie rozpyłowe mogą łagodzić niektóre z problemów związanych z metodami mechanicznymi, ale w metodach tych często trudno uzyskać cząstki o pożądanym wymiarach, kontrolowanych poprzez przeniesienie masy lub wielkość kropli powstającej podczas rozpylania. Efektywność procesu mikrokapsułkowania jest różna, w zależności od jego typu, użytego materiału nośnika oraz od warunków prowadzenia procesu [13]. Prawdopodobnie proces mikronizacji w warunkach nadkrytycznych pozwoli uniknąć wielu czynników negatywnie wpływających na efektywność mikrokapsułkowania i właściwości produktu w porównaniu ze wspomnianymi wyżej i lepiej poznanymi metodami.

W procesie mikronizacji substancji aktywnych zawartych w surowcach roślinnych, jak barwniki, polifenole czy katechiny, płyny w warunkach nadkrytycznych, takie jak CO_2 czy woda, stanowią idealny rozpuszczalnik [7]. Dzięki swoim właściwościom eliminują ograniczenia wynikające ze stosowania innych metod. W przypadku mikronizacji płynami nadkrytycznymi w 85 % jako rozpuszczalnik stosuje się ditlenek węgla, w 10 % - wodę, inne rozpuszczalniki, jak cykloheksan, propan czy izopropanol stanowią 5 % [9].

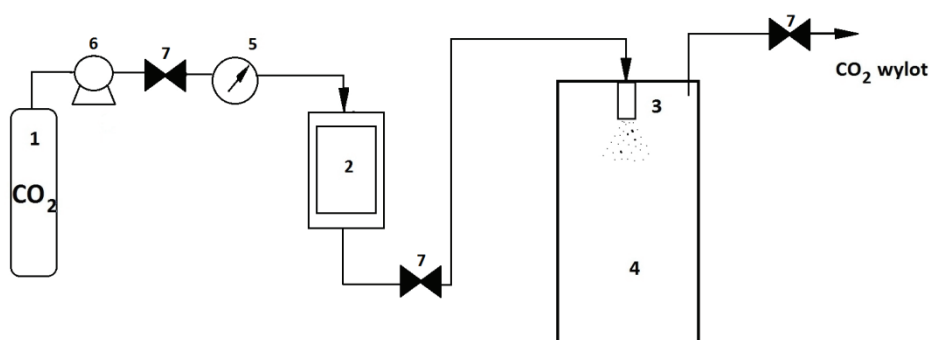
Nadkrytyczny rozpuszczalnik, jak ditlenek węgla, może być stosowany w procesie mikronizacji nadkrytycznej jako rozpuszczalnik, antyrozpuszczalnik lub współrozpuszczalnik. Metody te różnią się od siebie znacząco, poczynając od przygotowania próbki aż do uzyskania zakapsułkowanego proszku [2, 3, 18].

Metody mikronizacji

Nadkrytyczny CO_2 jako rozpuszczalnik

Do metod, w których nadkrytyczny CO_2 wykorzystywany jest jako rozpuszczalnik zalicza się proces ekspansji nadkrytycznym rozpuszczalnikiem (Rapid Expansion

of Supercritical Solution - RESS). Po raz pierwszy metoda ta została opisana w 1984 r. przez Smitha i Walsh'a w patencie US nr 4582731. W przypadku tego procesu nadkrytyczny płyn pełni rolę rozpuszczalnika lub nośnika substancji zamykanej. Najbardziej bezpośrednią realizacją tego procesu jest rozpuszczenie substancji aktywnej wraz z materiałem powłoki w płynie nadkrytycznym, a następnie współwytrącenie obu substancji poprzez rozpylenie przez dysze utworzonej mieszaniny do zbiornika, w którym panuje ciśnienie atmosferyczne. W wyniku tych zabiegów dochodzi do gwałtownego obniżenia gęstości i rozpuszczalności roztworu SC-CO₂ i rdzenia, co prowadzi do wysycenia i w konsekwencji wytrącenia cząstek [18, 20, 25]. Cały proces prowadzony jest w aparaturze złożonej z następujących elementów (rys. 1): zbiornika z CO₂ (1), zbiornika z mieszadłem (2), dzięki któremu następuje ujednoczenie nadkrytycznego CO₂ z roztworem nośnika i rdzenia, zbiornika, w którym następuje rozprężenie mieszaniny (4) poprzez dyszę (3), pompy (6), zaworów (7) oraz układu regulacji temperatury (5).



Legenda: / Legend:

1 - zbiornik CO₂ / tank with CO₂; 2 - zbiornik z mieszadłem / container with stirrer; 3 - dysza / - nozzle;
4 - zbiornik / tank; 5 - układ regulacji temperatury / temperature control system; 6 - pompa / pump;
7 - zawór / valve.

Rys. 1. Schemat instalacji do mikronizacji metodą RESS.

Fig. 1. RESS technology installation diagram.

Źródło: / Source: opracowanie własne na podstawie / the authors' own study based on [9, 18, 20]

Głównym ograniczeniem techniki RESS jest mała rozpuszczalność wielu substancji w nadkrytycznym CO₂ [2, 7, 18]. Ograniczenie to utrudnia proces jeszcze bardziej, gdy zarówno rdzeń, jak i nośnik muszą być rozpuszczalne w CO₂ [1, 14]. W celu zwiększenia rozpuszczalności niektórych substancji można zastosować alternatywne, organiczne rozpuszczalniki nadkrytyczne, takie jak trifluorometan lub chlorodifluorometan [2]. Inną alternatywną metodą mikronizacji substancji polarnych jest wspomniana

ny wcześniej dodatek współrozpuszczalnika. W ten sposób Santos i wsp. [20], stosując etanol jako współrozpuszczalnik, uzyskali mikrokapsułki barwników antocyjanowych zamknięte w glikolu polietylenowym.

Oprócz ograniczeń rozpuszczalności, kolejnym poważnym problemem jest brak kontroli morfologii oraz ilości zamykanej substancji. Jest to związane z szybkością ekspansji podczas tego procesu. Alternatywą jest wytrącanie w warunkach nadkrytycznych nośnika na wcześniej utworzonych kapsułkach substancji aktywnej, często przy użyciu złoża fluidalnego [28]. Mikrokapsułki uzyskiwane tą metodą przyjmują kształt cienkich igieł, a ich długość waha się od 1 do 5 μm w przypadku cholesterolu [22], płaskich niekształtnych mikrokapsułek o długości od 9 do 42 μm w przypadku rutyny (w zależności od parametrów procesowych) [21] albo zbliżonych do kuli o średnicy 0,5 μm w przypadku mikrokapsułek astaksantanu [19].

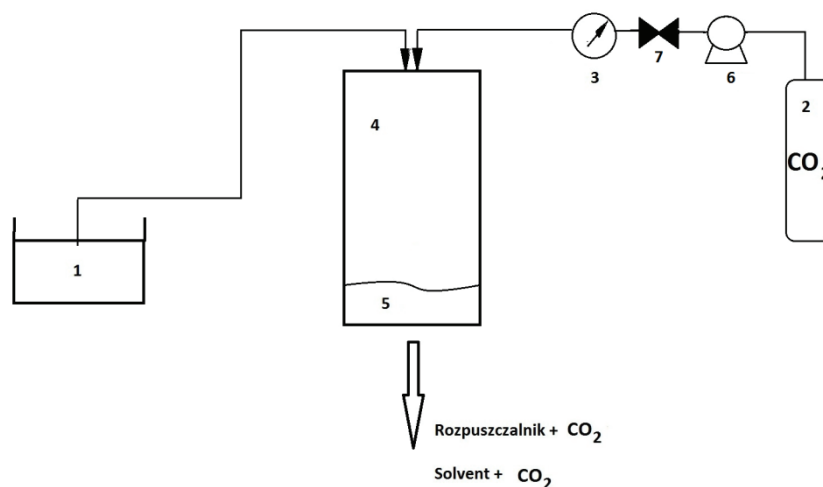
Metodę RESS stosuje się do mikronizacji różnych związków stosowanych głównie w farmacji [9]. Publikowane są również informacje, chociaż znacznie mniej liczne, o zamykaniu tą techniką tłuszczu, cholesterolu [22], kofeiny [24] czy barwników, takich jak karotenoidy [19] lub antocyjany [20].

Nadkrytyczny CO₂ jako antyrozpuszczalnik

Mikronizacja z nadkrytycznym CO₂ jako antyrozpuszczalnikiem ma kilka modyfikacji. Najprostszą i najczęściej spotykaną jest mikronizacja zwana procesem nadkrytycznego antyrozpuszczalnika (Supercritical Anti Solvent– SAS). W procesie tym, poprzez działanie CO₂ w stanie nadkrytycznym, następuje zmniejszenie rozpuszczalności określonej substancji rozpuszczonej w rozpuszczalniku pierwotnym. Schemat instalacji do procesu SAS przedstawiono na rys. 2. Substancja rozpuszczana jest w rozpuszczalniku organicznym (np. aceton, dichlorometan) (1), następnie za pomocą pompy (6) zwiększane jest, do osiągnięcia stanu nadkrytycznego, ciśnienie CO₂ (2) w zbiorniku (4). Ciśnienie regulowane jest zaworem (7). Ze względu na zachodzące zjawiska fazowe pomiędzy nadkrytycznym CO₂ oraz innymi rozpuszczalnikami, zmiana ta powoduje spadek rozpuszczalności substancji czynnej w fazie ciekłej. Prowadzi to do wytrącania substancji czynnej (5) w formie kryształów [2, 7].

Wytworzenie cząstek zachodzi na zasadzie krystalizacji na skutek procesów zachodzących pomiędzy rozpuszczalnikiem organicznym a antyrozpuszczalnikiem, a mianowicie dyfuzji antyrozpuszczalnika do fazy organicznej i odparowania rozpuszczalnika organicznego do antyrozpuszczalnika. Proces SAS jest ograniczony możliwością rozdziału uzyskanych cząstek stałych od zastosowanych rozpuszczalników [25]. W procesie tym uzyskiwane kształty i wielkości cząstek wahają się od cienkich i długich (ok 2 μm) mikrokapsułek kwercetyny [21] czy likopenu [17], poprzez całkiem płaskie formy mikrokapsułek β -karotenu, podobne do liści, o długości boku 16 μm [21] oraz sferyczne w zakresie od 0,2 do 30 μm [29]. Również przy mikronizacji poli-

fenoli uzyskanych z zielonej herbaty otrzymano sferyczne cząstki, jednak były one w formie aglomeratów dochodzących do 320 μm [23]. Wymiary i kształt cząstek uzależnione są od rodzaju substancji zamykanej, parametrów procesowych oraz udziału i rodzaju współrozpuszczalnika [29]. Dodatkowo, ta sama substancja zamykana, np. β -karoten, może przyjmować różne kształty, od nieregularnego, igłowego po liściasty (jak gwiazda), w zależności od użytego rozpuszczalnika oraz rodzaju dyszy i parametrów procesowych [2, 26].



Legenda: / Legend:

1 - rozpuszczalnik / solvent; 2 - zbiornik CO_2 / tank with CO_2 ; 3 - układ regulacji temperatury / temperature control system; 4 - zbiornik / tank; 5 - krysztale substancji czynnej / crystals of active substance; 6 - pompa / pump; 7 - zawór / valve.

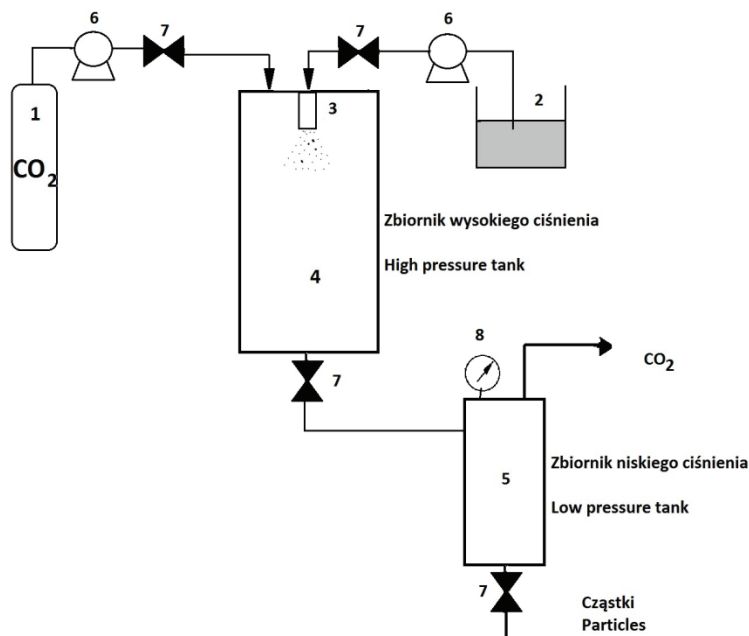
Rys. 2. Schemat instalacji do mikronizacji metodą SAS.

Fig. 2. SAS technology installation diagram.

Źródło: / Source: opracowanie własne na podstawie / the authors own study based on [9, 21].

Podobnie, jak w przypadku poprzedniego procesu mikronizacji (RESS), prowadzone były prace badawcze związane z mikrokapsułkowaniem metodą SAS substancji farmaceutycznych [2], karotenoidów [15, 17] oraz polifenoli i antocyjanów [4, 23].

Metoda mikronizacji z użyciem antyrozpuszczalnika została ulepszona i rozwinięta, aby umożliwić produkcję drobnych cząstek o małych rozmiarach. W odniesieniu do żywności zostały wprowadzone ulepszenia, m.in. w metodzie uzyskiwania cząstek z roztworów nasyconych gazami (Particles from Gas Saturated Solutions – PGSS) oraz w wyniku procesu łączącego ekstrakcję z rozpylaniem (Aerosol Solvent Extraction System - ASES).



Legenda: / Legend:

1 - zbiornik CO₂ / tank with CO₂; 2 - roztwór substancji czynnej / active substance solution; 3 - dysza / nozzle; 4 - zbiornik wysokiego ciśnienia / high-pressure tank; 5 - zbiornik niskiego ciśnienia / low-pressure tank; 6 - pompa / pump; 7 - zawór / valve; 8 - układ regulacji temperatury / temperature control system.

Rys. 3. Schemat instalacji do mikronizacji metodą ASES.

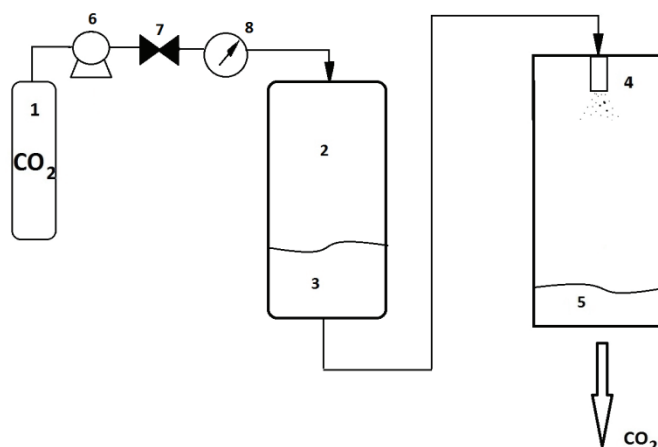
Fig. 3. ASES technology installation diagram.

Źródło: / Source: opracowanie własne na podstawie / the authors' own study based on [2, 25].

Metoda ASES polega na rozpylaniu roztworu przez dyszę do zbiornika z nadkrytycznym ditlenkiem węgla. Bazuje ona, podobnie jak SAS i RESS, na rozpuszczalności substancji w nadkrytycznym ditlenku węgla. Rozpuszczeniu nadkrytycznego płynu w kroplach cieczy towarzyszy drastyczne zwiększenie objętości, a w konsekwencji zmniejszenie zdolności rozpuszczania płynnego rozpuszczalnika, powodując gwałtowny wzrost przesylenia w ciekłej mieszaninie, co prowadzi do wytworzenia małych i jednolitych cząstek. Schemat procesu ASES przedstawiono na rys. 3. Płyn nadkrytyczny (1) jest dostarczany przez pompę wysokiego ciśnienia (6) do zbiornika wysokiego ciśnienia. Ciśnienie w zbiorniku (4) regulowane jest przez zawory (7) – gdy system osiągnie stan równowagi (temperatura i ciśnienie), roztwór substancji czynnej (2) jest wprowadzany do tego zbiornika (4) przez dyszę (3). Cząsteczki są zbierane na filtrze na dnie naczynia. Mieszanina CO₂ i rozpuszczalnika jest kierowana do zbiornika o niższym ciśnieniu (5) w celu separacji [5, 11]. Cząstki uzyskiwane tą metodą są sfe-

ryczne, o średnicy rzędu od 1 do 10 μm . Dzięki tej metodzie można uzyskać kwas askorbinowy, lecytynę oraz β -karoten [9].

Z kolei proces PGSS pozwala na wytworzenie cząstek różnych substancji, które nie muszą być rozpuszczalne w nadkrytycznym ditlenku węgla, a które pochłaniają płyn nadkrytyczny w dużych ilościach (10 do 40 % m/m). Schemat procesu PGSS przedstawiono na rys. 4. Nasytzenie przeprowadza się poprzez zmieszanie roztworu nośnika i rdzenia (3) z ditlenkiem węgla (1) w warunkach nadkrytycznych zazwyczaj w mieszalniku statycznym (2). Warunki nadkrytyczne CO_2 uzyskuje się poprzez regulację ciśnienia i temperatury (8) kontrolowanych przez pompę (6) i zawór (7). Następnie nasyconą mieszaninę gaz - roztwór rozpręża się do ciśnienia atmosferycznego przez dyszę (4). Podczas rozprężania rozpuszczony nadkrytyczny CO_2 paruje, zwiększając efekt rozpylenia. Jednocześnie gaz bardzo szybko odprowadza ciepło z kropelek (zjawisko Joule'a-Thomsona), w wyniku czego materiał nośnika krzepnie i tworzy powłokę wokół zmikronizowanych kropelek cieczy, co generuje powstanie proszku (5).



Legenda: / Legend:

1 - zbiornik CO_2 / tank with CO_2 ; 2 - mieszalnik statyczny / static rotor; 3 - roztwór rdzenia i nośnika / carrier and active substance mixture; 4 - dysza / nozzle; 5 - proszek / powder; 6 - pompa / pump; 7 - zawór / valve; 8 - układ regulacji temperatury / temperature control system.

Rys. 4. Schemat instalacji do mikronizacji metodą PGSS.

Fig. 4. PGSS technology installation diagram.

Źródło: / Source: opracowanie własne na podstawie / the authors' own study based on [10, 16, 25].

Proces PGSS, dzięki tym efektom, umożliwia uzyskanie cząstek o średniej wielkości w zakresie mikrometrów i kontrolowanych rozkładach wielkości cząstek [2, 16, 25].

Proces PGSS przeprowadzany jest w warunkach szczególnie łagodnych dla środowiska oraz może mieć zastosowanie do produktów, które są wrażliwe na temperaturę lub łatwo ulegają utlenianiu. Wiele substancji było z powodzeniem mikronizowanych tą techniką, m.in. β -karoten, olejki eteryczne rozmarynu czy mentol [10] oraz likier wiśniowy na nośniku, jakim jest tłuszcz palmowy lub czekolada [27]. Wendt i wsp. [27] uzyskali także tą metodą sferyczne mikrokapsułki ekstraktu z herbaty Rooibos czy rumu zamknięte w tłuszczu palmowym oraz mikrokapsułki miodu w oleju rycynowym. Metoda ta jest opatentowana oraz stosowana przemysłowo [10, 16, 25].

Podsumowanie

Mikronizacja nadkrytyczna jest stosowana w przemyśle spożywczym, co jest cenne, zważywszy na możliwość uzyskiwania tą metodą cząstek substancji labilnych. Istotna jest możliwość bezpiecznego uzyskiwania produktów zawierających często nietrwale substancje w formie proszków o przedłużonej trwałości. Proces wymaga użycia instalacji wysokociśnieniowej oraz odpowiedniej aparatury, która jest kosztowna na etapie inwestycyjnym. Jednak na etapie eksploatacyjnym jest konkurencyjna w stosunku do innych technik. Dodatkowo powszechne przekonanie, że w wyniku mikronizacji nadkrytycznej następuje zwiększanie emisji CO₂ do atmosfery jest błędne. W rzeczywistości CO₂ stanowiący surowiec, wykorzystany w procesie mikronizacji, jest produktem ubocznym generowanym przez firmy, w związku z tym dzięki procesowi mikronizacji nadkrytycznej przedłużany jest jego obieg.

Literatura

- [1] Adami R., Liparoti S., Reverchon E.: A new supercritical assisted atomization configuration, for the micronization of thermolabile compounds. *Chem. Eng. J.*, 2011, **173**, 55-61.
- [2] Cocero M.J., Angel M., Facundo M., Varona S.: Encapsulation and co-precipitation processes with supercritical fluids: fundamental and applications. *J. Supercrit. Fluid.*, 2009, **47**, 546-555.
- [3] Facundo M., Angel M., Cocero M.J.: Carotenoid processing with supercritical fluids. *J. Food Eng.*, 2009, **93**, 255-265.
- [4] Floris T., Filippino G., Scrugli S., Pinna M.B., Argiolas F., Argiolas A., Murru M., Reverchon E.: Antioxidant compounds recovery from grape residues by a supercritical antisolvent assisted process. *J. Supercrit. Fluid.*, 2010, **54**, 165-170.
- [5] Foster N.R., Dehghani F., Bustami R.T., Chan H.K.: Generation of lysozyme-lactose powders using the ASES process. In: *Proceedings of the 6th International Symposium on Supercritical Fluids*, Vol. 3, Versailles, France, 2003, pp. 1831-1836.
- [6] Gross J., Coronado P.R., Hrubesh L.W.: Elastic properties of silica aerogels from a new rapid supercritical extraction process. *J. Non-Cryst. Solids*, 1998, **225**, 282-286.
- [7] Hakuta Y., Hayashi H., Arai K.: Fine particle formation using supercritical fluids. *Curr. Opin. Solid St. M.*, 2003, **7**, 341-351.
- [8] Janiszewska E., Witrowa-Rajchert D.: Ekstrakcja nadkrytyczna w przemyśle spożywczym. *Żywność. Nauka. Technologia. Jakość*, 2005, **4 (45)**, 5-16.

- [9] Jung J., Perrut M.: Particle design using supercritical fluids: Literature and patent survey. *J. Supercrit. Fluid.*, 2001, **20**, 179-219.
- [10] Lack E., Weidner E., Knez Z., Gruner S., Weinreich B., Seidlitz H.: Particle generation with supercritical CO₂. In: *Proceedings of the 1st Vienna International Conference: Micro- and Nano-Technology*. Ed. Österr. Tribolog. Gesellschaft, Vienna, Austria, 2005.
- [11] Lee Y.W., Lee J.W., Lim J.S.: The formation of aspirin microparticulate using supercritical CO₂ as solvent and antisolvent. In: *Proceedings of the 6th International Symposium on Supercritical Fluids*, Vol. 3, Versailles, France, 2003, pp. 1777-1782.
- [12] Li J., Jin J., Zhang Z., Wang Y.: Measurement and correlation of solubility of benzamide in supercritical carbon dioxide with and without cosolvent. *Fluid Phase Equilib.*, 2011, **307**, 11-15.
- [13] Madene A., Jacquot M., Scher J., Desobry S.: Flavour encapsulation and controlled release – a review. *Int. J. Food Sci. Technol.*, 2006, **41**, 1-21.
- [14] Marra F., DeMarco I., Reverchon E.: Numerical analysis of the characteristic times controlling supercritical antisolvent micronization. *Chem. Eng. Sci.*, 2012, **71**, 39-45.
- [15] Martin A., Mattea F., Gutierrez L., Miguel F., Cocero M.J.: Co-precipitation of carotenoids and biopolymers with the supercritical anti-solvent process. *J. Supercrit. Fluid.*, 2007, **41**, 138-147.
- [16] Martín Á., Weidner E.: PGSS-drying: Mechanisms and modeling. *J. Supercrit. Fluid.*, 2010, **55**, 271-281.
- [17] Miguel F., Martín A., Mattea F., Cocero M.J.: Precipitation of lutein and coprecipitation of lutein and poly-lactic acid with the supercritical anti-solvent process. *Chem. Eng. Proces.*, 2008, **47**, 1594-1602.
- [18] Pasquali I., Bettini R., Giordano F.: Solid-state chemistry and particle engineering with supercritical fluids in pharmaceuticals. *Eur. J. Pharm. Sci.*, 2006, **27**, 299-310.
- [19] Quan C., Carlfors J., Turner C.: Carotenoids particle formation by supercritical fluid technologies. *Chin. J. Chem. Eng.*, 2009, **17** (2), 344-349.
- [20] Santos D.T., Albarelli J.Q., Beppu M.M., Meireles M.A.A.: Stabilization of anthocyanin extract from jaboticaba skins by encapsulation using supercritical CO₂ as solvent. *Food Res. Int.*, 2011, in press doi:10.1016/j.foodres.2011.04.019.
- [21] Santos D.T., Meireles M.A.A.: Micronization and encapsulation of functional pigments using supercritical carbon dioxide. *J. Food Proc. Eng.*, 2011, in press DOI: 10.1111/j.1745-4530.2011.00651.x.
- [22] Satvati H.R., Lotfollahi M.N.: Effects of extraction temperature, extraction pressure and nozzle diameter on micronization of cholesterol by RESS process. *Powder Technol.*, 2011, **210**, 109-114.
- [23] Sosa M.V., Rodríguez-Rojo S., Mattea F., Cismondi M., Cocero M.J.: Green tea encapsulation by means of high pressure antisolvent coprecipitation. *J. Supercrit. Fluid.*, 2011, **56**, 304-311.
- [24] Subra P., Boissinot P., Benzaghoul S.: Precipitation of Pure and Mixed Caffeine and Anthracene by Rapid Expansion of Supercritical Solutions. In: *Proc. of the 5th Meeting on Supercritical Fluids*, Tome 1; M. Perrut, P. Subra (Eds.), Nice, France, 1998, pp. 307-312.
- [25] Taberero A., del Valle E.M.M., Galán M.A.: Supercritical fluids for pharmaceutical particle engineering: Methods, basic fundamentals and modeling. *Chem. Eng. Proces.*, 2012, **60**, 9-25.
- [26] Tavares Cardoso M.A., Antunes S., van Keulen F., Ferreira B.S., Geraldés A., Cabral J., Palavra A.: Supercritical antisolvent micronisation of synthetic all-trans β -carotene with tetrahydrofuran as solvent and carbon dioxide as antisolvent. *J. Chem. Technol. Biotechnol.*, 2009, **84** (2), 215-222.
- [27] Wendt T., Brandin G., Weidner E., Petermann M.: PGSS - The innovative production of fluid-filled microcapsules for the food industry. In: *Proc. of European Congress of Chemical Engineering (ECCE-6)*, Copenhagen 2007.

- [28] Yeo S.-D., Kiran E.: Formation of polymer particles with supercritical fluids: A review. *J. Supercrit. Fluid.*, 2005, **34**, 287-308.
- [29] Zhong Q., Jin M., Xiao D., Tian H., Zhang W.: Application of supercritical anti-solvent technologies for the synthesis of delivery systems of bioactive food components. *Food Biophys.*, 2008, **3**, 186-190.

METHODS AND TRENDS OF APPLYING SUPERCRITICAL MICRONIZATION

S u m m a r y

Supercritical micronization is the process that uses a supercritical solvent, usually carbon dioxide, to close active substances in shells. In this paper, the process of supercritical micronization was characterized as were its theoretical basis and methods of performing it. The supercritical micronization process was divided by the supercritical CO₂ application technique. The division resulted in selecting the micronization process with the supercritical CO₂ applied as a solvent (RESS Rapid Expansion of Supercritical Solution) or as an anti-solvent (SAS Supercritical Anti-Solvent, PGSS Particles from Gas Saturated Solutions, and ASES Aerosol Solvent Extraction System). Any of those processes can be used for the micronization in the food industry. However, until now, the majority of the micronization methods are still tested in laboratories, and only the patented PGSS process was applied on the industrial scale.

Key words: micronization, supercritical fluids, RESS, SAS, ASES, PGSS ☒