

# Karakterizacija kiselih prirodnih niskotemperaturnih eutektičkih otapala

---

**Ravlija, Antonia**

**Undergraduate thesis / Završni rad**

**2020**

*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:149:592634>

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

*Download date / Datum preuzimanja:* **2024-08-17**



*Repository / Repozitorij:*

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



**SVEUČILIŠTE U ZAGREBU**  
**FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE**  
**SVEUČILIŠNI PREDDIPLOMSKI STUDIJ**

**Antonia Ravlija**

**ZAVRŠNI RAD**

Zagreb, rujan 2020.

**SVEUČILIŠTE U ZAGREBU**  
**FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE**  
**SVEUČILIŠNI PREDDIPLOMSKI STUDIJ**

**Antonia Ravlija**

**KARAKTERIZACIJA KISELIH PRIRODNIH  
NISKOTEMPERATURNIH EUTEKTIČKIH OTAPALA**

**ZAVRŠNI RAD**

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

Članovi povjerenstva:

1. prof. dr. sc. Jasna Prlić Kardum
2. prof. dr. sc. Aleksandra Sander
3. dr. sc. Lidija Furač, v. pred.

Zagreb, rujan 2020.

*Zahvaljujem svojoj mentorici, prof. dr. sc. Jasni Prlić Kardum, na stručnom vodstvu, susretljivosti i razumijevanju te trudu, savjetima i svakoj pomoći pri izradi ovog rada.*

*Zahvaljujem asistentici, Anamariji Mitar, na pristupačnosti i velikoj pomoći pri izradi eksperimentalnog dijela rada.*

*Zahvaljujem svojim roditeljima, baki i sestri Lei na razumijevanju, strpljenju i velikoj podršci tijekom mog studiranja. Također, hvala svim mojim prijateljima i kolegama, a posebice Josipu, Kristinama, Doriji, Emi, Anji, Sandri i Matei, koji su bili uvijek tu uz mene i prolazili sa mnom kroz sve što je ovaj studij donosio.*

## SAŽETAK

Posljednjih dvadesetak godina radi se na istraživanju i razvoju raznih metoda, u svrhu dobivanja okolišno prihvatljivijih kemijskih procesa. Niskotemperaturna eutektička otapala i prirodna niskotemperaturna eutektička otapala pokazala su se kao obećavajuća zamjena za razne primjene i privukla značajnu pažnju istraživača koji traže svestrana otapala. Kako bi navedena otapala na kraju i pronašla odgovarajuću primjenu, bitno je okarakterizirati njihova fizikalno-kemijskih svojstava.

Ovaj rad obuhvaća teorijski pregled fizikalno-kemijskih svojstava eutektičkih otapala te njihovu klasifikaciju, pripremu i primjenu. U eksperimentalnom dijelu rada karakterizirana su fizikalno-kemijska svojstva dvaju prirodnih niskotemperaturnih eutektičkih otapala, sastavljenih od kolin-klorida i limunske kiseline (ChCl-Cit) te jabučne kiseline i glukoze (Ma-Glu). Praćena je viskoznost, električna vodljivost, indeks loma i pH kao funkcija različitih temperatura (15–55 °C) te različitih masenih udjela vode u smjesi. Iz dobivenih podataka izrađen je Waldenov dijagram koji prikazuje ovisnost molarne vodljivost i viskoznosti. Gustoća je određena pri temperaturi od 25 °C i ona se smanjuje kako se povećava udio vode. Sva ispitivana otapala su Newtonovi fluidi i pokazuju izrazitu kiselost. Poprilično su viskozni pri nižim temperaturama i niskom udjelu vode. Povišenjem temperature i povećanjem udjela vode viskoznost i indeks loma se smanjuju, dok električna vodljivost raste.

**Ključne riječi:** električna vodljivost, gustoća, indeks loma, pH vrijednost, prirodna niskotemperaturna eutektička otapala, viskoznost.

## ABSTRACT

Over the last twenty years, new methods have been researched and developed in order to obtain more eco-friendly chemical processes. Deep eutectic solvents and natural deep eutectic solvents have been introduced as promising alternatives for many applications. They have attracted significant attention from researchers looking for versatile solvents. In order for these solvents to eventually find a suitable application, it is important to characterize their physicochemical properties.

This paper includes a theoretical overview of the physicochemical properties of eutectic solvents, their classification, preparation and application. Two natural deep eutectic solvents, prepared of choline chloride and citric acid (ChCl-Cit) and malic acid and glucose (Ma-Glu), were characterized in the experimental part. Viscosity, electrical conductivity, refractive index and pH were measured as a function of different temperatures (15–55 °C) and also different water contents in the mixture. A Walden plot showing the dependence of molar conductivity and viscosity was made from the obtained data. The densities were determined at 25 °C. As the water content increased, the density of the solvents decreased. All investigated solvents are Newtonian fluids and they have shown extreme acidity. They are quite viscous at lower temperatures and low water content. Viscosity and the refractive index have decreased, while electrical conductivity increased with increasing temperature and water content.

**Key words:** density, electrical conductivity, natural deep eutectic solvents, pH value, refractive indeks, viscosity.

# SADRŽAJ

1. UVOD .....	1
2. OPĆI DIO .....	3
2.1. Povijest niskotemperaturnih eutektičkih otapala .....	3
2.2. Vrste niskotemperaturnih eutektičkih otapala .....	5
2.3. Priprema niskotemperaturnih eutektičkih otapala .....	7
2.4. Primjena niskotemperaturnih eutektičkih otapala .....	8
2.5. Fizikalno-kemijska svojstva niskotemperaturnih eutektičkih otapala .....	11
2.5.1. <i>Kiselost</i> .....	11
2.5.2. <i>Gustoća</i> .....	12
2.5.4. <i>Električna vodljivost</i> .....	15
2.5.5. <i>Waldenov dijagram</i> .....	16
2.5.6. <i>Napetost površine</i> .....	17
2.5.7. <i>Indeks loma</i> .....	17
3. EKSPERIMENTALNI DIO .....	19
3.1. Zadatak .....	19
3.2. Priprema otopina .....	19
3.3. Fizikalno-kemijska karakterizacija .....	20
3.3.1. <i>Mjerenje gustoće</i> .....	20
3.3.2. <i>Mjerenje viskoznosti</i> .....	21
3.2.3. <i>Mjerenje pH i električne vodljivosti</i> .....	22
3.3.4. <i>Mjerenje indeksa loma</i> .....	23
4. REZULTATI .....	24
4.1. <i>Gustoća</i> .....	24
4.2. <i>Određivanje viskoznosti</i> .....	25
4.3. <i>Viskoznost</i> .....	26
4.3. <i>pH vrijednost</i> .....	28
4.4. <i>Električna vodljivost</i> .....	30
4.5. <i>Waldenov dijagram</i> .....	32
4.6. <i>Indeks loma</i> .....	33
5. RASPRAVA .....	35
6. ZAKLJUČAK .....	38
7. POPIS SIMBOLA .....	39
8. LITERATURA .....	40
9. ŽIVOTOPIS .....	43

## 1. UVOD

Pojavom koncepta *zelene* kemije, posljednjih se godina sve više radi na tome da se smanji, odnosno potpuno ukloni uporaba za okoliš nepovoljnih, organskih otapala. Pravilan odabir otapala je ključan za industrijsku primjenu, kako zbog ekoloških tako i zbog ekonomskih aspekata.<sup>1</sup> U početku su se kao alternativna zelena otapala predstavljali superkritični fluidi i kapljevit polimeri, a najviše su se nade polagale u ionske kapljevine koje su privukle pažnju mnogobrojnim istraživanjima zbog povoljnih svojstava. Ionske kapljevine su nehlapljiva otapala sposobna otopiti različite vrste spojeva uz znatno veće brzine prijenosa tvari.<sup>1</sup> Međutim, neke ionske kapljevine pokazale su opasnu toksičnost, imaju visoku cijenu, složenu sintezu, nisku biorazgradivost i visoku topivost u vodi što je dovelo u pitanje njihov zeleni karakter i potaknulo traganje za novim alternativnim otapalima.<sup>2</sup>

Niskotemperaturna eutektička otapala (eng. *Deep Eutectic Solvents* - DES) i prirodna niskotemperaturna eutektička otapala (eng. *Natural Deep Eutectic Solvents* - NADES) predstavila su se kao novija i zelenija generacija ionskih kapljevine. Pokazala su se kao obećavajuća zamjena za razne primjene i privukla su značajnu pažnju istraživača koji traže svestrana otapala.<sup>2</sup> Dok se ionske kapljevine sastoje isključivo od iona, eutektička otapala mogu sadržavati i neutralne molekule.<sup>3</sup> Sinteza DES-ova ne uključuje nikakve kemijske reakcije, komponente su vezane isključivo međumolekulskim silama, od kojih su najvažnije vodikove veze. Pripremaju se miješanjem dviju ili više komponenata u odgovarajućim molarnim omjerima da bi se formirale eutektičke smjese koje imaju značajno niža tališta u odnosu na pojedine komponente od kojih su sastavljene. Prirodna niskotemperaturna eutektička otapala u cijelosti prate načela zelene kemije. Sastoje se od prirodnih tvari iz staničnih metabolita i smatraju se prikladnim zamjenama za organska otapala, ionske kapljevine, pa čak i za uobičajene DES-ove.<sup>2</sup>

Općenito, međumolekulske interakcije između komponenata odnosno interakcije između donora i akceptora vodikovih veza utječu na fizikalna svojstva DES-ova, a ona kasnije ukazuju na njihove potencijalne primjene. Jačina takvih interakcija utječe na sniženje ledišta koje se javlja nakon miješanja komponenata. Interakcije smjese energetski su povoljnije u odnosu na interakcije koje stoje iza energija rešetki čistih komponenata.<sup>2</sup>

Da bi se eutektička otapala u konačnici i primjenjivala bitno je okarakterizirati njihova fizikalno-kemijska svojstva.



U ovom su radu ispitivana fizikalno-kemijska svojstva dva prirodna niskotemperaturna eutektička otapala. Za eksperiment su korišteni NADES-i pripremljeni od kolin-klorida i limunske kiseline (ChCl-Cit) u molarnom omjeru 2:1 te jabučna kiselina i glukoza (Ma-Glu) u molarnom omjeru 1:1. Eutektička otapala pripremljena su sa masenim udjelom vode od 10, 30 i 50%. Pripremljenim NADES-ima izmjerena je: gustoća, viskoznost, električna vodljivost, indeks loma i pH kao funkcija različitih temperatura. Sva svojstva su mjerena u području temperatura od 15 do 55 °C, osim gustoće koja je određena samo pri 25 °C.

## 2. OPĆI DIO

### 2.1. Povijest niskotemperaturnih eutektičkih otapala

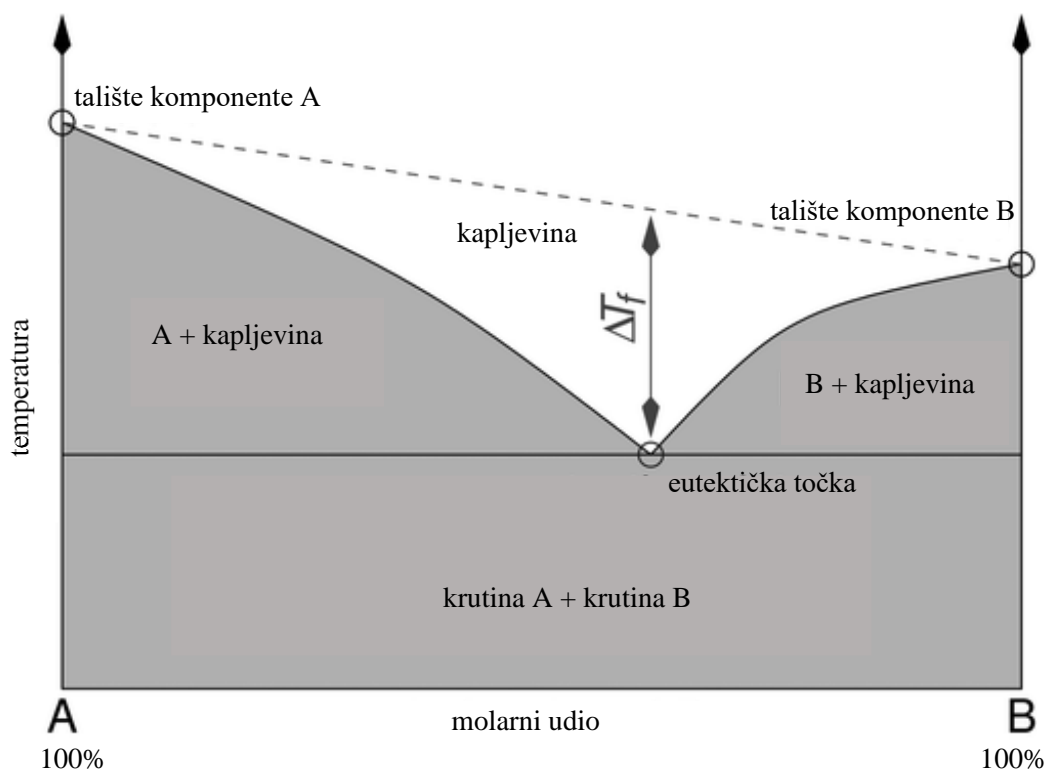
Izraz 'eutektik', što prema grčkoj riječi *εὐτηκτος* znači lako topljiv<sup>4</sup>, prvi je spomenuo britanski fizičar i kemičar Frederick Guthrie<sup>5</sup> krajem 19. stoljeća (1884.). Po definiciji, odnosi se na minimalnu temperaturu smrzavanja/taljenja koja je postignuta miješanjem dva ili više spojeva u određenom molarnom omjeru.<sup>4,5,6</sup>

Eutektička su otapala bila slabo istražena u literaturi sve do početka 21. stoljeća. Tek nekoliko spisa objavljenih u 1990-ima povezano je s određenom primjenom ovih kapljevitih smjesa.<sup>7</sup> Gill i suradnici<sup>8</sup> su 1994. godine spomenuli eutektičke smjese kao supstrate za enzimске reakcije. Ovaj rad prikazao je da enzimi mogu zadržati svoju aktivnost otapajući se u eutektičkim smjesama, pružajući bolji reakcijski medij od uobičajenih organskih otapala. Tek je par godina kasnije bilo prijavljeno više znanstvenih istraživanja u ovom području.<sup>6,7</sup>

Abbott i sur.<sup>9</sup> 2001. godine u svom radu spominju i karakteriziraju novu vrstu stabilnih ionskih kapljevina sastavljenih od metalnih klorida i kvartarnih amonijevih soli koje su komercijalno dostupne i jednostavne za sintezu. Opisuje ih prilagodba fizičkih svojstava, npr. talište, viskoznost i vodljivost, te mogućnost podešavanja Lewisove kiselosti odabirom drugog metala ili određenih kombinacija metala.<sup>9</sup> U istraživanjima 2002. i 2003. godine Abbott i sur.<sup>10</sup> te nove ionske kapljevine po prvi put nazivaju niskotemperaturnim eutektičkim otapalima tj. izvorno na engleskom jeziku, *deep eutectic solvents* – DES, odnoseći se na kapljevinu koja je nastala samo miješanjem kvartarnih amonijevih soli s metalnim solima, na sobnoj temperaturi.<sup>10</sup> DES-ovi se mogu pripremiti miješanjem akceptora i donora vodikove veze na odgovarajućoj temperaturi. Vodikove veze i van der Waalove sile imaju sposobnost sprječavanja kristalizacije polaznih komponenata. Kada su akceptori vodikove veze u blizini određenih donora održat će se naboj i nastat će niskotemperaturno eutektičko otapalo ili DES. Abbott i sur.<sup>10</sup> prvi su DES dobili interakcijom kolin-klorida (talište 302°C) i uree (talište 133°C). Kombinacijom ovih krutina dobili su eutektičku smjesu koja je bila kapljevinu na sobnoj temperaturi (talište 12°C za molarni omjer 2:1) te je pokazivala neobična svojstva otapala.<sup>11</sup> Prvi nagovještaj da se DES-ovi mogu upotrijebiti kao svestrana alternativa za ionske kapljevine potaknut je 2004. godine. Od ove godine objavljena je značajna količina literature o DES-u, posebice o fizikalno-kemijskim svojstvima i termodinamici ovih sustava. Poznavanje

osnovnih svojstava može izgraditi osnovu za poticanje široke primjene niskotemperaturnih eutektičkih otapala.<sup>7</sup>

Na slici 1. prikazan je mogući tip faznog dijagrama neke eutektičke smjese s komponentama A i B. Dijagram prikazuje ovisnost sastava smjese ovisno o temperaturi. Na ordinatama se mogu uočiti tališta čistih komponenata A i B. Eutektička točka predstavlja talište eutektičke smjese koju tvore komponente A i B pri točno određenom sastavu. Talište eutektičke smjese znatno je niže nego tališta pojedinih komponenata i u toj točki obje komponente su kapljevite i potpuno mješive.



Slika 1. Fazni dijagram dvokomponentne eutektičke smjese<sup>34</sup>.

Choiet i sur.<sup>12</sup> su 2011. godine izvijestili o 30 kombinacija prirodnih karboksilnih kiselina, različitih šećera, pa čak i vode s kolin-kloridom (ChCl), koje su tvorile viskozne kapljevine i nazvali su ih prirodnim niskotemperaturnim eutektičkim otapala. Seyedi i sur.<sup>13</sup> su 2015. izvijestili o pripremi DES-a pomoću  $ZnCl_2$  i uree. Iste godine Gano i sur.<sup>14</sup> izvijestili su o formiranju DES-a temeljenog na  $FeCl_3$  te naglasili njihovu upotrebu u ekstraktivnoj

desulfurizaciji kapljevito goriva. Očekuje se da će više DES-ova biti otkriveno u daljnjim istraživanjima.<sup>11</sup>

Najveći broj istraživanja koji se odnosi na DES-ove provedeno je u području kemije, fizike, znanosti o materijalima i elektrokemije. DES-ovi su poprimili sve veći znanstveni interes, a pažnja znanstvene zajednice sada je počela biti usmjerena prema razumijevanju karakteristika ovih tvari i njihovih svojstava koji ih čine izuzetnim.<sup>7</sup> Budući razvoj DES-ova i NADES-a ovisi o karakterizaciji osnovnih svojstava tih otapala, razumijevanju faznog ponašanja komponenata i interakcija uspostavljenih između komponenata koji čine eutektičku smjesu.<sup>7</sup>

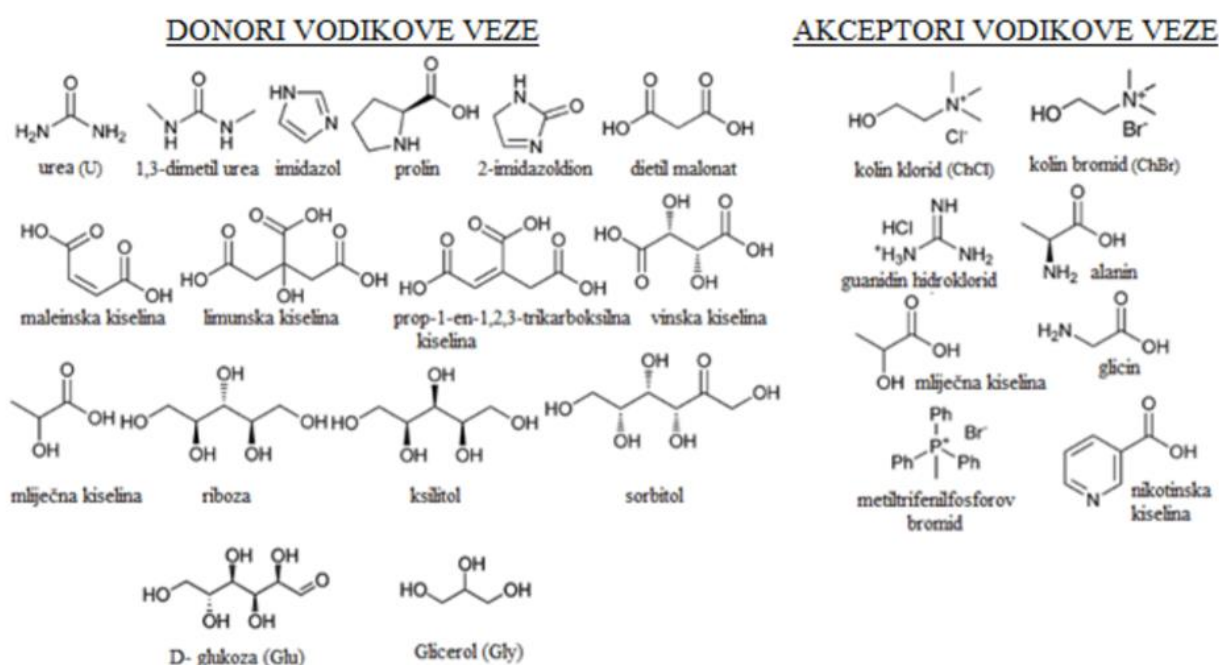
## 2.2. Vrste niskotemperaturnih eutektičkih otapala

DES-ovi se mogu prikazati općenitom formulom  $Cat^+ X^- zY$ , gdje  $Cat^+$  u principu može biti bilo koji amonijev, fosfonijev ili sulfonijev kation.  $X^-$  predstavlja Lewisovu bazu (većinom halidni anion) koja je u interakciji sa  $z$  brojem molekula bilo Lewisove ili Bronstedove kiseline,  $Y$ .<sup>15</sup> DES-ovi u Tablici 1. klasificirani su na temelju prirode njihovih donora vodikove veze. DES-ovi tipa I čine nehidratizirani metal halid,  $MCl_x$  i kvartarna amonijeva sol,  $Cat^+ X^-$ , odnosno u općem obliku,  $Cat^+ X^- zMCl_x$ , gdje se  $x$  i  $z$  odnose na broj  $Cl^-$  odnosno  $MCl_x$ . Međutim, broj nehidratiziranih metalnih halida koji su prikladni za smjesu s niskim talištem je ograničen. DES-ovi tipa II izrađeni su od hidriranih metalnih halida  $MCl_x \cdot yH_2O$ , u kombinaciji sa solima ( $y$  se odnosi na broj  $H_2O$  molekula). DES-ovi tipa III obično sadrže kombinaciju kolin-klorida ( $ChCl$ ) i nekog donora vodikovih veza, poput alkohola, amida i karboksilnih kiselina. Odgovarajući donori vodikovih veza mogu se pomiješati s pogodnim metalnim halidima kako bi se oblikovali DES-ovi tipa IV.<sup>2</sup> Primjerice, Abbott i sur.<sup>16</sup> su objavili da  $ZnCl_2$ , pomiješan s nekoliko donora vodikovih veza kao što su etilen glikol, urea, acetamid i 1,6-heksandiol, tvori eutektičku smjesu. Neionski spojevi se također mogu upotrijebiti za pripremljanje smjesa koje daju niže točke ledišta i tako čine DES-ove tipa V.<sup>2</sup>

Tablica 1. Klasifikacija eutektičkih otapala<sup>17</sup>

Tip	Općenita formula	Općenita formula	Primjer
I	$Cat^+X^- + zMCl_x$	$M = Zn, In, Sn, Al, Fe$	$ChCl + ZnCl_2$
II	$Cat^+X^- + zMCl_x \cdot yH_2O$	$M = Cr, Ni, Cu, Fe, Co$	$ChCl + CoCl_2 \cdot 6H_2O$
III	$Cat^+X^- + zRZ$	$Z = OH, COOH, CONH_2$	$ChCl + Urea$
IV	$MCl_x + zRZ$	$M = Zn, Al$ and $Z = OH, CONH_2$	$ZnCl_2 + Urea$

Mnogi spojevi se koriste kao akceptori i donori vodikove veze za sintezu DES-ova, a oni se obično sastoje od kolin-klorida i karboksilnih kiselina te donora poput uree, limunske kiseline, jantarne kiseline i glicerola. Kao akceptor vodikove veze u istraživačkim radovima ponajviše se koristio kolin-klorid, dok se u posljednje vrijeme sve više koriste anorganske soli ( $ZnCl_2$  i  $FeCl_3$ ) te organske tvari poput betaina, glukoze, limunske kiseline i slično.<sup>11</sup> Na slici 2. prikazani su često primjenjivani donori i akceptori vodikove veze.



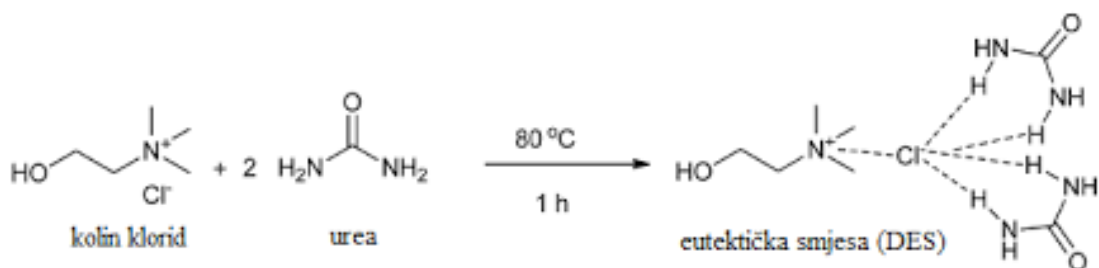
Slika 2. Najčešći donori i akceptori vodikove veze korišteni za pripremu niske temperaturnih eutektičkih otapala<sup>18</sup>.

Prirodna niskotemperaturna otapala odnosno prema engleskom nazivu *natural deep eutectic solvents* (NADES), predstavljaju smjese formirane od staničnih metabolita poput alkohola, aminokiselina, organskih kiselina i šećera. Prisutni su u prirodi i vrlo su primjenjivi zbog svoje superiornosti nad ionskim kapljevina i DES-ovima jer su manje toksični, održivi su i potpuno benigni za okoliš.<sup>2</sup> NADES-i se, poput DES-ova, dobivaju kombiniranjem donora i akceptora vodikovih veza u odgovarajućim molarnim omjerima kako bi se razvilo međudjelovanje vodikovih veza, uzrokujući značajan pad tališta. NADES-i igraju glavnu ulogu u staničnom metabolizmu pa se mnogi biološki fenomeni mogu objasniti ako se razmotri njihovo nastajanje i postojanje.<sup>2</sup>

### **2.3. Priprema niskotemperaturnih eutektičkih otapala**

Niskotemperaturna eutektička otapala dobivena su kompleksiranjem akceptora i donora vodikovih veza. Pri tome dolazi do delokalizacije naboja te uzrokuje znatno smanjenje tališta u usporedbi s talištima zasebnih komponenata.<sup>7</sup> Glavna prednost DES-ova u odnosu na ionske kapljevine je jednostavna priprema ovih otapala. DES-ovi se mogu pripremiti iz smjese koncentriranih vodenih otopina koje sadrže svaku komponentu, iz otopine prve komponente u kojoj je druga otopljena ili iz čvrste smjese dviju komponenti zagrijanih na unaprijed određenu temperaturu. Razne kombinacije komponenata mogu tvoriti DES-ove, a njihova se svojstva mogu prilagoditi da budu najprikladnija za određenu primjenu.<sup>7</sup>

Prvi DES-ovi dobiveni su na 80°C miješanjem dok nije nastala homogena kapljevitna smjesa.<sup>11</sup> Ta se metoda koristila od 2003., a Gutierrez<sup>19</sup> je 2009. za pripremu DES-a koristio metodu liofilizacije (sušenje zamrzavanjem). U ovoj metodi, urea i kolin-klorid (molarnog omjera 2:1 s 5% otopljenog sadržaja) pripravljeni su miješanjem zasebnih vodenih otopina uree i kolin-klorida. Nakon toga, pomiješane otopine su zamrznute (pri 77 i 253 K) i liofilizirane da bi se dobio bistri viskozni DES.<sup>11</sup> Slika 3. shematski prikazuje nastajanje vodikovih veza u eutektičkoj smjesi sastavljenoj od kolin-klorida i uree.



Slika 3. Eutektička smjesa kolin-klorida i uree<sup>18</sup>.

Za pripremu DES-ova nije potrebno nikakvo otapalo. Većina DES-ova pripremljena je blagim zagrijavanjem, tj. jednostavnim miješanjem točno određenih količina komponenata, s mogućim dodavanjem vode na temperaturama do 100 °C, 30 do 240 minuta, odnosno do pojavljivanja bistre, homogene kapljevine. Molarni omjer komponenti, talište te vrijeme potrebno za dobivanje otopine iz krutih komponenata mijenja se ovisno o kemijskoj prirodi komponenata i udjelu vode unutar dobivene smjese.<sup>20</sup>

Tijekom pripreme DES-ova i NADES-a ne stvara se nikakav otpad niti se pojavljuju nusprodukti. Obzirom da nastajanje DES-ova ne uključuje nikakve kemijske reakcije, nema ni nikakvih atomskih gubitaka, pa se može reći da se ostvaruje održivi proces sa 100%-tnom konverzijom reaktanata.<sup>7</sup> Budući da nema nikakvih sporednih proizvoda (osim kod nekih DES-ova sastavljenih od kolin-klorida tj. DES-a na bazi karboksilne kiseline), nema ni potrebe za pročišćavanjem konačnog proizvoda. DES-ove na bazi šećera teško je miješati jer su jako viskozni pa se ovaj problem može riješiti dodavanjem određene količine vode u smjesu ili jednostavno zagrijavanjem smjese. Ostale metode za pripremu i pročišćavanje DES-ova (npr. uklanjanje vode ili plinova) uključuju metodu sušenja smrzavanjem, mljevenje u mlinu ili miješanje u ekstruderu.<sup>2</sup>

## 2.4. Primjena niskotemperaturnih eutektičkih otapala

U posljednjih nekoliko godina, DES-ovi su predstavljani kao posebna vrsta ionskih kapljevina dobivenih na sobnoj temperaturi koja se uvode kao alternativa uobičajenim ionskim kapljevinama, ali s boljim ekološkim i ekonomskim aspektima.<sup>21</sup> Za sada je primjena novih otapala za komercijalne procese još uvijek u početnim fazama istraživanja i razvoja, ali u

budućnosti se očekuje njihova široka primjena u različitim područjima kao i održiviji doprinos u industriji.<sup>22</sup>

DES-ovi se istražuju kao potencijalna zamjena ionskim kapljevina u mnogim industrijskim procesima kao što su sinteza zeolita, ekstrakcija otapala aromatičnih tvari iz nafte, frakcioniranje i odvajanje monosaharida poput fruktoze i glukoze, uklanjanje viška glicerola iz goriva u biodizelu, sinteza katalizatorskih nanočestica kontroliranog oblika te njihova upotreba u elektrokemiji.<sup>11,21</sup> Nasuprot složenih i skupih ionskih kapljevina, niskotemperaturna eutektička otapala pokazuju mnoge prednosti u odabiru za primjenu kod procesa obrade hrane radi jednostavnosti njihove sinteze i fleksibilnosti u odabiru sastavnih komponenata.<sup>21</sup> Obzirom da su to zelena, ekstraktivna otapala, DES-ovi su široko primjenjivani u mnogim istraživanjima koja se bave ekstrakcijom različitih tvari.<sup>11</sup> Yilmaz i sur.<sup>23</sup> su 2015. koristili eutektičko otapalo sastavljeno od kolin-klorida za ultrazvučnu ekstrakciju željeza iz uzoraka ovčje, goveđe i pileće jetre. Hou i sur.<sup>24</sup> su 2015. primijenili eutektičko otapalo za odvajanje aromatskih ugljikovodika od aromatičnih/alifatskih smjesa na sobnoj temperaturi. Iste godine Hizaddin i sur.<sup>25</sup> izdvojili su etilbenzen od n-oktana upotrebom DES-a na bazi tetrabutylamonijevog bromida koji sadrži piridin, etilen glikol ili mješavinu oba kompleksna agensa pri 25 °C pod atmosferskim tlakom. Ovi rezultati pokazali su da se dodatkom DES-ova selektivnost i učinkovitost ekstrakcije mogu značajno povećati, a eutektička otapala pokazala su stabilnost na temperaturi istraživanja.<sup>11</sup>

Izveštava se da je topljivost slabo topljivih molekula poput benzojeve kiseline, griseofulvina, danazola, itrakonazola i AMG517 čak 5 do 22 000 puta veća u DES-ovima kao što su ChCl - urea i ChCl - malonska kiselina, nego u vodi.<sup>26</sup> To potvrđuje primjenjivost DES-ova kao ekstrakcijskih agensa kod bioaktivnih molekula.<sup>7</sup> Osim toga, poznato je da DES-ovi mogu otapati ionske okside prijelaznih metala iz minerala. Budući da NADES-i mogu otapati i polarne i nepolarne metabolite, predviđa se da oni mogu služiti kao otapalo za ekstrakciju mnogih vrsta prirodnih spojeva, ovisno o fizikalno-kemijskim svojstvima svakog pojedinog NADES-a.<sup>7</sup> Očekuje se da će se NADES-i zbog svoje niske cijene, biorazgradivosti i biokompatibilnosti široko primjenjivati kao otapalo za biokatalitičke reakcije, posebno u farmaceutskoj, prehrambenoj i kozmetičkoj industriji gdje je biokompatibilnost proizvoda najvažnije pitanje.<sup>7</sup>

Također, Gjineci i sur.<sup>27</sup> sintetizirali su dvije ionske kapljevine na bazi etanolamina i dva eutektička otapala sastavljena od kolin-klorida te ih zatim koristili kao pomoćno sredstvo (tzv. entrainer) za odvajanje azeotropne smjese etanol/voda. Eutektička otapala pokazala su bolji kapacitet za odvajanje i biorazgradnju od ionskih kapljevina.<sup>11</sup> Zbog svoje svestranosti,



netoksičnosti i biorazgradivosti, DES-ovi su već pronašli primjenu u području biomedicine. Navodi se da određeni DES-ovi mogu otopiti modelne lijekove, povećavajući im topljivost, prodiranje i apsorpciju.<sup>7</sup> Tuntarawongsa i sur.<sup>28</sup> izvijestili su o pripremi eutektičke otopine načinjene od mentola i kamfora te otopljenog ibuprofena koja ima terapijska svojstva. DES je otopio znatno veće količine ibuprofena u usporedbi s vodom.

Desulfurizacija kapljevitih goriva posljednjih je godina postala još izazovnija nego ikad prije zbog porasta prosječne koncentracije sumpora u neprerađenoj sirovini. S druge strane, prisutnost aromatskih dušičnih spojeva u sirovoj nafti inhibira učinkovitost procesa hidrodessulfurizacije zbog adsorpcije i deaktivacije katalizatora. Stoga je za poboljšanje učinkovitosti procesa hidrodessulfurizacije važno ukloniti aromatske dušične spojeve iz sirove nafte prije nego što uđu u jedinicu za hidrodessulfurizaciju. Istraživanja su pokazala znatnu sposobnost DES-ova kod procesa denitrogenacije i desulfurizacije u prisutnosti višekomponentnih goriva, posebno stvarnog komercijalnog dizelskog goriva, kod kojeg je sadržaj sumpora spušten čak ispod dopuštene vrijednosti sumpora u okolišu.<sup>11</sup>

Materijali bazirani na DES-ovima primjenjivani su i u kromatografiji. DES-ovi su, kao nova vrsta ekološki prihvatljivih otapala privukli sve veću pozornost za separaciju ciljanih spojeva iz prirodnih proizvoda.<sup>11</sup> Tang i sur.<sup>29</sup> su 2015. prvi koristili DES-ove za pripremu silike kao stacionarnog faznog sorbenta. Ovi sorbenti sastavljeni od DES-ova korišteni su za odvajanje tri polisaharida (alginsku kiselinu, fukoidan i laminarin). S razvojem polimera temeljenog na DES-ovima nastalo je sve veće zanimanje za modificiranje DES-ova s drugim materijalima.<sup>11</sup> Posljednjih su se godina DES-ovi primjenjivali u pripremi mezoporoznih silikatnih sfera pa su i mezoporozne silikatne sfere temeljene na DES-ovima karakterizirane pomoću odgovarajućih metoda analize. Mezoporozni silikatni materijali sastavljeni od DES-ova, ujednačene strukture pora i izvrsne stabilnosti, upakirani u kromatografske kolone, primjenjivani su za odvajanje i analizu velikih molekula metodom kromatografije visoke djelotvornosti isključenjem na osnovi veličine čestica (eng. *High performance size exclusion chromatography*, HPSEC). Prema toj metodi, velike molekule ne mogu ući u pore i one se prve eluiraju iz kolone, molekule dimenzija sličnih porama mogu ući u pore postupno i one će iduće eluirati. Male molekule mogu lako i brzo ući u pore, pa se one posljednje eluiraju. Rezultati su pokazali da pojedini DES-ovi koji su se koristili u kolonama pokazuju izuzetno dobru rezoluciju i visoku efikasnost kolone.<sup>11</sup>

## 2.5. Fizikalno-kemijska svojstva niskotemperaturnih eutektičkih otapala

Svojstva eutektičkih otapala igraju značajnu ulogu u razvoju njihove daljnje potencijalne primjene. Posljednjih dvadesetak godina radi se na istraživanju i razvoju raznih metoda, u svrhu dobivanja okolišno prihvatljivijih kemijskih procesa. Iz tog razloga predstavljena su i *zelena* otapala, kao što su superkritični fluidi, voda, ionske kapljevine te eutektička otapala, koja bi s vremenom u potpunosti zamijenila primjenu klasičnih organskih otapala.<sup>1</sup> Ekonomska dobit je također jedan od bitnih aspekata zelene kemije. Primjenom ovih otapala moguće je ostvariti mnogobrojne uštede, kako na laboratorijskoj, tako i na industrijskoj razini.<sup>30</sup> Razvoj i daljnje istraživanje ovakvih procesa bitni su da se osigura da se teorijske ideje dobro prevedu i u praktičnu primjenu. Stoga je bitno okarakterizirati njihova fizikalno-kemijska kao i biološka svojstva.<sup>22</sup> U ovom dijelu obradit će se fizikalno-kemijska svojstva DES-ova, odnosno pH, gustoća, viskoznost, električna vodljivost, napetost površine te indeks loma.

Fizikalno-kemijska svojstva DES-ova slična su uobičajenim ionskim kapljevinama, ali ih je jeftinije proizvesti, zbog nižih troškova potrebnih sirovina i jednostavne sinteze. Međumolekulske interakcije između komponenata utječu na fizikalna svojstva DES-ova, a ona kasnije ukazuju na njihove potencijalne primjene. Većina DES-ova ima talište ispod 100 °C, a dio njih je kapljevine na sobnoj temperaturi. Općenito, što je niže talište, veća je primjena DES-a. Prema tome, DES-ovi s talištem manjim od 50 °C povoljniji su za praktične svrhe.<sup>11</sup> Niskotemperaturna eutektička otapala imaju brojne poželjne karakteristike, npr. imaju nizak tlak pare, nisu zapaljivi, biorazgradivi su i proizvedeni iz obnovljivih izvora. Za primjenu ovih otapala koriste se raspoloživi obnovljivi resursi, a pritom neće negativno utjecati na okoliš. Pokazalo se da su vrijednosti viskoznosti, gustoće i površinske napetosti DES-ova na sobnoj temperaturi visoke pa se zbog toga preporučuje primjena DES-ova na višim temperaturama.<sup>21</sup>

### 2.5.1. Kiseloš

pH vrijednost otapala je fizikalno svojstvo koje ima bitan utjecaj na odabir vrste materijala i opreme u industriji, npr. može ukazati na odabir potrebnih metala radi smanjenja problema s korozijom, a ujedno je važna i za katalitičke i biokemijske reakcije.<sup>21</sup>

Općenito, kiselost i bazičnost DES-ova ovise o konstantama kiselina i baza koje se koriste kao akceptori i donori vodikovih veza te o njihovim mogućim kombinacijama i jačini vodikovih veza koje tvore. Priroda donora vodikovih veza diktira kiselost eutektičke smjese, što je slabiji donor vodikove veze to je pH vrijednost manja. Primjerice, DES-ovi bazirani na glukozu su manje kiseli od DES-ova sastavljeni od fruktoze u kombinaciji s kolin-kloridom.<sup>31</sup> NADES-i pripremljeni s organskim kiselinama (u ulogu bilo akceptora ili donora) i kolin-kloridom ili glukozom pokazuju izuzetno visoku kiselost. Kod eutektičkih otapala s jako niskim pH vrijednostima vidljiv je rast pH s porastom udjela vode, a kod eutektičkih otapala čiji je pH viši, pH se smanjuje s povećanjem udjela vode. pH vrijednosti NADES-a se ne mijenjaju značajno s promjenom temperature.<sup>22</sup>

Kako bi DES-ovi dobili i svoju praktičnu primjenu, gdje dolaze u dodir s reaktorima, cjevovodima, posudama i slično, mora se utvrditi i njihova korozivna aktivnost u kontaktu s različitim metalima. Interakcija DES-ova s metalima rijetko je poznata u literaturnim podacima, ali veliki broj istraživanja usredotočio se na njihovu upotrebu kao alternativnih otapala, posebno u elektrokemiji.<sup>22</sup> Abbot i sur.<sup>32</sup> ispitivali su korozivno ponašanje četiri niskotemperaturna eutektička otapala (kolin-klorid s ureom, etilen glikol, glicerolom i oksalnom kiselinom) na čeliku, niklu i aluminiju i potvrdili da otapala koja sadrže ureu, etilen glikol i glicerol pokazuju vrlo niske vrijednosti brzine korozije za ispitivane metale, čak i kad sadrže vodu.

### **2.5.2. Gustoća**

Gustoća je značajno svojstvo kod oblikovanja svih kemijskih procesa, ključno je za poznavanje kemijskih materijala i njihovu obradu. Općenito, gustoća DES-ova prijavljenih u literaturi varira u rasponu od 0,785–1,63 g cm<sup>-3</sup>, a većina ih spada u raspon gustoća većih od vode na sobnoj temperaturi tj. 1,0–1,35 g cm<sup>-3</sup>. Najveća gustoća koja se može pronaći u literaturi povezana je s DES-om tipa IV, smjese ZnCl<sub>2</sub> i uree u molarnom omjeru 1:3,5 (1,63 g cm<sup>-3</sup>). Ova razlika u gustoćama može se pripisati raznolikostima u molekularnim strukturama.<sup>2</sup>

Eutektička otapala se sastoje od rupa i praznina, pa njihova fizikalna svojstva ovise i o njihovom rasporedu i molekulskoj strukturi. Poznato je da je gustoća funkcija temperature pa je za mnoge primjene vrlo važno znati utjecaj temperature na gustoću. Povećanje temperature

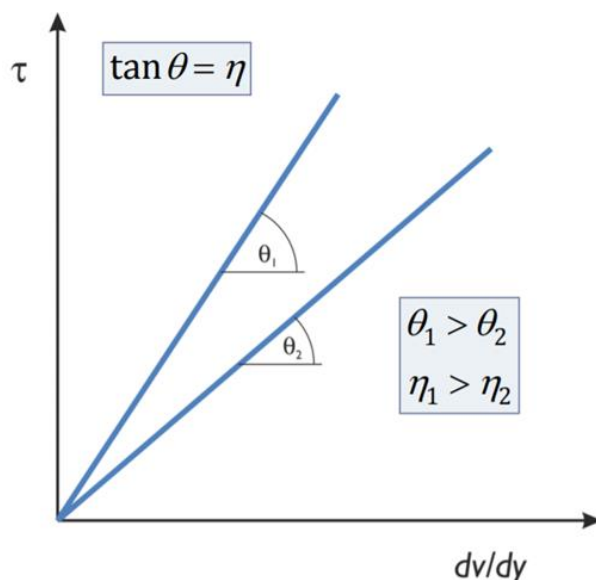
rezultira većom aktivnošću i pokretljivošću molekula što povećava molarni volumen otopine, a to na kraju smanjuje gustoću. Visoka gustoća DES-ova obično ima negativan utjecaj na rukovanje ili miješanje u kemijskim procesima. Međutim, to može imati pozitivan učinak na procese ekstrakcije jer je potrebna relativno velika razlika u gustoći između rafinatne i ekstrakcijske faze da bi se osiguralo odvajanje faza. Dodavanjem vode smanjuje se gustoća DES-a. Gustoća je svojstvo koje pokazuje aditivni odnos među komponentama od kojih se sastoji pa vrijednost gustoće smjese leži između gustoće vode i gustoće čistog DES-a.<sup>22</sup>

### 2.5.3. Viskoznost

Viskoznost je također jedan od ključnih parametara u industrijskoj primjeni, a definira se kao svojstvo otpornosti fluida prema smičnoj deformaciji. Sila u fluidu koja djeluje na tijelo u smjeru gibanja naziva se sila otpora (engl. *drag force*).<sup>33</sup> Relativno gibanje fluida u odnosu na tijelo rezultira silom otpora uslijed trenja uzrokovanog viskoznošću. Sila otpora veća je u fluidima veće viskoznosti. Viskoznost se može opisati Newtonovim zakonom viskoznosti i izražava se u jedinicama Pa s (paskal sekunda):

$$\tau = \eta \cdot \left( -\frac{dv}{dy} \right)$$

gdje je  $\tau$  smično naprezanje (Pa) odnosno tangencijalna sila primijenjena na površinu,  $\eta$  dinamička viskoznost, a  $dv/dy$  gradijent brzine ( $s^{-1}$ ) koji predstavlja brzinu kutne deformacije. Fluidi kod kojih je smično naprezanje proporcionalno brzini kutne deformacije nazivaju se Newtonovi fluidi (Slika 4.).<sup>33</sup>



Slika 4. Reološko ponašanje Newtonovih fluida<sup>33</sup>.

Podaci o viskoznosti DES-ova vrlo su važni za dizajniranje industrijskih procesa, sustava za protok fluida te za odabir prikladne uporabe.<sup>21</sup> DES-ovi obično imaju velike vrijednosti viskoznosti što se pripisuje utjecaju vodikovih veza, van der Waalsovih sila i elektrostatskim privlačenjima među molekulama. Priroda komponenata DES-a, njihovi molarni omjeri i temperatura glavni su čimbenici koji određuju viskoznost DES-a. Otkad su DES-ovi uvedeni kao alternativna otapala, priprema DES-ova s malim vrijednostima viskoznosti od velikog su interesa radi njihove šire primjenjivosti.<sup>2</sup> Velike vrijednosti viskoznosti NADES-a mogu biti ograničavajući faktor u njihovoj upotrebi kao ekstrakcijskih otapala, kako zbog niže učinkovitosti ekstrakcije, tako i zbog količine energije potrebne za miješanje i pumpanje.<sup>22</sup> Stoga je predgrijavanje vrlo jednostavna i učinkovita tehnika koja se može koristiti za smanjenje viskoznosti kapljevine prije same obrade.<sup>21</sup> Porast temperature rezultira povećanjem kinetičke energije molekula u kapljevini, što smanjuje intermolekularne sile i otpor fluida tečenju, odnosno viskoznost. Kapljevina sa nižom viskoznošću lako će se dispergirati u drugu, što znači da se mogu postići veće brzine prijenosa tvari.<sup>22</sup> Poznato je i da dodavanjem vode jako viskozan DES postaje manje viskozan. Međutim, kako je dodatkom vode moguće narušiti strukturu DES-a, razrjeđivanje treba obaviti s oprezom. Većina DES-ova je vrlo higroskopna i može apsorbirati vodu iz zraka. Čak i mala količina vode utječe na njihovu strukturu i svojstva.<sup>2</sup> S druge strane, velika viskoznost može biti i željena karakteristika jer je poznato da kod NADES-a, baziranih na šećerima kao donorima vodikove veze i niskim sadržajem vode, velika viskoznost omogućuje stabilne molekularne interakcije.<sup>22</sup>

#### 2.5.4. Električna vodljivost

Električna vodljivost,  $\kappa$ , je veličina i govori o sposobnosti vođenja električne energije, pa tako postoje tvari koje vode, koje djelomično vode i koje ne vode struju.

Električna vodljivost ovisi o raspoloživim ionima, kao i o njihovoj pokretljivosti, valenciji te koncentraciji. Što je manja viskoznost veća je pokretljivost nosioca naboja, a uz to i provodnost otopine pa se može zaključiti da je električna vodljivost obrnuto proporcionalna viskoznosti kapljevine. Većina DES-ova pokazuje vodljivost nižu od  $2 \text{ mS cm}^{-1}$  pri sobnoj temperaturi, a uzrok tomu su velike vrijednosti viskoznosti na sobnoj temperaturi.<sup>22</sup> Budući da sastav DES-a, tj. vrsta akceptora i donora vodikove veze, ima utjecaja na viskoznost, o njemu ovisi i vodljivost. DES-ovi pokazuju povećanje vodljivosti s porastom temperature i udjela vode u smjesi. Kako raste temperatura, tako dolazi i do porasta kinetičke energije u sustavu, pa se tako povećava i broj sudara molekula što uzrokuje slabljenje interakcija među molekulama i povećava se električna provodnost smjese.<sup>22</sup>

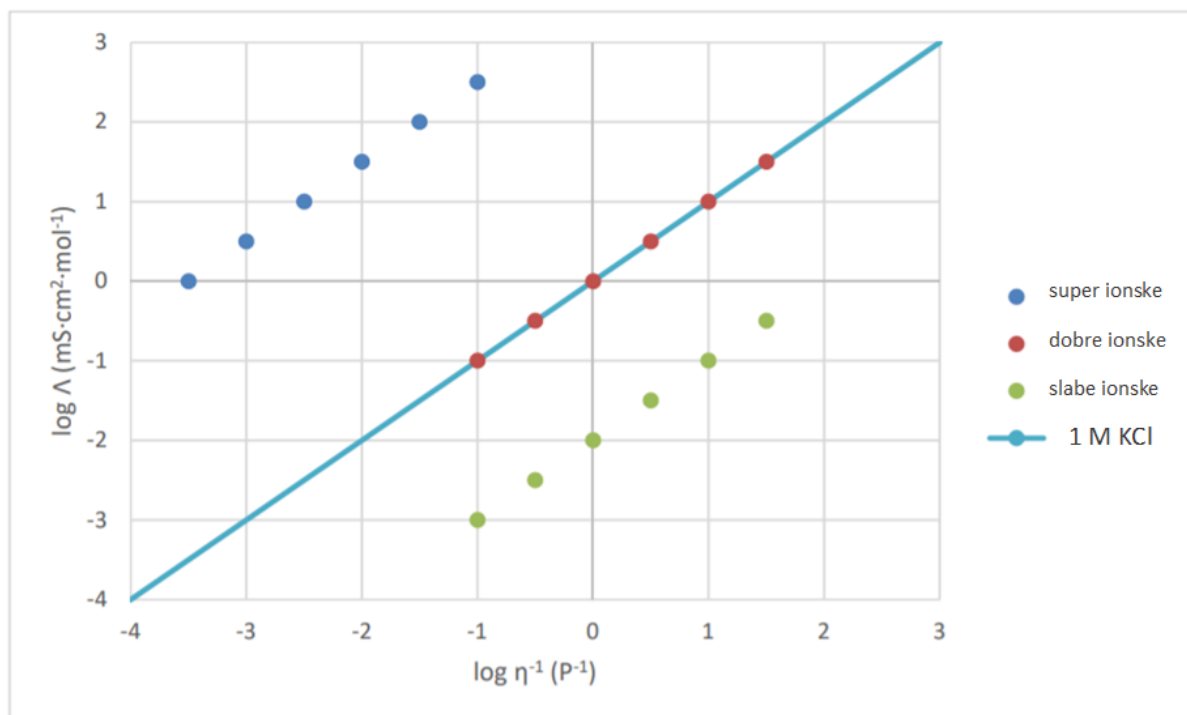
Otopine organskih spojeva slabo provode električnu struju jer se organske molekule ne razlažu ili slabo razlažu u vodenoj otopini. Eutektička otapala imaju bolju električnu vodljivost od klasičnih organskih otapala pa se zato mogu smatrati kao potencijalna zamjena organskim otapalima u mnogim primjenama. Zbog pogodne vodljivosti, često se koriste u elektrokemijskim procesima.<sup>34, 35</sup>

Mnoga istraživanja ukazuju na povezanost između molarne vodljivosti i fluidnosti odnosno recipročne vrijednosti viskoznosti kod ionskih kapljevine. Navedena se ovisnost može primijeniti i kod DES-ova odnosno NADES-a, a prikazuje se na logaritamskoj skali Waldenovim dijagramom.<sup>36</sup> Waldenovo pravilo navodi da je produkt molarne vodljivost i viskoznosti konstantan za beskonačno razrijeđene otopine elektrolita.<sup>22</sup> Molarna vodljivost,  $\Lambda$ , računa se iz dobivenih podataka za električnu vodljivost prema jednadžbi:

$$\Lambda = \frac{M \cdot \kappa}{\rho}$$

gdje je  $M$  molekulska masa,  $\kappa$  električna vodljivost, a  $\rho$  gustoća otapala.<sup>36</sup>

### 2.5.5. Waldenov dijagram



Slika 5. Primjer Waldenovog dijagrama kod ionskih kapljevin<sup>36</sup>.

Waldenov dijagram (Slika 5.) prikazuje stupanj ionskog karaktera kapljevine. Na ionski karakter utječu priroda akceptora i donatora vodikove veze kao i interakcije između njih.<sup>15</sup> Dobiveni podaci uspoređuju se s *idealnom* linijom, nagiba 1, koja prolazi kroz ishodište i označava standardnu otopinu. Kao standardna otopina koristi se 1 M otopina kalijevog klorida jer je poznato da je sustav potpuno disociran te da ima ione jednake pokretljivosti.<sup>22, 36</sup> Kapljevina bliža *idealnoj* liniji smatra se *dobrom ionskom kapljevina*. Kapljevine bliže gornjem lijevom kutu smatraju se *super ionskim kapljevina* jer imaju vrlo velike vrijednosti vodljivosti i viskoznosti. Kapljevine bliže donjem desnom kutu su *slabo ionske ili neionske kapljevine* i imaju manje vrijednosti viskoznosti i vodljivosti.<sup>36</sup>

### **2.5.6. Napetost površine**

Površinska napetost DES-ova važno je svojstvo kojeg se također mora uzeti u obzir u karakterizaciji. Najčešće se koristi za proračune koji uključuju emulzije i površinski aktivne tvari u kemijskim, biokemijskim i farmaceutskim procesima.<sup>21</sup> Općenito, površinska napetost je kontraktivna sila koja djelovanjem na molekule u površinskom sloju smanjuje površinu kapljevine i mjeri se u jedinicama  $\text{N m}^{-1}$ .<sup>37</sup> Uzrokovana je djelovanjem intermolekularnih sila na površini fluida, odnosno diskontinuitetu elektrostatskih privlačenja na površini. U unutrašnjosti fluida, sve sile su uravnotežene, dok su na površini te sile neuravnotežene zbog razlike u privlačenjima na granici faza.

Površinska napetost DES-ova još uvijek nije detaljno istražena. Iako se u literaturi nalaze oskudni podaci o tom svojstvu, utvrđeno je da i donori i akceptori vodikovih veza imaju značajan utjecaj na površinsku napetost DES-ova. Glavni čimbenici koji utječu na površinsku napetost DES-ova su temperatura, vodikova veza između akceptora i donora vodikove veze, duljina alkilnog lanca, viskoznost i molekulska masa. Što su jače vodikove veze, odnosno međumolekulske sile, veća je površinska napetost DES-ova. U usporedbi s ionskim kapljevina i organskim otapalima, DES-ovi imaju veću površinsku napetost, što je pokazatelj jačih interakcija među komponentama. Pokazalo se da se povećanjem količine donora vodikove veze smanjivala površinska napetost DES-ova. Veća molekulska masa uzrokovala je veću viskoznost i površinsku napetost DES-ova.<sup>38</sup> Temperatura je također jedan od čimbenika koji utječu na napetost površine. Kako temperatura raste to je manja napetost površine. Prisutnost kristalne vode u soli komponente smanjuje površinsku napetost DES-ova.<sup>39</sup>

### **2.5.7. Indeks loma**

Indeks loma,  $n_D$ , je bezdimenzijska fizikalna veličina koja izražava interakciju svjetlosti i optičkog sredstva. To je svojstvo materijala koje opisuje omjer brzine svjetlosti u vakuumu,  $c$ , u odnosu na brzinu u razmatranom mediju,  $v$ .

$$n_D = \frac{c}{v}$$



Brzina svjetlosti u nekom sredstvu manja je od brzine svjetlosti u vakuumu. Da bi svjetlost prevalila potreban put u najkraćem mogućem vremenu, prilikom prolaza iz jednog optičkog sredstva u drugi, mijenja se pravac njezinog širenja, tj. dolazi do loma svjetlosti. Što je optičko sredstvo gušće, brzina prolaska svjetlosti kroz njega je manja pa je veća promjena pravca, odnosno veći je lom svjetlosti, a time je i indeks loma veći.<sup>35</sup>

Općenito, indeks loma mijenja se ovisno o temperaturi, valnoj duljini svjetlosti koja se lomi te strukturi i vezama među molekulama. Vrijednosti indeksa loma eutektičkih otapala se smanjuju s povećanjem temperature. Na višim temperaturama povećava se kinetička energija u sustavu kao i slobodni prostor među molekulama što doprinosi smanjenju indeksa loma. Sadržaj vode u eutektičkim otapalima također ima velik utjecaj na smanjenje indeksa loma, zbog znatno manje vrijednosti indeksa loma same vode.<sup>40</sup>

Indeks loma je jedno od važnih svojstava koje ima brojne namjene poput provjera čistoće materijala i mjerenja koncentracije otopljenih tvari u otopinama.<sup>21</sup> Može se koristiti za brzo i jednostavno određivanje sadržaja vode u otopini iz poznate kalibracijske krivulje te za identificiranje tvari i određivanje njihove koncentracije.<sup>22</sup>

### 3.EKSPERIMENTALNI DIO

#### 3.1. Zadatak

U eksperimentalnom dijelu karakterizirana su dva prirodna niskotemperaturna eutektička otapala, pripremljena sa različitim udjelima vode. Određena je viskoznost, električna vodljivost, indeks loma i pH otopina u rasponu temperatura 15-55 °C te gustoća samo na 25 °C.

#### 3.2. Priprema otopina

Otapala su pripremljena od kolin-klorida i limunske kiseline u molarnom omjeru 2:1 te jabučne kiseline i glukoze u molarnom omjeru 1:1. Navedene otopine pripremljene su s masenim udjelom vode od 10, 30 i 50%, kao što je prikazano u Tablici 2.

Tablica 2. Korištena eutektička otapala

NADES	Oznaka	Molarni omjer	Maseni udio vode, <i>w</i> (H <sub>2</sub> O), %
kolin-klorid: limunska kiselina	ChCl-Cit	2:1	10
			30
			50
jabučna kiselina: glukoza	Ma-Glu	1:1	10
			30
			50

Krute komponente su prethodno sušene u vakuumskom sušioniku tijekom 24 h na 60 °C. Zatim su u navedenim omjerima i udjelima vode stavljene u okruglu tikvicu te miješane i zagrijavane 2 h u uljnoj kupelji na 60 °C, tj. do pojave bistre, bezbojne kapljevine. Za miješanje i zagrijavanje otapala korišten je rotacijski vakuum isparivač *IKA RV 10 Basic rotary evaporator* prikazan na slici 6.



Slika 6. Miješanje i zagrijavanje otapala na uređaju *IKA RV 10 Basic rotary evaporator*.

### 3.3. Fizikalno-kemijska karakterizacija

#### 3.3.1. Mjerenje gustoće

Gustoće pripremljenih NADES-a izmjerene su pri sobnoj temperaturi od 25 °C digitalnim uređajem za mjerenje gustoće *Mettler Toledo Densitometer 30PX*, prikazanom na slici 7. Mjerenje svakog uzorka provedeno je tri puta te je na kraju izračunata srednja vrijednost gustoće.



Slika 7. Uređaj za mjerenje gustoće *Mettler Toledo Densitometer 30PX*.

### **3.3.2. Mjerenje viskoznosti**

Viskoznosti ispitivanih NADES-a određene su na termostatiranom reometru *Brookfield DV-111 ULTRA* primjenom koncentričnog vretena SC4-21, odnosno za jako viskozna eutektička otapala, primjenom koncentričnog vretena LV4. Mjerenje se obavlja na način da se rotacijsko tijelo uranja u pojedini NADES, a obrada izmjerenih podataka se vrši putem računalnog programa *Rheocalc 3.2.* povezanog s reometrom. Praćenjem ovisnosti smičnog naprezanja o smičnoj brzini, određen je reološki model ponašanja odnosno viskoznost pripremljenih NADES-a. Mjerenja su provedena u temperaturnom rasponu od 15 do 55 °C, a za održavanje konstantne temperature otapala korišten je termostat *Julabo F12*.



Slika 8. Rotacijski viskozimetar *Brookfield DV-111 ULTRA* te termostat *F12 Julabo*.

### 3.2.3. Mjerenje pH i električne vodljivosti

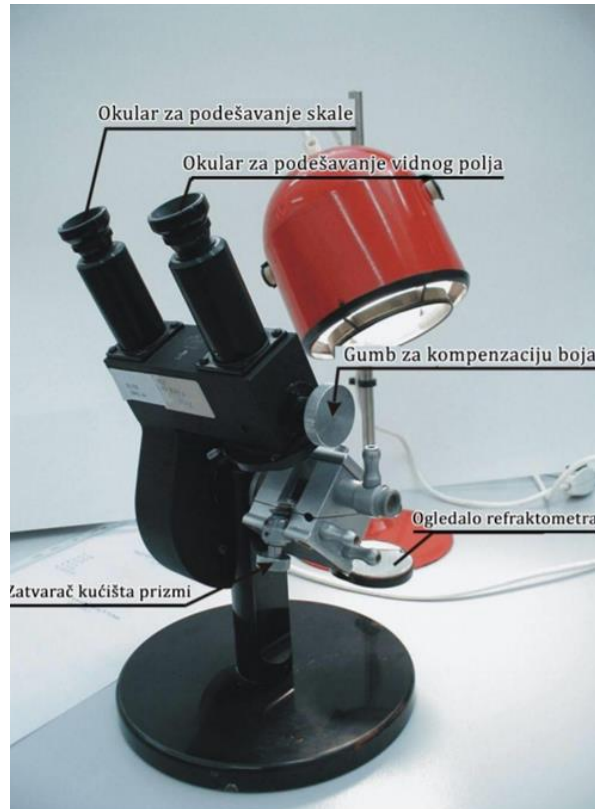
pH vrijednost i električna vodljivost izmjerene su pomoću uređaja *WTW InoLab pH/Cond 740* (pH electrode *BlueLine* te konduktometrijska elektroda *WTW Tetracon 325*), prikazanog na slici 9. Mjerenja su provedena u rasponu temperatura od 15 do 55 °C.



Slika 9. pH elektroda *BlueLine* (lijevo) i konduktometrijska elektroda *WTW Tetracon 325* (desno).

### 3.3.4. Mjerenje indeksa loma

Indeks loma ispitivanih NADES-a određen je na Abbeovom refraktometru, *Carl Zeiss Jena* (prikazan na slici 10.) u rasponu temperatura od 15 do 55 °C. Mjerenje indeksa loma svakog uzorka ponovljeno je tri puta da bi se minimalizirala moguća pogreška pri očitavanju te je na kraju izračunata srednja vrijednost.



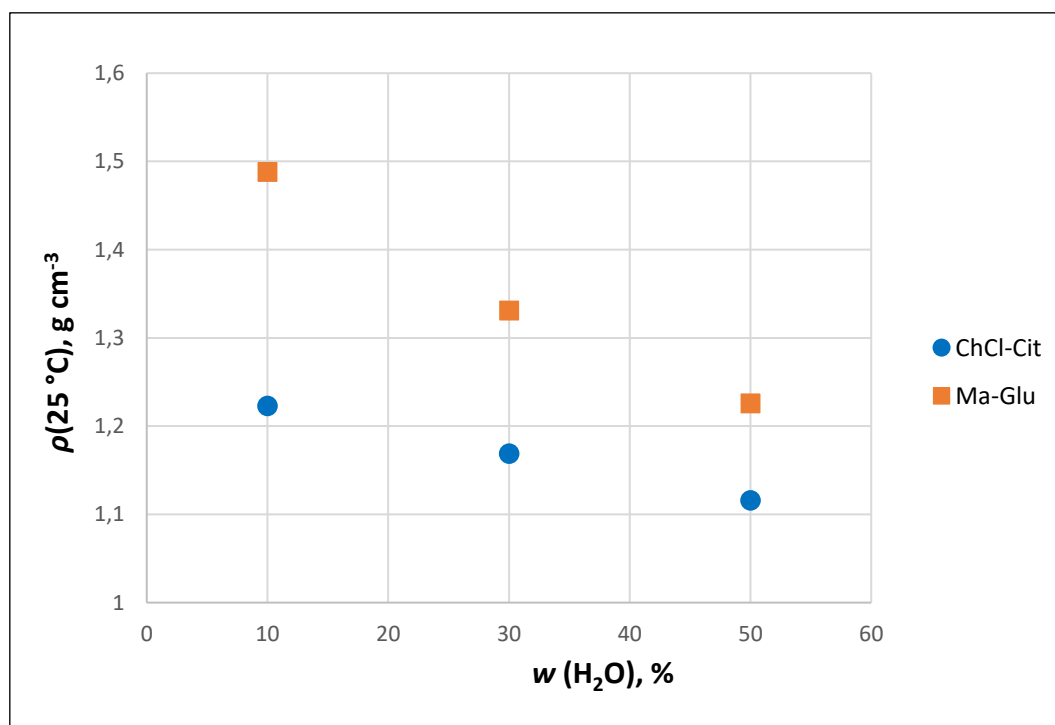
Slika 10. *Carl Zeiss Jena* refraktometar<sup>35</sup>.

## 4. REZULTATI

### 4.1. Gustoća

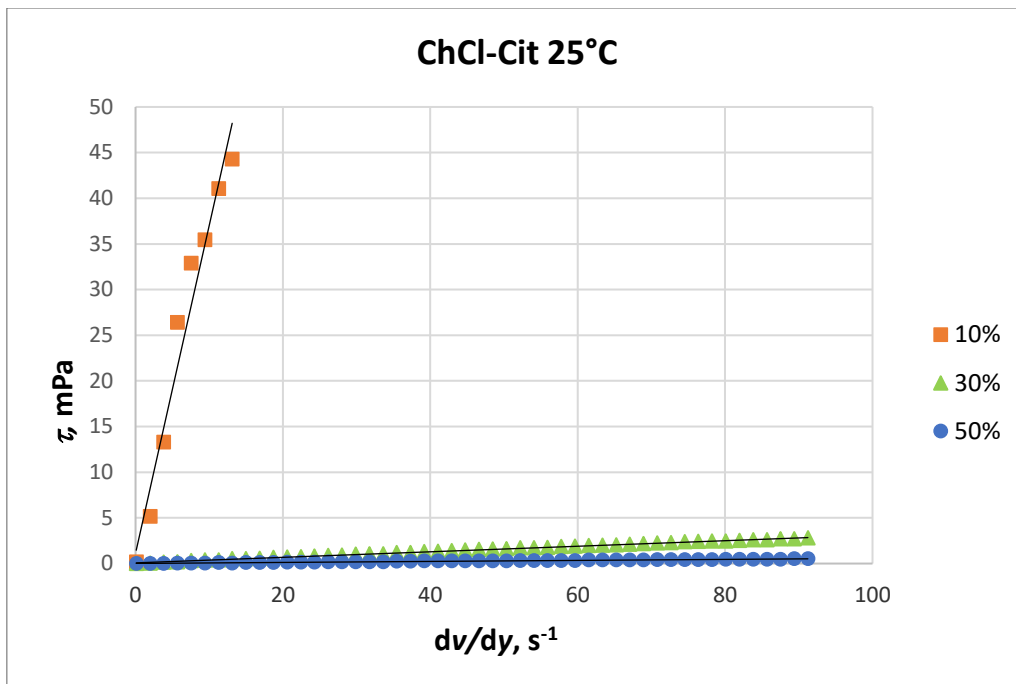
Tablica 3. Gustoće NADES-a pri temperaturi od 25 °C

ChCl-Cit		Ma-Glu	
$w(\text{H}_2\text{O}), \%$	$\rho, \text{g cm}^{-3}$	$w(\text{H}_2\text{O}), \%$	$\rho, \text{g cm}^{-3}$
10	1,223	10	1,488
30	1,169	30	1,331
50	1,116	50	1,226

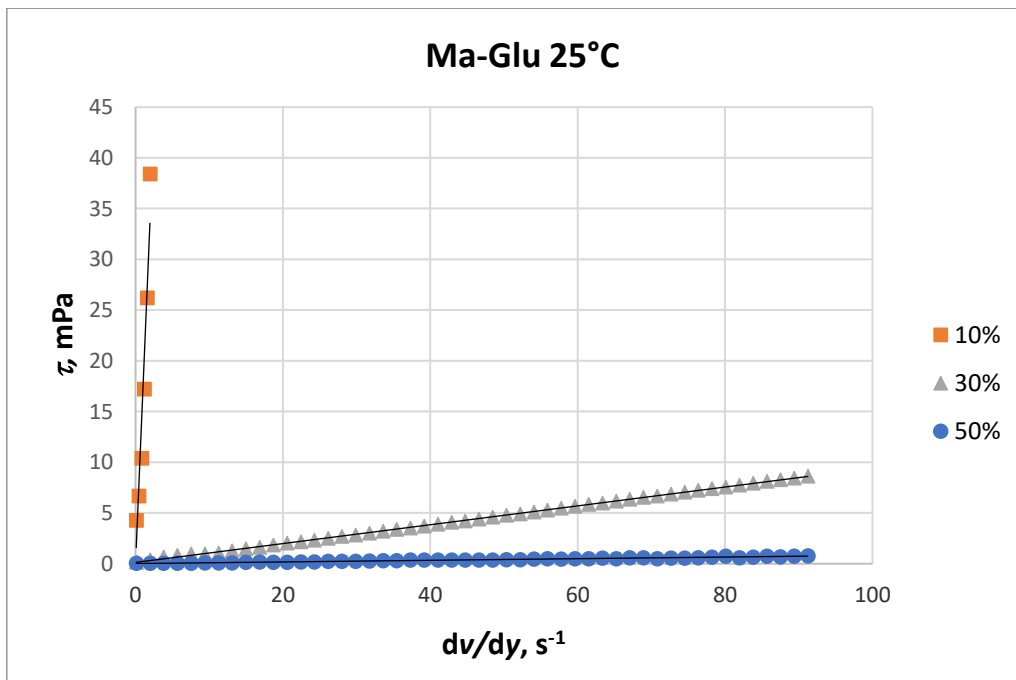


Slika 11. Gustoća u ovisnosti o masenim udjelima vode NADES-a ChCl-Cit i Ma-Glu pri temperaturi od 25 °C.

## 4.2. Određivanje viskoznosti



Slika 12. Promjena smičnog naprežanja ChCl-Cit s različitim masenim udjelima vode u ovisnosti o promjeni smične brzine pri 25 °C.



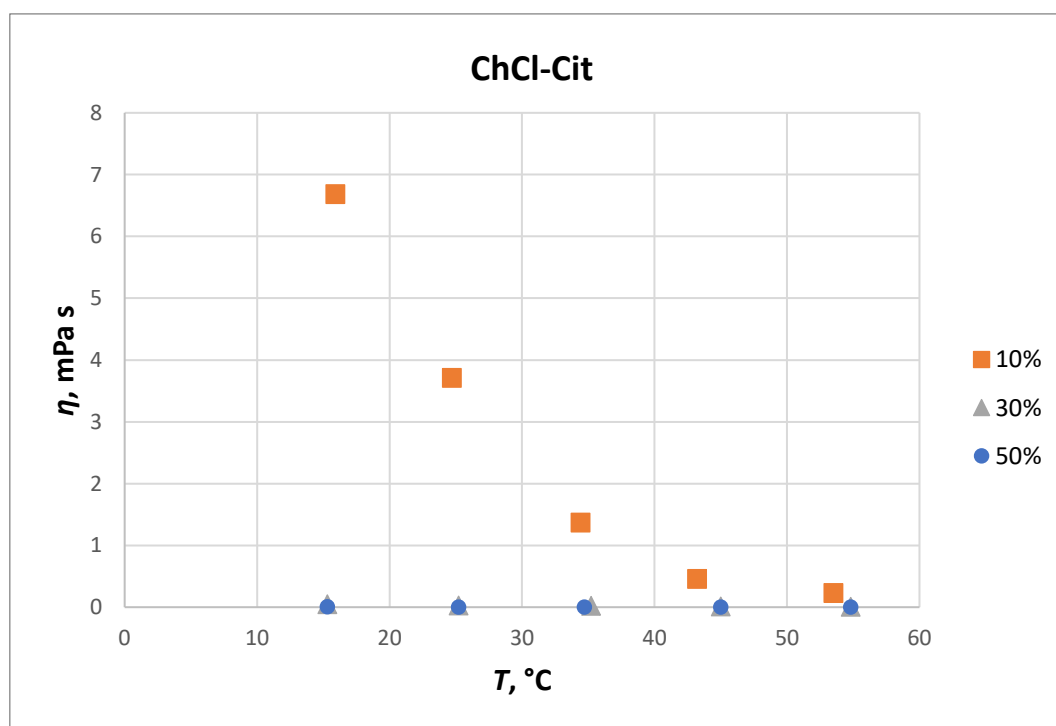
Slika 13. Promjena smičnog naprežanja Ma-Glu s različitim masenim udjelima vode u ovisnosti o promjeni smične brzine pri temperaturi od 25 °C.



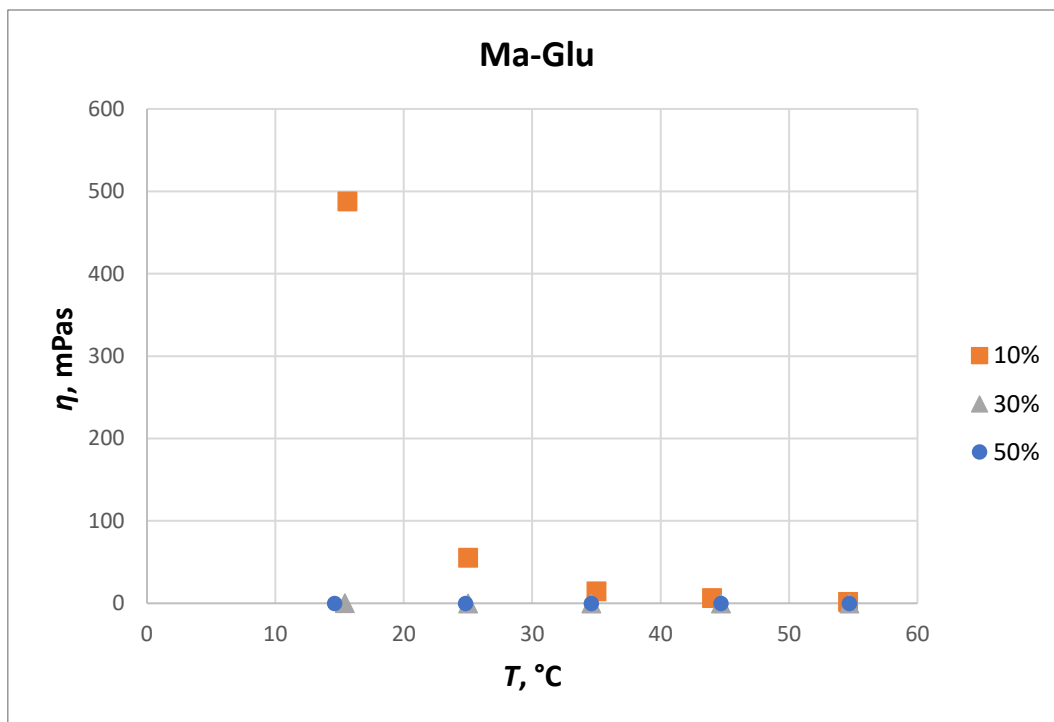
### 4.3. Viskoznost

Tablica 4. Viskoznosti NADES-a u temperaturnom rasponu od 15 do 55 °C

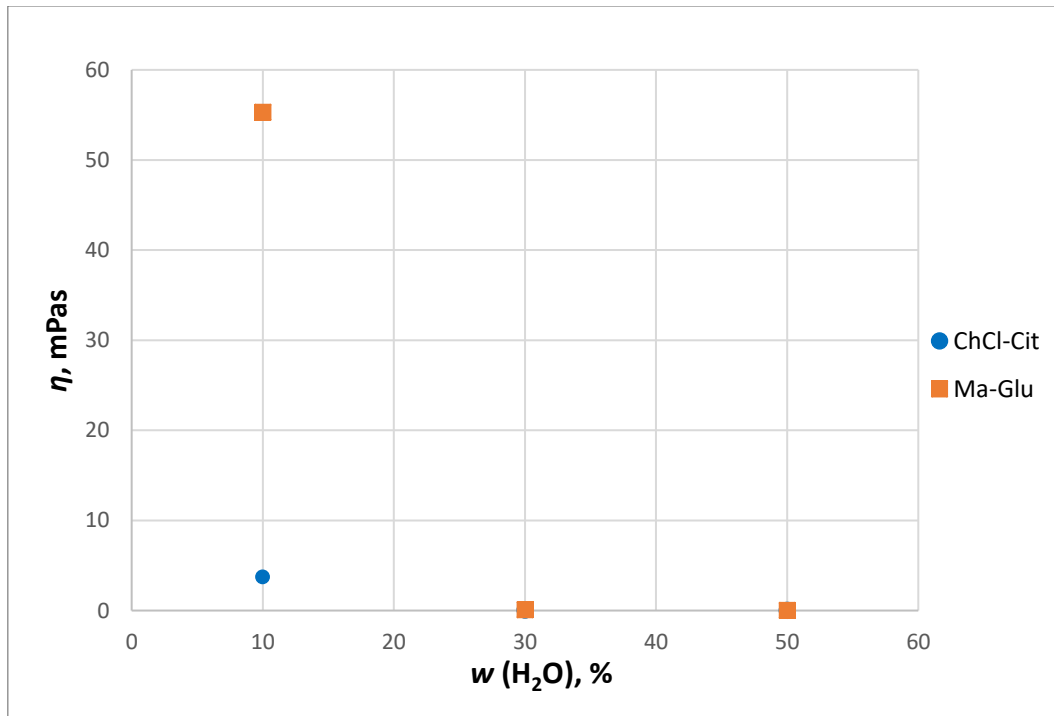
ChCl-Cit						Ma-Glu					
10%		30%		50%		10%		30%		50%	
$T$ , °C	$\eta$ , mPas	$T$ , °C	$\eta$ , mPas	$T$ , °C	$\eta$ , mPas	$T$ , °C	$\eta$ , mPas	$T$ , °C	$\eta$ , mPas	$T$ , °C	$\eta$ , mPas
15,9	6,6886	15,3	0,0501	15,3	0,0075	15,6	488	15,4	0,2017	14,6	0,0126
24,7	3,7111	25,2	0,0315	25,2	0,0057	25,0	55,3	25,0	0,095	24,8	0,0083
34,4	1,3728	35,2	0,0225	34,7	0,0043	35,0	14,7	34,6	0,0524	34,6	0,006
43,2	0,4576	45,0	0,0163	45,0	0,0038	44,0	6,3507	44,7	0,0317	44,7	0,0045
53,5	0,2336	54,8	0,0095	54,8	0,0027	54,6	1,6875	54,7	0,0198	54,7	0,0035



Slika 14. Viskoznost ChCl-Cit s različitim masenim udjelima vode u ovisnosti o temperaturi.



Slika 15. Viskoznost ChCl-Cit s različitim masenim udjelima vode u ovisnosti o temperaturi.

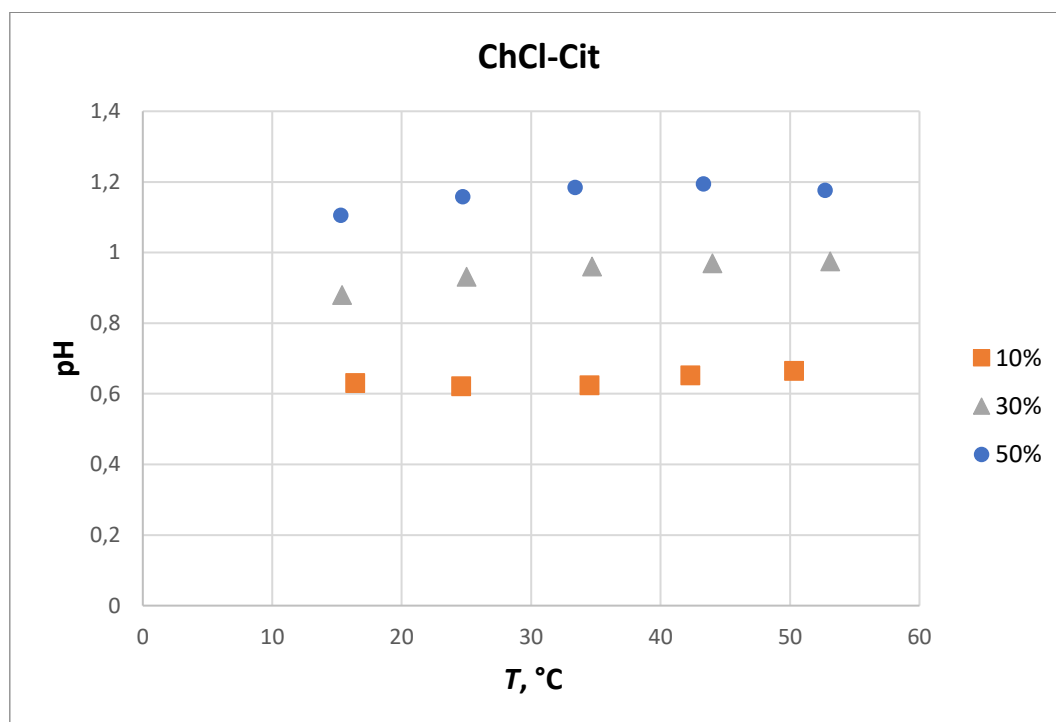


Slika 16. Viskoznost NADES-a ChCl-Cit i Ma-Glu u ovisnosti o masenim udjelima vode u smjesi pri temperaturi od 25 °C.

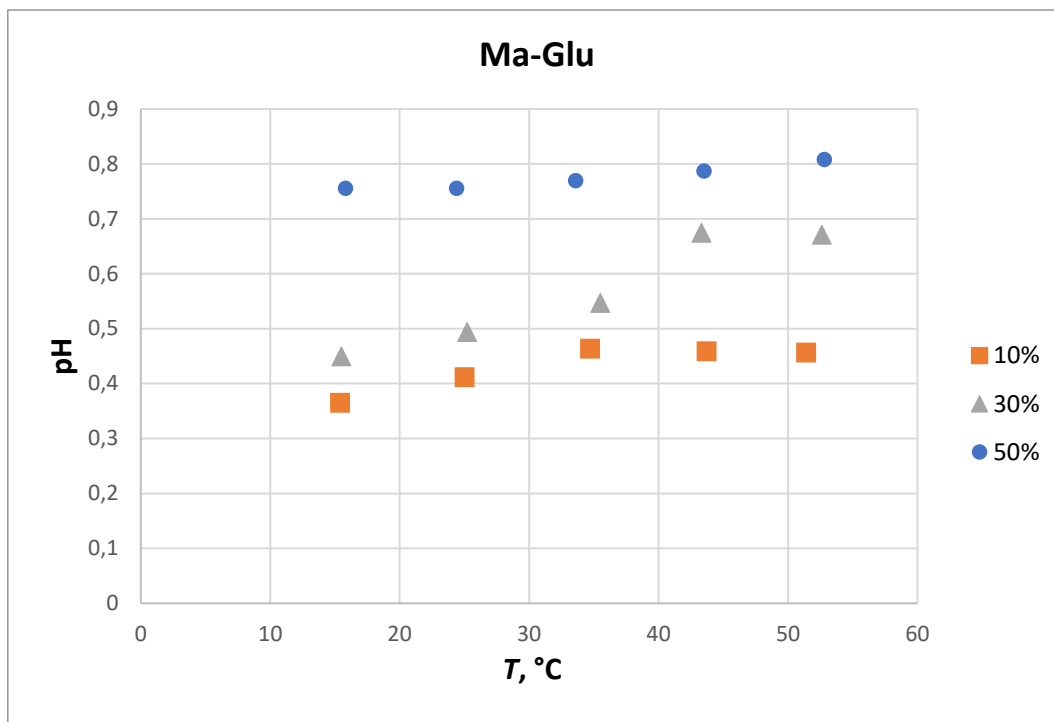
### 4.3. pH vrijednost

Tablica 5. pH vrijednosti NADES-a u temperaturnom rasponu od 15 do 55 °C

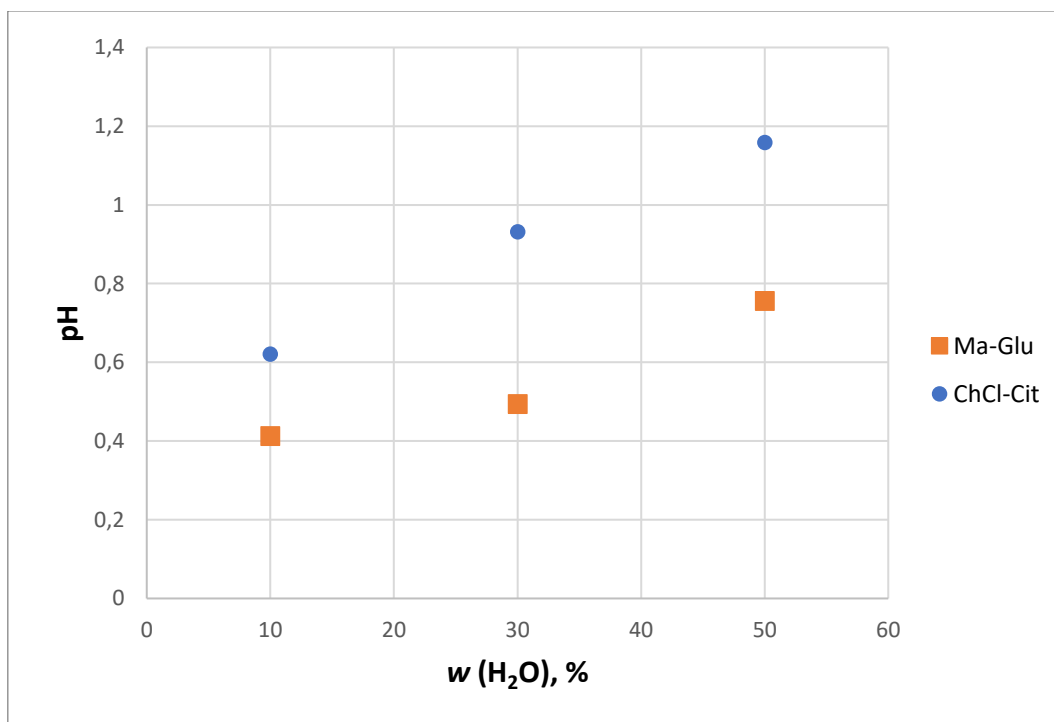
ChCl-Cit						Ma-Glu					
10%		30%		50%		10%		30%		50%	
T, °C	pH	T, °C	pH	T, °C	pH	T, °C	pH	T, °C	pH	T, °C	pH
16,4	0,63	15,4	0,88	15,3	1,11	15,4	0,37	15,5	0,45	15,8	0,76
24,6	0,62	25,0	0,93	24,7	1,16	25,0	0,41	25,2	0,49	24,4	0,76
34,5	0,62	34,7	0,96	33,4	1,18	34,7	0,46	35,5	0,55	33,6	0,77
42,3	0,65	44,0	0,97	43,3	1,19	43,7	0,46	43,3	0,68	43,5	0,79
50,3	0,67	53,1	0,98	52,7	1,18	51,4	0,46	52,6	0,67	52,8	0,81



Slika 17. pH vrijednosti ChCl-Cit različitih masenih udjela vode u ovisnosti o temperaturi.



Slika 18. pH vrijednosti Ma-Glu različitih masenih udjela vode u ovisnosti o temperaturi.

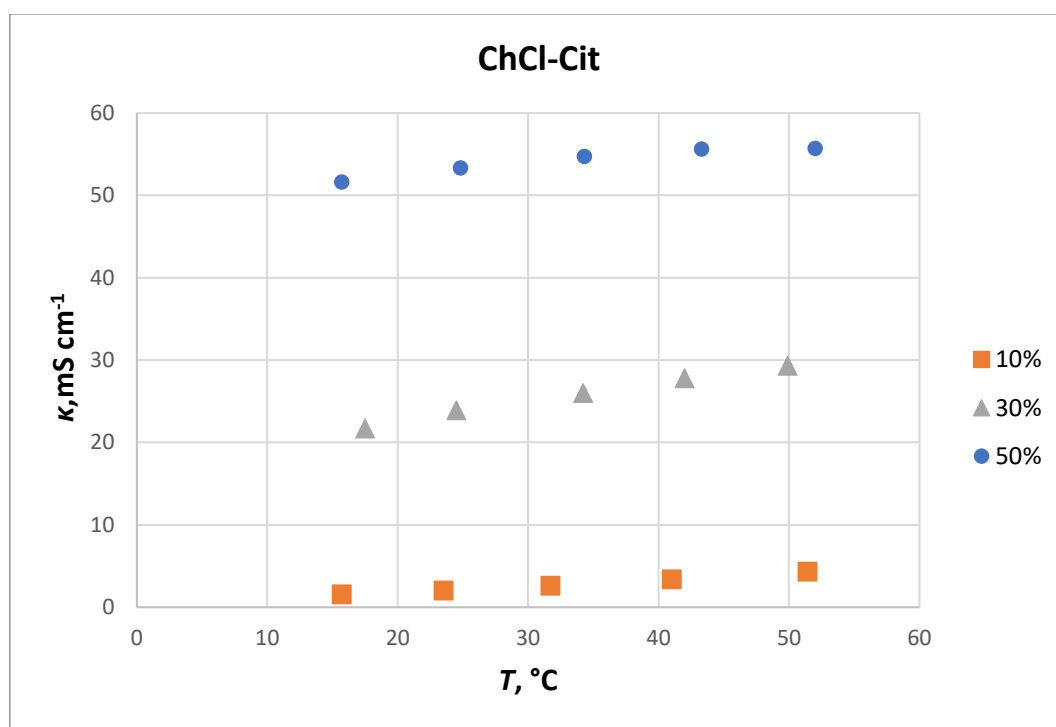


Slika 19. pH vrijednosti NADES-a ChCl-Cit i Ma-Glu u ovisnosti o masenim udjelima vode u smjesi pri temperaturi od 25 °C.

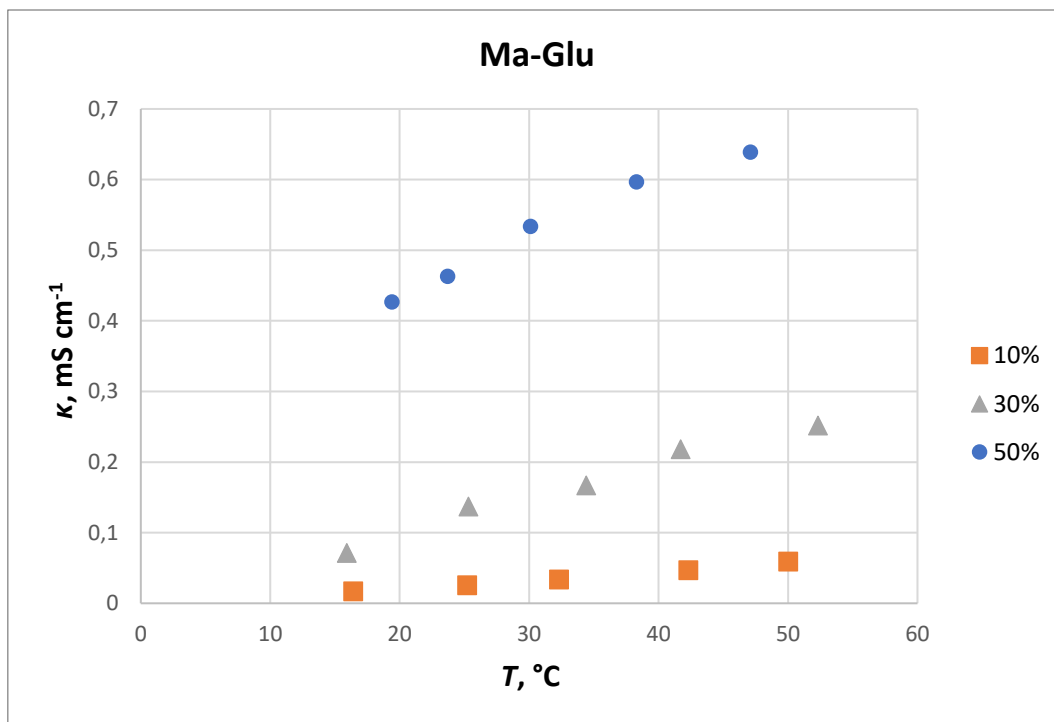
#### 4.4. Električna vodljivost

Tablica 6. Električne vodljivosti NADES-a u temperaturnom rasponu od 15 do 55 °C

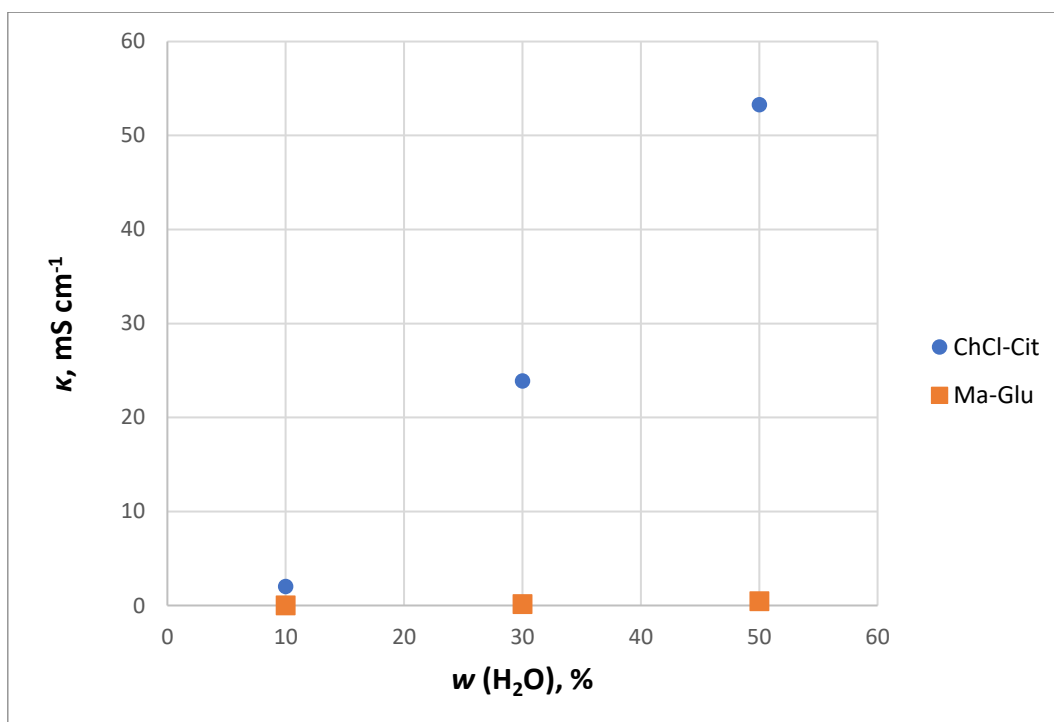
ChCl-Cit						Ma-Glu					
10%		30%		50%		10%		30%		50%	
$T, ^\circ\text{C}$	$\kappa, \text{mS cm}^{-1}$	$T, ^\circ\text{C}$	$\kappa, \text{mS cm}^{-1}$	$T, ^\circ\text{C}$	$\kappa, \text{mS cm}^{-1}$	$T, ^\circ\text{C}$	$\kappa, \text{mS cm}^{-1}$	$T, ^\circ\text{C}$	$\kappa, \text{mS cm}^{-1}$	$T, ^\circ\text{C}$	$\kappa, \text{mS cm}^{-1}$
15,7	1,54	17,5	21,70	15,7	51,60	16,4	0,02	15,9	0,07	19,4	0,43
23,5	2,04	24,5	23,90	24,8	53,30	25,2	0,03	25,3	0,14	23,7	0,46
31,7	2,62	34,2	26,00	34,3	54,70	32,3	0,03	34,4	0,17	30,1	0,53
41,0	3,39	42,0	27,80	43,3	55,60	42,3	0,05	41,7	0,22	38,3	0,60
51,4	4,33	49,9	29,30	52,0	55,70	50,0	0,06	52,3	0,25	47,1	0,64



Slika 20. Električna vodljivost ChCl-Cit različitih masenih udjela vode u ovisnosti o temperaturi.

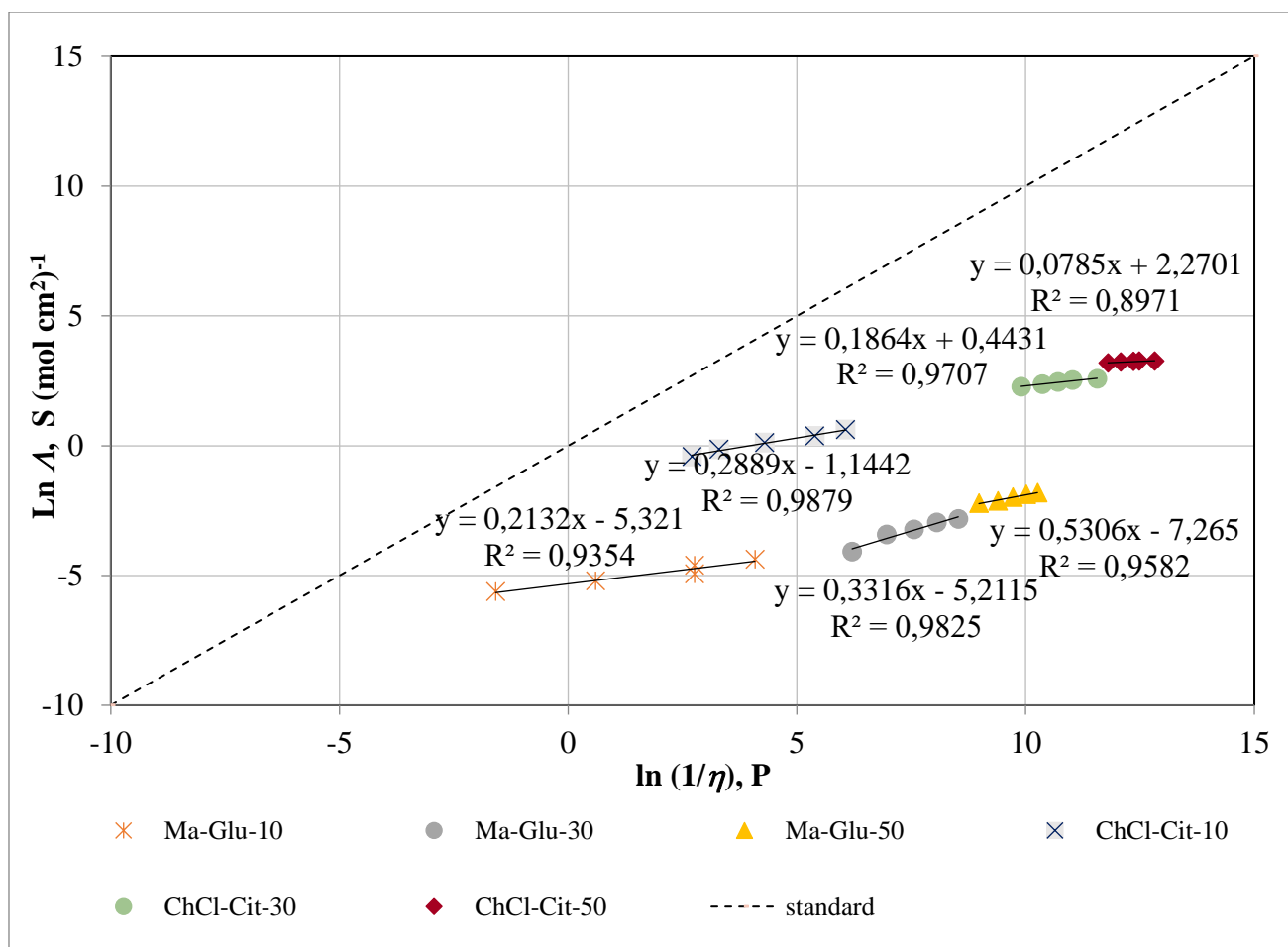


Slika 21. Električna vodljivost Ma-Glu različitih masenih udjela vode u ovisnosti o temperaturi.



Slika 22. Električna vodljivost NADES-a ChCl-Cit i Ma-Glu u ovisnosti o masenim udjelima vode u smjesi pri temperaturi od 25 °C.

## 4.5. Waldenov dijagram

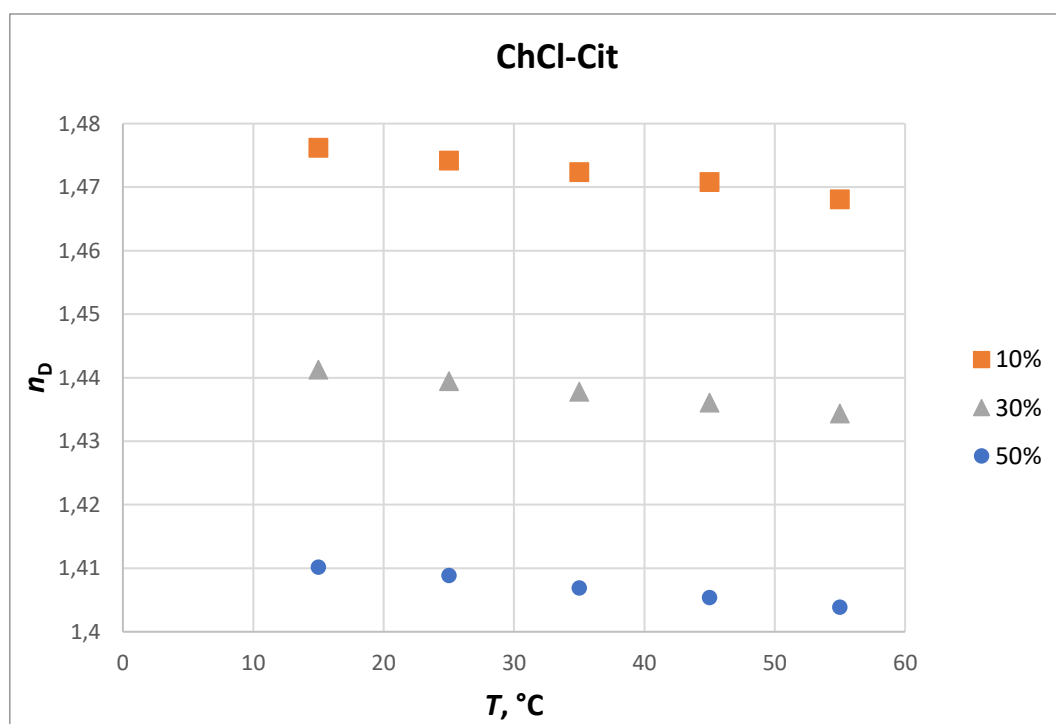


Slika 23. Waldenov dijagram za ispitivane NADES-e u temperaturnom rasponu od 15 do 55 °C.

## 4.6. Indeks loma

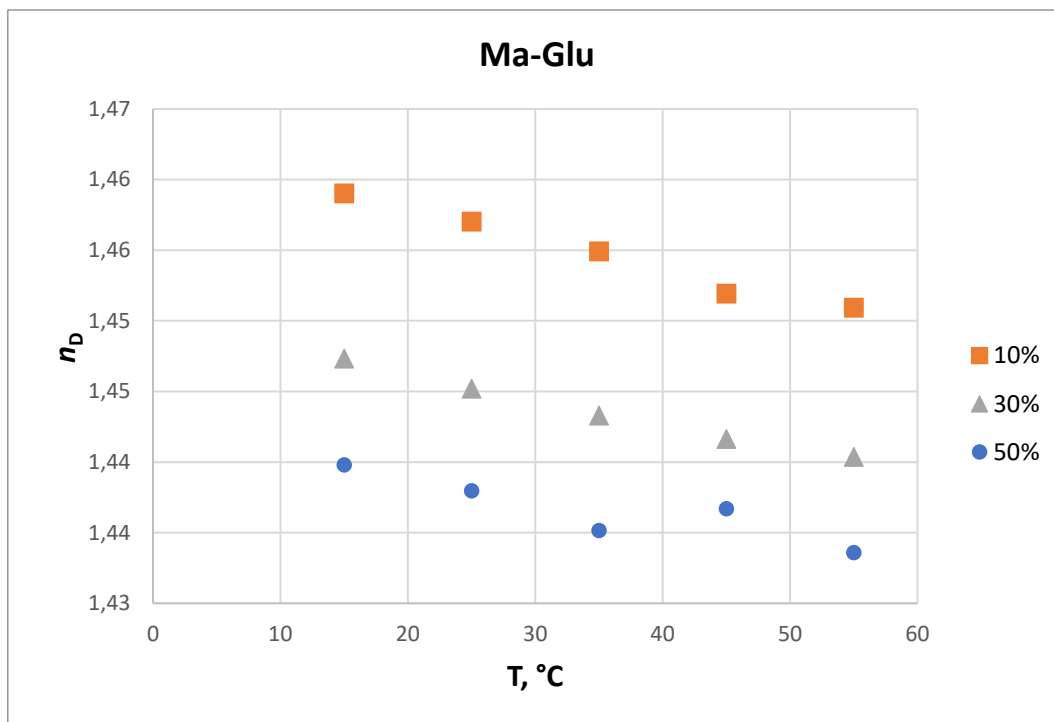
Tablica 7. Indeksi loma NADES-a u temperaturnom rasponu od 15 do 55 °C

ChCl-Cit						Ma-Glu					
10%		30%		50%		10%		30%		50%	
$T, ^\circ\text{C}$	$n_D$	$T, ^\circ\text{C}$	$n_D$	$T, ^\circ\text{C}$	$n_D$	$T, ^\circ\text{C}$	$n_D$	$T, ^\circ\text{C}$	$n_D$	$T, ^\circ\text{C}$	$n_D$
15	1,4762	15	1,4413	15	1,4102	15	1,4590	15	1,4473	15	1,4398
25	1,4742	25	1,4395	25	1,4089	25	1,4570	25	1,4452	25	1,4380
35	1,4724	35	1,4378	35	1,4069	35	1,4549	35	1,4433	35	1,4352
45	1,4708	45	1,4361	45	1,4054	45	1,4519	45	1,4416	45	1,4367
55	1,4681	55	1,4344	55	1,4039	55	1,4509	55	1,4404	55	1,4336

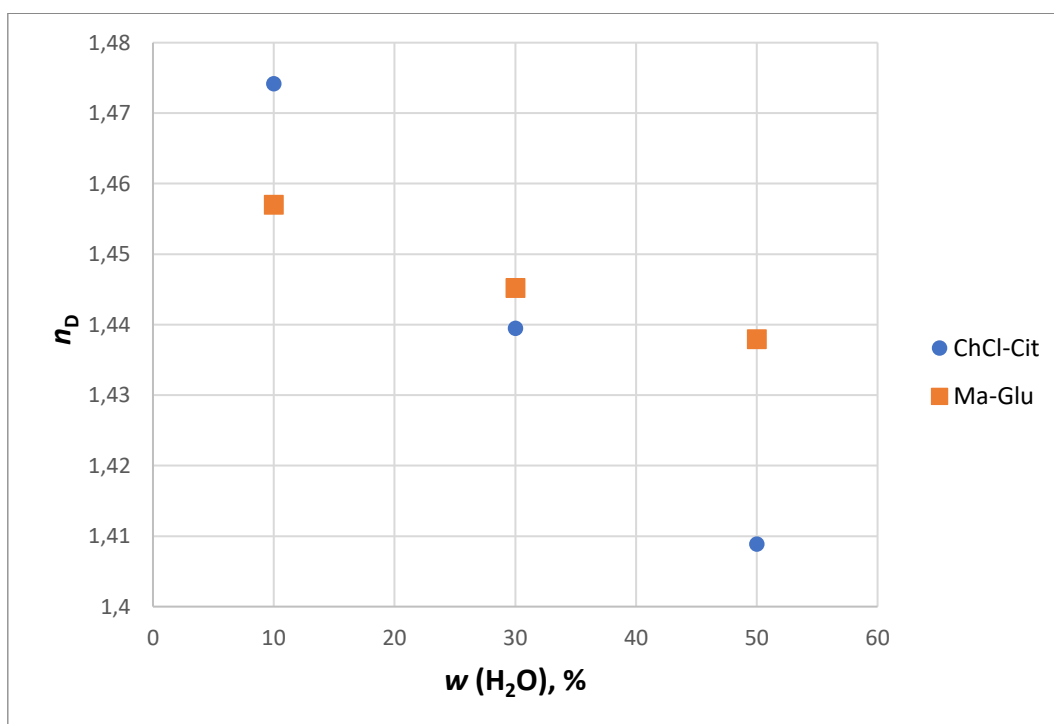


Slika 24. Indeks loma ChCl-Cit različitih masenih udjela vode u ovisnosti o temperaturi.





Slika 25. Indeks loma Ma-Glu različitih masenih udjela vode u ovisnosti o temperaturi.



Slika 26. Indeksi loma NADES-a ChCl-Cit i Ma-Glu u ovisnosti o masenim udjelima vode u smjesi pri temperaturi od 25 °C.

## 5. RASPRAVA

Karakterizacija fizikalno-kemijskih svojstava je izrazito bitna radi pronalaska odgovarajućeg otapala za željenu primjenu. U eksperimentalnom dijelu karakterizirana su fizikalno-kemijska svojstva dvaju prirodnih niskotemperaturnih eutektičkih otapala, sastavljenih od kolin-klorida i limunske kiseline (ChCl-Cit) te jabučne kiseline i glukoze (Ma-Glu). Praćena je viskoznost, električna vodljivost, indeks loma i pH kao funkcija različitih temperatura (15–55 °C) te različitih masenih udjela vode u smjesi. Gustoća je određena pri temperaturi od 25 °C.

Slika 11. prikazuje ovisnost gustoće pripremljenih NADES-a o masenom udjelu vode u smjesi pri sobnoj temperaturi od 25 °C. Vrijednosti gustoće su u rasponu od 1,116 do 1,488 g cm<sup>-3</sup>, tj. sve smjese imaju veću gustoću od vode na sobnoj temperaturi. Primjećuje se linearan pad gustoće s porastom udjela vode u smjesi kod oba otapala. Gustoća je aditivno svojstvo te gustoća smjese ovisi o gustoćama NADES-a i gustoće dodane vode te njihovim udjelima. Jasno je da će se većim dodatkom vode i njihove gustoće približavati vrijednosti gustoće vode.

NADES pripremljen od kolin-klorida i limunske kiseline ima niže vrijednosti gustoće od NADES-a pripremljenog od jabučne kiseline i glukoze, što se slaže s brojnim istraživanjima koja su potvrdila da NADES-i koji se sastoje od kolin-klorida i šećera pokazuju niže vrijednosti gustoće od NADES-a koji se sastoje od organske kiseline i glukoze.<sup>21, 22</sup> Duži ugljikov lanac donora vodikove veze smanjuje interakcije vodikove veze zbog steričkih smetnji, što drastično smanjuje gustoću, a uz to gustoća čistog kolin-klorida iznosi 1,186 g cm<sup>-3</sup>. S druge strane, velika gustoća Ma-Glu pripisuje se velikoj gustoći čiste glukoze (1,535 g cm<sup>-3</sup>) sastavljene od šest ugljikovih atoma te stabilnoj prstenastoj strukturi molekule koju formira.<sup>40</sup>

Kod svih NADES-a (slike 12. i 13.) se pri 25 °C uočava linearna ovisnost smičnog naprezanja o brzini kutne deformacije pa se može zaključiti da su sva ispitivana otapala Newtonovi fluidi. Linearna ovisnost promjene smičnog naprezanja o smičnoj brzini dobivene su i za ostale temperature. Iz tih ovisnosti, tj. iz nagiba pravca određuju se viskoznosti.

Viskoznost Newtonovih fluida ostaje konstantna promjenom brzine smicanja, ali se znatno mijenja porastom temperature i povećanjem udjela vode u smjesi kao što se može vidjeti na slikama 14., 15. i 16. Porastom temperature se viskoznost smanjuje. Ispitivani NADES-i pokazuju relativno velike vrijednosti viskoznosti, posebice otopine s masenim udjelom vode od 10%. Ma-Glu ima veću viskoznost od ChCl-Cit u cijelom temperaturnom rasponu. Ma-Glu

otopine s 10%-tnim udjelom vode pokazuju izrazito velike vrijednosti viskoznosti (1,69 – 488,00 mPas) u cijelom ispitivanom temperaturnom području. To može otežavati rad i rukovanje s njima kao i razvoj njihove eventualne primjene. Međutim, razrjeđivanjem NADES-a viskoznost eksponencionalno opada zbog postepenog slabljenja interakcija između komponenata koje su vezane vodikovim vezama pa se problemi s velikom viskoznosti mogu prilagoditi ovisno o potrebi.

Iz tablice 5. može se vidjeti da su ispitivani NADES-i u izrazito kiselom području što potvrđuje tvrdnju da NADES-i pripremljeni s organskim kiselinama (u ulozi bilo akceptora ili donora) i kolin-kloridom ili glukozom imaju izuzetno visoku kiselost.<sup>22</sup> Ma-Glu pokazuje veću kiselost od ChCl-Cit u svim kombinacijama temperatura i udjela vode. pH NADES-a ne pokazuje značajnu ovisnost o promjeni temperature, uočava se tek blagi porast pH vrijednosti s porastom temperature (Slike 17. i 18.). Povećanjem sadržaja vode pri 25 °C povećavaju se pH vrijednosti ispitivanih NADES-a (Slika 19.). Iste ovisnosti dobivene su i za ostale temperature.

Iz ovisnosti električne vodljivosti o temperaturi na slikama 20. i 21. uočava se blagi linearni rast električne vodljivosti porastom temperature. Porast vodljivosti porastom temperature objašnjava se povećanjem kinetičke energije u sustavu zbog koje se povećava pokretljivost nosioca naboja. Razrjeđenjem se znatno povećava vodljivost (Slika 22.), a ujedno se smanjuje viskoznost NADES-a. ChCl-Cit pokazuje visoke vrijednosti vodljivosti, posebice smjesa sa 50%-tnim udjelom vode. Ma-Glu ima znatno niže vrijednosti električne vodljivosti obzirom da ima znatno veću viskoznost. To se također podudara s tvrdnjom da električna vodljivost ovisi o viskoznosti, tj. što je veća viskoznost, manja je električna vodljivost otapala.<sup>22</sup>

Slika 23. prikazuje Waldenov dijagram dobiven za podatke u temperaturnom rasponu od 15 do 55 °C. Iz dijagrama je vidljivo da svi ispitivani NADES-i, neovisno o masenom udjelu vode, pokazuju linearne ovisnosti molarne provodnosti o recipročnoj vrijednosti viskoznosti. Nadalje, može se uočiti da je Ma-Glu sa svim ispitivanim udjelima vode viskozniji od ChCl-Cit. Također, ovaj dijagram potvrđuje da se povećanjem udjela vode viskoznost NADES-a smanjuje odnosno vodljivost povećava. NADES-i pripremljeni od kolin-klorida i limunske kiseline imaju veće vrijednosti električne vodljivosti pa je jasno da se nalaze bliže *idealnoj* liniji. Ipak, može se uočiti da svi dobiveni pravci odstupaju od standarda, odnosno da su svi ispod *idealne* linije. Takva odstupanja pokazuju kapljevine sa nepotpunim prijenosom naboja između akceptora i donora vodikovih veza.<sup>41</sup> U pogledu ionskog karaktera, svi se ispitivani NADES-i mogu smatrati *slabim ionskim kapljevina*, što se pripisuje odsustvu iona u otopinama.

Indeksi loma NADES-a su također mjereni na različitim temperaturama i s različitim sadržajem vode. Na slikama 24. i 25. može se vidjeti da se vrijednosti indeksa loma smanjuju s porastom temperature jer svjetlost brže prolazi kroz sustav obzirom da se molekule slobodnije gibaju. Također, za oba NADES-a se indeks loma,  $n_D$ , linearno smanjivao s povećanjem sadržaja vode (Slika 26.), što se pripisuje znatno manjoj vrijednosti indeksa loma vode čijoj se vrijednosti indeks loma smjese približavao razrjeđivanjem kao što je to slučaj kod gustoće.<sup>40</sup>

## 6. ZAKLJUČAK

DES-ovi su zbog svojih povoljnih svojstava predstavljeni kao obećavajuća alternativa uobičajenim organskim otapalima i kao takva postaju sve popularnija za primjenu, kako u istraživanjima tako i u industriji.

NADES-i su dobili još više pozornosti jer se temelje na spojevima koji su sigurni za ljudsku upotrebu i potpuno su ekološki prihvatljiva, a to otvara brojne mogućnosti za njihovu primjenu u različitim područjima. Komponente od kojih se sastoje su jeftine i lako dostupne.

U ovom radu se karakterizacijom fizikalno-kemijskih svojstava dobio uvid u ponašanje dvaju prirodnih niskotemperaturnih otapala. Pokazalo se da su sva ispitivana otapala Newtonovi fluidi. Praćene su ovisnosti svojstava kao što su gustoća, viskoznost, električna vodljivost, pH te indeks loma o promjeni temperature kao i masenog udjela vode u smjesi.

Jedan od problema s kojima se može susresti prilikom rada s eutektičkim otapalima je velika viskoznost. Međutim, utvrđeno je da se razrjeđivanjem smjese, odnosno dodavanjem određene količine vode u NADES, čak i samo jednostavnim zagrijavanjem, navedeno svojstvo može se prilagoditi. Povećanjem temperature i povećavanjem udjela vode smanjuje se viskoznost eutektičkih otapala. Isti trend se pojavljuje kod ovisnosti indeksa loma s temperaturom i udjelom vode odnosno kod gustoće samo o udjelu vode. Nasuprot tome, električna vodljivost NADES-a povećava se s porastom temperature i porastom udjela vode, odnosno smanjenjem viskoznosti. Pojedini NADES-i pokazuju dobru vodljivost pa kao takvi mogu naći primjenu i u elektrokemiji.

Waldenov dijagram pruža osnovu za razumijevanje odnosa između molarne vodljivosti i viskoznosti, a iz njega se može odrediti stupanj ionskog karaktera otopine. Iz dobivenog Waldenovog dijagrama može se primijetiti da svi ispitivani NADES-i pripadaju *slabim ionskim kapljevinama*. pH vrijednosti nisu se značajno mijenjale porastom temperature, ali su porastom udjela vode pokazale porast pH vrijednosti. Ispitivana otapala pokazuju izrazitu kiselost, pa to može biti ograničavajući faktor za pojedine primjene.

## 7. POPIS SIMBOLA

### Simboli:

$c$  - brzina svjetlosti u vakuumu,  $\text{m s}^{-1}$

$C$  – kapacitet posude,  $\text{m}^{-1}$

$dv/dy$  - smična brzina ili brzina deformacije,  $\text{s}^{-1}$

$n_D$  - indeks loma, -

$R$  - otpor,  $\Omega$

$T$  - temperatura,  $^{\circ}\text{C}$

$\Delta T_f$  - temperaturna razlika,  $^{\circ}\text{C}$  ili  $\text{K}$

$v$  - brzina svjetlosti u promatranom mediju,  $\text{m s}^{-1}$

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

### Grčka slova:

$\eta$  - dinamička viskoznost,  $\text{Pa s}$

$\kappa$  - električna vodljivost,  $\text{mS cm}^{-1}$

$\rho$  - gustoća,  $\text{g cm}^{-3}$

$\tau$  - smično naprezanje,  $\text{Pa}$

## 8. LITERATURA

- [1] Sander, A., Ionske kapljevine u službi zelene kemije, *Polimeri*, **33** (2012), 127-128.
- [2] Kalhor, P., Ghandi, K., Deep Eutectic Solvents for Pretreatment, Extraction, and Catalysis of Biomass and Food Waste, *Molecules*, **24** (2019) 4012.
- [3] Bužančić M., Ekstrakcija piperina u ekološki prihvaljivim otapalima, Diplomski rad, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Sveučilište u Zagrebu, 2016.
- [4] Eutektik, *Hrvatska enciklopedija, mrežno izdanje*, Leksikografski zavod Miroslav Krleža, 2020., <http://www.enciklopedija.hr/Natuknica.aspx?ID=18671> (pristupljeno 20.7.2020.)
- [5] Guthrie, F., On Eutexia, *Physical Society of London* **6** (1884) 124
- [6] Roda, A., Matias, A., Paiva, A., Duarte, A., Polymer Science and Engineering Using Deep Eutectic Solvents, *Polymers*, **11** (2019) 912.
- [7] Paiva, A., Craveiro, R., Aroso, I., Martins, M., Reis, R.L., Duarte, A., Natural Deep Eutectic Solvents – Solvents for the 21st Century, *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, **2** (2014) 1063–1071.
- [8] Gill, I., Vulfson, E., Enzymatic catalysis in heterogeneous eutectic mixtures of substrates, *Trends Biotechnol*, **12** (1994) 118–122.
- [9] Abbott, A., Capper, G., Davies, D.G., Munro, H., Rasheed, R., Tambyrajah, V., Preparation of novel, moisture-stable, Lewis-acidic ionic liquids containing quaternary ammonium salts with functional side chains, *Chemical communications*, **19** (2001) 2010-1.
- [10] Abbott, A., Capper, G., Davies, D., Rasheed, R.K., Tambyrajah, V., Novel solvent properties of choline chloride/urea mixtures, *Chem. Commun. (Cambridge)*, (2002) 70-71.
- [11] Li, X. Row, K. Development of deep eutectic solvents applied in extraction and separation, *Journal of Separation Science*, **39** (2016) 3505-3520.
- [12] Choi, Y. H., van Spronsen, J., Dai, Y., Verberne, M., Hollmann, F., Arends, I. W. C. E., Witkamp, G. J., Verpoorte, R., Are natural deep eutectic solvents the missing link in understanding cellular metabolism and physiology?, *Plant Physiol*, **156** (2011) 1701–1705.
- [13] Seyedi, N., Khabazzadeh, H., Saeednia, S., ZnCl<sub>2</sub>/Urea as a deep eutectic solvent for the preparation of bis(indolyl)methanes under ultrasonic conditions, *Synth. React. Inorg. Me.*, **45** (2015) 1501–1505.
- [14] Gano, Z. S., Mjalli, F. S., Al-Wahaibi, T., Al-Wahaibi, Y., AlNashef, I. M. Extractive desulfurization of liquid fuel with FeCl<sub>3</sub>-based deep eutectic solvents: experimental design and optimization by central-composite design, *Chem. Eng. Process.*, **93** (2015) 10–20.
- [15] Bernasconi R., Panzeri, G. Accogli A., Liberale F., Nobili L., Magagnin L., Electrodeposition from Deep Eutectic Solvents, *Prog. Dev. Ion. Liq.*, **10** (2017) 235-261.
- [16] Abbott, A.P., Barron, J.C., Ryder, K.S., Wilson, D., Eutectic-Based ionic liquids with metal-containing anions and cations, *Chem. Eur. J.*, **13** (2007) 6495–6501.

- [17] Degam, G., Deep Eutectic Solvents Synthesis, Characterization and Applications in Pretreatment of Lignocellulosic Biomass, *Electronic Theses and Dissertations*, **1156** (2017)
- [18] Marjanović, Ž., Priprema stabilnih nanosuspenzija u eutektskim smjesama, Završni rad, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Sveučilište u Zagrebu, 2016.
- [19] Gutierrez, M. C., Ferrer, M. L., Mateo, C. R., Monte, F., Freeze-drying of aqueous solutions of deep eutectic solvents: a suitable approach to deep eutectic suspensions of self-assembled structures, *Langmuir*, **25** (2009) 5509-5515.
- [20] Cvjetko Bubalo M. et al., Metode priprave eutektskih otopala, *Croatian Journal of Food Technology, Biotechnology and Nutrition*, **11** (3-4) (2016) 164-168.
- [21] Hayyan, A., Mjalli, F., Alnashef, I., Al Wahaibi, T., Al-Wahaibi, Y., Hashim, M., Fruit sugar-based deep eutectic solvents and their physical properties, *Thermochimica Acta*, **541** (2012) 70–75.
- [22] Mitar, A., Panić, M., Prlić Kardum, J., Halambek, J., Sander, A., Zagajski Kučan, K., Radošević, K., Physicochemical Properties, Cytotoxicity, and Antioxidative Activity of Natural Deep Eutectic Solvents Containing Organic Acid, *Chemical and Biochemical Engineering Quarterly*, **33** (1) (2019) 1-18.
- [23] Yilmaz, E., Soyлак, M., Ultrasound assisted-deep eutectic solvent extraction of iron from sheep, bovine and chicken liver samples, *Talanta*, **136** (2015) 170–173.
- [24] Hou, Y., Li, Z., Ren, S., Wu, W., Separation of toluene from toluene/alkane mixtures with phosphonium salt based deep eutectic solvents, *Fuel Process. Technol.*, **135** (2015) 99–104.
- [25] Hizaddin, H. F., Sarwono, M., Hashim, M. A., Alnashef, I. M., Hadj-Kali, M. K., Coupling the capabilities of different complexing agents into deep eutectic solvents to enhance the separation of aromatics from aliphatics, *J. Chem. Thermodyn.*, **84** (2015) 67–75.
- [26] Morrison, H. G., Sun, C. C., Neervannan, S., Characterization of thermal behavior of deep eutectic solvents and their potential as drug solubilization vehicles, *Int. J. Pharm.* **378** (2009) 136–139.
- [27] Gjineci, N., Boli, E., Tzani, A., Detsi, A., Voutsas, E., Separation of the ethanol/water azeotropic mixture using ionic liquids and deep eutectic solvents, *Fluid Phase Equilib.*, **424** (2015) 1–7.
- [28] Tuntarawongsa, S., Phaechamud, T., Polymeric eutectic drug delivery system, *J. Met., Mater. Miner.*, **22** (2012) 27–32.
- [29] Tang B., Row K. H., Exploration of deep eutectic solvent-based mesoporous silica spheres as high performance size exclusion chromatography packing materials, *J. Appl. Polym. Sci.*, (2015)
- [30] Kovačić M., Primjena nanosuspenzija u postupku ekstrakcije, Diplomski rad, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Sveučilište u Zagrebu, 2017.
- [31] Skulcova, A., Russ, A., Jablonsky, M., and Sima, J., The pH behavior of seventeen deep eutectic solvents, *BioRes*, **13** (3) (2018) 5042-5051.



- [32] Abbott, A. P., Ahmed, E. I., Harris, R. C., Rydera, K. S., Evaluating water miscible deep eutectic solvents (DESs) and ionic liquids as potential lubricants, *Green Chem.*, **16** (2014) 4156.
- [33] Matijašić, G., Mehanika fluida, Skripta s odabranim poglavljima, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Sveučilište u Zagrebu, 2016.
- [34] Smith, E., Abbott, A., Ryder, K., Deep Eutectic Solvents (DESs) and Their Applications, *Chemical reviews*, **114** (2014) 11060
- [35] Kuzmanovski, L., Fizikalna svojstva i priprema eutektičkih smjesa, Završni rad, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Sveučilište u Zagrebu, 2016.
- [36] Heikki K., Physical properties and solubility properties od trimethylglycine-based deep eutectic solvents, Master thesis, Environmental Technology, Turku University of Applied Sciences, 2019.
- [37] Košutić, K., Fizikalna kemija II, Zbirka nastavnih tekstova za studente Fakulteta kemijskog inženjerstva i tehnologije dodiplomskog studija, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Sveučilište u Zagrebu, 2016.
- [38] Ghaedi, H., Ayoub, M., Sufian, S., Mohd Shariff, D., Lal, B., The study on temperature dependence of viscosity and surface tension of several Phosphonium-based deep eutectic solvents, *Journal of Molecular Liquids*, **241** (2017) 500–510.
- [39] Yu C., Wenjun C., Li Fu, Yingze Y., Yaqing W., Xiaohong Hu, Fangen W., Tiancheng Mu, Surface Tension of 50 Deep Eutectic Solvents: Effect of Hydrogen-Bonding Donors, Hydrogen-Bonding Acceptors, Other Solvents, and Temperature, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, **58** (28) (2019) 12741-12750.
- [40] Mitar, A., Prlić Kardum, J., Sander, A., Radojčić Redovniković, I. Fizikalna svojstva prirodnih eutektičkih smjesa, U: Jukić, A. (ur.) *International Conference 16th Ružička days "Today science-tomorrow industry"* (2016) 62-73.
- [41] Cardellini, F., Tiecco, M., Germani, R., Cardinali, G., Corte, L., Roscini, L., Spreti, N. Novel zwitterionic deep eutectic solvents from trimethylglycine and carboxylic acids: characterization of their properties and their toxicity, *RSC Adv.*, **4** (99) (2014) 55990–56002.

## 9. ŽIVOTOPIS

Antonia Ravlija [REDACTED] U šestoj godini života seli se u Zaprešić gdje završava Osnovnu školu Antuna Augustinčića, a istovremeno pohađa Glazbeno učilište „Elly Bašić“, uz Klavir kao glavni predmet. Godine 2012. upisuje X. gimnaziju „Ivan Supek“ u Zagrebu. Na Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije upisuje se 2016. godine kao redovna studentica sveučilišnog preddiplomskog studija Kemijsko inženjerstvo. U prosincu 2018. godine priključuje se studentskoj udruzi BEST Zagreb (Bratstvo Europskih Studenata Tehnologije), gdje aktivno sudjeluje u organizaciji raznih projekata kao što su EBEC (europsko inženjersko natjecanje), BEST Career day te stručni seminar na temu obnovljivih i neobnovljivih izvora energije. U akademskoj godini 2019./2020. postaje članicom Studentskog zbora Fakulteta kemijskog inženjerstva i tehnologije i jednom od predstavnica fakulteta u Studentskom zboru Sveučilišta u Zagrebu. Stručnu praksu odradila je u Vodoopskrbi i odvodnji Zaprešić d.o.o, na odjelu Kontrole kvalitete vode za ljudsku uporabu.