

# Analiza difuzivnosti dvofaznih sustava voda - eutektičko otapalo u mikrokanalu

---

Jukić, Marina

Master's thesis / Diplomski rad

2018

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:149:868445>

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

Download date / Datum preuzimanja: **2024-09-18**



Repository / Repozitorij:

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



SVEUČILIŠTE U ZAGREBU  
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE  
SVEUČILIŠNI DIPLOMSKI STUDIJ

MARINA JUKIĆ

DIPLOMSKI RAD

Zagreb, listopad 2018.

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU  
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE  
SVEUČILIŠNI DIPLOMSKI STUDIJ

MARINA JUKIĆ

**ANALIZA DIFUZIVNOSTI DVOFAZNIH SUSTAVA  
VODA – EUTEKTIČKO OTAPALO U MIKROKANALU**

DIPLOMSKI RAD

Voditelj rada: prof. dr. sc. Bruno Zelić

Članovi ispitnog povjerenstva:

prof. dr. sc. Bruno Zelić

prof. dr. sc. Jasna Prlić Kardum

doc. dr. sc. Ana Jurinjak Tušek

Zagreb, listopad 2018.

*Zahvaljujem se svome mentoru, prof. dr. sc. Bruni Zeliću, na njegovom stručnom vodstvu, konstruktivnim savjetima i utrošenom vremenu za izradu ovog rada.*

*Neizmjereno sam zahvalna doc. dr. sc. Ani Jurinjak Tušek za svo uloženo vrijeme, trud, strpljenje i nezamjenjivu pomoć prilikom izrade rada.*

*Hvala i asistentici Ivani Živković, mag. ing. cheming. za pomoć prilikom izrade eksperimentalnog dijela rada i ugodnu radnu atmosferu.*

*Posebnu zahvalu želim uputiti roditeljima i braći bez kojih ovo školovanje niti ne bi bilo moguće te svim mojim prijateljima i kolegama za razumijevanje i pruženu pomoć svih ovih godina.*

## SAŽETAK

Mikroreaktori su umanjeni reaktorski sustavi karakterističnih dimenzija mikrokanala manjih od 500  $\mu\text{m}$ . U odnosu na konvencionalne reaktore, imaju znatno veći omjer specifične površine i volumena, zbog čega je u njima prijenos tvari i topline znatno intenzivniji. Zbog činjenice da je potrebna znatno manja količina kemikalija za provođenje procesa u mikroreaktorima i zbog bolje mogućnosti kontrole radnih uvjeta, korištenjem ovih uređaja smanjuje se i količina otpada. Pozitivan utjecaj na okoliš imaju i eutektička otapala koja su prepoznata kao *zelena* otapala zahvaljujući svojstvima poput biorazgradivosti, smanjene toksičnosti te jednostavnosti pripreve i pročišćavanja.

U ovom je radu provedena analiza difuzivnosti dvofaznog sustava voda-eutektičko otapalo u dva mikroreaktora istog tipa, ali različitih dimenzija mikrokanala (250  $\mu\text{m}$ , 500  $\mu\text{m}$ ) i unutarnjih volumena ( $V = 4,13 \mu\text{L}$ , 8,30  $\mu\text{L}$ ). Sintetizirana su eutektička otapala kolin klorid:glicerol i kolin klorid:glukoza s različitim udjelima vode (30%, 50 %, 80 %) te su im određena gustoća, viskoznost i površinska napetost. Voda obojena bojilom i eutektičko otapalo su odvojeno uvedeni u mikroreaktor pri različitim ukupnim protocima ( $Q = 1 - 200 \mu\text{L}/\text{min}$ ), odnosno različitim vremenima zadržavanja. U svrhu analize profila strujanja određene su bezdimenzijske značajke (Reynoldsova značajka i kapilarni broj). Eksperimentalno je određena relativna koncentracija bojila te uspoređena s matematičkim modelom riješenim jednostavnom numeričkom aproksimacijom za rješavanje sustava parcijalnih diferencijalnih jednadžbi koje opisuju proces difuzije u dvofaznom sustavu voda-eutektičko otapalo.

Ključne riječi: mikroreaktor, ionske kapljevine, eutektička otapala, difuzija

## ABSTRACT

Microreactors are miniaturized reaction systems with characteristic dimensions of microchannels of less than 500  $\mu\text{m}$ . In comparison to the conventional reactors, microreactors have a significantly greater specific surface to volume ratio, which is the reason for more intensive mass and heat transfer. Smaller amount of chemicals required for carrying out the process and improved control of work conditions cause reduction of waste. Furthermore, positive influence on environment have deep eutectic solvents, also recognized as *green* solvents, due to properties such as biodegradability, reduced toxicity and simplicity of preparation and purification.

In this thesis the analysis of the diffusion of two-phase water-eutectic solvent diffusion was performed in two microreactors with the same configuration, but different microchannel width (250  $\mu\text{m}$ , 500  $\mu\text{m}$ ) and volume (4,13  $\mu\text{L}$ , 8,30  $\mu\text{L}$ ). Deep eutectic solvents choline chloride:glycerol and choline chloride:glucose with different water content (30 %, 50 %, 80 %) were synthesized and their density, viscosity and surface tension were determined. Dyed water and the deep eutectic solvent were separately introduced into the microreactor at different total flow rates ( $Q = 1 - 200 \mu\text{L}/\text{min}$ ), i.e. different retention times. Dimensionless numbers (Reynolds and Capillary number) were determined for the flow profile analysis. Relative concentration of the dye was experimentally measured and compared to the mathematical model solved by a simple numerical approximation for solving system of partial differential equation describing the diffusion process in the two-phase water-deep eutectic solvent system.

Key words: microreactor, ionic liquids, deep eutectic solvents, diffusion

## Sadržaj

1. UVOD.....	1
2. TEORIJSKI DIO .....	2
2.1 MIKROSTRUKTURIRANI UREĐAJI.....	2
2.1.1 Struktura i izvedba mikroreaktora .....	3
2.1.2 Primjena mikroreaktora .....	5
2.1.3 Strujanje u mikrokanalu u sustavu kapljevina-kapljevina.....	5
2.1.4 Difuzija u mikrokanalu .....	7
2.2 IONSKE KAPLJEVINE .....	8
2.3 EUTEKTIČKA OTAPALA .....	9
2.3.1 Priprava eutektičkih otapala .....	11
2.3.2 Fizikalna svojstva eutektičkih otapala.....	11
2.4. Primjena ionskih kapljevina i eutektičkih otapala u mikroreaktorima .....	13
3. EKSPERIMENTALNI DIO .....	14
3.1 MATERIJALI.....	14
3.1.1 Kemikalije .....	14
3.1.2 Instrumenti.....	14
3.1.3 Priprava eutektičkih otapala .....	15
3.1.4 Karakterizacija eutektičkih otapala .....	15
3.2 APARATURA.....	17
3.2.1 Mikrostrukturirani sustav .....	17
3.2.2 Spektrofotometar .....	18
3.2.3 Wolfram Mathematica.....	19
3.3 MATEMATIČKI MODEL PRIJENOSA TVARI U MIKROKANALU .....	19
4. REZULTATI I RASPRAVA .....	23
4.1 KARAKTERIZACIJA EUTEKTIČKIH OTAPALA .....	23
4.2 ANALIZA PROFILA STRUJANJA.....	24

4.3 PRIJENOS TVARI U SUSTAVU VODA-EUTEKTIČKO OTAPALO .....	44
5. ZAKLJUČAK.....	51
6. LITERATURA .....	52
7. PRILOZI.....	55
7.1 POPIS SIMBOLA .....	55
7.2 ISPIS PROGRAMA IZ <i>Wolfram Mathematica 7.0</i> .....	56
8. ŽIVOTOPIS .....	57



## 1. UVOD

U posljednje vrijeme korištenje mikrostrukturiranih uređaja i istraživanja na tom području su u stalnom porastu. Veliki se napori ulažu u dizajniranje i izradu mikroreaktorskih sustava koji ostvaruju znatne ekonomske uštede i omogućuju jednostavno optimiranje procesa prilikom proizvodnje finih kemikalija. Može se slobodno reći da se u skoroj budućnosti uz primjenu mikroreaktorskih sustava očekuje znatno poboljšanje i učinkovitost sinteza u svakom kemijskom, biokemijskom i farmaceutskom laboratoriju. Ispitivanje optimalnih uvjeta za provođenje određenih reakcija u mikroreaktorima je uvelike pojednostavljeno zahvaljujući jednostavnom i brzom mijenjanju procesnih parametara, kao što su temperatura, tlak, omjer reaktanata, brzina protoka i sl. Iznimna prednost mikroreaktorskih sustava je jednostavan prijenos procesa u pilot i proizvodna postrojenja, tzv. *numbering-up* koji osigurava uvećanje procesa bez utjecaja na učinkovitost prijenosa tvari i topline.

U kemijskoj industriji i kemijskim laboratorijima, organska se otapala koriste za razne sinteze, separacijske procese, kao medij u kojem se odvija kemijska reakcija te kao otapalo. Većina organskih otapala su lako hlapljiva, stoga i otrovna, zapaljiva i eksplozivna. Sve veće pridavanje pozornosti zaštiti okoliša i očuvanju ljudskog zdravlja, utjecalo je i na razvoj novih, manje hlapljivih i manje toksičnih otapala. Ionske kapljevine su organske soli koje se sastoje od organskog kationa i anorganskog aniona. Zbog niskog tališta i mogućnosti kombiniranja kationa i aniona, odnosno dizajniranja fizikalnih i kemijskih svojstava pojavio se širok raspon primjena ionskih kapljevina. Navedene odlike ipak nisu uspjele zadovoljiti stroge ekološke zahtjeve jer se pokazalo da je većina ionskih kapljevina toksična i nije biorazgradiva. Kao alternativa ionskim kapljevinama, došlo je do razvoja nove generacije otapala pod nazivom eutektička otapala. U odnosu na ionske kapljevine prednosti eutektičkih otapala su jednostavna sinteza, biorazgradivost i niska cijena te mogućnost pripreme korištenjem primarnih metabolita.

U ovom radu ispitan je utjecaj različitog ukupnog protoka kapljevina na profil strujanja i na difuziju u mikroreaktoru za dvofazni sustav voda-eutektičko otapalo. Postavljeni matematički model koji opisuje difuziju u dvokomponentnom sustavu voda-eutektičko otapalo je uspoređen s eksperimentalnim podacima. Simulacija matematičkog modela procesa provedena je u programskom paketu *Wolfram Mathematica 7.0*.

## 2. TEORIJSKI DIO

### 2.1 MIKROSTRUKTURIRANI UREĐAJI

Mikroreaktori su umanjeni reaktorski sustavi proizvedeni, barem djelomično, metodama mikrotehnologije i preciznog inženjerstva [1], a čija je karakteristična unutarnja struktura u obliku mikrokanala veličina manjih od 500  $\mu\text{m}$ . Prema dimenziji unutarnjih strukturnih jedinica, mikrostrukturirani uređaji se mogu podijeliti na nanoreaktore (1 do 100 nm), mikroreaktore (10 do 500  $\mu\text{m}$ ) i milireaktore (500  $\mu\text{m}$  do 1 mm) [2].

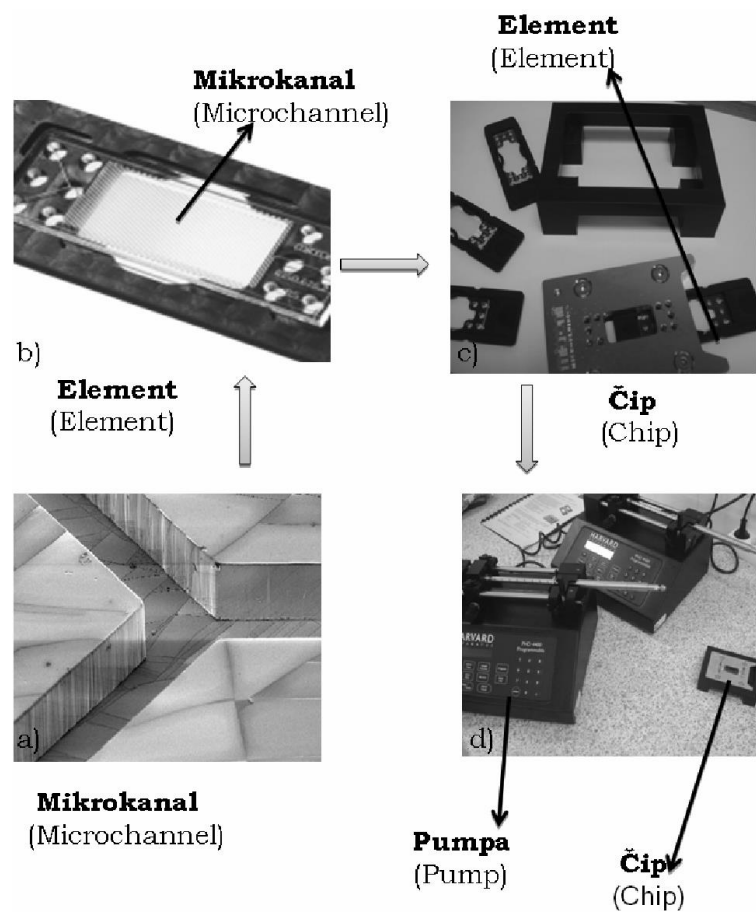
Postoji nekoliko glavnih razlika koje se mogu izdvojiti uspoređujući mikroskopske sustave s konvencionalnim makroskopskim:

- strujanje u mikrokanalima je uglavnom laminarno, dok je u makroskopskim sustavima moguće i turbulentno,
- kratak difuzijski put omogućuje uspješno provođenje reakcija kod kojih su prijenos tvari i topline ograničavajući čimbenici,
- mikroreaktori imaju znatno veći omjer specifične površine i volumena nego konvencionalni reaktori što utječe na bolji prijenos tvari i topline. Vrijednost omjera specifične površine i volumena mikroreaktora varira od 10.000 do 50.000  $\text{m}^2/\text{m}^3$  [3]. Za usporedbu u konvencionalnim reaktorima je taj omjer oko 100  $\text{m}^2/\text{m}^3$  te rijetko prelazi 1.000  $\text{m}^2/\text{m}^3$  [4] i
- površina mikrokanala, odnosno njihova stijenka ima veći utjecaj na strujanje nego kod makroskopskih reaktora [5, 6].

Male dimenzije mikroreaktora rezultirale su jednostavnijom kontrolom temperature, tlaka, brzine protoka i vremena zadržavanja tijekom provedbe reakcije. Osim toga mikroreaktori zauzimaju manje prostora, za provođenje procesa potrebne su manje količine reaktanata i katalizatora, te manje energije, a samim tim smanjene su i količine otpadnih procesnih struja. Eksplozije reakcijskih sustava s opasnim tvarima u mikroreaktorima dovode samo do beznačajnih tehničkih problema ili minimalnog ispuštanja kemikalija za razliku od eksplozija i ispuštanja u reaktorima standardnog volumena. Smanjena količina kemikalija ne samo da je prednost zbog sigurnosti procesa već igra i važnu ulogu u laboratorijskim istraživanjima te tijekom uvećanja procesa na pilot postrojenja ili velike proizvodnje. Iz tih razloga, manja količina proizvedena u mikroreaktoru može biti povoljnija od većih količina produkta u makroskopskim reaktorima [7].

### 2.1.1 Struktura i izvedba mikroreaktora

Mikrokanali kružnog ili pravokutnog poprečnog presjeka se raznim tehnikama urezuju u pravokutne pločice te čine element mikroreaktora. Najčešće su paralelni i poredani u nizu jedan do drugoga. Spajanje i razdvajanje tokova na ulazu i izlazu elementa mikroreaktora je omogućeno tzv. "Y" i "T"-spojnicama. Stabilnost sustava te jednostavnije i sigurnije spajanje elementa mikroreaktora s pumpama za dovod fluida i detektorima se ostvaruje ugrađivanjem elementa u kućište što se često naziva i mikroreaktorski čip [6].



Slika 2.1 Osnovne strukturne jedinice mikroreaktora [6]

Na procese koji se provode u mikroreaktoru te na oblike strujanja fluida u mikrokanalima uvelike utječu tehnika urezivanja mikrokanala i materijal u koji se urezuju. Ova dva čimbenika su izrazito važna jer definiraju površinu kanala, odnosno njihovu hrapavost koja onda direktno utječe na vrstu strujanja fluida te prijenos tvari i energije. Odabir materijala za izradu mikroreaktora ovisi ponajprije o kemijskoj kompatibilnosti s reagensom i otapalom, a potom i o karakteristikama fluida, temperaturi, tlaku, vodljivosti, toplinskom kapacitetu i ostalim veličinama koje utječu na provođenje procesa. Najčešće upotrebljavani

materijal za izradu mikroreaktora je staklo zbog svoje kemijske inertnosti i mogućnosti vizualne kontrole kanala, a zbog propusnosti svjetlosti pogodno je i za fotokemijske reakcije. Ostali materijali pogodni za izradu mikroreaktora su keramika, nehrđajući čelik, metali te razni polimerni materijali kao što su poli(metil-metakrilat) (PMMA), poli(tetrafluoretilen) (PTFA), polikarbonat (PC), poli(dimetilsiloksan) (PDMS), silikoni i drugi [2, 8].

Ovisno o odabranom materijalu i njegovim svojstvima, bira se pogodan postupak izrade mikrokanala, a najčešće korišteni su mokro i suho jetkanje, injekcijsko prešanje, litografija, pjeskarenje, vruće utiskivanje, strojna obrada i aditivna proizvodnja [2].

Osobita prednost mikroreaktorskih sustava je uvećanje mjerila procesa od istraživanja i razvoja do pilot i proizvodnog postrojenja u relativno kratkom vremenskom periodu. Vrijeme potrebno za izgradnju postrojenja je skraćeno paralelnim spajanjem više mikroreaktora u jednu cjelinu, tzv. „*numbering-up*“. Za razliku od godina potrebnih za razvoj i izgradnju klasičnog postrojenja („*scale-up*“), mikroreaktorsko postrojenje je moguće načiniti već za godinu dana. Osim toga, ovim je procesom moguće očuvati prostor i energiju te povećati kvalitetu proizvoda [9].

U posljednje vrijeme razvijeni su mikroelementi kao što su miješalice, filtri, kolone za razdvajanje, reaktori, i sl. sa sposobnošću predobrade uzorka, provedbe kemijske reakcije ili razdvajanja različitih komponenti u uzorku. Mogućnost povezivanja takvih komponenti u jedan umanjeni sustav dovodi do jednostavnijeg prikupljanja podataka i njihove analize. Takvi mikrosustavi koji sadrže sve elemente potrebne za određenu analizu se nazivaju  $\mu$ TAS (engl. *Micro Total Analysis Systems*). Takav sustav se sastoji od četiri glavna podsustava: jedinica za uzorkovanje, mikroreaktor za protok fluida, detektor te sustava za elektroničku obradu podataka. Očekuje se da će ovi sustavi imati brojne primjene. Primjerice, u analitici za analize injektiranjem u protok gdje bi se značajno smanjila upotreba kemikalija i nastajanje otpada. Zatim kao samostalni instrument za mjerenja u okolišu s prednošću niske potrošnje energije te dužeg samostalnog rada s baterijom. Na biomedicinskom području moguća je upotreba za praćenje krvožilnog sustava, a najviše istraživanja je usmjereno na praćenje i analizu DNA. Mala težina, veličina i niska potrošnja energije su ključne prednosti ovih sustava zbog kojih se očekuje njihova sve veća primjena i u istraživanjima svemira [10].

### 2.1.2 Primjena mikroreaktora

Osim u jednofaznim plinskim ili kapljevitim sustavima, reakcije u mikroreaktoru je moguće provoditi i u heterogenim sustavima. Heterogeni sustavi podrazumijevaju dvofazne sustave krutina-kapljevina, kapljevina-plin i kapljevina-kapljevina te trofazne sustave plin-kapljevina-krutina, plin-plin-krutina i plin-kapljevina-kapljevina.

U dvofaznom sustavu krutina-kapljevina ne mogu se provoditi reakcije u kojima je čvrsta tvar reaktant, međuprodukt ili produkt zbog mogućih začepljenja kanala, već se čvrsta tvar primjenjuje kao katalizator. Moguća izvedba je da unutrašnji kanali budu obloženi katalizatorom ili da se katalizator nanese na nosač koji se onda umetne u kanale [6].

Sinteze za koje se koriste korozivni, toksični i reaktivni plinovi su jako opasne za izvođenje. Mikroreaktori omogućuju učinkovitu kontrolu strujanja plina u reaktoru i reguliranje vremena kontakta između tekuće i plinske faze. Na kraju reakcije moguće je odvođenje plinovite faze pomoću integriranog separatora [8].

Za višefazne reakcije plin-kapljevina-krutina kao katalizator se koriste monoliti u obliku tankog filma ili prokapni mikroreaktori za reakcije hidrogeniranja.

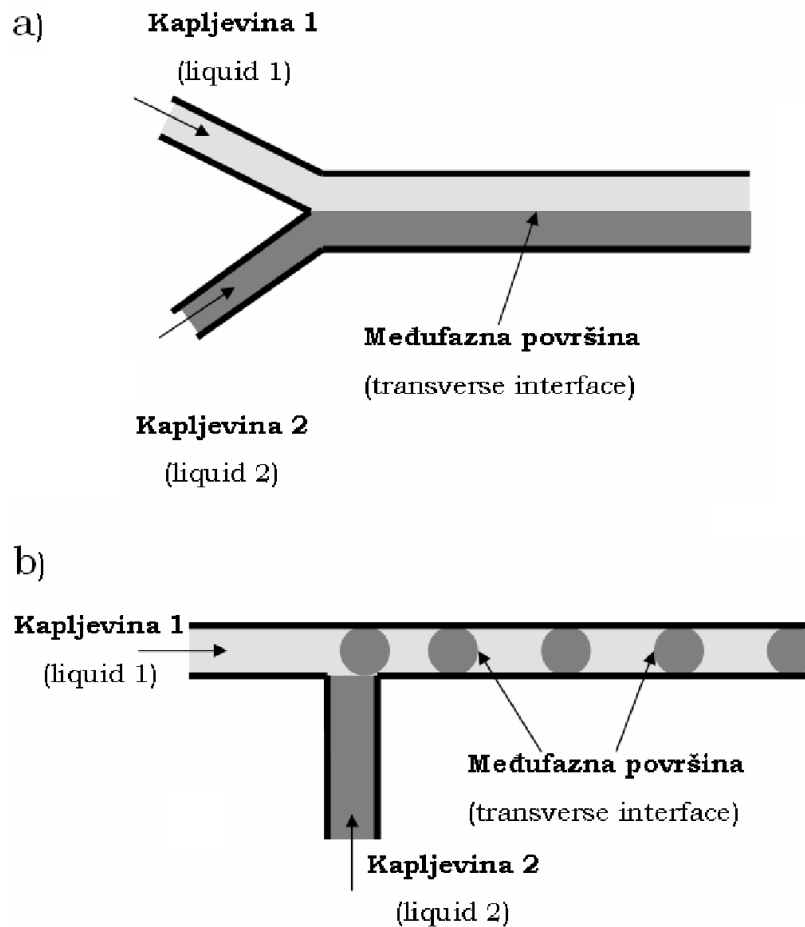
Sustav plin-plin-krutina također koristi monolitne i prokapne mikroreaktore za čvrstu fazu te T-spojnice za miješanje plinova [6].

Sustavi plin-kapljevina-kapljevina primjenjuju se u nekoliko procesa, kao što su hidrogenacija, polimerizacija, biokemijski procesi, proizvodnja finih kemikalija itd. Moguće je i u sustav kapljevina-kapljevina dodati plin kako bi se poboljšalo miješanje kapljevina, povećala međufazna površina te na taj način poboljšao prijenos tvari [4].

### 2.1.3 Strujanje u mikrokanalu u sustavu kapljevina-kapljevina

U okviru ovoga rada praćeno je strujanje kapljevina-kapljevina. Radi dizajniranja mikroreaktorskog sustava za određenu kemijsku reakciju i definiranja reakcijskih uvjeta, važno je poznavati tok kapljevine koji utječe na prijenos tvari u mikrokanalu. Dvije kapljevine je moguće uvoditi u mikroreaktor "Y" ili "T"-spojnicama. Uobičajeni načini strujanja u ovom dvofaznom sustavu su paralelno i segmentirano, gdje paralelno nastaje korištenjem "Y"-spojnica, a segmentirano korištenjem "T"-spojnica, kao što je prikazano na Slici 2.2. U slučaju segmentiranog strujanja postoje dva mehanizma odgovorna za prijenos tvari: (1) unutarnji vrtlozi unutar svakog segmenta i (2) gradijenti koncentracije između dva

susjedna segmenta koji dovode do difuzije između faza. Kod paralelnog strujanja, tok je laminaran te se prijenos tvari između dvije faze odvija samo difuzijom [6, 11].



Slika 2.2 Prikaz uvođenja kapljevina pomoću a) "Y"-spojnice i b) "T"-spojnice [6]

Analiza režima strujanja u mikrokanalima najčešće se karakterizira pomoću bezdimenzijskih značajki. Pritom je najvažnija značajka koja se koristi za sve vrste tokova Reynoldsova značajka, odnosno omjer inercijske i viskozne sile (jednadžba 1). Uslijed malih brzina protoka i karakterističnih mikrometarskih dimenzija kanala,  $Re$  često iznosi  $<1$ , što znači da viskozne sile prevladavaju nad inercijskim. Kapilarni broj,  $Ca$ , je omjer viskozne sile i površinske napetosti (jednadžba 2), a u mikrokanalima uglavnom ima vrijednosti između  $10^{-4}$  i  $10^{-2}$  [4].

**Reynoldsova značajka** 
$$Re = \frac{\rho \cdot d \cdot v}{\eta} \quad (1)$$

**Kapilarni broj** 
$$Ca = \frac{v \cdot \eta}{\sigma} \quad (2)$$

### 2.1.4 Difuzija u mikrokanalu

Prijenos tvari može se odvijati molekularnim (difuzija) ili konvektivnim mehanizmom (vrtloženje). Općenito, difuzija je spontano gibanje jedne vrste čestica u smjesi koja se sastoji od dvije ili više komponenti. Do prijenosa dolazi zbog razlike koncentracija po prostoru, odnosno s mjesta više koncentracije do mjesta niže koncentracije, a proces traje dok se u sustavu ne uspostavi ravnotežno stanje. Gustoća toka tvari se za molekularni mehanizam prijenosa opisuje I. Fickovim zakonom (jednadžba 3):

$$J_A = -D_{AB} \cdot \frac{dc}{dx} \quad (3)$$

koji kaže da je tok difundirajuće tvari  $J$ , proporcionalan koncentracijskom gradijentu  $dc/dx$ . Koeficijent proporcionalnosti,  $D_{AB}$  se naziva difuzijski koeficijent [ $m^2/s$ ].

Kao što je već spomenuto, jedna od glavnih razlika mikrostrukturiranih uređaja i konvencionalnih reaktora je laminarno strujanje definirano Reynoldsovom značajkom. Prema tome, u slučaju dviju kapljevina koje paralelno struje, prijenos tvari se odvija samo difuzijom. Jednadžba 4 prikazuje procjenu vremena molekularne difuzije u mikrokanalu, gdje je  $t_D$  vrijeme potrebno za difuziju pri duljini mikrokanala,  $L$  i difuzijskom koeficijentu,  $D$ .

$$t_D = \frac{L^2}{D} \quad (4)$$

Dakle, jednostavan način za povećanje brzine difuzijskog miješanja je korištenje mikroreaktora užih mikrokanala povećavajući na taj način međufaznu površinu. Vremenski raspon potreban za difuziju plina u mikrokanalu promjera manjeg od 1 mm treba biti manji od 1 s, a za promjere mikrokanala manje od 100  $\mu m$  manji i od 1 ms, dok se u kapljevinama često radi o minutama ili sekundama [7].

## 2.2 IONSKE KAPLJEVINE

U novije se vrijeme sve veća pozornost pridaje zaštiti okoliša, ali i ljudskog zdravlja. Budući da su otapala u kemijskoj industriji sastavni dio većine proizvodnih procesa od posebne je važnosti razvoj novih otapala koja su jeftinija i ekološki prihvatljivija u odnosu na dosadašnja uglavnom štetna i hlapljiva organska otapala. Zahvaljujući svojstvima poput zanemarive hlapljivosti, nezapaljivosti te toplinskoj, kemijskoj i elektrokemijskoj stabilnosti u posljednjih se 20 godina kao ekološki prihvatljiva otapala proučavaju ionske kapljevine (engl. *Ionic Liquids*, ILs). Definiraju se kao organske soli koje su na temperaturama manjim od  $T = 100\text{ }^{\circ}\text{C}$  u kapljevitom agregatnom stanju. Građene su od organskih kationa (pozitivno nabijen atom dušika, sumpora ili fosfora) i anorganskih aniona kao što su halogenidi ( $\text{Br}^-$ ,  $\text{Cl}^-$ ), tetrafluorborat ( $\text{BF}_4^-$ ), heksafluorofosfat ( $\text{PF}_6^-$ ), nitrat ( $\text{NO}_3^-$ ), sulfat ( $\text{SO}_4^{2-}$ ) i drugi [12]. Njihova je fizikalna i kemijska svojstva teško predvidjeti obzirom da je za njihovu pripremu moguće kombinirati različite anione i/ili katione. U teoriji, moguće je proizvesti čak oko  $10^{18}$  različitih ionskih kapljevina, a oko 250 ih je već komercijalizirano [13].

Fizikalna svojstva ionskih kapljevina ovise o vrsti iona, njihovoj simetriji, prisutnosti alkilnih supstituenata, nukleofilnosti aniona i njihovoj sposobnosti za stvaranje vodikovih veza [12]. Najbitnija karakteristika ionskih kapljevina je, kao što je već spomenuto, njihovo nisko talište. Važan utjecaj na talište ionskih kapljevina imaju veličina kationa i njihova simetričnost. Veliki kationi i veća nesimetričnost uzrok su nižoj vrijednosti točke taljenja. Ionske su kapljevine općenito viskoznije od većine organskih otapala. Pri sobnoj temperaturi se njihove viskoznosti kreću od  $\eta = 0,01\text{ Pa s}$  do  $\eta = 0,5\text{ Pa s}$  [14], dok za vodu ta vrijednost iznosi  $\eta = 8,9 \cdot 10^{-4}\text{ Pa s}$  [15]. Također, imaju veću gustoću od vode s vrijednostima u rasponu od  $\rho = 1000\text{ kg/m}^3$  do  $\rho = 1600\text{ kg/m}^3$  [14].

Ionske kapljevine se dijele na ionske kapljevine prve, druge i treće generacije. Anorganski anion ionskih kapljevina prve generacije uobičajeno sadrži klor te se kombinira s različito supstituiranim imidazolijevim i piridinijevim kationima. Ova generacija ionskih kapljevina se rijetko upotrebljava zbog higroskopnosti, osjetljivosti na zrak i reaktivnosti s vodom. Ionske kapljevine druge generacije su soli koje ne sadrže halogenide te su stabilne u prisutnosti vode i zraka. Osim navedenoga, razlog njihove izrazite primjene je i njihova značajna kemijska i toplinska stabilnost te nisko talište. Ionske kapljevine treće generacije u strukturi sadrže neku funkcionalnu skupinu, npr.  $-\text{OH}$ ,  $-\text{SH}$ ,  $-\text{NH}_2$ ,  $-\text{SO}_3\text{H}$  itd., a koja je kovalentno vezana za kation ili anion. Zbog takve strukture poznate su i pod nazivom *funkcionalne ionske kapljevine* [12].



Zbog mogućnosti podešavanja fizikalnih i kemijskih svojstava izmjenama kationa i aniona, ionske kapljevine pronalaze sve veću primjenu u analitičkoj kemiji, polimernim materijalima, elektrokemiji, nanotehnologiji, sintezi, katalizi itd. Unatoč činjenici da zbog jako niske hlapivosti mogu smanjiti rizik onečišćenja zraka, pokazalo se da su toksične te nisu biorazgradive, što predstavlja opasnost za kontaminaciju vode ukoliko se ispuste u vodeni okoliš. Nedostaci ionskih kapljevine su i sinteza i postizanje visoke čistoće koje iziskuju mnogo vremena, ali i njihova visoka cijena. Stoga je došlo do razvoja nove generacije otapala - eutektičkih otapala.

## 2.3 EUTEKTIČKA OTAPALA

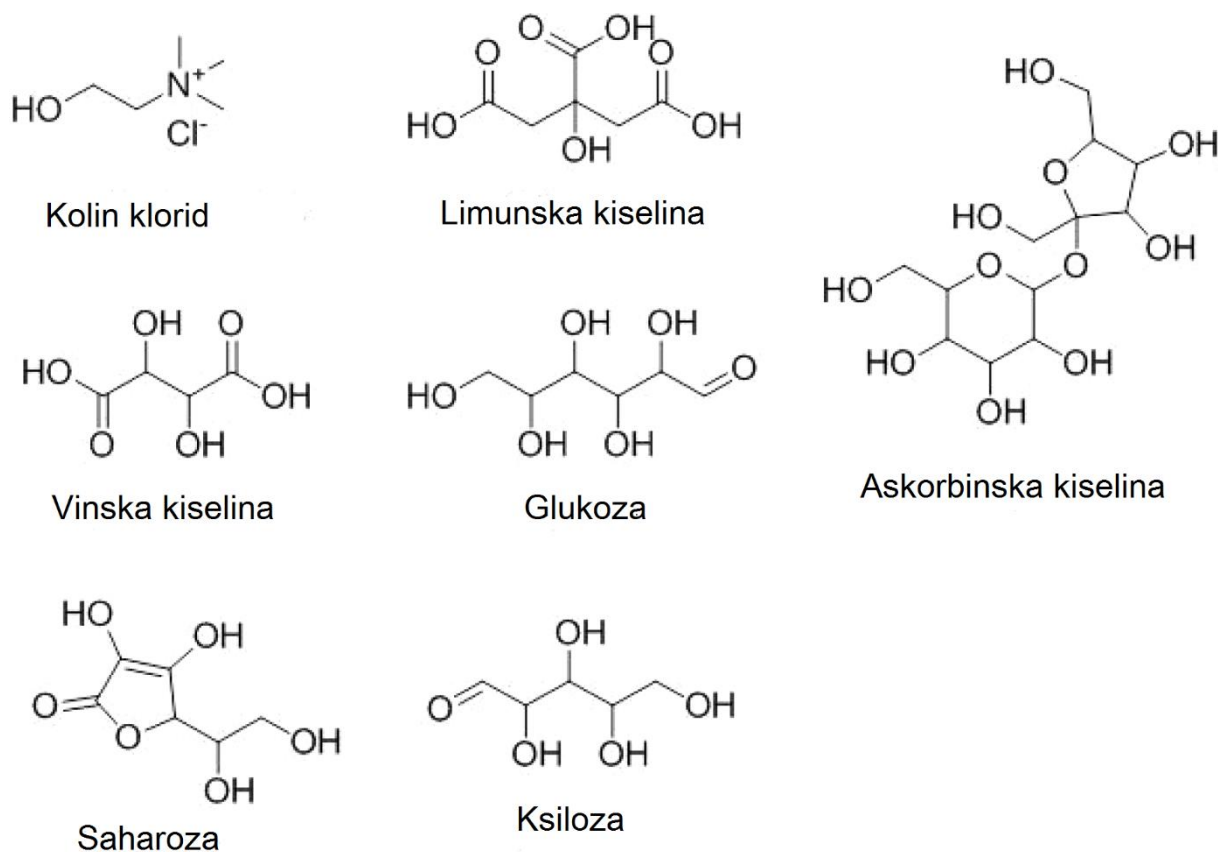
Eutektička otapala (engl. *Deep Eutectic Solvents*, DES) se sastoje od dvije ili tri komponente koje imaju mogućnost međusobnog povezivanja preko vodikove veze. Dobiveno otapalo ima niže talište od pojedinih komponenti. Općenito su u kapljevitom agregatnom stanju na temperaturama ispod  $T = 150\text{ }^{\circ}\text{C}$ , s tim da su ih većina kapljevine na temperaturama između sobne temperature i  $T = 70\text{ }^{\circ}\text{C}$  [13]. Uglavnom nastaju miješanjem kvarternih amonijevih soli sa solima metala ili donorom vodikove veze. Postoje četiri tipa eutektičkih otapala koja su prikazana u Tablici 2.1 [16].

Tablica 2.1 Klasifikacija eutektičkih otapala [16]

Tip	Komponente	Primjer
Tip I	kvarterna amonijeva sol + metalni klorid	kolin klorid + $\text{ZnCl}_2$
Tip II	kvarterna amonijeva sol + hidrat metalnih klorida	kolin klorid + $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
Tip III	kvarterna amonijeva sol + donor vodikove veze	kolin klorid + urea
Tip IV	metalni klorid + donor vodikove veze	$\text{ZnCl}_2$ + urea

Najveću pozornost su privukla eutektička otapala tipa III zbog njihove netoksičnosti, biorazgradivosti, kemijske inertnosti s vodom i relativno niske cijene. U usporedbi s ionskim kapljevina, jednostavno se sintetiziraju miješanjem dviju komponenti bez potrebe za

dodatnim pročišćavanjem i zbrinjavanjem otpada, kao što je to slučaj kod ionskih kapljevine. Iako ionske kapljevine i eutektička otapala imaju slična fizikalno-kemijska svojstva, eutektička se otapala ne mogu smatrati novom generacijom ionskih kapljevine jer nisu u potpunosti sastavljena od ionskih vrsta, a i mogu se sintetizirati od neionskih vrsta [13]. Ukoliko se komponente koje čine eutektičko otapalo sastoje od primarnih metabolita, primjerice aminokiselina, organskih kiselina, šećera ili derivata kolina takva se otapala nazivaju prirodnim eutektičkim otapalima (engl. *Natural Deep Eutectic Solvents*, NADES). Primjeri različitih molekula koje se mogu kombinirati za sintezu prirodnih eutektičkih otapala su prikazani na Slici 2.3 [17].



Slika 2.3 Kemijska struktura različitih komponenti koje se koriste za sintezu prirodnih eutektičkih otapala [17]

Kolin klorid je organska sol koja se najčešće koristi u sintezi eutektičkih otapala. Riječ je o veoma dostupnoj sirovini, kako zbog niske cijene, tako i zbog velike godišnje proizvodnje koja iznosi oko 10<sup>9</sup> kg godišnje. Može se dobiti ekstrakcijom iz biomase ili sintezom iz fosilnih goriva, a njegova široka primjena kao komponente za sintezu eutektičkih otapala proizlazi iz njegove netoksičnosti i biorazgradivosti [18].

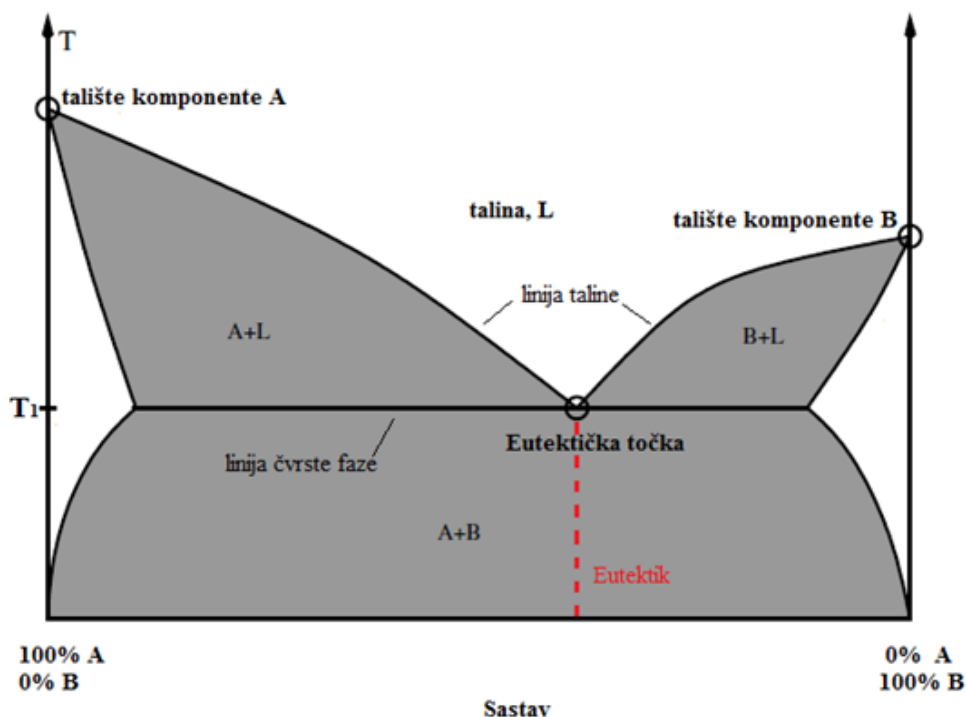
### 2.3.1 Priprava eutektičkih otapala

Priprava eutektičkih otapala je znatno jednostavnija i ekonomičnija od procesa pripreme ionskih kapljevina. Također, prilikom pripreme eutektičkih otapala ne nastaje otpad. Postoji više načina pripreme: iz koncentrirane vodene otopine koja sadrži svaku komponentu, iz otopine jedne komponente u kojoj je druga disocirana ili iz krute mješavine dviju komponenti koje se zagrijavaju do unaprijed određene temperature.

Najčešći način pripreme je blago zagrijavanje određene mase komponentata s dodatkom vode ili bez nje dok se ne formira bistra tekućina. Trajanje samog procesa pripreme ovisi o vrsti komponenti i o udjelu vode. Potrebno je  $t = 1 - 1,5$  h za pripravu eutektičkih otapala koja sadrže 50 % vode, dok je za ona koja sadrže 10 % vode potrebno  $t = 2 - 3$  h. Otapalo koje sadrži tekući glicerol se pripravlja  $t = 30 - 45$  min. Vrijeme pripreme je moguće skratiti korištenjem mikrovalnog zračenja i ultrazvuka za zagrijavanje komponenti. Ovim načinom moguće je pripremiti otapala i sedam puta brže, a samim tim se smanjuje potrošnja energije za 45-65 % [18].

### 2.3.2 Fizikalna svojstva eutektičkih otapala

Obzirom da se eutektička otapala mogu pripremiti različitim kombinacijama donora i akceptora vodikove veze u različitim omjerima njihovih molarnih udjela, jasno je i da fizikalna svojstva variraju ovisno o korištenoj reakcijskoj smjesi. Kao što je već spomenuto, talište eutektičkog otapala je niže od tališta svake pojedine komponente, a uglavnom mu je vrijednost niža od  $T = 150$  °C.



Slika 2.4 Fazni dijagram za zamišljenu smjesu dviju komponenti [19]

Gustoća eutektičkih otapala je u većini slučajeva veća od gustoće vode te ponajviše ovisi o molekularnoj organizaciji otapala. Povećanjem temperature i udjela vode moguće je dobiti eutektičku smjesu niže gustoće. Molarni udio pojedinih komponenti također utječe na gustoću, primjerice dodatak kolin klorida glicerolu rezultira smanjenjem gustoće [13, 20].

Eutektička otapala imaju relativno visoku viskoznost pri sobnoj temperaturi ( $> 0,1$  Pas). Takva vrijednost rezultat je veličine iona i postojanja mreže vodikovih veza koja ne dozvoljava potencijalnu mobilnost slobodnih vrsta u smjesi. Kao i na sva ostala fizikalna svojstva, na viskoznost utječe sastav eutektičkog otapala. Povećanjem količine kolin klorida u smjesi kolin klorid/glicerol viskoznost se smanjuje, dok je u smjesi s etilen glikolom taj utjecaj obrnut [20].

Viskoznost i električna vodljivost su usko povezana svojstva. Zbog veće viskoznosti, električna vodljivost eutektičkih otapala je prilično slaba. Razlog tomu leži u nižoj mobilnosti slobodnih vrsta te veličini iona.

Površinska napetost eutektičkih otapala pokazuje sličan trend kao i viskoznost jer ovisi o jačini intermolekulskih interakcija te je u linearnoj ovisnosti s temperaturom. Također je primjećeno da se povećanjem koncentracije kolin klorida u eutektičkoj smjesi kolin-klorid:glicerol površinska napetost smanjuje [13].

## 2.4. Primjena ionskih kapljevina i eutektičkih otapala u mikroreaktorima

Općenito, mikroreaktori omogućuju brži prijenos rezultata istraživanja u proizvodnju zahvaljujući povoljnim radnim uvjetima dajući preciznije rezultate s manjim utroškom energije i materijala. Dosada su u njima uspješno provedene reakcije raznih kemijskih sinteza, procesi halogeniranja, oksidacije, hidrogeniranja, katalitičke, fotokemijske, elektrokemijske reakcije, polimerizacije, proizvodnje pigmenata, itd., većina sa znatnim poboljšanjima procesa. Ne čudi stoga podatak da je samo do 2002. godine prodaja mikroreaktora i povezanih uređaja iznosila oko 35 milijuna \$ godišnje [21].

Ionske kapljevine se također pojavljuju u različitim primjenama, prvenstveno zahvaljujući prilagodljivim fizikalno-kemijskim svojstvima. Važna primjena ionskih kapljevina je u procesima ekstrakcije. Uzevši u obzir njihov mali tlak para i sposobnost otapanja širokog raspona organskih i anorganskih molekula, proučavana je primjena ekstrakcije za ponovnu obradu istrošenog goriva, biomolekula i obogaćivanje otapala za analizu uzoraka. Međutim, njihova je primjena uglavnom ograničena s dva glavna nedostatka: visok trošak proizvodnje u procesima sinteze i pročišćavanja te veće vrijednosti viskoznosti koje su obično uzrok male brzine prijenosa tvari [22]. Navedene nedostatke je moguće riješiti koristeći mikroreaktorske sustave. Sama sinteza ionskih kapljevina može biti poboljšana koristeći mikroreaktorske sustave. Precizna upotreba komponenti bez potrebe za dodatnim dodavanjem otapala i bolji prijenos tvari i topline rezultiraju ionskim kapljevinama veće kvalitete i smanjenjem vremena potrebnog za provođenje sinteze [23].

Eutektička otapala su našla svoju primjenu u elektrokemijskim procesima kao što je odvajanje metala i elektropoliranje nehrđajućeg čelika što proizlazi iz njihovog svojstva niske vodljivosti uzrokovane većom viskoznošću. Također su se pokazala uspješnima u procesu ekstrakcije glicerola, najbitnije komponente koja utječe na kvalitetu biodizela. Istražena je ekstrakcija glicerola iz biodizela pripremljenog od palminog ulja te je zaključeno da je najučinkovitiji omjer biodizela i eutektičkog otapala za ekstrakciju bio u omjeru 1:1. Pritom se eutektičko otapalo sastojalo od kolin klorida i glicerola (1:1). Isto eutektičko otapalo je korišteno za proučavanje apsorpcije  $\text{SO}_2$  te je utvrđeno da povećanjem koncentracije kolin klorida u eutektičkom otapalu raste topivost  $\text{SO}_2$  u navedenom eutektičkom otapalu. Nakon provedenog eksperimenta, apsorbirani se  $\text{SO}_2$  mogao jednostavno ukloniti, a apsorpcijski kapacitet eutektičkog otapala i brzina apsorpcije/desorpcije ostali su nepromijenjeni tijekom pet uzastopnih ciklusa procesa apsorpcije [24].

### **3. EKSPERIMENTALNI DIO**

Cilj ovog diplomskog rada bio je provesti analizu difuzivnosti dvofaznog sustava voda-eutektičko otapalo u mikrokanalu. Analizirana su dva eutektička otapala: kolin klorid:glicerol i kolin klorid:glukoza s 30, 50 i 80 %-tnim udjelom vode.

#### **3.1 MATERIJALI**

Za potrebe ovog rada eutektička su otapala pripremljena na Prehrambeno-biotehnološkom fakultetu Sveučilišta u Zagrebu.

##### **3.1.1 Kemikalije**

Tijekom eksperimentalnog dijela rada korištene su sljedeće kemikalije:

- kolin klorid, Merck, Njemačka
- glicerol, Merck, Njemačka
- glukoza, Fisher, UK
- Coomasie Brilliant Blue G250, Fluka, Švicarska

##### **3.1.2 Instrumenti**

U ovom su radu korišteni sljedeći instrumenti:

- klipne pumpe, PHD 4400 Harvard Apparatus, SAD,
- mikroskop, B1 Series, Motic Electric Group Co., Kina
- tehnička vaga, EW1500-2M, Kern, Njemačka
- dvoznačni spektrofotometar, Shimadzu, UV-1800, Japan
- homogenizator, Vibromix 10, Dormel, Slovenija
- kamera, AM2111, Dino-Lite, SAD

### 3.1.3 Priprava eutektičkih otapala

Za potrebe ovog rada, na Prehrambeno-biotehnološkom fakultetu Sveučilišta u Zagrebu, pripremljeno je šest eutektičkih otapala s vodom.

U tikvici s okruglim dnom pomiješane su određene količine kolin-klorida i glukoze u molarnom omjeru 1:1, odnosno kolin-klorida i glicerola u molarnom omjeru 1:2 (Tablica 3.1). Kako bi se postigla koncentracija vode u eutektičkom otapalu od 30, 50 i 80 % (v/v) u tikvicu je dodana određena količina vode. Tako pripremljena smjesa se zagrijava do  $T = 50\text{ }^{\circ}\text{C}$  na magnetskoj miješalici tijekom  $t = 2\text{ h}$  koliko je potrebno da nastane homogena, prozirna i bezbojna kapljevina. Na ovaj način pripremljena eutektička otapala su pokrivena parafilmom i čuvana na tamnom mjestu.

Tablica 3.1 Sintetizirana eutektička otapala

Eutektičko otapalo	Kratica	Molarni omjer komponenti	Udio vode (% , v/v)
kolin-klorid:glukoza	ChCl:Glc	1:1	30
			50
			80
kolin-klorid:glicerol	ChCl:Gly	1:2	30
			50
			80

### 3.1.4 Karakterizacija eutektičkih otapala

Sva mjerenja su provedena pri sobnim uvjetima. Vrijednosti gustoće, viskoznosti i površinske napetosti vode pri  $T = 25\text{ }^{\circ}\text{C}$  su preuzete iz literature [15].

#### 3.1.4.1 Određivanje gustoće

Gustoća eutektičkih otapala određena je pomoću piknometra – staklene posude koja se sastoji od bočice poznatog volumena ( $V = 2\text{ mL}$ ) i čepa s cjevčicom u sredini kroz koju izlazi višak kapljevine kako bi u njemu ostao točno poznati volumen mjerene kapljevine. Masa

praznog i čistog piknometra se odredila vaganjem na analitičkoj vagi nakon čega je napunjen eutektičkim otapalom i ponovo izvagan. Potom se gustoća može izračunati prema sljedećoj jednadžbi:

$$\rho_{DES} = \frac{m_{pik+DES} - m_{pik}}{V_{pik}} \left[ \frac{kg}{m^3} \right] \quad (5)$$

#### 3.1.4.2 Određivanje viskoznosti

Viskoznost eutektičkih otapala je određena Ostwaldovim (kapilarnim) viskozimetrom. Metoda se temelji na mjerenju vremena potrebnog da određeni volumen ispitivane kapljevine protekne kroz kapilaru pod utjecajem gravitacijske sile. Viskozimetar je napunjen kapljevinom te je štopericom mjereno vrijeme za koje je razina tekućine stigla od točke A do točke B. Najprije je provedeno mjerenje za eutektička otapala, a potom i za destiliranu vodu. Za računanje dinamičke viskoznosti eutektičkih otapala korištena je sljedeća jednadžba:

$$\eta_{DES} = \eta_{H_2O} \frac{t_{DES} \cdot \rho_{DES}}{t_{H_2O} \cdot \rho_{H_2O}} \text{ [Pas]} \quad (6)$$

gdje su:

$\eta_{DES}, \eta_{H_2O}$  – dinamička viskoznost eutektičkog otapala i vode, Pas

$t_{DES}, t_{H_2O}$  – vrijeme protjecanja eutektičkog otapala i vode, s

$\rho_{DES}, \rho_{H_2O}$  – gustoća eutektičkog otapala i vode,  $kg/m^3$

#### 3.1.4.3 Određivanje napetosti površine

Mjerenje napetosti površine je izvedeno metodom stalagmometra koja se zasniva na mjerenju broja kapi koje su istekle kroz dno stalagmometra. Stalagmometar je staklena cijev kojoj je volumen određen između dvije oznake. Napunjen je tekućinom iznad gornje oznake te je pušteno da otopina slobodno kapa brojeći kapi koje su istekle od gornje do donje oznake. Nakon što je izvršeno mjerenje za eutektička otapala, izmjeren je i broj kapi za destiliranu vodu. Napetost površine je izračunata prema sljedećoj jednadžbi:

$$\sigma_{DES} = \sigma_{H_2O} \frac{n_{H_2O} \cdot \rho_{DES}}{n_{DES} \cdot \rho_{H_2O}} \left[ \frac{N}{m} \right] \quad (7)$$

gdje su:

$\sigma_{DES}, \sigma_{H_2O}$  – površinska napetost eutektičkog otapala i vode, N/m

$n_{DES}, n_{H_2O}$  – broj kapi eutektičkog otapala i tekućine

$\rho_{DES}, \rho_{H_2O}$  – gustoća eutektičkog otapala i vode,  $kg/m^3$



## 3.2 APARATURA

### 3.2.1 Mikrostrukturirani sustav

Mikrostrukturirani sustav (Slika 3.1) se sastojao od elementa – mikročipa načinjenog od borosilikatnog stakla s dva ulaza i izlaza u obliku slova „Y“ za odvojeni ulaz, odnosno izlaz različitih procesnih struja. Korištena su dva mikročipa iste izvedbe, ali različitih dimenzija i različitog unutarnjeg volumena, kako je prikazano u Tablici 3.2. Mikročip je postavljen u nosač od nehrđajućeg čelika (Micronit Mcrofluidics BV, Nizozemska) koji omogućuje stabilnost sustava i jednostavnije spajanje s pumpama. Za dovođenje procesnih struja korištene su dvije pumpe (PHD 4400, Harvard Apparatus, SAD) sa špicama od nehrđajućeg čelika (8 cm<sup>3</sup>, Harvard Apparatus, SAD). Jedna klipna pumpa je služila za uvođenje eutektičkog otapala, a druga za uvođenje vode obojene bojom Coomassie Brilliant Blue. Spajanje pumpi s mikročipom je izvedeno pomoću silikatnih cjevčica (375 μm O.D., 150 μm I.D., Micronit Microfluidics BV, Nizozemska), a protok fluida u mikrokanalima je praćen pomoću mikroskopa (B1 Series, Motic Electric Group Co., Kina) na uvećanju od 40x. Kako bi međufazna površina bila približno na sredini mikrokanala, protoci eutektičkog otapala i vode su odabrani u određenim omjerima.



Slika 3.1. Mikrostrukturirani sustav

Dvije izlazne struje su skupljane u Eppendorf epruvete, za svaki protok i svaku izlaznu struju po tri uzorka. Vrijeme zadržavanja se računa prema sljedećoj jednadžbi:

$$\tau = \frac{V}{Q} \text{ [s]} \quad (8)$$

gdje su:

$\tau$  – vrijeme zadržavanja, s

$V$  – ukupni volumen mikrosustava,  $m^3$

$Q$  – zbroj volumnih protoka ulaznih procesnih struja,  $m^3/s$

Tablica 3.2 Dimenzije korištenih mikročipova

Mikročip	Širina, $W / \mu m$	Visina, $H / \mu m$	Duljina, $L / mm$	Unutrašnji volumen, $V / \mu L$
1.	250	50	330	4,13
2.	500	50	332	8,30

### 3.2.2 Spektrofotometar

Za mjerenje apsorbancije uzoraka korišten je dvoznačni spektrofotometar (Shimadzu, UV-1800, Japan, Slika 3.2). Uzorci za analizu prikupljeni u Eppendorf epruvete na izlazu iz mikrostrukturiranog sustava su razrijeđeni 100 puta na način da je u plastičnu kivetu pipetom odmjereneno 10  $\mu L$  uzorka i 990  $\mu L$  destilirane vode. Uzorak je potom homogeniziran te mu je izmjerena apsorbancija pri valnoj duljini  $\lambda = 600 \text{ nm}$ . Na temelju izmjerenih apsorbancija izračunata je relativna koncentracija dijeljenjem prosječne vrijednosti apsorbancije tri uzorka s prosječnom vrijednošću apsorbancije početnog uzorka.



Slika 3.2 Spektrofotometar

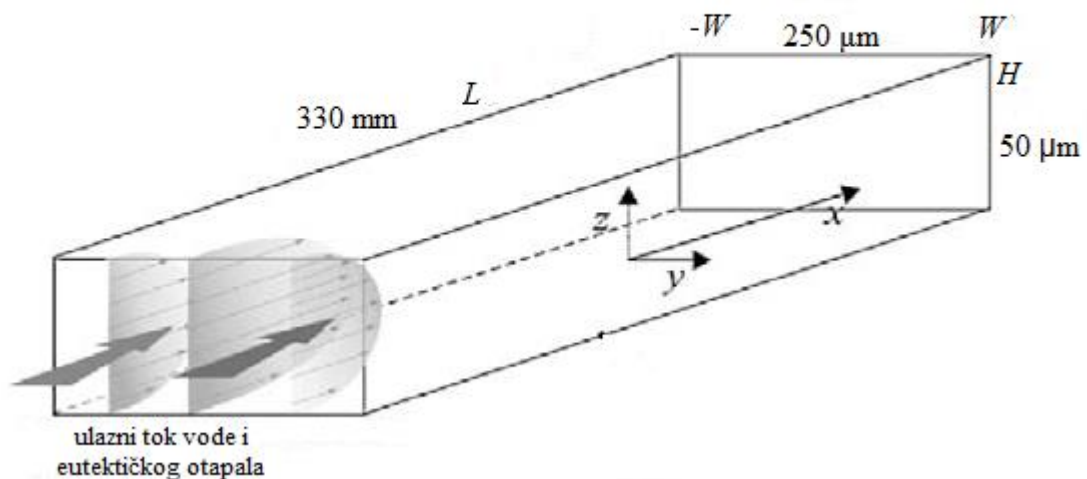
### 3.2.3 Wolfram Mathematica

Wolfram Mathematica je simbolički računski program koji se koristi na raznim inženjerskim područjima za obradu podataka i vizualizacije. Razvila ju je tvrtka *Wolfram Research, Inc.*, a njen osnivač i predsjednik je Stephen Wolfram. Program se temelji na Wolframovom jeziku te ima gotovo 5.000 ugrađenih funkcija [25].

Sastoji se od jezgre koja obavlja računanje te grafičkog sučelja koji služi za ulazne i izlazne operacije. Format datoteke koji Mathematica koristi je bilježnica (engl. *notebook*) sa svrhom zapisivanja kodova i prikaza njihovih rezultata.

### 3.3 MATEMATIČKI MODEL PRIJENOSA TVARI U MIKROKANALU

Tijekom eksperimenta u mikrokanal (Slika 3.3) su uvedene dvije kapljevite faze: destilirana voda obojena bojom i eutektičko otapalo. Budući da kapljevine nemaju iste vrijednosti viskoznosti u mikrokanal su uvedene u određenim omjerima protoka kako bi tok faza bio paralelan, a položaj međufazne površina bio otprilike na sredini mikrokanala.



Slika 3.3 Shema mikrokanala ( $2W = 250 \mu\text{m}$ ,  $H = 50 \mu\text{m}$ ,  $L = 330 \text{ mm}$ ) [26]

Za opisivanje i predviđanje događanja u mikrokanalu postavljen je 2D matematički model koji uključuje konvekciju u aksijalnom smjeru (osi  $x$ ) i difuziju u aksijalnom i radijalnom smjeru (osi  $x$  i  $y$ ) u stacionarnim uvjetima bez kemijske reakcije. Odgovarajuća

bezdimenzijska parcijalna diferencijalna jednačba s početnim i rubnim uvjetima za navedene sustav glasi:

$$v_{\Psi} \frac{\partial c}{\partial \xi} = \frac{D}{W} \left[ \frac{\partial^2 c}{\partial \xi^2} + \frac{\partial^2 c}{\partial \Psi^2} \right]$$

$$c(0, \Psi) = c_i \quad 0 < \Psi \leq 1 \quad (9)$$

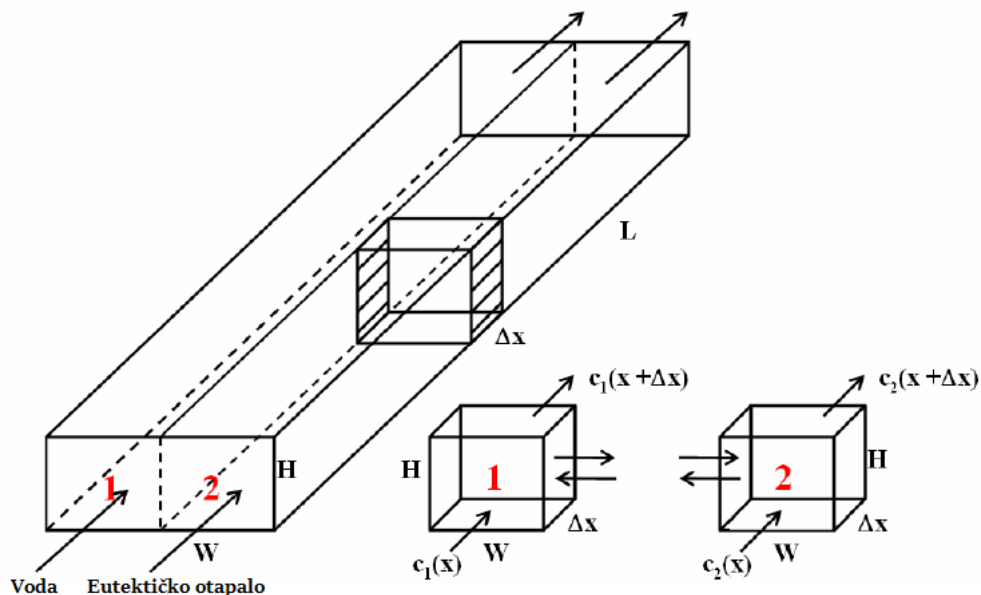
$$c(0, \Psi) = 0 \quad -1 \leq \Psi < 0$$

$$\frac{\partial c}{\partial \xi} \left( \frac{L}{W}, \Psi \right) = 0 \quad -1 \leq \Psi < 1$$

$$\frac{\partial c}{\partial \Psi} (\xi, \pm 1) = 0 \quad 0 \leq \xi \leq \frac{L}{W}$$

gdje  $v$  predstavlja linearnu brzinu,  $\xi$  i  $\Psi$  su nezavisne bezdimenzijske varijable  $\xi = x/W$ ,  $\Psi = y/W$ , a  $x$  i  $y$  su koordinate u smjeru duljine ( $L$ ) i širine mikrokanala ( $2W$ ).

Prvi rubni uvjet govori da je koncentracija bojila na ulazu u mikrokanal jednaka početnoj koncentraciji ulazne faze na intervalu od 0 do 1 što označava širinu mikrokanala. Na intervalu širine mikrokanala od -1 do 0 početna koncentracija komponente jednaka je 0 što je zapisano drugim rubnim uvjetom. Treći rubni uvjet označava da nema promjene koncentracije po širini mikrokanala.



Slika 3.4 Shematski prikaz dva paralelna idealna cijevna reaktora u koje se uvode voda i eutektičko otapalo [27]

Radi pojednostavljenja sustava parcijalnih diferencijalnih jednadžbi svaka od dvije faze koje se uvode u mikrokanal opisane su kao zaseban idealni cijevni reaktor u stacionarnom stanju bez kemijske reakcije (Slika 3.4) [27].

Prijenos tvari između faza se odvija difuzijom koja se definira kao kvocijent razlike koncentracija i udaljenosti između dviju odabranih pozicija (I. Fickov zakon) (jednadžba 10).

$$\frac{\Delta c}{\Delta x} = \frac{c_2 - c_1}{x_2 - x_1} \quad (10)$$

pri čemu je  $c_1$  koncentracija tvari na poziciji  $x_1$ , a  $c_2$  koncentracija tvari na poziciji  $x_2$ .

Izvod promjene relativne koncentracije u sustavu voda-eutektičko otapalo glasi za:

$$\text{Ulazni tok vode u segment: } F_1 = vWHc_2(x) \quad (11)$$

$$\text{Izlazni tok vode iz segmenta: } F_2 = vWHc_2(x + \Delta x) \quad (12)$$

$$\text{Bočni prijenos tvari difuzijom: } F_3 = -\Delta xHD \frac{dc}{dz} \quad (13)$$

$$\frac{dc}{dz} = \frac{c_2 - c_1}{W} \quad (14)$$

$$\text{Akumulacija: } m = \Delta xWHc_1(x) \quad (15)$$

$$\text{Bilanca tvari: } \frac{\Delta}{\Delta x} m = F_1 - F_2 - F_3 \quad (16)$$

$$\frac{\Delta}{\Delta x} (\Delta xWHc_1(x)) = vWHc_2(x) - vWHc_2(x + \Delta x) + \Delta xHD \frac{c_2 - c_1}{W} \quad (17)$$

U stacionarnim uvjetima:

$$vWHc_2(x) - vWHc_2(x + \Delta x) + \Delta xHD \frac{c_2 - c_1}{W} = 0 \quad (18)$$

$$\frac{vc_2(x)}{\Delta x} - \frac{vc_2(x + \Delta x)}{\Delta x} + \frac{D}{W} \cdot \frac{c_2 - c_1}{W} = 0 \quad (19)$$

$$-v \cdot \lim_{\Delta x \rightarrow 0} \left[ \frac{c_2(x + \Delta x) - c_2(x)}{\Delta x} \right] + \frac{D}{W^2} \cdot (c_2 - c_1) = 0 \quad (20)$$

$$v_1 \cdot \frac{\partial c_1}{\partial x} = -\frac{D}{W^2} \cdot (c_2 - c_1) \quad (21)$$

$$v_2 \cdot \frac{\partial c_2}{\partial x} = \frac{D}{W^2} \cdot (c_2 - c_1) \quad (22)$$

gdje su:

$v_1, v_2$  – linearne brzine protoka vode i eutektičkog otapala, m/s

$c_1, c_2$  – relativne koncentracije bojila u vodi i eutektičkom otapalu

$D$  – difuzijski koeficijent, m<sup>2</sup>/s

$W$  – širina mikrokanala, m

Vrijednost difuzijskog koeficijenta je preuzeta iz literature [28]. Simulacija matematičkog modela (jednadžbe 21 i 22) je provedena u programskom paketu Wolfram Mathematica 7.0 (Prilog 7.2).

## 4. REZULTATI I RASPRAVA

U ovom je radu praćen je utjecaj difuzije dvofaznog sustava voda-eutektičko otapalo u dva mikročipa različitih širina mikrokanala (250 i 500  $\mu\text{m}$ ) čije su dimenzije prikazane u Tablici 3.2. Korištena su dva različita eutektička otapala (kolin-klorid:glicerol i kolin-klorid:glukoza) sa različitim udjelima vode (30, 50 i 80 %). Njihova su fizikalna svojstva prikazana u Tablici 4.1. Na Slikama 4.1-4.12 prikazana je analiza profila strujanja. Izračunate su vrijednosti Reynoldsova i kapilarnog broja te su prikazane u ovisnosti o različitim vremenima zadržavanja na Slikama 4.13-4.18. Relativna koncentracija bojila na izlazu iz mikrokanala je određena mjerenjem apsorbancije te je prikazana u ovisnosti o vremenu zadržavanja na Slikama 4.19-4.23 zajedno s rezultatima simulacija matematičkog modela procesa.

### 4.1 KARAKTERIZACIJA EUTEKTIČKIH OTAPALA

Korištena su dva eutektička otapala: kolin-klorid:glicerol (ChCl:Gly) i kolin-klorid:glukoza (ChCl:Glc) sa 30, 50 i 80 %-tnim udjelima vode. Određena su njihova fizikalna svojstva koja su prikazana u Tablici 4.1. Gustoća navedenih eutektičkih otapala je veća od gustoće vode, a porastom udjela vode gustoća im se smanjuje. Istu ovisnost pokazuje i viskoznost ovih otapala, dok je upravo obrnuto za svojstvo površinske napetosti: dodatkom vode površinska napetost se povećava.

Tablica 4.1 Fizikalna svojstva korištenih eutektičkih otapala pri 25 °C

Eutektičko otapalo	$\rho$ , kg/m <sup>3</sup>	$\eta$ , Pas	$\sigma$ , N/m
ChCl:Gly (30 % H <sub>2</sub> O)	1141	0,0121	0,0632
ChCl:Gly (50 % H <sub>2</sub> O)	1099	0,0037	0,0652
ChCl:Gly (80 % H <sub>2</sub> O)	1050	0,0012	0,0698
ChCl:Glc (30 % H <sub>2</sub> O)	1176	0,0224	0,0674
ChCl:Glc (50 % H <sub>2</sub> O)	1123	0,0049	0,0691
ChCl:Glc (80 % H <sub>2</sub> O)	1070	0,0011	0,0711
Voda*	997	0,0009	0,0720

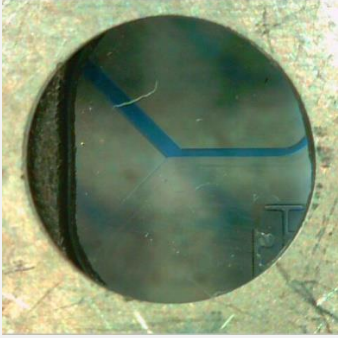
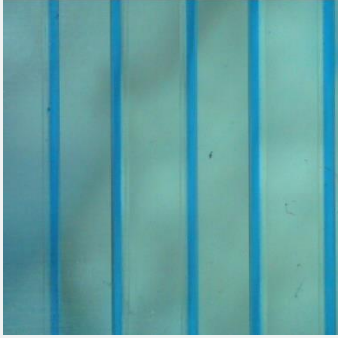
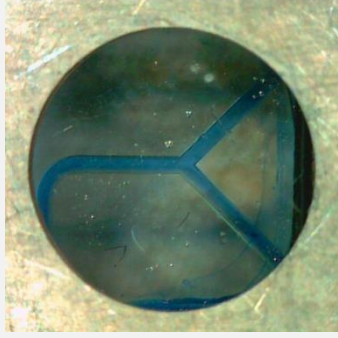
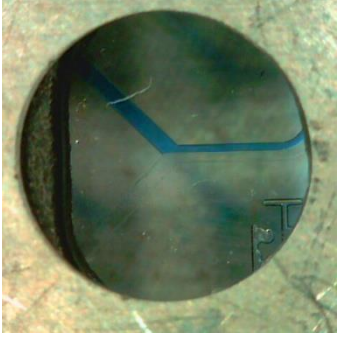
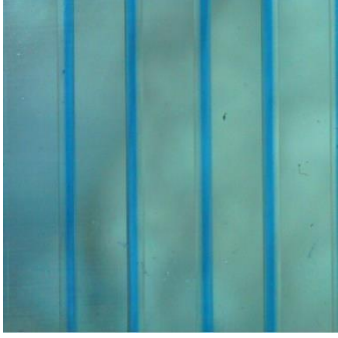
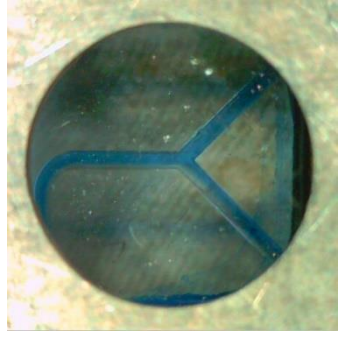
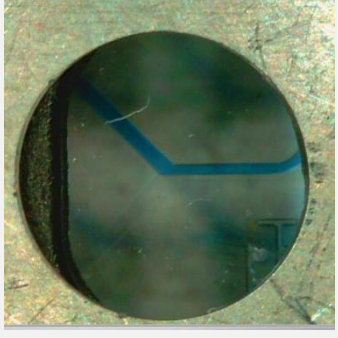
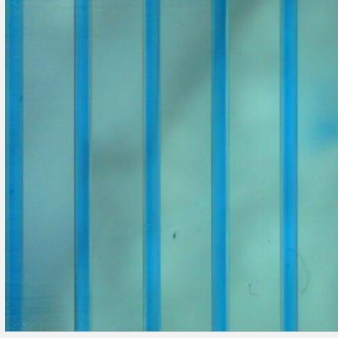
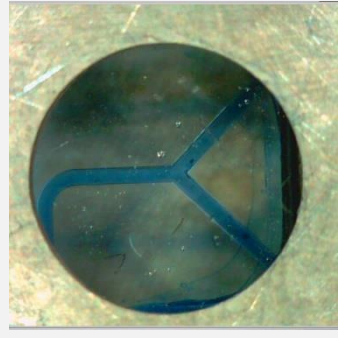
\*[15]

## 4.2 ANALIZA PROFILA STRUJANJA

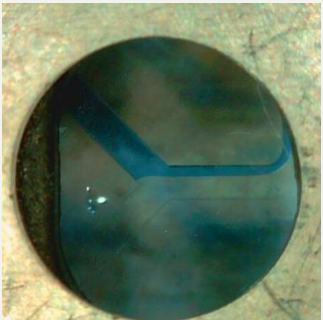


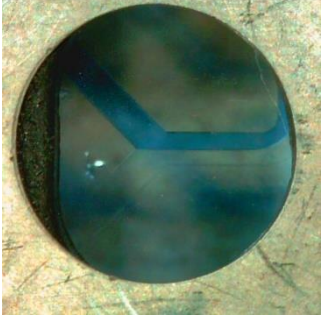

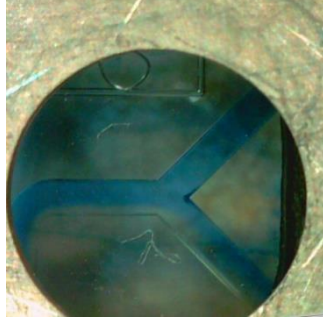
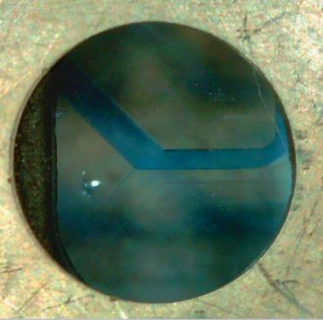

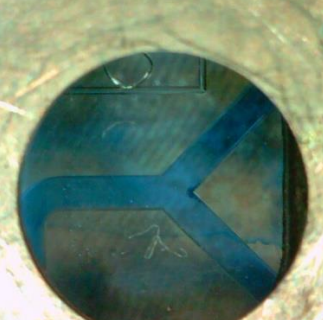
Tijekom eksperimenta korištena su dva mikročipa iste izvedbe, ali različitih dimenzija (Tablica 3.2). Element mikroreaktora se sastojao od dva ulaza i dva izlaza u obliku slova „Y“. Voda obojena bojom i određeno eutektičko otapalo su odvojeno uvođeni u mikrokanal te je praćeno njihovo strujanje. Uspostavljen je paralelan laminaran tok u mikrokanalu. Obzirom da voda i eutektičko otapalo imaju različite viskoznosti, pri istim volumnim protocima faza međufazna površina nije bila na sredini mikrokanala. Stoga je protok viskoznije kapljevine trebao biti podešen na način da u mikrokanalu protječe sporije. Eksperimenti su provedeni pri različitim protocima dviju faza u rasponu ukupnog protoka  $Q = 1 - 200 \mu\text{L}/\text{min}$ . Fotografirani su profili strujanja na ulazu u mikrokanal, na sredini te na izlazu iz mikrokanala (Slike 4.1-4.12).

Zahvaljujući kontrastu boja između vode i eutektičkog otapala, moguće je uočiti utjecaj protoka faza i dimenzija mikroreaktora na difuziju bojila. Naime, promatrajući fotografije izlaza iz mikrokanala može se primijetiti kako je pri svim analiziranim sustavima difuzija bojila bila veća pri nižim ukupnim protocima, odnosno pri većim vremenima zadržavanja. Analizirajući isti dvofazni sustav u mikrokanalima različitih dimenzija uočava se bolja difuzija u mikrokanalu manjih dimenzija, odnosno manje širine mikrokanala ( $W = 250 \mu\text{m}$ ). Povećanjem udjela vode u eutektičkom otapalu ostvaruje se slabija difuzija što se također može primijetiti na izlazu iz mikrokanala.

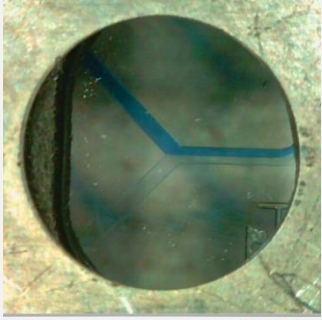
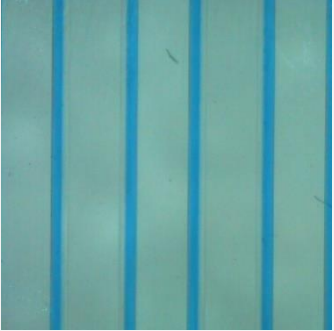
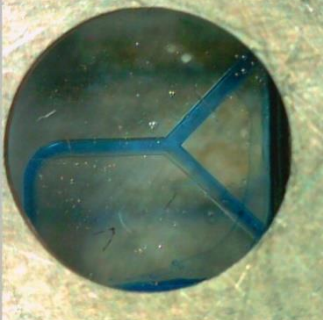
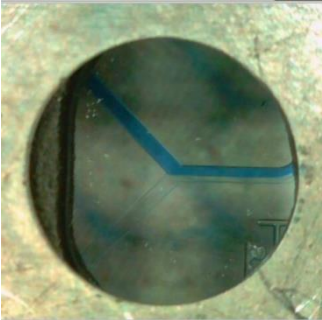
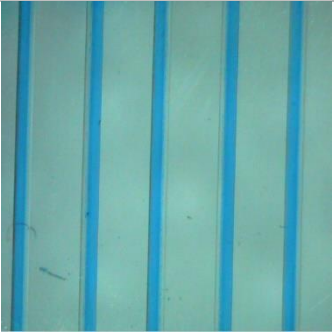
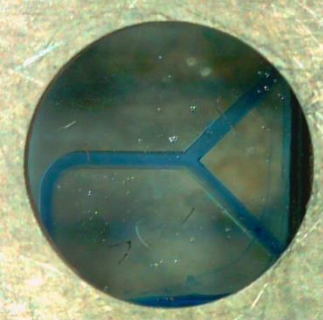
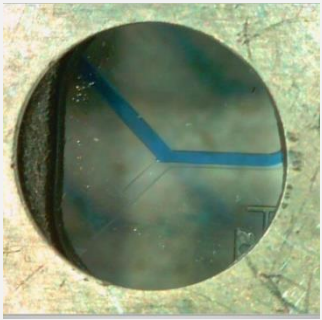
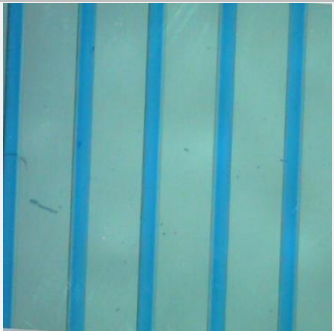
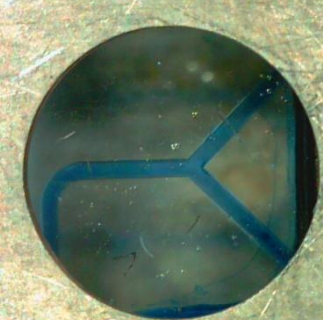


Ukupni protok, $\mu\text{L}/\text{min}$	Ulaz mikrokanala	Sredina mikrokanala	Izlaz iz mikrokanala
100			
30			
5			

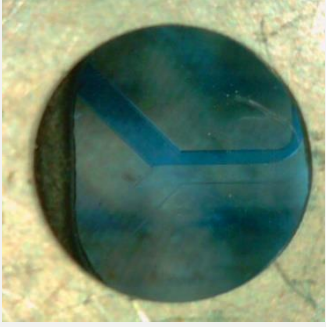
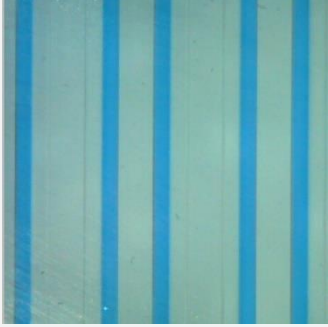
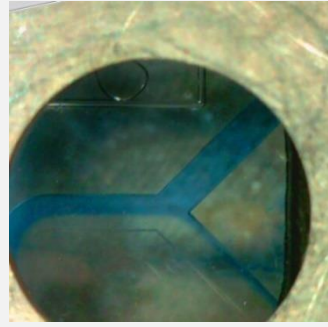
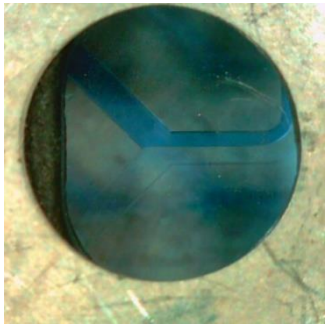
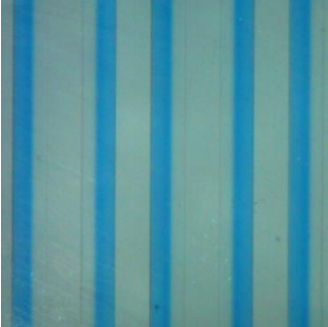
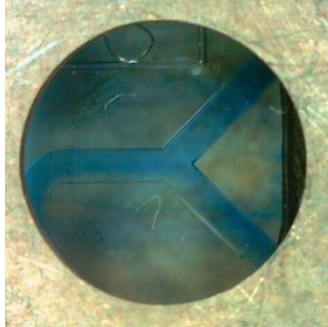
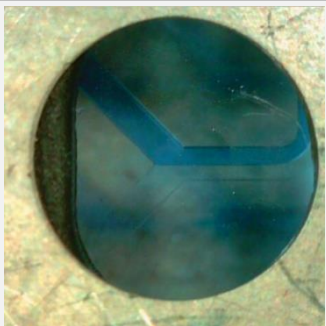


Slika 4.1 Prikaz protoka dvofaznog sustava voda-ChCl:Gly 30 % na ulazu, u mikrokanalima te na izlazu iz mikrokanala ( $W = 250 \mu\text{m}$ ) pri ukupnim protocima 100, 30 i 5  $\mu\text{L}/\text{min}$

Ukupni protok, $\mu\text{L}/\text{min}$	Ulaz mikrokanala	Sredina mikrokanala	Izlaz iz mikrokanala
110			
55			
5,5			

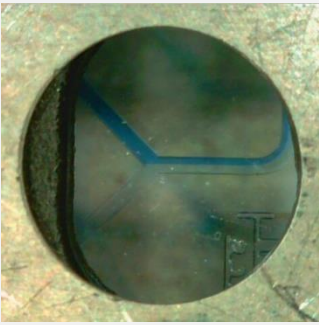

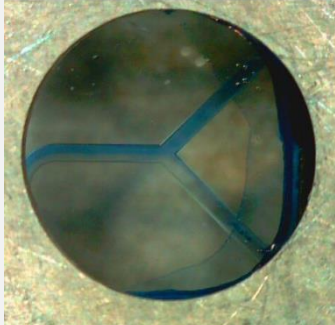
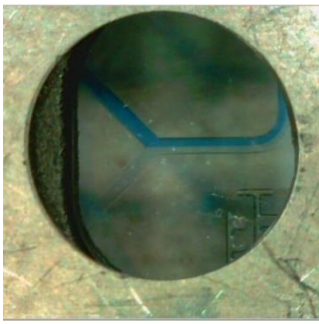

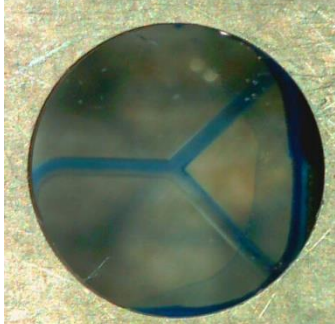
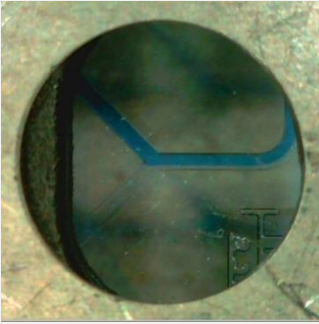
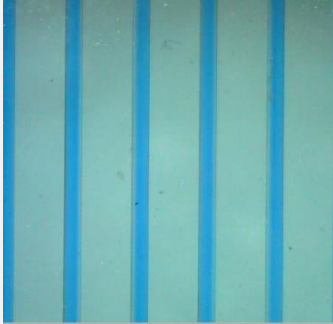

Slika 4.2 Prikaz protoka dvofaznog sustava voda-ChCl:Gly 30 % na ulazu, u mikrokanalima te na izlazu iz mikrokanala ( $W = 500 \mu\text{m}$ ) pri ukupnim protocima 110, 55 i 5,5  $\mu\text{L}/\text{min}$

Ukupni protok, $\mu\text{L}/\text{min}$	Ulaz mikrokanala	Sredina mikrokanala	Izlaz iz mikrokanala
100			
30			
5			

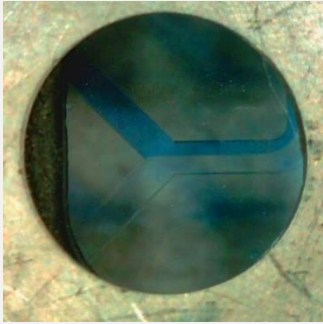

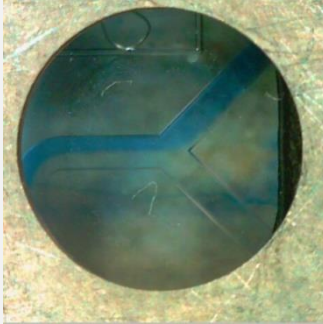
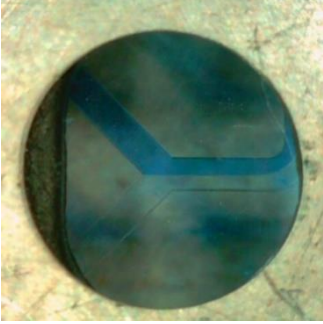
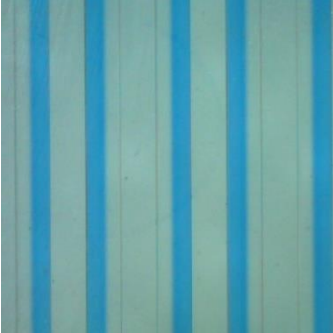
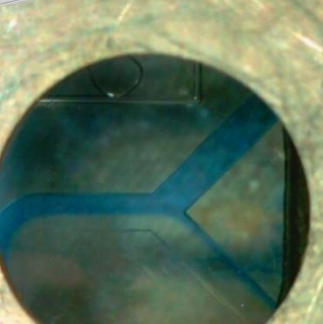
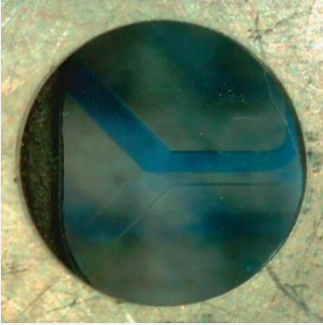


Slika 4.3 Prikaz protoka dvofaznog sustava voda-ChCl:Gly 50 % na ulazu, u mikrokanalima te na izlazu iz mikrokanala ( $W = 250 \mu\text{m}$ ) pri ukupnim protocima 100, 30 i 5  $\mu\text{L}/\text{min}$

Ukupni protok, $\mu\text{L}/\text{min}$	Ulaz mikrokanala	Sredina mikrokanala	Izlaz iz mikrokanala
100			
30			
5			

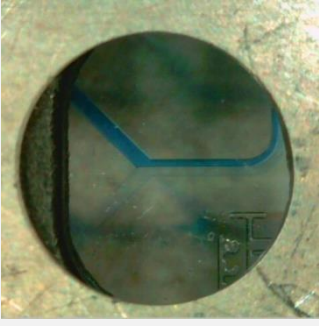
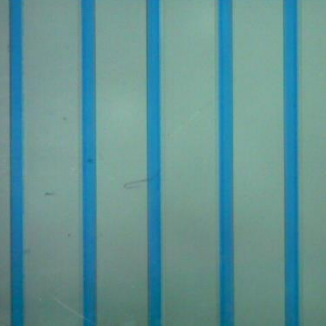
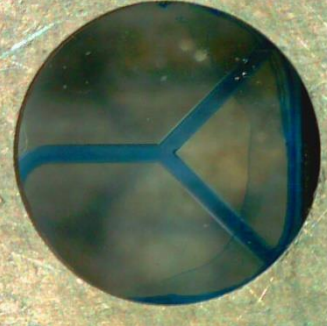
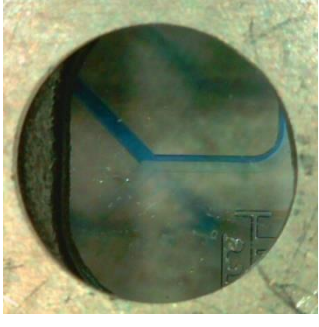
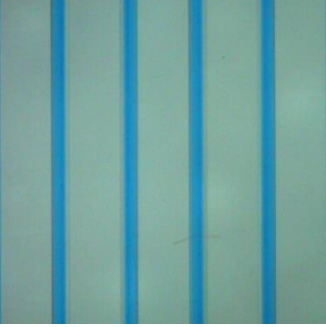
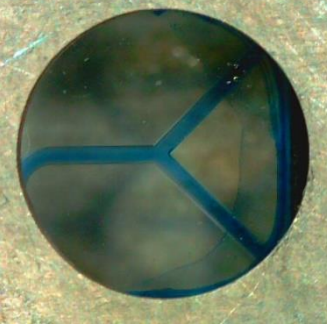
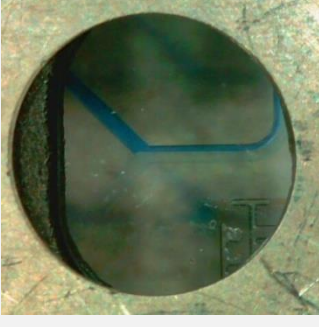
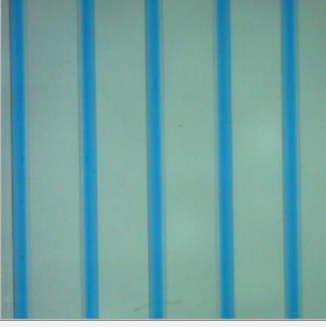
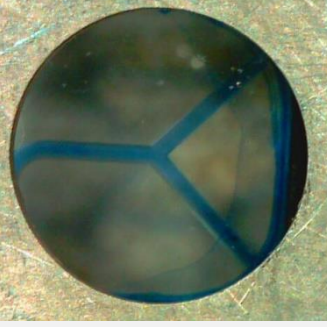
Slika 4.4 Prikaz protoka dvofaznog sustava voda-ChCl:Gly 50 % na ulazu, u mikrokanalima te na izlazu iz mikrokanala ( $W = 500 \mu\text{m}$ ) pri ukupnim protocima 100, 30 i 5  $\mu\text{L}/\text{min}$

Ukupni protok, $\mu\text{L}/\text{min}$	Ulaz mikrokanala	Sredina mikrokanala	Izlaz iz mikrokanala
100			
30			
5			

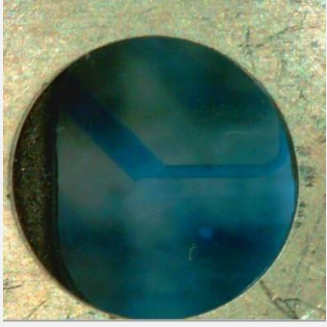
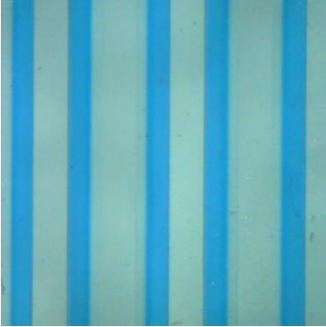
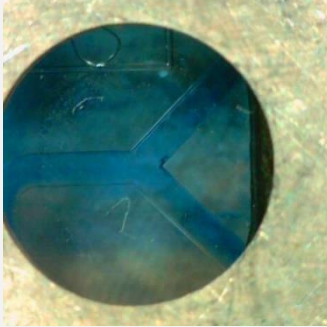
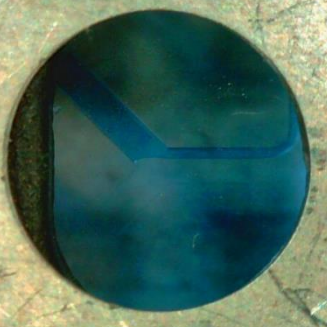
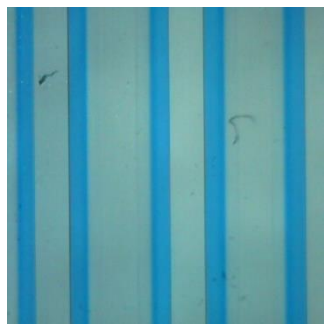
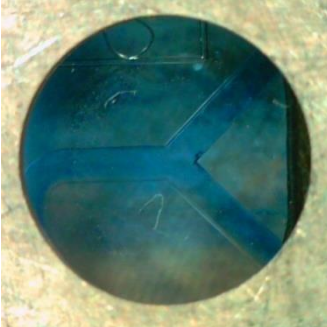
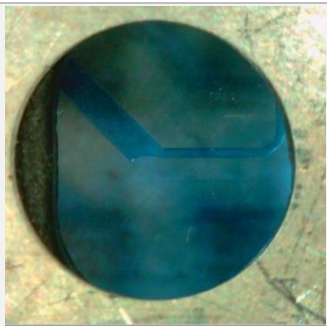

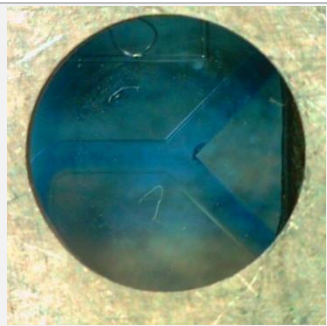
Slika 4.5 Prikaz protoka dvofaznog sustava voda-ChCl:Gly 80 % na ulazu, u mikrokanalima te na izlazu iz mikrokanala ( $W = 250 \mu\text{m}$ ) pri ukupnim protocima 100, 30 i 5  $\mu\text{L}/\text{min}$

Ukupni protok, $\mu\text{L}/\text{min}$	Ulaz mikrokanala	Sredina mikrokanala	Izlaz iz mikrokanala
100			
30			
5			

Slika 4.6 Prikaz protoka dvofaznog sustava voda-ChCl:Gly 80 % na ulazu, u mikrokanalima te na izlazu iz mikrokanala ( $W = 500 \mu\text{m}$ ) pri ukupnim protocima 100, 30 i 5  $\mu\text{L}/\text{min}$

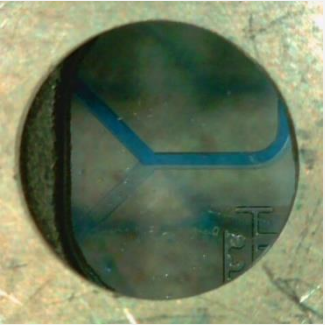

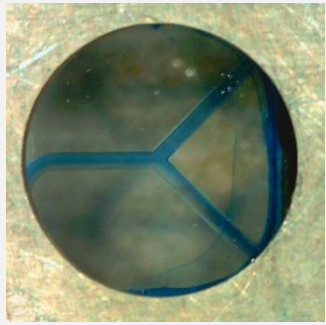
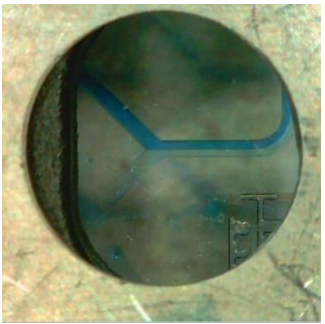
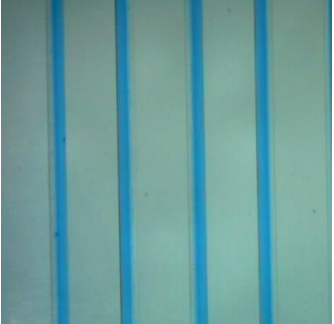
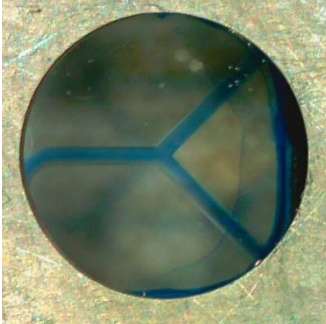
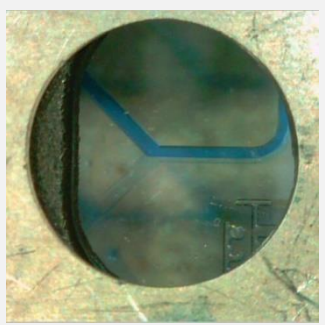

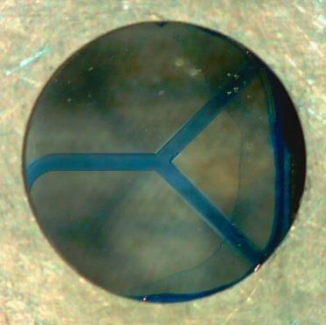
Ukupni protok, $\mu\text{L}/\text{min}$	Ulaz mikrokanala	Sredina mikrokanala	Izlaz iz mikrokanala
110			
33			
5,5			

Slika 4.7 Prikaz protoka dvofaznog sustava voda-ChCl:Glc 30 % na ulazu, u mikrokanalima te na izlazu iz mikrokanala ( $W = 250 \mu\text{m}$ ) pri ukupnim protocima 110, 33 i 5,5  $\mu\text{L}/\text{min}$

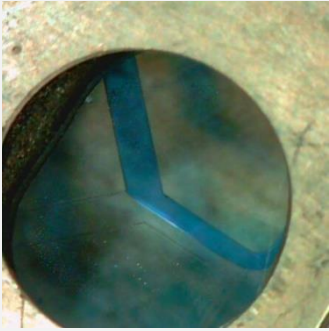

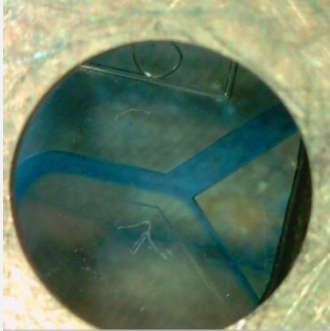
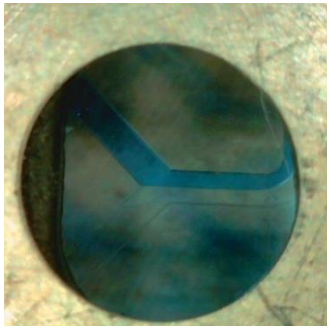

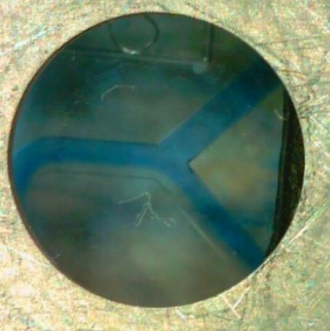
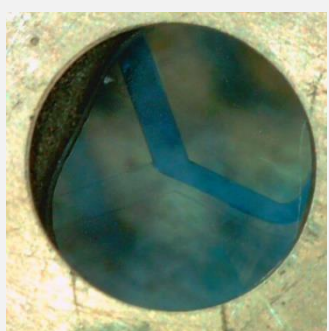


Ukupni protok, $\mu\text{L}/\text{min}$	Ulaz mikrokanala	Sredina mikrokanala	Izlaz iz mikrokanala
110			
33			
5,5			

Slika 4.8 Prikaz protoka dvofaznog sustava voda-ChCl:Glc 30 % na ulazu, u mikrokanalima te na izlazu iz mikrokanala ( $W = 500 \mu\text{m}$ ) pri ukupnim protocima 110, 33 i 5,5  $\mu\text{L}/\text{min}$ .

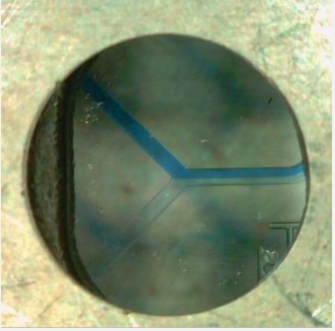
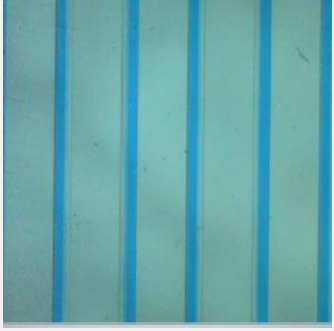
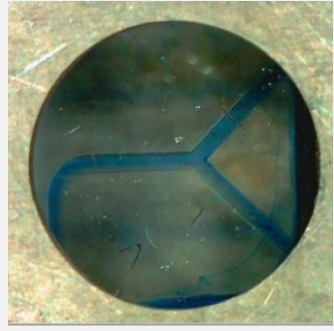
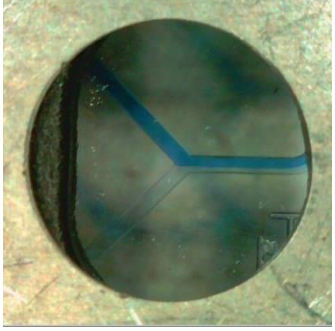

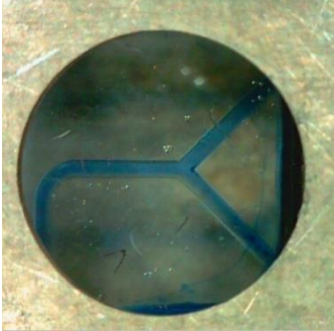
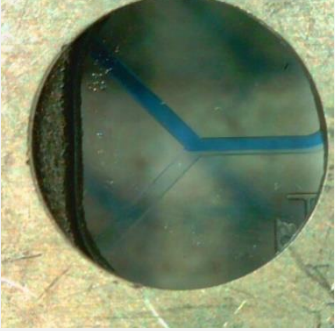

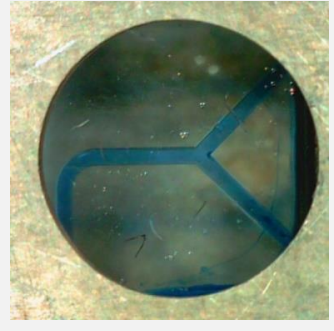


Ukupni protok, $\mu\text{L}/\text{min}$	Ulaz mikrokanala	Sredina mikrokanala	Izlaz iz mikrokanala
100			
30			
5,5			

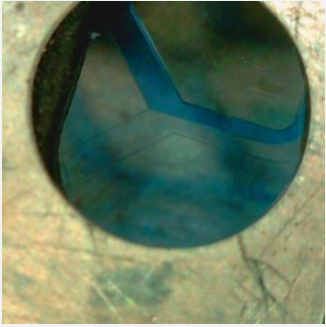

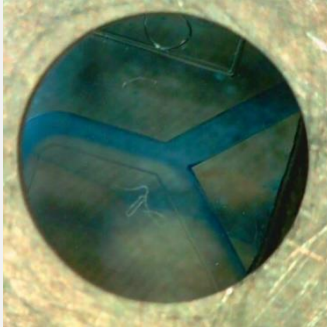
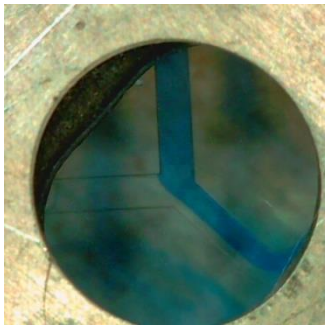

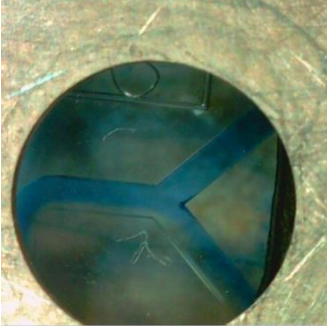
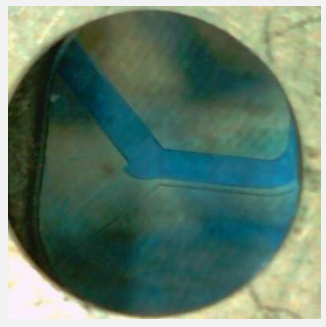
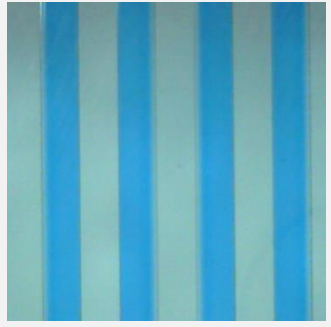
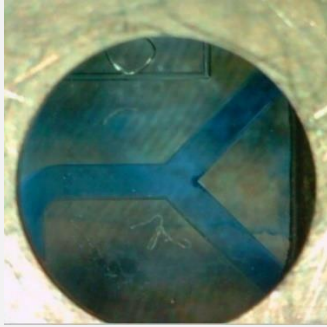
Slika 4.9 Prikaz protoka dvofaznog sustava voda-ChCl:Glc 50 % na ulazu, u mikrokanalima te na izlazu iz mikrokanala ( $W = 250 \mu\text{m}$ ) pri ukupnim protocima 100, 30 i 5,5  $\mu\text{L}/\text{min}$

Ukupni protok, $\mu\text{L}/\text{min}$	Ulaz mikrokanala	Sredina mikrokanala	Izlaz iz mikrokanala
100			
30			
5			

Slika 4.10 Prikaz protoka dvofaznog sustava voda-ChCl:Glc 50 % na ulazu, u mikrokanalima te na izlazu iz mikrokanala ( $W = 500 \mu\text{m}$ ) pri ukupnim protocima 100, 30 i 5  $\mu\text{L}/\text{min}$

Ukupni protok, $\mu\text{L}/\text{min}$	Ulaz mikrokanala	Sredina mikrokanala	Izlaz iz mikrokanala
100			
30			
5			

Slika 4.11 Prikaz protoka dvofaznog sustava voda-ChCl:Glc 80 % na ulazu, u mikrokanalima te na izlazu iz mikrokanala ( $W = 250 \mu\text{m}$ ) pri ukupnim protocima 100, 30 i 5  $\mu\text{L}/\text{min}$

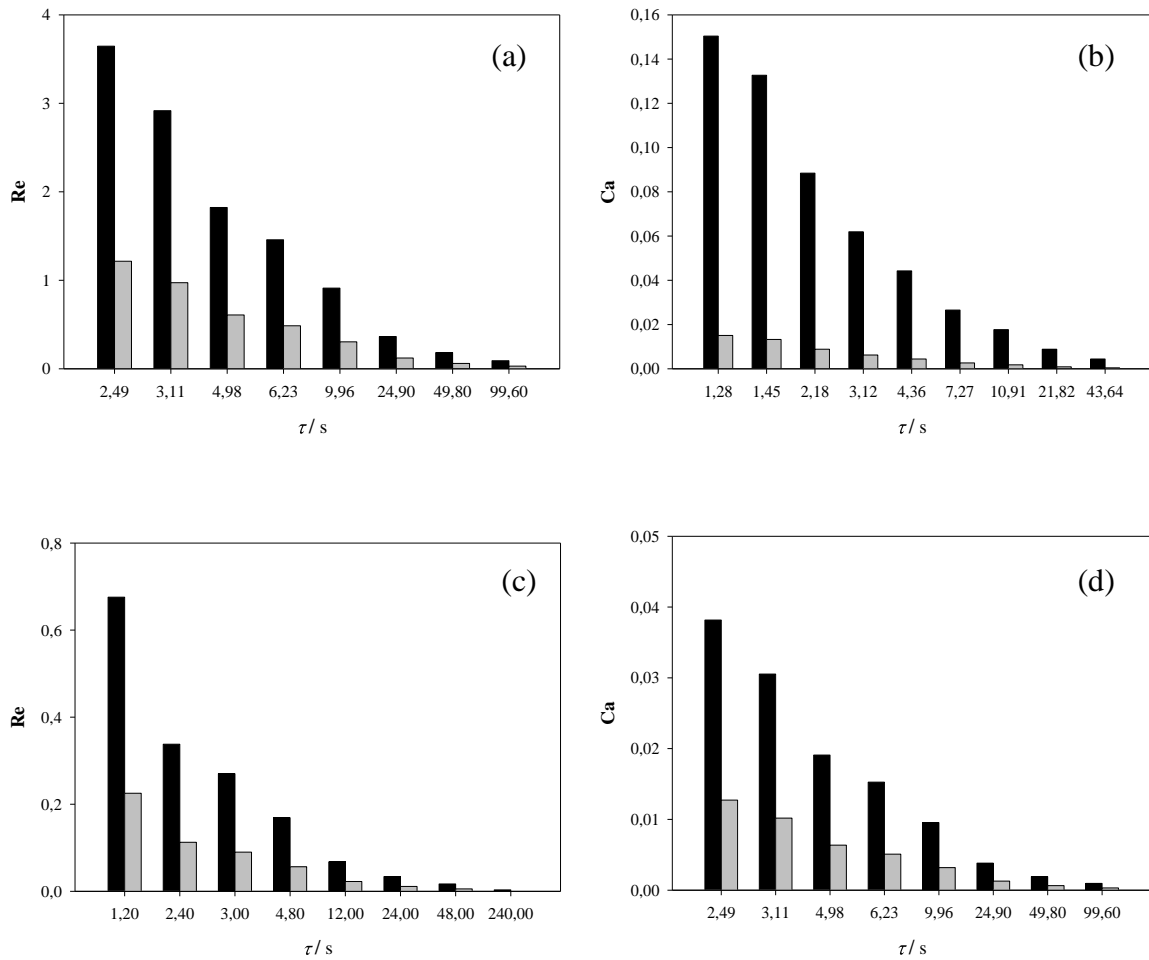
Ukupni protok, $\mu\text{L}/\text{min}$	Ulaz mikrokanala	Sredina mikrokanala	Izlaz iz mikrokanala
100			
30			
4,5			

Slika 4.12 Prikaz protoka dvofaznog sustava voda-ChCl:Glc 80 % na ulazu, u mikrokanalima te na izlazu iz mikrokanala ( $W = 500 \mu\text{m}$ ) pri ukupnim protocima 100, 30 i 4,5  $\mu\text{L}/\text{min}$

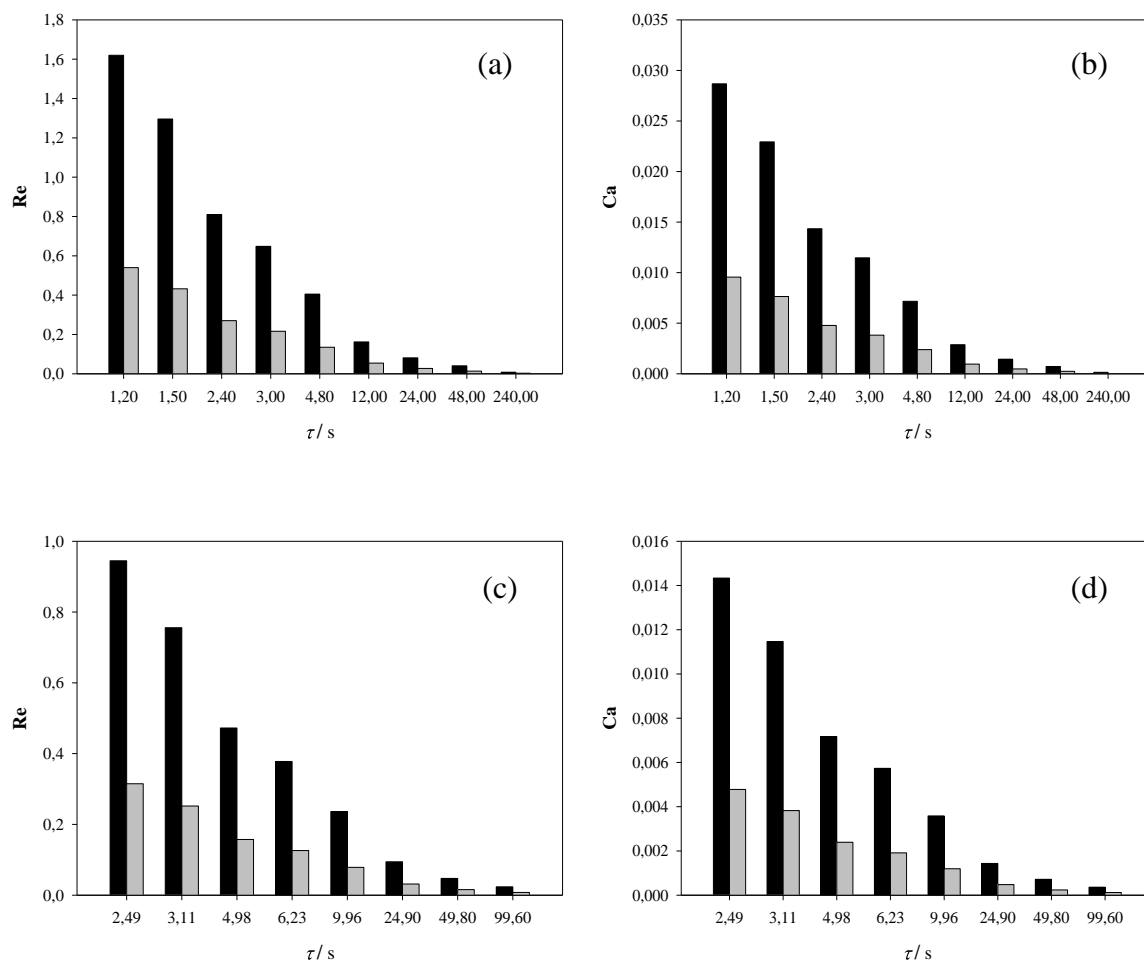
Radi provođenja bezdimenzijske analize, izračunate su vrijednosti Reynoldsove značajke i kapilarnog broja te su prikazane u ovisnosti o vremenu zadržavanja (Slike 4.13-4.18). Kao što je već navedeno u teorijskom dijelu rada, granična vrijednost Reynoldsove značajke za laminarno područje u mikrokanalima iznosi  $Re = 100$ , a nerijetko je ta vrijednost  $Re < 1$ . Provedeni eksperimenti pokazuju da je najveća vrijednost Reynoldsove značajke imala iznos  $Re < 7$  čime je dodatno potvrđeno laminarno strujanje u kanalima.

Na prikazanim grafovima se može primijetiti da su vrijednosti Reynoldsove značajke i kapilarnog broja znatno veće za vodenu fazu nego za fazu eutektične kapljevine. Razlog tomu je što su eutektične kapljevine viskoznije od vode te je protok viskoznije kapljevine bio sporiji kako bi međufazna površina bila na sredini kanala.

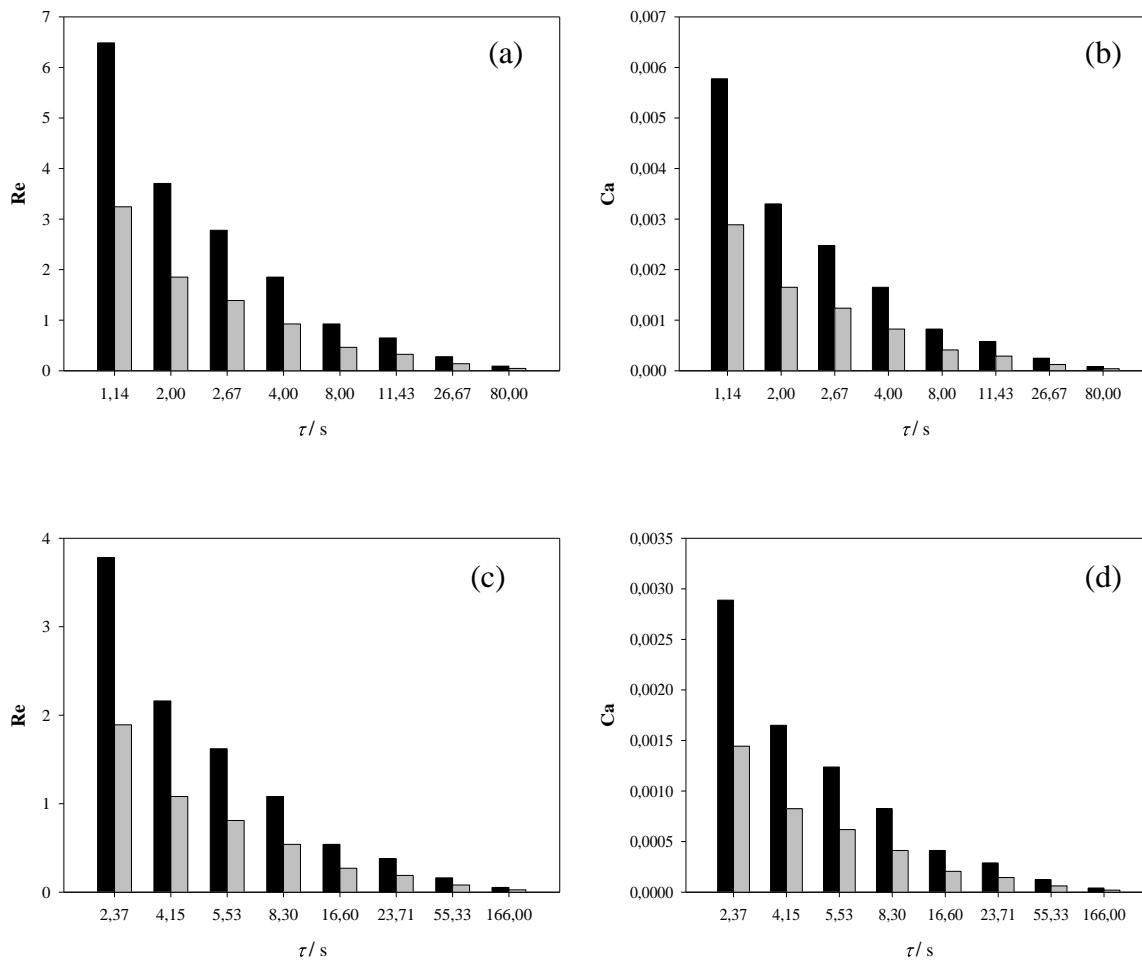
U slučaju dvofaznog strujanja kapljevina-kapljevina u mikrokanalu na vrstu protoka utječu međufazna napetost i viskozne sile. Kapilarni broj pokazuje odnos viskozne sile i površinske napetosti. Vrijednosti kapilarnog broja ne prelaze  $Ca = 1$ . Kod korištenja šireg mikrokanala ( $W = 500 \mu\text{m}$ ) primijećeno je blago smanjenje kapilarnog broja, što znači da povećanje međufazne površine povećava i utjecaj površinske napetosti u odnosu na viskozne sile. Također, povećanje udjela vode u eutektičkim otapalima uzrokuje smanjenje kapilarnog broja, gdje viskozne sile opet imaju manji utjecaj u usporedbi s međufaznom napetošću.



Slika 4.13 Ovisnost Reynoldsove značajke i kapilarnog broja o vremenu zadržavanja u mikrokanalu za dvofazni sustav voda-ChCl:Glc 30 %. (a), (b)  $W = 250 \mu\text{m}$ ; (c), (d)  $W = 500 \mu\text{m}$ . (●) vodena faza, (●) faza eutektične kapljevine

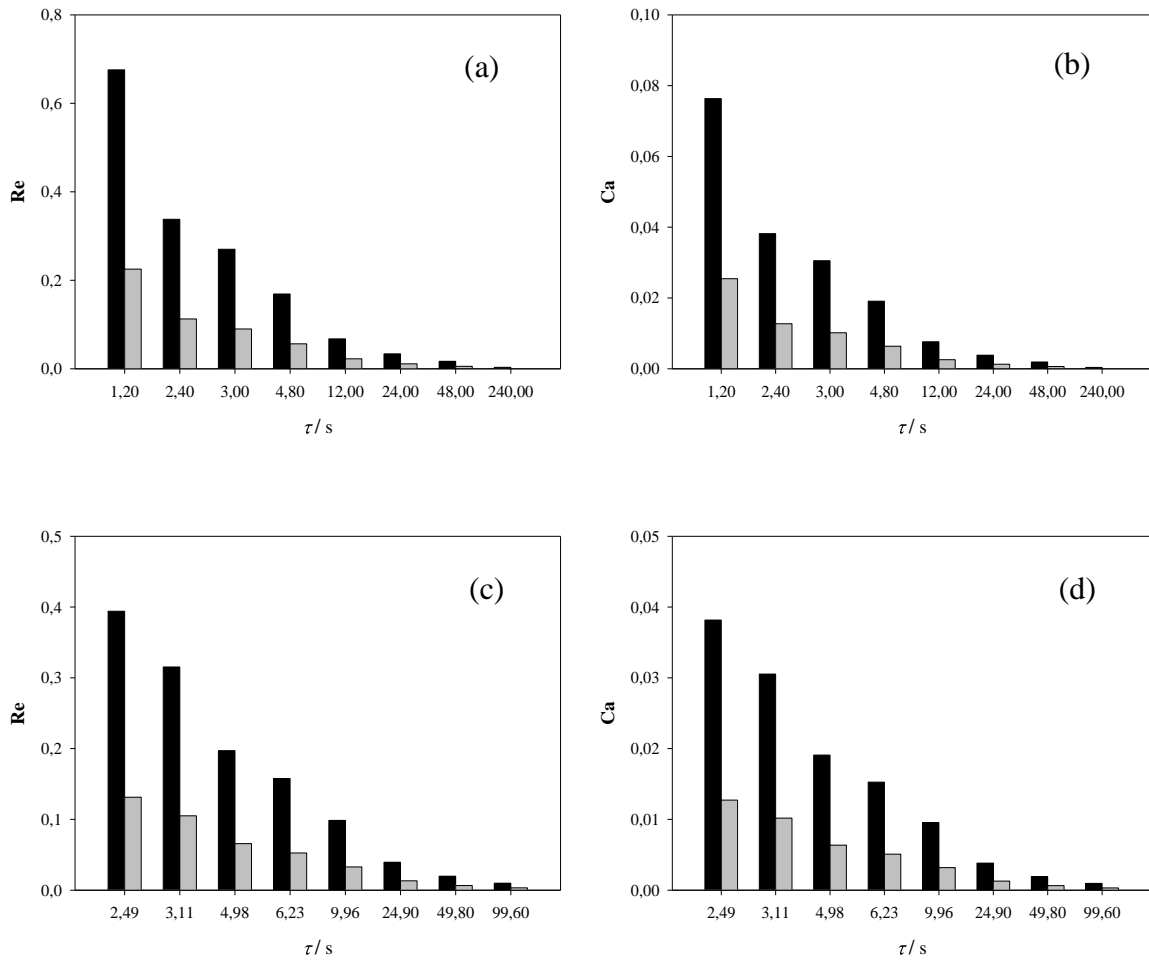


Slika 4.14 Ovisnost Reynoldsove značajke i kapilarnog broja o vremenu zadržavanja u mikrokanalu za dvofazni sustav voda-ChCl:Glc 50 %. (a), (b)  $W = 250 \mu\text{m}$ ; (c), (d)  $W = 500 \mu\text{m}$ . (●) vodena faza, (●) faza eutektične kapljevine

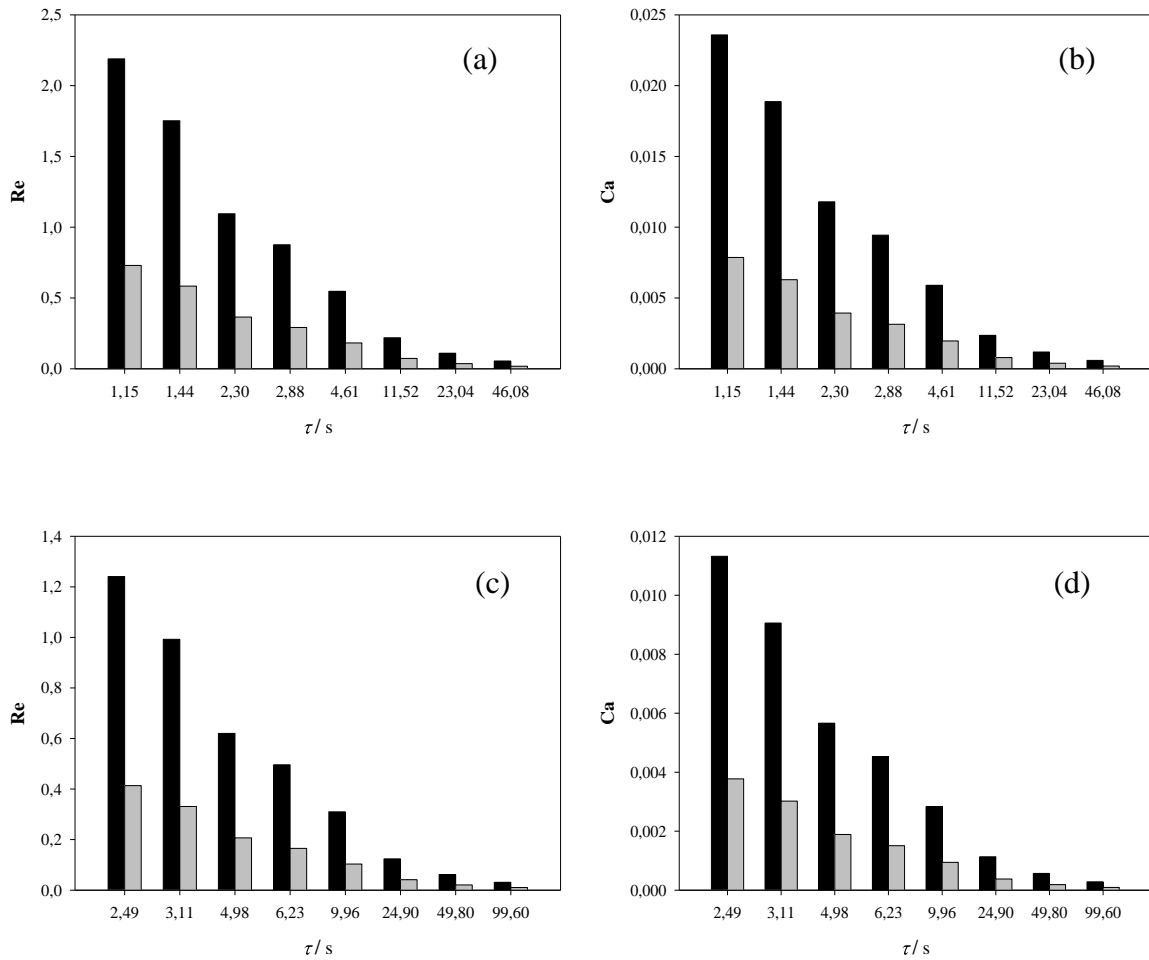


Slika 4.15 Ovisnost Reynoldsove značajke i kapilarnog broja o vremenu zadržavanja u mikrokanalu za dvofazni sustav voda-ChCl:Glc 80 %. (a), (b)  $W = 250 \mu\text{m}$ ; (c), (d)  $W = 500 \mu\text{m}$ . (●) vodena faza, (●) faza eutektične kapljevine

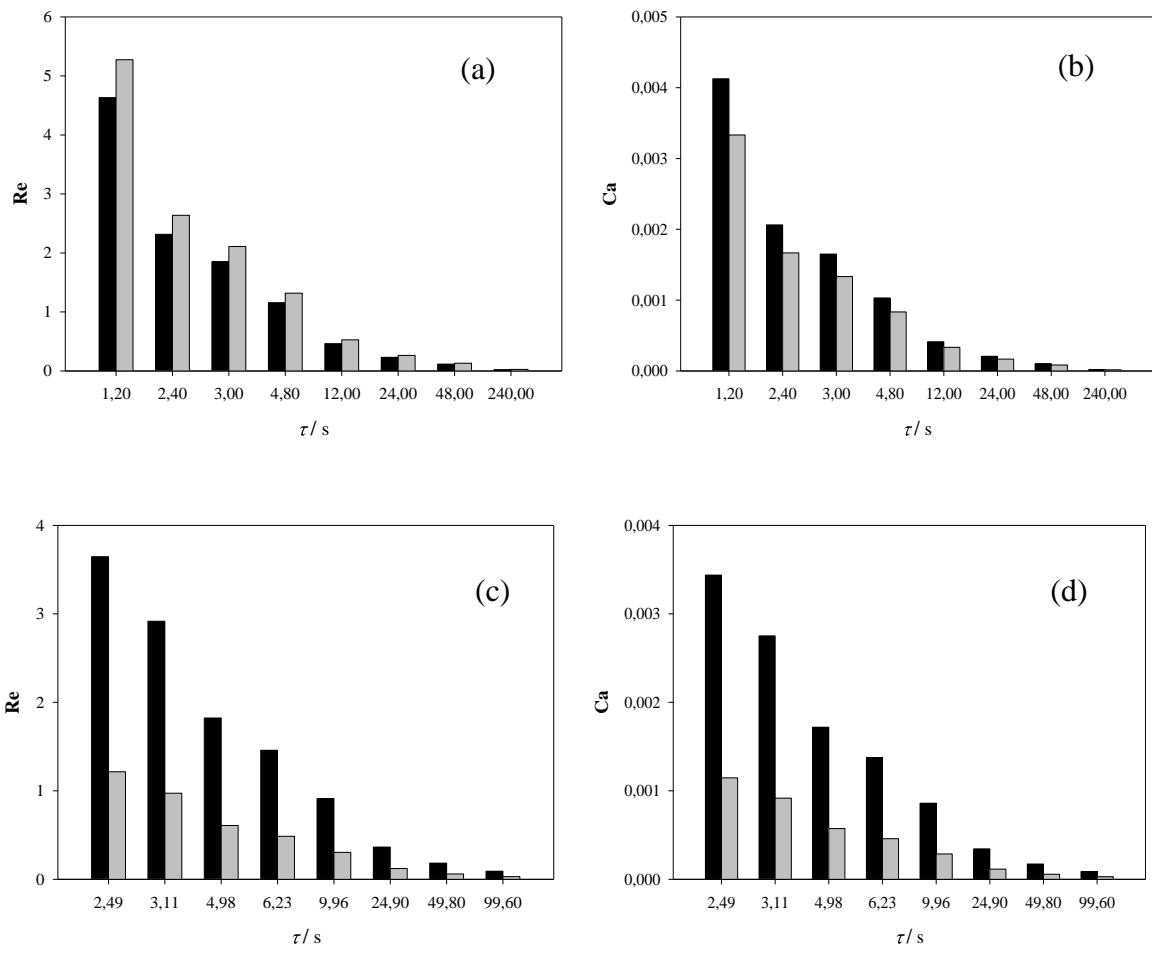




Slika 4.16 Ovisnost Reynoldsove značajke i kapilarnog broja o vremenu zadržavanja u mikrokanalu za dvofazni sustav voda-ChCl:Gly 30 %. (a), (b)  $W = 250 \mu\text{m}$ ; (c), (d)  $W = 500 \mu\text{m}$ . (●) vodena faza, (●) faza eutektične kapljevine



Slika 4.17 Ovisnost Reynoldsove značajke i kapilarnog broja o vremenu zadržavanja u mikrokanalu za dvofazni sustav voda-ChCl:Gly 50 %. (a), (b)  $W = 250 \mu\text{m}$ ; (c), (d)  $W = 500 \mu\text{m}$ . (●) vodena faza, (●) faza eutektične kapljevine



Slika 4.18 Ovisnost Reynolds-ove značajke i kapilarnog broja o vremenu zadržavanja u mikrokanalu za dvofazni sustav voda-ChCl:Gly 80 %. (a), (b)  $W = 250 \mu m$ ; (c), (d)  $W = 500 \mu m$ . (●) vodena faza, (◐) faza eutektične kapljevine

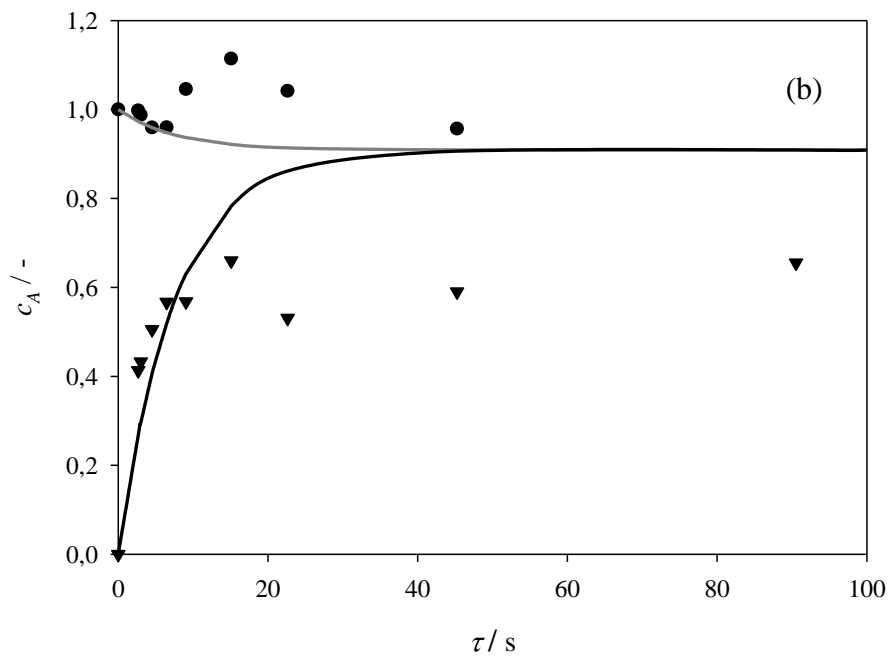
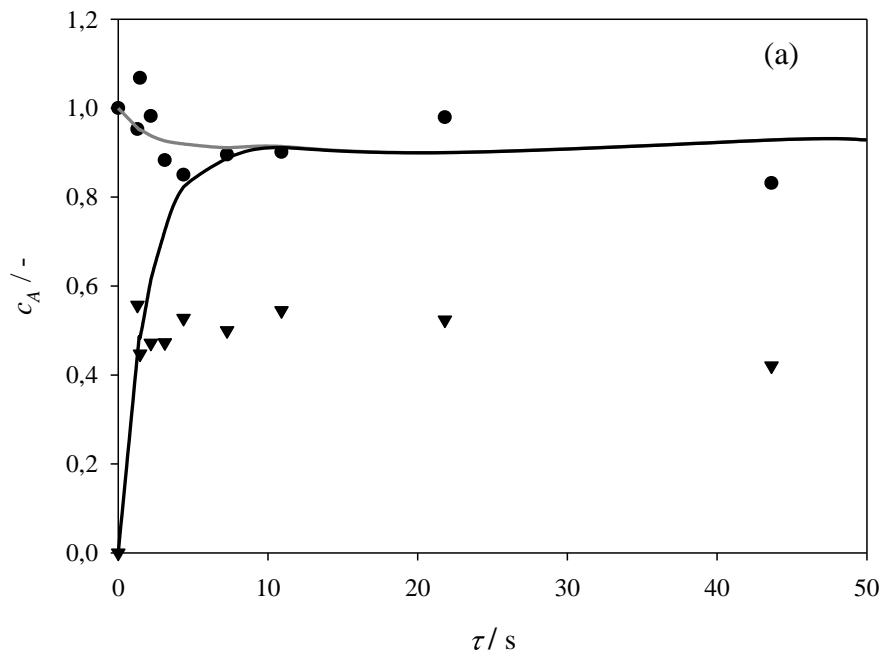
### 4.3 PRIJENOS TVARI U SUSTAVU VODA-EUTEKTIČKO OTAPALO

Prijenos tvari između faza u mikrokanalu odvija se samo difuzijom. Difuzija je spontano gibanje jedne vrste čestica u smjesi koja se sastoji od dvije ili više komponenti, a proces traje dok se u sustavu ne uspostavi ravnoteža. Brzina difuzije ovisi o veličini međufazne površine i vremenu zadržavanja.

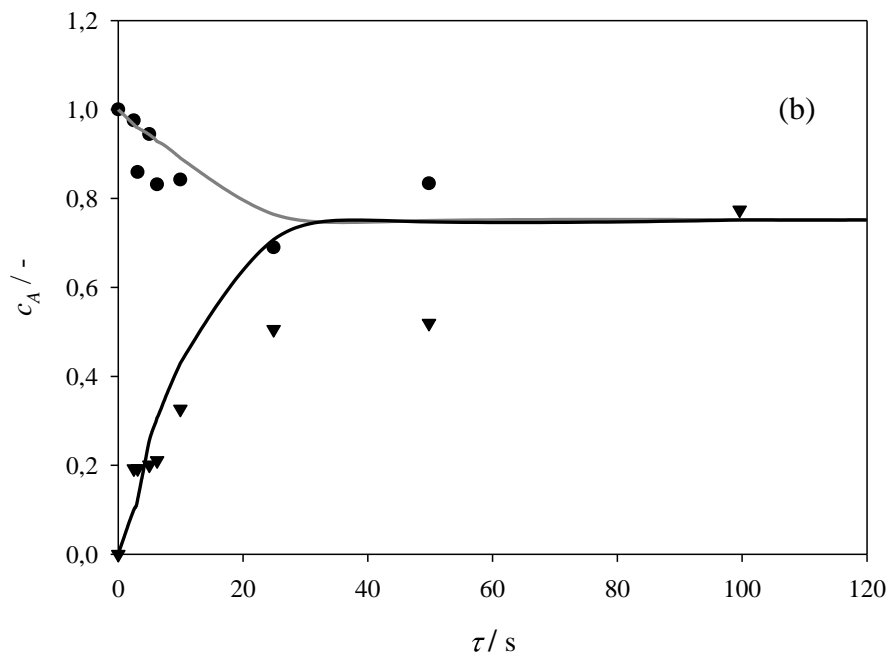
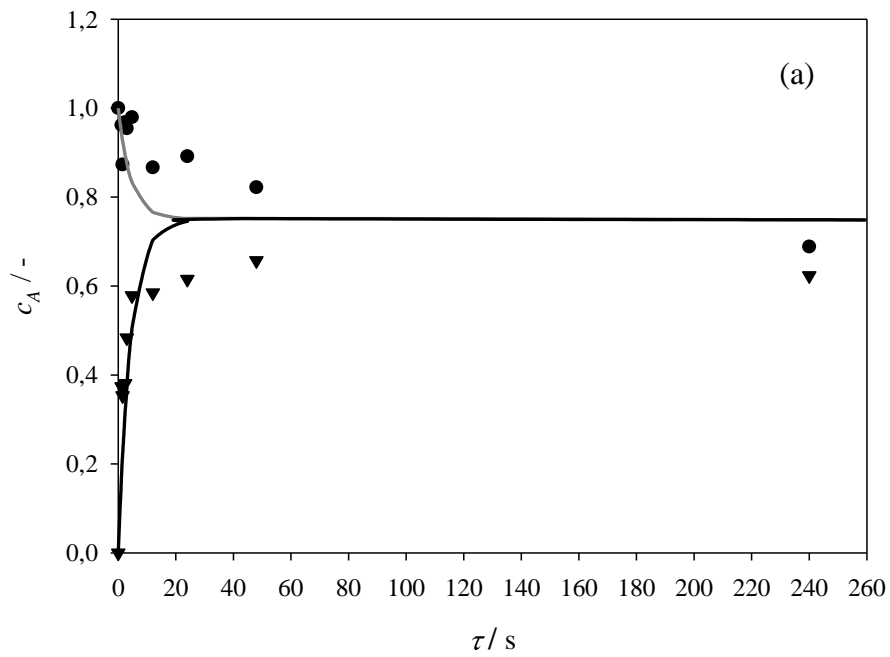
Tijekom eksperimentalnog dijela rada provedeni su pokusi gdje su pri različitim ukupnim protocima ( $Q = 1-200 \mu\text{L}/\text{min}$ ) u mikrokanal odvojeno uvedeni voda obojena bojom i kolin klorid:glicerol, odnosno kolin klorid:glukoza s različitim udjelima vode (30 %, 50 % i 80 %). Korištena su dva mikročipa različitih širina kanala (250 i 500  $\mu\text{m}$ ) s dva izlaza u obliku slova Y što je omogućilo odvojeno prikupljanje faza. Tako prikupljenim uzorcima mjerena je apsorbancija na spektrofotometru iz čega je bilo moguće izračunati relativnu koncentraciju bojila.

Za opisivanje i predviđanje difuzije u mikrokanalu postavljen je matematički model koji uključuje konvekciju u jednom smjeru (x) i difuziju u dva smjera (x i y) (jednadžba 9). Kako bi se pojednostavio sustav parcijalnih diferencijalnih jednadžbi svaka od dvije faze koje se uvode u mikrokanal opisane su kao zaseban idealni cijevni reaktor u stacionarnom stanju bez kemijske reakcije. Model uključuje difuziju između dva reaktora opisanu prvim Fickovim zakonom. Koristeći takve pretpostavke, dobivene su obične diferencijalne jednadžbe (jednadžba 21 i 22) te su numerički riješene u programskom paketu *Wolfram Mathematica 7.0*. Na Slikama 4.19-4.24 prikazana je ovisnost relativne koncentracije o različitim vremenima zadržavanja. Uspoređeni su eksperimentalni rezultati s rezultatima dobivenim simulacijom matematičkog modela procesa. Vidljivo je da pri manjim vremenima zadržavanja, odnosno pri većim protocima, dolazi do neznatnog prijenosa tvari između faza. Veća vremena zadržavanja uzrokuju intenzivniju difuziju između faza. Može se primijetiti da korišteni matematički model procesa dobro opisuje promjenu relativne koncentracije, posebice pri manjim vremenima zadržavanja. Opažena odstupanja rezultata simulacije matematičkog modela procesa mogu se pripisati korištenom pojednostavljenju modela.

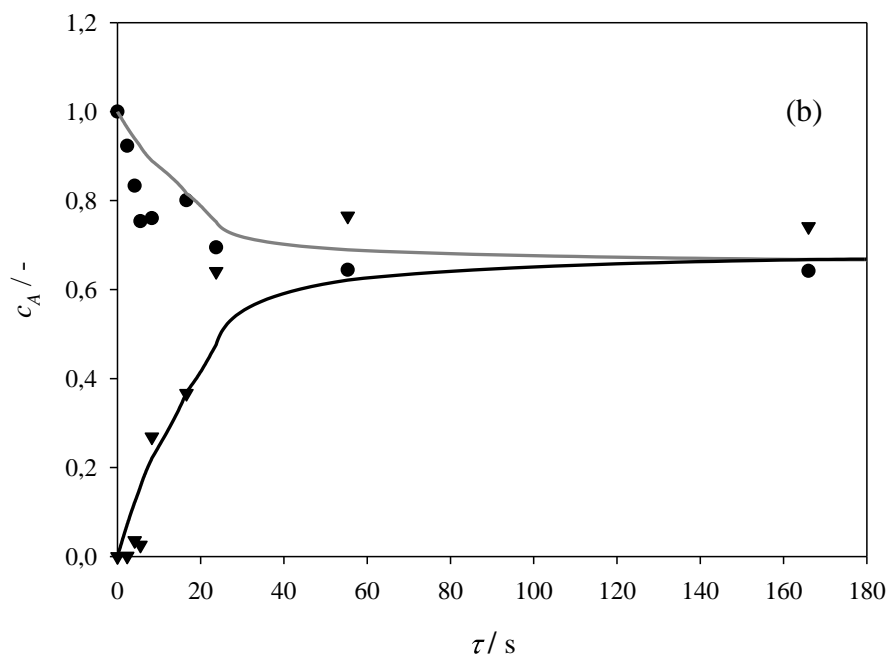
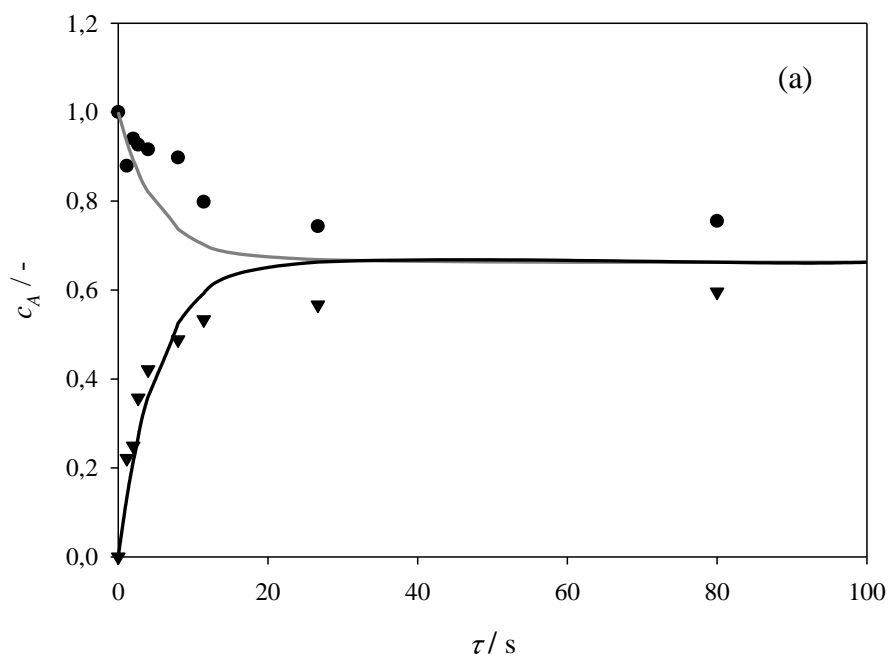
Usporedbom grafova prikazanih za sustav voda-ChCl:Gly (Slike 4.22-4.24) može se uočiti da u mikročipu manjih dimenzija ( $W = 250 \mu\text{m}$ ) do uspostavljanja ravnoteže dolazi pri manjim vremenima zadržavanja u odnosu na mikročip veće širine kanala ( $W = 500 \mu\text{m}$ ). Nadalje, uspoređujući eutektička otapala s različitim udjelima vode (30 %, 50 % i 80 %) može se uočiti kako je povećanjem udjela vode u eutektičkom otapalu potrebno duže vrijeme zadržavanja, odnosno manji protok kako bi se uspostavila ravnoteža.



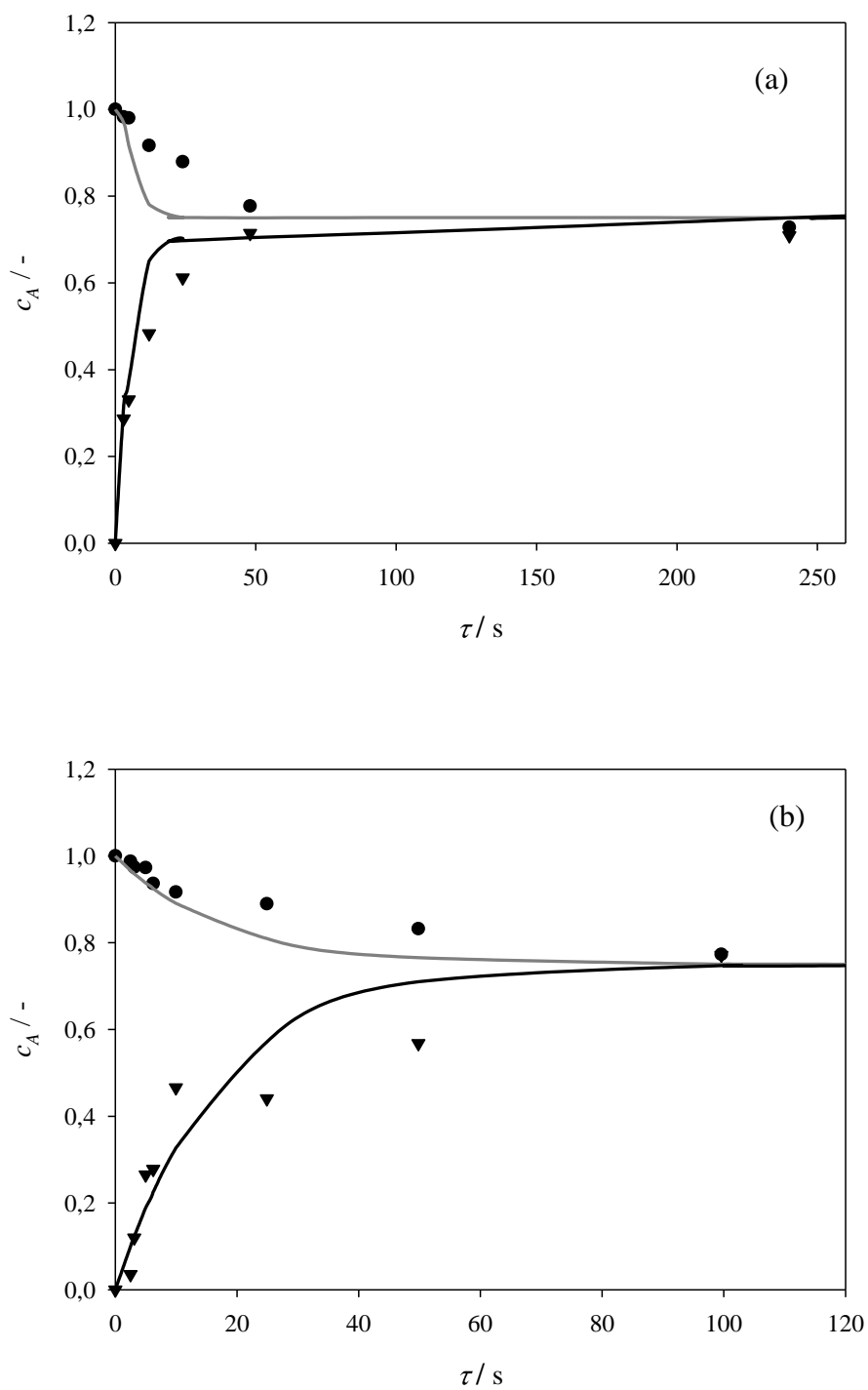
Slika 4.19 Promjena relativne koncentracije bojila na izlazu iz mikrokanala (a)  $W = 250 \mu\text{m}$ ; (b)  $W = 500 \mu\text{m}$  za dvofazni sustav voda-ChCl:Glc 30 % u ovisnosti o vremenu zadržavanja; usporedba eksperimentalnih podataka i rezultata simulacije matematičkog modela procesa difuzije



Slika 4.20 Promjena relativne koncentracije bojila na izlazu iz mikrokanala (a)  $W = 250 \mu\text{m}$ ; (b)  $W = 500 \mu\text{m}$  za dvofazni sustav voda-ChCl:Glc 50 % u ovisnosti o vremenu zadržavanja; usporedba eksperimentalnih podataka i rezultata simulacije matematičkog modela procesa difuzije

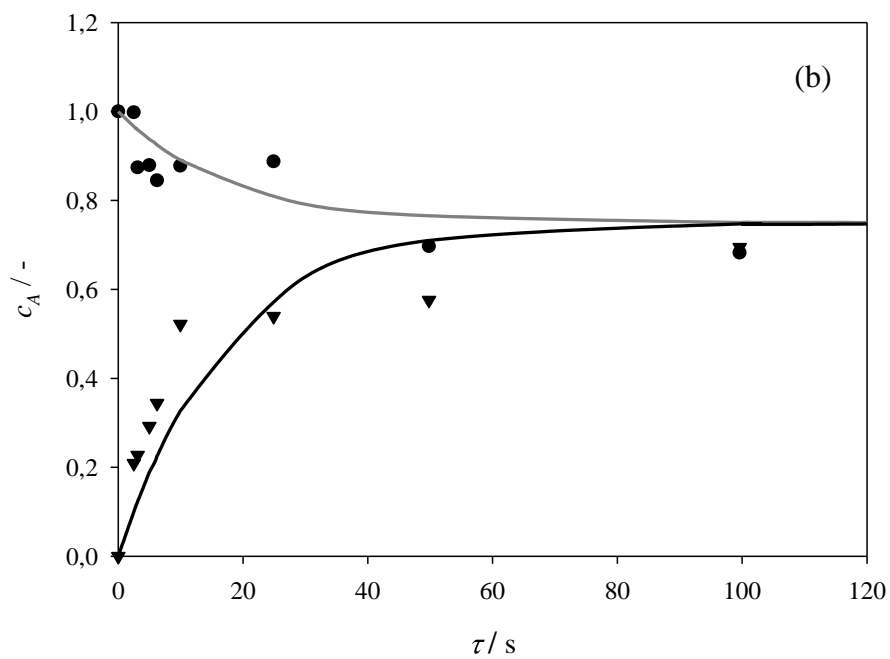
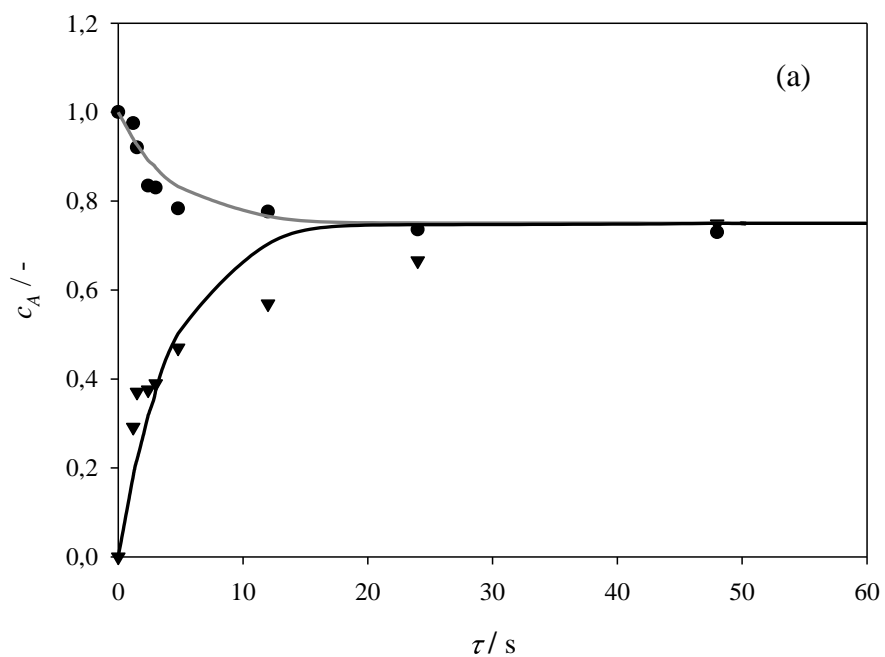


Slika 4.21 Promjena relativne koncentracije bojila na izlazu iz mikrokanala (a)  $W = 250 \mu\text{m}$ ; (b)  $W = 500 \mu\text{m}$  za dvofazni sustav voda-ChCl:Glc 80 % u ovisnosti o vremenu zadržavanja; usporedba eksperimentalnih podataka i rezultata simulacije matematičkog modela procesa difuzije

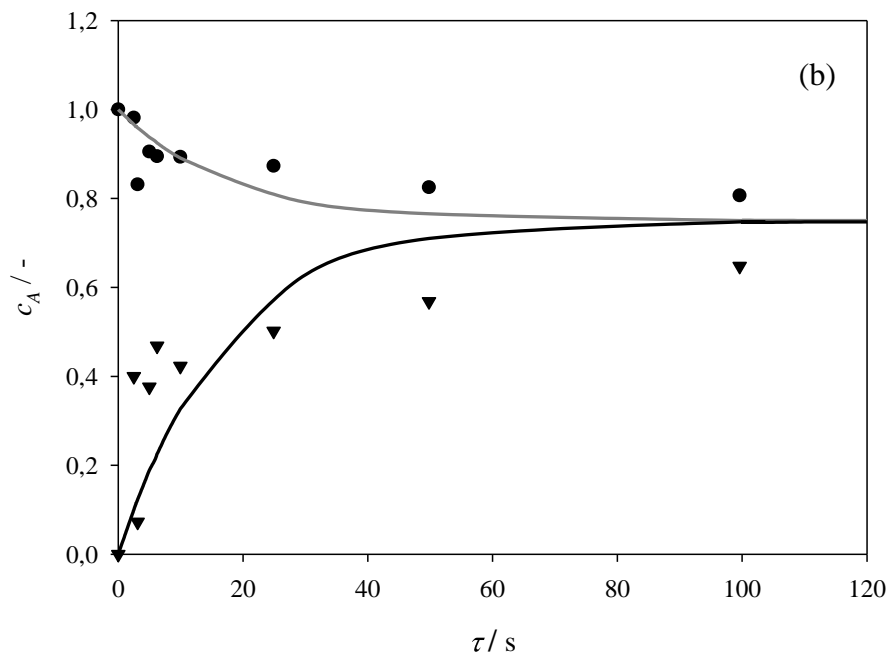
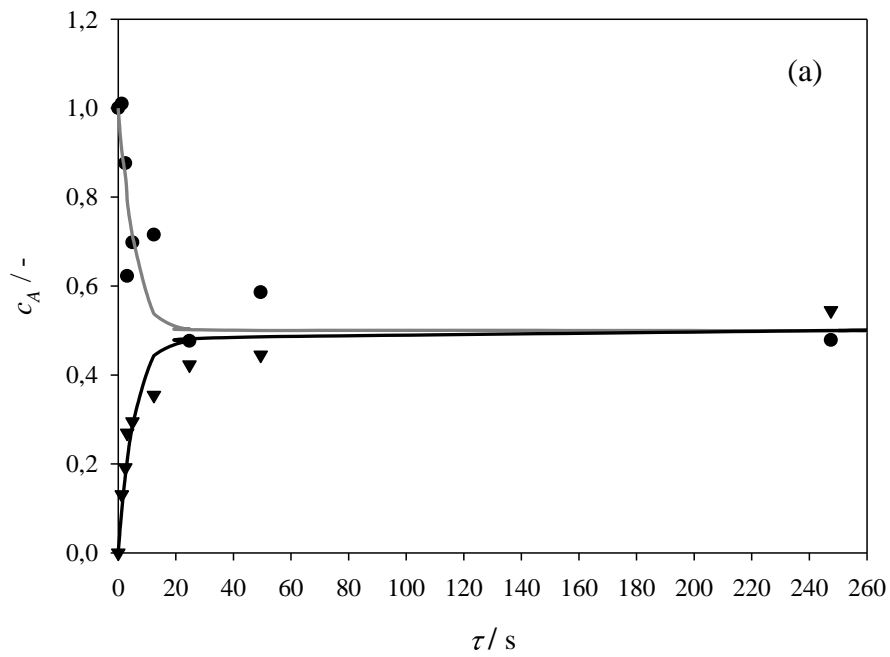


Slika 4.22 Promjena relativne koncentracije bojila na izlazu iz mikrokanala (a)  $W = 250 \mu\text{m}$ ; (b)  $W = 500 \mu\text{m}$  za dvofazni sustav voda-ChCl:Gly 30 % u ovisnosti o vremenu zadržavanja; usporedba eksperimentalnih podataka i rezultata simulacije matematičkog modela procesa difuzije





Slika 4.23 Promjena relativne koncentracije bojila na izlazu iz mikrokanala (a)  $W = 250 \mu\text{m}$ ; (b)  $W = 500 \mu\text{m}$  za dvofazni sustav voda-ChCl:Gly 50 % u ovisnosti o vremenu zadržavanja; usporedba eksperimentalnih podataka i rezultata simulacije matematičkog modela procesa difuzije



Slika 4.24 Promjena relativne koncentracije bojila na izlazu iz mikrokanala (a)  $W = 250 \mu\text{m}$ ; (b)  $W = 500 \mu\text{m}$  za dvofazni sustav voda-ChCl:Gly 80 % u ovisnosti o vremenu zadržavanja; usporedba eksperimentalnih podataka i rezultata simulacije matematičkog modela procesa difuzije

## 5. ZAKLJUČAK

Na temelju provedenih eksperimenata i dobivenih rezultata izvedeni su sljedeći zaključci:

- Mikročip s dva ulaza u obliku slova Y je pogodan za uspostavljanje laminarnog paralelnog toka u dvofaznom sustavu voda-eutektičko otapalo. Vrijednosti Reynoldsove značajke su u svim provedenim eksperimentima iznosile  $Re < 10$ .
- Dimenzija mikrokanala i protok kapljevina imaju utjecaj na difuziju. Mikročip s užim mikrokanalom ( $W = 250 \mu\text{m}$ ) je pokazao kako su potrebna manja vremena zadržavanja da bi došlo do uspostavljanja ravnoteže prilikom prijenosa tvari difuzijom u odnosu na mikročip širih mikrokanala ( $W = 500 \mu\text{m}$ ).
- Pri velikim protocima dolazi do neznatne difuzije bojila između vodene faze i faze eutektičkog otapala.
- Povećanjem udjela vode u eutektičkom otapalu potrebna su veća vremena zadržavanja u mikroreaktoru kako bi se u sustavu izjednačile relativne koncentracije bojila.
- Jednostavne aproksimacije se mogu koristiti za rješavanje parcijalnih diferencijalnih jednadžbi koje opisuju prijenos tvari difuzijom u dvofaznom sustavu voda-eutektičko otapalo, jer ne pokazuju velika odstupanja, posebice tijekom istraživačkog rada kada su rezultati potrebni kako bi se proces mogao što je moguće brže optimirati.

## 6. LITERATURA

- [1] Ehrfeld, W., Hessel, V., Löwe, H., *Microreactors: New Technology for Modern Chemistry*, Wiley-VCH, Weinheim, 2000, str. 1-14
- [2] Hajdari Gretić, Z., Rahelić, T., Vrsaljko, D., *Materijali za izradu mikroreaktora*, *Kemija u industriji* **66** (2017) 633-640
- [3] Gómez-Pastora, J., González-Fernández, C., Fallanza, M., Bringas, E., Ortiz, I., *Flow patterns and mass transfer performance of miscible liquid-liquid flows in various microchannels: Numerical and experimental studies*, *Chemical Engineering Journal* **344** (2018) 487-497
- [4] Kashid, M., Renken, A., Kiwi-Minsker, L., *Effects of Microfluidics on Preparative Chemistry Processes*, u: Reschetilowski, W., *Microreactors in Preparative Chemistry*, Wiley-VCH, Weinheim, 2013, str. 13-50
- [5] Hardt, S., *Modeling and Simulation of Microreactors*, u: Keil, F. J., *Modeling of Process Intensification*, Wiley-VCH, Weinheim, 2007, str. 25-78
- [6] Šalić, A., Tušek, A., Kurtanjek, Ž., Zelić, B., *Mikroreaktori*, *Kemija u industriji* **59** (2010) 227-248
- [7] Reschetilowski, W., *Principles of Microprocess Technology*, u: Reschetilowski, W., *Microreactors in Preparative Chemistry*, Wiley-VCH, Weinheim, 2013, str. 1-10
- [8] Geyer, K., Codée, J. D. C., Seeberger, P. H., *Microreactors as Tools for Synthetic Chemists-The Chemists' Round-Bottomed Flask of the 21st Century?*, *Chemistry: A European Journal* **12** (2006) 8434-8442
- [9] Asano, Y., Togashi, S., Tsudome, H., Murakami, S., *Microreactor Technology: Innovations in Production Processes*, *Pharmaceutical Engineering* **30** (2010) 1-9
- [10] van den Berg, A., Lammerink, T. S. J., *Micro Total Analysis Systems: Microfluidic Aspects, Integration Concept and Applications*, u: Manz A., Becker H., *Microsystem Technology in Chemistry and Life Science. Topics in Current Chemistry*, 194. Springer, Berlin, Heidelberg, 1998, str. 22-48
- [11] Némethné-Sóvágó, J., Benke, M., *Microreactors: A new concept for chemical synthesis and technological feasibility*, *Materials Science and Engineering* **39** (2014) 89–101

- [12] Cvjetko Bubalo, M., Radošević, K., Radojčić Redovniković, I., Halambek, J., Vorkapić-Furač, J., Gaurina Srček, V., Ionske kapljevine – razvoj i izazovi industrijske primjene, *Kemija u Industriji* **63** (2014) 163-171
- [13] Zhang, Q., Vigier, K. D. O., Royer, S., Jérôme, F., Deep eutectic solvents: syntheses, properties and applications, *Chemical Society Reviews* **41** (2012) 7108–7146
- [14] Endres, F., El Abedin, S. Z., Air and water stable ionic liquids in physical chemistry, *Physical Chemistry Chemical Physics* **8** (2006) 2101–2116
- [15] Crittenden, J. C., Rhodes Trussell, R., Hand, D. W., Howe, K. J., Tchobanoglous, G., *MWH's Water Treatment: Principles and Design, Third Edition*, John Wiley & Sons, 2012, str. 1861-1862
- [16] Smith, E. L., Abbott, A. P., Ryder, K. S., *Deep Eutectic Solvents (DESS) and Their Applications*, *Chemical Reviews* **114** (2014) 11060–11082
- [17] Paiva, A., Craveiro, R., Aroso, I., Martins, M., Reis, R. L., Duarte, A. R. C., *Natural Deep Eutectic Solvents – Solvents for the 21st Century*, *ACS Sustainable Chemistry & Engineering* **2** (2014) 1063–1071
- [18] Cvjetko Bubalo, M., Panić, M., Radošević, K., Radojčić Redovniković, I., Metode pripreve eutektičkih otapala, *Croatian Journal of Food Technology, Biotechnology and Nutrition* **11** (2016) 164-168
- [19] Harris, R. C., *Physical Properties of Alcohol Based Deep Eutectic Solvents*, University of Leicester, 2008.
- [20] Fischer, V., *Properties and Applications of Deep Eutectic Solvents and Low-Melting Mixtures*, doktorska disertacija, der Fakultät für Chemie und Pharmazie, der Universität Regensburg, 2015
- [21] Jähnisch, K., Hessel, V., Löwe, H., Baerns, M., *Chemistry in Microstructured Reactors*, *Angewandte Chemie International Edition* **43** (2004) 406 – 446
- [22] Yao, C., Zhao, Y., Chen, G., Multiphase processes with ionic liquids in microreactors: hydrodynamics, mass transfer and applications, *Chemical Engineering Science* **189** (2018) 340-359

- [23] Hu, S., Wang, A., Löwe, H., Li, X., Wang, Y., Li, C., Yang, D., Kinetic study of ionic liquid synthesis in a microchannel reactor, *Chemical Engineering Journal*, **162** (2010) 350-354
- [24] Tang, B., Zhang, H., Row., K. H., Application of deep eutectic solvents in the extraction and separation of target compounds from various samples, *Journal of Separation Science* **38** (2015) 1053-1064
- [25] Anonymus, Wolfram Mathematica (2018) dostupno na: <http://www.wolfram.com/mathematica/> (pristup 10. listopada 2018.)
- [26] Tišma, M., Zelić, B., Vasić-Rački, Đ., Žnidaršič-Plazl, P., Plazl, I., Modelling of laccase-catalyzed l-DOPA oxidation in a microreactor, *Chemical Engineering Journal* **149** (2009) 383-388
- [27] Jurinjak Tušek, A., Tišma, M., Bregović, V., Ptičar, A., Kurtanjek, Ž., Zelić, B., Enhancement of Phenolic Compounds Oxidation Using Laccase from *Trametes versicolor* in a Microreactor, *Biotechnology and Bioprocess Engineering* **18** (2013) 686-696
- [28] Miložič, N., Lubej, M., Novak, U., Žnidaršič-Plazl, P., Plazl, I., Evaluation of Diffusion Coefficient Determination using a Microfluidic Device, *Chemical and Biochemical Engineering Quarterly* **28** (2014) 215–223

## 7. PRILOZI

### 7.1 POPIS SIMBOLA

<b>Ca</b>	Kapilarni broj
<i>d</i>	promjer mikrokanala, m
<i>D</i>	difuzijski koeficijent, m <sup>2</sup> /s
<i>H</i>	visina mikrokanala, μm
<i>L</i>	duljina mikrokanala, μm
<b>Re</b>	Reynoldsova značajka
<i>Q</i>	volumni protok, m <sup>3</sup> /s
<i>v</i>	linearna brzina, m/s
<i>V</i>	volumen, m <sup>3</sup>
<i>W</i>	širina mikrokanala, μm
<b>Grčki simboli:</b>	
<i>η</i>	dinamička viskoznost, Pas
<i>ξ</i>	bezdimenzijska duljina mikrokanala, $\xi = x/W$
<i>ρ</i>	gustoća, kg/m <sup>3</sup>
<i>σ</i>	površinska napetost, N/m
<i>τ</i>	vrijeme zadržavanja, s
<i>ψ</i>	bezdimenzijska širina mikrokanala, $\psi = y/W$
<b>Kratice</b>	
ChCl	kolin klorid
DES	eutektičko otapalo
Glc	glukoza
Gly	glicerol

## 7.2 ISPIS PROGRAMA IZ *Wolfram Mathematica 7.0*

```
Dif=13.5*10-10;
w=125*10-6;
L=330*10-3;

data={
  {"t/s", "q/ul min-1", "q/m3 s-1", "v1/m s-1)", "v2/ms-1"},
  {1.18, 210, 3.5*10-9, 0.373, 0.187},
  {2.06, 120, 2.0*10-9, 0.213, 0.107},
  {2.75, 90, 1.5*10-9, 0.160, 0.0800},
  {4.13, 60, 1.0*10-9, 0.107, 0.0533},
  {8.25, 30, 5.0*10-10, 0.0533, 0.0267},
  {11.79, 21, 3.5*10-10, 0.0373, 0.0187},
  {27.50, 9, 1.5*10-10, 0.0160, 0.00800},
  {82.50, 3, 5.0*10-11, 0.00533, 0.00267},
  {247.5, 1, 1.6*10-11, 0.00178, 0.00088}
};
xf=0.33;

simX=Table[0,{i,9}];

Do[{
  v1=data[[idata,4]],
  v2=data[[idata,5]],
  model=NDSolve[{c1'[x]==-(Dif/(w2*v1))*(c1[x]-c2[x]),
    c2'[x]==Dif/(w2*v2)*(c1[x]-
c2[x]),c1[0]==1,c2[0]==0},{c1,c2},{x,0,xf}],

  kc1[x_]=c1[x]/.model,
  kc2[x_]=c2[x]/.model,
  Print["v1=",data[[idata,4]]],
  Print["v2=",data[[idata,5]]],
  Print["c1=",kc1[xf][[1]]],
  Print["c2=",kc2[xf][[1]]]},{idata,2,10}]
```



## 8. ŽIVOTOPIS

██████████████████████ Opću gimnaziju fra Grge Martića u Posušju završila sam 2012. godine. Iste godine upisala sam preddiplomski studij Ekoinženjerstvo na Fakultetu kemijskog inženjerstva i tehnologije Sveučilišta u Zagrebu, tijekom kojeg sam odradila stručnu praksu u tvrtki Weltplast d.o.o., Posušje. Godine 2016. završila sam preddiplomski studij sa završnim radom na temu „Fraktali“ pod mentorstvom doc. dr. sc. Miroslava Jerkovića. Nastavila sam školovanje na diplomskom studiju Ekoinženjerstvo Fakulteta kemijskog inženjerstva i tehnologije Sveučilišta u Zagrebu.