



ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ

Σχολή Χημικών Μηχανικών

Τομέας Χημικών Επιστημών

Εργαστήριο Οργανικής Χημείας

Διπλωματική Εργασία

Σύνθεση, χαρακτηρισμός δομής και μελέτη
βιοαποικοδομησιμότητας βαθέως ευτηκτικών
διαλυτών.

Ψυλλάκη Μιχαέλα

Επιβλέπουσα: Αναστασία Δέτση, Καθηγήτρια ΕΜΠ

Αθήνα, 2023

Πρόλογος

Η παρούσα διπλωματική εργασία σηματοδοτεί την ολοκλήρωση ενός κύκλου σπουδών. Ολοκληρώθηκε μέσω ενδεδειγμένης έρευνας και διεξαγωγής πειραμάτων στο εργαστήριο Οργανικής Χημείας της Σχολής Χημικών Μηχανικών του Εθνικού Μετσόβιου Πολυτεχνείου, κατά το ακαδημαϊκό έτος 2022-2023.

Η έρευνα οδήγησε στην εξαγωγή πολύτιμων συμπερασμάτων στον τομέα της πράσινης χημείας, η οποία τα τελευταία χρόνια έχει κεντρίσει το ακαδημαϊκό ενδιαφέρον, αντικατοπτρίζοντας πιο βιώσιμες και φιλικές προς το περιβάλλον πρακτικές.

Θερμές ευχαριστίες στην Δρ. Αναστασία Δέτση, Καθηγήτρια Ε.Μ.Π. για την πολύτιμη καθοδήγηση, τις χρήσιμες συμβουλές και τη διαρκή της υποστήριξη στην εκπόνηση της παρούσας μελέτης.

Εξίσου θερμά, θα ήθελα να ευχαριστήσω την μεταδιδακτορική ερευνήτρια κ. Ανδρομάχη Τζάνη για την αμέριστη υποστήριξή της, τα καίρια σχόλια, και την άμεση ανταπόκριση της καθ' όλη τη διάρκεια εκπόνησης της διπλωματικής μου εργασίας.

Σημαντική επιστημονική βοήθεια παρείχαν εξίσου τα μέλη του εργαστηρίου Οργανικής Χημείας, καθώς η συνεργασία και η αμοιβαία εκτίμηση σε ένα εργαστήριο είναι σημαντικές για την επίτευξη επιτυχημένων αποτελεσμάτων και την προώθηση της επιστήμης.

Τέλος, ευχαριστώ πολύ την οικογένεια μου για την διαρκή υποστήριξη και εμπιστοσύνη, καθώς και τις/τους φίλες/ους μου, που είναι πάντα δίπλα μου.

Περίληψη

Τα τελευταία χρόνια, οι βαθέως ευτηκτικοί διαλύτες που προέρχονται από φυσικά συστατικά (Natural Deep Eutectic Solvents, NaDES) έχουν βρει πληθώρα εφαρμογών σε ένα ευρύ φάσμα επιστημονικών πεδίων λόγω των σημαντικών πλεονεκτημάτων και ιδιοτήτων τους. Στην παρούσα διπλωματική εργασία μελετάται η παρασκευή NaDES χρησιμοποιώντας ως πρώτες ύλες οργανικά οξέα, όπως το κιτρικό οξύ, αμινοξέα όπως η προλίνη, η γλυκίνη, ανάλογα αμινοξέων όπως η βεταΐνη, σάκχαρα όπως γλυκόζη, πολυόλες όπως η γλυκερόλη και τη CHCl_3 που είναι γνωστό πως διαδραματίζει σημαντικό ρόλο σε πολλές διαδικασίες στον ανθρώπινο μεταβολισμό.

Συνολικά, στο πλαίσιο της παρούσας διπλωματικής εργασίας, πραγματοποιήθηκε η σύνθεση και ο δομικός χαρακτηρισμός με φασματοσκοπία ^1H NMR και FTIR 11 φυσικά βαθέως ευτηκτικών διαλυτών (NaDES). Επιπλέον, μελετήθηκαν δύο από τις πιο σημαντικές τους ιδιότητες (pH, πολικότητα), και πραγματοποιήθηκε μια προσπάθεια διερεύνησης της πιθανής συσχέτισης δομής και φυσικοχημικών ιδιοτήτων.

Ιδιαίτερη έμφαση δόθηκε στην εκτίμηση του «πράσινου» χαρακτήρα των NaDES προσδιορίζοντας τη βιοαποικοδομησιμότητά τους με την πρότυπη μέθοδο προσδιορισμού της παραμέτρου BOD_5 . Σύμφωνα με πρόσφατη βιβλιογραφική ανασκόπηση, που πραγματοποιήθηκε στα πλαίσια της παρούσας της εργασίας, δεν έχει εντοπιστεί καμία προηγούμενη ερευνητική μελέτη, στην οποία να μελετάται η βιοαποικοδομησιμότητα των βαθέως ευτηκτικών διαλυτών που προέρχονται από τα ίδια αρχικά συστατικά.

Από την παρούσα μελέτη, βρέθηκε πως σχεδόν όλοι οι NaDES που παρασκευάστηκαν μπορούν να χαρακτηριστούν ως «άμεσα βιοαποικοδομήσιμοι» διαθέτοντας ποσοστό βιοαποικοδόμησης (εκφρασμένο μόνο ως προς το οργανικό φορτίο) άνω του 75% σε διάστημα μόλις 5 ημερών, ενώ οι απαιτήσεις σύμφωνα με τα κριτήρια κατά OECD είναι άνω του 60% σε διάστημα 28 ημερών. Ακόμη, πέντε από τους έντεκα NaDES, βιοαποικοδομήθηκαν πλήρως στο διάστημα των 5 πρώτων ημερών του πειράματος. Το χαμηλότερο ποσοστό βιοαποικοδομησιμότητας παρουσίασε ο NaDES 8 (προλίνη : οξαλικό οξύ, 2:1), συγκεκριμένα 53,9%, ωστόσο, καθώς αυτό αντιστοιχεί στις 5 πρώτες μέρες του πειράματος, θεωρείται ότι έχει την προοπτική να ξεπεράσει και αυτός το 60% στις 28 ημέρες και να χαρακτηριστεί ως «άμεσα βιοαποικοδομήσιμος».

Λέξεις – Κλειδιά : Φυσικά Βαθέως Ευτηκτικοί Διαλύτες, Βιοαποικοδομησιμότητα, Πολικότητα, pH.

Abstract

Recently, Deep Eutectic Solvents (DES) coming from natural components, the so-called Natural Deep Eutectic Solvents (NaDES) are being used in a multitude of applications in a wide range of scientific fields, due to their significant advantages and properties. This diploma thesis focuses on the preparation of NaDES, using organic acids, such as citric acid, amino acids like proline and glycine, analogous amino acids, like betaine, sugars such as glucose, polyols like glycerol and choline which is well known for its role in many processes. In human metabolism.

Overall, within the framework of this thesis, the synthesis and structural characterisation of 11 Natural Deep Eutectic Solvents (NaDES) were performed using ^1H NMR and FTIR spectroscopy. Furthermore, two of their most important properties (pH, polarity) were studied and an attempt was made to investigate the possible correlation between their structure and physicochemical properties.

Particular emphasis was given on the evaluation of the “green” character of NaDES by determining their biodegradability using the standard BOD_5 parameter. The recent literature review indicates that there are no available relevant research studies that investigate the biodegradability of Deep Eutectic solvents derived from the same initial constituents.

This study concludes that almost all of the NaDES synthesised can be characterised as “readily biodegradable” , exhibiting a biodegradation percentage (expressed only in terms of organic load) above 75% in a period of just 5 days, while the requirements according to the OECD criteria are above 60% in a period of 28 days. Furthermore, five out of the eleven NaDES were fully biodegraded within the first 5 days of the experiment. The lowest biodegradability percentage was observed in NaDES 8 (proline : oxalis acid, 2:1), specifically 53.9%. However, as this corresponds to the first 5 days of the experiment, it is considered to have the potential to exceed 60% of biodegradability within 28 days and be characterised as “readily biodegradable” .

Keywords : Natural Deep Eutectic Solvents, Biodegradability, Polarity, pH.

Πίνακας περιεχομένων

Πρόλογος.....	2
Περίληψη	3
Abstract.....	4
1.1. Εισαγωγή στους βαθέως ευτηκτικούς διαλύτες (Deep Eutectic Solvents: DES) 7	
1.2. Βαθέως ευτηκτικοί διαλύτες φυσικής προέλευσης (Natural Deep Eutectic Solvents: NaDES).....	9
1.3. Πράσινος χαρακτήρας διαλυτών	12
1.4. Μέθοδοι σύνθεσης φυσικά βαθέως ευτηκτικών διαλυτών (NaDES).....	14
1.5. Τύποι των DESs.....	16
1.6. Πλεονεκτήματα των DESs.....	17
1.7. Ρόλος των NADES στον οργανισμό	17
1.8. Φυσικοχημικές ιδιότητες των DESs.....	18
I. Ιξώδες	18
II. pH.....	19
III. Πυκνότητα	19
IV. Πολικότητα	20
1.9. Εφαρμογές.....	20
Φυσικοχημικές ιδιότητες των DESs.....	26
2.1 Πολικότητα	26
2.2 pH.....	28
Βιολογική συμπεριφορά βαθέως ευτηκτικών διαλυτών.....	28
Βιοαποικοδομησιμότητα	29
3.1 Σκοπός.....	35
3.2 Σύνθεση φυσικά βαθέως ευτηκτικών διαλυτών.....	37
3.2.1 Φυσικά βαθέως ευτηκτικοί διαλύτες (NaDES)	37
3.3 Πειραματική διαδικασία για τη μέτρηση του pH	40

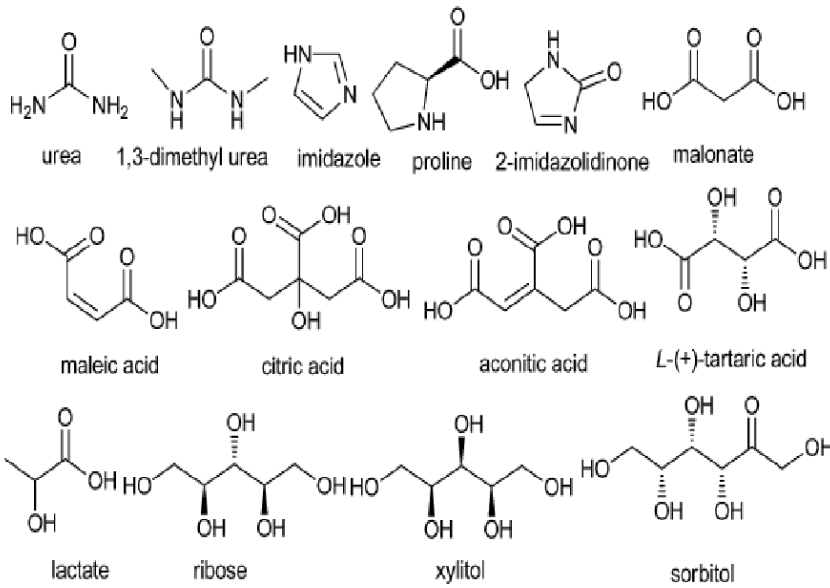
3. 4	Πειραματική διαδικασία για τη μέτρηση της πολικότητας	41
3. 5	Προσδιορισμός βιοαποικοδομησιμότητας των NaDESs με τη μέθοδο κλειστού δοχείου BOD5	42
4. 1	Σύνθεση διαλυτών.....	47
	Επιλογή Αντιδρώντων.....	51
4. 2	Δομικός προσδιορισμός μέσω φασματοσκοπίας NMR και FTIR.....	54
4. 3	Μέτρηση πολικότητας	58
4. 4	Μέτρηση pH	62
4. 5	Προσδιορισμός βιοαποικοδομησιμότητας σε NaDES με την πρότυπη μέθοδο BOD ₅	66
	Συμπεράσματα.....	73

Κεφάλαιο 1 – Βαθέως Ευτηκτικοί Διαλύτες

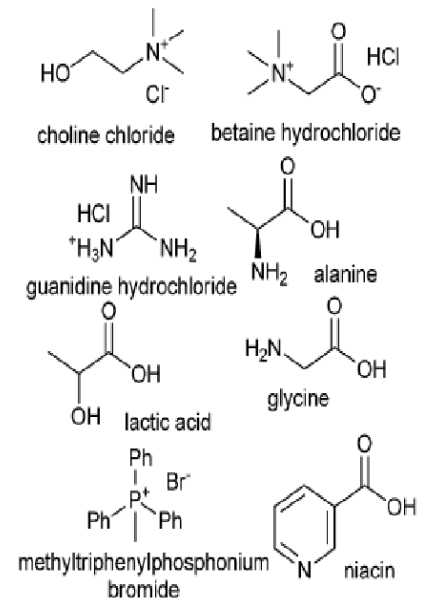
1.1. Εισαγωγή στους βαθέως ευτηκτικούς διαλύτες (Deep Eutectic Solvents: DES)

Ένα ευτηκτικό μείγμα είναι μια μοναδική σύνθεση δύο ή περισσότερων μη αναμίξιμων στερεών συστατικών που υφίστανται πλήρη αλλαγή φάσης από τη στερεή στην υγρή κατάσταση σε μια ακριβή θερμοκρασία. Αυτό το σημείο ονομάζεται ευτηκτικό σημείο και είναι η ελάχιστη θερμοκρασία τήξης σε όλο το σύστημα. Ένας βαθέως ευτηκτικός διαλύτης (Deep Eutectic Solvent, DES) σχηματίζεται από την ανάμιξη δύο ή περισσότερων στερεών σε συγκεκριμένες αναλογίες και θερμοκρασία και παραμένει σε υγρή κατάσταση σε θερμοκρασία κοντινή στη θερμοκρασία δωματίου. [1], [2] Οι DESs αποτελούνται από μεγάλα, μη συμμετρικά ιόντα με χαμηλή ενέργεια πλέγματος και συνεπώς χαμηλά σημεία τήξης, που προκύπτουν λόγω της μετεγκατάστασης φορτίου που λαμβάνει χώρα μέσω δεσμών υδρογόνου μεταξύ, για παράδειγμα, ενός ιόντος αλογονιδίου και του τμήματος του δότη υδρογόνου. Είναι μείγματα χαμηλής τήξης που βασίζονται σε ένα συνδυασμό εύκολα διαθέσιμων, βιοδιασπώμενων, ανακυκλώσιμων και φθηνών συστατικών και σχηματίζονται με την ανάμιξη ενός τεταρτοταγούς άλατος αμμωνίου ή μετάλλου με έναν απλό δότη δεσμών υδρογόνου (HDB), όπως οξέα, αμίδια, αμίνες και αλκοόλες και βρίσκονται σε υγρή φάση στους ή κάτω από τους 100 °C, επειδή το σημείο τήξης μειώνεται δραστικά μετά την ανάμιξη των δύο συστατικών σε σύγκριση με τα σημεία τήξης τους στην αρχική τους μορφή[3]. Οι τυπικοί DES αποτελούνται από χλωριούχο χολίνη, φυσικά αμινοξέα, όπως βάσεις Lewis/Brønsted ή ουρία, φυσικά καρβοξυλικά οξέα ή πολυαλκοόλες, όπως τα οξέα Brønsted. Σημειώνεται ότι προέρχονται από ανανεώσιμες πηγές.[4] Οι διεργασίες παρασκευής αυτών των ευτηκτικών μιγμάτων είναι σχετικά απλές, στις οποίες περιλαμβάνεται απλώς η ανάμιξη ενός ή περισσότερων δοτών δεσμών υδρογόνου (HBDs) και ενός ή περισσότερων δεκτών δεσμών υδρογόνου (HBAs) από φυσικά αρχικά υλικά στην κατάλληλη αναλογία υπό θέρμανση μέχρι να σχηματιστεί ένα ομοιογενές υγρό με ποσοστό αξιοποίησης των ατόμων 100%. Μερικές τυπικές δομές των HBDs και HBAs για τη σύνθεση DES παρατίθενται στο ακόλουθο σχήμα (Εικόνα 1). [5]

Hydrogen bond donors



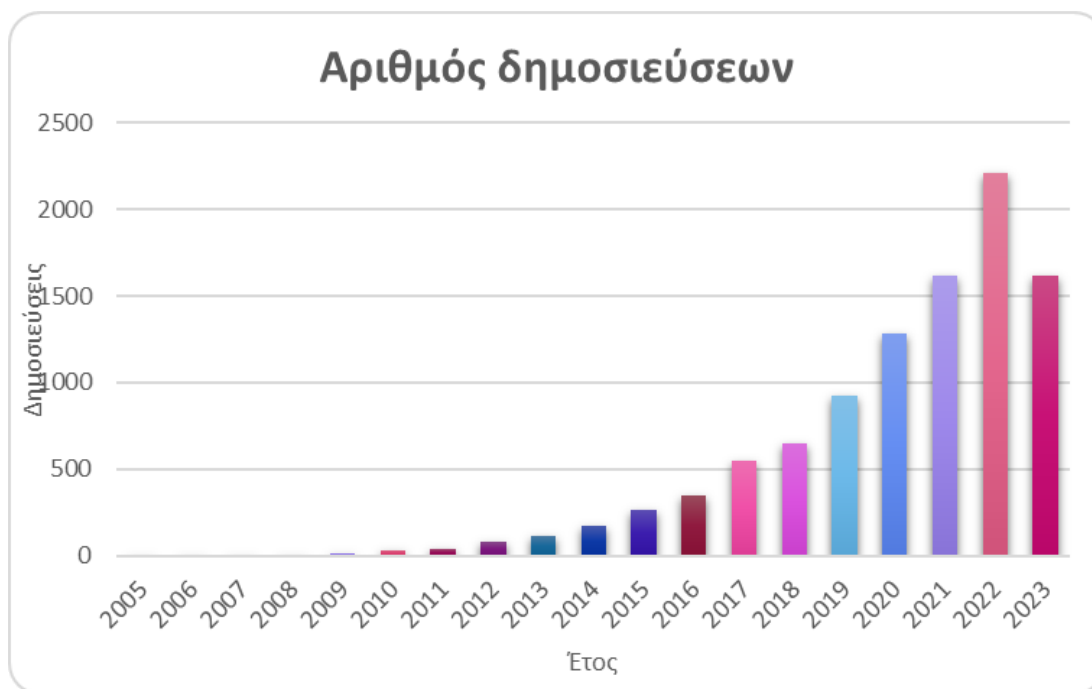
Hydrogen bond acceptors



Εικόνα 1 Τυπικές δομές δωτών και δεκτών δεσμού υδρογόνου για τη σύνθεση των DESs [9]

Οι διαλύτες είναι πάντα παρόντες στη χημεία και χρησιμοποιούνται σε μεγάλες ποσότητες για μια ποικιλία προϊόντων, συμπεριλαμβανομένων χρωμάτων, επικαλύψεων και συγκολλητικών, ως πρώτες ύλες για τη σύνθεση προϊόντων, ως μέσα αντίδρασης και για καθαρισμό εξοπλισμού. Η πράσινη χημεία αναφέρεται στον "σχεδιασμό χημικών προϊόντων και διεργασιών για τη μείωση ή την εξάλειψη της χρήσης και της παραγωγής επικίνδυνων ουσιών". Σύμφωνα με μία από τις 12 αρχές της πράσινης χημείας, η χρήση επικίνδυνων διαλυτών πρέπει να αποφεύγεται, να αντικαθίσταται από πιο φιλικούς προς το περιβάλλον ή να μειώνεται η ποσότητά τους. Ο καλύτερος αντικαταστάτης των συμβατικών οργανικών διαλυτών είναι το απλό νερό, ωστόσο συνήθως ζητούνται περισσότεροι μη πολικοί διαλύτες. Έπειτα, χρησιμοποιούνται συνήθως υπερκρίσιμα ανθρακικά ρευστά, διαλύτες βιολογικής προέλευσης (από βιομάζα ή απόβλητα τροφίμων), ιοντικά υγρά (IL) ή βαθέως ευτηκτικοί διαλύτες (DES). Οι δύο τελευταίες ομάδες ενώσεων έχουν αρκετά παρόμοιες φυσικοχημικές ιδιότητες, αλλά τα ILs είναι πιο ακριβά και πιο δύσκολο να αποκτηθούν. Ως εκ τούτου, παρατηρείται μια αξιοσημείωτη αύξηση του ενδιαφέροντος για τα DES, Η σωστή επιλογή είναι επομένως η κύρια μεταβλητή που δύναται να αλλάξει τη βιωσιμότητα μιας διαδικασίας. [1], [2] [6] Αυτό γίνεται φανερό κι από τη ραγδαία αύξηση στις επιστημονικές δημοσιεύσεις που αφορούν τους βαθέως ευτηκτικούς διαλύτες, όπως παρουσιάζεται και στην ακόλουθη εικόνα (Εικόνα 2). Το συγκεκριμένο διάγραμμα προέρχεται από την πλατφόρμα scopus και αναδεικνύει την

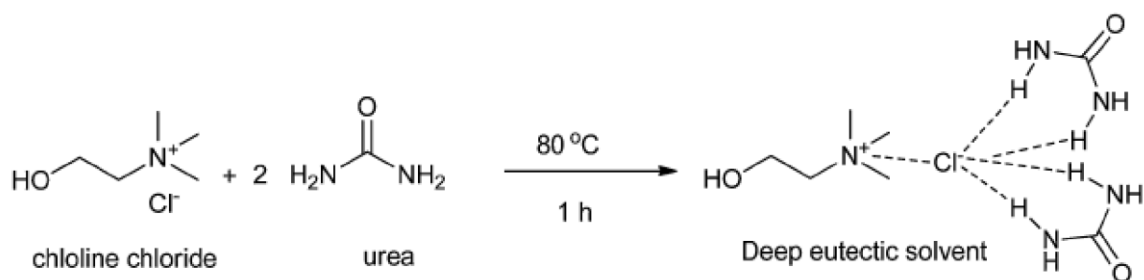
αυξανόμενη τάση των επιστημονικών ερευνών προς τους DESs, αποδεικνύοντας τη χρηστικότητά τους.



Εικόνα 2 Αριθμός επιστημονικών δημοσιεύσεων για DESs (scopus, Ιούλιος 2023)

1.2. Βαθέως ευτηκτικοί διαλύτες φυσικής προέλευσης (Natural Deep Eutectic Solvents: NaDES)

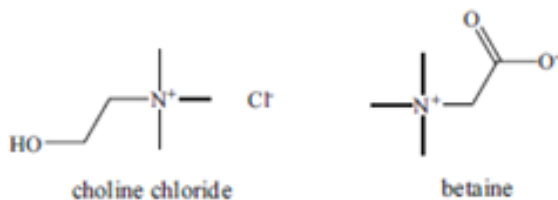
Τα NADES προέκυψαν ως ένας νέος τύπος DES και αποδόθηκε αυτός ο όρος όταν παρατηρήθηκε ότι πολλοί φυτικοί πρωτογενείς μεταβολίτες μπορούν να σχηματίσουν ένα υγρό παρόμοιο με βαθέως ευτηκτικό διαλύτη όταν αναμειγνύονται σε συγκεκριμένους συνδυασμούς. Πρέπει να σημειωθεί ότι δεν υπάρχει σαφής διαχωρισμός μεταξύ αυτών των δύο ομάδων διαλυτών. [4] Το 2003, ο Abbott και οι συνεργάτες του ανέφεραν για πρώτη φορά ότι η χλωριούχος χολίνη (ChCl) και η ουρία μπορούν να σχηματίσουν ένα DES με αλληλεπιδράσεις δεσμών υδρογόνου, το οποίο εμφανίστηκε σε υγρή κατάσταση σε θερμοκρασία δωματίου. (Εικόνα 3). [5]



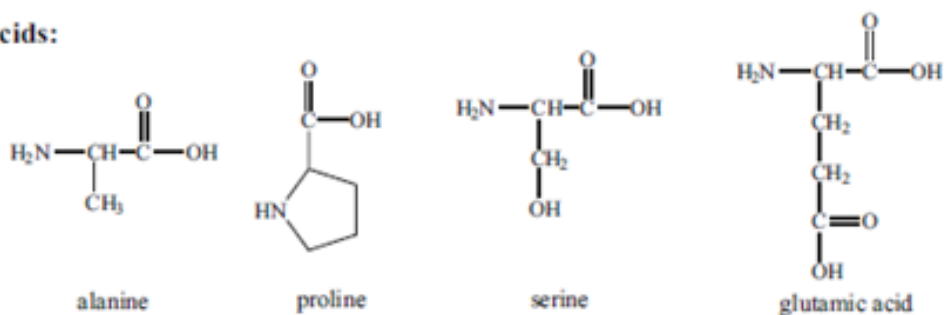
Εικόνα 3 Προετοιμασία του NaDES χλωριούχου χολίνης με ουρία

Παρατίθενται ορισμένες φυσικές ενώσεις που δύνανται να παρασκευάσουν τους φυσικά βαθέως ευτηκτικούς διαλύτες (NaDESs), συμπεριλαμβανομένων της χλωριούχου χολίνης (ChCl), των σακχάρων, των πολυολών, των αμινοξέων και των οργανικών οξέων. [7]

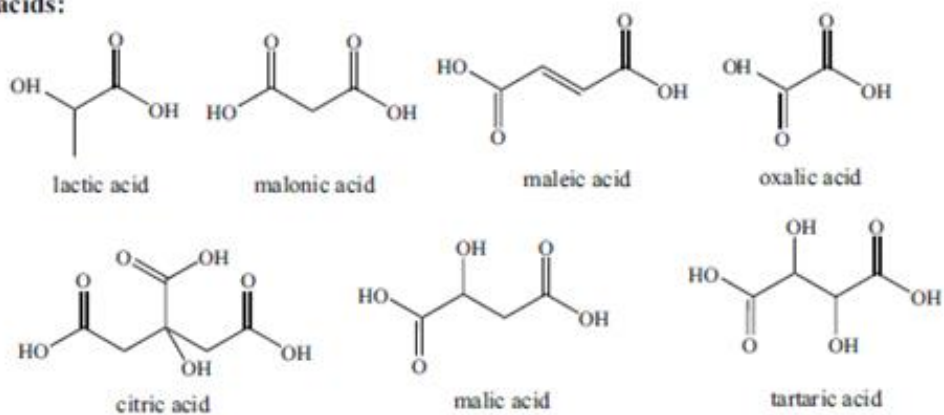
Salts:



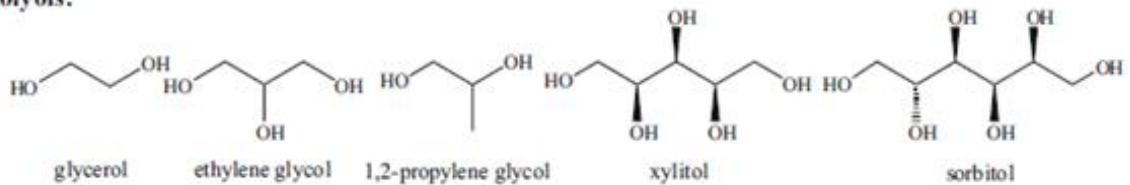
Amino acids:



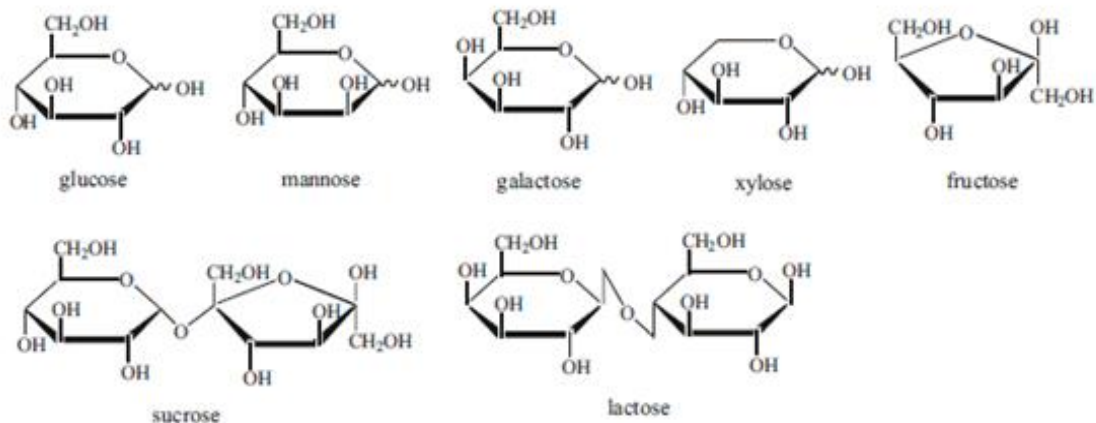
Organic acids:



Polyols:

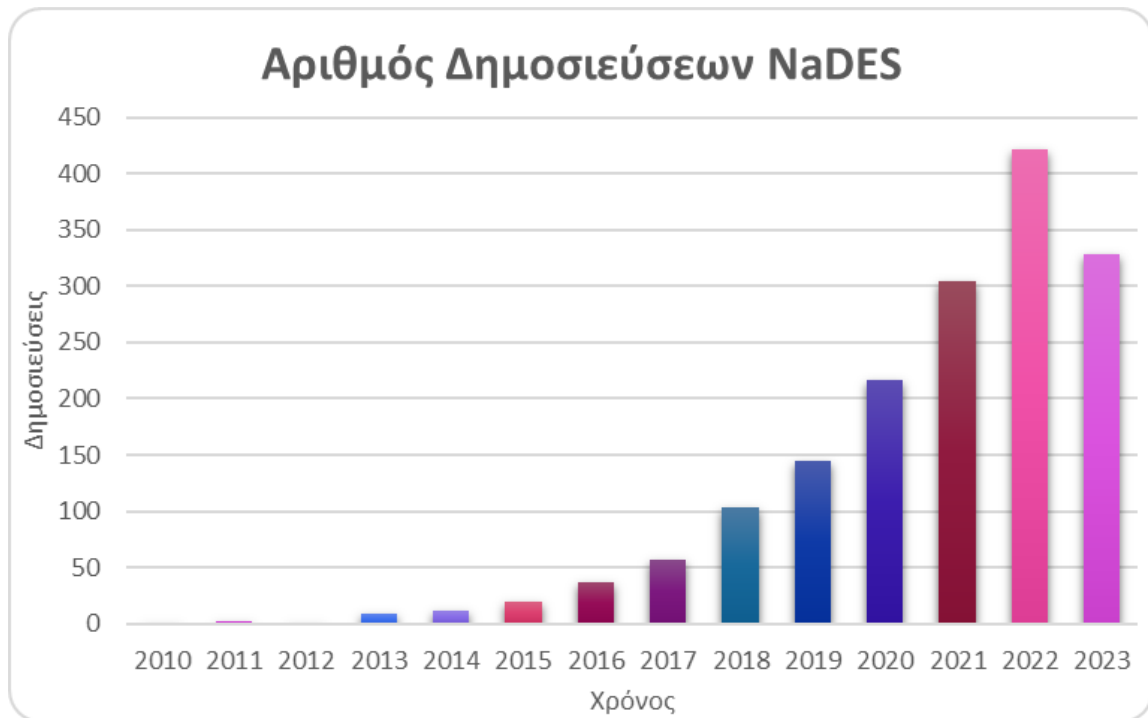


Sugars:



Εικόνα 4 Τυπικά φυσικά συστατικά για την παρασκευή NaDESs[4]

Οι ενώσεις που μπορούν να χρησιμοποιηθούν για το σχηματισμό NaDES (Εικόνα 4) είναι όλες άφθονα διαθέσιμες ως μεταβολίτες και κυτταρικά συστατικά σε όλους τους τύπους κυττάρων και οργανισμών και διαφορετικοί συνδυασμοί αυτών των ενώσεων μπορούν να δώσουν πάνω από 100 διαφορετικά NADES. [7] Τα NADES έχουν επιδείξει μεγάλες δυνατότητες για πολλές εφαρμογές λόγω της μη τοξικότητάς τους, της βιωσιμότητας και της φιλικότητάς τους προς το περιβάλλον σε σχέση με τα ιοντικά υγρά και DESs και οι αριθμοί των δημοσιεύσεων για τις NADES έχουν αυξηθεί εκθετικά (όπως παρουσιάζεται και στην Εικόνα 5). [7]

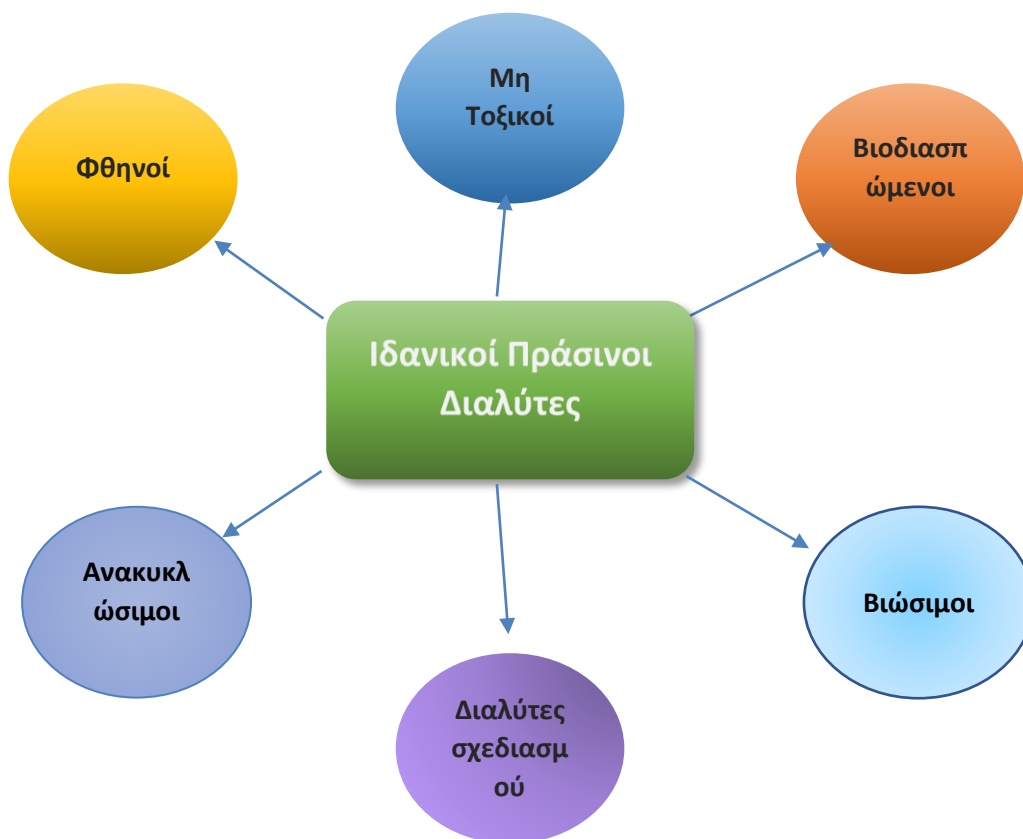


Εικόνα 5 Αριθμός επιστημονικών δημοσιεύσεων για NaDESs (scopus, Ιούλιος 2023)

1.3. Πράσινος χαρακτήρας διαλυτών

Η διαδικασία σύνθεσης των DESs είναι πολύ απλή και δεν παράγει απόβλητα. Ως εκ τούτου, η σύνθεση των DES είναι πράσινη και φιλική προς το περιβάλλον, επειδή η αντίδρασή τους έχει μηδενικές εκπομπές. Επιπλέον, η ατομική οικονομία του τελικού σχηματισμού του DES είναι 100% γιατί όλα τα αρχικά συστατικά περιλαμβάνονται στο τελικό μείγμα. Όλοι αυτοί οι παράγοντες καθιστούν το οικολογικό τους αποτύπωμα ελάχιστο. Ένας ιδανικά «πράσινος» διαλύτης θα πρέπει να πληροί τις απαιτήσεις που παρουσιάζονται στο Σχήμα 1. Τα DES και τα NADES γενικά διαφημίζονται ως «πράσινα» απλώς και μόνο επειδή τα συστατικά που εμπλέκονται στην παρασκευή τους είναι συνήθως φιλικά προς το περιβάλλον συστατικά που βρίσκονται σε αφθονία στη φύση. [4] Το πρόβλημα με την αξιολόγηση του πράσινου χαρακτήρα των DES είναι ότι οι δημοσιεύσεις αναφέρονται συνήθως σε φυσικοχημικές ιδιότητες, όπως η πυκνότητα, το ιξώδες, η ηλεκτρική αγωγιμότητα, η επιφανειακή τάση, οι διαλυτοχρωμικές παράμετροι ή ο δείκτης διάθλασης. Δυστυχώς, εξακολουθεί να υπάρχει έλλειψη δεδομένων σχετικά με τις τοξικολογικές και περιβαλλοντικές παραμέτρους (βιοαποικοδομησιμότητα, συντελεστές κατανομής, κ.λπ.) Σε αυτόν τον τομέα τα DES είναι εξίσου ανεπαρκώς χαρακτηρισμένα όσο και τα IL. Η κυτοτοξικότητα των ιοντικών υγρών και DES με κύριο συστατικό τη χολίνη είναι γενικά χαμηλότερη από εκείνη των ιοντικών υγρών με κύριο

συστατικό ιμιδαζόλιο και πυριδίνιο. Αυτό συνεπάγεται ότι τα DES με κύριο συστατικό τη χλωριούχο χολίνη είναι πολλά υποσχόμενα και συνιστούν ευνοϊκή κατηγορία διαλυτών όσον αφορά τον οικοτοξικολογικό αντίκτυπο. [6] Από την έρευνα των Bystrzanowska και Tobiszewski για την εκτίμηση του «πράσινου» χαρακτήρα των βαθέως ευτηκτικών διαλυτών διαπιστώθηκε ότι οι DES που σχηματίζονται με την ανάμειξη σακχάρων, αλκοολών ευθείας ανθρακικής αλυσίδας και αμιδίων συνιστούν πολλά υποσχόμενους «πράσινους» διαλύτες, εν αντιθέσει με εκείνους που περιλαμβάνουν μεταλλικά ιόντα και οργανικά οξέα. Ωστόσο, επισημαίνουν ότι λόγω ανεπαρκών χαρακτηριστικών, ιδίως όσον αφορά το επίπεδο τοξικότητας, δεν είναι σκόπιμο να ισχυριστεί κανείς γενικά ότι τα μείγματα DES είναι ένας πράσινος διαλύτης. Επιπλέον, η έλλειψη δεδομένων για ορισμένες φυσικοχημικές ιδιότητες μπορεί να περιορίσει τον αριθμό των πεδίων χρήσης τους στη χημική πρακτική ή στη βιομηχανία. Ως εκ τούτου, απαιτούνται πρόσθετες μελέτες μέτρησης των περιβαλλοντικών επιπτώσεων για την κατανόηση της φύσης των μειγμάτων DES, συμπεριλαμβανομένων των ιδιοτήτων και των βιολογικών επιδράσεων μεταξύ των συστατικών τους. [6]



Εικόνα 6 Τα κυριότερα χαρακτηριστικά ώστε ένας διαλύτης να θεωρείται πράσινος

1.4. Μέθοδοι σύνθεσης φυσικά βαθέως ευτηκτικών διαλυτών (NaDES)

Συνήθως, η χημική σύνθεση οποιασδήποτε ένωσης περιλαμβάνει μία ή περισσότερες χημικές αντιδράσεις μεταξύ δύο ή περισσότερων αντιδρώντων για την παραγωγή ενός ή περισσότερων προϊόντων. Ωστόσο, οι DESs παρασκευάζονται με την απλή ανάμιξη ενός HBA και ενός HBD. Επομένως, οι DESs παρασκευάζονται και δεν συντίθενται, καθώς τεχνικά δεν εμπλέκεται καμία χημική αντίδραση. Στη βιβλιογραφία έχουν χρησιμοποιηθεί και αναφερθεί πολλαπλές μέθοδοι παρασκευής DES. Κάθε μέθοδος έχει συνήθως τα δικά της πλεονεκτήματα, περιορισμούς, καθώς και μειονεκτήματα. Προκειμένου να χρησιμοποιηθούν οι DESs σε διαχωρισμούς και φασματοσκοπικές εφαρμογές

προαπαιτούμενο είναι να έχουν υψηλή καθαρότητα και μακράς διάρκειας σταθερότητα. [8]

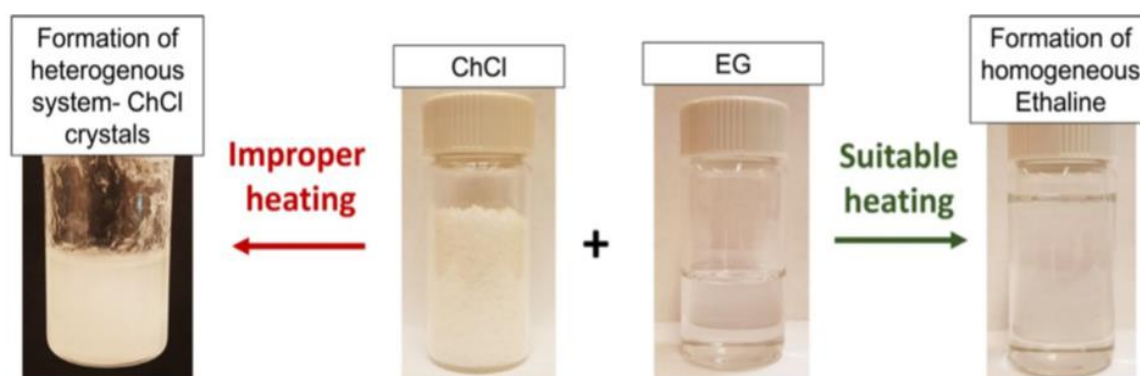
Οι κύριες μέθοδοι που περιγράφονται στη βιβλιογραφία για τη σύνθεση των NaDESs βασίζονται στην ανάδευση και τη θέρμανση, την ξήρανση με κατάψυξη, την εξάτμιση και τη σύνθεση με τη βοήθεια μικροκυμάτων.

1. Η μέθοδος ανάδευσης και θέρμανσης περιλαμβάνει την ανάμιξη δύο ξεχωριστών συστατικών (μερικές φορές παρουσία νερού) ακολουθούμενη από ανάδευση και θέρμανση του διαλύματος μέχρι να σχηματιστεί ένα διαφανές υγρό.
2. Η μέθοδος ξήρανσης με ψύξη περιλαμβάνει την κατάψυξη και ξήρανση του διαλύματος, λαμβάνοντας ένα διαυγές παχύρρευστο υγρό.
3. Στη μέθοδο εξάτμισης, τα συστατικά διαλύονται σε νερό και εξατμίζονται στους 50 °C σε περιστροφικό εξατμιστήρα, και στη συνέχεια τοποθέτηση του προκύπτοντος υγρού σε ξηραντήρα έως ότου επιτευχθεί σταθερό βάρος.
4. Στη σύνθεση NADES με τη βοήθεια μικροκυμάτων, οι πρόδρομες ουσίες ακτινοβολούνται σε ένα κλειστό σύστημα ελεγχόμενης ισχύος και θερμοκρασίας. Η ακτινοβολία αλληλεπιδρά με το υλικό, προκαλώντας διπολική περιστροφή που οδηγεί σε συγκρούσεις μεταξύ των μορίων και μεταξύ των συστατικών του δότη δεσμού υδρογόνου (HBD) και του δέκτη δεσμού υδρογόνου (HBA), με αποτέλεσμα τη διηλεκτρική θέρμανση που μειώνει το χρόνο σύνθεσης. [9]

Παρόλο που οι διαδικασίες αυτές έχουν εφαρμοστεί με επιτυχία για την παρασκευή NaDES και έχουν προταθεί αρκετές ενδιαφέρουσες χημικές εφαρμογές, ο χρόνος και η ενέργεια που απαιτούν οι διαδικασίες αυτές έχουν περιθώρια βελτίωσης. Η βελτιστοποίηση της ενεργειακής κατανάλωσης στις χημικές διεργασίες είναι υποχρεωτική από την άποψη της Πράσινης Χημείας, δεδομένου ότι η παραγωγή και η κατανάλωση ενέργειας είναι ουσιαστικής σημασίας για το περιβάλλον. Οι μη συμβατικές τεχνικές σύνθεσης έχουν κερδίσει μεγάλη προσοχή από την επιστημονική κοινότητα. Μεταξύ αυτών, η τεχνική της ακτινοβολίας μικροκυμάτων. Η χρήση της είναι μία από τις πλέον υποσχόμενες τεχνικές λόγω των πλεονεκτημάτων της, όπως υψηλότερες αποδόσεις, ηπιότερες συνθήκες αντίδρασης και μικρότεροι χρόνοι αντίδρασης. [10]

Η μέθοδος θέρμανσης και ανάδευσης είναι η πιο συχνά χρησιμοποιούμενη για την παρασκευή των DESs. Διάφορες μελέτες έχουν χρησιμοποιήσει διαφορετικές θερμοκρασίες, που κυμαίνονται από χαμηλή θερμοκρασία (δωματίου) έως υψηλή θερμοκρασία (130 °C) για διάστημα μερικών ωρών, ανάλογα με το σημείο τήξης, το σημείο βρασμού και τη σταθερότητα των αντιδραστηρίων. Ωστόσο, υπάρχουν περιορισμοί που πρέπει να ληφθούν υπόψη πριν από την εφαρμογή αυτής της διαδικασίας για την

παρασκευή τους. Οι Gurkan και συνεργάτες ανέφεραν μια ενδιαφέρουσα διαπίστωση σχετικά με τον σχηματισμό κρυστάλλων με την πάροδο του χρόνου όταν το $[Ch^+][Cl^-]$ HBA αναμιγνύεται με δύο ισοδύναμα αιθυλενογλυκόλης. Ο σχηματισμός κρυστάλλων συνδέεται συχνά με την πραγματοποίηση της μεθόδου σε πολύ χαμηλές θερμοκρασίες και/ή με πολύ μικρούς χρόνους θέρμανσης και ανάδευσης. Στην Εικόνα 6 συγκρίνεται ένα ομοιογενές DES που παρασκευάστηκε με κατάλληλη θέρμανση και ανάδευση και ένα ετερογενές DES που σχηματίστηκε λόγω κρυστάλλωσης. Ο προσδιορισμός της κατάλληλης θερμοκρασίας και του κατάλληλου χρόνου ανάδευσης είναι απαραίτητος για την επίτευξη της ομογενοποίησης όλων των συστατικών για την επιτυχημένη παρασκευή DES. ([8])



Εικόνα 7 Παρασκευή του $[Ch +][Cl^-]$: αιθυλενογλυκόλη (1:2) DES, όπου το ομοιογενές ευτηκτικό στα δεξιά παρασκευάζεται με θέρμανση του μίγματος HBA και HBD για 2 ώρες στους 80 °C. Η κρυστάλλωση εμφανίζεται (αριστερά) με την πάροδο του χρόνου όταν χρησιμοποιείται ακατάλληλη θέρμανση ή σύντομοι χρόνοι ανάδευσης για την παρασκευή DES. [8]

Οι διάφορες μέθοδοι παρασκευής προσφέρουν μια σειρά από διαφορετικά πλεονεκτήματα και περιορισμούς. Η μέθοδος θέρμανσης και ανάδευσης είναι η πιο συνηθισμένη και σύμφωνα με βιβλιογραφικά δεδομένα, συγκριτικά, είναι και φθηνότερη και ασφαλέστερη μέθοδος. [7]

1.5. Τύποι των DESs

Οι DESs ταξινομούνται ανάλογα με τη φύση του παράγοντα συμπλοκοποίησης που χρησιμοποιείται (Πίνακας 1). Υπάρχουν τέσσερις τύποι. Οι DESs τύπου I αποτελούνται από άλας τεταρτοταγούς αμμωνίου και χλωριούχο μέταλλο. Παραδείγματα ευτηκτικών Τύπου I περιλαμβάνουν τήγματα χλωροαργιλικού/άλατος ιμιδαζολίου και DESs που σχηματίζονται με άλατα ιμιδαζολίου και διάφορα αλογονίδια μετάλλων συμπεριλαμβανομένων των $FeCl_2$, $AgCl$, $CuCl$, $LiCl$, $CdCl_2$, $CuCl_2$, nCl_2 , $ZnCl_2$, $LaCl_3$, $SnCl_3$, και $YnCl$. Οι DESs του Τύπου II αποτελούνται από άλας τεταρτοταγούς αμμωνίου και ένυδρο χλωριούχο μέταλλο. Το σχετικά χαμηλό κόστος πολλών ενυδατωμένων

μεταλλικών αλάτων σε συνδυασμό με την εγγενή τους έλλειψη ευαισθησίας στον αέρα/την υγρασία καθιστά βιώσιμη τη χρήση τους σε βιομηχανικές διεργασίες. Οι DESs του Τύπου III αποτελούνται από άλας τεταρτοταγούς αμμωνίου και HBD. Στον Τύπο III, η χλωριούχος χολίνη και τα HBDs έχουν χρησιμοποιηθεί ευρέως για πολλές εφαρμογές όπως η εξαγωγή μετάλλων και η οργανική σύνθεση. Οι DESs τύπου IV αποτελούνται από χλωριούχο μέταλλο και HBD.

Πίνακας 1 Οι τέσσερις τύποι DESs

Table 1.1 The fourth type of DESs.

Types	General formula	Terms	Example
I	$Cat^+X^- + zMCl_x$	M = Zn, In, Sn, Al, Fe	ChCl + ZnCl ₂
II	$Cat^+X^- + zMCl_x$	M = Cr, Ni, Cu, Fe, Co	ChCl + CoCl ₂ ·6H ₂ O
III	$Cat^+X^- + zRZ$	Z = OH, COOH, CONH ₂	ChCl + urea
IV	$MCl_x + zRZ$	M = Zn, Al and Z = OH, CONH ₂	ZnCl ₂ + urea

1.6. Πλεονεκτήματα των DESs

Σε σύγκριση με τα παραδοσιακά ιοντικά υγρά, τα DES που προέρχονται από ChCl συγκεντρώνουν πολλά πλεονεκτήματα όπως (1) χαμηλή τιμή, (2) χημική αδράνεια με το νερό (δηλαδή εύκολη αποθήκευση), (3) εύκολη παρασκευή, αφού λαμβάνονται με απλή ανάμειξη δύο συστατικών, παρακάμπτοντας έτσι όλα τα προβλήματα καθαρισμού και διάθεσης απορριμμάτων που αντιμετωπίζονται γενικά με τα ιοντικά υγρά (4) η δυνατότητα σχεδιασμού των DESs ώστε να έχουν συγκεκριμένες ιδιότητες και (5) τα περισσότερα από αυτά μπορούν να σχεδιαστούν ώστε να είναι βιοαποικοδομήσιμα, βιοσυμβατά και μη τοξικά ενισχύοντας τον πράσινο χαρακτήρα αυτών των μέσων. [11]

1.7. Ρόλος των NADES στον οργανισμό

Τα συστατικά που χρησιμοποιούνται για την παρασκευή των NaDES είναι άφθονα στους οργανισμούς, κάτι που οδηγεί στο γεγονός ότι παίζουν σημαντικό φυσιολογικό ρόλο ως τρίτος τύπος υγρής φάσης σε ζωντανά κύτταρα και οργανισμούς, εκτός από το νερό και τα λιπίδια. Για παράδειγμα, το φάσμα NMR από το νέκταρ των λουλουδιών (που είναι σε υγρή κατάσταση), δείχνει ότι αποτελείται κυρίως από σάκχαρα τα οποία είναι αποκλειστικά σε στερεά κατάσταση σε θερμοκρασία δωματίου. Ωστόσο, σε αυτό το έκκριμα τα μείγματα σακχάρων (φρουκτόζη-γλυκόζη-σακχαρόζη) βρίσκονται σε υγρή

κατάσταση, που θυμίζει τους βαθέως ευτηκτικούς διαλύτες. Το ίδιο ισχύει για τα συστατικά που βρίσκονται στο μέλι, το οποίο αποτελείται από γλυκόζη και φρουκτόζη. Πολλά βιολογικά φαινόμενα εξηγούνται όταν λαμβάνονται υπόψη οι NADES. Μπορούν να εξηγήσουν τη βιοσύνθεση και την αποθήκευση ελάχιστα υδατοδιαλυτών ενώσεων αφού οι NADES δείχνουν υψηλή ικανότητα διαλυτότητας για αυτές τις ενώσεις. Για παράδειγμα, πολλοί ελάχιστα υδατοδιαλυτοί μεταβολίτες και μακρομόρια μπορούν να συντεθούν, να αποθηκευτούν και να μεταφερθούν στα φυτά απλώς λόγω της παρουσίας των NADES ως διαλύτες/συνδιαλύτες. Επιπλέον, σύμφωνα με κάποιες έρευνες που βρέθηκαν στη βιβλιογραφία οι NADES, λειτουργούν ως εναλλακτική υγρή φάση έναντι του νερού στη φύση για να προστατεύουν τους οργανισμούς από την ξηρασία, το κρύο και να επιτρέπουν τη βιοσύνθεση και την αποθήκευση μορίων κακώς υδατοδιαλυτών, συμπεριλαμβανομένων μορίων υψηλού μοριακού βάρους. [1], [7]

1.8. Φυσικοχημικές ιδιότητες των DESs

Γενικά, οι ιδιότητες των διαλυτών καθορίζουν την καταλληλότητά τους για χρήση σε ορισμένες εφαρμογές. Γι' αυτό κρίνεται απαραίτητη η μελέτη των ιδιοτήτων των βαθέως ευτηκτικών διαλυτών. Τα DES παρασκευάζονται εύκολα και οι ιδιότητές τους συσχετίζονται άμεσα με τη φύση της αλληλεπίδρασης HBD και αλάτων και με τη θερμοκρασία. Η μέθοδος σύνθεσης DES έχει αντίκτυπο στις θερμοφυσικές ιδιότητες του DES και σε μεγαλύτερο βαθμό στο ιξώδες από ότι στην πυκνότητα.

Η αραιώση του DES με νερό επιτρέπει την ποσοτική ρύθμιση των φυσικοχημικών ιδιοτήτων, όπως την αγωγιμότητα, την πολικότητα, το ιξώδες και την πυκνότητά τους, που διευκολύνει τις εφαρμογές τους ως διαλύτες. Η αραιώση μειώνει επίσης σημαντικά το ιξώδες τους και αυξάνει τη διαλυτότητα ορισμένων ενώσεων. Η βέλτιστη περιεκτικότητα σε νερό στα DESs εξαρτάται από τη σύνθεση των DESs και επίσης από την πολικότητα των ενώσεων. [3]

1. Ιξώδες

Γενικά, τα ιξώδη των ευτηκτικών μιγμάτων επηρεάζονται κυρίως από τη χημική φύση των συστατικών DES (φύση των αλάτων και των HBD, μοριακή αναλογία άλατος/HBD, κ.λπ.). Τα περισσότερα από τα DES είναι πολύ ιξώδη σε θερμοκρασία δωματίου. Ωστόσο, για πιθανές εφαρμογές τους ως πράσινοι διαλύτες, οι DESs με χαμηλά ιξώδη είναι κυρίως επιθυμητοί, καθώς είναι γνωστό ότι είναι επιθυμητό ένας διαλύτης να μην παρουσιάζει υψηλό ιξώδες, δεδομένου ότι όσο χαμηλότερο είναι το ιξώδες, τόσο μεγαλύτερη είναι η ικανότητα διάχυσής του. [3], [9] Το ιξώδες εξαρτάται από τη χημική φύση των

συστατικών των DESs, τη θερμοκρασία, την περιεκτικότητά τους σε νερό, τη μοριακή αναλογία των συστατικών των DESs, καθώς και της θερμοκρασίας. Καθώς η θερμοκρασία αυξάνεται, το ιξώδες μειώνεται. Το νερό μπορεί να είναι μέρος του DES και παίζει σημαντικό ρόλο στην αντιμετώπιση της δυσκολίας του υψηλού ιξώδους του DES. [3] Μπορεί να επισημανθεί ότι υπάρχουν πολλές διαφορές στη βιβλιογραφία ως προς το ιξώδες για το ίδιο DES πιθανότατα λόγω (i) πειραματικής μεθόδου, (ii) σύνθεσης DES και (iii) ακαθαρσιών όπως το νερό.

II. pH

Το pH είναι μια φυσική ιδιότητα σημαντική για ποικίλες εφαρμογές των DES, όπως στην κατάλυση, στις εκχυλίσεις, τις βιοχημικές αντιδράσεις ή την επεξεργασία μετάλλων κ.α. Όσον αφορά τις τιμές του pH, η όξινη ή η βασική ισχύς του μείγματος εξαρτάται από τη χημική φύση των συστατικών και ιδιαίτερα από το HBD. Έτσι, είναι δυνατό να βρεθούν βασικά, ουδέτερα ή όξινα DES.

Σύμφωνα με τους A. Mitar et al, προέκυψε γραμμική συσχέτιση μεταξύ των τιμών του pH και της θερμοκρασίας, χωρίς ωστόσο να παρουσιάζεται ισχυρή εξάρτηση του pH από τη θερμοκρασία. Αντιθέτως, οι δεσμοί υδρογόνου μεταξύ δότη δεσμού υδρογόνου (HBD) και δέκτη δεσμού υδρογόνου (HBA) φαίνεται να έχουν ισχυρή επίδραση στην οξύτητα των NADES. Οι NADES που παρασκευάστηκαν με οργανικά οξέα (σε ρόλο είτε αποδέκτη είτε δότη) και χλωριούχο χολίνη ή γλυκόζη είχαν εξαιρετικά υψηλή οξύτητα. [12] Οι Hayyan et al. (2012) μελέτησαν διάφορους τύπους DESs με κύριο συστατικό τη φρουκτόζη και τη χλωριούχο χολίνη σε διαφορετικές μοριακές αναλογίες. Τα αποτελέσματα έδειξαν ότι με την μείωση της περιεκτικότητας σε δότες δεσμών υδρογόνου, η τιμή του pH μειωνόταν. Ωστόσο, υψηλότερη περιεκτικότητα φρουκτόζης στα μείγματα οδηγεί σε υψηλότερη οξύτητα. [13] Αυξημένες τιμές pH με την αύξηση της περιεκτικότητας σε νερό ήταν ορατές σε ευτηκτικά μίγματα με άκρως χαμηλές τιμές pH, ενώ οι τιμές pH των ευτηκτικών μιγμάτων με pH στην ανώτερη περιοχή της οξύτητας μειώθηκαν με την αύξηση της περιεκτικότητας σε νερό. [12]

III. Πυκνότητα

Η υψηλή πυκνότητα των NADES έχει συνήθως αρνητικό αντίκτυπο στο χειρισμό ή την ανάμιξη σε χημικές διεργασίες. Η πυκνότητα είναι μια ιδιότητα που δείχνει μια προσθετική σχέση μεταξύ των συστατικών που σχηματίζουν, οπότε η τιμή της πυκνότητας ενός μίγματος βρίσκεται μεταξύ της πυκνότητας του νερού και της πυκνότητας του καθαρού NADES. Η προσθήκη νερού μειώνει την πυκνότητα του

NADES. Από την άλλη πλευρά, οι NADES αποτελούνται από «κοιλότητες» και κενές θέσεις, οπότε οι φυσικές τους ιδιότητες εξαρτώνται επίσης από τη διάταξη και τη μοριακή τους οργάνωση. Αν και είναι γνωστό ότι μια μακρύτερη ανθρακική αλυσίδα στους HBD μειώνει τις αλληλεπιδράσεις δεσμών υδρογόνου, γεγονός που μειώνει δραστικά την πυκνότητα, αναφέρεται βιβλιογραφικά από τους Mitar et al. ότι οι NaDES με κύριο συστατικό τη γλυκόζη με 6 άτομα άνθρακα παρουσιάζουν τις υψηλότερες πυκνότητες. Αυτό συμβαίνει εξαιτίας της πολύ υψηλής πυκνότητας της καθαρής D-γλυκόζης, που αποδίδεται σε ισχυρούς ενδομοριακούς δεσμούς υδρογόνου και στην κυκλική της δομή. Οι χαμηλότερες πυκνότητες εντοπίζονται σε NADES που παρασκευάζονται με χλωριούχο χολίνη. Πολυάριθμες μελέτες έχουν επιβεβαιώσει ότι οι NaDES που αποτελούνται από χλωριούχο χολίνη και σάκχαρα παρουσιάζουν χαμηλότερες τιμές πυκνότητας από αυτούς που αποτελούνται από οργανικό οξύ και γλυκόζη. Τα αποτελέσματα δείχνουν ότι η επιμήκυνση των αλκυλικών αλυσίδων οδηγεί σε μείωση της πυκνότητας [12]

IV. Πολικότητα

Η πολικότητα είναι μια βασική παράμετρος για έναν διαλύτη, που καθορίζει τη διαλυτοποιητική του ισχύ. [7] Η γνώση της πολικότητας των DES δίνει πληροφορίες όσον αφορά την κατανόηση σημαντικών ιδιοτήτων και αλληλεπιδράσεων των διαλυτών και βοηθά στην πρόβλεψη της απόδοσής τους σε πολυάριθμες χημικές διεργασίες, συμπεριλαμβανομένων των διαχωρισμών. Για τη μέτρηση των αλληλεπιδράσεων διαλυτοποίησης των DES έχουν χρησιμοποιηθεί διάφορες διαλυτοχρωμικές κλίμακες, συμπεριλαμβανομένης της κλίμακας χρωστικής βεταΐνης, των παραμέτρων Kamlet-Taft και της κλίμακας πολικότητας του ερυθρού του Νείλου (Nile red).

1.9. Εφαρμογές

Από περιβαλλοντική και οικονομική άποψη, οι NADES προσφέρουν πολλά εντυπωσιακά πλεονεκτήματα. Πρόσφατα, η επιστημονική κοινότητα έχει επικεντρωθεί σε αυτούς, επειδή παρουσιάζουν ένα ευρύ φάσμα πλεονεκτημάτων, συμπεριλαμβανομένης της αμελητέας πτητικότητας, της μη αναφλεξιμότητας, της ικανότητας διάλυσης ποικίλων ενώσεων, της χημικής και θερμικής σταθερότητας, του ρυθμιζόμενου ιξώδους, της παραμονής σε υγρή κατάσταση σε ευρύ φάσμα θερμοκρασιών και των φθηνών, εύκολων και γρήγορων διαδικασιών παρασκευής με υψηλή καθαρότητα και χωρίς παραγωγή αποβλήτων. [14] Όλες αυτές οι ιδιότητες τους καθιστούν ενδιαφέροντες για

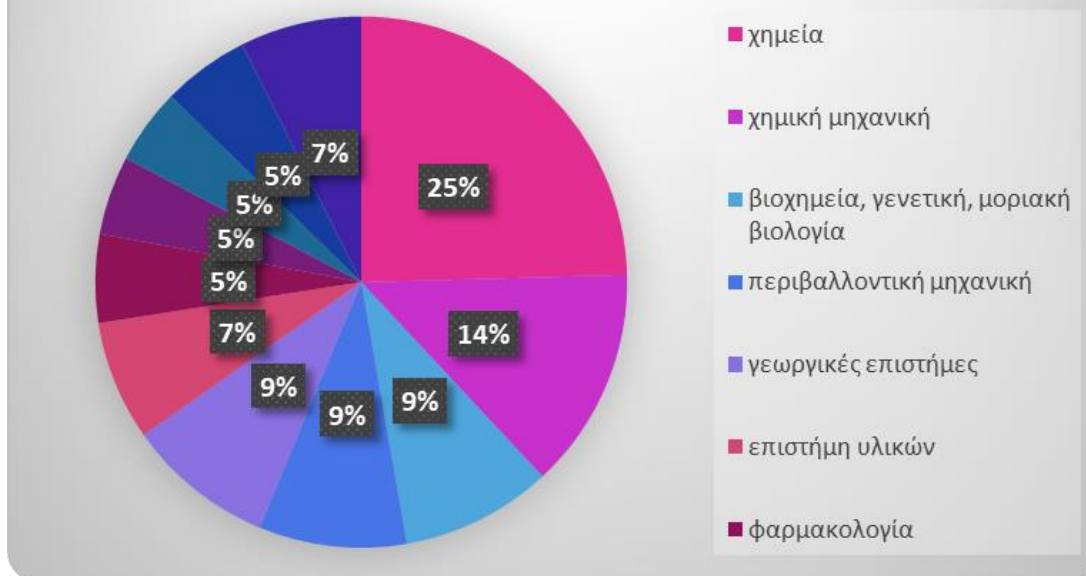
εφαρμογές σε τομείς που σχετίζονται με την υγεία, όπως φαρμακευτικά προϊόντα, τρόφιμα και καλλυντικά. Έχουν ήδη χρησιμοποιηθεί για τη διάλυση του DNA, ως μέσα για ενζυμικές αντιδράσεις και βιομετασχηματισμούς και εκχύλιση των φαινολικών, για την επεξεργασία βιομάζας και σταθεροποίηση των φυσικών χρωστικών ουσιών. [15] Διάφοροι παράγοντες, συμπεριλαμβανομένης της καθαρότητας και της περιεκτικότητας σε νερό των επιμέρους συστατικών HBA και HBD, καθώς και της αποθήκευσης και της ξήρανσης των παρασκευασμένων DES, θα πρέπει να εξετάζονται προσεκτικά πριν από τη χρήση τους σε οποιαδήποτε εφαρμογή. [8]Στα ακόλουθα σχήματα παρουσιάζονται οι τομείς εφαρμογής των DESs και των NaDESs βάσει του αριθμού δημοσιεύσεων στο scopus.



Εικόνα 8 Τομείς εφαρμογής των DESs (scopus, Ιούλιος 2023)

Γίνεται φανερό ότι οι βαθέως ευτηκτικοί διαλύτες έχουν εφαρμοστεί κυρίως στην χημεία, τη χημική μηχανική και την επιστήμη των υλικών. Οι φυσικά βαθέως ευτηκτικοί διαλύτες φαίνεται να εφαρμόζονται κατά το πλείστον στους ίδιους τομείς στην Εικόνα 9.

Τομείς εφαρμογής των NaDES



Εικόνα 9 Τομείς εφαρμογής των NaDESs (scopus, Ιούλιος 2023)

□ Διαλυτική Ικανότητα

Οι NADES ως διαλύτες μελετήθηκαν κυρίως σε τρία διακριτά πεδία: τη διάλυση του CO₂, των οξειδίων μετάλλων και των φαρμάκων. Η διάλυση οξειδίων μετάλλων σε NADES για το διαχωρισμό και την ανακύκλωση των μετάλλων μπορεί να αποτελέσει μια πράσινη διαδικασία στην ηλεκτροχημεία. Οι Abbot et al. μελέτησαν πρώτοι τη διαλυτότητα των οξειδίων μετάλλων σε NADES. Η διαλυτοποίηση των μετάλλων και των οξειδίων μετάλλων πραγματοποιείται μέσω της συμπλοκοποίησής τους με τα μόρια NADES- επομένως, η δομή των εφαρμοζόμενων συστατικών έχει σημαντική επίδραση στη διαλυτότητα- για παράδειγμα, τα οξείδια μετάλλων με περισσότερο ομοιοπολικό χαρακτήρα (π.χ. TiO₂) είναι ελάχιστα διαλυτά. Η αύξηση της θερμοκρασίας αυξάνει επίσης τη διαλυτική ικανότητα των NADES. Κβαντοχημικές προσομοιώσεις έδειξαν ότι το δίκτυο δεσμών υδρογόνου σχηματίζει ένα ανοικτό σύμπλεγμα και η διαλυτοποίηση συνοδεύεται από μεταφορά πρωτονίων. [16]Ορισμένες μελέτες έχουν αναφέρει την ισχυρή ικανότητά τους να διαλύουν CO₂ καθιστώντας τα πολύ ελκυστικά ως συστήματα για τον καθαρισμό αερίων, την κατάλυση και τη χημική δέσμευση του CO₂. [17]

□ Επίδραση σε ενζυμικές αντιδράσεις

Οι NADES δεν παρέχουν μόνο πράσινα υποστρώματα για ενζυμικές αντιδράσεις, αλλά τροποποιούν επίσης τις κινητικές παραμέτρους και τις αποδόσεις των αντιδράσεων

σε σύγκριση με τα συμβατικά υποστρώματα. Τα ισχυρά HBDs, όπως η ουρία, αναμενόταν εκ των προτέρων να μετουσιώνουν τις πρωτεΐνες, αλλά τα ένζυμα παρέμεναν σταθερά στο ευτηκτικό μείγμα σε προηγούμενες αναφορές. Η μελέτη των Monhemi et al. έδειξε ότι το διαμοριακό δίκτυο δεσμών υδρογόνου μειώνει τη μετουσιωτική επίδραση των επιμέρους συστατικών των NADES, εμποδίζοντας τα συστατικά των NADES από το να διαχυθούν στην πρωτεϊνική αλυσίδα και να διαταράξουν τη δευτεροταγή δομή της. Οι αναφορές δείχνουν ότι οι NADES μπορούν να επηρεάσουν και τη μετατροπή και την κινητική των ενζυμικών αντιδράσεων. Η θερμοδυναμική σταθερότητα των υποστρωμάτων και των προϊόντων μεταβάλλεται από τη διαλυτοποίηση, ενώ το ιξώδες επηρεάζει τη μεταφορά μάζας όλων των αντιδρώντων (υπόστρωμα, προϊόν, καταλύτης). Η αλληλεπίδραση ενζύμου-NADES θα μπορούσε να οδηγήσει σε σταθεροποίηση ή μετουσίωση του ενζύμου, αλλά επίσης, σε αλλαγές στο ενεργό κέντρο και στη δευτερογενή ή τριτογενή δομή του ενζύμου. Τα φαινόμενα αυτά είναι το αποτέλεσμα της αλληλεπίδρασης των δεσμών υδρογόνου μεταξύ των συστατικών των NADES και/ή των συστατικών της ενζυμικής αντίδρασης. [16]

□ Διαχωρισμός γλυκερόλης από το βιοντίζελ

Μια άλλη ενδιαφέρουσα εφαρμογή αυτών των μειγμάτων είναι η εκχύλιση της γλυκερόλης από βιοντίζελ. Λόγω της υψηλής πολικότητάς τους, οι DES έχουν επίσης χρησιμοποιηθεί για τον διαχωρισμό της υπολειμματικής γλυκερόλης από το ακατέργαστο βιοντίζελ. Η γλυκερόλη απελευθερώνεται ως παράπλευρο προϊόν. Σε αντίθεση με το βιοντίζελ, η γλυκερόλη είναι εξαιρετικά πολική. [11] Η γλυκερόλη, το κύριο παραπροϊόν της βιομηχανίας βιοντίζελ, μπορεί να ανακτηθεί με διάφορες μεθόδους, όπως υγρή και ξηρή πλύση, προσρόφηση σε silica gel ή με προσθήκη ασβέστη και φωσφορικού οξέος. Ωστόσο, οι τεχνικές αυτές δεν μπορούν να εφαρμοστούν σε βιομηχανική κλίμακα λόγω του κόστους τους και των πολυάριθμων επιπλοκών στην εφαρμογή τους. Έτσι, η νέα στρατηγική συνίσταται στη μεταφορά της γλυκερόλης από το ακατέργαστο μείγμα βιοντίζελ προς μια μη αναμίξιμη φάση με βάση το DES.

Πραγματοποιήθηκαν διάφορες μελέτες για τη βελτίωση της εκχύλισης της γλυκερόλης από το βιοντίζελ: (i) προσθήκη καθαρών αλάτων απευθείας στο ακατέργαστο βιοντίζελ προκειμένου να δημιουργηθεί ένα DES με τη γλυκερόλη (ii) προσθήκη DES στο ακατέργαστο βιοντίζελ σε διαφορετική μοριακή αναλογία (στις μελέτες αυτές δοκιμάστηκαν διάφορα είδη κατιονικών αλάτων, αμμωνίου ή φωσφονίου, και HBD) .

Από τις δύο στρατηγικές, η δεύτερη ήταν η πιο αποτελεσματική για την εκχύλιση γλυκερόλης με το σχηματισμό ενός DES με μοριακή αναλογία (σε περιεκτικότητα HBD) χαμηλότερη από εκείνη στο ευτηκτικό σημείο. [17]

□ Ως διαλύτες εκχύλισης

Λόγω των πλεονεκτημάτων τους και ανάλογα με τις φυσικοχημικές τους ιδιότητες, οι NaDES έχουν χρησιμοποιηθεί εκτενώς για την εκχύλιση μιας μεγάλης ποικιλίας δευτερογενών μεταβολιτών από φυσικές πηγές, όπως φαινολικές ενώσεις, αλκαλοειδή, σαπωνίνες, ανθρακινόνες, αιθέρια έλαια, τερπενοειδή, πρωτεΐνες, υδατάνθρακες, πολυακόρεστα λιπαρά οξέα και φωτοσυνθετικές χρωστικές. Ορισμένες πρόσφατες ανασκοπήσεις δείχνουν το αυξανόμενο ενδιαφέρον για την ανάπτυξη και την εφαρμογή καινοτόμων τεχνικών εκχύλισης για την εκχύλιση βιοδραστικών ενώσεων από φυσικά προϊόντα με τη χρήση ως πράσινων, φιλικών προς το περιβάλλον διαλυτών των DESs και NaDESs.[18], [19] [20], [21]Οι ισχυροί δεσμοί υδρογόνου μεταξύ των συστατικών των NaDES και των εκχυλισμένων ενώσεων αυξάνουν την απόδοση της διεργασίας και αυτή μπορεί να γίνει ακόμη υψηλότερη από εκείνη με τους παραδοσιακούς οργανικούς διαλύτες. Επιπλέον, λόγω των διαμοριακών αλληλεπιδράσεων, ο NaDES που χρησιμοποιείται ως διαλύτης εκχύλισης λειτουργεί ως σταθεροποιητικός παράγοντας έναντι της οξειδωτικής αποικοδόμησης και ως μέσο αποθήκευσης των επιθυμητών αλλά και ευαίσθητων βιοδραστικών μορίων που εκχυλίζονται. [14]

□ Ηλεκτροχημεία σε DESs

Οι πρώτες ερευνητικές μελέτες για τα ιοντικά ρευστά ξεκίνησαν με σκοπό την ηλεκτροχημική εφαρμογή, δηλαδή τις πρωτοποριακές εργασίες του Humphrey Davy για την ηλεκτροαπόθεση απλών λιωμένων αλάτων. Λόγω των μοναδικών ιδιοτήτων τους, τα ILs βρήκαν ευρύ φάσμα εφαρμογών σε διάφορες ηλεκτροχημικές διατάξεις. Παρόμοια με τα ILs, τα DESs χρησιμοποιήθηκαν επίσης στην ηλεκτροχημεία ως ηλεκτρολύτες για την ηλεκτροαπόθεση μετάλλων, ως διαλύτες για ηλεκτροχημικές αντιδράσεις και για ηλεκτρολυτική διάλυση (διάλυση μετάλλων). [11]

Κεφάλαιο 2 – Ιδιότητες Βαθέως Ευτηκτικών Διαλυτών

Μια από τις σημαντικότερες ιδιότητες των DESs και NaDESs είναι η εφαρμογή τους ως διαλύτες σχεδιασμού (designer solvents), δηλαδή, συστήματα των οποίων οι ιδιότητες μπορούν να προσαρμοστούν/ρυθμιστούν ανάλογα με την εφαρμογή. Οι NaDESs μπορούν να θεωρηθούν διαλύτες σχεδιασμού λόγω των πολυάριθμων δομικών παραλλαγών τους και της δυνατότητας προσαρμογής των φυσικοχημικών ιδιοτήτων τους ώστε να είναι κατάλληλοι για χρήση σε διάφορες διεργασίες. [12] Στους DESs, το δίκτυο δεσμών υδρογόνου μεταξύ των συστατικών τους, καθορίζει σε μεγάλο βαθμό τη συμπεριφορά ενός συγκεκριμένου μείγματος. Επομένως, οι επιθυμητές ιδιότητες μπορούν να επιτευχθούν με την αλλαγή των συστατικών και της μοριακής αναλογίας τους. Επί του παρόντος, η σχέση μεταξύ της σύνθεσης και των ιδιοτήτων των NADES δεν έχει προσδιοριστεί επαρκώς. [16] Γι' αυτό πολλές επιστημονικές έρευνες τείνουν προς την ανάπτυξη συσχέτισης ιδιοτήτων-δομής των βαθέως ευτηκτικών διαλυτών.

Οι ιδιότητες των NaDESs όπως το ιξώδες, η πυκνότητα και η πολικότητα διέπονται από τις διαμοριακές αλληλεπιδράσεις και τη χημική φύση των συστατικών. Οι δεσμοί υδρογόνου οδηγούν σε υγρά υψηλής δομής στα οποία τα μόρια επηρεάζονται από ισχυρές αλληλεπιδράσεις με τις κοιλότητες των δομών και κατά συνέπεια αυξάνεται η πυκνότητα, το ιξώδες και η πολικότητα τους. Οι φυσικοχημικές ιδιότητες των NADES μπορούν να τροποποιηθούν με την προσθήκη νερού ή με την αύξηση της θερμοκρασίας, μειώνοντας κατά συνέπεια το ιξώδες και την πυκνότητα του διαλύτη. Η αύξηση της θερμοκρασίας έχει ως αποτέλεσμα υψηλότερη κινητική ενέργεια και κατά συνέπεια μείωση της πυκνότητας, λόγω αυξήσεων της μοριακής κίνησης και του μοριακού όγκου του διαλύματος. [9]

Φυσικοχημικές ιδιότητες των DESs

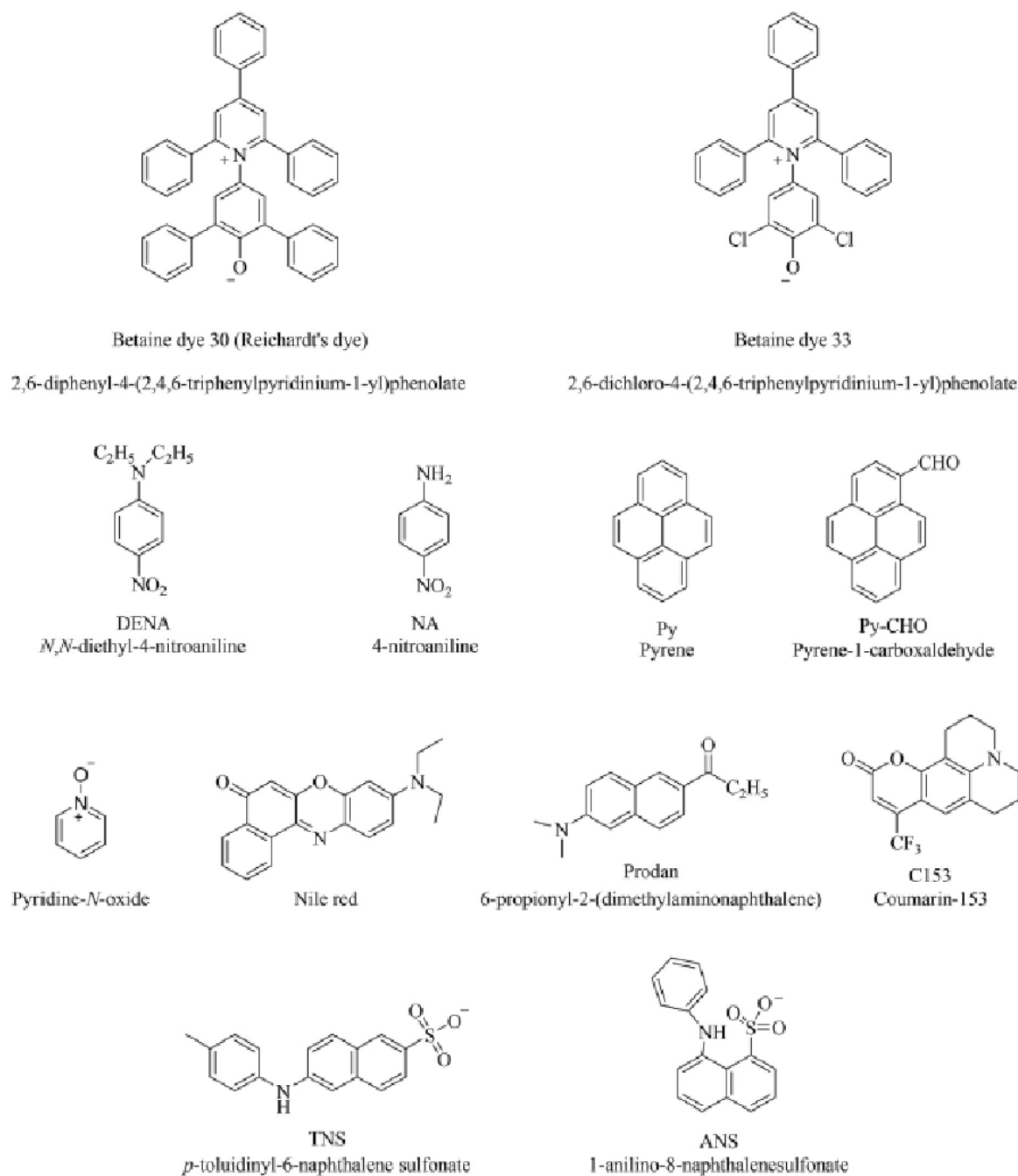
2.1 Πολικότητα

Η πολικότητα του διαλύτη μπορεί να χαρακτηριστεί χρησιμοποιώντας ημιεμπειρικές σχέσεις γραμμικής ελεύθερης ενέργειας κι έχει αξιολογηθεί μέσω της φασματοσκοπικής απόκρισης των διαλυτοχρωμικών ανιχνευτών απορρόφησης και φθορισμού. Στην ακόλουθη εικόνα, Εικόνα 9 παρουσιάζονται διάφοροι ανιχνευτές απορρόφησης και φθορισμού που έχουν χρησιμοποιηθεί. Οι διαλυτοχρωμικοί ανιχνευτές απορρόφησης παρέχουν ένα μέτρο της πολικότητας μέσω της μετατόπισης του φάσματος απορρόφησης UV-vis όταν το μόριο του ανιχνευτή αλληλεπιδρά με τον διαλύτη που μας ενδιαφέρει. Η πολικότητα μετράται μέσω των μεγίστων εκπομπής φθορισμού στην περίπτωση ανιχνευτών που βασίζονται στον φθορισμό. Οι μέθοδοι που βασίζονται στην απορρόφηση περιλαμβάνουν την κλίμακα χρωστικής βεταΐνης, τις παραμέτρους Kamlet-Taft και την κλίμακα πολικότητας του Nile red και έχουν χρησιμοποιηθεί εκτενώς για τη μελέτη της επίδρασης των δομικών τροποποιήσεων DES στη συνολική πολικότητα του διαλύτη. Μικρότερος αριθμός μελετών έχει χρησιμοποιήσει ανιχνευτές με βάση τον φθορισμό για τη μέτρηση της πολικότητας. [8]

Η πολικότητα των NaDES υπολογίζεται χρησιμοποιώντας τον δείκτη Ερυθρό του Νείλου (διάλυμα Nile red σε απόλυτη αιθανόλη: 0,1 mM) ως διαλυτοχρωμικό ανιχνευτή. Το Nile Red είναι θετικά διαλυτοχρωμικός ανιχνευτής, επομένως, όταν διαλύεται σε όλο και πιο πολικά μέσα, το μήκος κύματος του μεγίστου της ορατής απορρόφησης του (max) μετακινείται σε μεγαλύτερα μήκη κύματος (χαμηλότερες ενέργειες). Στην πραγματικότητα, μεταξύ των θετικά διαλυτοχρωμικών χρωστικών, το Nile Red εμφανίζει μία από τις μεγαλύτερες γνωστές βαθυχρωμικές μετατοπίσεις. Οι υψηλές τιμές E_{NR} (μετρούμενες με τον ανιχνευτή Nile red) αντιστοιχούν σε χαμηλότερη πολικότητα των ενώσεων και οι χαμηλές τιμές E_{NR} απεικονίζουν την υψηλότερη πολικότητα των ενώσεων στην κλίμακα πολικότητας Nile red. Φυσικοχημικές ιδιότητες, όπως η φωτοχημική σταθερότητα, η υψηλή διαλυτότητα σε ένα ευρύ φάσμα διαλυτών και η χαμηλή βασικότητα, καθιστούν το δείκτη Nile Red κατάλληλο ανιχνευτή για τη μέτρηση της πολικότητας των DESs. [22] [8]

Οι Dai et al. έχουν μελετήσει διεξοδικά την παρασκευή και τις κατάλληλες σχέσεις περισσότερων από εκατό NaDES. Το ερυθρό του Νείλου χρησιμοποιήθηκε για τη μέτρηση της πολικότητας αυτών των NaDESs, όπου οι ενώσεις που διαθέτουν HBDs οργανικών οξέων βρέθηκαν να είναι πιο πολικές. Για παράδειγμα, η τιμή E_{NR} για το μηλικό οξύ: $[Ch^+][Cl^-]$: νερό (1:1:2) ήταν 44,81 kcal mol⁻¹. Η πολικότητα των NaDES με κύριο συστατικό

καθαρά σάκχαρα με αμινοξέα ($48,05 - 48,3 \text{ kcal mol}^{-1}$) ήταν παρόμοια με εκείνη του νερού ($48,21 \text{ kcal mol}^{-1}$). Οι NaDES με κύριο συστατικό τη ζάχαρη και τις πολυαλκοόλες βρέθηκαν λιγότερο πολικοί, με πολικότητα παρόμοια με εκείνη της μεθανόλης ($51,89 \text{ kcal mol}^{-1}$). [8]



Εικόνα 10 Χημικές δομές διαφόρων ανιχνευτών που χρησιμοποιούνται για τη μέτρηση της πολικότητας και των αλληλεπιδράσεων διαλύματος-διαλύτη των DES. [8]

2.2 pH

Το pH, ή κλίμακα μέτρησης της οξύτητας ενός διαλύματος, είναι μια άλλη σημαντική ιδιότητα που πρέπει να λαμβάνεται υπόψη κατά τον σχηματισμό των DES. Ένας τρόπος με τον οποίο τα DES ορίζονται ευρέως είναι ως συστήματα που σχηματίζονται από ένα μείγμα Lewis ή Brønsted οξέων και βάσεων, γεγονός που καθιστά το pH των DES μια σημαντική παράμετρο. Διαπιστώνεται ότι το pH ποικίλλει ανάλογα με τη σχετική οξύτητα των ανιονικών και κατιονικών ειδών που αναμειγνύονται. Η οξύτητα ενός μείγματος δεν είναι σημαντική μόνο για τον καθορισμό των άλλων χαρακτηριστικών ενός συστήματος, αλλά είναι επίσης ζωτικής σημασίας για μελλοντικές βιομηχανικές εφαρμογές. Για παράδειγμα, το pH επηρεάζει την επιλογή του τύπου του υλικού των σωληνώσεων σε μια βιομηχανική διεργασία λόγω ανησυχιών σχετικά με την κινητική των χημικών αντιδράσεων, τη διάβρωση κ.λπ.

Για παράδειγμα, οι Hayyan et al. συμπεριέλαβαν μια μελέτη του pH σε μια σειρά δοκιμών των μιγμάτων DES του ChCl με D-γλυκόζη σε διαφορετικές μοριακές συνθέσεις. Αφού είδαν ότι το pH ήταν κοντά στην τιμή 7 από τους 25 έως τους 45 °C, υποδεικνύοντας ένα ουδέτερο μείγμα, και ότι δεν υπήρχε εξάρτηση από τη θερμοκρασία, κατέληξαν στο συμπέρασμα ότι το μείγμα αυτό θα μπορούσε να χρησιμοποιηθεί σε βιομηχανικές εφαρμογές. Ωστόσο, καθώς η θερμοκρασία αυξανόταν από τους 25 στους 85 °C, παρατηρήθηκε μια ελαφρά γραμμική εξάρτηση του pH με την αύξηση της θερμοκρασίας που παρατηρήθηκε. Μια παρόμοια μελέτη που διεξήχθη από τους Skulcova et al. εξέτασε αυτή τη συμπεριφορά και παρατήρησε ένα παρόμοιο μοτίβο που παρουσιάζει γραμμική μείωση του pH με την αύξηση της θερμοκρασίας. Η σχέση αυτή ίσχυε για διαφορετικά μείγματα DES, αν και διαπιστώθηκε ότι υπάρχει σημαντική διαφορά στις τιμές του pH ανάλογα με το HBD που χρησιμοποιείται. Ακόμη μια άλλη μελέτη συνέκρινε την αποτελεσματικότητα της εκχύλισης πρωτεϊνών από δυαδικά και τριμερή DES με μεταβαλλόμενες τιμές pH από 4 έως 10, και διαπιστώθηκε ότι το pH είχε μικρή, αν και μετρήσιμη επίδραση στην αποτελεσματικότητα της εκχύλισης των πρωτεϊνών. [23]

Βιολογική συμπεριφορά βαθέως ευτηκτικών διαλυτών

Σε μια τυπική χημική διεργασία, οι διαλύτες χρησιμοποιούνται ευρέως για τη διαλυτοποίηση των αντιδρώντων, την επίδραση στη χημική δραστηριότητα. Οι περισσότεροι συμβατικοί οργανικοί διαλύτες, παρά τον μεγάλο αριθμό πλεονεκτημάτων τους, είναι γενικά πτητικοί, εύφλεκτοι, εκρηκτικοί και τοξικοί για τον άνθρωπο, τα ζώα, ακόμη και τα φυτά. Δεν είναι μόνο επικίνδυνοι για το περιβάλλον, αλλά παρουσιάζουν επίσης οξεία και χρόνια τοξικότητα, καρκινογένεση, οικολογική τοξικότητα και μη

βιοαποικοδομησιμότητα. Για τη βελτίωση της προστασίας της ανθρώπινης υγείας και του περιβάλλοντος από τους κινδύνους που συνδέονται με τη χρήση επικίνδυνων οργανικών πτητικών διαλυτών, έχουν καταβληθεί τεράστιες προσπάθειες για την ανάπτυξη εναλλακτικών πράσινων μέσων αντίδρασης. [3] Οι βαθέως ευτηκτικοί διαλύτες συνιστούν μια νέα κατηγορία διαλυτών που προσφέρουν μια <<πράσινη>> εναλλακτική προς τους οργανικούς διαλύτες και στα ιοντικά υγρά, καθώς είναι πιο <<φιλικό προς το περιβάλλον>>.

Βιοαποικοδομησιμότητα

Η βιοαποικοδομησιμότητα είναι μια μέθοδος ανάλυσης για τον προσδιορισμό και την πρόβλεψη του τρόπου με τον οποίο ένα μόριο (π.χ. IL) αλληλεπιδρά με το περιβάλλον. [24] Αναφέρεται στη διάσπαση ή μετατροπή μιας ένωσης που καταλύεται από μικροοργανισμούς ή/και ένζυμα και έχει ως αποτέλεσμα την απώλεια βιολογικής δραστηριότητας. Είναι μία σημαντική παράμετρος για το σχεδιασμό πιο ασφαλών διαλυτών. Οι Anastas και Warner υπογράμμισαν τη σημασία των χημικών μελετών βιοαποικοδόμησης, επιλέγοντάς την ως τη 10η αρχή της Πράσινης Χημείας. [24], [25]

Η βιοαποικοδομησιμότητα των DES ελέγχεται συμβατικά με τη δοκιμή κλειστής φιάλης, σύμφωνα με τις οδηγίες του Οργανισμού Οικονομικής Συνεργασίας και Ανάπτυξης (Organisation of Economic co-Operation and Development, OECD). Η δοκιμή αυτή συνίσταται στη διάλυση της ένωσης ενδιαφέροντος σε αλατούχο διάλυμα και στη συνέχεια στην προσθήκη της σε φιάλη που περιέχει εμβόλιο (δηλαδή πηγή μικροοργανισμών), το οποίο είναι δείγμα νερού που μπορεί να ληφθεί, για παράδειγμα, από μονάδα επεξεργασίας λυμάτων και να αραιωθεί με αποσταγμένο νερό. Μετά το κλείσιμο της φιάλης, το διαλυμένο O₂ μετράται ανά διαστήματα για να προσδιοριστεί η ποσότητα του O₂ που καταναλώνεται από τους οργανισμούς κατά τη διαδικασία μεταβολισμού της οργανικής ύλης, η οποία αναφέρεται ως βιοχημική απαίτηση οξυγόνου (BOD).

Αυτή η τιμή συγκρίνεται με την τιμή που λαμβάνεται από ένα τυφλό μίγμα (δηλαδή δεν έχει το εξεταζόμενο χημικό) και εφαρμόζεται για τον υπολογισμό του ποσοστού της θεωρητικής ζήτησης οξυγόνου (ThOD). Εάν το %ThOD φθάσει το 60% εντός 28 ημερών από την έναρξη του πειράματος, η εξεταζόμενη ένωση μπορεί να θεωρηθεί ως "άμεσα βιοαποικοδομήσιμη" (OECD, 1992). [25]

Το πεδίο έρευνας της βιοαποικοδόμησης κατηγοριοποιείται ως εξής: (1) Πρωταρχική βιοαποικοδόμηση - η αποδόμηση ενός συγκεκριμένου δομικού τμήματος, (2) Εγγενής βιοαποικοδόμηση - αν μία ένωση βιοαποικοδομείται περίπου στο 20%, γίνεται η θεώρηση για την ικανότητα περαιτέρω βιοαποικοδόμησης, (3) Άμεση βιοαποικοδόμηση - επίτευξη

συγκεκριμένου ποσοστού βιοαποικοδόμησης μέσα σε καθορισμένο χρονικό πλαίσιο, (4) Πλήρης βιοαποικοδόμηση – η ένωση διασπάται πλήρως, (5) Μεταλλοποίηση (Mineralisation) - αποσύνθεση μίας ένωσης σε μόρια χρήσιμα για τα φυτά. [24]

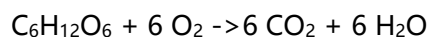
Η βιοαποικοδομησιμότητα των DES μελετήθηκε για πρώτη φορά από τους Radosevic et al.(2015). Χρησιμοποιήθηκε η μέθοδος κλειστού δοχείου σύμφωνα με την κατευθυντήρια γραμμή OECD 301 D για τη δοκιμή της αερόβιας βιοαποικοδομησιμότητας τριών DESs που αποτελούνταν από χλωριούχο χολίνη (ChCl) ως HBA και γλυκόζη, γλυκερόλη και οξαλικό οξύ ως HBD. Τα αποτελέσματα αποκάλυψαν ότι όλα αυτά τα DES μπορούν να θεωρηθούν ως "άμεσα βιοαποικοδομήσιμα" με επίπεδα βιοαποικοδομησιμότητας που κυμαίνονται από 68% έως 96% μετά από 28 ημέρες, ακολουθώντας τη σειρά ChCl:γλυκερόλη>ChCl:γλυκόζη>ChCl:οξαλικό οξύ. Τα υψηλά επίπεδα αποικοδόμησης αποδόθηκαν στο γεγονός ότι τα συστατικά των αξιολογούμενων DES χαρακτηρίστηκαν τα ίδια ως "άμεσα βιοαποικοδομήσιμα" σύμφωνα με το MSDSs (material safety data sheets). [25]

Η βιοαποικοδομησιμότητα είναι η ιδιότητα μιας ουσίας να διασπαστεί σε απλούστερες όταν εκτίθεται σε μικροοργανισμούς. Οι μικροοργανισμοί τρέφονται από την οργανική ύλη και πολλαπλασιάζονται, έχοντας ως αποτέλεσμα τη μετατροπή της οργανικής ύλης σε απλά ανόργανα μόρια, όπως νερό (H_2O), διοξείδιο του άνθρακα (CO_2) και μεθάνιο (CH_4). Γενικότερα, η παρουσία επαρκούς συγκέντρωσης διαλυμένου οξυγόνου είναι ζωτικής σημασίας για τη διατήρηση της υδρόβιας ζωής και της αισθητικής ποιότητας των υδάτων. Ο προσδιορισμός του τρόπου με τον οποίο η οργανική ύλη επηρεάζει τη συγκέντρωση του διαλυμένου οξυγόνου (DO) σε ένα ρέμα ή μια λίμνη είναι αναπόσπαστο μέρος της διαχείρισης της ποιότητας των υδάτων. Η αποσύνθεση της οργανικής ύλης στο νερό μετράται ως βιοχημική ή χημική ζήτηση οξυγόνου. Η ζήτηση οξυγόνου είναι ένα μέτρο της ποσότητας των οξειδώσιμων ουσιών σε ένα δείγμα νερού που μπορούν να μειώσουν τις συγκεντρώσεις DO. Η βιοχημική ζήτηση οξυγόνου αντιπροσωπεύει την ποσότητα οξυγόνου που καταναλώνεται από βακτήρια και άλλους μικροοργανισμούς κατά τη διάσπαση της οργανικής ύλης υπό αερόβιες συνθήκες σε συγκεκριμένη θερμοκρασία. Η μεταβολή της συγκέντρωσης DO μετράται κατά τη διάρκεια μιας δεδομένης χρονικής περιόδου σε δείγματα νερού σε μια καθορισμένη θερμοκρασία.

Μέθοδος BOD₅ – Μέθοδος κλειστού δοχείου (CBT)

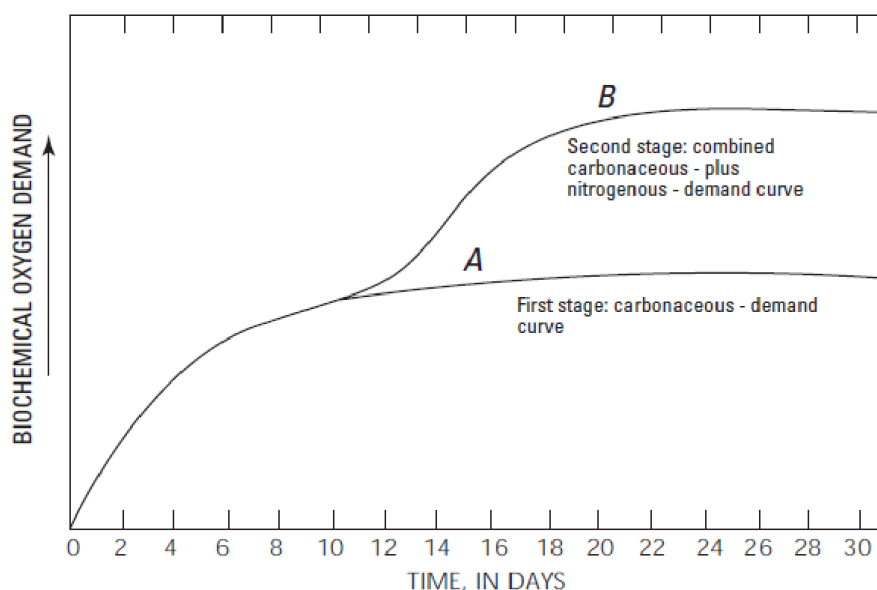
Στην παρούσα εργασία έγινε χρήση της μεθόδου προσδιορισμού BOD₅ κλειστού δοχείου. Είναι μία μόνο από τις μεθόδους που χρησιμοποιείται για τον προσδιορισμό της βιοαποικοδομησιμότητας μίας ουσίας. Το διάλυμα της εξεταζόμενης ουσίας σε ανόργανο μέσο, συνήθως σε συγκέντρωση 2-5 mg/l, εμβολιάζεται με σχετικά μικρό αριθμό μικροοργανισμών από μικτό πληθυσμό και διατηρείται σε πλήρως γεμάτες, κλειστές

φιάλες στο σκοτάδι σε σταθερή θερμοκρασία. Η τυπική περίοδος δοκιμής οξείδωσης (ή επώασης) για το BOD είναι 5 ημέρες στους 20 βαθμούς Κελσίου (°C). Η τιμή 5 ημερών, ωστόσο, αντιπροσωπεύει μόνο ένα μέρος της συνολικής βιοχημικής ζήτησης οξυγόνου. Είκοσι ημέρες θεωρούνται, κατά σύμβαση, επαρκής χρόνος για την πλήρη βιοχημική οξείδωση της οργανικής ύλης σε ένα δείγμα νερού, ωστόσο μια δοκιμή 20 ημερών δεν είναι συχνά πρακτική λόγω μεγάλης χρονικής αναμονής. [26] Οι εξισώσεις που περιγράφουν την οξείδωση είναι οι ακόλουθες :



Υπάρχουν δύο στάδια αποικοδόμησης στη μέθοδο μέτρησης του BOD: ένα στάδιο για τη διάσπαση του άνθρακα και για τη διάσπαση του αζώτου (Εικόνα 10).

1. Το πρώτο στάδιο, αντιπροσωπεύει το τμήμα της ζήτησης οξυγόνου που εμπλέκεται στη μετατροπή του οργανικού άνθρακα σε διοξείδιο του άνθρακα.
2. Το δεύτερο στάδιο, αντιπροσωπεύει την οξείδωση των μορφών του αζώτου, της αμμωνίας και των νιτρικών σε νιτρικά ιόντα (νιτροποίηση). Η αζωτούχος ζήτηση οξυγόνου αρχίζει γενικά μετά από περίπου 6 ημέρες. Για ορισμένα λύματα, ιδίως για απορρίψεις από εγκαταστάσεις επεξεργασίας λυμάτων που χρησιμοποιούν βιολογικές διεργασίες επεξεργασίας, η νιτροποίηση μπορεί να συμβεί σε λιγότερο από 5 ημέρες, εάν υπάρχουν αμμωνία, νιτρώδη και νιτροποιητικά βακτήρια. Στην περίπτωση αυτή, μια χημική ένωση που εμποδίζει τη νιτροποίηση πρέπει να προστεθεί στο δείγμα, εάν η πρόθεση είναι να μετρηθεί μόνο η ανθρακούχα ζήτηση. Τα αποτελέσματα αναφέρονται ως ανθρακούχο BOD (CBOD), ή ως CBOD₅ όταν χρησιμοποιείται αναστολέας νιτροποίησης. [26]



Εικόνα 11 Γραφική απεικόνιση των δύο σταδίων αποικοδόμησης, του άνθρακα και του αζώτου

Αναφέρονται επεξηγηματικά οι όροι που θα χρησιμοποιηθούν στο παρόν κεφάλαιο :

BOD₅ (Βιοχημικά απαιτούμενο οξυγόνο) : η ποσότητα του οξυγόνου που απαιτείται (καταναλώνεται) από τους μικροοργανισμούς για την οξείδωση του οργανικού άνθρακα και του αζώτου(νιτροποίηση) της υπό εξέταση ένωσης σε διάστημα πέντε ημερών

UBOD: η συνολική ποσότητα του οξυγόνου που απαιτείται (καταναλώνεται) από τους μικροοργανισμούς για την τελική αποικοδόμηση της οργανικής ένωσης που αναφέρεται στην οξείδωση και του οργανικού άνθρακα και του αζώτου (νιτροποίηση).

CBOD₅ (Βιοχημικά απαιτούμενο οξυγόνο στο στάδιο του άνθρακα) : η ποσότητα του οξυγόνου που απαιτείται (καταναλώνεται) από τους μικροοργανισμούς για την οξείδωση μόνο του οργανικού άνθρακα της υπό εξέταση ένωσης σε διάστημα πέντε ημερών.

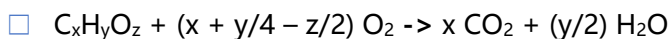
UCBOD: η συνολική ποσότητα του οξυγόνου που απαιτείται (καταναλώνεται) από τους μικροοργανισμούς για την τελική αποικοδόμηση της οργανικής ένωσης που αναφέρεται μόνο στην οξείδωση του οργανικού άνθρακα.

Το UCBOD συμπίπτει με τη θεωρητική απαίτηση οξυγόνου (ThOD) για την πλήρη μετατροπή του οργανικού άνθρακα σε διοξείδιο του άνθρακα, ενώ το UBOD αντικατοπτρίζει το ThOD για την πλήρη μετατροπή του οργανικού άνθρακα σε διοξείδιο του άνθρακα και την πλήρη νιτροποίηση των μορφών του αζώτου (άζωτο, αμμωνιακά και νιτρώδη) σε νιτρικά άλατα.

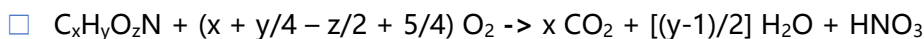
Για τον προσδιορισμό του ποσοστού της βιοαποικοδομησιμότητας, υπολογίζεται το θεωρητικά απαιτούμενο οξυγόνο (ThOD), μέσω της στοιχειομετρίας της αντίδρασης οξείδωσης την οργανικής ουσίας, και στη συνέχεια υπολογίζεται ο λόγος BOD₅/ThOD. Όσο πιο κοντά είναι οι δύο τιμές, τόσο πιο βιοαποικοδομήσιμη θα είναι η υπό εξέταση ουσία. Συγκεκριμένα, οι άμεσα βιοαποικοδομήσιμοι DESs με τη μέθοδο κλειστού δοχείου (Closed Bottle Test) είναι αυτοί με ποσοστό τουλάχιστον 60% που εκφράζει την απομάκρυνση της θεωρητικής ζήτησης οξυγόνου (ThOD) σε περίοδο 28 ημερών της δοκιμής. [27]

Η τιμή BOD₅ έχει χρησιμοποιηθεί και αναφερθεί για πολλές εφαρμογές, συνηθέστερα για να δείξει τις επιπτώσεις των λυμάτων και άλλων οργανικών αποβλήτων στο διαλυμένο οξυγόνο στα επιφανειακά ύδατα. [26]

Οι αντιδράσεις που διέπουν τη διαδικασία της βιοαποικοδομησιμότητας για απλές οργανικές ενώσεις είναι:



Ενώ για αζωτούχες οργανικές ενώσεις είναι:



Αρχή της μεθόδου

Γίνεται πλήρωση σε αεροστεγές δοχείο μεγέθους ~300 mL με αραιωμένο κι εμβολιασμένο με μικροοργανισμούς δείγμα έως υπερχείλισης του δοχείου κι επώασής του σε σταθερή θερμοκρασία (20°C) για 5 μέρες. Το BOD₅ προκύπτει βάσει της παρακάτω εξίσωσης.

$$\diamond \text{BOD}_5 = [([\text{DO}]_{\text{αρχ}} - [\text{DO}]_{\text{τελ}}) - ([\text{DO}]_{\text{Tm,αρχ}} - [\text{DO}]_{\text{Tm,τελ}})] / P$$

Όπου :

[DO]_{αρχ} : το αρχικά διαλυμένο οξυγόνο

[DO]_{τελ} : το τελικά διαλυμένο οξυγόνο (ύστερα από 5 μέρες).

[DO]_{Tm, αρχ} : το αρχικά διαλυμένο οξυγόνο στη φιάλη του τυφλού δείγματος με τους μικροοργανισμούς.

[DO]_{Tm, τελ} : το τελικά διαλυμένο οξυγόνο στη φιάλη του τυφλού δείγματος με τους μικροοργανισμούς.

P: Η αραιώση του δείγματος όπως προκύπτει από τους υπολογισμούς αναμενόμενης τιμής BOD για κάθε DES.

Παρακάτω αναφέρεται η αντίδραση για τη βιοαποικοδόμηση της οργανικής ύλης :

❖ $\mu/\sigma + \text{οργανική ύλη} + \text{O}_2 \rightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} + \mu/\sigma + \text{υπολειπόμενη οργανική ύλη}$
Τελικά, τα αποτελέσματα παρουσιάζονται ως ο λόγος **CBOD₅/UCBOD**.

Κεφάλαιο 3 – Πειραματικό Μέρος

3.1 Σκοπός

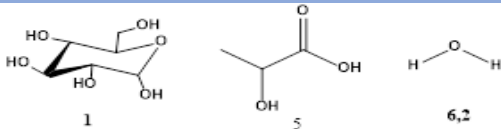
Σκοπός της παρούσας διπλωματικής εργασίας είναι ο σχεδιασμός, η σύνθεση φυσικά βαθέως ευτηκτικών διαλυτών (NaDESs) από συστατικά φυσικής προέλευσης, καθώς επίσης και ο προσδιορισμός φυσικοχημικών ιδιοτήτων τους, όπως η πολικότητα και το pH. Είναι αξιοσημείωτο ότι λόγω του τεράστιου αριθμού των NaDES, που μπορούν να προκύψουν από την αφθονία των πιθανών συνδυασμών πρώτων υλών (είτε υδρόφιλων είτε υδρόφοβων), είναι δυνατόν να επιλεγούν εκείνοι που συνδυάζουν τις καλύτερες ιδιότητες (χημικές, τοξικολογικές, περιβαλλοντικές και ασφάλειας) για μια δεδομένη εφαρμογή. [28] Ωστόσο, εξαιτίας του πολυλειτουργικού χαρακτήρα των NaDES δεν είναι εύκολο να προσδιοριστούν με ακρίβεια και να βρεθούν γενικές κατευθυντήριες που να αφορούν τις ιδιότητές τους. Αξίζει να αναφερθεί ότι υπάρχουν πολύ λίγες μελέτες που έχουν ασχοληθεί με την πρόβλεψη των ιδιοτήτων των DES. [28] Επομένως, ο προσδιορισμός των φυσικοχημικών ιδιοτήτων είναι πολύ σημαντικός αφού αυτές σχετίζονται άμεσα με τις δυναμικές εφαρμογές των διαλυτών.

Στόχος της παρούσας μελέτης είναι και η αξιολόγηση του «πράσινου» χαρακτήρα των φυσικά βαθέως ευτηκτικών διαλυτών, καθώς υπάρχει έλλειψη δεδομένων σχετικά με περιβαλλοντικές παραμέτρους στη βιβλιογραφία.

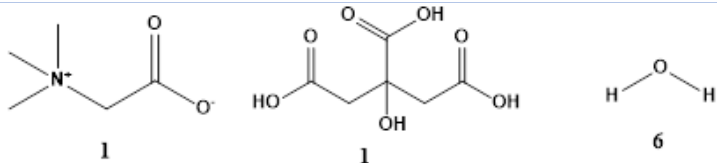
Ο προσδιορισμός του πράσινου χαρακτήρα των NaDESs πραγματοποιήθηκε μέσω της μελέτης της βιοαποικοδομησιμότητάς τους με την εφαρμογή της πρότυπης μεθόδου προσδιορισμού της παραμέτρου BOD5.

Συνοπτικά, πραγματοποιήθηκε η σύνθεση 11 NaDESs με χρήση στοχευμένα επιλεγμένων συστατικών φυσικής προέλευσης. Συγκεκριμένα, χρησιμοποιήθηκαν η D-γλυκόζη, το γαλακτικό οξύ, η βεταΐνη, η γλυκίνη, η χλωριούχος χολίνη, το κιτρικό οξύ, η προλίνη, το οξαλικό οξύ κι η γλυκερόλη, όπως παρουσιάζεται στον παρακάτω πίνακα (Πίνακας 2).

Πίνακας 2 Φυσικοί βαθέως ευτηκτικοί διαλύτες που παρασκευάστηκαν στην παρούσα εργασία

NaDES		Θερμοκρασία(°C)
NaDES 1		65

NaDES 2	<p>1 1 5</p>	65
NaDES 3	<p>1 5 6,2</p>	80
NaDES 4	<p>2 Cl⁻ 1</p>	50
NaDES 5	<p>1 0,723 3</p>	80
NaDES 6	<p>1 0,363 2</p>	60
NaDES 7	<p>1 1</p>	70
NaDES 8	<p>2 1</p>	60
NaDES 9	<p>1 2</p>	60
NaDES 10	<p>2 Cl⁻ 1 4</p>	50

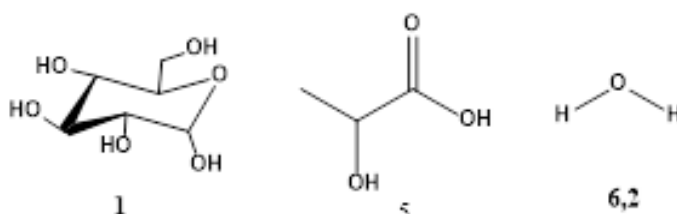
NaDES 11		50
----------	--	----

3. 2 Σύνθεση φυσικά βαθέως ευτηκτικών διαλυτών

Η μέθοδος σύνθεσης φυσικά βαθέως ευτηκτικών διαλυτών που εφαρμόστηκε είναι αρκετά απλή και περιλαμβάνει την προσθήκη κατάλληλης ποσότητας δότη δεσμού υδρογόνου και άλατος σε μία σφαιρική φιάλη. Αρχικά, προτίθεται κατάλληλη ποσότητα HBD στη σφαιρική φιάλη και ισομοριακή ποσότητα άλατος μεταφέρεται σε αυτήν. Σε μερικούς NaDES προστίθεται και κατάλληλη ποσότητα νερού. Στη συνέχεια, προστίθεται μαγνήτης ανάδευσης στη φιάλη και τοποθετείται σε θερμή πλάκα με μαγνητική ανάδευση. Τίθεται σε λειτουργία ο μαγνητικός αναδευτήρας και η θέρμανση σε καθορισμένη θερμοκρασία, με χρήση θερμομέτρου (60-80°C). Η διαδικασία αυτή πραγματοποιείται με χρόνο σύνθεσης τέτοιο, έτσι ώστε να σχηματιστεί ένα ομοιόμορφο, διαυγές υγρό.

3.2. 1 Φυσικά βαθέως ευτηκτικοί διαλύτες (NaDES)

NaDES 1 : D-γλυκόζη - γαλακτικό οξύ – νερό (1 – 5 – 6,2)



Σύμφωνα με την προτεινόμενη μέθοδο σύνθεσης χρησιμοποιήθηκαν 0,028 mol (5 g) d-γλυκόζης και ποσότητα 0,139 mol (12,93 mL) γαλακτικού οξέος (D,L-lactic acid), που είναι υδατικό διάλυμα 80% περιεκτικότητας σε οξύ.

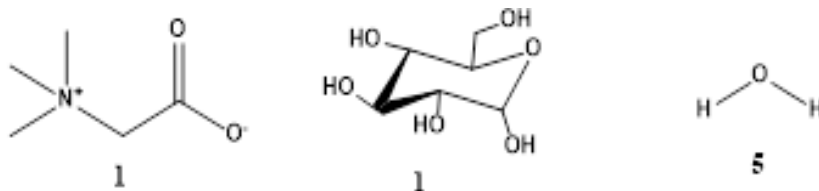
IR ν_{\max} 3461 (O-H stretching), 2994 (C-H stretching), 1737 (C=O stretching), 1365 (C-H bending), 1218 (C-O stretching), 1130 (C-O stretching) cm^{-1} .

Αποτίμηση φάσματος NMR

^1H NMR (300 MHz, DMSO, d_6) δ (ppm) 4,950-4,880 (m, 2H), 4,321-4,237 (m, 2H), 4,210-4,093 (m, 2H), 4,033 (q, J = 6.9 MHz, 5H, 5x -CH-, D,L-Lactic acid), 3,802-3,298 (m, 4H),

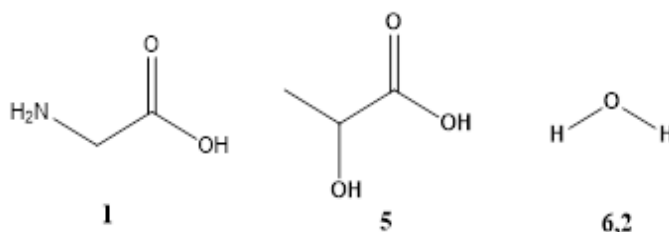
3,802-3,016 (m, 3H), 2,926-2,855 (m, 1H), 1400-1,263 (m, 1H), 1,223 (s, J=6.9 MHz, 15H, 5x -CH₃, D,L-Lactic acid).

NaDES 2 : βεταΐνη – D-γλυκόζη – νερό (1 – 1 – 5)



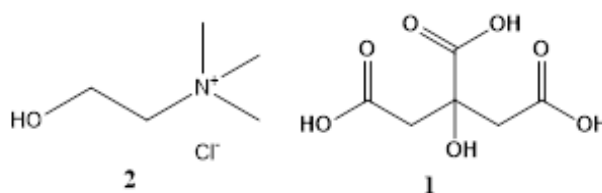
Σύμφωνα με την προτεινόμενη μέθοδο σύνθεσης χρησιμοποιήθηκαν 0,044 mol (5,20 g) βεταΐνης και ισομοριακή ποσότητα 0,044 mol (8 g) γλυκόζης και ποσότητα 0,222 mol (4 mL) νερού.

NaDES 3 : γλυκίνη – γαλακτικό οξύ – νερό (1 – 5 – 6,2)



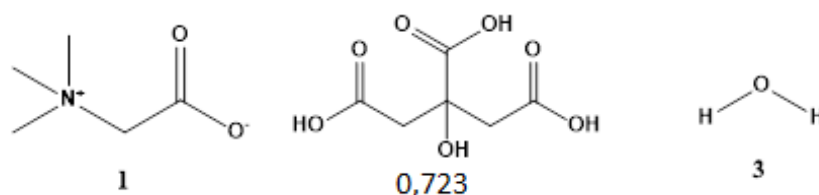
Σύμφωνα με την προτεινόμενη μέθοδο σύνθεσης χρησιμοποιήθηκαν 0,0213 mol (1,6 g) γλυκίνης και ποσότητα 0,1065 mol (10 mL) γαλακτικού οξέος (D,L-lactic acid), που είναι υδατικό διάλυμα 80% περιεκτικότητας σε οξύ.

NaDES 4 : χλωριούχος χολίνη – κιτρικό οξύ (2 – 1)



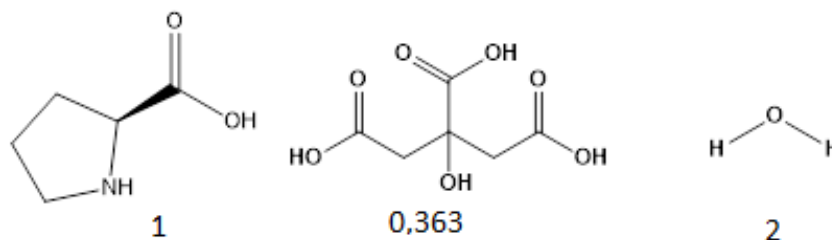
Σύμφωνα με την προτεινόμενη μέθοδο σύνθεσης χρησιμοποιήθηκαν 0,0205 mol (2,861 g) χλωριούχου χολίνης και ποσότητα 0,0102 mol (1,968 g) κιτρικού οξέος.

NaDES 5 : βεταΐνη – κιτρικό οξύ – νερό (1 – 0,723 – 3)



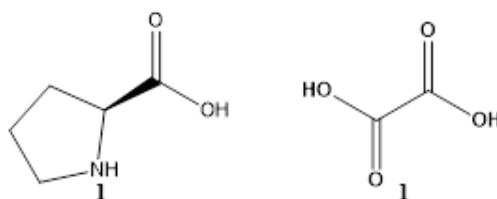
Σύμφωνα με την προτεινόμενη μέθοδο σύνθεσης χρησιμοποιήθηκαν 0,0512 mol (6 g) βεταΐνης και ποσότητα 0,0372 mol (7,1485 g) κιτρικού οξέος και ποσότητα 0,154 mol (2,775 mL) νερού.

NaDES 6 : προλίνη – κιτρικό οξύ – νερό (1 – 0,363 – 2)



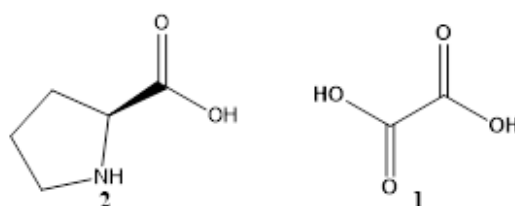
Σύμφωνα με την προτεινόμενη μέθοδο σύνθεσης χρησιμοποιήθηκαν 0,0347 mol (4 g) προλίνης και ποσότητα 0,0126 mol (2,429 g) κιτρικού οξέος και ποσότητα 0,0695 mol (1,252 mL) νερού.

NaDES 7 : προλίνη – οξαλικό οξύ (1 – 1)



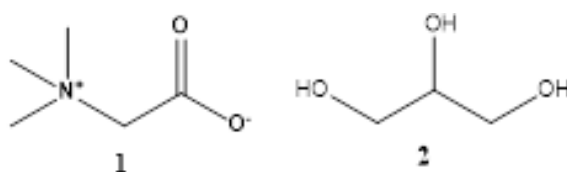
Σύμφωνα με την προτεινόμενη μέθοδο σύνθεσης χρησιμοποιήθηκαν 0,0087 mol (1 g) προλίνης και ισομοριακή ποσότητα 0,0087 mol (0,782 g) οξαλικού οξέος.

NaDES 8 : προλίνη – οξαλικό οξύ (2 – 1)



Σύμφωνα με την προτεινόμενη μέθοδο σύνθεσης χρησιμοποιήθηκαν 0,0087 mol (1 g) προλίνης και ποσότητα 0,0043 mol (0,391 g) οξαλικού οξέος.

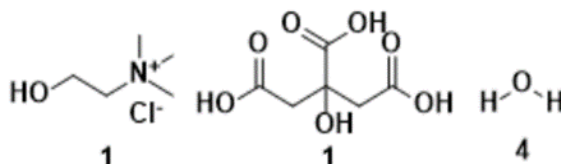
NaDES 9 : βεταΐνη – γλυκερόλη (1 – 2)



Σύμφωνα με την προτεινόμενη μέθοδο σύνθεσης χρησιμοποιήθηκαν 0,034 mol (4 g) βεταΐνης και ποσότητα 0,068 mol (6,29 g) γλυκερόλης.

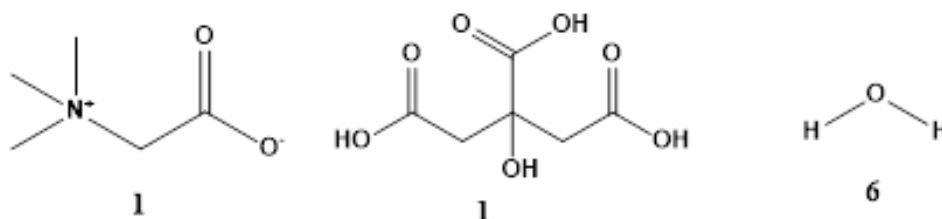
IR ν_{\max} 3357 (O-H stretching), 2879 (C-H stretching), 1631 (C=O stretching), 1396 (C-H bending), 1338 (C-H bending), 1216 (C-O stretching, C-N stretching), 1043 (C-O stretching, C-N stretching) cm^{-1} .

NaDES 10 : χλωριούχος χολίνη – κιτρικό οξύ – νερό (1 – 1 – 4)



Σύμφωνα με την προτεινόμενη μέθοδο σύνθεσης χρησιμοποιήθηκαν 0,0143 mol (2 g) χλωριούχου χολίνης, ισομοριακή ποσότητα 0,0143 mol (2,752 g) κιτρικού οξέος και ποσότητα 0,0573 mol (1,033 g) νερού.

NaDES 11 : βεταΐνη – κιτρικό οξύ – νερό (1 – 1 – 6)



Σύμφωνα με την προτεινόμενη μέθοδο σύνθεσης χρησιμοποιήθηκαν 0,017 mol (2 g) βεταΐνης και ποσότητα 0,017 mol (3,27 g) κιτρικού οξέος και ποσότητα 0,1 mol (1,85 mL) νερού.

3. 3 Πειραματική διαδικασία για τη μέτρηση του pH

Πραγματοποιείται η μέτρηση του pH του αρχικού διαλύτη με 100% περιεκτικότητα σε DES με τη χρήση ηλεκτρονικού πεχαμέτρου. Για τη μέτρηση αυτή, αρχικά βαθμονομείται το πεχάμετρο χρησιμοποιώντας δύο πρότυπα διαλύματα (buffers) με καθορισμένες τιμές pH=4 και pH=7. Ακολουθούν αραιώσεις με απιονισμένο νερό, του εκάστοτε διαλύτη ώστε να ληφθούν οι επιθυμητές περιεκτικότητες μελέτης. Αυτή η διαδικασία ακολουθείται για τέσσερις αραιώσεις του αρχικού διαλύτη και μετράται το pH για κάθε NaDES, σε ίδιες συνθήκες ώστε να προκύψει μία καμπύλη συσχέτισης pH-συγκέντρωσης νερού σε DES. Έπειτα, το ηλεκτρόδιο ξεπλένεται με απιονισμένο νερό και τοποθετείται στο γυάλινο φιαλίδιο που περιέχει το DES και τα διαλύματα

DES/H₂O σε συγκεντρώσεις 0-90% σε H₂O (0%,25%,50%,70%,75%,87,5%,90%), μέχρι τη σταθεροποίηση της ένδειξης του οργάνου.

Περιορισμός :

- Προκειμένου να ληφθεί μέτρηση, το διάλυμα πρέπει να μην έχει πολύ υψηλό ιξώδες.

3. 4 Πειραματική διαδικασία για τη μέτρηση της πολικότητας

Μετρήθηκαν οι μέγιστες απορροφήσεις για την αιθανόλη και το νερό, ώστε να χρησιμοποιηθούν ως αναφορές για την πολικότητα.

- Αιθανόλη : $\lambda_{\max}=548$
- Νερό : $\lambda_{\max}=589$

Κατάλληλη ποσότητα του NaDES (~ 2 mL) προστίθεται σε κυψελίδα 1mm και πραγματοποιείται φωτομέτρηση με φασματοφωτόμετρο υπεριώδους-ορατού (UV-VIS) στην περιοχή 400-700 nm (τυφλό δείγμα). Στη συνέχεια, προστίθεται στον διαλύτη κατάλληλη ποσότητα του διαλύματος ερυθρού του Νείλου (30-70 μ L) και έπειτα από πολύ καλή ανάδευση του συστήματος, προσδιορίζεται η μέγιστη απορρόφησή του (λ_{\max}) στην περιοχή 400-700 nm. Για κάθε δείγμα προσδιορίστηκε η λ_{\max} και υπολογίστηκε η ενέργεια μοριακής μετάβασης E_{NR} , χρησιμοποιώντας την ακόλουθη εξίσωση [29] :

$$E_{NR} (\text{kcal}\cdot\text{mol}^{-1}) = \frac{28591}{\lambda_{\max}}$$

Διαλύτες με μεγαλύτερη πολικότητα μετατοπίζουν τη λ_{\max} της χρωστικής σε υψηλότερες τιμές μήκους κύματος, αποδίδοντας χαμηλότερες τιμές E_{NR} , σύμφωνα με την εξίσωση. Ενδεικτικά αναφέρεται ότι η πολικότητα του νερού έχει υπολογιστεί ως $E_{NR} = 48,54 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$. Μετρώντας τις μεταβολές της λ_{\max} του ερυθρού του Νείλου σε σχέση με την τιμή που εμφανίζει σε διαλύτη αναφοράς, είναι δυνατόν να υπολογιστεί η σχετική πολικότητα του διαλύτη που μας ενδιαφέρει [29]

3.5 Προσδιορισμός βιοαποικοδομησιμότητας των NaDESs με τη μέθοδο κλειστού δοχείου BOD₅

Εξοπλισμός

- ❖ **Οξυγονόμετρο** : Consort C1010
- ❖ **Γυάλινοι περιέκτες BOD**

Ογκομετρημένοι, χωρητικότητας 250-300mL με εσμίρισμα στο στόμιο. Οι περιέκτες καθαρίζονται με απορρυπαντικό, ξεπλένονται διεξοδικά με νερό βρύσης και κατόπιν με απιονισμένο και αφήνονται να στραγγίσουν. (Τακτικά καθαρίζονται με αραιό διάλυμα οξέος και κατόπιν διεξοδικό ξέπλυμα).

- ❖ **Επωαστήρας**

VELP/FOC 225E, θερμοστατούμενος στους 20 ± 10 C, με αδιαφανή πόρτα ώστε να μη διέρχεται φως για να αποφεύγεται η πιθανότητα παραγωγής DO λόγω φωτοσύνθεσης

- ❖ **pH-μετρο**
- ❖ **Αυτόματη πιπέττα**
- ❖ **Μαγνητική πλάκα ανάδευσης**

Αντιδραστήρια

Τα αντιδραστήρια που χρησιμοποιούνται στην πρότυπη μέθοδο BOD₅ παρασκευάζονται στην αρχή, καθώς είναι αναγκαίο να έχουν παρασκευαστεί πρόσφατα ώστε να μην υπάρχει κίνδυνος μικροβιακής επιμόλυνσης ή προσμίξεων από το περιβάλλον. Για την παρασκευή των αντιδραστηρίων χρησιμοποιούνται χημικά καθαρότητας reagent grade και νερό υπερκάθαρο ή ισοδύναμο, κατά προτίμηση αποστειρωμένο. Τα αντιδραστήρια διατηρούνται στην ψύξη για περίπου τρεις μήνες.

Προετοιμασία Αραιωτικού διαλύματος

- ❖ **Ρυθμιστικό διάλυμα φωσφορικών**
Διαλύονται 8.5 g KH₂PO₄, 21.75 g K₂HPO₄, 33.4 g Na₂HPO₄·7H₂O και 1.7 g NH₄Cl σε 500 mL H₂O και αραιώνονται έως 1 L.
- ❖ **Διάλυμα θειικού μαγνησίου**
Διαλύονται 22.5 g MgSO₄·7H₂O σε απιονισμένο νερό και αραιώνονται έως 1L.

❖ **Διάλυμα χλωριούχου ασβεστίου**

Διαλύονται 27.5 g CaCl_2 σε απιονισμένο νερό και αραιώνονται έως 1 L.

❖ **Διάλυμα τριχλωριούχου σιδήρου**

Διαλύονται 0.25 g $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ σε απιονισμένο νερό και αραιώνονται έως 1 L.

❖ **Παράγοντας αναχαίτισης νιτροποίησης**

Διαλύονται 2.0 g αλλυθειουρίας ($\text{C}_4\text{H}_8\text{N}_2\text{S}$) σε περίπου 500 mL νερού και αραιώνονται έως 1 L.

❖ **Νερό για την παρασκευή του αραιωτικού υγρού**

Χρησιμοποιείται υπερκάθαρο νερό για την παρασκευή των αραιώσεων του δείγματος.

❖ **Εναιώρημα μικροοργανισμών**

Ο μικροβιακός πληθυσμός προέρχεται από ανάμικτο υγρό από τη δεξαμενή δευτεροβάθμιας καθίζησης από τον βιολογικό καθαρισμό της Ψυττάλειας.

Εκτέλεση

Παρασκευή του νερού αραιώσης

Παρασκευάζεται το νερό αραιώσης (αραιωτικό διάλυμα), με το οποίο πραγματοποιούνται οι επιθυμητές αραιώσεις των δειγμάτων στα οποία θα προσδιοριστεί το BOD_5 . Έτσι, σε αυτό προστίθενται 1 mL/L ρυθμιστικού διαλύματος φωσφορικών, 1 mL/L διαλύματος θειϊκού μαγνησίου, 1 mL/L διαλύματος χλωριούχου ασβεστίου και 1 mL/L διαλύματος χλωριούχου τρισθενούς σιδήρου, με χρήση πιπέττας. Το διάλυμα αυτό αναδεύεται έως ώτου ομογενοποιηθεί και φέρεται σε θερμοκρασία $20 \pm 3^\circ\text{C}$. Το νερό αραιώσης παρασκευάζεται αμέσως πριν τη χρήση.

Στη συνέχεια το αραιωτικό διάλυμα οξυγονώνεται για περίπου 15-20min. Πριν τη χρήση του αραιωτικού για τη δοκιμή του BOD , εξασφαλίζεται ότι η συγκέντρωση του διαλυμένου οξυγόνου (DO) είναι μεταξύ 7.5 και 9.0 mg/L. Σε περίπτωση που δεν είναι, τότε προσθέτουμε DO είτε μέσω ανακίνησης του δοχείου είτε μέσω αερισμού με ελεύθερο οργανικού φορτίου φιλτραρισμένο αέρα.

Σε περίπτωση που τα τυφλά του νερού αραιώσης παρουσιάζουν μείωση μεγαλύτερη από 0.2 mg/L πρέπει να επιτευχθεί καλύτερο νερό αραιώσης είτε μέσω καθαρισμού είτε με νερό διαφορετικής προέλευσης.

❖ Αναχαιτίση νιτροποίησης με χρήση αλλυθειουρίας (ATU)

Προστίθεται 1 mL διαλύματος αλλυθειουρίας σε 1 L αραιωμένου δείγματος. Η προσθήκη ATU γίνεται αφού τα μπουκάλια έχουν γεμίσει κατά τα δύο τρίτα.

Παρασκευή εναιωρήματος μικροοργανισμών

Για την παρασκευή του εναιωρήματος μικροοργανισμών χρησιμοποιείται η φρέσκια ιλύς από τη δεξαμενή δευτερογενούς καθίζησης από το βιολογικό καθαρισμό της Ψυττάλειας, η οποία αρχικά αναδεύεται. Έπειτα, διαλύεται 1 mL σε 50 mL απιονισμένο νερό και από αυτό χρησιμοποιούνται 1.5 mL στα 300 mL αραιωτικού διαλύματος.

Αραιώση των δειγμάτων

Ανάλογα με τα αναμενόμενα εύρη BOD (βάσει στοιχειομετρίας) γίνεται η αραιώση στο υπό εξέταση δείγμα όπως φαίνεται στον παρακάτω (Πίνακας 3).

Πίνακας 3 Αραιώσεις δειγμάτων βάσει της αναμενόμενης τιμής BOD

Αναμενόμενη Περιοχή BOD ₅	Αραιώση (mL ουσίας/mL τελικού όγκου)
2000-7000	1/1000
1000-3500	1/500
600-2000	1/300
200-700	1/100
100-350	1/50
70-130	1/20
25-70	1/10
10-35	1/5
6-12	1/2
0-6	-

Σφράγισμα μπουκαλιών

Το κάθε μπουκάλι συμπληρώνεται με αρκετό νερό αραιώσης ώστε τοποθετώντας το πώμα να μην υπάρχει περιθώριο για φυσαλίδες στο μπουκάλι. Αναδεύεται το δείγμα στρέφοντας το μπουκάλι με το χέρι αρκετές φορές.

Επώαση του δείγματος

Τα σφραγισμένα μπουκάλια με τις επιθυμητές αραιώσεις, οι έλεγχοι του εμβολιασμού και τα τυφλά νερά αραιώσης επωάζονται στους $20 \pm 1^\circ\text{C}$. Με την παραμονή τους στον επωαστήρα επιτυγχάνεται αποκλεισμός του φωτός, έτσι ώστε να αποφευχθεί η ανάπτυξη αλγών μέσα στα μπουκάλια κατά τη διάρκεια της επώασης.

Προσδιορισμός τελικού DO

Έπειτα από 5 ημέρες \pm 6h επώαση, γίνεται ο προσδιορισμός DO σε όλα τα δείγματα, τα τυφλά νερού αραιώσης και τους ελέγχους.

Η μέθοδος αυτή μας δίνει την τιμή του διαλυμένου οξυγόνου στο κάθε δείγμα για να γίνει αναγωγή της τιμής αυτής σε BOD₅ χρησιμοποιείται ο παρακάτω τύπος:

$$(\text{DO}_2 - \text{DO}_1) - (\text{DO}_{\text{Tm}2} - \text{DO}_{\text{Tm}1}) / P$$

Όπου:

DO₁: Διαλυμένο οξυγόνο στη φιάλη σε χρόνο μηδέν δηλαδή τη στιγμή ακριβώς πριν σφραγιστούν οι φιάλες επώασης.

DO₂: Διαλυμένο οξυγόνο στη φιάλη έπειτα από 5 ημέρες επώασης.

DO_{Tm1}: Διαλυμένο οξυγόνο στη φιάλη του τυφλού δείγματος με τους μικροοργανισμούς σε χρόνο μηδέν δηλαδή τη στιγμή ακριβώς πριν σφραγιστούν οι φιάλες επώασης.

DO_{Tm2}: Διαλυμένο οξυγόνο στη φιάλη του τυφλού δείγματος με τους μικροοργανισμούς έπειτα από 5 ημέρες επώασης.

P: Η αραιώση του δείγματος όπως προκύπτει από τους υπολογισμούς αναμενόμενης τιμής BOD για κάθε DES.

Μετρήσεις ποιοτικού ελέγχου

Ελάχιστο υπολειπόμενο DO και ελάχιστη μείωση DO

Έγκυρα αποτελέσματα θεωρείται ότι παρέχουν μόνο εκείνα τα μπουκάλια, συμπεριλαμβανομένων και των ελέγχων του εμβολιασμού, που δίνουν ελάχιστη μείωση DO 2.0mg/L και υπολειπόμενο DO τουλάχιστον 1.0mg/L έπειτα από 5 ημέρες επώασης. Αυτό ισχύει γιατί μία κατανάλωση τουλάχιστον 2.0mg/L οξυγόνου απαιτείται για να έχει έννοια η μέτρηση της κατανάλωσης οξυγόνου και επειδή τουλάχιστον 1.0mg/L θα πρέπει να παραμένει καθ' όλη τη διάρκεια της δοκιμής για να διασφαλίζεται ότι δεν έχουμε ανεπάρκεια DO, η οποία θα μπορούσε να επηρεάσει το ρυθμό οξειδωσης των συστατικών του αποβλήτου.

Έλεγχος νερού αραίωσης

Σε κάθε παρτίδα δειγμάτων επωάζονται ένα ή περισσότερα μπουκάλια νερού αραίωσης που περιέχουν θρεπτικά, μεταλλικά στοιχεία και ρυθμιστικό διάλυμα χωρίς όμως εναιώρημα μικροοργανισμών. Αυτό το τυφλό νερού αραίωσης χρησιμεύει ως έλεγχος της ποιότητας του μη εμβολιασμένου νερού αραίωσης και της καθαριότητας των μπουκαλιών. Προσδιορίζεται το αρχικό και τελικό DO. Ο ρυθμός κατανάλωσης του DO έπειτα από 5 ημέρες επώασης θα πρέπει να μην είναι μεγαλύτερος από 0.2 mg/L και κατά προτίμηση 0.1mg/L, πριν την εφαρμογή των διορθώσεων για τον εμβολιασμό. Εάν το τυφλό του νερού αραίωσης ξεπερνά τα 0.2 mg/L, απορρίπτονται όλα τα δεδομένα των δοκιμών που έγιναν με το συγκεκριμένο νερό ή αναφέρονται με σαφήνεια τα συγκεκριμένα δείγματα στις αναφορές των αποτελεσμάτων.

Κεφάλαιο 4 – Αποτελέσματα - Συζήτηση

4. 1 Σύνθεση διαλυτών

Στην παρούσα εργασία σχεδιάστηκαν και παρασκευάστηκαν επιτυχώς 11 φυσικοί βαθέως ευτηκτικοί διαλύτες (NaDES) προερχόμενοι από φυσικά συστατικά, όπως η γλυκόζη, το γαλακτικό οξύ, η βεταΐνη, η γλυκίνη, το κιτρικό οξύ, η χλωριούχος χολίνη, η προλίνη, το οξαλικό οξύ, η γλυκερόλη, το ασκορβικό οξύ. NADES που προέρχονται από τέτοια συστατικά, χρησιμοποιούνται σε ποικίλες εφαρμογές τόσο σε εργαστηριακή κλίμακα όσο και σε μεγαλύτερη. Το τεράστιο δίκτυο δεσμών υδρογόνου είναι υπεύθυνο για τα εγγενή χαρακτηριστικά των DES, όπως τα χαμηλά σημεία τήξης, η χαμηλή πτητικότητα, μη αναφλεξιμότητα, χαμηλή πίεση ατμών, χημική και θερμική σταθερότητα, υψηλή διαλυτική ικανότητα, ευκολία αποθήκευσης λόγω της χημικής και θερμικής τους σταθερότητας, συνήθως χαμηλή τοξικότητα και υψηλή βιοαποικοδομησιμότητα. Βιβλιογραφικά έχει φανεί ότι η χαμηλή ενέργεια πλέγματος των μεγάλων ασύμμετρων ιόντων των HBDs και HBAs έχουν ως αποτέλεσμα τις χαμηλές θερμοκρασίες τήξης, ενώ οι δεσμοί υδρογόνου είναι υπεύθυνοι για τη δημιουργία των DESs υγρής κατάστασης σε θερμοκρασία δωματίου (Smith et al., 2014). [30] Οι διαλύτες αυτοί συναντώνται συχνά στη βιβλιογραφία σε πολλές ακόμη εφαρμογές, ως στοχευμένα σχεδιασμένοι διαλύτες λόγω των πολυάριθμων δομικών παραλλαγών τους και της δυνατότητας προσαρμογής των ιδιοτήτων τους, έτσι ώστε να είναι κατάλληλοι για χρήση σε πληθώρα εφαρμογών και διεργασιών. Έχουν χρησιμοποιηθεί αποτελεσματικά ως διαλύτες και καταλύτες στην οργανική σύνθεση[31], σε διεργασίες εκχύλισης φυσικών προϊόντων. [18], [19], [21]

Γι' αυτό κρίνεται απαραίτητη η μελέτη σημαντικών ιδιοτήτων τους, όπως η μέτρηση της πολικότητάς τους και του pH. Είναι γνωστό πως οι φυσικοχημικές ιδιότητες των NaDES μπορούν να τροποποιηθούν με την προσθήκη νερού. Η αρραίωση των NaDES με νερό δρα βελτιωτικά στο ιξώδες τους, μειώνοντάς το. Με αυτόν τον τρόπο, διευκολύνεται η εφαρμογή των διαλυτών στις διεργασίες.

Έχοντας ως στόχο τη μετάβαση προς πράσινες πρακτικές, τη βιωσιμότητα και την καθαρή ενέργεια, η ανάγκη να γίνουν οι διεργασίες πιο πράσινες κι αποδοτικές είναι επιτακτική. Γι' αυτό στρεφόμαστε στη χρήση περιβαλλοντικά φιλικών, βιοαποικοδομήσιμων και μη τοξικών διαλυτών. Για να μπορεί ένας διαλύτης να χαρακτηριστεί πράσινος, θα πρέπει ιδανικά να πληροί ορισμένα κριτήρια: θα πρέπει να προέρχεται από ανανεώσιμες πηγές, οικονομικά βιώσιμος, μη τοξικός και βιοαποικοδομήσιμος. Οι DES συνήθως αναφέρονται στη βιβλιογραφία ως "πράσινοι" διαλύτες επειδή συχνά παρασκευάζονται από φιλικές προς το περιβάλλον πρώτες ύλες που βρίσκονται σε αφθονία, όπως η χολίνη, (επίσης

γνωστή ως βιταμίνη B4) και από δότες δεσμών υδρογόνου (HBDs) όπως σάκχαρα, αμινοξέα. [25] Οι φυσικά βαθέως ευτηκτικοί διαλύτες έχουν προσελκύσει την προσοχή της επιστημονικής κοινότητας λόγω των πιθανών εφαρμογών τους. Ωστόσο, δεν υπάρχει βεβαιότητα ότι "πράσινο + πράσινο = πράσινο". [30] Τα μείγματα αυτά μπορούν να χρησιμοποιηθούν στην οργανική σύνθεση, την ηλεκτροχημεία, ως μέσα εκχύλισης, στη βιοτεχνολογία ή στη σύνθεση και στις διαδικασίες διαχωρισμού βιοντίζελ, ως διαλύτες σε βιολογικές διεργασίες ή ενζυμικές αντιδράσεις, στη βιοκατάλυση ή σε βιοϊατρικές εφαρμογές.[18], [21] Επιπλέον, έχουν χρησιμοποιηθεί στη φαρμακευτική βιομηχανία ως έκδοχα για την αύξηση της διαλυτότητας υδρόφοβων φαρμάκων ή σε σκευάσματα χορήγησης φαρμάκων. [28]

Επομένως είναι αναγκαία η αξιολόγηση των περιβαλλοντικών τους επιπτώσεων. Μέχρι στιγμής, η υπόθεση ότι τα DES είναι ασφαλή βασίζεται σε δεδομένα τοξικότητας για τα συστατικά που τα απαρτίζουν. Ωστόσο, η θεωρία αυτή δεν λαμβάνει υπόψη την πιθανότητα συνεργιστικής δράσης του συνδυασμού των ενώσεων στα DESs (Hayyan et al., 2013a), η οποία θα μπορούσε να έχει σημαντικό αντίκτυπο στις βιολογικές ιδιότητες αυτών των μειγμάτων. [27] Από την έρευνα των Bystrzanowska και Tobiszewski για την εκτίμηση του «πράσινου» χαρακτήρα ορισμένων βαθέως ευτηκτικών διαλυτών διαπιστώθηκε ότι οι DES που σχεδίασαν με την ανάμειξη σακχάρων, αλκοολών ευθείας ανθρακικής αλυσίδας και αμιδίων συνιστούν πολλά υποσχόμενους «πράσινους» διαλύτες, ωστόσο επισημαίνουν ότι λόγω ανεπαρκών πειραματικών δεδομένων, ιδίως όσον αφορά το επίπεδο τοξικότητας, δεν είναι δόκιμο να ισχυριστεί κανείς γενικά ότι τα μείγματα DES καθιστούν πράσινους διαλύτες. [6]

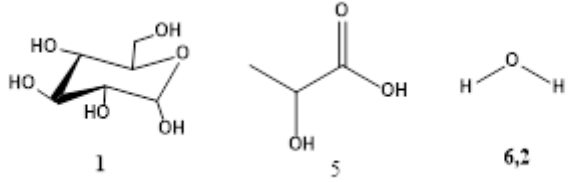
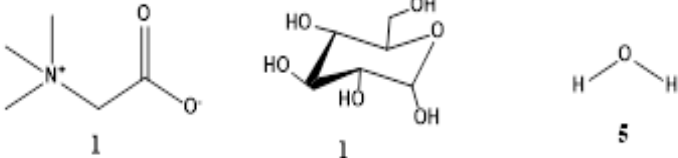
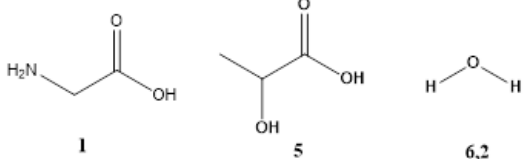
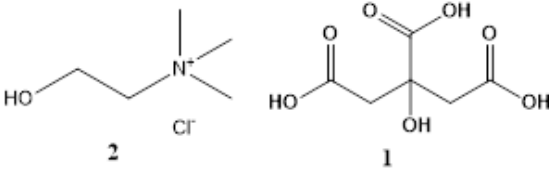
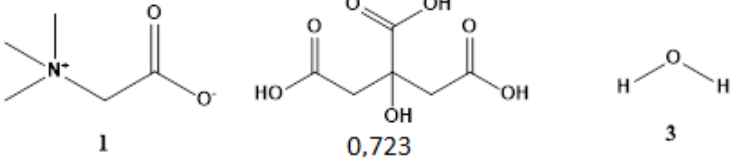
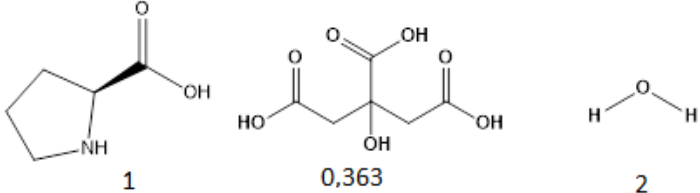
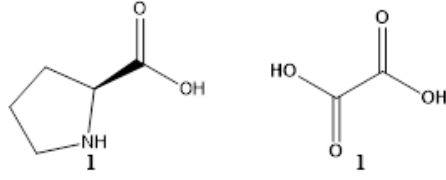
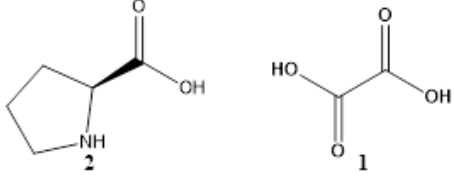
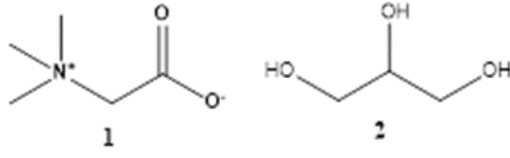
Ως εκ τούτου, απαιτούνται πρόσθετες μελέτες μέτρησης των περιβαλλοντικών επιπτώσεων για την κατανόηση της φύσης των NaDES, συμπεριλαμβανομένων των ιδιοτήτων τους. Ήδη αρκετοί NaDES που χρησιμοποιούνται έχουν βρει πληθώρα εφαρμογών και γι' αυτό κρίθηκε σκόπιμο στο πλαίσιο της παρούσας εργασίας, να εκτιμηθεί ο «πράσινος» χαρακτήρας τους μέσω της εκτίμησης της παραμέτρου BOD₅.

Η βιοαποικοδομησιμότητα των DES ελέγχεται συμβατικά με τη δοκιμή κλειστού δοχείου, σύμφωνα με τις οδηγίες του Οργανισμού Οικονομικής Συνεργασίας και Ανάπτυξης (Organisation of Economic co-Operation and Development, OECD). Η δοκιμή αυτή συνίσταται στη διάλυση της ένωσης ενδιαφέροντος σε αλατούχο διάλυμα και στη συνέχεια στην προσθήκη της σε φιάλη που περιέχει εμβόλιο (δηλαδή πηγή μικροοργανισμών), το οποίο είναι δείγμα νερού που μπορεί να ληφθεί, για παράδειγμα, από μονάδα επεξεργασίας λυμάτων και να αραιωθεί με αποσταγμένο νερό. Μετά το κλείσιμο της φιάλης, το διαλυμένο O₂ μετράται ανά διαστήματα για να προσδιοριστεί η ποσότητα του O₂ που καταναλώνεται από τους οργανισμούς κατά τη διαδικασία

μεταβολισμού της οργανικής ύλης, η οποία αναφέρεται ως βιοχημική απαίτηση οξυγόνου (BOD). Αυτή η τιμή συγκρίνεται με την τιμή που λαμβάνεται από ένα τυφλό μίγμα (δηλαδή δεν έχει το εξεταζόμενο χημικό) και εφαρμόζεται για τον υπολογισμό του ποσοστού της θεωρητικής ζήτησης οξυγόνου (ThOD). Εάν το %ThOD φθάσει το 60% εντός 28 ημερών από την έναρξη του πειράματος ή εντός των 10 πρώτων ημερών, η εξεταζόμενη ένωση μπορεί να θεωρηθεί ως "άμεσα βιοαποικοδομήσιμη" (OECD, 1992). [25], [32]

Ακολουθεί πίνακας που περιλαμβάνει τους διαλύτες που συντέθηκαν εργαστηριακά, και τις συνθήκες που πραγματοποιήθηκε η παρασκευή τους.

Πίνακας 4 Διαλύτες που συντέθηκαν στην παρούσα διπλωματική εργασία

NaDES	
NaDES 1	
NaDES 2	
NaDES 3	
NaDES 4	
NaDES 5	
NaDES 6	
NaDES 7	
NaDES 8	
NaDES 9	

NaDES 10	
NaDES 11	

Εκτός από τους άνωθεν NaDES, έγινε προσπάθεια σύνθεσης των :

- ο χλωριούχος χολίνη – ασκορβικό οξύ : 2-1
- ο γλυκίνη – γαλακτικό οξύ : 1-3
- ο χλωριούχος χολίνη – D-γλυκόζη : 2-1

Ωστόσο, μετά από μερικές μέρες παρατηρήθηκε ότι δεν ήταν σταθεροί (ανομοιογενής σύσταση).

Παρατηρήσεις κατά τη σύνθεση των NaDES

- NaDES 2 : απαιτεί σταδιακή θέρμανση κατά την παρασκευή του, καθώς αρχικά είχε παρασκευαστεί τοποθετώντας τα συστατικά απευθείας στους 65°C και το διάλυμα παρουσίασε ανομοιογενή σύσταση.
- NaDES 3 : απαιτεί σταδιακή θέρμανση μέχρι τους 80°C. Ακόμη, το νερό εμπεριέχεται στο D-L lactic acid (γαλακτικό οξύ), καθώς είναι υδατικό διάλυμα
- NaDES 12 : παρασκευάστηκε στους 100°C και ήταν διαυγές στην αρχή, ωστόσο μετά από λίγη ώρα σε θερμοκρασία περιβάλλοντος παρουσίασε ανομοιογενή σύσταση και μετά από μέρες στερεοποιείται πλήρως.
- NaDES 13 : στην αρχή ήταν διαυγές, αλλά ύστερα από μέρες παρουσίαζε ανομοιογενή σύσταση και στερεοποιήθηκε.
- NaDES 14 : μόλις παρασκευάστηκε ήταν διαυγές, ωστόσο ύστερα από λίγες μέρες είχε εναιωρήματα.

Επιλογή Αντιδρώντων

Επιλέχθηκαν οργανικά οξέα : το γαλακτικό οξύ (D-lactic acid), το κιτρικό οξύ και το οξαλικό, αμινοξέα όπως η προλίνη, η βεταΐνη, η γλυκίνη, μία πολυόλη : η γλυκερόλη, η χλωριούχος χολίνη και η γλυκόζη.

Ένα συστατικό που χρησιμοποιήθηκε στο σχηματισμό 2 βαθέων ευτηκτικών διαλυτών είναι η χλωριούχος χολίνη, η οποία συνιστά ένα από τα πιο δημοφιλή συστατικά που χρησιμοποιούνται για το σχηματισμό των DES, καθώς είναι ένα φθινό, βιοδιασπώμενο

και μη τοξικό άλας, το οποίο είναι έχει εγκριθεί για χρήση ως διατροφικό πρόσθετο σε όλα τα είδη. [27]Είναι βασικό συστατικό της βιταμίνης B4, χρησιμοποιείται ευρέως ως πρόσθετο τροφίμων, γι' αυτό έχει καταταχθεί ως ασφαλής ένωση (Shahriari et al., 2013). Επιπλέον, τα παράγωγα της χολίνης έχουν σημαντικές μεταβολικές λειτουργίες που συνδέονται με την αποθήκευση των υδατανθράκων, τη δραστηριότητα των ενζύμων και τη σύνθεση των βιταμινών. [30] Γενικά, σύμφωνα με βιβλιογραφικές πηγές έχει παρατηρηθεί ότι τα NADES που περιείχαν τεταρτοταγή άλατα αμμωνίου, όπως το ChCl και η βεταΐνη (η οποία επίσης χρησιμοποιήθηκε στο σχηματισμό 4 NaDESs στην παρούσα εργασία) παρουσίασαν αξιοσημείωτη βιοαποικοδομησιμότητα. Το ChCl , ειδικότερα, υπέστη ταχεία αποικοδόμηση, φτάνοντας το 93% της αποικοδόμησης σε μόλις 14 ημέρες (Cannavacciuolo et al., 2022- Usmani et al., 2023- Wu et al., 2022). [32]

Όπως προαναφέρθηκε η επιλογή της βεταΐνης βασίζεται στην μεγάλη ικανότητά της να βιοαποικοδομείται. Είναι ένα σημαντικό θρεπτικό συστατικό για τον άνθρωπο που λαμβάνεται διατροφικά από μια ποικιλία τροφίμων. Απορροφάται γρήγορα και χρησιμοποιείται ως οσμολύτης και πηγή μεθυλικών ομάδων και έτσι συμβάλλει στη διατήρηση της υγείας του ήπατος, της καρδιάς και των νεφρών. Παρά τον βιώσιμο χαρακτήρα της, τα DES με βάση τη βεταΐνη εξακολουθούν να είναι ελάχιστα μελετημένα και οι διαμοριακές αλληλεπιδράσεις τους δεν έχουν διερευνηθεί ούτε έχουν κατανοηθεί. [33], [34]

Γενικά, επιλέχθηκαν αυτοί οι δύο δέκτες δεσμού υδρογόνου (HBA), καθώς είναι παρόμοιες από δομική άποψη, δεδομένου ότι και οι δύο διαθέτουν ένα τυπικό θετικό φορτίο που προστατεύεται από αλκυλομάδες. [33]

Ακόμη, επιλέχθηκαν αμινοξέα, όπως η προλίνη, η οποία χρησιμοποιείται ευρέως σε φαρμακευτικές και καλλυντικές εφαρμογές και παρουσιάζει πολλαπλές λειτουργίες στον οργανισμό. Για παράδειγμα, ενισχύει τη σταθερότητα των πρωτεϊνών ή των μεμβρανών κατά την κατάψυξη, την αφυδάτωση ή τις αυξημένες θερμοκρασίες. [35]

Το κιτρικό οξύ είναι ασθενές οργανικό οξύ, συναντάται κυρίως στα λεμόνια και σ' άλλα εσπεριδοειδή, επομένως είναι φυσικό προϊόν. Ακόμη είναι ένα φυσικό συντηρητικό, καθώς και ρυθμιστής οξύτητας και αρωματικό συστατικό. Από βιοχημική άποψη, είναι εξαιρετικής σημασίας, καθώς είναι ενδιάμεσο ενός κύκλου μεταβολισμού των σακχάρων στους ζωντανούς οργανισμούς, του κύκλου του Krebs, μέρος της διαδικασίας κατά την οποία οι ζωντανοί οργανισμοί μετατρέπουν την τροφή σε ενέργεια. [APELBLAT, Alexander. Citric acid. Springer, 2014.]

Επιλέχθηκε και η γλυκερόλη που είναι ένας συμβατικός διαλύτης που χρησιμοποιείται ευρέως σε πολλές βιομηχανικές εφαρμογές, ιδίως στις βιομηχανίες τροφίμων και

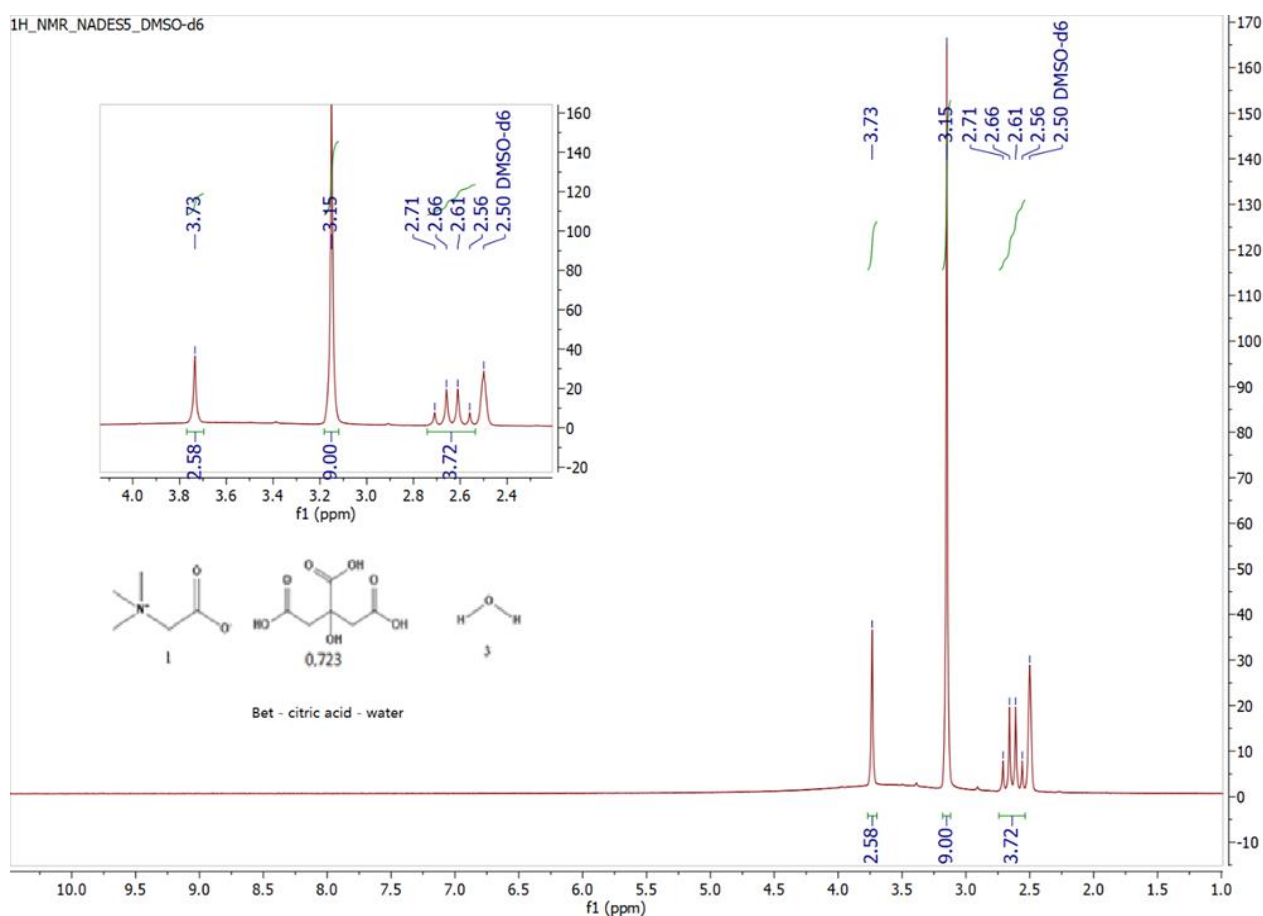
φαρμάκων. Ωστόσο, η χρήση της σε οργανικούς μετασχηματισμούς είναι περιορισμένη λόγω της χαμηλής διαλυτότητάς της σε οργανικές ενώσεις και της εγγενούς αντιδραστικότητας του κορμού της πολυόλης που οδηγεί στο σχηματισμό πλευρικών προϊόντων. Επομένως, για να ξεπεραστούν αυτά τα μειονεκτήματα, οι ερευνητές εργάζονται για τη βελτίωση των φυσικοχημικών ιδιοτήτων της γλυκερόλης με διάφορες μεθόδους. Μία από αυτές τις μεθόδους είναι η παρασκευή DES που περιέχουν γλυκερόλη ως HBD. [36]

Γενικά, οι πρώτες ύλες που χρησιμοποιήθηκαν στην παρούσα εργασία για την παρασκευή των NaDES είναι φυσικής προέλευσης και χρησιμοποιούνται ήδη σε βιομηχανικές εφαρμογές. Επομένως κρίθηκε σκόπιμο να διερευνηθεί η ενδεχόμενη χρήση τους για την παρασκευή πράσινων και βιοαποικοδομήσιμων διαλυτών. Επιπλέον, η επιλογή των αρχικών συστατικών έγινε στοχευμένα ώστε να διερευνηθεί η πιθανή επίδραση της δομής τους στις τελικές ιδιότητες των NaDES.

4. 2 Δομικός προσδιορισμός μέσω φασματοσκοπίας NMR και FTIR

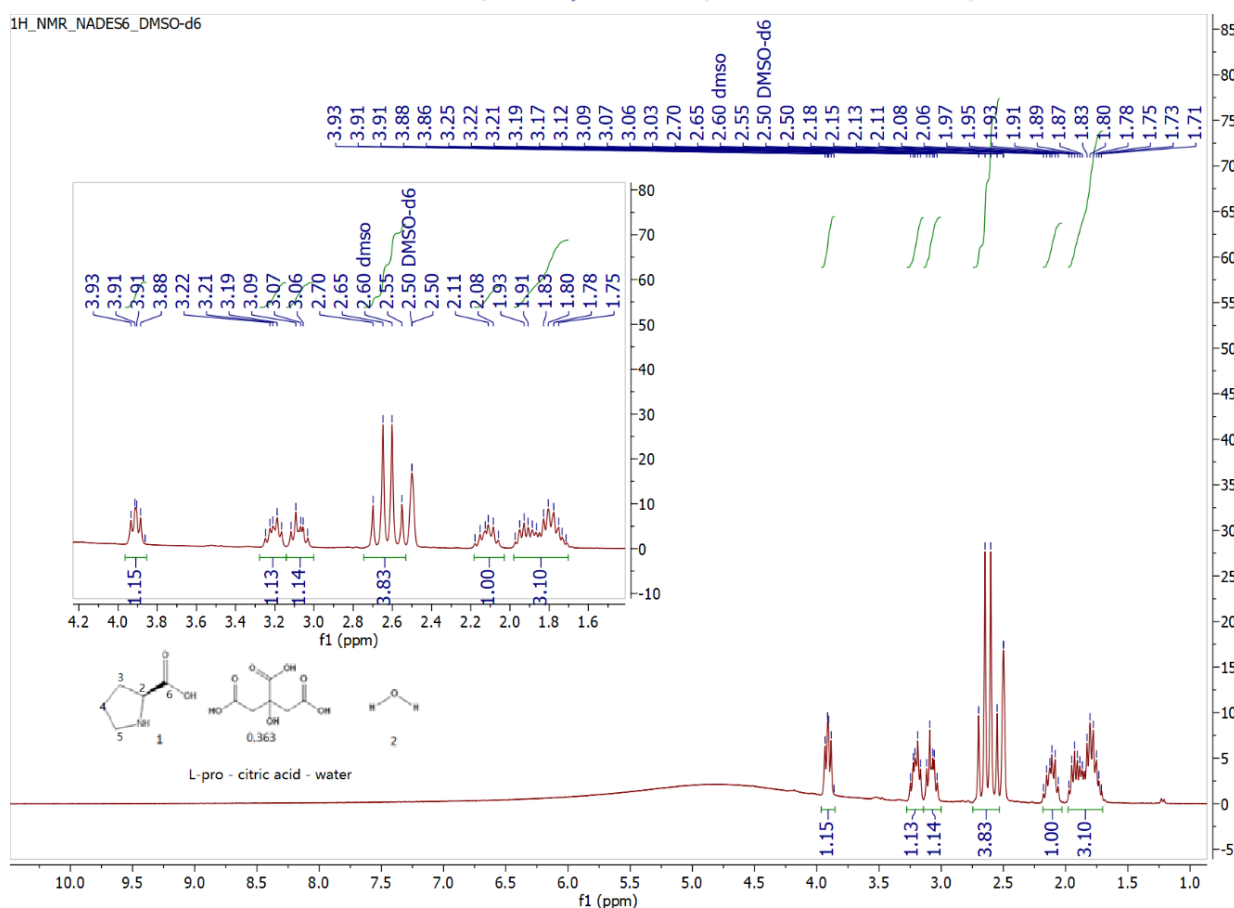
Ο χαρακτηρισμός των περισσότερων πράσινων διαλυτών που συντέθηκαν έγινε με τη φασματοσκοπία NMR (Πυρηνικού Μαγνητικού Συντονισμού), η οποία χρησιμοποιείται ευρέως για μοριακές ταυτοποιήσεις, καθώς και με τη φασματοφωτομετρία FTIR (Υπερύθρου με Μετασχηματισμό Fourier). Με τη χρήση ενός φάσματος NMR είναι δυνατό να ταυτοποιήσουμε τη δομή μιας άγνωστης ή γνωστής χημικής ένωσης χρησιμοποιώντας παράγοντες, όπως τη χημική μετατόπιση, την πολλαπλότητα κορυφών, τις σταθερές σύζευξης και την ολοκλήρωση. Το φάσμα NMR αποτελείται από μία σειρά κορυφών καθεμία από τις οποίες έχει τη δική της πολλαπλότητα, η οποία εξαρτάται από τα γειτονικά υδρογόνα και την μοναδική χημική μετατόπιση της. Οι κορυφές αντιστοιχούν στα χημικά ισοδύναμα πρωτόνια. Κάθε κορυφή αντιστοιχεί σε ένα χημικό ισοδύναμο πρωτόνιο, και η πολλαπλότητα της κάθε κορυφής δίνει πληροφορίες σχετικά με τον τρόπο αλληλεπίδρασης της με τα γειτονικά πρωτόνια. Επιπλέον, η χημική μετατόπιση ενός πρωτονίου επηρεάζεται από παράγοντες όπως το χημικό περιβάλλον του και η απόστασή του από ηλεκτραρνητικά άτομα. Ενδεικτικά στη συνέχεια παρατίθενται τα φάσματα ^1H NMR των NaDES 5, NaDES 6 και το φάσμα FTIR του NaDES 7.

^1H NMR NaDES 5 : βεταΐνη – κιτρικό οξύ – νερό (1-0,723-3).



Αρχικά, επισημαίνεται ότι ο διαλύτης DMSO-d₆ δίνει χαρακτηριστική κορυφή στα 2.50 ppm. Στα 3.15 ppm εμφανίζεται μια απλή κορυφή που αφορά τα πρωτόνια των ομάδων μεθυλίου της βεταΐνης (N⁺(CH₃)₃) και ολοκληρώνεται για 9 πρωτόνια και άλλη μία απλή κορυφή στα 3.73 ppm που ολοκληρώνεται για 2 πρωτόνια και αποδίδεται στο μεθυλένιο της βεταΐνης (CH₂N⁺CH₃). Στα 2.61 και 2.66 ppm εμφανίζονται δύο αλληλεπικαλυπτόμενες διπλές κορυφές, οι οποίες αντιστοιχούν στα 4 συνολικά πρωτόνια των μεθυλενίων του κιτρικού οξέος. Η υδροξυλομάδα του κιτρικού οξέος δεν παρατηρείται στο φάσμα κάτι που συμβαίνει συχνά με ομάδες OH καθώς το πρωτόνιο των ομάδων αυτών είναι ευκίνητο. Επίσης, τα πρωτόνια των καρβοξυλικών ομάδων του κιτρικού οξέος δεν εμφανίζονται στην αναμενόμενη περιοχή (πάνω από τα 10 ppm) κάτι που πιθανώς υποδηλώνει τη συμμετοχή τους στο δίκτυο δεσμών υδρογόνου που σχηματίζεται εντός του NaDES.

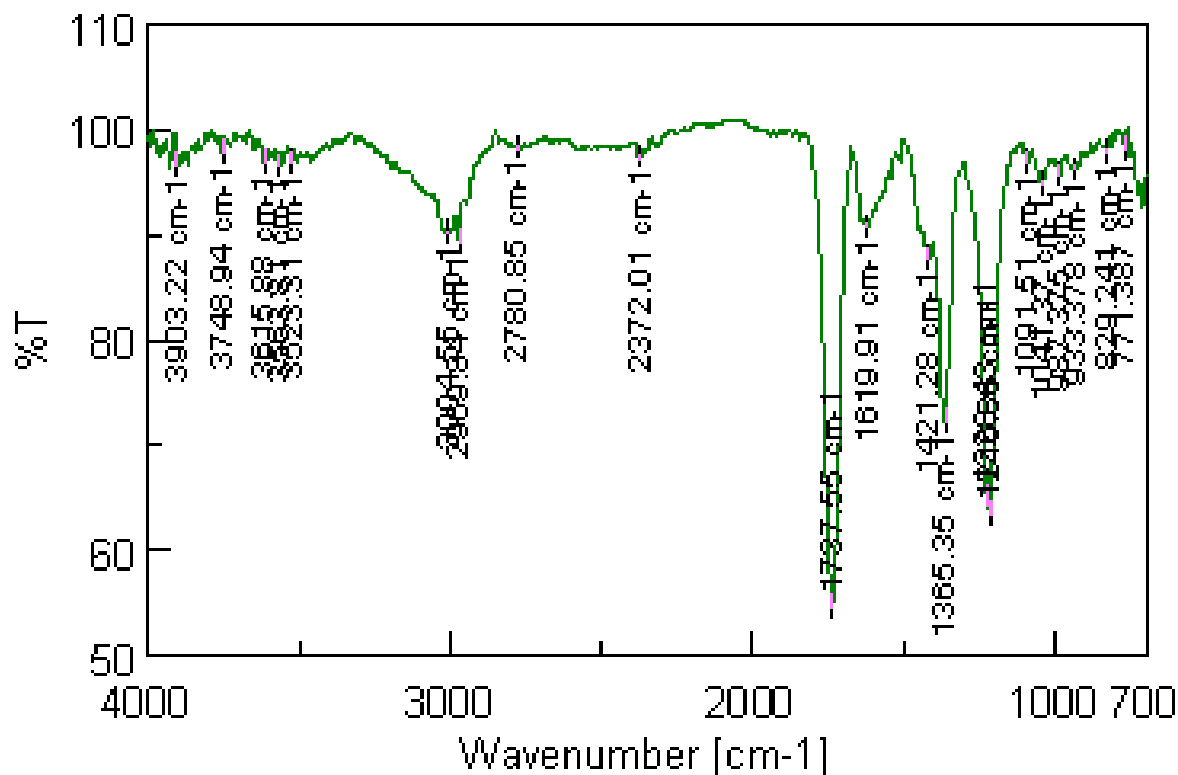
1H NMR NaDES 6 προλίνη - κιτρικό οξύ - νερό (1-0,363-2).



Στα 2.50 ppm παρατηρείται η χαρακτηριστική κορυφή του διαλύτη DMSO-d₆. Στα 2.60 ppm και 2.65 ppm παρατηρούνται δύο διπλές κορυφές που ολοκληρώνονται συνολικά για τέσσερα πρωτόνια που αντιστοιχούν στα δύο μεθυλένια του κιτρικού οξέος. Όπως αναφέρθηκε και στο προηγούμενο φάσμα που περιλάμβανε κιτρικό οξύ, η υδροξυλομάδα του κιτρικού οξέος δεν εμφανίζεται όπως και τα πρωτόνια των καρβοξυλίων του κιτρικού οξέος, καθώς συμμετέχουν στο δίκτυο δεσμών υδρογόνου που σχηματίζεται εντός του

NaDES. Όσον αφορά τα πρωτόνια που αντιστοιχούν στην L-προλίνη, ξεκινώντας απ τις πιο προστατευμένες ομάδες εμφανίζεται μία πολλαπλή κορυφή στο εύρος 1.75-1.93 ppm που αντιστοιχεί στα δύο πρωτόνια της θέσης 4 και στο ένα από τα δύο πρωτόνια της της θέσης 3 δίνοντας ολοκλήρωση 3, ενώ στα 2.08-2.11 ppm παρουσιάζεται μία πολλαπλή που αντιστοιχεί στο άλλο πρωτόνιο της θέσης 3. Στη συνέχεια, εμφανίζονται δύο κορυφές στα 3.07 και 3.21 ppm, αντιστοίχως, οι οποίες ολοκληρώνονται για ένα πρωτόνιο η κάθε μία κι αντιστοιχούν στα πρωτόνια της θέσης 5. Τέλος, το πρωτόνιο της θέσης 2 εμφανίζεται ως μία διπλή κορυφή με ολοκλήρωση για ένα πρωτόνιο στα 3.91 ppm.

Μέθοδος FTIR



Στην παραπάνω εικόνα παρατίθεται ενδεικτικά, το φάσμα FT-IR του **NaDES 7 : προλίνη – οξαλικό οξύ (1-1)**. Οι πιο χαρακτηριστικές κορυφές του φάσματος παρατηρούνται στους κυματαριθμούς 3.523 cm⁻¹, 3004 cm⁻¹, 1731 cm⁻¹, 1365 cm⁻¹, 1250 cm⁻¹. Συγκεκριμένα, στα 3.523 cm⁻¹, η κορυφή αποδίδεται στη δόνηση τάσης χαρακτηριστικής ομάδας -OH και N-H. Ακόμη, περίπου στα 3000 cm⁻¹, αποδίδονται κορυφές στις δονήσεις τάσεων των αλειφατικών δεσμών C-H. Στα 1731 cm⁻¹ η κορυφή αποδίδεται στη δόνηση τάσης χαρακτηριστικού διπλού δεσμού C=O. Έπειτα, στα 1365 cm⁻¹, η κορυφή αποδίδεται στη δόνηση τάσης χαρακτηριστικού δεσμού C-N. Τέλος, περίπου στα 1250 cm⁻¹ αποδίδεται η κορυφή στη δόνηση τάσης χαρακτηριστικού δεσμού C-O.

4. 3 Μέτρηση πολικότητας

Η πολικότητα είναι μια βασική παράμετρος για τους διαλύτες, καθώς καθορίζει τη διαλυτική τους ικανότητα και παρέχει πληροφορίες για την κατανόηση των ιδιοτήτων τους. Οι βαθέως ευτηκτικοί διαλύτες με την πλησιέστερη πολικότητα στις ουσίες-στόχους συνιστούν την καλύτερη επιλογή κατά τη διαδικασία της εκχύλισης λόγω της υψηλότερης απόδοσής τους. Επομένως, η πολικότητα των NADES είναι μία από τις πρώτες ιδιότητες που πρέπει να λαμβάνονται υπόψη κατά την επιλογή διαλύτη ως εκχυλιστικό μέσο. Η ικανότητα εκχύλισης των NADES συσχετίζεται το δίκτυο δεσμών υδρογόνου που σχηματίζονται εντός του μείγματος. Η πολικότητα είναι μια ιδιότητα που εξαρτάται σε μεγάλο βαθμό από τους δεσμούς υδρογόνου. Η ιδιότητα αυτή μπορεί να ρυθμιστεί μεταβάλλοντας τα συστατικά των NADES, την αναλογία αυτών καθώς και με προσθήκη νερού. [37] Στη βιβλιογραφία τα περισσότερα DES και NADES είναι υδρόφιλα λόγω της υψηλής ηλεκτραρνητικότητας και της ικανότητας σχηματισμού δεσμών υδρογόνου μέσω αλληλεπιδράσεων διπόλου-διπόλου. Ως εκ τούτου, είναι συνήθως συγκρίσιμα με πολικούς διαλύτες, αν και ορισμένα μείγματα, όπως το κιτρικό οξύ και η μενθόλη, παρουσιάζουν αμοιβαία πολικές και μη πολικές ιδιότητες. [37] Η αραίωση των NaDES με νερό επιδρά σημαντικά στη διαλυτική ικανότητα των NaDES και μειώνει το ιξώδες τους. Όσον αφορά την επίδραση του νερού στους NaDES, έχει βρεθεί βιβλιογραφικά από τους Craveiro et al. (2016), ότι στους διαλύτες που μελέτησαν, η πολικότητα των NADES με κύριο συστατικό τα σάκχαρα, όπως το $\text{ChCl} : \text{Xyl}$ (χλωριούχος χολίνη : ξυλόζη), και των NADES χωρίς σάκχαρα, όπως το $\text{ChCl} : \text{Ca}$ (χλωριούχος χολίνη : κιτρικό οξύ) αυξάνεται καθώς αυξάνεται η ποσότητα του προστιθέμενου νερού. Επιπλέον, μετρήθηκε το μέγιστο μήκος κύματος που λαμβάνεται από το ερυθρό του Νείλου με προσθήκη νερού από 0,1% έως 15%, ώστε να ληφθεί περαιτέρω υπόψη η επίδραση του νερού στην πολικότητα. Ο συγγραφέας ανέφερε ότι παρατηρήθηκε βαθυχρωμική μετατόπιση (προς τα δεξιά) καθώς αυξανόταν το ποσοστό προστιθέμενου νερού, γεγονός που υποδηλώνει μεγαλύτερη πολικότητα. [32]

Αναφορικά με μελέτες που έχουν γίνει σε DES και NaDES βιβλιογραφικά, έχουν προκύψει κάποιες συσχετίσεις της πολικότητας με τα κύρια συστατικά των διαλυτών. Συγκεκριμένα, Σύμφωνα με τους Dai et al. (2013a), τα NADES που συντίθενται από οργανικά οξέα παρουσιάζουν την υψηλότερη πολικότητα (44,81 kcal/mol), ακολουθούμενα από τα συντιθέμενα από αμινοξέα και σάκχαρα, που φτάνουν κοντά στην πολικότητα του νερού (48,21 kcal/mol). Ενώ, τα NADES που σχηματίζονται από ChCl και 1,2-προπανοδιόλη παρουσιάζουν τη χαμηλότερη πολικότητα (51,89 kcal/mol), παρόμοια με τη μεθανόλη. [32], [37] Όσον αφορά τους φυσικά βαθέως ευτηκτικούς διαλύτες με κύριο συστατικό τα οργανικά οξέα, η πολικότητά τους εξαρτάται κι από

την επιλογή του οξέος, καθώς τα οξέα με μικρότερη pKa είναι τα πιο ισχυρά, επομένως έχουν αυξημένη πολικότητα. [38]

Στο πλαίσιο αυτό και στην παρούσα μελέτη κρίθηκε σκόπιμο να μετρηθεί η πολικότητα των NaDES που παρασκευάστηκαν. Ως διαλύτες αναφοράς χρησιμοποιήθηκαν η αιθανόλη και το νερό.

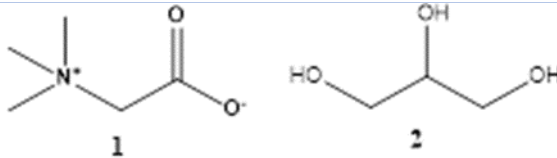
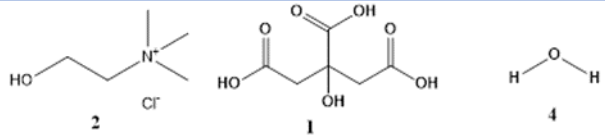
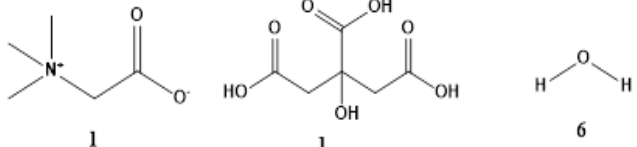
Μετρήθηκαν οι πολικότητες της αιθανόλης και του νερού, ώστε να χρησιμοποιηθούν ως διαλύτες αναφοράς.

- Αιθανόλη : $\lambda_{\max}=548 \text{ nm}$, $E_{\text{NR}} = 52,17 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$
- Νερό : $\lambda_{\max}=589 \text{ nm}$, $E_{\text{NR}} = 48,54 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$

Παρατίθενται στον παρακάτω Πίνακας 5 τα αποτελέσματα που λήφθηκαν από τις πειραματικές μετρήσεις, κάνοντας χρήση της εξίσωσης για τον υπολογισμό της E_{NR} .

Πίνακας 5 Μετρήσεις για την πολικότητα

δείγμα		$\lambda_{\max} \text{ (nm)}$	$E_{\text{NR}} \text{ (kcal}\cdot\text{mol}^{-1}\text{)}$
αιθανόλη	$\begin{array}{c} \text{H} \quad \text{H} \\ \quad \\ \text{H}-\text{C}-\text{C}-\text{O}-\text{H} \\ \quad \\ \text{H} \quad \text{H} \end{array}$	548	52,17
νερό		589	48,54
NaDES 1		597	47,89
NaDES 2		587	48,71
NaDES 3		589	48,54
NaDES 5		582	49,13
NaDES 6		583	49,04

NaDES 9		565	50,60
NaDES 10		597	47,89
NaDES 11		594	48,13

Σημειώνεται ότι τα NaDES 4 [ChCl : citric acid (2:1)], NaDES 7 [proline : oxalix acid (1:1)], NaDES 8 [proline : oxalix acid (2:1)] που είχαν υψηλό ιξώδες δε μετρήθηκαν ως προς την πολικότητά τους, καθώς δεν ήταν δυνατή η ανάμιξη του δείκτη Nile Red με το μετρούμενο διαλύτη.

Οι υψηλές τιμές E_{NR} υποδεικνύουν χαμηλότερη πολικότητα των ελεγχόμενων διαλυτών ενώ οι χαμηλές τιμές E_{NR} υποδηλώνουν υψηλότερη πολικότητα στην κλίμακα πολικότητας του ερυθρού του Νείλου. Η πολικότητα του νερού έχει υπολογιστεί ως $E_{NR} = 48,54 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$, και είναι αυτή που θα χρησιμοποιηθεί ως αναφορά.

Από τα παραπάνω αποτελέσματα παρατηρείται ότι τα NaDES 1, NaDES 10, NaDES 11 έχουν μικρότερη τιμή E_{NR} , επομένως παρουσιάζουν υψηλότερη πολικότητα συγκριτικά με την πολικότητα του νερού είναι.

- NaDES 1 : γλυκόζη - γαλακτικό οξύ (1 – 5)
- NaDES 10 : χλωριούχος χολίνη - κιτρικό οξύ - νερό (1 - 1 – 4)
- NaDES 11 : βεταΐνη - κιτρικό οξύ - νερό (1 - 1 – 6)

Η αυξημένη πολικότητα των ανωτέρω διαλυτών ενδεχομένως οφείλεται στην παρουσία οργανικού οξέος, γεγονός που επιβεβαιώνεται και βιβλιογραφικά. [8]

Πολικότητα αντίστοιχη με του νερού φαίνεται να έχει ο NaDES 3, όπου προέρχεται από ένα αμινοξύ (γλυκίνη) και ένα οργανικό οξύ (γαλακτικό οξύ) και νερό, σε αναλογίες 1 : 5 : 6,2.

Σε τιμές πολικότητας χαμηλότερης του νερού βρίσκονται οι NaDES 2, NaDES 5, NaDES 6, NaDES 10, καθώς έχουν υψηλότερη E_{NR} άρα χαμηλότερη πολικότητα.

- NaDES 2 : βεταΐνη, γλυκόζη, νερό σε αναλογία 1 : 1 : 5
- NaDES 6 : προλίνη, κιτρικό οξύ και νερό σε αναλογία 2 : 1 : 4

- NaDES 5 : βεταΐνη, κιτρικό οξύ και νερό σε αναλογία 1 : 1 : 3
- NaDES 9 : βεταΐνη, γλυκερόλη σε αναλογία 1 : 2

Οι προαναφερθέντες διαλύτες παρουσιάζουν χαμηλότερη πολικότητα συγκριτικά με το νερό, ως εξής NaDES 2 > NaDES 6 > NaDES 5 > NaDES 9 .

Έχει αναφερθεί βιβλιογραφικά ότι DESs που αποτελούνται από αμινοξέα παρουσιάζουν χαμηλότερη πολικότητα συγκριτικά με το νερό και με άλλους NaDES που περιέχουν οργανικά οξέα, κάτι που επιβεβαιώνεται κι από τα αποτελέσματα της παρούσας μελέτης. [32] Καθώς, η προλίνη ως αμινοξύ και η βεταΐνη ως παράγωγο αμινοξέως, περιέχονται και στους 4 NaDES που παρουσιάζουν χαμηλότερες τιμές πολικότητας, φαίνεται πως επιδρούν με τέτοιο τρόπο στους NaDESs που συμμετέχουν, ώστε να οδηγούν σε συστήματα χαμηλότερης πολικότητας από το νερό.

Παρατηρείται πως ο διαλύτης NaDES 9 παρουσιάζει τη χαμηλότερη πολικότητα συγκριτικά με τους υπόλοιπους, κάτι που μπορεί να οφείλεται τόσο στην παρουσία βεταΐνης, όσο και στην παρουσία γλυκερόλης, που είναι μία γνωστή πολυαλκοόλη.

Στη βιβλιογραφία μάλιστα, έχει αναφερθεί πολλές φορές ότι οι πολυαλκοόλες παρουσιάζουν υψηλές τιμές E_{NR} , επομένως χαμηλότερη πολικότητα, γεγονός που επιβεβαιώνεται από το NaDES 9 που έχει την υψηλότερη τιμή E_{NR} . [32]

4. 4 Μέτρηση pH

Το pH είναι μια σημαντική φυσική ιδιότητα παίζοντας ιδιαίτερο ρόλο στις χημικές αντιδράσεις. Η επίδρασή του είναι πολύ σημαντική για τις εφαρμογές των DES στην κατάλυση, τις βιοχημικές αντιδράσεις, καθώς και στην επεξεργασία μετάλλων. Οι Hayyan et al. (2012) μελέτησαν διάφορους τύπους DESs με κύριο συστατικό τη φρουκτόζη και τη χλωριούχο χολίνη σε διαφορετικές μοριακές αναλογίες. Τα αποτελέσματα έδειξαν ότι με την μείωση της περιεκτικότητας σε δότες δεσμών υδρογόνου, η τιμή του pH μειωνόταν. Ωστόσο, υψηλότερη περιεκτικότητα φρουκτόζης στα μείγματα οδηγούσε σε υψηλότερη οξύτητα. Διαπιστώθηκε ότι ο τύπος του χρησιμοποιούμενου δότη δεσμού υδρογόνου έχει σημαντική επίδραση στο pH. Από τα δεδομένα που προέκυψαν από τις μελέτες των Hayyan et al. προέκυψε το συμπέρασμα ότι η φύση του δότη δεσμού υδρογόνου έχει αντίκτυπο στην παραγόμενη οξύτητα. Συγκεκριμένα, τα DESs με κύριο συστατικό τη γλυκόζη ήταν λιγότερο όξινα από τα DES με κύριο συστατικό τη φρουκτόζη σε συνδυασμό με χλωριούχο χολίνη. [13]

Στους παρακάτω πίνακες παρουσιάζονται οι μετρήσεις που προέκυψαν στους NaDESs σε συνάρτηση με την περιεκτικότητά τους σε νερό, προκειμένου να διερευνηθεί η επίδραση της παρουσίας του νερού στα συστήματα NaDES – νερό. Αυτό είναι ενδιαφέρον, καθώς σε πολλές εφαρμογές για ποικίλους λόγους πραγματοποιείται η προσθήκη νερού για τη μείωση του ιξώδους.

Ποσοστό νερού (% w/w)	pH
0	0,6
25	1,04
50	1,41
70	1,52
90	1,91

Πίνακας 6 pH - περιεκτικότητα σε νερό του **NaDES 1**

Ποσοστό νερού (% w/w)	pH
0	6,95
25	6,34
50	6,14
75	6,47
87,5	6,71

Πίνακας 7 pH - περιεκτικότητα σε νερό του **NaDES 2**

Ποσοστό νερού (% w/w)	pH
0	2,27
25	2,42
50	2,5
75	2,55
87,5	2,58

Πίνακας 8 pH - περιεκτικότητα σε νερό του NaDES 3

Ποσοστό νερού (% w/w)	pH
0	2,91
25	2,72
50	2,73
75	2,63
87,5	2,61

Πίνακας 9 pH - περιεκτικότητα σε νερό του NaDES 5

Ποσοστό νερού (% w/w)	pH
0	3,11
25	2,9
50	2,81
75	2,7
87,5	2,68

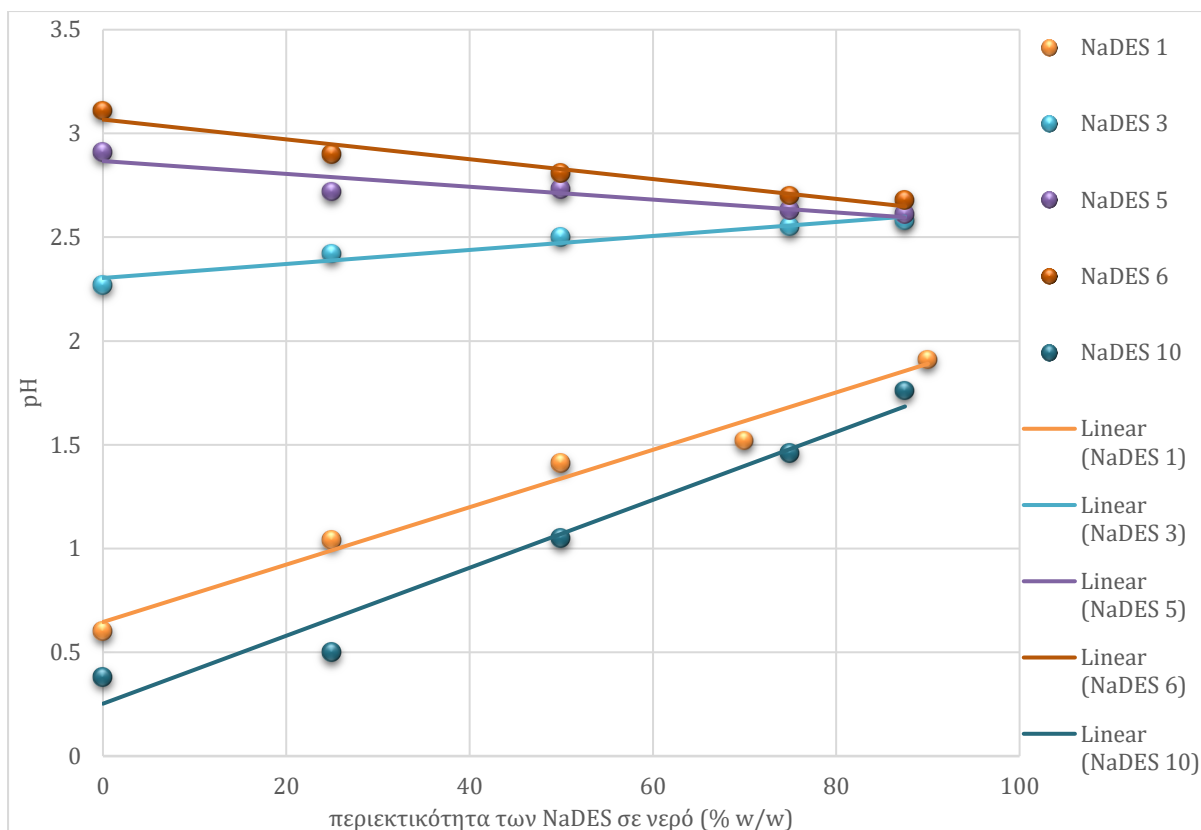
Πίνακας 10 pH - περιεκτικότητα σε νερό του NaDES 6

Ποσοστό νερού (% w/w)	pH
0	0,38
25	0,5
50	1,05
75	1,46
87,5	1,76

Πίνακας 11 pH - περιεκτικότητα σε νερό του NaDES 10

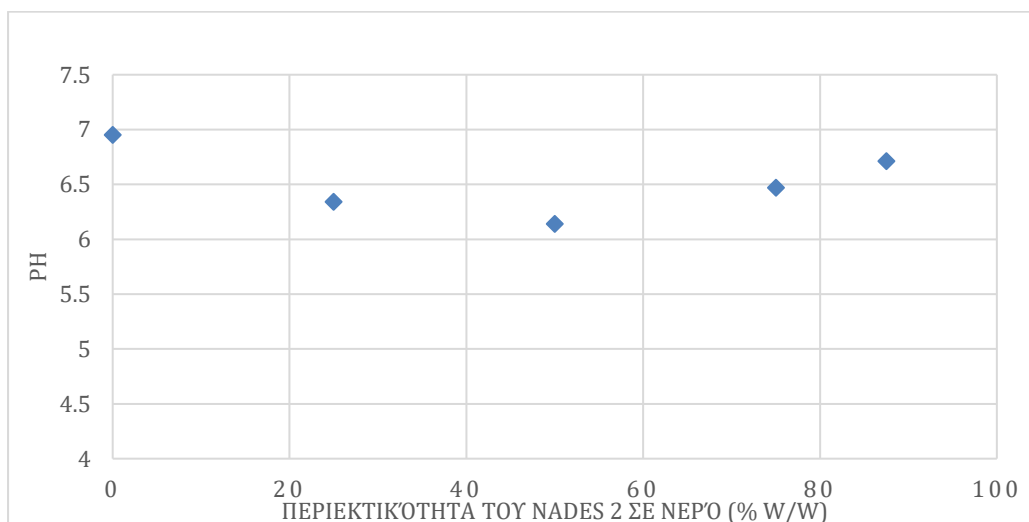
Ακολουθεί συγκεντρωτικό διάγραμμα (Εικόνα 12) για τις τιμές pH που μετρήθηκαν συναρτήσει της περιεκτικότητας για τους NaDESs :

- NaDES 1 : D-γλυκόζη - γαλακτικό οξύ – νερό (1 – 5 – 6,2)
- NaDES 3 : γλυκίνη – γαλακτικό οξύ – νερό (1 – 5 – 6,2)
- NaDES 5 : βεταΐνη – κιτρικό οξύ – νερό (1 – 0,72 – 3)
- NaDES 6 : προλίνη – κιτρικό οξύ – νερό (1 – 0,36 – 2)
- NaDES 10 : χλωριούχος χολίνη – κιτρικό οξύ – νερό (1 – 1 – 4)



Εικόνα 12 Συσχέτιση του pH την περιεκτικότητα των NaDES σε νερό

Προστίθεται ξεχωριστό διάγραμμα για το NaDES 2 : βεταΐνη – γλυκόζη – νερό (1 – 1 – 5), καθώς έχει pH μεγαλύτερο από 6.



Εικόνα 13 Συσχέτιση του pH με την περιεκτικότητα του NaDES 2 σε νερό

Από το παραπάνω διάγραμμα (Εικόνα 12 Συσχέτιση του pH την περιεκτικότητα των NaDES σε νερό) φαίνεται ότι στους τρεις πιο όξινους διαλύτες : NaDES 10, NaDES 1, NaDES 3 αυξάνεται το pH με την προσθήκη νερού, ενώ στους NaDES 5 και NaDES 6 μειώνεται το pH με την προσθήκη νερού.

Βιβλιογραφικά έχει αναφερθεί ότι NaDES που περιέχουν οργανικά οξέα είτε ως δέκτη είτε ως δότη δεσμού υδρογόνου και χλωριούχο χολίνη παρουσιάζουν εξαιρετικά υψηλή οξύτητα. Ακόμη, έχει βρεθεί ότι σε ευτηκτικά μείγματα με πολύ χαμηλό pH, με την αύξηση της περιεκτικότητάς τους σε νερό παρατηρήθηκαν αύξηση του pH. Ενώ σε ευτηκτικά μίγματα με υψηλότερες τιμές pH, παρατηρείται μείωση του pH με την αύξηση της περιεκτικότητας σε νερό. [12]

Αυτό επιβεβαιώνεται και από τα παραπάνω αποτελέσματα, όπως φαίνεται κι απ' το συγκεντρωτικό διάγραμμα.

Δε μετρήθηκε το pH στους ακόλουθους NaDESs καθώς το ιξώδες ήταν πολύ υψηλό, ώστε να εμβαπτιστεί το ηλεκτρόδιο στο σώμα του διαλύτη.

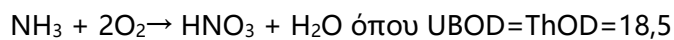
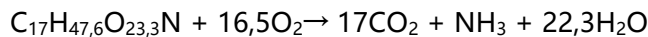
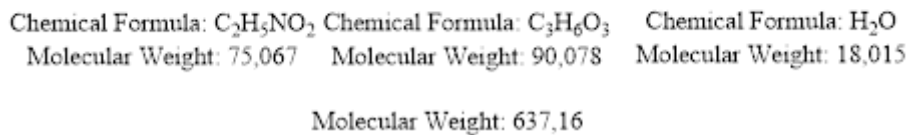
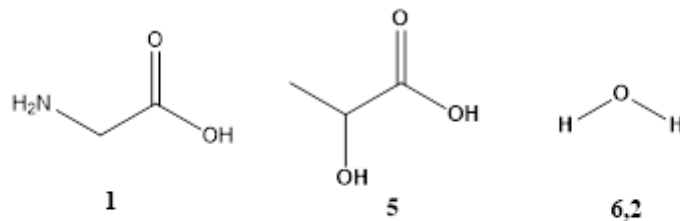
- NaDES 4 : χλωριούχος χολίνη – κιτρικό οξύ (2 – 1)
- NaDES 7 : προλίνη – οξαλικό οξύ (1 – 1)
- NaDES 8 : προλίνη – οξαλικό οξύ (2 – 1)
- NaDES 9 : βεταΐνη – γλυκερόλη (1 – 2)
- NaDES 11 : βεταΐνη – κιτρικό οξύ – νερό (1 – 1 – 6)

4. 5 Προσδιορισμός βιοαποικοδομησιμότητας σε NaDES με την πρότυπη μέθοδο BOD₅

Στην παρούσα μελέτη έγινε προσδιορισμός της βιοαποικοδομησιμότητας των NaDES 1, NaDES 2, NaDES 3, NaDES 5, NaDES 6, NaDES 7, NaDES 8, NaDES 9, NaDES 10, NaDES 11.

Ενδεικτικά, παρατίθενται στη συνέχεια οι υπολογισμοί για 3 χαρακτηρισμούς NaDES.

Ως ενδεικτικό παράδειγμα προσδιορισμού του CBOD₅/UCBOD (%) παρατίθεται το NaDES 3 :



Συνεπώς:

- 1 mol C₁₇H_{47,6}O_{23,3}N για την πλήρη οξείδωση απαιτεί κατανάλωση 18,5 mol O₂ ενώ για την οξείδωση μόνο του οργανικού άνθρακα απαιτείται κατανάλωση 16,5mol O₂.
- 637,16 mg C₁₇H_{47,6}O_{23,3}N για την πλήρη οξείδωση απαιτούν την κατανάλωση 592 (18,5*32) mg O₂ ThOD. Άρα βάσει του **Error! Reference source not found.** θέλουμε αραιώση στα 1/100.

Επομένως, από ένα διάλυμα DES : NaDES 3 συγκέντρωσης 637,16 mg/L, χρειάζεται 1 mL ουσίας σε 100mL τελικού όγκου.

- Στα 300mL τελικού όγκου λοιπόν, χρειάζονται 3mL του αρχικού διαλύματος DES συγκέντρωσης C_{αρχ} = 637,16 mg/L.

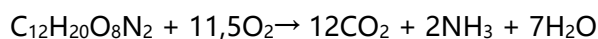
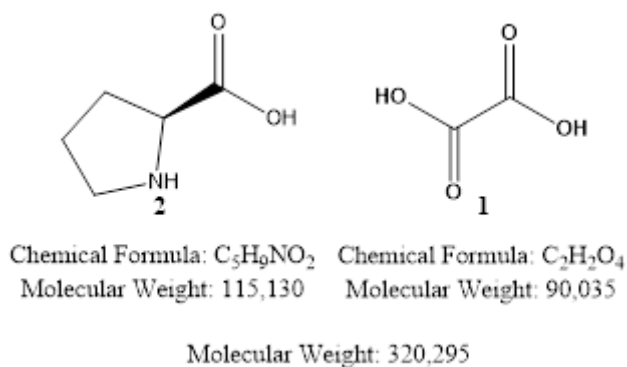
Από τον τύπο:

$$BOD_5 \text{ (mg/L)} = ((DO_{\alphaρχ} - DO_{\tau\epsilon\lambda})_{\delta\epsilon\iota\gamma\mu\alpha} - (DO_{\alphaρχ} - DO_{\tau\epsilon\lambda})_{\tau\upsilon\phi\lambda\acute{o} \text{ με μικροοργανισμούς}}) * \text{Αραιώση}$$

Προκύπτει **CBOD₅**= 478 mg/L.

Οπότε, το επίπεδο βιοαποικοδομησιμότητας του οργανικού άνθρακα του NaDES στις 5 ημέρες είναι $(CBOD_5/UBOD_5)*100=80,7 \%$, ενώ εκφρασμένο μόνο ως προς το οργανικό φορτίο του NaDES είναι $(CBOD_5/UCBOD_5)*100 = 90,5\%$.

Ακόμη, ως ενδεικτικό παράδειγμα προσδιορισμού του $CBOD_5/UCBOD$ (%) παρατίθεται το NaDES 8 :



Συνεπώς:

- 1 mol $C_{12}H_{20}O_8N_2$ για την πλήρη οξείδωση απαιτεί κατανάλωση 13,5 mol O_2 ενώ για την οξείδωση μόνο του οργανικού άνθρακα απαιτείται κατανάλωση 11,5 mol O_2 .
- 320,295 mg $C_{12}H_{20}O_8N_2$ για την πλήρη οξείδωση απαιτούν την κατανάλωση 432 ($13,5*32$) mg O_2 ThOD. Άρα βάσει του Πίνακας 3 θέλουμε αραιώση στα 1/100.

Επομένως, από ένα διάλυμα DES : NaDES 8 συγκέντρωσης 320,295 mg/L, χρειάζεται 1 mL ουσίας σε 100mL τελικού όγκου.

- Στα 300mL τελικού όγκου λοιπόν, χρειάζονται 3mL του αρχικού διαλύματος DES συγκέντρωσης $C_{αρχ} = 320,295 \text{ mg/L}$.

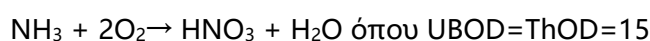
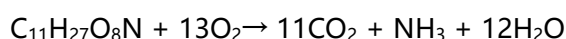
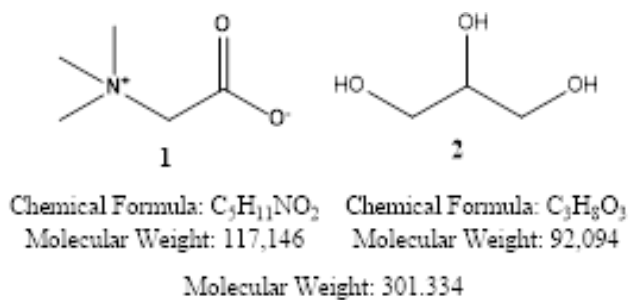
Από τον τύπο:

$$BOD_5 \text{ (mg/L)} = ((DO_{αρχ} - DO_{τελ})_{δείγμα} - (DO_{αρχ} - DO_{τελ})_{τυφλό \text{ με μικροοργανισμούς}}) * \text{Αραίωση}$$

Προκύπτει $CBOD_5 = 233 \text{ mg/L}$.

Οπότε, το επίπεδο βιοαποικοδομησιμότητας του οργανικού άνθρακα του NaDES στις 5 ημέρες είναι $(CBOD_5/UBOD_5)*100 = 53,9 \%$, ενώ εκφρασμένο μόνο ως προς το οργανικό φορτίο του NaDES είναι $(CBOD_5/UCBOD_5)*100 = 63,3 \%$.

Ακόμη, ως ενδεικτικό παράδειγμα προσδιορισμού του CBOD₅/UCBOD (%) παρατίθεται το NaDES 9 :



Συνεπώς:

- 1 mol C₁₁H₂₇O₈N για την πλήρη οξείδωση απαιτεί κατανάλωση 15 mol O₂ ενώ για την οξείδωση μόνο του οργανικού άνθρακα απαιτείται κατανάλωση 13mol O₂.
- 301,334 mg C₁₁H₂₇O₈N για την πλήρη οξείδωση απαιτούν την κατανάλωση 480 (15*32) mg O₂ ThOD. Άρα βάσει του Πίνακας 3 θέλουμε αραίωση στα 1/100.

Επομένως, από ένα διάλυμα DES : NaDES 9 συγκέντρωσης 301,334 mg/L, χρειάζεται 1 mL ουσίας σε 100mL τελικού όγκου.

- Στα 300mL τελικού όγκου λοιπόν, χρειάζονται 3mL του αρχικού διαλύματος DES συγκέντρωσης C_{αρχ} = 301,334 mg/L.

Από τον τύπο:

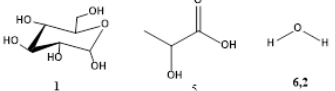
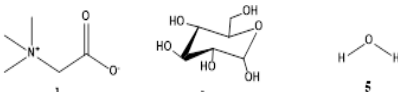
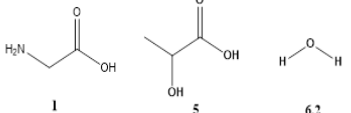
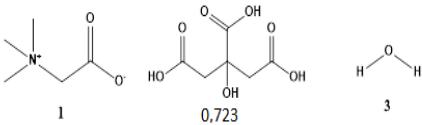
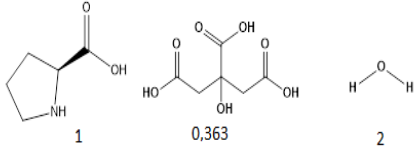
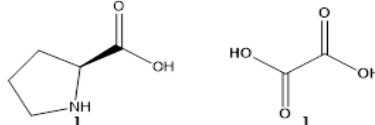
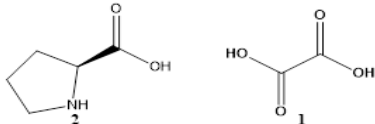
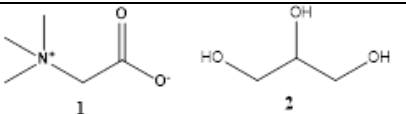
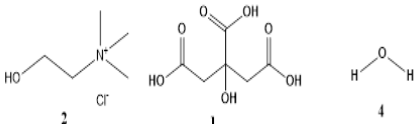
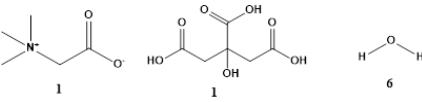
$$\text{BOD}_5 \text{ (mg/L)} = ((\text{DO}_{\text{αρχ}} - \text{DO}_{\text{τελ}})_{\text{δείγμα}} - (\text{DO}_{\text{αρχ}} - \text{DO}_{\text{τελ}})_{\text{τυφλό με μικροοργανισμούς}}) * \text{Αραίωση}$$

Προκύπτει **CBOD₅** = 385 mg/L.

Οπότε, το επίπεδο βιοαποικοδομησιμότητας του οργανικού άνθρακα του NaDES στις 5 ημέρες είναι (CBOD₅/UBOD₅)*100=80,2 %, ενώ εκφρασμένο μόνο ως προς το οργανικό φορτίο του NaDES είναι (CBOD₅/UCBOD₅)*100 = 92,5 %.

Με όμοιους υπολογισμούς προκύπτουν τα παρακάτω αποτελέσματα στον ακόλουθο πίνακα, για όλους τους NaDESs που συντέθηκαν.

Πίνακας 6 Ποσοστό βιοαποικοδομησιμότητας (%) των NaDES σε 5 μέρες

NaDES	Δομή	UBOD ₅ (mg O ₂ /L)	UCBOD ₅ (mg O ₂ /L)	CBOD ₅ (mg O ₂ /L)	CBOD ₅ / UCBOD ₅ (%)	CBOD ₅ / UBOD ₅ (%)
NaDES 1		736	672	592	88	80,4
NaDES 2		448	384	342,5	89,2	76,5
NaDES 3		592	528	478	90,5	80,7
NaDES 5		361,12	297,12	1136	Πλήρης βιοαποικοδομησιμότητα	Πλήρης βιοαποικοδομησιμότητα
NaDES 6		293,6	229,6	1083	Πλήρης βιοαποικοδομησιμότητα	Πλήρης βιοαποικοδομησιμότητα
NaDES 7		256	192	612	Πλήρης βιοαποικοδομησιμότητα	Πλήρης βιοαποικοδομησιμότητα
NaDES 8		432	368	233	63,5	53,9
NaDES 9		480	416	385	92,5	80,2
NaDES 10		592	528	1683	Πλήρης βιοαποικοδομησιμότητα	Πλήρης βιοαποικοδομησιμότητα
NaDES 11		400	336	454	Πλήρης βιοαποικοδομησιμότητα	Πλήρης βιοαποικοδομησιμότητα

Στους NaDES που αναγράφεται «πλήρης βιοαποικοδομησιμότητα» στον Πίνακας 6 σημαίνει ότι έχουν βιοαποικοδομηθεί πλήρως στο διάστημα των 5 ημερών του πειράματος.

Όπως έχει αναφερθεί, σύμφωνα με τη βιβλιογραφία, κατά τα πρότυπα OECD ένας DES θεωρείται «άμεσα βιοαποικοδομήσιμος» εάν το %ThOD φθάσει το 60% εντός 28 ημερών από την έναρξη του πειράματος ή εντός των 10 πρώτων ημερών. [25] Στην παρούσα εργασία η μελέτη πραγματοποιείται σε διάστημα 5 ημερών καθώς, σύμφωνα με τη βιβλιογραφία, μπορεί η βιοχημική οξείδωση στους 20°C να ολοκληρώνεται σε μια περίοδο 21 – 28 ημερών, όμως επειδή η περίοδος αυτή είναι πολύ μεγάλη χρονικά, συμβατικά η μέτρηση λαμβάνεται μετά τις πέντε πρώτες μέρες (BOD₅) οπότε και θεωρείται ότι έχει καταναλωθεί το 70% περίπου του συνολικού οργανικού φορτίου που θα καταναλωνόταν σε 21 – 28 ημέρες, για τις περιπτώσεις οργανικών ενώσεων που είναι άμεσα βιοαποικοδομήσιμες. [39]

Για να χαρακτηριστεί μία ένωση πλήρως βιοαποικοδομήσιμη, θα πρέπει να έχει ποσοστό CBOD₅/UBOD₅ > 70%. Τα ποσοστά όλων των διαλυτών που μελετήθηκαν στην παρούσα εργασία, με εξαίρεση το NaDES 8 είναι μεγαλύτερα του 70%, επομένως, μπορούν να χαρακτηριστούν ως πλήρως βιοαποικοδομήσιμα ήδη εντός του διαστήματος των 5 πρώτων ημερών. Οι NaDES 5, NaDES 6, NaDES 7, NaDES 10, NaDES 11 έχουν βιοαποικοδομηθεί πλήρως ήδη από τις 5 πρώτες ημέρες του πειράματος. Το μεγαλύτερο ποσοστό CBOD₅/UBOD₅ βιοαποικοδόμησης είναι το 80,7% για τον NaDES 3 [γλυκίνη – γαλακτικό οξύ – νερό (1–5–6,2)] και το μικρότερο είναι 53,9% και αντιστοιχεί στον NaDES 8 [προλίνη – οξαλικό οξύ (2–1)]. Ωστόσο, όπως έχει προαναφερθεί αφού ένας DES θεωρείται πλήρως βιοαποικοδομήσιμος αν φτάσει ποσοστό 60% εντός 28 ημερών, η επίτευξη του ποσοστού 53,9% σε διάστημα 5 ημερών είναι αρκετά ενθαρρυντική, με πιθανή προοπτική να χαρακτηριστεί κι ο NaDES 8 «άμεσα βιοαποικοδομήσιμος». Προτείνεται παράταση του πειράματος για να διαπιστωθεί αν θα βιοαποικοδομηθεί πλήρως σε μεγαλύτερη χρονική διάρκεια.

Βιοαποικοδομούνται πλήρως οι ακόλουθοι NaDES:

- ✚ NaDES 5 : βεταΐνη – κιτρικό οξύ – νερό (1 – 0,72 – 3)
- ✚ NaDES 6 : προλίνη – κιτρικό οξύ – νερό (1 – 0,36 – 2)
- ✚ NaDES 7 : προλίνη – οξαλικό οξύ (1 – 1)
- ✚ NaDES 10 : χλωριούχος χολίνη – κιτρικό οξύ – νερό (1 – 1 – 4)
- ✚ NaDES 11 : βεταΐνη – κιτρικό οξύ – νερό (1 – 1 – 6)

Αμέσως μετά, παρουσιάζονται με φθίνον ποσοστό CBOD₅/UBOD₅ οι υπόλοιποι NaDES που μπορούν να χαρακτηριστούν ως «άμεσα βιοαποικοδομήσιμοι» :

- 1) NaDES 3 : γλυκίνη – γαλακτικό οξύ – νερό (1 – 5 – 6,2)
- 2) NaDES 1 : D-γλυκόζη - γαλακτικό οξύ – νερό (1 – 5 – 6,2)

- 3) NaDES 9 : βεταΐνη – γλυκερόλη (1 – 2)
- 4) NaDES 2 : βεταΐνη – γλυκόζη – νερό (1 – 1 – 5)

Η βιοαποικοδομησιμότητα των DES μελετήθηκε για πρώτη φορά από τους Radosevic et al.(2015).). Πιο συγκεκριμένα μελετήθηκαν DES με κύριο συστατικό τη χλωριούχο χολίνη (ChCl_ και από τη μελέτη αυτή, προέκυψαν DES με επίπεδα βιοαποικοδομησιμότητας που κυμαίνονται από 68% έως 96% μετά από 28 ημέρες, ακολουθώντας τη σειρά ChCl:γλυκερόλη>ChCl:γλυκόζη>ChCl:οξαλικό οξύ. Τα υψηλά επίπεδα βιοαποικοδόμησης αποδόθηκαν στο γεγονός ότι τα συστατικά των αξιολογούμενων DES χαρακτηρίστηκαν τα ίδια ως "άμεσα βιοαποικοδομήσιμα" σύμφωνα με το MSDSs (material safety data sheets). [25]

Σύμφωνα με τη βιβλιογραφία αναφέρονται μερικές γενικές τάσεις που ακολουθούν οι NaDES σε σχέση με τη βιοαποικοδομησιμότητά τους. Συγκεκριμένα, η αλκυλική αλυσίδα επηρεάζει τη βιοαποικοδομησιμότητα, έχειδειχθεί ότι σε ορισμένες περιπτώσεις μεγαλύτερος αριθμός ανθράκων (περισσότεροι άνθρακες) έχουν μικρότερα ποσοστά βιοαποικοδομησιμότητας. [28] Επομένως, η ύπαρξη μεθυλο-ομάδων είναι πιο ευνοϊκή για τη βιοαποικοδομησιμότητα, συγκριτικά με την ύπαρξη αιθυλο-ομάδων. Ακόμη, η παρουσία υδροξυλομάδας προσφέρει μικρή ενίσχυση στη βιοαποικοδομησιμότητα. Στη μελέτη των Juneidi et al., (2015) η γλυκερόλη, η οποία περιέχει τρεις υδροξυλομάδες, παρουσίασε λίγο υψηλότερο βαθμό βιοαποικοδόμησης σε σύγκριση με την αιθυλενογλυκόλη με τις δύο υδροξυλομάδες της. [25] Αυτό επιβεβαιώνεται στην παρούσα μελέτη, καθώς οι NaDES που περιέχουν υδροξυλομάδες έχουν υψηλά ποσοστά βιοαποικοδόμησης. Όσον αφορά την επίδραση του νερού στη βιοαποικοδομησιμότητα των NaDES, έχει γίνει μία μελέτη των Lapena et al. (2021), οι οποίοι ανέλυσαν τη βιοαποικοδομησιμότητα τριών διαφορετικών DES με κύριο συστατικό την ChCl και ως HBDs τη γλυκερίνη, την ουρία και την αιθυλενογλυκόλη. Κατόπιν, μελέτησαν τη βιοαποικοδομησιμότητα των ίδιων μειγμάτων με προσθήκη νερού. . Όλα τα καθαρά DES (απουσία νερού) βρέθηκαν να είναι " άμεσα βιοαποικοδομήσιμα" ακολουθώντας τη σειρά ChCl: γλυκερίνη>ChCl: αιθυλενογλυκόλη>ChCl: ουρία. Ειδικότερα, όταν προστέθηκε νερό στα μείγματα ChCl: γλυκερόλη και ChCl: αιθυλενογλυκόλη, αυτά τα υδατικά DES δεν ήταν πλέον "άμεσα βιοαποικοδομήσιμα", καθώς οι τιμές βιοαποικοδόμησης ήταν κάτω από 60% μετά από 28 ημέρες. Είναι ενδιαφέρον ότι το υδατικό μείγμα ChCl: ουρία όχι μόνο παρέμεινε "άμεσα βιοαποικοδομήσιμο" αλλά είχε υψηλότερη τιμή βιοαποικοδόμησης από το καθαρό ChCl: ουρία. [25] Ακόμη, σύμφωνα με την μελέτη των Cannavacciuolo et al. (2022), Usmani et al. (2023), Wu et al, (2022), παρατηρήθηκε ότι τα NADES που περιείχαν τεταρτοταγή άλατα αμμωνίου, όπως το ChCl και η βεταΐνη, παρουσίασαν αξιοσημείωτη βιοαποικοδομησιμότητα. Το ChCl, ειδικότερα, υπέστη ταχεία αποικοδόμηση, φτάνοντας το

93% της αποικοδόμησης σε μόλις 14 ημέρες. [32] Αυτό επιβεβαιώνεται στην παρούσα εργασία, καθώς όλοι οι NaDES που περιέχουν βεταΐνη και χλωριούχο χολίνη θεωρούνται «άμεσα βιοαποικοδομήσιμοι». Τέλος, οι Zhao et al. (2015) κατέληξαν στο συμπέρασμα ότι η βιοαποικοδομησιμότητα στα NaDES ανάλογα με το κύριο συστατικό τους, αυξάνεται ακολουθώντας τη σειρά : οξέα < αλκοόλες < αμίνες και σάκχαρα. [7]

Συμπεράσματα

Στην παρούσα διπλωματική εργασία πραγματοποιήθηκε ο σχεδιασμός, η σύνθεση, ο δομικός χαρακτηρισμός και η εκτίμηση της βιοαποικοδομησιμότητας των διαλυτών 11 φυσικών βαθέως ευτηκτικών διαλυτών, NaDES (Natural Deep Eutectic Solvents), με στόχο την εκτίμηση του πράσινου χαρακτήρα τους. Για τους NaDES επιλέχθηκαν ως αντιδρώντα οργανικά οξέα : το γαλακτικό οξύ (D-lactic acid), το κιτρικό οξύ και το οξαλικό, αμινοξέα όπως η προλίνη, η βεταΐνη, η γλυκίνη, μία πολυόλη : η γλυκερόλη, η χλωριούχος χολίνη και η γλυκόζη, κάποιες ενώσεις χρησιμοποιήθηκαν σε ορισμένες περιπτώσεις είτε ως δότες είτε ως δέκτες δεσμού υδρογόνου. Τα συστατικά επιλέχθηκαν στοχευμένα, ώστε να είναι δυνατή η διερεύνηση των πιθανών συσχετίσεων δομής-ιδιοτήτων.

Σύνθεση των βαθέως ευτηκτικών διαλυτών

Πραγματοποιήθηκε η σύνθεση συνολικά 11 βαθέως ευτηκτικών διαλυτών, με τη χρήση ίδιων συστατικών σε ορισμένες περιπτώσεις, με διαφορετικές αναλογίες, ή παρόμοιων δομικά συστατικών, προκειμένου να διερευνηθεί ενδεχόμενη σχέση μεταξύ δομής και φυσικοχημικών ιδιοτήτων τους, καθώς και βιοαποικοδομησιμότητας.

Φυσικοχημικές ιδιότητες των φυσικά βαθέως ευτηκτικών διαλυτών

Μετρήθηκαν ορισμένες από τις πιο σημαντικές φυσικοχημικές ιδιότητες των NaDES, πιο συγκεκριμένα το pH και η πολικότητα. Το pH μετρήθηκε στους 6 από τους 11 διαλύτες, καθώς στους άλλους 5 το ιξώδες ήταν αρκετά υψηλό, ώστε να εμβαπτιστεί το ηλεκτρόδιο στο σώμα του διαλύτη. Σχεδόν όλοι οι διαλύτες που προέκυψαν είχαν όξινο pH, ειδικά οι NaDES 1(D-γλυκόζη - γαλακτικό οξύ - νερό (1 - 5 - 6,2)), NaDES 10(χλωριούχος χολίνη - κιτρικό οξύ - νερό (1 - 1 - 4)) αρχικά είχαν pH κάτω του 1, κοντά στο 0,5. Οι άλλοι τρεις είχαν αρχικό pH που κυμαινόταν από 2,27-3,11 και μόνο ο NaDES 2 (βεταΐνη - D-γλυκόζη - νερό (1 - 1 - 5)) είχε αρχικό pH κοντά στο 7, συγκεκριμένα 6,95. Στη διερεύνηση της επίδρασης της δομής των NaDES ως προς το pH του προκύπτοντος διαλύτη προέκυψαν τα εξής συμπεράσματα :

Στους τρεις πιο όξινους διαλύτες (NaDES 1, NaDES 10, NaDES 3) με την προσθήκη νερού το pH αυξήθηκε , το οποίο επιβεβαιώνεται και βιβλιογραφικά, καθώς έχει βρεθεί ότι σε ευτηκτικά μείγματα με πολύ χαμηλό pH ,με την αύξηση της περιεκτικότητάς τους σε νερό παρατηρήθηκαν αυξημένες τιμές pH. [12]

Επίσης όσον αφορά στους 2 διαλύτες με pH 2,91 (NaDES 5 βεταΐνη - κιτρικό οξύ - νερό (1 - 0,723 - 3)) και 3,11 (NaDES 6 προλίνη - κιτρικό οξύ - νερό (1 - 0,363 - 2)), παρατηρήθηκε μείωση του pH με την προθήκη νερού. Επίσης αυτό επιβεβαιώνεται βιβλιογραφικά καθώς

έχει βρεθεί ότι σε ευτηκτικά μείγματα με υψηλότερες τιμές pH, παρατηρείται μείωση του pH με την αύξηση της περιεκτικότητας σε νερό. [12]

Επίσης, πραγματοποιήθηκε η μέτρηση της πολικότητας 8 από τους 11 παραγόμενους διαλύτες, καθώς οι άλλοι τρεις είχαν πολύ υψηλό ιξώδες και δεν ήταν δυνατή η ανάμιξή τους με τον δείκτη. Για τους NaDES 1, NaDES 10, NaDES 11 προέκυψαν μικρότερες τιμές ενέργειας μοριακής μετάβασης από αυτή του νερού, επομένως αυτοί οι διαλύτες παρουσιάζουν υψηλότερη πολικότητα συγκριτικά με την πολικότητα του νερού. Η αυξημένη πολικότητα αυτών των διαλυτών ενδεχομένως να οφείλεται σε παρουσία των οργανικών οξέων, γεγονός που επιβεβαιώνεται και βιβλιογραφικά. [8], [40] Πολικότητα αντίστοιχη με αυτήν του νερού έχει ο NaDES 3 (γλυκίνη – γαλακτικό οξύ – νερό (1 – 5 – 6,2)). Αντίθετα, στους NaDES 2, NaDES 5, NaDES 6, NaDES 10 προέκυψαν υψηλότερες τιμές ενέργειας μοριακής μετάβασης από αυτήν του νερού, άρα εμφανίζουν χαμηλότερη πολικότητα συγκριτικά με αυτήν του νερού. Ακόμη, φάνηκε ότι τα αποτελέσματα ακολουθούν την τάση που παρουσιάζεται και σε άλλες βιβλιογραφικές μελέτες, και πιο συγκεκριμένα τον ισχυρισμό ότι η παρουσία αμινοξέως επιδρά με τέτοιο τρόπο στους NaDES που συμμετέχει, ώστε να οδηγεί σε συστήματα χαμηλότερης πολικότητας από το νερό. Ο διαλύτης NaDES 9 παρουσιάζει τη χαμηλότερη πολικότητα συγκριτικά με τους υπόλοιπους, κάτι που μπορεί να οφείλεται τόσο στην παρουσία βεταΐνης, όσο και στην παρουσία γλυκερόλης, που είναι μία γνωστή πολυαλκοόλη. Στη βιβλιογραφία μάλιστα, έχει αναφερθεί πολλές φορές ότι οι πολυαλκοόλες παρουσιάζουν υψηλές τιμές ENR, επομένως χαμηλότερη πολικότητα, γεγονός που επιβεβαιώνεται από το NaDES 9 που έχει την υψηλότερη τιμή ENR. [32]

Μελέτη βιοαποικοδομησιμότητας

Ένα σημαντικό κομμάτι της παρούσας εργασίας επικεντρώθηκε στην εκτίμηση της "πράσινης" πλευράς των φυσικά βαθέως ευτηκτικών διαλυτών (DES). Αυτή η αξιολόγηση πραγματοποιήθηκε μέσω της μέτρησης της βιοαποικοδομησιμότητάς τους, χρησιμοποιώντας την πρότυπη μέθοδο προσδιορισμού της παραμέτρου BOD₅. Μια πρόσφατη ανασκόπηση της βιβλιογραφίας που πραγματοποιήθηκε στα πλαίσια αυτής της εργασίας επισημαίνει ότι δεν υπάρχει καμία προηγούμενη έρευνα που να εξετάζει τη βιοαποικοδομησιμότητα των DES που προέρχονται από τις ίδιες αρχικές πρώτες ύλες.

Από τα 11 NaDES που συντέθηκαν, μετρήθηκε η βιοαποικοδομησιμότητα των 10, εκ των οποίων τα 9 χαρακτηρίζονται ως «άμεσα βιοαποικοδομήσιμα», με ποσοστά που κυμαίνονται από 76,5 έως 80,7 και 5 εξ αυτών βιοαποικοδομήθηκαν πλήρως στο διάστημα των 5 πρώτων ημερών του πειράματος. Ακόμη, ένας διαλύτης μόνο, ο NaDES 8 εμφάνισε το χαμηλότερο ποσοστό βιοαποικοδόμησης, συγκεκριμένα, 53,9% σε διάστημα 5 ημερών. Οι 5 που βιοαποικοδομήθηκαν πλήρως είναι οι ακόλουθοι NaDES :

- ✚ NaDES 5 : βεταΐνη – κιτρικό οξύ – νερό (1 – 0,72 – 3)
- ✚ NaDES 6 : προλίνη – κιτρικό οξύ – νερό (1 – 0,36 – 2)
- ✚ NaDES 7 : προλίνη – οξαλικό οξύ (1 – 1)
- ✚ NaDES 10 : χλωριούχος χολίνη – κιτρικό οξύ – νερό (1 – 1 – 4)
- ✚ NaDES 11 : βεταΐνη – κιτρικό οξύ – νερό (1 – 1 – 6)

Υπάρχουν ορισμένες γενικές τάσεις που αναφέρονται στη βιβλιογραφία κι επαληθεύονται από τα αποτελέσματα της παρούσας μελέτης. Συγκεκριμένα, η αλκυλική αλυσίδα επηρεάζει τη βιοαποικοδομησιμότητα και έχει φανεί ότι σε ορισμένες περιπτώσεις περισσότεροι άνθρακες οδηγούν σε μικρότερα ποσοστά βιοαποικοδομησιμότητας. Ακόμη, η παρουσία τεταρτοταγών αλάτων αμμωνίου, όπως το CH_4Cl , η προλίνη και η βεταΐνη, οδηγεί σε συστήματα NaDES με αξιοσημείωτη βιοαποικοδομησιμότητα.

Αμέσως μετά, παρουσιάζονται με φθίνον ποσοστό $\text{CBOD}_5/\text{UBOD}_5$ οι υπόλοιποι NaDES που μπορούν να χαρακτηριστούν ως «άμεσα βιοαποικοδομήσιμοι» :

- ✚ NaDES 3 : γλυκίνη – γαλακτικό οξύ – νερό (1 – 5 – 6,2)
- ✚ NaDES 1 : D-γλυκόζη - γαλακτικό οξύ – νερό (1 – 5 – 6,2)
- ✚ NaDES 9 : βεταΐνη – γλυκερόλη (1 – 2)
- ✚ NaDES 2 : βεταΐνη – γλυκόζη – νερό (1 – 1 – 5)

Η παρουσία υδροξυλομάδας φαίνεται ότι ενισχύει τη βιοαποικοδομησιμότητα των NaDES. Ο NaDES 8, αν και παρουσίασε το χαμηλότερο ποσοστό, 53,9% στις 5 πρώτες ημέρες, θεωρείται ότι έχει την προοπτική να ξεπεράσει και αυτός το 60% στις 28 ημέρες (όπως αναφέρεται στα κριτήρια του OECD) και να χαρακτηριστεί ως "άμεσα βιοαποικοδομήσιμοι".

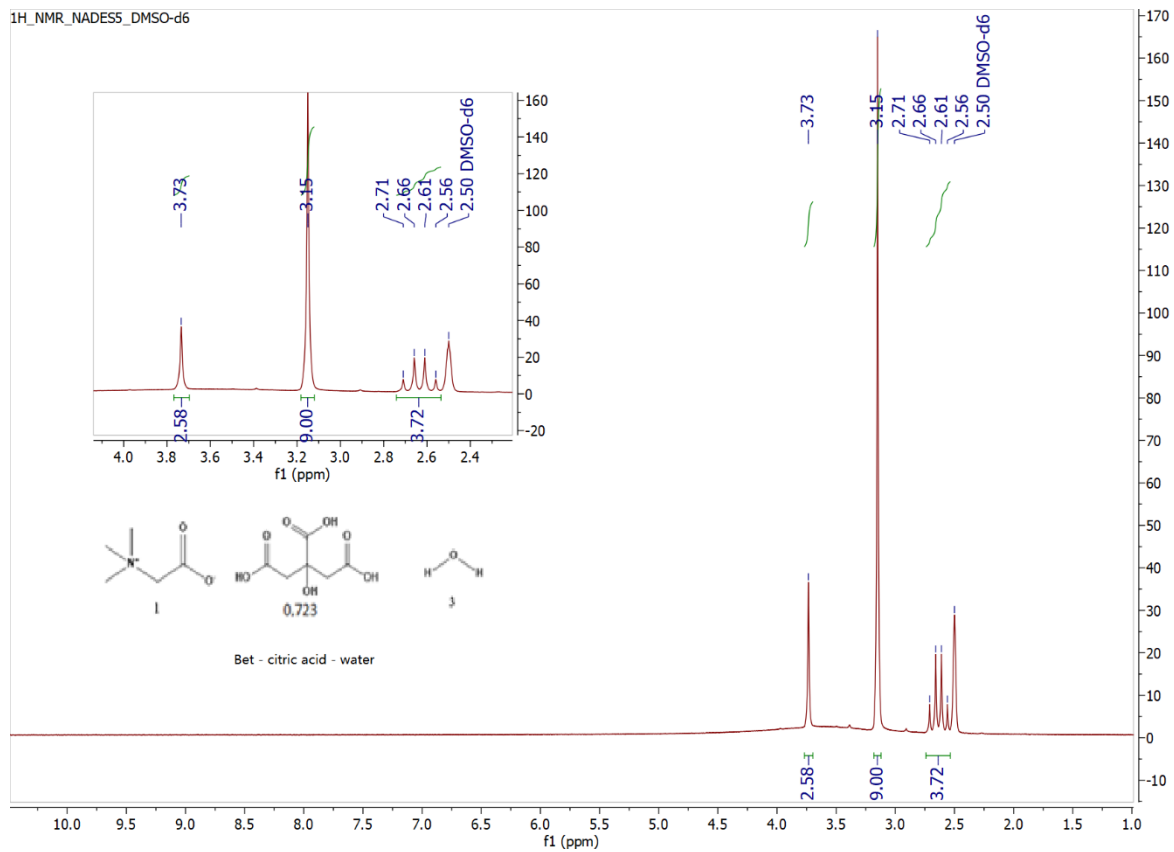
Συνοψίζοντας, τα αποτελέσματα της αξιολόγησης της βιοαποικοδομησιμότητας των NaDES που παρασκευάστηκαν και μελετήθηκαν στην παρούσα διπλωματική εργασία κρίνονται πολύ ικανοποιητικά, καθώς προάγουν την πιθανή χρήση τους ως εναλλακτικούς διαλύτες ακόμη και σε βιομηχανικές εφαρμογές. Επιπλέον, δεν αποτελούν επιβάρυνση για το περιβάλλον και μπορούν να υποστούν βιολογική επεξεργασία σε περίπτωση εκροής από βιομηχανικές μονάδες.

Προτάσεις για περαιτέρω έρευνα

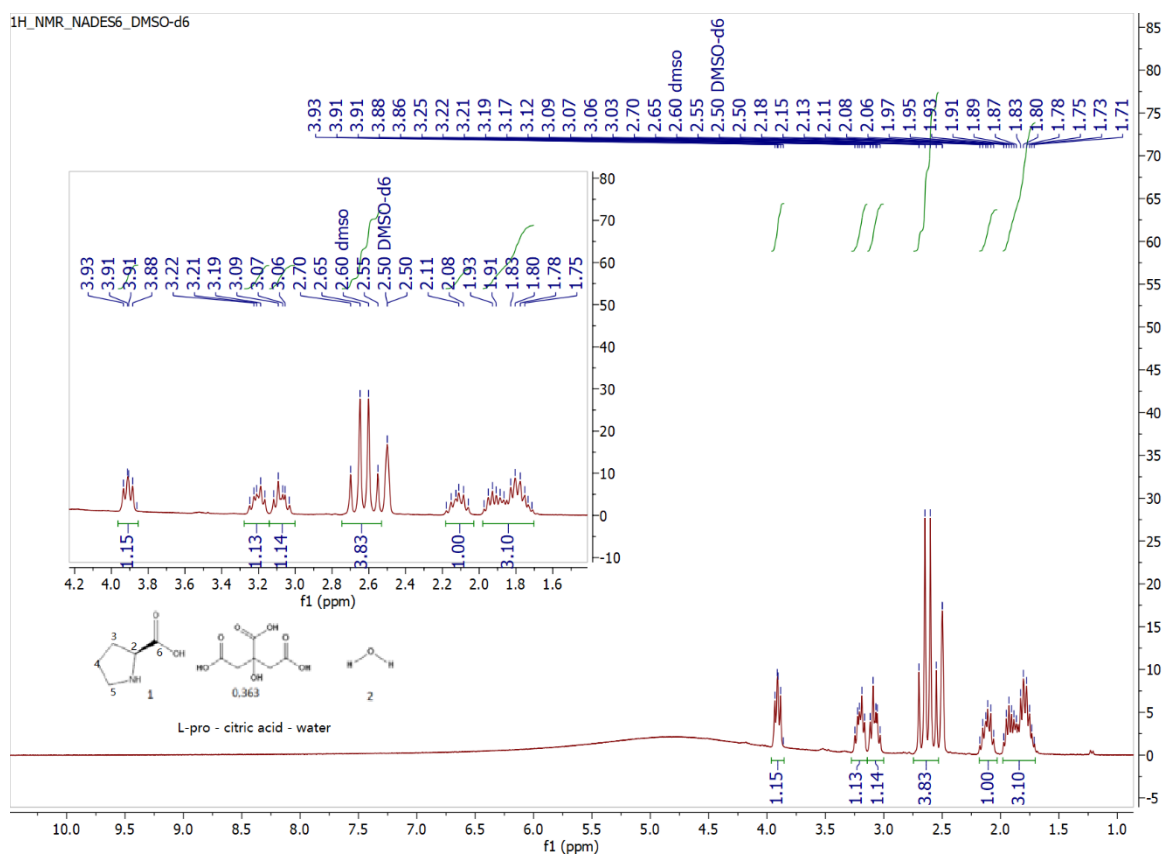
Τα αποτελέσματα της παρούσας διπλωματικής εργασίας είναι εξαιρετικά ενθαρρυντικά, υποδεικνύοντας των πράσινο χαρακτήρα των συγκεκριμένων βαθεως ευτηκτικών διαλυτών και ενθαρρύνοντας τη δυνατότητα χρήσης τους αντί των συμβατικών διαλυτών που χρησιμοποιούνται ευρέως. Για να ολοκληρωθεί η παρούσα μελέτη προτείνεται να αξιολογηθεί η τοξικότητα των NaDES σε κύτταρα και σε θαλάσσιους μικροοργανισμούς που συντίθενται/ παρασκευάζονται, καθώς κι η αξιολόγηση της βιοαποικοδομησιμότητάς τους με περισσότερες μεθόδους. Αυτό είναι σημαντικό προκειμένου να επαληθευτούν τα αποτελέσματα της παρούσας μελέτης, καθώς και για να διερευνηθεί η επίδραση των NaDES σε άλλους αποδέκτες, πέραν του υδάτινου περιβάλλοντος.

Ως συμπληρωματική μελέτη στην μελέτη βιοαποικοδομησιμότητας, θα ήταν χρήσιμο να προσδιοριστεί επίσης ο ολικός οργανικός άνθρακας (Total Organic Carbon), για την ακριβή μέτρηση του οργανικού φορτίου που έχει απομείνει μετά τις 5 ημέρες. Αυτό θα δώσει επιπλέον πληροφορίες για την πορεία βιοαποικοδόμησης των NaDES. Επιπλέον, προτείνεται η μελέτη της βιολογικής διαδρομής που ακολουθούν οι μικροοργανισμοί για την αποικοδόμηση των ουσιών, προκειμένου να κατανοηθεί περαιτέρω η πορεία και τα τελικά προϊόντα της βιοαποικοδόμησης.

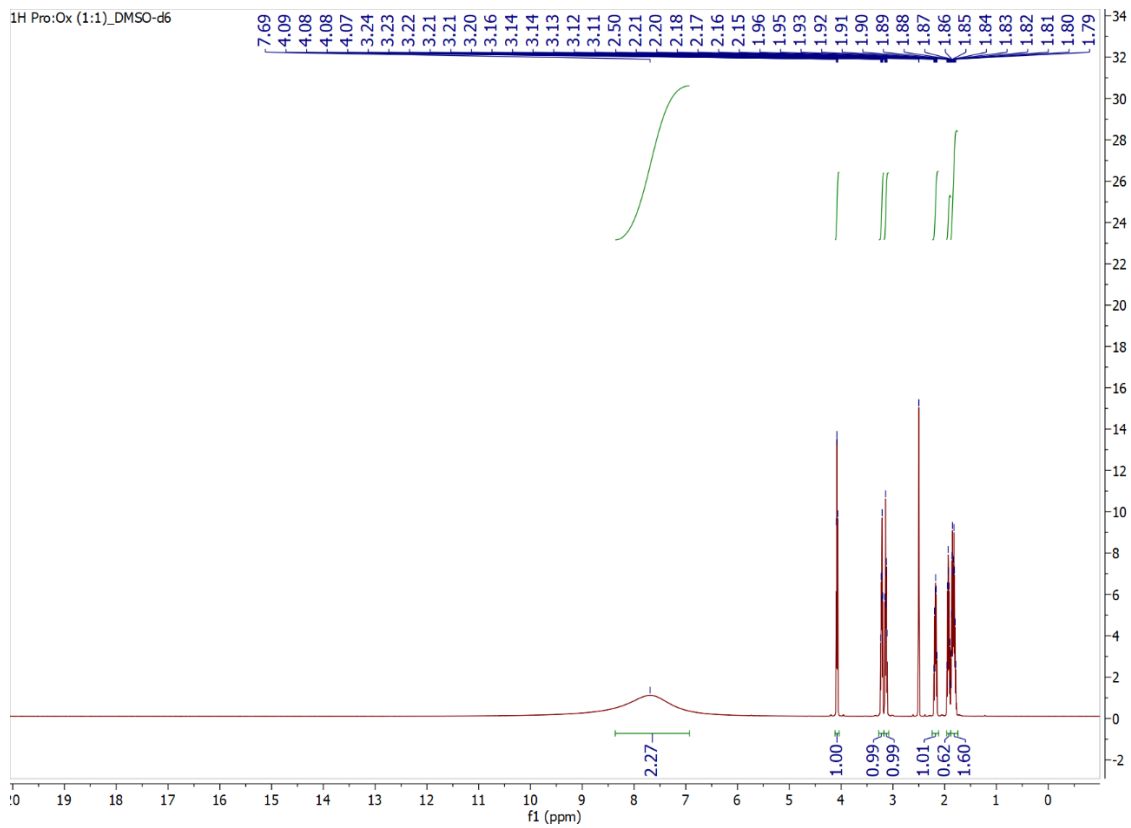
Τέλος, συνίσταται η παρασκευή περισσότερων NADES που προέρχονται από άλλα δομικά ανάλογα οξέων, αμινοξέων και γενικότερα συστατικών που χρησιμοποιήθηκαν ως πρώτες ύλες, προκειμένου να διερευνηθούν περαιτέρω και οι πιθανές τάσεις που αφορούν τη συσχέτιση μεταξύ της δομής και τη βιοαποικοδομησιμότητας των πράσινων διαλυτών που παρασκευάζονται.



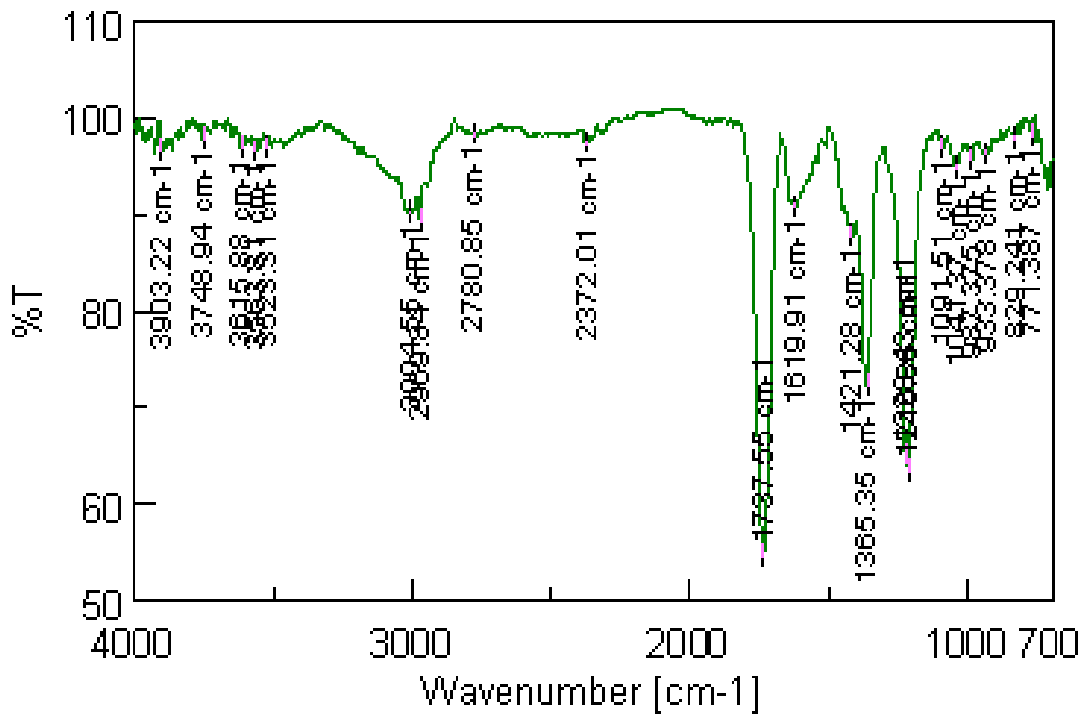
Εικόνα 16 ^1H NMR για το NaDES 5 : βεταΐνη – κιτρικό οξύ – νερό (1 – 0,723 – 3)



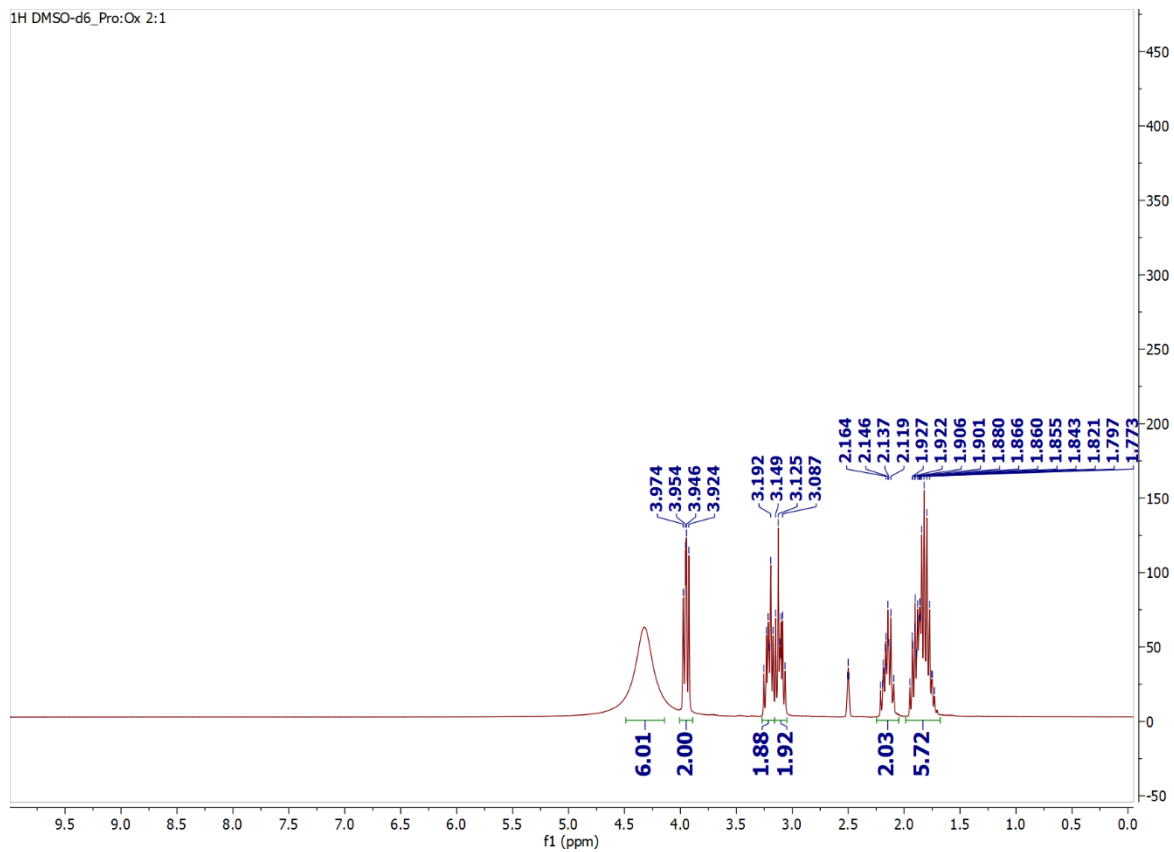
Εικόνα 17 ^1H NMR για το NaDES 6 : προλίνη – κιτρικό οξύ – νερό (1 – 0,363 – 2)



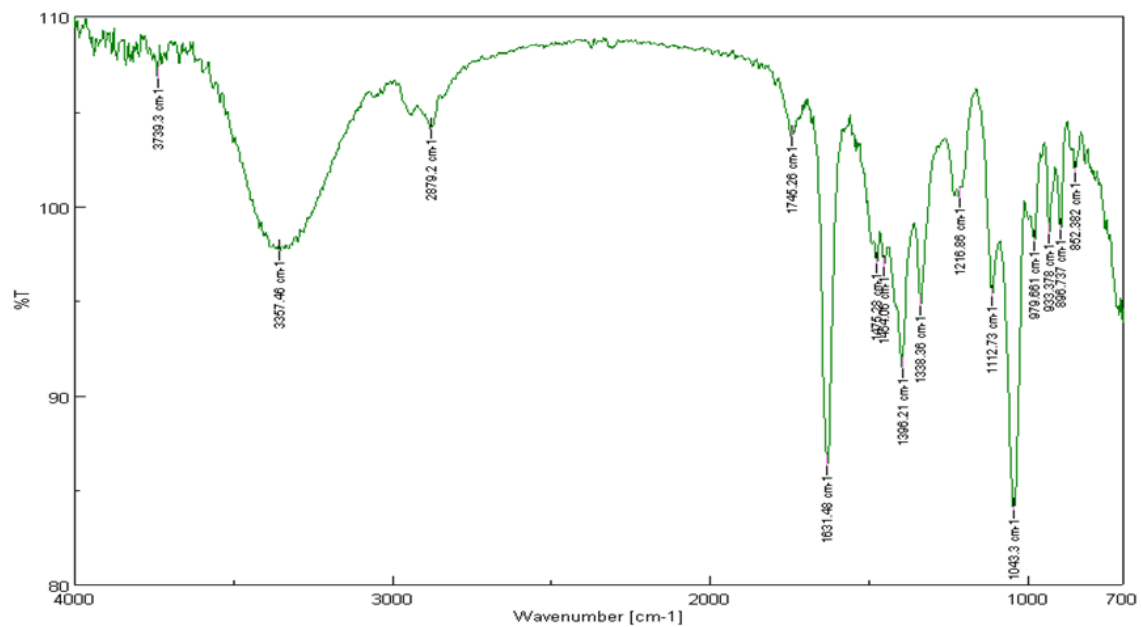
Εικόνα 18 ^1H NMR για το NaDES 7 : προλίνη – οξαλικό οξύ (1 – 1)



Εικόνα 19 Φάσμα FT-IR του NaDES7 : προλίνη – οξαλικό οξύ (1 – 1)



Εικόνα 20 ¹H NMR για το NaDES 8: προλίνη – οξαλικό οξύ (2 – 1)



Εικόνα 21 Φάσμα FT-IR του NaDES 9 : βεταΐνη – γλυκερόλη (1 – 2)

BIBΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- [1] Y. Dai, J. van Spronsen, G. J. Witkamp, R. Verpoorte, and Y. H. Choi, 'Natural deep eutectic solvents as new potential media for green technology', *Anal Chim Acta*, vol. 766, pp. 61–68, Mar. 2013, doi: 10.1016/j.aca.2012.12.019.
- [2] D. A. Alonso, A. Baeza, R. Chinchilla, G. Guillena, I. M. Pastor, and D. J. Ramón, 'Deep Eutectic Solvents: The Organic Reaction Medium of the Century', *European Journal of Organic Chemistry*, vol. 2016, no. 4. Wiley-VCH Verlag, pp. 612–632, Feb. 01, 2016. doi: 10.1002/ejoc.201501197.
- [3] S. Khandelwal, Y. K. Tailor, and M. Kumar, 'Deep eutectic solvents (DESs) as eco-friendly and sustainable solvent/catalyst systems in organic transformations', *Journal of Molecular Liquids*, vol. 215. Elsevier B.V., pp. 345–386, Mar. 01, 2016. doi: 10.1016/j.molliq.2015.12.015.
- [4] D. J. Ramón and G. Guillena, 'Deep eutectic solvents: synthesis, properties, and applications', 2020.
- [5] P. Liu, J. W. Hao, L. P. Mo, and Z. H. Zhang, 'Recent advances in the application of deep eutectic solvents as sustainable media as well as catalysts in organic reactions', *RSC Advances*, vol. 5, no. 60. Royal Society of Chemistry, pp. 48675–48704, 2015. doi: 10.1039/c5ra05746a.
- [6] M. Bystrzanowska and M. Tobiszewski, 'Assessment and design of greener deep eutectic solvents – A multicriteria decision analysis', *J Mol Liq*, vol. 321, Jan. 2021, doi: 10.1016/j.molliq.2020.114878.
- [7] 'Application of Ionic Liquids in Biotechnology'. [Online]. Available: <http://www.springer.com/series/10>
- [8] M. Q. Farooq, N. M. Abbasi, and J. L. Anderson, 'Deep eutectic solvents in separations: Methods of preparation, polarity, and applications in extractions and capillary electrochromatography', *J Chromatogr A*, vol. 1633, Dec. 2020, doi: 10.1016/j.chroma.2020.461613.
- [9] A. P. R. Santana, J. A. Mora-Vargas, T. G. S. Guimarães, C. D. B. Amaral, A. Oliveira, and M. H. Gonzalez, 'Sustainable synthesis of natural deep eutectic solvents (NADES) by different methods', *J Mol Liq*, vol. 293, Nov. 2019, doi: 10.1016/j.molliq.2019.111452.
- [10] F. J. V. Gomez, M. Espino, M. A. Fernández, and M. F. Silva, 'A Greener Approach to Prepare Natural Deep Eutectic Solvents', *ChemistrySelect*, vol. 3, no. 22, pp. 6122–6125, Jun. 2018, doi: 10.1002/slct.201800713.
- [11] Q. Zhang, K. De Oliveira Vigier, S. Royer, and F. Jérôme, 'Deep eutectic solvents: Syntheses, properties and applications', *Chem Soc Rev*, vol. 41, no. 21, pp. 7108–7146, Oct. 2012, doi: 10.1039/c2cs35178a.
- [12] A. Mitar *et al.*, 'Physicochemical properties, cytotoxicity, and antioxidative activity of natural deep eutectic solvents containing organic acid', *Chem Biochem Eng Q*, vol. 33, no. 1, pp. 1–18, 2019, doi: 10.15255/CABEQ.2018.1454.
- [13] A. Skulcova, A. Russ, M. Jablonsky, and J. Sima, 'PEER REVIEWED BRIEF COMMUNICATION The pH Behavior of Seventeen Deep Eutectic Solvents'.

- [14] A. Tzani *et al.*, 'Natural Deep Eutectic Solvents (NaDESs) as Alternative Green Extraction Media for Ginger (*Zingiber officinale* Roscoe)', *Sustainable Chemistry*, vol. 2, no. 4, pp. 576–599, Oct. 2021, doi: 10.3390/suschem2040032.
- [15] Y. Dai, G. J. Witkamp, R. Verpoorte, and Y. H. Choi, 'Tailoring properties of natural deep eutectic solvents with water to facilitate their applications', *Food Chem*, vol. 187, pp. 14–19, Nov. 2015, doi: 10.1016/j.foodchem.2015.03.123.
- [16] A. Kovács, E. C. Neyts, I. Cornet, M. Wijnants, and P. Billen, 'Modeling the Physicochemical Properties of Natural Deep Eutectic Solvents', *ChemSusChem*, vol. 13, no. 15. Wiley-VCH Verlag, pp. 3789–3804, Aug. 07, 2020. doi: 10.1002/cssc.202000286.
- [17] E. Durand, J. Lecomte, and P. Villeneuve, 'Deep eutectic solvents: Synthesis, application, and focus on lipase-catalyzed reactions', *European Journal of Lipid Science and Technology*, vol. 115, no. 4. pp. 379–385, Apr. 2013. doi: 10.1002/ejlt.201200416.
- [18] A. Tzani *et al.*, 'Green Extraction of Greek Propolis Using Natural Deep Eutectic Solvents (NADES) and Incorporation of the NADES-Extracts in Cosmetic Formulation', *Sustainable Chemistry*, vol. 4, no. 1, pp. 8–25, Dec. 2022, doi: 10.3390/suschem4010002.
- [19] A. Tzani *et al.*, 'Natural Deep Eutectic Solvents (NaDESs) as Alternative Green Extraction Media for Ginger (*Zingiber officinale* Roscoe)', *Sustainable Chemistry*, vol. 2, no. 4, pp. 576–599, Oct. 2021, doi: 10.3390/suschem2040032.
- [20] S. Koutsoukos, T. Tsiaka, A. Tzani, P. Zoumpoulakis, and A. Detsi, 'Choline chloride and tartaric acid, a Natural Deep Eutectic Solvent for the efficient extraction of phenolic and carotenoid compounds', *J Clean Prod*, vol. 241, Dec. 2019, doi: 10.1016/j.jclepro.2019.118384.
- [21] A. Tzani, T. Lymperopoulou, I. Pitterou, I. Karetta, F. Belfquih, and A. Detsi, 'Development and optimization of green extraction process of spent coffee grounds using natural deep eutectic solvents', *Sustain Chem Pharm*, vol. 34, p. 101144, Sep. 2023, doi: 10.1016/j.scp.2023.101144.
- [22] A. J. Carmichael and K. R. Seddon, 'Polarity study of some 1-alkyl-3-methylimidazolium ambient-temperature ionic liquids with the solvatochromic dye, Nile Red', *J Phys Org Chem*, vol. 13, no. 10, pp. 591–595, 2000, doi: 10.1002/1099-1395(200010)13:10<591::AID-POC305>3.0.CO;2-2.
- [23] A. Mitar *et al.*, 'Physicochemical properties, cytotoxicity, and antioxidative activity of natural deep eutectic solvents containing organic acid', *Chem Biochem Eng Q*, vol. 33, no. 1, pp. 1–18, 2019, doi: 10.15255/CABEQ.2018.1454.
- [24] A. Jordan and N. Gathergood, 'Biodegradation of ionic liquids-a critical review', *Chemical Society Reviews*, vol. 44, no. 22. Royal Society of Chemistry, pp. 8200–8237, Nov. 21, 2015. doi: 10.1039/c5cs00444f.
- [25] A. Azzouz and M. Hayyan, 'Are deep eutectic solvents biodegradable?', *Process Safety and Environmental Protection*, Aug. 2023, doi: 10.1016/j.psep.2023.06.079.
- [26] S. Smith, 'FIVE-DAY BIOCHEMICAL 7.0 OXYGEN DEMAND'. [Online]. Available: <http://pubs.water.usgs.gov/twri9A/>.
- [27] K. Radošević, M. Cvjetko Bubalo, V. Gaurina Srček, D. Grgas, T. Landeka Dragičević, and R. I. Redovniković, 'Evaluation of toxicity and biodegradability of choline chloride based deep

- eutectic solvents', *Ecotoxicol Environ Saf*, vol. 112, pp. 46–53, Feb. 2015, doi: 10.1016/j.ecoenv.2014.09.034.
- [28] L. Lomba *et al.*, 'Deep Eutectic Solvents: Are They Safe?', 2021, doi: 10.3390/app.
- [29] R. Craveiro *et al.*, 'Properties and thermal behavior of natural deep eutectic solvents', *J Mol Liq*, vol. 215, pp. 534–540, Mar. 2016, doi: 10.1016/j.molliq.2016.01.038.
- [30] Y. P. Mbous, M. Hayyan, A. Hayyan, W. F. Wong, M. A. Hashim, and C. Y. Looi, 'Applications of deep eutectic solvents in biotechnology and bioengineering—Promises and challenges', *Biotechnology Advances*, vol. 35, no. 2. Elsevier Inc., pp. 105–134, Mar. 01, 2017. doi: 10.1016/j.biotechadv.2016.11.006.
- [31] M. A. Karadendrou, I. Kostopoulou, V. Kakokefalou, A. Tzani, and A. Detsi, 'L-Proline-Based Natural Deep Eutectic Solvents as Efficient Solvents and Catalysts for the Ultrasound-Assisted Synthesis of Aurones via Knoevenagel Condensation', *Catalysts*, vol. 12, no. 3, Mar. 2022, doi: 10.3390/catal12030249.
- [32] Q. Q. Koh *et al.*, 'Sugar-based natural deep eutectic solvent (NADES): Physicochemical properties, antimicrobial activity, toxicity, biodegradability and potential use as green extraction media for phytonutrients', *Sustainable Chemistry and Pharmacy*, vol. 35. Elsevier B.V., Oct. 01, 2023. doi: 10.1016/j.scp.2023.101218.
- [33] D. O. Abranches, L. P. Silva, M. A. R. Martins, S. P. Pinho, and J. A. P. Coutinho, 'Understanding the Formation of Deep Eutectic Solvents: Betaine as a Universal Hydrogen Bond Acceptor', *ChemSusChem*, vol. 13, no. 18, pp. 4916–4921, Sep. 2020, doi: 10.1002/cssc.202001331.
- [34] H. Monteiro, A. Paiva, A. R. C. Duarte, and N. Galamba, 'Structure and Dynamic Properties of a Glycerol-Betaine Deep Eutectic Solvent: When Does a des Become an Aqueous Solution?', *ACS Sustain Chem Eng*, vol. 10, no. 11, pp. 3501–3512, Mar. 2022, doi: 10.1021/acssuschemeng.1c07461.
- [35] T. M. H. Bach and H. Takagi, 'Properties, metabolisms, and applications of l-proline analogues', *Applied Microbiology and Biotechnology*, vol. 97, no. 15. pp. 6623–6634, Aug. 2013. doi: 10.1007/s00253-013-5022-7.
- [36] M. K. Alomar, M. Hayyan, M. A. Alsaadi, S. Akib, A. Hayyan, and M. A. Hashim, 'Glycerol-based deep eutectic solvents: Physical properties', *J Mol Liq*, vol. 215, pp. 98–103, Mar. 2016, doi: 10.1016/j.molliq.2015.11.032.
- [37] L. Benvenuto, A. A. F. Zielinski, and S. R. S. Ferreira, 'Which is the best food emerging solvent: IL, DES or NADES?', *Trends in Food Science and Technology*, vol. 90. Elsevier Ltd, pp. 133–146, Aug. 01, 2019. doi: 10.1016/j.tifs.2019.06.003.
- [38] R. Craveiro *et al.*, 'Properties and thermal behavior of natural deep eutectic solvents', *J Mol Liq*, vol. 215, pp. 534–540, Mar. 2016, doi: 10.1016/j.molliq.2016.01.038.
- [39] A. Tzani *et al.*, 'Synthesis and structure-properties relationship studies of biodegradable hydroxylammonium-based protic ionic liquids', *J Mol Liq*, vol. 224, pp. 366–376, Dec. 2016, doi: 10.1016/j.molliq.2016.09.086.