

Karakterizacija otapala za ekstrakciju

Vučić, Ivan

Undergraduate thesis / Završni rad

2021

Degree Grantor / Ustanova koja je dodijelila akademski / stručni stupanj: **University of Zagreb, Faculty of Chemical Engineering and Technology / Sveučilište u Zagrebu, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije**

Permanent link / Trajna poveznica: <https://um.nsk.hr/um:nbn:hr:149:713461>

Rights / Prava: [In copyright](#)/[Zaštićeno autorskim pravom.](#)

Download date / Datum preuzimanja: **2024-07-17**



Repository / Repozitorij:

[Repository of Faculty of Chemical Engineering and Technology University of Zagreb](#)



SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE
SVEUČILIŠNI PREDDIPLOMSKI STUDIJ

Ivan Vučić

ZAVRŠNI RAD

Zagreb, rujan 2021.

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE
SVEUČILIŠNI PREDDIPLOMSKI STUDIJ

Ivan Vučić

KARAKTERIZACIJA OTAPALA ZA EKSTRAKCIJU

ZAVRŠNI RAD

Voditelj rada: prof. dr. sc. Jasna Prlić Kardum

Članovi povjerenstva:

1. prof. dr. sc. Jasna Prlić Kardum
2. prof. dr. sc. Aleksandra Sander
3. doc. dr. sc. Dajana Kučić Grgić

Zagreb, rujan 2021.

Zahvaljujem svojoj mentorici, prof. dr. sc. Jasni Prlić Kardum, asistentici Anamariji Mitar te kolegicama Anđeli i Lani na velikoj pomoći pri izradi ovoga rada.

Zahvaljujem svojoj velikoj obitelji na bezuvjetnoj podršci i strpljenju tijekom moga studiranja. Također, veliko hvala svim mojim prijateljima i kolegama koji su bili uz mene u ovom periodu moga života. Na kraju, hvala dragom Bogu, koji mi je sve ove osobe stavio na životni put i vodi me kroz njega.

SAŽETAK

Za uspješnu provedbu procesa ekstrakcije potrebno je naći prikladno otapalo. Posljednjih godina konvencionalna otapala i ionske kapljevine nastoje se zamijeniti niskotemperaturnim eutektičkim otapalima, DES-ovima. Ova otapala su pokazala brojne prednosti u odnosu na ranije korištena, te stoga privlače sve veću pozornost istraživača. Kako bi se navedena otapala mogla koristiti u prikladne svrhe, bitno je odrediti njihova fizikalno-kemijska svojstva.

U teorijskom dijelu ovoga rada opisana su fizikalno-kemijska svojstva niskotemperaturnih eutektičkih otapala, njihova klasifikacija, način pripreme, prednosti te primjena. U eksperimentalnom dijelu provedena je fizikalno-kemijska karakterizacija pet otapala na bazi glicerola u kombinaciji s fruktozom, mliječnom i jabučnom kiselinom. Određene su na sobnoj temperaturi kao funkcija masenog udjela vode vrijednosti pH, viskoznosti, gustoće, polarnosti te je provedena FT-IR analiza.

Sva otapala se vladaju kao Newtonovi fluidi, velike su viskoznosti i izrazite kiselosti. Gustoća im se kreće u rasponu od 1.20–1.32 g cm⁻³, a polarnost svih otapala je manja od polarnosti vode. Povećanjem udjela vode dolazi do rasta polarnosti i pH vrijednosti, dok viskoznost i gustoća opadaju.

Ključne riječi: fizikalno-kemijska svojstva, glicerol, niskotemperaturna eutektička otapala

ABSTRACT

For a successful conduction of extraction process it is necessary to find suitable solvent. For the last couple of years, conventional solvents and ionic liquids have been tried to be replaced with deep eutectic solvents, DES. These solvents showed numerous advantages over the ones that were used before, and that is why researchers are more and more interested in them. It is important to determine physicochemical properties of solvents so they can be used for appropriate purposes.

The theoretical part of this paper describes the physicochemical properties of deep eutectic solvents, their classification, method of preparation, advantages and use. In the experimental part, it was conducted physicochemical characterization of five glycerol-based solvents combined with fructose, lactic and malic acid, and. They were monitored at room temperature as a function of the mass fraction of water, pH value, viscosity, density, polarity and FT-IR analysis was performed.

All solvents behave like Newtonian fluids, they are very viscous and extremely acidic. Their density ranges from 1.20–1.32 g cm⁻³, and the polarity of all solvents is less than the polarity of water. As the water content increases, the polarity and pH value also increase, while the viscosity and density decrease.

Key words: deep eutectic solvents, glycerol, physicochemical properties,

1. UVOD	1
2. TEORIJSKI DIO	2
2.1. Ekstrakcija	2
2.1.1. <i>Odabir otapala za ekstrakciju</i>	2
2.2. Niskotemperaturna eutektička otapala	3
2.2.1. <i>Povijest eutektičkih otapala</i>	4
2.2.2. <i>Prednosti niskotemperaturnih eutektičkih otapala</i>	5
2.2.3. <i>Primjena niskotemperaturnih eutektičkih otapala</i>	6
2.2.4. <i>Priprema niskotemperaturnih eutektičkih otapala</i>	7
2.3. Fizikalno-kemijska svojstva niskotemperaturnih eutektičkih otapala	8
2.3.1. <i>pH vrijednost</i>	8
2.3.2. <i>Viskoznost</i>	9
2.3.3. <i>Gustoća</i>	10
2.3.4. <i>Polarnost</i>	11
2.3.5. <i>FT-IR</i>	11
3. METODIKA	13
3.1. Svrha rada	13
3.2. Materijali	13
3.3. Priprema otapala	13
3.4. Fizikalno-kemijska karakterizacija otapala	15
3.4.1. <i>Mjerenje pH</i>	15
3.4.2. <i>Mjerenje viskoznosti</i>	15
3.4.3. <i>Mjerenje gustoće</i>	16
3.4.4. <i>Mjerenje polarnosti</i>	17
3.4.5. <i>FT-IR analiza</i>	17
4. REZULTATI	19
4.1. pH vrijednost	19
4.2. Viskoznost	19
4.2.1. <i>Arrheniusov model</i>	21
4.3. Gustoća	23
4.4. Polarnost	23
4.5. FT-IR	24
5. RASPRAVA	27
6. ZAKLJUČAK	29
7. POPIS SIMBOLA	30
8. LITERATURA	31

1. UVOD

Ekstrakcija je separacijski proces u kojem se uz pomoć otapala uklanja jedna ili više komponenti iz čvrste ili kapljevite faze. Da bi proces separacije bio uspješan potrebno je izabrati odgovarajuće otapalo. Otapalo mora zadovoljavati neke uvijete vezane za tvar koju uklanja, ali isto tako i neke opće uvijete kao što su niska cijena, jednostavna priprema, netoksičnost i biorazgradivost. Posljednjih godina veliki se napor ulažu u otkrivanje i razvijanje ekološki prihvatljivih otapala, koja bi pružale dobre rezultate u ekstrakciji. Posebice se tu ističe grana zelene kemije koja ističe važnost potpunog izbacivanja ekološki nepovoljnih, hlapljivih organskih otapala iz uporabe. Kao obećavajuća alternativa puno pažnje su privukle ionske kapljevine zbog svojih povoljnih svojstava. No, ionske kapljevine su pokazale i brojne nedostatke kao što su visoka cijena i toksičnost, niska biorazgradivost te složena sinteza, stoga je bilo potrebno potražiti novo rješenje.

Alternativu ionskim kapljevinama čine niskotemperaturna eutektička otapala (engl. *Deep Eutectic Solvents-DEES*) koja se pripremaju miješanjem donora i akceptora vodikove veze koji daju eutektičku smjesu temperature tališta niže od tališta polaznih komponenti. Prilikom njihove pripreme ne dolazi do kemijske reakcije, nego se komponente vežu međumolekulskim silama, pretežito vodikovim vezama. Zbog svojih svojstava, prije svega biorazgradivosti i niske toksičnosti prate principe zelene kemije te im se zbog toga pridaje sve više pažnje.

Da bi se otapala na odgovarajući način primjenjivala, potrebno je odrediti njihova fizikalno-kemijska svojstva. U sklopu ovoga rada je pripremljeno i okarakterizirano pet otapala na bazi glicerola: otapalo pripremljeno od glicerola i mliječne kiseline u množinskim omjerima 2:1, 1:2 i 1:1, otapalo pripremljeno od glicerola i jabučne kiseline u omjeru 1:4, te otapalo pripremljeno od mliječne kiseline, fruktoze i glicerola u omjeru 2:1:2. Otapala su pripremljena s masenim udjelom vode od 0, 10 i 70 %. Karakterizacija je provedena pri sobnoj temperaturi i uključivala je određivanje pH vrijednosti, viskoznosti, gustoće, polarnosti i provedbu FT-IR analize.

2. TEORIJSKI DIO

2.1. Ekstrakcija

Ekstrakcija je proces raspodjele otopljene tvari ili otopljenih tvari između dvije faze koje se ne mogu miješati¹. Ekstrakcijom se dobiva ekstrakt koji sadrži tvar koju se želi izdvojiti. Ekstrakciju s obzirom na agregatna stanja faza dijelimo na ekstrakciju kapljevine–kapljevine i ekstrakciju krutina-kapljevine. Kod ekstrakcije kapljevine-kapljevine, ključna komponenta, odnosno komponenta koja sudjeluje u procesu prijenosa tvari prelazi iz pojne smjese u selektivno otapalo. Kod ekstrakcije kapljevine-krutina, jedna ili više komponenti iz krute smjese topljiva je u selektivnom otapalu.²

2.1.1. Odabir otapala za ekstrakciju

Dobar odabir sekundarnog otapala nužan je za uspješno provođenje procesa ekstrakcije. Otapalo je potrebno odabrati tako da zadovoljava određene kriterije:

- *Topljivost ključne komponente*: ključna komponenta mora biti bolje topljiva u sekundarnom nego u primarnom otapalu.
- *Velika selektivnost*: sekundarno otapalo trebalo bi biti selektivno za ključnu komponentu, tj. samo ključna komponenta iz početne smjese ili tvari bi trebala biti topljiva u sekundarnom otapalu.
- *Nemješljivost otapala*: primarno i sekundarno otapalo ne smiju biti međusobno mješljivi, na taj način čuva se njihova čistoća i sprječava gubitak otapala.
- *Regeneracija sekundarnog otapala*: sekundarno otapalo mora se moći jednostavno regenerirati i opet koristiti u procesu. To je važno s ekonomskog aspekta jer su manji troškovi nabave novog otapala, ali i sa ekološkog jer ne dolazi do stvaranja novog otpada.
- *Velika razlika gustoće faza*: razlika gustoće ekstraktne i rafinatne faze mora biti dovoljno velika kako bi se separacija mogla nesmetano provesti.
- *Mala viskoznost*: selektivno otapalo trebalo bi biti što manje viskozno jer na taj način otapalo se lakše dispergira i otpor prijenosu tvari se smanjuje. Provedbom ekstrakcije pri povišenoj temperaturi viskoznost se može reducirati.
- *Odgovarajuća površinska napetost*: međupovršinska napetost je bitna radi načina na koji se jedna faza dispergira u drugoj.

- *Nizak tlak pare*: sekundarno otapalo ne smije biti hlapljivo kako ne bi došlo do gubitaka kao i radi potencijalne štetnosti hlapljivih organskih otapala.
- *Toplinska i kemijska stabilnost*: sekundarno otapalo treba biti stabilno pri temperaturi na kojoj se ekstrakcija provodi, te ne smije kemijski reagirati s komponentama iz pojne smjese.
- Otapalo mora biti *jeftino*, lako *dostupno* i *sigurno* za rad.²
- *Polarnost*: sekundarno otapalo mora biti odgovarajuće polarnosti shodno polarnosti ključne komponente koja se želi ekstrahirati. Ako je ključna komponenta polarna koristit će se polarno otapalo, a ako je ključna komponenta nepolarna, koristi će se nepolarno otapalo.³

2.2. Niskotemperaturna eutektička otapala

Niskotemperaturna eutektička otapala se općenito sastoje od dvije ili tri jeftine i sigurne komponente koje se mogu međusobno povezivati interakcijama vodikovih veza, tvoreći eutektičku smjesu. DES koji nastaje ima niže talište nego svaka pojedina komponenta (slika 1). Općenito DES karakterizira vrlo velika depresija točke smrzavanja i kapljevitost stanje pri temperaturama nižim od 150 °C, s tim da je većina DES-ova u kapljevitom stanju na temperaturama između 70 °C i sobne temperature.⁴

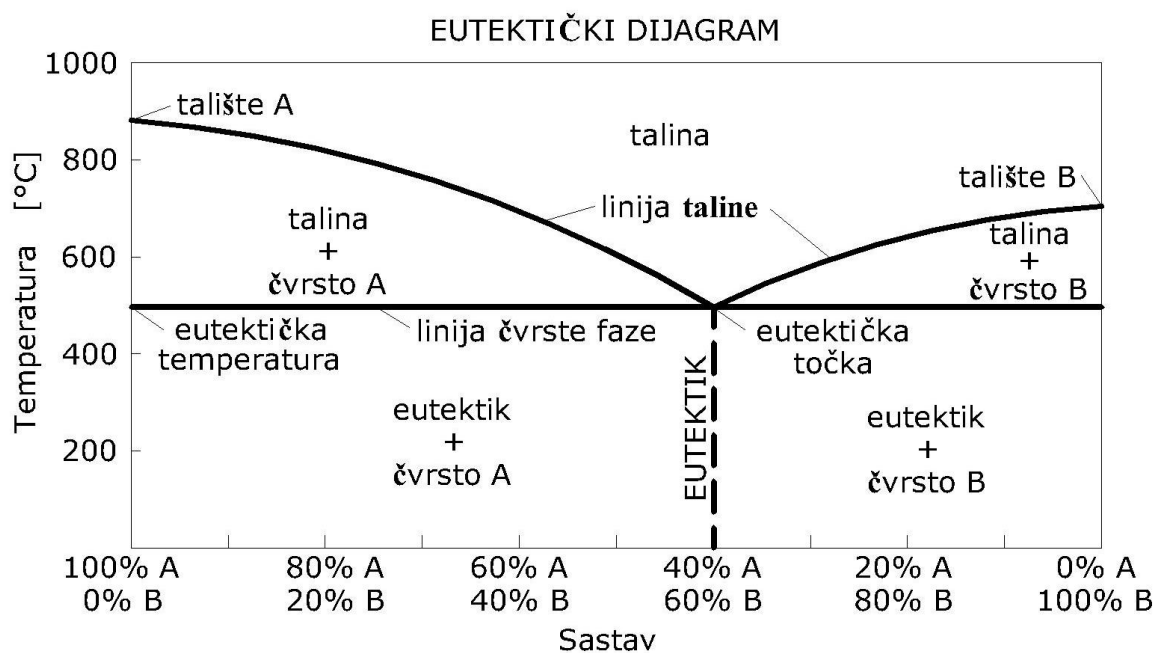
Najčešće se DES dobiva miješanjem kvarternih amonijevih soli s metalnim solima ili donatora vodikove veze (HBD) koji ima sposobnost stvaranja kompleksa s halogenidnim anionom kvarterne amonijeve soli. Abbott i suradnici su 2007. godine definirali DES-ove koristeći opću formulu: $\mathbf{R_1R_2R_3R_4N^+X^- \cdot Y^-}$

Tip I DES $Y = MCl_x$, $M = Zn, Sn, Fe, Al, Ga$

Tip II DES $Y = MCl_x \cdot yH_2O$, $M = Cr, Co, Cu, Ni, Fe$

Tip III DES $Y = R_5Z$, $Z = -CONH_2, -COOH, -OH$

Ista skupina definirala je i četvrti tip DES-a koji se sastoji od metalnih klorida (npr. $ZnCl_2$) pomiješanih s različiti HBD-ovima kao što su urea, etilen glikol, acetamid ili heksandiol (Tip 4).⁴



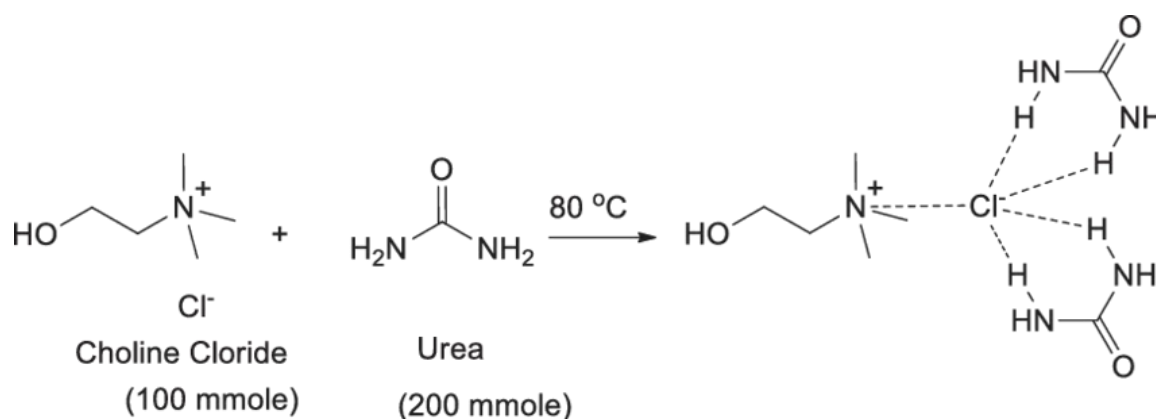
Slika 1. Fazni dijagram binarne eutektičke smjese.

2.2.1. Povijest eutektičkih otapala

Eutektik (grč. *εὐτηκτός*: lako topljiv), smjesa je dviju ili više tvari kojoj je talište (*eutektička točka*) niža od tališta pojedinih sastojaka i od bilo koje druge smjese ili slitine koja se sastoji od istih sastojaka.⁵

Eutektička otapala su u literaturi slabo spominjana sve do 21. stoljeća. Nekoliko spisa iz 1990-ih godina povezano je sa nekim specifičnim primjenama ovih kapljevinjskih smjesa. Gill i suradnici 1994. godine spominju eutektičke smjese kao supstrate za enzimске reakcije. Ovaj rad je pokazao da enzimi mogu zadržati svoju aktivnost kada su otopljeni u eutektičkim smjesama, koje osiguravaju bolji reakcijski medij nego konvencionalna organska otapala. U radu objavljenom u časopisu *Nature* 1995. godine otkriva se mogućnost korištenja eutektičke smjese kao alternative za emulziju kristalizacije koja pruža isplativiju strategiju za odvajanje i pročišćavanje molekularnih smjesa.⁶ U svom radu Abbott i suradnici 2001. godine zagrijavali su niz kvaternih amonijevih soli sa cinkovim kloridom i primijetili nisku temperaturu tališta. Ovo početno istraživanje prošireno je i razvijen je niz kapljevin nastalih iz eutektičkih smjesa soli i donatora vodikovih veza.⁷ Primijećeno je 2003. godine da mješavina kolin-klorida i uree ostaje u kapljevitom stanju na sobnoj temperaturi (talište 12 °C) iako je talište kolin-klorida 302 °C, a uree 133 °C (slika 2). Tako veliko smanjenje

temperature tališta posljedica je delokalizacije naboja putem vodikovih veza između molekula uree i kloridnog iona. Utvrđeno je da kapljevinama koja nastaje ima zanimljiva svojstva otapala, slična svojstvima ionskih kapljevinama. Za razlikovanje takvih kapljevinama od ionskih kapljevinama 2004. godine usvojen je izraz niskotemperaturna eutektička otapala (engl. *Deep Eutectic Solvents – DESs*).⁸ Prvi nagovještaj da bi se DES-ovi mogli koristiti kao svestrana alternativa ionskim kapljevinama potaknut je 2004. godine. Od te godine objavljena je značajna količina literature o DES-ovima, osobito o fizikalno-kemijskim svojstvima i termodinamici ovih sustava. Poznavanje temeljnih svojstava može stvoriti osnovu za napredak u širokoj primjeni DES-ova.⁵



Slika 2. Priprava DES-a iz kolin-klorida i uree.

2.2.2. Prednosti niskotemperaturnih eutektičkih otapala

Ionske kapljevine iako posjeduju svojstva zelenih otapala, kao što su nehlapljivost, nezapaljivost te mogućnost ponovnog korištenja, imaju i svoje nedostatke kao što su visoka cijena, stupanj toksičnosti sličan ili čak viši od onog organskih otapala te generalno slaba biorazgradivost.

Niskotemperaturna eutektička otapala imaju mnoge prednosti u odnosu na ionske kapljevine, što je dovelo do zaključka da bi mogli biti njihova alternativa. DES-ove se ponekad naziva četvrtom generacijom ionskih kapljevinama. Ta definicija nije u potpunosti ispravna jer DES-ovi u svojoj strukturi nemaju ione, nego su metaboliti koji tvore otapalo međusobno povezani vodikovim vezama.⁹

DES-ovi visoke čistoće se mogu vrlo lako i jeftino sintetizirati zbog niske cijene i visoke čistoće polaznih materijala. Postupak sinteze vrlo je jednostavan, zahtjeva samo mehaničko miješanje polaznih materijala u odgovarajućem omjeru i tijekom te reakcije ne nastaje otpadni proizvod. Stoga prema dvanaest principa zelene kemije sinteza DES-a je zelena i ekološki benigna jer njihova reakcija ima nultu emisiju i nultu vrijednost E-faktora. U ekonomskom smislu DES-ovi su jeftini i otprilike deset puta jeftiniji od komponenti ionskih kapljevina. Najveća prednost DES-ova je njihova mogućnost dizajniranja jer njihova fizikalna, kemijska i toplinska svojstva kao što su pH, gustoća, indeks loma, viskoznost, površinska napetost, vodljivost, temperatura leđišta, temperatura tališta, mješljivost i polarnost mogu se lako podesiti mijenjanjem komponenti i njihovih omjera. DES-ovi imaju i neka zajednička korisna svojstva s ionskim kapljevinama, poput nehlapljivosti i mogućnosti ponovnog korištenja. Polazni materijali DES-ova mogu se lakše regenerirati od materijala ionskih kapljevina jer se tijekom njihova nastanka ne događa kemijska reakcija. Također, prednosti DES-ova u odnosu na konvencionalne ionske kapljevine su i netoksičnost i biorazgradivost koja smanjuje rizik za ljude i okoliš. Štoviše, s ovim zelenim otapalima lakše je rukovati od većine ionskih kapljevina jer sa zrakom i vodom ne stvaraju otrovne tvari.

Gore navedene prednosti čine DES-ove poželjnim kao zelena alternativa za velike industrijske primjene, a neki od njih se već naveliko i koriste te su dostupni za komercijalnu uporabu.¹⁰

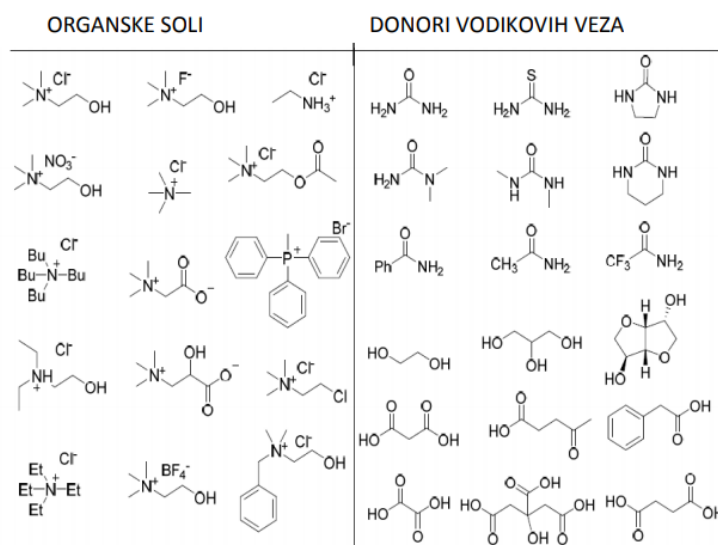
2.2.3. Primjena niskotemperaturnih eutektičkih otapala

Primjena DES-ova je vrlo obećavajuća. U literaturi se piše o primjeni DES-ova kao otapala uglavnom u preradi metala, sintezi polimera, otapanju lijekova za pročišćavanje biodizela, biološkim transformacijama i apsorpciji CO₂. Utvrđeno je da su DES-ovi održiva otapala za proizvodnju novih metalnih površina i premaza te termokromnog polivinilidenfluoridnog kompozitnog filma. DES-ovi privlače značajnu pozornost kao alternativni i zeleniji mediji za organsku sintezu, sintezu i preradu materijala i biotransformacije. Ova otapala korištena su za brojne biotransformacije na bazi enzima, zbog svojih izvrsnih svojstava za veliki broj otopljenih tvari, uključujući enzime i supstrate. DES-ovi se sve više koriste u industrijske svrhe kao alternativa ionskim kapljevinama, kao što su sinteza analoga zeolita, nanočestica, nanozvijezda zlata, ekstrakcija aromata iz nafte, uklanjanje viška glicerola iz biodizelskog goriva i elektrokemijske primjene. DES-ovi se u nanotehnologiji u posljednje vrijeme koriste u sljedeće svrhe: pamuk

modificiran DES-om kao sorbent za ekstrakciju u čvrstoj fazi, predtretman za nanofibrilaciju drvene celuloze, otapanje bioloških uzoraka, valorizaciju biomase, obradu kože, dobivanje pređe od celuloznih vlakana te ubijanje bakterija koje je izazvalo veliko zanimanje znanstvenika koji rade na polju zelene kemije.¹⁰

2.2.4. Priprema niskotemperaturnih eutektičkih otapala

Postoji više metoda pripreme DES-ova. Svaka od tih metoda uključuje dobivanje bistre kapljevine uz pomoć zagrijavanja i miješanja. Nakon hlađenja kapljevine po potrebi se dodaje voda radi postizanja željenih fizikalno-kemijska svojstava otapala. Nakon toga otapalo je spremno za ekstrakciju ili općenito, daljnju upotrebu¹¹. DES-ovi se pripremaju jednostavnim miješanjem donora(engl. *hydrogen bond donor*, HBD), i akceptora vodikove veze(engl. *hydrogen bond acceptor*, HBA) (slika 3). Stoga za DES-ove kažemo da se pripremaju, jer nema kemijske reakcije, a ne sintetiziraju, što je česta pogreška u literaturi. Prije korištenja DES-ova u bilo koje svrhe, potrebno je pažljivo razmotriti nekoliko čimbenika, uključujući čistoću i sadržaj vode pojedinih HBA i HBD komponenti, kao i skladištenje i sušenje pripremljenih DES-ova. Nedosljednosti u pojedinim koracima pripreme skladištenje mogu dovesti do promjene fizikalno-kemijskih svojstava DES-ova te značajno utjecati na ponovljivost pripravka te u konačnici imati štetne učinke na željenu primjenu. Važno je da se higroskopni spojevi i reagensi čuvaju u okruženju bez vlage (odnosno pravilno zatvoreni u spremnicima za skladištenje) jer vlaga može dovesti do netočnih stehiometrijskih izračuna.¹²



Slika 3. Najčešće korištene organske soli i donori vodikovih veza za pripravu DES-ova.

2.3. Fizikalno-kemijska svojstva niskotemperaturnih eutektičkih otapala

Kao što je već spomenuto, DES-ovi su kemijski prilagođena otapala jer se mogu dizajnirati pravilnom kombinacijom različitih kvarternih amonijevih soli (npr. ChCl) s različitim donatorima vodikovih veza (HBD). Stoga se mogu pripremiti specifični DES-ovi za različite primjene s različitim fizikalno-kemijskim svojstvima, poput točke leđišta, viskoznosti, gustoće, toplinske ili električne vodljivosti, kiselosti i polarnosti. Zahvaljujući obećavajućim primjenama, veliki napori se ulažu u fizikalno-kemijsku karakterizaciju DES-ova⁸. U ovom radu također je provedena fizikalno-kemijska karakterizacija koja obuhvaća mjerenje:

- pH vrijednost
- viskoznost
- gustoću
- polarnost
- FT-IR

2.3.1. pH vrijednost

pH je mjera kiselosti ili bazičnosti vodenih otopina te je važno svojstvo pri odabiru vrste materijala, npr. za konstrukciju cijevi u pogonu (zbog moguće korozije), te ima značajan utjecaj pri provedbi procesa¹³.

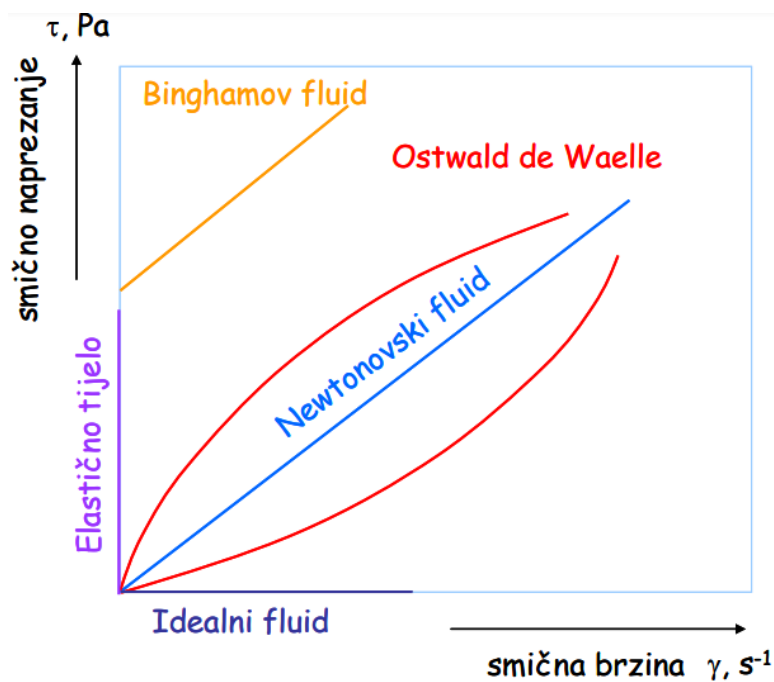
Temperatura ne utječe značajno na kiselost, dok najveću ulogu u kiselosti ima odabir donora i akceptora vodikove veze.¹⁴ Primjerice, DES-ovi kod kojih je donor vodikove veze organska kiselina imaju niske vrijednosti pH ($\text{pH} < 3$)⁹. Ovakve DES-ove nije pogodno upotrebljavati u kontaktu sa živim stanicama jer je rezultat toga negativan učinak na aktivnost stanica budući da uzrokuju denaturaciju proteina, no zbog svoje kiselosti su često poželjni u provedbi ekstrakcije. S druge strane DES-ovi koja su pripremljeni od kolin-klorida i šećernih alkohola kao donora vodikove veze su najčešće neutralni¹³. Povećanjem udjela vode povećava se pH vrijednost kiselih otapala, dok s druge strane kod bazičnih otapala povećanje udjela vode rezultira sniženjem pH vrijednosti¹⁴.

2.3.2. Viskoznost

Viskoznost se definira kao svojstvo otpornosti fluida prema smičnoj deformaciji¹⁶. Viskoznost se može opisati Newtonovim zakonom (1) :

$$F = \eta \cdot A \cdot \frac{dv}{dy} \quad (1)$$

Gdje je F [N] smična sila koja djeluje na sloj fluida, A [m²] predstavlja dodirnu površinu, dv/dy je smična brzina [s⁻¹], η je dinamička viskoznost [Pa s], a omjer F/A predstavlja smično naprezanje, τ [Pa]. Newtonovi fluidi imaju linearnu ovisnost smičnog naprezanja o smičnoj brzini¹⁷. Ostali načini vladanja fluida su vidljivi na slici 4.



Slika 4. Reološki dijagram¹⁶

DES-ovi su pri sobnoj temperaturi uglavnom jako viskozni, a razlog tome je prisutnost jakih vodikovih veza, van der Waalsovih sila i elektrostatskog privlačenja. Pri nižim vrijednostima viskoznosti, otpor je manji i omogućuje se bolji prijenos tvari i bolja dispergiranoost jedne komponente unutar druge. Viskoznost se može reducirati zagrijavanjem ili razrjeđivanjem s vodom¹¹.

Viskoznost je važna primjerice kod projektiranja procesne opreme, cjevovoda i osobito, izbora pumpi. Prijenos tvari i izračuni brzine reakcije također ovise o poznavanju viskoznosti određenog otapala. Potrebne informacije o viskoznosti mogu se dobiti eksperimentalnim metodama ili korištenjem odgovarajućih modela. Eksperimentalni postupci su često skupi i dugotrajni, osobito za DES-ove koji mogu biti različitih vrsta, s različitim donorima i akceptorima vodikove veze, kao i različitim molarnim omjerima koji u svakoj kombinaciji rezultiraju različitim fizikalnim svojstvima. Tome se mogu dodati i varijacije s temperaturom i tlakom. Također, kao što je već navedeno, DES-ovi su često pri sobnoj temperaturi jako viskozne kapljevine za koje je teže točno izmjeriti viskoznosti u usporedbi s konvencionalnim otapalima. Stoga je pouzdan model koji može procijeniti viskoznosti različitih vrsta DES-ova iznimno važan¹⁵. Jedan takav model, Arrheniusov se ispituje u ovome radu. Arrheniusova jednadžba (2) :

$$\log \eta_m = x_1 \log \eta_1 + x_2 \log \eta_2 \quad (2)$$

Gdje x_1 i x_2 množinski udio komponenti. Za ovaj model je nužno da dvije kapljevine koje se miješaju budu slične strukture te da razlika između njihovih viskoznosti bude manja od 15 cP¹⁸.

2.3.3. *Gustoća*

Gustoća se definira kao omjer mase i volumena tvari, te je jedno od važnijih svojstava otapala. Općenito, gustoća DES-ova ovisi o pakiranju i načinu organizacije molekula odnosno ovisi o jakosti međumolekulskih sila i molekulskoj masi. Molekulske vrste koje imaju veću molekulsku masu i slabije međumolekulske sile su manje gustoće, dok one veće mase i jačih međumolekulskih sila imaju veću gustoću. Pretpostavlja se da su DES-ovi, kao i ionske kapljevine, sastavljeni od rupa i praznih prostora koje između ostalog određuju gustoću. Povećanjem temperature gustoća se smanjuje, uzrok toga je brže gibanje molekula i povećanje slobodnog prostora između njih pri većim temperaturama¹⁷.

DES-ovi u pravilu imaju gustoću veću od vode, te im se gustoća kreće u rasponu od 1,00–1,35 g cm⁻³ pri 25 °C , iako oni DES-ovi koji sadrže metalne soli poput ZnCl₂ imaju gustoću u rasponu od 1,3–1,6 g cm⁻³ ¹⁹. Budući da je gustoća aditivno svojstvo, dodatkom vode dolazi do

smanjenja gustoće DES-a, tj. sve se više približava gustoći vode. Velika gustoća DES-a često ima negativan utjecaj na rukovanje ili miješanje u kemijskim procesima. Međutim, to može imati pozitivan učinak na procese ekstrakcije, budući da je relativno velika razlika u gustoći između rafinatne i ekstraktne faze nužna kako bi se osiguralo razdvajanje faza¹⁴.

2.3.4. Polarnost

Polarnost otapala ključno je svojstvo za karakteriziranje sposobnosti otapala za otapanje određene tvari. Procjena polarnosti DES-ova bitna je ako se žele koristiti kao zelene alternative uobičajenim organskim otapalima u industriji¹⁹. Za određivanje polarnosti DES-ova koriste se različite ljestvice, uključujući ljestvicu betainske boje, Kamlet-Taftove parametre i ljestvicu polarnosti Nile red boje. U ovom radu polarnost se određuje uz pomoć Nile red boje. Kod ove metode, mjeri se apsorpcijski maksimum te se izračunava $E_{NR}(\text{kcal mol}^{-1})$ vrijednost iz jednadžbe (3):

$$E_{NR} = 2,859 \times 10^4 \times \lambda_{\max}^{-1} \quad (3)$$

Najmanja brojčana vrijednost E_{NR} odgovara najpolarnijem uzorku¹².

Polarnost DES-ova ovisi o donoru i akceptoru vodikove veze te o njihovu omjeru. Najpolarniji DES-ovi su na bazi organskih kiselina, dok su najmanje polarni oni na bazi šećera i polialkohola. U posljednje vrijeme sve se više razvijaju hidrofobna niskotemperaturna eutektička otapala, što omogućava dizajniranje DES-ova širokog raspona polarnosti⁹. Polarnost DES-ova se može mijenjati razrjeđivanjem s vodom, što obično rezultira povećanjem polarnosti, budući da je voda jako polarno otapalo.

2.3.5. FT-IR

FT-IR, infracrvena spektroskopija s Fourierovom transformacijom (engl. *Fourier transform infrared spectroscopy*) je tehnika koja se koristi za dobivanje infracrvenog spektra apsorpcije, emisije i fotovodljivosti krute tvari, tekućine i plina²⁰. Kada se DES-ovi pripremaju kao vodene otopine, važno je utvrditi utječe li dodavanje vode na strukturu DES-ova¹⁴. U tu se svrhu između ostalog koristi FT-IR, karakteristična tehnika za analizu jačine interakcija vodikovih veza i

identifikaciju strukture DES-a između donatora i akceptora vodikove veze. Ovom tehnikom se prepoznaju funkcionalne skupine koje se pojavljuju u uzorku²⁰. Analizira se spektralno područje od 400 do 4000 cm⁻¹.

3. METODIKA

3.1. Svrha rada

U eksperimentalnom dijelu provedena je karakterizacija pet otapala, pripremljenih za provedbu ekstrakcije koja su pripremljena s različitim udjelima vode. Prilikom karakterizacije određena je pH vrijednost, viskoznost, gustoća, polarnost te napravljena FT-IR analiza.

3.2. Materijali

Tablica 1. Kemikalije korištene za pripremu otapala.

Naziv kemikalije	Formula	Molarna masa	CAS	Proizvođač	Čistoća + %
Glicerol bezvodni (Gly)	$C_3H_8O_3$	92,10 g/mol	56-81-5	Lach-Ner	/
Mliječna kiselina (La)	$C_3H_6O_3$	90,08 g/mol	79-33-4	Fischer Scientific	88
DL - Jabučna kiselina (Ma)	$C_4H_6O_5$	134,09 g/mol	6915-15-7	Acros organics	99
D(+)-Glukoza (Glu)	$C_6H_{12}O_6$	180,16 g/mol	50-99-7	Sigma - Aldrich	99.5
D-Fruktoza (Fru)	$C_6H_{12}O_6$	180,16 g/mol	57-48-7	Lach-Ner	/

3.3. Priprema otapala

Otapala za ekstrakciju (tablica 2) su pripremljena u rotacijskom vakuum isparivaču *IKA RV 10 basic* (slika 5) uz pomoć kemikalija (tablica 1) koje su dodane u staklenu tikvicu u određenim molarnim omjerima te miješane pri 60 °C do pojave bistre bezbojne kapljevine. Kako bi se izbjegle pogreške u molarnim omjerima, radi eventualne prisutnosti vlage u materijalu, sve su krutine, prije pripreme DES-a, osušene su na temperaturi od 60 °C u vakuum sušioniku. U svako od pet otapala naknadno je dodavana određena količina vode kako bi maseni udio vode iznosio 10 ili 70 %.

Tablica 2. Pripremljena otapala

Otapalo	Oznaka	Molni omjer	Maseni udio vode $w(\text{H}_2\text{O})$, %
Mliječna kiselina - glicerol	La-Gly	2:1	0 10 70
Mliječna kiselina - glicerol	La-Gly	1:2	0 10 70
Mliječna kiselina - glicerol	La-Gly	1:1	0 10 70
Jabučna kiselina - glicerol	Ma-Gly	1:4	0 10 70
Mliječna kiselina-fruktoza - glicerol	La-Fru-Gly	2:1:2	0 10 70



Slika 5. Rotacijski vakuum isparivač *IKA RV 10 basic*.

3.4. Fizikalno–kemijska karakterizacija otapala

3.4.1. Mjerenje pH

pH vrijednost otapala je izmjerena uz pomoć uređaja *WTW InoLab pH/Cond 740* (pH elektroda *Blue Line*) koji je prikazan na slici 6. Mjerenja za sva otapala su provedena pri sobnoj temperaturi.



Slika 6. pH elektroda *Blue Line* (naprijed) i *WTW InoLab pH/Cond 740* (iza).

3.4.2. Mjerenje viskoznosti

Viskoznost otapala određena je uz pomoć reometra *Brookfield DV-111 ULTRA* (slika 7.a) primjenom koncentričnog vretena *SC4-21*. Reometar je povezan s računalnim programom *Rheocalc 3.2*, koji prikazuje ovisnost smičnog naprezanja o smičnoj brzini te se iz te ovisnosti određuje reološki model ponašanja odnosno viskoznost pojedinog otapala. Mjerenja su provedena pri sobnoj temperaturi, a termostat koji se za to koristio je *Julabo F12* (slika 7.b).



Slika 7. a) Reometar *Brookfield DV-111 ULTRA*, b) Termostat *Julabo F12*

3.4.3. Mjerenje gustoće

Mjerenje gustoće je provedeno korištenjem uređaja *Mettler Toledo densitometer 30PX* (slika 8) za sva otapala osim za La-Fru-Gly molnog omjera 2:1:2, $w(\text{H}_2\text{O}) = 0\%$ (metoda piknometra) budući da je to otapalo bilo previskozno za ovaj uređaj. Mjerenja su provedena pri sobnoj temperaturi te su ponovljena po tri puta za svaki uzorak iz čega je izračunata srednja vrijednost.



Slika 8. *Mettler toledo densitometer 30PX*.

3.4.4. Mjerenje polarnosti

Polarnost otapala određena je uz pomoć UV/Vis spektrofotometara *UV-1280, Shimadzu* (slika 9) korištenjem *Nile Red* boje. Temeljna otopina pripravljena je otapanjem 1g *Nile Red* boje u 1 dm³ etanola (96 mas. %). Razrjeđivanjem temeljne otopine sto puta dobivena je radna otopina. Pripremljene su otopine u masenom omjeru 1:1, 2g uzorka otapala i 2g *Nile Red* radne otopine, nakon čega je snimljen spektar na UV/VIS-u za svako otapalo. Za izračunavanje polarnosti bilo je potrebno na spektrofotometru očitati valnu duljinu maksimuma apsorbancije za svaki uzorak.



Slika 9. UV/VIS spektrofotometar *UV-1280, Shimadzu*.

3.4.5. FT-IR analiza

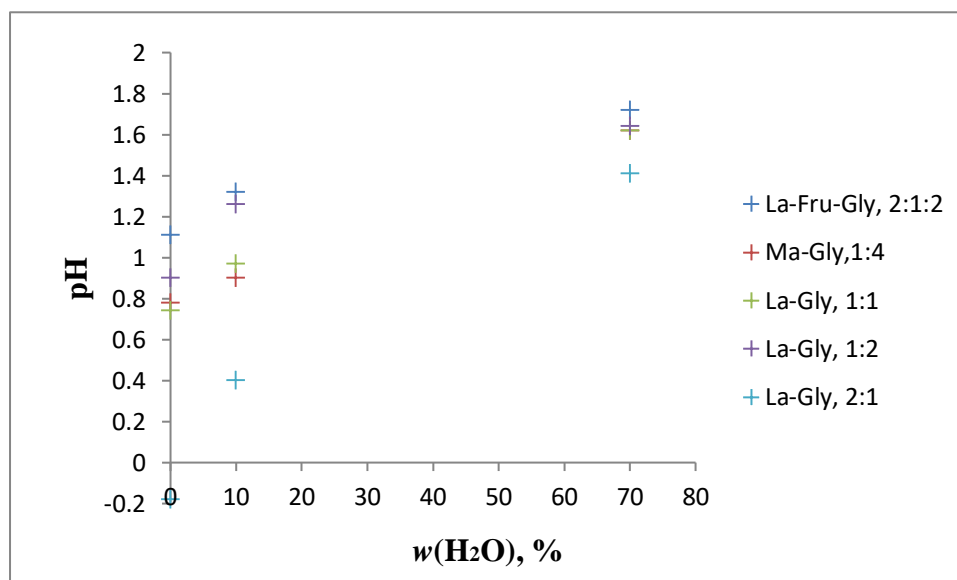
Fourier-transformiranom infracrvenom spektroskopijom je provedena analiza uzoraka kako bi se vidio utjecaj vode na strukturu otapala. Za snimanje spektara korišten je FT-IR spektrofotometar *Vertex 70, Bruker* (slika 10). Provedena su mjerenja za svako otapalo i za čiste komponente.



Slika 10. FT-IR spektrofotometar *Vertex 70*, Bruker.

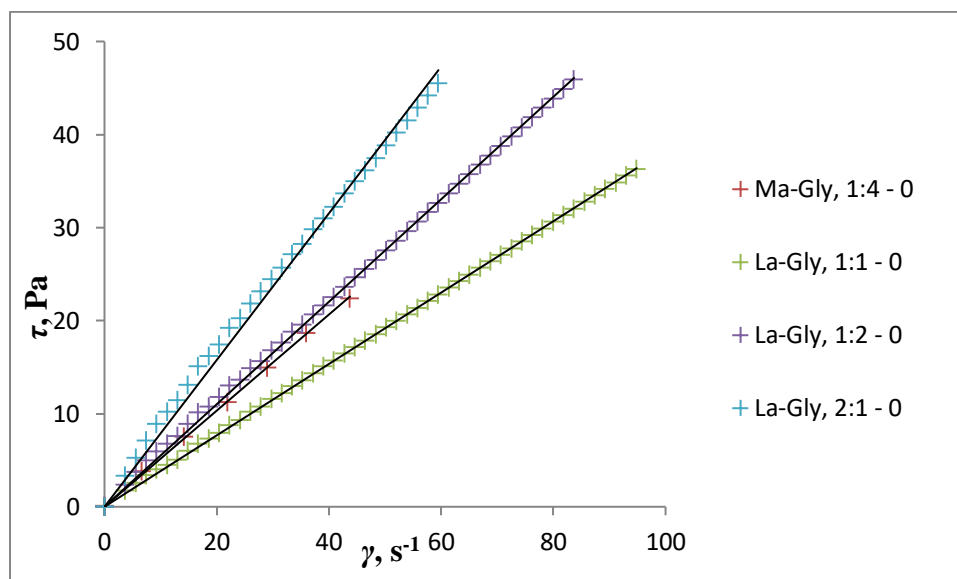
4. REZULTATI

4.1. pH vrijednost

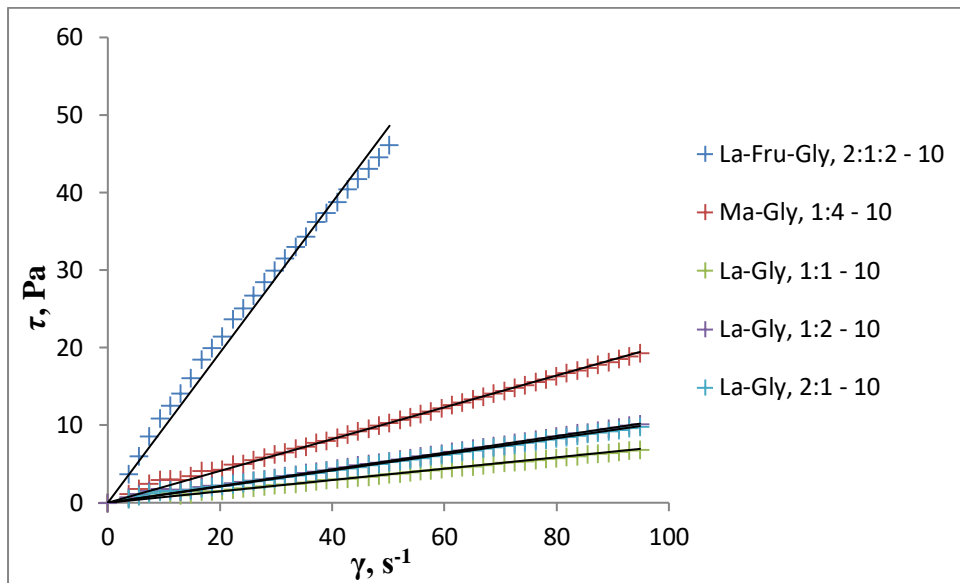


Slika 11. Ovisnost pH vrijednosti otopala o udjelu vode pri sobnoj temperaturi.

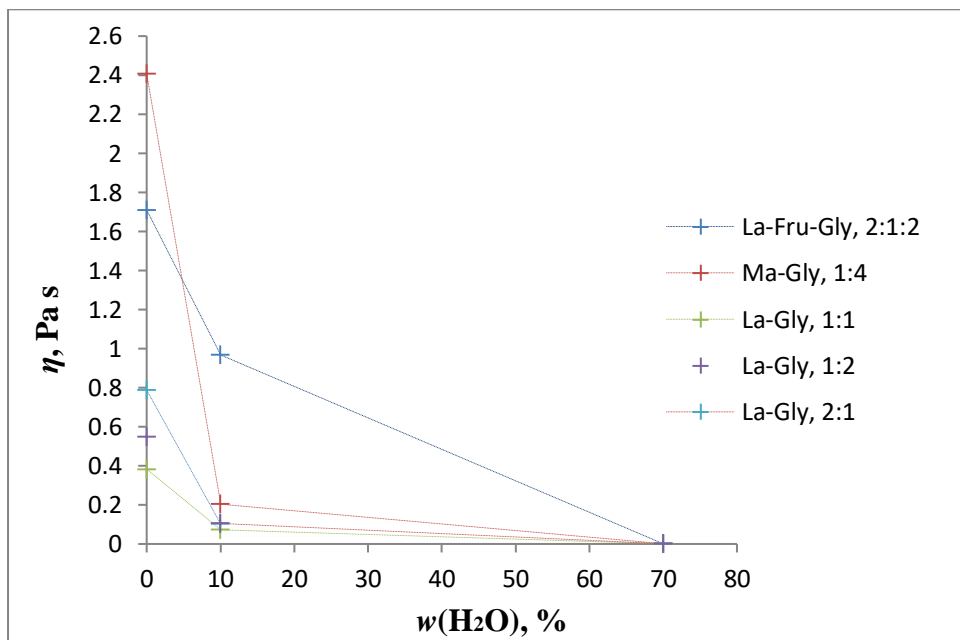
4.2. Viskoznost



Slika 12. Reološko ponašanje bezvodnih otopala pri sobnoj temperaturi.

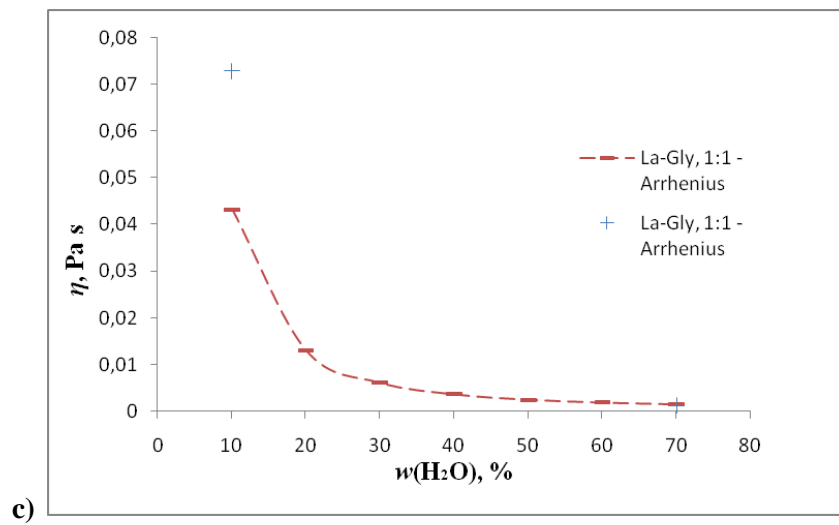
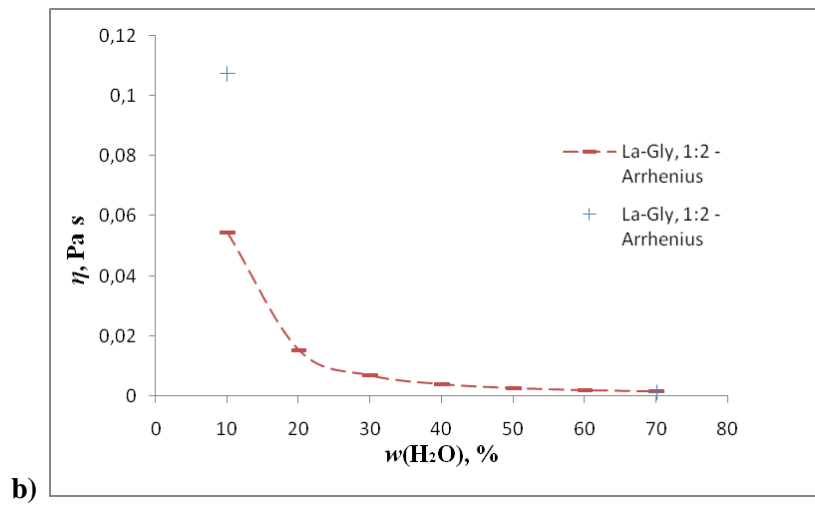
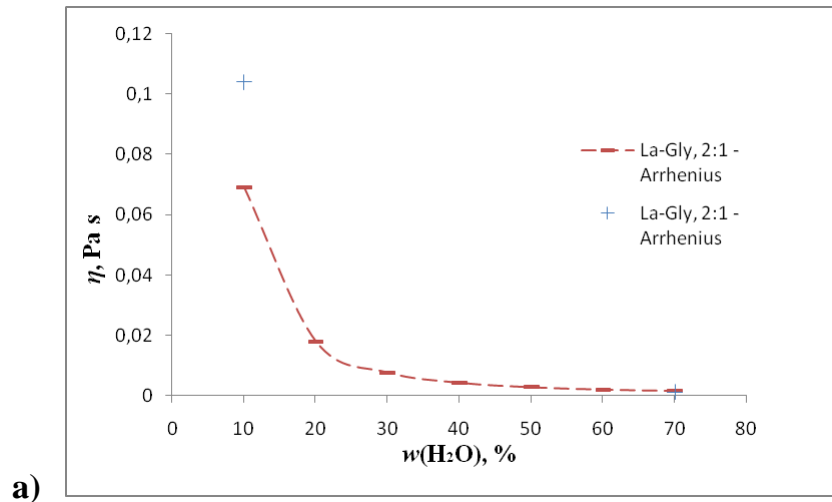


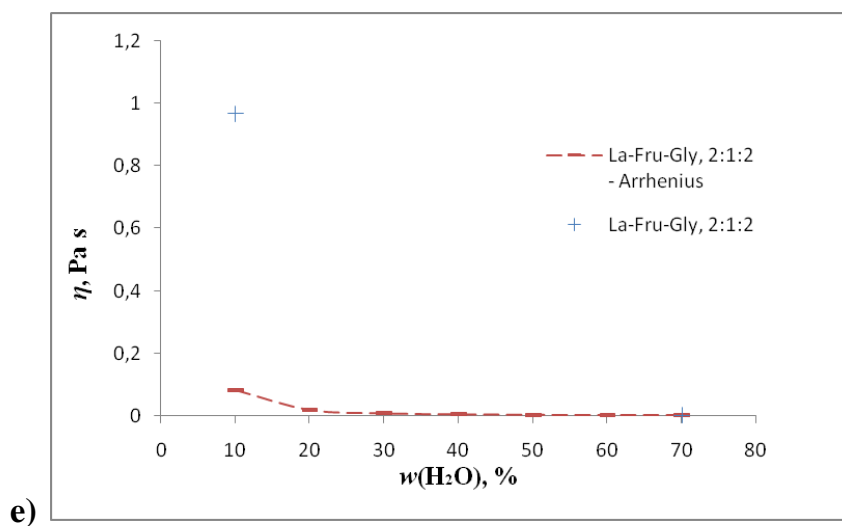
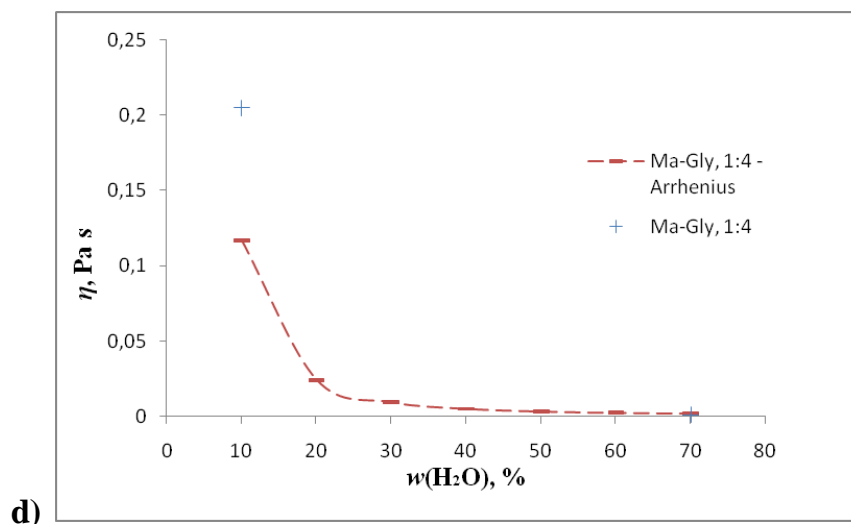
Slika 13. Reološko ponašanje otapala s 10 mas. % H₂O pri sobnoj temperaturi.



Slika 14. Ovisnost dinamičke viskoznosti otapala o udjelu vode pri sobnoj temperaturi.

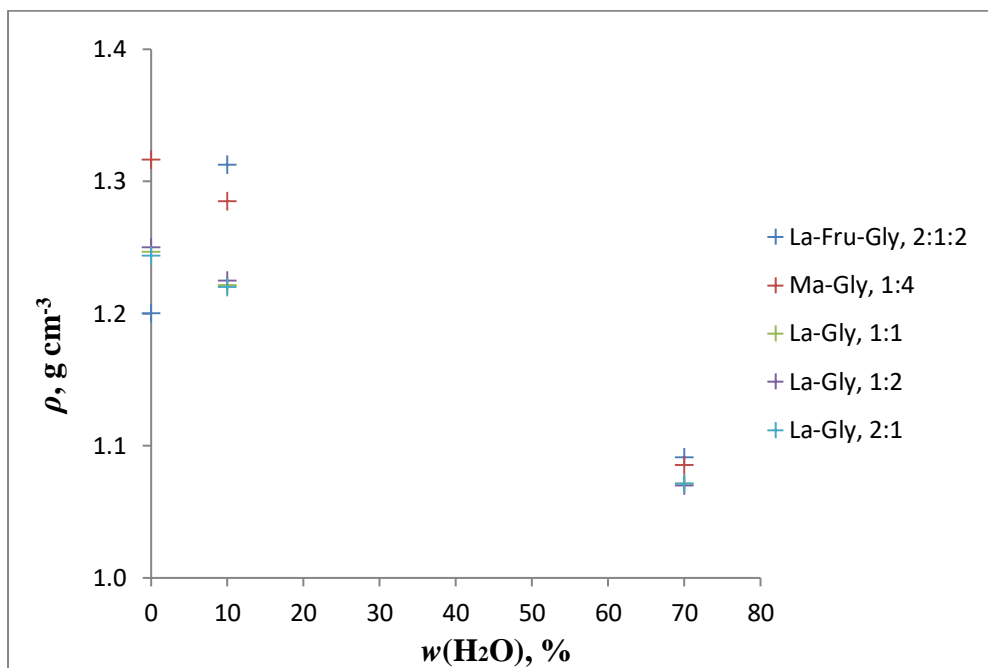
4.2.1. Arrheniusov model





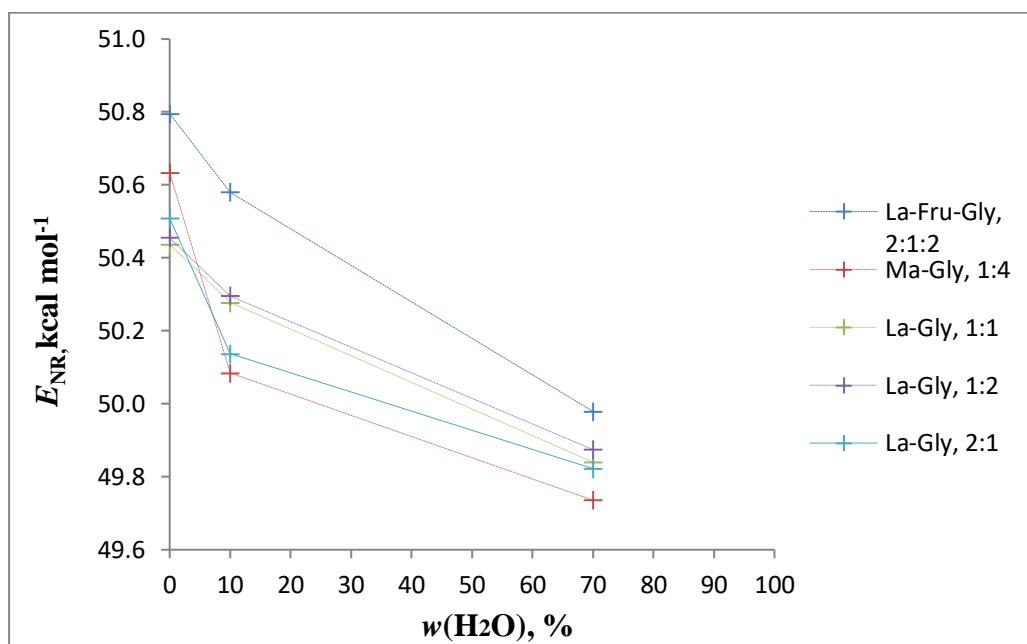
Slika 15. Usporedba Arrheniusovog modela s eksperimentalnim podacima za a) La-Gly, 2:1, b) La-Gly, 1:2, c) La-Gly, 1:1, d) Ma-Gly, 1:4, e) La-Fru-Gly, 2:1:2

4.3. Gustoća



Slika 16. Ovisnost gustoće otapala o udjelu vode pri sobnoj temperaturi.

4.4. Polarnost

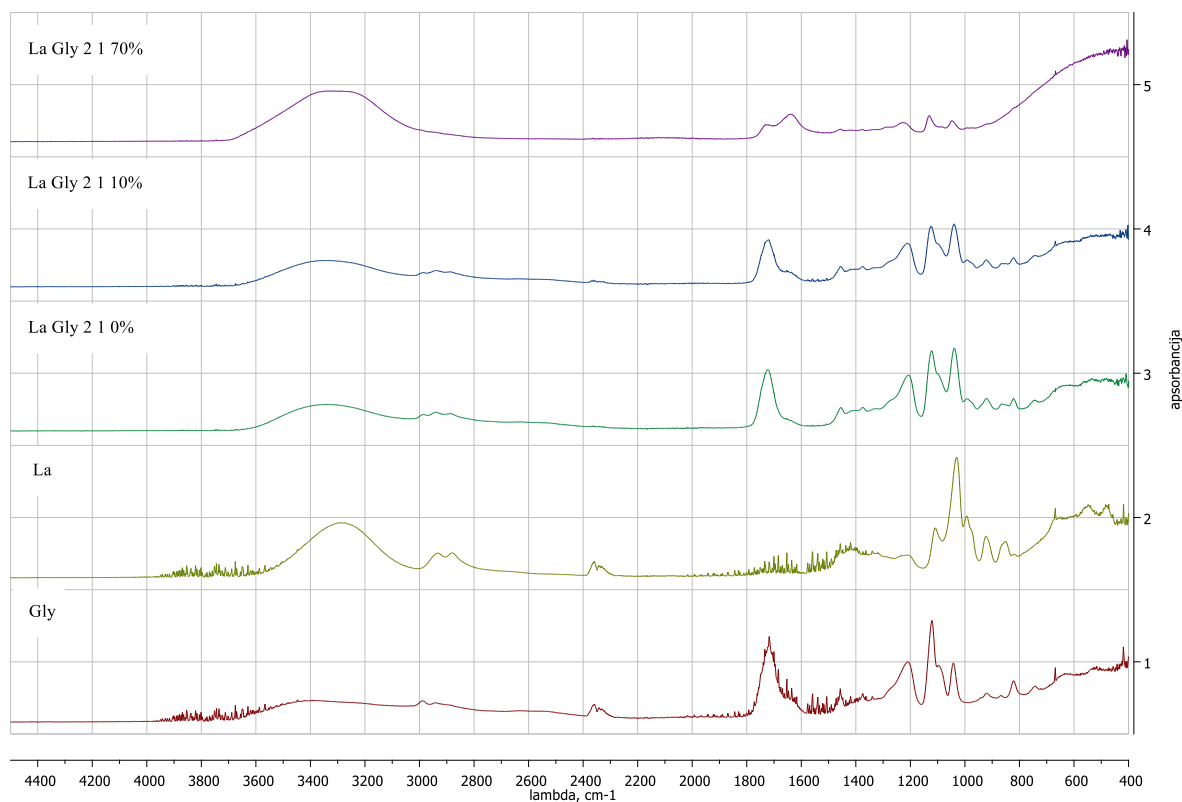


Slika 17. Ovisnost E_{NR} otapala o udjelu vode pri sobnoj temperaturi.

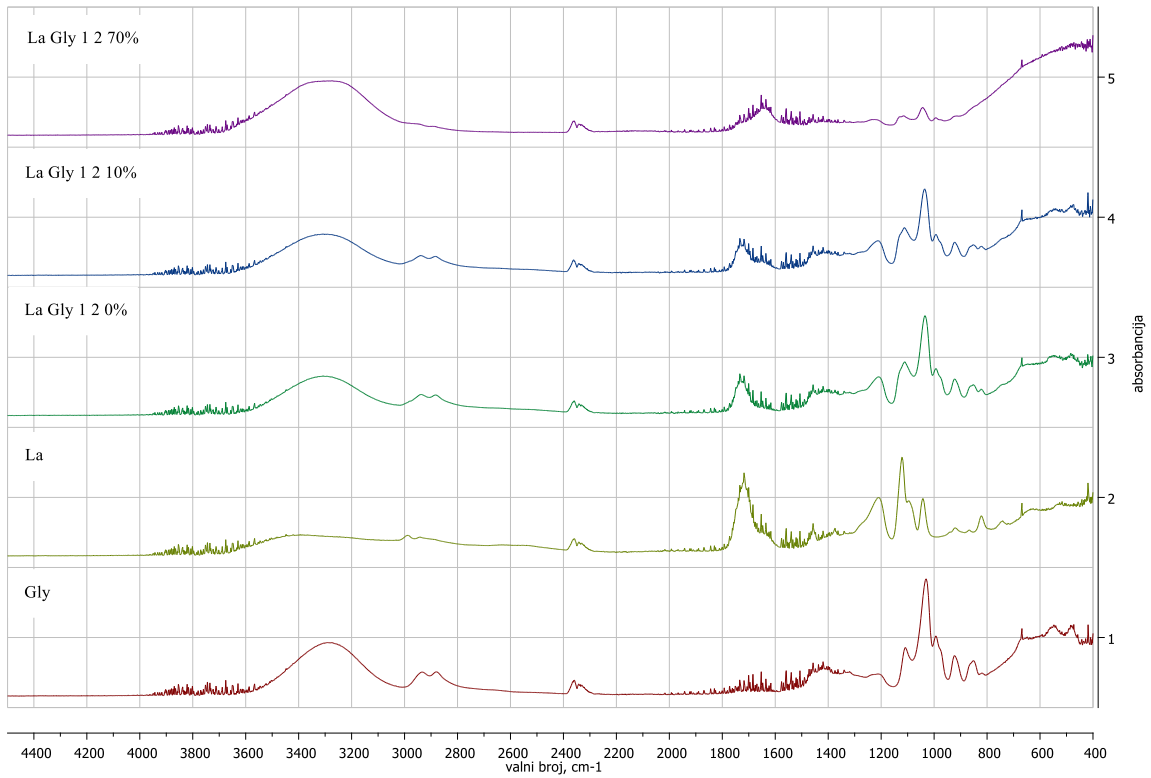
Tablica 3. Određene karakteristike otopala pri sobnoj temperaturi.

Otopalo	w(H ₂ O),%	pH	η , Pa s	ρ , g cm ⁻³	λ_{max} , nm	E_{NR} , kcal mol ⁻¹
La-Gly 2:1	0	-0.18	0.7883	1.244	566.4	50.51
La-Gly 2:1	10	0.40	0.1041	1.220	570.6	50.14
La-Gly 2:1	70	1.41	0.0013	1.071	574.2	49.82
La-Gly 1:2	0	0.90	0.5506	1.250	567.0	50.46
La-Gly 1:2	10	1.26	0.1073	1.225	568.8	50.30
La-Gly 1:2	70	1.64	0.0012	1.070	573.6	49.87
La-Gly 1:1	0	0.74	0.3834	1.247	567.2	50.44
La-Gly 1:1	10	0.97	0.0730	1.222	569.0	50.28
La-Gly 1:1	70	1.62	0.0011	1.071	574.0	49.84
Ma-Gly 1:4	0	0.78	2.4074	1.316	565.0	50.63
Ma-Gly 1:4	10	0.90	0.2047	1.285	571.2	50.08
Ma-Gly 1:4	70	1.62	0.0013	1.085	575.2	49.74
La-Fru-Gly 2:1:2	0	1.11	1.7100	1.200	563.2	50.80
La-Fru-Gly 2:1:2	10	1.32	0.9678	1.313	565.6	50.58
La-Fru-Gly 2:1:2	70	1.72	0.0011	1.091	572.4	49.98

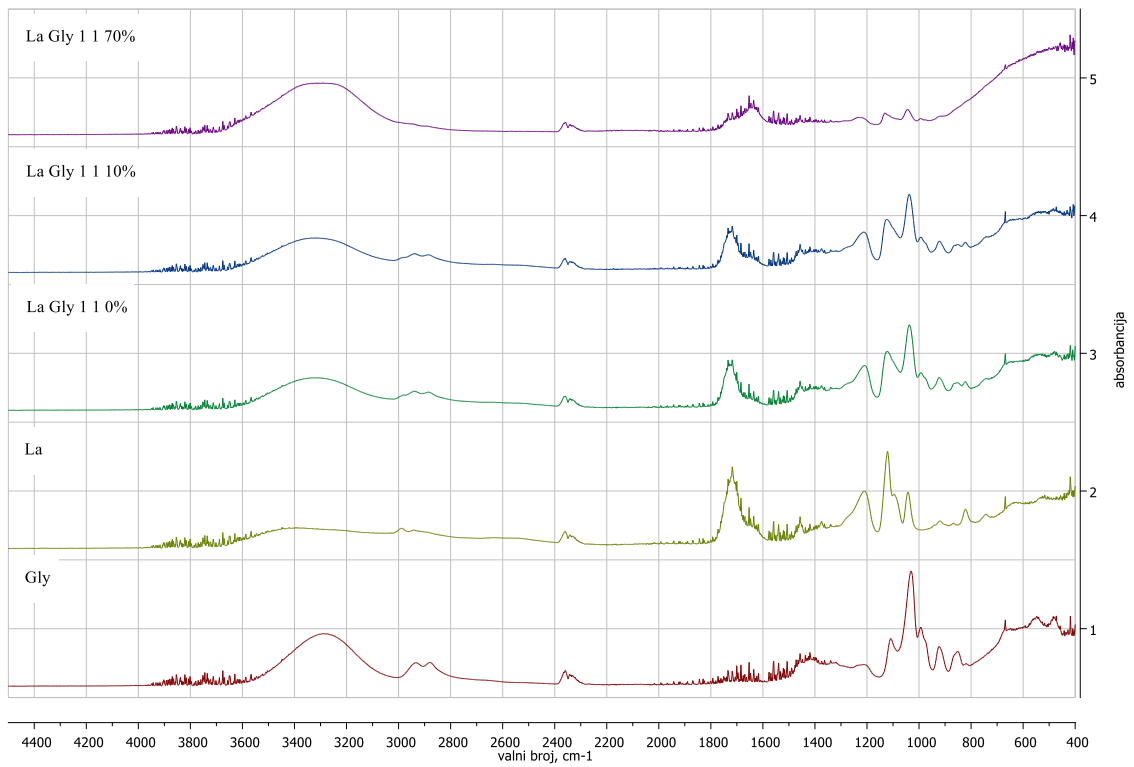
4.5. FT-IR



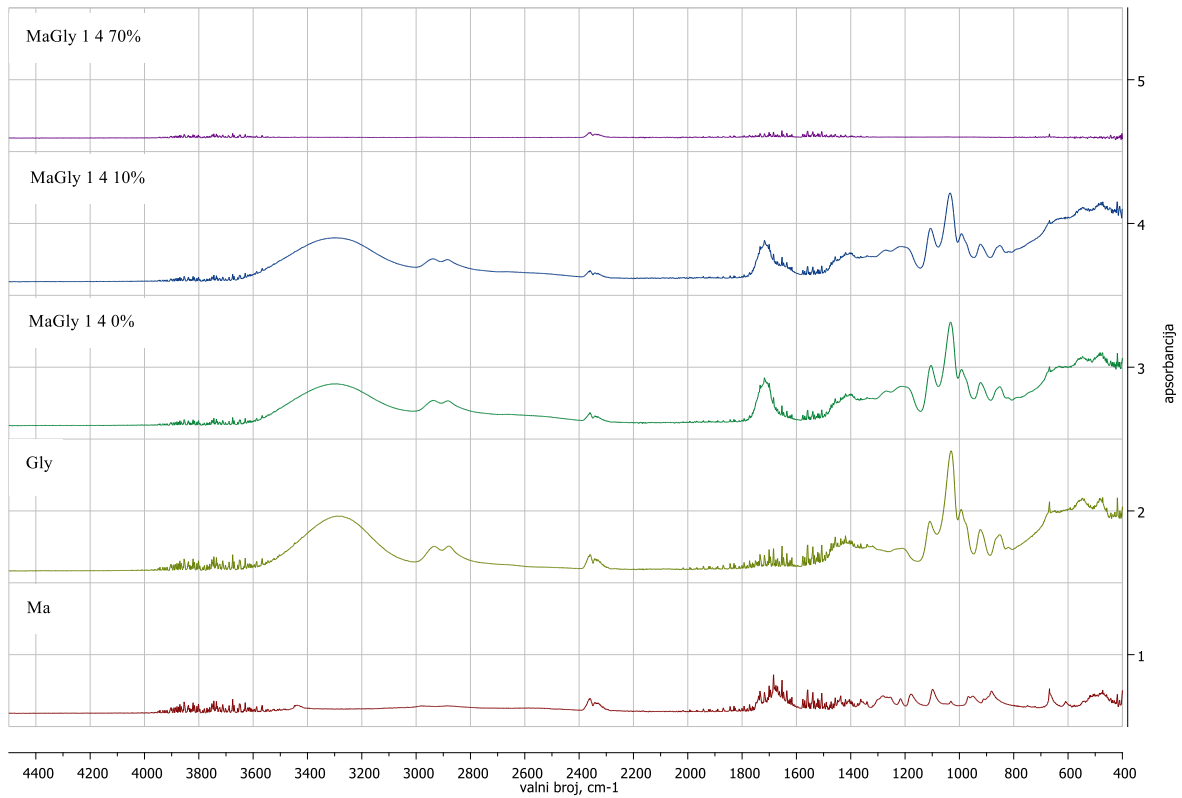
Slika 18. FT-IR spektri s različitim udjelima vode za La-Gly, 2:1.



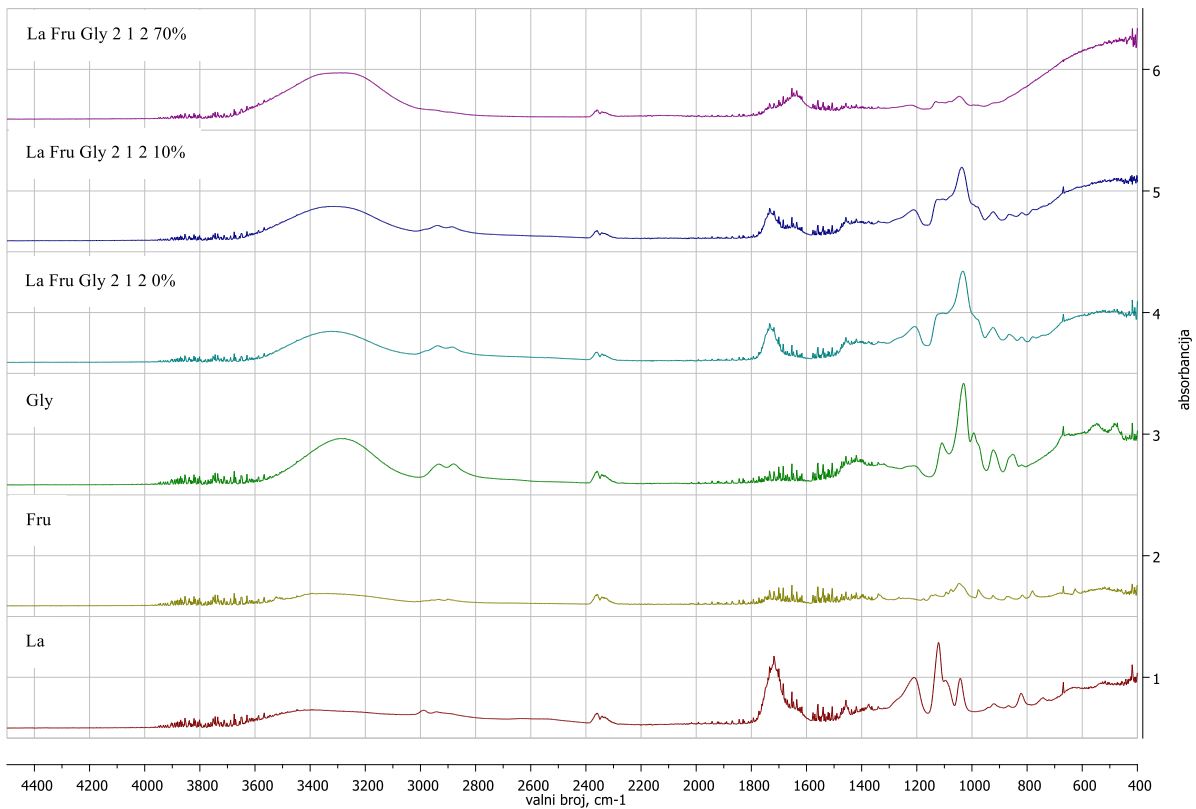
Slika 19. FT-IR spektri s različitim udjelima vode za La-Gly, 1:2.



Slika 20. FT-IR spektri s različitim udjelima vode za La-Gly, 1:1.



Slika 21. FT-IR spektri s različitim udjelima vode za Ma-Gly, 1:4.



Slika 22. FT-IR spektri s različitim udjelima vode za La-Fru-Gly, 2:1:2.

5. RASPRAVA

Izbor otapala u industrijskim procesima zahtjevan je postupak budući da korištenje konvencionalnih, hlapljivih i zapaljivih organskih otapala može predstavljati opasnost za ljudsko zdravlje, okoliš, ali i problem pri njegovu zbrinjavanju. Upravo stoga istraživanje i primjena niskotemperaturnih eutektičkih kapljevina, u različitim procesima, predstavlja iskorak ka smanjenju negativnog utjecaja industrije na okoliš. Ova otapala moguća su alternativa postojećoj tehnologiji i nude zamjenu štetnim otapalima. Kako je njihova primjena u industriji još uvijek u začetku, a mogućnost kombiniranja različitih donora i akceptora vodikovih veza za eutektička otapala beskonačna, nedostaju podaci o osnovnim fizikalno-kemijskim svojstvima ovih zelenih otapala.

U ovom radu provedena je fizikalno-kemijska karakterizacija pet otapala za ekstrakciju na bazi glicerola, fruktoze, jabučne i mliječne kiseline. Eksperimentalno su određene vrijednosti pH, viskoznosti, gustoće i polarnosti u ovisnosti o masenom udjelu vode pri sobnoj temperaturi te je provedena i FT-IR analiza.

Iz tablice 3. vidljivo je da su sva otapala izrazito kisela (najviša pH vrijednost iznosi 1.72) što ne čudi budući da sva otapala sadrže ili jabučnu ili mliječnu kiselinu. Najniže vrijednosti pH pokazuje La-Gly, 2:1 budući da ima najveći udio mliječne kiseline, a najviše vrijednosti pH pokazuje La-Fru-Gly, 2:1:2 koji u svom sastavu ima šećer fruktozu. Također je vidljivo da porastom udjela vode raste pH vrijednost svim otapalima (slika 11).

Kod svih otapala povećanjem udjela vode vidi se eksponencijalni pad viskoznosti (slika 14) zbog slabljenja interakcija među komponentama koje su povezane vodikovim vezama. Najveći pad vidljiv je kod Ma-Gly 1:4 gdje dodatkom 10 mas % vode viskoznost opada s 2,4 na 0,2 Pa s što značajno može olakšati uporabu ovog otapala. Otapala sa 70 mas % vode imaju slične vrijednosti viskoznosti (od 0,0011 do 0,0013 Pa s) zbog velikog udjela vode (tablica 3). Na slikama 12. i 13. vidljivo je da se sva otapala ponašaju kao Newtonovi fluidi budući da je vidljiva linearna ovisnost smičnog naprezanja o smičnoj brzini tj. promjenom brzine smicanja viskoznost se ne mijenja. Iz nagiba pravca ove ovisnosti određuje se viskoznost. Slika 15. prikazuje usporedbu vrijednosti viskoznosti dobivenih eksperimentalno za 10 i 70 mas % vode i viskoznosti određene Arrheniusovim modelom prema jednadžbi 2. Za 70 mas % vode Arrheniusov model dobro opisuje podatke, no za 10 mas % vode vidimo određena odstupanja. Može se pretpostaviti da zbog jakih vodikovih veza te velikih viskoznosti DES-ova ovaj model nije primjeren za primjenu pri malim

razrjeđenjima. Posebice su ta odstupanja velika za otapalo La-Fru-Gly, 2:1:2 vjerojatno radi prisutnosti treće komponente.

Iz tablice 3. vidljivo je da sva otapala pri sobnoj temperaturi imaju gustoću veću od gustoće vode ($\rho(\text{H}_2\text{O}) = 1,0 \text{ g cm}^{-3}$), a kako je gustoća aditivno svojstvo za očekivati je da dodatkom vode gustoća otapala opada. Na slici 16. uočavamo da svim otapalima gustoća linearno opada s povećanjem udjela vode, osim La-Fru-Gly, 2:1:2 kod kojeg je gustoća najveća za uzorak sa 10 mas % vode, no razlog tomu je vjerojatno taj što se gustoća kod bezvodnog La-Fru-Gly, 2:1:2 mjerila drugačijom metodom (metoda piknometra) u odnosu na druge uzorke. Gustoće kod svih molarnih omjera u sustavu La-Gly su približno jednake, što proizlazi iz toga da su gustoća mliječne kiseline ($\rho(\text{La}) = 1,20 \text{ g cm}^{-3}$) i glicerola ($\rho(\text{Gly}) = 1,26 \text{ g cm}^{-3}$) pri sobnoj temperaturi slične. S druge strane, veću vrijednost gustoće pokazuje sustav Ma-Gly 1:4, radi jabučne kiseline čija gustoća pri sobnoj temperaturi iznosi $1,61 \text{ g cm}^{-3}$.

Što se polarnosti tiče, iz tablice 3. vidimo da je najpolarnije otapalo La-Gly 1:1, dok je najmanje polarno otapalo La-Fru-Gly 2:1:2, razlog leži u tome što su najmanje polarna otapala na bazi šećera⁹, a ovo otapalo u sebi jedino ima fruktozu. Ako promotrimo sliku 17. i znamo da što je vrijednost E_{NR} manja to je polarnost veća, možemo uočiti da je voda polarnija od svih pripremljenih bezvodnih otapala. Povećanjem udjela vode u svim otapalima njihova E_{NR} vrijednost opada, tj. postaju polarniji što omogućava prilagođavanje otapala na potrebne uvjete u ovisnosti o tvari koju treba ekstrahirati.

Budući da su DES-ovi pripremljeni s određenim masenim udjelom vode, bilo je potrebno utvrditi utječe li dodavanje vode na strukturu DES-a. Stoga su snimljeni FTIR spektri čistih komponenti i DES-ova s različitim udjelima vode.

Temeljem FT-IR spektara (slike 18-22) ispitanih otapala može se zaključiti kako mali udio vode ne utječe značajno na strukturu otapala. Kod spektara otapala sa 10 mas % vode ne uočavaju se veće promjene u odnosu na spektre bezvodnih otapala što bi značilo da nema nastajanjem novih interakcija te stvaranja dodatnih vodikovih veza između komponenata otapala i vode. S druge strane povećanjem udjela vode na 70 mas % vidi se pomak apsorpcijskih maksimuma ka manjim valnim duljinama što bi moglo ukazivati na nastanak stabilnijih vodikovih veza. Naime, prema literaturi dodatkom vode H-veze postupno slabe, a oko 50 mas % dodane vode dolazi do potpunog nestanka takvih interakcija i komponente DES -a su potpuno disocirane i hidratizirane^{14, 21}

6. ZAKLJUČAK

Fizikalno-kemijska karakterizacija otapala je od velike važnosti za pronalazak pogodnog otapala za ekstrakciju željene tvari. Pruža nam informacije vezane za polarnost, kiselost, viskoznost i druga fizikalno-kemijska svojstva po kojima možemo procijeniti pogodnost otapala za određenu primjenu.

U ovome je radu pripremljeno i karakterizirano pet otapala, te je na taj način stečen uvid u njihovo ponašanje bez i sa dodatkom vode.

Sva otapala se ponašaju kao Newtonovi fluidi te su relativno velike viskoznosti. Velika viskoznost otapala je potencijalni problem u njihovoj primjeni. Tako je i u provedbi eksperimentalnog dijela ovoga rada velika viskoznost La-Fru-Gly, 2:1:2 bez dodatka vode uzrokovala poteškoće kod analize gustoće i viskoznosti. Međutim, iz eksperimentalnih podataka zaključujemo kako viskoznost kao i druga svojstva otapala dodavanjem vode možemo po potrebi prilagođavati. Pa tako već sa udjelom vode od 10 mas % otapalima je puno lakše rukovati.

Razrjeđivanjem otapala dolazi do eksponencijalnog pada viskoznosti, linearnog pada gustoće te do rasta pH vrijednosti i polarnosti.

Sva otapala su izrazito kisela čak i sa udjelom vode od 70 mas % što također može biti ograničavajući faktor u provedbi ekstrakcije nekih tvari.

FTIR analiza pripremljenih otapala pokazala je da dodatak vode od 10 mas % ne utječe na strukturu pripremljenih DES-ova.

7. POPIS SIMBOLA

Simboli:

$w(\text{H}_2\text{O})$ - maseni udio vode, %

E_{NR} - polarnost, kcal mol^{-1}

x - molni udio komponente

Grčka slova:

λ - valna duljina, nm

ρ - gustoća, kg m^{-3}

τ - smično naprezanje, Pa

γ - smična brzina, s^{-1}

η - dinamička viskoznost, Pa s

8. LITERATURA

- [1] V.S. Kislik, Solvent Extraction, *Classical and Novel Approaches*, 2012, str. 5.
- [2] A.Sander, Toplinsko procesno inženjerstvo, Lekcija Ekstrakcija, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Sveučilište u Zagrebu, 2021.
- [3] K. Poljanec, Proizvodnja biljnih ekstrakata, Završni rad, Prehrambeno-biotehnološki fakultet, Sveučilište u Zagrebu, 2017.
- [4] Q. Zhang, K. De Oliveira Vigier, S. Royer, F. Jerome, Deep eutectic solvents: syntheses, properties and applications, *Chemical Society Reviews*, 41, 2012, 7108-7146.
- [5] <http://www.enciklopedija.hr/Natuknica.aspx?ID=18671> (Pristupljeno 9.8.2021.)
- [6] A. Paiva, R. Craveiro, I. Aroso, M. Martins, R.L. Reis, A. Duarte, Natural Deep Eutectic Solvents – Solvents for the 21st Century, *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2, 2014, 1063–1071.
- [7] E.L. Smith, A.P. Abbott, K.S. Ryder, Deep Eutectic Solvents (DESs) and Their Applications, *Chemical Reviews*, 114, 2014, 11060–11082.
- [8] <https://www.sciencedirect.com/topics/chemistry/deep-eutectic-solvent> (Pristupljeno 9.8.2021.)
- [9] S. Šarac, Ispitivanje citotoksičnosti prirodnih niskotemperaturnih eutektičkih otapala za farmaceutsku primjenu, Završni rad, Prehrambeno-biotehnološki fakultet, Sveučilište u Zagrebu, 2021.
- [10] G. Degam, Deep Eutectic Solvents Synthesis, Characterization and Applications in Pretreatment of Lignocellulosic Biomass, *Electronic Theses and Dissertations*, 1, 2017, 1-17.
- [11] A. Mišković, Priprema otapala za ekstrakciju polifenola, Završni rad, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Sveučilište u Zagrebu, 2021.
- [12] M. Q. Farooq, N. M. Abbasi, J. L. Anderson, Deep Eutectic Solvents in Separations: Methods of Preparation, Polarity and Applications in Extractions and Capillary Electrochromatography, *Journal of Chromatography A*, 2, 2020, 20-27.
- [13] M. Milešević, Priprava i karakterizacija prirodnih eutektičnih otapala, Diplomski rad, Prehrambeno-biotehnološki fakultet, Sveučilište u Zagrebu, 2016.
- [14] A. Mitar, A. Panić, J. Prlić Kardum, J. Halambek, A. Sander, K. Zagajski Kučan, K. Radošević, Physicochemical Properties, Cytotoxicity, and Antioxidative Activity of Natural

Deep Eutectic Solvents Containing Organic Acid, *Chemical and Biochemical Engineering Quarterly*, 33, 2019, 1-18.

[15] R. Haghbakhsh, K. Parvaneh, S. Raeissi, A. Shariati, A general viscosity model for deep eutectic solvents: The free volume theory coupled with association equations of state, *Fluid Phase Equilibria*, 470, 2017, 193-202.

[16] A. Sander, A. Glasnović, Prijenos tvari i energije, Interna skripta, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Sveučilište u Zagrebu.

[17] L. Kuzmanovski, Fizikalna svojstva i primjena eutektičkih smjesa, Završni rad, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Sveučilište u Zagrebu, 2016.

[18] D.S. Viswanath, T. Ghosh, D.H.L. Prasad, N.V.K. Dutt, K.Y. Rani, Viscosity of Liquids, Theory, Estimation, Experiment, and Data, 5, 2007, 428.

[19] G. Garcia, S. Aparicio, R. Ullah, M. Atilhan, Deep Eutectic Solvents: Physicochemical Properties and Gas Separation Applications, *Energy Fuels*, 29, 2015, 2616-2644.

[20] <https://www.sciencedirect.com/topics/engineering/fourier-transform-infrared-spectroscopy> (Pristupljeno 13. 8. 2021.)

[21] F. Gabriele, M. Chiarini, R. Germani, M. Tiecco, N. Spreti, Effect of water addition on choline chloride/glycol deep eutectic solvents: Characterization of their structural and physicochemical properties, *Journal of Molecular Liquids*, 291, 2019, 111301.