

Priprema otapala za ekstrakciju polifenola

Mišković, Anđela

Undergraduate thesis / Završni rad

2021

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

Permanent link / Trajna poveznica: <https://um.nsk.hr/um:nbn:hr:149:186394>

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

Download date / Datum preuzimanja: **2024-12-29**



Repository / Repozitorij:

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



SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE
SVEUČILIŠNI PREDDIPLOMSKI STUDIJ

Andela Mišković

ZAVRŠNI RAD

Zagreb, srpanj 2021.

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE
POVJERENSTVO ZA ZAVRŠNE ISPITE

Kandidatkinja Andela Mišković

Predala je izrađen završni rad dana: 6. srpnja 2021.

Povjerenstvo u sastavu:

Prof. dr. sc. Jasna Prlić Kardum, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Sveučilište u Zagrebu

Prof. dr. sc. Aleksandra Sander, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Sveučilište u Zagrebu

Doc. dr. sc. Dajana Kučić Grgić, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Sveučilište u Zagrebu

Dr. sc. Lidija Furač, viša predavačica, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Sveučilište u Zagrebu, zamjena

povoljno je ocijenilo završni rad i odobrilo obranu završnog rada pred povjerenstvom u istom sastavu.

Završni ispit održat će se dana: 9. srpnja 2021.

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE
SVEUČILIŠNI PREDDIPLOMSKI STUDIJ

Anđela Mišković

PRIPREMA OTAPALA ZA EKSTRAKCIJU POLIFENOLA

ZAVRŠNI RAD

Mentorica: prof. dr. sc. Jasna Prlić Kardum

Članovi povjerenstva:

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

Zagreb, srpanj 2021.

Zahvaljujem se najprije prof. dr. sc. Jasni Prlić Kardum na prilici i pruženom znanju tijekom svog mentorstva. Prenijela mi je puno znanja i izvan opsega teme rada te posvetila dosta vremena za pomoć pri izradi ovog rada.

Od srca hvala dragoj asistentici dr. Anamariji Mitar na njezinom prijateljskom pristupu i bezgraničnom strpljenju. Hvala na velikom izdvojenom vremenu, ponovnom objašnjenju svake sitnice vezane za eksperimente i velikoj dobroti.

Hvala dragim kolegama Lani Rončević i Ivanu Vučiću koji su mi bili stalna podrška i pomoć tijekom eksperimentalnog dijela i izrade ovog rada, na njihovom povjerenju i nezamjenjivom prijateljstvu.

Zahvaljujem se roditeljima, braći i sestri koji su bili najveća podrška tijekom dosadašnjeg studiranja. Hvala na neopisivoj ljubavi, snazi, strpljenju i svemu što sam naučila od njih.

Na koncu, zahvaljujem se dragom Bogu za sve više i manje radosne trenutke tijekom dosadašnjeg studiranja. Hvala Mu na svim gore navedenim dragim ljudima koji su mi pomogli na bilo koji način.

SAŽETAK RADA

Za ekstrakciju i separaciju biokomponenti, primjenjuju se organska otapala što donosi velike ekološke probleme. Kako bi se ublažio ovaj problem, pokrenuta su brojna istraživanja o otkrivanju obnovljivih zelenih otapala.

Niskotemperaturna eutektička otapala (eng. *Deep Eutectic Solvents-DES*) i prirodna niskotemperaturna eutektička otapala (eng. *Natural Deep Eutectic Solvents-NADES*) su se pokazala dobrom zamjenom za organska otapala i ionske kapljevine. Navedena otapala karakterizira netoksičnost, nezapaljivost, biorazgradljivost i niska cijena.

Polifenoli su spojevi koji dobro utječu na ljudsko zdravlje te imaju velik morfološki i fiziološki značaj. U pitanju su prirodni antioksidansi koji sprječavaju razne bolesti, pozitivno djeluju na kardiovaskularne poteškoće te usporavaju starenje.

U ovom radu proučena je primjenjivost DES-ova i NADES-a za ekstrakciju polifenola iz biljke trputca (lat. *Plantago major*) u odnosu na konvencionalna otapala. Pripremljena su 22 različita otapala kojima su karakterizirana svojstva. Prikazani su rezultati ekstrakcije polifenola, gustoća te pH vrijednost. Naglasak je na NADES-ima koje čine dvije komponente: mliječna kiselina i glicerol (LaGly) s različitim udjelima vode.

Istraživanje je pokazalo da je najpogodnije otapalo za ekstrakciju polifenola iz trputca LaGly 2:1 s 10 mas.% vode.

Ključne riječi: ekstrakcija, eutektička otapala, polifenoli, trputac

ABSTRACT

Organic solvents are used for the extraction and separation of biocomponents, which brings major environmental problems. To reduce this problem, numerous studies have been launched to find renewable green solvents.

Deep Eutectic Solvents-DES and Natural Deep Eutectic Solvents-NADES have proven to be good alternatives for organic solvents and ionic liquids. These solvents are characterized by non-toxicity, non-flammability, biodegradability and low price.

Polyphenols are compounds that have good influence on human health, great morphological and physiological significance. These are natural antioxidants that prevent all kinds of diseases, have a positive effect on cardiovascular difficulties and slow down aging.

In this paper, it was studied the suitability for the extraction of polyphenols from the plantain leaves (*lat. Plantago major*), of DES and NADES in relation to conventional solvents. 22 different solvents were prepared and characterized. The results of polyphenol extraction, density and pH value are presented. The accent is on solvents which consist of two components: lactic acid and glycerol (LaGly) with different content of water. After extraction, the amount of polyphenols in the isolated extract was analyzed.

The study showed that the most suitable solvent for extraction polyphenols from the plantain leaves was LaGly 2:1 with 10% water.

Key words: extraction, eutectic solvents, polyphenols, plantain leaves

Sadržaj

1.UVOD	1
2. TEORIJSKI DIO	3
2.1. Ekstrakcija	3
2.2. Vrste ekstrakcije	3
2.2.1. Ekstrakcija kapljevina- kapljevina.....	4
2.2.2. Ekstrakcija čvrsto- kapljevito	5
2.3. Čimbenici koji utječu na proces ekstrakcije čvrsto-kapljevito	7
2.3.1. Temperatura	7
2.3.2. Veličina čestica	7
2.3.3. Radni uvjeti.....	7
2.3.4. Miješanje	8
2.4. Odabir otapala za provedbu ekstrakcije čvrsto- kapljevito.....	9
2.5. DES/NADES – svojstva i primjena.....	9
2.6. Glicerol i DES- ovi temeljeni na glicerolu	11
2.7. Fizikalno-kemijska svojstva DES-a.....	12
2.7.1. Gustoća	13
2.7.2. Električna vodljivost	13
2.7.3. Viskoznost	13
2.7.4. Površinska napetost.....	14
2.7.5. Indeks loma.....	14
2.7.6. pH vrijednost.....	14
2.7.7. Korozivnost.....	15
2.7.8. Toksičnost.....	15
2.7.9. Antioksidativna svojstva	15
2.8. Priprema DES-a	15
2.9. Polifenoli	16
2.10. Trputac.....	17
3.EKSPERIMENTALNI DIO	18
3.1. Svrha rada.....	18
3.2. Materijal	18
3.3. Priprema otapala	19
3.4. Fizikalno-kemijska karakterizacija.....	21

3.4.1. Mjerenje pH vrijednosti	21
3.4.2. Mjerenje gustoće.....	21
3.5. Analiza otapala	22
3.5.1.Reakcija s Folin-Ciocalteu reagensom.....	22
3.6. Ekstrakcija	22
3.7.Analiza polifenola.....	25
4.REZULTATI.....	26
4.1. Analiza polifenola.....	26
4.2. Gustoća.....	28
4.3. pH vrijednost	29
4.4. Viskoznost	31
5.RASPRAVA.....	33
6.ZAKLJUČAK	35
7.POPIS SIMBOLA	36
8. LITERATURA.....	37

1.UVOD

Polifenoli su antioksidansi koji pozitivno utječu na zdravlje ljudi. Radi se o bioaktivnim spojevima koji se u velikim količinama pronalaze u biljkama i nastaju procesom fotosinteze. Navedeni prirodni spojevi sprječavaju razne bolesti, pozitivno utječu na degenerativne i kardiovaskularne bolesti, usporavaju starenje te smanjuju oštećenje stanica koje je prouzrokovano oksidativnim stresom.

Fenoli su najbrojniji spojevi u biljnom carstvu te se često koriste kao aditivi ili nutrijenti putem ljekovitog bilja, čajeva, voća, povrća i vina. Upotreba fenolnih spojeva je u posljednje vrijeme sve veća u kemijskoj, prehrambenoj i farmaceutskoj industriji. Prisutan je sve veći interes za aromatskim i ljekovitim uljem kao alternativa lijekovima u klasičnoj medicini.

Trputac (lat. *Plantago major*) je česta livadska biljka koju je moguće naći na poljima i vlažnim plodnim tlima. Zanimljiva je zbog vrijednih listova koji sadrže vitamine C i K, provitamin A, limunsku kiselinu, kalij, enzime, šećer, eterično ulje, klorofil, željezo, kalcij i dr. Trputac se može smatrati ljekovitom biljkom jer sadrži antiupalna, antihistaminska i antimikrobna svojstva.

Ekstrakcija je separacijska metoda koja se često koristi za razdvajanje i koncentriranje tvari te je vrlo učinkovita. Biljni ekstrakti su sastojci dobiveni ekstrakcijom iz svježeg ili sušenog bilja kao što su lišće, kora, sjemenke, cvjetovi ili korijen. Biljni ekstrakti se dobivaju tako što se, uglavnom suhi, usitnjeni dijelovi biljke kontaktiraju s pogodnim otapalom.

Velika potražnja zahtijeva pronalazak najboljih otapala i metoda kojim bi se bioaktivne komponente ekstrahirale iz biljaka, a koje bi bile u skladu s načelima zelene kemije. Radi se o razvoju zelenih otapala koja su netoksična, nehlapljiva, obnovljiva, biorazgradiva i ekonomična.

Bitno je istaknuti prirodna niskotemperaturna eutektička otapala koja su se pokazala učinkovitija i ekonomičnija od konvencionalnih otapala u procesima ekstrakcije. Navedena otapala imaju odlična fizikalno-kemijska svojstva te sposobnost otapanja različitih komponenti. Prednosti, zbog kojih su DES-ovi u upotrebi u raznim tehnologijama su: jednostavna priprema, uglavnom ih nije potrebno dodatno pročišćavati, mješljivi su s vodom, selektivni su, nezapaljivi, biorazgradivi i dr.

Cilj ovog rada je priprema prirodnog otapala pogodnog za provedbu ekstrakcije polifenola iz biljke trputca. Naglasak je na NADES-u kojeg čine mliječna kiselina i glicerol uz dodatak vode. Napravljen je

karakterizacija otapala u kojima su različiti omjeri navedenih komponenti. Određena je gustoća, pH vrijednost, viskoznost kao i količina prisutnih polifenola u svakom otapalu.

2. TEORIJSKI DIO

2.1. Ekstrakcija

Ekstrakcija je separacijski proces kojim se uklanja ključna komponenta iz smjese pomoću selektivnog otapala. Proces se temelji na različitoj topljivosti komponente koju se želi ekstrahirati, u otapalima koja se međusobno ne miješaju. Zbog različite topljivosti, tvar će se nejednoliko raspodijeliti među fazama. Smjesa koja se separira je jedna faza, a selektivno otapalo predstavlja drugu fazu te aktivna komponenta prelazi iz primarnog u sekundarno otapalo. Ključna komponenta se otapa u selektivnom otapalu te dolazi do prijenosa tvari. Uobičajeno je da je sekundarno otapalo moguće regenerirati i ponovno vratiti u proces.

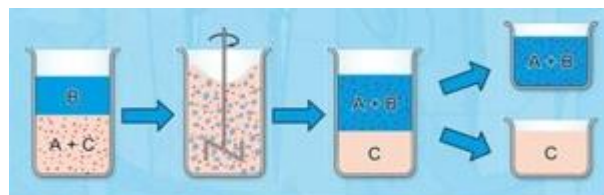
Ekstrakcija je metoda razdvajanja i koncentriranja tvari te je vrlo učinkovita. Prednost ovog načina separacije faza je u tome što se uglavnom provodi u blagim procesnim uvjetima (atmosferski tlak i sobna temperatura). [1]

2.2. Vrste ekstrakcije

Ključna komponenta se prilikom ekstrakcije može uklanjati iz čvrste ili kapljevite smjese pomoću selektivnog otapala.

Proces ekstrakcije se sastoji od tri stupnja:

- dovođenje u kontakt početne smjese i selektivnog otapala
- razdvajanje nastalih faza
- regeneracija selektivnog otapala.



a)



b)

Slika 1. Ekstrakcija a) kapljevito-kapljevito i b) čvrsto-kapljevito

2.2.1. Ekstrakcija kapljevina- kapljevina

U kapljevinskoj ekstrakciji prilikom kontakta pojne smjese i otapala, potrebno je smjesu intenzivno miješati kako bi došlo do međufaznog prijenosa tvari te da bi se povećala međufazna površina. Pri tome se jedna faza dispergira u drugoj i što je veća površina izmjene, prijenos tvari bit će brži.

Kada sustav postigne ravnotežno stanje, potrebno je separirati faze. To je moguće zbog njihove razlike u gustoći, a separacija će biti potpunija ukoliko je razlika veća. Razdvajanjem se dobije rafinatna i ekstraktna faza. Rafinatna sadrži manji udio ključne komponente u odnosu na početnu smjesu dok se u ekstraktu nalazi selektivno otapalo i veći udio ključne komponente. (slika 1.)

Regeneracija otapala se najčešće vrši destilacijom. Produkt destilacije ekstrakta je ključna komponenta i selektivno otapalo. Pročišćeno otapalo se ponovno vraća u ekstraktor te i dalje sadrži mali udio ključne komponente zbog nepotpune regeneracije. [2]

Kod ekstrakcije sustava kapljevina-kapljevina ključna tvar, koja je dio prijenosa tvari, prelazi iz pojne smjese u selektivno otapalo. Ova vrsta ekstrakcije se primjenjuje kada je potrebno pročititi kapljevitu smjesu koja se ne može separirati destilacijom. Vršiti se separacija smjese koja sadrži komponente međusobno bliske hlapivosti, niske hlapivosti, za komponente koje su osjetljive na visoke temperature i kojih ima malo u sustavu. [2]

2.2.2. Ekstrakcija čvrsto- kapljevito

Kod ekstrakcije čvrsto-kapljevito (SLE- *solvent liquid extraction*), ključna tvar je topljiva u selektivnom otapalu i pomoću njega se izdvaja iz krutine te se ovaj tip ekstrakcije često naziva izluživanje.[3]

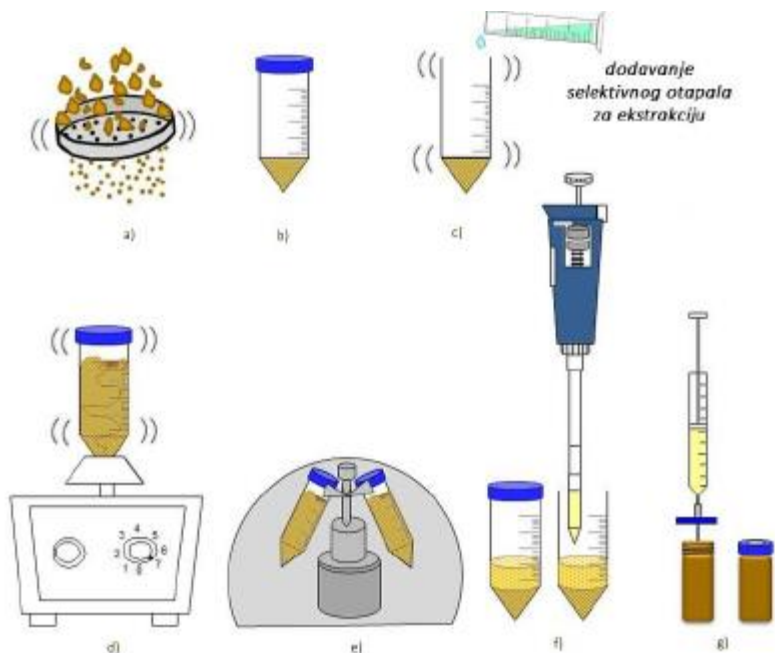
Metode ekstrakcije ljekovitog bilja, organskim otapalima su:

- maceracija
- infuzija
- digestija
- dekokcija
- perkolacija
- kontinuirana vruća ekstrakcija.

2.2.2.1. Maceracija

Maceracija se provodi šaržno u suspenziji gdje do prijenosa tvari dolazi na granici faza između usitnjene krutine i otapala.

Najprije se priprema krutina da bi ekstrakt bio ekstrahiran u otapalo u što kraćem periodu. Usitnjavanjem krutine postiže se veća međufazna površina kao i bolja učinkovitost separacije. Miješanje omogućuje bolji međufazni kontakt i intenzivniji prijenos aktivne komponente iz krutog materijala u otapalo. Proces traje kraće te se ravnoteža uspostavlja kvalitetnije i brže. Krutina kao aktivna tvar mora biti topljiva u selektivnom otapalu. Maceracija se temelji na načelima molekularne difuzije te je spora. Selektivno otapalo dopire kroz materijal i dolazi do površine krutine, zatim otapa ključnu komponentu i prenosi je u otapalo. Na površini tvari stvara se granični sloj koji je sloj zasićene otopine. Prisutna je razlika u koncentraciji između koncentracije u graničnom sloju i ostatka otapala. Zbog koncentracijskog gradijenta topljiva tvar će prelaziti u ostatak otapala. Brzina tog putovanja ključne tvari, odnosno procesa izluživanja bit će veća što je veća razlika u koncentraciji te pri većem intenzitetu miješanja što dovodi do smanjenja debljine graničnog sloja. (slika 2.)



Slika 2. Proces izluživanja prikazan stupnjevito (a) *prosijavanje*; b) *doziranje i priprema za dodatak selektivnog otapala*; c) *dodavanje selektivnog otapala za ekstrakciju*; d) *miješanje selektivnog otapala i krutog materijala*; e) *centrifugiranje zbog bolje fazne separacije*; f) *uzorkovanje tekuće faze za ispitivanje*; g) *priprema uzorka za snimanje*) [<https://www.researchgate.net>]

Opisanom ekstrakcijom se ne može ekstrakt u potpunosti izdvojiti iz krutine, veći dio i dalje ostaje u krutom materijalu. Provodi se regeneracija otapala i izdvajanje ekstrakta nekom separacijskom metodom kako bi se otapalo regeneriralo i dobio čisti produkt. [3]

Maceracija se u industriji provodi kontinuiranim uvođenjem otapala, pomoću pumpe ili višestupnjevitim postupkom. To je potrebno jer se radi s velikim količinama biljnog materijala te se tako postiže veća učinkovitost. Ovo je najjednostavnija i najlakša metoda ekstrakcije. Nedostatak je velika količina organskog otpada kojeg je potrebno zbrinuti na odgovarajući način te duže vrijeme trajanja procesa.[4]

Koristi se kada je potrebno ukloniti interferirajuće tvari, koncentrirati analit ili izolirati aktivnu tvar iz biljke. [5]

2.3. Čimbenici koji utječu na proces ekstrakcije čvrsto-kapljevito

S obzirom da separacijski proces ekstrakcija čvrsto-kapljevito ovisi o raznim čimbenicima, njihovom prilagodbom se može uvelike poboljšati sam proces. Veliki utjecaj na sam proces i njegovu brzinu imaju: omjer krutine i selektivnog otapala, temperatura pri kojoj se ekstrakcija provodi, veličina čestica, odabir selektivnog otapala i njegova fizikalna svojstva, radni uvjeti i način miješanja sustava.

2.3.1. Temperatura

Ekstrakciji uglavnom pogoduje viša temperatura jer smanjuje gustoću otapala kao i viskoznost te povećava brzinu otapanja krute komponente što uvjetuje brzinu prijenosa tvari. Ipak, potrebno se upoznati s fizikalno-kemijskim karakteristikama aktivne komponente kao i samog sustava jer postoje slučajevi degradacije aktivne supstance s porastom temperature.

2.3.2. Veličina čestica

Na prijenos tvari i brzinu ekstrakcije uvelike utječe i veličina čestica. Smanjenjem veličine čestica, povećava se površinski kontakt krutine i kapljevine što doprinosi prijenosu tvari. Osim toga, kraći je potrební put prelaska otopljene tvari nakon što izađe iz čvrste komponente. [3]

2.3.3. Radni uvjeti

Prednost ekstrakcije kao separacijskog procesa je što ju je uglavnom moguće provoditi pri sobnim uvjetima. Da bi se tvari otopile, potrebna je dovoljno velika temperatura ali uglavnom se radi pri blagim uvjetima što je bitna značajka procesa. Na djelotvornost ekstrakcije mogu utjecati vrijeme zadržavanja i pH vrijednost.

Kod procesa u kojima sudjeluju komponente koje su brzo razgradljive te u ekstrakciji uz kemijsku reakciju, velik značaj ima vrijeme zadržavanja.

pH ima bitan utjecaj na ekstrakciju iz biomaterijala. Ovisno o njezinoj vrijednosti može doći do smanjenja mogućnosti razgradnje ili povećanja koeficijenta raspodjele. Pri nekim uvjetima i samo otapalo sudjeluje u neželjenim reakcijama. [1]

2.3.4. Miješanje

Miješanje čvrstih komponenti u kapljevinama naziva se suspendiranje. Od režima suspendiranja, razlikujemo lebdenje i uzmješavanje, ovisno o veličini čestica i miješalici. Pri provedbi ekstrakcije čvrsto-kapljevito nastoji se postići stanje potpune suspenzije pri kojoj su sve čestice u gibanju.(slika 3.) Miješanjem se sprječava sedimentacija i osiguravaju uvjeti pogodni za prijenos tvari. Kakvo će ono biti ovisi u odabiru posude, miješala i broja okretaja miješala. [6]



Slika 3. Stanje potpune suspenzije

Osim mehaničkog miješanja, ekstrakcija se sve češće provodi korištenjem ultrazvuka. Ono omogućuje jako prodiranje sekundarnog otapala u krutinu jer dolazi do pucanja staničnih stjenki što omogućuje direktan kontakt otapala i aktivne komponente. Ekstrakcijom biljaka pomoću ultrazvučnih valova visoke snage omogućuje se ušteda otapala, rad pri nižoj temperaturi, veća djelotvornost u kraćem vremenu te se na taj način ubrzava sam proces ekstrakcije. [3]

2.4. Odabir otapala za provedbu ekstrakcije čvrsto- kapljevito

Ključan dio uspješne provedbe ekstrakcije je odabir otapala, a on ovisi o fizikalno-kemijskim svojstvima aktivne komponente. Uzima se u obzir:

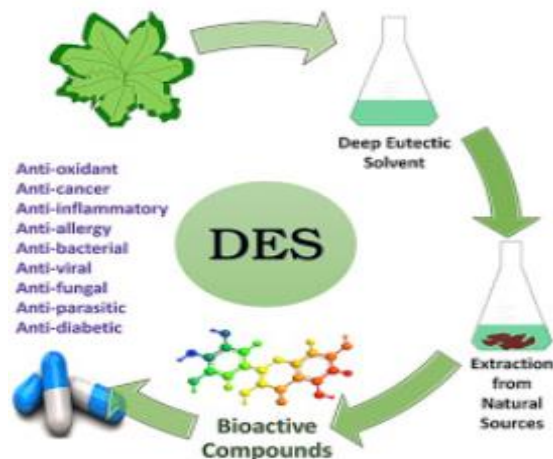
- dobra topljivost aktivne tvari
- odgovarajuća površinska aktivnost
- pH vrijednost
- viskoznost
- gustoća
- polarnost

Važan faktor je polarnost otapala koja ovisi o polarnim svojstvima ciljane komponente koju želimo ekstrahirati. Bitno je voditi se pravilom „slično se otapa u sličnom“. Ako je ljekovita tvar naročito polarna, birat će se polarno otapalo, u suprotnom, koristit će se nepolarna otapala. [4]

2.5. DES/NADES – svojstva i primjena

Za ekstrakciju i separaciju biokomponenti, primjenjuju se organska otapala što donosi velike ekološke probleme. Kako bi se ublažio ovaj problem, pokrenuta su brojna istraživanja o otkrivanju obnovljivih zelenih otapala. Razmatrane su ionske kapljevine koje imaju slična fizikalna i kemijska svojstva kao i organska otapala. Iako imaju neke prednosti, pokazala su ograničenja u prehrambenoj i kemijskoj industriji. Radi se o poteškoćama u pročišćavanju, visokoj cijeni i toksičnosti. [7]

Niskotemperaturna eutektička otapala (eng. *Deep Eutectic Solvents-DES*) i prirodna niskotemperaturna eutektička otapala (eng. *Natural Deep Eutectic Solvents- NADES*) su smjesa Brønstedovih i Lewisovih kiselina i baza. Pokazala su se dobrom zamjenom za organska otapala i ionske kapljevine te se koriste za ekstrakciju polifenola i biljaka (slika 4.). U svojoj strukturi sadrže ione ali i neutralne molekule zbog čega se razlikuju od ionskih kapljevine. Razlikuju se po polaznom materijalu i pripremi.



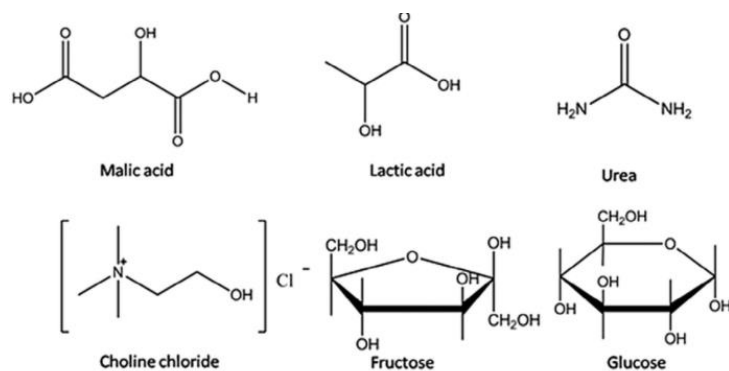
Slika 4. Ekstrakcija polifenola iz biokomponente pomoću DES-a.

Dobivaju se miješanjem dviju ili više komponenti u pogodnim molarnim omjerima kako bi nastale eutektičke smjese nižih tališta od komponenti koje ju čine. Niže talište imaju jer su kompleksi vodikovih akceptorskih i donorskih veza. Zbog brojnih vodikovih veza, DES-ovi i NADES-i se mogu koristiti za ekstrakciju bioaktivnih komponenti iz prirodnih izvora. [8]

Prednosti, zbog kojih su DES-ovi u upotrebi u raznim tehnologijama:

- jednostavna priprema
- uglavnom nije potrebno dodatno pročišćavati
- različitim kombinacijama dobiva se velik broj kapljevinama
- mješljive su s vodom
- selektivnost
- prilagodljiva polarnost
- nezapaljivost
- nizak tlak pare
- biorazgradivost

DES-ovi se dobivaju od primarnih metabolita kao što su organske kiseline, aminokiseline i šećeri (slika 5.). Upravo raznolikost mogućih kombinacija polaznih tvari od kojih se mogu dobiti, pruža kontrolu fizikalnih svojstava DES-a. Zbog sličnosti s ionskim kapljevinama imaju primjene u različitim granama industrije i tehnologije.



Slika 5. Uobičajene komponente NADES-a.

Neke od primjena su: organska sinteza, kataliza, transformacija biodizela, elektrokemija, nanotehnologija, biomedicina i tehnologija odvajanja.[9]

U pripremi DES-ova i NADES-a prisutne su samo međumolekulske sile i ne dolazi do kemijske reakcije. Navedena otapala su u skladu s principima zelene kemije, stoga se sve više istražuju i proučavaju njihova korisna svojstva.

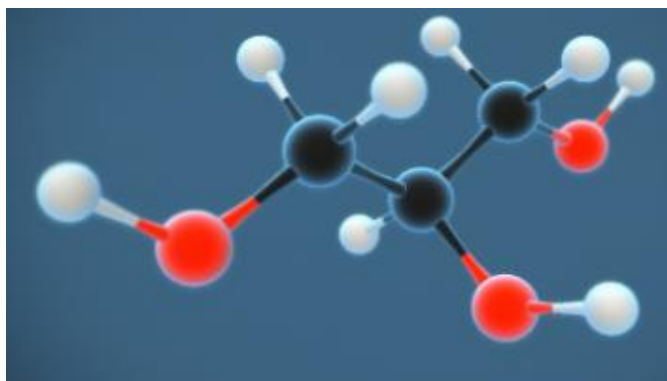
2.6. Glicerol i DES- ovi temeljeni na glicerolu

Glicerol je prirodna, jeftina i netoksična komponenta i glavni je nusprodukt biodizelske industrije. Stalno rastuće tržište biodizela stvorilo je značajan višak proizvodnje glicerola, što je rezultiralo padom njegove cijene. U skladu s time, glicerol je postao lako dostupna, jeftina kapljevina te je njegova upotreba tijekom proteklog desetljeća znatno porasla. Glicerol i DES-ovi temeljeni na glicerolu imaju istaknuto mjesto među biomaterijalima te su se pokazali jako dobri za ekstrakciju polifenola iz biljki.

Tablica 1. Karakteristike glicerola.

Komponenta	Glicerol
Formula	$C_3H_8O_3$
Gustoća	1,26 g/cm ³
Točka vrelišta	290 °C
Molarna masa	92,094 g/mol
IUPAC ID	propan-1,2,3-triol
Klasifikacija	Alkoholi, polioli

Glicerol je viskozna kapljevinna bez mirisa i boje te može potjecati iz obnovljivih i fosilnih izvora energije. On je uobičajeni sastojak hrane, farmaceutskih proizvoda i kozmetike, neotrovan i bezopasan za okoliš. Sadrži tri hidroksilne skupine (slika 6.) zbog kojih je topljiv u vodi i higroskopan. Jedan je od glavnih sastojaka triacilglicerola (triglicerida) koji se javljaju u živim tkivima.



Slika 6. Strukturna formula glicerola.

Prilikom različitih istraživanja glicerol se pokazao pogodnim za ekstrakciju polifenola iz peludi, grejpa, lišća masline i ostalih raznih biljki. [10]

Zbog navedenih dobrih svojstava, glicerol se koristio kao baza svih DES-ova koji su se pripremali i u ovom radu. Osim glicerola, za ekstrakciju polifenola, pokazao se učinkovitim i natrijev acetat, mliječna kiselina, limunska kiselina, jabučna kiselina, glukoza, fruktoza, etilen glikol i drugi alkoholi, aminokiseline, karboksilne kiseline, urea, natrijev propionat i vitamin C.

2.7. Fizikalno-kemijska svojstva DES-a

DES-ovi imaju fizikalno-kemijska svojstva slična ionskim kapljevina, stoga ih mogu zamijeniti u mnogim slučajevima. Različitim omjerima mnogih komponenti koje čine NADES-e, možemo prilagoditi njihova fizikalno-kemijska svojstva te tako proširiti njihovu primjenu u odnosu na ionske kapljevine.

Prije njihove industrijske primjene, karakterizacija NADES-a je ključna, uključujući određivanje njihovih fizikalno-kemijskih svojstava, citotoksičnosti i antioksidativnog djelovanja. Na fizikalna svojstva uvelike utječe struktura samog DES-a, koja se dodatkom vode može prilagoditi.

Fizikalno- kemijska karakterizacija obuhvaća:

- gustoću
- električnu vodljivost
- viskoznost
- površinsku napetost
- indeks loma
- pH vrijednost
- korozivnost
- toksičnost
- antioksidativna svojstva

2.7.1. Gustoća

Gustoća je bitno svojstvo tvari zbog obrade komponenti i reaktanata koji sudjeluju u njima. Vrijednosti gustoće većine DES sustava koji su mjereni su nešto veće od vode pri sobnim uvjetima. Velika gustoća može otežavati miješanje i rukovanje kemijskih procesa.

2.7.2. Električna vodljivost

Električna vodljivost daje informaciju o električnom vođenju otapala. Ona ovisi o količini slobodnih iona, o njihovoj pokretljivosti, koncentraciji te valenciji. Vodljivost je obrnuto proporcionalna viskoznosti te će s porastom temperature doći i do porasta električne vodljivosti. DES-ovi i NADES-i su električni vodljiviji od organskih otapala što ih čini pogodnima za elektrokemijske procese.

2.7.3. Viskoznost

Viskoznost je svojstvo otpornosti fluida smičnoj deformaciji i kao takvo je bitno za DES-ove zbog protoka fluida. Niska viskoznost omogućuje dobar prijenos tvari i dobru dispergiranoost jedne komponente u drugoj. Zbog prisutnosti jakih vodikovih veza i van der Waalsovih sila te elektrostatskog privlačenja, DES-ovi su uglavnom vrlo viskozni. Kod takvih fluida potrebno je uložiti puno energije za miješanje te

učinkovitost ekstrakcije pada. Tada se viskoznost može reducirati zagrijavanjem fluida prije obrade ili dodatkom vode. Na viskoznost utječe i molarni omjer komponenti od kojih se otapalo priprema.. [11]

2.7.4. Površinska napetost

Napetost površine je sila koja smanjuje površinu, djelovanjem na molekule u površinskom sloju. Nju uzrokuju neuravnotežene međumolekulske sile na površini fluida. Za DES-ove nije u potpunosti istražena ali je poznato da vodikove donorske i akceptorske veze imaju značajan utjecaj na nju. Osim toga, za ovo svojstvo su bitni duljina alkilnog lanca, temperatura, molekulska masa te viskoznost. Usporedbom DES-ova s organskim otapalima i ionskim kapljevinama utvrđeno je da DES-ovi imaju veću površinsku napetost. Povećanje površinske napetosti DES-ova uzrokuje manji broj donora vodikove veze, smanjenje temperature, manju prisutnost kristalne vode u soli te veću molekulsku masu. [11]

2.7.5. Indeks loma

Indeks refrakcije (loma) je bitno svojstvo za provjeru čistoće materijala te mjerenje koncentracije otopljene komponente u otopini. Na njega utječu međumolekulske veze, temperatura i valna duljina svjetlosti. Za eutektička otapala indeks loma raste smanjenjem temperature. Prisutnost vode u DES-u mijenja indeks loma. [11]

2.7.6. pH vrijednost

pH vrijednost otapala je fizikalno svojstvo bitno za katalitičke i biokemijske reakcije te utječe na odabir materijala i opreme u industriji. Kiselost, odnosno bazičnost DES-ova ovisi o donorskim vodikovim vezama. pH će biti manja što je slabiji donor vodikove veze. Otapalima koja su jako kisela, pH će rasti s porastom udjela vode, dok će se smanjivati kod lužnatih DES-ova. Temperatura nema značajan utjecaj na pH vrijednost. [11]

2.7.7. Korozivnost

Korozivnost u DES-u se određuje mjerenjem gubitka težine pri sobnoj temperaturi. Mogu se koristiti materijali poput čelika, nikla i aluminija čija površina mora biti posebno pripremljena. Većina DES-ova i NADES-a pokazuju vrlo nisku stopu korozije na navedenim metalima čak i kad je u NADES-ima prisutna voda. [12]

2.7.8. Toksičnost

Utjecaj toksičnosti sintetiziranog NADES-a na ljudske stanice provodi se kolorimetrijskom analizom i dobar je pokazatelj utjecaja na okoliš. Rezultati pokazuju da velik broj testiranih NADES-a nema inhibicijski učinak na rast ljudskih stanica, čak i kada se primjeni najveća koncentracija. Takvi su rezultati očekivani jer se DES-ovi u NADES-e sintetiziraju iz spojeva prirodnog podrijetla. [12]

2.7.9. Antioksidativna svojstva

Istraživanja su pokazala da NADES-i pokazuju antioksidativna svojstva. Najmanja antioksidativna svojstva uočena su kod NADES-a koji sadrže limunsku kiselinu za razliku od onih koji sadrže jabučnu kiselinu, koja je poznata da se koristi kao dodatak hrani. [12]

2.8. Priprema DES-a

DES i NADES su kapljevine koje se pripremaju različitim metodama. Bilo koji način pripreme navedenih otapala podrazumijeva zagrijavanje i miješanje dok se ne dobije bistra kapljevine. Ohlađena kapljevine se po potrebi razrjeđuje vodom kako bi postigla željena fizikalno- kemijska svojstva otapala. Nakon što se postigne odgovarajuće stanje, otapalo je spremno za ekstrakciju ključne komponente iz biljke. [13]

2.9. Polifenoli

Polifenoli su antioksidansi koji pozitivno utječu na zdravlje ljudi. U pitanju su bioaktivni biljni metaboliti koji se nalaze u većini biljaka, koje ih proizvode tijekom fotosinteze. Imaju velik morfološki i fiziološki značaj. Prirodni antioksidansi sprječavaju razne bolesti, pozitivno djeluju na kardiovaskularne bolesti te usporavaju starenje. Mnogi spojevi se već koriste kao aditivi ili nutrijenti putem ljekovitog bilja, čajeva, voća, povrća i vina. [14]



Slika 7. Biljne namirnice koje sadrže polifenole.

U pitanju su spojevi različitih kemijskih struktura koje se temelje na aromatskom prstenu na kojem se nalaze jedna ili više hidroksilnih skupina. Najjednostavniji član ovih spojeva je hidroksibenzen. Fenoli su najbrojniji spojevi u biljnom carstvu (slika 7.), s oko 8000 različitih struktura te razlikujemo flavonoidne i neflavonoidne spojeve.

S obzirom da se fenoli međusobno značajno razlikuju, za provedbu učinkovite ekstrakcije potrebno je odabrati odgovarajuću metodu i pogodne parametre. Zbog složene strukture polifenola, ekstrakcija ovisi o brojnim, već spomenutim čimbenicima. Ukupna koncentracija fenola često se određuje standardnom Folin- Ciocalteau metodom. [15]

2.10. Trputac

Trputac (lat. *Plantago major*) je česta livadska biljka iz porodice Plantae. Moguće ju je naći na poljima, uz rubove puteva i vlažnim plodnim tlima. Neke vrste se razlikuju po cvatu i listu: veliki, kopljasti i srednji trputac.

Ova biljka je zanimljiva zbog vrijednih listova koji sadrže vitamine C i K, provitamin A, limunsku kiselinu, kalij, glikozid aukubin te razne enzime, saponine i gorke tvari, šećer, eterično ulje, klorofil, ksilin, željezo, kalcij i fosforu kiselinu. Listovi se mogu jesti te kuhanjem zadobiju ugodan miris. Trputac se može smatrati ljekovitim jer djeluje antibiotski i zbog sposobnosti zaustavljanja krvarenja malih rana. Sadrži antiupalna, antihistaminska i antimikrobna svojstva, može se koristiti za iskašljavanje i ublažavanje kašlja, kao protuotrov od zmijskog ugriza i diuretik. Kao lijek su korisni korijen, listovi prije cvjetanja kao i sjeme nakon sazrijevanja (slika 8.). [16]



Slika 8. Trputac (*Plantago major*)

3. EKSPERIMENTALNI DIO

3.1. Svrha rada

U ovom radu priređeno je 20 otapala na bazi glicerola. Otapala su priređena s različitim komponentama (tablica 2) i u različitim molnim omjerima (tablica 3). Napravljena je fizikalno- kemijska karakterizacija priređenih otapala te je s odabranim otapalom provedena ekstrakcija polifenola iz trputca.

3.2. Materijal

Tablica 2. Komponente pripremljenih otapala.

Komponenta	Formula	Molarna masa	Simbol
Glicerol	$C_3H_8O_3$	92,09 g/mol	Gly
Mliječna kiselina	$C_3H_6O_3$	90,08 g/mol	La
Jabučna kiselina	$C_4H_6O_5$	134,09 g/mol	Ma
Limunska kiselina	$C_6H_8O_7$	192,12 g/mol	Cit
Glukoza	$C_6H_{12}O$	180,16 g/mol	Glu
Fruktoza	$C_6H_{12}O$	180,16 g/mol	Fru
Vitamin C	$C_6H_8O_6$	176,12 g/mol	VitC
Betain	$C_5H_{11}NO_2$	117,15 g/mol	Bet

List trputca se nakon prikupljanja prirodno sušio na sobnoj temperaturi, nakon čega je usitnjen u mlinu.

3.3. Priprema otapala

Tablica 3. Otapala i molni omjeri u kojima su pripremljeni.

Otapalo	Molni omjeri
MaGly	2:1
MaGly	1:1
MaGly	1:2
MaGly	1:4
LaGly	1:1
LaGly	2:1
LaGly	1:2
LaFruGly	1:1:1
LaFruGly	2:1:1
LaFruGly	2:1:2
VitCGly	1:3
Otopljeni VitCGly	1:3
BetGlyGlu	4:4:1
BetGlyGlu	4:20:1
BetFruGly	1:1:1
BetFruGly	1:1:20
BetCit	1:1
BetGly	1:1
BetGly	1:3
H ₂ O	
Gly	
La	

Najprije su otapala pripremljena u manjem mjerilu, pomoću magnetske miješalice, prikazanoj na slici 9. Temperatura do koje su se komponente zagrijavale, za sve sustave, iznosila je 50 °C, a brzina miješanja od 200 min⁻¹. Ovisno o viskoznosti i agregatnom stanju komponenti, temperatura se povećavala do 60 °C kako bi se dobila transparentna kapljevinna.



Slika 9. Priprema otopala na magnetskoj miješalici.

Otopala koja su se pokazala pogodnim za ekstrakciju, pripremljena su u većem mjerilu pomoću vakuum isparivača. U svako otopalo, dodana je voda tako da je udio vode iznosio 10 i 70 mas. %. Otopala su miješana 2 h u vakuum isparivaču grijanom na uljnoj kupelji pri 60 °C, do postizanja bezbojne i bistre kapljevine. Za zagrijavanje i miješanje otopala korišten je rotacijski vakuum isparivač *IKA RV 10 Basic rotary evaporator* prikazan na slici 10.



Slika 10. Zagrijavanje i miješanje otopala na uređaju *IKA RV 10 Basic rotary evaporator*.

3.4. Fizikalno-kemijska karakterizacija

3.4.1. Mjerenje pH vrijednosti

Za mjerenje pH koristio se uređaj *WTW InoLab pH/Cond 740*, prikazan na slici 11. Mjerenja su provedena pri sobnoj temperaturi.



Slika 11. *WTW InoLab pH/Cond 740*

3.4.2. Mjerenje gustoće

Za mjerenje gustoće korišten je uređaj *Mettler Toledo Densitometer 30PX*, prikazan na slici 12. Gustoća otapala izmjerena je tri puta te je izračunata njihova srednja vrijednost. Mjerenja su provedena pri sobnoj temperaturi.

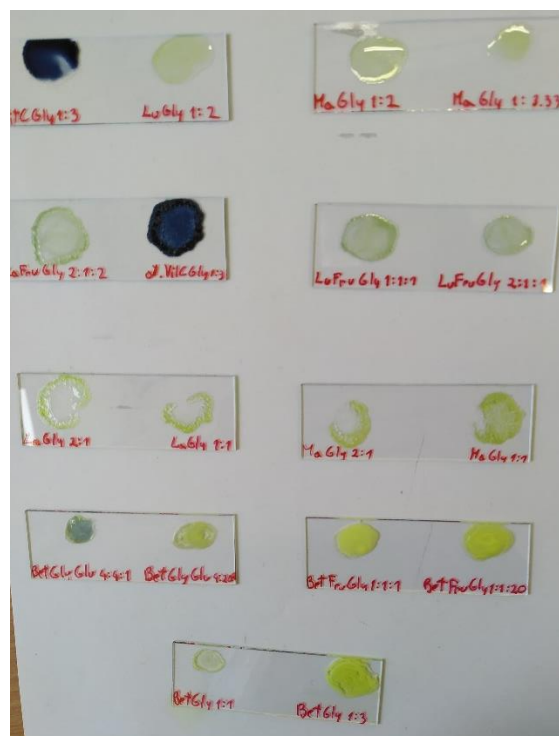


Slika 12. Uređaj za mjerenje gustoće *Mettler Toledo Densitometer 30PX*

3.5. Analiza otapala

3.5.1. Reakcija s Folin-Ciocalteu reagensom

Kako bi se ispitala mogućnost kvantitativnog određivanja ukupnih polifenola u ekstraktima primjenom Folin-Ciocalteu-ove metode, mala količina otapala pomiješana je s Folin-Ciocalteu reagensom (slika 13.).



Slika 13. Otapala pomiješana s Folin-Ciocalteu reagensom

3.6. Ekstrakcija

Nakon pripreme i karakterizacije DES-ova i NADES-a, slijedila je provedba ekstrakcije polifenola iz trputca. Maseni omjer trputca i otapala iznosio je 0,04 g/g trputca i otapala. Ekstrakcija je provedena primjenom magnetskog miješala, *Rotamix 609 mm, Tehnica*, prikazanog na slici 14., u trajanju od 2 h pri sobnoj temperaturi.



Slika 14. Ekstrakcija polifenola iz trputca na magnetskoj mješalici *Rotamix 609 mm, Tehnica*

Da bi dobili čisti ekstrakt, suspenzije je bilo potrebno centrifugirati pet minuta brzinom od 3500 min^{-1} (slika 15.) te filtrirati pomoću Büchnerovog lijevka i vakuum pumpe (slika 16.).



Slika 15. Centrifugiranje pomoću *Centric 322A* centrifuge



Slika 16. Filtriranje otopala pomoću Büchnerova lijevka i vakuum pumpe

Otopala su jako viskozna te ih je potrebno dodatno filtrirati, pomoću šprice i plastičnog Chromafil filtera veličine pora 45/25, kako bi se dobio čisti ekstrakt (slika 17.).



Slika 17. *Chromafil* filter *PET-45/25*

3.7. Analiza polifenola

U odmjernu tikvicu od 10 mL pripremi se 400 μL Folin-Ciocalteu reagensa i 60 μL filtriranog ekstrakta te se tikvice stave u mrak 8 min.

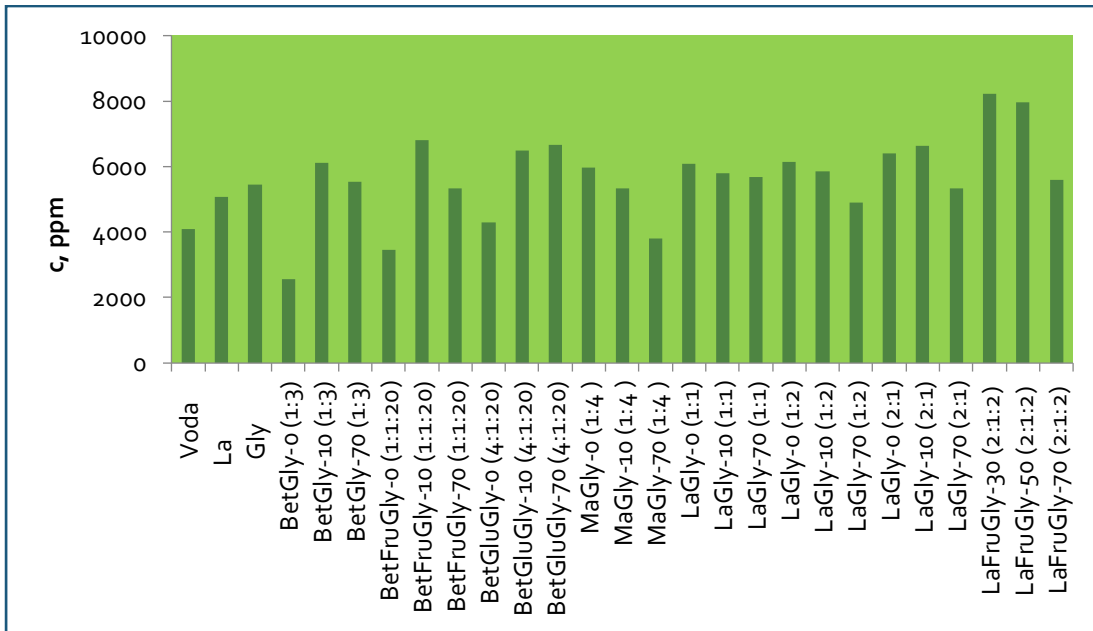
Zatim se dodaju 4 mL 7 %-tne otopine Na_2CO_3 i destilirana voda do oznake. Tikvice se omotaju aluminijском folijom i stave u termostat na temperaturi vode od 40 $^\circ\text{C}$, u trajanju od sat vremena, kako bi ubrzali reakciju reagensa i polifenola. Nakon termostatiranja, mjeri se absorbancija, a koncentracija određuje iz baždarnog dijagrama. Analiza se vrši u UV-VIS spektrofotometru prikazanom na slici 18. Analiza je provedena tri puta, a kao rezultat se uzima srednja vrijednost.



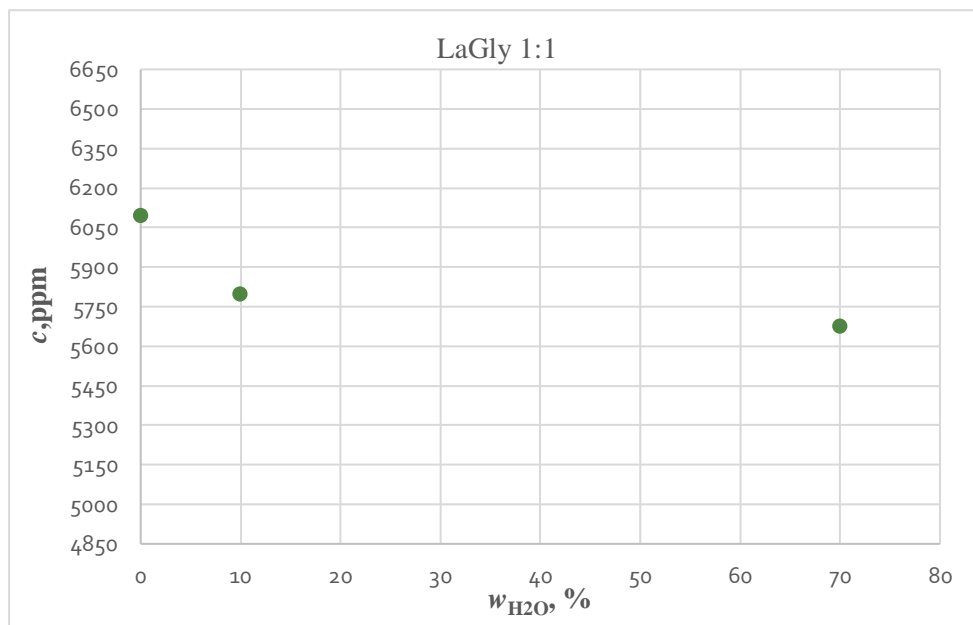
Slika 18. *Shimadzu* spektrofotometar *UV-1280*

4.REZULTATI

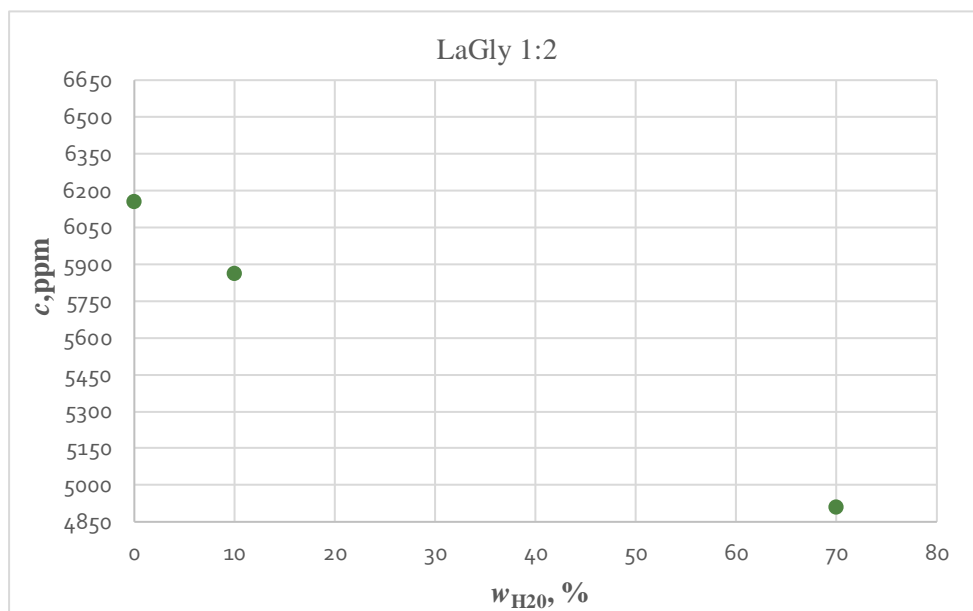
4.1. Analiza polifenola



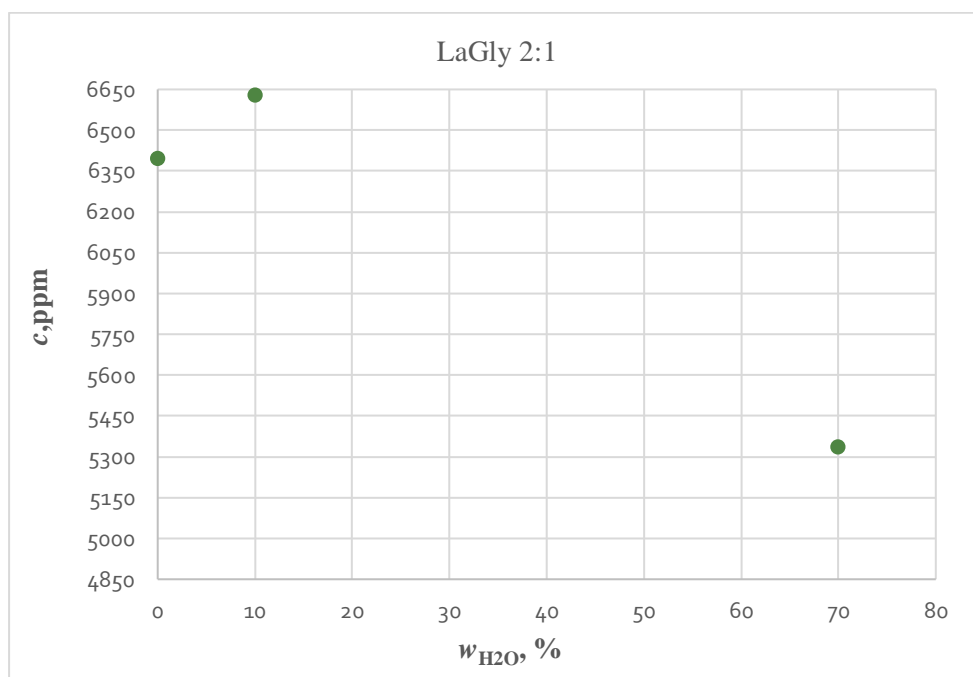
Slika 19. Koncentracija ukupnih polifenola nakon ekstrakcije s različitim otapalima



Slika 20. Promjena koncentracije ukupnih polifenola u sustavu LaGly 1:1 otapalu za različite udjele vode

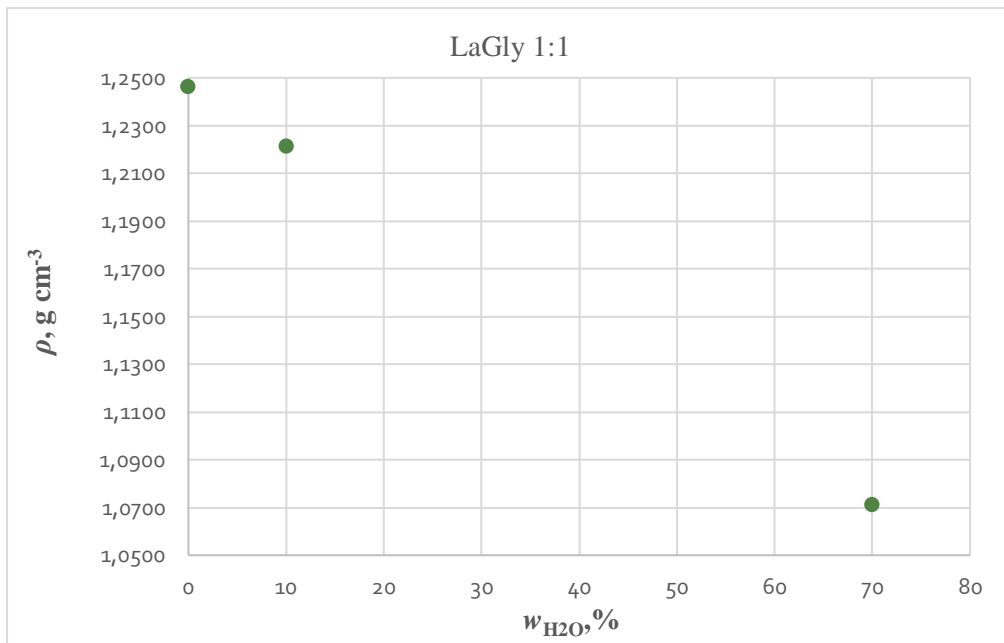


Slika 21. Promjena koncentracije ukupnih polifenola u sustavu LaGly 1:2 otapalu za različite udjele vode

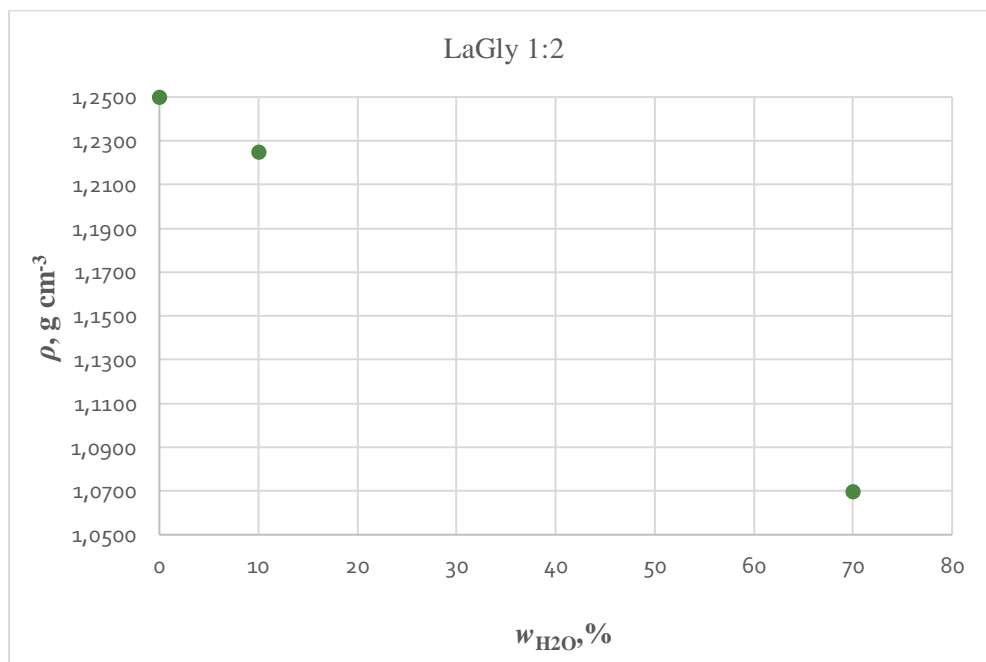


Slika 22. Promjena koncentracije ukupnih polifenola u sustavu LaGly 2:1 otapalu za različite udjele vode

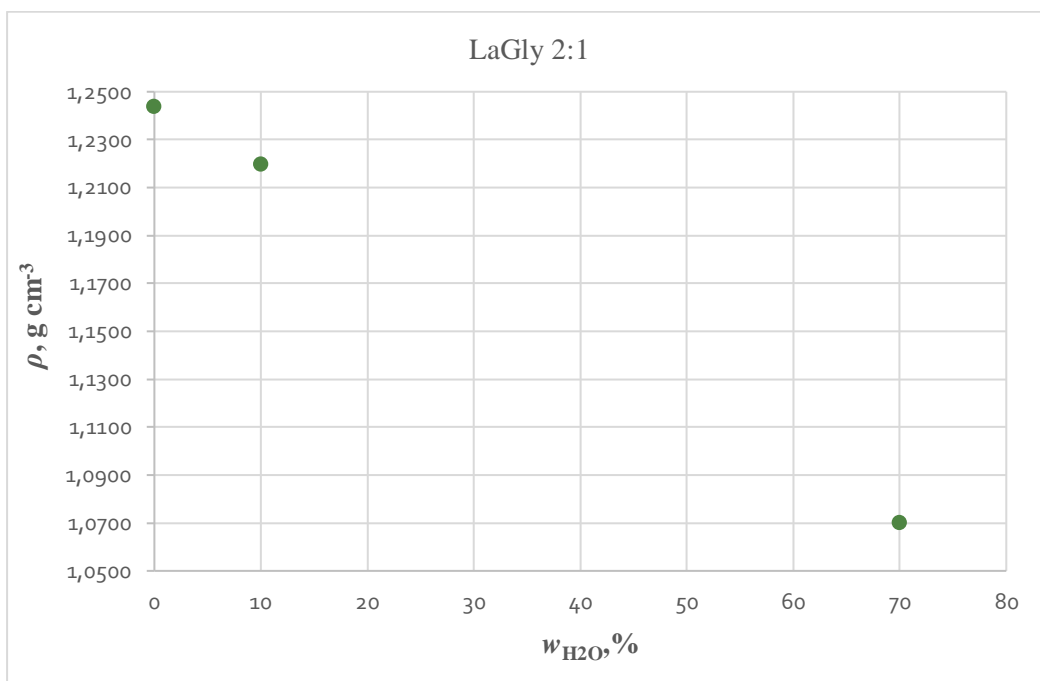
4.2. Gustoća



Slika 23. Ovisnost gustoće sustava LaGly 1:1 o masenom udjelu vode

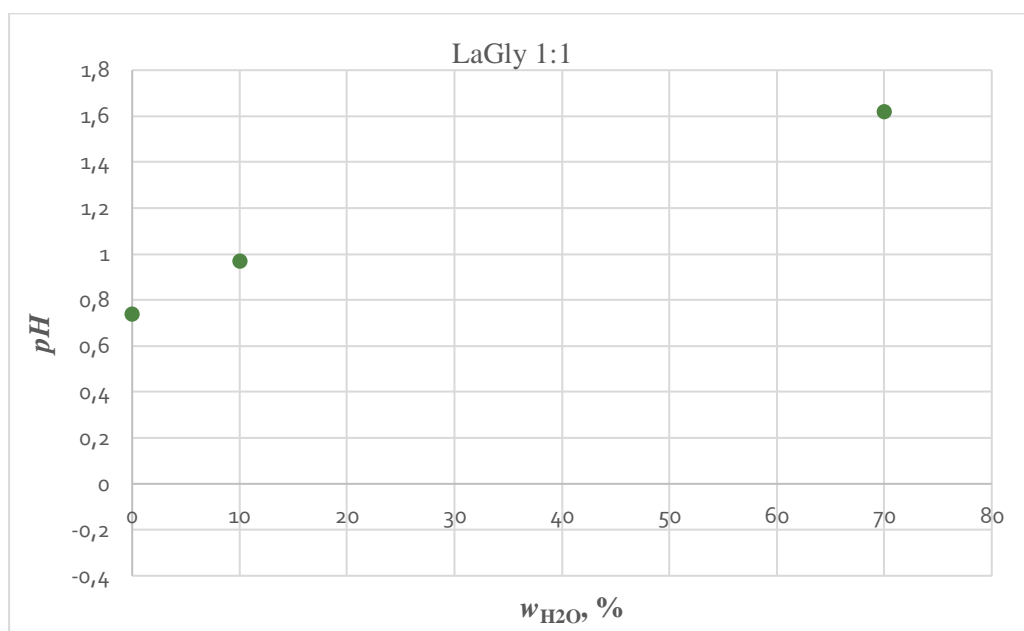


Slika 24. Ovisnost gustoće sustava LaGly 1:2 o masenom udjelu vode

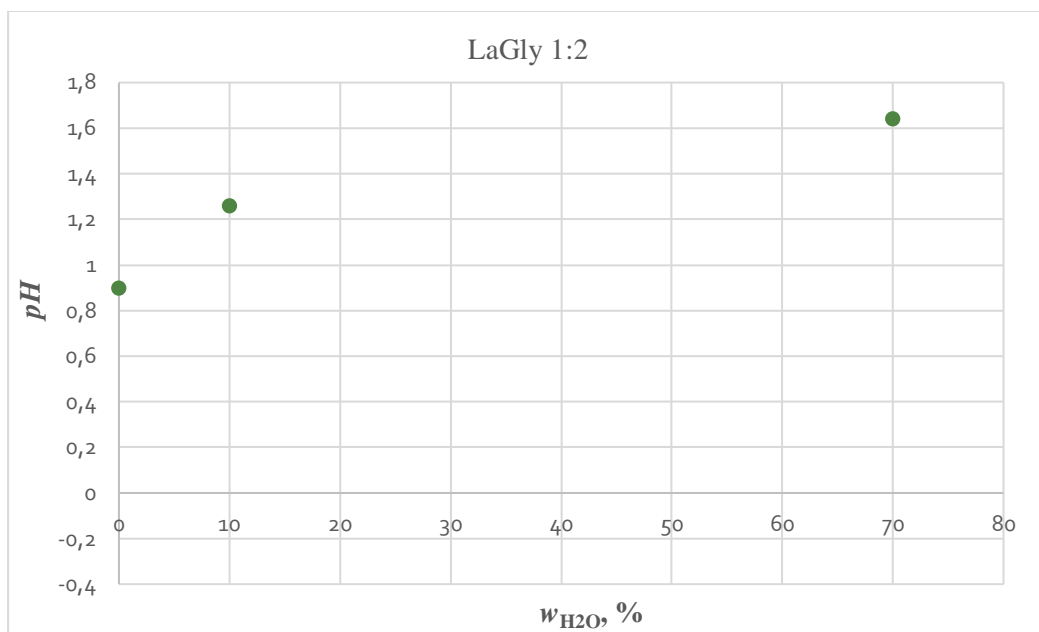


Slika 25. Ovisnost gustoće sustava LaGly 2:1 o masenom udjelu vode

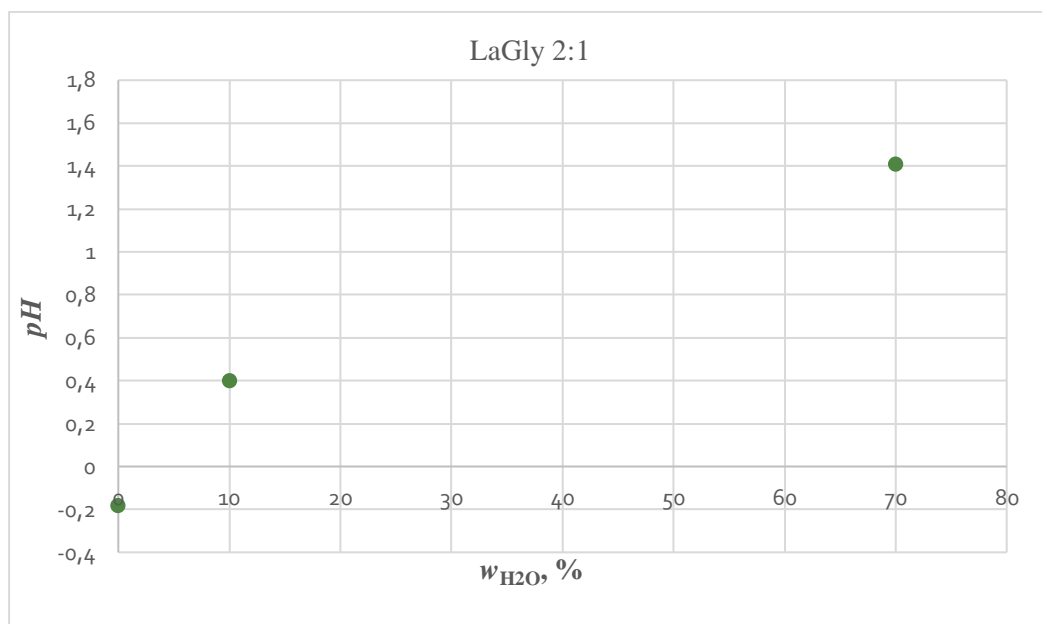
4.3. pH vrijednost



Slika 26. Ovisnost pH vrijednosti sustava LaGly 1:1 o masenom udjelu vode

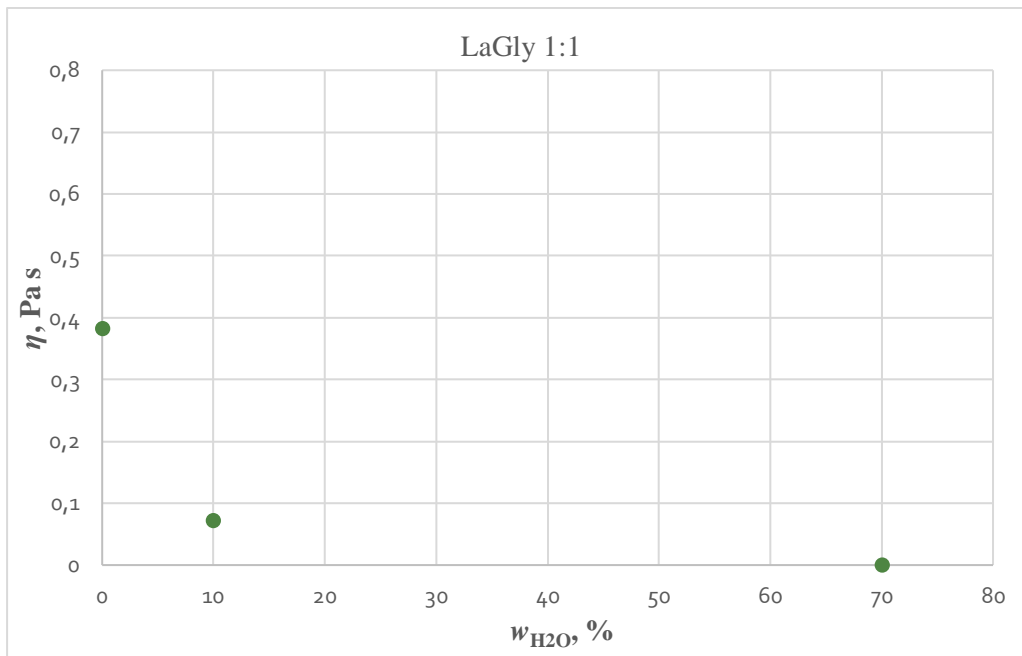


Slika 27. Ovisnost pH vrijednosti sustava LaGly 1:2 o masenom udjelu vode

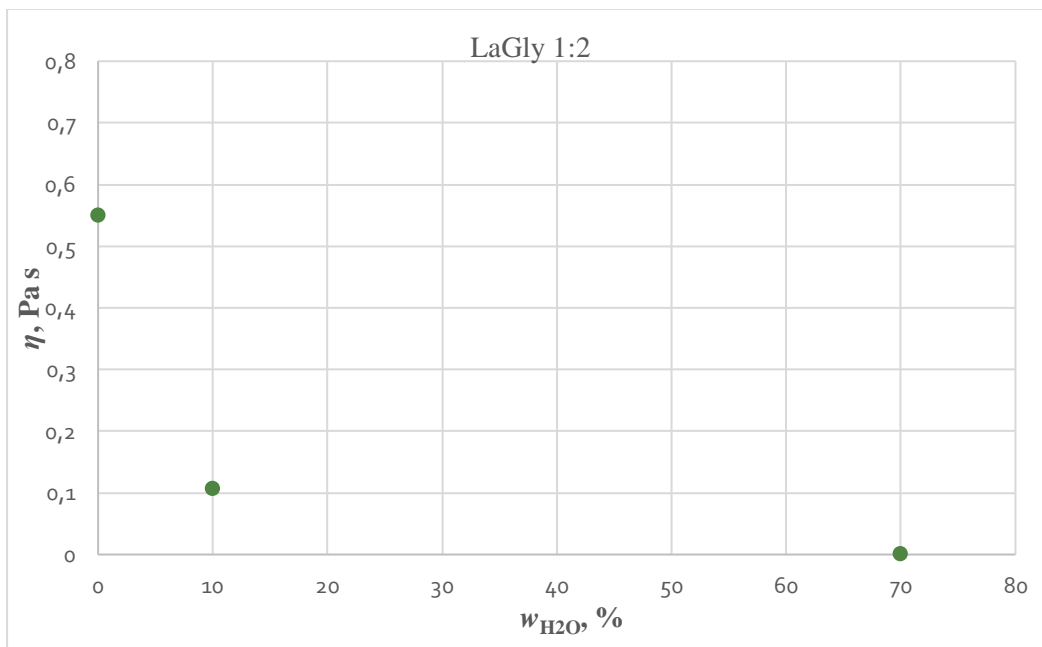


Slika 28. Ovisnost pH vrijednosti sustava LaGly 2:1 o masenom udjelu vode

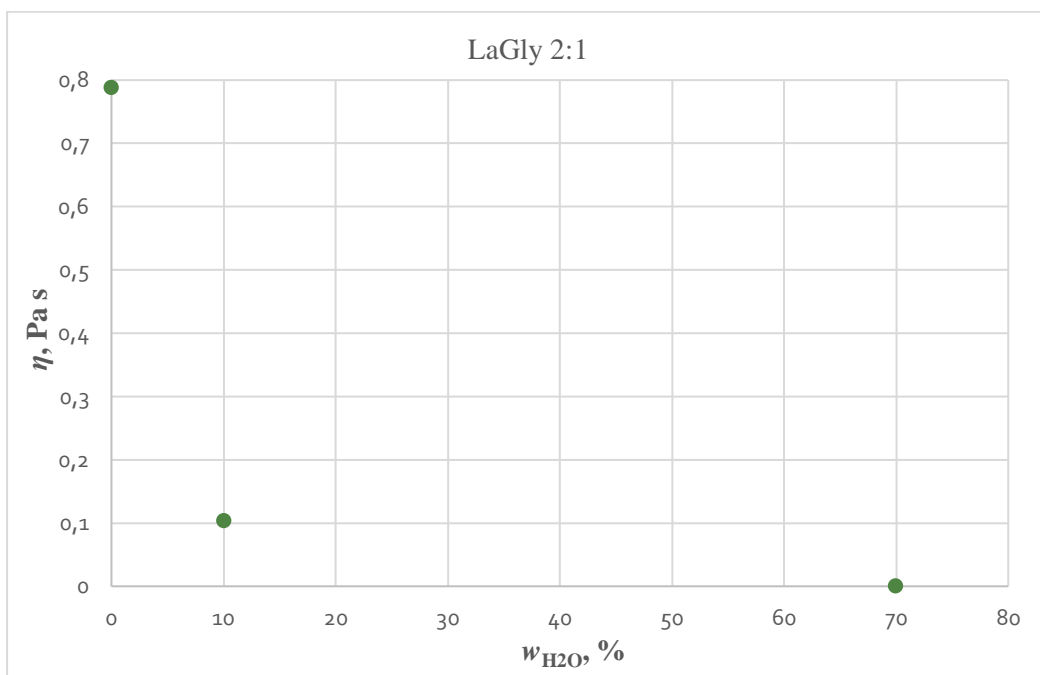
4.4. Viskoznost



Slika 29. Ovisnost viskoznosti sustava LaGly 1:1 o masenom udjelu vode



Slika 30. Ovisnost viskoznosti sustava LaGly 1:2 o masenom udjelu vode



Slika 31. Ovisnost viskoznosti sustava LaGly 2:1 o masenom udjelu vode

5.RASPRAVA

Ključan dio uspješne provedbe ekstrakcije je dobar odabir i priprema otapala. U eksperimentalnom dijelu pripremljena su 22 prirodna otapala pomoću osam komponenti u različitim omjerima. Baza svih otapala je glicerol, a osim njega koristili su se jabučna, limunska i mliječna kiselina, glukoza, fruktoza vitamin C i betain. Dodavana je i voda koja omogućuje ekstrakciju polifenola.

Miješanjem pripremljenih otapala s Folin-Ciocalteu reagensom, provjeravala se mogućnost određivanja koncentracije ukupnih polifenola primjenom Folin-Ciocalteu metode. Sva otapala koja su miješanjem s reagensom rezultirala nastankom taloga ili su poplavila (slika 13.) nisu korištena za ekstrakciju s trputcem. Naime, nastanak taloga značio je da je došlo do kemijske reakcije, a u slučaju promjene boje u plavo došlo je do oksidacije zbog samog otapala. U oba slučaja bilo bi otežano ili nemoguće odrediti koncentraciju ukupnih polifenola nakon provedbe ekstrakcije. Otapala od kojih se odustalo u daljnjem istraživanju su: VitCGly 1:3, otopljeni VitCGly 1:3, BetGlyGlu 4:4:1, BetGlyGlu 4:20:1, BetFruGly 1:1:1, BetFruGly 1:1:20 i BetGly 1:3.

Otapala koja su dalje korištena u postupku ekstrakcije su: LaGly 1:1, LaGly 2:1, LaGly 1:2, MaGly 1:1, MaGly 2:1, MaGly 1:2, MaGly 1:2.33, LaFruGly 2:1:2, LaFruGly 2:1:1, LaFruGly 1:1:1 i BetGly 1:1.

Slika 19. prikazuje koncentracije polifenola nakon provedene ekstrakcije s različitim otapalima. Otapala bez dodatka vode su bila previskozna zbog čega je dodavana određena količina vode. Najveću koncentraciju uglavnom pokazuju otapala s udjelom vode od 10 mas.%. Otapalo LaFruGly 2:1:2 je bilo previskozno s udjelom vode od 10 mas.%, stoga je pripremljeno s 30, 50 i 70 mas.% vode.

Usporedbom koncentracije polifenola u svakom otapalu, na slici 19. je vidljivo da pogodnost otapala za ekstrakciju raste od mliječne kiseline preko glicerola, LaGly 1:1, LaGly 1:2, LaGly 2:1, a najbolje rezultate pokazuje otapalo LaFruGly 2:1:2 s 30 i 50 % masenog udjela vode. Kako se ovo otapalo bez dodatka minimalno 30 mas% vode nije moglo koristiti za provedbu ekstrakcije ukupnih polifenola, za daljnje istraživanje izabran je NADES kojeg čine mliječna kiselina i glicerol (LaGly) u različitim molnim omjerima. Navedena otapala su pripremljena u omjerima LaGly 1:1, LaGly 1:2 i LaGly 2:1 te je svako otapalo pripremljeno s 0, 10 i 70 mas.% vode.

Slike 20., 21. i 22. govore o koncentraciji polifenola u pojedinom otapalu. Najviše polifenola ekstrahira se s otapalom LaGly 2:1, s udjelom vode od 10 mas.%, što znači da je od istraživanih, to otapalo najpogodnije za ekstrakciju polifenola iz trputca. Veća koncentracija je u LaGly 1:2, a najmanja u LaGly

1:1. Koliko će otapalo biti uspješno za provedbu ekstrakcije, unatoč tome što je pripravljeno od istih komponenti, ovisi o omjeru količina pojedinih komponenti jer to utječe na jakost vodikovih veza koje čine mrežu u DES-u, kao i na ostala fizikalna svojstva DES-ova. Također je vidljivo da se s porastom udjela vode smanjuje koncentracija polifenola, osim za molni omjer 2:1. Naime, kod jako viskoznih otapala, što je slučaj kod LaGly 2:1 (slika 31.), velika viskoznost prepreka je za dobro miješanje i dobar kontakt između otapala i krutine. Stoga, mali udio vode pospješuje ekstrakciju, jer se viskoznost otapala znatno smanjuje.

Za objašnjenje dobivenih rezultata potrebno je pregledati fizikalno-kemijsku karakterizaciju otapala s La. Praćena je gustoća, viskoznost i pH vrijednost pri temperaturi od 25 °C.

Na slikama 23., 24. i 25. je vidljivo da se vrijednost gustoće kreće od 1,0712 do 1,2500 g cm⁻³, odnosno sva otapala imaju veću gustoću od vode pri sobnoj temperaturi. Najveću gustoću s udjelima vode od 0 i 10 mas.% pokazuje sustav LaGly 1:2, dok je od tri otapala koja imaju 70 mas.% vode najgušći LaGly 2:1. Kod sva tri omjera može se primijetiti linearan pad gustoće s porastom udjela vode. S obzirom da je gustoća aditivno svojstvo te ovisi o udjelima komponenti koje čine NADES, s većim udjelom vode, gustoća samog otapala će se približavati gustoći vode.

Slike 26., 27. i 28. pokazuju da je najkiseliji sustav LaGly 2:1, zatim LaGly 1:1, a najmanje LaGly 1:2. NADES-i su u izrazito kiselom području što je dokaz da su pripremljeni s organskom mliječnom kiselinom koja ima donorsku ili akceptorsku ulogu. Veća kiselost pogoduje ekstrakciji polifenola iz biljnih materijala. Općenito vrijedi da kiselost raste smanjenjem udjela donora u DES-u. [17] S porastom udjela vode raste pH vrijednost NADES-a.

Na temelju slika 29., 30. i 31. može se zaključiti da je najviskoznije otapalo, s masenim udjelima vode od 0 i 70 % LaGly 2:1, dok je 10%-tno najviskoznije otapalo LaGly 1:2. S porastom udjela vode u sustavu, viskoznost eksponencijalno opada te je njezina vrijednost puno veća za otapalo s 0 mas.% vode u odnosu na 10 i 70 mas.%.

6.ZAKLJUČAK

Svrha ovog rada bila je ispitati pogodnost DES-ova i NADES-a za ekstrakciju polifenola iz biljke trputca. Pripremom različitih otapala utvrđeno je da mogući problem mogu biti velika viskoznost i gustoća.

Ispitivanje je pokazalo da je najpogodnije otapalo za ekstrakciju polifenola iz trputca LaGly 2:1 s 10 mas.% vode te da se s porastom udjela vode u otapalu, smanjuje koncentracija ekstrahiranih polifenola iz trputca.

S porastom udjela vode gustoća i viskoznost otapala opadaju, dok pH vrijednost raste.

Zbog svojih povoljnih fizikalno-kemijskih karakteristika, sigurnosti za ljudsku upotrebu te ekonomičnosti, DES-ovi i NADES-i su obećavajuća alternativa organskim otapalima. Ovisno o prirodi početnih komponenti, DES-ovi i NADES-i se mogu koristiti u kozmetici, farmaceutskoj industriji, proizvodnji hrane te su moguće njihove primjene u brojnim drugim istraživanjima i industriji u budućnosti.

7.POPIS SIMBOLA

Simboli:

T - temperatura, °C

c – srednja koncentracija polifenola, ppm

$w_{,H_2O}$ – maseni udio vode, %

Grčka slova:

ρ – gustoća, kg m⁻³

η – dinamička viskoznost, Pa s

8. LITERATURA

- [1] M. Žužić, Ekstrakcija S- i N-spojeva iz smjese ugljikovodika pomoću eutektičkih otapala, Završni rad, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Sveučilište u Zagrebu, 2015.
- [2] A. Sander, Toplinsko procesno inženjerstvo, Merlin, sustav za e-učenje, Lekcija Ekstrakcija za studente Fakulteta kemijskog inženjerstva i tehnologije preddiplomskog studija, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Sveučilište u Zagrebu, 2021.
- [3] A. Udovčić, Primjena niskotemperaturnih eutektičkih otapala i nanosuspenzija u separaciji fenolnih spojeva iz komine masline, Diplomski rad, Sveučilište u Zagrebu, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, 2018.
- [4] K. Poljanec, Proizvodnja biljnih ekstrakata, Završni rad, Prehrambeno- biotehnološki fakultet, Sveučilište u Zagrebu, 2017.
- [5] I. Kaselj, Ekstrakcija farmaceutika iz sedimenta ultrazvukom, Završni rad, Sveučilište u Zagrebu, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, 2012.
- [6] G. Matijašić, Mehaničko procesno inženjerstvo, Merlin- sustav za e-učenje, Miješanje kapljevine i suspenzija, Fakulteta kemijskog inženjerstva i tehnologije preddiplomskog studija, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Sveučilište u Zagrebu, 2021.
- [7] Y. Yue, Q. Huang, Y. Fu, J. Chang, A quick selection of natural deep eutectic solvents for the extraction of chlorogenic acid from herba artemisiae scopariae,(2020.), str.23403
- [8] W.M. Asyraf Wan Mahmood, A. Lorwirachsutee, C.Theodoropoulos, M. Gonzales-Miquel, Polyol-Based Deep Eutectic Solvents for Extraction of Natural Polyphenolic Antioxidants from Chlorella vulgaris,(2019.) str.5019
- [9] G. Garcia, S. Aparicio, R.Ullah, M. Atilhan, Deep Eutectic Solvents: Physicochemical Properties and Gas Separation Applications,(2015.) str.C
- [10] D. P. Makris, S. Lalas, Glycerol and Glycerol-Based Deep Eutectic Mixtures as Emerging Green Solvents for Polyphenol Extraction: The Evidence So Far,(2020.),str.2
- [11] A. Ravlija, Karakterizacija kiselih prirodnih niskotemperaturnih eutektičkih otapala, Završni rad, Sveučilište u Zagrebu, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, 2020.
- [12] A. Mitar, M. Panić, J. Prlić Kardum, J. Halambek, A. Sander, K. Zagajski Kućan, I. Radojčić Pedovniković, K. Radošević, Physicochemical Properties, Cytotoxicity, and Antioxidative Activity of Natural Deep Eutectic Solvents Containing Organic Acid, (2019.), str. 2- 15

[13] M. Ruesgas-Ramon, M. Cruz Figueroa-Espinoza, E. Durand, Application of Deep Eutectic Solvents(DES) for Phenolic Compounds Extraction: Overview, Challenges, and Opportunities, (2017).str. 3592

[14] A.Mitar, D. Kučić Grgić, J. Prlić Kardum, Ekstrakcija i ispitivanje stabilnosti polifenola komine masline u prirodnim eutektičkim otapalima,(2019.), str.407-408

[15] M. Paić-Karega, Ekstrakcija polifenola iz korijena biljke *Urtica dioica* L., Završni rad, Prehrambeno-biotehnološki fakultet, Sveučilište u Zagrebu, 2017.

[16] <https://hr.wikipedia.org/wiki/Trputac>, pristup 27.svibnja 2021.

[17] A.Skulcova, A.Russ, M. Jablonkv, J.Sima, The pH Behavior of Seventeen Deep Eutectic Solvents (2018.), str. 5042-5051