

Primjena hidrofobnih niskotemperaturnih eutektičkih otapala u procesu ekstrakcije

Juričić, Ana

Undergraduate thesis / Završni rad

2019

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:149:715623>

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

Download date / Datum preuzimanja: **2024-12-30**



Repository / Repozitorij:

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



SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE
SVEUČILIŠNI PREDDIPLOMSKI STUDIJ

Ana Juričić

ZAVRŠNI RAD

Zagreb, rujan 2019.

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE
SVEUČILIŠNI PREDDIPLOMSKI STUDIJ

Zavod za mehaničko i toplinsko procesno inženjerstvo

Ana Juričić

PRIMJENA HIDROFOBNIH NISKOTEMPERATURNIH
EUTEKTIČKIH OTAPALA U PROCESU EKSTRAKCIJE

ZAVRŠNI RAD

Mentorica: prof. dr. sc. Jasna Prlić-Kardum

Članovi ispitne komisije:

Prof.dr. sc. Jasna Prlić Kardum

Prof. dr. sc. Gordana Matijašić

v. pred. dr. sc. Lidija Furač

Zagreb, rujan, 2019.

Zahvaljujem se svojoj mentorici prof. dr. sc. Jasni Prlić-Kardum na pomoći prilikom pisanja završnog rada.

Zahvaljujem se svojoj obitelji i prijateljima što su mi bili potpora tijekom studiranja

SAŽETAK

Zbog negativnog utjecaja konvencionalnih otapala na ljude i okoliš potiče se razvoj i primjena zelenih otapala. U ovom završnom radu navedeni su primjeri primjene hidrofobnih niskotemperaturnih eutektičkih otapala u procesima ekstrakcije. Navedeni su primjeri primjene hidrofobnih niskotemperaturnih eutektičkih otapala se za ekstrakciju lako hlapljivih masnih kiselina, pesticida, umjetnih bojila iz raznih napitaka i artemisinina.

Za ekstrakciju iz vodenih otopina korištena je dekanska kiselina kao electron-donor i različite kvaterne amonijeve soli kao electron-akceptor. Na djelotvornost ekstrakcije lako hlapljivih masnih kiselina iz vodenih otopina najveći utjecaj je imala duljina alkilnog lanca kvaterne amonijeve soli. Zbog hidrofobnosti koristili su se isključivo alikilni lanci sa sedam ili osam ugljikovih atoma. Sva pripremljena otapala su pokazala veću djelotvornost ekstrakcije u odnosu na konvencionalno otapalo.

Za ekstrakciju pesticida pripremljena su tri otapala: DL-mentol:kaprilna kiselina, DL-mentol:oktanska kiselina i DL-mentol:laurinska kiselina. Na djelotvornost ekstrakcije pesticida iz vode najveći je utjecaj imala topljivost pesticida u vodi.

Prilikom pripreme otapala za ekstrakciju umjetnih bojila iz napitaka korištena je metoda mikroekstrakcije. Od pripremljenih otapala najbolju djelotvornost je ostvario DES-4 te je ispitan utjecaj povećanja volumena DES-4, pH i dodatka natrij-klorida na povišenje djelotvornosti ekstrakcije.

Za ekstrakciju artemisinina iz *Artemisia annua* lišća pripremljena su dva sekundarna i jedno tercijarno otapalo. Ispitan je utjecaj povećanja temperature i metode ekstrakcije na djelotvornost procesa. Otapalo N81Cl-NBA (1:4) je ostvario najveću djelotvornost ekstrakcije od svih pripremljenih otapala i u odnosu na petrol-eter koji se trenutno koristi prilikom ekstrakcije artemisinina.

Ključne riječi: hidrofobno niskotemperaturno eutektičko otapalo, ekstrakcija, elektron-donor, elektron akceptor, djelotvornost ekstrakcije, vodena otopina, konvencionalna otapala, zelena otapala

ABSTRACT

Conventional solvents have a negative effect on humans and the environment. That is the reason why it is encouraged the development and synthesis of green solvents. This paper discusses examples of the extraction process in which are hydrophobic deep eutectic solvents are used. Hydrophobic deep eutectic solvents are used for extraction of VFA, pesticides, synthetic pigments and artemisinin from *Artemisia annua* leaves.

Hydrophobic deep eutectic solvent is used for the extraction of volatile fatty acids from water solutions. Decanoic acid was used as hydrogen bond donor and different quaternary ammonium salts as hydrogen bond acceptors. Length of the alkyl chain of quaternary ammonium salts had the highest influence on extraction efficiency. Alkyl chains with seven or eight carbon atoms were used because of their hydrophobicity. All used solvents had higher extraction efficiency than conventional solvent for the extraction of volatile fatty acids.

For extraction of pesticides from water three hydrophobic deep eutectic solvents were used: DL-menthol:caprylic acid, DL-menthol:octanoic acid and DL-menthol:lauric acid. The highest impact on extraction efficiency had a solubility of pesticides in water.

Synthetic pigments were extracted from beverages with method liquid-liquid microextraction. Out of all prepared solvents the highest efficiency had DES-4. It was tested how would increase of volume of DES-4, pH, and addition of sodium chloride impact extraction efficiency.

Artemisinin was extracted from *Anna annua* leaves with HDES. Two secondary and one tertiary HDES were used for extraction. N81Cl-NBA (1:4) had the highest extraction efficiency than other prepared HDES. Also, it has higher efficiency than petroleum ether which is now used for the extraction of artemisinin.

Keywords: hydrophobic deep eutectic solvent, extraction, hydrogen bond acceptor, hydrogen bond donor, extraction efficiency, water solution, conventional solvents, green solvents

Sadržaj

1. UVOD	1
2. TEORIJSKI DIO	2
2.1. DEFINICIJA I RAZVOJ DES-a	2
2.2. FIZIKALNA SVOJSTVA NISKOTEMPERATURNIH EUTEKTIČKIH OTAPALA	4
2.2.1. Temperatura tališta	4
2.2.2. Gustoća ^{4,6}	5
2.2.3. Viskoznost ^{4,6}	5
2.2.4. Površinska napetost ⁴	6
2.2.5. Polarnost ⁴	6
2.2.6. Električna vodljivost ⁴	6
2.2.7. Usporedba fizikalnih svojstava eutektičkih otapala, ionskih kapljevine i	7
molekularnog otapala	7
2.3. PODJELA EUTEKTIČKIH OTAPALA	8
2.4. KARAKTERISTIKE HDES-a ^{8,3}	8
2.5. PRIMJENA HDES-a	9
2.5.1. Ekstrakcija lako hlapljivih masnih kiselina iz razrijeđenih vodenih otopina	9
2.5.1.1. Dizajn HDES otapala za ekstrakciju lako hlapljivih masnih kiselina ¹⁰	9
2.5.1.2. Fizikalna svojstva HDES za ekstrakciju lako hlapljivih masnih kiselina ¹⁰	11
2.5.1.3. Rezultati ekstrakcije VFA pomoću HDES ¹⁰	12
2.5.2. Razvoj i primjena HDES-a za ekstrakciju pesticida ⁸	13
2.5.2.1. Priprema DES za ekstrakciju pesticida ⁸	14
2.5.2.2. Postupak i rezultati ekstrakcije pesticida pomoću HDES-a ⁸	16
2.5.3. Mikroekstrakcija sintetskih pigmenata iz napitaka pomoću HDES-a ¹¹	19
2.5.3.1. Priprema HDES za ekstrakciju sintetskih pigmenata ¹¹	19
2.5.3.2. Rezultati ekstrakcije sintetskih pigmenata pomoću HDES ¹¹	20
2.5.4. Ekstrakcija artemisinina iz <i>Artemisia annua</i> lišća ¹³	23
2.5.4.1. Odabir odgovarajućeg HDES za ekstrakciju artemizina ¹³	23
2.5.4.2. Optimizacija HDES za ekstrakciju artemizina ¹³	25
4. ZAKLJUČAK	30
6. LITERATURA	32

1. UVOD

Otapala su dio različitih kemijsko-tehnoloških procesa. Najčešće korišteno otapalo je voda. Osim vode kao otapala se koriste i brojni organski spojevi poput: alkohola, benzena ili acetona. Primjena organskih otapala često nije praktična jer mogu biti zapljiva i/ili toksična te ih je potrebno pravilno zbrinjavati jer mogu biti štetna za okoliš. Primjerice, prilikom rada s nekim organskim otapalima pri temperaturi višoj od temperature vrelišta otapala proces je potrebno provoditi u posebno dizajniranim reaktorima pri visokim tlakovima što može biti vrlo zahtjevno i opasno, pogotovo pri kontinuiranoj proizvodnji.

Posljednja dva desetljeća intenzivno se počela razvijati zelena kemija kojoj je cilj koristiti kemikalije koje nisu štetne za ljude i okoliš u industrijskim procesima. Prema EPA-i (*Environmental Protection Agency*) neki od osnovnih principa zelene kemije su:¹

- Spriječiti onečišćenje na molekularnoj razini
- Principi zelene kemije se trebaju primjenjivati u svim granama kemije, ne samo u "zelenoj kemiji"
- Primjena inovativnih znanstvenih otkrića za rješavanje ekoloških problema u svijetu
- Smanjivanje negativnog utjecaja kemijskih produkata i procesa na ljude i okoliš

Niskotemperaturna eutektička otapala DES (eng. *deep eutectic solvents*) su nova generacija otapala te su upočetku razvili kao zamjena za ionske kapljevine. DES sustavi nastaju iz eutektičke smjese Lewisove baze i Lewisove ili Brønstedove kiseline te baze koje mogu sadržavati različite vrste kationa i aniona.² Kako su istraživanja DES-a pokazala izvrstan potencijal njihove primjene u različitim područjima, daljnja istraživanja okreću se razvojnovih vrsta DES otapala, a koja su u skladu s principima zelene kemije: NADES (eng. *natural deep eutectic solvents*), THDES (eng. *therapeutic deep eutectic solvents*) i HDES (eng. *hydropobic deep eutectic solvents*).

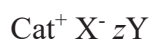
Zbog niske cijene, ekološke prihvatljivosti i širokog područja primjene, DES otapala bi trebala zamijeniti ne samo ionske kapljevine već i brojna organska otapala koja su se do sada koristila u industrijskim procesima.

2. TEORIJSKI DIO

2.1. DEFINICIJA I RAZVOJ DES-a

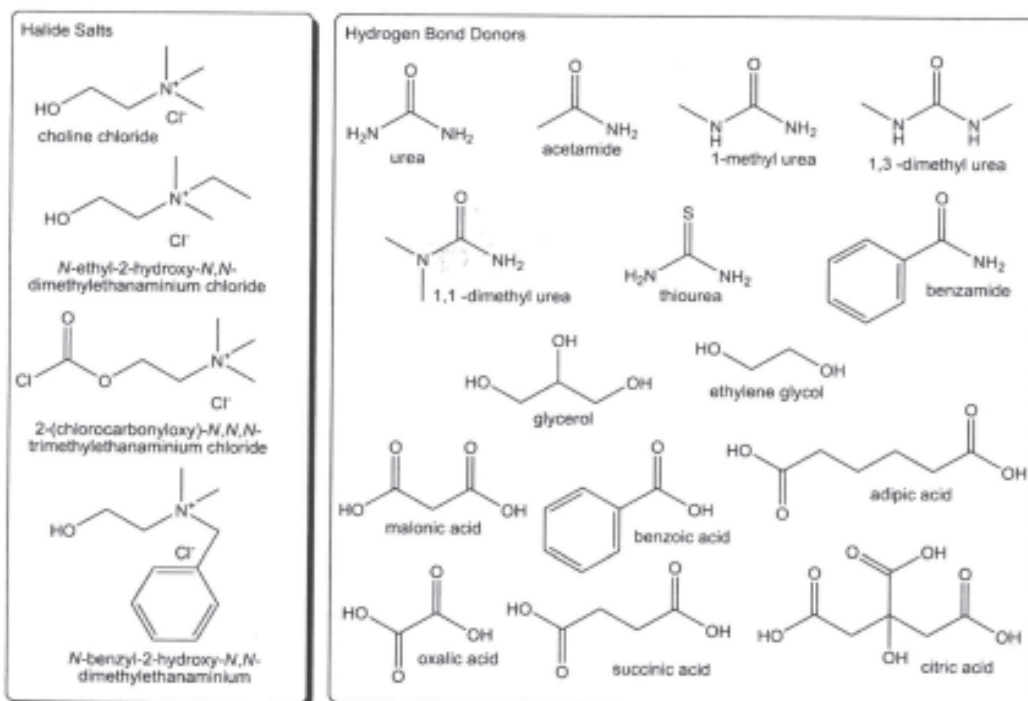
DES se može definirati kao kapljevinu čiji je sastav sličan sastavu eutektičke smjese, odnosno omjer komponenata u smjesi je takav da je temperatura tališta smjese niža u odnosu na temperaturu tališta pojedinačnih komponenata.² Temperaturna depresija je posljedica van der Waalsovih ili vodikovih veza između komponenata u otopini.

Općenita formula DES je:



gdje je Cat^+ bilo koji amonijev, fosfonijev ili sulfonijev kation, a X^- je Lewisova baza, najčešće halidni anion. Kompleksne anionske vrste se formiraju između X^- i Lewisove ili Brønstedove kiseline, Y (z se odnosi na broj Y molekula koje su u interakciji s anionom).²

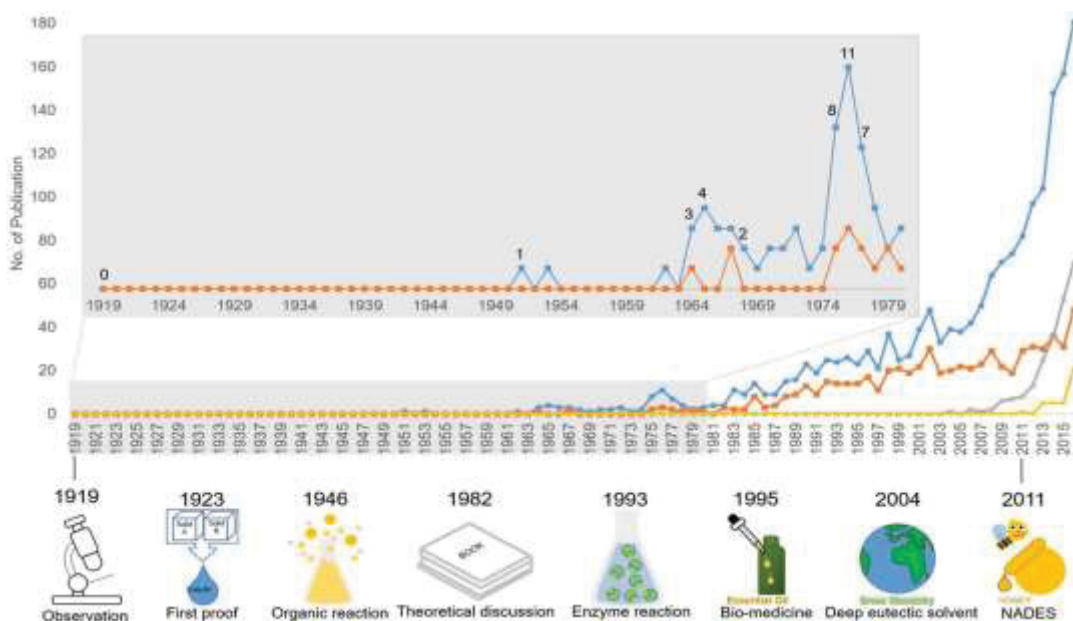
Većina početnih istraživanja temelji se na stvaranju eutektičkih otapala između kolin-klorida (ChCl) i uree, ali DES sustavi se mogu formirati između drugih halidnih soli i donora elektrona vodikovoj vezi (slika 1.)



Prva eutektička smjesa dobivena je 1918. godine kombinacijom natrij-amida i kalij-amida u omjeru 1:2. Budući da je nastala smjesa bila kemijski stabilna pri visokim temperaturama počela se koristiti 40-ih godina prošlog stoljeća kao medij za organsku sintezu.³

U posljednja dva desetljeća istraživanje vezano za ionske kapljevine intenzivno su porasla te je objavljeno više od 6000 različitih članaka.² Činilo se da će ionske kapljevine pronaći primjenu u svim područjima kemijske industrije te je prevladalo razmišljanje da su to nova zelena otapala. Pokazalo se da to ipak nije točno budući da su neki od spojeva koji čine ionske kapljevine su toksični pa je teško zbrinjavati takve spojeve.

Ideja niskotemperaturnih eutektičkih otapala se prvi put spominje 2001. godine u radu Abbota i suradnika u kojem pišu da bi smjesa kolin klorida (ChCl) i cink klorida mogla formirati kapljevinu pri temperaturama nižim od 100°C. Isti je tim dvije godine kasnije napravio smjesu kolin-klorida i uree koju su nazvali *deep eutectic solvents*.⁴ Budući da su istraživanja vezana za DES tek u razvoju još uvijek nisu našli industrijsku primjenu. Do danas je pripremljeno i testirano više od 500 različitih kombinacija krutina za dobivanje DES-ova, a u novije vrijeme razvila su se prirodna eutektička otapala (NADES) te 2015.godine hidrofobna eutektička otapala (HDES).⁵ Od razvoja prve eutektičke smjese (1918.) pa sve do razvoja prvog eutektičkog otapala (2001.) interes znanstvenika za ovo područje nije bio velik. Razvojem HDES i NADES pod utjecajem zelene kemije intenzivno se istražuje primjena ovih otapala u procesima ekstrakcije. (Slika 2.)



Slika 2. Ukupan broj članaka objavljen od 1950.g: (● plavo, 1700 članaka) od toga vezano za: eutektičku smjesu (■ narančasto, 652 članka) DES (sivo 224 članaka) i

NADES(+ žuto, 37 članaka). Analizirani podaci su dobiveni s PubMed (National Center for Biotechnology Information, NCBI) 7.studenog 2016. Niže su kronološki prikazani najznačajnija postignuća tijekom razvoja eutektičkih smjesa.³

2.2. FIZIKALNA SVOJSTVA NISKOTEMPERATURNIH EUTEKTIČKIH OTAPALA

Fizikalna svojstva se dijele na intenzivna i ekstenzivna svojstva. Intenzivna svojstva ne ovise o količini tvari u uzorku te se tu ubrajaju: temperatura tališta i vrelišta, gustoća, topljivost, električna i toplinska vodljivost, magnetičnost i druga. Ekstenzivna svojstva ovise o količini tvari uzorku te se tu ubrajaju: masa, volumen, entalpija, Gibbsova energija, entropija i druga.⁴

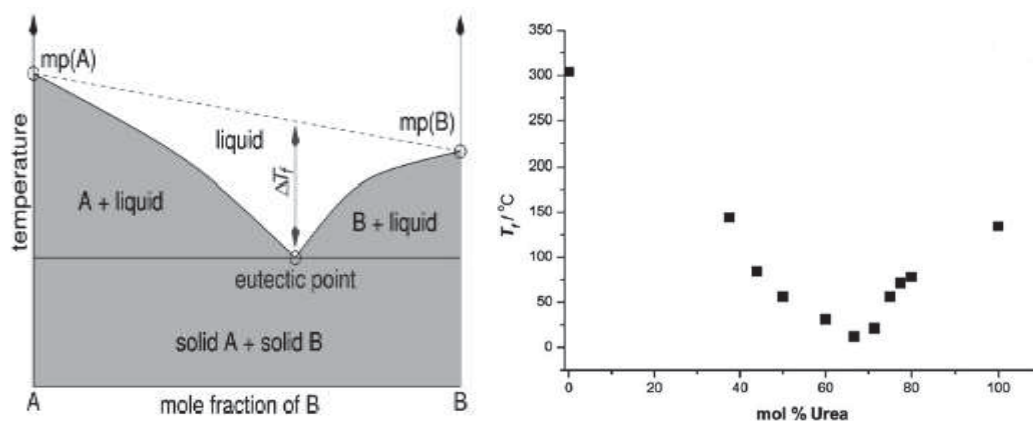
Najznačajnija fizikalna svojstva DES-a su: temperatura tališta, gustoća, viskoznost, površinska napetost, polarnost i električna vodljivost.⁴

2.2.1. Temperatura tališta

Temperatura tališta je temperatura pri kojoj tvar prelazi iz čvrstog u kapljevitog agregatno stanje.

Zbog većih privlačnih sila između komponenata u DES-U dolazi do smanjenja temperature tališta u usporedbi s temperaturom tališta čistih komponenata eutektičke smjese. Smanjenje u temperaturi tališta između eutektičke smjese i idealne smjese između komponenata A i B naziva se temperaturna depresija, na slici 3.a označena je s ΔT_f . Na slici 3.b je prikazana eksperimentalno određena temperaturna depresija za smjesu kolin klorida (ChCl) i uree. Temperaturna depresija će biti veća što su veće privlačne sile između komponenata koji čine eutektik.²

Iznos temperaturne depresije ovisi o komponentama koje čine eutektik. Ako se kombiniraju komponente niskih temperatura tališta iznos temperaturne depresije će biti manji. Mala temperaturna depresija je posljedica male energije kristalne rešetke koja se oslobodi spajanjem tih komponenata. Osim toga, temperaturna depresija ovisi o molarnom udjelu komponente donora elektrona vodikovoj vezi. Npr, ako se kolin-klorid pomiješa s ureom u omjeru 1:1 i 1:2 dobiveno eutektičko otapalo će imati točku tališta oko 50°C, odnosno 12°C.⁴



Slika 3. Eutektička točka dvokomponentne smjese grafički prikaz (lijevo)¹ i eksperimentalno određena za smjesu kolin klorid urea (desno)⁵

2.2.2. Gustoća^{4,6}

Gustoća je mjera koliko se gusto molekule neke tvari mogu gusto slagati te je jednaka omjeru mase i volumena tvari.

Gustoća niskotemperaturnih eutektičkih otapala veća je od gustoće vode i kreće se u rasponu od 1,041 g/cm³ do 1,63 g/cm³. Gustoća eutektičkih otapala se smanjuje s porastom duljine alkilnog lanca komponenti od kojih se sastoji otapalo i smanjuje se s porastom temperature. Povećanjem sadržaja vode u otapalu moguće je smanjiti gustoću otapala.

2.2.3. Viskoznost^{4,6}

Viskoznost je mjera otpora tečenju fluida. Kao posljedica viskoznosti javlja se trenje između slojeva fluida. Viskoznost većine niskotemperaturnih eutektičkih otapala je veća od 100 mPa·s te se smanjuje s porastom temperature. Odnos između viskoznosti i temperature je linearan i prikazuje se Arrheniusovom jednačbom:

$$\ln \eta = \ln \eta_0 + \frac{E\eta}{RT} \quad (1)$$

gdje je η viskoznost kemijskog spoja, η_0 je konstanta, $E\eta$ je aktivacijska energija viskoznog toka, R je opća plinska konstanta i T je temperatura.

Prilikom ekstrakcije radi boljeg miješanja između primarnog i sekundarnog otapala te boljeg izdvajanja ključne komponente cilj je da su vrijednosti viskoznosti manje.

2.2.4. Površinska napetost⁴

Površinska napetost je fizikalno svojstvo kapljevine koje je posljedica kohezivnih sila između molekula kapljevine. Pomoću kohezivnih sila molekule kapljevine se drže zajedno. U unutrašnjosti kapljevine kohezivne sile između molekula su uravnotežene dok kod molekula koje se nalaze na granici faza (npr. kapljevina-zrak) kohezivne sile nisu uravnotežene sa svih strana zbog čega se javlja površinska napetost.

Površinska napetost DES-a se smanjuje s porastom temperature. Vrijednosti površinske napetosti mogu se kretati od $30,1 \text{ mN m}^{-1}$ do 60 mN m^{-1} .

Površinska napetost, gustoća i viskoznost su najvažnija svojstva otapala koje treba uzeti u obzir ako se otapalo koristi prilikom ekstrakcije jer definiraju ravnotežu između sustava kapljevina-kapljevina.

2.2.5. Polarnost⁴

Polarnost molekule je posljedica raspodjele električnog naboja u molekuli te je to svojstvo karakteristično za eutektička otapala. Polarnost eutektičkih otapala važna je za njihovu sposobnost ekstrakcije i miješanja s drugim otapalima. Primjerice, karbohidratni derivati DES-a imaju veću polarnost od kratkih alkoholnih lanaca poput etanola ili 2-propanola. Polarnost eutektičkog otapala ovisi o komponentama od kojih se sastoji otapalo. Ukoliko se pomoću eutektičkog otapala želi ekstrahirati spoj iz vode u tom slučaju je cilj da otapalo bude nepolarno. To se može postići kombinacijom odgovarajućih komponenata o čemu će u ovom radu biti riječ.

2.2.6. Električna vodljivost⁴

Električna vodljivost je fizikalna veličina kojom se opisuje svojstvo tvari da provodi električnu struju. Recipročna vrijednost električne vodljivost je električna otpornost.

Niska električna vodljivost eutektičkih otapala (niža od 2 mS cm^{-1} pri sobnoj temperaturi) posljedica je velike viskoznosti. S porastom temperature vodljivost eutektičkih otapala se smanjuje zbog smanjenja viskoznosti. Električna vodljivost se može povećati i promjenom sastava eutektičkog otapala. Npr, DES dobiven miješanjem kolin klorida (ChCl) i uree u omjeru ChCl 1:4 ima vodljivost $0,74 \text{ mS cm}^{-1}$. Dodavanjem ChCl tako da se dobije eutektičko otapalo u kojem je omjer ChCl i uree 1:2 vodljivost se povećava na $1,30 \text{ mS cm}^{-1}$. Do povećanja vodljivost dolazi zbog porasta koncentracije iona u otopini i zbog smanjenja viskoznosti otopine.

2.2.7. Usporedba fizikalnih svojstava eutektičkih otapala, ionskih kapljevine i molekularnog otapala

Prednosti DES-a u odnosu na ionske kapljevine najbolje se uočava prilikom uspoređivanja njihovih svojstava. DES se pokazuje boljim izborom već prilikom pripreme takvih otapala zbog niže temperature tališta eutektičke smjese u odnosu na ionske kapljevine potrebno ih je manje zagrijavati čime se već na početku ostvaruje financijska ušteda. ²

DES-ovi imaju najveću viskoznost, gustoću i površinsku napetost u odnosu na ionske kapljevine i etanol (Tablica 1.) To je posljedica snažnih vodikovih veza između komponenata koje čine eutektičko otapalo. Vodljivost i viskoznost su međusobno povezane veličine, što je viskoznost kapljevine veća to je vodljivost manja. Zato eutektičko otapalo s najvećom viskoznošću, kolin klorid- malonska kiselina ima najmanju vodljivost. Osim toga, iz tablice 1. se može zaključiti da će fizikalna svojstva eutektičkog otapala i ionske kapljevine ovisiti o komponentama od kojih se sastoji eutektičko otapalo, odnosno ionska kapljevine. Uz to, za DES sustave je specifično da će svojstva ovisiti još i omjeru komponenti koje čine otapalo.

Tablica 1. Usporedba fizikalnih svojstva eutektičkih otapala, ionskih kapljevine i molekularnog otapala pri 298 K²

Sol	Donor elektrona vodikovoj vezi	Viskoznost [mPa·s]	Vodljivost [mS cm ⁻¹]	Gustoća [g cm ⁻³]	Površinska napetost [mN m ⁻¹]
Kolin klorid	urea	632	0,75	1,24	52
Kolin klorid	glicerol	376	1,05	1,18	55,8
Kolin klorid	etilen-glikol	36	7,61	1,12	49
Kolin klorid	malonska kiselina	721	0,55	-	65,7
C ₄ mimBF ₄		115	3,5	1,14	46,6
C ₄ mim(CF ₃ CO ₂) ₂ N		69	3,9	1,43	37,5
	Etanol	1,04		0,785	22,39

*Radi lakše usporedbe eutektička otapala su označena narančastom bojom, ionske kapljevine plavom i molekularno otapalo zelenom bojom.

Stabilnost DES-a može se objasniti teorijom šupljine (eng. hole theory) i teorijom povezivanja (eng. *binding theory*). Prema teoriji šupljina DES stvara strukture slične polimeru u čije se šupljine ugrađuje tvar koja se želi izdvojiti. Kako se mijenja omjer komponenti od kojih se sastoji otapalo ujedno se mijenja i veličina šupljina što utječe na komponentu koja se može ekstrahirati. Na teoriju šupljina nadovezuje se teorija povezivanja. Komponenta koja se želi izdvojiti privlačnim silama se "veže" za otapalo i postaje dio njegove strukture.³

2.3 PODJELA EUTEKTIČKIH OTAPALA

Eutektička otapala dijele se na prirodna (NADES), hidrofobna (HDES) i terapijska (TDES). NADES su grupa eutektičkih otapala koja su nastala iz spojeva koje često se za pripremu koriste aminokiseline, šećeri ili voćne kiseline.³

TDES su se razvila kako bi se u njima mogle otapati aktivna komponenta za farmaceutsku industriju.

HDES su se razvila kako bi se na ekološki prihvatljiv način mogle izdvajati neželjene komponente iz vode ili drugih polarnih otapala. Prednost hidrofobnih eutektičkih otapala u odnosu na ostala eutektička otapala je što se zbog hidrofobnosti mogu koristiti za ekstrakciju neželjenih spojeva iz vode.

Budući da su se navedena otapala počela razvijati tek zadnjih nekoliko godina, nisu još uvijek našla primjenu u industrijskoj praksi pa su svi procesi primjene za sad svedeni samo na laboratorijsko mjerilo.

2.4. KARAKTERISTIKE HDES-a^{8,3}

Za otapala u navedenoj grupi karakteristično je:

- viskoznost manja od 100 mPas
- razlika u gustoći između HDES i vode treba biti minimalno 50 kg/m³
- ne miješaju se s vodom ili je njihova miješljivost zanemarivo mala
- zanemarivo mala promjena pH vode prilikom miješanja s otapalima
- pH vode nakon miješanja s HDES-om treba biti 6-8

Većina novih otapala sastoji se od prirodnih komponenti poput mentola ili kumarina pa osim što spadaju u grupu hidrofobnih sustava mogu se svrstati i grupu NDES-a. Budući da su hidrofobna najčešće se koriste u procesima ekstrakcije komponenti iz vodenih otopina. Zbog velike razlike u gustoći između HDES i vode postiže se bolja separacija faza tijekom ekstrakcije.

Kako bi se pripremio odgovarajući HDES za ekstrakciju iz vodene otopine, uvijek se analizira je li došlo do prijenosa eutektičkog otapala u vodu i obrnuto nakon razdiobe faza. Ukoliko je došlo do prijenosa HDES-a u vodenu otopinu doći će do promjene pH vode. Optimalni pH vode nakon ekstrakcije je 6-8. Više ili niže vrijednosti pH od navedenog mogu ukloniti mikroorganizme ukoliko su prisutni u vodi ili mogu dovesti do uništavanja opreme u kojoj se provodi proces ekstrakcije. Ovisno o svojstvima ključne komponente koju je potrebno ekstrahirati moguće je da oblikovano HDES otapalo odstupa od neke od navedenih karakteristika.

Vrlo važna karakteristika HDES je biorazgradivost i regeneracija. HDES se smatraju zelenim otapalima jer se sastoje od prirodnih komponenti te takvi nisu opasni za okoliš. Regeneracijom HDES-a ostvaruju se velike financijske uštede jer jedno otapalo može koristiti nekoliko puta tijekom istog procesa bez da uzrokuje smanjenje djelotvornosti ekstrakcije.

2.5. PRIMJENA HDES-a

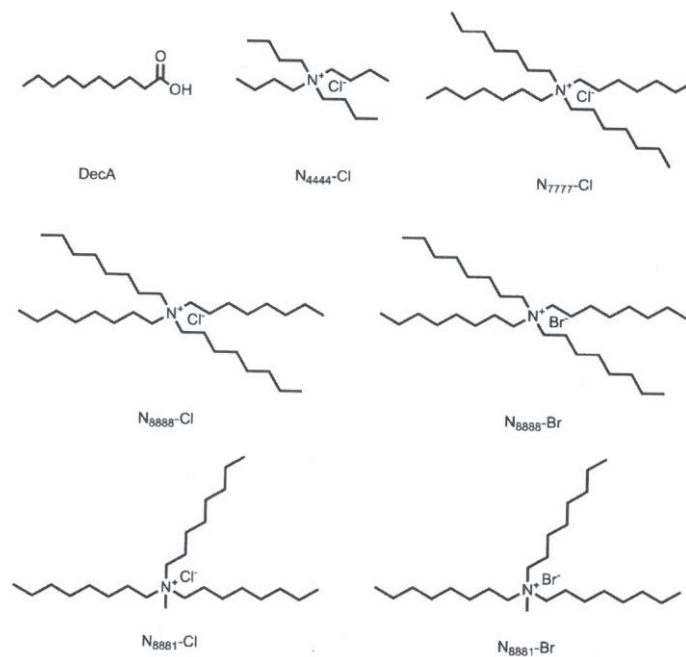
2.5.1. Ekstrakcija lako hlapljivih masnih kiselina iz razrijeđenih vodenih otopina

Lako hlapljive masne kiseline poput octene, propionske i maslačne kiseline su bioproizvodi anaerobne bakterijske razgradnje organske tvari. Lako hlapljive masne kiseline se mogu naći u otpadnim vodama, aktivnom mulju. Koriste se u postupku obrade otpadnih voda EBPR (eng. *enhanced biological phosphorus removal*). Lako hlapljive masne kiseline su okidač za proces EBPR te potiču rast mikroorganizama koji akumuliraju fosfor. Osim toga, u prehrambenoj industriji se određuje koncentracija lako hlapljivih masnih kiselina u hrani te se ona izražava preko VFA indeksa (eng. *volatile fatty acids*) koji je mjera kvalitete proizvoda.⁹

*2.5.1.1. Dizajn HDES otapala za ekstrakciju lako hlapljivih masnih kiselina*¹⁰

Pripremljeni su sustavi hidrofobnih eutektičkih otapala koji se sastoje od dekanske kiseline (DecA) i kvaternih amonijevih soli (Slika 7.) U ovom slučaju dekanska kiselina služi kao donor vodikove veze, dok kvaterne amonijeve soli služe kao akceptor vodikove veze.

Kvaterne amonijeve soli sastoje se od središnjeg dušikovog atoma, halogenog elementa te alkilnih lanaca. To su polarne molekule jer postoji razlika potencijala između atoma dušika koji nosi parcijalni pozitivni naboj i halogenog elementa koji nosi parcijalni negativni naboj. Alkilni lanac nema parcijalnog naboja te je to hidrofobni dio molekule. Budući da su soli polarne one se mogu miješati s vodom te to može utjecati na djelotvornost ekstrakcije. Zato istražen utjecaj duljine alkilnog lanca na koncentraciju soli u vodi nakon miješanja otapala s vodom (eng. *cross contamination*).



Slika 7. Dekanska kiselina i korištene kvaterne amonijeve soli¹⁰

Prvo pripremljeno otapalo je DecA: N₄₄₄₄-Cl (2:1) te je pomiješan 1 gram otapala s 1 gramom vode. Na slici 8. prikazano otapalo prije i poslije miješanja s vodom. Koncentracija soli u vodi nakon miješanja je određena pomoću ionske kromatografije te iznosi 34,8 % što je očekivano zbog velike topljivosti N₄₄₄₄-Cl u vodi. Za otapalo DecA:N₈₈₈-Cl (2:1) koncentracija soli u vodi nakon miješanja iznosi 3%. Manja koncentracija soli u vodenoj fazi za DecA:N₈₈₈-Cl (2:1) posljedica je duljine alkilnih lanaca. Dulji alkilni lanci kao što je kod N₈₈₈-Cl zbog steričkih ometanja metilnih skupina sprječavaju molekulu vode da priđe atomu dušika i halogenom elementu (u ovom slučaju atomu klora) te će takvo otapalo biti hidrofobnije u odnosu na otapalo koje sadrži kvaternu amonijevu sol s kraćim alkilnim lancima. Osim toga, veliki alkilni lanci doprinose porastu disperznih privlačnih sila između molekula otapala i VFA što omogućuje bolju ekstrakciju VFA. Na temelju navedenih rezultata, odlučeno je da će se

prilikom dizajniranja otapala za izdvajanje VFA zbog hidrofobnosti koristiti kvaterne amonijeve soli s alkilnim lancima koji sadrže sedam ili osam ugljikovih atoma.



Slika 8. DecA:N₄₄₄₄-Cl prije miješanja s vodom (lijevo) i nakon miješanja s vodom (desno)

2.5.1.2. Fizikalna svojstva HDES za ekstrakciju lako hlapljivih masnih kiselina¹⁰

Za izdvajanje VFA iz razrijeđenih vodenih otopina pripravljena su HDES koji se sastoji od dekanske kiseline i kvaternih amonijevih soli. Omjer dekanske kiseline i kvaterne amonijeve soli je 2:1 za sva otapala. Prethodno su navedene karakteristike koje treba zadovoljavati svako hidrofobno eutektičko otapalo. Usporedbom fizikalnih svojstava (tablica 2.) pripremljenih HDES-a za izdvajanje lako hlapljivih masnih kiselina s od prije navedenim svojstvima za hidrofobna eutektička otapala vidljivo je da postoje određena odstupanja. Gustoće pripremljenih otapala kreću se u rasponu od 889 do 942 kg/m³ te su vrijednosti gustoće korištenih otapala su niže od očekivanih. Gustoća HDES se najčešće kreće u rasponu od 900 do 1100 kg/m³. Gustoća je manja od očekivane jer je mala gustoća i komponenata od kojih su se pripremili HDES-i. Viskoznost pripremljenih otapala kreće se od 173 mPa·s (DecA: N₇₇₇₇-Cl (2:1)) do 783 mPa·s (DecA: N₈₈₈₁-Cl (2:1)). Viskoznost otapala raste s porastom duljine alkilnog lanca te će biti veća za otapala koja sadrže bromidni ion, nego za ona koja sadrže kloridni ion u lancu. Osim gustoće i viskoznosti određuje se kako se otapala ponašaju nakon miješanja s vodom. Faza bogatija otapalom kod DecA:N₇₇₇₇-Cl nakon miješanja sadrži više vode u odnosu na DecA:N₈₈₈₈-Cl. Takav rezultat je očekivan budući da je lanac ugljikovih atoma kraći kod N₇₇₇₇-Cl nego kod N₈₈₈₈-Cl što znači da je hidrofobnost takvog otapala manja. Zbog visokih temperatura razgradnje, T_d i niske temperature tališta, T_m pripravljena otapala se mogu koristiti u širokom temperaturnom području. Otapalo DecA: N₄₄₄₄-Cl (2:1) nije korišteno prilikom izdvajanja VFA iz vode zbog velikog prijenosa vode u DES fazu prilikom miješanja. (eng. *cross contamination*).

Tablica 2. Fizikalna svojstva eutektičkih otapala koji sadrže dekanonsku kiselinu kvaterne amonijeve soli. Gustoća i viskoznost izmjerene su pri 25°C.¹⁰

DES	Gustoća ρ [kg·m ⁻³]	Viskoznost η [mPa·s]	Temperatura tališta T_m [°C]	Temperatura razgradnje T_d [°C]	w(vode) prije [ppm]	w(vode) poslije [ppm]
DecA: N ₄₄₄₄ -Cl (2:1)	916,8	265,26	-11,95	194,64	8140	69 380
DecA: N ₈₈₈₁ -Cl (2:1)	896,4	783,41	-0,05	199,26	2580	62 200
DecA: N ₇₇₇₇ -Cl (2:1)	890,7	172,87	-16,65	192,22	7740	23 387
DecA: N ₈₈₈₈ -Cl (2:1)	888,9	472,58	1,95	207,66	4640	17 849
DecA: N ₈₈₈₁ -Br (2:1)	942,2	576,53	8,95	186,16	3225	42 433
DecA: N ₈₈₈₈ -Br (2:1)	929,8	636,36	8,95	192,09	920	20 049

2.5.1.3. Rezultati ekstrakcije VFA pomoću HDES¹⁰

Za ekstrakciju lako hlapljivih masih kiselina iz vode pripremljeno je 2 mL vodene otopine VFA (w=1%) i 2 mL otapala HDES, odnosno TOA. Otopina VFA i HDES su nakon dva sata centrifugiranja, su mirovale 30 minuta u centrifugi kako bi se faze razdvojile. Zatim, su faze analizirane pomoću tekućinske kromatografije visoke djelotvornosti (eng. *high performance liquid chromatography*). Isti je postupak proveden za TOA.

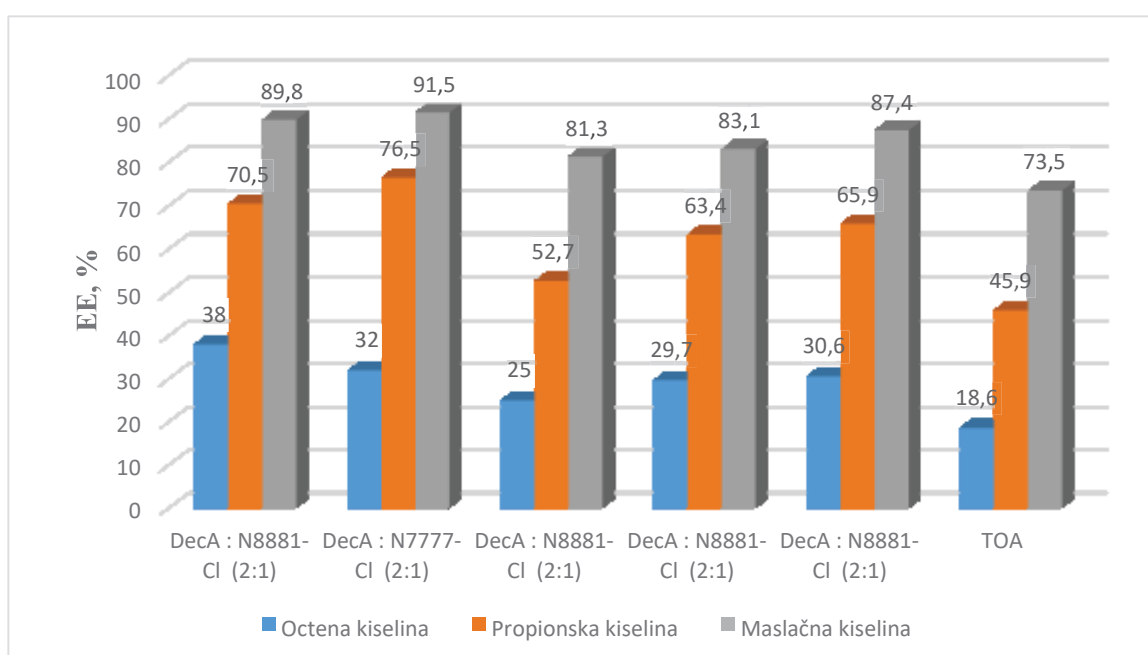
Djelotvornost ekstrakcije za HDES i TOA izračunata je pomoću formule:¹⁰

$$EE[\%] = \frac{c(VFA, 0) - c(VFA, 1)}{c(VFA, 0)} * 100\% \quad (2)$$

gdje su $c(VFA,0)$ i $c(VFA,1)$ koncentracije kiselina u vodenoj fazi prije, odnosno poslije ekstrakcije. Na slici 9. grafički su prikazane ostvarene djelotvornosti ekstrakcije za svako pripremljeno hidrofobno eutektičko otapalo te za TOA.

Najbolja djelotvornost ekstrakcije ostvaruje se kada se kao otapalo koristi DecA:N₈₈₈₁-Cl (2:1). Visoka djelotvornosti posljedica je dugačkog alkilnog lanca i asimetričnog kationa te je

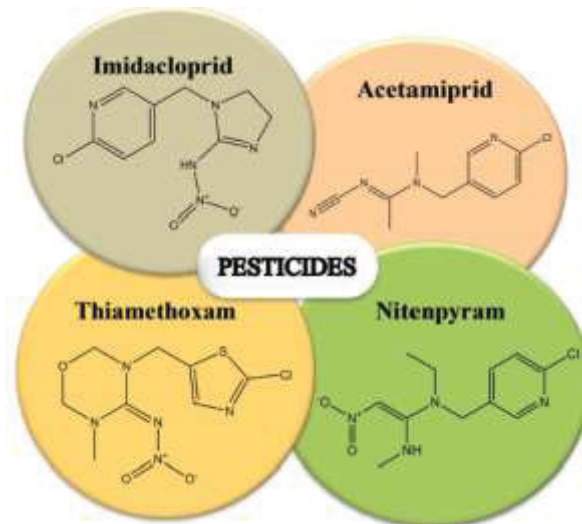
zato ovo otapalo ujedno i najhidrofobnije od svih pripremljenih otapala. Općenito, HDES su se pokazali bolji za izdvajanje lako hlapljivih masnih kiselina zato što svaka od komponenti koji čine otapalo može stvarati vodikove veze s kiselinom. Svako od otapala pokazuje bolju djelotvornost u odnosu na standardizirano sredstvo TOA (trioktilamin) koje se treutno koristi u ovakvim procesima. Osim toga, na slici 9. može se primjetiti da je DecA:N₇₇₇₇-Cl ostvario veću djelotvornost za ekstrakciju maslačne i propionske kiseline u odnosu na DecA:N₈₈₈₁-Cl. Razlog tomu je što je i nakon 90 minuta centrifugiranja HDES faza DecA:N₇₇₇₇-Cl i dalje bila mutna što može biti posljedica niske viznosti HDES-a koji sprječava prijenos tvari i faznu separaciju.



Slika 9. Prikaz i usporedba ostvarenih djelotvornosti ekstrakcije prilikom ekstrakcije VFA pomoću HDES, odnosno TOA

2.5.2. Razvoj i primjena HDES-a za ekstrakciju pesticida⁸

Pesticidi su kemijski proizvodi ili proizvodi biološkog podrijetla kojima je cilj suzbijanje štetnih organizama kako bi poboljšali poljoprivrednu proizvodnju te su većinom toksični. Kontinuiranom upotrebom pesticida oni se mogu akumulirati u podzemnim vodama i tako onečistiti vodu za ljudsku potrošnju. Prema Stockholmskoj konvenciji o postojećim organskim onečišćivačima koja je stupila na snagu 2004. godine, pesticidi su jedan od 12 najopasnijih stalnih onečišćivača. Najčešće korišteni pesticidi su na bazi neonikotinoida.



Slika 8. Kemijska struktura pesticida koji se žele ukloniti pomoću HDES-a⁸

2.5.2.1. Priprema DES za ekstrakciju pesticida⁸

Pripremljeno je trinaest hidrofobnih eutektičkih otapala (tablica 3.) u posudi za miješanje obloženoj staklom. U posudi je pomiješan DL-mentol (elektron akceptor) s octenom, levulinskom pirogrožšdanom, maslačnom, kaprionskom, kapilarnom, dekanskom i laurinskom kiselinom (elektron donori). Komponente otapala su miješane pri temperaturi 353,15 K i brzini okretanja 350 rpm sve dok nije postignuta homogena smjesa. Isti je postupak proveden za tetrabutilamonij-klorid (elektron akceptor) za sve navedene kiseline osim pirogroždane i maslačne kiseline koje nisu pomiješane s tetrabutilamonij-kloridom.. DL-mentol i tetrabutilamonij-klorid (N₄₄₄₄-Cl) su prije pripreme otapala prvo osušeni u vakuumskoj pumpi pri temperaturi 40 °C minimalno četiri dana. Karboksilne kiseline nisu dodatno pročišćivanje prije upotrebe.

Korištena su dva različita elektron akceptora vodikove veze, tetrabutilamonij-klorid je hidrofilna molekula dok je DL-mentol hidrofoban. Prilikom odabira elektron donora odabrane su karboksilne kiseline s kraćim lancem (octena kiselina), s duljim lancem (dekanske kiseline) i kiseline koje na glavnom lancu imaju supstituente, levulinska kiselina koja ima karbonilnu skupinu. Korištenjem dva različita HBA i različitim karboksilnim kiselinama kao HBD cilj je ispitati utjecaj svojstava HBA i HBD na djelotvornost ekstrakcije pesticida.

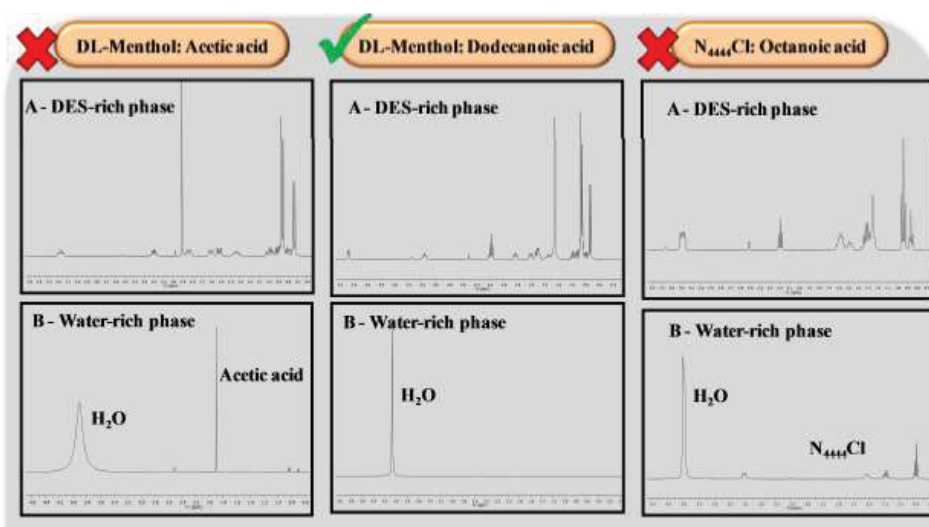
Tablica 3. Pripremljeni HDES za ekstrakciju pesticida⁸

HBA	HBD	Molarni omjer	HBA	HBD	Molarni omjer
DL-mentol	Octena kiselina	1:1	N ₄₄₄₄ -Cl	Octena kiselina	1:1
	Levulinska kiselina	1:1		Levulinska kiselina	1:2
	Pirogrođžana kiselina	1:2		Kaprnska kiselina	1:2
	Maslačna kiselina	1:1		Dekanska kiselina	1:2
	Kaprnska kiselina	1:1		Laurinska kiselina	1:2
	Dekanska kiselina	1:1			
	Laurinska kiselina	2:1			

Nakon 24 sata stajanja, dobile su se dvije faze, gornja faza s HDES-om i donja faza-voda. Budući da se odgovarajući rezultati nisu mogli dobiti s UV-Vis spektroskopijom, analiza faza ponovljena je metodom nuklearne magnetske rezonancije (¹H NMR) za tri otapala: DL-mentol:octena kiselina, DL-mentol dekanska kiselina i N₄₄₄₄Cl:kaprilna kiselina. Na slici 9. prikazani su dobiveni rezultati.

Na slici 9. za sustav DL-mentol:octena kiselina u fazi s vodom, može se primjetiti veliki pik koji predstavlja octenu kiselinu. Budući da je octena kiselina polarni spoj, tijekom miješanja došlo je do prijenosa octene kiseline iz otapala u vodu. Slično se dogodilo i kod otapala N₄₄₄₄-Cl:kapilarna kiselina. Kao što je već ranije spomenuto kvaterne amonijeve soli su polarni spojevi te ukoliko se sastoje od kraćih alkilnih lanaca izrazito su hidrofilne te se miješaju s vodom. Zbog toga je došlo do prijenosa tetrabutilamonij-klorida u vodu prilikom miješanja. Kao najbolje otapalo pokazalo se DL-mentol:laurinska kiselina. Jedino za taj sustav nije došlo do prijenosa HBD-a ili HBA-a. Osim toga, ni u jednom sustavu DL-mentol se nije pomiješao s vodom. Na temelju ovoga, može se zaključiti da je prilikom pripreme HDES za ekstrakciju tvari iz vode otapalo je najstabilnije ako su obje komponente od kojih se sastoji hidrofobne. U

suprotnom ako se otapalo sastoji od samo jedne hidrofobne i jedne hidrofilne komponente kao što je to kod: DL-mentol: octena kiselina (1:1), DL-mentol:levulinska kiselina (1:1), DL-mentol-prigroždana kiselina (1:2), DL-mentol:kapronska kiselina (1:2), N₄₄₄₄Cl:dekanska kiselina (1:2), N₄₄₄₄Cl:laurinska kiselina ili ako se otapalo sastoji od obje hidrofilne komponente (N₄₄₄₄Cl:octena kiselina (1:1) i N₄₄₄₄Cl:levulinska kiselina (1:1)) doći će do pucanja vodikovih veza koje djeluju između komponenata od kojih se sastoji eutektičko otapalo te ovisno o njihovoj topljivosti u vodi postojat će određeni prijenos HBD ili HDA u vodenu fazu.



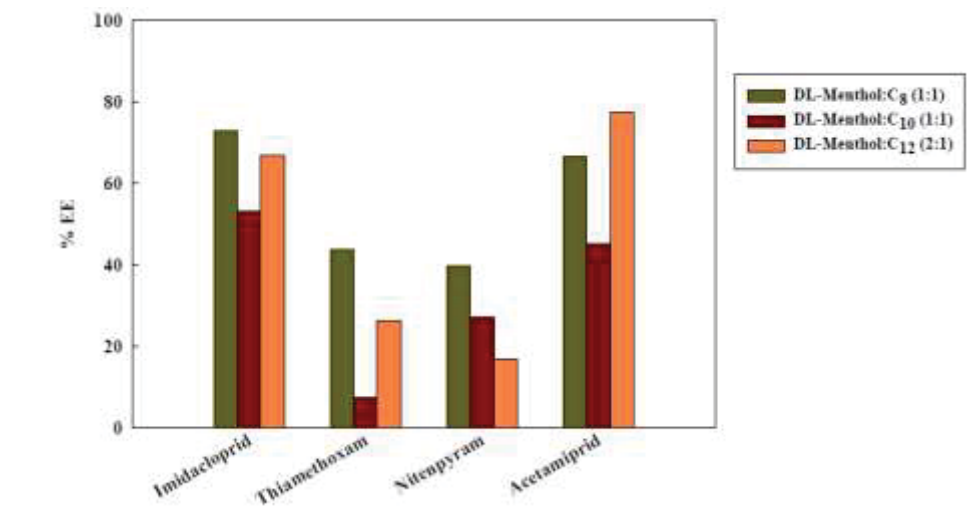
Slika 9. NMR analiza faze s eutektičkim otapalom i vodene faze nakon miješanja s vodom⁸

2.5.2.2. Postupak i rezultati ekstrakcije pesticida pomoću HDES-a⁸

Prethodno navedni HDES korišteni su za ekstrakciju pesticida iz vode u kojoj je koncentracija pesticida 0,025 g/L. pH pesticida u vodi je bio približno jednak 7 što znači da se pesticidi u vodi nalaze u protoniranom obliku. Prilikom ekstrakcije omjer HDES i vodene otopine pesticida je bio 1:1 zato što se pri tom omjeru postiže najbolji stupanj ekstrakcije. Otopina pesticida i HDES su snažno miješane četiri sata pri sobnoj temperaturi. Kako bi se osigurala potpuna raspodjela faza, otopine su ostavljene da odstoje 24 sata nakon ekstrakcije.

Na temelju rezultata ¹H NMR za ekstrakciju pesticida iz vode odabrana su tri hidrofobna eutektička otapala: DL-mentol: kaprilna kiselina, DL-mentol: oktanska kiselina i DL-mentol:laurinska kiselina. Osim što su hidrofobna, navedena otapala se sastoje od spojeva koji nisu štetni za okoliš. Već je ranije spomenuto da je DL-mentol elektron-donor, dok su različite karboksile kiseline elektron-akceptori. Istraženo je uklanjanje sljedećih pesticida: imidakloprid, acetamiprid, tiametoksam i nytenipram.

Djelotvornost ekstrakcije navedenih pesticida iz svakog eutektičkog otapala izračunat je pomoću formule (2) te su dobiveni rezultati prikazani grafički (Slika 10.)



Slika 10. Stupnjevi efikasnosti ekstrakcije pesticida s eutektičkim otapalima⁸

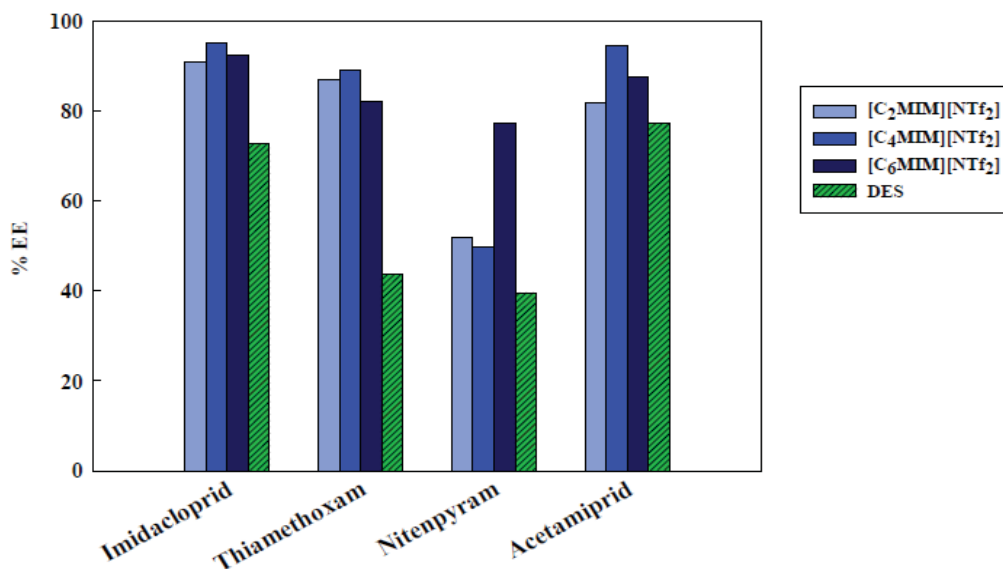
Iz slike 10. može se zaključiti da je najveća djelotvornost za sve primjenjene HDES-ove ostvarena za uklanjanje imidakloprida (EE≈80%), zatim slijedi acetamiprid (EE≈75%), tiametoksam (EE≈40%) te je najmanja djelotvornost ostvarena pri uklanjanju nitenpyrama (EE≈35%). Prema tome, zbog različite topljivosti svakog od pesticida u vodi dobivene djelotvornosti su različite. U ovom slučaju imidakloprid ima najmanju topljivost u vodi te djelotvornost ovisi isključivo o topljivosti pesticida u vodi te nije pronađena poveznica između povećanja hidrofobnosti eutektičkih otapala i djelotvornosti ekstrakcije.

Na slici 11. prikazane su ostvarene djelotvornosti ekstrakcije koristeći tri ionske kapljevine koje su hidrofobne i pomoću HDES. Kako ionske kapljevine korištene su:

- [C₂MIM] [NTf₂]: 1-etil-3-metil-imidazomium bis(trifluorometilsulfonil)imid
- [C₄MIM] [NTf₂]: 1-butil-3-metil-imidazomium bis(trifluorometilsulfonil)imid
- [C₆MIM] [NTf₂]: 1-heksil-3-metil-imidazomium bis(trifluorometilsulfonil)imid

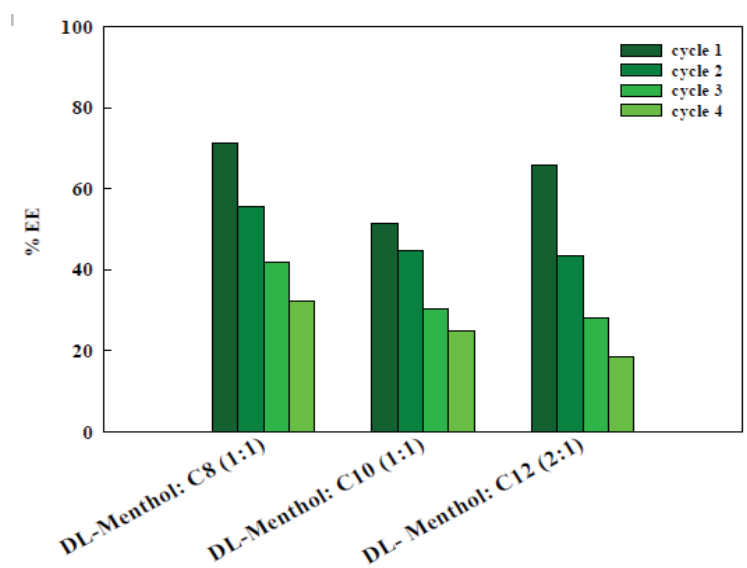
Pomoću ionskih kapljevina ostvarna je djelotvornost više od 90% za imidakloprid i acetamiprid, dok je tiametoksam približno 90%. Najmanja djelotvornost ostvarena je za nitenpiram te iznosi oko 79% za ionske kapljevine dok je za HDES približno 39%. Prema rezultatima za acetamiprid djelotvornosti HDES-a i djelotvornosti ionskih kapljevina su najbliže. Što znači da bi dodatnim usavršavanjem HDES-a u budućnosti bilo bi moguće postići gotovo jednaku djelotvornost kao i kod ionskih kapljevina. Osim što bi usavršavanjem

imali jednaku djelotvornost kao i ionske kapljevine, važno je naglasiti da HDES ima bolja svojstva: ekonomičniji, ekološki prihvatljiviji te ga je lakše sintetizirati



Slika 11. Usporedba ekstrakcijskih stupnjeva eutektičkih otapala i ionskih kapljevina⁸

Regeneracija eutektičkih otapala vrlo je važna zbog finansijskih ušteda prilikom proizvodnje i zaštite okoliša. Na slici 12. prikazana je ovisnost djelotvornosti imidakloprida za svaki od korištenih eutektičkih otapala. Upotrebom regeneriranog HDES-a djelotvornost ekstrakcije se u svakom sljedećem stupnju smanjivala pa je tako za DL-mentol:C₈ djelotvornost sa 75% u prvom stupnju pala na 33% u sljedećem stupnju. Iako eutektička otapala imaju brojne prednosti i dalje je potreban dodatni razvoj kako bi se uspješno mogla primjenjivati.



Slika 12. Djelotvornost eutektičkog otapala nakon regeneracije. Provedena su četiri stupnja regeneracije HDES-a⁸

2.5.3. Mikroekstrakcija sintetskih pigmenta iz napitaka pomoću HDES-a¹¹

Umjetna bojila se dodaju hrani kako bi bila privlačnija kupcima. Iako postoje pigmenti na prirodnoj bazi, ona nisu jednako postojana kao i umjetna. Prekomjerna konzumacija umjetnih bojila može imati štetan utjecaj na zdravlje ljudi. Mogu se pojaviti alergije, migrene dok neki od pigmenta imaju i kancerogena svojstva.

Sintetski pigmenti mogu se ukloniti pomoću eutektičkih otapala metodom LLME (eng. *liquid-liquid microextraction*) (Slika 13.) Mikroekstrakcija je ekstrakcijska tehnika gdje je volumen ekstrakcijske faze vrlo malen u odnosu na volumen uzorka te ekstrakcija analita nije velika. Mikroekstrakcija kapljevinom je vrlo popularna metoda ekstrakcije zbog jednostavnosti postupka, kratkog trajanja postupka i niska cijene ekstrakcije. Negativna strana mikroekstrakcije je što se koriste halogena otapala poput diklorometana, metil-klorida ili trikloretilena. Osim na bazi klora mogu se koristiti otapala na bazi drugih halogenih elemenata poput broma i joda. Takva otapala mogu biti opasna za ljudsko zdravlje i okoliš.

2.5.3.1. Priprema HDES za ekstrakciju sintetskih pigmenta¹¹

Hidrofobna eutektička otapala su pripremljena zagrijavanjem masnih kiselina i kvaternih amonijevih soli u tikvici od 50 mL. Masne kiseline i amonijeve soli su pomiješane u omjeru 1:2 te su pripremljena četiri različita HDES otapala (tablica 4.) Svaka tikvica je grijana u uljnoj kupelji pri temperaturi od 40 °C sve dok se nije dobila homogena prozirna kapljevinna. Pripremljeni HDES su zatim ohlađeni na sobnu temperaturu.

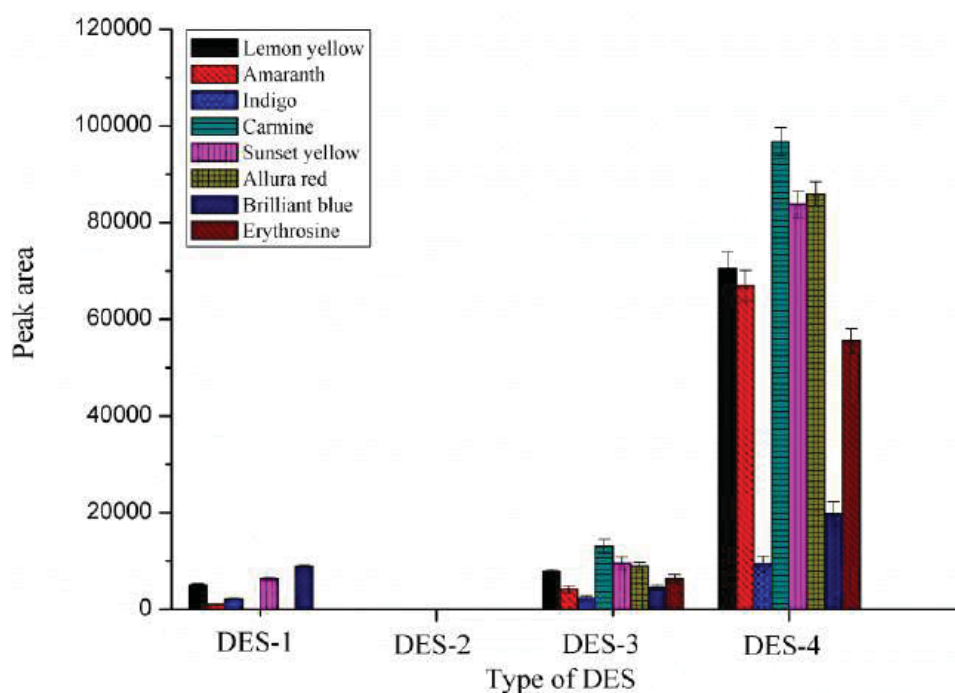
Tablica 4. Korištena niskotemperaturna eutektička otapala¹¹

Oznaka	Kvaterni amonijeva sol	Elektron-donor	Molarni odnos
DES-1	Tetraoktil-metilamonij klorid	Dekanska kiselina	1:2
DES-2	Tetraoktil-metilamonij klorid	Kaprilna kiselina	
DES-3	Tetrabutilamonij klorid	Dekanska kiselina	
DES-4	Tetrabutilamonij klorid	Kaprilna kiselina	

2.5.3.2. Rezultati ekstrakcije sintetskih pigmenata pomoću HDES¹¹

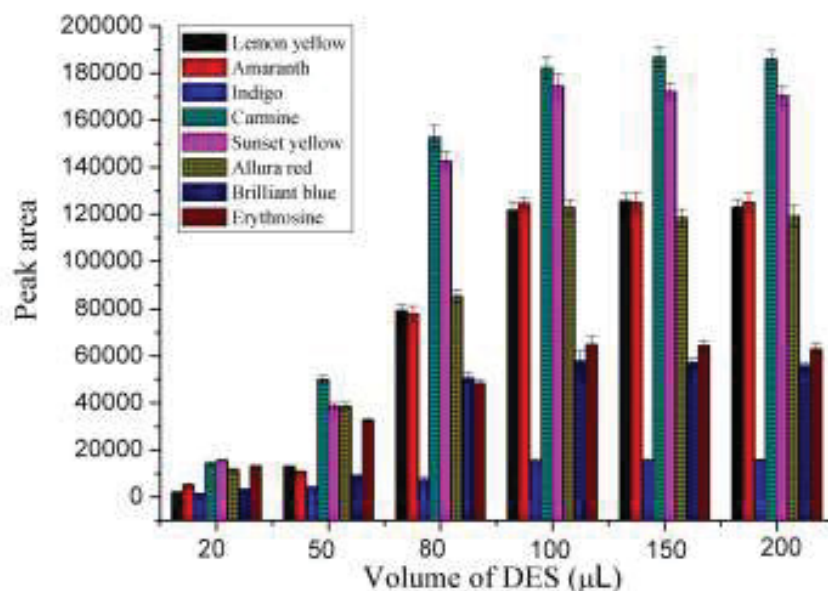
Prethodno navedena četiri HDES-a korištena su za ekstrakciju sintetskih pigmenata iz pića, metodom mikroekstrakcije. Cilj je izdvojiti sljedeće pigmente: *lemon yellow*, *amaranth*, *indigo*, *carmine*, *sunset yellow*, *allura red*, *brilliant blue*, *erythrosine*. Navedeni pigmenti se nalaze u ledenom čaju, gaziranim pićima, voćnim sokovima i probioticima. Osim što je cilj izdvojiti sintetske pigmente iz pića, umjesto halogenih otapala u metodi mikroekstrakcije se koriste "zelena" eutektička otapala. Nadalje, je ispitan utjecaj promjene uvjeta na djelotvornost ekstrakcije. Kromatografski je određena koncentracija pigmenta nakon postupka ekstrakcije za svako eutektičko otapalo pri valnim duljinama od 190 do 400 nm.

Iz slike 14. vidljivo je da je od pripremljenih eutektičkih otapala najbolje se pokazalo otapalo pod nazivom DES-4 jer je od svih otapala u njemu koncentracija pigmenata nakon procesa ekstrakcije najveća. U otapalu DES-2 nema pigmenata nakon procesa ekstrakcije, dok su u otapalima DES-1 i DES-3 koncentracije pigmenata zanemarivo male u usporedbi s onima kod otapala DES-4. Visoka djelotvornost ekstrakcije otapala DES-4 posljedica je manje viskoznosti i površinske napetosti otapala u odnosu na ostala tri. Što je viskoznost otapala manja, veća je difuzivnost te će djelotvornost ekstrakcije biti veća. Dalje je ispitan utjecaj promjene uvjeta: volumen DES-4, pH otopine i utjecaj dodatka natrijeva klorida vodi na ekstrakcijski stupanj DES-4.



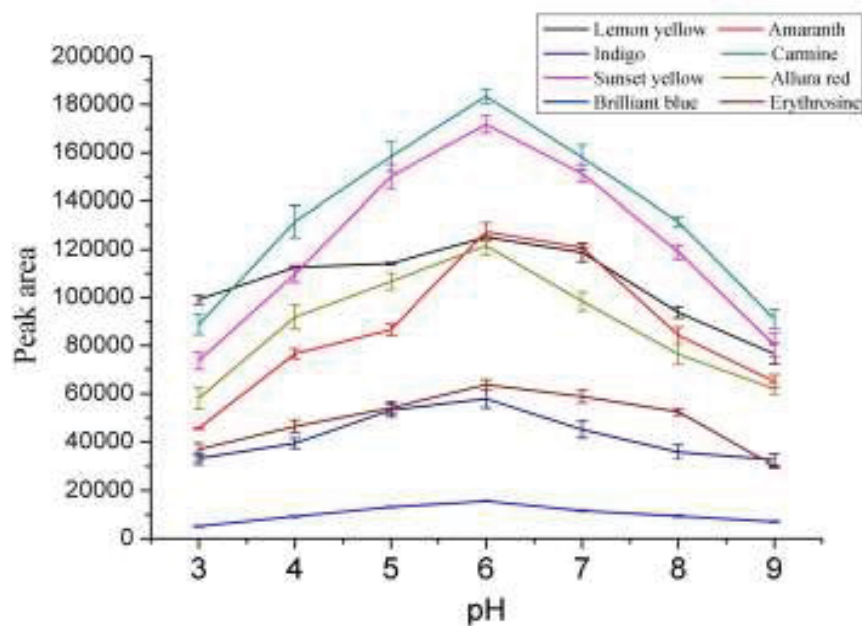
Slika 13. Djelotvornost svakog od HDES prilikom izdvajanja sintetskih pigmenata¹¹

Na slici 14.a prikazan je utjecaj različitih volumena DES-4 na djelotvornost ekstrakcije (20,50,80,100,150 i 200 μ L). Vidljivo je da je optimalni volumen DES-4 100 μ L. Veći volumeni od navedenog dovode do smanjenja ekstrakcijske djelotvornosti zbog efekta razrjeđenja. Sintetski pigmenti su topljivi u vodi te povećanjem volumena otopine dodatkom vode povećat će im se topljivost te se neće moći ekstrahirati.



Slika 13.a Utjecaj promjene volumena na efikasnost ekstrakcije¹¹

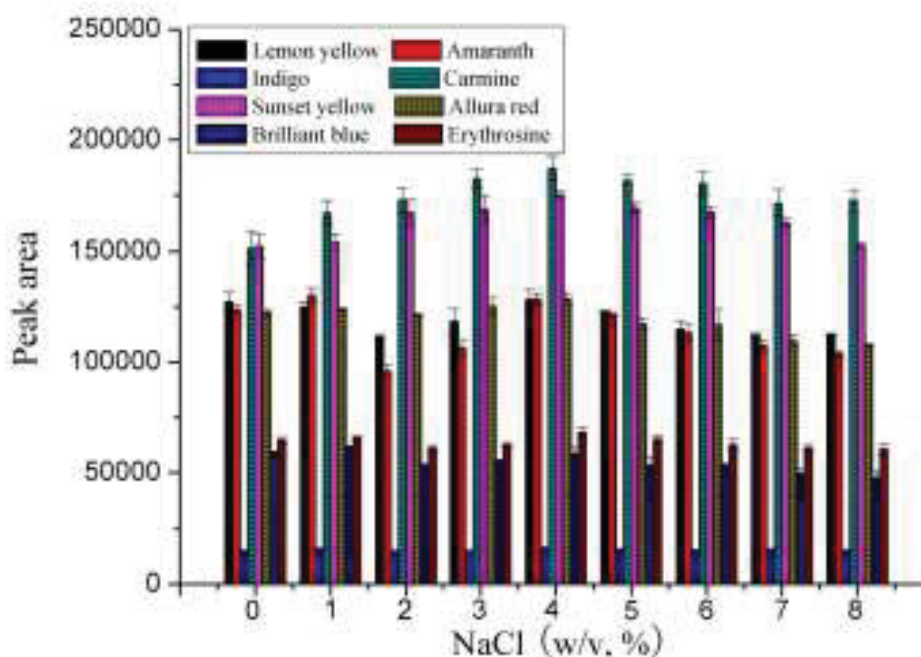
Ispitan je utjecaj promjene pH na djelotvornost procesa u rasponu pH 3-9. Pri vrijednostima pH \approx 6 ekstrahira se najviše pigmenta jer DES-4 jer je u tom području topljivost DES-4 najmanja. U kiselom i bazičnom području dolazi do disocijacije DES-4. Budući da i DES-4 i umjetna bojila disociraju u kiselom području, dolazi do interakcija između DES-4 i pigmentata te se smanjuje djelotvornost ekstrakcije.



Slika 13.b Utjecaj promjene pH na djelotvornost ekstrakcije¹¹

Dodatkom natrij-klorida u vodenu otopinu postiže se bolja separacija faza. Dodatkom soli smanjuje se topljivost pigmenata u vodi čime se olakšava ekstrakcija. Prevelika količina soli može dovesti do povećanja viskoznosti otopine zbog čega će difuzija pigmenata u eutektičku fazu može biti slabija.

Optimalna koncentracija NaCl je 4% .



Slika 14.c Utjecaj dodatka NaCl na djelotvornost ekstrakcije¹¹

2.5.4. Ekstrakcija artemisininina iz *Artemisia annua* lišća¹³

Gotovo polovica svjetske populacije je izložena riziku oboljevanja od malarije te je najveći broj oboljelih je u Africi. Važno je bolest uočiti na vrijeme i pravilno je liječiti. Najučinkovitiji lijekovi pokazali su se na bazi artemisininina te je zato Svjetska zdravstvena organizacija (eng. *World Health Organisation*, WHO) predložila da se lijekovi za malariju baziraju na artemisininu koji se dobiva iz *Artemisia annua* lišća (Slika 4) . Novi lijek bi trebao znatno smanjiti broj oboljelih od malarije.



Slika 15. *Artemisia annua*¹⁴

Izdvajanje artemisininina pomoću standardnih otapala procesom ekstrakcije je vrlo skupo. Artemisininin se vrlo dobro otapa u etanolu, kloroformu i acetonu. Koncentracije artemizina u *Artemisia annua* se kreću 0,001-1,4% te se konvencionalnim otapalima postiže djelotvornost ekstrakcije od 60%-80%.

Na Fakultetu za prerađivačku industriju, znanost i inženjerstvo u Kini dizajnirali su više od sto hidrofobnih eutektičkih otapala kojim su testirali ekstrakciju artemisininina iz *Artemisia annua* lišća. Na kraju su odabrali tri HDES te su ispitivali utjecaj ekstrakcijske metode i temperature na djelotvornost ekstrakcije.

2.5.4.1. Odabir odgovarajućeg HDES za ekstrakciju artemizina¹³

Metil-trioktilamonij klorid (N81Cl) je korišten u pripremi 13 hidrofobnih eutektičkih otapala. N81Cl je HBA, dok su 13 alkohola različitih duljina lanaca odabrani kao HBD. Svi pripremljeni HDES-i su prikazani u tablici 4. Pripremljeni HDES su prozirne kapljevine pri sobnoj temperaturi.

Tablica 4. HDES za izdvajanje artemizina

Oznaka	HBA	HBD	Molarni omjer
DES-1	N81C1	Etilen-glikol	1:2
DES-2		1-propanol	
DES-3		1,3-propandiol	
DES-4		Glicerol	
DES-5		1-butanol	
DES-6		1,2-butandiol	
DES-7		1-heksanol	
DES-8		1-oktanol	
DES-9		1-dekanol	
DES-10		1-dodekanol	
DES-11		1-tetradekanol	
DES-12		1-cikloheksanol	
DES-13		DL-mentol	

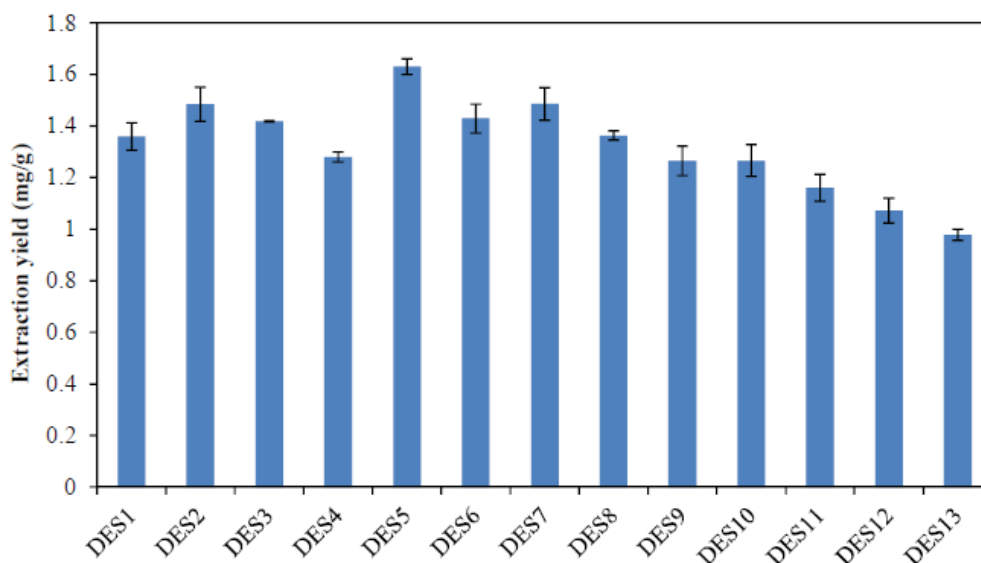
Kao i u prethodnim slučajevima na djelotvornost ekstrakcije utjecao je tip HBD-a. Broj hidroksilnih skupina i njihov položaj na alkilnom lancu utjecao je na količinu ekstrahiranog artemizina što se vidi na slici 16. Usporedbom mase ekstrahiranog artemizina za DES-2, DES-3 i DES-4 najmanje se artemizina ekstrahiralo s DES-4, dok je za DES-2 masa ekstrahiranog artemizina najveća. Od navedena 3 DES-a, HBD za DES-2 ima samo jednu hidroksilnu skupinu na alkoholnom lancu, dok DES-3 i DES-4 imaju dvije, odnosno tri hidroksilne skupine što znači da postoji poveznica između broja hidroksilnih skupina i mase ekstrahiranog artemizina.

Ukoliko je HBD alkohol s dvije hidroksilne skupine (DES-1, DES-3 i DES-6) djelotvornost ekstrakcije će rasti s porastom duljine alkoholnog lanca.

Djelotvornost ekstrakcije artemizina ovisit će i o broju supstituenata. Što je broj supstituenata na središnjem lancu veći (DES-13), djelotvornost ekstrakcije će biti manja (DES-12).

Odgovarajućim HBD može se utjecati na polarnost i viskoznost otapala. Pomoću otapala DES-2, DES-5 i DES-7 ekstrahirana je najveća masa artemizina zbog najmanje viskoznosti

tih otapala. Sva tri otapala je zajedničko što imaju HBD koji je primarni alkohol te su ta tri otapala odabrana za daljnju analizu.

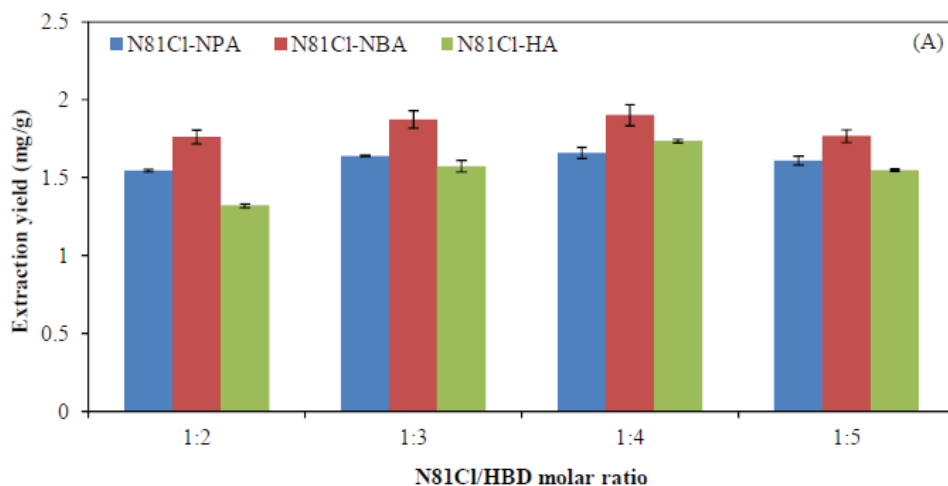


Slika 16. Masa ekstrahiranog artemizina za svaki od pripremljenih HDES

2.5.4.2. Optimizacija HDES za ekstrakciju artemizina¹³

Kako bi se oblikovao odgovarajući HDES za ekstrakciju artemizina ispitan je utjecaj promjene molarni omjera i promjena HBA za DES-2, DES-5 i DES-7.

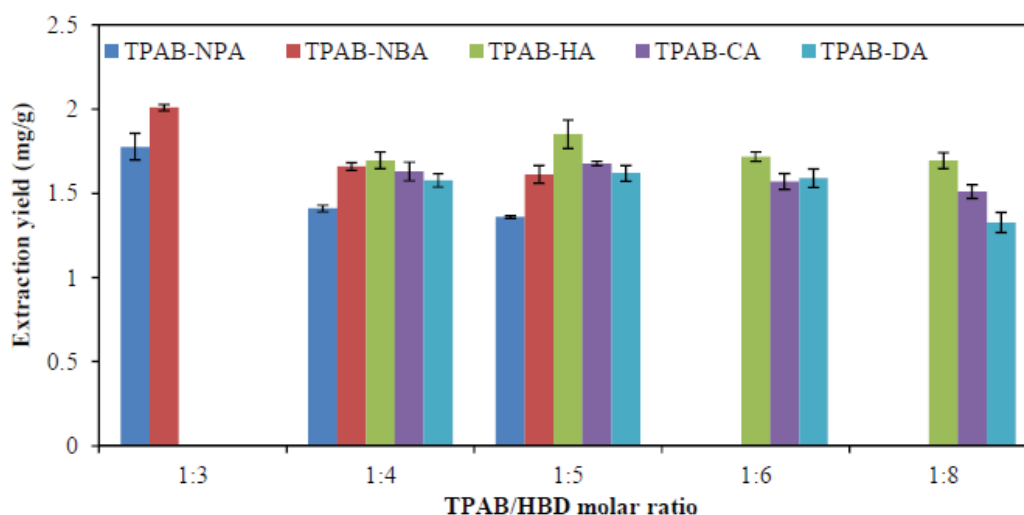
Na slici 16.a prikazan je utjecaj promjene molarnih omjera HBA:HBD na masu ekstrahiranog artemizina za DES-2, DES-5 i DES-7. Oznake na slici NPA: 1-propanol, HA:1-heksanol, NBA: 1-butanol



Slika 16.a Utjecaj promjene molarnih omjera HBA:HBD na masu ekstrahiranog artemizina za DES-2, DES-5 i DES-7. ¹³

Najveća masa ekstrahiranog artemizina se postiže pri omjeru N81Cl:HBA=1:4 za sva otapala. Razlog tomu je što se s porastom omjera N81Cl:HBA s 1:2 na 1:4 povećala koncentracija HBD što rezultira smanjenjem površinske napetosti i viskoznosti otapala (DES-2, DES-5 i DES-7) te to rezultira većom djelotvornosti ekstrakcije. Kada se molarni omjer N81Cl:HBD promijenio s 1:4 na 1:5 zbog velike koncentracije HBD u odnosu na N81Cl, smanjene su interakcije između HBA i HBD te između artemizina i kloridnog iona što je rezultiralo smanjenjem djelotvornosti ekstrakcije za sva otapala.

Osim HBD, na fizikalno-kemijska svojstva HDES može utjecati i tip HBA. HBA, N81Cl zamijenjen je s tetrapropilamonij-kloridom (TPAB) i tetrabutilamonij-bromidom (TBAB) te je ispitan utjecaj tipa HBA na djelotvornost ekstrakcije artemizina. Za TPAB i TBAB pripremljeno je 18 novih HDES-a te je ispitan utjecaj promjene molarnih omjera HBA i HBD na djelotvornost ekstrakcije kao i s prethodnim otapalima. Eutektičko otapalo TPAP-NBA (n-butanol) (1:3) je ostvarilo najveći stupanj ekstrakcije artemizina. (Slika 16.b.)

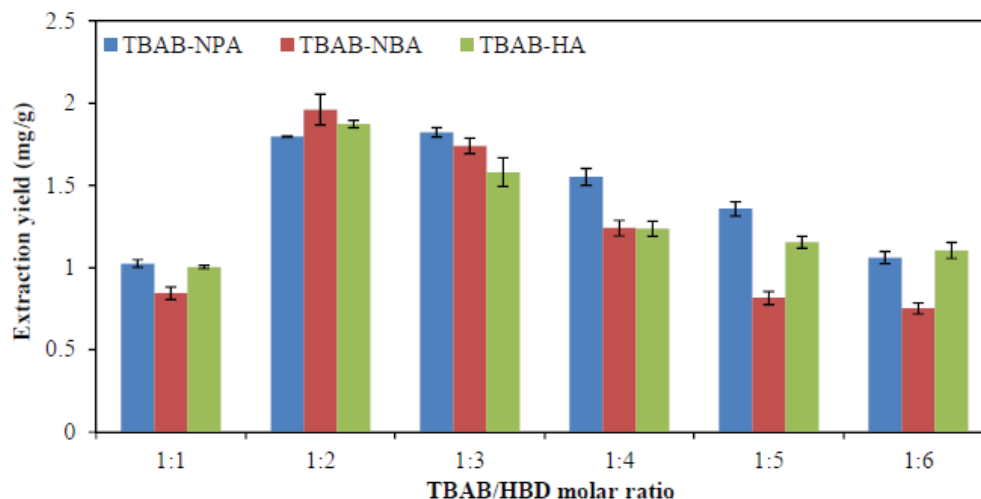


Slika 16.b. Utjecaj TPAB na djelotvornost ekstrakcije artemizina¹³

Oznake na slici NPA: 1-propanol, HA: 1-heksanol, CA: 1-oktanol i DA: 1-dekanol

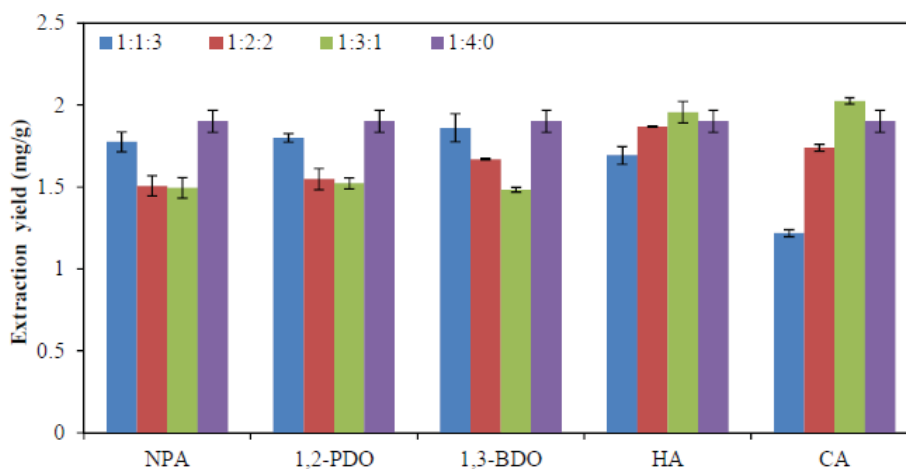
Prilikom korištenja TBAB kao HBA, pripremljeno je dodatnih 18 otapala te je najbolja djelotvornost ekstrakcije artemizina ostvari ako se koristi TBAB-NBA (1:2) (Slika 16.c) Na temelju rezultata prikazanih na slikama 16.b. i 16.c. može se zaključiti da bi TPAB i TBAB mogli zamijeniti N81Cl kao HBA u otapalima za ekstrakciju artemizina. Iako se pomoću TBAB-NBA (1:2) može ekstrahirati gotovo 2 mg artemizina, ono ipak nije korišteno prilikom oblikovanja odgovarajućeg HDES za ekstrakciju artemizina. Vrlo važno svojstvo svakog

HDES otapala je da se može promjenom komponenti dalje optimizirati, ali dodatkom novih komponenti, iskoristivost TBAB-NBA (1:2) ostaje ista što znači da mu se djelotvornost ne može poboljšati. Zato TBAB-NBA (1:2) nije korišten u daljnjim istraživanjima.



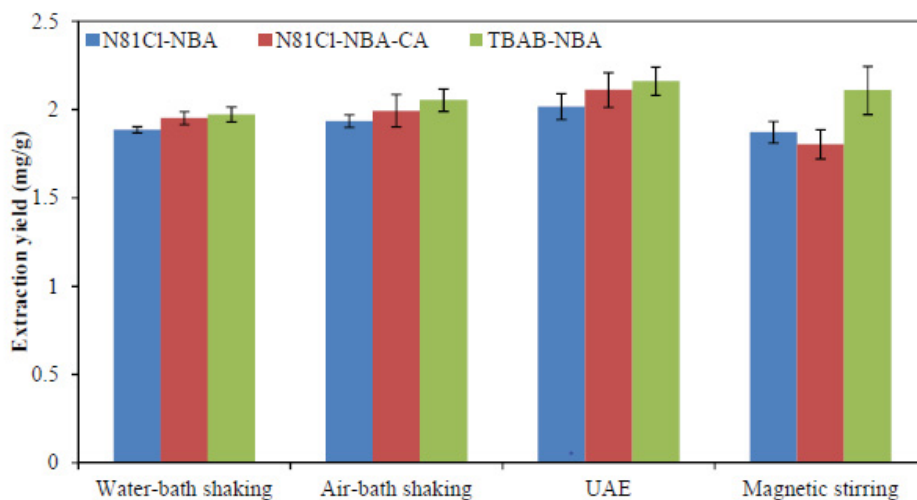
Slika 16.c Utjecaj TBAB na djelotvornost ekstrakcije artemizina¹³

Kako bi se povećao stupanj ekstrakcije znanstvenici su odlučili pripremiti tercijsarni HDES. Prilikom oblikovanja tercijsarnog HDES, korišteni su primarni alkoholi kao HBD jer se pomoću njih ostvaruje najbolja djelotvornost ekstrakcije kao što je već ranije spomenuto (Slika 16.) Na temelju toga pripremljen je tercijsarni HDES N81Cl-NBA-CA (1:3:1), gdje je N81Cl donor elektrona vodikovoj vezi, a NBA (n-butanol) i CA (1-oktanol) su akceptori elektrona u vodikovoj vezi. Najveća masa ekstrahiranog artemizina se ostvaruje pri omjeru 1:3:1 (Slika 16.d)

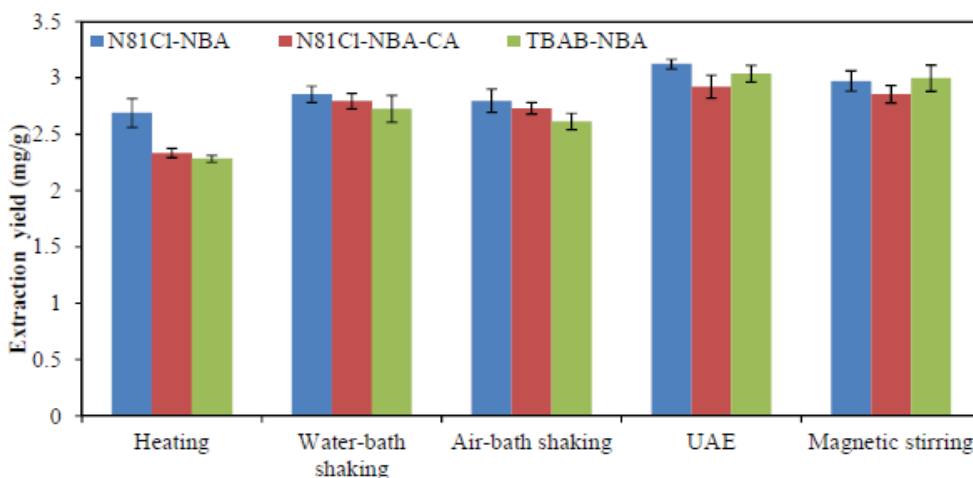


Slika 16.d Ovisnost mase ekstrahiranog artemizina o molarnom omjeru N81Cl-NBA-CA

Za daljnju analizu odabrana su tri hidrofobna eutektička otapala: N81Cl-NBA (1:4), TBAB-NBA (1:2) i N81Cl-NBA-CA (1:3:1). Navedena otapala su odabrana zbog velike djelotvornosti prilikom ekstrakcije artemizina (Slika 16.a;slika 16.b;slika 16.d)



Slika 17.a Ekstrakcija artemizina različitim metodama pri 30°C



Slika 17.b Ekstrakcija artemizina različitim metodama pri 60°C

Na slici 17.a je prikazano da neovisno koji je HDES korišten ne postoje velika odstupanja u masi ekstrahiranog artemizina. Najbolja ekstrakcijska metoda pri 30 °C se pokazala ekstrakcija pomoću ultrazvuka (UAE eng. *ultrasibucally assisted extraction*). je ekstrakcija na magnetsoj miješalici za sve HDES-ove.. Povećanjem temperature povećava se i masa ekstrahiranog artemizina. (Slika 17.b.) Ekstrakcija pomoću ultrazvuka i magnetskog miješala pokazale su se kao najbolje ekstrakcijske metode pri 60°C. Masa ekstrahiranog artemizina ekstrakcijom pomoću ultrazvuka, odnosno miješala približno je jednaka. Najlošija ekstrakcijska metoda pri 60°C je ekstrakcija pomoću zagrijavanja za sva otapala.

Nadalje je uspoređena masa ekstrahiranog artemizina pomoću N81Cl-NBA s masom dobivenom ekstrakcijom pomoću petroletera. Iako je petroleter toksičan i zapaljiv kemijski spoj on se danas koristi kao medij za ekstrakciju artemizina iz *A.annua* lišća. Ekstrakcija se provodila pri temperaturama 60-90°C masa ekstrahiranog artemizina je za N81Cl-NBA (1:4) $7,9936 \pm 0,0364$ mg/g, dok je s petroleterom ekstrahirano $6,1830 \pm 0,1956$ mg/g . Na temelju ovih rezultata može se doći do zaključka da je N81Cl-NBA (1:4) bolje sredstvo za ekstrakciju u odnosu na petroleter koji se trenutno koristi.



Slika 18. Primjena HDES za ekstrakciju artemisinina

4. ZAKLJUČAK

Hidrofobna niskotemperaturna eutektička otapala razvijena su tek 2015. godine. Iako su još uvijek nova generacija otapala, počela su se intenzivno istraživati kako bi zamijenili trenutno korištena otapala koja mogu biti štetna za ljude i okoliš. Fizikalna svojstva HDES-a ovisit će o tipu komponenti koje čine to otapalo te o omjeru komponenti od kojih se sastoji otapalo što se može primjetiti iz opisa pripreme otapala.

U ovom radu navedeni su primjeri primjene HDES-a za ekstrakciju lako hlapljivih masnih kiselina, pesticida, sintetskih pigmenata i artemizina. Može se zaključiti da HDES može poslužiti kao ekološki prihvatljivija opcija za ekstrakciju lako hlapljivih masnih kiselina, sintetskih pigmenata i artemizina u odnosu na trenutno korištena otapala. S druge strane, iako su ekstrakcijom pesticida pomoću HDES-a postignute visoke djelotvornosti ekstrakcije, niti jedan od navedenih HDES-a nije poslužio kao dovoljno dobra opcija za ekstrakciju. To se može najbolje uočiti usporedbom ostvarenih djelotvornosti ekstrakcije pesticida pomoću HDES-a u odnosu na onom ostvarenom pomoću IL. Djelotvornost ekstrakcije pesticida ostvarena pomoću HDES-a manje je u odnosu na IL. Stoga, bi bilo potrebno proširiti istraživanja i na druge verzije HDES-a ili bi se postojeći HDES-i trebali dodatno optimizirati. Zaključno se može reći da HDES ima široku primjenu, bez obzira što su relativno nova otapala. Može se pretpostaviti da će se njihova primjena i dalje širiti zbog njihovih izuzetnih svojstava.

5. POPIS SIMBOLA

$E\eta$	aktivacijska energija viskoznog toka [J/mol]
EE	djelotvornost ekstrakcije [%]
ρ	gustoća [kg/m ³]
c	koncentracija [mol/L]
η_0	konstanta
$w(\text{vode})$	maseni udio vode [ppm]
R	opća plinska konstanta [J/mol·K]
T	temperatura [°C]
T_m	temperatura tališta [°C]
T_d	temperatura razgradnje [°C]
η	viskoznost [mPa·s]

6. LITERATURA

1. EPA, Basics of green chemistry. *EPA United States Environmental Protection Agency*. Preuzeto s <https://www.epa.gov/greenchemistry/basics-green-chemistry> (15.9.2019.)
2. Smith, L. E., Abbott, P. A., Ryder, S. K. (2014). Deep eutectic solvents (DESs) and their applications. *Chemical Reviews*, 114, 11060 – 11082.
3. Liu, Y., Brent Friesen, J., McAlpine, B. J., Lankin, C. D., Chen, S. & Pauli, F. G. (2018). Natural deep eutectic solvents: properties, applications, and perspectives. *Journal of Natural Products*, Vol. 81. 679 – 690.
4. Cunha, S. C. & Fernandes, J. (2018). Extraction techniques with deep eutectic solvents. *Trends in Analytical Chemistry*. 1 – 37.
5. Xiang G., Changdong G., Xiuli W., Jiangping T. (2017). *Deep eutectic solvents (DESs)-derived advanced functional materials for energy and environmental applications: challenges, opportunities, and future vision*. *Journal of Materials Chemistry A*, 1-21.
6. Tang, B., Zhang, H. & Ho Row, K. (2014). Application of deep eutectic solvents in the extraction and separation of target compounds from various samples. *Journal of Separation Science*, Vol. 38, (6), 1053 – 1064.
4. Cunha, S. C. & Fernandes, J. (2018). Extraction techniques with deep eutectic solvents. *Trends in Analytical Chemistry*. 1 – 37.
7. Van Osch, J. G. P. D., Dietz, H. J. T. C., Van Spronsen, J., Gallucci, F., Van Sint Annaland, M., Tuinier, R. & Kroon, C. M. (2019). A search for hydrophobic deep eutectic solvents based on natural components. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*. 1 – 39.
7. Mark, Burgin (2016-10-27). *Theory Of Knowledge: Structures And Processes*

8. Florindo, C., Branco, L. C. & Marrucho, I. M. (2017). Development of hydrophobic deep eutectic solvents for extraction of pesticides from aqueous environments. *Fluid Phase Equilibria*. 1 – 25.
9. Anderson, G.K. and Yang G., (1992). *Water Environment Research*, 53-59
10. Van Osch, J. G. P. D., Zubeir, F. L., Van den Bruinhorst, A., Rocha, A. A. M. & Kroon, C. M. (2015). Hydrophobic deep eutectic solvents as water – immiscible extractants. *Green Chemistry*, vol. 17. *The Royal Society of Chemistry*. 4518 – 4521.
11. Zhu, S., Zhou, J. & Jia, H. (2017). Liquid-liquid microextraction of synthetic pigments in beverages using a hydrophobic deep eutectic solvents. *Food Chemistry*. 1 – 17
12. C.ao, J., Yang, M., Cao, F., Wang, J. & Su, E. (2017). Well-designed hydrophobic deep eutectic solvents as green and efficient media for the extraction of artemisinin from *Artemisia annua* leaves. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*. 1 – 32.
13. Preuzeto sa: <https://redmoonherbs.com/products/sweet-annie-artemisia-annua> (15.9.2019.)