



ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ

*Τομέας: Ανάλυσης, Σχεδιασμού και Ανάπτυξης
Διεργασιών και Συστημάτων*

Διπλωματική Εργασία

Πειραματικές μετρήσεις και μοντελοποίηση διαλυτοτήτων αντιοξειδωτικών σε ιοντικά υγρά



Κατσούλης Γεώργιος

Επιβλέπων: Επαμεινώνδας Βουτσάς, Αναπ. Καθηγητής

Αθήνα, 2018

Περίληψη

Αντικείμενο της παρούσας διπλωματικής εργασίας, αποτελεί η πειραματική μελέτη διαλυτοτήτων αντιοξειδωτικών σε ιοντικά υγρά, σε μίγματα ιοντικών υγρών και οργανικών διαλυτών καθώς και η θερμοδυναμική μοντελοποίηση των μιγμάτων που μελετώνται πειραματικά.

Τα ιοντικά υγρά (ΙΥ), αποτελούν τηγμένα άλατα και απαντώνται σε υγρή φάση σε μεγάλο θερμοκρασιακό εύρος, ακόμα και σε θερμοκρασία δωματίου με προοπτική αντικατάστασης των κλασικών οργανικών διαλυτών που χρησιμοποιούνται στη βιομηχανία.

Στην συγκεκριμένη διπλωματική εργασία εξετάστηκε η διαλυτική ικανότητα δυο πρωτικών ΙΥ, το 2-hydroxyethylammonium formate (2-HEAF) και το 2-hydroxyethyl ammonium acetate (2-HEAA), για τρία αντιοξειδωτικά παράγωγα του κινναμικού οξέος, το π-κουμαρικό οξύ (p-CA), καφεϊκό οξύ (CA), και φερουλικό οξύ (FeAc) στο θερμοκρασιακό εύρος 293.65-318.65 K. Ακόμη, μελετήθηκε η επίδραση της αιθανόλης στη διαλυτότητα των αντιοξειδωτικών στα ΙΥ, στις θερμοκρασίες 293.15 και 318.65 και για συγκεντρώσεις αιθανόλης 5, 10, 20 και 30% κ.β.

Τα αποτελέσματα των πειραματικών μετρήσεων έδειξαν ότι, μεταξύ των τριών μελετώμενων αντιοξειδωτικών ενώσεων, το φερουλικό οξύ παρουσιάζει τη μεγαλύτερη διαλυτότητα και στα δύο ιοντικά υγρά, ενώ το καφεϊκό οξύ παρουσιάζει τη μικρότερη. Η σειρά διαλυτοτήτων συμφωνεί με τη σειρά αύξησης της θερμοκρασίας τήξης τους. Μεταξύ των δύο ΙΥ, το 2-HEAF παρουσιάζει μεγαλύτερη διαλυτική ικανότητα συγκριτικά με το 2-HEAA, γεγονός που μπορεί να αποδοθεί στην μείωση της υδροφιλικότητας των ΙΥ με αύξηση της ανθρακικής αλυσίδας του ανιόντος τους. Όσον αφορά την επίδραση του οργανικού διαλύτη στα μίγματα ΙΥ-αντιοξειδωτικών, παρατηρείται ότι η προσθήκη του στα προαναφερθέντα μίγματα οδηγεί σε αύξηση της διαλυτότητας των αντιοξειδωτικών, όπως ήταν αναμενόμενο, καθώς το μόριο της αιθανόλης είναι ισχυρά πολ.

Οι πειραματικές τιμές διαλυτότητας χρησιμοποιήθηκαν για τον υπολογισμό των πρότυπων ιδιοτήτων διαλυτοποίησης των αντιοξειδωτικών σε αιθανικό αιθυλεστέρα και στα ΙΥ 2-HEAA και 2-HEAF. Οι υπολογισμοί αυτοί έγιναν με χρήση του μοντέλου van't Hoff και αφορούν τις τιμές πρότυπης ενθαλπίας, ελεύθερης ενέργειας Gibbs καθώς και

εντροπίας διαλυτοποίησης. Από τα αποτελέσματα συμπεραίνεται ότι η διάλυση όλων των οξέων που μελετώνται είναι μια ενδόθερμη, μη αυθόρμητη διεργασία.

Στο τελευταίο μέρος της παρούσας διπλωματικής εργασίας, παρουσιάζονται τα αποτελέσματα της θερμοδυναμικής μοντελοποίησης της ισορροπίας φάσεων των μιγμάτων ΙΥ-αντιοξειδωτικών. Εφαρμόστηκαν τα μοντέλα NRTL και UNIQUAC και χρησιμοποιήθηκαν δυο προσεγγίσεις για τις ενεργειακές παραμέτρους που περιέχονται στα μοντέλα: των θερμοκρασιακά ανεξάρτητων παραμέτρων και των θερμοκρασιακά εξαρτημένων παραμέτρων, με τη πρώτη να οδηγεί σε μεγάλα σφάλματα, της τάξης του 25%. Αντιθέτως, τα μοντέλα NRTL και UNIQUAC με την προσέγγιση των θερμοκρασιακά εξαρτημένων παραμέτρων αποδείχθηκε ότι μπορούν να περιγράψουν με ικανοποιητική ακρίβεια τα πειραματικά δεδομένα καθώς τα σφάλματα δεν ξεπερνούν το 5%. Τα σφάλματα που παρουσιάζουν τα δύο μοντέλα είναι παρόμοια, επομένως δεν κρίνεται αξιολογήσιμη η διαφορά τους.

Abstract

The subject of this diploma thesis is the experimental study of the solubilities of antioxidants in ionic liquids and in mixtures of ionic liquids and organic solvents, as well as the thermodynamic modeling of the mixtures that are experimentally studied.

Ionic liquids (ILs) are referred to as molten salts and occur in liquid phase in a large temperature range, even at room temperature, with a view to replacing the organic solvents used in the industry.

In this thesis, the solubility of three antioxidant derivatives of cinnamic acid, p-coumaric acid (p-CA), caffeic acid (CA), and ferulic acid (FeAc) in two protic ILs namely 2-hydroxyethylammonium formate (2-HEAF) and 2-hydroxyethylammonium acetate (2-HEAA) in the temperature range of 293.65-318.65 K, has been studied. Furthermore, the effect of ethanol on the solubility of the antioxidants in ILs studied in this work, at temperatures 293.15 and 318.65 and for concentrations of ethanol 5, 10, 20 and 30 % w.w has been experimentally examined.

The experimental results showed that, among the three antioxidant compounds studied, ferulic acid has the highest solubility in both ionic liquids, whereas caffeic acid has the smallest one. The range of solubilities is related to the order of increase of their melting temperature. Between the two ILs, 2-HEAF has a higher solvating capacity than the 2-HEAA which can be attributed to the reduction of the hydrophilicity of the later by an increase in the carbon chain of its anion. Regarding the effect of the organic solvent on the ILs-antioxidants mixtures, it is observed that its addition to the aforementioned mixtures results in an increase in the solubility of the antioxidants, as expected.

Moreover, by utilizing the solubility data and the van't Hoff equations, the apparent thermodynamic functions relative to the solution of the two antioxidants, such as the standard Gibbs energy change, standard entropy change and standard enthalpy change, have been determined. . The results showed that the dissolution of all acids studied is an endothermic, non-spontaneous process.

Finally, the results of the thermodynamic modeling of mixtures of IL-antioxidants are introduced. NRTL and UNIQUAC activity coefficient models were used in this work, under two different approaches: temperature-independent energy parameters and temperature

dependent energy parameters, with the former leading to considerable errors, of approximately 25%. On the other hand, NRTL and UNIQUAC models with temperature dependent parameter approach were proved to be describing accurately the experimental data, as the errors do not exceed 5%.

Περιεχόμενα

Περίληψη.....	3
Abstract.....	5
Περιεχόμενα	7
Λίστα διαγραμμάτων	10
Λίστα Πινάκων	12
Λίστα Εικόνων	14
Κεφάλαιο 1: Ιοντικά υγρά.....	15
1.1 Εισαγωγή.....	15
1.2 Φυσικοχημικές ιδιότητες ιοντικών υγρών	19
1.2.1 Σημείο τήξης	20
1.2.2 Θερμική σταθερότητα	21
1.2.3 Ιξώδες.....	22
1.2.4 Πτητικότητα	24
1.2.5 Τοξικότητα και βιοαποικοδομησιμότητα.....	25
1.3 Εφαρμογές ιοντικών υγρών και κόστος	26
1.4 Ιοντικά υγρά παρούσας διπλωματικής εργασίας	27
Βιβλιογραφία	29
Κεφάλαιο 2:	2:
Αντιοξειδωτικά.....	31
2.1 Εισαγωγή.....	31
2.2 Φυσικά και συνθετικά αντιοξειδωτικά.....	33
2.3 Αντιοξειδωτικά παρούσας διπλωματικής εργασίας.....	37
Βιβλιογραφία	39
Κεφάλαιο 3:	3:
Ισορροπία	Στερεού
Υγρού.....	40
3.1 Εισαγωγή.....	40

3.2	Θερμοδυναμική διατύπωση ισορροπίας φάσεων στερεού- υγρού	41
3.3	Θερμοδυναμικά μοντέλα συντελεστή ενεργότητας	43
3.3.1	Το μοντέλο NRTL.....	43
3.3.2	Το μοντέλο UNIQUAC	45
	Ονοματολογία.....	47
	Βιβλιογραφία	48
Κεφάλαιο	4:	Πειραματικό
μέρος.....	48	
4.1	Εισαγωγή.....	49
4.2	Υλικά.....	50
4.2.1	Αντιοξειδωτικά.....	50
4.2.2	Διαλύτες.....	50
4.3	Πειραματικές μετρήσεις διαλυτοτήτων σε οργανικό διαλύτη και ιοντικά υγρά	51
4.3.1	Συσκευές.....	52
4.3.1.1	Thermomixer comfort.....	52
4.3.1.2	Συσκευή ψύξης μεγάλης κλίμακας	53
4.3.2	Πειραματική Διαδικασία	54
4.3.2.1	Πειραματική διαδικασία με χρήση οργανικού διαλύτη Ethyl Acetate ...	54
4.3.3	Ανάλυση σε Υγρή Χρωματογραφία Υψηλής Πίεσης	55
4.4	Προσδιορισμός ρυθμού διαλυτοποίησης	58
4.5	Πείραμα εύρεσης σφάλματος θερμοκρασιών	59
	Ονοματολογία.....	61
Κεφάλαιο 5:	Αποτελέσματα Πειραματικών Μετρήσεων.....	61
5.1	Εισαγωγή.....	62
5.2	Αποτελέσματα διαλυτότητας αντιοξειδωτικών οξέων σε Ethyl Acetate	63
5.1.1	Παρουσίαση αποτελεσμάτων διαλυτοτήτων	63

5.2.2 Σύγκριση και αξιολόγηση αποτελεσμάτων	64
5.2.3 Υπολογισμός ιδιοτήτων διαλυτοποίησης για μίγματα με αιθανικό αιθυλεστέρα	65
5.3 Αποτελέσματα διαλυτότητας αντιοξειδωτικών οξέων σε Ιοντικά Υγρά	68
5.3.1 Παρουσίαση αποτελεσμάτων διαλυτοτήτων	68
5.3.2 Σύγκριση και αξιολόγηση αποτελεσμάτων	69
5.3.3 Υπολογισμός ιδιοτήτων διαλυτοποίησης για μίγματα με ιοντικά υγρά.....	72
5.4 Αποτελέσματα διαλυτότητας αντιοξειδωτικών οξέων σε μίγμα-τα ιοντικών υγρών και οργανικού διαλύτη.....	75
5.4.1 Εισαγωγή	75
5.4.2 Παρουσίαση αποτελεσμάτων διαλυτοτήτων	76
5.4.3 Σύγκριση και αξιολόγηση αποτελεσμάτων	77
Βιβλιογραφία	81
Κεφάλαιο 6: Θερμοδυναμική Μοντελοποίηση με Μοντέλα Τοπικής Σύστασης.....	81
6.1 Εισαγωγή.....	82
6.1 Περιγραφή της υπολογιστικής διαδικασίας.....	83
6.2 Προσδιορισμός παραμέτρων των θερμοδυναμικών μοντέλων	84
6.3 Αποτελέσματα με τα μοντέλα NRTL και UNIQUAC	86
Ονοματολογία.....	98
Κεφάλαιο 7: Συμπεράσματα.....	98
Βιβλιογραφία	101

Λίστα διαγραμμάτων

Διάγραμμα 1-1: $\ln(\eta)$ σε συνάρτηση με την θερμοκρασία για: (α) 2-hydroxyethylammonium acetate (2-HDEAA), (β) 2-hydroxydiethylammonium lactate (2-HDEAL), (γ) 2-hydroxyethylammonium acetate (2-HEAA), (δ) 2-hydroxyethylammonium lactate (2-HEAL) και 2-hydroxyethylammonium propionate (2-HEAPr).	23
Διάγραμμα 4-1: Τυπική καμπύλη αναφοράς π-κουμαρικού οξέος.	56
Διάγραμμα 4-2: Τυπική καμπύλη αναφοράς καφεϊκού οξέος.	57
Διάγραμμα 4-3: Τυπική καμπύλη αναφοράς φερουλικού οξέος.	57
Διάγραμμα 4-4: Καμπύλη ρυθμού διαλυτοποίησης καφεϊκού οξέος στο ιοντικό υγρό 2-HEAA στους 303.15 K.	59
Διάγραμμα 4-5: Διάγραμμα εύρεσης σφάλματος θερμοκρασίας.	60
Διάγραμμα 5-1: Διαλυτότητα σε γραμμομοριακό κλάσμα, x , του π-κουμαρικού οξέος (p-CA), του καφεϊκού οξέος (CA) και του φερουλικού οξέος (FeAc) στο Ethyl Acetate, συναρτήσει της θερμοκρασίας (στην μεγάλη κλίμακα).	65
Διάγραμμα 5-2: Γραμμική συσχέτιση και συντελεστές συσχέτισης διαγραμμάτων van't Hoff, για τα συστήματα αιθανικού αιθυλεστέρα και p-CA, CA και FeAc.	67
Διάγραμμα 5-3: Διαλυτότητα σε γραμμομοριακό κλάσμα, x , του π-κουμαρικού οξέος (p-CA), του καφεϊκού οξέος (CA) και του φερουλικού οξέος (FeAc) στο (α) 2-HEAA και (β) 2-HEAF, συναρτήσει της θερμοκρασίας.	71
Διάγραμμα 5-4: Διαλυτότητα σε γραμμομοριακό κλάσμα, x , του π-κουμαρικού οξέος: μπλε (p-CA), του καφεϊκού οξέος: πορτοκαλί (CA) και του φερουλικού οξέος: μωβ (FeAc) στο (α) 2-HEAF και (β) 2-HEAA, σε θερμοκρασία 298.65 K.	72
Διάγραμμα 5-5: Γραμμική συσχέτιση και συντελεστές συσχέτισης διαγραμμάτων van't Hoff, για τα συστήματα (α) 2-HEAA και (β) 2-HEAF με p-CA, CA και FeAc.	73
Διάγραμμα 5-5: Διαλυτότητα σε γραμμομοριακό κλάσμα, x , του π-κουμαρικού οξέος (p-CA), του καφεϊκού οξέος(CA) και του φερουλικού οξέος (FeAc) το (α) 2-HEAF/αιθανόλη και (β) 2-HEAA/αιθανόλη, σε εύρος 5-30 % κ.β. αιθανόλη και θερμοκρασία 313,65 K.	79

Διάγραμμα 5-6: Διαλυτότητα σε γραμμομοριακό κλάσμα, x , του π-κουμαρικού οξέος (p-CA), του καφεϊκού οξέος: πορτοκαλί (CA) και του φερουλικού οξέος (FeAc) στο (2-HEAF)/αιθανόλη και 2-HEAA/αιθανόλη, σε εύρος 5-30 % κ.β. αιθανόλη και θερμοκρασία 313.65 Κ.....	80
Διάγραμμα 6-1: Τιμές διαλυτοτήτων πειράματος και τιμές διαλυτοτήτων μοντέλων NRTL και UNIQUAC σε συνάρτηση με την θερμοκρασία για τα αντιοξειδωτικά (α) p-CA, (β) CA και (γ) FeAc στο ιοντικό υγρό 2-HEAA. Θερμοκρασιακά ανεξάρτητες παράμετροι.	90
Διάγραμμα 6-2: Τιμές διαλυτοτήτων πειράματος και τιμές διαλυτοτήτων μοντέλων NRTL και UNIQUAC σε συνάρτηση με την θερμοκρασία για τα αντιοξειδωτικά (α) p-CA, (β) CA και (γ) FeAc στο ιοντικό υγρό 2-HEAF. Θερμοκρασιακά ανεξάρτητες παράμετροι.	92
Διάγραμμα 6-3: Τιμές διαλυτοτήτων πειράματος και τιμές διαλυτοτήτων μοντέλων NRTL και UNIQUAC σε συνάρτηση με την θερμοκρασία για τα αντιοξειδωτικά (α) p-CA, (β) CA και (γ) FeAc στο ιοντικό υγρό 2-HEAA. Θερμοκρασιακά εξαρτημένες παράμετροι.	96
Διάγραμμα 6-4: Τιμές διαλυτοτήτων πειράματος και τιμές διαλυτοτήτων μοντέλων NRTL και UNIQUAC σε συνάρτηση με την θερμοκρασία για τα αντιοξειδωτικά (α) p-CA, (β) CA και (γ) FeAc στο ιοντικό υγρό 2-HEAF. Θερμοκρασιακά εξαρτημένες παράμετροι.	97

Λίστα Πινάκων

Πίνακας 1-1: Ιδιότητες Ιοντικών υγρών και Οργανικών διαλυτών. (Plechkova & Seddon, 2008).....	18
Πίνακας 1-2: Σημεία τήξεως για διάφορα ιοντικά υγρά (Yuan, et al., 2007)	21
Πίνακας 1-3: Μετρήσεις τοξικότητας διάφορων πρωτικών ιοντικών υγρών, εκφρασμένες ως συγκέντρωση που προκαλεί 50% μείωση του πληθυσμού του βακτηρίου <i>Vibrio fischeri</i> , μετά από 5 και 15 λεπτά έκθεσης στο ΙΥ.	26
Πίνακας 1-4: Κόστος Ιοντικών Υγρών και Οργανικών Διαλυτών από την εταιρία Sigma Aldrich.	27
Πίνακας 1-5: Βασικές ιδιότητες των ιοντικών υγρών της παρούσας διπλωματικής εργασίας.	28
Πίνακας 2-1: Νομοθετικό καθεστώς σχετικά με τα πιο διαδεδομένα αντιοξειδωτικά σε διάφορες χώρες. Με (+) σημειώνονται όσα επιτρέπονται, ενώ με (-) όσο απαγορεύονται.....	36
Πίνακας 4-1: Τιμές ενθαλπίας και θερμοκρασίας τήξης των αντιοξειδωτικών π-κουμαρικό οξύ (p-CA), καφεϊκό οξύ (CA) και φερουλικό οξύ FeAc.	50
Πίνακας 4-2: Λίστα των μελετώμενων ουσιών, συντομογραφίες και καθαρότητες.	51
Πίνακας 4-3: Αποτελέσματα διαλυτότητας σε συνάρτηση με τις ώρες διαλυτοποίησης	58
Πίνακας 4-3: Αποτελέσματα πειράματος εύρεσης σφάλματος Θερμοκρασιών	60
Πίνακας 5-1: Τιμές διαλυτότητας σε γραμμομοριακό κλάσμα, x , του π-κουμαρικού οξέος (p-CA), του καφεϊκού οξέος (CA) και του φερουλικού οξέος (FeAc) στο Ethyl Acetate, σε διαφορετικές θερμοκρασίες.	64
Πίνακας 5-2: Τιμές πρότυπων θερμοδυναμικών ιδιοτήτων διάλυσης του π-κουμαρικού οξέος, του καφεϊκού οξέος και του φερουλικού οξέος στο μίγμα με αιθανικό αιθυλεστέρα	67
Πίνακας 5-3: Τιμές διαλυτότητας σε γραμμομοριακό κλάσμα, x , του π-κουμαρικού οξέος (p-CA), του καφεϊκού οξέος (CA) και του φερουλικού οξέος (FeAc) στα 2-HEAF και 2-HEAA, σε διαφορετικές θερμοκρασίες.	68
Πίνακας 5-4: Τιμές πρότυπων θερμοδυναμικών ιδιοτήτων διάλυσης του (α) π-κουμαρικού οξέος, του (β) καφεϊκού οξέος και του (γ) φερουλικού οξέος σε μίγματα από 2-HEAA και 2-HEAF.	74

Πίνακας 5-3: Τιμές διαλυτότητας σε γραμμομοριακό κλάσμα, x , του π-κουμαρικού οξέος (p-CA), του καφεϊκού οξέος (CA) και του φερουλικού οξέος (FeAc) στο μίγμα Ethanol με 2-HEAF και 2-HEAA, σε διαφορετικές θερμοκρασίες για (α) 5% κ.β. αιθανόλη, (β) 10% κ.β. αιθανόλη, (γ) 20% κ.β. αιθανόλη και (δ) 30% κ.β. αιθανόλη.	76
Πίνακας 6-1: Τιμές ενθαλπίας και θερμοκρασίας τήξης των αντιοξειδωτικών π-κουμαρικό οξύ (p-CA), καφεϊκό οξύ (CA) και φερουλικό οξύ FeAc.	83
Πίνακας 6-2: Είδος και πλήθος δομικών ομάδων για τα αντιοξειδωτικά και υπολογισμένες παράμετροι επιφάνειας και όγκου Q και R.	85
Πίνακας 6-3: Παράμετροι επιφάνειας και όγκου Q και R για τα ιοντικά υγρά.	85
Πίνακας 6-4: Θερμοκρασιακά ανεξάρτητες παράμετροι αλληλεπίδρασης της NRTL και UNIQUAC, για δυαδικά μίγμα αντιοξειδωτικών και ιοντικών υγρών (1: διαλύτης και 2: διαλυμένη ουσία).	87
Πίνακας 6-5: Πειραματικά και μοντελοποιημένα αποτελέσματα διαλυτοτήτων με το μοντέλο UNIQUAC (α) και NRTL (β), σε εύρος θερμοκρασιών για παραμέτρους αλληλεπίδρασης ανεξάρτητες της θερμοκρασίας. Μερικά σφάλματα διαλυτοτήτων και συνολικό σφάλμα μοντέλου.	88
Πίνακας 6-6: Θερμοκρασιακά εξαρτημένες παράμετροι αλληλεπίδρασης της NRTL και UNI-QUAC, για δυαδικά μίγμα αντιοξειδωτικών και ιοντικών υγρών (1: διαλύτης και 2: διαλυμένη ουσία).	93
Πίνακας 6-7: Πειραματικά και μοντελοποιημένα αποτελέσματα διαλυτοτήτων με το μοντέλο UNIQUAC (α) και NRTL (β), σε εύρος θερμοκρασιών για παραμέτρους αλληλεπίδρασης εξαρτημένες της θερμοκρασίας. Μερικά σφάλματα διαλυτοτήτων και συνολικό σφάλμα μοντέλου.	94

Λίστα Εικόνων

Εικόνα 1-1: Χαρακτηριστικές δομές ανιόντων και κατιόντων πρωτικών ιοντικών υγρών.	17
Εικόνα 4-1: Συσκευή διεξαγωγής πειραμάτων (Thermomixer).....	53
Εικόνα 4-2: Συσκευή διεξαγωγής πειραμάτων (Δοχεία διπλού τοιχώματος).	54

Κεφάλαιο 1

Ιοντικά Υγρά

1.1 Εισαγωγή

Τα ιοντικά υγρά είναι υγρά τα οποία αποτελούνται πλήρως από ιόντα. Το σύνηθες κριτήριο που χρησιμοποιείται για την διάκρισή τους, ότι δηλαδή πρέπει να τηχθούν σε θερμοκρασία κάτω των 100°C είναι αυθαίρετο και δεν έχει πραγματικό φυσικό νόημα. Παρόλα αυτά βρίσκει μεγάλη ανταπόκριση και έχει γίνει γνωστό, κυρίως επειδή αντιπροσωπεύει μία κατάσταση στην οποία είναι ευχερέστερα στην κατανόηση, παρά αν αναφερθούν σαν άλατα τα οποία τήκονται σε χαμηλές θερμοκρασίες. Πολλά από τα Ιοντικά Υγρά τήκονται ακόμα και σε θερμοκρασίες κάτω από την θερμοκρασία δωματίου.

Αποτελούνται συνήθως από ένα οργανικό κατιόν και ένα οργανικό η ανόργανο ανιόν. Πολλές φορές πρόκειται για μίγματα οργανικών αλάτων, που σε κάθε περίπτωση όμως έχουν ένα τουλάχιστο οργανικό συστατικό. Η πρώτη αναφορά σε σύνθεση Ιοντικών Υγρών έγινε από τους Gabriel και Wiener το 1888, και πρόκειται για το νιτρικό αιθανολαμμώνιο (ethanolammonium nitrate), το οποίο και παρουσιάζει σημείο τήξης μικρότερο των 100°C, και πιο συγκεκριμένα στους 55°C (Niedermeyer, et al., 2012).

Τα ιοντικά υγρά μπορούν να διακριθούν σε δύο μεγάλες κατηγορίες, τα πρωτικά ιοντικά υγρά και τα απρωτικά ιοντικά υγρά. Τα πρωτικά ιοντικά υγρά σχηματίζονται με την μεταφορά ενός πρωτονίου από ένα οξύ κατά Brønsted σε μία βάση κατά Brønsted (Rogers, et al., 2009).

Από την αρχή του αιώνα, τα ιοντικά υγρά έχουν υποστεί μεγάλη αλλαγή όσον αφορά το ενδιαφέρον της επιστημονικής κοινότητας απέναντί τους. Μπορούμε πλέον να αναφερόμαστε σε έκρηξη ακαδημαϊκών δραστηριοτήτων και ερευνών γύρω από τα ιοντικά υγρά. Η εισαγωγή τους στον βιομηχανικό τομέα, σε διάφορες δραστηριότητες, βρίσκεται σε

εξέλιξη και υπάρχει συνεχής ενημέρωση των επιστημονικών πεδίων στα οποία κάνουν την εμφάνισή τους. Το μεγαλύτερο μέρος αυτού του ενδιαφέροντος είναι στραμμένο στην χρήση τους ως διαλύτες σε διεργασίες διαχωρισμού (Niedermeyer, et al., 2012).

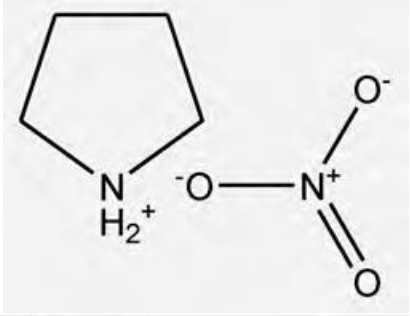
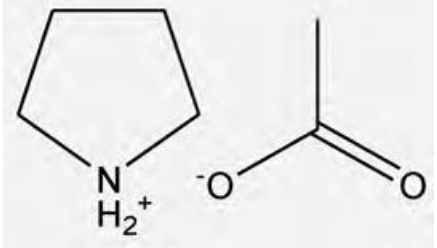
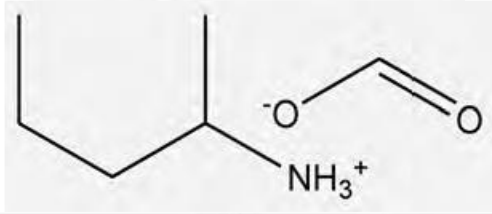
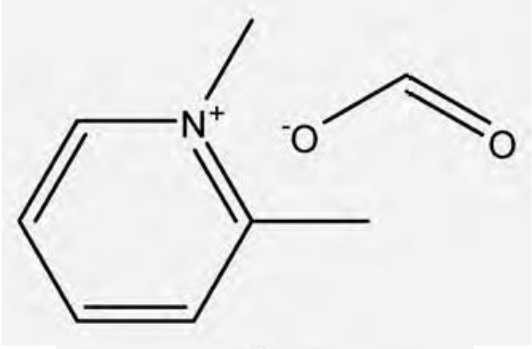
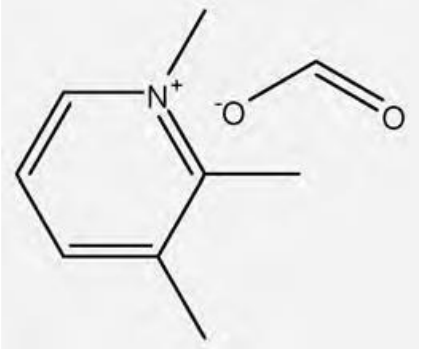
Τα Ιοντικά Υγρά με θερμοκρασία τήξης ίση ή και μικρότερη από την θερμοκρασία δωματίου, αναφέρονται στην βιβλιογραφία ως Ιοντικά Υγρά Θερμοκρασίας Δωματίου (Room Temperature Ionic Liquids: RTILs). Τα συγκεκριμένα ιοντικά υγρά αναφέρονται ως τηγμένα άλατα, και πρόκειται για κατηγορία μη μοριακών ιοντικών διαλυτών με χαμηλά σημεία τήξης. Η πρώτη αναφορά σε σύνθεση Ιοντικού Υγρού Θερμοκρασίας Δωματίου γίνεται από τον Walden το 1914, ο οποίος προχώρησε σε σύνθεσή του.

Εξαιτίας των πολύ χαμηλών θερμοκρασιών τήξεως που παρουσιάζουν, και κατ' επέκταση της υγρής κατάστασης σε χαμηλές θερμοκρασίες, προσφέρουν την δυνατότητα χρήσης τους ως διαλύτες σε φυσικές και χημικές διεργασίες διαχωρισμού. Εκτός από αυτό πλεονέκτημα, κάποιες από τις χαρακτηριστικές ιδιότητές τους, όπως η αμελητέα πτητικότητα, η δυνατότητα να αποσυνθέτουν οργανικά και ανόργανα υλικά, καθώς επίσης και η υψηλή χημική σταθερότητα, έχουν συντελέσει ώστε να τους αποδοθεί ο τίτλος των «πράσινων» διαλυτών από την επιστημονική κοινότητα.

Έτσι έχουν λάβει την φήμη των περιβαλλοντικά φιλικών διαλυτών, η οποία δίνει τη δυνατότητα αντικατάστασης των κλασικών οργανικών διαλυτών από Ιοντικά Υγρά σε ηλεκτροχημικές και συνθετικές διεργασίες, καθώς επίσης και σε διεργασίες διαχωρισμού. Λόγω της πολύς χαμηλής, όπως αναφέρθηκε, πτητικότητας, εξασφαλίζουν αμελητέα ατμοσφαιρική ρύπανση, αμελητέες απώλειες στο περιβάλλον, καθώς και τη δυνατότητα ανακύκλωσης (Chiappe & Pieraccini, 2005).

Ο συνδυασμός διαφορετικών ανιόντων και κατιόντων έχει υποδειχθεί ώστε να είναι δυνατόν να επηρεαστούν οι ιδιότητες που παρουσιάζουν τα ως προς σύνθεση Ιοντικά Υγρά. Τα Ιοντικά Υγρά που συντίθενται με αυτόν τον τρόπο ονομάζονται διαλύτες σχεδιασμού (designer solvents) (James & Davis, 2004).

Στην εικόνα 1-1 που ακολουθεί παρουσιάζονται κάποια χαρακτηριστικά ανιόντα και κατιόντα ιοντικών υγρών όπως εμφανίζονται στην εργασία των (Anouti, et al., 2010).

<i>Ιοντικό Υγρό</i>	<i>Δομή</i>
Pyrrolidinium nitrate	
Pyrrolidinium acetate	
Amilaminium formate	
Lutidinium formate	
Collidinium formate	

Εικόνα 1-1: Χαρακτηριστικές δομές ανιόντων και κατιόντων πρωτικών ιοντικών υγρών.

Συνοψίζοντας, τα βασικά χαρακτηριστικά που εμφανίζουν τα ιοντικά υγρά, τα οποία δίνουν βήμα σε αυτούς τους διαλύτες στην προοπτική αντικατάστασης των κλασικών οργανικών, είναι η χαμηλή πτητικότητα, τα χαμηλά σημεία τήξεως, η υγρή κατάσταση σε θερμοκρασία δωματίου, η υψηλή θερμική σταθερότητα καθώς επίσης και η καλή διαλυτική τους ικανότητα τόσο σε οργανικές όσο και σε ανόργανες ουσίες. Η δυνατότητα διαμόρφωσης των χαρακτηριστικών τους, με κατάλληλη επιλογή ανιόντων και κατιόντων, αποτελεί την πιο ενδιαφέρουσα ιδιότητα αυτών των διαλυτών.

Στον Πίνακα 1-1 που ακολουθεί παρουσιάζονται συγκριτικά οι ιδιότητες τόσο των κλασικών οργανικών διαλυτών όσο και των ιοντικών υγρών. Η προσοχή της επιστημονικής κοινότητας είναι στραμμένη στο ερώτημα της αντικατάστασης ή μη των προ υπαρχόντων διαλυτών με τα ιοντικά υγρά. Με μία πρώτη ματιά παρατηρείται η υπεροχή των ιοντικών υγρών σε ιδιότητες όπως η τοξικότητα ή η χαμηλή πτητικότητα. Παρόλα αυτά, παρουσιάζουν σημαντικά μειονεκτήματα, καίρια στις διεργασίες διαχωρισμού όπως είναι τα υψηλά ιξώδη και το κόστος τους.

Πίνακας 1-1: Ιδιότητες Ιοντικών υγρών και Οργανικών διαλυτών. (Plechko & Seddon, 2008)

Ιδιότητες	Ιοντικά Υγρά	Οργανικοί διαλύτες
Θερμική σταθερότητα	Υψηλή	Χαμηλή
Καταλυτική ικανότητα	Συνηθισμένη	Σπάνια
Τάση ατμών	Αμελητέα	Σημαντική
Κόστος	Υψηλό	Συνήθως χαμηλό
Ευελιξία	Μεγάλη (designer solvents)	Περιορισμένη
Ιξώδες (cP)	22-40000	0.2-100
Πυκνότητα (g/mL)	1.05 – 1.56	0.6 – 1.7

Στις ακόλουθες ενότητες, θα παρουσιαστούν οι πιο σημαντικές ιδιότητες των ιοντικών υγρών. Στο τέλος θα γίνει μία σύντομη αναφορά στα ιοντικά υγρά που χρησιμοποιήθηκαν στην παρούσα διπλωματική εργασία.

1.2 Φυσικοχημικές ιδιότητες ιοντικών υγρών

Ο συνδυασμός διαφορετικών ανιόντων και κατιόντων έχει υποδειχθεί ώστε να επηρεάσει τις ιδιότητες που παρουσιάζουν τα ως προς σύνθεση Ιοντικά Υγρά, με την αναφερθείσα διαδικασία να σημειώνεται ως σύνθεση Ιοντικών Υγρών για μία συγκεκριμένη εφαρμογή (Task-Specific Ionic Liquids), ενώ τα Ιοντικά Υγρά που συντίθενται ονομάζονται διαλύτες σχεδιασμού (Designer Solvents) (James & Davis, 2004). Οι ιδιότητες συμπεριλαμβάνουν το ιξώδες, την πυκνότητα, την αγωγιμότητα, τις θερμοκρασίες τήξεως και αποσυνθέσεως, ακόμα και την υδρόφιλη και υδρόφοβη συμπεριφορά του μορίου. Πρόκειται για ελεγχόμενες συνθέσεις που περιλαμβάνουν ακόμα και μίξη διαφορετικών ιοντικών υγρών.

Οι πιο σημαντικές από αυτές τις κατηγορίες ιοντικών υγρών με συγκεκριμένες επιθυμητές ιδιότητες είναι τα ιοντικά υγρά συγκεκριμένου ιξώδους, τα οποία εμφανίζονται στις διεργασίες χημικών και φυσικών διαχωρισμών. Η συγκεκριμένη ιδιότητα πολλές φορές είναι αυτή που κρίνει την οικονομική εφικτότητα της διεργασίας, καθώς επίσης και τον απαιτούμενο εξοπλισμό. Όπως αναφέρθηκε και στην παράγραφο (§1.1), τα ιοντικά υγρά υστερούν σε αυτήν την ιδιότητα έναντι των οργανικών διαλυτών, επομένως γίνονται συνεχείς προσπάθειες σύνθεσης ιοντικών υγρών τέτοιου ιξώδους ώστε να γίνει εφικτή η εκάστοτε διεργασία.

Στην παρούσα ενότητα θα γίνει αναφορά στις βασικές ιδιότητες των ιοντικών υγρών, όπως το σημείο τήξης, το ιξώδες και η πτητικότητα τους.

1.2.1 Σημείο τήξης

Τα ιοντικά υγρά εμφανίζουν χαρακτηριστικά σημεία τήξης, γεγονός το οποίο, όπως αναφέρθηκε και στην ενότητα (§1.1), τους έχει προσδώσει την ονομασία τηγμένα άλατα. Πιο συγκεκριμένα, παρουσιάζουν θερμοκρασίες τήξης μικρότερες των 100°C, ενώ ολόκληρες κατηγορίες αυτών, όπως τα Ιοντικά Υγρά θερμοκρασίας δωματίου, παρουσιάζουν θερμοκρασίες τήξης μικρότερες και της θερμοκρασίας περιβάλλοντος.

Όπως αναλύεται στην παράγραφο που ακολουθεί, κύρια επιρροή στον καθορισμό του σημείου τήξεως ενός ιοντικού υγρού έχει η συμμετρία των ιόντων, οι διαμοριακές δυνάμεις καθώς επίσης και τα φορτία των ιόντων. Χαρακτηριστικά αναφέρεται, ότι ένα κοινό άλας, όπως το χλωριούχο νάτριο (NaCl), παρουσιάζει θερμοκρασία τήξης στους 803°C, την ώρα που πρωτικά ιοντικά υγρά, όπως για παράδειγμα το 2-hydroxyethylammonium acetate (2-HEAA), παρουσιάζει τιμή θερμοκρασίας τήξης στους -37°C. Στον Πίνακα 1-2 εμφανίζονται χαρακτηριστικές τιμές σημείων τήξης για ιοντικά υγρά (Belieres, et al., 2007).

Όπως μελετήθηκε από τους (Huddleston, et al., 2001), σε μία σειρά ιοντικών υγρών, παρατηρήθηκε ότι το σημείο τήξης μειώνεται όσο αυξάνεται η ασυμμετρία των κατιόντων-υποκατάστατων. Η δομή τόσο των ανιόντων όσο και των κατιόντων έχει εμφανή επιρροή στον καθορισμό του σημείου τήξεως. Συγκεκριμένα, τα μικρότερα και πιο συμμετρικά κατιόντα παρουσίαζαν υψηλότερα σημεία τήξεως συγκριτικά με ιοντικά υγρά αποτελούμενα από ασύμμετρα ή μεγαλύτερα κατιόντα.

Όσον αφορά το ανιόν, η επεξήγηση της επιρροής του στο σημείο τήξης του Ιοντικού Υγρού εμφανίζει μεγαλύτερη περιπλοκότητα. Για παράδειγμα, στα ιοντικά υγρά που αποτελούνται από ανιόντα που εμφανίζουν παρόμοια δομή, η διαφορά στα σημεία τήξης μπορεί να αποδοθεί στην ικανότητα ηλεκτρονιοδότητησης του μορίου, καθώς και στην δυνατότητα ή αδυναμία του ανιόντος να σχηματίσει δεσμούς υδρογόνου. Το χαμηλότερο σημείο τήξεως, οφείλεται στην αδυναμία σχηματισμού δεσμών υδρογόνου από το μόριο του ανιόντος (Yuan, et al., 2007).

Πίνακας 1-2: Σημεία τήξεως για διάφορα ιοντικά υγρά (Yuan, et al., 2007)

Ιοντικά Υγρά	Σημεία τήξεως (°C)
2-hydroxyethylammonium formate	190.9
2-hydroxyethylammonium acetate	202.2
tri-(2-hydroxyethyl)ammonium formate	340.7
tri-(2-hydroxyethyl)ammonium acetate	200.9
2-(2-hydroxyethyl)ammonium formate	198.3
2-(2-hydroxyethyl)ammonium acetate	212.4

1.2.2 Θερμική σταθερότητα

Το πλήθος των ιοντικών υγρών θερμοκρασιών δωματίου (RTILs), έχουν αμελητέα τάση ατμών, και σαν αποτέλεσμα το πρώτο φαινόμενο που παρατηρείται κατά την διαδικασία θέρμανσης των ενώσεων είναι η θερμική αποσύνθεση. Γενικά, τα περισσότερα ιοντικά υγρά, αρχίζουν να διασπώνται θερμικά γύρω στους 400°C, όπως διευκρινίζεται από θερμοστατικές αναλύσεις (Thermal Gravimetric Analysis: TGA).

Πρόσφατες αναφορές περιγράφουν την TGA των ιοντικών υγρών, και σημειώνουν ότι η θερμική αποσύνθεση είναι ισχυρά εξαρτημένη από την δομή του ΙΥ, και για ορισμένα ιοντικά υγρά μόνο, από τη μέθοδο ανάλυσης.

Τα αποτελέσματα των θερμικών αναλύσεων παρουσιάζουν κοινά στοιχεία θερμικής αποσύνθεσης για τα διαφορετικά κατιόντα, παρόλα αυτά δεν ισχύει το ίδιο για τα διαφορετικά ανιόντα. Παρατηρείται μείωση της θερμοκρασίας θερμικής αποσύνθεσης όσο αυξάνεται η υδροφιλικότητα του ανιόντος. Επιπλέον, γενικά παρατηρείται ότι η απομάκρυνση της υγρασίας από τα ιοντικά υγρά αυξάνει την θερμική σταθερότητά τους (Huddleston, et al., 2001).

1.2.3 Ιξώδες

Οι ρεολογικές και οι ογκομετρικές ιδιότητες των ΙΥ, αποτελούν πηγές εξαιρετικού ενδιαφέροντος, εξαιτίας του αυξανόμενου αριθμού των βιομηχανικών εφαρμογών αυτών των νέων διαλυτών. Οι αναφερθείσες ιδιότητες, μας εφοδιάζουν με πληροφορίες κλειδιά για την δομική βάση αυτών των ρευστών και τον σχεδιασμό χημικών και φυσικών διεργασιών.

Το ιξώδες, έχει μεγάλη επιρροή στον ρυθμό με τον οποίο μεταφέρεται η μάζα, και ακολούθως είναι ένας σημαντικός παράγοντας σε όλες τις διεργασίες και τον σχεδιασμό τους. Τα πρωτικά ιοντικά υγρά τα οποία μελετώνται στην παρούσα διπλωματική εργασία παρουσιάζουν υψηλή αγωγιμότητα και ως αποτέλεσμα δημιουργούν υψηλά ιξώδη (Camargo, et al., 2016).

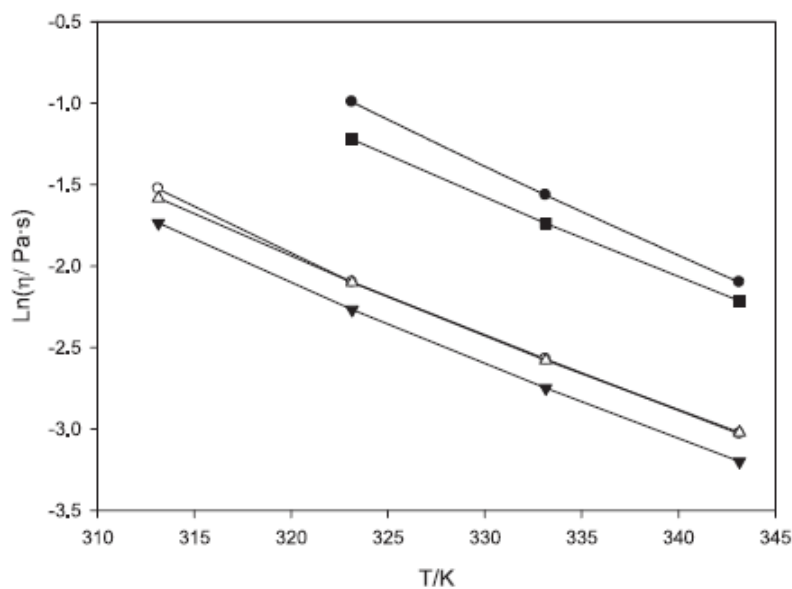
Οι διαμοριακές δυνάμεις που αναπτύσσονται μεταξύ των ιοντικών υγρών παίζουν καθοριστικό ρόλο στη δομή και τις ιδιότητές τους. Οι πειραματικές μελέτες του ιξώδους των ΙΥ έχουν δείξει ότι μεγαλύτερα ανιόντα οδηγούν σε ΙΥ με μικρότερο ιξώδες. Τα κατιόντα με μεγαλύτερες αλκυλικές αλυσίδες παράγουν περισσότερο ιξώδη ιοντικά υγρά, εξαιτίας των ισχυρών δράσεων μεταξύ πολικών διαλυτών και μη πολικών διαλυμένων ουσιών, και λόγω των Van der Waals δυνάμεων. Παρομοίως, κατιόντα με ισχυρά τοπικά φορτία, τείνουν να παράγουν περισσότερο ιξώδη υγρά.

Στον παρακάτω Πίνακα 1-3, παρουσιάζονται οι τιμές πειραματικών μετρήσεων ιξώδους που διεξήχθησαν από τους (Camargo, et al., 2016) για ένα από τα πρωτικά ιοντικά υγρά που εξετάστηκαν στην παρούσα διπλωματική εργασία, το 2-HEAA (2-hydroxyethyl ammonium acetate):

Πίνακας 1-3: Πειραματικές τιμές ιξώδους για το Ιοντικό Υγρό 2-HEAA. (Camargo, et al., 2016)

T (K)	η (Pa s)
313.15	0.1762
323.15	0.1036
333.15	0.0640
343.15	0.0408

Επιπλέον, στο παρακάτω διάγραμμα εμφανίζονται οι τιμές της λογαριθμικής κλίμακας του ιξώδους ($\ln(\eta)$) σε συνάρτηση με την θερμοκρασία για διάφορα πρωτικά ιοντικά υγρά. Τα ιοντικά υγρά περιγράφονται στον τίτλο με την σειρά που εμφανίζονται στο διάγραμμα (από πάνω προς τα κάτω).



Διάγραμμα 1-1: $\ln(\eta)$ σε συνάρτηση με την θερμοκρασία για: (α) 2-hydroxyethylammonium acetate (2-HDEAA), (β) 2-hydroxydiethylammonium lactate (2-HDEAL), (γ) 2-hydroxyethylammonium acetate (2-HEAA), (δ) 2-hydroxyethylammonium lactate (2-HEAL) και 2-hydroxyethylammonium propionate (2-HEAPr).

1.2.4 Πτητικότητα

Τα ιοντικά υγρά παραδοσιακά θεωρούνται από το μεγαλύτερο μέρος της επιστημονικής κοινότητας μη πτητικά, καθώς εμφανίζουν αμελητέα πτητικότητα. Παρόλα αυτά ο (Earle, et al., 2006), υποστήριξε και απέδειξε εκ των υστέρων ότι πολλά ιοντικά υγρά μπορούν να αποσταχθούν σε μειωμένη πίεση (Vacuum Distillation), χωρίς να υποστούν αποσύνθεση. Τα πρωτικά ιοντικά υγρά μπορούν να θεωρηθούν αποστάξιμα, όσο βέβαια δεν αποσυντίθεται πριν το στάδιο εξάτμισής τους. Όταν αυξάνεται η θερμοκρασία, ένα ιοντικό υγρό που προορίζεται για απόσταξη, μεταβαίνει στην αρχική του κατάσταση, σε ένα δηλαδή Brønsted οξύ και σε μία Brønsted βάση. Στην συνέχεια, το οξύ και η βάση εξατμίζονται, και κατά την συμπύκνωσή τους το ΙΥ αναμορφώνεται.

Ο μηχανισμός που χαρακτηρίζει την παραπάνω διαδικασία απόσταξης, είναι μηχανισμός μεταφοράς πρωτονίου από το πρωτονιομένο κατιόν στο ανιόν, το οποίο στην συνέχεια παίρνει την αρχική κατά Brønsted μορφή του. Αυτό το φαινόμενο θεωρείται πως συμβαίνει από την στιγμή που στο αποστάξιμο ιοντικό υγρό δημιουργείται ένας ασθενής δεσμός μεταξύ βάσης και οξέος. Ο κύριος λόγος αυτής της συμπεριφοράς αποδίδεται στις αλληλεπιδράσεις μεταξύ ιόντων, και κατ' επέκταση στον σχηματισμό ιοντικών δεσμών (Penttila, et al., 2014).

Πριν την αναφορά του παραπάνω μηχανισμού από τον (Earle, et al., 2006), η τότε μέθοδος μέτρησης τάσεων ατμών ήταν η μέθοδος διάχυσης Knudsen, καθώς επίσης και μέθοδοι θερμογραφικής ανάλυσης. Όπως ήδη έχει αναφερθεί παραπάνω, ο Earle έδειξε στην εργασία του ότι είναι δυνατόν να υπάρξει άμεση μέτρηση πολύ χαμηλών τάσεων ατμών στα ΙΥ. Παρότι όπως γίνεται αντιληπτό, εμφανίζονται δυσκολίες στις μετρήσεις αυτές, το πρωτικό ιοντικό υγρό της παρούσας διπλωματικής εργασίας, 2-HEAA, προσέφερε την δυνατότητα μέτρησης των τάσεων ατμών του.

1.2.5 Τοξικότητα και βιοαποικοδομησιμότητα

Τα ιοντικά υγρά συχνά θεωρούνται ως «περιβαλλοντικά φιλικά» συστατικά, παρόλα αυτά, η γνώση γύρω από την πιθανή τοξικότητά τους εναντίον διαφορετικών οργανισμών και διαφορετικών τροφικών επιπέδων είναι ακόμα περιορισμένη, και πιο συγκεκριμένα, όταν αφορά πρωτικά ιοντικά υγρά.

Τα πρωτικά ιοντικά υγρά, συνήθως θεωρείται ότι εμφανίζουν καλές ιδιότητες που συμβάλλουν στην φιλικότητα τους προς το περιβάλλον, ωστόσο η τωρινή νομοθεσία της Ευρωπαϊκής Ένωσης σχετικά με την καταχώρηση, την αξιολόγηση, την έγκριση και τον περιορισμό των χημικών ουσιών (REACH, 2006), επιβάλλει την ασφαλή εκτίμηση των νέων χημικών ουσιών. Στις οδηγίες περιλαμβάνονται επίσης (οικο)τοξικολογικές και βιοαποικοδομήσιμες απαιτήσεις. Παρά την γενική αντίληψη ότι τα πρωτικά ιοντικά υγρά πρέπει να είναι λιγότερο τοξικά από τα απρωτικά ιοντικά υγρά, παραμένουν ισχνά μελετημένα ενώ οι νέες δομές και τεχνολογίες χρειάζονται επαρκή μελέτη

Παρά την έλλειψη πρόσφατων δεδομένων για την βιοαποικοδομησιμότητα των πρωτικών ιοντικών υγρών, υπάρχουν κάποια αποτελέσματα στην βιβλιογραφία τα οποία μας προσφέρουν μία πρώτη εικόνα. Η εργασία των (Jordan & Gathergood, 2015), μας προσέφερε τα πρώτα αποτελέσματα για την πλειονότητα των ιοντικών υγρών που θεωρούνται βιοαποικοδομήσιμα. Η χαμηλή τοξικότητα και η καλή αποικοδομησιμότητα των πρωτικών ιοντικών υγρών, δίνει βήμα στην γενική άποψη πως μαζί με τα χαμηλά κόστη παραγωγής τους, την απλή προετοιμασία τους και την πληθώρα των εφαρμογών στις οποίες βρίσκουν θέση, αποτελούν εξαιρετικές εναλλακτικές όσον αφορά την κατηγορία των ιοντικών υγρών ως διαλύτες.

Στον Πίνακα 1-3 που ακολουθεί, παρουσιάζεται η δουλειά των (Oliveira, et al., 2006) πάνω στον συγκεκριμένο τομέα. Πρόκειται για μετρήσεις των τοξικοτήτων διαφόρων ιοντικών υγρών, εκφρασμένες ως δεκαδικός λογάριθμος της συγκέντρωσης που προκαλεί μείωση του πληθυσμού του βακτηρίου *Vibrio fischeri*. Με αυτόν τον τρόπο ελέγχεται η τοξικότητα των ιοντικών υγρών απέναντι σε μικροοργανισμούς, δίνοντας κάποιες αρχικές ενδείξεις για το συγκεκριμένο μείζον θέμα.

Όπως παρατηρείται, οι τοξικότητες από ιοντικό σε ιοντικό υγρό διαφέρουν, και μπορούν να ελεγχθούν σε έναν βαθμό από την σύνθεση με συγκεκριμένα ανιόντα ή κατιόντα (Oliveira, et al., 2006).

Πίνακας 1-3: Μετρήσεις τοξικότητας διάφορων πρωτικών ιοντικών υγρών, εκφρασμένες ως συγκέντρωση που προκαλεί 50% μείωση του πληθυσμού του βακτηρίου *Vibrio fischeri*, μετά από 5 και 15 λεπτά έκθεσης στο ΙΥ.

Ιοντικά υγρά	EC ₅₀ (mg/L) 5 min	EC ₅₀ (mg/L) 15 min
m-2-HEAA	900.63	962.54
m-2-HEAPr	620.78	887.81
m-2-HEAP	456.62	551.61
m-2-HEAB	591.33	717.00

1.3 Εφαρμογές ιοντικών υγρών και κόστος

Εξαιτίας των μοναδικών ιδιοτήτων τους, συμπεριλαμβανομένης της χαμηλής πτητικότητάς τους, της μη ευφλεκτότητάς τους, των διάφορων διαλυτικών ικανοτήτων ανάλογα με το εκάστοτε ιοντικό υγρό, της υψηλής χημικής και θερμικής σταθερότητας που παρουσιάζουν, καθώς και της υψηλής αγωγιμότητας, τα ιοντικά υγρά μελετώνται ενδελεχώς, χρησιμοποιούνται και αναγνωρίζονται ως υψηλά υποσχόμενες εναλλακτικές για διάφορες εφαρμογές.

Σύμφωνα με τα παραπάνω, υπάρχουν αναφορές για εφαρμογή και χρήση ιοντικών υγρών, σε οργανικές συνθέσεις, σε διεργασίες κατάλυσης, σε ηλεκτροχημικές διεργασίες, στην βιοκατάλυση, στην ενζυμική αδρανοποίηση καθώς και σε διάφορες διεργασίες εκχύλισης.

Το ενδιαφέρον όσον αφορά την κατηγορία των πρωτικών ιοντικών υγρών, προκύπτει από την απλή τους σύνθεση, το σχετικά χαμηλό κόστος παραγωγής τους καθώς επίσης και της βιοαποικοδομήσιμης φύσης τους. Βρίσκουν εφαρμογή σε οργανικές συνθέσεις, σε τεχνικές χρωματογραφίας, ως πρωτονιοδέκτες ηλεκτρολύτες, ως καταλύτες και όπως μελετάται και στην παρούσα διπλωματική εργασία, ως διαλύτες (Oliveira, et al., 2006).

Οι κλασικοί οργανικοί διαλύτες εμφανίζουν μικρότερες τιμές συγκριτικά με την πλειονότητα των ιοντικών υγρών. Ωστόσο, σε παραγωγή μικρής κλίμακας και με προσεκτική επιλογή πρώτων υλών, υπάρχει η δυνατότητα σύνθεσης ιοντικών υγρών φθηνότερων από τους κλασικούς διαλύτες. Στον Πίνακα 1-4 που ακολουθεί παρουσιάζονται ενδεικτικά κάποιες τιμές ιοντικών υγρών συγκριτικά με αυτές των οργανικών διαλυτών, όπως παρουσιάζονται στην εταιρία Sigma Aldrich.

Πίνακας 1-4: Κόστος Ιοντικών Υγρών και Οργανικών Διαλυτών από την εταιρία Sigma Aldrich.

Διαλύτης	Χημική Δομή	Ποσότητα	Κόστος (Ευρώ)
2-hydroxyethyl-trimethylammonium L-	$C_8H_{19}NO_4$	5 g	102.20
Tetrabutylammonium methanesulfonate	$C_{17}H_{39}NO_3S$	10 g	71.50
Tetraoctylammonium chloride	$C_{32}H_{68}ClN$	5 g	195.00
Ethanol	C_2H_6O	1 L	177.50
Ethyl Acetate	$C_4H_8O_2$	1 L	87.10
Methanol	CH_3OH	1 L	60

1.4 Ιοντικά υγρά παρούσας διπλωματικής εργασίας

Στην παρούσα διπλωματική εργασία μελετήθηκαν οι διαλυτότητες τριών αντιοξειδωτικών οξέων σε 2 διαφορετικά ιοντικά υγρά. Τα συγκεκριμένα ιοντικά υγρά είναι πρωτικά και πρόκειται για τα 2-hydroxyethylammoniumformate (2-HEAF) και 2-hydroxy ethylammoniumacetate (2-HEAA). Ως κατιόν επιλέχθηκε η αιθανολαμίνη (Ethanolamine) ενώ ως ανιόντα επιλέχθηκαν το οξικό οξύ (Acetic Acid) και το φορμικό οξύ (Formic Acid). Στον Πίνακα 1-5 που ακολουθεί παρουσιάζονται οι βασικές ιδιότητες των δύο μελετώμενων ιοντικών υγρών (Yuan, et al., 2007).

Πίνακας 1-5: Βασικές ιδιότητες των ιοντικών υγρών της παρούσας διπλωματικής εργασίας.

Ιοντικό υγρό	MB (gmol ⁻¹)	ρ (kgm ⁻³) (30°C)	T _m (K)	η (Pa s) (30°C)
2-HEAF	107.105	1.204	190.9	118
2-HEAA	121.136	1.120	202.2	640

Βιβλιογραφία

Anouti, M., Jacquemin, J. & Lemordant, D., 2010. Transport properties of protic ionic liquids, pure and in aqueous solutions: Effects of the anion and cation structure. *Fluid Phase Equilibria*, Volume 297, pp. 13-22.

Armstrong, D. & He, L., 1999. High stability ionic liquids. A new class of stationary phases for gas chromatography. *Anal Chem*, Volume 71, pp. 3873-3876.

Camargo, D. et al., 2016. Investigation of the rheological properties of protic ionic liquids. *Physical Organic Chemistry*, pp. 3553-3562.

Chiappe, C. & Pieraccini, D., 2005. Ionic Liquids: solvent properties and organic reactivity. *J Phys Org Chem*, Volume 18, pp. 275-297.

Earle, M. et al., 2006. The distillation and volatility of ionic liquids. *Nature (London U.K.)*, Volume 439, pp. 831-834.

Elgharbawya, A., Alama, M., Moniruzzamanb, M. & Gotoc, M., 2016. Ionic Liquid pretreatment as emerging approaches for enhanced enzymatic hydrolysis of lignocellulosic biomass. *Eng. J.*, Volume 109, pp. 252-267.

Hosseini, S. et al., 2017. On the properties and structure of 2-hydroxyethylammonium formate ionic liquid. *Journal of Molecular Liquids*.

Huddleston, J. et al., 2001. Characterization and comparison of hydrophilic and hydrophobic room temperature ionic liquids incorporating the imidazolium cation. *Green Chemistry*, Volume 3, pp. 156-164.

James, H. & Davis, J., 2004. Task-Specific Ionic Liquids. *Chemistry Letters*, Volume 33, pp. 1072-1077.

Jordan, A. & Gathergood, N., 2015. Biodegradation of ionic liquids - a critical review. *Chem. Soc. Rev.*, Volume 44, pp. 8200-8237.

Kurnia, A., Abdul Mutalib, M., Murugesan, T. & Ariwahjoedi, B., 2011. Physicochemical Properties of Binary Mixtures of the Protic Ionic Liquid Bis(2-hydroxyethyl)methylammonium Formate with Methanol, Ethanol and 1-Propanol. *J Solution Chem*, Volume 40, pp. 818-831.

Niedermeyer, H. et al., 2012. Mixtures of ionic liquids. *Chem Soc Rev*, Volume 41, pp. 7780-7802.

Niyazi, B., 2005. A new ionic liquid: 2-hydroxyethylammonium formate. *Journal of molecular liquids*, Volume 2005, pp. 15-18.

Oliveira, M. et al., 2006. Eco(toxicity) and biodegradability of protic ionic liquids. *Chemosphere*, Volume 147, pp. 460-466.

Penttila, A., Uusi-Kyyny, P. & Alopaeus, V., 2014. Distillable Protic Ionic Liquid 2-(hydroxy)ethylammonium Acetate (2-HEAA): Density, Vapor Pressure, Vapor-Liquid Equilibrium, and Solid-Liquid Equilibrium. *Ind. Eng. Chem. Res*, Volume 53, pp. 19322-19330.

Plechkova, N. & Seddon, K., 2008. Applications of ionic liquids in the chemical industry. *Chem Soc Rev*, Volume 37, pp. 123-150.

REACH, 2006. No. 10907/2006 of the European Parliament and of the Council concerning the registration, evaluation, authorization and restriction of chemicals (REACH). *European Union, Regulation (EC)*, Volume 396, pp. 1-856.

Rogers, E., Sljukic, B., Hardacre, C. & Compton, R., 2009. Electrochemistry in Room Temperature Ionic Liquids: Potential Windows at Mercury Electrodes. *Journal of Chemical & Engineering Data*, Volume 54, pp. 2049-2053.

S.I., S., 1999. *Chemical and Engineering Thermodynamics, 3rd ed.*. New York: John Wiley & Sons.

Smith, J., Webber, G., Warr, G. & Atkin, R., 2013. Rheology of Protic Ionic Liquids and Their Mixtures. *J Phys. Chem. B.*, Volume 117, pp. 13930-13935.

Yuan, X., Zhang, S. & Lu, X., 2007. hydroxyl Ammonium Ionic Liquids: Synthesis, Properties and Solubilities of SO₂. *J. Chem. Eng.*, Volume 52, pp. 596-599.

Κεφάλαιο 2

Αντιοξειδωτικά

2.1 Εισαγωγή

Τα αντιοξειδωτικά είναι ουσίες οι οποίες σε χαμηλές συγκεντρώσεις, επιβραδύνουν την οξείδωση των εύκολα οξειδώσιμων βιομορίων, όπως για παράδειγμα τα λιπίδια και οι πρωτεΐνες σε προϊόντα κρέατος, βελτιώνοντας με αυτό τον τρόπο της διάρκεια ζωής των προϊόντων προστατεύοντας τα από την φθορά που προκαλείται από την οξείδωση.

Η χρήση αντιοξειδωτικών στα τρόφιμα ελέγχεται από τους κανονισμούς της εκάστοτε χώρας ή τα διεθνώς ορισμένα πρότυπα. Αν και υπάρχουν πολλές ενώσεις οι οποίες έχουν προταθεί έως αντιοξειδωτικές ενώσεις, παρέχοντας την δυνατότητα αναστολής της οξειδωτικής αλλοίωσης, μόνο λίγα από αυτά μπορούν να χρησιμοποιηθούν σε προϊόντα διατροφής. Στις Ηνωμένες Πολιτείες, η χρήση αντιοξειδωτικών οξέων υπόκειται σε ρύθμιση και σύμφωνα με τον Νόμο Επιθεώρησης του 2005. Στην Ευρωπαϊκή Ένωση, η ρύθμιση των αντιοξειδωτικών, προβλέπεται από την οδηγία του Ευρωπαϊκού Κοινοβουλίου αριθμ. 95/2/ ΕΚ της 20^{ης} Φεβρουαρίου 1995, η οποία αφορά τα πρόσθετα τροφίμων (Karre, et al., 2013).

Τα αντιοξειδωτικά έχουν λάβει μία από τις πιο δημοφιλείς θέσεις στην επιστημονική κοινότητα τόσο σε συζητήσεις όσο και σε θέμα έρευνας. Οι καταναλωτές έχουν στραμμένο το ενδιαφέρον και τις απαιτήσεις τους στα αντιοξειδωτικά που χρησιμοποιούνται τόσο στα τρόφιμα, αλλά και ως καλλυντικά και φάρμακα.

Οι πρώτες αναφορές σε χρήση αντιοξειδωτικών γίνεται το 1930 στον τομέα των τροφίμων με σκοπό την σταθεροποίηση των δομών τους και την ελαχιστοποίηση της οξείδωσής τους. Οι πρώτες ενώσεις από αντιοξειδωτικά που χρησιμοποιήθηκαν ήταν φυτικές, παρόλα αυτά με το πέρασμα των χρόνων αντικαταστάθηκαν με πιο οικονομικές συνθετικές, οι οποίες έχουν την δυνατότητα στοχευμένης αντιοξειδωτικής δράσης.

Με τα χρόνια οι συνθετικές αυτές ενώσεις υποβλήθηκαν σε τοξικολογικούς ελέγχους τα αποτελέσματα των οποίων δεν ήταν ενθαρρυντικά . Τα συνθετικά αντιοξειδωτικά κατηγορήθηκαν ως εν δυνάμει τοξικά. Το καταναλωτικό κοινό στράφηκε στις φυσικές ενώσεις, οδηγώντας την βιομηχανία στην αναζήτηση πηγών φυσικών αντιοξειδωτικών. Την ίδια απαίτηση φέρεται να πρέπει να ικανοποιήσουν τόσο οι βιομηχανίες των καλλυντικών όσο και των φαρμάκων (Gordon, et al., 2001). Στην παράγραφο (§2.2) αναλύεται το θέμα των πλεονεκτημάτων των φυσικών αντιοξειδωτικών σε σχέση με τα συνθετικά.

Πέρα από την χρήση των φυσικών αντιοξειδωτικών ουσιών ως συντηρητικά διαφόρων καταναλωτικών προϊόντων που δεν απειλούν την ανθρώπινη υγεία, έναντι των συνθετικών, ο κύριος λόγος της ραγδαίας αύξησης της μελέτης και της παραγωγής τους είναι η χρήση τους ως φαρμακευτικά σκευάσματα, και πιο συγκεκριμένα οι αντικαρκινικές ιδιότητές τους. Η βιομηχανία επομένως έχει στρέψει την προσοχή της στην παραγωγή λειτουργικών τροφίμων πλούσιων σε φυσικά αντιοξειδωτικά που υπόσχονται θεραπευτικές ιδιότητες (Karre, et al., 2013).

Στο παρόν κεφάλαιο αναλύεται αρχικά η θέση στην οποία βρίσκονται τα φυσικά αντιοξειδωτικά έναντι των συνθετικών καθώς και γιατί αυτά βρίσκουν τεράστια ανταπόκριση στο καταναλωτικό κοινό. Στην συνέχεια γίνεται αναφορά στα αντιοξειδωτικά που χρησιμοποιήθηκαν στην παρούσα διπλωματική εργασία, και πιο συγκεκριμένα στα υδροξυ-παράγωγα του κινναμικού οξέος.

2.2 Φυσικά και συνθετικά αντιοξειδωτικά

Τις τελευταίες δεκαετίες, η έρευνα γύρω από τα φυσικά αντιοξειδωτικά εντατικοποιήθηκε και τώρα περιλαμβάνει ένα εύρος πολυεπιστημονικών πεδίων που επηρεάζουν τα τρόφιμα, καθώς και την υγεία και τον καλλωπισμό.

Το «πολικό παράδοξο» αξιώνει ότι τα λιπόφιλα αντιοξειδωτικά όπως οι τοκοφερόλες, οι τοκοτριενόλες, τα καροτενοειδή, οι λιγνάνες (π.χ. η σεσαμόλη και οι σχετικές ενώσεις), η ορζαζανόλη, το σκουαλένιο και τα παράγωγα της υδροξυτυροσόλης μπορούν να διαλυθούν σε έλαια και είναι δραστικά σε γαλακτώματα ελαίου σε νερό.

Ως φαινολικά φυσικά αντιοξειδωτικά με πιο πολική φάση (δηλ. υδρόφιλα αντιοξειδωτικά), μπορούν να ταξινομηθούν οι απλές φαινόλες, υδροβενζοϊκά οξέα και παράγωγά τους, υδρο-τρανς-κινναμωμικά οξέα και τα παράγωγά τους, φλαβονοειδή, στυλβένια, λιγνάνες όπως επίσης οι υδρολύσιμες και οι συμπυκνωμένες τανίνες. Ωστόσο οι τρέχουσες ερευνητικές προσπάθειες επανεξετάζουν το «πολικό παράδοξο».

Τα ευρήματα από διάφορα πειραματικά μοντέλα και μεθοδολογίες ανάλυσης, σχεδόν πάντα αποδεικνύουν τα ακόλουθα χαρακτηριστικά όταν εμπλέκονται τα φαινολικά (Amarowicz, 2009):

- α) Αντιοξειδωτική δράση
- β) Αδρανοποιούν τα προ-οξειδωτικά μεταλλικά ιόντα
- γ) Αναστολή δράσης νιτροποίησης

Πολλές μελέτες έχουν αναφερθεί στις αντιοξειδωτικές τους ιδιότητες, σε μοντέλα συστημάτων που περιλαμβάνουν γαλακτώματα ή κρέατα. Σύμφωνα με τον (Schmidt & Rokorny, 2005) τα κύρια πλεονεκτήματα της χρήσης αντιοξειδωτικών σε τρόφιμα σε σύγκριση με τα συνθετικά είναι τα εξής:

- Γίνονται εύκολα δεκτά από τους περισσότερους καταναλωτές.
- Υπάρχει μεγάλος κατάλογος διαθέσιμων φυσικών αντιοξειδωτικών.
- Μπορούν να αντικατασταθούν από συστατικά τροφίμων.
- Μπορούν να επισημανθούν ως αρωματικές ύλες.
- Στην πλειονότητα των περιπτώσεων επηρεάζουν θετικά τις αισθητικές ιδιότητες του τροφίμου.
- Μπορούν να λειτουργήσουν ως συντηρητικά.

Στις πηγές των φυσικών αντιοξειδωτικών περιλαμβάνονται τα μπαχαρικά, τα βότανα, το τσάι, τα έλαια, οι σπόροι, τα δημητριακά, το κέλυφος του κακάο, οι κόκκοι, τα φρούτα και οι πρωτεΐνες. Μεταξύ των βοτάνων, τα φυτά που ανήκουν στην οικογένεια *Lamiaceae* (όπως το δεντρολίβανο, το φασκόμηλο και η ρίγανη) έχουν κερδίσει το ενδιαφέρον των ερευνητών ως πιθανές πηγές αντιοξειδωτικών σε συστήματα με βάση τα λιπίδια. Πολικά φαινολικά αντιοξειδωτικά, τα οποία υπάρχουν σε εκχυλίσματα, μπορούν επίσης να χρησιμοποιηθούν ως πρόσθετο τροφίμων, για να ενισχύσουν την οξειδωτική σταθερότητά τους (Schmidt & Pokorny, 2005).

Στα τρόφιμα, οι δράσεις των αντιοξειδωτικών είναι συχνά δύσκολο να προβλεφθούν και να ελεγχθούν, εξαιτίας της αλληλεπίδρασης τους με λιπίδια και μέταλλα τροφίμων. Οι προαναφερθείσες διαδικασίες μπορεί είτε να παρεμποδίσουν είτε να προάγουν την οξείδωση. Οι επιδράσεις των φωσφολιπιδίων και των φαινολικών ενώσεων φυτικής προέλευσης, πρέπει να ληφθούν υπόψιν.

Για την χρήση των φυσικών αντιοξειδωτικών στις επιστήμες τεχνολογίας τροφίμων, πρέπει πρώτα να επιλυθούν ορισμένα προβλήματα τα οποία παρουσιάζονται. Σύμφωνα με τους (Schmidt & Pokorny, 2005), κάποια μειονεκτήματα που παρουσιάζουν τα φυσικά αντιοξειδωτικά είναι τα ακόλουθα:

- Τα επίπεδα συγκέντρωσης των αντιοξειδωτικών συστατικών στα φυσικά εκχυλίσματα είναι μεταβλητά .
- Οι διαδικασίες εξαγωγής τους είναι αρκετά δαπανηρές, επομένως, η τιμή του τελικού προϊόντος μπορεί να διαφέρει ανάλογα με τη διεργασία απομόνωσης των φυσικών αντιοξειδωτικών.
- Τα ακατέργαστα φυσικά υλικά θεωρούνται ασφαλή, αλλά η ανάκτηση των καθαρών ενώσεων από αυτά τα φυτά δεν έχει επιβεβαιωθεί ως ασφαλής ακόμα.
- Το επίπεδο των φυσικών αντιοξειδωτικών το οποίο χρειάζεται να είναι ενεργό στα τρόφιμα, μπορεί να επηρεάσει αρνητικά τα ανιχνεύσιμα χαρακτηριστικά των προϊόντων τροφής και κατ' επέκταση να δημιουργήσουν προβλήματα καταναλωτικής αποδοχής, και
- Προσφέρουν χαμηλότερη αντιοξειδωτική δράση συγκριτικά με τα συνθετικά (π.χ. BHA, TBHQ) (Amarowicz, 2009).

Οι αναγνωρίσιμες και αποδεκτές μέθοδοι αξιολόγησης της αποτελεσματικότητας των φυσικών αντιοξειδωτικών ελέγχουν διάφορες παραμέτρους. Πολλές από αυτές τις μεθόδους, παρότι αρκετά γρήγορες και απλές στην εκτέλεση, δεν δίνουν την ακριβή εικόνα του αντιοξειδωτικού δυναμικού που προσφέρεται στα τρόφιμα, στα είδη καλλωπισμού καθώς και στις επιστήμες υγείας.

Τα συνθετικά αντιοξειδωτικά, έχουν καθιερωθεί στην βιομηχανία τροφίμων κυρίως εξαιτίας της υψηλής καθαρότητάς τους, της στοχευμένης αντιοξειδωτικής δράσης που παρέχουν, της μεγάλης απόδοσής τους στις επιθυμητές ιδιότητες τόσο της παρασκευής όσο και της αγοράς, αλλά κυρίως λόγω του μικρότερου κόστους συγκριτικά με τα φυσικά αντιοξειδωτικά όπως αναφέρθηκε και παραπάνω.

Στην σύνθεση των αντιοξειδωτικών αυτού του είδους υπάρχουν αναφορές σε πολλές ενώσεις, αλλά τα πλέον διαδεδομένα είναι τα εξής τέσσερα φαινολικά: βουτυλική υδροξυ-ανισόλη (butylated hydroxyanisole, BHA), το βουτυλικό υδροξυτολουόλιο (butylated hydroxy-toluene, BHT), η τεταρτοταγής βουτυλική υδροκινόνη (tert-butylated hydroquinone, TBHQ) και ο γαλλικός προπυλεστέρας (propyl gallate, PG).

Όλα τα συνθετικά αντιοξειδωτικά που έχουν εγκριθεί, έχουν ελεγχθεί εξονυχιστικά για την ασφάλεια τους, μέσω τοξικολογικών ελέγχων. Οι επιτρεπτές εφαρμογές τους, οι πιθανοί περιορισμοί τους και τα όρια προσθήκης τους σε τρόφιμα καθορίζονται από την προ-αναφερθείσα Ευρωπαϊκή Οδηγία 95/2/EK, ενώ ποικίλουν από χώρα σε χώρα. Στα τέσσερα προαναφερθέντα αντιοξειδωτικά, γίνεται αναφορά για την δυνατότητα χρήσης τους σε διάφορες χώρες στον Πίνακα 2-1 (Gordon, et al., 2001).

Πίνακας 2-1: Νομοθετικό καθεστώς σχετικά με τα πιο διαδεδομένα αντιοξειδωτικά σε διάφορες χώρες. Με (+) σημειώνονται όσα επιτρέπονται, ενώ με (-) όσο απαγορεύονται.

Χώρες	Αντιοξειδωτικά			
	BHA	BHT	PG	TBHQ
Αργεντινή	+	+	-	+
Αυστραλία	+	+	+	+
Αυστρία	+	-	-	-
Αφγανιστάν	+	+	-	-
Βέλγιο	+	+	-	-
Βραζιλία	+	+	+	+
Γαλλία	+	+	+	-
Γερμανία	+	+	+	-
Δανία	+	+	+	-
Εκουαδόρ	+	+	-	-
Ελλάδα	-	-	+	-
Ισπανία	+	-	+	-
Ιταλία	+	+	+	-
Κίνα	+	+	+	-
Κύπρος	+	+	-	-
Μεξικό	+	+	+	+
Πορτογαλία	+	+	-	-
Σαουδ. Αραβία	+	+	+	+
Τουρκία	-	-	+	+
Φινλανδία	+	+	+	-
Χιλή	+	+	+	+

2.3 Αντιοξειδωτικά παρούσας διπλωματικής εργασίας

Μεταξύ των φαινολών, το υδροξυ-κινναμικό οξύ και τα παράγωγά του παίζουν σημαντικό ρόλο στους τομείς που γίνεται χρήση αντιοξειδωτικών, τόσο για την αφθονία όσο και για την ποικιλομορφία τους. Όλα σχεδόν προέρχονται από το κινναμικό οξύ και εμφανίζονται ουσιαστικά με την μορφή τεσσάρων βασικών μορίων, του π-κουμαρικού οξέος (p-Coumaric acid: p-CA), του καφεϊκού οξέος (Caffeic acid: CA), του φερουλικού οξέος (Ferulic acid: FeAc) καθώς και των σιναπικών οξέων (Sinapic acids). Στην παρούσα εργασία, έγινε μελέτη των π-κουμαρικού, καφεϊκού και φερουλικού οξέος.

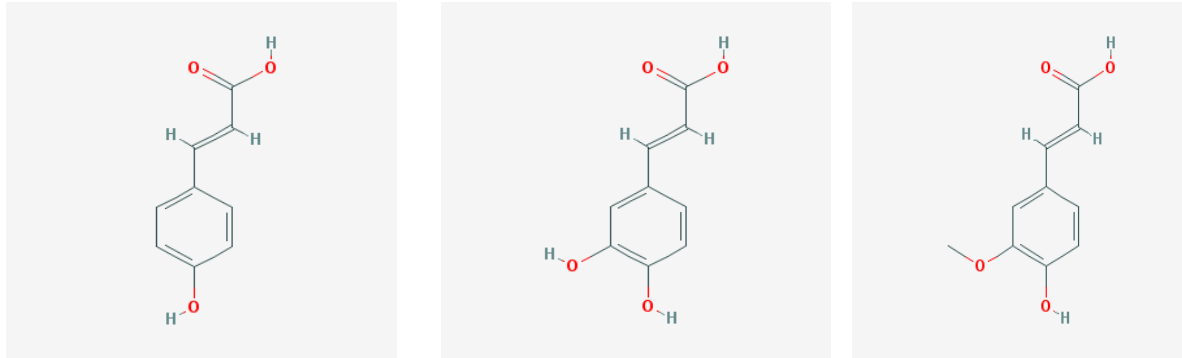
Οι ελεύθερες μορφές αυτών των οξέων είναι πολύ σπάνιες στα φρούτα. Δύο μόνο κύριοι τύποι διαλυτών αντιοξειδωτικών παραγώγων αυτής της μορφής έχουν εντοπιστεί: (α) εκείνη που αφορά ένα δεσμό εστέρα μεταξύ του καρβοξυλίου του φαινολικού οξέος και την ομάδα της αλκοόλης της οργανικού μέρους, όπως για παράδειγμα το χλωρογενικό οξύ, το οποίο έχει αναγνωριστεί σε πολλά φρούτα, και (β) αυτές που περιλαμβάνουν γλυκοσιδικό δεσμό με μία από τις φαινολικές ομάδες του μορίου, όπως για παράδειγμα του π-κουμαρικού οξέος και του ο-γλυκοζίτη.

Η ποικιλομορφία των υδροξυ-κινναμικών οξέων που απαντώνται στα φυτά, και κυρίως στα φρούτα, προκύπτει από τη φύση των δεσμών των εμπλεκόμενων μορίων. Τα υδροξυ-κινναμικά οξέα εμφανίζονται συχνότερα στα τρόφιμα φυτικής προέλευσης. Από αυτά το καφεϊκό οξύ, είναι το κυρίαρχο υδροξυ-κινναμικό οξύ σε πολλά φρούτα, αντιπροσωπεύοντας το 75% του συνόλου των υδροξυ-κινναμικών οξέων που βρίσκονται σε δαμάσκηνα, μήλα, βερίκοκα, βατόμουρα και ντομάτες. Επιπλέον, το π-κουμαρικό οξύ είναι το κυρίαρχο υδροξυ-κινναμικό οξύ στα εσπεριδοειδή καθώς και τον ανανά.

Υδροξυ-κινναμικά οξέα συναντώνται ευρέως σε δεσμευμένη μορφή και σπάνια βρίσκονται ελεύθερη μορφή. Η επεξεργασία των φρούτων και των λαχανικών (κατάψυξη, αποστείρωση και ζύμωση), συμβάλλει στο σχηματισμό των ελεύθερων υδροξυ-κινναμικών οξέων σε τέτοια προϊόντα. Το χλωρογενικό οξύ συναντάται σε πολλά τρόφιμα, συμπεριλαμβανομένων των μήλων, βερίκοκων, δαμάσκηνα, αβοκάντο και καρότα. Επιπλέον το χλωρογενικό οξύ είναι το βασικό υπόστρωμα του ενζυματικού μαυρίσματος στα μήλα και τα αχλάδια. Πιο συγκεκριμένα κατά την διεργασία αυτή, το περιεχόμενο του μειώνεται κατά 70% σε μήλα και αχλάδια (Murkovic, 2003).

Στις παρακάτω εικόνες 2-1, παρατίθεται η χημική δομή των αντιοξειδωτικών οξέων που μελετήθηκαν στην παρούσα διπλωματική εργασία, και πιο συγκεκριμένα, του π-κουμαρικού, του καφεϊκού και του φερουλικού οξέος.

Εικόνα 2-1: Χημικές δομές των: (α) π-κουμαρικού, (β) καφεϊκού και (γ) φερουλικού οξέος.



(α) π-κουμαρικό οξύ

(β) καφεϊκό οξύ

(γ) φερουλικό οξύ

Για την εφαρμογή και χρήση των αντιοξειδωτικών οξέων στην βιομηχανία, απαιτείται η γνώση της διαλυτότητάς τους σε διάφορους διαλύτες, για τις συγκεκριμένες διεργασίες οι οποίες εξετάζονται. Σκοπός της συγκεκριμένης γνώσης είναι να επιλεγεί ο διαλύτης με την καλύτερη διαλυτική ικανότητα, και κατ' επέκταση την επίτευξη υψηλότερων αποδόσεων.

Οι μετρήσεις διαλυτοτήτων αντιοξειδωτικών οξέων στην παγκόσμια βιβλιογραφία είναι ελάχιστες, παρόλες τις μεγάλες προσπάθειες που γίνονται τα τελευταία χρόνια σε αυτόν τον τομέα. Με σκοπό την μεγαλύτερη γνώση των διαλυτοτήτων των οξέων που αναφέρθηκαν στην παράγραφο αυτή, προχωρήσαμε στα εν λόγω πειράματα της παρούσας διπλωματικής εργασίας.

Βιβλιογραφία

Amarowicz, R., 2009. Natural antioxidants as a subject of research. *Eur. J. Lipid Sci. Technol.*, Τόμος 111, pp. 1053-1055.

Gordon, M., Pokony, J. & Yanishlieva, N., 2001. *Antioxidants in Food - Practical Applications*. Abington Cambridge, Enland: Woodhead Publishing Ltd and CRC Press LLC.

Karre, L., Lopez, K. & Getty, J., 2013. Natural antioxidants in meat and poultry products. *Meat Science*, Τόμος 94, pp. 220-227.

Murkovic, M., 2003. Phenolic Compounds. Στο: *Encyclopedia of Food Sciences and Nutrition*. 2nd επιμ. s.l.:Academic Press, pp. 4507-4514.

REACH, 2006. No. 10907/2006 of the European Parliament and of the Council concerning the registration, evaluation, authorization and restriction of chemicals (REACH). *European Union, Regulation (EC)*, Τόμος 396, pp. 1-856.

Rodriguez, R., Carolino de Castro, F., Santiago-Aguiar, R. & Rocha, M., 2018. Ultrasound-assisted extraction of phycobiliproteins from *Spirulina*. *Algal Research*, Τόμος 31, pp. 454-462.

Schmidt, J. & Pokorny, J., 2005. Potential applications of oilseeds as sources of antioxidants for food lipids - a review. *Czech J Food Sci.*, Τόμος 23, pp. 93-102.

Κεφάλαιο 3

Ισορροπία Στερεού-Υγρού

3.1 Εισαγωγή

Βασικό προαπαιτούμενο κατά τον σχεδιασμό διεργασιών διαχωρισμού, εξαιτίας της παρουσίας πολυσυστατικών μιγμάτων στα μελετώμενα συστήματα, αποτελεί η μελέτη και η γνώση της ισορροπίας φάσεων του συστήματος. Ανάλογα με το σύστημα και την διεργασία που μελετάται, η γνώση των δεδομένων της ισορροπίας φάσεων ποικίλει. Έτσι άλλες φορές είναι αναγκαία η γνώση ισορροπίας φάσεων στερεού-υγρού, σε άλλες περιπτώσεις μεταξύ υγρού-υγρού και σε άλλους διαχωρισμούς η ισορροπία φάσεων ατμού-υγρού.

Στην συγκεκριμένη διπλωματική εργασία, η γνώση της ισορροπία φάσεων επικεντρώνεται στην κατανόηση της διαλυτότητας συναρτήσει της θερμοκρασίας. Η μελέτη αυτή είναι καίρια στον καθορισμό της αποδοτικότητας και της οικονομικής εφικτότητας των συγκεκριμένων διεργασιών διαχωρισμού. Η ανάπτυξη πειραματικών διαδικασιών, καθώς και μοντέλων υπολογισμού και προσομοίωσης που περιγράφουν την συμπεριφορά των συγκεκριμένων πειραματικών διεργασιών, έχει συγκεντρώσει το ενδιαφέρον της επιστημονικής κοινότητας τον τελευταίο αιώνα, καθώς οι εξελίξεις και η παρουσίαση νέων μοντέλων είναι ραγδαίες.

Στο παρόν κεφάλαιο γίνεται αναφορά στην βασική θεωρία της μελέτης ισορροπίας φάσεων στερεού υγρού. Σημειώνονται οι εξισώσεις που διέπουν αυτήν την ισορροπία καθώς επίσης και τα δύο θερμοδυναμικά μοντέλα συντελεστή ενεργότητας που χρησιμοποιήθηκαν για την προσομοίωση της πειραματικής μας εργασίας.

3.2 Θερμοδυναμική διατύπωση ισορροπίας φάσεων στερεού-υγρού

Ο βασικός και πρωταρχικός υπολογισμός για την επίλυση κάθε προβλήματος ισορροπίας φάσεων αφορά την ισότητα των τάσεων διαφυγής. Οι τάσεις διαφυγής των συστατικών ενός μίγματος έχουν εξαιρετική σημασία για της εφαρμογές διεργασιών διαχωρισμού, αφού είναι απαραίτητες στους υπολογισμούς της ισορροπίας φάσεων και χημικών αντιδράσεων. Πιο συγκεκριμένα, κάθε ισορροπία φάσεων περιγράφεται από την ισότητα των τάσεων διαφυγής (Τασσιός, 2001):

$$f_i^a = f_i^b \quad (3.1)$$

,όπου ως α και β σημειώνονται οι διαφορετικές φάσεις του συστατικού i.

Πιο συγκεκριμένα, για ένα μίγμα στερεού (S) – υγρού (L), η ισορροπία φάσεων περιγράφεται από την εξίσωση (1.1) με την παρακάτω μορφή:

$$f_i^s(T, P, x_i^s) = f_i^l(T, P, x_i^l) \quad (3.2)$$

,όπου με T σημειώνεται η θερμοκρασία, με P η πίεση και με x το γραμμομοριακό κλάσμα του συστατικού i στην εκάστοτε φάση.

Αφού μελετάται η διαλυτότητα ενός αντιοξειδωτικού (συστατικό 1) σε έναν διαλύτη (συστατικό 2), η διαλυτότητα του διαλύτη στην στερεή φάση θεωρείται αμελητέα (και λαμβάνεται ίση με μηδέν). Επομένως με εφαρμογή του κριτηρίου ισορροπίας των τάσεων διαφυγής μόνο για την διαλυμένη ουσία (συστατικό 1), η εξίσωση (1.2) λαμβάνει την μορφή:

$$f_1^s(T, P, x_1^s) = f_1^l(T, P, x_1^l) \quad (3.3)$$

,η οποία παρουσιάζει τις τάσης διαφυγής της διαλυμένης ουσίας (συστατικό 1) στην υγρή και την στερεή φάση αντίστοιχα.

Πιο αναλυτικά, η τάση διαφυγής της διαλυμένης ουσίας στην υγρή φάση υπολογίζεται μέσω της σχέσης:

$$f_1^L(T, P, x_1^L) = x_1 \gamma_1(T, P, x_1) f_1^{0,L}(T, P) \quad (3.4)$$

όπου x_1 το γραμμομοριακό κλάσμα κορεσμού της διαλυμένης ουσίας στον διαλύτη, γ_1 ο συντελεστής ενεργότητας του στερεού συστατικού (1) και $f_1^{0,L}(T, P)$ η τάση διαφυγής της καθαρής ουσίας (1) στην θερμοκρασία και πίεση του μίγματος.

Τέλος, και με την υποθετική προσέγγιση της υπόψυκτης υγρής κατάστασης (η οποία δεν έχει φυσική σημασία, αλλά χρησιμοποιείται για την επίλυση του θερμοδυναμικού μοντέλου), προκύπτει τελικά η εξίσωση:

$$\ln(\gamma_1 x_1) = - \left\{ \frac{\Delta H^{fus}(T_m)}{RT} \left(1 - \frac{T}{T_m} \right) + \frac{\Delta C_p}{R} \ln \frac{T_m}{T} \right\} \quad (3.5)$$

, στην οποία ΔH^{fus} είναι η ενθαλπία τήξης, T_m η θερμοκρασία τήξης, R η σταθερά των αερίων και ΔC_p η διαφορά των θερμοχωρητικότητων μεταξύ στερεής και υγρής φάσης, η οποία στο συγκεκριμένο κομμάτι υπολογισμών και για μικρή απόκλιση μεταξύ T και T_m θα θεωρηθεί ίση με μηδέν. Με αυτήν την παραδοχή προκύπτει η τελική σχέση που χρησιμοποιήθηκε για τους υπολογισμούς ισορροπίας φάσεων (S.I., 1999):

$$\ln(\gamma_1 x_1) = - \left\{ \frac{\Delta H^{fus}(T_m)}{RT} \left(1 - \frac{T}{T_m} \right) \right\} \quad (3.6)$$

3.3 Θερμοδυναμικά μοντέλα συντελεστή ενεργότητας

Τα θερμοδυναμικά μοντέλα πάνω στα οποία βασίστηκε η μοντελοποίηση των διαλυτοτήτων αντιοξειδωτικών οξέων σε ιοντικά υγρά στην παρούσα διπλωματική εργασία, ήταν το μοντέλο Non Random Two Liquid (NRTL) και το UNiversal Quasi-Chemical (UNIQUAC). Πρόκειται για μοντέλα τοπικών συστάσεων τα οποία αναλύονται στις δύο επακόλουθες παραγράφους (§3.3.1 και §3.3.2 αντίστοιχα).

3.3.1 Το μοντέλο NRTL

Πρόκειται για μοντέλο τοπικής σύστασης το οποίο εισήχθη από τον Wilson (1964) (Wilson, 1964) και με κατάλληλες τροποποιήσεις από τους Renon και Prausnitz (1968) το μοντέλο πήρε την τελική του μορφή σε NRTL. Ο συντελεστής ενεργότητας γ_i , για το συστατικό i ενός πολυσυστατικού μίγματος υπολογίζεται μέσω της σχέσης (Renon & Prausnitz, 1968):

$$\ln \gamma_i = \frac{\sum x_j \tau_{ji} G_{ji}}{\sum x_k G_{ki}} + \sum \frac{x_j G_{ij}}{\sum x_k G_{kj}} \left(\tau_{ij} - \frac{\sum x_m G_{mj} \tau_{mj}}{\sum x_k G_{kj}} \right) \quad (1.7)$$

, όπου:

$$\tau_{ij} = \frac{(g_{ij} - g_{jj})}{RT} = \frac{\Delta g_{ij}}{RT} \quad (1.8)$$

$$G_{ij} = \exp(-\alpha_{ij} \tau_{ij}) \quad (1.9)$$

και:

g_{ij} : υπόλοιπο ελεύθερης ενέργειας Gibbs

$\alpha_{ij} = \alpha_{ji}$: η παράμετρος τυχαίας κατανομής του μοντέλου
(1.10)

3.3.2 Το μοντέλο UNIQUAC

Πρόκειται για μοντέλο τοπικής σύστασης το οποίο εισήχθη από τους Abrams και Prausnitz (1975). Το συγκεκριμένο μοντέλο εκτός από τις μοριακές αλληλεπιδράσεις λαμβάνει υπόψιν και τις επιδράσεις του μοριακού μεγέθους μέσω δομικών παραμέτρων. Οι εν λόγω παράμετροι λαμβάνονται για δεδομένα καθαρών ουσιών, όπως και θα αναλυθεί στην παράγραφο παρουσίασης των αποτελεσμάτων της μοντελοποίησης (§6.1). Ο συντελεστής ενεργότητας γ_i , για το συστατικό i ενός πολυσυστατικού μίγματος υπολογίζεται μέσω της σχέσης:

$$\ln \gamma_i = \ln \gamma_i^{comb} + \ln \gamma_i^{res} \quad (3.11)$$

Ο πρώτος όρος αντανακλά τις διαφορές που εμφανίζονται στο σχήμα των μορίων του μίγματος, ενώ ο δεύτερος όρος της διαφορές της ενέργειας αλληλεπίδρασης μεταξύ των μορίων του μίγματος. Οι δύο όροι αυτοί αναλύονται ως εξής (Abrams & Prausnitz, 1975):

$$\ln \gamma_i^{comb} = \ln \frac{\varphi_i}{x_i} + 1 - \frac{\varphi_i}{x_i} - \frac{z}{2} q_i \left(\ln \frac{\varphi_i}{\theta_i} + 1 - \frac{\varphi_i}{\theta_i} \right) \quad (3.12)$$

$$\ln \gamma_i^{res} = -q_i \ln \left(\sum \theta_j \tau_{ij} \right) + q_i - q_i \sum \frac{\theta_j \tau_{ji}}{\theta_k \tau_{kj}} \quad (3.13)$$

όπου θ_i και Φ_i είναι τα κλάσματα επιφάνειας και όγκου αντίστοιχα και δίνονται από τις σχέσεις:

$$\theta_i = \frac{q_i x_i}{\sum q_i x_i} \quad (3.14)$$

$$\Phi_i = \frac{r_i x_i}{\sum r_i x_i}$$

(3.15)

$$\tau_{ij} = \exp\left(\frac{-(U_{ij}-U_{jj})}{RT}\right) = \exp\left(\frac{\Delta U_{ij}}{RT}\right)$$

(3.16)

όπου: z: ο αριθμός σύνταξης (ίσος με 10)

u_{ij} : ενεργειακές παράμετροι

q και r : παράμετροι επιφάνειας και μεγέθους

Ονοματολογία

P	Πίεση
T	Θερμοκρασία
x	Γραμμομοριακό κλάσμα διαλυτότητας
R	Παγκόσμια σταθερά αερίων
T _m	Θερμοκρασία τήξης
ΔH^{fus}	Ενθαλπία τήξης
ΔC_p	Διαφορά θερμοχωρητικότητας στην υγρή και στερεή φάση
γ	Συντελεστής ενεργότητας
Φ	Κλάσμα όγκου
Θ	Κλάσμα επιφάνειας
r	Παράμετρος όγκου
R	Παράμετρος όγκου ομάδας
q	Παράμετρος επιφάνειας
Q	Παράμετρος επιφάνειας όγκου
z	Αριθμός σύνταξης (ίσος με 10)
α	Παράμετρος μη τυχαίας κατανομής
g	Υπόλοιπο ελεύθερης ενέργειας Gibbs
τ_{ij}	Παράμετρος αλληλεπίδρασης μεταξύ των συστατικών i και j
u_{ij}	Ενεργειακές παράμετροι

Δείκτες

i	Συστατικό
j	Συστατικό

Εκθέτες

comb	combinational, συνδυαστικό
res	residual, υπολειμματικό
S	Στερεό
L	Υγρό

Βιβλιογραφία

Abrams, D. & Prausnitz, J., 1975. Statistical thermodynamics of liquid mixtures: A new expression for the excess Gibbs energy of partly or completely miscible systems. Volume 21, pp. 116-128.

Hansen, H. K. et al., 1991. Vapor-liquid equilibria by UNIFAQ group contribution.. *Revision and extension*, Volume 30, pp. 2352-2355.

Renon, H. & Prausnitz, J., 1968. Local Compositions in thermodynamics excess functions for liquid mixtures. Volume 14, pp. 135-144.

Wilson, G., 1964. Vapor-Liquid Equilibrium. *Journal of the American Society*, XI (A New Expression for the Excess Free Energy of Mixing), pp. 127-130.

Τασσιός, Δ., 2001. *Εφαρμοσμένη Θερμοδυναμική Χημικής Μηχανικής*. Αθήνα: Πανεπιστημιακές Εκδόσεις Ε.Μ.Π.

Κεφάλαιο 4

Πειραματικό Μέρος

4.1 Εισαγωγή

Στο παρόν κεφάλαιο παρουσιάζεται το πειραματικό μέρος μετρήσεων των τριών αντιοξειδωτικών σε ιοντικά υγρά και οργανικούς διαλύτες για εύρος θερμοκρασιών (293.15-323.65) K. Πιο συγκεκριμένα σε έναν οργανικό διαλύτη, σε δύο ιοντικά υγρά καθώς και μίγμα οργανικού διαλύτη με ιοντικά υγρά. Η γνώση της συγκεκριμένης ιδιότητας είναι σημαντική για την αξιολόγηση της εφικτότητας μίας διεργασίας διαχωρισμού, όπως επίσης και για την σύγκριση της διαλυτικής ικανότητας μεταξύ διαφορετικών διαλυτών. Επιπλέον παρουσιάζει μεγάλο ενδιαφέρον και στο θεωρητικό υπόβαθρό της, καθώς η μελέτη των αναπτυσσόμενων διαμοριακών δυνάμεων μεταξύ διαλύτη και διαλυμένης ουσίας απασχολεί εντόνως την επιστημονική κοινότητα.

Το κεφάλαιο είναι δομημένο με την μορφή που αναφέρεται παρακάτω. Αρχικά παρουσιάζονται τα υλικά που χρησιμοποιήθηκαν κατά την εκτέλεση των πειραμάτων. Στην συνέχεια γίνεται εκτενής αναφορά στην χρήση των συσκευών καθώς και στην πειραματική διαδικασία που ακολουθήθηκε στα εν λόγω πειράματα. Σημειώνεται η χρήση της υγρής χρωματογραφίας υψηλής πίεσης (HPLC) για την μέτρηση των συγκεντρώσεων των αντιοξειδωτικών στα μίγματά μας. Τέλος, καταγράφονται κάποια πειράματα τα οποία έλαβαν χώρα πριν το κύριο μέρος του πειραματικού κομματιού της διπλωματικής εργασίας. Τα προαναφερθέντα πειράματα επικεντρώνονται στην εύρεση σφάλματος στην θερμοκρασία και στην μελέτη του ρυθμού διαλυτοποίησης .

Το πείραμα με το σφάλμα θερμοκρασιών έλαβε χώρα για να εξετάσουμε την διαφορά της πραγματικής θερμοκρασίας του διαλύματός μας, συγκριτικά με εκείνη που παρουσίαζε η συσκευή. Αντίστοιχα, το πείραμα με τον ρυθμό διαλυτοποίησης έλαβε χώρα

για να υπολογιστεί ο χρόνος που πρέπει να διατεθεί στο δείγμα μας για πλήρη ανάδευση, παράμετρος σημαντική για την επιτυχημένη εκτέλεση των πειραμάτων μας.

4.2 Υλικά

4.2.1 Αντιοξειδωτικά

Οι στερεές ουσίες που χρησιμοποιήθηκαν για την εκτέλεση των πειραμάτων, των οποίων υπολογίστηκε η διαλυτότητα στον οργανικό διαλύτη και στα ιοντικά υγρά, ήταν αντιοξειδωτικά. Πιο συγκεκριμένα χρησιμοποιήθηκαν π-κουμαρικό οξύ (p-CA, καθαρότητα > 98%, Αριθμός CAS: 501-98-4, C₉H₈O₃), καφεϊκό οξύ (CA, καθαρότητα > 98%, Αριθμός CAS: 331-39-5, C₉H₈O₄) και φερουλικό οξύ (FeAc, καθαρότητα > 98%, Αριθμός CAS: 537-98-4, C₁₀H₁₀O₄). Ο πίνακας που ακολουθεί παρουσιάζει τις τιμές θερμοκρασίας και ενθαλπίας τήξης, όπως αυτές υπολογίστηκαν από την (Αλεβίζου, 2014), και σημειώνονται στον Πίνακα 4-1.

Πίνακας 4-1: Τιμές ενθαλπίας και θερμοκρασίας τήξης των αντιοξειδωτικών π-κουμαρικό οξύ (p-CA), καφεϊκό οξύ (CA) και φερουλικό οξύ FeAc.

	ΔH_{fus} (KJ/mol)	T_m (K)
p-CA	27,42	492,36
CA	27,68	505,66
FeAc	28,17	441,16

4.2.2 Διαλύτες

Οι διαλύτες που χρησιμοποιήθηκαν για την εκτέλεση των πειραμάτων μας είναι ο Οξικός Αιθυλεστέρας (Ethyl Acetate, καθαρότητα > 99,8%, Αριθμός CAS: 141-78-6, C₄H₈O₂) και Αιθανόλη (Ethanol, καθαρότητα > 99.8% Αριθμός CAS: 64-17-5, CH₃CH₂OH) και τα ιοντικά υγρά 2-hydroxyethylammonium Acetate (2-HEAA, Αριθμός CAS: 54300-24-2,

C₄H₁₁NO₃), 2-hydroxyethylammonium Formate (2-HEAF, Αριθμός CAS: 53226-35-6, C₈H₁₉NO₅).

Στην στήλη υγρής χρωματογραφίας υψηλής πίεσης χρησιμοποιήθηκε ως φέρον διαλύτης μίγμα Ακετονιτρίλιο (Acetonitrile, Καθαρότητα > 99,9%, Αριθμός CAS: 75-05-8), Νερό σε (Water, Καθαρότητα > 99,9%, Αριθμός CAS: 7732-18-5), και Οξικό Οξύ (Acetic Acid, Καθαρότητα > 99,9%, Αριθμός CAS: 64-19-7). Επιπλέον, για την αραίωση των διαλυμάτων χρησιμοποιήθηκε Μεθανόλη (Methanol, καθαρότητα > 99,8%, Αριθμός CAS: 67-56-1, CH₃OH).

Τα υλικά που χρησιμοποιήθηκαν κατά την εκτέλεση των πειραμάτων παρουσιάζονται συνοπτικά στον Πίνακα 4-2. Πιο συγκεκριμένα εμφανίζονται το χημικό τους όνομα, η συντομογραφία τους καθώς και η καθαρότητά τους.

Πίνακας 4-2: Λίστα των μελετώμενων ουσιών, συντομογραφίες και καθαρότητες.

Χημική ονομασία	Συντομογραφία	Καθαρότητα (%)
Οξικός Αιθυλεστέρας (Ethyl Acetate)	Eth.Ac.	99.8
Αιθανόλη (Ethanol)	Eth.	99.8
Μεθανόλη (Methanol)	Meth.	99.8
2-hydroxyethylammonium Acetate	2-HEAA	-
2-hydroxyethylammonium Formate	2-HEAF	-
Ακετονιτρίλιο (Acetonitrile)	-	99.9
Νερό (Water)	-	99.9
Οξικό Οξύ (Acetic Acid)	-	99.9
π-Κουμαρικό Οξύ (p-Coumaric Acid)	p-CA	>98
Καφεϊκό Οξύ (Caffeic Acid)	CA	>98
Φερουλικό Οξύ (Ferulic Acid)	FeAc	98

4.3 Πειραματικές μετρήσεις διαλυτοτήτων σε οργανικό διαλύτη και ιοντικά υγρά

Σε αυτήν την ενότητα του δεύτερου κεφαλαίου θα παρουσιαστούν οι πειραματικές μετρήσεις διαλυτοτήτων τριών αντιοξειδωτικών σε εύρος θερμοκρασιών (293.15-323.65) Κ, αρχικά σε οργανικό διαλύτη, σε δυο ΙΥ καθώς και σε μίγματα ιοντικών υγρών και οργανικού διαλύτη σε διάφορες συγκεντρώσεις του οργανικού διαλύτη. Επιπλέον θα γίνει εκτενής αναφορά στις συσκευές που χρησιμοποιήθηκαν, στην πειραματική διαδικασία, καθώς και στην αναλυτική μέθοδο. Στην συνέχεια θα παρουσιαστούν κάποια πειράματα που έλαβαν

χώρα για την εύρεση του σφάλματος θερμοκρασιών. Τέλος θα παρουσιαστεί η πειραματική διαδικασία που ακολουθήσαμε για την μελέτη του ρυθμού διαλυτοποίησης.

4.3.1 Συσκευές

4.3.1.1 Thermomixer comfort

Στην συσκευή που αναφέρεται και αναλύεται στην παρούσα παράγραφο έγιναν μόνο τα πειράματα που αφορούν τον οργανικό μας διαλύτη, και όχι αυτά των καθαρών ιοντικών υγρών ή των μειγμάτων ιοντικών υγρών και οργανικού διαλύτη.

Το συγκεκριμένο πείραμα διεξήχθη σε συσκευή θέρμανσης ψύξης και ανάδευσης (Thermomixer Comfort) εφοδιασμένη με βάση 24 θέσεων υποδοχής μικροδοκιμαστικών σωλήνων (safe-lock Eppendorf) των 2 mL. Η συσκευή παρέχει δυνατότητα θερμοκρασιακής ρύθμισης στο εύρος (-13 – 99) °C και ταχύτητα ανάδευσης έως και 1400 rpm.

Η θέρμανση των διαλυμάτων επιτυγχάνεται μέσω άμεσης επαφής των Eppendorf με την θερμαινόμενη πλάκα που βρίσκεται στην βάση της συσκευής, και πιο συγκεκριμένα με την ανάπτυξη φαινομένων μεταφοράς αγωγής και συναγωγής, ενώ παράλληλα η απαιτούμενη ανάδευση επιτυγχάνεται μέσω της δόνησης που προκαλεί η περιστροφική κίνηση της βάσης της συσκευής (Thermoblock) γύρω από έναν άξονα περιστροφής.



Εικόνα 4-1: Συσκευή διεξαγωγής πειραμάτων (Thermomixer).

4.3.1.2 Συσκευή ψύξης μεγάλης κλίμακας

Στην συσκευή που αναφέρεται και αναλύεται στην παρούσα παράγραφο έγιναν τα πειράματα που αφορούν τόσο τον οργανικό διαλύτη και τα καθαρά ιοντικά υγρά, όσο και τα μίγματα ιοντικών υγρών και οργανικού διαλύτη.

Πρόκειται για ένα δοχείο διπλού τοιχώματος και όγκου 15 mL, στο οποίο μεταφέρονται η στερεή ουσία και ο διαλύτης. Το δοχείο συνδέεται με μια συσκευή θέρμανσης / ψύξης, ώστε να επιτυγχάνεται η επιθυμητή θερμοκρασία. Η πραγματική θερμοκρασία του διαλύματος ελέγχεται με την χρήση ηλεκτρονικού θερμομέτρου. Στο μίγμα επιβάλλεται μαγνητική ανάδευση, η οποία επιτυγχάνεται με συσκευή με μαγνητικό αναδευτήρα που τοποθετείται στην βάση του δοχείου.

Λόγω των απωλειών θερμοκρασίας πραγματοποιήθηκε σειρά πειραμάτων προσδιορισμού σφάλματος θερμοκρασίας το οποίο και παρουσιάζεται σε επερχόμενη παράγραφο (4.5). Σημείωση: για διευκόλυνση, στο παρόν κείμενο το Thermomixer θα αναφέρεται ως μικρή κλίμακα, ενώ η συσκευή του ψυκτικού ως μεγάλη κλίμακα.



Εικόνα 4-2: Συσκευή διεξαγωγής πειραμάτων (Δοχεία διπλού τοιχώματος).

4.3.2 Πειραματική Διαδικασία

4.3.2.1 Πειραματική διαδικασία με χρήση οργανικού διαλύτη Ethyl Acetate

Στην παρούσα ενότητα θα παρουσιαστεί εκτενώς η πειραματική διαδικασία που ακολουθήθηκε για την εύρεση των διαλυτοτήτων τριών αντιοξειδωτικών, π-κουμαρικού οξέος (p-CA), καφεϊκού οξέος (CA) και φερουλικού οξέος (FeAc) σε οργανικό διαλύτη αιθανικό αιθυλεστέρα (Ethyl Acetate) και για εύρος θερμοκρασιών (303.65-313.65) K, σε καθαρά ιοντικά υγρά 2-hydroxyethylammonium acetate (2-HEAA) και 2-hydroxyethyl ammonium formate (2-HEAF) και για εύρος θερμοκρασιών (298.65-318.65) K, καθώς και σε μίγματα οργανικού διαλύτη αιθανόλης (Ethanol) με τα προαναφερθείσα ιοντικά υγρά και για θερμοκρασίες 293.65 και 313.65 K.

Για το πείραμα με τον αιθανικό αιθυλεστέρα (ethyl acetate), έγινε προσθήκη οργανικού διαλύτη 200 mL στα safe lock Eppendorf. Στην μεγάλη κλίμακα, αντίστοιχα, προστέθηκαν 7mL Ethyl Acetate στο πειραματικό δοχείο.

Στο πείραμα με τα δύο καθαρά ιοντικά υγρά έγινε προσθήκη των ιοντικών υγρών μόνο στην μεγάλη κλίμακα. Οι ποσότητες που προστέθηκαν ήταν 15 g ιοντικού υγρού και στις δύο περιπτώσεις των ιοντικών υγρών.

Στο πείραμα με το μίγμα αιθανόλης και ιοντικού υγρού, προσθήκη διαλύτη πραγματοποιήθηκε μόνο στην μεγάλη κλίμακα. Το συνολικό βάρος του μίγματος διαλυτών ανέρχεται στα 7 g επομένως έγινε αρχικά προσθήκη του ιοντικού υγρού και στην συνέχεια πλήρωση του μίγματος με αιθανόλη και ως τελικού βάρους 7 g. Τα ποσοστά αιθανόλης ανέρχονται σε 5,10,20 και 30 % w/w επί του συνολικού βάρους του μίγματος.

Στην συνέχεια ακολουθεί ζύγιση της προς διάλυση ουσίας και πιο συγκεκριμένα των αντιοξειδωτικών οξέων, σε ζυγό που ζυγίζει με ακρίβεια ± 0.005 g. Η εν λόγω στερεές ουσίες προστίθενται στον οργανικό διαλύτη σε περίσσεια και αφήνονται για ανάδευση για 2 ώρες στις 1400 στροφές και στην επιθυμητή θερμοκρασία, η οποία εκτείνεται στο εύρος (303.65-313.65) K για τον αιθανικό αιθυλεστέρα, (298.65-318.65) K για τα καθαρά ιοντικά υγρά και τέλος 293.65 και 313.65 K για τα μίγματα ιοντικών υγρών και αιθανόλης.

Κατά την διάλυση του προστιθέμενου στερεού η διαδικασία προσθήκης συνεχίζεται μέχρι παρατήρησης ιζήματος αντιοξειδωτικού οξέος στο ως προς μελέτη διαλύτη . Οι χρόνοι ανάδευσης και κατ' επέκταση οι χρόνοι ισορροπίας (καμπύλη διαλυτοποίησης), παράμετρος πολύ σημαντική κατά την μελέτη ιοντικών υγρών ως προς την διαλυτική ικανότητά τους, προσδιορίστηκαν και παρουσιάζονται στην παράγραφο (§ 4.4).

Μετά το πέρας του χρόνου διαλυτοποίησης, τα μίγματα αφήνονται σε ηρεμία για 2 ώρες μέχρι να επιτευχθεί ισορροπία. Αφού το μίγμα έρθει σε ισορροπία, λαμβάνεται δείγμα όγκου 0,1 mL όσον αφορά το Thermomixer και 1 mL όσον αφορά την μεγάλη κλίμακα. Η δειγματοληψία γίνεται από την υγρή φάση του μίγματος, και προσδιορίζεται η ποσότητα του δείγματος με μέτρηση του βάρους του.

Το δείγμα μεταφέρεται στη φυγόκεντρο, με χρήση της οποίας επιτυγχάνεται πλήρης διαχωρισμός μεταξύ της στερεάς και την υγρής φάσης. Οι παράμετροι λειτουργίας της φυγόκεντρου είναι 1200 rpm και για χρόνο 60-75 s.

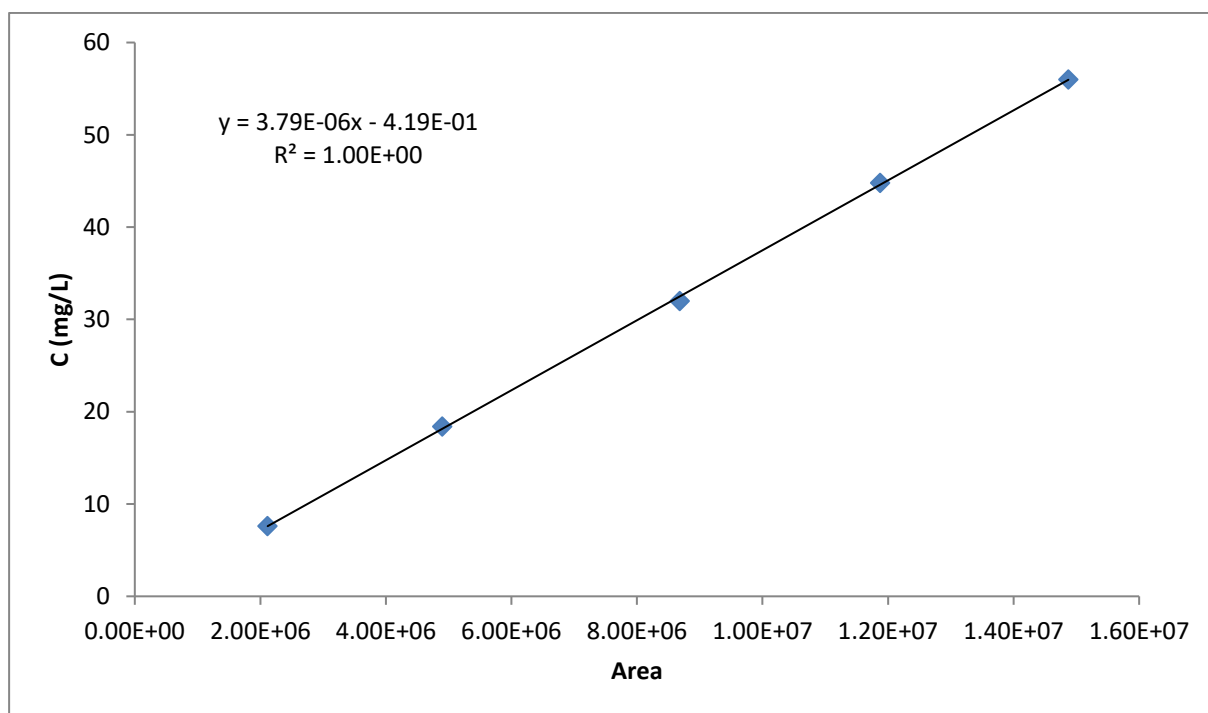
Τέλος, το δείγμα, αραιώνεται σε μεθανόλη (μη ανιχνεύσιμη στην μέθοδο ανάλυσης που χρησιμοποιήθηκε) σε ποσοστό ανάλογο του μίγματος το οποίο μελετάμε. Η αραιώση γίνεται έτσι ώστε οι συγκεντρώσεις των μιγμάτων μας να βρίσκονται εντός ορίων συγκέντρωσης των καμπυλών αναφοράς. Εκτενέστερη αναφορά στο αναλυτικό μέσο [(Υγρή Χρωματογραφία Υψηλής Πίεσης (HPLC))] γίνεται σε επερχόμενη παράγραφο (§4.2.3). Για κάθε πείραμα γίνονται 5-6 δειγματοληψίες, μέχρι να ληφθούν επαναλήψιμες μετρήσεις στην HPLC, ενώ τα πειράματα διεξήχθησαν 2 φορές.

4.3.3 Ανάλυση σε Υγρή Χρωματογραφία Υψηλής Πίεσης

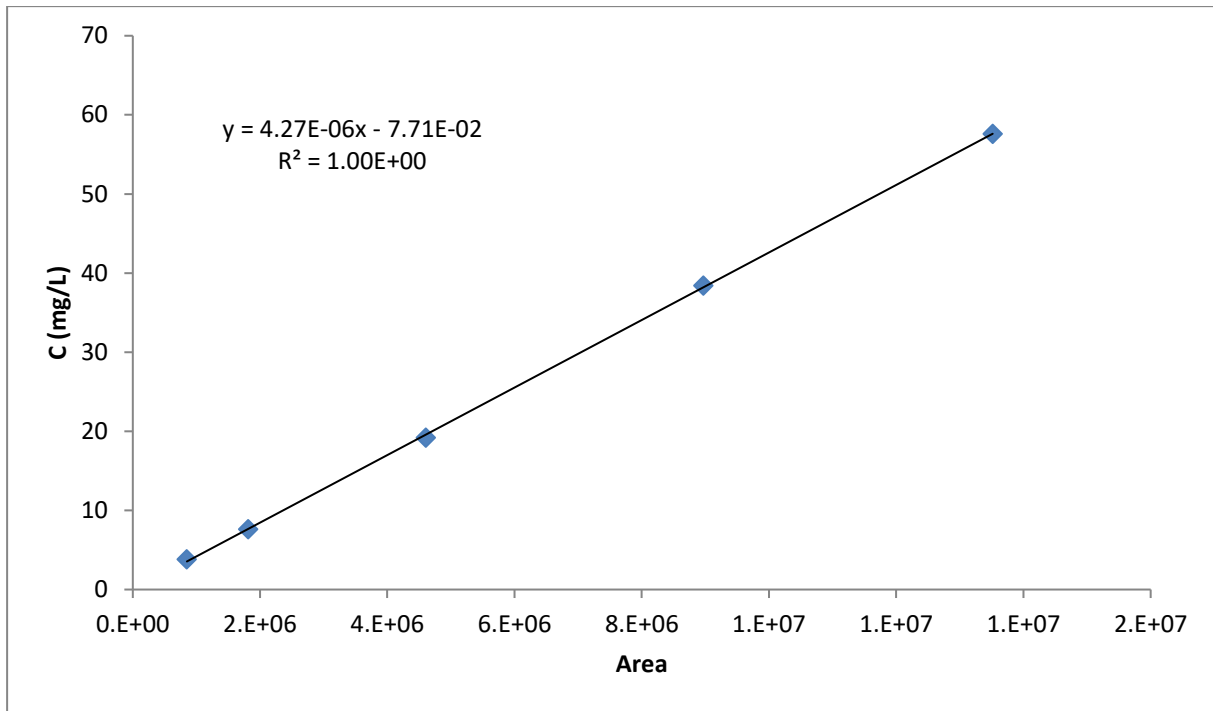
Ο προσδιορισμός της διαλυτότητας στα μελετώμενα μίγματα έγινε με την χρήση Υγρής Χρωματογραφίας Υψηλής Πίεσης (HPLC) (εικόνα 4-3). Η συγκεκριμένη διάταξη αποτελείται από μία Jasco PU-1500 αντλία, έναν ανιχνευτή συστοιχίας φωτοδιόδων (SHIMADZU, SPD-M20A) ρυθμισμένο σε μήκος κύματος 320 nm και μία BDS Hypersil C18 της Thermo Scientific στήλη HPLC, διαστάσεων 250 mm x 4.6 mm, με μέγεθος σωματιδίων πληρωτικού υλικού 5μm.

Ο φέρον διαλύτης της στήλης αποτελείται από μίγμα ακετονιτρίλιο-νερό 80-20% κ.ο. και 0.1 % κ.ο. οξικό οξύ, η ροή τέθηκε στο 1mL/min και η απαέρωσή του πραγματοποιήθηκε με παροχέτευση αερίου ηλίου (He).

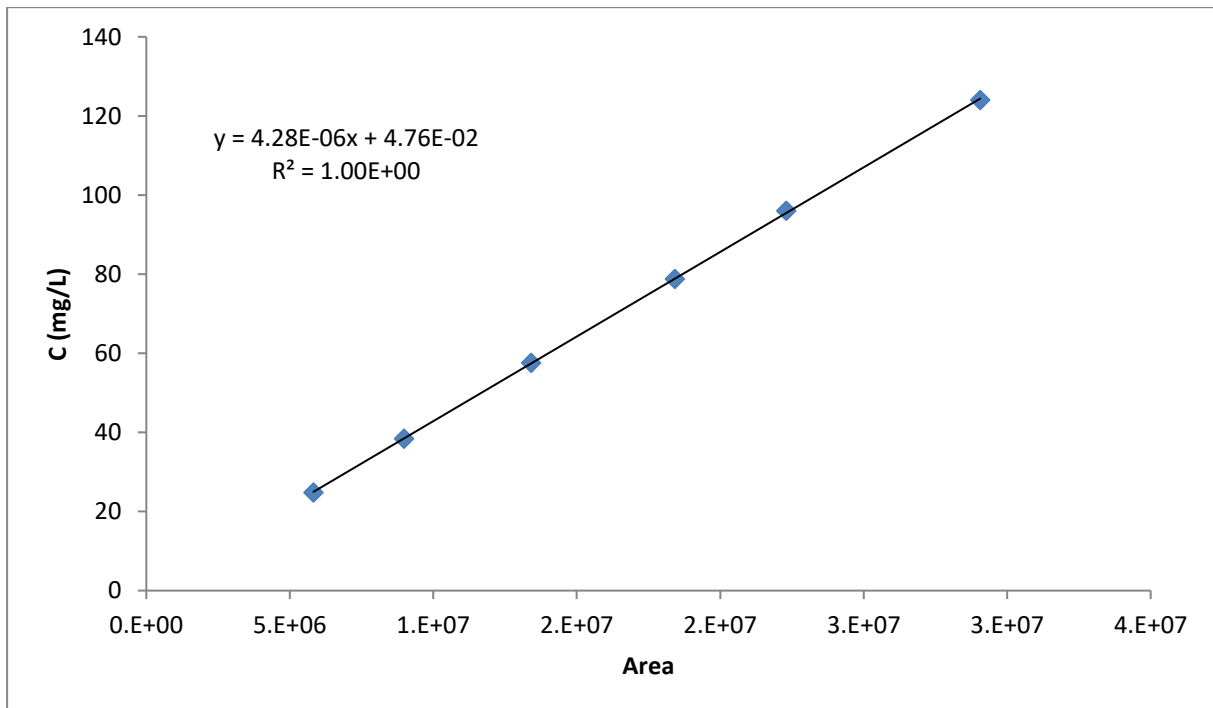
Για τα 3 μελετώμενα αντιοξειδωτικά σχεδιάζονται καμπύλες αναφοράς πριν από κάθε κύκλο πειραμάτων. Πιο συγκεκριμένα, παρασκευάζονται πρότυπα διαλύματα οξέων/ μεθανόλης σε διαφορετικές συγκεντρώσεις. Λαμβάνονται 5-6 μετρήσεις από κάθε δείγμα μέχρι την επίτευξη επαναλήψιμων αποτελεσμάτων και στην συνέχεια σχεδιάζεται διάγραμμα συγκεντρώσεων συναρτήσει της μονάδας μέτρησης σήματος της HPLC (Area). Παρακάτω παρουσιάζεται μία τυπική καμπύλη αναφοράς για κάθε ένα από τα τρία αντιοξειδωτικά που μελετήθηκαν (Διάγραμμα 4-1, 4-2 και 4-3).



Διάγραμμα 4-1: Τυπική καμπύλη αναφοράς π-κουμαρικού οξέος.



Διάγραμμα 4-2: Τυπική καμπύλη αναφοράς καφεϊκού οξέος.



Διάγραμμα 4-3: Τυπική καμπύλη αναφοράς φερουλικού οξέος.

4.4 Προσδιορισμός ρυθμού διαλυτοποίησης

Όπως έχει σημειωθεί ήδη, τα ιοντικά υγρά παρουσιάζουν χαμηλούς ρυθμούς διαλυτοποίησης και κατ' επέκταση χρειάζονται μεγάλους χρόνους ανάδευσης συγκριτικά με άλλους διαλύτες (όπως οι οργανικοί που μελετήθηκαν). Ως συνέπεια υπήρχε η ανάγκη μελέτη του ρυθμού διαλυτοποίησης ώστε να έχουμε ακριβή γνώση του χρόνου που χρειάζεται το μίγμα μας για να έρθει σε ισορροπία.

Για να είμαστε σίγουροι ότι βρέθηκε ο μέγιστος χρόνος ανάδευσης, ο οποίος θα έχει εφαρμογή σε όλα τα μίγματα, ανεξαρτήτως διαλύτη, διαλυμένης ουσίας ή θερμοκρασίας, το πείραμα εκτελέστηκε υπό τις πιο δυσχερείς συνθήκες. Πιο συγκεκριμένα το πείραμα διεξήχθη για το ιοντικό υγρό με το μεγαλύτερο ιξώδες από τα μελετώμενα, το 2-HEAA, το αντιοξειδωτικό που παρουσιάζει την μικρότερη διαλυτότητα στους διαλύτες που μελετώνται, το καφεϊκό οξύ, και στην χαμηλότερη θερμοκρασία, τους 293.65 K.

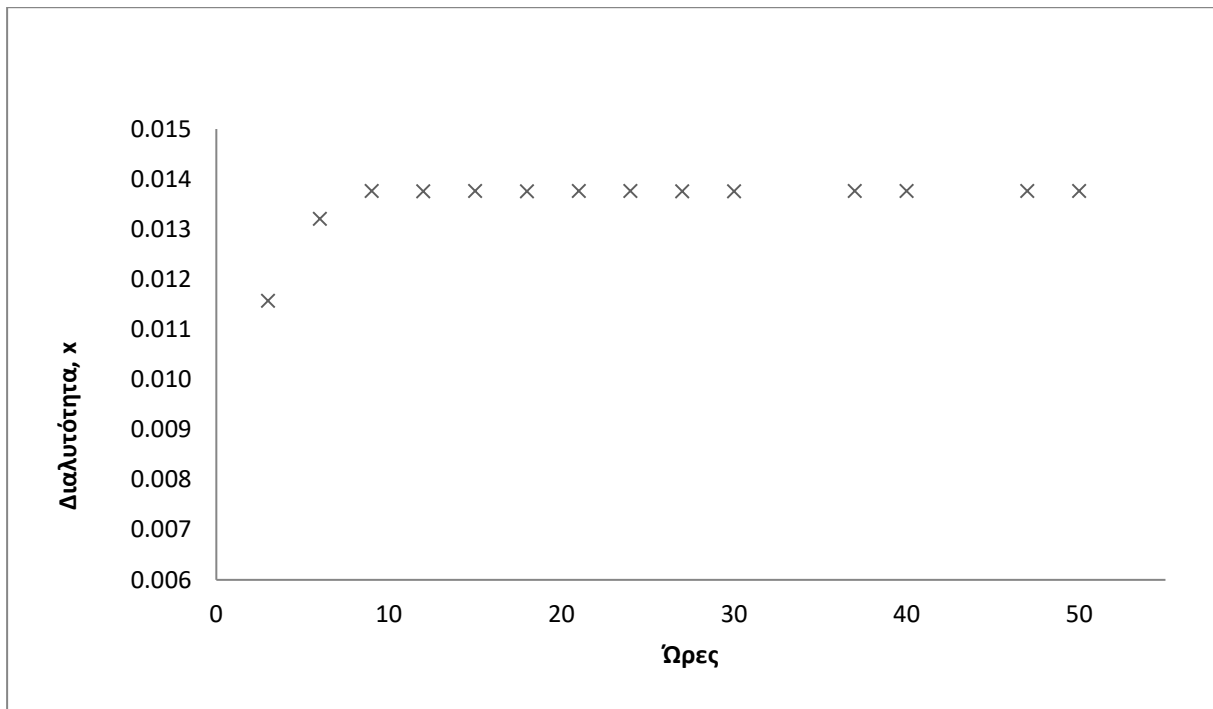
Ελήφθησαν και αναλύθηκαν δείγματα στην χαμηλότερη πειραματική θερμοκρασία (393.65) K. Και σε διαφορετικούς χρόνους, στο εύρος χρόνων (3-50) h.

Τα αποτελέσματα εμφανίζονται στον παρακάτω πίνακα και στην καμπύλη διαλυτότητας που ακολουθεί, σε συνάρτηση με τον χρόνο (Πίνακας 4-3, Διάγραμμα 4-4).

Πίνακας 4-3: Αποτελέσματα διαλυτότητας σε συνάρτηση με τις ώρες διαλυτοποίησης

t (h)	Διαλυτότητα, x
3	0.0114
6	0.0130
9	0.0136
12	0.0136
14	0.0136
15	0.0136
16	0.0136
18	0.0136
21	0.0136
24	0.0136
27	0.0137
30	0.0137
37	0.0137
40	0.0137
47	0.0137
50	0.0136

Όπως παρατηρείται, οι τιμές των διαλυτοτήτων παρουσιάζουν διαφορά μικρότερη του 1% μετά το πέρας 9 πειραματικών ωρών, επομένως αυτό είναι και το χρονικό διάστημα το οποίο θεωρήθηκε επαρκές για την επίτευξη ισορροπίας σε όλα τα μίγματα ιοντικών υγρών.



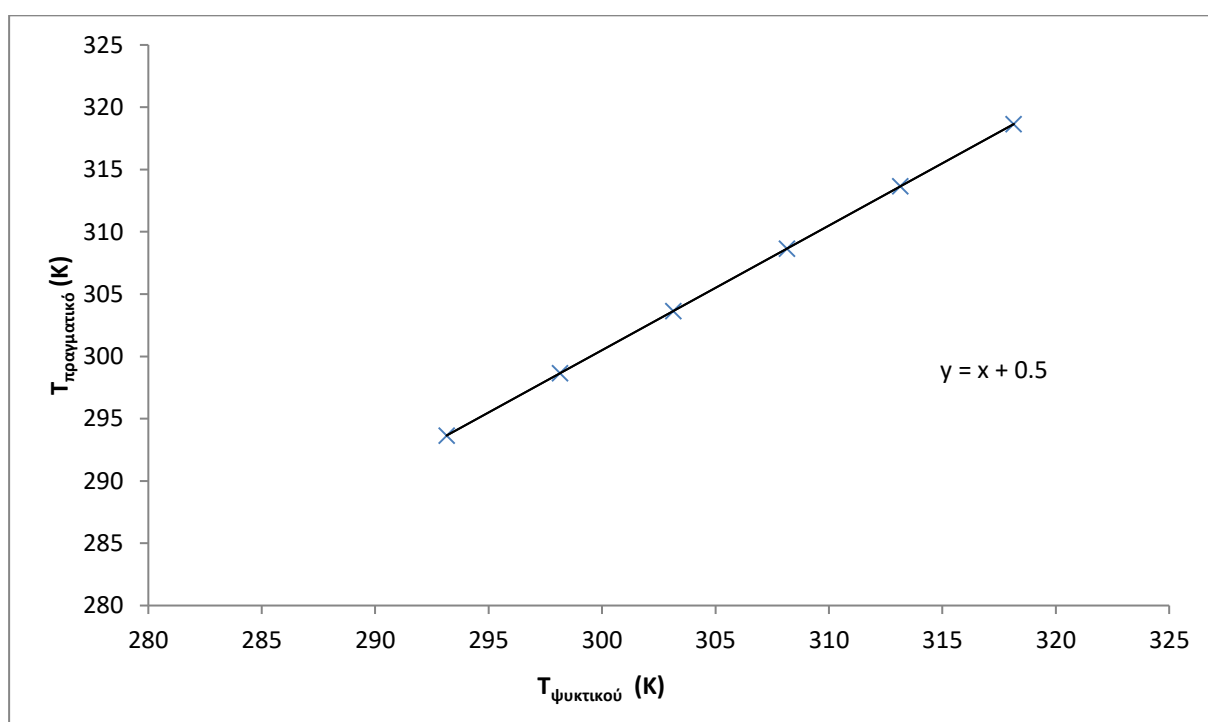
Διάγραμμα 4-4: Καμπύλη ρυθμού διαλυτοποίησης καφεϊκού οξέος στο ιοντικό υγρό 2-HEAA στους 303.15 K.

4.5 Πείραμα εύρεσης σφάλματος θερμοκρασιών

Οι διαφορές θερμοκρασιών μεταξύ της ένδειξης της συσκευής ψύξης / θέρμανσης, και εκείνης που καταγράφονταν σε πραγματικό χρόνο στο δείγμα δεν ήταν αμελητέες. Επομένως, διεξήχθη πείραμα για να υπολογιστεί αυτή η διαφορά. Τα εν λόγω αποτελέσματα παρουσιάζονται παρακάτω (Πίνακας 4-4 και Διάγραμμα 4-5).

Πίνακας 4-3: Αποτελέσματα πειράματος εύρεσης σφάλματος θερμοκρασιών

Τ _{ΨΥΚΤΙΚΟΥ} (Κ)	Τ _{ΠΡΑΓΜΑΤΙΚΟ} (Κ)
293.15	293.65
298.15	298.65
303.15	303.65
308.15	308.65
313.15	313.65
318.15	318.65



Διάγραμμα 4-5: Διάγραμμα εύρεσης σφάλματος θερμοκρασίας.

Ονοματολογία

C	Συγκέντρωση αντιοξειδωτικού (mg/L)
T	Θερμοκρασία
t	Χρόνος
x	Γραμμομοριακό κλάσμα διαλυτότητας
Area	Μονάδα σήματος HPLC

Δείκτες

Πραγματικό Αναφορά στο διάλυμα

Κεφάλαιο 5

Αποτελέσματα πειραματικών μετρήσεων

5.1 Εισαγωγή

Στην παρούσα ενότητα θα παρουσιαστούν και θα αναλυθούν τα αποτελέσματα των διαλυτοτήτων τριών αντιοξειδωτικών σε οργανικό διαλύτη (Ethyl Acetate), στα δύο μελετώμενα ιοντικά υγρά (2-HEAA και 2-HEAF), καθώς και σε μίγμα αιθανόλης ιοντικών υγρών σε διάφορες συγκεντρώσεις αιθανόλης. Οι προαναφερθείσες μετρήσεις διεξήχθησαν για εύρος θερμοκρασιών (303.15 – 318.15) Κ.

Οι διαλυτική ικανότητα των ιοντικών υγρών αποτελεί την βάση για την αξιολόγηση της εφικτότητας διεργασιών διαχωρισμού με χρήση αυτών των διαλυτών. Η προσοχή στο συγκεκριμένο επιστημονικό πεδίο είναι απολύτως στραμμένη προς αυτήν την κατεύθυνση, με σκοπό να προσδιοριστεί αν οι καινούργιοι αυτοί διαλύτες υπερέχουν έναντι των τοξικών, οργανικών στο κομμάτι της διαλυτικής ικανότητας.

Πιο συγκεκριμένα, θα γίνει εκτενής αναφορά στα αποτελέσματα των μετρήσεων των διαλυτοτήτων, η παρουσίαση τους σε πίνακες και διαγράμματα, και σύγκριση της μεταξύ τους διαλυτότητας και διαλυτικής ικανότητας. Επιπλέον θα εξεταστούν οι λόγοι οι οποίοι οδήγησαν στα συγκεκριμένα αποτελέσματα.

5.2 Αποτελέσματα διαλυτότητας αντιοξειδωτικών οξέων σε Ethyl Acetate

Ο σκοπός των μετρήσεων διαλυτότητας αντιοξειδωτικών σε οξικό αιθυλεστέρα ήταν διπλός, και αρχικά αφορά τη σύγκριση των μετρήσεων με εκείνες άλλων πειραματιστών που εργάστηκαν στις συγκεκριμένες συσκευές και θέμα στο παρελθόν, και πιο συγκεκριμένα με τα αποτελέσματα του διδακτορικού «Πειραματική Μελέτη και Θερμοδυναμική Προσομοίωση της Ισορροπίας Φάσεων Συστημάτων που Περιέχουν Αντιοξειδωτικές Ενώσεις και Ιοντικά Υγρά, Αλεβίζου Ευθυμία, Αθήνα, 2014». Επιπρόσθετα, ελέγχθηκαν οι πειραματικές μετρήσεις σε δύο διαφορετικές συσκευές, όπως έχει αναφερθεί και πρωτύτερα, σε Thermomixer Comfort και στην μεγάλη κλίμακα, ώστε να ελεγχθεί και με αυτόν τον τρόπο η επαναληψιμότητα των μετρήσεων.

5.1.1 Παρουσίαση αποτελεσμάτων διαλυτοτήτων

Οι μετρούμενες διαλυτότητες των τριών αντιοξειδωτικών στον οργανικό διαλύτη αιθανικό αιθυλεστέρα (Ethyl Acetate) για το θερμοκρασιακό εύρος (303.65-313.65) K παρουσιάζονται στους Πίνακες 5-1. Κάθε τιμή αντιπροσωπεύει την μέση τιμή τουλάχιστον δύο πειραμάτων και τουλάχιστον 5-6 δειγματοληψιών στην μέθοδο ανάλυσης. Επίσης, στους πίνακες σημειώνεται και η αντίστοιχη τυπική απόκλιση. Στο Διάγραμμα 5-1 απεικονίζεται η διαλυτότητα σε γραμμομοριακό κλάσμα των τριών αντιοξειδωτικών στον μελετώμενο οργανικό διαλύτη, συναρτήσει της θερμοκρασίας, για την μικρή και την μεγάλη κλίμακα αντίστοιχα.

Πίνακας 5-1: Τιμές διαλυτότητας σε γραμμομοριακό κλάσμα, x , του π-κουμαρικού οξέος (p-CA), του καφεϊκού οξέος (CA) και του φερουλικού οξέος (FeAc) στο Ethyl Acetate, σε διαφορετικές θερμοκρασίες.

p-CA			p-CA	
T (K)	x (Μικρή κλίμακα)	$\pm TA^a$	x (Μεγάλη κλίμακα)	$\pm TA$
303.65	0.0166	0.0003	0.0165	0.0003
308.65	0.0180	0.0001	0.0181	0.0001
313.65	0.0195	0.0000	0.0195	0.0000

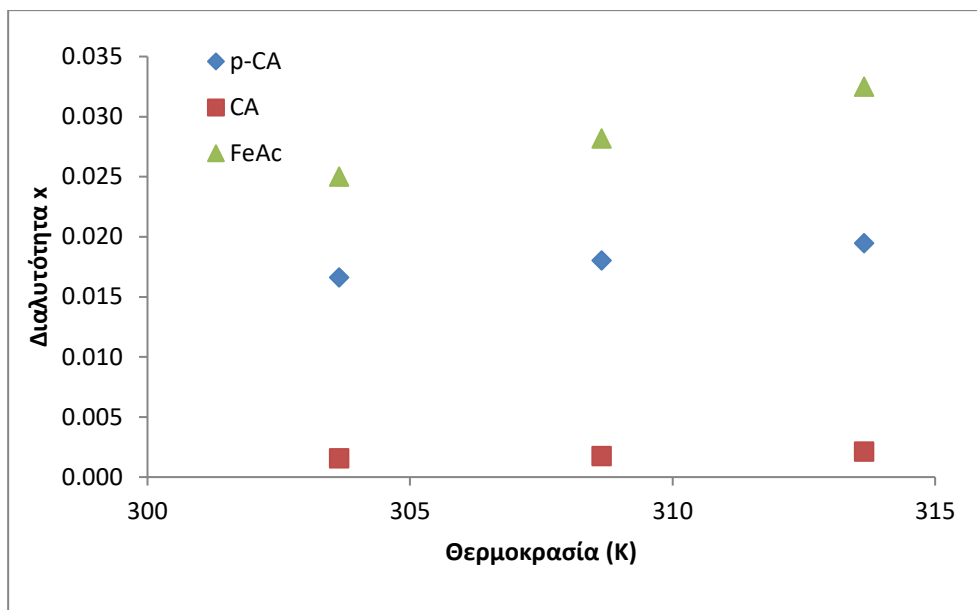
CA			CA	
T (K)	x (Μικρή κλίμακα)	$\pm TA$	x (Μεγάλη κλίμακα)	$\pm TA$
303.65	0.0016	0.0000	0.0016	0.0000
308.65	0.0018	0.0000	0.0017	0.0000
313.65	0.0021	0.0000	0.0022	0.0000

FEAC			FEAC	
T (K)	x (Μικρή κλίμακα)	$\pm TA$	x (Μεγάλη κλίμακα)	$\pm TA$
303.65	0.0250	0.0004	0.0246	0.0002
308.65	0.0282	0.0001	0.0288	0.0000
313.65	0.0325	0.0000	0.0336	0.0000

^a TA είναι η τυπική απόκλιση

5.2.2 Σύγκριση και αξιολόγηση αποτελεσμάτων

Παρατηρείται ότι το φερουλικό οξύ παρουσιάζει την μεγαλύτερη διαλυτότητα από τα τρία αντιοξειδωτικά, ενώ το καφεϊκό οξύ είναι αυτό που παρουσιάζει την μικρότερη. Το φαινόμενο αυτό φαίνεται να συμφωνεί με την μειούμενη σειρά θερμοκρασίας τήξεως των τριών αντιοξειδωτικών, με το φερουλικό οξύ να παρουσιάζει την μικρότερη, και το π-κουμαρικό και το καφεϊκό να ακολουθούν αντίστοιχα. Η σειρά διαλυτότητας παρουσιάζεται ως $FeAc > p-CA > CA$.



Διάγραμμα 5-1: Διαλυτότητα σε γραμμομοριακό κλάσμα, x , του π-κουμαρικού οξέος (p-CA), του καφεϊκού οξέος (CA) και του φερουλικού οξέος (FeAc) στο Ethyl Acetate, συναρτήσει της θερμοκρασίας (στην μεγάλη κλίμακα).

5.2.3 Υπολογισμός ιδιοτήτων διαλυτοποίησης για μίγματα με αιθανικό αιθυλεστέρα

Στην παρούσα ενότητα, με χρήση των πειραματικών δεδομένων διαλυτοποίησης, θα γίνει προσπάθεια υπολογισμού της ενθαλπίας διαλυτοποίησης $\Delta H^{\circ}_{\text{soln}}$, της πρότυπης ενέργειας Gibbs διαλυτοποίησης $\Delta G^{\circ}_{\text{soln}}$, και την πρότυπη εντροπία διαλυτοποίησης $\Delta S^{\circ}_{\text{soln}}$. Στην συνέχεια αναλύεται η μέθοδος που χρησιμοποιήθηκε για τους εν λόγω υπολογισμούς.

Εργαζόμενοι σύμφωνα με την θεωρία van't Hoff, προχωράμε στον υπολογισμό της ενθαλπίας διαλυτοποίησης με χρήση των διαγραμμάτων του λογάριθμου του γραμμομοριακού κλάσματος της διαλυτότητας σε συνάρτηση με το αντίστροφο της θερμοκρασίας. Πιο συγκεκριμένα, το διάγραμμα περιέχει το $\ln x_2$, σε συνάρτηση με το $(1/T)$, όπου x_2 είναι η διαλυτότητα της διαλυμένης ουσίας σε γραμμομοριακό κλάσμα, και T η θερμοκρασία των πειραμάτων που διεξήχθησαν.

Οι (Krug, et al., 1976) εισήγαγαν την τροποποιημένη σχέση υπολογισμού ενθαλπίας διαλυτοποίησης:

$$\left[\frac{\partial \ln x_2}{\partial \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_{hm}} \right)} \right]_P = - \frac{\Delta H_{soln}^O}{R}$$

(5.1)

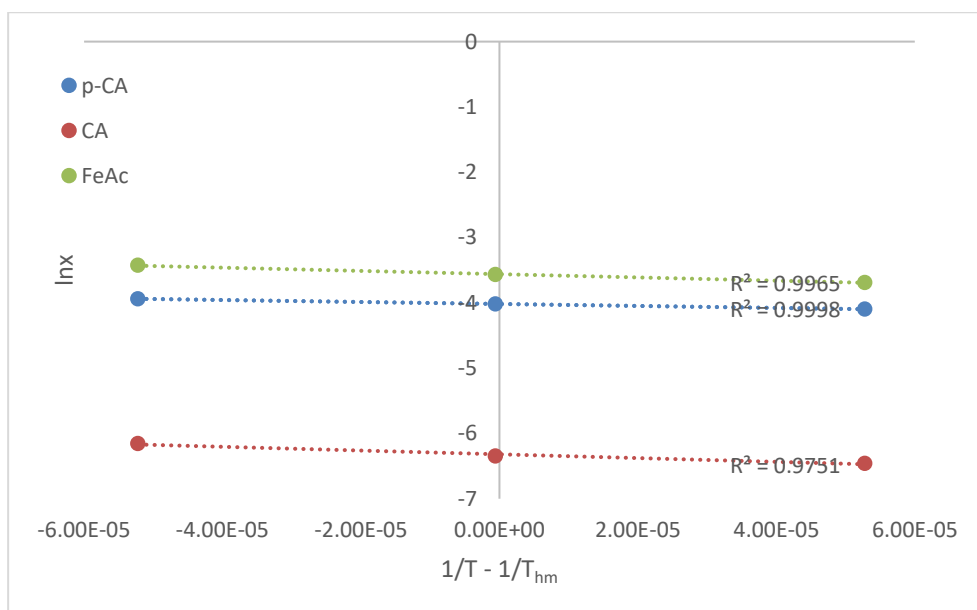
Ο όρος $\frac{\Delta H_{soln}^O}{R}$ εκφράζει την πρότυπη ενθαλπία διαλυτοποίησης, ενώ η θερμοκρασία T_{hm} αποτελεί τον μέσο των πειραματικών θερμοκρασιών και υπολογίζεται μέσω της σχέσης:

$$T_{hm} = \frac{n}{\sum_{i=1}^n \frac{1}{T_i}}$$

(5.2)

Ως n σημειώνεται ο αριθμός των διαφορετικών θερμοκρασιών που έγιναν πειράματα (5), και η τιμή του T_{hm} είναι 308.60 K.

Οι συντελεστές συσχέτισης στα μίγμα αιθανικού αιθυλεστέρα ήταν υψηλοί όπως και φαίνεται από το Διάγραμμα 5-2 ($R^2 > 0.97$). Επομένως μας δίνεται η δυνατότητα χρήσης της εξίσωσης van't Hoff για τους υπολογισμούς που αναφέρθηκαν παραπάνω.



Διάγραμμα 5-2: Γραμμική συσχέτιση και συντελεστές συσχέτισης διαγραμμάτων van't Hoff, για τα συστήματα αιθανικού αιθυλεστέρα και p-CA, CA και FeAc.

Από της σχέσεις (5.3) και (5.4) που ακολουθούν υπολογίζονται αντίστοιχα η πρότυπη ενέργεια Gibbs διαλυτοποίησης ΔG°_{soln} , και η πρότυπη ενθαλπία διαλυτοποίησης ΔS°_{soln} :

$$\Delta G^{\circ}_{soln} = -RT_{hm}K \quad (5.3)$$

$$\Delta S^{\circ}_{soln} = \frac{\Delta H^{\circ}_{soln} - \Delta G^{\circ}_{soln}}{T_{hm}} \quad (5.4)$$

Τα αποτελέσματα των υπολογισμών εμφανίζονται στον Πίνακα 5-2, και στους υπολογισμούς ως πρότυπη κατάσταση θεωρείται το ιδανικό διάλυμα, όπου η συγκέντρωση των αντιοξειδωτικών είναι ίση με την μονάδα.

Πίνακας 5-2: Τιμές πρότυπων θερμοδυναμικών ιδιοτήτων διάλυσης του π-κουμαρικού οξέος, του καφεϊκού οξέος και του φερουλικού οξέος στο μίγμα με αιθανικό αιθυλεστέρα .

Διαλύτης	ΔG°_{soln} (KJ/mol)	TA ^a	ΔH (KJ/mol)	TA	ΔS (J/mol K)	TA
Ethyl Acetate	10.31	0.17	12.61	0.14	7.46	0.12
	16.22	0.26	23.97	0.38	25.14	0.41
	9.37	0.15	20.73	0.29	36.81	0.60

^a TA είναι η τυπική απόκλιση

Στον Πίνακα 5-2 παρατηρείται ότι η ελεύθερη ενέργεια Gibbs σε όλες τις περιπτώσεις είναι θετική, γεγονός που υποδεικνύει ότι η διάλυση δεν συμβαίνει αυθόρμητα. Η ενθαλπία διάλυσης παρουσιάζει επίσης θετικές τιμές, η διαδικασία διάλυσης είναι επομένως μία ενδόθερμη διαδικασία, που υποδεικνύει ότι δεν συμβαίνει αυθόρμητα.

Η εντροπία διαλυτοποίησης παρουσιάζει θετικές τιμές σε όλες τις περιπτώσεις, γεγονός που αναδεικνύει την ευνοούμενη θερμοδυναμικά διάλυση των στερεών.

5.3 Αποτελέσματα διαλυτότητας αντιοξειδωτικών οξέων σε Ιοντικά Υγρά

5.3.1 Παρουσίαση αποτελεσμάτων διαλυτοτήτων

Στην συγκεκριμένη ενότητα παρουσιάζονται τα αποτελέσματα των διαλυτοτήτων 3 αντιοξειδωτικών σε σειρά ιοντικών υγρών (2-HEAA και 2-HEAF) για το θερμοκρασιακό εύρος (298.65-318.65) K. Οι τιμές παρουσιάζονται στον Πίνακα 5-2 και κάθε τιμή αντιπροσωπεύει την μέση τιμή τουλάχιστον 2 πειραμάτων και τουλάχιστον 5-6 δειγματοληψιών στην μέθοδο ανάλυσης. Επίσης στον πίνακα σημειώνεται και η αντίστοιχη τυπική απόκλιση.

Στο Διάγραμμα 5-2 απεικονίζεται η διαλυτότητα, σε γραμμομοριακό κλάσμα, των 3 αντιοξειδωτικών στα ιοντικά υγρά 2-HEAF και 2-HEAA αντίστοιχα, συναρτήσει της θερμοκρασίας. Στο Διάγραμμα 5-3 απεικονίζεται η διαλυτότητα, σε γραμμομοριακό κλάσμα, των τριών ιοντικών και για τα δύο ιοντικά που μελετήθηκαν στο ίδιο διάγραμμα.

Πίνακας 5-3: Τιμές διαλυτότητας σε γραμμομοριακό κλάσμα, x , του π-κουμαρικού οξέος (p-CA), του καφεϊκού οξέος (CA) και του φερουλικού οξέος (FeAc) στα 2-HEAF και 2-HEAA, σε διαφορετικές θερμοκρασίες.

Ιοντικά υγρά	T (K)	p-CA	
		x	$\pm TA^a$
2-HEAF	298.65	0.0234	0.0001
	303.65	0.0331	0.0002
	308.65	0.0418	0.0002
	313.65	0.0490	0.0007
	318.65	0.0659	0.0001
2-HEAA	298.65	0.0113	0.0002
	303.65	0.0133	0.0000
	308.65	0.0171	0.0001
	313.65	0.0236	0.0001
	318.65	0.0309	0.0002

CA			
Ιοντικά υγρά	T (K)	χ	$\pm TA$
2-HEAF	298.65	0.0092	0.0002
	303.65	0.0181	0.0006
	308.65	0.0238	0.0003
	313.65	0.0292	0.0002
	318.65	0.0369	0.0003
2-HEAA	298.65	0.0037	0.0002
	303.65	0.0054	0.0001
	308.65	0.0109	0.0002
	313.65	0.0179	0.0003
	318.65	0.0283	0.0004

FeAc			
Ιοντικά υγρά	T (K)	χ	$\pm TA$
2-HEAF	298.65	0.0994	0.0003
	303.65	0.1354	0.0006
	308.65	0.1663	0.0004
	313.65	0.1946	0.0016
	318.65	0.2275	0.0010
2-HEAA	298.65	0.0299	0.0001
	303.65	0.0501	0.0053
	308.65	0.0621	0.0068
	313.65	0.0782	0.0044
	318.65	0.0973	0.0016

^a : TA είναι η τυπική απόκλιση

5.3.2 Σύγκριση και αξιολόγηση αποτελεσμάτων

Όπως και στον οργανικό διαλύτη, παρατηρείται ότι το φερουλικό οξύ παρουσιάζει την μεγαλύτερη διαλυτότητα και στα δύο ιοντικά υγρά, ενώ το καφεϊκό οξύ παρουσιάζει την μικρότερη. Η σειρά αυτή, όπως αναφέρθηκε και στην παράγραφο (§5.2.2), φαίνεται να ακολουθεί τις θερμοκρασίες τήξεως των τριών αντιοξειδωτικών με αντίθετη σειρά, δηλαδή το φερουλικό παρουσιάζει την μικρότερη, και το καφεϊκό την μεγαλύτερη θερμοκρασία

τήξεως αντίστοιχα. Επομένως, η σειρά διαλυτότητας παρουσιάζεται και εδώ ως FeAc > p-CA > CA.

Μεταξύ των δύο διαλυτών, το ιοντικό με ανιόν το φορμικό οξύ (2-HEAF) παρουσιάζει μεγαλύτερη διαλυτική ικανότητα συγκριτικά με εκείνο με το οξικό οξύ (2-HEAA). Σύμφωνα με τους (Elgharabawga, et al., 2016), τα κατιόντα και τα ανιόντα είναι εξίσου σημαντικά για την απόδοση και τις ιδιότητες των ιοντικών υγρών, όμως εμείς επικεντρωνόμαστε στο ανιόν, αφού το κατιόν στα ιοντικά υγρά που μελετήσαμε είναι το ίδιο. Η βασικότητα του ανιόντος συσχετίζεται με την ικανότητα του να δημιουργεί δεσμούς υδρογόνου. Όσο μεγαλύτερη είναι η υδρογονανθρακική αλυσίδα του ανιόντος, τόσο μικρότερη ικανότητα σχηματισμού δεσμού υδρογόνου εμφανίζει, επομένως τόσο μικρότερη διαλυτική ικανότητα παρουσιάζεται στις μελετώμενες ουσίες, και εν προκειμένω στα αντιοξειδωτικά (Rodriguez, et al., 2018). Η μεθυλομάδα στο οξικό οξύ (R-CH₃), το οποίο έχει την θέση του ανιόντος στο ιοντικό υγρό 2-HEAA, εμφανίζει μικρότερη ικανότητα σχηματισμού δεσμού υδρογόνου με την διαλυμένη ουσία, συγκριτικά με το υδρογόνο (R-H), που εμφανίζεται στο ιοντικό υγρό 2-HEAF ως ανιόν.

Η σειρά διαλυτότητας των αντιοξειδωτικών στα μελετώμενα ιοντικά υγρά μπορεί να σημειωθεί ως εξής:

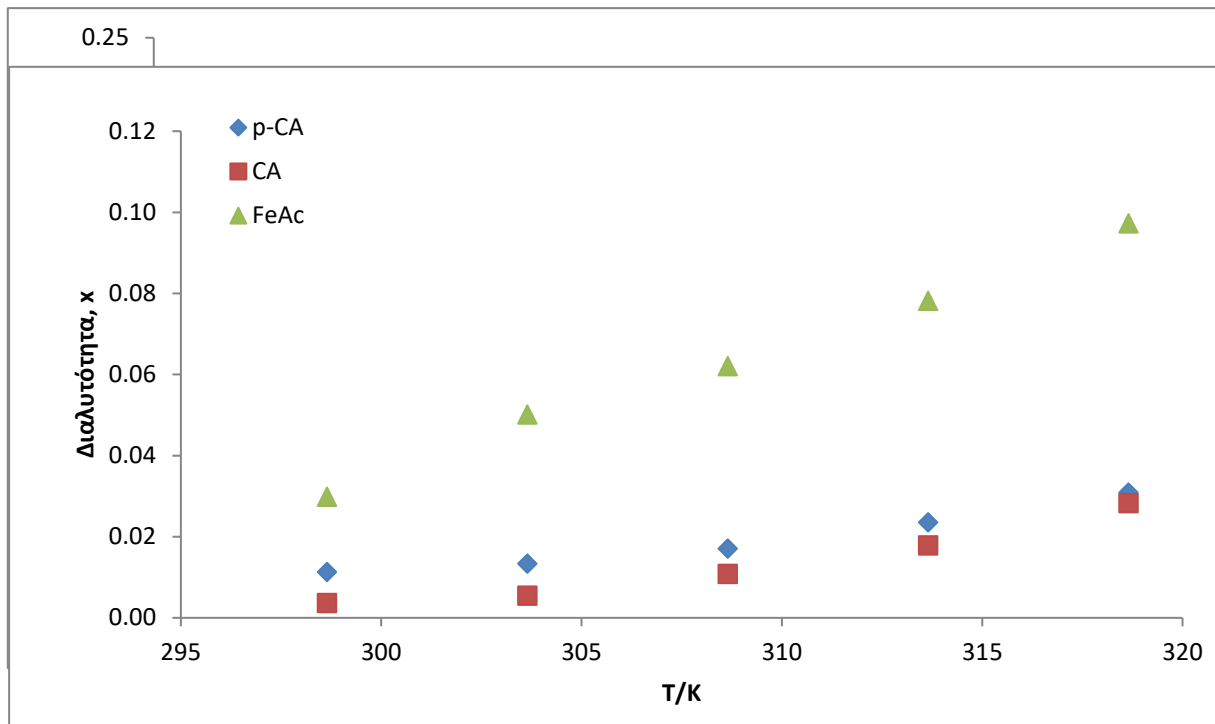
Στο 2-HEAA:

Ferulic Acid > p-Coumaric Acid > Caffeic Acid

Στο 2-HEAF:

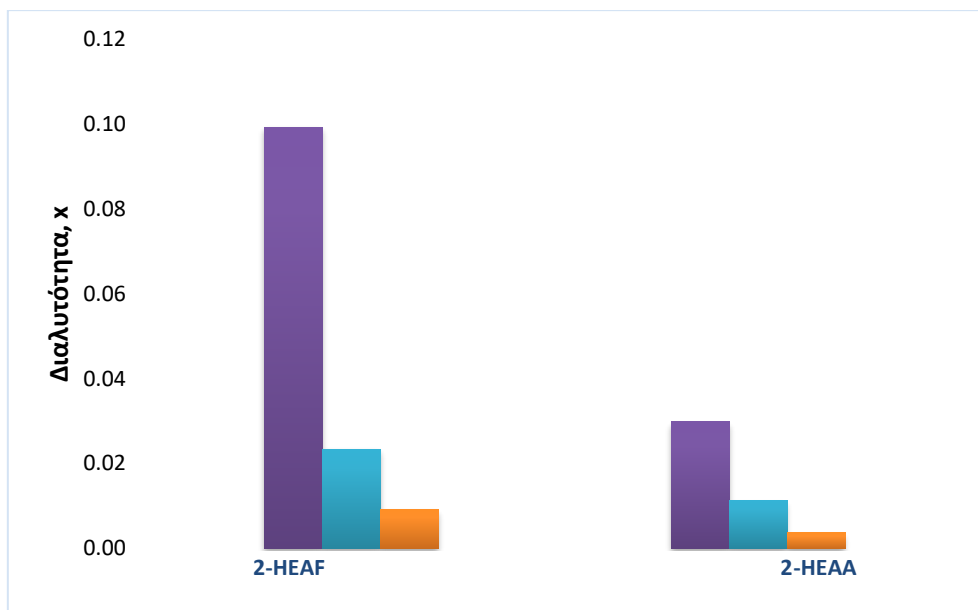
Ferulic Acid > p-Coumaric Acid > Caffeic Acid

Όπως παρατηρείται, τα ιοντικά υγρά 2-HEAF και 2-HEAA παρουσιάζουν μεγαλύτερες διαλυτότητες από τον οργανικό διαλύτη αιθανικό αιθυλεστέρα στο εύρος θερμοκρασιών στο οποίο διεξήχθησαν τα πειράματά μας, και σύμφωνα με τα αποτελέσματα που παρουσιάστηκαν στις παραγράφους (§5.2.1) και (§5.3.1)



Διάγραμμα 5-3: Διαλυτότητα σε γραμμομοριακό κλάσμα, x , του π-κουμαρικού οξέος (p -CA), του καφεϊκού οξέος (CA) και του φερουλικού οξέος (FeAc) στο (α) 2-HEAA και (β) 2-HEAF, συναρτήσεως της θερμοκρασίας.

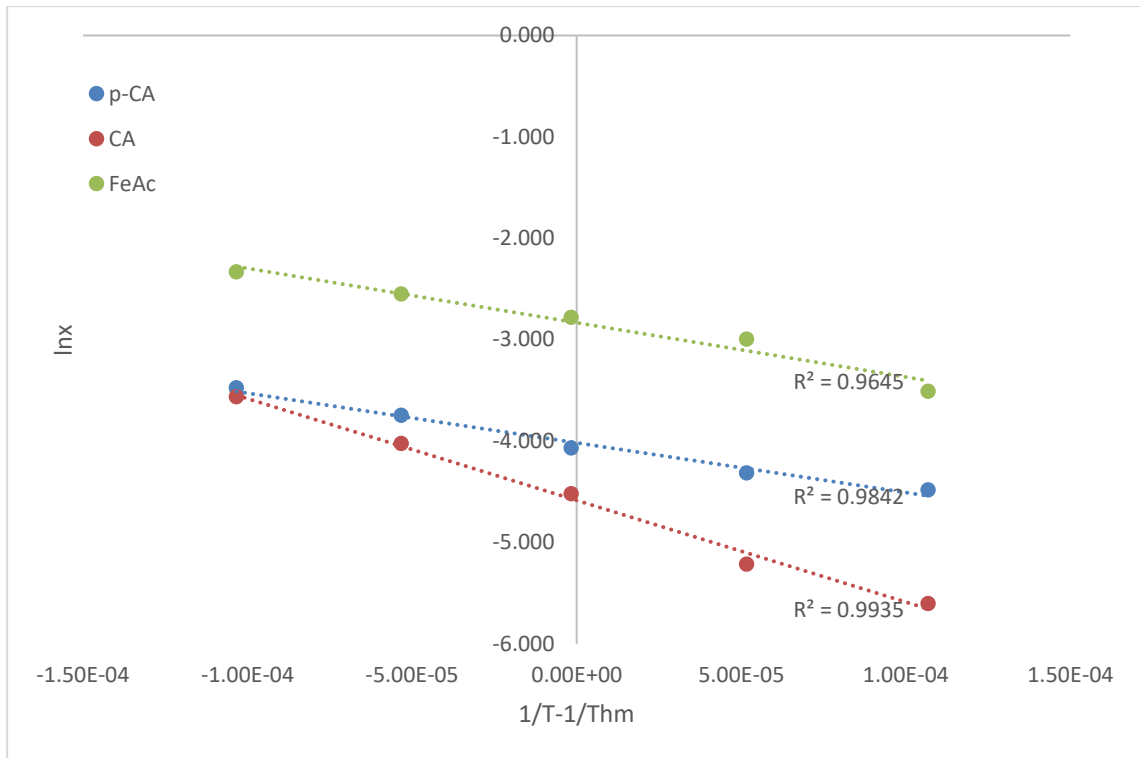
Στο Διάγραμμα 5-4 παρουσιάζεται η διαλυτότητα σε γραμμομοριακό κλάσμα, x , του π-κουμαρικού οξέος (p -CA), του καφεϊκού οξέος (CA) και του φερουλικού οξέος (FeAc) στο 2-HEAA και 2-HEAF, συναρτήσεως της θερμοκρασίας, ενδεικτικά για μία θερμοκρασία.



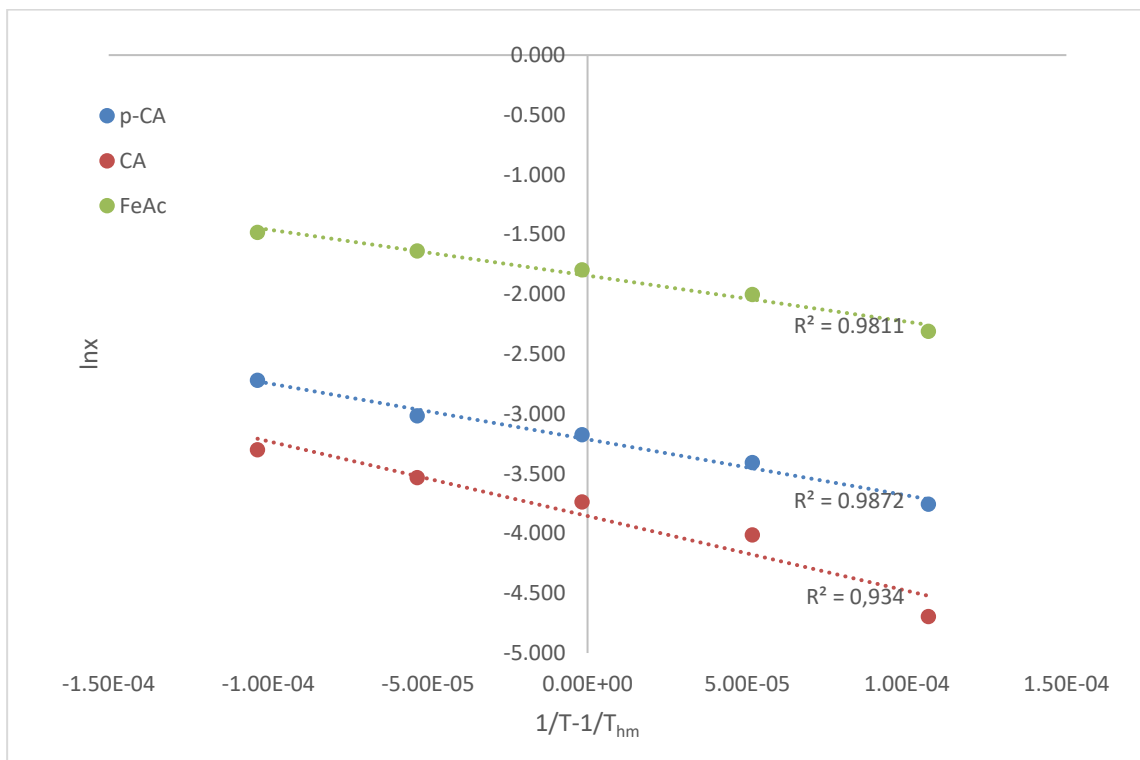
Διάγραμμα 5-4: Διαλυτότητα σε γραμμομοριακό κλάσμα, x , του π-κουμαρικού οξέος: μπλε (p -CA), του καφεϊκού οξέος: πορτοκαλί (CA) και του φερουλικού οξέος: μωβ (FeAc) στο (α) 2-HEAF και (β) 2-HEAA, σε θερμοκρασία 298.65 K.

5.3.3 Υπολογισμός ιδιοτήτων διαλυτοποίησης για μίγματα με ιοντικά υγρά

Στην παρούσα ενότητα υπολογίζονται οι ιδιότητες διαλυτοποίησης με την μέθοδο van't Hoff που αναλύθηκε στην ενότητα (§5.2.3), για τα μίγματα ιοντικών υγρών 2-HEAA και 2-HEAF με τα αντιοξειδωτικά π-κουμαρικό οξύ, καφεϊκό οξύ και φερουλικό οξύ. Τα αποτελέσματα εμφανίζονται στο Διάγραμμα 5-5 και τον Πίνακα 5-4 αντίστοιχα.



(α)



(β)

Διάγραμμα 5-5: Γραμμική συσχέτιση και συντελεστές συσχέτισης διαγραμμάτων van't Hoff, για τα συστήματα (α) 2-HEAA και (β) 2-HEAF με p-CA, CA και FeAc.

Πίνακας 5-4: Τιμές πρότυπων θερμοδυναμικών ιδιοτήτων διάλυσης του (α) π-κουμαρικού οξέος, του (β) καφεϊκού οξέος και του (γ) φερουλικού οξέος σε μίγματα από 2-HEAA και 2-HEAF.

Διαλύτης	$\Delta G^{\circ}_{\text{soln}}$ (KJ/mol)	TA ^a	ΔH (KJ/mol)	TA	ΔS (J/molK)	TA
p-CA						
2-HEAA	10.30	0.26	40.72	1.23	98.61	2.53
2-HEAF	8.24	0.21	38.98	1.16	99.65	2.55
CA						
2-HEAA	11.76	0.30	83.17	2.47	231.47	5.93
2-HEAF	9.89	0.25	51.98	1.52	136.44	3.50
FeAc						
2-HEAA	7.27	0.19	44.53	1.04	120.80	3.10
2-HEAF	4.73	0.12	32.04	0.93	88.52	2.27

^a TA είναι η τυπική απόκλιση

Όπως παρατηρήθηκε και στην παράγραφο (§5.2.3) για τα μίγματα με αιθανικό αιθυλεστέρα, η ελεύθερη ενέργεια Gibbs και η ενθαλπία διάλυσης παρουσιάζουν θετικές τιμές για όλα τα μίγματα με ιοντικά υγρά που μελετήθηκαν. Συμπεραίνουμε επομένως ότι η διάλυση των αντιοξειδωτικών δεν συμβαίνει αυθόρμητα, αφού πρόκειται για ενδόθερμη διαδικασία διάλυσης. Επιπλέον οι θετικές τιμές της εντροπίας διαλυτοποίησης αναδεικνύουν την ευνοούμενη θερμοδυναμικά διάλυση της στερεής ουσίας.

5.4 Αποτελέσματα διαλυτότητας αντιοξειδωτικών οξέων σε μίγμα-τα ιοντικών υγρών και οργανικού διαλύτη

5.4.1 Εισαγωγή

Οι οργανικοί διαλύτες χρησιμοποιούνται στην βιομηχανία για τις φυσικές και χημικές διεργασίες διαχωρισμού, προσφέροντας υψηλή καθαρότητα κατά την διεργασία διαχωρισμού καθώς επίσης και δυνατότητα επανάκτησης του διαλύτη. Σε αυτά τα πλεονεκτήματα όμως, έρχεται να προστεθεί η τοξικότητα τους καθώς επίσης και τα υψηλά σημεία τήξης, τα οποία αυτόματα δημιουργούν ερωτήματα για την εύρεση φιλικότερων προς το περιβάλλον καθώς επίσης και λιγότερο ενεργοβόρων διαλυτών.

Από την άλλη πλευρά, τα ιοντικά υγρά ως διαλύτες έρχονται να δώσουν λύση στο πρόβλημα της τοξικότητας, όντας πιο φιλικά προς το περιβάλλον. Επιπλέον παρουσιάζουν χαμηλότερα σημεία τήξης και παραμένουν υγρά ακόμα και σε θερμοκρασίες δωματίου, γεγονός που προσφέρει την δυνατότητα διαχωρισμού σε χαμηλότερες θερμοκρασίες. Οι χαμηλές πτητικότητες όμως που παρουσιάζουν δυσχεραίνουν τις διαδικασίες ανάκτησής τους, ενώ τα μεγάλα ιξώδη που παρουσιάζουν δημιουργούν χαμηλούς ρυθμούς διαλυτότητας και υψηλούς χρόνους ανάδευσης.

Σε αυτήν την ενότητα εμφανίζονται τα αποτελέσματα των πειραμάτων κατά τα οποία ο διαλύτης μας θα αποτελεί μίγμα ενός ιοντικού υγρού και ενός οργανικού διαλύτη, και πιο συγκεκριμένα αιθανόλης. Με αυτόν τον τρόπο θα προσπαθήσουμε να μειώσουμε τους χρόνους ανάδευσης και να αυξήσουμε το ρυθμό διαλυτοποίησης, καθώς το ιξώδες του μίγματος θα βρίσκεται σε χαμηλότερα επίπεδα με την προσθήκη της αιθανόλης.

Παρουσιάζονται τα αποτελέσματα διαλυτοτήτων τριών αντιοξειδωτικών σε μίγματα αιθανόλης με ιοντικά υγρά 2-HEAA και 2-HEAF, για θερμοκρασίες 293.65-313.65 K. Επιπλέον η ποσότητα της αιθανόλης στο μίγμα υπολογίστηκε κατά βάρος, και πιο συγκεκριμένα διεξήχθησαν πειράματα για 5,10,20 και 30% κ.β. αιθανόλη στο μίγμα διαλυτών. Τέλος γίνεται σύγκριση αποτελεσμάτων τόσο μεταξύ των διαφορετικών ιοντικών υγρών, μεταξύ καθαρών ιοντικών υγρών και μιγμάτων τους με αιθανόλη, όσο και για τα

καθαρά ιοντικά υγρά σε σχέση με τα αποτελέσματα των μιγμάτων τους. Όλα αυτά για εύρος θερμοκρασιών και ποσοτήτων αιθανόλης στα μίγματα που μελετήθηκαν.

5.4.2 Παρουσίαση αποτελεσμάτων διαλυτοτήτων

Στην συγκεκριμένη ενότητα παρουσιάζονται τα αποτελέσματα των διαλυτοτήτων 3 αντιοξειδωτικών σε σειρά μιγμάτων διαλυτών, και πιο συγκεκριμένα ιοντικών υγρών 2-HEAF και 2-HEAA με αιθανόλη για θερμοκρασίες 293.65 και 313.65 K.

Οι εν λόγω τιμές παρουσιάζονται στον Πίνακα 5-3 και κάθε τιμή αντιπροσωπεύει την μέση τιμή τουλάχιστον 2 πειραμάτων και τουλάχιστον 5-6 δειγματοληψιών στην μέθοδο ανάλυσης. Επίσης στον Πίνακα σημειώνεται και η αντίστοιχη τυπική απόκλιση.

Πίνακας 5-3: Τιμές διαλυτότητας σε γραμμομοριακό κλάσμα, x , του π-κουμαρικού οξέος (p-CA), του καφεϊκού οξέος (CA) και του φερουλικού οξέος (FeAc) στο μίγμα Ethanol με 2-HEAF και 2-HEAA, σε διαφορετικές θερμοκρασίες για (α) 5% κ.β. αιθανόλη, (β) 10% κ.β. αιθανόλη, (γ) 20% κ.β. αιθανόλη και (δ) 30% κ.β. αιθανόλη.

Διαλύτης	T/K	FeAc		p-CA		CA	
		x	TA ^a	x	TA	x	TA
2-HEAF / Ethanol (5%)	293.65	0.0542	0.0003	0.0191	0.0005	0.0130	0.0001
	313.65	0.1508	0.0005	0.0452	0.0015	0.0363	0.0002
2-HEAA / Ethanol (5%)	293.65	0.0478	0.0004	0.0170	0.0004	0.0113	0.0001
	313.65	0.1430	0.0005	0.0427	0.0005	0.0288	0.0001

Διαλύτης	T/K	FeAc		p-CA		CA	
		x	TA	x	TA	x	TA
2-HEAF / Ethanol (10%)	293.65	0.0621	0.0014	0.0276	0.0003	0.0162	0.0001
	313.65	0.2028	0.0010	0.0649	0.0003	0.0448	0.0004
2-HEAA / Ethanol (10%)	293.65	0.0574	0.0003	0.0230	0.0004	0.0139	0.0001
	313.65	0.1657	0.0017	0.0555	0.0006	0.0373	0.0002

Διαλύτης	T/K	FeAc		p-CA		CA	
		x	TA	x	TA	x	TA
2-HEAF / Ethanol (20%)	293.65	0.0713	0.0003	0.0381	0.0002	0.0184	0.0003
	313.65	0.2814	0.0007	0.0904	0.0002	0.0519	0.0002
2-HEAA / Ethanol (20%)	293.65	0.0673	0.0002	0.0360	0.0007	0.0167	0.0001
	313.65	0.2484	0.0016	0.0799	0.0021	0.0442	0.0001

Διαλύτης	T/K	FeAc		p-CA		CA	
		x	TA	x	TA	x	TA
2-HEAF / Ethanol (30%)	293.65	0.0827	0.0006	0.0594	0.0003	0.0269	0.0001
	313.65	0.3466	0.0050	0.1364	0.0016	0.0666	0.0003
2-HEAA / Ethanol (30%)	293.65	0.0767	0.0005	0.0553	0.0002	0.0239	0.0001
	313.65	0.3227	0.0004	0.1312	0.1165	0.0602	0.0001

^a: TA είναι η τυπική απόκλιση

5.4.3 Σύγκριση και αξιολόγηση αποτελεσμάτων

Όπως παρατηρείται στον παραπάνω πίνακα, τα αντιοξειδωτικά που μελετήθηκαν συνεχίζουν να εμφανίζουν την ίδια σειρά στις διαλυτότητές τους. Πιο συγκεκριμένα, το φερουλικό οξύ παρουσιάζει την μεγαλύτερη διαλυτότητα μεταξύ των τριών, σε μίγμα διαλυτών ΙΥ και αιθανόλης, ενώ το καφεϊκό οξύ είναι αυτό που παρουσιάζει την μικρότερη. Η σειρά διαλυτοτήτων όπως αναλύθηκε και σε προηγούμενες παραγράφους, παρουσιάζει αντίθετη σειρά σε σχέση με τις θερμοκρασίες τήξης και των τριών, και πιο συγκεκριμένα το φερουλικό οξύ παρουσιάζει την μικρότερη θερμοκρασία τήξης ενώ το π-κουμαρικό και το καφεϊκό οξύ ακολουθούν. Η σειρά διαλυτότητας παρουσιάζεται ως FeAc > p-CA > CA.

Μεταξύ των δύο διαλυτών, το ιοντικό υγρό με βάση το φορμικό οξύ (2-HEAF) παρουσιάζει μεγαλύτερη διαλυτική ικανότητα συγκριτικά με εκείνο με το οξικό οξύ (2-HEAA). Όπως αναφέρθηκε και στην παράγραφο (§5.3.2) και σύμφωνα με τους (Elgharbwya, et al., 2016) και (Rodríguez, et al., 2018) το ανιόν με την μεγαλύτερη ανθρακική αλυσίδα παρουσιάζει την μικρότερη ικανότητα σχηματισμού δεσμού υδρογόνου, επομένως το ιοντικό υγρό με ανιόν οξικό οξύ παρουσιάζει μικρότερη διαλυτική ικανότητα.

Επιπλέον η αιθανόλη είναι ένα ισχυρά πολικό μόριο, προσφέροντας την δυνατότητα σχηματισμού δεσμών υδρογόνου μεταξύ διαλύτη και διαλυμένης ουσίας, αυξάνοντας τις διαλυτότητες που παρουσιάζουν τα τρία αντιοξειδωτικά. Κατ' επέκταση όσο αυξάνεται η ποσότητα αιθανόλης στο μίγμα διαλυτών, τόσο αυξάνεται και η διαλυτότητα των αντιοξειδωτικών.

Η σειρά διαλυτότητας των αντιοξειδωτικών στα μελετώμενα μίγματα ιοντικών υγρών αιθανόλης μπορεί να σημειωθεί ως εξής:

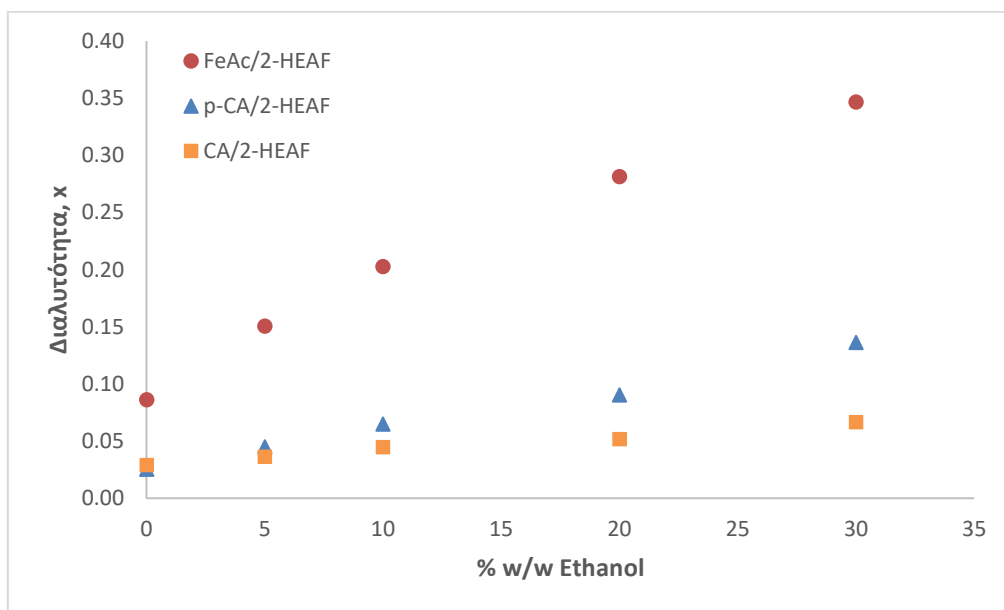
Στο μίγμα Ethanol/2-HEAA:

Ferulic Acid > p-Coumaric Acid > Caffeic Acid

Στο μίγμα Ethanol/2-HEAF:

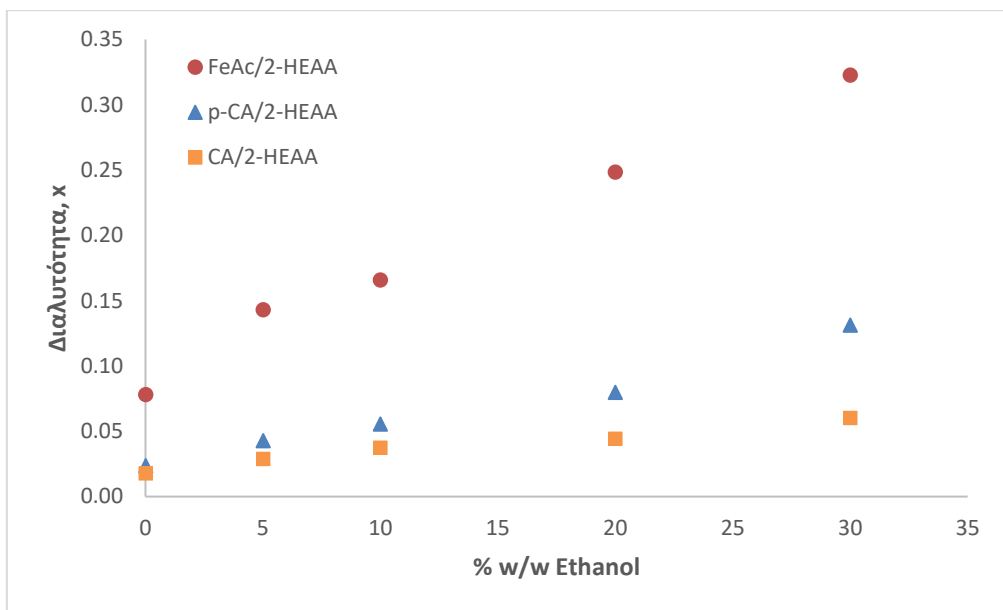
Ferulic Acid > p-Coumaric Acid > Caffeic Acid

Ακολούθως παρουσιάζονται τα αποτελέσματα διαλυτοτήτων των αντιοξειδωτικών για τις διαφορετικές ποσότητες αιθανόλης στο μίγμα διαλυτών. Πιο συγκεκριμένα, στο Διάγραμμα 5-5 παρουσιάζονται στο ίδιο διάγραμμα τόσο τα αποτελέσματα των διαλυτοτήτων των μιγμάτων διαλυτών όσο και αυτά των καθαρών ιοντικών υγρών. Η θερμοκρασία η οποία μελετάται είναι οι 313.65 K.



(α)

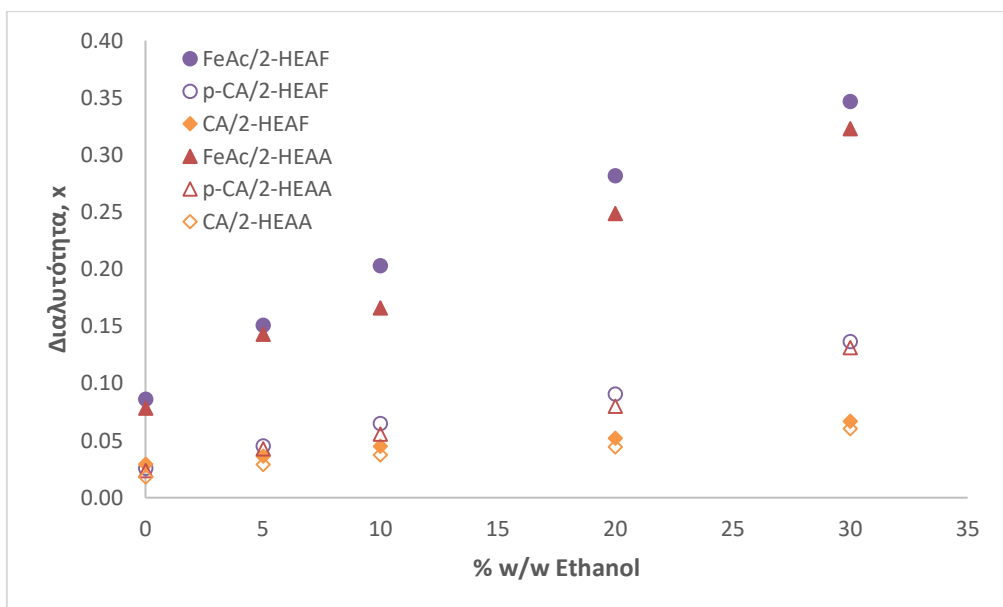
Όπως παρατηρείται στα διαγράμματα, και σύμφωνα με την αιτιολόγηση προηγούμενης παραγράφου, όσο μεγαλύτερη είναι η ποσότητα αιθανόλης στο μίγμα διαλυτών, τόσο μεγαλύτερη δυνατότητα διαμοριακών δεσμών προσφέρεται μεταξύ διαλύτη και διαλυμένης ουσίας.



(β)

Διάγραμμα 5-5: Διαλυτότητα σε γραμμομοριακό κλάσμα, x , του π-κουμαρικού οξέος (p -CA), του καφεϊκού οξέος (CA) και του φερουλικού οξέος (FeAc) το (α) 2-HEAF/αιθανόλη και (β) 2-HEAA/αιθανόλη, σε εύρος 5-30 % κ.β. αιθανόλη και θερμοκρασία 313,65 K.

Τέλος, στο Διάγραμμα 5-6 που ακολουθεί, εμφανίζονται συγκεντρωμένα τα αποτελέσματα των διαλυτοτήτων και των τριών αντιοξειδωτικών στα δύο μίγματα διαλυτών, για εύρος συγκεντρώσεων αιθανόλης 5-30 % κ.β. και θερμοκρασία 313.65 K.



Διάγραμμα 5-6: Διαλυτότητα σε γραμμομοριακό κλάσμα, x , του π-κουμαρικού οξέος (p -CA), του καφεϊκού οξέος: πορτοκαλί (CA) και του φερουλικού οξέος (FeAc) στο (2-HEAF)/αιθανόλη και 2-HEAA/αιθανόλη, σε εύρος 5-30 % κ.β. αιθανόλη και θερμοκρασία 313.65 K.

Σημείωση: Τα γεμισμένα σχήματα αναφέρονται στο μίγμα 2-HEAF/Ethanol ενώ τα κενά στο μίγμα 2-HEAA/Ethanol.

Βιβλιογραφία

Elgharbawya, A., Alama, M., Moniruzzamanb, M. & Gotoc, M., 2016. Ionic Liquid pretreatment as emerging approaches for enhanced enzymatic hydrolysis of lignocellulosic biomass. *Eng. J.*, Τόμος 109, pp. 252-267.

Krug, R., Hunter, W. & Grieger, R., 1976. Enthalpy-Entropy Compensation .1. Some Fundamental Statistical Problems Associated with analysis of Vant Hoff and Arrhenius Data. *J Phys Chem-US*, Τόμος 80, pp. 2335-2341.

Rodriguez, R., Carolino de Castro, F., Santiago-Aguiar, R. & Rocha, M., 2018. Ultrasound-assisted extraction of phycobiliproteins from *Spirulina*. *Algal Research*, Τόμος 31, pp. 454-462.

Κεφάλαιο 6

Θερμοδυναμική μοντελοποίηση με μοντέλα τοπικής σύστασης

6.1 Εισαγωγή

Στην παρούσα ενότητα του κεφαλαίου θα παρουσιαστεί η χρήση των μοντέλων τοπικής σύστασης της παρούσας διπλωματικής εργασίας, για περιγραφή της ισορροπίας φάσεων του συνόλου των δυαδικών μιγμάτων που μελετήθηκαν, και πιο συγκεκριμένα μίγματα τριών αντιοξειδωτικών, π-κουμαρικού οξέος (p-CA), καφεϊκού οξέος (CA) και φερουλικού οξέος (FeAc) με διαλύτες Ιοντικά Υγρά, και πιο συγκεκριμένα 2-HEAA και 2-HEAF.

Όπως έχει αναφερθεί και στην παράγραφο §3.3, τα μοντέλα τοπικής σύστασης που χρησιμοποιήθηκαν είναι τα NRTL (§3.3.1) και UNIQUAQ (§3.3.2). Σύμφωνα με την υπολογιστική διαδικασία με την οποία λάβαμε αποτελέσματα, απαιτείται ο προσδιορισμός των βέλτιστων παραμέτρων αλληλεπίδρασης των προαναφερθέντων θερμοδυναμικών μοντέλων, και πιο συγκεκριμένα των $\Delta u_{ij}/R$ και $\Delta u_{ji}/R$ για την UNIQUAC και των $\Delta g_{ij}/R$ και $\Delta g_{ji}/R$ για την NRTL αντίστοιχα.

6.1 Περιγραφή της υπολογιστικής διαδικασίας

Στόχος της υπολογιστικής διαδικασίας είναι η ελαχιστοποίηση της απόκλισης των πειραματικών μετρήσεων διαλυτότητας όπως επίσης και των πειραματικών συντελεστών ενεργότητας, σε σχέση με τις τιμές διαλυτότητας και συντελεστών ενεργότητας, οι οποίες δίνονται από τα μοντέλα τοπικής σύστασης που εξετάζονται. Οι πειραματικοί συντελεστές ενεργότητας υπολογίζονται μέσω της σχέσης (3.6):

$$\ln(\gamma_1 x_1) = - \left\{ \frac{\Delta H^{fus}(T_m)}{RT} \left(1 - \frac{T}{T_m} \right) \right\}$$

(3.6)

, για τις διαφορετικές τιμές διαλυτότητας οι οποίες έχουν προσδιοριστεί μέσω της πειραματικής διαδικασίας. Στην συγκεκριμένη σχέση, εκτός από τις τιμές διαλυτότητας πρέπει να εισάγουμε και τις τιμές ενθαλπίας και θερμοκρασίας τήξης για τα μελετώμενα αντιοξειδωτικά. Οι εν λόγω τιμές σημειώθηκαν στην παράγραφο (§4.2.1).

Πίνακας 6-1: Τιμές ενθαλπίας και θερμοκρασίας τήξης των αντιοξειδωτικών π-κουμαρικό οξύ (p-CA), καφεϊκό οξύ (CA) και φερουλικό οξύ FeAc.

	ΔH_{fus} (KJ/mol)	T_m (K)
p-CA	27,42	492,36
CA	27,68	505,66
FeAc	28,17	441,16

Η συνάρτηση ελαχιστοποίησης που προαναφέρθηκε, με την εισαγωγή των πειραματικά υπολογισμένων διαλυτοτήτων καθώς επίσης και των συντελεστών ενεργότητας που υπολογίζονται μέσω της σχέσης (3.6), ελέγχει την διαφορά μεταξύ αυτών των τιμών και των υπολογιζόμενων από το εκάστοτε μοντέλο, με στόχο την μικρότερη δυνατή διαφορά. Η συγκεκριμένη επαναληπτική διαδικασία, ελαχιστοποιεί την συνάρτηση

(6.1) που ακολουθεί, μεταβάλλοντας τις παραμέτρους αλληλεπίδρασης $\Delta u_{ij}/R$ και $\Delta u_{ji}/R$ για την UNIQUAC και των $\Delta g_{ij}/R$ και $\Delta g_{ji}/R$ για την NRTL αντίστοιχα:

$$\Sigma . E . = \sqrt{\frac{\sum \left(\frac{x_2 \gamma_{2,calc}}{x_2 \gamma_2} - 1 \right)^2}{n}}$$

(6.1)

, όπου x_2 είναι οι πειραματικές τιμές διαλυτότητας που υπολογίσαμε μετά τις μετρήσεις μας και γ_2 η τιμή του συντελεστή ενεργότητας για τις πειραματικές τιμές διαλυτότητας, η οποία και υπολογίστηκε με χρήση της εξίσωσης (3.6). Από την άλλη, ως $\gamma_{2,calc}$ σημειώνεται η τιμή του συντελεστή ενεργότητας που υπολογίστηκε από την Εξίσωση (3.6) για την NRTL και για την UNIQUAC, και για $x=x_2$. Επιπλέον, ως n σημειώνεται ο αριθμός των πειραματικών δεδομένων.

6.2 Προσδιορισμός παραμέτρων των θερμοδυναμικών μοντέλων

Στις εξισώσεις υπολογισμού των συντελεστών ενεργότητας τόσο με την μέθοδο NRTL όσο και με την μέθοδο UNIQUAC εισάγονται κάποιοι συντελεστές που οφείλουν να οριστούν καθώς η τιμές τους επηρεάζουν άμεσα τα αποτελέσματά μας.

Όσον αφορά την NRTL, η παράμετρος τυχαίας κατανομής που εμφανίζεται στην εξίσωση υπολογισμού του συντελεστή ενεργότητας (3.7), και πιο συγκεκριμένα η $a=a_{ij}=a_{ji}$, θεωρήθηκε καθ' όλη την διάρκεια των υπολογισμών μας σταθερή και ίση με 0,2. Η τιμή αυτή χρησιμοποιήθηκε σε όλα τα μίγματα συστατικών, και στους έξι δηλαδή συνδυασμούς ιοντικού υγρού και αντιοξειδωτικού.

Οι αντίστοιχες παράμετροι που εμφανίζονται στο θερμοδυναμικό μοντέλο της UNIQUAC, είναι το άθροισμα των τιμών παραμέτρων επιφάνειας (Q_i) και το άθροισμα των τιμών παραμέτρων όγκου (R_i) των δομικών ομάδων από τις οποίες αποτελούνται οι ενώσεις μας, τόσο τα αντιοξειδωτικά όσο και τα ιοντικά υγρά. Οι εν λόγω παράμετροι υπολογίζονται με χρήση της μεθόδου Bondi για τις οργανικές ενώσεις, και πιο συγκεκριμένα για τα αντιοξειδωτικά που μελετήσαμε, όπως αυτά καταγράφονται στην δημοσίευση των (Hansen, et al., 1991).

Στον Πίνακα 6-2 που ακολουθεί, παρατίθεται αναλυτικά το πλήθος και το είδος των δομικών ομάδων που συντελούν τις μοριακές ενώσεις που μελετήθηκαν ως προς την διαλυτότητά τους, και πιο συγκεκριμένα τα αντιοξειδωτικά. Επιπλέον σημειώνεται και το άθροισμά τους ώστε να έχουμε τις συνολικές τιμές Q και R.

Πίνακας 6-2: Είδος και πλήθος δομικών ομάδων για τα αντιοξειδωτικά και υπολογισμένες παράμετροι επιφάνειας και όγκου Q και R.

Αντιοξειδωτικό	Ομάδα	Πλήθος ομάδων	R	Q
Ferulic Acid	ACH	3	1.5939	1.2
	COOH	1	1.3013	1.224
	CH=CH	1	1.1167	0.867
	AC	1	0.3652	0.12
	ACOH	1	1.7904	1.36
	CH3O	1	1.145	1.088
Συνολικά			10.5003	8.259
p-Coumaric Acid	ACH	4	2.1252	1.6
	ACOH	1	0.8952	0.68
	AC	1	0.3652	0.12
	CH=CH	1	1.1167	0.867
	COOH	1	1.3013	1.224
Συνολικά			5.8036	4.491
Caffeic Acid	ACH	3	1.5939	1.2
	ACOH	2	1.7904	1.36
	AC	1	0.3652	0.12
	CH=CH	1	1.1167	0.867
	COOH	1	1.3013	1.224
Συνολικά			6.1675	4.771

Οι αντίστοιχες παράμετροι Q και R των ιοντικών υγρών, υπολογίζονται επίσης σύμφωνα με την μέθοδο που προτάθηκε από τους Hansen et al. (1991) [1]. Στον Πίνακα 6-3 παρατίθενται οι τιμές των παραμέτρων που χρησιμοποιήθηκαν στο μοντέλο UNIQUAC για τα μελετώμενα Ιοντικά Υγρά.

Πίνακας 6-3: Παράμετροι επιφάνειας και όγκου Q και R για τα ιοντικά υγρά.

Ιοντικό Υγρό	R	Q
2-HEAF	4.1149	3.892
2-HEAA	4.776	4.432

6.3 Αποτελέσματα με τα μοντέλα NRTL και UNIQUAC

Στην παρούσα ενότητα θα παρατεθούν τα αποτελέσματα που υπολογίστηκαν με χρήση των δύο θερμοδυναμικών μοντέλων. Πιο συγκεκριμένα, στις επερχόμενες παραγράφους καταγράφονται τα αποτελέσματα τόσο των συντελεστών αλληλεπίδρασης $\Delta u_{ij}/R$ και $\Delta u_{ji}/R$ για την UNIQUAC και των $\Delta g_{ij}/R$ και $\Delta g_{ji}/R$ για την NRTL αντίστοιχα. Επιπλέον, σημειώνονται οι τιμές διαλυτοτήτων που υπολογίστηκαν με χρήση των μοντέλων. Συγκρίνονται τα αποτελέσματα πειραματικών διαλυτοτήτων, x_{exp} , με αυτά των μοντέλων, x_{calc} . Τέλος, γίνεται εκτίμηση της δυνατότητας ακριβής περιγραφής των συγκεκριμένων πειραματικών δεδομένων με τα συγκεκριμένα μοντέλα.

Αρχικά δοκιμάσαμε να εργαστούμε για θερμοκρασιακά ανεξάρτητες παραμέτρους αλληλεπίδρασης τόσο για την NRTL, όσο και για την UNIQUAC. Τα διαφορετικά δυαδικά μίγματα που μελετήθηκαν ήταν έξι, συνδυασμός δύο Ιοντικών Υγρών (2-HEAF και 2-HEAA), με τρία αντιοξειδωτικά (p-CA, CA και FeAc).

Για την αξιολόγηση της εκάστοτε μεθόδου, υπολογίστηκαν οι τιμές μέσων απόλυτων σφαλμάτων (ΜΑΣ) μεταξύ των πειραματικά υπολογισμένων διαλυτοτήτων, x_{exp} , με αυτές των μοντέλων, x_{calc} . Ο συγκεκριμένος υπολογισμός γίνεται με χρήση της εξίσωσης (6.2) και αφορά κάθε δυαδικό μίγμα.

$$ΜΑΣ\% = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n \frac{|x_{i,exp} - x_{i,calc}|}{x_{i,calc}} \times 100$$

(6.2)

, όπου n είναι ο αριθμός των σημείων.

Επιπλέον, υπολογίζεται ένα μέσο σφάλμα για την συνολική αξιολόγηση της κάθε μεθόδου. Τα αναφερθέντα αποτελέσματα παρουσιάζονται στους Πίνακες 6-4 και 6-5 και αφορούν τους υπολογισμούς για θερμοκρασιακά ανεξάρτητες παραμέτρους αλληλεπίδρασης.

Πίνακας 6-4: Θερμοκρασιακά ανεξάρτητες παράμετροι αλληλεπίδρασης της NRTL και UNIQUAC, για δυαδικά μίγμα αντιοξειδωτικών και ιοντικών υγρών (1: διαλύτης και 2: διαλυμένη ουσία).

Διαλύτης	NRTL		UNIQUAC	
	$\Delta g_{12}/R$ (T)	$\Delta g_{21}/R$ (T)	$\Delta u_{12}/R$ (T)	$\Delta u_{21}/R$ (T)
	FeAc			
2-HEAF	-906.10	496.10	-227.12	181.39
2-HEAA	-346.99	193.86	-85.72	62.38
	p-CA			
2-HEAF	-433.99	193.69	-155.81	77.99
2-HEAA	-16.56	18.19	-39.58	14.60
	CA			
2-HEAF	-219.33	86.73	-95.15	41.89
2-HEAA	41.86	-19.55	-36.93	16.69

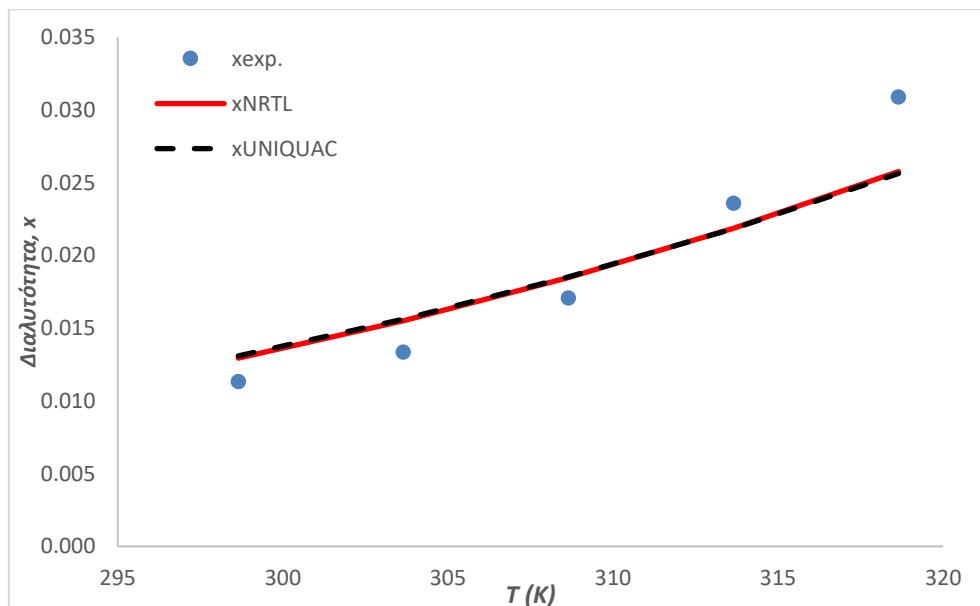
Πίνακας 6-5: Πειραματικά και μοντελοποιημένα αποτελέσματα διαλυτοτήτων με το μοντέλο UNIQUAC (α) και NRTL (β), σε εύρος θερμοκρασιών για παραμέτρους αλληλεπίδρασης ανεξάρτητες της θερμοκρασίας. Μερικά σφάλματα διαλυτοτήτων και συνολικό σφάλμα μοντέλου.

Πειραματικές Μετρήσεις			UNIQUAC		NRTL	
Ιοντικό / Αντιοξειδωτικό	Θερμοκρασία (K)	X_{exp}	$X_{UNIQUAC}$	error%	X_{NRTL}	error%
2-HEAA / p-CA	298.65	0.0113	0,0131	15,6	0,0129	14,0
	303.65	0.0133	0,0156	16,9	0,0155	16,0
	308.65	0.0171	0,0185	8,4	0,0185	8,1
	313.65	0.0236	0,0218	7,5	0,0219	7,2
	318.65	0.0309	0,0256	17,1	0,0258	16,5
Μερικό σφάλμα			13.6		12.36	
2-HEAA / CA	298.65	0.0037	0.0099	168.9	0.0097	163.1
	303.65	0.0054	0.0118	117.6	0.0117	114.3
	308.65	0.0109	0.0141	29.3	0.0139	28.1
	313.65	0.0179	0.0166	6.8	0.0166	7.1
	318.65	0.0283	0.0196	30.9	0.0196	30.7
Μερικό σφάλμα			70.7		68.7	
2-HEAA / FeAc	298.65	0.0299	0.0449	50.1	0.0442	47.9
	303.65	0.0501	0.0528	5.3	0.0524	4.5
	308.65	0.0621	0.0617	0.6	0.0617	0.6
	313.65	0.0782	0.0717	8.3	0.0722	7.7
	318.65	0.0973	0.0828	14.9	0.0840	13.7
Μερικό σφάλμα			15.8		14.9	
2-HEAF / p-CA	298.65	0.0234	0.0307	31.1	0.0303	29.3
	303.65	0.0331	0.0358	8.0	0.0356	7.2
	308.65	0.0418	0.0416	0.8	0.0415	0.9
	313.65	0.0490	0.0480	2.2	0.0482	1.8
	318.65	0.0659	0.0551	16.5	0.0556	15.7
Μερικό σφάλμα			11.7		11.0	
2-HEAF / CA	298.65	0.0092	0.0166	81.0	0.0163	78.1
	303.65	0.0181	0.0196	8.3	0.0194	7.3
	308.65	0.0238	0.0230	3.5	0.0229	3.8
	313.65	0.0292	0.0269	8.0	0.0270	7.7
	318.65	0.0369	0.0313	15.3	0.0315	14.6
Μερικό σφάλμα			23.2		22.3	
2-HEAF / FeAc	298.65	0.0994	0.1407	41.6	0.1292	30.0
	303.65	0.1354	0.1535	13.4	0.1459	7.8
	308.65	0.1663	0.1669	0.4	0.1638	1.5
	313.65	0.1946	0.1810	7.0	0.1828	6.1
	318.65	0.2275	0.1957	14.0	0.2027	10.9
Μερικό σφάλμα			15.3		11.2	
Συνολικό σφάλμα			25.0		23.4	

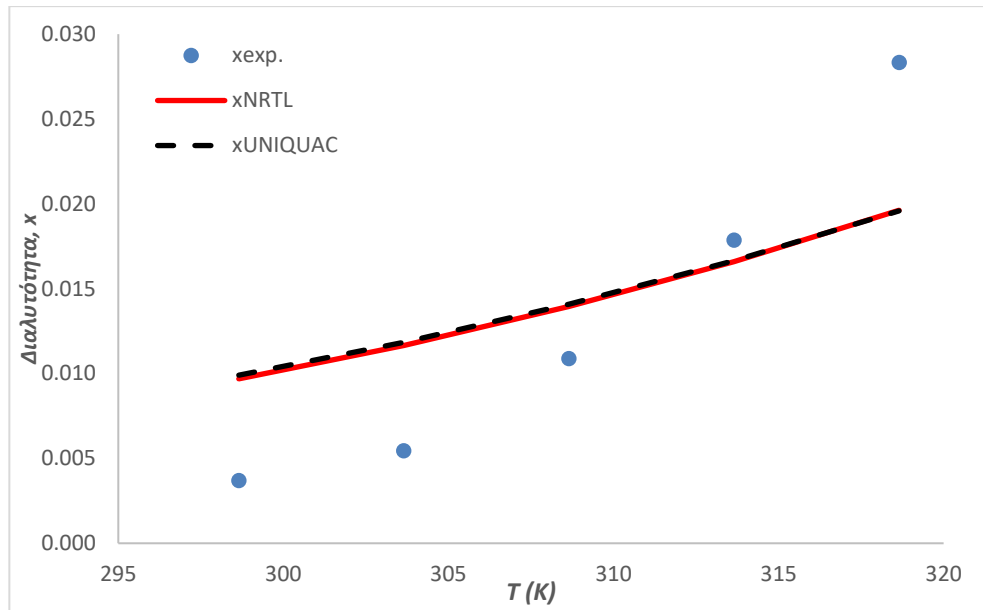
Σύμφωνα με την προσέγγιση της θερμοκρασιακής ανεξαρτησίας των παραμέτρων, παρουσιάζονται μεγάλα σφάλματα μέχρι και της τάξεως του 70% (όπως στο μίγμα CA/2-HEAA) στα επιμέρους δυαδικά μίγματα, ενώ συνολικά η NRTL παρουσιάζει σφάλμα 23.4% και η UNIQUAC 25%. Το αποτέλεσμα αυτό, μαζί με τα αποτελέσματα και για τα άλλα μίγματα, κρίνει ακατάλληλη την παραδοχή της μη θερμοκρασιακής εξάρτησης των παραμέτρων υπολογισμού στα μοντέλα UNIQUAC και NRTL.

Στα Διαγράμματα 6-1 με 6-2 που ακολουθούν, παρουσιάζονται τα αποτελέσματα που σημειώθηκαν με χρήση θερμοκρασιακά ανεξάρτητων παραμέτρων. Σε κάθε διάγραμμα παρουσιάζεται ένα δυαδικό μίγμα ιοντικού υγρού και αντιοξειδωτικού, και πιο συγκεκριμένα τα πειραματικά αποτελέσματα διαλυτοτήτων, καθώς και αυτά που σημειώθηκαν με τις μεθόδους UNIQUAC και NRTL.

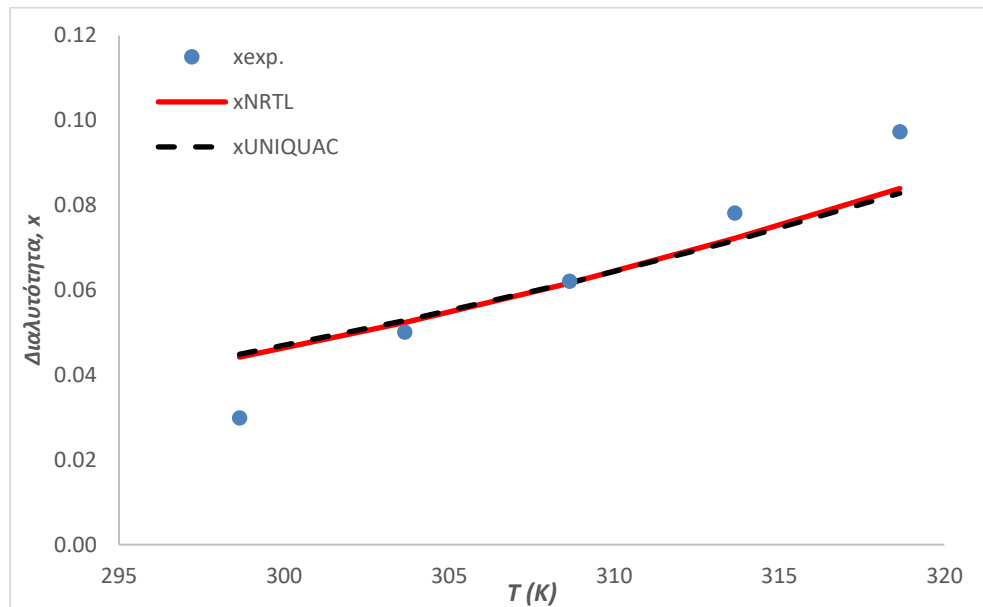
Όπως παρατηρείται με έναν πρώτο έλεγχο, τα σφάλματα στα οποία οδηγούμαστε με την χρήση των συγκεκριμένων μοντέλων, για παραμέτρους αλληλεπίδρασης ανεξάρτητες της θερμοκρασίας, είναι υψηλά. Η συγκεκριμένη παραδοχή των θερμοκρασιακά ανεξάρτητων παραμέτρων επομένως κρίνεται λανθασμένη καθώς η μέθοδος αξιολογείται ως ανακριβής στην περιγραφή των συγκεκριμένων πειραματικών αποτελεσμάτων με αυτόν τον τρόπο.



(α)

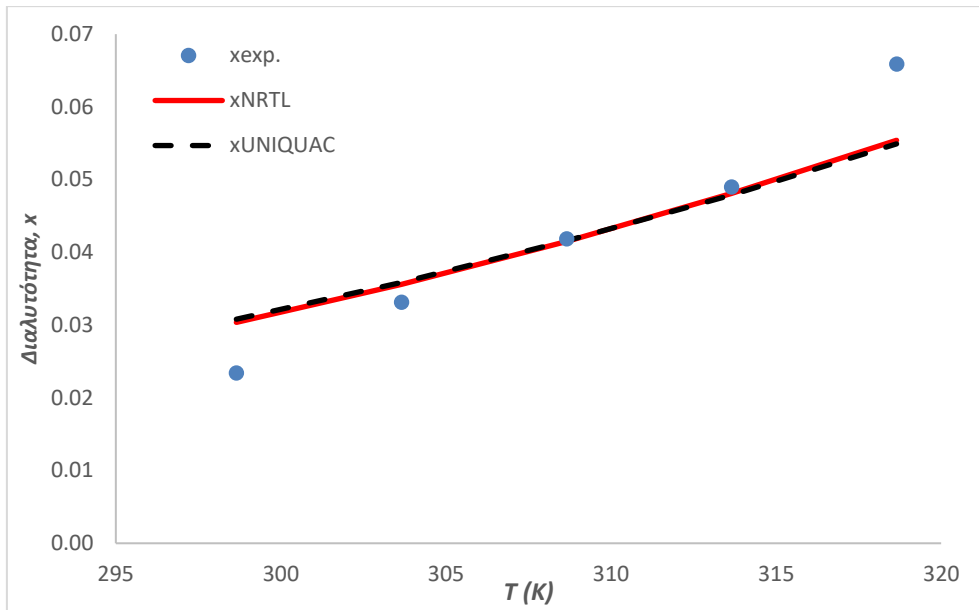


(β)

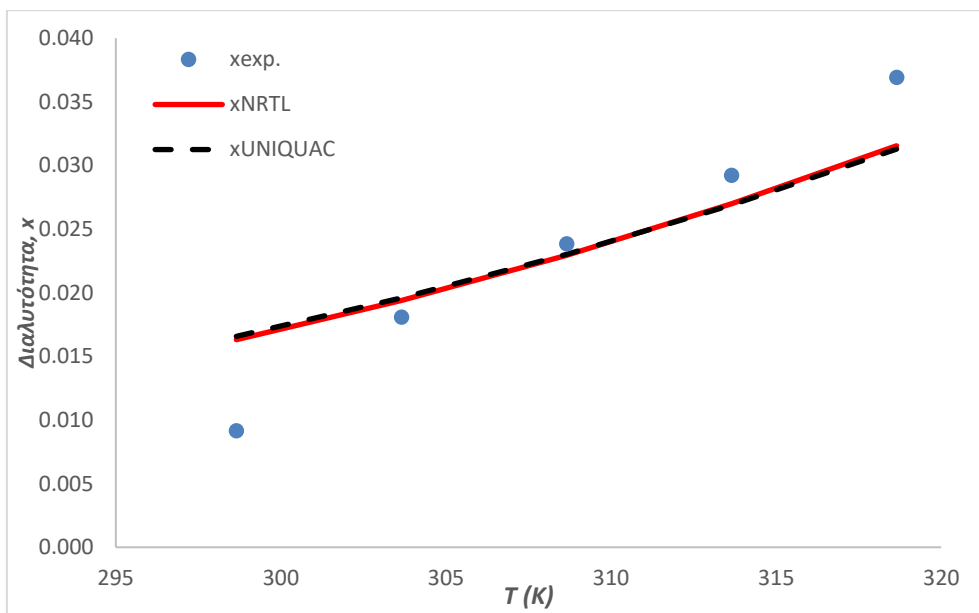


(γ)

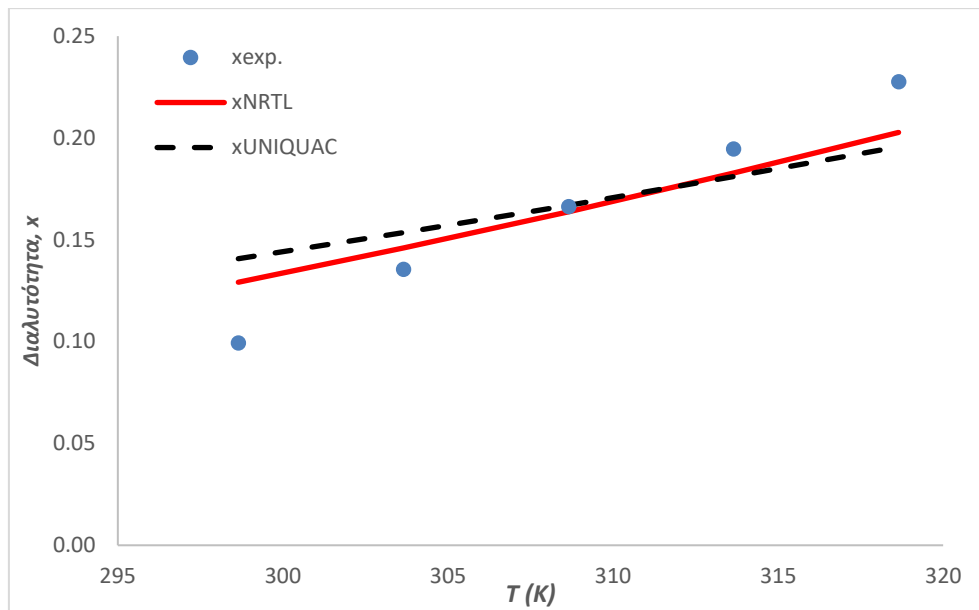
Διάγραμμα 6-1: Τιμές διαλυτοτήτων πειράματος και τιμές διαλυτοτήτων μοντέλων NRTL και UNIQUAC σε συνάρτηση με την θερμοκρασία για τα αντιοξειδωτικά (α) p-CA, (β) CA και (γ) FeAc στο ιοντικό υγρό 2-HEAA. Θερμοκρασιακά ανεξάρτητες παράμετροι.



(α)



(β)



(γ)

Διάγραμμα 6-2: Τιμές διαλυτοτήτων πειράματος και τιμές διαλυτοτήτων μοντέλων NRTL και UNIQUAC σε συνάρτηση με την θερμοκρασία για τα αντιοξειδωτικά (α) p-CA, (β) CA και (γ) FeAc στο ιοντικό υγρό 2-HEAF. Θερμοκρασιακά ανεξάρτητες παράμετροι.

Πριν προχωρήσουμε στην σύγκριση των δύο μεθόδων λοιπόν, διεξήγαμε την ίδια διαδικασία μοντελοποίησης, σε αυτήν την περίπτωση με θερμοκρασιακά εξαρτημένες της παραμέτρους. Τα αποτελέσματα παρουσιάζονται στους Πίνακες 6-6 και 6-7 και αφορούν τους υπολογισμούς για θερμοκρασιακά εξαρτημένες παραμέτρους αλληλεπίδρασης. Οι μεταβλητές μας πλέον είναι της μορφής $\gamma = \alpha + \beta T$ για το ΔU_{ij} και $\gamma = (\alpha + \beta T)/T$ για το Δg_{ij} επομένως στον Πίνακα 6-6 εμφανίζονται οι τιμές των α και β.

Πίνακας 6-6: Θερμοκρασιακά εξαρτημένες παράμετροι αλληλεπίδρασης της NRTL και UNI-QUAC, για δυαδικά μίγματα αντιοξειδωτικών και ιοντικών υγρών (1: διαλύτης και 2: διαλυμένη ουσία).

Διαλύτες	NRTL				UNIQUAC			
	$\Delta g_{12}/R$ (T)		$\Delta g_{12}/R$ (T)		$\Delta u_{12}/R$ (T)		$\Delta u_{12}/R$ (T)	
	α	β	α	β	α	β	α	β
FeAc								
2-HEAF	1846.81	-2.09	2340.52	-10.95	204.12	-0.59	843.79	-3.14
2-HEAA	2425.17	-8.41	1828.44	$\frac{14863.7}{5}$	227.35	-0.08	161.18	-1.09
p-CA								
2-HEAF	926.78	-4.47	1028.61	-2.60	238.66	-1.54	230.33	-0.06
2-HEAA	-5692.14	18.69	6902.72	-22.53	1747.43	-2.82	-501.88	0.33
CA								
2-HEAF	7771.18	-15.64	-2173.92	3.19	1188.79	-0.88	-444.23	0.12
2-HEAA	3629.28	-11.48	3288.31	-10.56	761.31	-1.53	346.96	-1.79

Τα αποτελέσματα που προέκυψαν με την θερμοκρασιακή εξάρτηση των παραμέτρων, είναι αρκετά ικανοποιητικά καθώς εμφανίζουν συνολικά καθώς και επιμέρους σφάλματα μικρότερα του 3%, και πιο συγκεκριμένα . Στα επιμέρους αποτελέσματα τώρα, όσον αφορά την μοντελοποίηση με την παραδοχή των θερμοκρασιακά εξαρτημένων παραμέτρων, τα δυαδικά που εμπεριέχουν καφεϊκό οξύ παρουσιάζουν τα μεγαλύτερα σφάλματα, όπως για παράδειγμα το 9% στο μείγμα με το 2-HEAF και το 4.9% στο μίγμα με το 2-HEAA. Το συγκεκριμένο αντιοξειδωτικό παρουσιάζει τις μικρότερες διαλυτότητες, οπότε παίρνουμε μία ένδειξη μεγαλύτερης δυσκολίας της περιγραφής των πολύ μικρών διαλυτοτήτων, ή του συγκεκριμένου δυαδικού τόσο με την μέθοδο UNIQUAC όσο και με την NRTL.

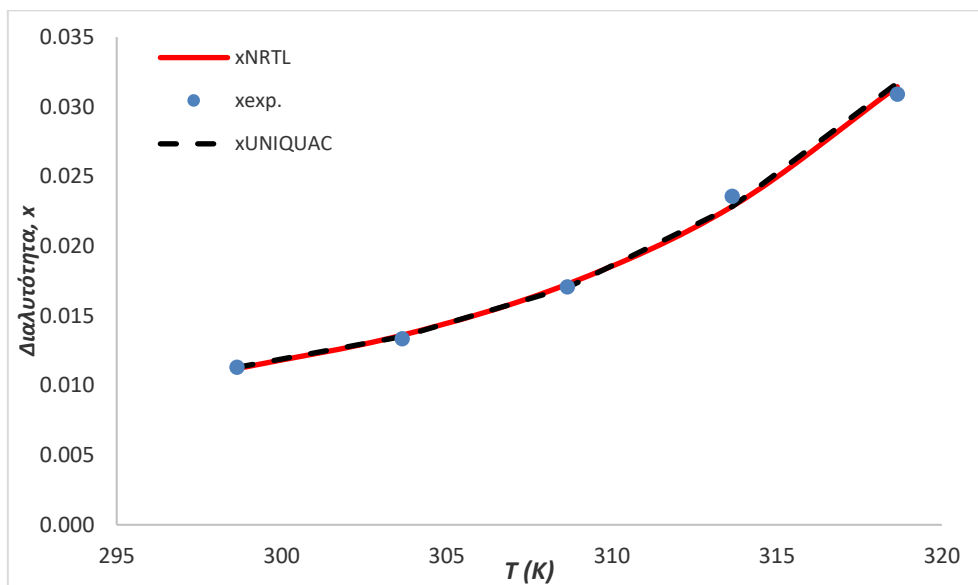
Αντιθέτως, τα μικρότερα δυνατά σφάλματα, τα οποία και προσεγγίζουν το μηδενικό, παρουσιάζονται στο δυαδικό μίγμα που εμπεριέχει 2-HEAF με φερουλικό οξύ. Το συγκεκριμένο μίγμα είναι κι αυτό που παρουσιάζει την μεγαλύτερη διαλυτότητα από τα 6 που μελετήθηκαν με την μοντελοποίηση.

Πίνακας 6-7: Πειραματικά και μοντελοποιημένα αποτελέσματα διαλυτοτήτων με το μοντέλο UNIQUAC (α) και NRTL (β), σε εύρος θερμοκρασιών για παραμέτρους αλληλεπίδρασης εξαρτημένες της θερμοκρασίας. Μερικά σφάλματα διαλυτοτήτων και συνολικό σφάλμα μοντέλου.

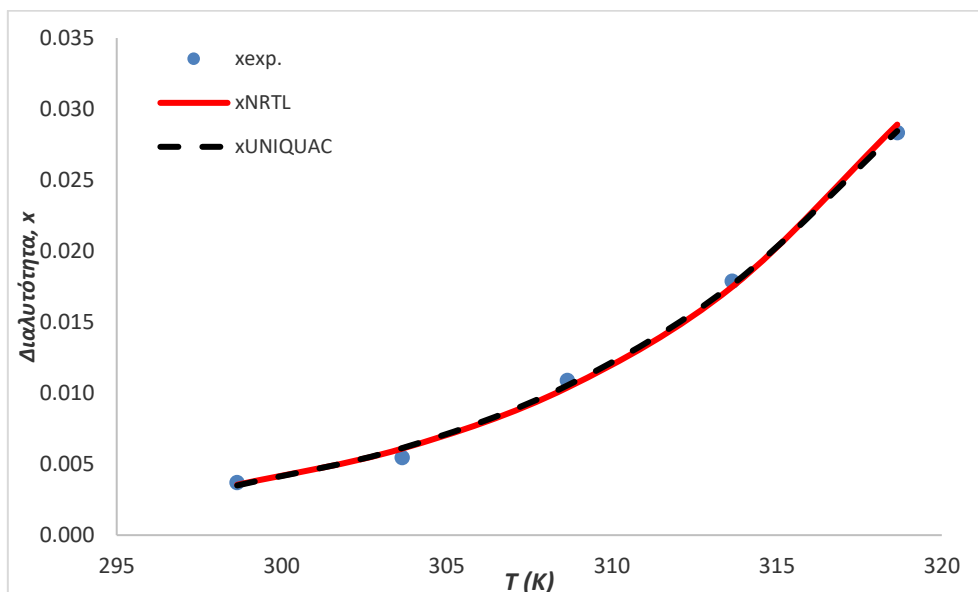
Πειραματικές Μετρήσεις		UNIQUAC			NRTL	
Ιοντικό / Αντιοξειδωτικό	Θερμοκρασία (K)	χ_{exp}	$\chi_{UNIQUAC}$	error%	χ_{NRTL}	error%
2-HEAA / p-CA	298.65	0.0113	0.0113	0.2	0,0112	1,0
	303.65	0.0133	0.0135	1.1	0,0136	1,9
	308.65	0.0171	0.0170	0.3	0,0173	1,0
	313.65	0.0236	0.0228	3.3	0,0229	3,2
	318.65	0.0309	0.0317	2.5	0,0314	1,6
Μερικό σφάλμα				1.5	1.8	
2-HEAA / CA	298.65	0.0037	0.0035	5.1	0,0035	3,8
	303.65	0.0054	0.0061	12.6	0,0061	11,9
	308.65	0.0109	0.0105	3.3	0,0104	4,7
	313.65	0.0179	0.0176	1.3	0,0175	2,2
	318.65	0.0283	0.0285	0.4	0,0289	2,0
Μερικό σφάλμα				4.5	4.9	
2-HEAA / FeAc	298.65	0.0299	0.0317	6.1	0,0335	12,0
	303.65	0.0501	0.0453	9.5	0,0454	9,5
	308.65	0.0621	0.0618	0.3	0,0604	2,7
	313.65	0.0782	0.0807	3.2	0,0789	1,0
	318.65	0.0973	0.1011	4.0	0,1012	4,0
Μερικό σφάλμα				4.6	5.84	
2-HEAF / p-CA	298.65	0.0234	0.0244	4.0	0,0243	3,9
	303.65	0.0331	0.0317	4.4	0,0317	4,5
	308.65	0.0418	0.0408	2.7	0,0407	2,7
	313.65	0.0490	0.0519	5.7	0,0518	5,6
	318.65	0.0659	0.0652	1.1	0,0650	1,4
Μερικό σφάλμα				3.6	3.6	
2-HEAF / CA	298.65	0.0092	0.0122	33.1	0,0130	41,4
	303.65	0.0181	0.0182	0.7	0,0182	0,8
	308.65	0.0238	0.0236	1.1	0,0235	1,3
	313.65	0.0292	0.0295	0.8	0,0296	1,1
	318.65	0.0369	0.0369	0.2	0,0368	0,4
Μερικό σφάλμα				7.2	9.0	
2-HEAF / FeAc	298.65	0.0994	0.1001	0.8	0,0997	0,3
	303.65	0.1354	0.1337	1.3	0,1341	0,9
	308.65	0.1663	0.1661	0.1	0,1668	0,3
	313.65	0.1946	0.1970	1.3	0,1972	1,3
	318.65	0.2275	0.2262	0.5	0,2255	0,9
Μερικό σφάλμα				0.8	0.8	
Συνολικό σφάλμα				3.7	4.3	

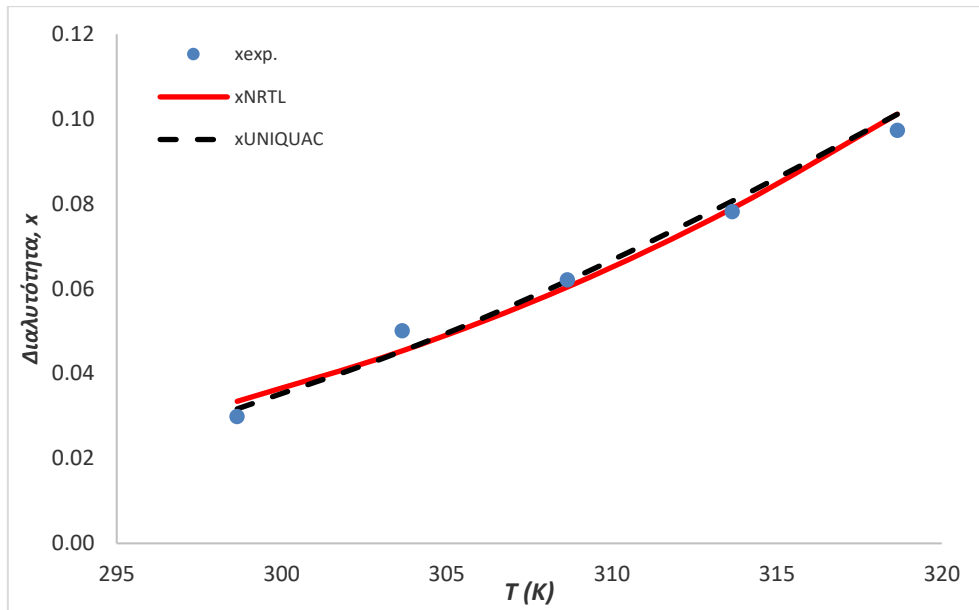
Συνοπτικά, στην μοντελοποίηση στην οποία εισέρχεται η παράμετρος της θερμοκρασίας στους συντελεστές αλληλεπίδρασης, τα δύο μοντέλα εμφανίζουν παρόμοια αποτελέσματα. Πιο συγκεκριμένα, στην μέθοδο UNIQUAC σημειώνεται σφάλμα 3.7% και στην NRTL 4.3%, διαφορά που δεν κρίνεται αξιολογήσιμη, επομένως μπορούμε να θεωρήσουμε ότι τα μοντέλα παρουσιάζουν παρόμοια δυνατότητα περιγραφής των πειραματικών μας μετρήσεων.

Στην συνέχεια ακολουθούν τα Διαγράμματα 6-2 και 6-3 στα οποία παρουσιάζονται για την παραδοχή των θερμοκρασιακά εξαρτημένων παραμέτρων οι μετρήσεις διαλυτοτήτων αντιοξειδωτικών στα δύο ιοντικά υγρά για διάφορες θερμοκρασίες, καθώς και οι συμπεριφορά των μοντέλων πάνω σε αυτά τα αποτελέσματα.



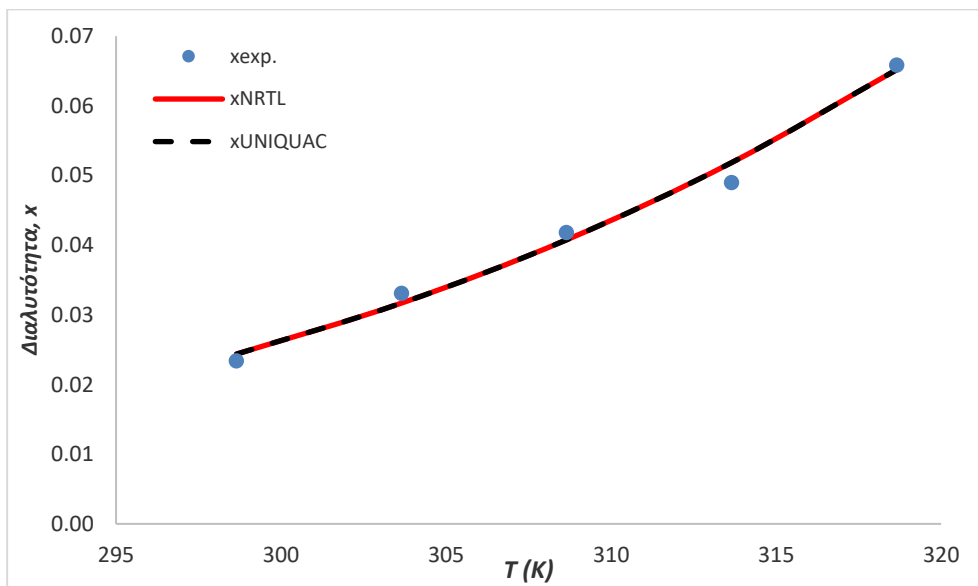
(α)



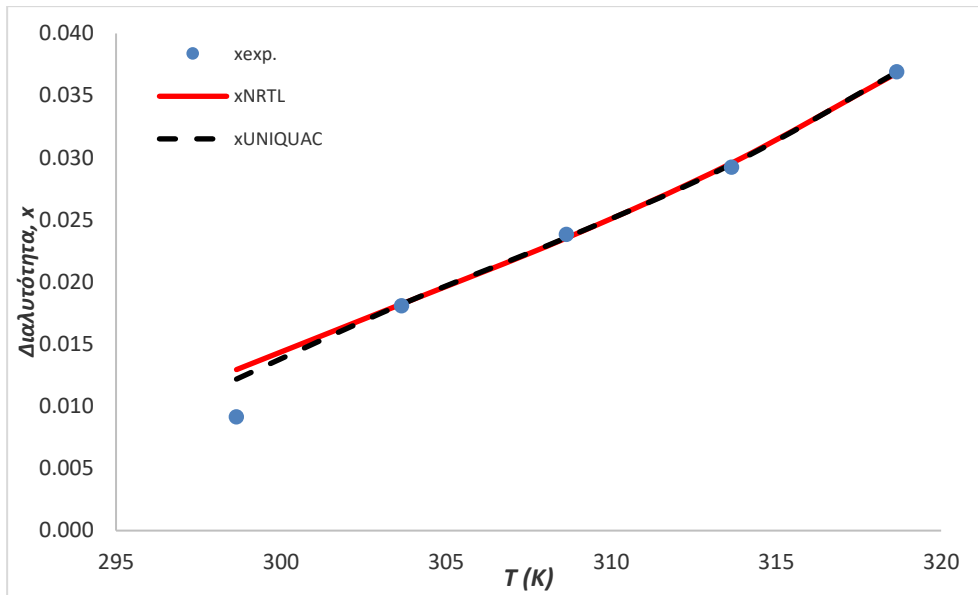


(γ)

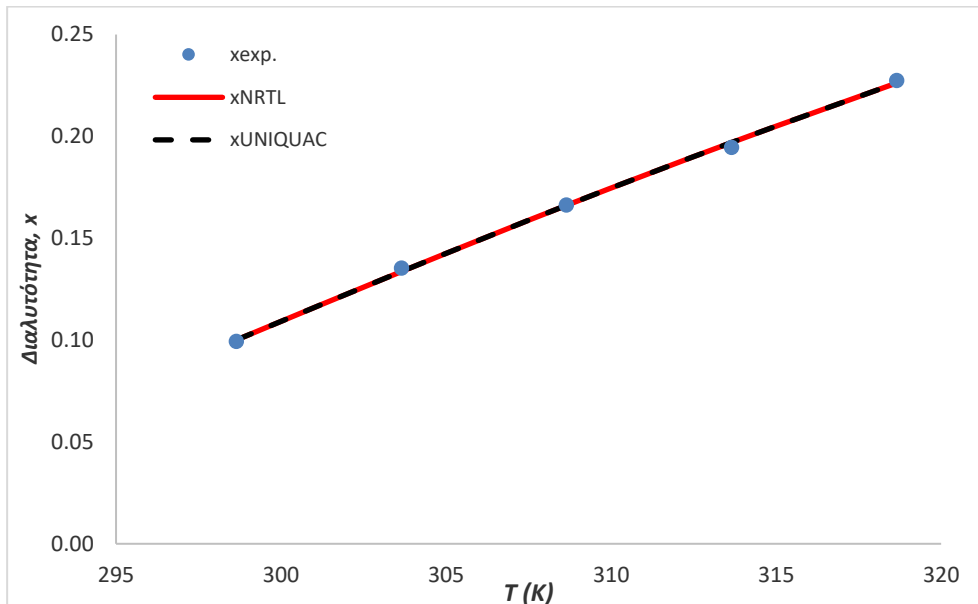
Διάγραμμα 6-3: Τιμές διαλυτοτήτων πειράματος και τιμές διαλυτοτήτων μοντέλων NRTL και UNIQUAC σε συνάρτηση με την θερμοκρασία για τα αντιοξειδωτικά (α) p-CA, (β) CA και (γ) FeAc στο ιοντικό υγρό 2-HEAA. Θερμοκρασιακά εξαρτημένες παράμετροι.



(α)



(β)



(γ)

Διάγραμμα 6-4: Τιμές διαλυτοτήτων πειράματος και τιμές διαλυτοτήτων μοντέλων NRTL και UNIQUAC σε συνάρτηση με την θερμοκρασία για τα αντιοξειδωτικά (α) p-CA, (β) CA και (γ) FeAc στο ιοντικό υγρό 2-HEAF. Θερμοκρασιακά εξαρτημένες παράμετροι.

Ονοματολογία

T	Θερμοκρασία
x	Γραμμομοριακό κλάσμα διαλυτότητας
R	Παγκόσμια σταθερά αερίων
T _m	Θερμοκρασία τήξης
ΔH ^{fus}	Ενθαλπία τήξης
γ	Συντελεστής ενεργότητας
R	Παράμετρος όγκου ομάδας
Q	Παράμετρος επιφάνειας όγκου
α	Παράμετρος μη τυχαίας κατανομής
n	Αριθμός πειραματικών δεδομένων
g _{ij}	Υπόλοιπο ελεύθερης ενέργειας Gibbs
τ _{ij}	Παράμετρος αλληλεπίδρασης μεταξύ των συστατικών i και j
u _{ij}	Ενεργειακές παράμετροι

Δείκτες

i	Συστατικό
j	Συστατικό
NRTL	Μοντέλο NRTL
UNIQUAC	Μοντέλο UNIQUAC
exp.	experimental πειραματικό
calc.	calculated υπολογισμένο

Εκθέτες

comb	combinational συνδυαστικό
res	residual υπολειμματικό

Κεφάλαιο 7

Συμπεράσματα

Στα πλαίσια της παρούσας διπλωματικής εργασίας έγιναν πειραματικές μετρήσεις διαλυτοτήτων αντιοξειδωτικών παραγώγων του κινναμικού οξέος, και πιο συγκεκριμένα του π-κουμαρικού οξέος (p-Coumaric Acid: p-CA), του καφεϊκού οξέος (Caffeic Acid: CA) και του φερουλικού οξέος (Ferulic Acid: FeAc), σε ιοντικά υγρά 2-hydroxyethylammonium acetate (2-HEAA) και 2-hydroxyethylammonium formate (2-HEAF) καθώς και σε μίγματα τους με αιθανόλη. Οι μετρήσεις διεξήχθησαν σε εύρος θερμοκρασιών (293.65-318.65) K. Όσον αφορά τα μίγματα αιθανόλης/ιοντικών υγρών, οι συγκεντρώσεις της αιθανόλης ήταν 5,10,20 και 30% κ.β.

Οι διαλυτότητες των αντιοξειδωτικών που μετρήθηκαν στα ιοντικά υγρά και για εύρος θερμοκρασιών (298.65-318.65)K, έδειξαν ότι το φερουλικό οξύ παρουσιάζει μεγαλύτερη διαλυτότητα από το π-κουμαρικό οξύ, κι αυτό με την σειρά του από το καφεϊκό οξύ. Η σειρά διαλυτότητας αυτή συμφωνεί με την σειρά θερμοκρασιών τήξης των αντιοξειδωτικών, η οποία για το φερουλικό οξύ είναι η μικρότερη συγκριτικά με το π-κουμαρικό και το καφεϊκό οξύ, που ακολουθούν με αυτήν την σειρά.

Όσον αφορά την διαλυτική ικανότητα των δύο ιοντικών υγρών, το 2-HEAF υπερσχύει έναντι του 2-HEAA. Τα ιοντικά υγρά αυτά, παρουσιάζουν το ίδιο κατιόν, επομένως για την αιτιολόγηση της διαλυτικής ικανότητάς τους εξετάστηκε η δράση του ανιόντος. Το ιοντικό υγρό με ανιόν το οξικό οξύ, παρουσιάζει μικρότερη διαλυτική ικανότητα εξαιτίας της μεγαλύτερης υδρογονανθρακικής αλυσίδας του, γεγονός το οποίο ελαττώνει την ικανότητα του να σχηματίζει δεσμούς υδρογόνου μεταξύ διαλύτη και διαλυμένης ουσίας.

Στην συνέχεια, και για τα πειράματα που διεξήχθησαν με μίγμα διαλυτών ΙΥ και αιθανόλης, παρατηρήθηκαν τα ίδια αποτελέσματα στην σειρά διαλυτότητας των ιοντικών υγρών, με το φερουλικό να παρουσιάζει την μεγαλύτερη και το καφεϊκό οξύ την μικρότερη. Επιπλέον το ιοντικό υγρό 2-HEAF παρουσίασε μεγαλύτερη διαλυτική ικανότητα από το 2-

HEAA και σε αυτήν την περίπτωση. Όσον αφορά την συγκέντρωση της αιθανόλης στο μίγμα, όσο αυξανόταν κ.β. τόσο μεγαλύτερη διαλυτότητα και κατ' επέκταση καλύτερη διαλυτική ικανότητα εμφανίζουν αντιοξειδωτικά και ιοντικά υγρά αντίστοιχα. Το γεγονός αυτό αποδόθηκε στην πολικότητα του μορίου της αιθανόλης το οποίο δίνει την δυνατότητα στο μίγμα διαλυτών να σχηματίσει ακόμα περισσότερους διαμοριακούς δεσμούς υδρογόνου.

Συγκριτικά, οι τιμές διαλυτοτήτων που παρουσιάστηκαν στα πειράματα με τον αιθανικό αιθυλεστέρα είναι μικρότερες από εκείνες που παρουσιάστηκαν στα συστήματα ιοντικών υγρών, αποτέλεσμα που επιβεβαιώνει την δυνατότητα αντικατάστασης κλασικών διαλυτών από ιοντικά υγρά, εξαιτίας όχι μόνο λόγω της φιλικότητας τους προς το περιβάλλον και της μικρότερης τοξικότητας, αλλά και ως καλύτερους διαλύτες σε διεργασίες διαχωρισμού.

Οι πειραματικές τιμές διαλυτότητας χρησιμοποιήθηκαν για τον υπολογισμό των πρότυπων ιδιοτήτων διαλυτοποίησης των αντιοξειδωτικών στα IY 2HEAA και 2HEAF. Οι υπολογισμοί αυτοί έγιναν με χρήση του μοντέλου van't Hoff και αφορούν τις τιμές πρότυπης ενθαλπίας, ελεύθερης ενέργειας Gibbs καθώς και εντροπίας διαλυτοποίησης. Από τα αποτελέσματα συμπεραίνεται ότι η διάλυση όλων των οξέων που μελετώνται είναι μια ενδόθερμη, μη αυθόρμητη διεργασία, καθώς οι τιμές πρότυπης ενθαλπίας, ελεύθερης ενέργειας Gibbs και εντροπίας διάλυσης παρουσίασαν θετικές τιμές σε όλα τα μίγματα που μελετήθηκαν.

Στο τελευταίο μέρος της διπλωματικής εργασίας, παρουσιάστηκαν τα αποτελέσματα θερμοδυναμικής μοντελοποίησης της ισορροπίας φάσεων για τα μίγματα IY-και αντιοξειδωτικών. Εφαρμόζοντας τα μοντέλα UNIQUAC και NRTL οδηγηθήκαμε στην χρήση δύο προσεγγίσεων για τις ενεργειακές παραμέτρους που εισέρχονται σε αυτά: των θερμοκρασιακά ανεξάρτητων παραμέτρων και των θερμοκρασιακά εξαρτημένων παραμέτρων. Οι θερμοκρασιακά εξαρτημένες παράμετροι, έδωσαν αποτελέσματα με μεγάλα σφάλματα και στις δύο μεθόδους, και πιο συγκεκριμένα 25% η UNIQUAC και 23.4% η NRTL. Αυτά τα αποτελέσματα μας οδήγησαν στην προσπάθεια προσέγγισης με θερμοκρασιακά εξαρτημένες παραμέτρους, οι οποίες φάνηκε να προσεγγίζουν με εξαιρετική ακρίβεια τα πειραματικά μας δεδομένα μιας και τα σφάλματα ήταν 3.7% για την UNIQUAC και 4.3% για την NRTL.

Βιβλιογραφία

Abrams, D. & Prausnitz, J., 1975. Statistical thermodynamics of liquid mixtures: A new expression for the excess Gibbs energy of partly or completely miscible systems. Τόμος 21, pp. 116-128.

Amarowicz, R., 2009. Natural antioxidants as a subject of research. *Eur. J. Lipid Sci. Technol.*, Τόμος 111, pp. 1053-1055.

Anouti, M., Jacquemin, J. & Lemordant, D., 2010. Transport properties of protic ionic liquids, pure and in aqueous solutions: Effects of the anion and cation structure. *Fluid Phase Equilibria*, Τόμος 297, pp. 13-22.

Armstrong, D. & He, L., 1999. High stability ionic liquids. A new class of stationary phases for gas chromatography. *Anal Chem*, Τόμος 71, pp. 3873-3876.

Banerjee, T., Singh, M. & Khanna, A., 2006. Prediction of Binary VLE for Imidazolium Based Ionic Liquid Systems Using COSMO-RS. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, Τόμος 45, pp. 3207-3219.

Camargo, D. και συν., 2016. Investigation of the rheological properties of protic ionic liquids. *Physical Organic Chemistry*, pp. 3553-3562.

Chiappe, C. & Pieraccini, D., 2005. Ionic Liquids: solvent properties and organic reactivity. *J Phys Org Chem*, Τόμος 18, pp. 275-297.

Earle, M. και συν., 2006. The distillation and volatility of ionic liquids. *Nature (London U.K.)*, Τόμος 439, pp. 831-834.

Elgharbawya, A., Alama, M., Moniruzzamanb, M. & Gotoc, M., 2016. Ionic Liquid pretreatment as emerging approaches for enhanced enzymatic hydrolysis of lignocellulosic biomass. *Eng. J.*, Τόμος 109, pp. 252-267.

Gordon, M., Pokony, J. & Yanishlieva, N., 2001. *Antioxidants in Food - Practical Applications*. Abington Cambridge, England: Woodhead Publishing Ltd and CRC Press LLC.

Hansen, H. K. και συν., 1991. Vapor-liquid equilibria by UNIFAQ group contribution.. *Revision and extension*, Τόμος 30, pp. 2352-2355.

Hosseini, S. και συν., 2017. On the properties and structure of 2-hydroxyethylammonium formate ionic liquid. *Journal of Molecular Liquids*.

Huddleston, J. και συν., 2001. Characterization and comparison of hydrophilic and hydrophobic room temperature ionic liquids incorporating the imidazolium cation. *Green Chemistry*, Τόμος 3, pp. 156-164.

James, H. & Davis, J., 2004. Task-Specific Ionic Liquids. *Chemistry Letters*, Τόμος 33, pp. 1072-1077.

Jordan, A. & Gathergood, N., 2015. Biodegradation of ionic liquids - a critical review. *Chem. Soc. Rev.*, Τόμος 44, pp. 8200-8237.

Karre, L., Lopez, K. & Getty, J., 2013. Natural antioxidants in meat and poultry products. *Meat Science*, Τόμος 94, pp. 220-227.

Krug, R., Hunter, W. & Grieger, R., 1976. Enthalpy-Entropy Compensation .1. Some Fundamental Statistical Problems Associated with analysis of Vant Hoff and Arrhenius Data. *J Phys Chem-US*, Τόμος 80, pp. 2335-2341.

Kurnia, A., Abdul Mutalib, M., Murugesan, T. & Ariwahjoedi, B., 2011. Physicochemical Properties of Binary Mixtures of the Protic Ionic Liquid Bis(2-hydroxyethyl)methylammonium Formate with Methanol, Ethanol and 1-Propanol. *J Solution Chem*, Τόμος 40, pp. 818-831.

Murkovic, M., 2003. Phenolic Compounds. Στο: *Encyclopedia of Food Sciences and Nutrition*. 2nd εκμ. s.l.:Academic Press, pp. 4507-4514.

Niedermeyer, H. και συν., 2012. Mixtures of ionic liquids. *Chem Soc Rev*, Τόμος 41, pp. 7780-7802.

Niyazi, B., 2005. A new ionic liquid: 2-hydroxyethylammonium formate. *Journal of molecular liquids*, Τόμος 2005, pp. 15-18.

Oliveira, M. και συν., 2006. Eco(toxicity) and biodegradability of protic ionic liquids. *Chemosphere*, Τόμος 147, pp. 460-466.

Penttila, A., Uusi-Kyyny, P. & Alopaeus, V., 2014. Distillable Protic Ionic Liquid 2-(hydroxy)ethylammonium Acetate (2-HEAA): Density, Vapor Pressure, Vapor-Liquid Equilibrium, and Solid-Liquid Equilibrium. *Ind. Eng. Chem. Res*, Τόμος 53, pp. 19322-19330.

Plechkova, N. & Seddon, K., 2008. Applications of ionic liquids in the chemical industry. *Chem Soc Rev*, Τόμος 37, pp. 123-150.

REACH, 2006. No. 10907/2006 of the European Parliament and of the Council concerning the registration, evaluation, authorization and restriction of chemicals (REACH). *European Union, Regulation (EC)*, Τόμος 396, pp. 1-856.

Renon, H. & Prausnitz, J., 1968. Local Compositions in thermodynamics excess functions for liquid mixtures. *Τόμος 14*, pp. 135-144.

Rodriguez, R., Carolino de Castro, F., Santiago-Aguiar, R. & Rocha, M., 2018. Ultrasound-assisted extraction of phycobiliproteins from *Spirulina*. *Algal Research*, *Τόμος 31*, pp. 454-462.

Rogers, E., Sljukic, B., Hardacre, C. & Compton, R., 2009. Electrochemistry in Room Temperature Ionic Liquids: Potential Windows at Mercury Electrodes. *Journal of Chemical & Engineering Data*, *Τόμος 54*, pp. 2049-2053.

S.I., S., 1999. *Chemical and Engineering Thermodynamics, 3rd ed.*. New York: John Wiley & Sons.

Schmidt, J. & Pokorny, J., 2005. Potential applications of oilseeds as sources of antioxidants for food lipids - a review. *Czech J Food Sci.*, *Τόμος 23*, pp. 93-102.

Smith, J., Webber, G., Warr, G. & Atkin, R., 2013. Rheology of Protic Ionic Liquids and Their Mixtures. *J Phys. Chem. B.*, *Τόμος 117*, pp. 13930-13935.

Wilson, G., 1964. Vapor-Liquid Equilibrium. *Journal of the American Society*, XI (A New Expression for the Excess Free Energy of Mixing), pp. 127-130.

Yuan, X., Zhang, S. & Lu, X., 2007. hydroxyl Ammonium Ionic Liquids: Synthesis, Properties and Solubilities of SO₂. *J. Chem. Eng.*, *Τόμος 52*, pp. 596-599.

Αλεβίζου, Ε., 2014. *Πειραματική μελέτη και θερμοδυναμική προσομοίωση της ισορροπίας φάσεων συστημάτων που περιέχουν αντιοξειδωτικές ενώσεις και ιοντικά υγρά*, Αθήνα: s.n.

Τασσιός, Δ., 2001. *Εφαρμοσμένη Θερμοδυναμική Χημικής Μηχανικής*. Αθήνα: Πανεπιστημιακές Εκδόσεις Ε.Μ.Π.