



I. Radojčić Redovniković*

Prehrambeno-biotehnološki fakultet
Sveučilište u Zagrebu
Pierrotijeva 6, 10 000 Zagreb

Zelena otapala

Uvod

Otapala se svakodnevno upotrebljavaju u brojnim industrijskim procesima zbog važne uloge u otapanju krutih komponenti, prijenosu mase i topline te u koracima izdvajanja i pročišćavanja produkta. Procjenjuje se da hlapljiva organska otapala čine gotovo 60 % svih industrijskih emisija uzrokujući brojne negativne učinke na okoliš (promjena klime na globalnoj razini, onečišćenje zraka, narušavanje ozonskog omotača, bolesti u ljudi i sl.). Također, većina konvencionalnih organskih otapala je toksična, zapaljiva i korozivna, a njihovo recikliranje i ponovna uporaba povezana je s energetski zahtjevnom destilacijom uz znatne gubitke te unakrsnu kontaminaciju. Nadalje, u novije vrijeme velika pozornost pridaje se *zelenim* i održivim tehnologijama te njihovoj primjeni u različitim granama industrije. Stoga je akademska zajednica potaknuta razvijati nove, sigurnije i energetski učinkovitije procese proizvodnje i primjene kemikalija, opisane kao zelena kemija. U okviru zelene kemije od velike je važnosti razvoj i pronalazak odgovarajuće zamjene za sveprisutna štetna organska otapala. Prema načelima zelene kemije, odabir prikladne zamjene za organska otapala temelji se na *sigurnosti radnika* (toksičnost, kancerogenost, mutagenost, apsorpcija putem kože i respiratornog sustava), *sigurnosti procesa* (zapaljivost, eksplozivnost, hlapljivost, potencijal stvaranja peroksida), *sigurnosti okoliša* (ekotoksičnost, postojanost, kontaminacija podzemnih voda, uništavanje ozonskog omotača) i *održivosti procesa* (sposobnost recikliranja i mogućnost višekratne uporabe).¹ Stoga, prema smjernicama zelene kemije, idealno otapalo treba biti kemijski i fizički stabilno, nezapaljivo, male hlapljivosti, s povoljnim ekološkim otiskom, jednostavno za uporabu te jednostavno za recikliranje s mogućnošću ponovne uporabe (slika 1). S obzirom na navedeno, zbog netoksičnosti i nezapaljivosti te dostupnosti i niske cijene, voda se nameće kao najbolji izbor. Ipak, zanemariva topljivost mnogih organskih i organometalnih spojeva u vodi kao i visoki energijski zahtjevi tijekom uklanjanja vode po završetku procesa glavni su ograničavajući čimbenici primjene vode kao otapala u kemijskoj i biotehnološkoj industriji. Stoga, unatrag 15 godina intenzivno se traži za ekološki prihvatljivim, prilagodljivim i pametnim otapalima, među kojima se ističu ionske kapljevine, superkritični i subkritični fluidi te otapala dobivena iz prirodnih ili obnovljivih izvora (npr. otapala na bazi glicerola i eutektička otapala)² (slika 2).

Ionske kapljevine

Ionske kapljevine (engl. *Ionic Liquids, ILs*) su organske soli s talištem nižim od 100 °C. Sastavljene su isključivo od iona i to najčešće od organskog kationskog dijela koji uključuje supstituiranu molekulu koja sadrži pozitivno nabijeni atom dušika, fosfora ili sumpora te organskog ili anorganskog anionskog dijela.² S obzirom na brojnost kationa i aniona koji se mogu kombinirati u pripravi ionskih kapljevina kako bi se dobila otapala različitih



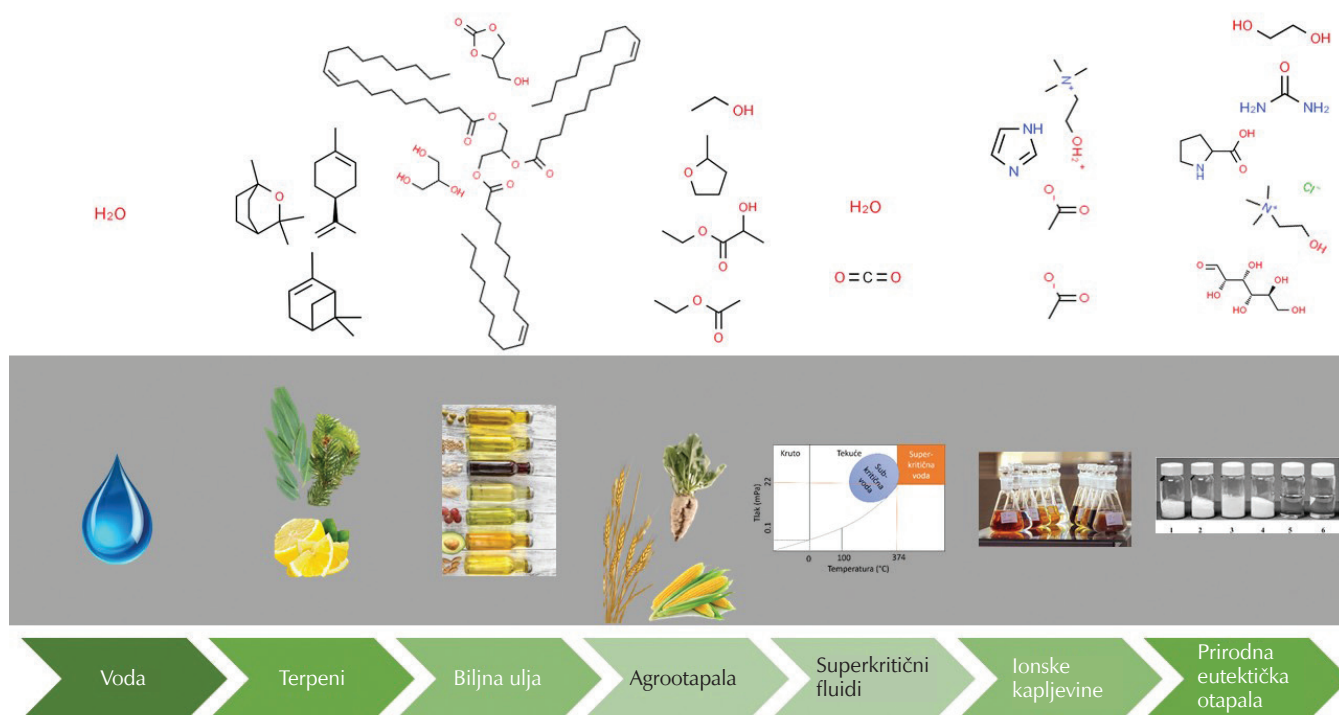
Slika 1 – Karakteristike zelenih otapala

svojstava, iste se mogu nazvati dizajnerskim otapalima. Ionske kapljevine svrstavaju se u zelena otapala zbog poželjnih svojstava nehlapljivosti, nezapaljivosti te toplinske, kemijske i elektrokemijske stabilnosti.³ Osim navedene niske točke tališta, karakterizira ih nizak tlak para, velika viskoznost te gustoća veća od gustoće vode. Primjena tih otapala istraživana je u mnogim područjima, kao što su procesna tehnologija, biotehnologija, kemijska tehnologija, farmaceutika, elektrokemija i dr., no njihova uporaba, iako je otvorila put prema zelenijim procesima, ima svoje nedostatke. Kao jedan od glavnih nedostataka tih otapala ističe se loša biorazgradljivost, biokompatibilnost te održivost. Nadalje, problem predstavlja i visoka cijena, uporaba organskih otapala ili obnovljivih sirovina (npr. naftne sirovine) u uobičajenim procesima pripreme ionskih kapljevina kao i potencijalna opasnost za okoliš budući da su najčešće upotrijebljene ionske kapljevine toksične i slabo biorazgradljive.²

Superkritični i subkritični fluidi

Superkritični (engl. *Supercritical Fluids, SCFs*) i subkritični fluidi još su jedna alternativa organskim otapalima. Pripremaju se zagrijavanjem bilo koje tvari do temperature koja je viša od kritične temperature te komprimiranjem pri tlaku većem od kritične vrijednosti tlaka za određeni fluid. Superkritični fluidi imaju jedinstvena svojstva između tekućina i plinova (npr. svojstvo difuzije i nisku viskoznost kao plinovi te topljivost kao tekućine) koja znatno ovise o tlaku i temperaturi. Zahvaljujući tome superkritične tekućine lako se mogu prilagođavati potrebama procesa. U teoriji,

* Prof. dr. sc. Ivana Radojčić Redovniković
e-pošta: irredovnikovic@pbf.hr



Slika 2 – Najznačajnija zelena otapala

svaka tekućina može se upotrebljavati kao superkrično otapalo. Međutim, prilikom odabira otapala važno je uzeti u obzir njegove karakteristike kao što su toksičnost, svojstva fluida, troškovi kao i moć otapanja. Danas se najčešće rabi superkrični ugljikov dioksid i superkrična voda.⁴ Također, u upotrebi je i subkrična voda koja je iznad temperature vrenja (100 °C), ali ispod kritične temperature (374,2 °C) i pri tlaku dovoljno visokom da ostane u tekućem stanju. Superkrični fluidi danas imaju široku primjenu u prehrambenoj, kozmetičkoj i farmaceutskoj industriji, ali potreba za velikim investicijskim ulaganjima u opremu koja mora izdržati visoke tlakove kao i velik utrošak energije za komprimiranje plina onemogućava širu industrijsku primjenu tih otapala.²

Otapala dobivena iz prirodnih ili obnovljivih izvora

Među zelenim otapalima otapala iz prirodnih izvora ili otapala iz obnovljivih izvora imaju sve važniju ulogu u zamjeni organskih otapala, posebice zbog sve većeg imperativa za ostvarivanjem održivog razvoja. Otapala iz obnovljivih izvora, kao što su glicerol, etanol, metanol, esteri mliječne kiseline i laktata, d-limonen, metilni esteri masnih kiselina, najčešće se dobivaju iz sirovina kao što su drvo, škrob, biljna ulja ili voće. Ta otapala imaju visoku moć otapanja, biorazgradljiva su i netoksična. Nedostatci tih otapala su cijena, visoka viskoznost i visoko vrelište.² Kao najzanimljivija otapala iz prirodnih izvora ističu se eutektička otapala (engl. *Deep Eutectic Solvents, DES*). Eutektička otapala smjesa su dviju ili više komponenata u krutom ili tekućem stanju koje pri određenim uvjetima mogu tvoriti kapljevinu zbog formiranja jakih vodikovih veza između prisutnih komponenata. Kada se kao komponente za pripremu eutektičkih otapala upotrebljavaju primarni metaboliti organizama, kao što su aminokiseli-

ne, organske kiseline, derivati kolina ili šećeri, može se govoriti o prirodnim eutektičkim otapalima (engl. *Natural Deep Eutectic Solvents, NADES*). Zbog nehlapljivosti, nezapaljivosti, stabilnosti te niskog ekološkog otiska eutektička otapala u potpunosti zadovoljavaju principe zelene kemije. Pored zelenog karaktera, jedna od istaknutih karakteristika tih otapala jest mogućnost modifikacije njihove strukture, što rezultira različitim fizikalno-kemijskim svojstvima te su prikladna za raznoliku primjenu u ekstrakcijskim postupcima (naročito za izolaciju bioaktivnih spojeva iz biljnih materijala), biokatalizi, organskoj sintezi, elektrokemiji, kemiji materijala, biomedicini.⁴ Glavni nedostaci tih otapala su visoka viskoznost i nizak tlak para, što otežava izolaciju spojeva.

Literatura

1. P. Anastas, N. Eghbali, Green chemistry: principles and practice, Chem. Soc. Rev. **39** (2010) 301–312, doi: <https://doi.org/10.1039/B918763B>.
2. M. Cvjetko Bubalo, S. Vidović, I. Radojčić Redovniković, S. Jokić, Green solvents for green technologies, J. Chem. Technol. Biotechnol. **90** (2015) 1631–1639, doi: <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-818569-8.00005-X>.
3. M. Cvjetko Bubalo, K. Radošević, J. Halambek, I. Radojčić Redovniković, V. Gaurina Srček, A brief overview of the potential environmental hazards of ionic liquids, Ecotox. Environ. Safety **99** (2014) 1–12, doi: <https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2013.10.019>.
4. M. Cvjetko Bubalo, S. Vidović, I. Radojčić Redovniković, S. Jokić, New perspective in extraction of plant biologically active compounds by green solvents, Food Bioprod. Process **109** (2018) 52–73, doi: <https://doi.org/10.1016/j.fbp.2018.03.001>.