

Ekstrakcija sintetskog bojila kongo crvenila s obojenog pivskog tropa upotrebom organskih i eutektskih otapala

Martinović, Matea

Master's thesis / Diplomski rad

2018

Degree Grantor / Ustanova koja je dodijelila akademski / stručni stupanj: **Josip Juraj Strossmayer University of Osijek, FACULTY OF FOOD TECHNOLOGY / Sveučilište Josipa Jurja Strossmayera u Osijeku, Prehrambeno-tehnološki fakultet Osijek**

Permanent link / Trajna poveznica: <https://urn.nsk.hr/urn:nbn:hr:109:150131>

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

Download date / Datum preuzimanja: **2025-02-02**

REPOZITORIJ

PTFS

PREHRAMBENO-TEHNOLOŠKI FAKULTET OSIJEK

dabar
DIGITALNI AKADEMSKI ARHIVI I REPOZITORIJI

Repository / Repozitorij:

[Repository of the Faculty of Food Technology Osijek](#)



SVEUČILIŠTE JOSIPA JURJA STROSSMAYERA U OSIJEKU
PREHRAMBENO-TEHNOLOŠKI FAKULTET OSIJEK

Matea Martinović

**EKSTRAKCIJA SINTETSKOG BOJILA KONGO CRVENILA S OBOJENOG PIVSKOG TROPA
UPOTREBOM ORGANSKIH I EUTEKTIČKIH OTAPALA**

diplomski rad

Osijek, listopad 2018.

TEMELJNA DOKUMENTACIJSKA KARTICA

diplomski rad

Sveučilište Josipa Jurja Strossmayera u Osijeku

Prehrambeno-tehnološki fakultet Osijek

Zavod za procesno inženjerstvo

Katedra za bioprocesno inženjerstvo

Franje Kuhača 20, 31000 Osijek, Hrvatska

Diplomski sveučilišni studij Procesno inženjerstvo

Znanstveno područje: Biotehničke znanosti

Znanstveno polje: Biotehnologija

Nastavni predmet: Procesi obradbe otpadnih voda

Tema rada je prihvaćena na VIII redovitoj sjednici Fakultetskog vijeća Prehrambeno-tehnološkog fakulteta Osijek u akademskoj godini 2017./2018. održanoj 28. svibnja 2018.

Mentor: izv. prof. dr. sc. Natalija Velić

Komentor: doc. dr. sc. Valentina Bušić

Naslov diplomskog rada: **Ekstrakcija sintetskog bojila kongo crvenila s obojenog pivskog tropa upotrebom organskih i eutektičkih otapala**

Matea Martinović

Sažetak: Mnogi otpadni lignocelulozni materijali, poput pivskog tropa, pokazali su se kao dobri adsorbensi za uklanjanje sintetskih bojila iz vodenih otopina. Ipak, nakon procesa uklanjanja bojila zaostaje obojeni materijal kojeg je potrebno zbrinuti na odgovarajuć način prije odlaganja u okoliš. Prije zbrinjavanja može se provesti ekstrakcija (desorpcija) bojila s obojenog materijala, pomoću odgovarajućeg otapala. Cilj ovog rada bio je provesti ekstrakciju kongo crvenila s uzoraka obojenog pivskog tropa pomoću različitih monokomponentnih (polarnih protičnih, polarnih aprotičnih i nepolarnih) otapala, sustava višekomponentnih otapala te pomoću eutektičkih otapala na bazi kolin klorida. Od svih ispitanih skupina organskih otapala, polarna protična otapala pokazala su najveći učinak ekstrakcije. Iz skupine polarnih protičnih otapala najveći učinak ekstrakcije je pokazao metanol (97 %). Također je utvrđeno kako polarna aprotična i nepolarna otapala nisu djelotvorna u uklanjanju kongo crvenila s obojenog pivskog tropa. Prilikom ekstrakcije višekomponentnim otapalima najveći učinak ekstrakcije pokazala je smjesa otapala metanol : ACN : voda = 1 : 1 : 1. Najbolju učinkovitost ekstrakcije (53 %) od eutektičkih otapala pokazalo je otapalo kolin klorid : glicerol = 1 : 2. Eutektička otapala pokazalasu značajno manju učinkovitostekstrakcije od polarnih protičnih otapala.

Ključne riječi: kongo crvenilo, ekstrakcija, organska otapala, eutektička otapala

Rad sadrži: 36 stranica
7 slika
5 tablica
3 priloga
37 literaturnih referenci

Jezik izvornika: Hrvatski

Sastav Povjerenstva za ocjenu i obranu diplomskog rada i diplomskog ispita:

1.	izv. prof. dr. sc. Dajana Gašo-Sokač	predsjednik
2.	izv. prof. dr. sc. Natalija Velić	član-mentor
3.	doc. dr. sc. Valentina Bušić	član -komentor
4.	dr. sc. Marija Nujić	zamjena člana

Datum obrane: 11. listopada 2018.

Rad je u tiskanom i elektroničkom (pdf format) obliku pohranjen u Knjižnici Prehrambeno-tehnološkog fakulteta Osijek, Franje Kuhača 20, Osijek.

BASIC DOCUMENTATION CARD

graduate thesis

University Josip Juraj Strossmayer in Osijek
Faculty of Food Technology Osijek
Department of Process Engineering
Subdepartment of Bioprocess Engineering
Franje Kuhača 20, HR-31000 Osijek, Croatia

Graduate program Process Engineering

Scientific area: Biotechnical sciences
Scientific field: Biotechnology
Course title: Wastewater Treatment Processes
Thesis subject was approved by the Faculty of Food Technology Osijek Council at its session no. 2017. /18. held on May 28. 2018.
Supervisor: Natalija Velić, PhD, associate prof.
Co-supervisor: Valentina Bušić, PhD, assistant prof.

Thesis title: **Extraction of synthetic dye Congo red from dye-loaded brewers' spent grains using organic and deep eutectic solvents**

Matea Martinović

Summary: Many waste lignocellulosic materials, like brewers' spent grains, proved to be efficient adsorbents for the removal of synthetic dyes from aqueous solutions. However, the dye-loaded materials remaining after the dye removal process, should not be directly discarded to the environment, but instead should be properly disposed of. Before the disposal, desorption (extraction) of dyes from a dye-loaded material can be performed, using the appropriate solvents. The aim of this work was to investigate the extraction of Congo red from dye-loaded brewers' spent grains using various monocomponent (polar protic, polar aprotic and nonpolar) solvents, multi-component solvent systems and choline chloride-based eutectic solvents. Of all the tested organic solvents, polar protic solvents exhibited the highest extraction efficiency. Methanol was the most efficient solvent from the polar protic solvents group, having the extraction efficiency of 97%. The extraction efficiency of polar aprotic and nonpolar solvents was very low. When extraction using multi-component solvent systems was performed, the most efficient proved to be the system of three solvents - methanol:ACN:water = 1:1:1. When eutectic solvents were used, the highest extraction efficiency of 53% was achieved using choline chloride:glycerol = 1:2. However, the extraction efficiency of eutectic solvents was far less than that of polar protic solvents.

Key words: Congo red, extraction, organic solvent, eutectic solvent

Thesis contains: 36 pages
7 figures
5 tables
3 supplements
37 references

Original in: Croatian

Defense committee:

1.	Dajana Gašo-Sokač associate prof.	chair person
2.	Natalija Velić associate prof.	supervisor
3.	Valentina Bušić assistant prof.	co-supervisor
4.	Marija Nujić PhD	stand-in

Defense date: October 11, 2018.

Printed and electronic (pdf format) version of thesis is deposited in Library of the Faculty of Food Technology Osijek, Franje Kuhača 20, Osijek.

Zahvaljujem se svima koji su mi omogućili da danas budem tu gdje jesam, na neizmjernoj podršci, povjerenju i strpljenju kako u sretnim, tako i u teškim trenucima studiranja.

Sadržaj

1. UVOD	1
2. TEORIJSKI DIO	3
2.1. BOJILA	4
2.1.1. Kongo crvenilo	6
2.1.2. Utjecaj bojila na zdravlje i okoliš	6
2.2. METODE UKLANJANJA BOJILA IZ OTPADNIH VODA	7
2.2.1. Fizikalno-kemijske metode uklanjanja bojila iz otpadnih voda	7
2.2.2. Biološke metode uklanjanja bojila iz otpadnih voda	8
2.3. EKSTRAKCIJA BOJILA UZ POMOĆ OTAPALA	9
2.3.1. Eutektička otapala	10
3. EKSPERIMENTALNI DIO	11
3.1. ZADATAK RADA	12
3.2. MATERIJALI	12
3.2.1. Bojilo	12
3.2.2. Kemikalije	12
3.2.3. Aparatura i pribor	13
3.3. METODE	13
3.3.1. Priprema obojenog pivskog tropa	13
3.3.2. Ekstrakcija bojila s obojenog pivskog tropa uz pomoć monokomponentnih otapala	14
3.3.3. Ekstrakcija bojila s obojenog pivskog tropa uz pomoć višekomponentnih otapala	14
3.3.4. Ekstrakcija boje obojenog pivskog tropa uz pomoć eutektičkih otapala	15
4. REZULTATI I RASPRAVA	17
4.1. ISTRAŽIVANJE MOGUĆNOSTI EKSTRAKCIJE KONGO CRVENILA MONOKOMPONENTNIM OTAPALIMA	18
4.1.1. Ekstrakcija polarnim protičnim otapalima	18
4.1.2. Ekstrakcija polarnim aprotičnim otapalima	21
4.1.3. Ekstrakcija nepolarnim otapalima	22
4.2. EKSTRAKCIJA KONGO CRVENILA MULTIKOMPONENTNIM OTAPALIMA	24
4.3. EKSTRAKCIJA KONGO CRVENILA EUTEKTIČKIM OTAPALIMA	25
5. ZAKLJUČCI	27
6. LITERATURA	29
7. PRILOZI	34

1. UVOD

Onečišćenje vodenih ekosustava predstavlja veliki ekološki problem, posebno u razvijenim zemljama, uslijedsnažne industrijske aktivnosti. Brojne industrije, poput tekstilne, papirne, kožarske, farmaceutske, kozmetičke i dr., tijekom svojih proizvodnih procesa koriste sintetska bojila. Kao rezultat nastaju značajne količine obojenih otpadnih voda, koje često nedovoljno obrađene završavaju u prirodnim recipijentima tenarušavaju kvalitetu recipijenata. Već i vrlo male koncentracije pojedinih sintetskih bojila mogu negativno utjecati na floru i faunu vodenog ekosustava, a putem hranidbenog lanca i na zdravlje čovjeka. Kako bi se smanjio štetan utjecaj sintetskih bojila na vodene ekosustave, razvijenesu različite metode za njihovo uklanjanje iz obojenih otpadnih voda. Ove metode uključuju fizikalno-kemijske metode, poput adsorpcije, membranske separacije, ionske izmjene, koagulacije i flokulacije te biološke metode, primjenom različitih vrsta mikroorganizama. Ipak, adsorpcija je metoda koja se najčešće koristi, pri čemu se koriste konvencionalni adsorbensi poput aktivnog ugljena. Iako se aktivni ugljen pokazao učinkovitim za uklanjanje bojila, problem predstavlja njegova cijena te regeneracija. Zbog toga se intenzivno istražuje mogućnost primjene jeftinijih alternativnih adsorbensa, kao što su otpadni lignocelulozni materijali. Pivski trop, otpadni lignocelulozni materijal iz proizvodnje piva, pokazao se kao dobar adsorbens za uklanjanje sintetskih bojila iz vodenih otopina. Ipak, nakon procesa uklanjanja bojila zaostaje obojeni pivski trop koji se ne može samo odložiti u okoliš, već ga je potrebno zbrinuti na odgovarajuć način. Prije zbrinjavanja može se provesti ekstrakcija (desorpcija) bojila s obojenog pivskog tropa, ali je u tu svrhu potrebno odabrati odgovarajuće otapalo. Također, jedan od mogućih načina je biološka obrada gljivama koje imaju sposobnost razgradnje lignoceluloznih polimera, ali i adsorbiranog bojila. Kako bi se kvantificiralo u kojoj mjeri je došlo do biološke razgradnje bojila, ponovo je potrebno provesti desorpciju bojila s pivskog tropa.

Cilj ovog rada bio je provesti ekstrakcijukongo crvenila s uzoraka obojenog pivskog tropa pomoću različitih organskih otapala: polarnih protičnih, polarnih aprotičnih i nepolarnih otapala te među njima odabrati ona koja su pokazala najveći ekstrakcijski učinak. Nadalje, cilj je bio ispitati i desorpciju bojila pomoću dvokomponentnih i trokomponentnih sustava otapala te pomoću eutektičkih otapala na bazi kolin klorida.

2. TEORIJSKI DIO

2.1. BOJILA

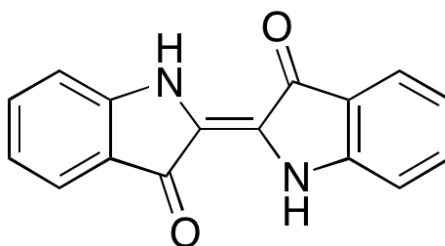
Bojila su tvari koje apsorbiraju svjetlost u vidljivom dijelu spektra, a imaju sposobnost obojenja tekstilnih vlakana ili drugih materijala vežući se na njih fizikalnim silama ili uspostavljajući s materijalom kemijsku vezu (Gudelj i sur., 2010). Molekula bojila sadrži dvije važne kemijske skupine: kromofore i aoksokrome. Kromofori su nezasićeni spojevi zbog prisutnosti dvostrukih i trostrukih veza kao što su $-C=C$, $=C=O$, $-C-S$, $=C-NH$, $-CH=N-$, $-N=N-$ i $-N=O$, čiji broj određuje intenzitet bojila, a najčešći predstavnik je aromatski prsten koji je povezan sa svojstvom obojenja supstrata. Aoksokromi samo pomažu molekuli bojila da se sjedini sa supstratom, pri čemu dodatno daju boju (Siva, 2007). Prema podrijetlu bojila dijelimo na prirodna i sintetska. Prirodna bojila (**slika 1**) i pigmenti koji se još od antičkog doba koriste za bojanje tijela, hrane, zidova špilja, tekstila, kože i predmeta za svakodnevnu upotrebu, mogle su se ekstrahirati iz biljaka, životinja, insekata i mineralnih izvora. Brojna arheološka istraživanja diljem svijeta u kojima su pronađeni obojeni materijali, dokaz su da je umjetnost bojanja stara kao i ljudska civilizacija. 2 600 godina prije Krista u Kini je po prvi put zabilježeno korištenje bojila, 55 godina prije Krista Rimljani su pronašli oslikane ljude „Pikti“, u četvrtom stoljeću prije Krista kao bojila za tekstil koriste se alizarin i purpurin. Početkom 16.stoljeća u Njemačkoj, Francuskoj i Nizozemskoj započinje uzgoj biljaka iz kojih se mogla ekstrahirati boja (Křížová, 2015). Sve do 19.stoljeća do otkrića prvog sintetskog bojila, za bojanje tekstila su se koristila prirodna bojila. Široku primjenu bojila su pronašla u tekstilnoj, farmaceutskoj, kozmetičkoj, prehrambenoj, papirnoj industriji i mnogim drugim. Prema statističkim analizama procjenjuje se kako se u različitim industrijskim procesima koristi više od 10 000 različitih bojila i pigmenata te kako se proizvodi više od 700 000 tona sintetskih bojila godišnje (Gürses i sur., 2016).

Prvo sintetsko bojilo, mauvein, prilikom traženja lijeka za malariju, otkrio je 1856.godine britanski kemičar William H.Perkin (web 2). Velikuprimjenu sintetska bojila doživjela su zbog lakoće i niske cijene njihove sinteze, postojanosti, izraziteotpornosti nautjecaj svjetlosti, temperature i mikrobnih vrsta te zbog veće raznolikostinijansi u odnosu na prirodna bojila (Couto, 2009).Bojila se mogu podijeliti po različitim osnovama: prema kemijskoj strukturi, izvoru, boji, topljivosti i metodi primjene.



Slika 1 Primjeri izvora prirodnih bojila za bojanje tekstila(web 1)

Prema kemijskoj strukturi razlikujemo azo, antrakinonska, indigoidna, ftalocijaninska, sumporna, nitro- i nitrozo bojila. Više od 60% ukupne količine bojila koja se upotrebljavaju u različitim industrijama, predstavljaju azo bojila zbog svoje relativno jednostavne sinteze i gotovo neograničenog broja supstituenata. Sadrže najmanje jednu dvostruku dušik-dušik vezu, pri čemu je azo skupinavezana s dvije skupine od kojih je najmanje jedna aromatska. Sljedeća najvažnija skupina bojila nakon azo bojila su antrakinonska. Indigo predstavlja jedno od najstarijih poznatih organskih bojila. Karakteristične je plave boje. Prvenstveno se dobivao iz prirodnih izvora, a ujedno je i jedna od prvih prirodnih molekula koja je sintetizirana. Zbog svoje kvalitete koja je nadmašila kvalitetu prirodnog indiga, sintetski proizvedeni indigotin (**slika 2**) postao je favorit u industrijama koje upotrebljavaju bojila, a gotovo isključivo se koristi za bojanje jeans traperica i jakni (Gürses i sur., 2016).

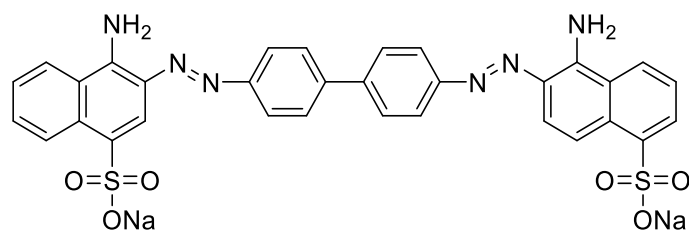


Indigo

Slika 2 Kemijska struktura bojila Indigo (web 3)

2.1.1. Kongo crvenilo

Kongo crvenilo pripada skupini anionskih diazo direktnih bojila koje sadrži -NH_2 i -SO_3 skupine. Proizvodi se u obliku smeđe-crvenih kristalića, stabilnih na zraku s velikom topljivošću u vodi od 1 g / 30 mL, molekulske formule $\text{C}_{32}\text{H}_{22}\text{N}_6\text{Na}_2\text{O}_6\text{S}_2$ (**slika 3**). Budući da mu se boja mijenja od plave do crvene pri vrijednostima pH od 3 do 5 može se koristiti kao indikatorsko bojilo. Derivat je benzidina i naftojeve kiseline čijim raspadom nastaju produkti koji imaju kancerogeno djelovanje. Osim što ima kancerogeno ima i mutageno djelovanje, utječući na rad reproduktivnih organa živih bića. Uzrokuje iritacije kože, očiju i gastrointestinalnog sustava te probleme sa zgrušavanjem krvi, spavanjem i disanjem (Sabnis, 2010; Alam i sur., 2015; Rehman i sur., 2012; Khaniabadi i sur., 2017). Kongo crvenilo se primjenjuje u biološkim ispitivanjima, prilikom detekcije bakterija, poremećaja uvijanja proteina, neurodegenerativnih bolesti te Alzheimerove bolesti. Osim što se koristi u biološkim ispitivanjima, koristi se i u određenim industrijama prilikom proizvodnje zaslona uređaja, optičkih filmova, optičkih senzora, optičkih valovoda te tekstila (Sabnis, 2010).



Slika 3 Strukturna formula kongo crvenila

2.1.2. Utjecaj bojila na zdravlje i okoliš

Prema Hassaan i Nemr (2017) nije dokazano kako sintetska bojila negativno utječu na zdravlje radnika, u industrijskom okruženju u kojem se ona koriste, kada su izloženi koncentracijama bojila potrebnim za proizvodnju. Međutim, dugoročna ili slučajna prevelika izloženost može biti opasna po zdravlje stoga se mora pažljivo rukovati sa svim bojilima i kemikalijama. Bojila mogu uzrokovati probleme s respiratornim sustavom ako dođe do udisanja njihovih čestica. No, najčešći zdravstveni problemi koji se javljaju prilikom procesa bojanja i dorade posljedica su združenog korištenja bojila i drugih kemijskih spojeva, koji onda uzrokuju iritacije različitih

dijelova tijela kao što su iritacija kože, svrbež, kihanje, začepljenje nosa i upalu oka. Primjer kemijskih spojeva koji uzrokuju navedene simptome su smole na bazi formaldehida, amonijak, octena kiselina, neki optički izbjeljivači, bjelilo, natrijev hidroksid i prah sode (Hassaan i Nemr, 2017). Obojene industrijske otpadne vode predstavljaju smjesu bojila koja se gube prilikom procesa bojenja i drugih onečišćujućih tvari, što za posljedicu ima veliko organsko opterećenje otpadne vode, odnosno velike vrijednosti biokemijske i kemijske potrošnje kisika (BPK, KPK). Nadalje, topljivost kisika je u takvim jako opterećenim vodama mala, a zbog složenih kemijskih struktura bojila takva vode je često i slabo biorazgradljiva (Chequer, 2013). Osim što bojila u vodenim ekosustavima uzrokuju vidljivo onečišćenje (estetski neprihvatljivo), onatakođer negativno utječu na topljivost kisika tesmanjuju prodor svjetlosti u dublje slojeve što negativno utječe na proces fotosinteze. Kako bi se minimizirali problemi vezani uz prisutnost bojila u ekosustavima, potrebno je povećati svijest kako proizvođača tako i potrošača sintetskih bojila, raditi na razvoju novih tehnika bojanja kojima bi se postiglo bolje prijanjanje bojila na vlakna te razvijati nove učinkovitije metode za uklanjanje bojila iz obojenih industrijskih otpadnih voda (Gürses i sur., 2016).

2.2. METODE UKLANJANJA BOJILA IZ OTPADNIH VODA

S obzirom na navedene probleme vezane uz obojene otpadne vode, primjenjuju se različite metode za njihovu obradu, odnosno uklanjanje bojila iz takvih voda. Posljednjih godina pooštrena je i zakonska regulativa vezana uz obojene industrijske efluente, kako bi potaknuli industrije u kojima nastaju takvi efluenti da posvete veću pažnju njihovom pročišćavanju, u skladu sa zakonskim propisima. Ovo je potaknulo istraživanja novih jeftinijih i ekološki prihvatljivih metoda uklanjanja bojila (Gudelj i sur., 2011.). Metode obrade obojenih otpadnih voda mogu se podijeliti na fizikalne, kemijske i biološke metode. Svaka metoda ima svoje prednosti i nedostatke, koji se mogu nadići kombinacijom navedenih metoda, ali njihova primjena nije dostatna zbog velikih troškova i problema odlaganja obojene otpadne vode (Kyzas i sur., 2013).

2.2.1. Fizikalno-kemijske metode uklanjanja bojila iz otpadnih voda

Fizikalno-kemijske metode uključuju procese poput adsorpcije, membranske filtracije (nanofiltracija, reverzna osmoza, elektrodijaliza), koagulacije ili flokulacije, kombinirane s

flotacijom i filtracijom, konvencionalne metode oksidacije, napredni oksidacijski procesi i druge. Unatoč tome što su ove metode učinkovite, često su vrlo skupe te mogu nastajati različiti koncentrirani muljevi koje onda opet treba na odgovarajući način zbrinuti. Također, zbog prekomjerne upotrebe kemikalija postoji mogućnost stvaranja sekundarnih onečišćujućih tvari. Stoga su unatoč uspješnom uklanjanju bojila iz vode mnoge od ovih metoda komercijalno neprivlačne (Kyzas i sur., 2013), pa se najčešće za uklanjanje koristi adsorpcija.

Adsorpcija je postupak kojim neka čvrsta tvar (adsorbens) na svoju površinu adsorbira molekule plina ili otopljene tvari iz otopina (adsorbate) (Gupta i sur., 2009). Zbog velike dodirne površine i velikog kapaciteta prihvaćanja, kao adsorbens se najčešće upotrebljava aktivni ugljen. Ipak, zbog visoke cijene i problema prilikom regeneracije sve se više pažnje pridaje jeftinijim adsorbensima, kao što su otpadni lignocelulozni materijali, koji u velikim količinama nastaju u poljoprivrednoj, prehrambenoj i šumarskoj industriji te su dostupni tijekom cijele godine (Khaniabadi i sur., 2017). Celuloza, hemiceluloza i lignin osnovne su komponente ovih materijala odgovorne za adsorpciju.

2.2.2. Biološke metode uklanjanja bojila iz otpadnih voda

U usporedbi s fizikalno-kemijskim metodama obrade, biološke metode obrade otpadnih voda ekonomski su prihvatljivije. Mikroorganizmi koji su istraživani s ciljem obrade obojenih otpadnih voda su neke aerobne i anaerobne bakterije, alge te velik broj različitih gljiva. Gljive su se pokazale i najučinkovitijima, posebno gljive truležnice koje rastu na drvnoj biomasi te imaju sposobnost razgradnje polimernih sastavnica drveta: lignina, celuloze i hemiceluloze. Unutar skupine gljiva truležnica, podskupina koja se naziva gljive bijelog truljenja pokazale su se posebno učinkovitima za razgradnju sintetskih bojila. Naime, enzimi (koje ove gljive sintetiziraju) koji sudjeluju u razgradnji lignina ujedno su odgovorni i za razgradnju sintetskih bojila, vjerojatno zbog sličnosti u kemijskoj strukturi (Vasdev, 2011.). Gljive bijelog truljenja iz rodova *Phanerochaete*, *Trametes*, *Bjerkandera* i *Pleurotus*, pokazale su se kao dobri kandidati za primjenu u bioremedijaciji obojenih otpadnih voda. Ove gljive proizvode tri klase enzima koje imaju važnu ulogu u razgradnji lignina, a to su: lignin peroksidaza, mangan peroksidaza i lakaza. Kako je već navedeno, gljive bijelog truljenja koje imaju sposobnost razgradnje lignina

često imaju i sposobnost razgradnje i mineralizacije širokog spektra strukturno različitih toksičnih onečišćujućih tvari u okolišu, uključujući i sintetska bojila (Jayasinghe i sur., 2008).

Nedostatci biološke obrade obojenih otpadnih voda pomoću gljiva je dugotrajnost procesa razgradnje bojila, osjetljivost gljiva na uvjete okoline (druge onečišćujuće tvari prisutne u otpadnoj vodi koje mogu biti toksične za gljive) te slabija kontrola vođenja procesa (Kyzas i sur., 2013).

Kako nakon uklanjanja bojila adsorpcijom na lignocelulozne materijale zaostaje obojeni materijal kojeg je potrebno zbrinuti na odgovarajući način, biološka obrada gljivama bijelog truljenja mogla bi biti dobar način rješavanja problema zbrinjavanja obojenog lignoceluloznog materijala. Naime, obojeni lignocelulozni materijal bi u tom slučaju predstavljao neinertni nosač (nosač i supstrat za rast) za uzgoj gljiva u uvjetima rasta na čvrstim supstratima, pri čemu bi istovremeno došlo do razgradnje lignoceluloznih polimera, ali i adsorbiranog bojila. Li i suradnici (2014) su proveli istraživanje u kojem su otpad dobiven proizvodnjom etanola iz manioke koristili kao adsorbens za uklanjanje kongo crvenila iz vodene otopine. Nakon provedenih adsorpcijskih eksperimenata, obojena manioka korištena je kao supstrat za rast gljive bijelog truljenja *Trametes sp.* SYBC-L4 u uvjetima uzgoja na čvrstim nosačima. Pri tome je došlo do razgradnje bojila djelovanjem enzima koje gljive bijelog truljenja proizvode izvanstanično i koji sudjeluju u razgradnji bojila, kao i do gubitka na masi lignoceluloznog materijala (uslijed razgradnje polimernih sastavnica). Kako bi se kvantificiralo u kojoj mjeri je došlo do biološke razgradnje bojila, potrebno je provesti ekstrakciju (desorpciju) bojila s obojenog lignoceluloznog materijala.

2.3. EKSTRAKCIJA BOJILA UZ POMOĆ OTAPALA

Postupak kojim se uz pomoć otapala iz otopine, suspenzije, emulzije ili krute smjese izdvaja jedan ili veći broj sastojaka, tj. odvija se prijenos tvari iz krute ili tekuće faze u otapalo, naziva se ekstrakcija. Glavni čimbenik koji uz osnovne procesne parametre, temperaturu, tlak i vrijeme, utječe na učinkovitost ekstrakcije je odabir pogodnog otapala. Prilikom odabira otapala treba voditi računa da je ono selektivno, jeftino, sigurno, da nije zapaljivo i toksično te da nema štetan utjecaj na okoliš i zdravlje ljudi (Jerković i Radonić, 2009). Skupine otapala uz pomoću kojih je u ovom diplomskom radu provedena ekstrakcija bojila, kongo crvenila s obojenog pivskog tropa su sljedeće: polarna (protična i aprotična), nepolarna i eutektička

otapala. Polarna protična otapala su otapala koja imaju sposobnost stvaranja vodikovih veza, jer sadrže O-H i N-H vezu, mogu solvatirati i anione i katione, a njezini najvažniji predstavnici su voda i alkoholi. Za razliku od njih polarna aprotična otapala ne sadrže O-H i N-H vezu, ne stvaraju vodikove veze, ali posjeduju dipol-dipol interakcije. Mogu solvatirati samo katione, a najčešći primjeri su aceton, acetonitril, tetrahidrofur, dimetilsulfoksid, dimetilformamid (Smith, 2010).

2.3.1. Eutektička otapala

Organska otapala za koja je karakteristična toksičnost te visoka hlapivost koja uzrokuje otpuštanje štetnih hlapivih organskih komponenti u atmosferu potaknula je razvoj zelene kemije te se aktivno radi na traženju novih ekološki prihvatljivih otapala. Kao jedna od alternativa u zadnjih nekoliko desetljeća, pažnju su privukla eutektička otapala. Eutektička otapala su definirana kao smjesa dvaju ili više komponenti koje mogu biti u tekućem ili krutom stanju, koje nakon sinteze tvore tekućinu pri sobnoj temperaturi s nižom točkom tališta od svake pojedine komponente (Paiva, 2014). Iako su brojne sinteze eutektičkih otapala moguće, trenutni primjeri se mogu podijeliti u tri skupine. Prvu skupinu čini smjesa soli i donora vodikove veze, čiji je primjer kolin klorid i urea, koja je ujedno korištena prilikom izrade ovog diplomskog rada. Zatim slijedi druga skupina koju čini smjesa soli s metalnom soli, čiji je primjer smjesa kolin klorida i cinkovog klorida. Naposljetku, kombinacija ugljikohidrata, uree i amonijeve soli u različitim omjerima čini treću skupinu eutektičkih otapala (Handy, 2015). Niska cijena i nizak tlak para komponenti eutektičkog otapala, jednostavna priprema, biorazgradivost, netoksičnost samo su neke od pozitivnih karakteristika eutektičkih otapala. Njihov nedostatak predstavljaju velika gustoća i viskoznost (Alonso i sur., 2016; Maugeri, 2014).

3. EKSPERIMENTALNI DIO

3.1. ZADATAK RADA

Cilj ovog diplomskog rada bio je istražiti mogućnost i učinkovitost ekstrakcije sintetskog bojila, kongo crvenila s uzoraka obojenog lignoceluloznog materijala, pivskog tropa. Ekstrakcija bojila provedena je uz pomoć individualnih otapala (polarnih protičnih, polarnih aprotičnih i nepolarnih), sustava višekomponentnih otapala (dvokomponentnih i trokomponentnih) te uz pomoć eutektičkih otapala čija je primjena u ekstrakciji sintetskih bojila neistražena.

3.2. MATERIJALI

3.2.1. Bojilo

U ovom istraživanju kao adsorbat korišteno je bojilo, kongo crvenilo (Kemika d.d., Zagreb, Hrvatska). Kao adsorbens korišten je pivski trop koji je dobiven iz Osječke pivovare d.o.o. Pivski trop je prije korištenja ispiran vrućom destiliranom vodom do neutralnog pH, sušen u sušioniku tijekom 24 sata pri 60°C te samljeven na laboratorijskom mlinu (MF 10 basic, IKA Labortechnik, Njemačka) s otvorom očica 1 mm.

3.2.2. Kemikalije

- Kongo crvenilo (Kemika d.d., Hrvatska)
- Polarna protična otapala: voda, etanol, metanol, amilni alkohol (Sigma Aldrich, Amerika)
- Polarna aprotična otapala: etil – acetat (EtOAc), aceton, tetrahidrofuran (THF), dimetilformamid (DMF), acetonitril (ACN), dimetilsulfoksid (DMSO) (Sigma Aldrich, Amerika)
- Nepolarna otapala: diklormetan (DCM), benzen, kloroform, ksilen, toluen (Sigma Aldrich, Amerika)
- Kolin klorid (ChCl) (Sigma Aldrich, Amerika)
- Glicerol (Sigma Aldrich, Amerika)
- Pepton (Biolife, Italija)

- Mesni ekstrakt (Biolife, Italija)
- Urea (Biolife, Italija)
- K_2HPO_4 (Kemika d.d., Hrvatska)
- NaCl (Kemika d.d., Hrvatska)
- $CaCl_2 \times 2H_2O$ (Kemika d.d., Hrvatska)
- $MgSO_4 \times 7H_2O$ (Kemika d.d., Hrvatska)

3.2.3. Aparatura i pribor

Tehnička vaga (RADWAG, Tehnica unitronik, tip: WPS 1200, Njemačka)

Analitička vaga (AW 220 M, Shimadzu, Japan)

Laboratorijski mlin (MF 10 basic, IKA Labor Technik, Njemačka)

Termostatska tresilica (SW22, Julabo, Njemačka)

Spektrofotometar (Specor 200, Analytic Jena, Njemačka)

Magnetska termostatska miješalica (IKA, Njemačka)

Ultrazvučna kupelj (BANDELIN, Sonorex digitec, Njemačka)

Centrifuga (TEHTNICA, Centric 150, Njemačka)

Sušionik

3.3. METODE

3.3.1. Priprema obojenog pivskog tropa

Kako bi se simulirao uzorak obojenog pivskog tropa zaostao nakon adsorpcije bojila iz obojene otpadne vode, pripravljena je sintetska otpadna voda sljedećeg sastava (prema OECD 303 protokolu): pepton 0,32 g/L, mesni ekstrakt 0,22 g/L, urea 0,06 g/L, K_2HPO_4 0,056 g/L, NaCl 0,014 g/L, $CaCl_2 \times 2H_2O$ 0,008 g/L i $MgSO_4 \times 7H_2O$ 0,004 g/L. U laboratorijske staklenke odvagano je 50 g pivskog tropa te je dodano 150 mL prethodno pripravljene sintetske otpadne vode te bojilo u količini potrebnoj da se osigura 5 odnosno 10 mg bojila po 1 g pivskog tropa. Ovako pripremljen obojeni pivski trop nakon sušenja tijekom 24 sata pri 50°C korišten je u ekstrakcijskim eksperimentima.

3.3.2. Ekstrakcija bojila s obojenog pivskog tropa uz pomoć monokomponentnih otapala

Postupak ekstrakcije bojila s obojenog pivskog tropa pomoću individualnog otapala proveden je prema Robinson i sur. (2002), uz djelomičnu modifikaciju, na sljedeći način: u Erlenmayerove tikvice volumena 50 mL, dodano je 1 g obojenog pivskog tropa i 20 mL otapala te izmiješano u termostatiranoj tresilici tijekom određenog vremena (15, 30, 45, 60, 1440 min). Sadržaj tikvice je potom profiltriran te obojeno otapalo preneseno u kivete. Postotak ekstrahiranog bojila (kongo crvenila) određen je spektrofotometrijski pri valnoj duljini, $\lambda = 497$ nm. Za ekstrakciju su korištena sljedeća otapala: polarna protična (voda, etanol, metanol, amilni alkohol), polarna aprotična (etil - acetat, aceton, THF, DMF, ACN, DMSO) i nepolarna otapala (DCM, benzen, kloroform, ksilen, toluen).

3.3.3. Ekstrakcija bojila s obojenog pivskog tropa uz pomoć višekomponentnih otapala

Ovaj postupak je također uz određene modifikacije proveden prema Robinson i sur. (2002). U Erlenmayerove tikvice od 25 mL dodano je 0,5 g osušenog, obojenog pivskog tropa i 5 mL višekomponentnog otapala (dvokomponentno i trokomponentno) te miješano u termostatiranoj tresilici tijekom 12h. Nakon toga, provedena je filtracija otapala s ekstrahiranim bojilom. Otapalo je potom upareno na rotacijskom uparivaču (rotavaporu). Tikvica je potom nadopunjena vodom do 5 mL te je postotak uklonjenog bojila određen spektrofotometrijski pri valnoj duljini, $\lambda = 497$ nm. Korišteni su sljedeći višekomponentni sustavi otapala: dvokomponentni, metanol : voda = 1 : 1, te trokomponentni sustavi: metanol : ACN : voda = 1 : 1 : 1, metanol : DMF : voda = 1 : 1 : 1 i metanol : kloroform : voda = 1 : 1 : 1.

3.3.4. Ekstrakcija boje obojenog pivskog tropa uz pomoć eutektičkih otapala

Kako bi se izvela ekstrakcija kongo crvenila bilo je potrebno pripremiti navedena eutektička otapala: kolin klorid : urea = 1 : 2, kolin klorid : glicerol = 1 : 2, kolin klorid : glicerol = 1 : 3, kolin klorid : glicerol = 1 : 4.

Priprava eutektičkih otapala

Eutektična su otapala pripravljena prema prethodno opisanoj proceduri (Abdullah & Kadhom, 2016). Eutektička otapala koja su korištena u ovom istraživanju su smjese sljedećih otapala: kolin klorid : urea = 1 : 2, kolin klorid : glicerol = 1 : 2, kolin klorid : glicerol = 1 : 3, kolin klorid : glicerol = 1 : 4.

Smjesa kolin klorida i glicerola u molarnim omjerima 1 : 2, 1 : 3 i 1 : 4, pripravljena je tako što je glicerol grijan pri 80 °C, zatim je dodan kolin klorid. Nadalje, smjesa kolin klorida i uree je zagrijana na temperaturu od 80 °C i miješana na magnetskoj miješalici sve dok nije nastala homogena, stabilna bezbojna tekućina. Otapalo je potom sušeno pri 80 °C kako bi se uklonio mogući višak vlage.

Postupak ekstrakcije bojilasa obojenog pivskog tropa uz pomoć eutektičkih otapala proveden je prema Zhu i sur. (2017), uz određene modifikacije na sljedeći način: 0,01 g obojenog pivskog tropa pomiješano je s 3 mL različitih eutektičkih otapala (kolin klorid:urea=1:2, kolin klorid:glicerol=1:2, kolin klorid:glicerol=1:3, kolin klorid:glicerol=1:4) te ostavljeno u ultrazvučnoj kupelji pri 50 W, na 80°C 12 sati, (**slika 4.**) s ciljem poboljšanja učinkovitosti ekstrakcije. Dobivene su otopine centrifugirane pri 12 000 rpm u trajanju od 5 minuta, a supernatant je analiziran spektrofotometrijski.



Slika 4 Ekstrakcija eutektičkim otapalima u ultrazvučnoj kupelji

4. REZULTATI I RASPRAVA

4.1. ISTRAŽIVANJE MOGUĆNOSTI EKSTRAKCIJE KONGO CRVENILA MONOKOMPONENTNIM OTAPALIMA

4.1.1. Ekstrakcijapolaranim protičnim otapalima

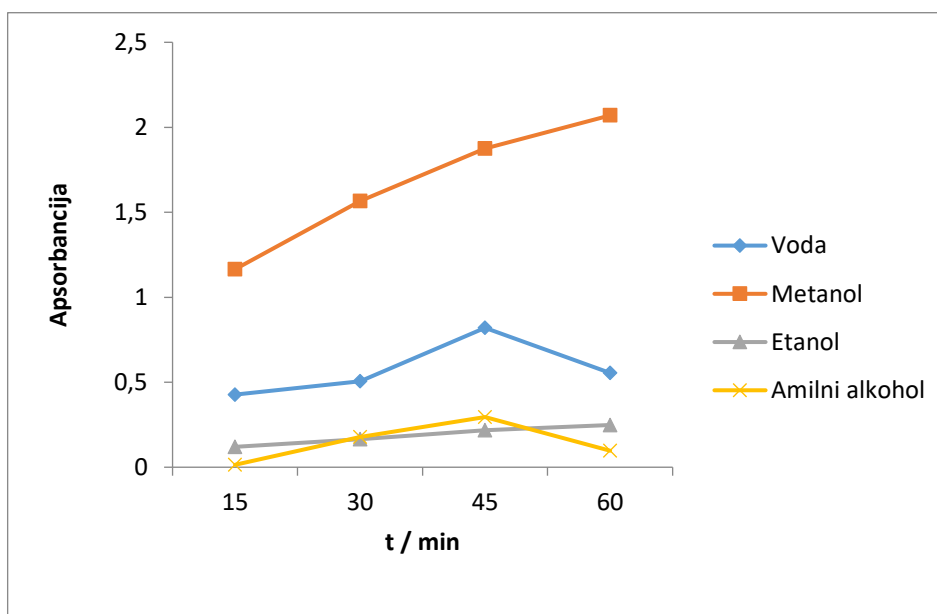
U ovom radu je ispitana sposobnost ekstrakcije sintetskog bojila kongo crvenila s obojenog pivskog tropa pomoću različitih otapala. Kako bi se mogla izvesti ekstrakcija kongo crvenila pripremljeni su uzorci obojenog pivskog tropa, koji su simulirali obojeni trop zaostao nakon procesa uklanjanja kongo crvenila iz sintetske otpadne vode adsorpcijom, pri čemu je količina adsorbiranog bojila iznosila $10 \text{ mg}_{\text{bojila}} / \text{g}_{\text{trope}}$ (uzorak 1) i $5 \text{ mg}_{\text{bojila}} / \text{g}_{\text{trope}}$ (uzorak 2)

Tablica 1. prikazuje postotak ekstrahiranog bojila, kongo crvenila s obojenog pivskog tropa ekstrakcijom s različitim polaranim protičnim otapalima. Iz podataka je vidljivo kako metanol pokazuje najveći postotak ekstrahiranog bojila u iznosu od 96,7 % za uzorak 1 i 97 % za uzorak 2. Nadalje, dobru učinkovitost ekstrakcije kongo crvenila pokazao je i etanol za uzorak 1 (88,86 %), kao i uzorak 2 (73,20 %). Za razliku od primarnih alkohola niže molekularne mase (metanola i etanola), amilni alkohol pokazuje vrlo malu učinkovitost ekstrakcije kongo crvenila s obojenog pivskog tropa, svega 1,4 % što se povezuje s posjedovanjem dužeg razgranatog hidrofobnog lanca u molekuli. Iz podataka je također vidljivo kako je uspješnija ekstrakcija bojila bila većinom pri nižoj koncentraciji adsorbiranog bojila (voda, metanol).

Tablica 1 Postotak ekstrahiranog bojila kongo crvenila s obojenog pivskog tropa ekstrakcijom različitim polarnim protičnim otapalima

Polarna protična otapala	% ekstrahiranog Kongo crvenila	
	Uzorak 1	Uzorak 2
	10 mg _{bojila} / g _{tropa}	5 mg _{bojila} / g _{tropa}
Voda	5,3	18,5
Etanol	88,7	73,2
Metanol	96,7	97,0
Amilni alkohol	-	1,4

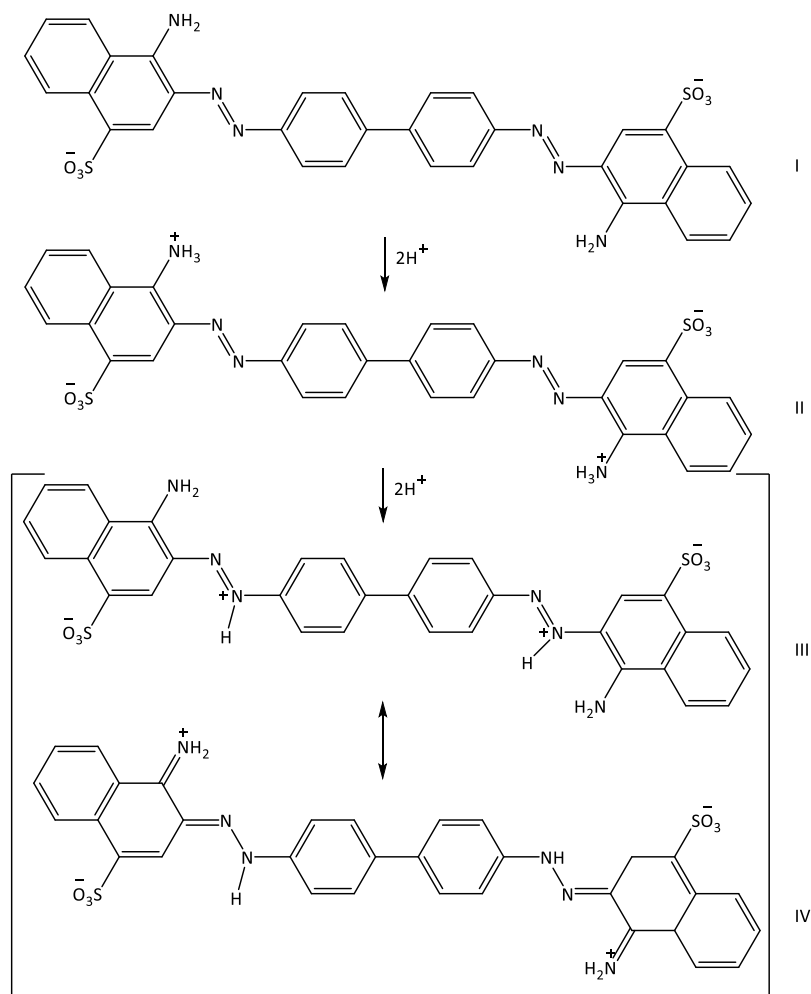
Iz rezultata prikazanih na **slici 5** je vidljivo kako se učinak ekstrakcije kod alkohola (metanol, etanol) linearno povećava s vremenom. Učinkovitost ekstrakcije bojila s uzorka obojenog pivskog tropa pomoću vode i amilnog alkohola je maksimalna oko 45 minute, a nakon toga se učinak ekstrakcije smanjuje.



Slika 5 Promjena apsorbancije u vremenu pri $\lambda = 497$ nm ekstrakcijom polarnim protičnim otapalima

Utvrđeno je kako porast količine adsorbiranog bojila smanjuje učinkovitost njegovog uklanjanja s obojenog pivskog tropa što je objašnjeno zasićenjem adsorpcijske površine (Jaikumar i sur., 2009).

Pandit i Basu (2004) su istražili uklanjanje različitih ionskih bojila (eozin žutila, metilenskog modrila, malahitnog zelenila, metil oranža, oranža G) iz vodene faze u prisutnosti kationskih i anionskih tenzida (natrijevog dodecilbenzensulfonata, natrijevog bis(2-etilheksil)sulfosukcinata, heksadeciltrimetilamonijevoga bromida i cetilpiridinijevogaklorida) u različitim otapalima (amilni alkohol, benzilni alkohol, metil – benzoat i izooktan). Istraživanje je pokazalo veći učinak amilnog alkohola u ekstrakciji sintetskih bojila od benzilnog alkohola i metil – benzoata. Karakterizaciju i modeliranje biosorpcije kiselih sintetskih bojila istraživali su Jaikumar i sur. (2009). Oni su utvrdili kako je pH važan parametar za biosorpciju kiselih sintetskih bojila te je utvrđeno kako je maksimalna adsorpcija postignuta pri pH 2. Rezultat objašnjavaju prisustvom elektrostatskih interakcija između pozitivno nabijene površine lignoceluloznog materijala (pivskog tropa) i anionskog bojila. Autori navode kako SO_3^- skupine u bojilu ima važnu ulogu u adsorpcijskom procesu. Kisela bojila su često nazvana i anionska bojila zbog negativnog naboja na kromofornoj skupini. Kako se pH vrijednost povećava, povećava se broj negativno nabijenih skupina na površini biosorbenta, dok se broj pozitivno nabijenih skupina smanjuje. Negativno nabijene skupine na površini sorbenta nisu povoljne za adsorpciju bojila zbog prisutnosti negativno nabijenih skupina anionskog bojila. Zbog toga je proces uklanjanja bojila učinkovitiji u kiselom mediju, a ne u neutralnom ili lužnatom mediju. Gharehbaghi i Shemirani su istražili utjecaj pH vrijednosti na učinkovitost ekstrakcije budući da pH vrijednost utječe na stupanj ionizacije molekule bojila. U vodenoj otopini sulfonska skupina kongo crvenila može disociirati do njenog anionskog oblika. Protoniranje kongo crvenila može nastupiti na dva moguća mjesta: na amino dušiku (struktura II, **slika 6**) i diazo dušiku (struktura III, **slika 6**). Strukture III i IV predstavljaju rezonantne strukture (**Slika 6**) (Yaneva i Georgieva, 2012).



Slika 6 Mehanizam protoniranja kongo crvenila u vodenom mediju (Yaneva i Georgieva, 2012)

4.1.2. Ekstrakcija polarnim aprotičnim otapalima

Polarna aprotična otapala korištena u ovom istraživanju pokazuju da se ne mogu primijeniti učinkovito za ekstrakciju bojila, kongo crvenila što je vidljivo iz priložene **tablice 2**.

Tablica 2 Postotak ekstrahiranog bojila kongo crvenila s obojenog pivskog tropa ekstrakcijom s različitim polarnim aprotičnim otapalima

Polarna aprotična otapala	Uzorak 2 (5 mg _{bojila} / g _{tropa}) % ekstrahiranog kongo crvenila
EtOAc	1,2
Aceton	3,2
THF	0,3
DMF	8,6
ACN	12
DMSO	11,2

Tablica 2 pokazuje postotak ekstrahiranog bojila, kongo crvenila s različitim polarnim aprotičnim otapalima. Od navedenih polarnih aprotičnih otapala najbolju učinkovitost ekstrakcije bojilaje pokazao acetonitril (12 %). Nešto manju učinkovitost imaju DMSO u iznosu od 11,2 % te DMF u iznosu od 8,6 %. Ostala polarna aprotična otapala, EtOAc(1,2 %), aceton (3.2 %) i THF (0.3 %) imaju gotovo zanemarivu sposobnost ekstrakcije kongo crvenila s obojenog pivskog tropa.

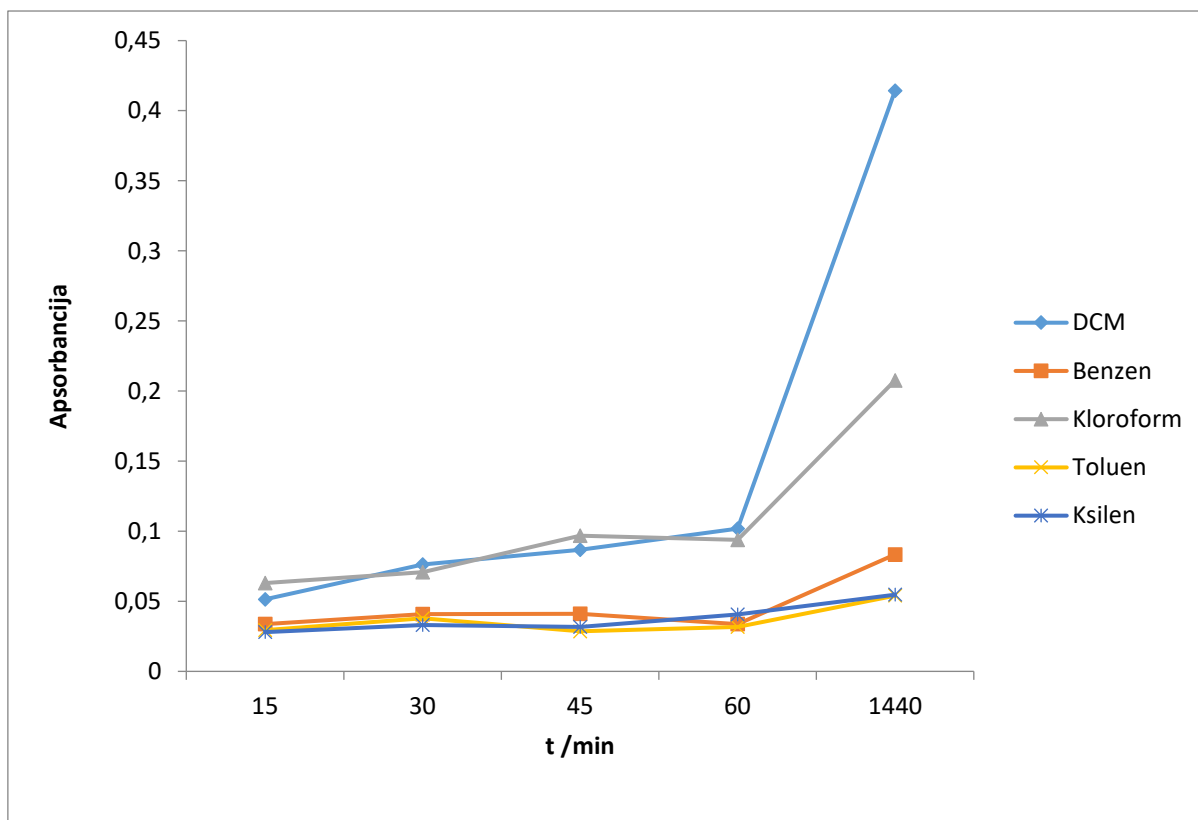
4.1.3. Ekstrakcijanepolarnim otapalima

Ekstrakcija bojila kongo crvenila pomoću različitih nepolarnih otapala s obojenog pivskog tropa nije bila učinkovita. Najveću učinkovitost ekstrakcije bojila pokazao je DCM i to svega 3 %.Možemo pretpostaviti kako je razlog tomu sama struktura molekule, jerdolazi u obliku dinatrijeve soli benzidindiazo-bis-1-naftilamin-4-sulfonske kiseline, što uzrokuje veću topljivost u polarnijim otapalima.

Tablica 3 Postotak ekstrahiranog bojila kongo crvenila s obojenog pivskog tropa dobivenog ekstrakcijom s različitim nepolarnim otapalima.

Nepolarna otapala	Uzorak 2 (5 mg _{bojila} / g _{tropa})
	% ekstrahiranog kongo crvenila
DCM	3,0
Benzen	0,6
Kloroform	1,5
Ksilen	0,6
Toluen	0,3

U drugim istraživanjima su korištena nepolarna organska otapala za ekstrakciju sintetskih bojila, ali uz prisutnost kationskih tenzida poput heksadeciltrimetiloamonijevoga bromida. Tako su Lee i sur. za ekstrakciju koristili kerozin, dok su Pandit i Basu koristili izooktan. Diklormetan je korišten kao ekstraktant za ekstrakciju azo bojila pomoću β -ciklodekstrina (Yilmaz i sur., 2007).



Slika 7 Promjena apsorbancije pri $\lambda = 497$ nm u vremenu, t za različita nepolarna otapala

Na **slici 7** je vidljivo kako pri ekstrakciji kongo crvenila nepolarnim otapalima postoji karakterističan porast apsorpcije u vremenu. Iz grafa je vidljivo kako DCM i kloroform imaju najvišu sposobnost uklanjanja kongo crvenila s obojenog pivskog tropa za razliku od ostalih nepolarnih otapala koja su tek nakon dužeg vremena ekstrakcije pokazali vrlo nisku sposobnost desorpcije bojila.

4.2. EKSTRAKCIJA KONGO CRVENILA MULTIKOMPONENTNIM OTAPALIMA

Na osnovu istraživanja provedenih s polarnim protičnim, polarnim aprotičnim i nepolarnim otapalima, dizajnirani susustavi otapala koja su pokazala najveći stupanj učinkovitosti ekstrakcije bojila. Od istraženih multikomponentnih otapala istražen je jedan dvokomponentni sustav, metanol : voda = 1 : 1, a preostala tri su sustavi trokomponentnih otapala (metanol : ACN : voda = 1 : 1 : 1, metanol : DMF : voda = 1 : 1 : 1, metanol : kloroform : voda = 1 : 1 : 1).

Tablica 4 Postotak ekstrahiranog bojila kongo crvenila s obojenog pivskog tropa ekstrakcijom sa sustavom višekomponentnih otapala

Višekomponentna otapala	Uzorak 2 (5 mg_{bojila} / g_{tropa}) % ekstrahiranog kongo crvenila
Metanol : Voda = 1 : 1	85
Metanol : ACN : Voda = 1 : 1 : 1	92,4
Metanol : DMF : Voda = 1 : 1 : 1	66
Metanol : Kloroform : Voda = 1 : 1 : 1	55

Tablica 4. pokazuje postotak uklonjenog bojila, kongo crvenila ekstrakcijom sa sustavom višekomponentnih otapala. Rezultati dobiveni ekstrakcijom pomoću multikomponentnih otapala pokazali su izvrsnu učinkovitost ekstrakcije. Najveću učinkovitost ekstrakcije kongo crvenila s obojenog pivskog tropa pokazao je trokomponentni sustav otapala metanol: acetonitril : voda = 1 : 1 : 1 (92,4 %).

Robinson i sur. (2002) su ispitali mogućnost primjene multikomponentnih otapala za ekstrakciju sintetskih organskih bojila (Remazol crvenila i crnila, Cibacron modrila, crvenila i

žutila). Najučinkovitiji za ekstrakciju se pokazao sustav metanol : kloroform : voda = 1 : 1 : 1 u kojemu je postotak uklonjenog bojila iznosio 93 %.

4.3. EKSTRAKCIJA KONGO CRVENILA EUTEKTIČKIM OTAPALIMA

Rezultati dobiveni ekstrakcijom sintetskog bojila kongo crvenila uz pomoć eutektičkih otapala su pokazali kako na učinkovitost ekstrakcije utječe odabir metode ekstrakcije te odabir tipa eutektičkog otapala.

Tablica 5 Postotak ekstrahiranog bojila kongo crvenila s obojenog pivskog tropa dobivenog ekstrakcijom s eutektičkim otapalima

Eutektička otapala	Uzorak 2 (5 mg _{bojila} / g _{tropa}) % ekstrahiranog kongo crvenila
Kolin klorid : urea = 1 : 2	19
Kolin klorid : glicerol = 1 : 2	53
Kolin klorid : glicerol = 1 : 3	3,3
Kolin klorid : glicerol = 1 : 4	0,8

U ovom je istraživanju za ekstrakciju kongo crvenila s obojenog pivskog tropa, također korišten i niz eutektičkih otapala, dobivenih miješanjem kolin klorida i donora vodikove veze, uree i glicerola u različitim omjerima. Na osnovu podataka prikazanih u **tablici 5**, najbolju učinkovitost ekstrakcije u iznosu od 53 % je pokazalo eutektičko otapalo, kolin klorid : glicerol = 1 : 2, a najmanju u iznosu od 0,8 % eutektično otapalo kolin klorid : glicerol = 1 : 4. Ispitan je utjecaj primjene eutektičkog otapala, kolin klorid / donor vodikove veze u različitim molarnim omjerima na učinkovitost ekstrakcije boje s obojenog pivskog tropa. Taj utjecaj je procijenjen na eutektičkom otapalu, kolin klorid i glicerol u omjerima 1 : 2, 1 : 3 i 1 : 4. Iz podataka je vidljivo da se povećanjem omjera, smanjuje postotak uklonjenog bojila ekstrakcijom s obojenog pivskog tropa.

Ekstrakcija sintetskih bojila eutektičnim otapalima je gotovo neistraženo područje. Tek nekoliko radova je ispitalo mogućnost primjene eutektičkih otapala u ekstrakciji bojila. Zhu i sur. (2017) su primijenili eutektička otapala za ekstrakciju ilegalnih sintetskih bojila iz začinske

čili paprike pri čemu su nakon ekstrakcije identificirani krizoidin G, astrazon orange G i astrazon orange R (Zhu i sur., 2017). Ravandi i Fath'i su također rabili mikroekstrakciju pomoću eutektičkih otapala u izolaciji sintetskih bojila Sunset Yellow (SY) i Brilliant Blue FCF (BB) u prehrambenom proizvodima (sladoledu, voćnim žele bonbonima, voćnim pastama i nekim slatkišima). Kao eutektična otapala korišteni su metiltrioktil amonijev klorid kao akceptor vodikove veze te oleinska kiselina, dekanska kiselina i ibuprofen kao donori vodikove veze (Ravandi i Fath'i, 2018).

5. ZAKLJUČCI

Na osnovi rezultata istraživanja provedenih u ovom radu, mogu se izvesti sljedeći zaključci:

- od svih ispitanih skupina organskih otapala, polarna protična otapala su pokazala najveći učinak ekstrakcije kongo crvenila s uzoraka obojenog pivskog tropa
- iz skupine polarnih protičnih otapala najveći učinak ekstrakcije je pokazao metanol
- utvrđeno je kako polarna aprotična i nepolarna otapala nisu djelotvorna u uklanjanju kongo crvenila s obojenog pivskog tropa
- pri ekstrakciji multikomponentnim otapalima najveći učinak ekstrakcije pokazala je smjesa otapala metanol : ACN : voda = 1 : 1 : 1
- rezultati ekstrakcije kongo crvenila s obojenog pivskog tropa korištenjem eutektičkih otapala pokazali su kakose neka od ispitivanih eutektičkih otapala mogu koristiti kao "zeleni" alternativa organskim otapalima. Međutim, ona su bila daleko manje učinkovita od polarnih protičnih otapala.

6. LITERATURA

Alam M.S., Khanom R, Rahman M.A.: Removal of Congo Red Dye from Industrial Wastewater by Untreated Sawdust. *American Journal of Environmental Protection* 4: 207-213, 2015.

Alonso D.A., Baeza A., Chinchilla R., Guillena G., Pastor I.M. and Ramon D. J.: Deep Eutectic Solvents: The Organic Reaction Medium of the Century. *European Journal of Organic Chemistry* 47 (14), 2016

Abdullah G, Kadhom M: Studying of two choline chloride's deep eutectic solvents in their aqueous mixtures. *Int. J. Eng. Res. Develop.* 12: 73-80, 2016.

Couto S.R.: Dye removal by immobilised fungi. *Biotechnology Advances* 27: 227-235, 2009.

Chequer F.M.D., Oliveira G.A.R., Ferraz E.R.A., Cardoso J.C., Zanoni M.V.B. and Oliveira D.P.: Textile Dyes: Dyeing Process and Environmental Impact. In *Eco-Friendly Textile Dyeing and Finishing*, Intech Open, 2013.

Gharehbaghi, M. and Shemirani, F.: A Novel Method for Dye Removal: Ionic Liquid-Based Dispersive Liquid-Liquid Extraction (IL-DLLE). *CLEAN-Soil, Air, Water* 40, 290-297, 2012.

Gupta V.K., Suhas: Application Of Low-Cost Adsorbents For Dye Removal- A Review. *Journal Of Environmental Management* 90:2313-42, 2009.

Gudelj I, Hrenović J, Landeka Dragičević T, Delaš F, Šoljan V i Gudelj H: Azo boje, njihov utjecaj na okoliš i potencijal biotehnoške strategije za njihovu biorazgradnju i detoksifikaciju, 2010.

Gudelj I, Hrenović J, Landeka Dragičević T, Delaš F, Šoljan V: Primjena metoda obrade otpadnih voda sa sadržajem sintetskih bojila. *Biodegradation and detoxification of azo dyes* 62: 91-101, 2011.

Gürses A, Açıkıldız M, Güneş K., Gürses M.S.: *Dyes and Pigments*. Springer International Publishing, Švicarska, 2016.

Handy S.T.: Deep Eutectic Solvents in Organic Synthesis. In *Ionic Liquids*, Intech Open, 2015.

Hassaan M.A., Nemr A.E.: Health and Environmental Impacts of Dyes: Mini Review. *American Journal of Environmental Science and Engineering* 1: 64-67, 2017.

Jaikumar V., Kumar K.S., Prakash D.G.: Biosorption of acid dyes using spent brewery grains: Characterization and modeling. *International Journal of Applied Science and Engineering* 2:115-125, 2009.

Jayasinghe C, Imtiaj A, Lee G.W., Im K.H., Hur H, Lee M.W., Yang H.S. and Lee T.S.: Degradation of Three Aromatic Dyes by White Rot Fungi and the Production of Ligninolytic Enzymes. *Mycobiology* 36:114-120, 2008.

Jerković I., Radonić A.: *Praktikum iz organske kemije*. Kemijsko-tehnološki fakultet, Split, 2009.

Kyzas G.Z., Kostoglou M, Lazaridis N.K. and Bikiaris D.N.: Decolorization of Dyeing Wastewater Using Polymeric Absorbents. In *Eco-Friendly Textile Dyeing and Finishing*. Intech Open, 2013.

Křížová H: Natural dyes: their past, present, future and sustainability. In *Recent Developments in Fibrous Material Science*. O.P.S., Kanina, 2015.

Khaniabadi Y.O., Mohammadi M.J., Shegerd M, Sadeghi S, Basiri H: Removal of Congo red dye from aqueous solutions by a low-cost adsorbent: activated carbon prepared from Aloe vera leaves shell. *Environ. health eng. manag.* 4: 29-35, 2017.

Lee D.W. , Hong W.H. and Hwang K.Y.: Removal of an Organic Dye from Water Using a Pre Dispersed Solvent Extraction. *Separation Science and Technology*. 35: 1951-1962, 2007.

Li H.-X., Zhang R.-J., Tang I., Zhang J.-H., Mao Z.-G.: Use of Cassava Residue for the Removal of Congo Red from Aqueous Solution by a Novel Process Incorporating Adsorption and In Vivo Decolorization. *Bioresources*. 9(4), 2014.

- Maugeri Z.: Deep eutectic solvents: properties and biocatalytic applications, *Disertation*, Fakultät für Mathematic, Informatik und Naturwissenschaften, RWTH Aachen University zur Erlangung, 2014.
- OECD (2001), Test No. 303: Simulation Test - Aerobic Sewage Treatment -- A: Activated Sludge Units; B: Biofilms, OECD Guidelines for the Testing of Chemicals, Section 3, OECD Publishing, Paris, <http://dx.doi.org/10.1787/9789264070424-en>
- Pandit P, Basu S: Removal of Organic Dyes from Water by Liquid–Liquid Extraction Using Reverse Micelles. *Journal of Colloid and Interface Science* 245, 208-214, 2002.
- Paiva A.,Craveiro R.,Aroso I. M.,Martins M.,Reis R. L., and Duarte A. R. C.: Natural Deep Eutectic Solvents – Solvents for the 21st century. *ACS Sustainable Chem. Eng.* 2: 1063-1071, 2014.
- Rehman R, Abbas A, Murtaza S, Mahmud T, Uz-Zaman W, Salman M i Shafique U: Comparative Removal of Congo Red Dye from Water by Adsorption on *Grewia asiatica* Leaves, *Raphanus sativus* Peels and Activated Charcoal. *Journal-Chemical Society of Pakistan* 34:112-119, 2012.
- Robinson T., Chandran T., Nigam P.: Studies on desorption of individual textile dyes and a synthetic dye effluent from dye-adsorbed agricultural residues using solvents. *Bioresour. Technol.* 84: 299-301, 2002.
- Ravandi M.G. and Fat’hi M.R.: Green effervescence assisted dispersive liquid–liquid microextraction based on a hydrophobic deep eutectic solvent for determination of Sunset Yellow and Brilliant Blue FCF in food samples. *New J. Chem.* 42: 14901-14908, 2018.
- Siva R: Status of natural dyes and dye-yielding plants in India. *Current Science*, 92: 916-925, 2007.
- Sabnis R. W.: *Handbook of biological dyes and stains-Synthesis and industrial applications*. Wiley, New Jersey, 2010.
- Smith J.G.: *Organic chemistry*, Third Edition, McGraw-Hill, United States, 2010.

Vasdev K: Decolorization of Triphenylmethane Dyes by Six White-Rot Fungi Isolated from Nature. *Journal of Bioremediation and Biodegradation* 2:128, 2011.

Zhu S, Liu D, Zhu X, Su A, Zhang H: Extraction of Illegal Dyes from Red Chili Peppers with Cholinium-Based Deep Eutectic Solvents, *J. Anal. Methods Chem.* (2017) ID 753752. (2017) 6 doi: 10.1155/2017/2753752.

Yilmaz A, Yilmaz M, Bartsch R.A.: Removal of azo dyes from aqueous solutions using calix[4]arene and β -cyclodextrin. *Dyes and Pigments* 74:54-59, 2007.

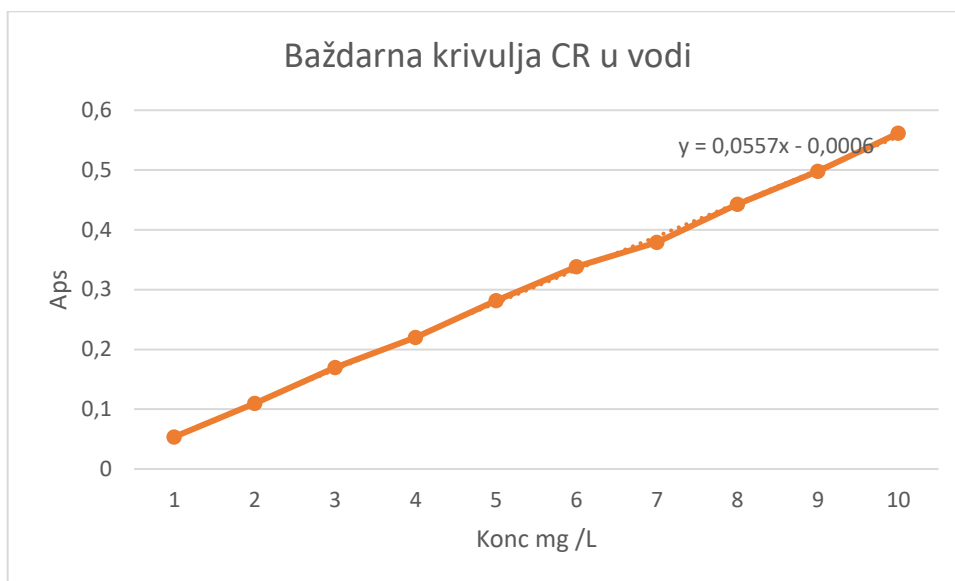
Yaneva Z.L., Georgieva N.V.: Insights into Congo Red Adsorption on Agro-Industrial materials - Spectral, Equilibrium, Kinetic, Thermodynamic, Dynamic and Desorption Studies. A Review, *International Review of Chemical Engineering* 4:127-146, 2012.

Web 1: <https://blog.oleomac.fr/plantes-tinctoriales-grand-retour/>

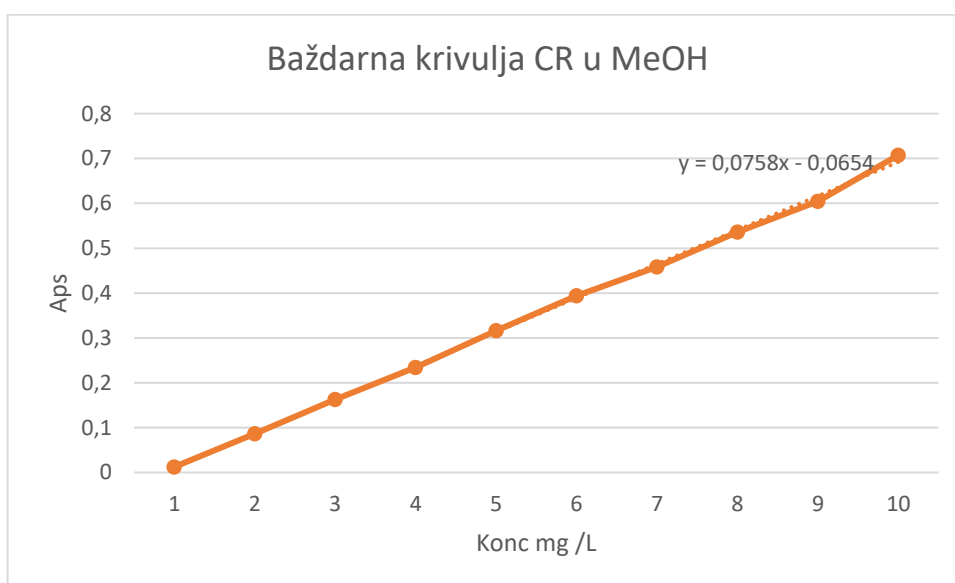
Web 2: <https://www.britannica.com/technology/dye>

Web 3: <https://chemtips.wordpress.com/2013/05/24/discovered-by-mistake-a-practical-synthesis-of-indigo/>

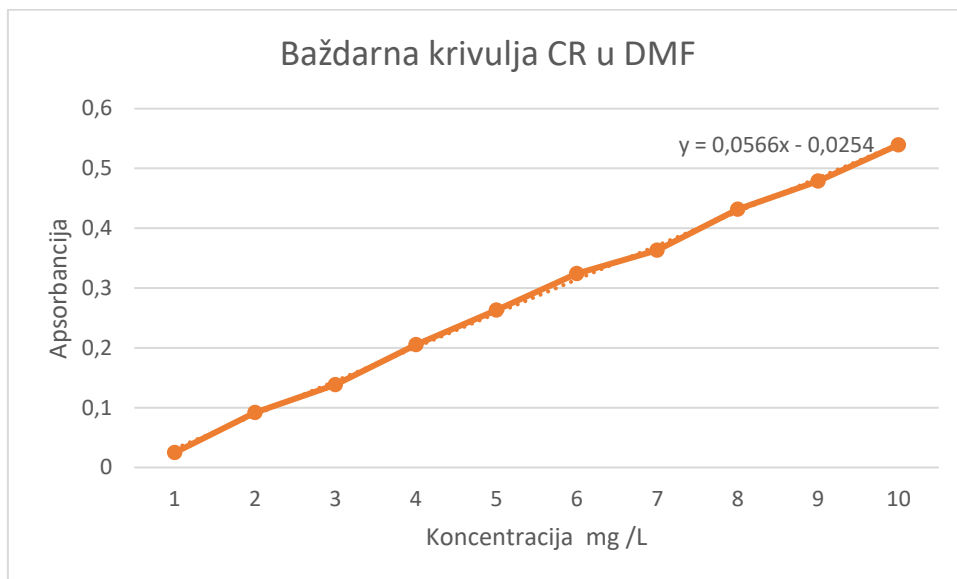
7. PRILOZI



Prilog 1. Baždarna krivulja kongo crvenila u vodi



Prilog 2. Baždarna krivulja kongo crvenila u MeOH



Prilog 3. Baždarna krivulja kongo crvenila u DMF-u