Desorpcija sintetskog bojila metilenskog modrila s obojenog lignoceluloznog adsorbensa upotrebom organskih i eutektičkih otapala

Bunjik, Ivona

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:109:132054

Rights / Prava: In copyright / Zaštićeno autorskim pravom.

Download date / Datum preuzimanja: **2024-03-19**

REPOZITORIJ PTFOS PREHRAMBENO-TEHNOLOŠKI FAKULTET OSIJEK dabar DIGITALNI AKADEMSKI ARHIVI I REPOZITORIJI

Repository / Repozitorij:

Repository of the Faculty of Food Technology Osijek

zir.nsk.hr

SVEUČILIŠTE JOSIPA JURJA STROSSMAYERA U OSIJEKU

dabar DIGITALNI AKADEMSKI ARHIVI I REPOZITORIJI

SVEUČILIŠTE JOSIPA JURJA STROSSMAYERA U OSIJEKU

PREHRAMBENO-TEHNOLOŠKI FAKULTET OSIJEK

Ivona Bunjik

Desorpcija sintetskog bojila metilenskog modrila s obojenog lignoceluloznog adsorbensa 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 Prehrambeno inženjerstvo

Znanstveno područje:	Biotehničke znanosti
Znanstveno polje:	Biotehnologija
Nastavni predmet:	Procesi obradbe otpadnih voda
Tema rada	je prihvaćena na VIII redovitoj sjednici Fakultetskog vijeća Prehrambenotehnološkog 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: Desorpcija sintetskog bojila metilenskog modrila s obojenog lignoceluloznog adsorbensa upotrebom organskih i eutektičkih otapala

Ivona Bunjik

Sažetak:

Mogućnost uklanjanja sintetskih bojila iz obojenih otpadnih voda adsorpcijom na jeftine adsorbense, poput otpadnih lignoceluloznih materijala, intenzivno se istražuje. Obojeni lignocelulozni materijal zaostao nakon procesa uklanjanja bojila potrebno je zbrinuti, pri čemu se prije zbrinjavanja materijal može obraditi na način da se s materijala desorbira bojilo odgovarajućim otapalima ili da se biološki obradi s ciljem razgradnje bojila. Desorpcijom bojila s obojenog materijala, otvara se i mogućnost ponovnog korištenja desorbiranog bojila. Cilj ovog rada bio je provesti desorpciju sintetskog bojila metilenskog modrila s uzoraka obojenog pivskog tropa pomoću različitih organskih otapala: polarnih protičnih, polarnih aprotičnih i nepolarnih otapala, sustava višekomponentnih otapala te eutektičkih otapala. Najveći učinak desorpcije bojila (99%) postignut je primjenom multikomponentnog sustava otapala MeOH:DMF:H2O u omjeru 1 : 1 : 1. Od otapala koja pripadaju skupini polarnih protičnih otapala najbolji učinak desorpcije pokazala je voda. U skupini polarnih aprotičnih otapala najbolji učinak desorpcije (39%) pokazao je DMF, dok su se nepolarna otapala pokazala neučinkovitima u desorpciji metilenskog modrila s obojenog pivskog tropa. Najveći učinak desorpcije (67%) u skupini eutektičih otapala pokazalo je otapalo ChCl : urea = 1 : 2.

Ključne riječi:	sintetska bojila, otpadne vode, metilensko modrilo, desorpcija
Rad sadrži:	38 stranica
	12 slika
	6 tablica
	4 priloga
	24 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, associate prof.
Co-supervisor:	Valentina Bušić, assistant prof.

Thesis title: Desorption of synthetic dye methylene blue from dye-loaded lignocellulosic adsorbent using organic and eutectic solvents

Ivona Bunjik

Summary: (*up to 200 words*)

The adsorptive removal of synthetic dyes from dye-loaded wastewater using low-cost adsorbents, such as waste lignocellulosic materials, has been intensively investigated. The dye-loaded lignocellulosic material remaining after the dye removal process has to be disposed of properly. Before the disposal, the material can be treated either in a way that the dye is desorbed from the material using appropriate solvents or is biologically treated in order to biodegrade the adsorbed dye. Desorption of dye from the dye-loaded material opens the possibility of desorbed dye re-use. The aim of this work was to investigate the desorption of the synthetic dye methylene blue from dye-loaded brewers' spent grains using various organic solvents: polar protic, polar aprotic, nonpolar, multicomponent solvent systems and eutectic solvents. The highest dye desorption efficiency (99%) was achieved using a multicomponent solvent system of MeOH: DMF: H2O in a ratio of 1: 1: 1. From the polar protic solvents group, the highest efficiency of desorption was achieved by water. DMF was the most efficient solvent (39%) out of the polar aprotic solvents group, while the desorption efficiency of non-polar solvents was very low. The highest desorption effect (67%) in the group of eutectic solvents was achieved using the solvent ChCl: urea = 1: 2.

Key words:	synthetic dyes, wastewater, methylene blue, desorption
Thesis contains:	38 pages
	12 figures
	6 tables
	4 supplements
	24 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: 11 October 2018

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

Veliko hvala mojoj mentorici izv. prof. dr. sc. Nataliji Velić, komentorici doc. dr. sc.Valentini Bušić te ostalim djelatnicima Prehrambeno-tehnološkog fakulteta Osijek, koji su pridonijeli mom fakultetskom obrazovanju i izradi ovoga rada.

Hvala svim mojim kolegama koji su mi bili velika podrška i motivacija za uspjeh tijekom studiranja.

Najveća hvala mojim roditeljima, baki i djedu te dečku Josipu bez kojih nikada ne bih postigla ovakav uspjeh!

Sadržaj

1.UVOD 1
2. TEORIJSKI DIO 3
2.1. BOJILA 4
2.1.1. Podjela bojila 4
2.1.2. Metilensko modrilo 6
2.1.3. Utjecaj bojila na ljudsko zdravlje i okoliš 6
2.2.METODE UKLANJANJA BOJILA IZ OTPADNE VODE 7
2.3. DESORPCIJA BOJILA S OBOJENOG LIGNOCELULOZNOG MATERIJALA 8
2.3.1. Protična i aprotična organska otapala 8
2.3.2. Eutektička otapala 9
3. EKSPERIMENTALNI DIO 11
3.1. ZADATAK 12
3.2. MATERIJALI 12
3.2.1. Bojilo 12
3.2.2. Kemikalije 12
3.2.3. Lignocelulozni materijal korišten kao adsorbens 13
3.3. APARATURA I PRIBOR 13
3.4. METODE 14
3.4.1. Priprema uzoraka obojenog lignoceluloznog materijala 14
3.4.3. Desorpcija bojila s obojenog pivskog tropa korištenjem jednokomponentnih otapala 14
3.4.4. Desorpcija bojila s obojenog pivskog tropa korištenjem višekomponentnih sustava otapala 15
3.4.5. Desorpcije pomoću eutektičkih otapala 15
4. REZULTATI I RASPRAVA 17
4.1. DESORPCIJA METILENSKOG MODRILA POLARNIM PROTIČNIM OTAPALIMA 18
4.2. DESORPCIJA METILENSKOG MODRILA POLARNIM APROTIČNIM OTAPALIMA 20
4.3. DESORPCIJA METILENSKOG MODRILA NEPOLARNIM OTAPALIMA 22
4.4. DESORPCIJA METILENSKOG MODRILA MULTIKOMPONENTNIM OTAPALIMA 24
4.5. DESORPCIJA METILENSKOG MODRILA EUTEKTIČKIM OTAPALIMA 25
5. ZAKLJUČCI 28
6. LITERATURA 30

1.UVOD

Mnoge industrije poput prehrambene, papirne, farmaceutske, a posebice tekstilne, u procesu proizvodnje koriste sintetska bojila koja mogu predstavljati opasnost za okoliš. Kako se u tehnološkim postupcima navedenih industrija često koristi značajne količine vode, velika je mogućnost onečišćenja prirodnih recipijenata koji prihvaćaju obojene otpadne vode nastale tijekom proizvodnog procesa sintetskim bojilima. Ovo je posebno izraženo ukoliko se obojene otpadne vode u recipijent ispuštaju nedovoljno pročišćene ili u potpunosti nepročišćene. Obrada obojenih otpadnih voda konvencionalnim metodama relativno je skupa, dugotrajna, a često i nedovoljno učinkovita. Konvencionalne metode za uklanjanje bojila iz otpadne vode mogu biti fizikalno-kemijske (adsorpcija, flokulacija, koagulacija, membranski procesi, različiti oksidacijski procesi, uključujući i napredne oksidacijske procese) i biološke (obrada obojene otpadne vode različitim mikrobnim vrstama). U budućnosti se može očekivati raširenija primjena kombiniranih tehnika, fizikalno-kemijskih metoda i mikrobiološke razgradnje kako bi se poboljšala učinkovitost obrade otpadnih voda (Forgacsi i sur., 2001). Trenutno je najčešća metoda odabira za uklanjanje sintetskih bojila iz otpadnih voda adsorpcija. Kako bi se skupi konvencionalni adsorbensi zamijenili jeftinijima, u posljednje vrijeme se sve više istražuju otpadni lignocelulozni materijali kao adsorbensi. Nakon završenog procesa adsorpcije zaostaje obojeni lignocelulozni materijal. Desorpcijom bojila s obojenog materijala otvara se mogućnost ponovnog korištenja desoriranog bojila.

U ovom je radu istražena mogućnost desorpcije metilenskog modrila s obojenog pivskog tropa korištenjem različitih vrsta otapala: polarnim protičnim, polarnim aprotičnim, nepolarnim te njihovim kombinacijama. Također je istražena mogućnost desorpcije pomoću eutektičkih otapala na bazi kolin kolorida, koji zbog svojih kemijskih i fizikalnih karakteristika pripadaju tzv. „zelenim otapalima“.

2. TEORIJSKI DIO

2.1. BOJILA

Bojilima se nazivaju tvari koje imaju sposobnost bojenja različitih materijala (drvo, tekstil, koža, polimerni materijali i sl.). Za razliku od boja i lakova, koji se u tankom sloju nanose na površinu materijala, bojila ulaze u materijal, tvore s njim kemijsku vezu, vežu se fizikalno (privlačnim silama) ili unutar materijala tvore netopljive spojeve. (web 1). Njihova je primjena bila poznata prije više tisuća godina (indigo u Egiptu, Kini i Indiji, purpur na Kreti). Prirodna bojila bila su tijekom mnogih stoljeća glavna bojila za bojenje tekstila, a tek u drugoj polovici devetnaestog stoljeća razvijaju se sintetska bojila (web 1).

Bojila su tvari koje su, osim svojstva da se povežu s materijalom i uđu u njegov sastav, karakteristične i po svojoj kemijskoj strukturi. Naime, bojila imaju nezasićene skupine (azo-, nitro-, karbonilna i sl.) koje se nazivaju još i „kromofori“.

2.1.1. Podjela bojila

Osnovna podjela bojila je na prirodna i sintetska bojila. Prirodna bojila su ona koja se mogu dobiti iz prirodnih izvora (biljaka, životinja i sl.) dok su sintetska dobivena industrijskim sintezama te su danas našla vrlo široku primjenu zbog svoje izuzetne postojanosti i niže cijene u odnosu na prirodna. U tablici 1. prikazane su različite podjele bojila.

Tablica 1. Podjela bojila (web 2)

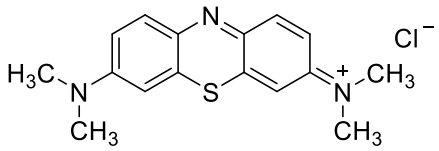
PRIRODNA BOJILA	
Bojila biljnog podrijetla	**Bojila animalnog podrijetla**
• Indigo • Alizarin • Bpja modrog drveta	• Purpur • Košenila • Lac-dye

SINTETSKA BOJILA		
Prema supstratu koji se boja	**Prema svojstvima**	**Prema kemijskoj konstituciji**
a) Bojila za tekstil • za vegetabilna vlakna • za animalna vlakna • za sintetska vlakna • za miješana vlakna ili tkanine b) Bojila za kožu c) Bojila za papir d) Bojila za plastične mase e) Bojila za živežne namirnice f) Bojila za premazna sredstva g) Bojila za druge specijalne svrhe	a) Bojila topljiva u vodi • Bazna • Kisela • Kiselo-močilska • Metal-kompleksna • Supstantivna (direktna) • Reaktivna • Leuko-esteri reduktivnih bojila b) Bojila topljiva u alkoholu c) Bojila netopljiva u vodi a) bojila koja se redukcijom mogu prevesti u leuko-spojeve topljive u vodi (reduktivna i sumporna bojila) b) disperzijska bojila bojila topljiva u mastima i uljima pigmentna bojila c)bojeni lakovi d) Bojila koja se grade na tekstilnom materijalu a) naftol-AS-bojila b) acetatna bojila za razvijanje c) oksidacijska bojila d) bojila koja nastaju u diazotipiji e) bojila za višeslojnu fotografiju u bojama	1. Nitrozo bojila 2. Nitro bojila 3. Azo-bojila (mono-azo, di-azo, poli-azo bojila) 4. Stilbenska bojila 5. Difenil-metanska bojila 6. Di- i triaril metanska bojila 7. Ksantenska bojila 8. Akridinska bojila 9. Kinolinska bojila 10. Metinska i polimetinska bojila 11. Tiazolna bojila 12. Azinska bojila 13. Oksazinska bojila 14. Tiazinska bojila 15. Sumporna bojila 16. Antrakinonska bojila 17. Indigoidna bojila 18. Amino-ketonska i hidroksi-ketonska bojila 19. Leuko-esteri reduktivnih bojila 20. Oksidacijska bojila 21. Reaktivna bojila 22. Ftalocijaninska bojila 23. Metalkompleksna bojila

2.1.2. Metilensko modrilo

Metilensko modrilo ubraja se u skupinu baznih bojila. Bazna ili kationska bojila sadrže u molekuli slobodne ili supstituirane amino skupine. Čine najstariju grupu bojila, a odlikuju se jasnim (briljantnim) tonovima, no vrlo su slabe postojanosti. Po primjenskoj klasifikaciji samo se soli baznih bojila ubrajaju u bojila topljiva u vodi. Neka bazna bojila pokazuju biološku aktivnosti i upotrebljavaju se u medicini kao antiseptici. Kemijske skupine ovih bojila jesu: diazahemicijaninska, hemicijaninska, cijaninska, triarilmetinska, tiazinska, oksazinska i akridinska. Slobodne baze topljive su u organskim otapalima, a djelomično u uljima, mastima i voskovima. U ovom obliku bazna bojila se koriste za bojenje lakova, plastičnih masa, voskova, te kao tiskarske boje (Papić S., 2014).

Puni naziv metilenskog modrila jest 3,7-bis(dimetilamino)-fenotiazin-5-ijev klorid ili tetrametiltionin – klorid (**slika 1.**). Metilensko modrilo je jedno od poznatijih sintetskih bojila koje se koristi u bojanju pamuka, drveta i svile.



Slika 1. Struktura metilenskog modrila

Metilensko modrilo ne pripada skupini opasnih kemikalija, ali može uzrokovati neke štetne učinke za ljudsko zdravlje. Akutna izloženost metilenskom modrilu uzrokuje ubrzanje srčanog ritma, povraćanje, šok, cijanozu, žuticu, kvadriplegiju i nekrozu kod ljudi (Kumar i sur., 2005). Stoga je važno ukloniti ovo bojilo iz otpadnih voda.

2.1.3. Utjecaj bojila na ljudsko zdravlje i okoliš

Ispuštanje neobrađenih obojenih industrijskih efluenata u okoliš znatno utječe na kemijski sastav i svojstva vode prirodnog prijemnika, odnosno vodenog ekosustava u koji se efluent

ispušta (Ejder-Korucu i sur., 2015). Čak i vrlo male količine bojila negativno utječu na floru i faunu prirodnog prijemnika (Kezerle i sur., 2018). Kako su sintetska bojila postojana i otporna na različite utjecaje (svijetlo, mikroorganizmi i sl.), a u isto vrijeme često vrlo štetna za zdravlje čovjeka kao i sam okoliš, potrebno je obojene otpadne vode obraditi odgovarajućim metodama prije ispuštanja u prirodni recipijent. Na taj način moguće je smanjiti ili potpuno isključiti negativan utjecaj bojila.

Najveći potrošač bojila je tekstilna industrija u kojoj tijekom proizvodnog procesa nastaju velike količine obojene otpadne vode, pri čemu se 10-20% od ukupne količine upotrijebljenog bojila gubi tijekom bojenja i završava u otpadnim vodama. Iako je tekstilna industrija među najvećim potrošačima bojila, zapravo su bojila prisutna u velikom broju industrija: papirna, kožarska, farmaceutska, prehrambena, proizvodnja plastike, itd. Zbog svega ovoga važno je razviti što učinkovitije metode za uklanjanje bojila iz otpadnih voda. (Papić,2014).

2.2.METODE UKLANJANJA BOJILA IZ OTPADNE VODE

Metode za obradu otpadnih voda mogu se podijeliti na fizikalno-kemijske i biološke. Iako se biološka obrada otpadnih voda tehnologijom aktivnog mulja koristi jako dugo i uspješno za uklanjanje velikog broja onečišćujućih tvari, uklanjanje sintetskih bojila na konvencionalnim biološkim uređajima za obradu otpadnih voda nije dovoljno učinkovito. Stoga je potrebno primijeniti druge metode obrade. U istraživanja koja su se bavila biološkom obradom obojenih otpadnih voda korištene su različite vrste mikroorganizama (bakterije, gljive), ali su se najučinkovitijima za bioremedijaciju ovakvih otpadnih voda pokazale gljive bijelog truljenja. Ove gljive imaju sposobnost razgradnje lignina, celuloze i hemiceluloze. Enzimi koji su uključeni u razgradnju lignina ujedno su odgovorni i za razgradnju sintetskih bojila.

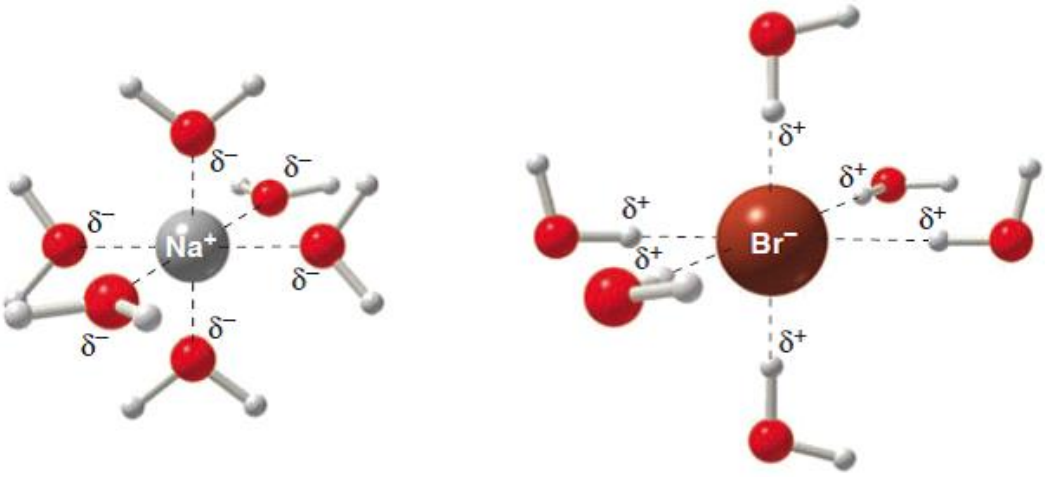
Fizikalno-kemijske metode najčešće podrazumijevaju koagulaciju/flokulaciju, adsorpciju pomoću aktivnog ugljena te kemijsku oksidaciju (Papić S.,2014). Adsorpcija je proces u kojemu se na površinu neke čvrste tvari (adsorbensa) veže određena molekula plina, tekućine ili otopljenih krutina (adsorbat). Adsorpcija se pokazala kao vrlo učinkovita metoda uklanjanja sintetskih bojila iz obojenih otpadnih voda, pri čemu se kao adsorbens najčešće koristi aktivni ugljen ili neki drugi dobro karakteriziran konvencionalni adsorbens. Ipak, visoka cijena

konvencionalnih adsorbensa razlog je zašto su novija istraživanja uklanjanja bojila adsorpcijom usmjerena na pronalaženje alternativnih jeftinijih adorbensa. Tako su različiti lignocelulozni otpadni materijali iz poljoprivredne i prehrambene industrije, poput rižine slame, pivskog tropa, ljusaka voća i povrća,uspješno korišteni kao adsorbensi za uklanjanje sintetskih bojila iz otpadnih voda(Robinson T.,2002). Nakon procesa adsorpcije zaostaje obojeni materijal kojeg je potrebno zbrinuti. Jedan od mogućih načina je biološka obrada obojenog adsorbensa gljivama koje imaju sposobnost razgradnje lignoceluloznog materijala, ali i adsorbiranog bojila. Kako bi se odredilo u kojoj mjeri je došlo do biološke razgradnje bojila, potrebno je provesti desorpciju bojila s materijala na koje je adsorbirano. Nadalje, desorpcijom bojila s obojenog materijala otvara se i mogućnost ponovnog korištenja desorbiranog bojila.

2.3. DESORPCIJA BOJILA S OBOJENOG LIGNOCELULOZNOG MATERIJALA

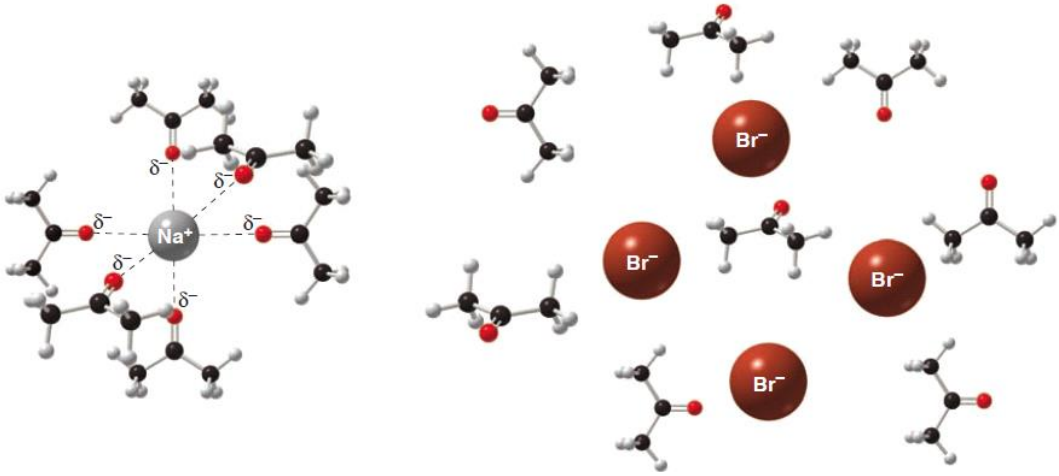
2.3.1. Protična i aprotična organska otapala

Polarna protična otapala mogu stvarati intermolekularne vodikove veze budući da posjeduju O-H ili N-H veze. Najčešća polarna protična otapala su voda i alkoholi (ROH). Polarna protična otapala solvatiraju i anione i katione. Kationi su solvatirani ion – dipol interakcijama, a anioni vodikovim vezama. U molekuli soli NaBr anioni Br^- u H_2O su solvatirani jakim vodikovim vezama, dok je kation Na^+ solvatiran ion - dipol interakcijama (**slika 2.**).



Slika 2. Na^+ solvatiran ion – dipol interakcijama i Br^- solvatiran vodikovim vezama (Smith, 2003.)

Polarna aprotična otapala stvaraju dipol – dipol interakcije iako ne posjeduju O-H i N-H veze, ali ne stvaraju vodikove veze. Polarna aprotična otapala solvatiraju samo katione koji su solvatirani ion – dipol interakcijama. Anioni nisu solvatirani jer ne može doći do stvaranja vodikovih veza. Npr. ukoliko se sol NaBr otopi u acetonu, Na^+ kationi su solvatirani ion – dipol interakcijama s molekulama acetona. Kako polarna aprotična otapala ne stvaraju vodikove veze tako ni aceton neće stvarati vodikove veze s anionom Br^- (**slika 3**).

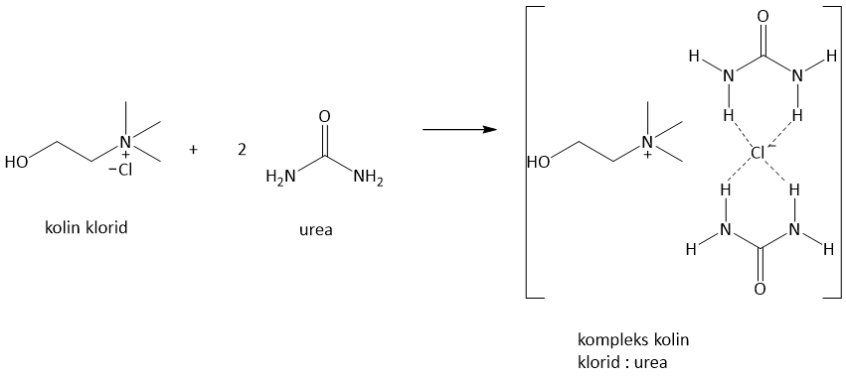


Slika 3. Na^+ solvatiran ion – dipol interakcijama s molekulama acetona i Br^- okružen, ali ne i solvatiran molekulama acetona (Smith, 2003.)

2.3.2. Eutektička otapala

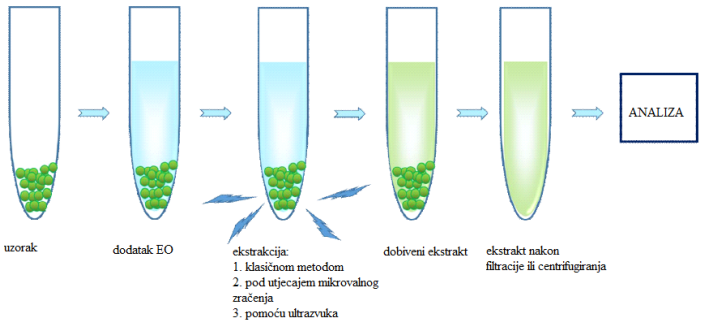
Posljednjih su nekoliko godina globalna ekonomska kriza, rastuće cijene energije i drugih roba te osviještenost ljudi o utjecaju na okoliš potaknuli koncept zelene kemije u svim gospodarskim sferama. U skladu s tim ionske kapljevine i eutektična otapala intenzivno se istražuju s ekološkog, tehnološkog i ekonomskog gledišta kao zamjena za tradicionalna organska otapala. Kao alternativa ionskim kapljevinama 2003. godine su po prvi put izvedena detaljna istraživanja u eutektičkim otapalima (Owczarek i sur., 2016.). EO su definirani kao mješavina dviju ili više komponenata koje mogu biti tekuće ili čvrste i nakon priprave postaju

tekućine na sobnoj temperaturi s temperaturom tališta mnogo nižom od bilo koje pojedine komponente. Obično nastaju miješanjem kvaterne amonijeve soli koja je akceptor vodikove veze (HBA) i donora vodikove veze (HBD). Najčešće ispitan sustav je su EO na bazi kolin klorida i uree čijim miješanjem dolazi do nastajanja kompleksa u kojemu su prisutne vodikove veze (**slika 4.**)



Slika 4. Kompleksiranje kolin klorida i uree vodikovim vezama

EO su dovoljno jeftina za proizvodnju zbog nižih troškova sirovina, manje su toksična i često biorazgradiva (Paiva i sur, 2014). Prednosti ovih otapala je mogućnost dizajniranja velikog broja eutektičkih otapala s različitim svojstvima jednostavnom supstitucijom jedne ili obje komponente. Povedeni principima zelene kemije znanstvenici su počeli istraživati primjenu eutektičkih otapala u svrhu ekstrakcije prirodnih organskih spojeva koja je uključivala ekstrakcije polifenolnih spojeva iz različitih izvora (Wei i sur., 2015; Radošević i sur., 2016) ekstrakciju antocijanina (Dye i sur., 2016), prirodnih bojila (Martins i sur., 2014), ali je vrlo malo podataka o ekstrakciji sintetskih bojila eutektičkim otapalima. Stoga je to bio motiv da se istraži mogućnost primjene eutektičkih otapala na bazi kolin klorida kao otapala za ekstrakciju (**slika 5.**) metilenskog modrila s obojenog pivskog tropa.



Slika 5. Shema ekstrakcije pomoću EO kao zelenog reakcijskog medija (Owczarek i sur., 2016.)

3. EKSPERIMENTALNI DIO

3.1. ZADATAK

Zadatak ovog rada bio je istražiti mogućnost desorpcije sintetskog bojila metilenskog modrila s obojenog lignoceluloznog supstrata - pivskog tropa, različitim vrstama otapala: polarnim protičnim, polarnim aprotičnim i nepolarnim otapalima. Nadalje, na osnovu rezultata dobivenih ekstrakcijom monokomponentnim otapalima, zadatak je bio dizajnirati multikomponentna otapala kojima bi cilj bio veća učinkovitost ekstrakcije metilenskog modrila. Na kraju, cilj rada je također bio ispitati mogućnost primjene eutektičkih otapala u za desorpciju metilenskog modrila.

3.2. MATERIJALI

3.2.1. Bojilo

Za izradu ovoga rada korišteno je bojilo metilensko modrilo (Kemika d.d., Hrvatska).

3.2.2. Kemikalije

U radu su korištene sljedeće kemikalije:

- Polarna protična otapala: voda, etanol (EtOH), metanol (MeOH), amilni alkohol (Sigma Aldrich, SAD)
- Polarna aprotična otapala: etil – acetat (EtOAc), aceton, tetrahidrofuran (THF), dimetilformamid (DMF), acetonitril (ACN), dimetilsulfoksid (DMSO) (Sigma Aldrich, SAD)
- Nepolarna otapala: diklormetan (DCM), benzen, kloroform, ksilen, toluen (Sigma Aldrich, Amerika)
- Kolin klorid
- Urea
- Glicerol
- Butan-1,4-diol
- $MgSO_4 \times 7H_2O$ (Kemika d.d., Hrvatska)

- NaCl (Kemika d.d., Hrvatska)
- $CaCl_2$ (Kemika d.d., Hrvatska)
- $FeCl_3$ (Sigma-Aldrich, Njemačka)
- $K_3[Fe(CN)_6]$ (Sigma-Aldrich, Njemačka)
- Pepton
- Mesni ekstrakt
- K_2HPO_4

3.2.3. Lignocelulozni materijal korišten kao adsorbens

Kao adsorbens je korišten pivski trop (dobiven iz Osječke pivovare d.d.) prethodno ispiran vrućom destiliranom vodom, osušen kroz 24 sata na 60 ^oC te usitnjen u laboratorijskom mlinu na veličinu čestica manju od 1 mm.

3.3. APARATURA I PRIBOR

- Tehnička vaga (RADWAG,Tehnicaunitronik, tip: WPS 1200, Njemačka)
- Analitička vaga (AW 220 M, Shimadzu, Japan)
- Autoklav (TIP 7510945, Sutjeska, Srbija)
- Vortex miješalica (TEHTNICA Vibromix 10, Njemačka)
- Laboratorijski mlin (MF 10 basic, IKA Labortechnik, Njemačka)
- Termostatska tresilica (SW22, Julabo, Njemačka)
- Spektrofotometar (Specor 200, Analytic Jena, Njemačka)
- Ultrazvučna kupelj (BANDELIN Sonorex digitec, Njemačka)
- Centrifuga (TEHTNICA Centric 150, Njemačka)

3.4. METODE

3.4.1. Priprema uzoraka obojenog lignoceluloznog materijala

Uzorak obojenog pivskog tropa koji je simulirao obojeni trop zaostao nakon adosrpcije bojila iz obojene otpadne vode, pripremljen je korištenjem sintetske otpadne vode 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, $CaCl_2$ x $2H_2O$ 0,008 g/L i $MgSO_4$ x $7H_2O$ 0,004 g/L. U laboratorijske staklenke odvagano je 50 g pivskog tropa te je dodano 150 mL prethodno pripremljene sintetske otpadne vode te bojilo u količini potrebnoj da se osigura 5 odnosno 10 mg bojila po 1 g pivskog tropa(**Slika 6**). Ovako pripremljen obojeni pivski trop nakon sušenja tijekom 24 sata pri 50°C korišten je u ekstrakcijskim eksperimentima.



Slika 6. Priprema uzorka obojenog pivskog tropa

3.4.3. Desorpcija bojila s obojenog pivskog tropa korištenjem jednokomponentnih otapala

Postupak desorpcije bojila s obojenog pivskog tropa pomoću jednokomponentnog 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.

Reakcijska je smjesa u termostatiranoj tresilici miješana određeno vrijeme (15, 30, 45, 60, 1440 min). Sadržaj je potom filtriran te je određena koncentracija spektrofotometrijski pri valnoj duljini od 664 nm. Za istraživanje su korištena sljedeća otapala za ekstrakciju metilenskog modrila: polarna protična (voda, EtOH, MeOH, amilni alkohol), polarna aprotična (EtOAc, aceton, THF, DMF, ACN, DMSO) i nepolarna otapala (DCM, benzen, kloroform, ksilen)

3.4.4. Desorpcija bojila s obojenog pivskog tropa korištenjem višekomponentnih sustava otapala

Desorpcija bojila korištenjem višekomponentnih sustava otapala izvedena je prema postupku Robinson i sur. (2002). Postupak ekstrakcije je izveden tako da je 0,5 g obojenog pivskog tropa dodano u volumen otapala od 5 mL, a potom miješano 12 sati na laboratorijskoj tresilici. Nakon toga sadržaj je profiltriran, a filtrat, tj. otapalo s ekstrahiranom bojom podvrgnuto uparivanju u rotacijskom uparivaču (rotavapor) kako bi se otparilo otapalo. Preostali volumen do 5 mL je nadopunjen vodom te je u tim uzorcima postotak desorbiranog bojila određen spektrofotometrijski pri valnoj duljini, λ = 664 nm. Korišteni su sljedeći višekomponentni sustavi otapala: dvokomponentni, u kojem su korišteni metanol : voda = 1 : 1, te trokomponentni sustavi u kojem su korišteni metanol : ACN : voda = 1 : 1 : 1, metanol : DMF : voda = 1 : 1 : 1 i metanol : kloroform : voda = 1 : 1 : 1.

3.4.5. Desorpcije pomoću eutektičkih otapala

Kako bi se provela desorpcija metilenskog modrila s obojenog pivskog tropa, bilo je potrebno pripraviti navedena eutektička otapala.

Priprava eutektičkih otapala

Eutektička otapala su 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, pripremljena je tako da je glicerol grijan pri 80 °C, zatim je dodan kolin klorid. Nadalje, smjesa kolin klorida i glicerola 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 vode.

Desorpcija metilenskog modrila s obojenog pivskog tropa uz pomoć eutektičkih otapala.

Postupak desorpcije bojila s 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 eutektičnih otapala (kolin klorid : urea = 1 : 2, kolin klorid : glicerol = 1 : 2, kolin klorid : glicerol = 1 : 3, kolin klorid : glicerol = 1 : 4) te je sadržaj ostavljen u ultrazvučnoj kupelji (50 W, 80 °C, 12 sati, **slika 7**) s ciljem povećanja učinkovitosti desorpcije. Dobivene zamućene otopine su centrifugirane pri 12 000 rpm u trajanju od 5 min te je zatim supernatant analiziran spektrofotometrijski.



Slika 7. Desorpcija bojila pomoću eutektičkog otapalau ultrazvučnoj kupelji.

4. REZULTATI I RASPRAVA

4.1. DESORPCIJA METILENSKOG MODRILA POLARNIM PROTIČNIM OTAPALIMA

Rezultati desorpcije metilenskog modrila s obojenog pivskog tropa korištenjem polarnih protičnih otapala prikazani su u **Tablici 2**.Kako bi se mogla provesti desorpcija metilenskog modrila pripremljeni su uzorci obojenog pivskog tropa, koji su simulirali obojeni trop zaostao nakon procesa uklanjanja metilenskog modrila iz sintetske otpadne vode adsorpcijom, pri čemu je količina adsorbiranog bojila iznosila 10 mg bojila / g tropa (uzorak 1) i 5 mg bojila / g tropa (uzorak 2)

Tablica 2. Postotak metilenskog modrila desorbiranog s obojenog pivskog tropa korištenjem polarnih protičnih otapala

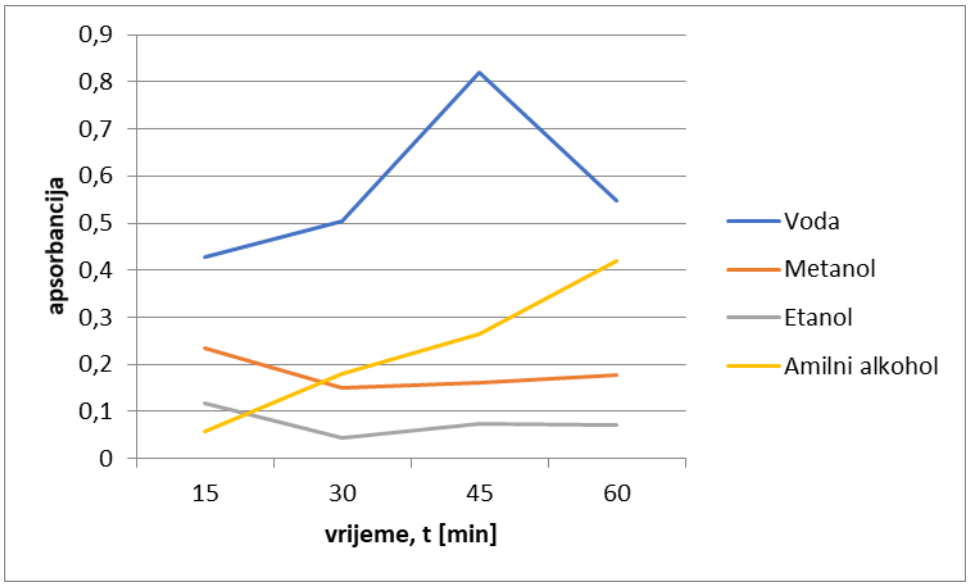
Polarna protična otapala	**% desorbiranog metilenskog modrila**	
	Uzorak 1 $\mathbf{10\ mg_{bojila}/\ g_{tropa}}$	**Uzorak 2** $\mathbf{5\ mg_{bojila}/\ g_{tropa}}$
H_2O	68	**96**
EtOH	17	37
MeOH	41	80
Amilni alkohol	-	3

Dobiveni rezultati pokazuju kako je najveći učinak desorpcije za uzorak 1 i uzorak 2 postignut s vodom pri čemu je postotak iznosio 68 % i 96 %. Iz podataka je vidljivo kako je uspješnija desorpcija bojila bila pri nižoj koncentraciji što je u skladu s ostalim istraživanjima (Soniya i Muthuraman, 2013). Uočeno je također kako alkoholi s nižom molekularnom masom pokazuju veću učinkovitost desorpcije, dok je amilni alkohol koji ima duži hidrofobni lanac pokazao izrazito nisku učinkovitost desorpcije (3 %). Od ispitanih je alkohola metanol pokazao najveću učinkovitost desorpcije. Za uzorak 1 metanolom se desorbiralo 41 % metilenskog modrila dok za uzorak 2desorbiralo 80 % metilenskog modrila.

Budući da je najveća količina metilenskog modrila s obojenog pivskog tropa desorbirana s vodom kao otapalom, a voda pripada kategoriji tzv. „zelenih otapala“ moglo bi se reći kako se proces desorpcije bojila odvijao u skladu s principima zelene kemije.

Istraživanje koje su proveli Manna i sur.(2017) također je potvrdilo mogućnost desorpcije metilenskog modrila vodom. Naime, autori su prvo istražili mogućnost primjene polifenolnom smolom modificiranog lignoceluloznog materijala (biljke *Azadirachta indica*)kao adsorbensa za uklanjanje metilenskog modrila iz vodene otopine. Ovaj se adsorbens pokazao vrlo učinkovitim, pri čemu autori pretpostavljaju kako je visoka učinkovitost uklanjanja metilenskog modrila povezana s nastajanjem vodikovih veza između adsorbensa i aromatskog heterocikličkog prstena metilenskog modrila. Van der Walsove sile između fenolnog prstena lignoceluloznog materijala i aromatskog heterocikličkog prstena metilenskog modrila također doprinose desorpciji. Istraživanja su pokazala kako je pri višoj pH vrijednosti veći učinak uklanjanja metilenskog modrila. S druge strane, desorpcija metilenskog modrila s obojenog materijala (s ciljem njegova ponovnog korištenja) najuspješnije je provedena sa zakiseljenom vodom pH vrijednosti 2.

Kako bi prikazali ovisnost apsorbancije o vremenu, desorpcija metilenskog modrila organskim otapalima se provodila 5, 15, 45, 60 i 1440 minuta. Iz grafičkog prikaza je vidljivo kako apsorbancija raste s vremenom ekstrakcije, što znači da se povećava i učinkovitost desorpcije. **Slika 8.** prikazuje ovisnost apsorbancije o vremenu pri desorpciji metilenskog modrila polarnim protičnim otapalima.



Slika 8. Ovisnost apsorbancije o vremenu pri desorpciji metilenskog modrila polarnim protičnim otapalima

4.2. DESORPCIJA METILENSKOG MODRILA POLARNIM APROTIČNIM OTAPALIMA

Rezultati dobiveni korištenjem polarnih aprotičnih otapala za desorpciju metilenskog modrila s obojenog pivskog tropa prikazani su u **Tablici 3**.

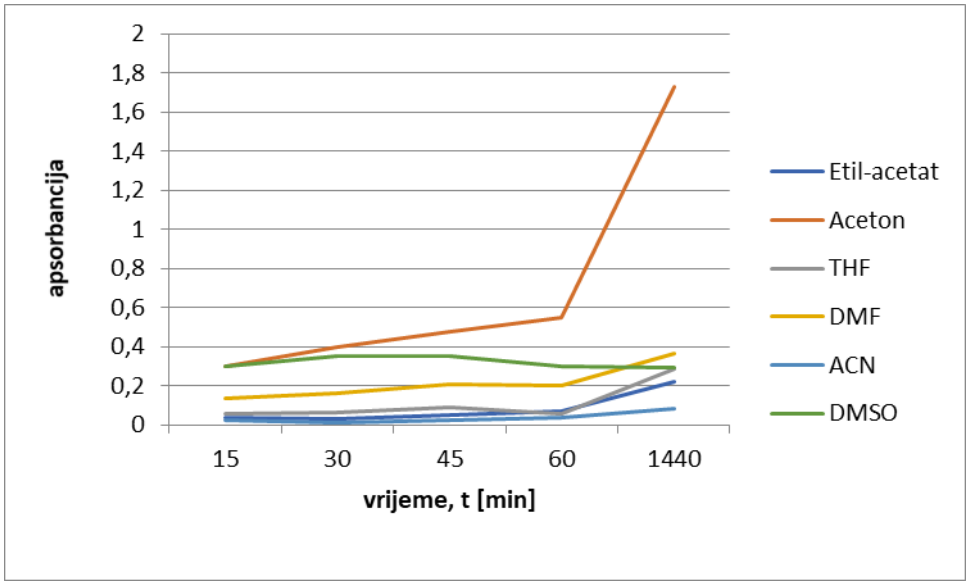
Tablica 3. Postotak uklonjenog metilenskog modrila ekstrakcijom pomoću polarnih aprotičnih otapala

Polarna aprotična otapala	**% desorbiranog metilenskog modrila** **Uzorak 2**
EtOAc	**0.5**
Acetone	3
THF	0.6
DMF	**39**
ACN	15
DMSO	32

Najveći učinak desorpcije od ispitanih polarnih aprotičnih otapala pokazao je dimetilformamid (DMF) pri čemu je postotak uklonjenog metilenskog modrila iznosio 39 %. Najslabiji učinak desorpcije pokazao je etil - acetat 0,5 %. Srednji učinak desorpcije pokazali su DMSO (32 %) i acetonitril (15 %), dok su izrazito slab učinak desorpcije metilenskog modrila pokazali aceton (3 %), THF (0,6 %) i EtOAc (0,5 %). Ovi rezultati su u skladu s istraživanjima drugih autora.

West (1981) je istražio desorpciju disperznih bojila s poliesterskih tekstilnih materijala. Za desorpciju su ispitana različita polarna aprotična otapala pri čemu je DMF pokazao najveću učinkovitost desorpcije, dok su otapala poput acetona i etil - acetata pokazali slab učinak desorpcije.

Slika 9. prikazuje ovisnost apsorbancije o vremenu pri desorpciji metilenskog modrila polarnim aprotičnim otapalima. Najveću je učinkovitost pokazao dimetilformamid, dok su otala otapala pokazala slabu učinkovitost desorpcije.



Slika 9. Ovisnost apsorbancije o vremenu pri desorpciji metilenskog modrila polarnim aprotičnim otapalima

4.3. DESORPCIJA METILENSKOG MODRILA NEPOLARNIM OTAPALIMA

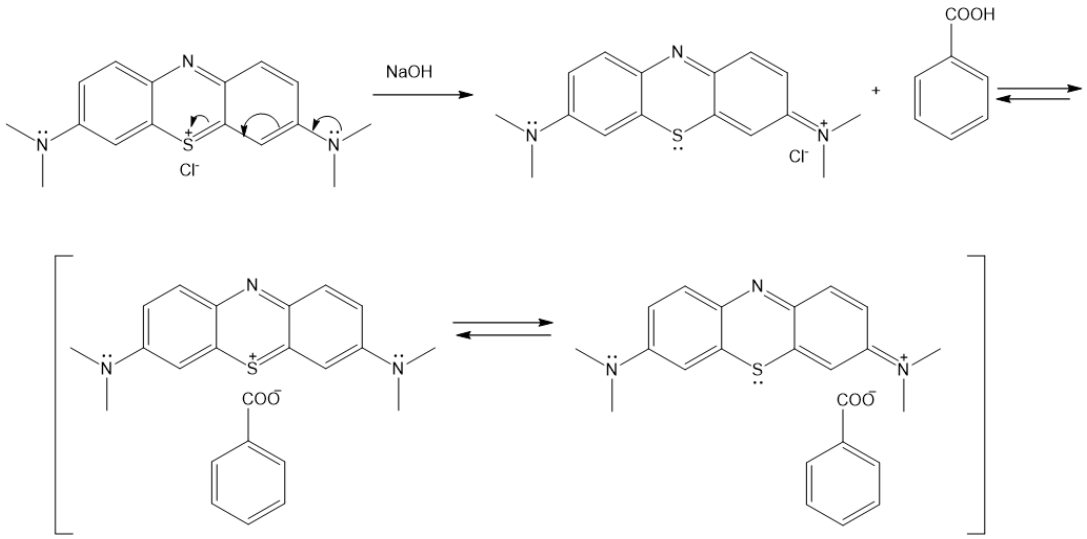
U **Tablici 4**. prikazani su rezultati dobiveni desorpcijom metilenskog modrila pomoću nepolarnih otapala.

Tablica 4. Postotak desorbiranog metilenskog modrila pomoću nepolarnih otapala

Nepolarna otapala	**% ekstrahiranog metilenskog modrila Uzorak 2**
Diklormetan	**5**
Benzen	0.2
Kloroform	2
Toluen	0.2
Ksilen	**0.1**

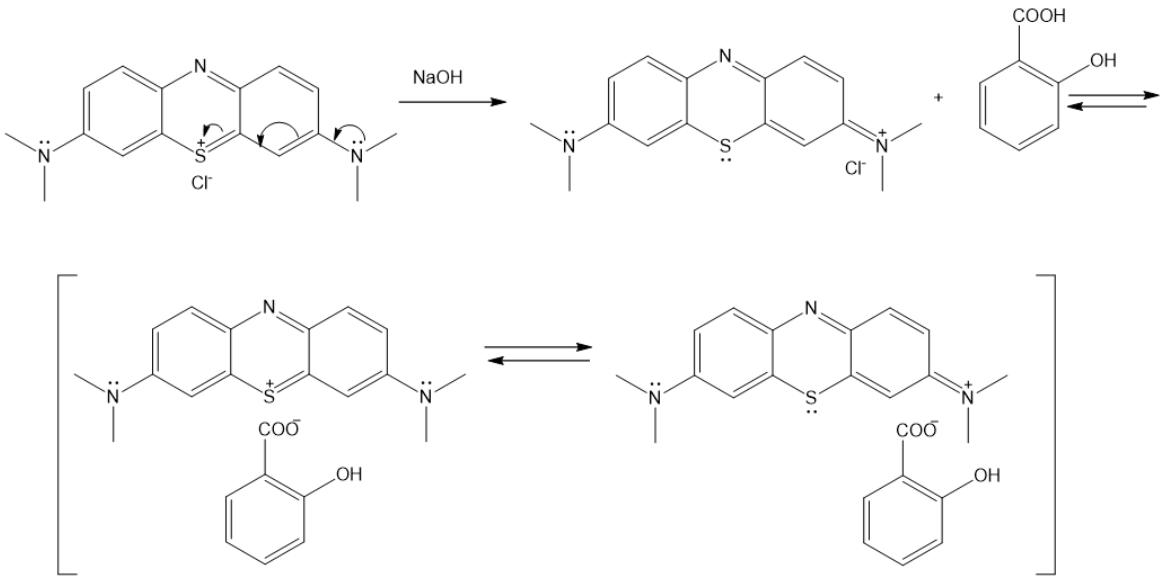
Najveći učinak desorpcije od ispitanih nepolarnih otapala imao je diklormetan pri čemu je postotak uklonjenog metilenskog modrila iznosio 5 %. Najslabiji učinak desorpcije pokazao je ksilen 0,1 %. U ovom su istraživanju benzen, toluen i ksilen pokazali izrazito nizak učinak desorpcije metilenskog modrila što nije u skladu s literaturom. Naime, Soniya i Muthuraman (2013)proveli su istraživanje koje je pokazalo vrlo dobru učinkovitost navedenih otapala. U istraživanju Muthuraman i sur. (2009) ispitana je ekstrakcija tekuće - tekuće metilenskog modrila s obojenih industrijskih nusproizvoda pomoću benzojeve kiseline kao ekstraktanta u ksilenu pri temperaturi od 27 ^{o}C u vrlo kratkom vremenu od 10 minuta. Utvrđeno je kako je ekstrakcija bila vrlo učinkovita (od 55 do 99 %). U tom je istraživanju utvrđeno kako se postotak ekstrakcije povećava s povećanjem pH vrijednosti. Za razliku od ovog istraživanja, u istraživanju Muthuraman i sur.(2009) ekstrakcija je provedena u prisutnosti ekstraktanta benzojeve kiseline za koji se smatra da povećava učinkovitost ekstrakcije. Autori su pretpostavili da je to zbog stvaranja kompleksa metilenskog modrila i benzojeve kiseline (**slika 10**). Najučinkovitija ekstrakcija je postignuta u omjeru bojila i ekstraktanta 1 : 1. Utvrđeno ja

kako se ista smjesa ksilena i benzojeve kiseline može upotrijebiti najmanje 10 puta za proces ekstrakcije pri čemu učinkovitost ekstrakcije ostaje ista.



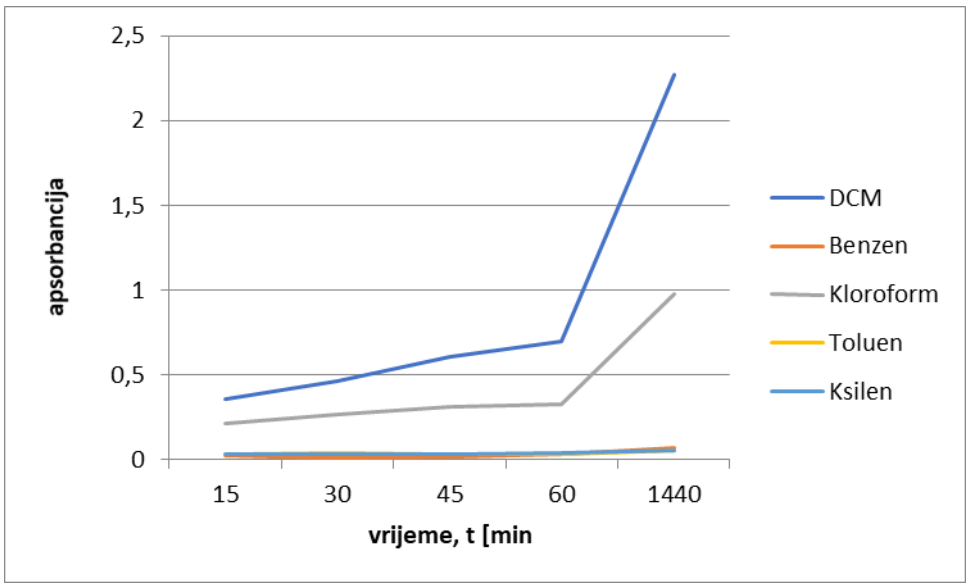
Slika 10. Kompleks metilenskog modrila i benzojeve kiseline (Muthuraman i sur., 2009)

Slično su istraživanje proveli Sonya i Muthuraman (2013) u kojemu su istražili utjecaj salicilne kiseline kao ekstraktanta pri uklanjanju metilenskog modrila ekstrakcijom benzenom. Pretpostavljaju kako nastajanje kompleksa, odnosno ionskog para bojila i salicilne kiseline znatno pospješuje učinak ekstrakcije (**Slika 11**).



Slika 11. Kompleks metilenskog modrila i salicilne kiseline (Sonya i Muthuraman, 2013)

Slika 12 prikazuje ovisnost apsorbancije o vremenu pri desorpciji metilenskog modrila nepolarnim otapalima. Iz grafa je vidljivo kako je najveći učinak desorpcije metilenskog modrila postignut korištenjem diklormetana, dok se značajno slabiji učinak može uočiti korištenjem benzena, toluena i ksilena.



Slika12. Ovisnost apsorbancije o vremenu pri desorpciji metilenskog modrila nepolarnim otapalima

4.4. DESORPCIJA METILENSKOG MODRILA MULTIKOMPONENTNIM OTAPALIMA

Tijekom istraživanja ispitani su dvokomponentni i trokomponentni sustavi otapala koji su odabrani u ovisnosti o učinku desorpcije korištenjem pojedinačnih otapala te su rezultati prikazani u **tablici 5**.

Tablica 5. Postotak desorbiranog metilenskog modrila pomoću multikomponentnih sustava

Multikomponentni sustavi	**% ekstrahiranog metilenskog modrila** **Uzorak 2**
MeOH : H_2O = 1:1	85
MeOH : ACN : H_2O = 1:1:1	91
MeOH : DMF : H_2O = 1:1:1	99
MeOH : $ChCl_3$: H_2O = 1:1:1	78

Povedeni vlastitim istraživanjima temeljenim na učinkovitosti desorpcije jednokomponentnim otapalima i istraživanjima drugih autora (Robinson i sur., 2002) u cilju povećanja učinka desorpcije dizajnirani su sljedeći multikomponentni sustavi otapala: dvokomponentni (MeOH : H_2O = 1:1), te trokomponentni (MeOH : ACN : H_2O = 1:1:1, MeOH : DMF : H_2O = 1:1:1 i MeOH : $ChCl_3$: H_2O = 1:1:1). Rezultati pokazuju kako je multikomponentnim otapalima postignuta visoka učinkovitost desorpcije (od 78 do 99 %). Najbolja kombinacija otapala bila je MeOH : DMF : H_2O = 1 : 1 : 1 koja je gotovo kvantitativno desorbirala metilensko modrilo s obojenog pivskog tropa (99 %). Robinson i sur.(2002) su pomoću trokomponentnog otapala MeOH : $ChCl_3$: H_2O = 1 : 1 : 1 postigli 93 % - tni učinak desorpcije sintetskog bojila Cibacron Red s obojenog kukuruznog okomka. Isti su autori dvokomponentnim otapalom MeOH : H_2O = 1 : 1 uklonili 47 % sintetskog bojila Remazola Red s obojene jabučne pogače. Za desorpciju Remazol Brilliant Blue R bojila korišten je sustav otapala kloroform : metanol : voda =1 : 1 : 1 kojim se uspjelo ekstrahirati 97 % bojila.

4.5. DESORPCIJA METILENSKOG MODRILA EUTEKTIČKIM OTAPALIMA

U posljednje vrijeme ekstrakcija sintetskih bojila izvodi se po principima zelene kemije odnosno koriste se sve više zelena otapala pa se tako ispituje mogućnost ekstrakcije bojila pomoću ionskih kapljevina (Vijayaraghavan i sur., 2006**)**, eutektičkih otapala, superkritičnim CO_2 (Blanchard i sur., 1999). itd. Prednosti ekstrakcije ionskim kapljevinama su otapanje velike količine organskih i anorganskih tvari. Zanimljivo je kako do sada nije detaljno istražena

mogućnost ekstrakcije sintetskih bojila pomoću eutektičkih otapala s obojenih nusproizvoda prehrambene industrije. Stoga je i jedan od ciljeva ovoga rada bio istražiti mogućnost primjene eutektičkih otapala na bazi kolin – klorida za ekstrakciju sintetskih bojila s obojenog pivskog tropa. U tu su svrhu pripravljena binarna eutektična otapala prema metodi Abdullah i Kadhom, 2016. Na temelju odrađenih eksperimenata dobiveni su postotci uklonjenog odnosno desorbiranog metilenskog modrila s obojenog pivskog tropa. Za istraživanje su pripravljena eutektička otapala ChCl : urea = 1 : 2, ChCl : butan-1,4-diol = 1 : 2, te otapala ChCl : glicerol u različitim omjerima kako bi optimizirali najpovoljniju metodu ekstrakcije. Rezultati pokazuju kako su metoda ekstrakcije i tip eutektičkog otapala bitan čimbenik za desorpciju metilenskog modrila s obojenog pivskog tropa. Iz rezultata je vidljivo kako je primjena eutektičkih otapala dobra metoda za uklanjanje sintetskih bojila s obojenih nusproizvoda industrije te da se odvija u skladu s načelima zelene kemije. Kao najbolje otapalo za desorpciju pokazala se smjesa kolin klorida i uree u omjeru 1 : 2. Kako je vidljivo u **tablici 6** učinak desorpcije ChCl : urea = 1 : 2 je iznosio 67 %. Također je istražen utjecaj molarnog omjera kolin klorida i donora vodikove veze na učinkovitost desorpcije na primjeru ChCl i glicerola. Najveći učinak desorpcije potvrđen je kod eutektičkog otapala ChCl : glicerol = 1 : 2 (40 %). Najniža učinkovitost desorpcije pokazala se u kombinaciji ChCl : butan-1,4-diolom = 1 : 2 (16 %).

Tablica 6. Postotak desorbiranog metilenskog modrila pomoću eutektičkih otapala

DES	**% ekstrahiranog metilenskog modrila** **Uzorak 2**
ChCl : urea = 1 : 2	**67**
ChCl : glicerol = 1 : 2	40
ChCl : glicerol = 1 : 3	20
ChCl : glicerol = 1 : 4	20
ChCl : butan-1,4-diol = 1 : 2	16

Druga su istraživanja obuhvatila desorpciju sintetskih bojila s različitim eutektičkim otapalima, pri čemu su istražene različite molekularne interakcije između bojila i eutektičkog otapala.

Kaur i sur. (2017) su istražili desorpciju anionskog azo bojila Eriokrom crnilo T pomoću binarnog eutektičkog sustava kolin klorida i glikolne kiseline. U istraživanju je utvrđeno kako je velika viskoznost bitna za prisutnost vodikovih veza između komponenata eutektičkog otapala (glikolne kiseline i kolin klorida). Za desorpciju je također važna i pH vrijednost. Pretpostavlja se kako je pri nižoj pH vrijednosti veći desorpcijski učinak, budući da nastaje više vodikovih veza između -OH skupina bojila i klorovoga aniona prisutnog u eutektičkim otapalima. Zhu i sur. (2017) su izveli ultrazvučnu ekstrakciju ilegalnih bojila iz crvene čili paprike pomoću eutektičkih otapala na bazi kolin klorida pri čemu je najveći učinak ekstrakcije postignut pomoću binarnog sustava kolin klorida i etilen glikola = 1 : 2. Metoda je izvedena u skladu s principima zelene kemije te je primijenjeni binarni eutektički sustav bio visoko učinkovit.

5. ZAKLJUČCI

Na temelju rezultata dobivenih ovim istraživanjem mogu se izvesti sljedeći zaključci:

- najveći učinak desorpcije bojila metilenskog modrila (99%) s obojenog lignoceluloznog materijala – pivskog tropa, postignut je primjenom multikomponentnog sustava otapala MeOH:DMF:H_2O u omjeru 1 : 1 : 1
- od otapala koja pripadaju skupini polarnih protičnih otapala najbolji učinak desorpcije pokazala je voda
- u skupini polarnih aprotičnih otapala najbolji učinak desorpcije (39%) pokazao je DMF
- nepolarna otapala pokazala su se neučinkovitima u desorpciji metilenskog modrila s s obojenog pivskog tropa
- najveći učinak desorpcije (67%) u skupini eutektičih otapala pokazalo je otapalo ChCl : urea = 1 : 2

6. LITERATURA

Abdullah G, Kadhom M: Studying of two choline chloride's deep eutectic solvents in their aqueous mixtures. *International Journal* of *Engineering Research and Development,* 12:73-80,2016.

Blanchard LA, Haneu D, Beckman EJ Brenecke JF: Green processing using ionic liquids and CO2. *Nature*, 399:28, 1999.

Dai Y, Rozena E, Vertpoore R, Choi YH: Application of natural deep eutectic solvents to the extraction of anthocyanins from *Catharanthus roseus* with high extractability and stability replacing conventional organic solvents*. Journal of Chomatography A,* 1434:50-56, 2016.

Kaur P, Rajani N, Kumawat P, Singh N, Kushwaha JP: Performance and mechanism of dye extraction from aqueous solution using synthesized deep eutectic solvents, colloids and surfaces A: *Physicochemical and Engineering Aspects,* 539:85-91, 2018.

Kumar KV, Kumaran A: Removal of methylene blue by mango seed kernel powder. *Biochemical Engineering Journal,* 27:83-89, 2007.

Manna S, Roy D, Saha P, Gopakumar D, Thomas S: Rapid methylene blue adsorption using modified lignocellulosic materials, *Process Safety and Environmental Protection,* 107:346-356, 2017.

Martins M, Aroso IM, Reis RL, Duarte ARC, Craveiro R, Paiva A: Enhanced performance of supercritical fluid foaming of natural-based polymers by deep eutectic solvents, AIChE Letter: Biomolecular Engineering, Bioengineering, Biochemicals, Biofuels, and Food 60:3701–3706, 2014.

Muthuraman G, Teng TT, Leh CP, Norli I: Extraction and recovery of methylene blue from industrial wastewater using benzoic acid as an extractant*. Journal of Hazardous Materials,* 363-369, 2009.

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

Owczarek K, Szczepanska N, Plotka-Wasylka J, Rutkowska M, Shyshchak O, Bratychak M, Namiesnik J: Natural deep eutectic solvents in extraction process, Cemistry & Chemical Technology 10: 2016.

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 Chemical Engineering 2: 1063-1071, 2014.

Papić S; Kemija i tehnologija industrijskih bojila, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije Sveučilišta u Zagrebu, Zagreb, 2014.

Radošević K, Ćurko N, Gaurina Srček V, Cvjetko Bubalo M, Tomašević M, Kovačević Ganić K, Radojčić Redovniković I Natural deep eutectic solvents as beneficial extractants for enhancement of plant extracts bioactivity. *LWT-Food Science and Technology*, 73, 45-51, 2016.

Robinson T, Chandran B, Nigam P: Studies on desorption of individual textile dyes and a synthetic dye effluent from dye-adsorbed agricultural residues using solvents. *Bioresource Technology* 84:299-301, 2002.

Smith J.G.: Organic chemistry, McGraw-Hill, United States, 2003.

Soniya M, Muthuraman G: Recovery of methylene blue from aqueous solution by liquid - liquid extraction, Desalination and Water Treatment 2501-2509, 2013.

Vijayaraghavan R, Vedaraman N, Surianarayanan M, MacFarlane DR. : Extraction and recovery of azo dyes into an ionic liquid. *Talanta* 69(5):1059 2006.

Wei Z, Qi X, Li T: Application of natural deep eutectic solvents for extraction and determination of phenolics in Cajanus cajan leaves by ultra performance liquid chromatography. Separation and Purification Technology 149:237 2015.

West JC: Extraction and analysis of disperse dyes on polyester textiles, *Journal of Chromatography* 208: 47-54 1981.

Zhu S, Liu D, Zhu X, Su A, Zhang H: Extraction of Illegal Dyes from Red Chilli Peppers with Cholinium-Based Deep Solvents, Journal of Analytical Methods in Chemistry Volume 2017, Article ID 2753752

Web 1: http://www.enciklopedija.hr/natuknica.aspx?ID=8466(Pristupljeno 10. kolovoza 2018.)

Web 2: https://tkojetko.irb.hr/documents/16691_2078.pdf (pristupljeno 1. listopada 2018.)