



Naslov projekta:

**"Sinteza ekološki prihvatljivih rastvarača i njihova primjena
za efikasno uklanjanje iona teških metala iz okoliša
ekstrakcijskim tehnikama"**

Voditelj projekta: dr.sc. Mersiha Suljkanović

Učesnici na projektu: dr.sc. Jasmin Suljagić

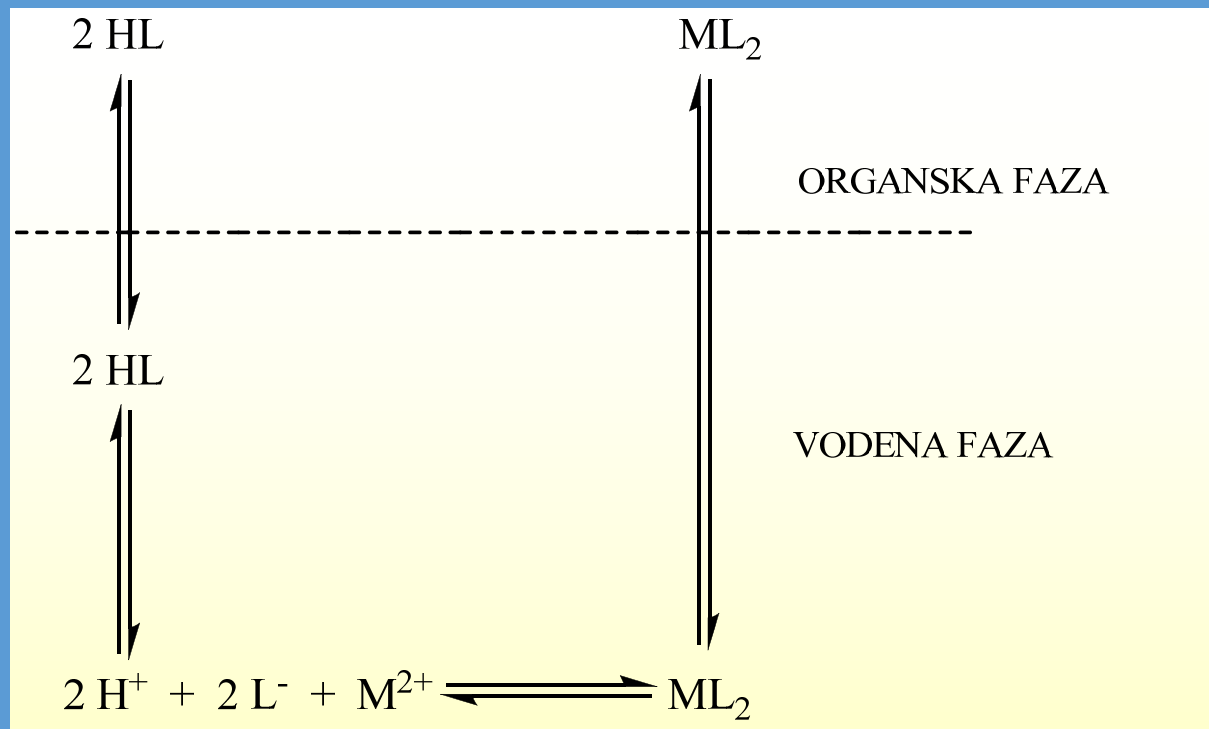
mr.sc. Edita Bjelić

CILJEVI istraživanja u okviru projekta:

- Definirati optimalne uslove za efikasnu ekstrakciju metalnih iona pomoću novih, sintetisanih eutektskih rastvarača (ekološki prihvatljivih)
- Optimiziranjem parametara ekstrakcijske procedure, postaviti temelje za novu poboljšanu proceduru koja bi se mogla primijeniti na uklanjanje iona teških metala iz uzoraka u okolišu.

Osnovni principi klasične tečno-tečne ekstrakcije (LLE):

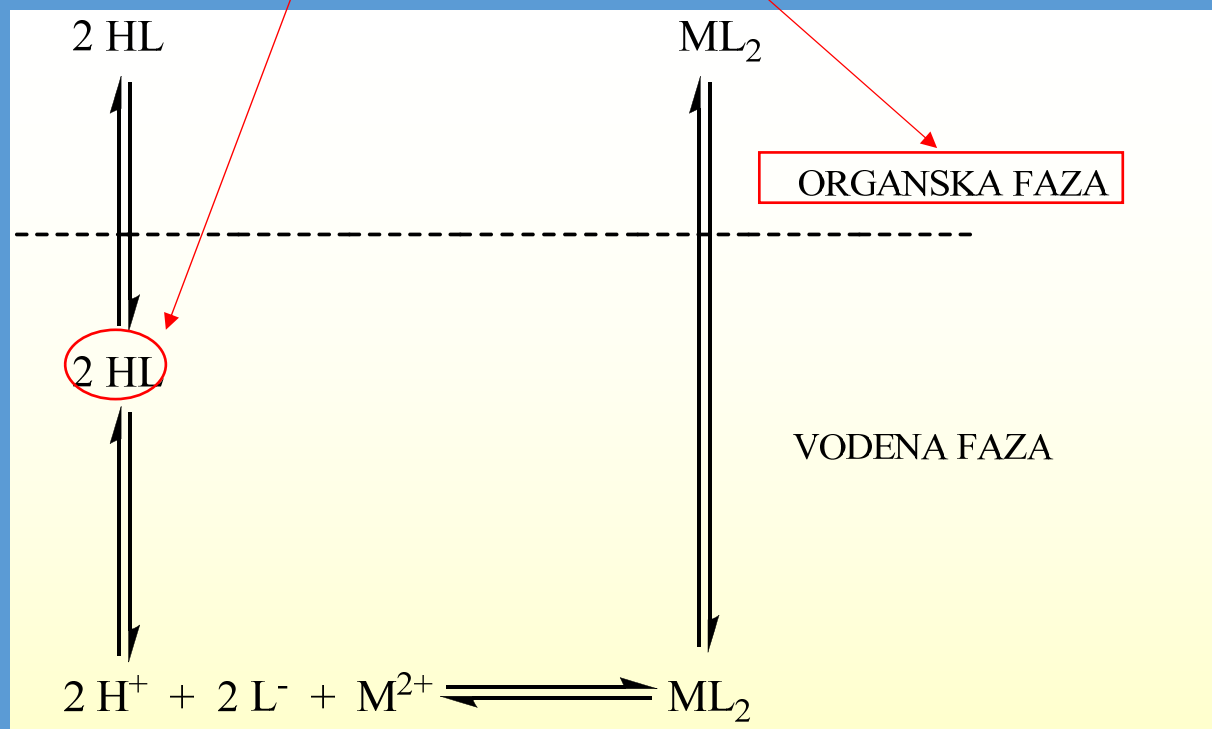
Metalni ion se transferira iz vodene faze pomoću pogodnog liganda u organsku fazu, gdje formira kompleks odgovarajuće stabilnosti i na taj način se uklanja:



Ravnoteže u sistemu kod ekstrakcije kationa M^{2+} helatnim agensom HL

Nedostaci procedure klasične LLE:

1. Upotreba organskih (toksičnih) rastvarača poput: CHCl_3 , CCl_4 , itd.
2. Dugotrajnost procesa
3. Nesigurnost rezultata/neučinkovitost postupka
4. Obavezna primjena liganda (manje ili veće efikasnosti)



Kako prevazići nedostatke klasične LLE?

- Izbjegavanjem upotrebe toksičnih organskih rastvarača i istraživanjem primjene alternativnih rastvarača
- Alternativni rastvarači: trebaju obezbjediti reakcioni medij za efikasno kompleksiranje/uklanjanje iona analita
- Od ranije je poznata primjena tzv. **ionskih tečnosti** kao rastvarača koji efikasno mogu zamijeniti konvencionalne organske rastvarače u LLE

- Ionske tečnosti privlače pažnju istraživača zbog niza **prednosti**:
 - fizičko-hemijske osobine
 - dobra termička i hemijska stabilnost
 - prilagodljivost njihove strukture
- **Nedostaci** ionskih tečnosti:
 - toksičnost
 - slaba biorazgradljivost
 - visoka cijena

"Zeleni rastvarači" su usklađeni sa principima tzv. zelene hemije
jer imaju osobine:

- ✓ Biorazgradljivosti
- ✓ Netoksičnosti
- ✓ Jednostavne reciklaže

Ali takođe i:

- ✓ Laku dostupnost
- ✓ Jednostavnu pripremu
- ✓ Prihvatljive cijene

DES: Deep Eutectic Solvents

Nova klasa jonskih tečnosti sa osobinama **ekološke prihvatljivosti**:

- ✓ prvi put 2003. godine objavljeno da grupa dizajniranih rastvarača može zadovoljiti principe "zelene hemije" (prvi objavljeni DESovi su bili kombinacija amida i holin hlorida)
- ✓ Pripremaju se od dvije ili tri lako dostupne i ekološki prihvatljive komponente
- ✓ Ovakav rastvarač je u tekućem stanju ispod 100°C
- ✓ Netoksični su i biorazgradljivi
- ✓ Mogu biti hidrofobni i hidrofilni

DES rastvarači uglavnom nastaju miješanjem H-donora i H-akceptora u specifičnom molskom odnosu, rezultujući snižavanjem tačke topljenja smjese.

DES rastvarači su podijeljeni u 4 kategorije (tabela):

Type	General Formula	Terms
type I	$Cat^+X^-zMCl_x$	M = Zn, Sn, Al, Ga, In
type II	$Cat^+X^-zMCl_x \cdot YH_2O$	M = Cr, Co, Cu, Ni, Fe
type III	Cat^+X^-zRZ	Z = CONH ₂ , COOH, OH
type IV	$MCl_x + RZ = MCl_{x-1}^+ \cdot RZ + MCl_{x+1}^-$	M = Al, Zn and Z = CONH ₂ , OH

Cat⁺ su kvarterne amonijum-, fosfonijum- ili sulfonijum- soli.

X⁻ je anionska komponenta uključena u H-vezu sa protonima donora RZ grupe (R = alkil grupa, Z = CONH₂, COOH ili OH)

Holin hlorid se najviše koristi još od prvih sinteza DES rastvarača zbog niske cijene, lake dostupnosti, niske toksičnosti

HIPOTEZA

Pažljivim planiranjem eksperimenata:

1. sinteze HDES rastvarača, kao i

2. procedure tečno-tečne ekstrakcije,

moguće je ostvariti zadovoljavajuću efikasnost uklanjanja metalnih iona (preko 90% zavisno od tipa metalnog iona), sa ciljem implementacije optimizirane metode u realne uslove.

PLANIRANE AKTIVNOSTI:

1. Sinteza HDES rastvarača, vodeći računa o:

- odabiru polaznih komponenata (H-donora i H-akceptora)
- molskom odnosu komponenata HDES rastvarača
- temperaturi i dužini trajanja miješanja komponenata rastvarača

2. Fizičko-hemijska karakterizacija pripremljenih rastvarača (gustina, viskoznost, hidrofobnost i termička stabilnost, kao i NMR i FTIR karakterizacija).

3. Optimizacija parametara u tečno-tečnoj ekstrakciji:

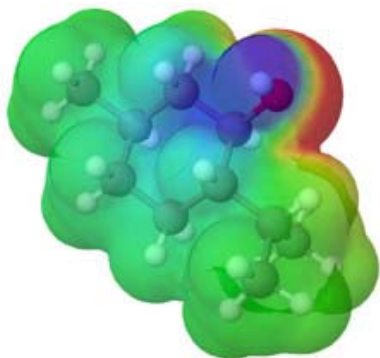
- volumen HDES rastvarača neophodan za efikasnu ekstrakciju
- vrijeme trajanja ekstrakcije
- pH vrijednost rastvora
- koncentracijsko područje metalnih iona

4. Detekcija i kvantifikacija metalnih iona će se izvršiti sa FAAS, a rezultati će biti izraženi procentom uklonjenih metalnih iona predloženom ekstrakcionom metodom (efikasnost ekstrakcije).

5. Komparacija sa rezultatima klasične LLE (uz hloroform, 1,2-dihloretan, dihlormetan), kako bi se istakla prednost predložene metode.

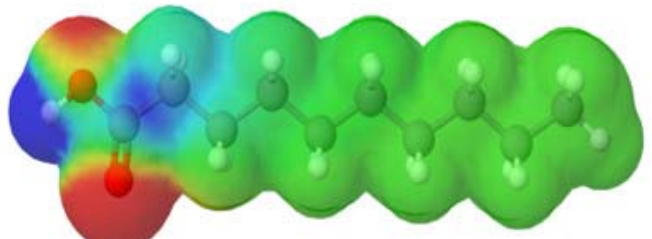
Pripremanje hidrofobnog DES-a

DL-Mentol
H-akceptor

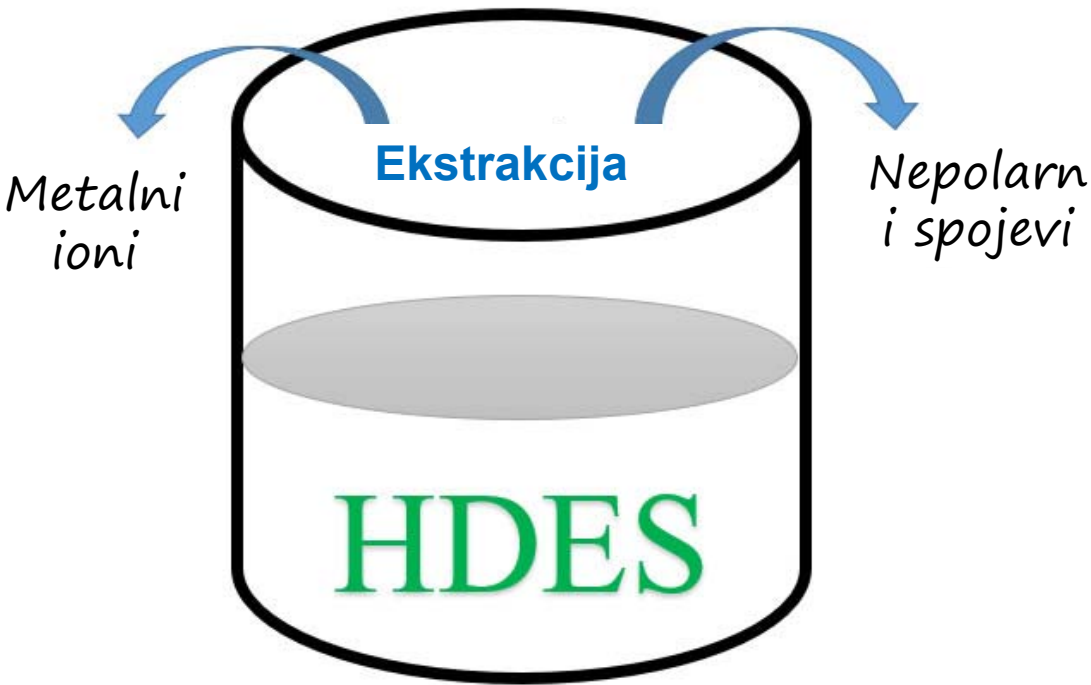


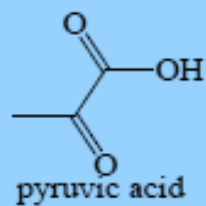
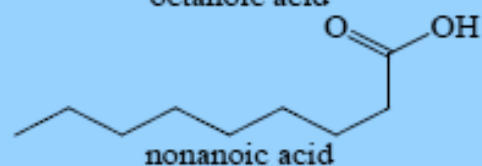
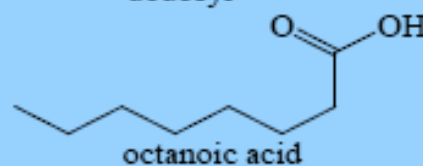
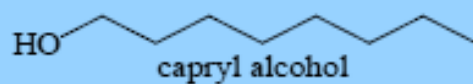
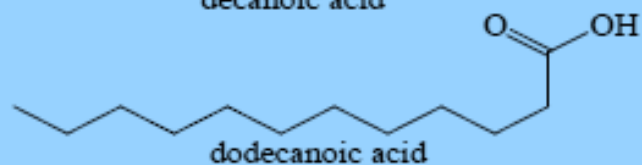
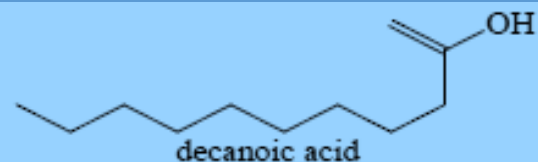
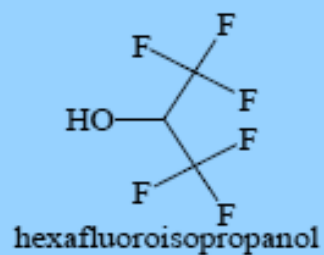
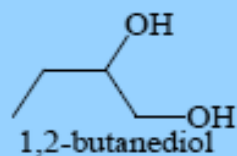
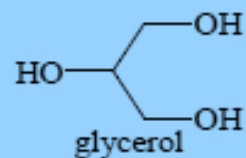
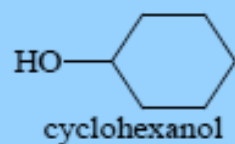
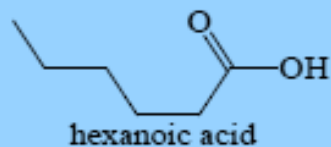
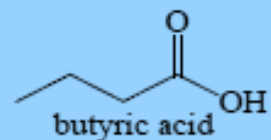
+

DecA
H-donor

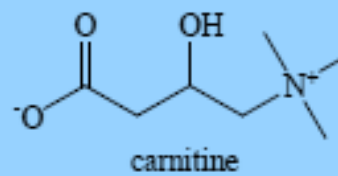
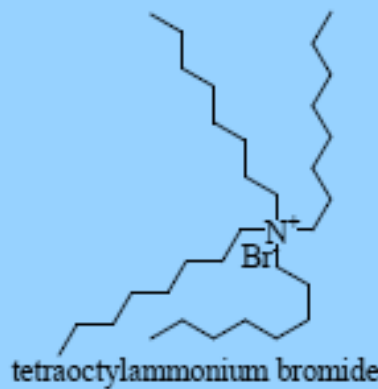
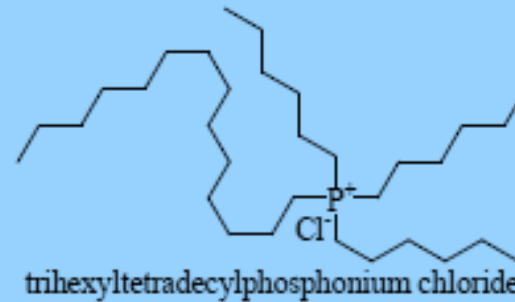
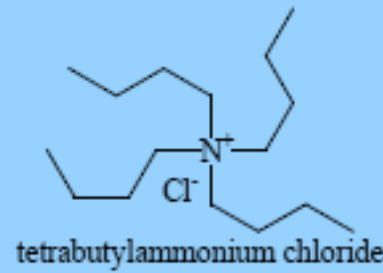
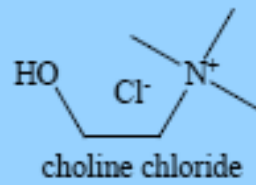
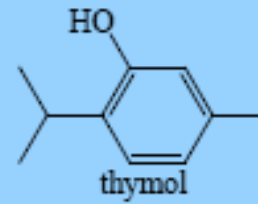
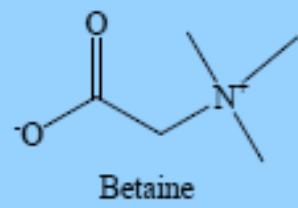
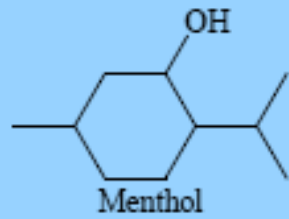


↓
*Variranjem dužine hidrofobnog lanca
obje komponente podešava se polarnost
pripremljenog rastvarača, zavisno od
cilja njegove primjene.*





*Uobičajeni
H-donori*



*Uobičajeni
H-
akceptori*

Aktuelnost ovih istraživanja ogleda se u objavljenim preglednim radovima:

- Zhang, Q. Vigier, K.D.O. Royer, S. Jérôme, F. Deep eutectic solvents: syntheses, properties and applications, Chemical Society Reviews 41(21), 7108-7146 (2012)
- Carriazo, D. Serrano, M. C. Gutiérrez, M.C. Ferrer, M. L. Del Monte, F. Deep-eutectic solvents playing multiple roles in the synthesis of polymers and related materials, Chem. Soc. Rev. 41(14), 4996-5014 (2012)
- Smith, E.L. Abbott, A.P. Ryder, K.S. Deep Eutectic Solvents (DESs) and Their Applications, Chem. Rev. 114(21), 11060-11082 (2014)

Autori su se bazirali na sintezu, osobine i mogućnosti primjene hidrofilnih DES rastvarača.

Tek 2015. godine prvi put se u literaturi pojavljuju **hidrofobni** DES rastvarači, korišteni za ekstrakciju isparljivih masnih kiselina (VFAs) i biomolekula poput kafeina i vanilina iz vodene sredine (van Osch et al. *Green Chem.* 2015; Ribeiro et al. *ACS Sustainable Chem. Eng.* 2015)

Nekoliko autora je istraživalo mogućnosti kvantifikacije i separacije iona teških metala korištenjem DES rastvarača:

- Tuzen, N.M. Kazib, T.G. Ali, J. Green and Deep Eutectic Solvent Microextraction Method for FAAS Determination of Trace Level Cadmium in Water Samples Using Multivariate Strategic Approach, Atomic Spectroscopy 37 (6) 244-251 (2016)
- Zounr RA, Tuzen M, Deligonul N, Khuhawar MY. A highly selective and sensitive ultrasonic assisted dispersive liquid phase microextraction based on deep eutectic solvent for determination of cadmium in food and water samples prior to electrothermal atomic absorption spectrometry. Food Chem. 253, 277-283 (2018)
- Pius Dore Ola & Michiaki Matsumoto Use of deep eutectic solvent as extractant for separation of Fe (III) and Mn (II) from aqueous solution, Separation Science and Technology 54(5) 759-765 (2019)

Ovo je još uvijek nedovoljno istraženo područje ...

Iz literature...



Prirodno porijeklo



Pojedinačne
komponente DES-a



Sintetisani DES



van Osch i saradnici (ACS Sustainable Chem. Eng. 2019): testirali su 507 kombinacija čvrstih komponenata što je rezultovalo sa 17 novih tipova hidrofobnih DES rastvarača, baziranih na terpenima prirodnog porijekla

Iz literature...

- Za procjenu održivosti hidrofobnih DES-ova, utvrđena su 4 kriterija:
 - ✓ Viskoznost manja od 100 mPa·s
 - ✓ Razlika u gustini između HDESa i vode barem 50 kg/m³
 - ✓ Nizak (ili nikakav) transfer DESa u vodenu fazu
 - ✓ Minimalan (ili nikakav) uticaj pH

Kriterije je zadovoljilo 5 hidrofobnih DESova baziranih na prirodnim komponentama:

- *Timol:kumarin (2:1)*
- *Timol:mentol (1:1)*
- *Timol:kumarin (1:1)*
- *Timol:mentol (1:2)*
- *1-tetradekanol:mentol (1:2)*

Testirani su za ekstrakciju riboflavina iz vode (>80% efikasnosti)

Iz literature...

- van Osch i saradnici, 2015 (hidrofobni, mentol DES rastvarači):

efikasnost ekstrakcije VFA raste sa povećanjem dužine alkilnog lanca:

38% acetatna < 70.5% propanska < 89.8% butanska

- van Osch i saradnici, 2016 (hidrofobni, DecA : lidokain)

Visoke efikasnosti ekstrakcije za ione: Li, Na, K, Co, Ni, Zn i Cu

Table 2 Distribution coefficients (D) for the extraction and regeneration of Co^{2+} for the DESs

		DecA : Lid (2 : 1)	DecA : Lid (3 : 1)	DecA : Lid (4 : 1)
Extraction	Co^{2+}	> 0.996	> 0.996	0.983
Regeneration	Co^{2+}	0.848	0.867	0.899
Extraction after regeneration	Co^{2+}	0.706	0.994	0.995

Iz literature...

Korištenjem hidrofobnijeg DES-a

DecA : N₈₈₈₁-Cl (2 : 1)

samo 3% DES-a pređe u vodeni sloj

čisti DES

DecA : N₄₄₄₄-Cl (2 : 1)

35% DES-a nakon miješanja sa vodom
(gornji sloj) pređe u vodeni sloj



van Osch et al. (2015) Hydrophobic deep eutectic solvents as water immiscible extractants, Green Chemistry.

Iz literature...

- U ekstrakciji bisfenola A (*Florindo et al., 2018*) karboksilne kiseline sa 8, 9, 10 i 12 C atoma u lancu mogu biti i H-donori (OH grupa) i H-akceptori (C=O grupa) unutar HDESa.
- Postignute su prilično velike efikasnosti ekstrakcije pomoću smjesa kiselina:
 - 76.04 % C8:C12 (3:1)
 - 88.32 % C9:C12 (3:1)
 - 81.81 % C10:C12 (2:1)

Naša preliminarna istraživanja...

Priprema HDES rastvarača na bazi mentola i optimiziranje metode ekstrakcije Pb(II) iona:

- Pojedinačne komponente miješane su kontinuirano u trajanju od 1h na 300 rpm, na odgovarajućoj temperaturi
- Nastaje homogena transparentna bezbojna tečnost (ostavlja se 24h na sobnoj temperaturi)
- Pripremljeni rastvarači korišteni za ekstrakciju iona Pb²⁺ iz vodenih rastvora (bez liganda)

DES	Temperatura pripreme	Efikasnost ekstrakcije Pb (%)
Men-DecA (1:1)	40°C	94.3
Men-DecA (1:2)	40°C	97.3
Men-OctA (1:1)	50°C	96.8
Men-DodecA (2:1)	50°C	74
Men-SalycA (4:1)	80°C	70

Naša preliminarna istraživanja...

Optimalni parametri za odabrani HDES Men-OctA (1:1)

- **Vrijeme trajanja** ekstrakcije: 15 minuta (isti rezultat kao 2h)
- **Prisustvo kontra-iona** nema uticaja na ekstrakciju Pb iona
- **pH vrijednost**: pH=5 je optimalna za ekstrakciju Pb iona
- **Uticaj liganda**: HDES ekstrakcija efikasnija bez liganda
- **Volumen HDESa**: 3mL

OČEKIVANI REZULTATI ISTRAŽIVANJA:

Očekuje se da će istraživanje obuhvaćeno ovim projektom dati rezultate koji će:

1. doprinijeti boljem razumijevanju fizičko-hemijskih osobina ekološki prihvatljivih hidrofobnih eutektičkih rastvarača i njihove interakcije sa metalnim ionima,
2. omogućiti što efikasnije uklanjanje toksičnih metalnih iona optimiziranom metodom tečno-tečne ekstrakcije,
3. postaviti dobre temelje za buduća istraživanja alternativnih ekstrakcijskih tehnika koje će biti usklađene sa principima zelene hemije.