

Tuzla, 20. januar 2025.



***Zelene tehnike ekstrakcije  
bioaktivnih komponenata iz  
biomase primjenom rastvarača  
prirodnog porijekla***

*Voditelj projekta:*

*Dr.sci. Jasmin Suljagić*

*Učesnici na projektu:*

*Dr.sci.Mersiha Suljkanović*

*Dr.sci.Edita Bjelić,*

*MA Amela Kusur*

## Ciljevi istraživanja u okviru projekta:



- Bio-rastvarači i prirodni eutektički rastvarači će biti ispitani kao alternativa konvencionalnim rastvaračima prvenstveno zbog njihove netoksičnosti i jednostavnosti upotrebe;
- Rastvarači će biti birani na osnovu njihove stabilnosti u uslovima ekstrakcije i poželjnih fizičko-hemijskih osobina (nizak viskozitet, gustina, nizak sadržaj vode i dr.);
- Optimiziranjem parametara ekstrakcije, te izdvajanjem ekstrakcijskih sistema sa visokim potencijalom za primjenu, biće moguće razviti ekološki prihvatljivu i jednostavnu metodu za izolaciju bioaktivnih spojeva iz biomase (uz očuvanje njihovih svojstava i minimiziranje negativnog uticaja na okoliš).



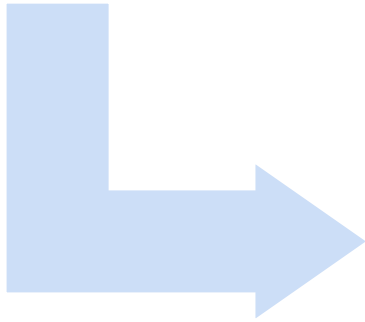
## **Hipoteza:**

Optimizirana ekstrakcijska procedura koja implementira prirodne eutektičke rastvarače je selektivnija, brža, ekonomičnija i ekološki prihvatljivija u odnosu na klasične ekstrakcijske procedure.

## Prednosti alternativnih rastvarača

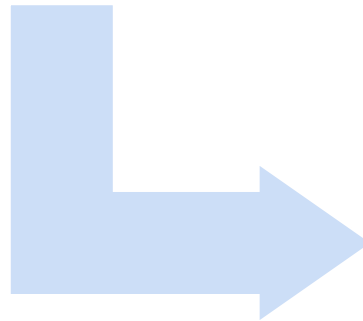
### Alternativni rastvarači

- Izbjegavanje konvencionalnih toksičnih organskih rastvarača primjenom novih rastvarača (prirodnog porijekla)



### Ekološki prihvatljive procedure

- Reducirana potrošnja rastvarača
- Niža cijena
- Jednostavne i održive procedure



### Efikasne i sigurne ekstrakcijske procedure

- Zadovoljeni analitički i ekološki zahtjevi

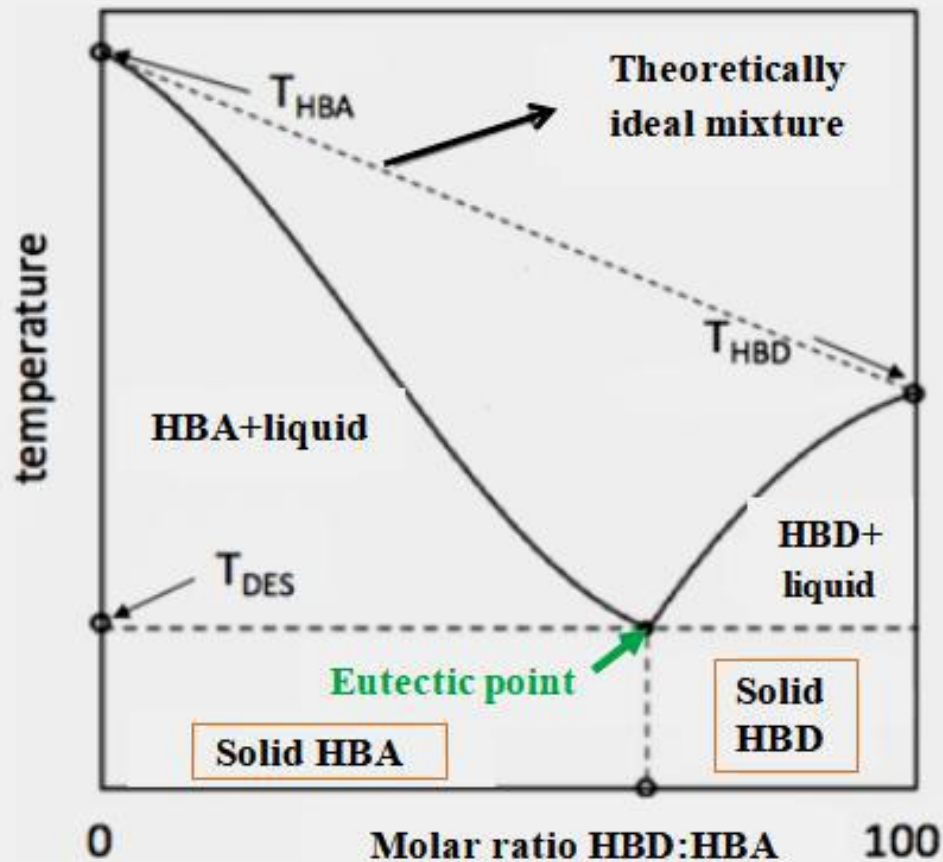
# DES rastvarači (Duboki Eutektički Rastvarači)



- U literaturi se pojavili 2003. (kao rastvarači iz kategorije jonskih tečnosti, koji bi mogli zadovoljiti principe „zelene hemije“)
- **Jednostavna priprema:** miješanjem čvrstih komponenata (2 ili 3) uz lagano zagrijavanje
- **Laka dostupnost** relativno jeftinih polaznih komponenata (prirodnog porijekla)
- **Nije potrebno dodatno prečišćavanje** (za razliku od klasičnih jonskih tečnosti)

DES rastvarači kao glavnu karakteristiku imaju nižu tačku topljenja u odnosu na tačke topljenja komponenata od kojih su pripremljeni: H donora (HBD) i H akceptora (HBA).

Formiranje eutektičke tačke na 2-komponentnom faznom dijagramu (HBA i HBD):



4 kategorije DES rastvarača je moguće pripremiti, zavisno od korištenih polaznih komponenata:

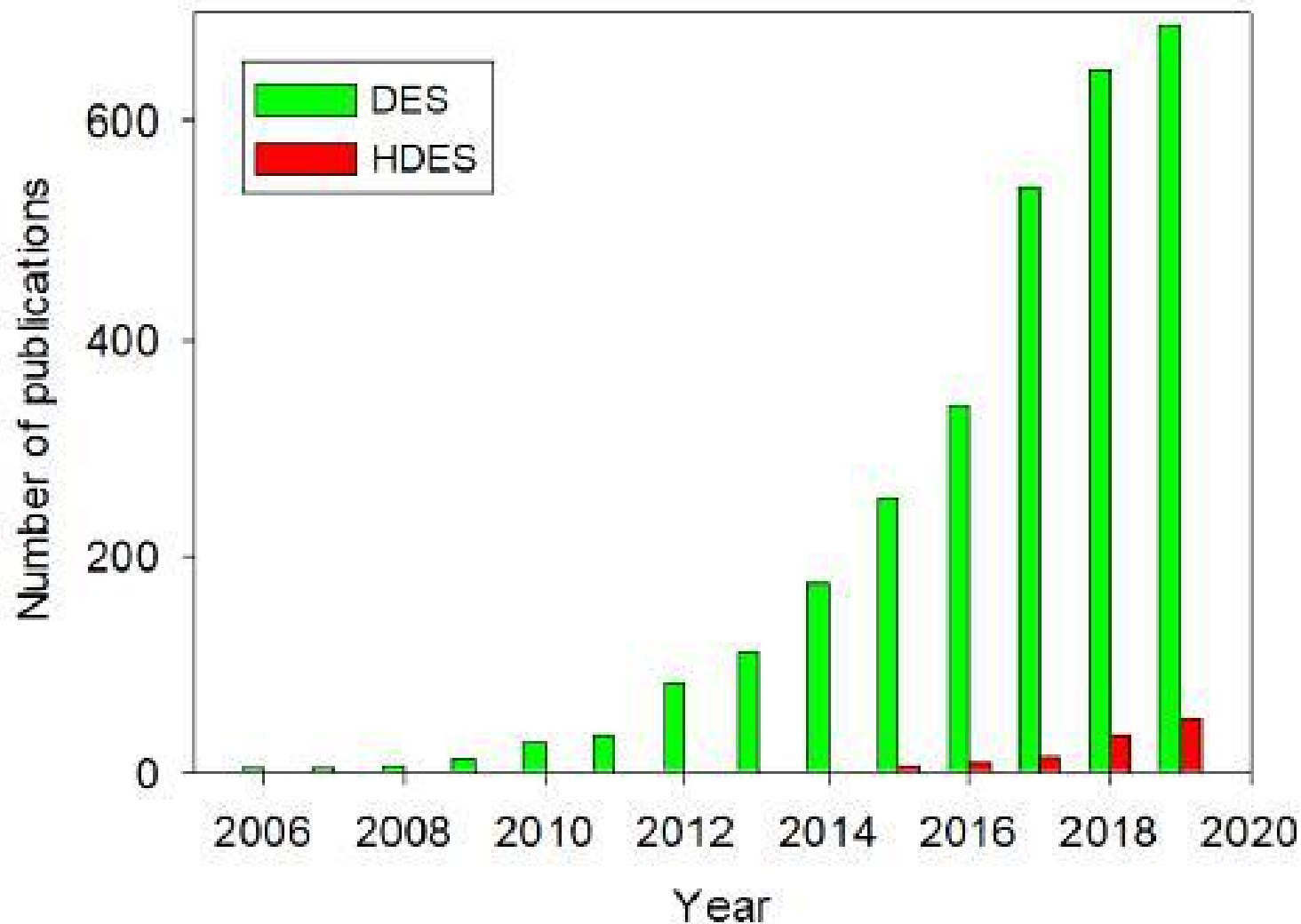


Type	General Formula	Terms
type I	$\text{Cat}^+\text{X}^-\text{zMCl}_x$	$\text{M} = \text{Zn, Sn, Al, Ga, In}$
type II	$\text{Cat}^+\text{X}^-\text{zMCl}_x \cdot \text{YH}_2\text{O}$	$\text{M} = \text{Cr, Co, Cu, Ni, Fe}$
type III	$\text{Cat}^+\text{X}^-\text{zRZ}$	$\text{Z} = \text{CONH}_2, \text{COOH, OH}$
type IV	$\text{MCl}_x + \text{RZ} = \text{MCl}_{x-1}^+ \cdot \text{RZ} + \text{MCl}_{x+1}^-$	$\text{M} = \text{Al, Zn}$ and $\text{Z} = \text{CONH}_2, \text{OH}$

DES rastvarači mogu imati hidrofилna ili hidrofobna svojstva, a to je i osnovna karakteristika koja im odredjuje primjenu.



Prva istraživanja su podrazumijevala hidrofилne DESove, a tek od 2015. započinju studije o hidrofobnim



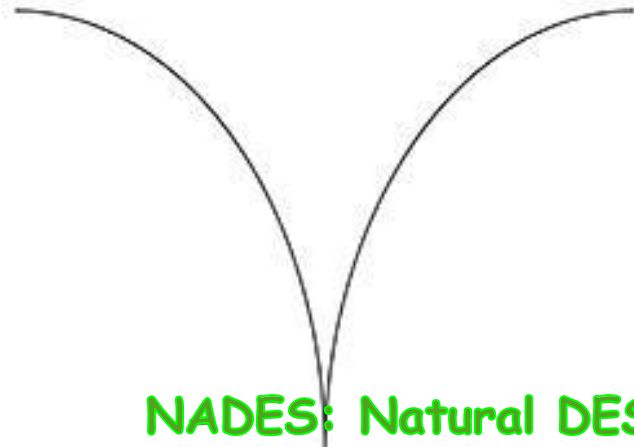




Prirodno porijeklo  
komponentata



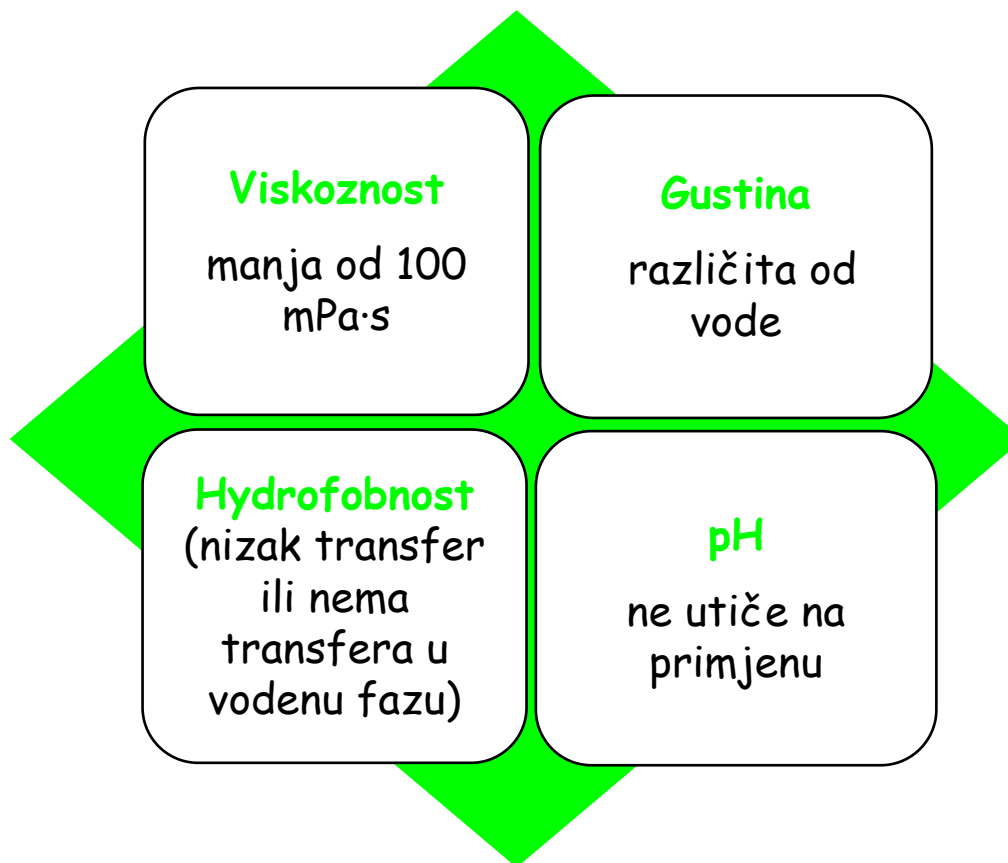
Miješanje pojedinačnih  
komponentata



**NADES: Natural DES**



Za procjenu pripremljenih hidrofobnih (HDES) rastvarača, razmatramo 4 kriterija:





*Prethodna istraživanja su rađena kroz pripremanje nekoliko HDES rastvarača na bazi prirodnih terpena: L-Mentola i Timola kao H-akceptora*

1. Miješanjem čvrstih komponenata (HBA i HBD) na povišenoj temperaturi pripremljeni su rastvarači (tabela);
2. Nakon 24h utvrđena je **hemijska stabilnost**; te su testirani u ekstrakciji kationa

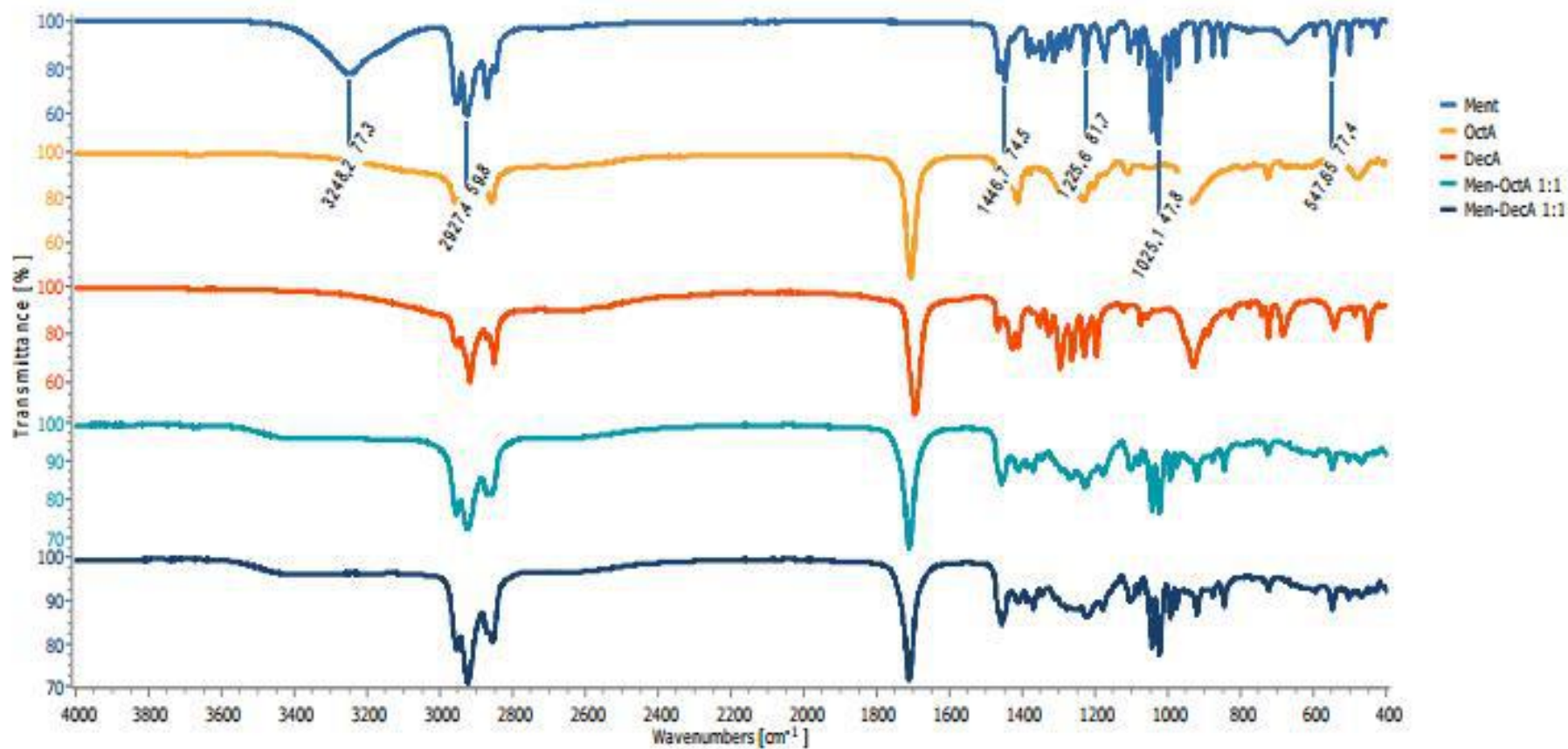
HDES	Temperatura	Efikasnost ekstrakcije Pb (%)
Men-DecA (1:1)	40° C	94.3
Men-DecA (1:2)	40° C	92
Men-OctA (1:1)	50° C	97
Men-DodecA (2:1)	50° C	74
Men-SalycA (4:1)	80° C	70
Thy-DecA (1:1)	40° C	<b>98</b>
Thy-OctA (1:1)	40° C	90.3



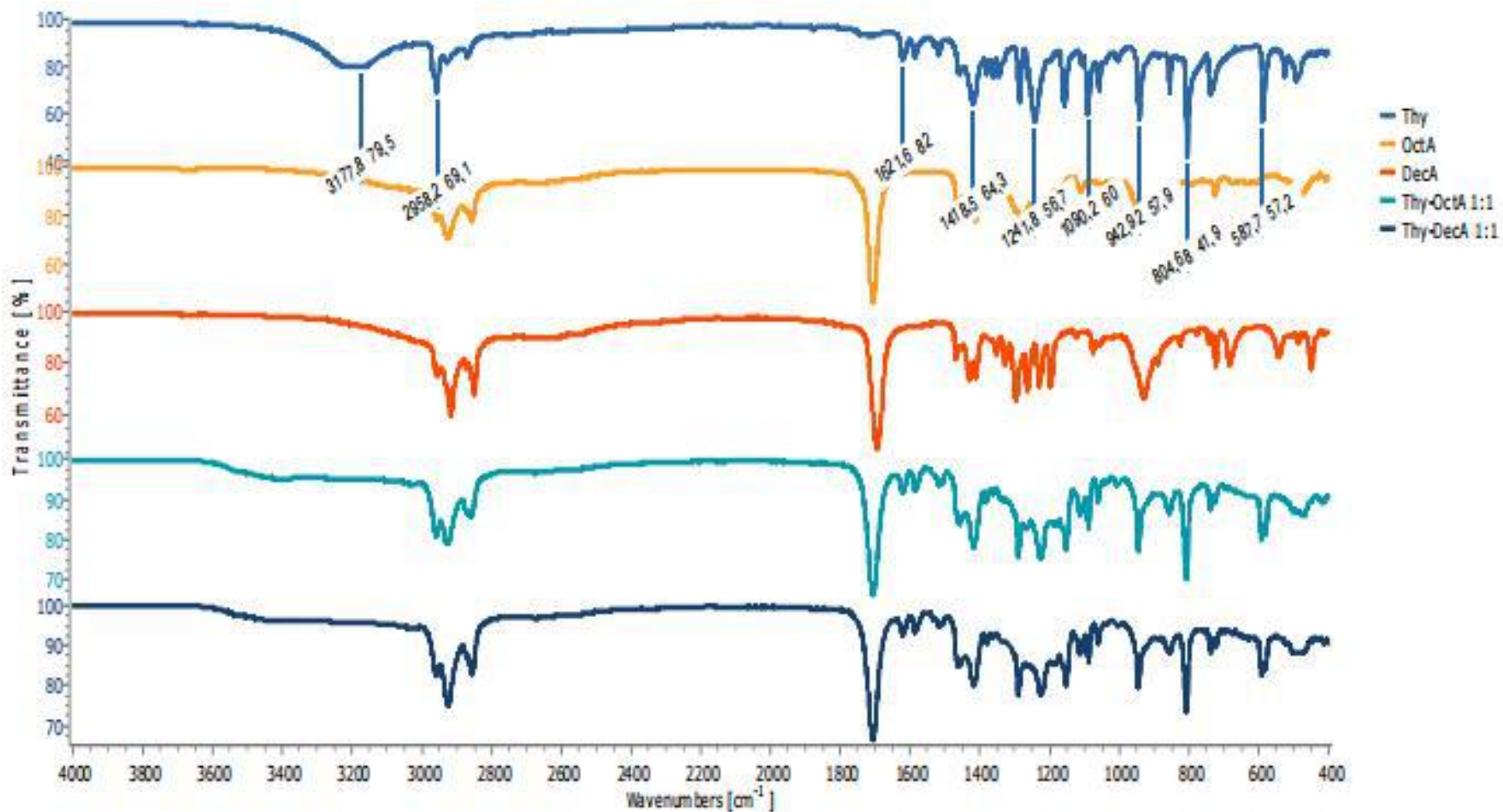
- 3 *Utvrđen je sadržaj vode u HDESu (usklađen sa postavljenim kriterijima);*
- 4 *Izmjerena gustina, viskoznost, termijska stabilnost;*
- 5 *Potvrđena interakcija donora i akceptora kroz formiranje H veza (FTIR i <sup>1</sup>HNMR).*

# FTIR spektri polaznih komponenata i eutektičke smjese

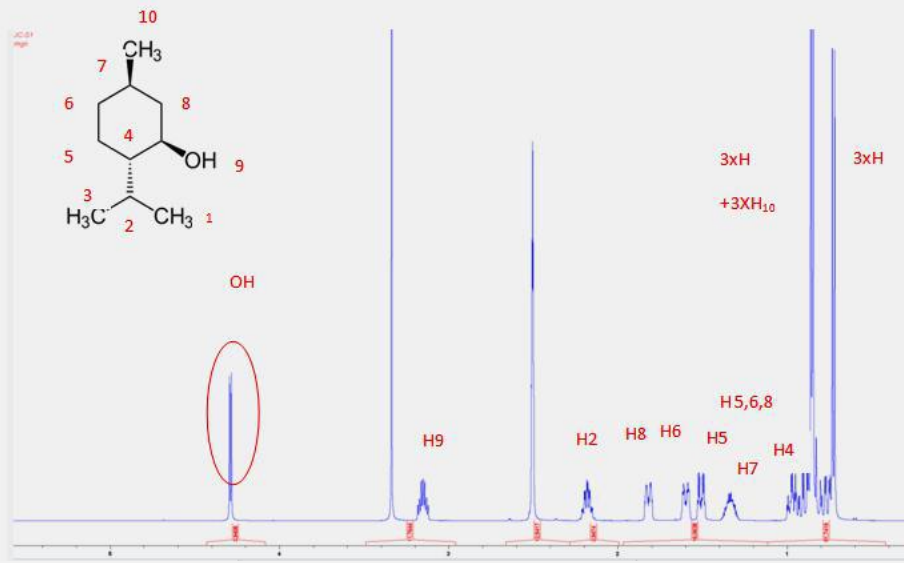
## Spektri za HDESoVe bazirane na L-Mentolu



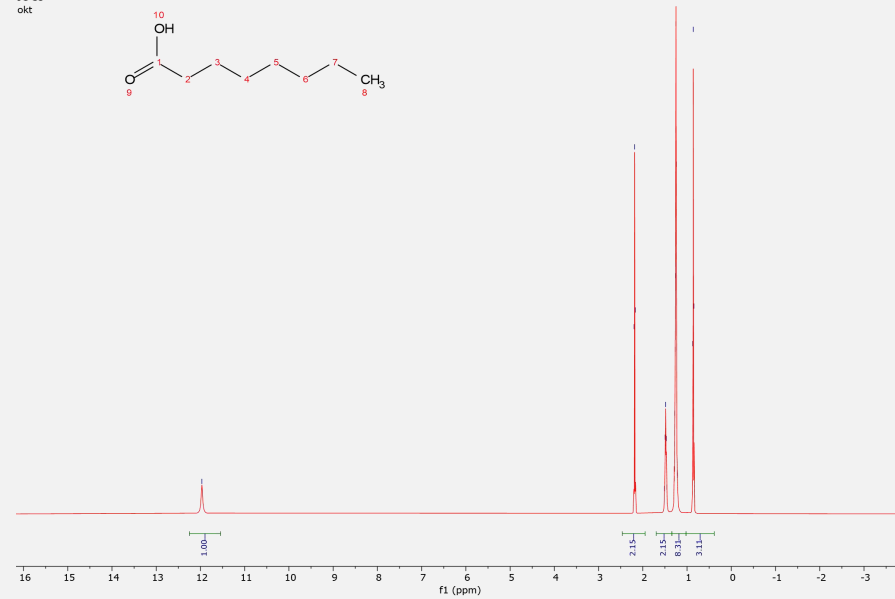
## Spektri za HDESoVe bazirane na Timolu





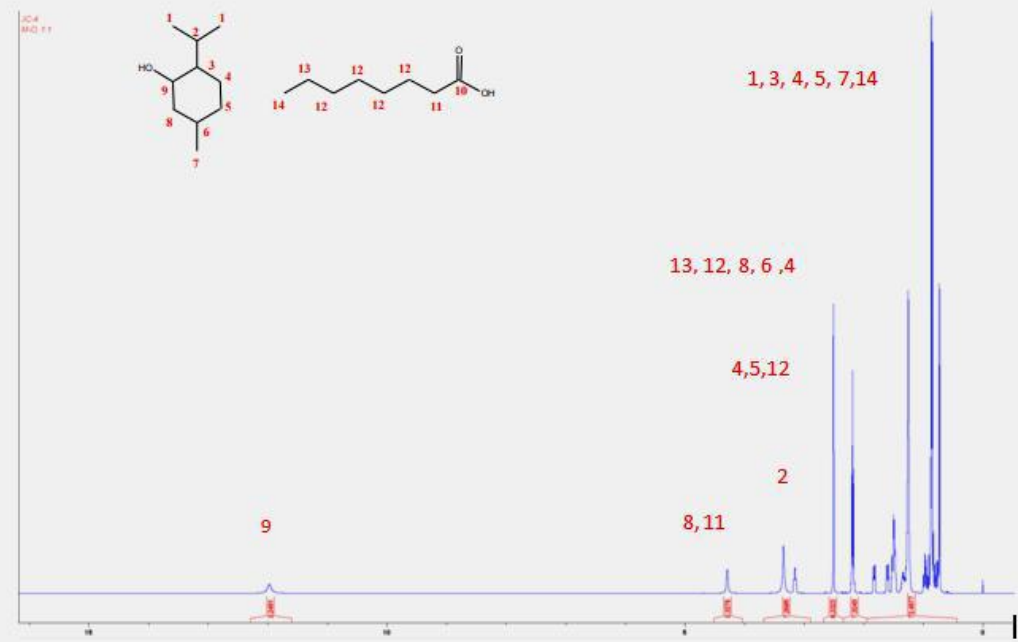


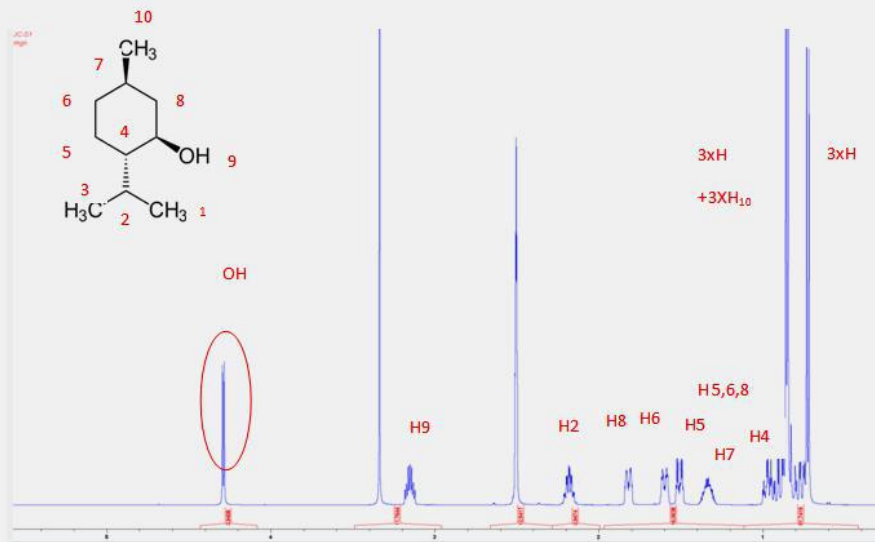
JC-S3.1.fid  
JC-S3  
okt



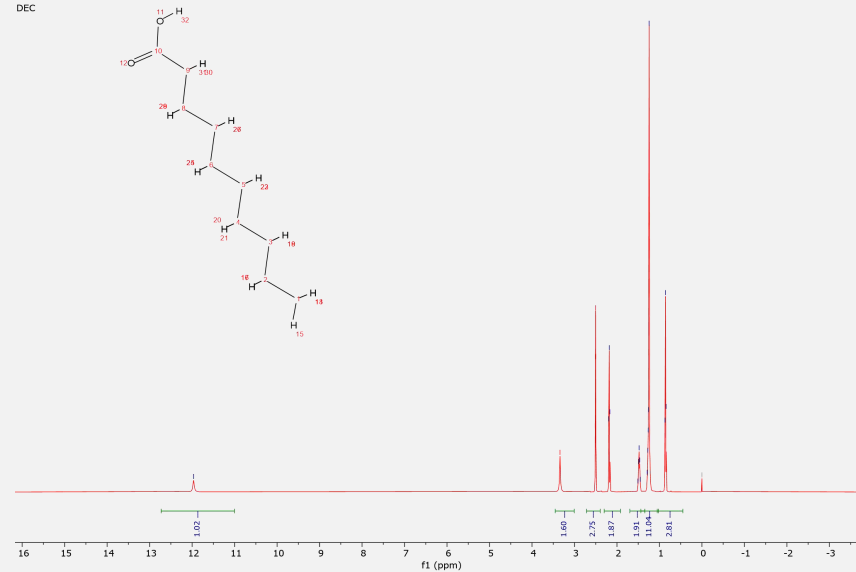
## L-Mentol-Oktanska kiselina (1:1)

*1H NMR spektri  
polaznih komponenti i  
eutektičkih smjesa*





JC-S4.1.fid  
JC-S4  
DEC



## L-Mentol-Dekanska kiselina (1:1)

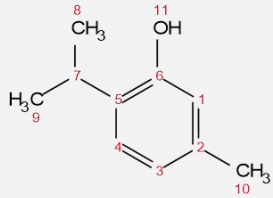
*<sup>1</sup>H NMR spektri  
polaznih komponenti i  
eutektičkih smjesa*



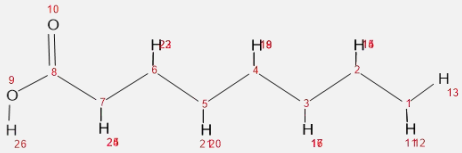


# <sup>1</sup>HNMR spektri Timol-Oktanska kiselina (1:1)

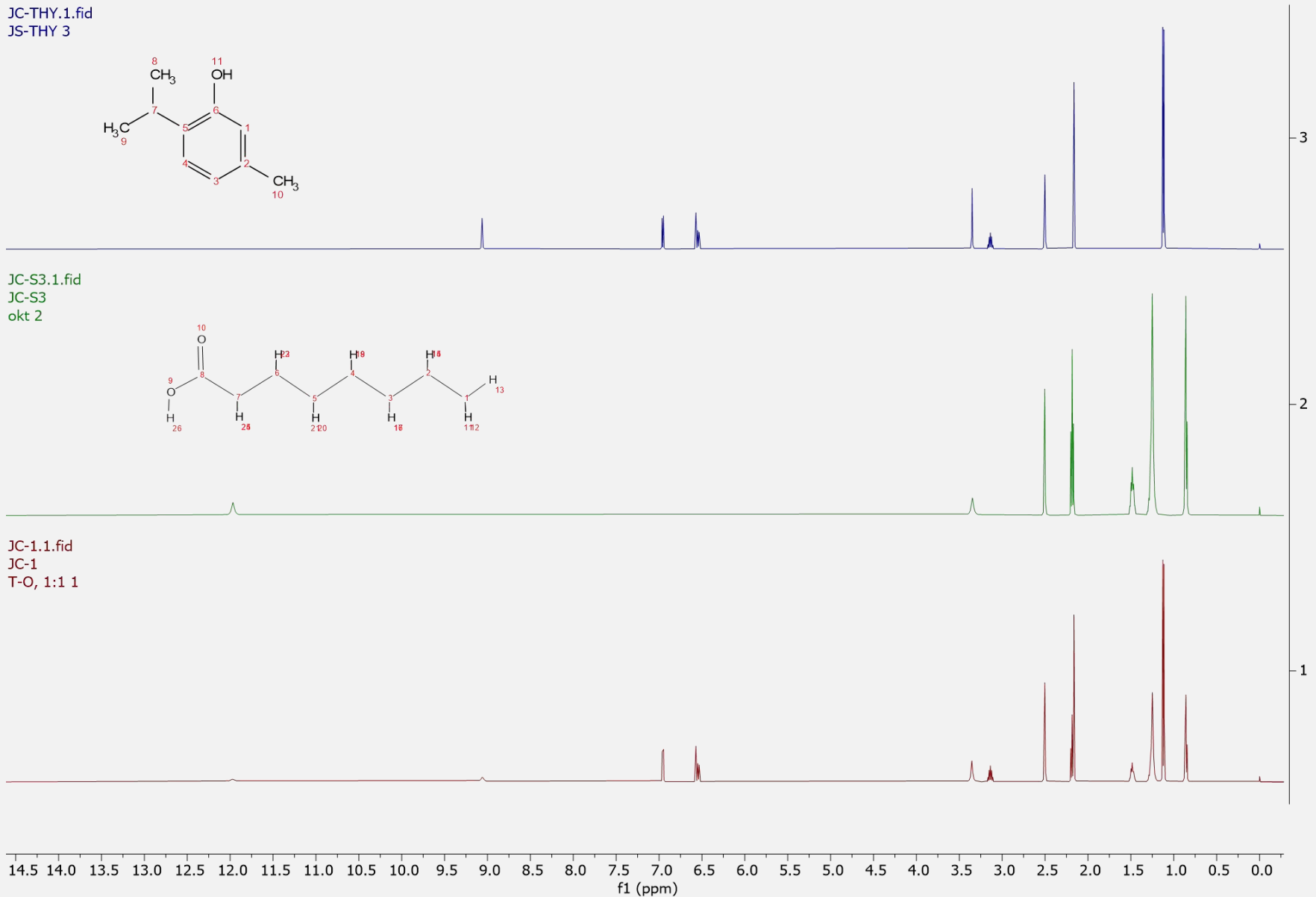
JC-THY.1.fid  
JS-THY 3



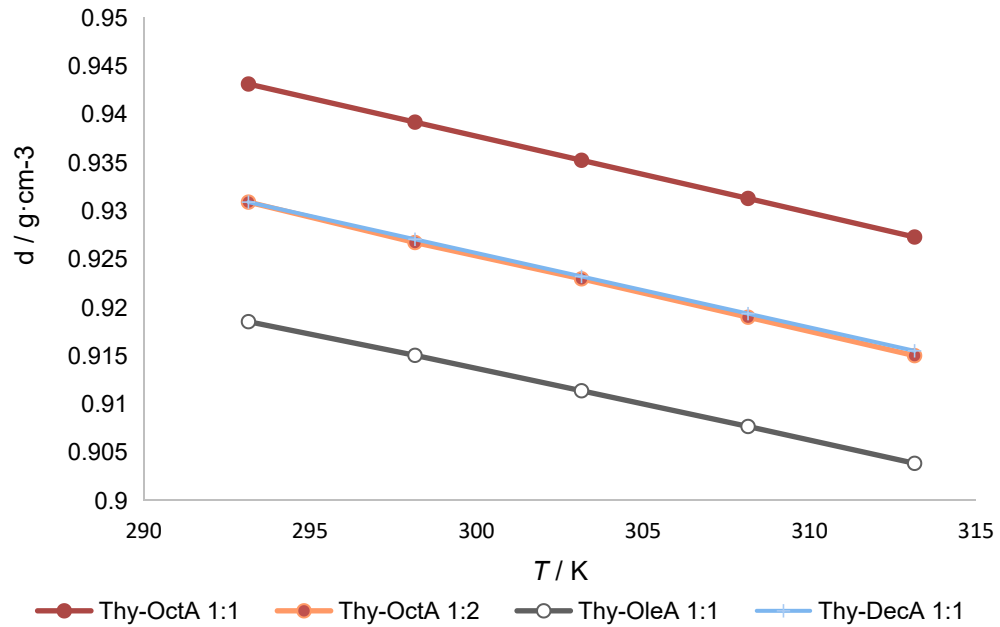
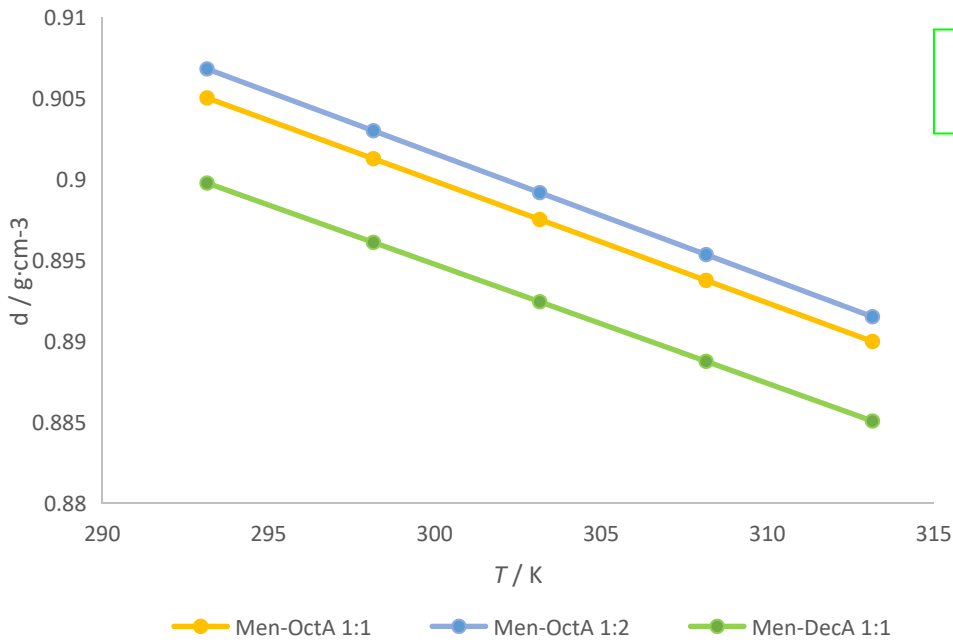
JC-S3.1.fid  
JC-S3  
okt 2



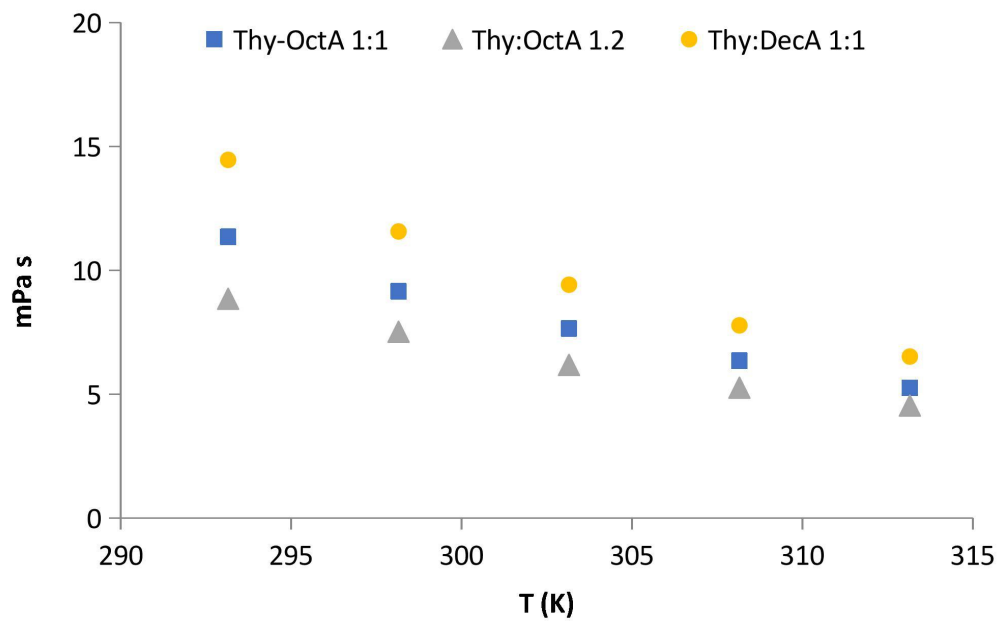
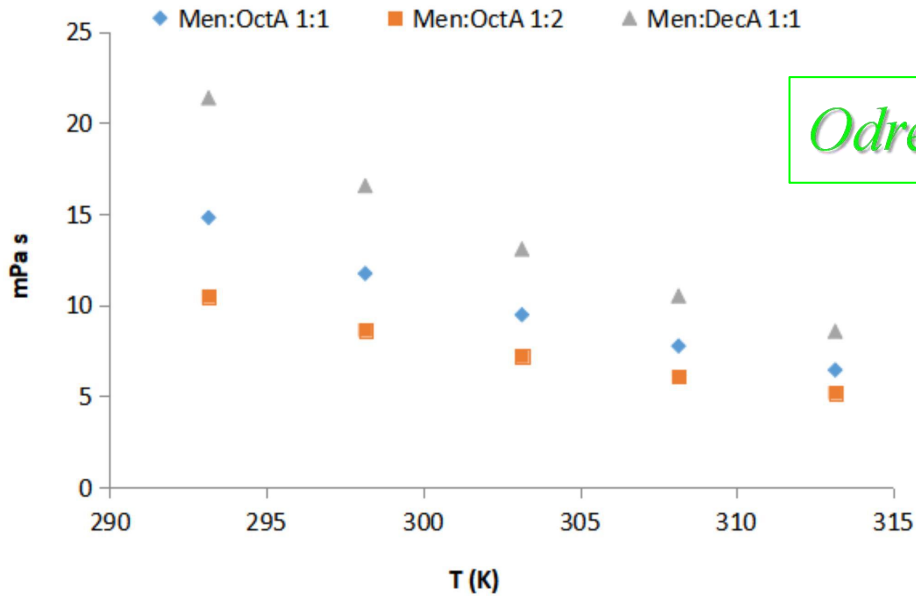
JC-1.1.fid  
JC-1  
T-O, 1:1



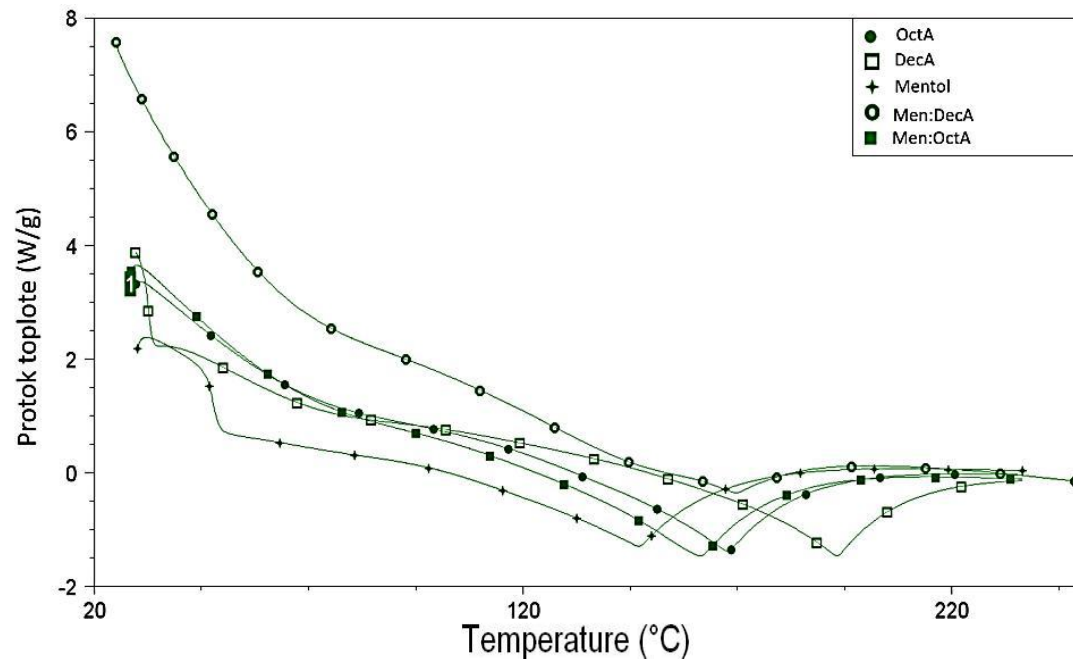
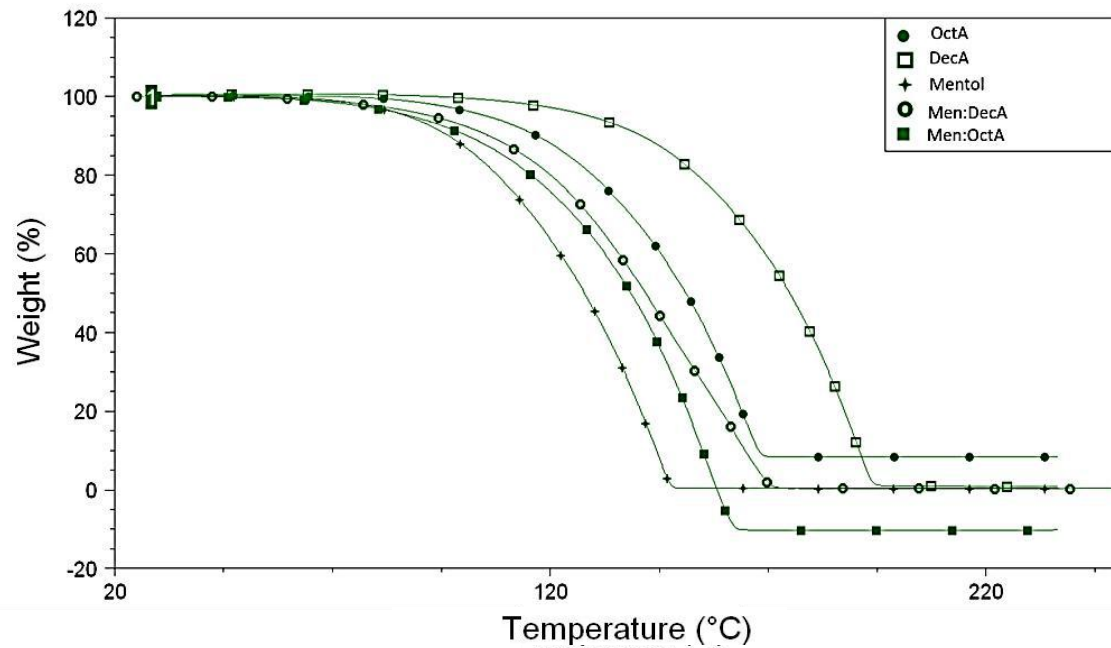
# Određivanje gustine HDES ova

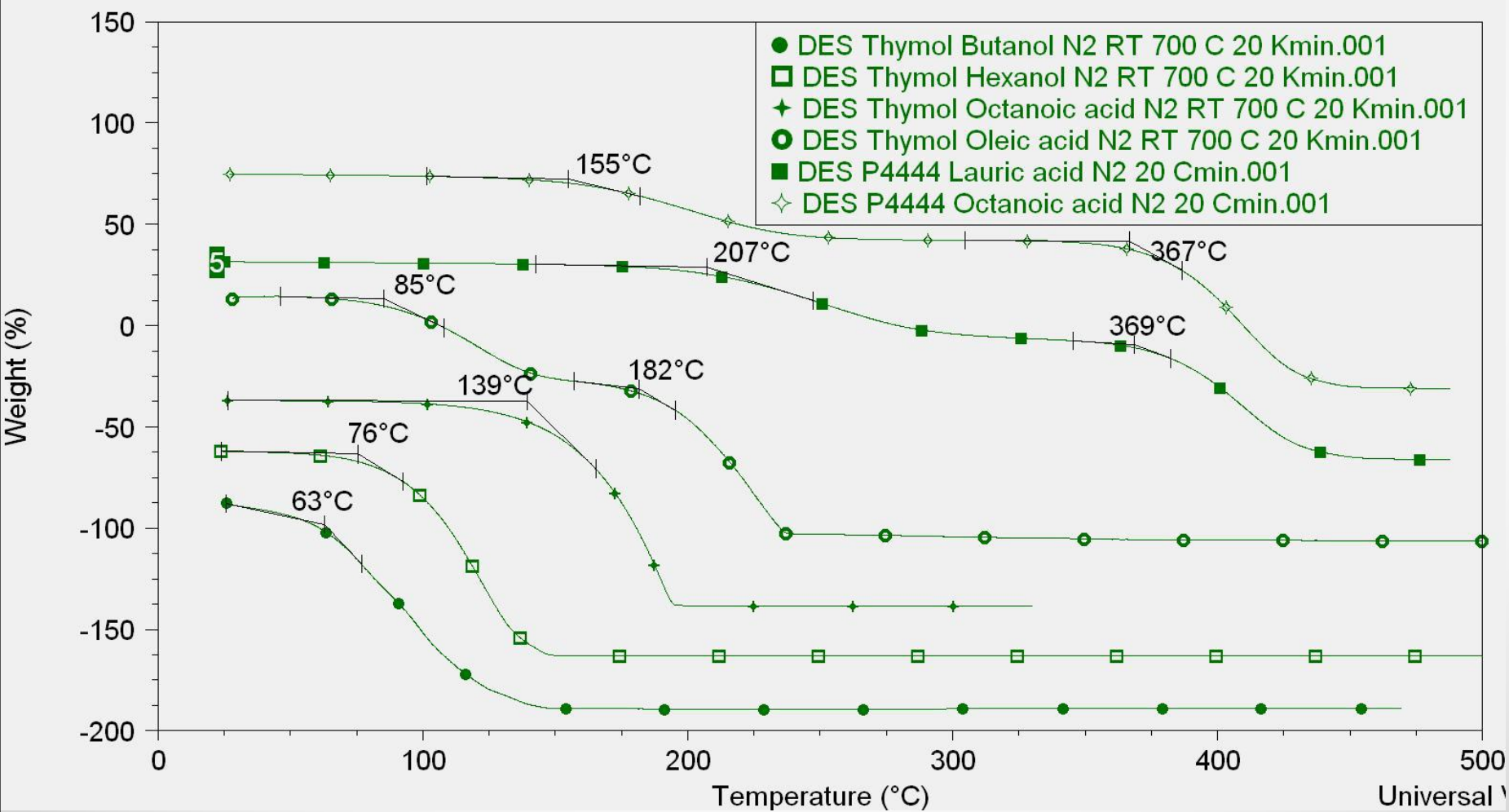


*Određivanje viskoznosti HDES ova*





# Termalna stabilnost

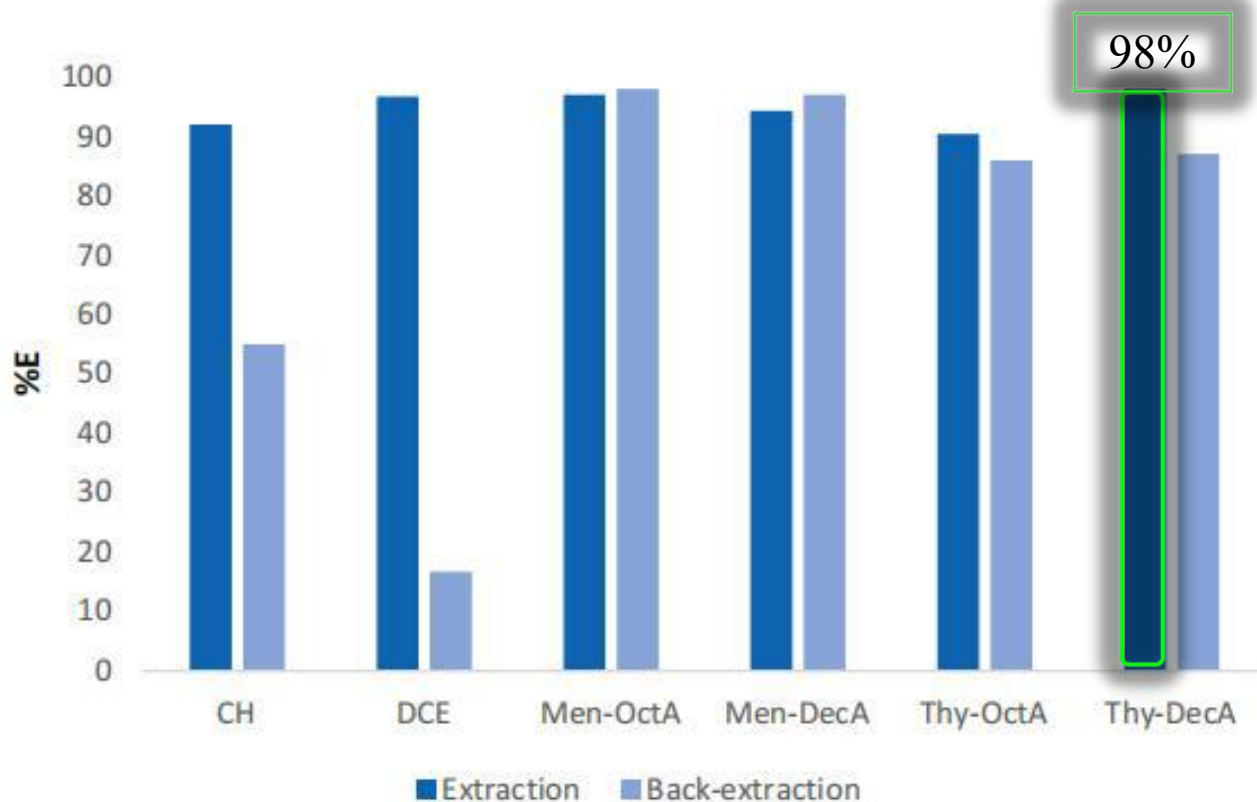




Article

# Chemical Characterization of Terpene-Based Hydrophobic Eutectic Solvents and Their Application for Pb(II) Complexation during Solvent Extraction Procedure

Mersiha Suljkanović <sup>1,\*</sup>, Jasmin Suljagić <sup>2</sup>, Edita Bjelić <sup>2</sup>, Ante Prkić <sup>3</sup>  and Perica Bošković <sup>4</sup> 



# Planirane aktivnosti

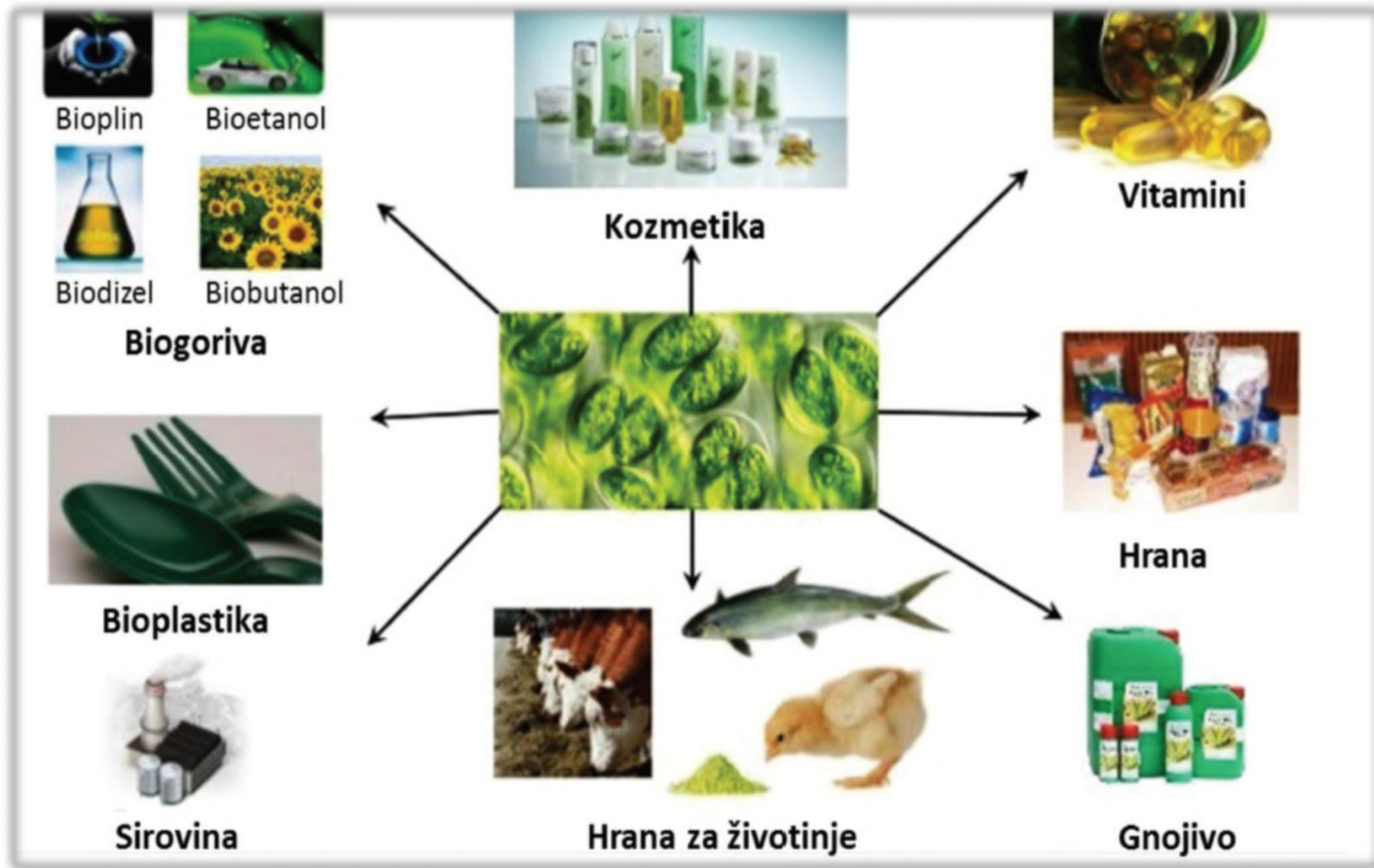
- Sinteza HDES rastvarača prirodnog porijekla
- Fizičko-hemijska karakterizacija i odabir pogodnih rastvarača
- Priprema uzoraka biomase
- Testiranje odabranih rastvarača za ekstrakciju bioaktivnih komponenata iz uzoraka

## Metode istraživanja:

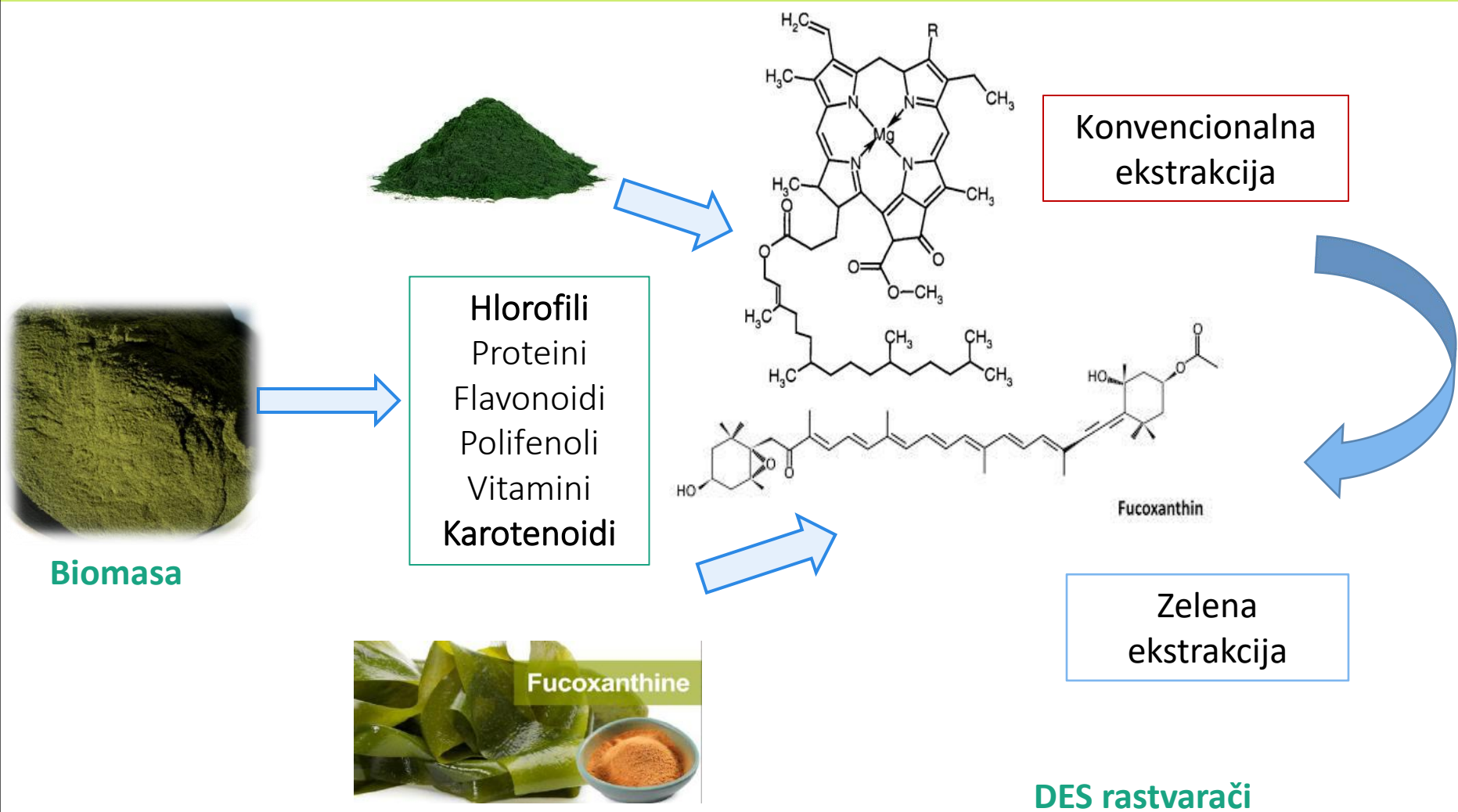
- Čvrsto-tečna i tečno-tečno ekstrakcija za separacijske svrhe, uz korištenje odabranih bio-rastvarača kao i sintetisanih prirodnih eutektičkih rastvarača
- FTIR i NMR spektrometrija: za karakterizaciju sintetisanih eutektičkih rastvarača
- Termička analiza HDES rastvarača kombinovanom TG/DSC metodom
- UV/VIS spektrometrijska određivanja: konstrukcija apsorpcionih dijagrama i kvantitativno određivanje bioaktivnih komponenata u uzorku
- Primjena savremenih softverskih metoda za statističku analizu podataka



# Značaj biomase u raznim područjima primjene:



# Konvencionalna ekstrakcija može se prevazići zelenom ekstrakcijom:



## 6 principa zelene ekstrakcije



1. Pronaći **nove obnovljive izvore** biljnog materijala
2. Upotrijebiti **alternativne rastvarače**, prirodnog porijekla
3. Niža **potrošnja energije**
4. Proizvodnja **nusprodukata** umjesto otpada
5. **Sigurna, robustna i kontrolisana** procedura
6. Proizvodnja **biorazgradivih i stabilnih ekstrakata** bez kontaminanata

# Principi DES ekstrakcije



Odabrane komponente (HBD i HBA) nakon miješanja kreiraju specifične steričke intermolekularne “šupljine” za privlačenje specifičnih spojeva u LLE ili SPE procesima.



# Priprema rastvarača

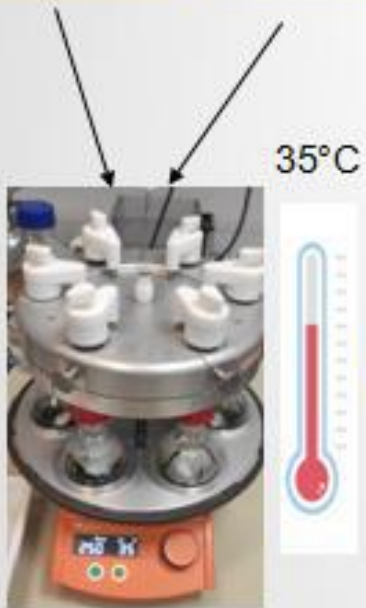


HBA	HBD
L-Mentol	
Timol	
TBPB, [P4,4,4,4]Br	Stearinska kiselinaa
TPAC, [N3,3,3,3]Cl	Oleinska kiselina
TBAB, [N4,4,4,4]Br	Palmitinska kiselina
TMAB, [N1,1,1,1]Br	Dodekanska kiselina
HDTMAB, [N1,1,1,16]Br	Dekanska kiselina
TEAB, [N2,2,2,2]Br	Oktanska kiselina
TMOAB [N1,1,1,8]Br	1-heksanol
	1-butanol

# Procedura testiranja zelenih rastvarača

Biomasa

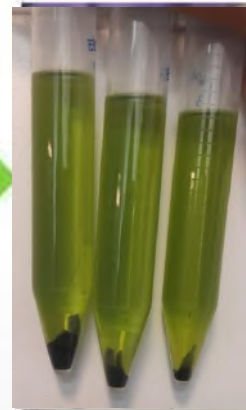
DES



SLR 0,01  
30 min, 400 rpm,  
35°C



9500 rpm 10 min 35°C



Mjerenje

## Očekivani rezultati istraživanja



- Proširivanje znanja o osobinama prirodnih eutektičkih rastvarača i interakcijama sa bioaktivnim spojevima u ekstrakcijskom procesu
- Optimiziranjem svih parametara ekstrakcije sa sintetisanim rastvaračima biće postignuta efikasnost uporediva sa efikasnošću klasične ekstrakcije
- Optimiziranu metodu uvesti kao ekološki prihvatljiviju, praktičniju, jednostavniju i jeftiniju proceduru za izolaciju bioaktivnih spojeva dobivenih iz biomase
- Postići očuvanje osobina ekstrahovanih spojeva tokom procesa obrade, ali i smanjiti negativan uticaj na okoliš, čime će se postaviti dobri temelji za buduća istraživanja alternativnih ekstrakcijskih tehnika koje će biti usklađene sa principima zelene hemije