

Fizikalna svojstva i primjena eutektičkih smjesa

Kuzmanovski, Linda

Undergraduate thesis / Završni rad

2016

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://urn.nsk.hr/urn:nbn:hr:149:456928>

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

Download date / Datum preuzimanja: **2024-05-12**



Repository / Repozitorij:

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



SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE
SVEUČILIŠNI PREDDIPLOMSKI STUDIJ

Linda Kuzmanovski

ZAVRŠNI RAD

Zagreb, rujan 2016.

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE
SVEUČILIŠNI PREDDIPLOMSKI STUDIJ

Linda Kuzmanovski

FIZIKALNA SVOJSTVA I PRIMJENA EUTEKTIČKIH SMJESA

ZAVRŠNI RAD

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

Članovi ispitne komisije:

Izv. prof. dr. sc. Jasna Prlić Kardum

Prof. dr. sc. Aleksandra Sander

Izv. prof. dr. sc. Ana Lončarić Božić

Zagreb, rujan 2016.

Ovaj rad izrađen je na Zavodu za mehaničko i toplinsko procesno inženjerstvo u sklopu projekta financiranom od strane Hrvatske zaklade za znanost 9550 - *Zelena otapala za zelenu tehnologiju*.

SAŽETAK

Zbog problematike korištenja hlapljivih organskih otapala u procesima proizvodnje, sve se veća pažnja posvećuje eutektičkim smjesama kao ekološki prihvatljivim otapalima, sličnim ionskim kapljevinama po mnogim karakteristikama i svojstvima.

U ovom radu teoretski se obrađuju pojam i klasifikacija eutektičkih smjesa te njihova primjena i fizikalna svojstva. Eksperimentalni dio rada obuhvaća karakterizaciju prirodnih eutektičkih smjesa (NADES, *Natural deep eutectic solvents*) koje se sastoje isključivo od prirodnih komponenti nastalih metabolizmom stanice. Određuju se fizikalna svojstva poput gustoće, indeksa loma, viskoznosti, vodljivosti i pH vrijednosti unaprijed pripremljenih devet razrijeđenih eutektičkih smjesa u rasponu temperatura od 15 do 55°C (osim za gustoću koja je za sva otapala određena pri 25 °C). Korištene su tri vrste eutektičkih smjesa, kolin klorid – malična kiselina (ChCl-Ma), betain – malična kiselina (B-Ma), malična kiselina – glukoza – glicerol (Ma-Glu-Gly) pripremljene sa 10, 30 i 50 % masenog udjela vode.

Razmatrane su ovisnosti viskoznosti o temperaturi, a utvrđeno je da eksponencijalno opadaju sa povećanjem sadržaja vode te povećanjem temperature u eutektičkim smjesama. Električna vodljivost usko je povezana uz viskoznost pa tako kad viskoznost opada, vodljivost raste. Mjeranjem pH vrijednosti uočeno je kako su sve tri razrijeđene eutektičke smjese kisele. Promjena gustoće i indexa loma bilježe linearan pad za promatrane eutektičke smjese kako maseni udio vode raste.

Ključne riječi: gustoća, indeks loma, pH vrijednost, prirodne eutektičke smjese, viskoznost, vodljivost.

ABSTRACT

Due to the problem with the usage of volatile organic solvents in the industry, more attention is placed on eutectic mixtures as environmentally acceptable solvents, which are similar to ionic liquids in many characteristics and properties.

This paper discusses the theoretical concept and classification of eutectic mixtures, their application and physical properties. The experimental part includes the characterization of natural deep eutectic solvents (NADES, Natural deep eutectic solvents) that consist exclusively of natural components produced by cell metabolism. Physical properties such as density, refractive index, viscosity, conductivity and pH of nine diluted eutectic mixtures in the temperature range from 15 to 55 °C were determined (except for the density which is determined for all of the solvents at 25 °C). Three kinds of eutectic mixtures were used, choline chloride - malic acid (CHCl-Ma), betaine - malic acid (B-Ma), malic acid - Glucose - glycerol (Ma-Gly-Glu) prepared with 10, 30 and 50% in water mass.

Dependence of viscosity on temperature was noticed, and it is determined that viscosity exponentially decreases with increasing water content and temperature. Electrical conductivity is closely related to viscosity and thus when the viscosity decreases, conductivity increases. By measuring the pH value, it was noted that all three dilute eutectic mixtures were acidic. Density and the refractive index showed a linear decrease as moisture content increases.

Keywords : conductivity, density, natural deep eutectic solvents, pH value, refractive index, viscosity

SADRŽAJ

1.	UVOD	1
2.	OPĆI DIO	3
2.2.	Povijest eutektičkih smjesa	3
2.2.1.	Prirodne eutektičke smjese	6
2.3.	Primjena eutektičkih smjesa	6
2.3.1.	Primjena u elektrokemiji	7
2.3.2.	Primjena u procesima otapanja i separacije/ ekstrakcije	8
2.3.3.	Primjena u organskoj sintezi, katalizi i biokatalizi	9
2.4.	Fizikalna svojstva eutektičkih smjesa	10
2.4.1.	Točka tališta	10
2.4.2.	Gustoća	11
2.4.3.	Indeks loma	11
2.4.4.	Viskoznost eutektičkih smjesa	13
2.4.5.	Električna vodljivost eutektičkih smjesa	14
2.4.6.	pH vrijednosti eutektičkih smjesa	14
3.	EKSPERIMENTALNI DIO	16
3.1.	Zadatak	16
3.2.	Materijali	16
3.3.	Uređaji za mjerjenje fizikalnih svojstava	17
3.3.1.	Mjerjenje gustoće	17
3.3.2.	Mjerjenje indexa loma	17
3.3.3.	Određivanje viskoznosti	18
3.3.4.	Mjerjenje pH i električne vodljivosti	19
4.	REZULTATI	20
4.1.	Gustoća	20
4.2.	Indeks loma	21
4.3.	Viskoznost	23
4.4.	Električna vodljivost	26
4.5.	pH vrijednost	28
5.	RASPRAVA	30
6.	ZAKLJUČAK	33
7.	POPIS SIMBOLA	34
8.	LITERATURA	35

1. UVOD

U kemijskim procesima, pravilan odabir otapala je vrlo važan s obzirom da čine oko 80% ukupnog volumena kemikalija korištenih u određenom procesu.¹ No, mnoga otapala prilikom korištenja imaju štetne posljedice na okoliš i zdravlje ljudi zbog svojih svojstava, koja često ne zadovoljavaju principe *zelene* kemije. Prema definiciji, zelena kemija je grana kemije koja se zasniva na primjeni principa koji reduciraju ili eliminiraju uporabu ili stvaranje opasnih tvari tijekom osmišljavanja, proizvodnje i uporabe nastalih produkata.² Većina postojećih procesa rabi hlapljiva organska otapala u barem jednom stupnju proizvodnje, čime nastaju velike količine otpadnih, za okoliš štetnih tvari. Kako bi se smanjila količina štetnog otpada koji na taj način nastaje, potrebno je zamijeniti hlapljiva organska otapala ekološki prihvatljivim otapalima ili novim postupcima.³ Primjerice, provođenjem procesa bez prisutnosti otapala ili uporabom superkritičnih otapala koja se mogu reciklirati, kao što je superkritični CO₂ te nadalje, uporabom nehlapljivih otapala poput ionskih kapljevina i eutektičkih smjesa.⁴

U posljednja dva desetljeća sve veća pažnja posvećivala se istraživanju ionskih kapljevina, organskih soli koje su pri sobnoj temperaturi u kapljevitom stanju, a zbog svojih specifičnih svojstava prikladne su za raznovrsnu uporabu. Također, talište im je niže od od 100°C po čemu se razlikuju od ostalih ionskih spojeva.³ Prednost korištenja takvih otapala je upravo u gotovo neograničenom izboru kombinacija kationa i aniona koji rezultiraju stvaranjem ionskih kapljevina, čime je omogućeno dizajniranje ionskih kapljevina za specifične svrhe.⁵ Međutim, iako se takva otapala mogu projektirati da budu *zelena*³, tj. u skladu sa principima *zelene* kemije, ipak, većina ih je toksična, slabo biorazgradiva i zahtijevaju visoke troškove sinteze u odnosu na ostala otapala.⁶ Zbog navedenog, otkrivene su nove, jeftinije, jednostavnije za uporabu i biorazgradive vrste otapala, analogne ionskim kapljevinama po mnogim karakteristikama i svojstvima, tzv. eutektičke smjese. Eutektičke smjese su za razliku od ionskih kapljevina građene od Lewisovih ili Bronstedovih kiselina i baza te ne moraju u potpunosti biti građene od ionskih vrsta, dok su ionske kapljevine građene od jedne vrste aniona i kationa.⁷ Upravo zbog vrlo sličnih karakteristika, poput fizikalno-kemijskih svojstava, mogu zamijeniti ionske kapljevine u mnogim procesima.

Ovaj rad se, općenito, bavi istraživanjem primjene i osnovnih fizikalnih svojstava eutektičkih smjesa. Eksperimentalni dio rada obuhvaća određivanje fizikalnih svojstava prirodnih eutektičkih

smjesa (NADES, *Natural deep eutectic solvents*), koje se sastoje isključivo od prirodnih komponenti nastalih metabolizmom stanice. Zbog spomenutog, prirodne eutektičke smjese su u potpunosti sigurne za korištenje i vrlo jeftine te se njihovom uporabom zadovoljava ekološki i ekonomski aspekt. Upravo zbog manjka podataka o njihovim fizikalnim svojstvima, ovaj rad će između ostalog sadržavati karakterizaciju tri prirodne eutektičke smjese sa različitim sadržajem vode.

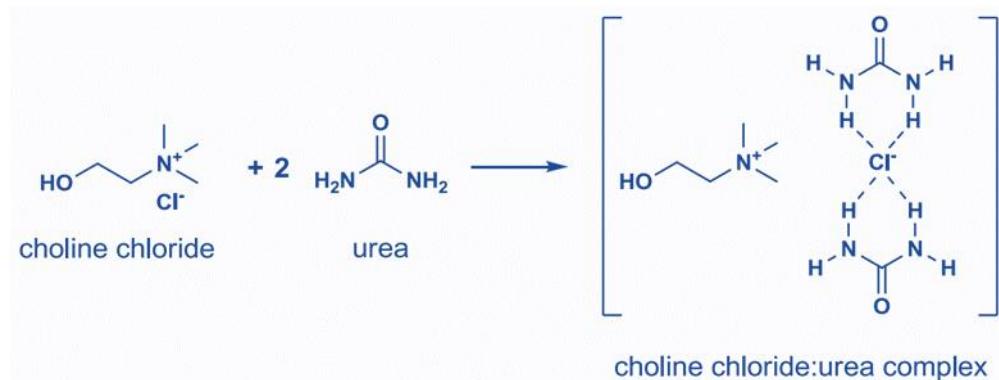
2. OPĆI DIO

2.2. Povijest eutektičkih smjesa

Eutektičke smjese se najčešće formiraju pomoću kvartarne amonijeve soli (npr. kolin klorid) sa metalnom soli ili donorom vodikove veze (molekule poput amina, amida, alkohola, karboksilnih kiselina, šećera i poliola).

Prvi rad o eutektičkim smjesama objavljen je 2001. od strane autora Abbott i ostalih, u kojem su se bavili stvaranjem smjesa različitih vrsta kvartarnih amonijevih soli sa $ZnCl_2$ (metalna sol), mjereći im točke tališta. Najniže točke tališta zabilježene su kada je korišten kolin klorid ($ChCl$) kao kvartarna amonijeva sol.⁸

Nadalje, 2003. godine su, Abbott i ostali, naziv eutektička smjesa dodijelili smjesi kolin klorida i uree (donor vodikove veze).⁹ Miješanjem navedene dvije komponente sa visokim talištima ($302^\circ C$ za $ChCl$ i $133^\circ C$ za ureu) u određenom molarnom omjeru, uz zagrijavanje, dobili su smjesu koja je pri sobnoj temperaturi u kapljivoj fazi, a posjeduje nisko talište, odnosno tzv. *eutektičku točku* od $12^\circ C$. Tališe eutektičke smjese je uvijek niže od tališta pojedinih komponenti.



Slika 1. Kompleksiranje ChCl-urea eutektičke smjese u molarnom omjeru 1:2⁹

Prema Abbottu, upravo, stvaranje vodikovih veza između primjerice, halidnog iona (npr. kloridnog iona) i vodikovih atoma donorske molekule (npr. uree), odgovorne su za nastajanje tako niske točke tališta kod eutektičkih smjesa. Dakle, položaj točke tališta kod eutektičkih smjesa ovisi o jačini međumolekulskih veza između komponenata eutektičke smjese. Također,

asimetrični veliki ioni od kojih su najčešće građene eutektičke smjese posjeduju nisku energiju kristalne rešetke, što također uzrokuje nisko talište smjese.⁷

Iako je kolin klorid najčešće korištena kvartarna amonijeva sol, prije svega zato što je to biorazgradiva, netoksična i jeftina organska sol, poznatija kao vitamin B4 (proizvodi se u velikim količinama i koristi kao aditiv kokošjoj hrani), mnogi drugi halidi su također prikladni za korištenje. Upravo je jedna od glavnih prednosti eutektičkih smjesa, to što su kao i kod ionskih kapljevina, moguće različite kombinacije komponenata, a time se dobivaju eutektičke smjese različitih svojstava, čime je omogućena njihova primjena u raznovrsnim kemijskim procesima.¹⁰

Eutektičke smjese se mogu opisati sljedećom općenitom formulom:



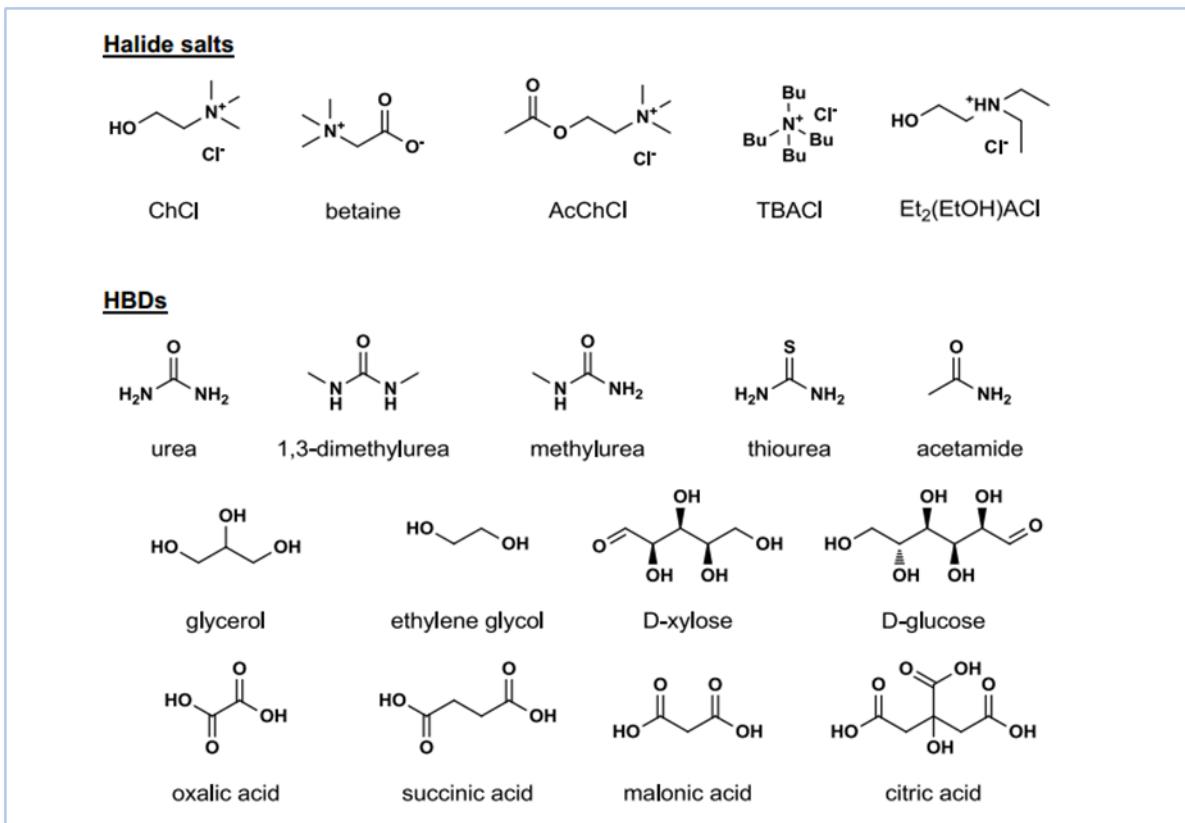
gdje je Cat^+ bilo koji amonijev, fosfonijev ili sulfonijev kation, a X^- je Lewisova baza, obično halidni anion. Kompleksne anionske vrste su formirane između X^- i Lewisove ili Brønstedove kiseline, Y (z se odnosi na broj Y molekula koje međudjeluju s anionom). S obzirom na vrstu kompleksirajućeg agenta (Y) vrši se klasifikacija eutektičkih otapala koja je dana Tablicom 1.⁷

Tablica 1. Klasifikacija eutektičkih smjesa prema općenitoj formuli i kompleksirajućem agentu⁷

Tipovi	Općenita formula
1.	$Cat^+ X^- z MCl_x, M = Zn, Sn, Fe, Al, Ga, In$
2.	$Cat^+ X^- z MCl_x \cdot yH_2O, M = Cr, Co, Cu, Ni, Fe$
3.	$Cat^+ X^- z RZ, Z = CONH_2, COOH, OH$
4.	$MCl_x + RZ = MCl_{x-1}^+ \cdot RZ + MCl_{x+1}^-, M = AL, Zn \text{ i } Z = CONH_2, OH$

Prema navedenoj tablici, eutektička smjesa *tipa 1* je formirana pomoću metalnih soli tzv. metalnih klorida, MCl_x i kvartarne amonijeve soli. Međutim, raspon takvih soli koje tvore smjese sa dovoljno niskim talištem (čime bi se ubrajale u eutektičke smjese) je ograničen. Iz tog razloga se koriste i hidrirani metalni halidi u kombinaciji sa različitim organskim solima poput kolin klorida, tvoreći *tip 2* eutektičke smjese. Hidrirane metalne soli su relativno jeftine i otporne na

vlagu čime je omogućeno njihovo korištenje u raznim industrijskim procesima.⁷ Tip 3 eutektičkih smjesa formira se pomoću organskih soli i donora vodikovih veza, njihova prednost je u tome što otapaju širok raspon klorida⁹ i oksida^{9,11} prijelaznih metala. Donori vodikove veze koji su se koristili u stvaranju navedenih tipova smjese su jednostavnji za pripremu, generalno ne reagiraju s vodom, također, većina ih je biorazgradiva, jeftina i lako dostupna (slika 2). Nadalje, fizikalna svojstva otapala ovise o donoru vodikove veze te iz tog razloga ova grupa eutektičkih smjesa može lako dizajnirati za specifične procese.⁷



Slika 2. Strukture najčešćih donora vodikove veze i halidnih soli kao akceptora vodikove veze korištenih u formiranju eutektičkih smjesa¹⁰

Generalno, anorganski kationi ne mogu formirati eutektičku smjesu tj. postići dovoljno nisku točku tališta, međutim, nedavne studije su pokazale da kombinacije metalnih halida i uree formiraju eutektičku smjesu tališta nižeg od 150°C. Dalnjim istraživanjem dokazalo se da prijelazni metali mogu biti korišteni za dobivanje eutektičkih smjesa (primjerice ZnCl₂ je tvorio

eutektičku smjesu sa ureom, acetamidom, etilen glikolom i 1,6 heksandiolom) te je time formiran 4. tip eutektičkih smjesa.⁷

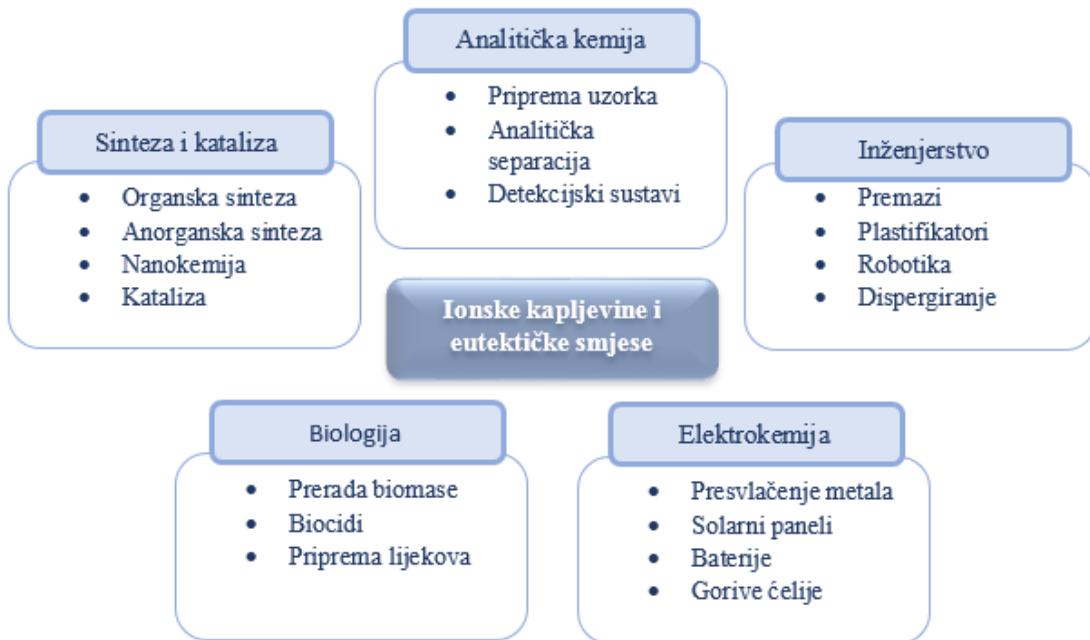
2.2.1. Prirodne eutektičke smjese

Kako bi se proširila primjena eutektičkih smjesa i osigurala njihova biorazgradivost, netoksičnost, a samim time i njihova primjena kao zelenih otapala, pažnja je sve više usmjerena prema prirodnim proizvodima kao komponentama eutektičkih smjesa. Takve eutektičke smjese nazivaju se, kako je već spomenuto, prirodne eutektičke smjese (NADES, *Natural deep eutectic solvents*). U prirodne proizvode ubrajaju se primarni metaboliti stanice poput organskih kiselina, aminokiselina, derivata kolina i urea. Dakle, navedene eutektičke smjese prirodno nastaju u živim organizmima te je otkriveno kako djeluju kao alternativni medij vodi i lipidima. Time se objašnjava velik broj bioloških procesa koji nastaju u organizmu, poput biosinteze slabo topljivih metabolita i makromolekula u vodenoj okolini stanice, kao i preživljavanje organizama u ekstremno sušnim razdobljima ili hladnim uvjetima.

Istraživanja različitih kombinacija metabolita obilno prisutnih u svim tipovima stanica i organizama uvjetovala su nastankom više od 100 različitih prirodnih eutektičkih smjesa. Pronađeno je kako mnogo takvih spojeva mješanjem prelazi u kapljivo stanje, a spajanjem komponenata u multi-komponentne smjese (npr. glukoza–sorbitol–malična kiselina) dobivaju se smjese slične onima koje prirodno postoje u biljkama, s obzirom da biljke posjeduju obilje navedenih metabolita.¹²

2.3. Primjena eutektičkih smjesa

Iako su istraživanja primjene eutektičkih otapala još uvijek u početnoj fazi u odnosu na ionske kapljevine, interes za njima, kao i broj objavljenih radova konstantno rastu upravo zbog iznimnih svojstava koje posjeduju. Na slici 3. se može vidjeti njihova široka primjena u različitim interesnim područjima, a do danas je zabilježena značajnija primjena u području katalize, organske sinteze, elektrokemije, kemije materijala te u procesima otapanja i ekstrakcije.



Slika 3. Područja primjene ionskih kapljevin i eutektičkih smjesa

2.3.1. Primjena u elektrokemiji

Primjena eutektičkih otapala zabilježena je prilikom procesa *elektrodepozicije metala*. Elektrodepozicija odnosno elektrotaloženje metala je postupak taloženja željenog metala na elektrodnu površinu elektrolizom radi funkcionalizacije površine metala. Niska cijena, nezapaljivost, sposobnost učinkovitog otapanja metalnih soli, dobra vodljivost, velika brzina prijenosa tvari i postojanje širokog potencijalnog odnosno elektrokemijskog prozora su pogodna svojstva eutektičkih smjesa kao otapala elektrolita. Eutektičke smjese posjeduju širi elektrokemijski potencijal od vode, a bolju električnu vodljivost od organskih otapala što im osigurava jednu od prednosti pri uporabi. Zabilježene su elektrodepozicije metala poput Zn, Sn, Cu, Ni, Ag, Cr, Al, Co i Sm, ali i ponekih legura i poluvodiča u eutektičkim otopinama elektrolita.⁷

Proces *elektropoliranja* je suprotan od procesa elektrodepozicije jer obuhvaća kontrolirano otapanje površine metala kako bi se smanjila njena hrapavost, postigao sjaj, povećala otpornost na koroziju itd. Većina uspješnih procesa elektropoliranja metala bazirana je na korištenju vodenih otopina fosfornih i sumpornih kiselina kao otopina elektrolita, uz dodatak

aditiva poput CrO₃. Međutim, osim što su takve otopine jako korozivne i toksične, prilikom provođenja procesa dolazi i do razvoja plinova na anodi što rezultira manjom efikasnošću. S obzirom na navedeno, prednosti korištenja eutektičkih otapala su visoka efikasnost procesa zbog zanemarivog razvoja plina između površine anode i otopine te činjenica da su nekorozivna i netoksična, sigurna otapala. Uspješno je provedeno elektropoliranje nehrđajućeg čelika, ali moguće je i elektropoliranje aluminija, titanija, legura Ni/Co i superlegura u eutektičkoj smjesi.

Nadalje, eutektička otapala se koriste kao otapala elektrolita koja su sastavni dio *ćelija s fotoosjetljivim pigmentima* (engl. DSSC, *Dye sensitized solar cell*), a služe za pretvorbu solarne energije u električnu energiju.¹³ Primjenjivala su se i za dobivanje prirodnih *otopina elektrolita na bazi polimera* sa visokom vodljivošću a zapažena je i njihova uporaba kao *otapala za elektrolite u baterijama*.

2.3.2. *Primjena u procesima otapanja i separacije/ ekstrakcije*

Sposobnost eutektičkih smjesa da doniraju odnosno prime elektronski par ili protone kako bi formirali vodikovu vezu potvrđuje njihova dobra svojstva otapanja raznih molekula.

Pokazalo se da eutektičke smjese imaju pogodna svojstva za *otapanje CO₂* te se zbog toga mogu iskoristiti u raznim kemijskim procesima separacije i pročišćavanja plinova, kemijske fiksacije CO₂, katalize itd. Tako su primjerice, Han i suradnici odredili topljivost CO₂ u ChCl - urea eutektičkoj smjesi pri različitim temperaturama, tlakovima i za različite omjere ChCl i uree.¹⁴

Nadalje, zabilježena je i njihova primjena u području *ekstrakcije metala*, za otapanje metalnih oksida (inače topljivih isključivo u kiselim i bazičnim vodenim otopinama) što je ključno u već spomenutoj elektrokemijskoj primjeni.

Eutektičke smjese mogu se koristiti kao selektivna otapala te su istraživanja pokazala obećavajuće rezultate njihove primjene u *razdvajajućim azeotropnim smjesama*.

Uspješna primjena eutektičkih smjesa zabilježena je i u *procesu pročišćavanja biodizela* za uklanjanje izrazito viskoznog glicerola koji ometa rad visoko tlačnog sustava ubrizgavanja goriva u dizel motoru. Tako su primjerice, Abbott et al. su upotrijebili razne kvartarne amonijeve soli za tvorbu eutektičkih smjesa s glicerolom.¹⁵

Iako ne postoji puno studija o *topljivosti lijekova* u eutektičkim smjesama, Morrison i suradnici su dokazali kako su određeni lijekovi izuzetno topljni u čistim eutektičkim smjesama ChCl-urea i ChCl-malonska kiselina, kao i u vodenim otopinama istih eutektičkih smjesa u usporedbi sa njihovom topljivosti u vodi.¹⁶ Otkriveno je i da su eutektičke smjese pogodne za otapanje aminokiselina, enzima pa čak i nukleinskih kiselina što otvara jedno novo područje istraživanja primjena eutektičkih smjesa.

2.3.3. Primjena u organskoj sintezi, katalizi i biokatalizi

U *organskoj sintezi*, odabir otapala je krucijalan jer korištenje otapala često predstavlja izvor otpada kojeg je potrebno sanirati na kraju procesa. Stoga je od velike važnosti pronaći ne toksične alternative poput eutektičkih smjesa. Njihova uporaba u organskoj sintezi proteže se na uloge otapala, katalizatora, ali i reaktanata. Tako se primjerice, smjesa ChCl-Urea koristila kao otapalo za reakcije brominacije, redukcije epoksida i karbonilnih spojeva te Perkinovu reakciju.¹⁷ Sinteze produkata takvih reakcija uobičajeno zahtjevaju drastične uvjete koje uključuju uporabu jakih kiselina, visokih temperatura i otapala toksičnih za okoliš. Međutim, korištenjem eutektičkih smjesa kao otapala reakcije se izvode kraće, na nižim temperaturama i povoljnije za okoliš.

U polju *katalize*, otapalo predstavlja komponentu koja utječe na produktivnost reakcije omogućujući bolji kontakt između reaktanta i katalizatora, ali i određuje kasniju obradu procesa odnosno potrebno recikliranje i zbrinjavanje. Time se pojavljuje interes za primjenjivanje eutektičkih smjesa u navedenom području. Zabilježena je njihova primjena u bazno-kataliziranim reakcijama, kiselo-kataliziranim reakcijama, reakcijama kataliziranim prijelaznim metalima i biokatalizi.

Biokataliza je proces korištenja enzima, u njegovoj izoliranoj formi ili u obliku cijelih stanica, kao katalizatora u organskim sintezama. Enzimi su proteini koji su aktivni u umjerenim uvjetima pH vrijednosti, temperature i tlaka te kataliziraju širok raspon organskih reakcija u vodenim otopinama. Iako je takav konvencionalan medij povoljan za okoliš i siguran za upotrebu, naponsljetu je potrebna skupa i energetski zahtjevna obrada otpadnih produkata. Štoviše, hidrofobni supstrati i produkti su slabo topljni u vodi. U posljednjih nekoliko desetljeća, uporaba nekonvencionalnih medija u biokatalizi privukla je sve veću pozornost. Iako su u

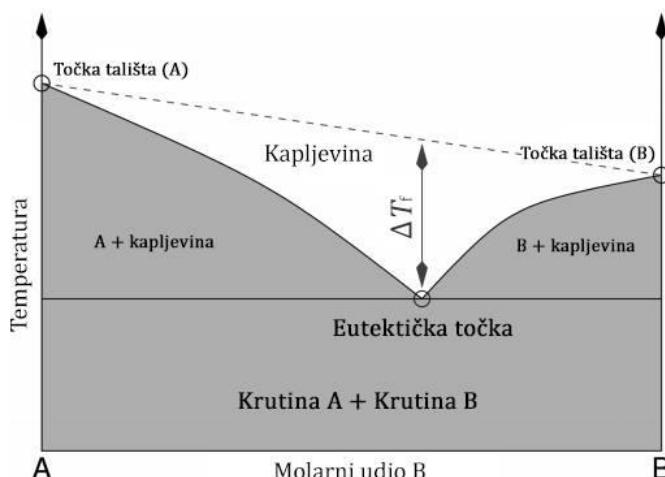
mnogim slučajevima enzimi pokazuju najvišu katalitičku aktivnost u vodenom mediju, dokazalo se da mnogi enzimi i cijele stanice mogu biti aktivne u organskim otapalima, superkritičnim fluidima, plinovitoj fazi, ionskim kapljevinama te analogno, u eutektičkim smjesama. Istraživanja su pokazala kako su enzimi aktivniji u ionskim kapljevinama nego u organskim otapalima, a sve više idu u prilog i eutektičkim smjesama. Primjerice, Gorke et al. su dokazali stabilnost *hidrolaza* u eutektičkim otapalima, zadržavajući pritom njihovu katalitičku aktivnost bez obzira na denaturirajuća svojstva komponenata poput uree i drugih donora vodikove veze.¹⁸

2.4. Fizikalna svojstva eutektičkih smjesa

Fizikalna svojstva otapala su ključna za odabir odgovarajućeg otapala u određenom procesu. Točka tališta, viskoznost, gustoća, električna vodljivost, pH vrijednost i index loma će biti opisani u ovom poglavlju.

2.4.1. Točka tališta

Prema već spomenutom, eutektička smjesa nastaje miješanjem dviju krutina (najčešće kvartarne amonijeve soli i donora vodikove veze) određenih visokih tališta u nekom molarnom omjeru, uz zagrijavanje. Taljenjem krutina nastaje nova smjesa, kapljevitog stanja pri sobnoj temperaturi, sa izrazito niskim talištem. Eutektičke smjesi najčešće imaju točke tališta ispod 150°C.⁶ Fazni dijagram eutektičkih smjesa dan je slikom 7.



Slika 7. Fazni dijagram dvokomponentne eutektičke smjesi⁷

ΔT_f je razlika u točkama tališta idealne i eutektičke smjese. Iz faznog dijagrama je vidljivo kako će idealna smjesa komponenata A i B imati veću točku tališta upravo za ΔT_f od eutektičke točke, koja u stvarnosti nastaje kada se pomiješaju čiste A i B komponente pri danom molarnom omjeru.

2.4.2. Gustoća

Prema istraživanjima, gustoće eutektičkih smjesa pokazuju veće vrijednosti od gustoće vode i mogu se usporediti sa onima od ionskih kapljivina koje se kreću između 1,1 i 2,4 g/cm³.¹⁷ Generalno, gustoća otapala ovisi o pakiranju i organizaciji molekula odnosno ovisi o molekulskoj masi i o tome koliko su jake međumolekulske sile. Molekulske vrste veće molekulske mase i sa slabim međumolekulskim silama su niske gustoće, dok molekule veće mase i s jačim međumolekulskim silama imaju veću gustoću.

Pretpostavlja se da su eutektičke smjesе, analogno ionskim kapljevinama, sastavljene od rupa i praznih prostora koje također određuju gustoću. Kao što se i očekuje, gustoća im se smanjuje s povećanjem temperature. Smanjenje gustoće je uzrokovano bržim gibanjem molekula i povećanjem slobodnog prostora između istih pri većim temperaturama.

Nadalje, gustoća je ovisna i o udjelu vode te se smanjuje s povećanjem njezinog udjela, a dokazano je i da omjer organske soli i donora vodikove veze utječe na njen iznos.

Mjerenje gustoće je neophodno za mnoge izračune u mehanici fluida odnosno prijenosu tvari te za dizajniranje kemijskih procesa.

2.4.3. Indeks loma

Indeks loma predstavlja važno fizikalno svojstvo eutektičkih smjesa koje se koristi za optičku identifikaciju tvari odnosno provjeravanje čistoće otopine i mjerenje koncentracije pojedinih komponenata. Općenito, to je bezdimenzijski faktor koji nam govori koliko je puta brzina svjetlosti u promatranom mediju manja od brzine svjetlosti u vakuumu. Definiran je upravo kao omjer tih dviju brzina prema sljedećem izrazu (2):

$$n_D = \frac{c}{v} \quad (2)$$

Gdje je:

n_D – indeks loma,

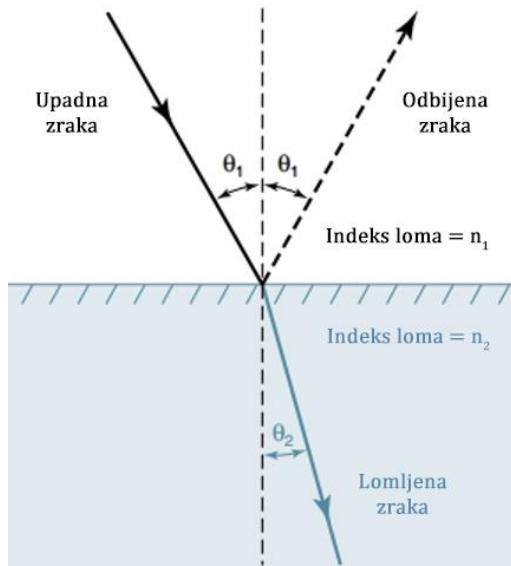
c – brzina svjetlosti u vakuumu,

v – brzina svjetlosti u promatranom mediju.

Kad se svjetlost reflektira, kut refleksije jednak je kutu upada. Međutim, kada svjetlost prolazi iz jednog medija u drugi, njezin put je slomljen na granici medija. To lomljenje se naziva refrakcija, a opisao ga je Snell zakonom (3):

$$n_{D_1} \sin \theta_1 = n_{D_2} \sin \theta_2 \quad (3)$$

Gdje su n_{D_1} i n_{D_2} indeksi loma dvaju medija, a θ_1 i θ_2 kutevi definirani kako je prikazano na slici:



Slika 8. Prikaz Snellovog zakona¹⁹

Do promatrane pojave dolazi zbog različitih brzina putovanja zraka svjetlosti u različitim medijima. Svjetlost uvijek nastoji prevaliti put u najkraćem vremenu. Na ulazu u optički gušći medij dolazi do loma kako bi svjetlost prevalila kraći put u tom mediju kroz kojeg se kreće sporije.

Nadalje, indeks loma ovisi o temperaturi kao i o valnoj duljini svjetlosti koja se lomi, ali i o vrsti molekula u otopini. Osim što se indeks loma mjeri refraktometrom, preko kojeg dobivene vrijednosti ovise o prirodi uzorka i individualnom očitavanju, važno je spomenuti kako se u raznim studijama istražuju i empirijske metode kojima je moguće predvidjeti vrijednosti i time izbjegći pogreške pri mjerenu. Tako su Shahbaz et al. dokazali da je metoda atomskog doprinosa za predviđanje indeksa loma eutektičkih smjesa primjenjiva s visokom efikasnošću. Osim toga, istraživan je učinak sastava eutektičke smjese na njegov indeks loma te je nađeno da isti leži između indeksa loma odgovarajuće soli i donora vodikove veze.²⁰

2.4.4. Viskoznost eutektičkih smjesa

Generalno, viskoznost fluida je mjera njegove otpornosti na deformacije. Odnosno kod kapljevinu, viskoznost je posljedica unutrašnjih sila trenja koje se javljaju između različitih slojeva tekućine kako se oni relativno pomiču jedni u odnosu na druge. Uzrokovanu je kohezivnim silama između molekula u kapljevinama što u velikoj mjeri ovisi o temperaturi.

Viskoznost se opisuje koeficijentom viskoznosti, η , koji predstavlja konstantu proporcionalnosti u Newtonovom zakonu viskoznosti (4), a mjeri se u pascal-sekundama (Pa·s).

$$F = \eta \cdot A \cdot \frac{dv}{dy} \quad (4)$$

U navedenoj jednadžbi F predstavlja smičnu силу koja djeluje na sloj fluida, A je dodirna površina, dv/dy je smična brzina ili brzina deformacije. Nadalje, omjer F/A predstavlja smično naprezanje, τ , tzv. specifičnu unutrašnju silu kojom se fluid opire kutnoj deformaciji. S obzirom na ovisnost smičnog naprezanja o smičnoj brzini razlikujemo Newtonske i nenewtonskie fluide. Kod Newtonskih fluida navedena ovisnost je linear, dok je kod nenewtonskih suprotno.

Visoka viskoznost eutektičkih smjesa često se pripisuje nazočnosti mreža vodikovih veza između komponenti što rezultira manjom pokretljivošću slobodnih vrsta. Povezuje se i sa velikim dimenzijama iona, posjedovanjem malih praznih odnosno slobodnih prostora kod većine eutektičkih smjesa, ali i doprinosom elektrostatskih odnosno Van der Waalsovih sila.

Općenito, viskoznosti eutektičnih smjese uglavnom su pod utjecajem kemijske prirode njihovih komponenata (vrste soli i donora vodikove veze), temperature i sadržaja vode. Zahvaljujući svojim potencijalnim primjenama kao zelenim otapalima, vrlo je poželjan razvoj eutektičkih smjesa sa malim vrijednostima viskoznosti. Naime, na takav način izbjegli bi se veliki operativni troškovi pri rukovanju s kapljevinom (npr. miješanje i pumpanje).

2.4.5. Električna vodljivost eutektičkih smjesa

Električna vodljivost, κ je fizikalna veličina koja nam pokazuje koliko dobro otopina provodi električnu struju. Budući da su ioni kao nosioci naboja ključni za provođenje struje, električna vodljivost ovisi o vrsti iona, njihovoj mobilnosti, nabojnom broju i proporcionalna je njihovoj koncentraciji. Poznato je da vodljivost otopine ovisi o njenoj viskoznosti, s obzirom da se sa smanjenjem viskoznosti povećava pokretljivost nosioca naboja, a samim time i provodnost otopine.

Eutektičke smjese su većinom prilično viskozne pri sobnoj temperaturi te analogno pokazuju nisku vodljivost (nižu od 2 mScm^{-1} pri sobnoj temperaturi).⁶ Međutim, električna provodnost se povećava s porastom temperature. Tako primjerice, veća kinetička energija proizašla iz porasta temperature povećava učestalost sudara između molekula što dovodi do smanjenja međumolekulskih sila i slijedom toga, povećane električne provodnosti eutektičkih smjesa.²¹ Nadalje, kako promjene molarnog omjera organske soli i donora vodikove veze značajno utječu na viskoznost eutektičkih smjesa očito je da navedeni parametar utječe i na njihovu provodnost.²²

Važno je naglasiti kako eutektičke smjese imaju veću vodljivost od klasičnih organskih otapala koja se najčešće koriste, što predstavlja jedan od značajnih podataka za potencijalnu zamjenu navedenih otapala s eutektičkim.⁷ Upravo je vodljivost eutektičkih smjesa važno svojstvo za primjenu u raznim elektrokemijskim procesima i sintezi.

2.4.6. pH vrijednosti eutektičkih smjesa

pH je važno fizikalno svojstvo kod odabira primjene eutektičkih smjesa jer bitno utječe na izbor vrste metalnog materijala u industrijskim primjenama, primjerice cijevi u transportnom

sustavu, kako bi se smanjili problemi s javljanjem korozije. Također je važno i za biokemijske reakcije, primjenu vezanu uz katalitičke reakcije, primjenu u farmaceutskim pripravcima te istraživanjima korozije. Nadalje, dokazano je da priroda soli i donora vodikove veze diktiraju lužnatost smjese. Slično uspješnim primjenama lužnatih ionskih kapljivina u različitim kataliziranim reakcijama (poput Michaelove adicije, Heckove reakcije i Markovnikove adicije) eutektičke smjese imaju potencijalnu upotrebu u istima.²³

3. EKSPERIMENTALNI DIO

3.1. Zadatak

Eksperimentalni dio obuhvaća određivanje fizikalnih svojstava poput gustoće, indexa loma, viskoznosti, električne vodljivosti i pH vrijednosti unaprijed pripremljenih devet razrijeđenih eutektičkih smjesa u rasponu temperatura od 15 do 55°C. (osim za gustoću koja je za sva otapala određena pri 25 °C).

3.2. Materijali

Korištene su tri vrste eutektičkih smjesa, kolin klorid – jabučna kiselina (ChCl-Ma), betain – jabučna kiselina (B-Ma), jabučna kiselina – glukoza – glicerol (Ma-Glu-Gly) pripremljene sa 10, 30 i 50 % masenog udjela vode. Maseni omjeri donora i akceptora vodikove veze u korištenim eutektičkim smjesama dani su Tablicom 2.

Tablica 2. Korištene eutektičke smjese

Eutektičke smjese	Oznaka	Maseni omjeri komponenti
Kolin klorid – jabučna kiselina	ChCl-Ma	1:1
Betain – jabučna kiselina	B-Ma	1:1
Jabučna kiselina – Glukoza – Glicerol	Ma-Glu-Gly	1:1:1

3.3. Uredaji za mjerjenje fizikalnih svojstava

3.3.1. Mjerenje gustoće

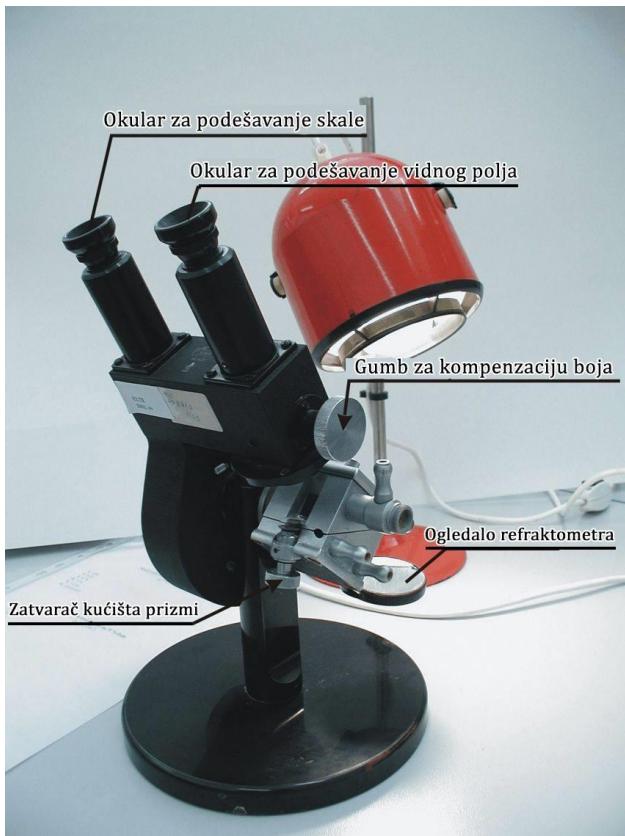
Određena je gustoća navedenih eutektičkih smjesa pri sobnoj temperaturi od 25°C, pomoću uređaja za mjerjenje gustoće *Mettler toledo densitometer 30PX* (Slika). Takav uređaj se koristi radi postizanja preciznijih rezultata i izbjegavanja faktora ljudske pogreške u mjerenu. Ustanjem cijevi za uzorkovanje u eutektičku smjesu se provodi mjerjenje, a povlačenjem okidača se očitava konačni rezultat. Mjerjenje je ponovljeno tri puta za svaki uzorak te je na kraju određena srednja vrijednost gustoće. Uredaj radi na principu oscilirajuće cijevi i rezultate prikazuje u sekundi.



Slika 9. *Mettler toledo densitometer 30PX*

3.3.2. Mjerenje indexa loma

Indeks loma eutektičkih smjesa izmjeran je na Abbeovom refraktometru, *Carl Zeiss Jena*, u rasponu temperatura od 15-55°C. Za održavanje konstantne temperature uzorka tijekom mjerjenja sa refraktometrom korišten je termostat model *F12 Julabo*. Mjerena svih eutektičkih smjesa ponovljena su tri do pet puta, zbog minimaliziranja moguće pogreške pri očitavanju te su se na kraju odredile srednje vrijednosti indexa loma.



Slika 10. *Abbeov refraktometar, Carl Zeiss Jena*

3.3.3. *Određivanje viskoznosti*

Reološka svojstva sintetiziranih eutektičkih otapala određena su na termostatiranom *Brookfieldovom reometru DV – III ULTRA* (Slika 11), primjenom koncentričnog vretena *SC4-21*. Viskozimetar je povezan sa računalom, opremljenim softwareom *Rheocalc 3.2*. Za održavanje konstantne temperature eutektičkih otapala tijekom mjerjenja viskoznosti korišten je termostat model *F12 Julabo*. Mjerjenje reoloških svojstava provedeno je praćenjem ovisnosti smičnog naprezanja, τ o smičnoj brzini, pri maksimalnoj smičnoj brzini od 182 s^{-1} , a u temperaturnom području od 15 do 55°C . Iz ovisnosti smičnog naprezanja o smičnoj brzini određuje se reološki model ponašanja eutektičke kapljevine te njezina viskoznost.



Slika 11. a) Rotacijski viskozimetar *Brookfield DV – III ULTRA*, b) vreteno *SC4-21*

3.3.4. *Mjerenje pH i električne vodljivosti*

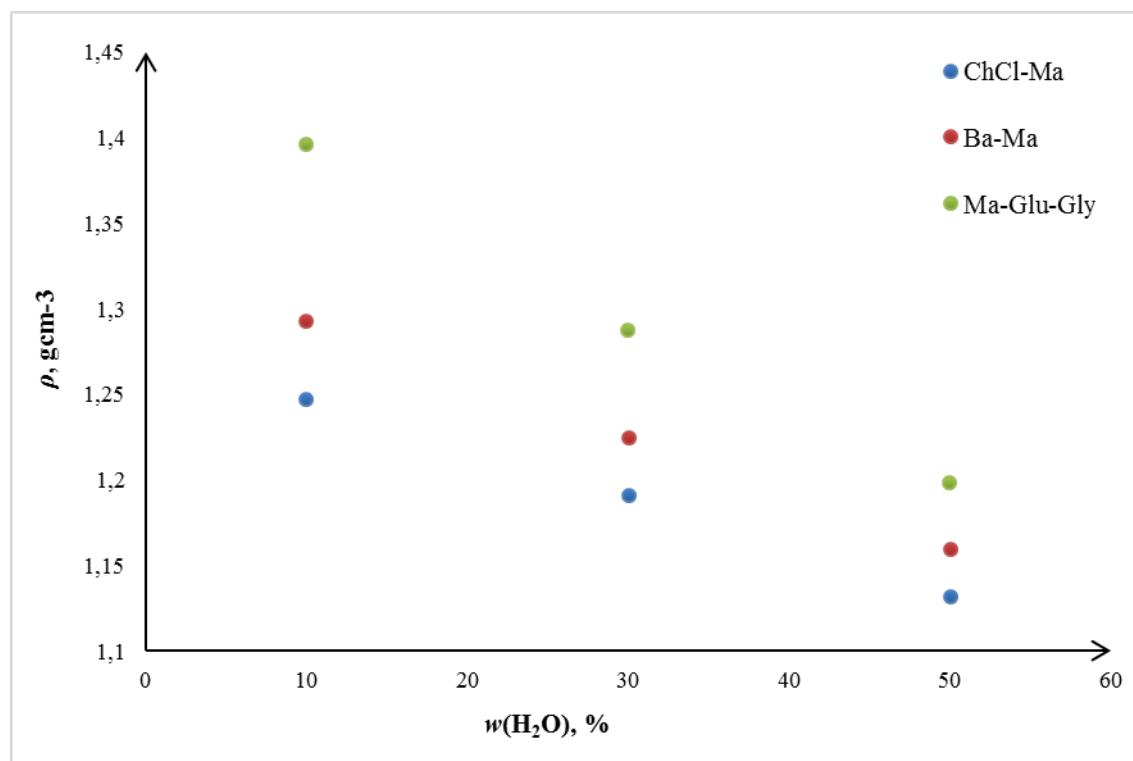
pH vrijednost i električna vodljivost izmjerene su na pomoću multimetra *WTW InoLab pH/Cond 740* (*pH electrode SenTix 81*; konduktometrijska elektroda: *WTW Tetracon 325*, slika 12) u rasponu temperatura 15-55 °C. Za održavanje konstantne temperature eutektičkih otapala tijekom mjerena korišten je ranije spomenuti termostat.



Slika 12. a) pH elektroda *SenTix 81*, b) konduktometrijska elektroda *WTW Tetracon 325*

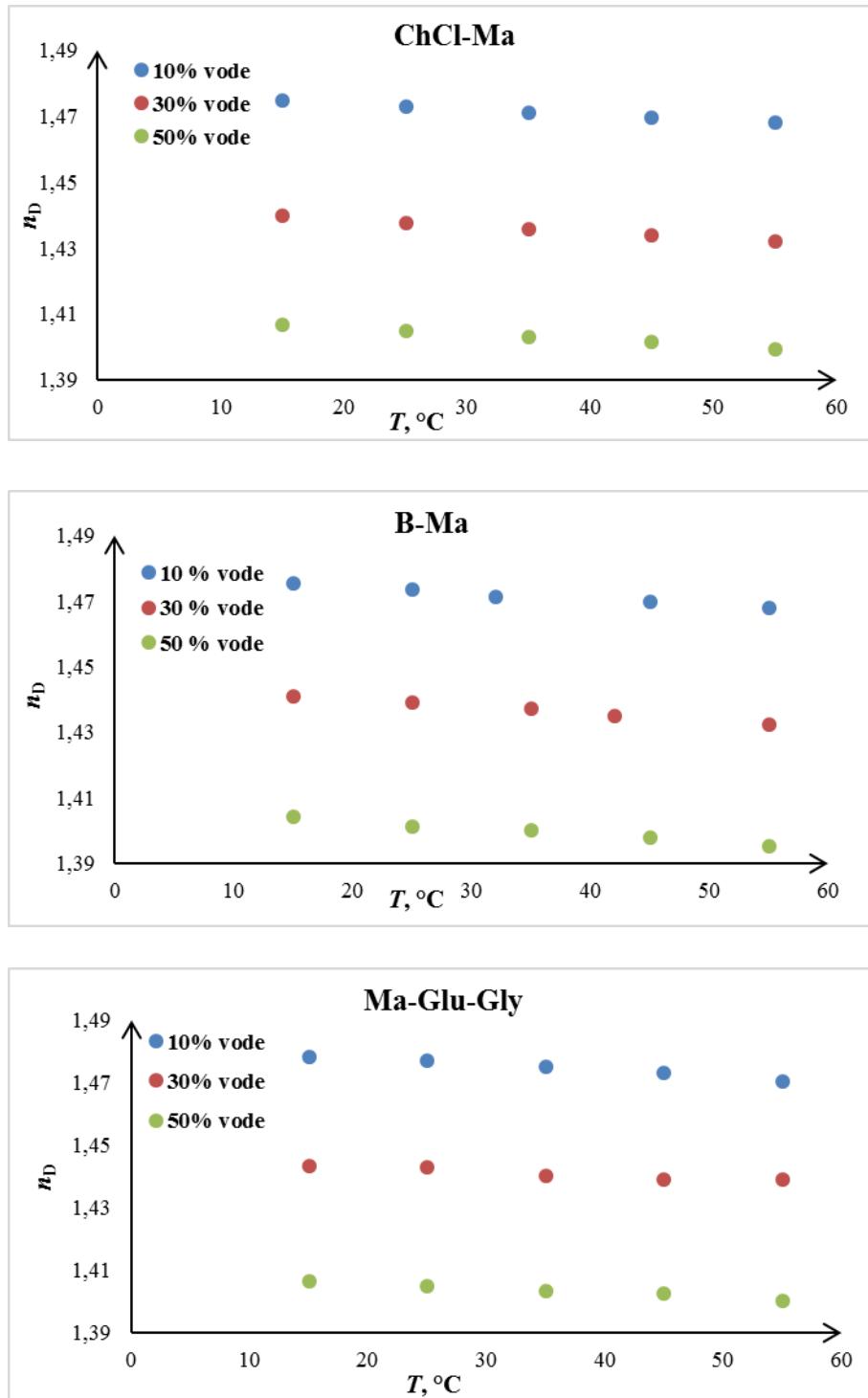
4. REZULTATI

4.1. Gustoća

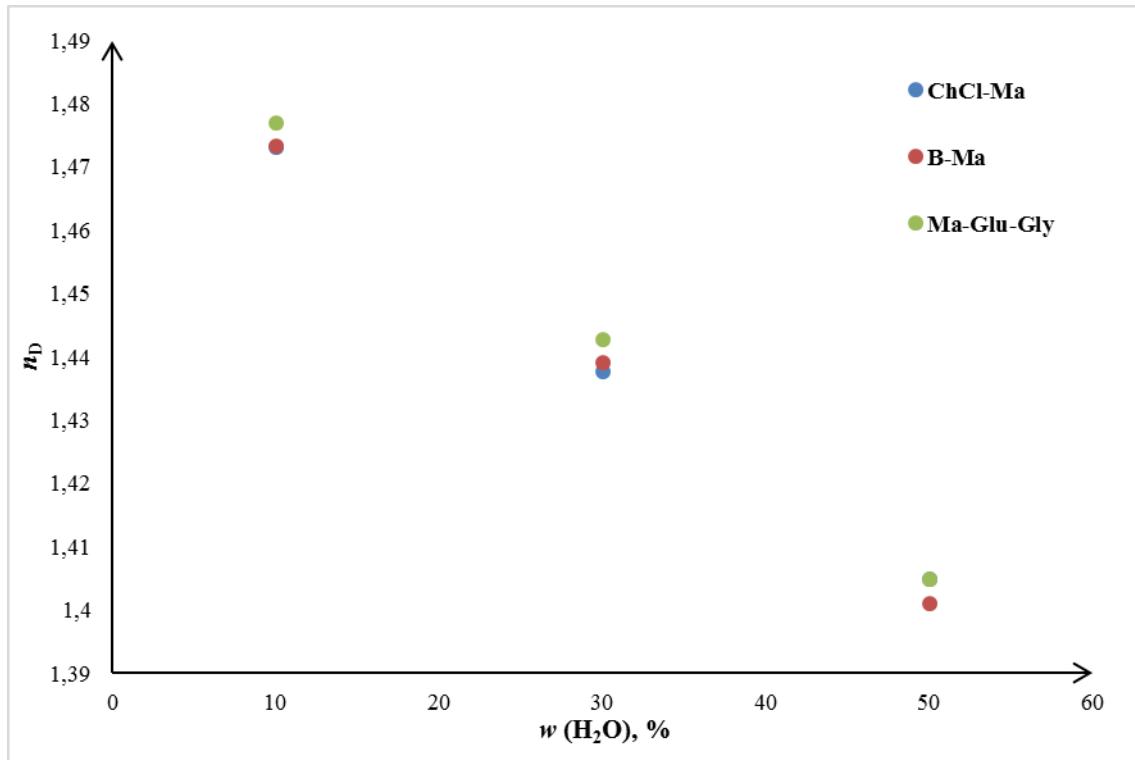


Slika 13. Promjena gustoće eutektičkih o izmjerениh pri 25°C sa masenim udjelom vode

4.2. Indeks loma

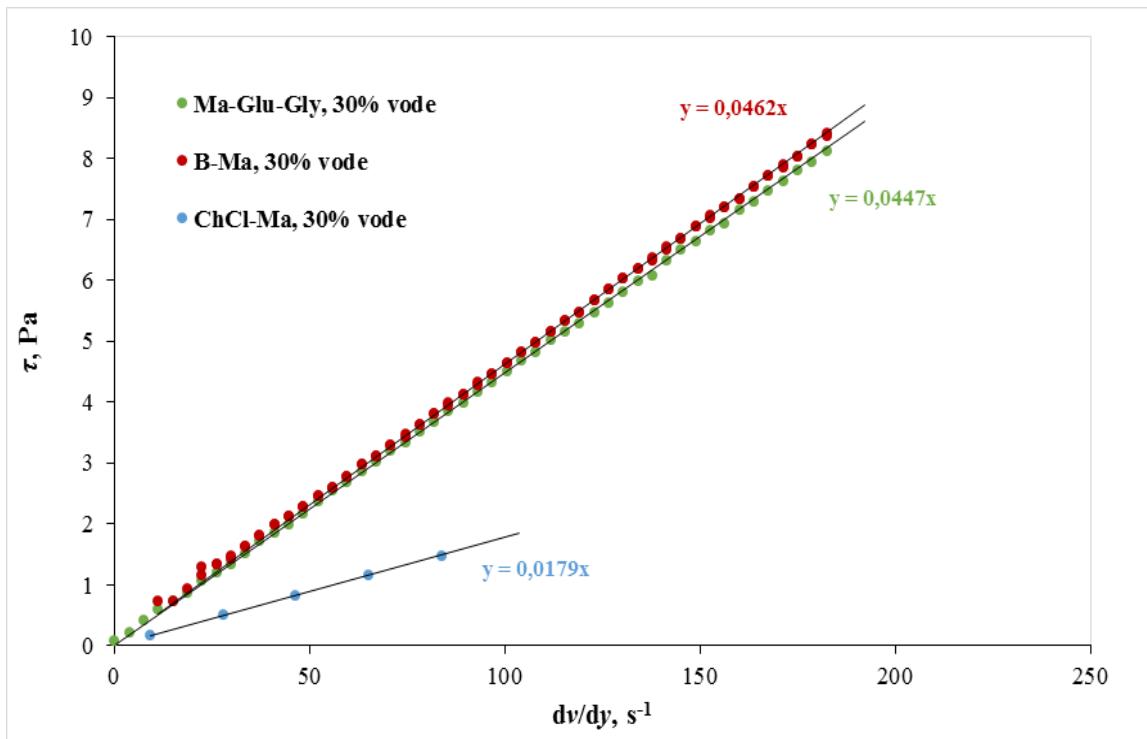


Slika 14. Ovisnosti indexa loma prikazanih eutektičkih smjesa sa različitim masenim udjelima vode o temperaturi



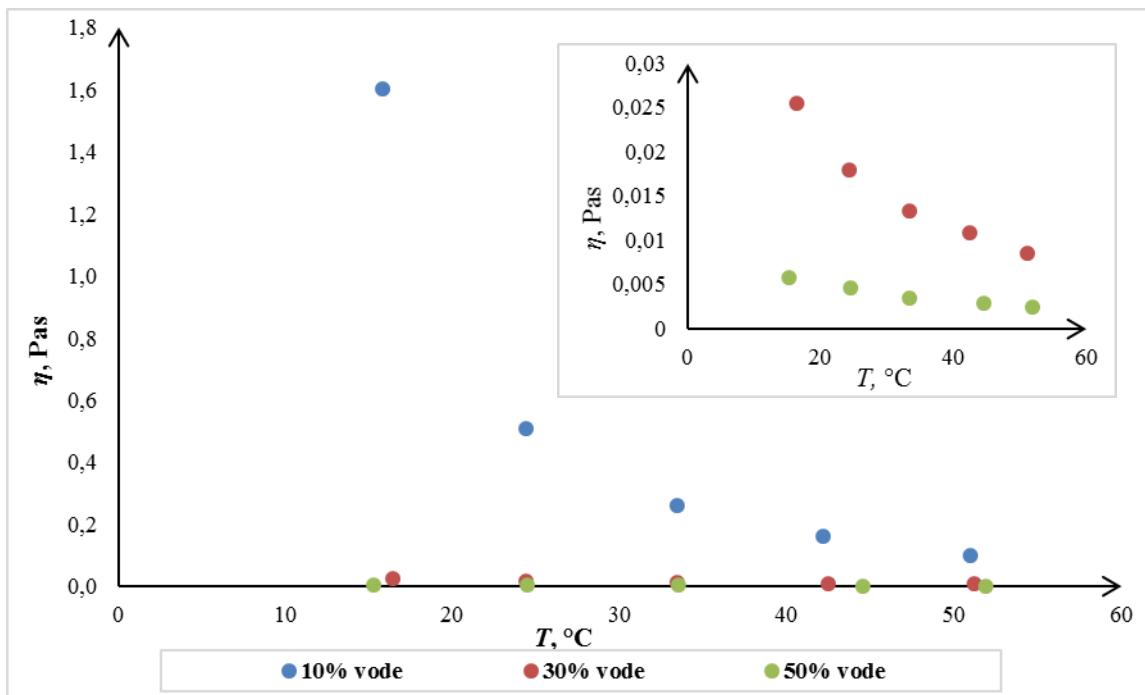
Slika 15. Ovisnost indeksa loma eutektičkih smjesa o sadržaju vode pri 25°C

4.3. Viskoznost

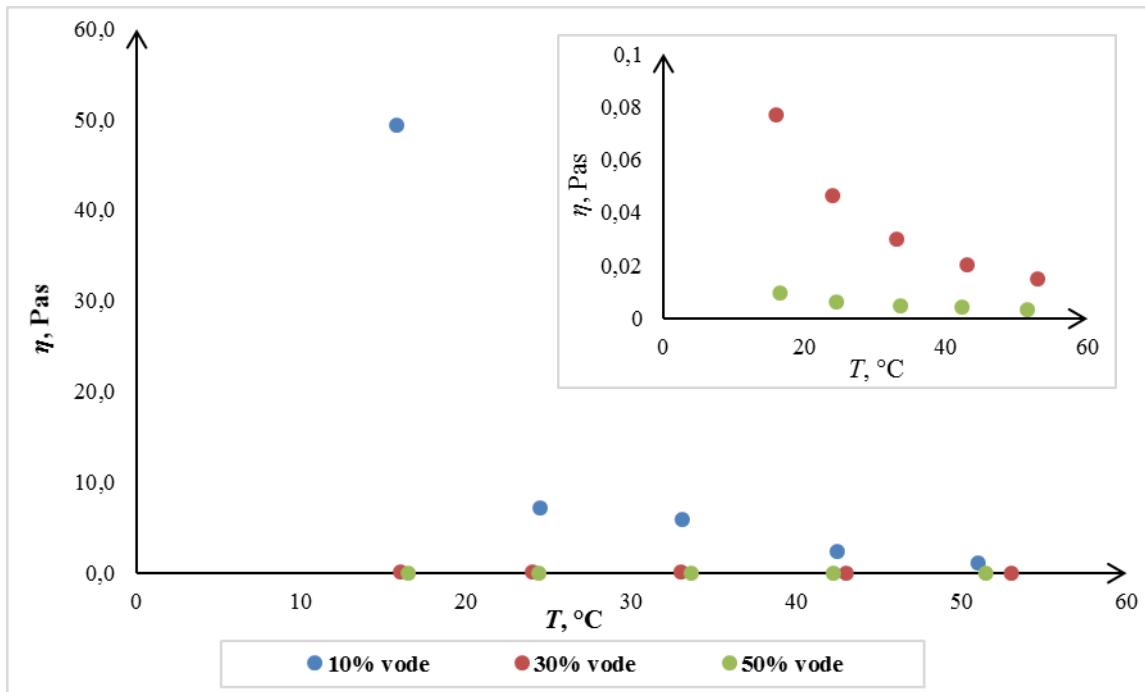


Slika 16. Ovisnost smičnog naprezanja o smičnoj brzini za navedene eutektičke smjese sa 30% masenog udjela vode pri 25°C

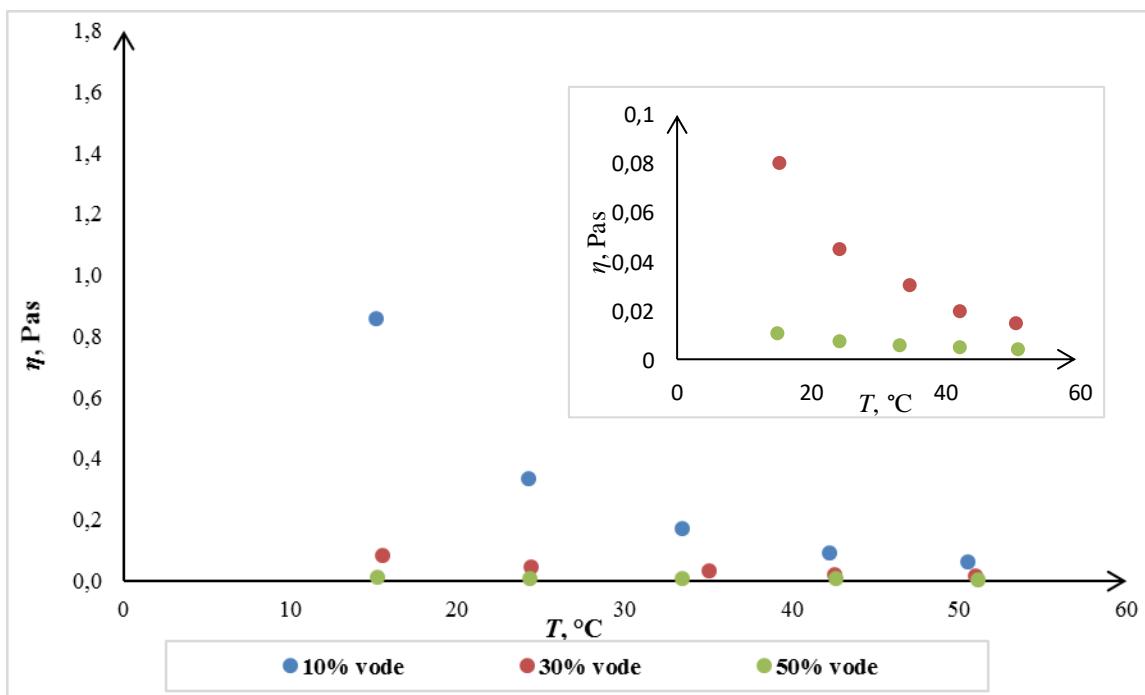
a) ChCl-Ma



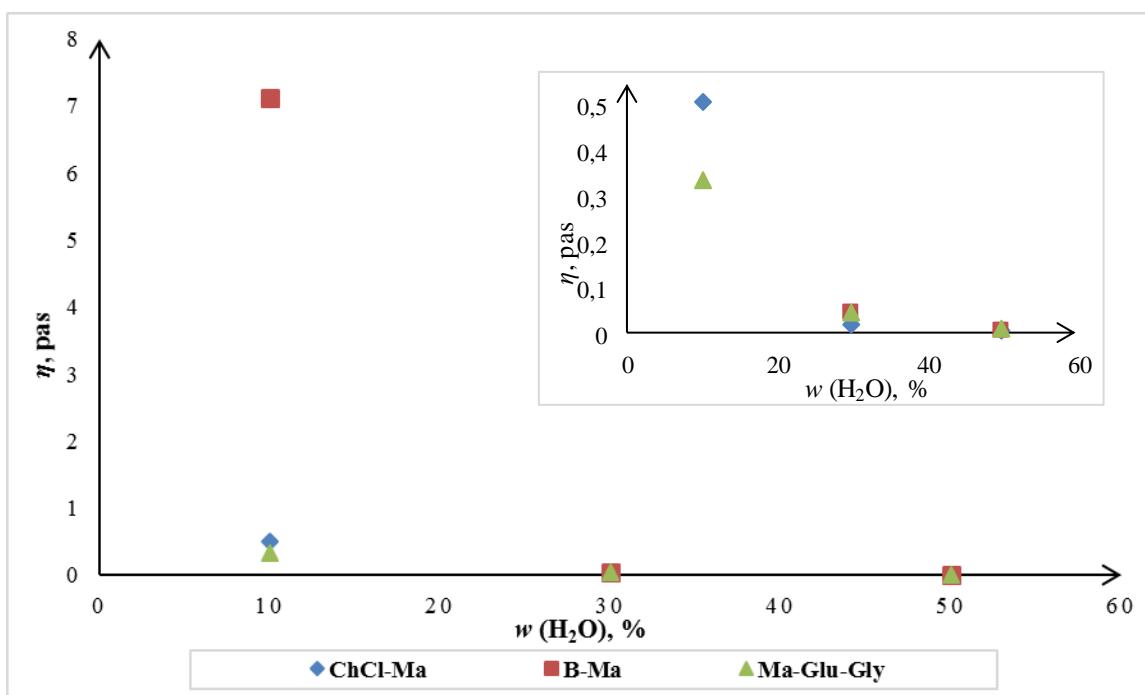
b) B-Ma



c) Ma-Glu-Gly

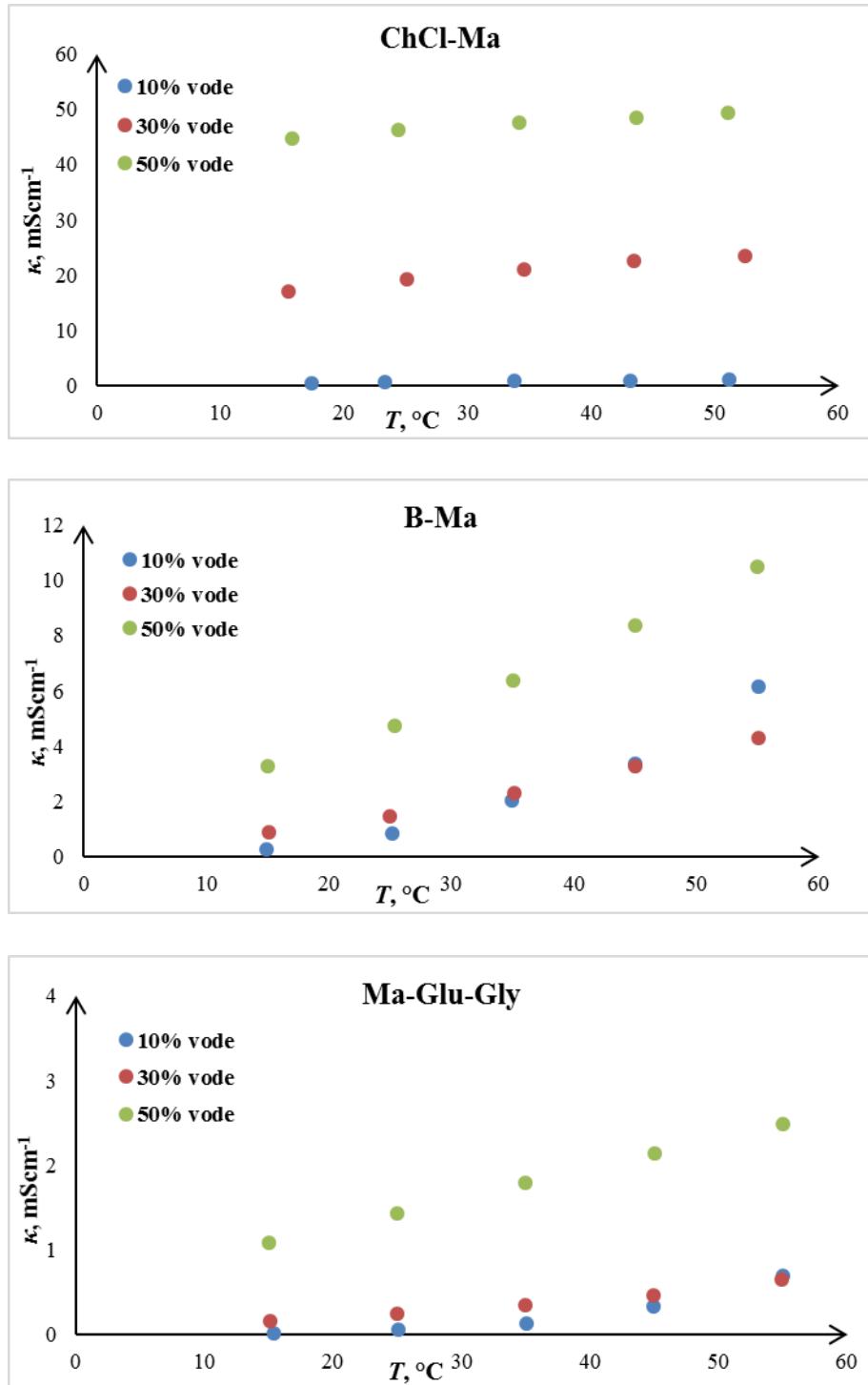


Slika 17. Ovisnosti viskoznosti prikazanih eutektičkih smjesa (a,b,c) sa različitim masenim udjelima vode o temperaturi

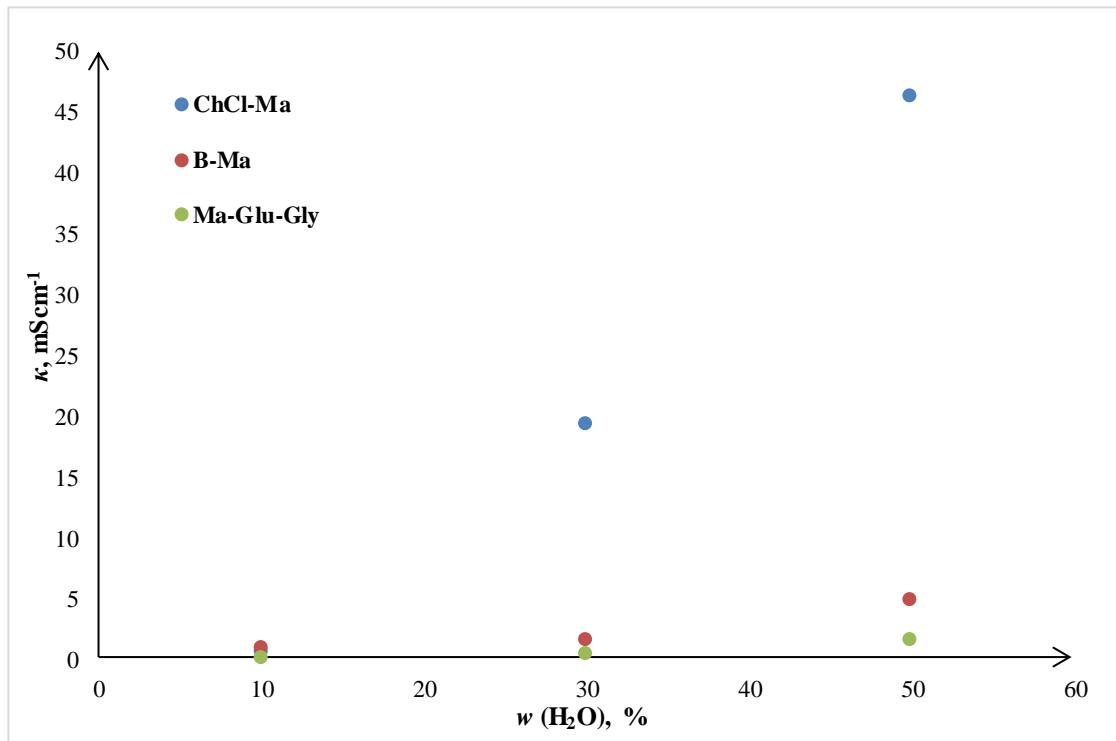


Slika 18. Ovisnost viskoznosti različitih eutektičkih smjesa o masenom udjelu vode pri 25°C

4.4. Električna vodljivost

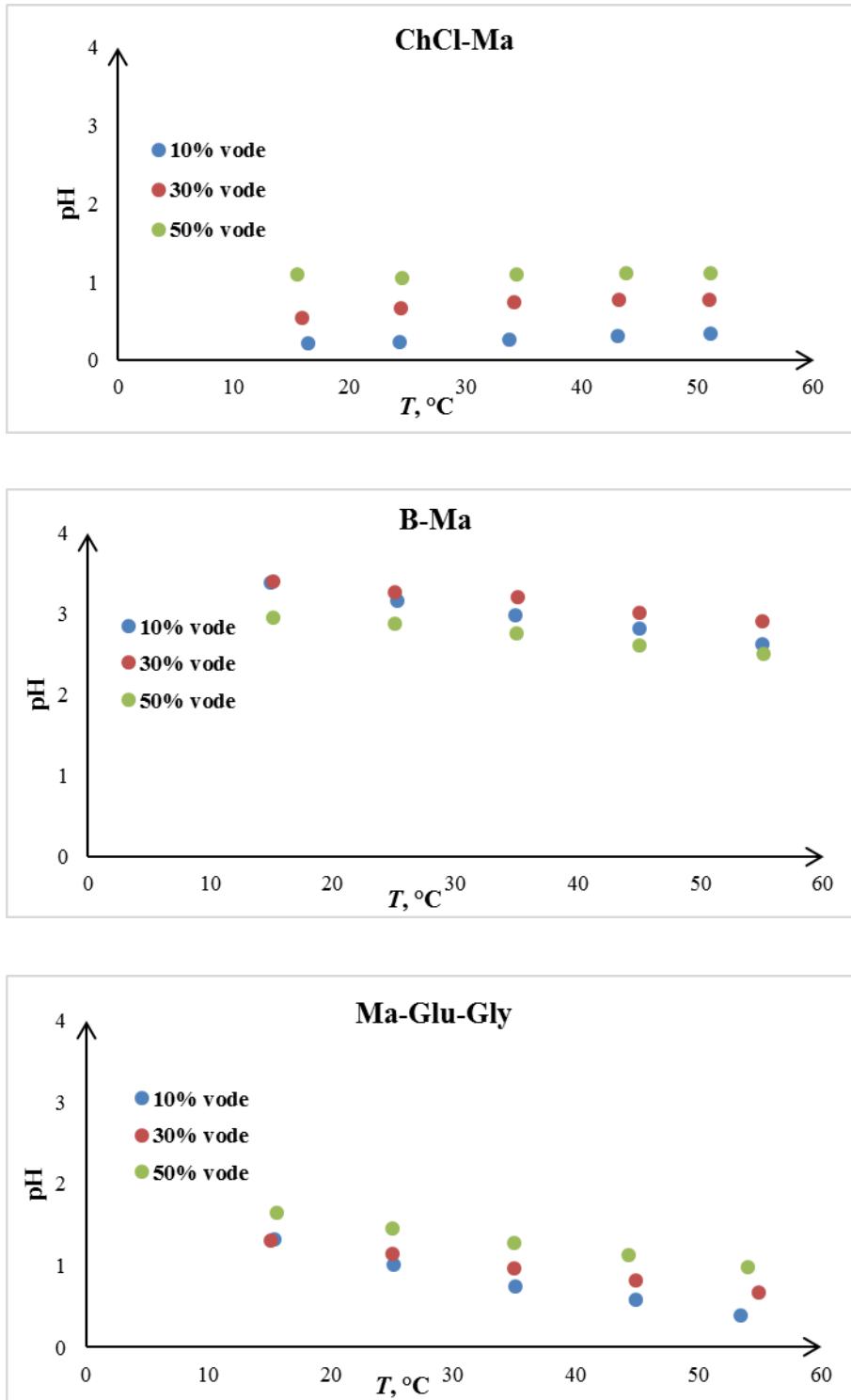


Slika 19. Ovisnosti električne vodljivosti eutektičkih smjesa sa različitim masenim udjelima vode o temperaturi

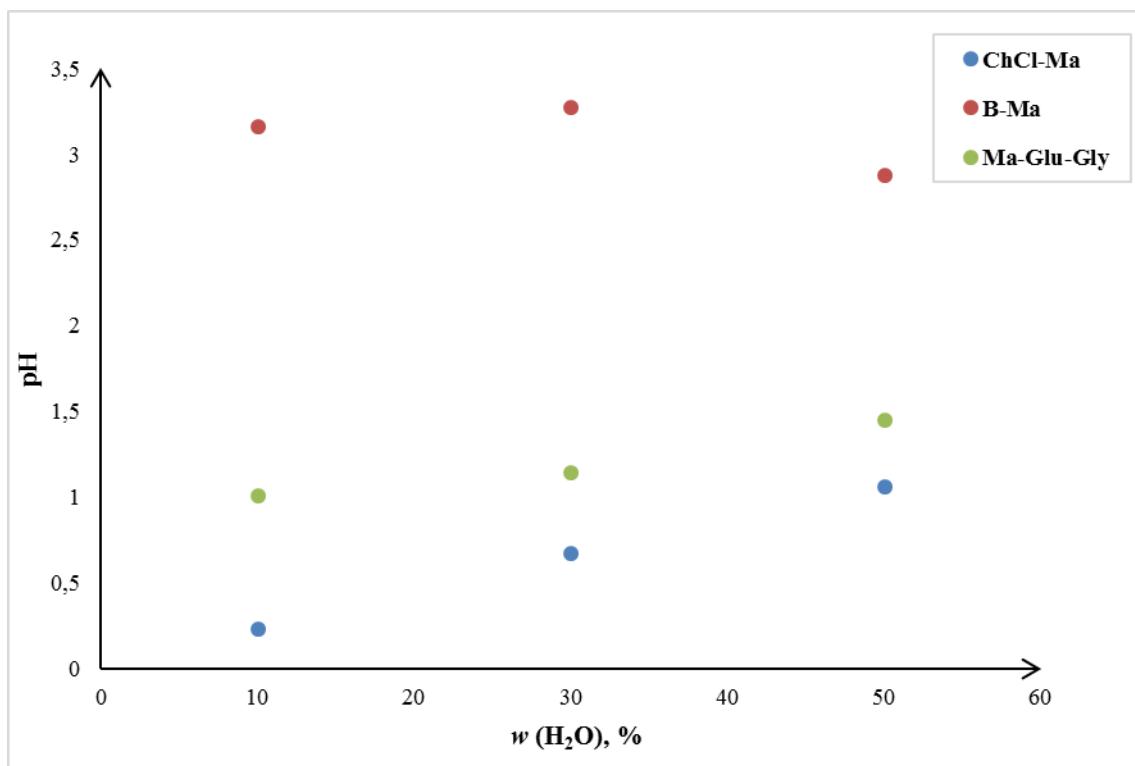


Slika 20. Ovisnost električne vodljivosti različitih eutektičkih smjesa o masenom udjelu vode pri 25°C

4.5. pH vrijednost



Slika 21. Ovisnosti pH vrijednosti eutektičkih smjesa različitog masenog udjela vode o temperaturi



Slika 22. Promjena pH vrijednosti sa sadržajem vode za različite eutektičke smjese pri 25°C

5. RASPRAVA

Cilj eksperimentalnog dijela rada je karakterizacija razrijeđenih prirodnih eutektičkih smjesa. S obzirom da su eutektičke smjese, kako je već napomenuto, često previše viskozne, nisu adekvatne za rukovanje i uporabu u određenim procesima. Iz navedenog razloga ih je potrebno razrijediti ili ukoliko je moguće, zagrijavati, ovisno o potrebama procesa u kojima se primjenjuju. Dobivene vrijednosti također mogu poslužiti za određivanje čistoće eutektičkih smjesa nakon dužih perioda izloženosti atmosferi pošto posjeduju svojstvo higroskopnosti te na sebe vežu vlagu ili nakon regeneracije korištenih otapala.

Na slici 13. prikazana je promjena gustoće eutektičkih smjesa izmjerena pri 25°C sa masenim udjelom vode. Vidljivo je da ovisnost gustoće navedenih eutektičkih smjesa o sadržaju vode linearno opada što je u skladu sa teorijskom podlogom. Naime, voda je manje gustoće od eutektičkih smjesa stoga se s povećanjem udjela približavamo njezinoj vrijednosti gustoće. Također, pri jednakim udjelima vode smjesa Ma-Glu-Gly ima najveću gustoću. Prema dobivenom dijagramu moguće je na temelju poznate gustoće provjeriti čistoću smjese.

Ovisnosti indeksa loma prikazanih eutektičkih smjesa sa različitim masenim udjelima vode o temperaturi prikazane su na slici 14. Uočljivo je kako sve krivulje prate trend linearog pada, odnosno indeks loma za sve 3 navedene eutektičke smjese s različitim udjelima vode se smanjuje sa povišenjem temperature. Razlog tome je što se s povišenjem temperature, molekule slobodnije gibaju te je veća prosječna udaljenost između njih te svjetlost slobodnije prolazi kroz medij. Nadalje, slika 15. prikazuje smanjenje indeksa loma svih otapala s povišenjem masenog udjela vode pri temperaturi od 25°C . Analogno kao kod gustoće, budući da voda posjeduje niži indeks loma od istraživanih eutektičkih smjesa, povećanjem masenog udjela vode približavamo se njenoj vrijednosti indexa loma. Smjesa Ma-Glu-Gly ima najveću vrijednost indeksa loma. Dobiveni dijagram također može poslužiti za određivanje sadržaja vode uz poznavanje indeksa loma odgovarajućeg otapala. Na slici 15. vidljivo je da se vrijednosti indeksa loma različitih eutektičkih otapala ne mijenjaju bitno, do veće promjene dolazi s promjenom udjela vode.

Na slici 16. prikazane su ovisnosti smičnog naprezanja o smičnoj brzini gdje se viskoznost određuje iz nagiba pravca. Kao primjer, dana je ovisnost smičnog naprezanja o smičnoj brzini za eutektičke smjese sa 30% masenog udjela vode, dobivene pri temperaturi od

25°C. Iz navedene ovisnosti, ali i iz ostalih dobivenih linearnih ovisnosti pri rasponu temperatura od 15-55°C može se zaključiti kako su sva 3 eutektička otapala Newtonski fluidi.

Na slici 17. prikazane su ovisnosti viskoznosti eutektičkih smjesa a) ChCl-Ma, b) B-Ma, c) Ma-Glu-Gly sa različitim masenim udjelima vode o temperaturi. Vidljivo je da se povećanjem udjela vode i povišenjem temperature smanjuje viskoznost eutektičkih otapala. Naime, viskoznost vode je znatno manja u odnosu na pripremljena otapala, a povišenjem temperature dolazi do povećanja kinetičke energije zbog čega se molekule mogu bolje opirati snažnim kohezivnim molekulskim silama. Kao rezultat toga, "pobuđene" molekule kapljevine se mogu kretati slobodnije. Usporedba viskoznosti različitih eutektičkih smjesa pri 25 °C (slika 18.) pokazuje je da se povećanjem udjela vode u eutektičkim otapalima smanjuje razlika u viskoznosti ispitanih otapala.

Na slici 19. prikazana je ovisnost električne vodljivosti eutektičkih smjesa sa različitim sadržajem vode o temperaturi. Zaključuje se kako električna vodljivost razrijeđenih eutektičkih smjesa poprima veće vrijednosti s povišenjem temperature jer se kinetička energija u sustavu povećava što dovodi do povećanja vodljivosti i kako je već spomenuto do smanjenja viskoznosti. Slika 20. potvrđuje porast električne vodljivosti sa višim masenim udjelom vode pri 25°C jer dolazi do smanjenja viskoznosti sa povišenjem sadržaja vode u smjesi. Također je vidljiva veća razlika vodljivosti za otapalo ChCl-Ma u odnosu na ostala dva otapala, slično odstupanje vidljivo je kod viskoznosti eutektičkih otapala.

Ovisnosti pH vrijednosti eutektičkih smjesa različitog masenog udjela vode o temperaturi prikazane su na slici 21. Vrijednosti pH za tri eutektičke smjese u kiselim su području. Na grafičkom prikazu ovisnosti za eutektičku smjesu ChCl-Ma zamjećuje se blagi porast pH sa temperaturom, a otopina s 10% vode je najkiselija. Nadalje, na grafičkom prikazu koji se odnosi na smjesu B-Ma, zamjećuje se blagi pad krivulje sa porastom temperature. Vidljivo je kako smjesa sa 30% udjela vode ima najvišu vrijednost pH, a najkiselija je ona sa 50% vode. Iz grafičkog prikaza ovisnosti pH o temperaturi za smjesu Ma-Glu-Gly uočava se blaži pad pH vrijednosti s povišenjem temperature. Nadalje, smjesa od 50 % vode ima najviši pH. Općenito se može reći da kod eutektičkih otapala o prirodi soli, odnosno donoru vodikove veze ovisi njihova kiselost ili bazičnost.²³

Slika 22. prikazuje promjenu pH vrijednosti sa sadržajem vode za različite eutektičke smjese pri 25°C. Vidljivo je da eutektička otapala s izrazito niskim vrijednostima pH rastu s

povećanjem udjela vode, dok se kod eutektičke smjese s betainom kiselost povećava s povećanim udjelom vode.

Na kraju, uspoređujući sve tri smjese može se zaključiti da je eutektička smjesa ChCl-Ma najkiselija u odnosu na preostale dvije smjese, s obzirom da se sve pH vrijednosti kreću u rasponu između 0 i 1.

6. ZAKLJUČAK

Zbog povoljne cijene, ali i sigurnosti u radu, prirodne eutektičke smjese predstavljaju velik potencijal, kako u kontekstu očuvanja okoliša tako i u smislu ekonomske pristupačnosti. Budući da je količina dostupnih informacija i saznanja o ovim otapalima zasad vrlo oskudna, ovaj rad obuhvaća njihovu karakterizaciju.

Problematika korištenja eutektičkih smjesa veže se za njihovu izrazitu viskoznost i kiselost. Naime, smanjenje viskoznosti je izuzetno bitno za primjenu eutektičkih smjesa jer se korištenjem smjese manje viskoznosti omogućuje slobodniji prijenos tvari u smjesi, ali se i smanjuju energetski utrošci pri prijenosu takvih kapljevina. Razmatrane ovisnosti viskoznosti o temperaturi pokazuju eksponencijalan trend pada viskoznosti s povišenjem temperature, a utvrđuje se i da viskoznosti eksponencijalno opadaju sa povećanjem sadržaja vode u eutektičkim smjesama. Dakle, voda ima jak utjecaj na smanjenje viskoznosti pa je i ovo način na koji se može regulirati njihova viskoznost uz minimalne troškove. Električna vodljivost prati ponašanje viskoznosti pa tako kad viskoznost opada, vodljivost će rasti.

Promjena gustoće i indeksa loma sa masenim udjelom vode bilježe pravilan linearan trend pada za promatrane eutektičke smjese te se može zaključiti kako dobiveni rezultati mogu poslužiti kao baždarni dijagrami za praktično očitavanje vrijednosti indeksa loma pri poznatim masenim udjelima vode. Potvrđeno je i kako se indeks loma eutektičkih smjesa linearno smanjuje s temperaturom.

Mjeranjem pH vrijednosti uočeno je kako su sve tri razrijedjene eutektičke smjese kisele što zahtjeva posebnu pozornost zbog adekvatnog rukovanja i primjene u industrijskim procesima.

7. POPIS SIMBOLA

Simboli:

A	dodirna površina, m^2
c	brzina svjetlosti u vakuumu, $\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$
$\frac{dv}{dy}$	smična brzina ili brzina deformacije, s^{-1}
F	smična sila koja djeluje na sloj fluida, N
n_D	indeks loma, -
T	temperatura, $^\circ\text{C}$
ΔT_f	temperaturna razlika, $^\circ\text{C}$ ili K
v	brzina svjetlosti u promatranom mediju, $\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$
$w(\text{H}_2\text{O})$	maseni udio vode, %

Grčka slova:

η	dinamička viskoznost, $\text{Pa}\cdot\text{s}$
κ	električna vodljivost, $\text{mS}\cdot\text{cm}^{-1}$
ρ	gustoća, $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$
τ	smično naprezanje, Pa

Indeks:

f – fluid

8. LITERATURA

1. Anastas, P.T., Kirchhoff, M.M., Acc. Chem. Res., **35** (2002) 686-694.
2. Anastas, P. T., Warner, J. C., Green Chemistry Theory and Practice, Oxford University Press, New York, 1998.
3. Sander, A., Ionske kapljevine u službi zelene kemije, Polimeri, **33** (2012), 127-128.
4. Clark, J.H., Tavener, S.J., Org. Process Res. Dev., **11** (2006) 149-155.
5. Freemantle, M., Designer solvents - Ionic liquids may boost clean technology development, Chemical Engineering News, **76** (1998) 32-37.
6. Zhang, Q., De Oliveira Vigier, K., Royer,S., Jerome, F., Deep eutectic solvents: syntheses, propertiers and applications, Chem. Soc. Rev., **41** (2012) 7108-7146.
7. Smith, E. L., Abbott, A. P., Ryder, K. S., Deep Eutectic Solvents (DESs) and Their Applications, Chemical Reviews, **114** (2014) 11060-11082.
8. Abbott, A. P., Capper, G., Davies, D. L., Munro, H. L., Rasheed, R. K., Tambyrajah, V., Chem. Commun., (2001) 2010-2011.
9. Abbott, A.P., Capper, G., Davies, D. L., Rasheed, R. K., Tambyrajah, V., Chem. Commun., **7** (2003) 70-71
10. Zaira Maugeri, Deep Eutectic Solvents: Properties and Biocatalytic Applications, Dissertation, 2014
11. Abbott, A. P., Capper, G., Davies, D. L., McKenzie, K. J., Obi, S.U.J., Chem.Eng.Data, **51** (2006) 1280.
12. Yuntao, D., Van Spronsenb, J., Witkamp, G. J., Verpoorte, R., Choi, Y. H., Natural deep eutectic solvents as new potential media for green technology, Analytica Chimica Acta, (2003) 61-68.
13. Jhong, H. R., Shan-Hill Wog, D., Wan, C. C., Wang Y. Y., Wei, T. C., Electrochem. Commun., **11** (2009) 209-211.
14. Li, X., Hou, M., Han,B., Wang, X., Zou, L., J. Chem. Eng. Data, **53** (2008) 548-550.
15. Abbott, A. P., Cullis, P.M., Gibson, M. J., Harris, R. C., Raven, E., Green Chem., **9** (2007) 868-872.
16. Morrison, H. G., Sun C. C., Neervannan, S., Int. J. Pharm., **378** (2009) 136-139.

17. Veronica Fischer, Properties and Application of Deep Eutectic Solvents and Low-Melting Mixtures, Dissertation, 2015
18. Gorke, J. T., Srienc, F., Kazlauskas, R. J., Chem. Commun., (2008) 1235-1237.
19. Harris, D. C., Quantitative Chemical Analysis, W. H. Freeman And Company, New York, 2010., str. 461
20. Shahbaz, K., Ghareh Bagh, F. S., Mjalli, F. S., AlNashef , I. M., Hashim, M. A., Prediction of refractive index and density of deep eutectic solvents using atomic contributions, Fluid Phase Equilibria, **354** (2013) 304–311.
21. Yue, D., Jing, Y., Ma, J., Yao, Y., Jia, Y., Physicochemical properties of ionic liquid analogue containing magnesium chloride as temperature and composition dependence., J. Therm. Anal. Calorim., **110** (2011) 773-780.
22. Abbott, A.P., Boothby, D., Capper, G., Davies D. L., Rasheed, R. K., J. Am. Chem. Soc., **126** (2004) 9142-9147.
23. Naser, J., Mjalli,F., Jibril,B., Al-Hatmi, S., Gano, Z., Potassium Carbonate as a Salt for Deep Eutectic Solvents, International Journal of Chemical Engineering and Applications, **4** (2013) 114-118.

ŽIVOTOPIS

Linda Kuzmanovski rođena je 10. rujna 1992. u Zagrebu. Pohađala je osnovnu školu u Zagrebu, a 2007. godine upisala je VIII. gimnaziju Tituša Brezovačkog u Zagrebu i stekla zvanje maturanta opće gimnazije 2011. godine. Iste godine upisala je prediplomski studij Ekoinženjerstvo, na Fakultetu kemijskog inženjerstva i tehnologije, Sveučilišta u Zagrebu.

U rujnu 2015. godine odradila je stručnu praksu u Zagrebačkoj pivovari na odjelu proizvodnje piva i u mikrobiološkom laboratoriju.