CO2 kao otapalo za prirodne pesticide

Veseli, Rea

Undergraduate thesis / Završni rad

2015

Degree Grantor / Ustanova koja je dodijelila akademski / stručni stupanj: **University of Zagreb, Faculty of Chemical Engineering and Technology / Sveučilište u Zagrebu, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije**

Permanent link / Trajna poveznica: https://urn.nsk.hr/urn:nbn:hr:149:034322

Rights / Prava: In copyright / Zaštićeno autorskim pravom.

Download date / Datum preuzimanja: **2024-03-29**



Repository / Repozitorij:

Repository of Faculty of Chemical Engineering and Technology University of Zagreb







SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE
SVEUČILIŠNI PREDDIPLOMSKI STUDIJ
Smjer: PRIMIJENJENA KEMIJA

Rea Veseli

CO_2 KAO OTAPALO ZA PRIRODNE PESTICIDE

ZAVRŠNI RAD

Voditelj rada: prof. dr. sc. Marko Rogošić

Članovi ispitnog povjerenstva:
prof. dr. sc. Marko Rogošić
prof. dr. sc. Aleksandra Sander
izv. prof. dr. sc. Jasna Prlić Kardum

Zagreb, rujan 2015.

Zahvala

Zahvaljujem mentoru, prof. dr. sc. Marku Rogošiću na iznimnoj pomoći, savjetima i utrošenom vremenu te obitelji i prijateljima na podršci.

Sažetak

U ovom su radu procijenjene topljivosti prirodnih pesticida – složenih organskih spojeva (triterpenoidi azadirahtin, nimbin i salanin dobiveni iz nima te piretrini piretrin I i II, cinerin I i II i jasmolin I i II dobiveni iz cvjetova različitih vrsti krizantema) – u smjesama nadkritičnog CO_2 i etanola. Potrebni parametri za procjenu topljivosti dobiveni su raspoloživim empirijskim metodama, odnosno Peng-Robinsonovom jednadžbom stanja. Ravnotežni tlakovi sublimacije procijenjeni različitim metodama međusobno nisu slagali i za po nekoliko redova veličine, što je uvelike ograničavalo pouzdanost procjena topljivosti. Proračun topljivosti stoga je ograničen samo na nimbin – rezultati su pokazali da se najveća topljivost može očekivati pri nižim temperaturama i srednjim tlakovima, te da povećanje udjela etanola u smjesi s nadkritičnim CO_2 povećava njegovu topljivost.

Ključne riječi: Ekstrakcija nadkritičnim CO_2, Jobackova metoda, ravnoteža krutina – nadkritični fluid, triterpenoidi, piretrini

Abstract

In this paper the solubilities of natural pesticides – complex organic compounds (triterpenoids azadirachtin, nimbin and salanin derived from neem seeds and pyrethrins pyrethrin I and II, cinnerin I and II and jasmolin I and II obtained from the flowers of various chrysanthemum species) – in the mixtures of supercritical CO_2 and ethanol were estimated. The required parameters for assessing the solubility were obtained by available empirical methods as well as with the Peng-Robinson equation of state. The sublimation pressures of pure solids estimated with different methods were not coherent and differed by several orders of magnitude, which greatly limited the reliability of obtained estimates. Therefore only the solubility of nimbin was calculated – the results showed that the largest solubility may be expected at lower temperatures and medium pressures; the increase of ethanol content in the mixture with CO_2 was found to increase the solubility.

Key words: supercritical CO_2 extraction, Joback method, solid – supercritical fluid equilibrium, triterpenoids, pyrethrins

Sadržaj

1. UVOD 1
2. TEORIJSKI DIO 2
   2.1. Nadkritični fluidi i ugljikov dioksid 2
   2.2. Prirodni pesticidi 6
   2.3. Termodinamičke osnove topljivosti u nadkritičnom otapalu 9
   2.4. Jednadžba topljivosti krutine u nadkritičnom fluidu 10
      2.4.1. Molarni volumen krutine 11
      2.4.2. Ravnotežni tlak sublimacije čiste krutine 12
      2.4.3. Koeficijent fugacitivnosti 12
      2.4.4. Peng-Robinsonova jednadžba stanja 14
      2.4.5. Procjena kritičnih parametara krutina 17
3. RAČUNSKI DIO S REZULTATIMA 19
   3.1. Procjena kritičnih parametara krutina 19
   3.2. Pitzerov koeficijent acentričnosti 19
   3.1. Molarni volumen krutine 20
   3.2. Ravnotežni tlak sublimacije čiste krutine 21
   3.3. Računalni proračuni topljivosti 23
   3.4. Izoterme i izobare topljivosti nimbina 23
   3.5. Ovisnost topljivosti nimbina o udjelu suotapala 25
4. ZAKLJUČAK 26
5. POPIS OZNAKA 27
6. LITERATURA 28
7. PRILOZI 29
8. ŽIVOTOPIS 35

1. UVOD

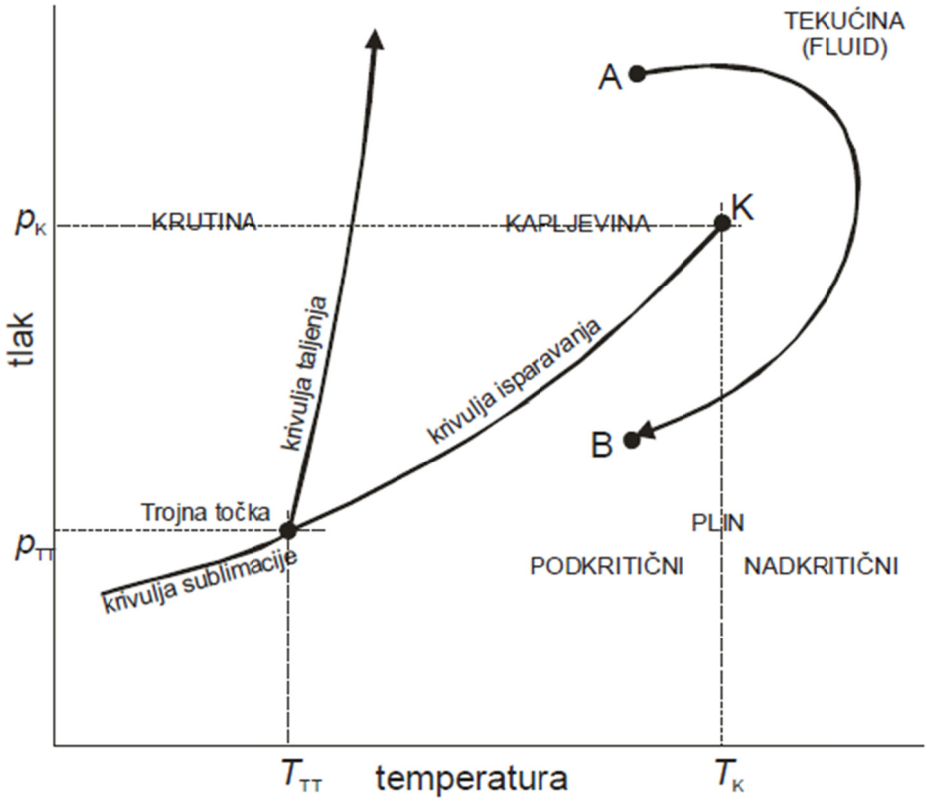
Separacijski su procesi jedni od najčešćih procesa u kemijskoj industriji. Takvi procesi mogu biti zahtjevni u smislu njihove optimizacije i ekonomičnosti. Uz destilaciju, koji je najčešći separacijski proces, sve više se razvijaju alternativne metode separacije željenih komponenata, primjerice ekstrakcija. Prednost ekstrakcije su relativno niske radne temperature što smanjuje potrošnju energije i čini je pogodnijom za termolabilne spojeve koji se pri višim temperaturama mogu raspasti. Nedostatak klasičnih ekstrakcijskih procesa je korištenje različitih organskih otapala koji su štetni za okoliš i zdravlje čovjeka. Stoga se istražuju otapala koja nemaju toliki utjecaj na okoliš i žive organizme ili se razvijaju ekstrakcijski procesi koji ne koriste klasična organska otapala za separaciju, već npr. nadkritična otapala. Nadkritični fluid ima svojstva i plinovite i kapljevite faze s obzirom na gustoću, difuzivnost, viskoznost te površinsku napetost. Široka upotreba nadkritičnih otapala počela je još 1970-ih za dekafeinizaciju kave i čaja, no danas se primjena nadkritičnih otapala proširila na procese separacija, pročišćavanja, polimerizacije i druge. Usprkos širokom rasponu različitih primjena nadkritičnih otapala, najveću primjenu u komercijalne svrhe ima nadkritična ekstrakcija pomoću ugljikovog dioksida (CO_2). CO_2 je inertan, netoksičan, nema miris i okus, siguran je za okoliš, nije skup i široko je dostupan te je time ekološki prihvatljivo otapalo. Nadkritična se ekstrakcija temelji na mogućnosti znatnog mijenjanja gustoće CO_2 malim promjenama tlaka i temperature koja određuju njegov kapacitet otapanja. Komponente se nakon otapanja izdvajaju dekomprimiranjem nadkritičnog CO_2. Navedena tehnologija za određene spojeve već ima zadovoljavajuću selektivnost i učinkovitost, a još je u razvoju.

Tijekom posljednjeg desetljeća došlo je do povećanja potražnje za hranom lišenom sintetičkih pesticida zbog njihove štetnosti za ostale organizme i razvijanja imuniteta nekih štetočina prema sintetskim pesticidima. Stoga se sintetski pesticidi pokušavaju što više zamijeniti prirodnima. Piretrini izolirani iz krizantema i triterpenoidi iz nima neki su od aktivnih sastojaka korišteni u prirodnim pesticidima. Jedan od načina njihovog izoliranja je upravo ekstrakcija nadkritičnim CO_2. Pogodnija je od klasičnih metoda zbog dobre selektivnosti, kvalitetnijeg ekstrakta i bolje ekonomičnosti. Budući da je ekstrakcija tih spojeva relativna novost, nema još dovoljno eksperimentalnih podataka za njihove kritične parametre i ostala fizikalna i kemijska svojstva. U ovom će se radu računski istražiti primjenjivost Peng-Robinsonove jednadžbe za opis topljivost piretrina i triterpenoida u nadkritičnom CO_2. Potrebni parametri proračunat će se raspoloživim empirijskim metodama.

2. TEORIJSKI DIO

2.1. Nadkritični fluidi i ugljikov dioksid

Čista se tvar javlja u tri agregatna stanja – krutom, kapljevitom i plinovitom. Ovisnost agregatnih stanja tvari pokazuje tzv. *p-T* dijagram (slika 2.1.).



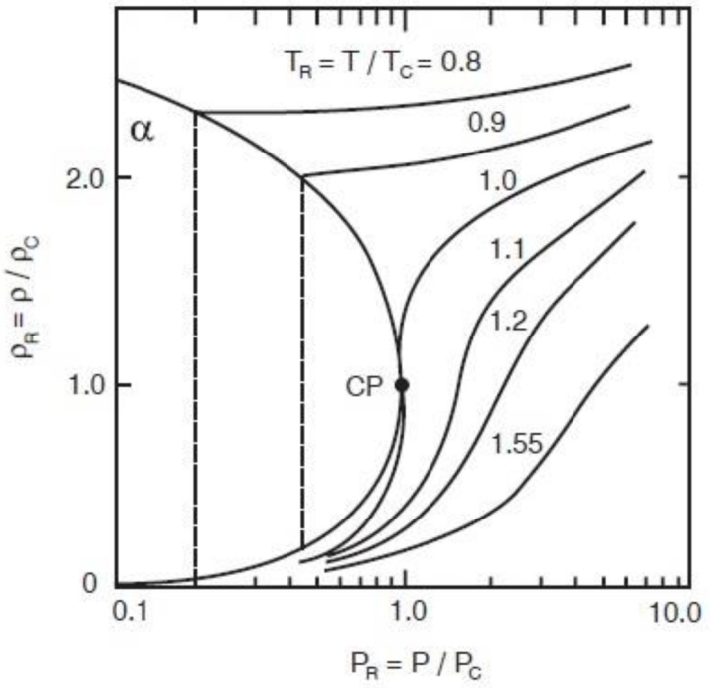
Slika 2.1. *p-T* dijagram za čistu tvar.

Čista je tvar krutina pri relativno niskim temperaturama i visokim tlakovima, kapljevina pri srednjim temperaturama i visokim tlakovima te plin pri niskim tlakovima u cijelom temperaturnom području, odnosno pri visokim tlakovima i relativno visokim temperaturama iznad kritične temperature. Na *p-T* dijagramu pojedina su stanja odvojena tzv. graničnim krivuljama te se razlikuju krivulja sublimacije za granicu faza krutina – plin, krivulja taljenja za granicu faza krutina – kapljevina i krivulja isparavanja za granicu faza kapljevina – plin. Ako se temperatura i tlak čiste tvari nalaze na jednoj od krivulja, jednokomponentni će sustav sadržavati obje faze u ravnoteži; uvjet ravnoteže je jednakost Gibbsovih energija odgovarajućih faza.

Krivulja isparavanja omeđena je dvjema točkama, trojnom i kritičnom točkom. U trojnoj točki spajaju se krivulje taljenja, isparavanja i sublimacije. Pri tlaku i temperaturi trojne točke u međusobnoj ravnoteži mogu postajati sva tri agregatna stanja jednokomponentnog sustava. Porastom tlaka i temperature po krivulji isparavanja dolazi se do kritične točke, iznosom karakteristične za svaku pojedinu tvar i određene kritičnim tlakom p_K i kritičnom temperaturom T_K. Tijekom tog porasta temperature i tlaka uzduž krivulje isparavanja dolazi do smanjivanja gustoće kapljevine te povećanja gustoće plinovite faze upravo zbog sve većeg

tlaka para, da bi se u kritičnoj točki gustoće kapljevite i plinovite faze izjednačile. Zbog toga se porastom temperature iznad kritične ne može više razlikovati kapljevita od plinovite faze niti se plin može ukapljiti povećanjem tlaka. To se područje naziva nadkritično (superkritično) područje, a plin koji se nalazi u tim uvjetima nadkritični (superkritični) fluid (Rogošić, 2013). Nadkritični fluid pokazuje svojstva i plinovite i kapljevite faze. Najvažnije svojstvo takvih fluida je mogućnost znatnog mijenjanja gustoće fluida malim promjenama tlaka i temperature koja određuje kapacitet otapanja takvog fluida. Stoga se u nadkritičnim uvjetima može postići maksimalni kapacitet otapanja te najveće varijacije u svojstvima otapala.

Ovisnost gustoće o tlaku pri različitim temperaturama opisuje dijagram na slici 2.2. gdje su T_r i p_r reducirani parametri ($T_r = T/T_K$; $p_r = p/p_K$).



Slika 2.2. Promjena reducirane gustoće ρ_r ovisno o reduciranom tlaku p_r blizu kritične točke (CP).

Iz dijagrama se vidi da u temperaturnom rasponu oko kritične temperature ($T_r = 0{,}9 – 1{,}2$) reducirana gustoća može poprimiti vrijednosti od 0,1 pa sve do 2,0 za područje tlaka od kritičnog do samo dva puta većeg od kritičnog ($p_r = 2{,}0$). Međutim gustoća se smanjuje za veće vrijednosti temperature, npr. za vrijednost reducirane temperature 1,55 potreban je reducirani tlak od 10,0 da bi se postigla gustoća usporediva s gustoćom kapljevite faze. Varijabilnost gustoće u područjima bliskim kritičnoj točki bolje opisuje definicija izotermne kompresibilnosti, κ_T:

$$\kappa_T = -\frac{1}{\rho}\left(\frac{\partial \rho}{\partial p}\right)_T$$

Iz defincije kompresibilnosti i dijagrama vidljivo je da je kompresibilnost fluida vrlo velika blizu kritične točke, odnosno divergira u beskonačnost u kritičnoj točki. Velika kompresibilnost i činjenica da je nadkritični fluid više nalik na plin nego kapljevinu olakšava takve promjene u gustoći.

Upravo takva međusobna ovisnost temperature, tlaka i gustoće te velika kompresibilnost omogućuje veliku varijaciju svojstava nadkritičnog fluida kao otapala u smislu gustoće. Prema tome, moguće je proizvesti više proizvoda u samo jednom postrojenju s nadkritičnim fluidom (Mukhopadhyay, 2000).

Takav je fluid vrlo pogodan za procese ekstrakcije zbog svojih karakterističnih fizikalnih svojstava, kao što su već spomenuta promjenjivost gustoće te specifična difuzivnost i viskoznost. Usporedba spomenutih fizikalnih veličina prikazana je u tablici 2.1.

Tablica 2.1. Razlika u svojstvima otapala u različitim stanjima (red veličine).

	Stanje		
Fizikalno svojstvo	**Plin**	**Nadkritični fluid**	**Kapljevina**
Gustoća, ρ (gcm^{-3})	10^{-3}	0,3	1
Difuzivnost, D (cm^2s^{-1})	10^{-4}	10^{-3}	$5*10^{-6}$
Viskoznost, η ($gcm^{-1}s^{-1}$)	10^{-4}	10^{-4}	10^{-2}

Iz tablice se vidi da je difuzivnost nadkritičnih fluida veća od difuzivnosti običnih kapljevina i samo za jedan red veličine manja od difuzivnosti plinova. Veća difuzivnost omogućuje brži prijenos mase i kraće trajanje procesa ekstrakcije u odnosu na konvencionalna otapala. Viskoznost nadkritičnog fluida je reda veličine viskoznosti plina što je znatno manje od viskoznosti kapljevine. Niska viskoznost te praktički nepostojeća površinska napetost omogućuju jednostavno prodiranje u, primjerice, materijale biološkog podrijetla iz kojih se ekstrahiraju aktivne komponente. Plinovita svojstva nadkritičnih fluida omogućuju idealne uvjete za ekstrakciju otopljenih tvari uz visok stupanj regeneracije otapala u kratkom periodu, dok istovremeno posjeduju svojstva kapljevina koja nadkritične fluide odlikuju iznimnom sposobnošću otapanja. Proces ekstrakcije može se provoditi u svrhu ekstrahiranja, čak i selektivnog, željene aktivne komponente ili u svrhu izdvajanja neželjene komponente. Osim kao otapala, nadkritični se fluidi mogu koristiti kao pogodni medij za kemijske reakcije jer ubrzavaju reakciju i pružaju preferiranu selektivnost konverzije. Nakon reakcije, nadkritični se fluid dekomprimira te se željeni reakcijski produkt taloži.
Moć otapanja nadkritičnih fluida ovisi i o svojstvima poput polarnosti (vrijedi „slično se otapa u sličnom“), molekulskoj masi, strukturi molekula i sl.

Postoje mnogi kemijski spojevi koji se smatraju pogodnim nadkritičnim otapalom. U tablici 2.2. prikazana je usporedba atmosferskih vrelišta i kritičnih veličina često korištenih spojeva u ulozi nadkritičnog otapala.

Široka upotreba nadkritičnih otapala počela je još 1970-ih za dekafeinizaciju kave i čaja. Danas se nadkritična otapala primjenjuju i u kemijskim separacijama, pročišćavanjima, procesima polimerizacije, regeneraciji aktivnog ugljena i drugih adsorbensa, nadkritičnoj kromatografiji, taloženju materijala u mikroporoznim supstratima, čišćenju mikroelektronike i drugom. Usprkos širokom rasponu različitih primjena nadkritičnih fluida, do danas najveću primjenu u komercijalne svrhe ima nadkritična ekstrakcija pomoću ugljikovog dioksida.

Ugljikov dioksid (CO_2) je najpoželjnije nadkritično otapalo za prirodne produkte. Inertan je, netoksičan, nema miris i okus, siguran je za okoliš, nije skup i široko je dostupan. Komercijalni CO_2 potreban za procese nadkritične ekstrakcije dobiva se kao nusproizvod fermentacije u industriji gnojiva, što znači da njegovo korištenje u ovu svrhu ne povećava emisiju CO_2 u atmosferu i time ne pridonosi efektu staklenika.

Tablica 2.2. Fizikalna svojstva često korištenih nadkritičnih otapala.

Fluid	Atmosfersko vrelište (°C)	Kritične veličine		
		Tlak (bar)	Temperatura (°C)	Gustoća (g/cm^3)
Ugljikov dioksid	-78,5	73,8	31,1	0,468
Etan	-88,0	48,8	32,2	0,203
Eten	-103,7	50,4	9,3	0,20
Propan	-44,5	42,5	96,7	0,220
Propen	-47,7	46,2	91,9	0,23
Benzen	80,1	48,9	289,0	0,302
Toluen	110,0	41,1	318,6	0,29
Klortrifluormetan	-81,4	39,2	28,9	0,58
Triklorfluormetan	23,7	44,1	196,6	0,554
Dušikov(I)oksid	-89,0	71,0	36,5	0,457
Amonijak	-33,4	112,8	132,5	0,24
Voda	100,0	220,5	374,2	0,272

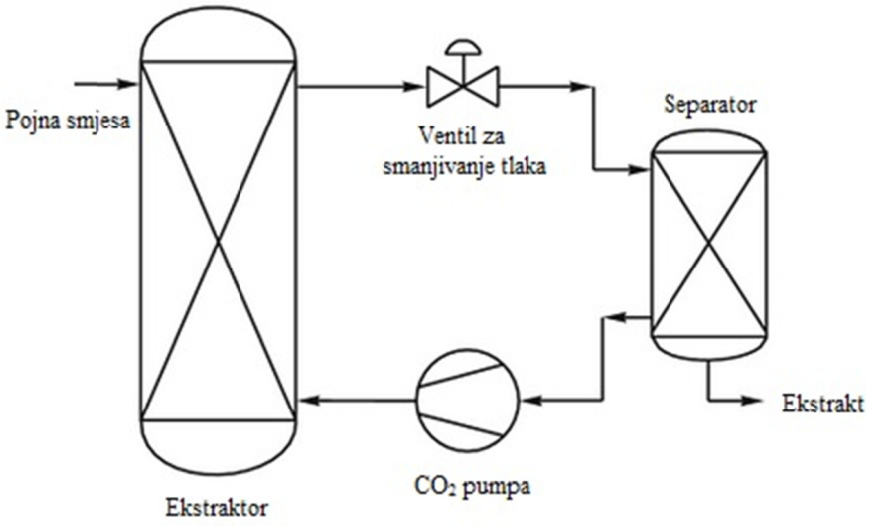
CO_2 je plin pri sobnim uvjetima što je pogodno u procesima nadkritične ekstrakcije jer otapalo ne zaostaje u ekstraktu. Zbog niske kritične temperature (31,1 °C) idealan je za termolabilne spojeve. Također, energija potrebna za postizanje nadkritičnog stanja CO_2 najčešće je manja od energije potrebne za destilaciju s konvencionalnim organskim otapalima. Moć otapanja nadkritičnog CO_2 za pojedine komponente općenito ovisi o prisutnosti individualnih funkcionalnih skupina u tim komponentama te o njihovoj molekulskoj masi i polarnosti. U tablici 2.3. prikazana je podjela prirodnih spojeva na vrlo topljive, djelomično topljive te gotovo potpuno netopljive u nadkritičnom CO_2.

Tablica 2.3. Topljivost biljnih spojeva u nadkritičnom CO_2.

Vrlo topljivi	Djelomično topljivi	Gotovo potpuno netopljivi
Nepolarni i malo polarni organski spojevi male molekulske mase (<250), npr. mono i seskviterpeni, tioli, pirazini, tiazoli, octena kiselina, benzaldehid, heksanol, glicerol, acetati	Organski spojevi veće molekulske mase (<450), npr. supstituirani terpeni i seskviterpeni, voda, oleinska kiselina, glicerol, dekanol, zasićeni lipidi do C_{12}	Organski spojevi molekulske mase iznad 400, npr. šećeri, proteini, tanini, voskovi, anorganske soli, klorofil, karotenoidi, limunska i maleinska kiselina, aminokiseline, nitrati, pesticidi, insekticidi, glicin i dr.

Primjerice, ugljikovodici i drugi organski spojevi relativno niske polarnosti, npr. esteri, eteri, aldehidi, ketoni, laktoni i epoksidi ekstrahirat će se u nadkritičnom CO_2 pri tlakovima između 75 i 100 bar, dok će relativno polarne tvari, poput derivata benzena s jednom karboksilnom i dvije hidroksilne skupine, biti topljivi tek pri višim tlakovima. Komponente visoke polarnosti, npr. one s jednom karboksilnom i tri ili više hidroksilnih skupina, bit će slabo topljive. Za ekstrakciju određenih produkata moguće je povećati topljivost dodavanjem drugih otapala koji povećavaju polarnost, odnosno moć otapanja, npr. etanol, etil-acetat i voda.

U procesu nadkritične ekstrakcije postoje četiri glavna koraka – ekstrakcija, ekspanzija, separacija te kondicioniranje otapala. Četiri potrebne komponente su visokotlačni ekstraktor, ventil za smanjivanje tlaka, niskotlačni separator i pumpa za povećavanje tlaka recikliranog otapala. Slika 2.3. prikazuje shematski dijagram procesa.



Slika 2.3. Shematski dijagram procesa nadkritične ekstrakcije.

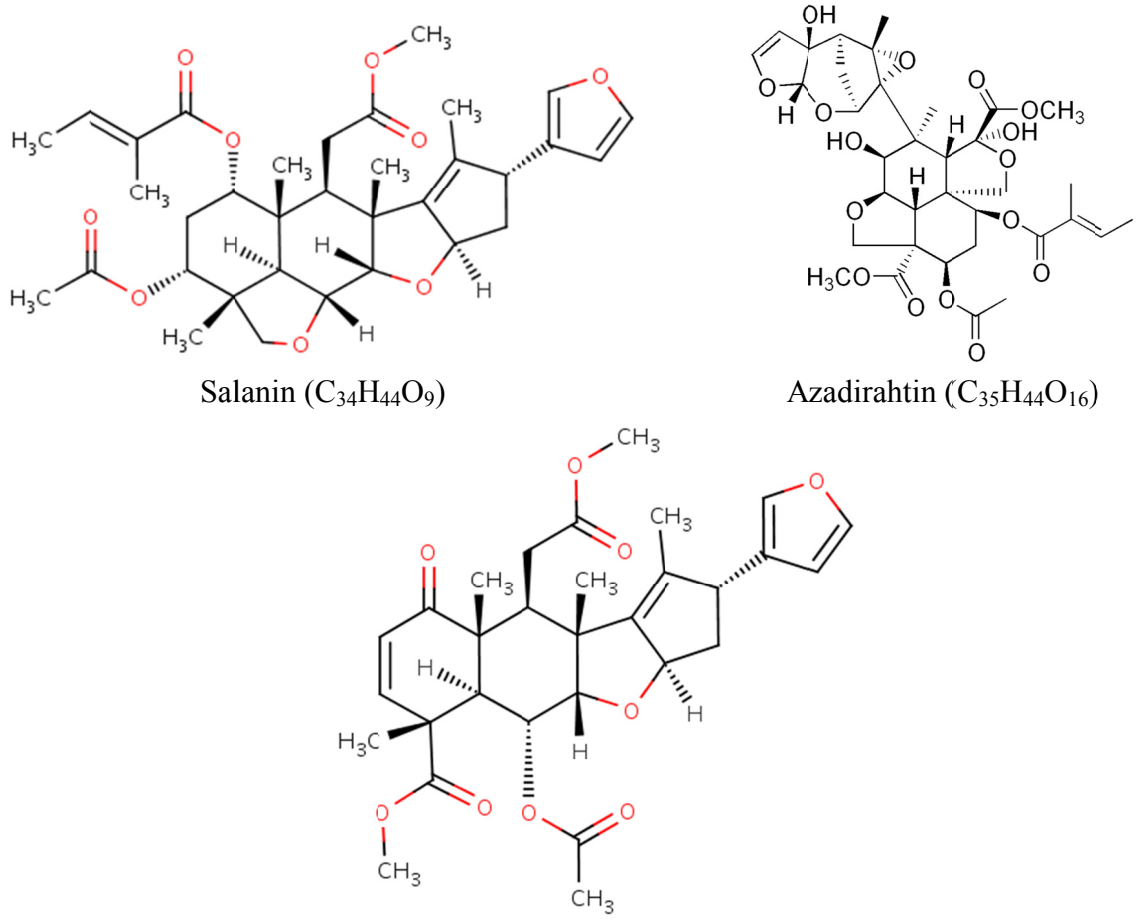
Ostala pomoćna oprema obuhvaća izmjenjivače topline, kondenzatore, posude za skladištenje i druge. Pojna se smjesa, najčešće krutina, puni u ekstraktor. CO_2 se uvodi u ekstraktor visokotlačnom pumpom (100 – 350 bar). CO_2 obogaćen željenim ekstraktom dalje se vodi do niskotlačnog separatora (120 – 50 bar) preko ventila za smanjivanje tlaka. Pri uvjetima smanjene temperature i tlaka ekstrakt se taloži u separatoru dok se čisti CO_2 reciklira i dovodi ponovo u ekstraktor. Proces je polukontinuirani – ugljikov se dioksid uvodi kontinuirano, dok se kruta pojna smjesa uvodi šaržno. Za provedbu procesa u industrijskom mjerilu koristi se više ekstraktora, tako da dok se jedan ekstraktor puni ili prazni, ostali rade neprekinuto. Pomoćne tvari ili suotapala dodaju se u CO_2 da bi se povećala moć otapanja ili selektivnost separacije određenih komponenata. Uobičajeni se proces separacije provodi održavajući različite uvjete u dva ili tri separatora za frakcioniranje ekstrakta, ovisno o topljivosti komponenata i željenim specifikacijama produkta. Prema tome, jedno postrojenje može imati fleksibilne uvjete rada za razne prirodne produkte te je također moguće proizvesti produkt različitih karakteristika iz istog biološkog materijala (Mukhopadhyay, 2000).

2.2. Prirodni pesticidi

Tijekom posljednjeg desetljeća došlo je do povećanja potražnje za hranom lišenom sintetičkih pesticida, odnosno do rastuće zabrinutosti poljoprivrednika zbog razvijanja imuniteta nekih štetočina prema sintetskim pesticidima. Stoga se sintetski pesticidi pokušavaju što više zamijeniti prirodnima. Prirodni ekstrakti iz javanske limunske trave (*Cymbopogon winterianus*), sasafrasa (*Sassafras officinale*), aloja (*Aloe vera*), krizantema roda *Chrysanthemum* što uključuje i dalmatinski buhač, (*Chrysanthemum cinerariifolium*), te nima (*Azadirachta indica*) predlažu se kao alternativne ekološki prihvatljive inačice pesticida. Piretrini izolirani iz krizantema i, ponajviše, azadirahtin iz nima neki su od aktivnih sastojaka korišteni u prirodnim pesticidima.

Nim ima najveći potencijal kao prirodni pesticid. Sadrži nekoliko biološki aktivnih tvari, koje se nazivaju triterpenoidima, poput azadirahtina, nimbina, salanina, azadirahtola, nimbidina, gedunina, itd. (Mukhopadhyay, 2000). Gotovo svi triterpenoidi identificirani u biljci pripadaju skupini limonoida – tetranortriterpenoida gdje četiri terminalna C-atoma iz bočnog lanca

matičnog triterpenola nedostaju, a ostala su četiri atoma povezana u furanski prsten. Salanina ima najviše, a slijedi azadirahtin. Drugi su prisutni u manjim količinama u sjemenu. Strukture nekih limonoida prikazane su na slici 2.4.



Slika 2.4. Strukture nekih limonoida.

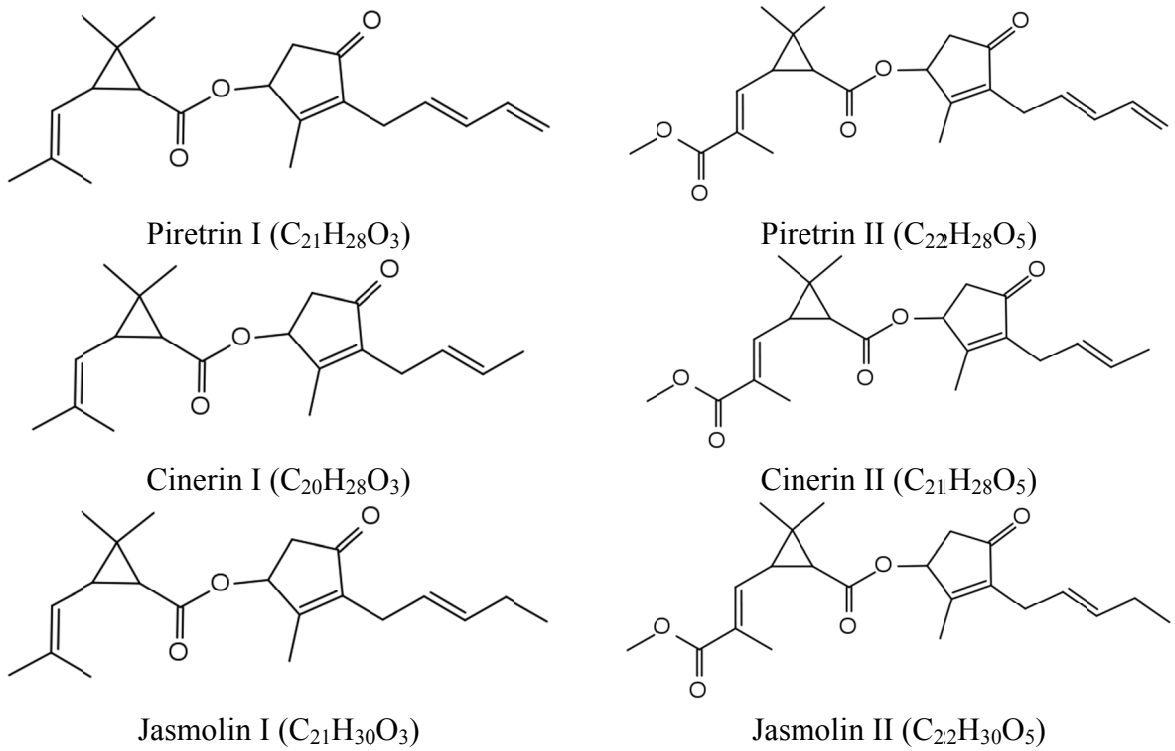
Azadirahtin je jedan od najviše oksidiranih poznatih limonoida. To je složena molekula s mnogo funkcionalnih atoma kisika – sadrži enolni eter, acetal, poluacetal, tetrasupstituirani oksiran te razne karboksilne estere. Osim toga, prisutne su i sekundarne i tercijarne hidroksilne skupine te ciklički eter tetrahidrofuran. Pomoću NMR spektroskopije razjašnjena je struktura azadirahtina te je otkriveno 16 stereogenih centara (Morgan, 2008). Sjemenke nima sadrže brojne analoge azadirahtina, ali je glavni oblik azadirahtin A ili samo azadirahtin, a preostali analozi vjerojatno malo pridonose ukupnoj djelotvornosti ekstrakta. Osim kao insekticid, može se primijeniti u fungicidnim, protuupalnim i antiulceroznim medicinskim tretmanima. Mnogi proizvodi od nima odobreni su za uporabu kao organski insekticidi i prodaju se pod imenima kao Ecozin, Azatrol EK i Agroneem (Dayan, et al., 2009).

Svi su spojevi tipa azadirahtina aktivni, dok su jednostavniji limonoidi kao nimbin insekticidno neaktivni, ali mogu ometati hranidbu insekata. Salanin je srednje aktivnosti. Zbog toga se ekstrakt nima ne pročišćava za komercijalnu uporabu. Sirovi ekstrakt je jeftiniji i učinkovitiji. Također, postoje dokazi o sinergističkom djelovanju između sastojaka u ekstraktu sjemenki. Osim toga, iako se azadirahtin razgrađuje djelovanjem vidljive svjetlosti,

neki produkti fotooksidacije salanina gotovo su jednako aktivni kao i sam azadirahtin (Morgan, 2008).

Ekstrakcija azadirahtina i ostalih limonoida konvencionalnim metodama (stupnjevita ekstrakcija mješavinom otapala, vakuumska i visokotlačna tekućinska kromatografija te potrebno koncentriranje ekstrakta uparavanjem i ponovnim otapanjem) je dugotrajna, iziskuje velike količine različitih otapala i stoga troši znatnu količinu toplinske energije. Osim toga, azadirahtin dobiven takvim postupcima nije stabilan i ima kratki vijek trajanja. Ekstrakcija nadkritičnim CO_2 eliminira većinu nedostataka stupnjevitih konvencionalnih metoda te je i učinkovitija uz dodavanje metanola kao suotapala. Ekstrakt dobiven nadkritičnim CO_2 je koncentriraniji i bogatiji azadirahtinom i ostalim bioaktivnim sastojcima poput nimbina i salanina te je stabilan jer je u prirodnim uvjetima i nakon procesa ekstrakcije. Uz to se nusprodukti nadkritične ekstrakcije mogu koristiti kao učinkovita gnojiva i kruti pesticidi (Mukhopadhyay, 2000).

Ekstrakti iz osušenih cvjetova krizantema, poput dalmatinskog buhača izvor su piretrina, krizantemata i piretrata koji također služe kao prirodni pesticidi. Piretrina I i II ima najviše u ekstraktima te su oni i najzaslužniji za takvo njihovo djelovanje (Dayan, et al., 2009). Na slici 2.5. prikazane su strukture šest glavnih tipova piretrina. To su keto-alkoholni esteri koji sadržavaju kiselinu (krizanteminska u nizu I te piretrinska u nizu II) građenu od tročlanog prstena spojenog na alkohol s peteročlanim prstenom. Piretrin I i II razlikuju se po terminalnoj metil-esterskoj skupini, dok su cinerin I i II srodni piretrinima i razlikuju se po tome što je terminalna metilenska skupina u piretrinima zamijenjena metilnom u cinerinima. Jasmolin I i II razlikuju se od piretrina po zasićenoj vezi na kraju molekula.



Slika 2.5. Tipovi piretrina.

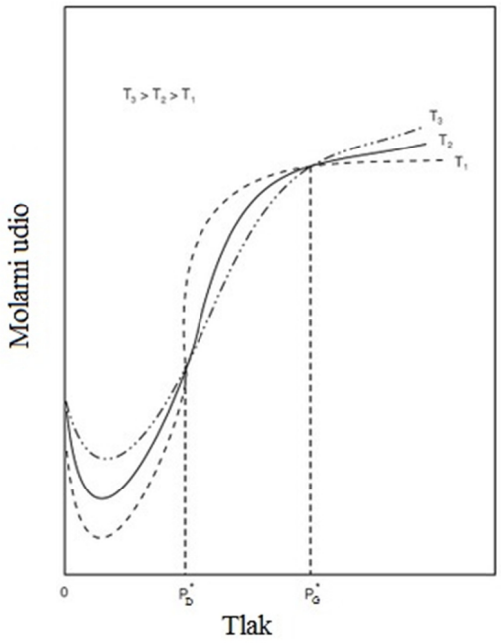
Simptomi trovanja piretrinom su nemir, konvulzije, grčenje te konačno smrt. Simptomi su rezultat neurotoksičnog djelovanja, koje blokira električnim naponom upravljane natrijeve

kanale živčanih aksona (Dayan, et al., 2009). Proguta li ih čovjek ili sisavac učinkovito se hidroliziraju u inertne produkte pomoću jetrenih enzima. Nažalost, piretrini su izuzetno nestabilni kada su izloženi zraku i ultraljubičastoj svjetlosti, pa se miješaju s prirodnim sinergistima poput piperinil butoksida dobivenog iz sasafrasa. Piretrine je pogodno ekstrahirati nadkritičnim CO_2 zbog relativno niske temperature i visoke selektivnosti procesa te visoke topljivosti u CO_2, koja se može još povećati dodavanjem pomoćnih tvari ili suotapala poput metanola ili etanola (Mukhopadhyay, 2000).

2.3. Termodinamičke osnove topljivosti u nadkritičnom otapalu

Među jedinstvenim značajkama ponašanja topljivosti otopljene tvari u nadkritičnom otapalu su eksponencijalno povećavanje topljivosti i pojavljivanje retrogradnog ponašanja topljivosti. Te su karakteristike posljedica razlika u parcijalnim molarnim volumenima i parcijalnim molarnim entalpijama u području kritične točke otapala. Topljivost otopljene tvari opisuje se, s obzirom na utjecaj tlaka, temperature i suotapala, izotermama i izobarama topljivosti.

Izoterma je topljivosti izvanredno ovisna o tlaku. Slika 2.6. prikazuje izoterme topljivosti za tipični binarni sustav krutina – nadkritični fluid.



Slika 2.6. Ponašanje topljivosti krute otopljene tvari u nadkritičnom otapalu.

Iz dijagrama se vidi da se topljivost krute otopljene tvari isprva smanjuje, doseže minimum i zatim eksponencijalno raste s porastom tlaka u blizini kritične točke u nadkritičnom stanju. Porast topljivosti s daljnjim rastom tlaka manje je izražen. Područje između tlakova označenih s p^*_D i p^*_G (zvanih donjim, odnosno gornjim prijelaznim tlakom) gdje se čini da različite izoterme konvergiraju, od fenomenološke je važnosti. U tom području, koje je karakteristično za svaki pojedini sustav, izobarni porast temperature dovodi do smanjenja topljivosti. Taj se fenomen obično naziva „retrogradno ponašanje topljivosti“ i opaža se u zoni visoke kompresibilnosti nadkritičnog otapala. Slični trend ima i izotermna ovisnost gustoće o molarnom udjelu – veća gustoća također odgovara većem molarnom udjelu što se objašnjava

time da su pri većim gustoćama molekulska međudjelovanja otapala i otopljene tvari veća te je time topljivost veća. Međutim, povećanje gustoće ne objašnjava potpuno veću topljivost. Još jedan faktor, hlapljivost krutine, odgovoran je za topljivost. Retrogradno ponašanje topljivosti objašnjava se upravo združenim utjecajem gustoće i hlapljivosti. Pri tlaku manjem od donjeg prijelaznog tlaka, p^*_{D}, utjecaj gustoće je izraženiji od utjecaja hlapljivosti što rezultira povećanjem topljivosti sa sniženjem temperature pri stalnom tlaku te odgovarajućim povećanjem gustoće. S druge strane, iznad gornje prijelazne temperature, p^*_{G}, utjecaj hlapljivosti je izraženiji nego utjecaj gustoće što rezultira povećanjem topljivosti s povišenjem temperature. Prijelazni su tlakovi prilično različiti za različite otopljene tvari te se odgovarajuće retrogradno ponašanje topljivosti tvari u smjesi može iskoristiti za pročišćavanje ili selektivnu separaciju komponenata.

Kako je već spomenuto, kapacitet nadkritičnih otapala ovisi i o fizikalno-kemijskim svojstvima poput polarnosti, odnosno polarizabilnosti, molekulskoj strukturi i dimenzijama, tj. o molarnoj masi otopljene tvari, što rezultira mogućnošću prilagođavanja selektivnosti otapanja željene komponente u skladu s njenim termodinamičkim svojstvima. Isto se tako dodavanjem suotapala (1 do 5 mol %) s obzirom na polarnost i prirodu otopljene tvari povećava topljivost zbog, na primjer, stvaranja dipol-dipolnih ili vodikovih veza (Mukhopadhyay, 2000).

2.4. Jednadžba topljivosti krutine u nadkritičnom fluidu

Jednadžba topljivosti krutine u nadkritičnom fluidu izvodi se iz jednakosti parcijalnih fugacitivnosti topljive tvari u krutini i nadkritičnom fluidu (SF – engl. *supercritical fluid*):

$$\hat{f}_2^{\mathrm{SF}} = \hat{f}_2^{S} \tag{1}$$

Nadkritični fluid je komponenta 1, a topljiva tvar komponenta 2.

Uz pretpostavku da je krutina u stanju ravnoteže čista komponenta 2, slijedi:

$$\hat{f}_2^{S} = f_2^{S} \tag{2}$$

Parcijalna fugacitivnost otopljene tvari u plinovitoj fazi je:

$$\hat{f}_2^{\mathrm{SF}} = y_2^{\mathrm{SF}} \hat{\varphi}_2^{\mathrm{SF}} p \tag{3}$$

Kombiniranjem prikazanih jednadžbi dolazi se do izraza za topljivost krutine:

$$y_2^{\mathrm{SF}} = \frac{1}{\hat{\varphi}_2^{\mathrm{SF}}} \frac{f_2^{S}}{p} \tag{4}$$

Izraz zahtijeva poznavanje fugacitivnosti čiste (topljive) krutine pri temperaturi i tlaku sustava, koja se može izračunati iz raspoloživih termodinamičkih podataka primjenom jednadžbe:

$$f_2^{S} = f_2^{*}(PF)_2 \tag{5}$$

odnosno:

$$f_2^S = \varphi_2^S p_2^S \exp\left[\frac{v_2^S(p - p_2^*)}{RT}\right] \tag{6}$$

Nakon uvrštavanja u jednadžbu (4) dolazi se do izraza:

$$y_2^{SF} = \frac{\varphi_2^S p_2^S}{p\hat{\varphi}_2^{SF}} \exp\left[\frac{(p - p_2^S)v_2^S}{RT}\right] \tag{7}$$

Jednadžba topljivosti u nadkritičnom fluidu može se pojednostavniti. Ravnotežni tlak sublimacije obično je tako nizak da se para pri tom tlaku vlada idealno: $\varphi_2^S \rightarrow 1$. Topljivost krutina obično je razmjerno niska, $y_2 \rightarrow 0$, pa se parcijalni koeficijent fugacitivnosti pri bilo kojoj ravnotežnoj koncentraciji otopljene tvari malo razlikuje od vrijednosti pri beskonačnom razrjeđenju: $\hat{\varphi}_2^{SF} \rightarrow \hat{\varphi}_2^{SF,\infty} \rightarrow \varphi_2$. To znači da je za njegovo eksperimentalno određivanje dovoljno provesti mjerenje pri jednoj koncentraciji. Uzimajući sve navedeno u obzir, može se postaviti sljedeća jednadžba za topljivost:

$$y_2 = \frac{p_2^S}{p\varphi_2} \exp\left[\frac{(p - p_2^S)v_2^S}{RT}\right] \tag{8}$$

gdje su p_2^S tlak sublimacije čiste krutine, v_2^S molarni volumen krutine i φ_2 koeficijent fugacitivnosti otopljene tvari.

Problem izračunavanja topljivosti krutine u nadkritičnom plinu svodi se upravo na izračunavanje ili procjenu ovih triju veličina.

2.4.1. Molarni volumen krutine

Molarni volumen krutine je veličina koja se lako izračunava iz omjera molarne mase i gustoće. Gustoća krutine određuje se eksperimentalno, primjerice piknometrijski. U slučaju da se ne raspolaže dovoljno velikom količinom dovoljno čistih kristala krutine za eksperimentalno određivanje gustoće, molarni se volumen može procijeniti nekom od poznatih metoda. Najčešće su to metode strukturno-grupnih doprinosa, u kojima se neko svojstvo složene molekule izračunava kao zbroj tabeliranih doprinosa strukturnih grupa koje tvore tu molekulu. Jedna od njih je i metoda Immirzija i Perinija (Immirzi & Perini, 1977).

Molarni se volumen krutine v_2^S računa prema formulama:

$$\bar{v}^S = \sum_i m_i v_i \tag{9}$$

$$v_2^S = \frac{\bar{v}^S}{1{,}66} \tag{10}$$

gdje je $\bar{v}^{\mathrm{S}}$ izračunati kristalni volumen za jednu molekulu, m_i je stehiometrijska učestalost određena iz molekulske strukture, a v_i su volumni doprinosi pojedinih elemenata. Tablica 2.4 (Ajchariyapagom, et al., 2008) daje izbor volumnih doprinosa.

Tablica 2.4. Jedinice volumena pojedinih elemenata koji se pojavljuju u spojevima ovog rada.

Elementi	***v*/Å^3**
-H	6,9
-C≤	13,7
>C<	11,0
=O	14,0
-O-	9,2
Ne-aromatski prstenovi	-3,0

2.4.2. Ravnotežni tlak sublimacije čiste krutine

Ravnotežni tlak sublimacije čiste krutine može se eksperimentalno odrediti primjerice mjerenjem brzine efuzije u Knudsenovoj aparaturi, npr. (Itoh & Inoue, 2011). Međutim, brzine efuzije izrazito su niske za većinu krutina pri sobnoj i njoj bliskim temperaturama. Stoga se ravnotežni tlak sublimacije najčešće procjenjuje prikladnim korelacijama. Jedna od takvih je i Watsonova korelacija za krutine, oblika:

$$\ln p_2^{\mathrm{S}} \approx \frac{\Delta S_{\mathrm{vb}}}{\Delta Z_{\mathrm{b}} R}\left[1 - \frac{\left(3 - 2T_{\rho\mathrm{b}}\right)^m}{T_{\rho\mathrm{b}}} - 2m\left(3 - 2T_{\rho\mathrm{b}}\right)^{m-1} \ln T_{\rho\mathrm{b}}\right] \tag{11}$$

$$\Delta S_{\mathrm{vb}} = K_{\mathrm{F}}(36{,}64 + R \log T_{\mathrm{b}}) \tag{12}$$

$$\text{ako je } T_{\rho\mathrm{b}} > 0{,}6; m = 0{,}36$$
$$\text{ako je } 0{,}6 > T_{\rho\mathrm{b}} > 0{,}5; m = 0{,}8$$
$$\text{ako je } T_{\rho\mathrm{b}} < 0{,}5; m = 1{,}19$$

Prema korelaciji, ravnotežni tlak sublimacije ovisi o entropiji isparavanja pri atmosferskom tlaku, ΔS_{vb}, i temperaturi T, koja u korelaciju ulazi u obliku reduciranom normalnim vrelištem, T_{b} ($T_{\rho\mathrm{b}} = T/T_{\mathrm{b}}$). ΔZ_{b} je korekcijski faktor – obično se uzima vrijednost 0,97 (Ajchariyapagom, et al., 2008) (Fishtine, 1963). K_{F} je tzv. Fishtineova konstanta koja je tabelirana te ovisi o vrsti spoja i broju ugljikovih atoma u spoju. Za spojeve u ovom radu vrijednost Fishtineove konstante iznosi 1,06.

2.4.3. Koeficijent fugacitivnosti

Parcijalni koeficijenti fugacitivnosti izračunavaju se iz volumetrijskih podataka za plinsku smjesu, izrazom:

$$\ln \hat{\varphi}_i = \frac{1}{RT} \int_0^p \left(\bar{v}_i - \frac{RT}{p} \right) dp \tag{13}$$

gdje je $\bar{v}_i$ parcijalni molarni volumen komponente izračunat, primjerice, nekom od jednadžbi stanja. Budući da je većina jednadžbi stanja u kemijskom inženjerstvu eksplicitna po tlaku, potrebno je provesti određenu transformaciju. Prvo se primjenjuje se pravilo o diferenciranju produkata:

$$v\,dp = d(pv) - p\,dv \tag{14}$$

Nakon dijeljenja s *pv* dobiva se:

$$\frac{dp}{p} = \frac{d(pv)}{pv} - \frac{dv}{v} \tag{15}$$

Parcijalni molarni volumen po definiciji je:

$$\bar{v}_i = \left(\frac{\partial V}{\partial n_i} \right)_{p,T,n_{j \neq i}} \tag{16}$$

Iz opće termodinamike dolazi i izraz o trostrukom produktu diferencijala koji u ovom slučaju glasi:

$$\left(\frac{\partial V}{\partial n_i} \right)_{p,T,n_{j \neq i}} \left(\frac{\partial p}{\partial V} \right)_{T,n_{j \neq i}} \left(\frac{\partial n_i}{\partial p} \right)_{V,T,n_{j \neq i}} = -1 \tag{17}$$

iz čega slijedi:

$$\left(\frac{\partial V}{\partial n_i} \right)_{p,T,n_{j \neq i}} dp = -\left(\frac{\partial p}{\partial n_i} \right)_{V,T,n_{j \neq i}} dV \tag{18}$$

i dalje:

$$\bar{v}_i dp = -n \left(\frac{\partial p}{\partial n_i} \right)_{V,T,n_{j \neq i}} dv \tag{19}$$

Uvrštavanjem izraza (15) i (19) u podintegralni član jednadžbe (13) dobiva se:

$$\left(\bar{v}_i - \frac{RT}{p} \right) dp = RT\,d \ln v - RT\,d \ln(pv) - n \left(\frac{\partial p}{\partial n_i} \right)_{V,T,n_{j \neq i}} dv \tag{20}$$

Nakon sređivanja i integriranja dobiva se:

$$\ln \hat{\varphi}_i = \frac{1}{RT} \int_{\infty}^{v} \left(\frac{RT}{v} - n \left(\frac{\partial p}{\partial n_i} \right)_{V,T,n_{j \neq i}} \right) dv - \ln z \tag{21}$$

Ova jednadžba je osnova za izračunavanje parcijalnog koeficijenta fugacitivnosti iz jednadžbi stanja eksplicitnih po tlaku, uz uvođenje odgovarajućih pravila miješanja (Rogošić, 2013).

2.4.4. Peng-Robinsonova jednadžba stanja

Nadkritične su otopine vrlo stlačive i jako asimetrične s obzirom na veličinu i privlačnu energiju sastojaka. Brojni su istražitelji primijenili različite termodinamičke modele za sustave krutina – fluid, krutina – fluid – suotapalo i kapljevina – fluid, kao i za višefazne sustave (Rogošić, 2013) (Mukhopadhyay, 2000).

Najčešće korišteni modeli za izračun fugacitivnosti u sustavima s nadkritičnim otapalima su jednadžbe stanja trećeg stupnja, poput Peng-Robinsonove (PR) jednadžbe. Opaženo je da u usporedbi s nekoliko drugih jednadžbi, PR jednadžba stanja daje jednako dobra rješenja kao i složenije jednadžbe te uz određena ograničenja daje dobru kvalitativnu sliku svih vrsti faznih ravnoteža te razumno točan kvantitativni prikaz različitih sustava. PR jednadžba eksplicitna po tlaku glasi:

$$p = \frac{RT}{v - b} - \frac{a\alpha}{v^2 + 2bv - b^2} \tag{22}$$

gdje je v molarni volumen, b parametar koji govori o veličini čestica, a parametar koji govori o međudjelovanju čestica fluida (parametri su karakteristični za svaku pojedinu tvar), α je parametar koji uključuje empirijsku temperaturnu ovisnost interakcijskoga člana te Pitzerov koeficijent acentričnosti ω, R je opća plinska konstanta (R = 8,314 J K^{-1}mol^{-1}), a p i T su tlak, odnosno temperatura.

Parametri a i b izračunavaju se iz kritičnih parametara, T_K i p_K te koeficijenta acentričnosti prema jednadžbama:

$$a = \frac{\Omega_a R^2 T_K^2}{p_K} \tag{23}$$

$$b = \frac{\Omega_b R T_K}{p_K} \tag{24}$$

$$\Omega = 13 + 16\sqrt{2} \tag{25}$$

$$\Omega_b = \frac{1}{32}\left(\Omega^{1/3} - \frac{21}{\Omega^{1/3}} - 1 \right) = 0{,}07780 \tag{26}$$

$$\Omega_a = \frac{26\Omega_b^3 + 30\Omega_b^2 - 3\Omega_b + 1}{27\Omega_b} = 0{,}45724 \tag{27}$$

$$\alpha = \left[1 + \kappa\left(1 + \sqrt{T_\mathrm{r}}\right)\right]^2 \tag{28}$$

$$\kappa = 0{,}37464 + 1{,}54226\omega - 0{,}26992\omega^2 \tag{29}$$

Kada se PR jednadžba koristi za smjese koriste se parametri miješanja koji se izračunavaju prema različitim pravilima miješanja, primjerice:

a) van der Waalsova pravila miješanja:

$$(a\alpha)_\mathrm{M} = \sum_i \sum_j y_i y_j (a\alpha)_{ij} \tag{30}$$

$$b_\mathrm{M} = \sum_i \sum_j y_i y_j b_{ij} \tag{31}$$

s unakrsnim parametrima:

$$(a\alpha)_{ij} = \left(1 - k_{ij}\right)\sqrt{(a\alpha)_i (a\alpha)_j} \tag{32}$$

$$b_{ij} = \left(1 - n_{ij}\right)\sqrt{\left(b_i + b_j\right)} \tag{33}$$

Parametri k_{ij} i n_{ij} su korekcijski članovi koji se uobičajeno određuju iz eksperimentalnih podataka i smatraju se neovisnima o temperaturi, tlaku i sastavu. U većini se slučajeva uzima da oba parametara iznose 0, osim ako drugačije nije navedeno.

b) pravila miješanja ovisna o kovolumenu (*covolume dependent* – CVD) koja glase:

$$a = \sum_i \sum_j y_i y_j a_{ij} \left(b/b_{ij}\right)^{m_{ij}} \tag{34}$$

$$b = \sum y_i b_{ii} \tag{35}$$

s unakrsnim parametrima:

$$a_{ij} = \sqrt{\left(a_{ii} a_{ij}\right)} \tag{36}$$

$$b_{ij} = \sqrt{\left(b_{ii} b_{ij}\right)} \tag{37}$$

Gdje je $m_{ii} = m_{jj} = 1$, dok se m_{ij} procjenjuje iz eksperimentalnih podataka o topljivosti.

c) Smithova pravila miješanja dobivena proširenjem teorije izotropnih konformalnih otopina:

$$a^{\alpha}b^{\beta} = \sum\sum y_i y_j {a_{ij}}^{\alpha} {b_{ij}}^{\beta} \tag{38}$$

$$a^{\gamma}b^{\delta} = \sum\sum y_i y_j {a_{ij}}^{\gamma} {b_{ij}}^{\delta} \tag{39}$$

gdje se eksponenti α, β, γ i δ određuju empirijski.

PR jednadžba za smjesu glasi:

$$p = \frac{RT}{v - b_{\mathrm{M}}} - \frac{(a\alpha)_{\mathrm{M}}}{v^2 + 2b_{\mathrm{M}}v - {b_{\mathrm{M}}}^2} \tag{40}$$

Ako se umjesto v uvrsti V/n dobiva se:

$$p = \frac{nRT}{V - nb_{\mathrm{M}}} - \frac{n^2(a\alpha)_{\mathrm{M}}}{V^2 + 2b_{\mathrm{M}}V - n^2{b_{\mathrm{M}}}^2} \tag{41}$$

Uvrštavanjem van der Waalsovih pravila miješanja u osnovni izraz za tlak, deriviranjem po n_1 te sređivanjem izraza dobiva se:

$$n\left(\frac{\partial p}{\partial n_1}\right) = \frac{RT}{v - b_{\mathrm{M}}} + \frac{b_1 RT}{(v - b_{\mathrm{M}})^2} - \frac{2\sum_j x_j (a\alpha)_{1j}}{v^2 + 2b_{\mathrm{M}}v - {b_{\mathrm{M}}}^2} + \frac{2b_1(a\alpha)_{\mathrm{M}}v}{\left(v^2 + 2b_{\mathrm{M}}v - {b_{\mathrm{M}}}^2\right)^2} - \frac{2b_1(a\alpha)_{\mathrm{M}}b_{\mathrm{M}}}{\left(v^2 + 2b_{\mathrm{M}}v - {b_{\mathrm{M}}}^2\right)^2} \tag{42}$$

ili općenito:

$$n\left(\frac{\partial p}{\partial n_i}\right) = \frac{RT}{v - b_{\mathrm{M}}} + \frac{b_i RT}{(v - b_{\mathrm{M}})^2} - \frac{2\sum_j x_j (a\alpha)_{ij}}{v^2 + 2b_{\mathrm{M}}v - {b_{\mathrm{M}}}^2} + \frac{2b_i(a\alpha)_{\mathrm{M}}v}{\left(v^2 + 2b_{\mathrm{M}}v - {b_{\mathrm{M}}}^2\right)^2} - \frac{2b_i(a\alpha)_{\mathrm{M}}b_{\mathrm{M}}}{\left(v^2 + 2b_{\mathrm{M}}v - {b_{\mathrm{M}}}^2\right)^2} \tag{43}$$

Rezultat se uvrštava u jednadžbu (21) te se nakon rješavanja integrala i sređivanja dolazi do rezultata:

$$\ln\hat{\varphi}_i = -\ln\left[z\left(\frac{v - b_{\mathrm{M}}}{v}\right)\right] + \frac{b_i}{b_{\mathrm{M}}}\left[\frac{b_{\mathrm{M}}}{v - b_{\mathrm{M}}} - \frac{(a\alpha)_{\mathrm{M}}v}{RT\left(v^2 + 2b_{\mathrm{M}}v - {b_{\mathrm{M}}}^2\right)}\right] - \frac{1}{RT\sqrt{2}b_{\mathrm{M}}}\left(\sum_j x_j(a\alpha)_{ij} - \frac{b_{\mathrm{M}}(a\alpha)_{\mathrm{M}}}{2b_{\mathrm{M}}}\right)\ln\frac{v + b_{\mathrm{M}}\left(1 + \sqrt{2}\right)}{v + b_{\mathrm{M}}\left(1 - \sqrt{2}\right)} \tag{44}$$

Usporedbom s Peng-Robinsonovom jednadžbom stanja, vidi se da je izraz u uglatim zagradama u drugom pribrojniku na desnoj strani jednadžbe jednak $z - 1$. Nakon uvrštavanja i daljnjeg sređivanja dolazi se do konačne jednadžbe:

$$\ln \hat{\varphi}_i = \frac{b_i}{b_\mathrm{M}}(z-1) - \ln\left[z\left(1-\frac{b_\mathrm{M}}{v}\right)\right] + \frac{(a\alpha)_\mathrm{M}}{RT2\sqrt{2}b_\mathrm{M}}\left(\frac{b_i}{b_\mathrm{M}} - \frac{2}{(a\alpha)_\mathrm{M}}\sum_j y_j(a\alpha)_{ij}\right)\ln\frac{v+b_\mathrm{M}(1+\sqrt{2})}{v+b_\mathrm{M}(1-\sqrt{2})} \tag{45}$$

Točnost procjene topljivosti ovisi o točnosti proračuna gustoće fluida i proračuna fugacitivnosti otopljene tvari.

2.4.5. Procjena kritičnih parametara krutina

Za izračunavanje topljivosti krutine u nadkritičnom fluidu potrebno je poznavati kritične parametre krutina – T_K, p_K i v_K (u dijelu u kojem se izračunava koeficijent fugacitivnosti, primjerice PR jednadžbom) te normalno vrelište krutina – T_b (u dijelu u kojem se procjenjuje ravnotežni tlak sublimacije Watsonovom metodom). Kod prirodnih spojeva složene strukture te parametre nije moguće odrediti eksperimentalno, već se za procjenu tih parametara koriste metode strukturno-grupnih doprinosa koje se temelje na načelu da se makroskopska svojstva tvari mogu procijeniti na osnovi doprinosa tabeliranih za pojedine strukturne grupe koje tvore molekulu te tvari (Rogošić, et al., 2013). U ovom se radu koristi Jobackova modifikacija Lydersenove metode rada (Joback & Reid, 1987). Jobackova metoda je relativno jednostavna metoda koja pretpostavlja da nema interakcija između pojedinih grupa te se strukturno ovisni parametri određuju jednostavnim zbrajanjem umnožaka učestalosti pojavljivanja skupine u molekuli i njenog doprinosa. Joback i suradnici istaknuli su da se radi samo o aproksimaciji prvoga reda. Međutim, naglašavaju i da rijetko postoje eksperimentalni podaci za dobivanje pouzdanih opisa doprinosa interakcija između grupa te da bi uvođenje grupnih interakcija (aproksimacije višega reda) dovelo do znatno složenije metode.

Jednadžbe za izračunavanje kritičnih parametara i normalnog vrelišta Jobackovom metodom glase:

$$T_\mathrm{b}[K] = 198 + \sum T_{\mathrm{b},i} \tag{46}$$

$$T_\mathrm{K}[K] = T_\mathrm{b}\left[0{,}584 + 0{,}965\sum T_{\mathrm{K},i} - \left(\sum T_{\mathrm{K},i}\right)^2\right]^{-1} \tag{47}$$

$$p_\mathrm{K}[bar] = \left[0{,}113 + 0{,}0032 * N_\mathrm{A} - \sum p_{\mathrm{K},i}\right] \tag{48}$$

$$v_\mathrm{K}[cm^3/mol] = 17{,}5 + \sum v_{\mathrm{K},i} \tag{49}$$

U tablici 2.5. prikazani su doprinosi strukturnih grupa potrebnih za spojeve ovog rada (Joback & Reid, 1987).

Tablica 2.5. Doprinosi pojedinih strukturnih grupa.

Strukturna grupa	T_K	p_K	v_K	T_b
-CH_3	0,0141	−0,0012	65	23,58
-CH_2-	0,0189	0,0000	56	22,88
=CH_2	0,0113	−0,0028	56	18,18
>CH-	0,0164	0,0020	41	21,74
=CH-	0,0129	−0,0006	46	24,96
=C<	0,0117	0,0011	38	24,14
>C<	0,0067	0,0043	27	18,25
-CH_2-(prsten)	0,0100	0,0025	48	27,15
>CH-(prsten)	0,0122	0,0004	38	21,78
>C<(prsten)	0,0042	0,0061	27	21,32
=CH-(prsten)	0,0082	0,0011	41	26,73
=C<(prsten)	0,0143	0,0008	32	31,01
-O- (prsten)	0,0098	0,0048	13	31,22
>C=O (prsten)	0,0284	0,0028	55	94,97
-OH (alkohol)	0,0741	0,0112	28	92,88
-COO- (ester)	0,0481	0,0005	82	81,10

3. RAČUNSKI DIO S REZULTATIMA

3.1. Procjena kritičnih parametara krutina

Kritični parametri odabranih prirodnih pesticida – azadirahtina, salanina, nimbina, piretrina I, piretrina II, cinerina I, cinerina II, jasmolina I te jasmolina II izračunati su Jobackovom metodom, na osnovi formula i parametara prikazanih u odjeljku 2.4.5. Rezultati su prikazani u tablici 3.1.

Tablica 3.1. Procijenjeni kritični parametri odabranih prirodnih pesticida.

Spoj	T_b / K	T_K / K	p_K / bar	v_K / m^3mol^{-1}
Azadirahtin	1678,62	2309,77	10,624	1838,5
Salanin	1288,45	1583,33	6,85647	1710,5
Nimbin	1235,12	1512,23	9,98912	1513,5
Piretrin I	832,84	1053,74	13,2424	1066,5
Piretrin II	913,94	1137,17	12,4071	1148,5
Cinerin I	813,28	1033,42	13,457	1029,5
Cinerin II	894,38	1116,19	12,8929	1111,5
Jasmolin I	836,16	1054,22	12,8467	1085,5
Jasmolin II	917,26	1138,56	12,048	1167,5

3.2. Pitzerov koeficijent acentričnosti

Za izračunavanje parametra ($a\alpha$) iz Peng-Robinsonove jednadžba stanja (odjeljak 2.4.4.) odabranih prirodnih pesticida potrebno je poznavati Pitzerov koeficijent acentričnosti, ω. Za procjenu će se koristiti svojstvo krivulja isparavanja koje na dijagramu ovisnosti logaritma reduciranog tlaka, $\log p_r$, o recipročnoj temperaturi, $1/T_r$, postaju praktički linearne. Krivulje isparavanja svih tvari prolaze kroz istu, kritičnu točku, koordinata {0, 1}, a nagib krivulje isparavanja moguće je opisati jednim parametrom. Pitzer je za opis nagiba izabrao reduciranu temperaturu od 0,7. Pri toj je temperaturi je $\log p_r = -1$ za plemenite plinove, dok je za ostale realne fluide taj broj manji od –1. Nakon matematičkih pretvorbi, opisanih izrazom:

$$\omega = -\log(p_r)_{T_r=0,7} - 1$$

dobiva se tzv. koeficijent acentričnosti, ω, broj karakterističan za svaki realni fluid, koji je zaplemenite plinove (sferične čestice) približno jednak nuli, a za nesferične čestice ima pozitivnu vrijednost, u načelu to veću za izduženije i polarnije čestice. ω dakle jednoznačno opisuje nagib krivulje isparavanja.

U ovom radu za konstrukciju pravca koji se dobije transformiranjem krivulje isparavanja korištene su dvije procijenjene točke: $\{p_r, T_r\} = \{0,1\}$ i $\{p_r = (1\ \text{atm}/p_K), T_r = T_b/T_K\}$. Iz dobivenog nagiba pravca zatim se lako određuje iznos reduciranog tlaka pri reduciranoj temperaturi od $T_r = 0,7$ i dalje Pitzerov koeficijent acentričnosti. Rezultati su prikazani u tablici 3.2.

Tablica 3.2. Procijenjeni Pitzerovi koeficijenti acentričnosti odabranih prirodnih pesticida.

Spoj	ω
Azadirahtin	0,163157
Salanin	0,554774
Nimbin	0,8982
Piretrin I	0,803489
Piretrin II	0,908768
Cinerin I	0,778267
Cinerin II	0,908731
Jasmolin I	0,812553
Jasmolin II	0,909786

3.1. Molarni volumen krutine

Za procjenu topljivosti odabranih spojeva potrebno je procijeniti molarni volumen krutine prirodnih pesticida. U ovom se radu molarni volumen procjenjivao metodom strukturno-grupnih doprinosa Immirzija i Perinija (Immirzi & Perini, 1977). U tablici 3.3. prikazana je brojnost strukturnih grupa za svaki prirodni pesticid, a u tablici 3.4. prikazani su rezultati procjene.

Tablica 3.3. Brojnost doprinosa strukturnih grupa odabranih prirodnih pesticida.

Strukturna grupa	**-H**	**-C≤**	**>C<**	**=O**	**-O-**	**Nearomatski prsten**
Nimbin	36	12	18	4	5	5
Azadirahtin	44	8	27	4	12	6
Salanin	44	11	23	3	6	6
Piretrin 1	28	10	11	2	1	2
Cinerin 1	28	8	12	2	1	2
Jasmolin 1	30	8	13	2	1	2
Piretrin 2	28	11	11	3	2	2
Cinerin 2	28	9	12	3	2	2
Jasmolin 2	30	9	13	3	2	2

Tablica 3.4. Procijenjeni molarni volumeni odabranih prirodnih pesticida.

Spoj	v_2^S / m^3mol^{-1}
Azadirahtin	0,000517061
Salanin	0,000473641
Nimbin	0,000420225
Piretrin I	0,000290508
Piretrin II	0,00031273
Cinerin I	0,000280632
Cinerin II	0,000302853
Jasmolin I	0,000295567
Jasmolin II	0,000317788

3.2. Ravnotežni tlak sublimacije čiste krutine

Za procjenu ravnotežnog tlaka sublimacije odabranih spojeva prema Watsonovoj korelaciji, opisanoj u odjeljku 2.4.2., potrebno je, osim ostalih parametara poput temperature, poznavati entropiju isparavanja pri atmosferskom tlaku, ΔS_{vb}. ΔS_{vb} se računa prema Fishtineovoj jednadžbi, opisanoj izrazom (12) u odjeljku 2.4.2. Rezultati za entropiju isparavanja odabranih prirodnih pesticida prikazani su u tablici 3.5.

Tablica 3.5. Procijenjena entropija isparavanja odabranih prirodnih pesticida.

Spoj	**ΔS_{vb} / kJmol^{-1}K^{-1}**
Azadirahtin	104,28
Salanin	101,949
Nimbin	101,576
Piretrin I	98,1034
Piretrin II	98,9223
Cinerin I	97,8939
Cinerin II	98,7316
Jasmolin I	98,1384
Jasmolin II	98,9542

Ravnotežni tlakovi sublimacije procijenjeni su trima korelacijama – Watsonovom korelacijom, opisanoj u odjeljku 2.4.2., Grain-Watsonovom (GW) jednadžbom koja glasi:

$$\ln p_2^{\mathrm{S}} \approx \frac{\Delta S_{\mathrm{vb}}}{R}\left[1 - \frac{\left(3 - 2T_{\rho\mathrm{b}}\right)^m}{T_{\rho\mathrm{b}}} - 2m\left(3 - 2T_{\rho\mathrm{b}}\right)^{m-1} \ln T_{\rho\mathrm{b}}\right] \tag{50}$$

$$\text{gdje je } m = 0{,}4133 - 0{,}2575\, T_{\rho\mathrm{b}}$$

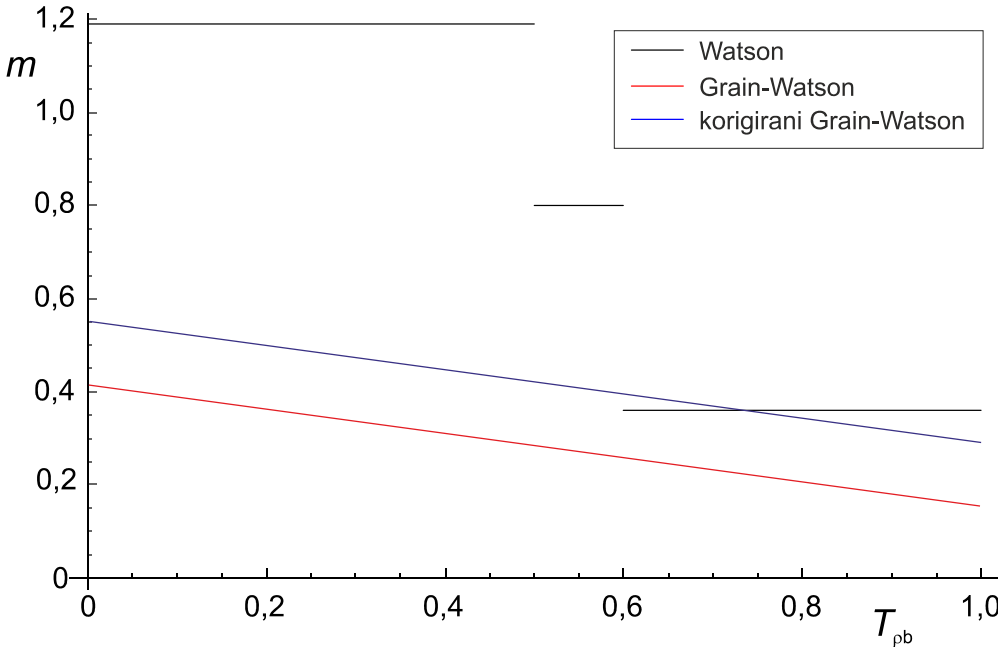
te pojednostavljenim Baumovim izrazom (Barley & McFiggans, 2010), oblika:

$$\ln p_2^{\mathrm{S}} \approx -\frac{\Delta S_{\mathrm{vb}}}{R}\left[1{,}8\left(\frac{1}{T_{\rho\mathrm{b}}} - 1\right) - 0{,}8 \ln \frac{1}{T_{\rho\mathrm{b}}}\right] \tag{51}$$

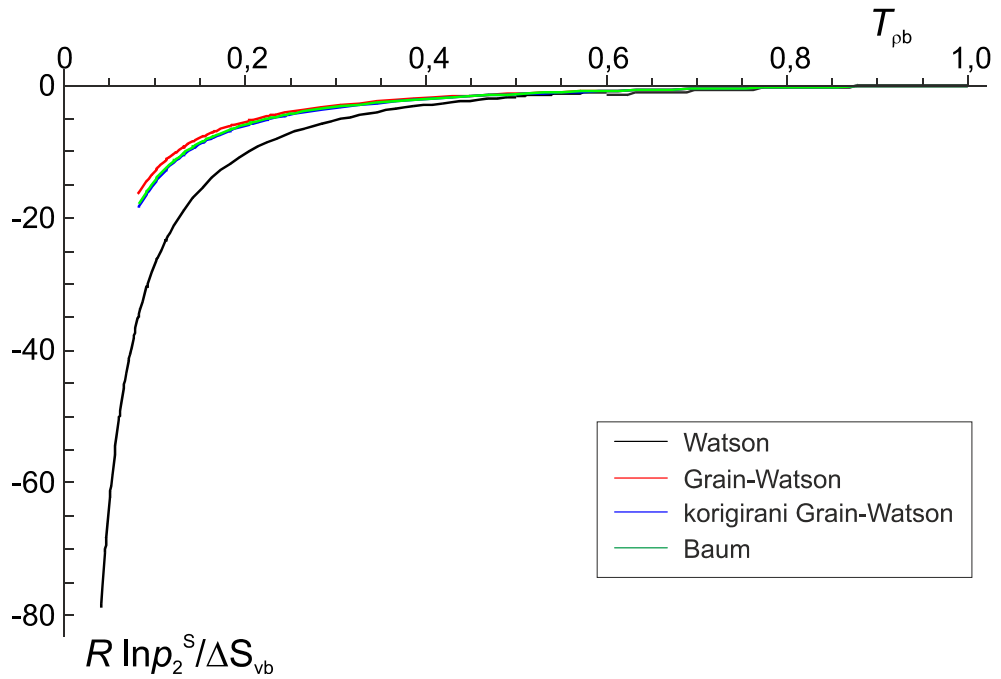
Na slici 3.1. prikazane su vrijednosti parametra *m* kao funkcije temperature reducirane normalnim vrelištem, $T_{\rho\mathrm{b}} = T/T_{\mathrm{b}}$, za Watsonovu i Grain-Watsonovu korelaciju. Rezultati se očito međusobno ne slažu. Na slici 3.2. prikazane su ovisnosti ravnotežnog tlaka sublimacije nimbina o $T_{\rho\mathrm{b}}$ za Watsonovu, Grain-Watsonovu te Baumovu korelaciju. Odstupanja su prilična i procijenjeni se ravnotežni tlakovi razlikuju i po nekoliko redova veličine, posebno u području nižih vrijednosti $T_{\rho\mathrm{b}}$ koje su relevantne u procjeni topljivosti prirodnih pesticida. Može se zaključiti da predložene empirijske metode ne mogu procijeniti ravnotežni tlak sublimacije komponenata tako velike molekulske mase (tako visokog vrelišta) na zadovoljavajući način. No, za potrebe daljnjih proračuna u ovom radu ipak je potrebno procijeniti ravnotežni tlak sublimacije. U ovom se radu, sasvim empirijski, vrijednost parametra *m* računala prema:

$$m = 0{,}55 - 0{,}2575\, T_{\rho\mathrm{b}} \tag{52}$$

Ta korelacija daje vrijednosti parametra *m* i ravnotežnih tlakova između Watsonove i Grain-Watsonove korelacije, znatno bliže Grain-Watsonovim vrijednostima, prikazano na slici 3.1., odnosno 3.2. Kasnije raspravljeni proračuni topljivosti nimbina u nadkritičnom CO_2 s na taj način procijenjenim ravnotežnim tlakovima sublimacije konvergiraju do suvislih vrijednosti procijenjenih koeficijenata kompresibilnosti CO_2, odnosno topljivosti nimbina.



Slika 3.1. Vrijednosti parametra *m* za različite primijenjene korelacije.



Slika 3.2. Ovisnost ravnotežnog tlaka sublimacije o reduciranoj temperaturi, $T_{\rho b}$.

3.3. Računalni proračuni topljivosti

Proračun topljivosti proveden je na primjeru trokomponentnog sustava CO_2 (1) – etanol (2) – nimbin (3). U središtu proračuna je jednadžba (8) za procjenu topljivosti, opisana u odjeljku 2.4. U tom izrazu koeficijent fugacitivnosti nimbina, φ_3, računat je Peng-Robinsonovim izrazom uz van der Waalsova pravila miješanja, molarni volumen krutine, v_2^S, procijenjen je metodom Immirzija i Perinija, a ravnotežni tlak sublimacije, p_2^S, Grain-Watsonovom korelacijom uz korekciju prema jednadžbi (52). Međutim, iz jednadžbe za koeficijent fugacitivnosti, koja se izvodi iz Peng-Robinsonove jednadžbe stanja, vidi se da je φ_2 ovisan o sastavu smjese. Stoga je potrebno pretpostaviti početni sastav, koji se u petlji korigira nakon izračuna vrijednosti topljivosti sve do konvergencije.

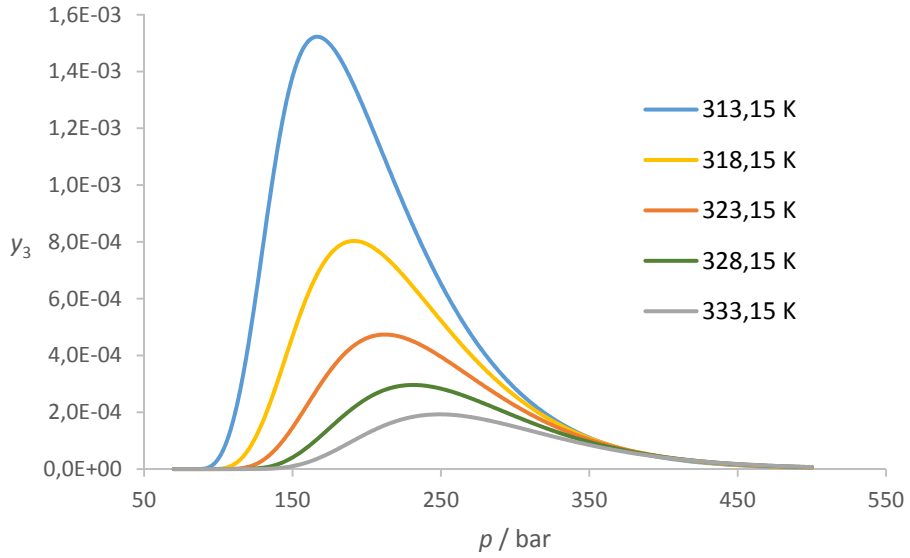
Po tom principu računale su se izoterme topljivosti, izobare topljivosti, te ovisnost topljivosti o udjelu etanola kao suotapala. Primjeri proračuna nalaze se u Prilozima I, II i III, za izoterme, izobare, odnosno ovisnost o udjelu etanola.

3.4. Izoterme i izobare topljivosti nimbina

Topljivost krutina u nadkritičnom fluidu, kako je već opisano, uvelike ovisi o temperaturi i tlaku. Međusobna se ovisnost topljivosti o tlaku i temperaturi prikazuje izotermama, odnosno izobarama koje se prikazuju na primjeru nimbina na slikama 3.3. i 3.4.

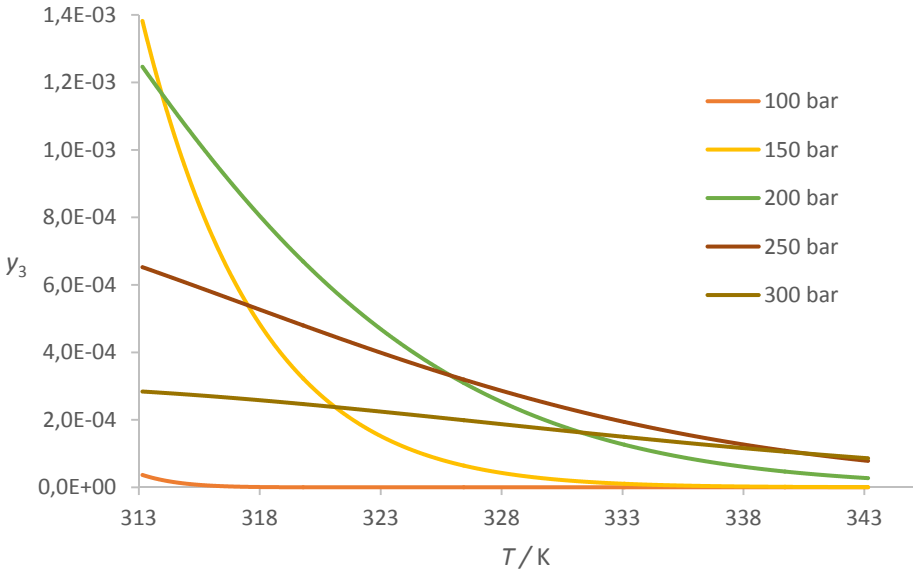
Izoterme topljivosti nimbina, izračunate postupkom opisanim u ovome radu, ne odgovaraju eksperimentalnima sa slike 2.6. Slika 2.6. predviđa početni pad topljivosti, znatan porast topljivosti u području srednjih tlakova te blagi porast topljivosti ili pak praktično stalnu topljivost pri visokim tlakovima.

Na slici 3.3., međutim, početni pad topljivosti nije opažen. Topljivost pri niskim tlakovima je zanemariva. Pri srednjim tlakovima opaža se porast topljivosti. Procijenjena topljivost najveća je pri nižim temperaturama, u ovom slučaju pri 313,15 K, te pri srednjim vrijednostima tlakova, između 150 i 200 bar. To područje srednjih i nižih tlakova odgovara fenomenu „retrogradnog ponašanja topljivosti“, opisanog u odjeljku 2.3., gdje izobarni porast temperature dovodi do smanjenja topljivosti zbog većih molekulskih međudjelovanja CO_2 i nimbina. Nadalje, procijenjene topljivosti nimbina pri višim tlakovima ne ustaljuju se, kako predviđa literatura, već topljivost ponovo opada do praktički nulte vrijednosti. Razlozi odstupanja mogli bi se tražiti prije svega u nepouzdanim procjenama ravnotežnog tlaka sublimacije. Sam proračun topljivosti Peng-Robinsonovom jednadžbom provjeren je procjenom topljivosti benzojeve kiseline u nadkritičnom CO_2, gdje su s uspjehom reproducirani literaturni rezultati (Mukhopadhyay, 2000).



Slika 3.3. Izoterme topljivosti nimbina u smjesi CO_2 i etanola, sastava (0,99 : 0,005)

Slika 3.4. s izobarama topljivosti samo potvrđuje da je topljivost nimbina u nadkritičnom CO_2 najveća pri tlakovima između 150 i 200 bar, iako se pri višim tlakovima uočava da je utjecaj hlapljivosti izraženiji nego utjecaj gustoće, odnosno molekulskih međudjelovanja, u smislu povećanja topljivosti pri višim temperaturama.

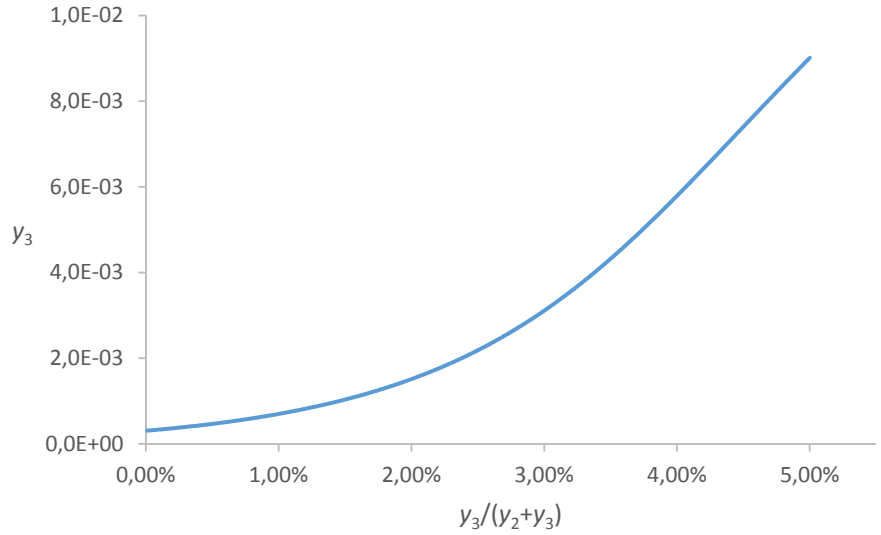


Slika 3.4. Izobare topljivosti nimbina u smjesi CO_2 i etanola, sastava (0,99 : 0,005)

Literaturni podaci o topljivosti čistog nimbina u nadkritičnom CO_2 nisu dostupni. Međutim, postoje eksperimentalni podaci o najboljim uvjetima za ekstrakciju nimbina iz nimovih sjemenki (Tonthubthimthong, et al., 2001) – temperatura od 308 K i tlak od 230 bar, što donekle odgovara procijenjenom području najveće topljivosti čistog nimbina u ovom radu, odnosno području nižih temperatura (313,15 K) te srednjih vrijednosti tlakova (150 – 200 bar).

3.5. Ovisnost topljivosti nimbina o udjelu suotapala

Budući da se na topljivost krutine u nadkritičnom fluidu može utjecati i dodavanjem suotapala ili pomoćne tvari, na slici 3.5. prikazana je ovisnost topljivosti nimbina o udjelu dodanog suotapala, etanola, pri temperaturi od 318,15 K i tlaku od 150 bar, što odgovara području procijenjene visoke topljivosti nimbina u smjesi CO_2 – etanol. Etanol je molekula s dipolnim momentom – dio molekule je hidrofilan (OH-skupina), a drugi je hidrofoban (C_2H_5-alifatski dio), dok je nimbin molekula s većim brojem slobodnih elektronskih parova (atomi kisika) i nezasićenim vezama. Stoga se topljivost nimbina u nepolarnom CO_2 povećava s povećanjem udjela etanola.



Slika 3.5. Ovisnost topljivosti nimbina o udjelu etanola u smjesi CO_2 i etanola, pri 318,15 K i 150 bar

4. ZAKLJUČAK

U ovom se radu empirijskim metodama pokušala procijeniti topljivost prirodnih pesticida piretrina i triterpenoida u nadkritičnom CO_2.

- Koeficijenti fugacitivnosti računati su Peng-Robinsonovim izrazom uz van der Waalsova pravila miješanja
- Kritični parametri (temperatura, tlak i volumen) procijenjeni su Jobackovom empirijskom metodom strukturno-grupnih doprinosa
- Molarni volumen krutine procijenjen je empirijskom metodom Immirzija i Perinija.
- Ravnotežni se tlak sublimacije računao trima empirijskim korelacijama – Watsonovom korelacijom, Grain-Watsonovom (GW) jednadžbom te pojednostavljenim Baumovim izrazom.
- Entropija isparavanja pri atmosferskom tlaku računala se prema Fishtineovoj jednadžbi.

Dobiveni rezultati ravnotežnih tlakova sublimacije se međusobno nisu slagali i za po nekoliko redova veličine. Zaključeno je stoga da predložene empirijske metode ne mogu procijeniti ravnotežni tlak sublimacije na zadovoljavajući način.

Proveden je empirijski proračun topljivosti na primjeru trokomponentnog sustava CO_2 (1) – etanol (2) – nimbin (3).

Izračunate izoterme i izobare topljivosti nimbina nisu odgovarale teorijski predviđenom ponašanju topljivosti krute otopljene tvari u nadkritičnom otapalu.

Proračun je pokazao da se porastom udjela etanola u smjesi CO_2 i etanola povećala i topljivost nimbina, u skladu s očekivanjima da će dodatak polarnog suotapala povećati topljivost polarne tvari.

Procijenjena topljivost čistog nimbina najveća je pri nižim temperaturama (313,15 K) i srednjim vrijednostima tlakova (150 i 200 bar), što je usporedivo s dostupnim eksperimentalnim podacima.

5. POPIS OZNAKA

a	Parametar Peng-Robinsonove jednadžbe stanja, J m^3mol^{-2}
$(a\alpha)_{ij}$	Unakrsni parametar van der Waalsovih pravila miješanja, J m^3mol^{-2}
$(a\alpha)_M$	Van der Waalsov parametar miješanja, J m^3mol^{-2}
b	Parametar Peng-Robinsonove jednadžbe stanja, m^3mol^{-1}
b_{ij}	Unakrsni parametar van der Waalsovih pravila miješanja, m^3mol^{-1}
b_M	Van der Waalsov parametar miješanja, m^3mol^{-1}
D	Difuzivnost, cm^2s^{-1}
f	Fugacitivnost, bar
$\hat{f}_i$	Parcijalna fugacitivnost komponente, bar
K_F	Fishtineova konstanta
k_{ij}	Korekcijski član van der Waalsovih pravila miješanja
n_{ij}	Korekcijski član van der Waalsovih pravila miješanja
n	Množina, mol
p	Tlak, bar
p_K	Kritični tlak, bar
p_r	Reducirani tlak
p_2^S	Tlak sublimacije čiste krutine, bar
PF	Poyntingov faktor
R	Opća plinska konstanta (R = 8,314 J $K^{-1}mol^{-1}$)
ΔS_{vb}	Entropija isparavanja, kJ $mol^{-1}K^{-1}$
T	Termodinamička temperatura, K
T_b	Normalno vrelište, K
T_K	Kritična temperatura, K
T_r	Reducirana temperatura
$T_{\rho b}$	Temperatura reducirana normalnim vrelištem
V	Volumen, m^3
v	Molarni volumen, m^3mol^{-1}
v_K	Kritični molarni volumen, m^3mol^{-1}
v_2^S	Molarni volumen krutine, m^3mol^{-1}
y_2	Topljivost otopljene tvari (2) u otapalu (1)
z	Koeficijent kompresibilnosti
ΔZ_b	Korekcijski faktor u Watsonovoj korelaciji
α	Parametar Peng-Robinsonove jednadžbe stanja
η	Viskoznost, g $cm^{-1}s^{-1}$
κ_T	Izotermna kompresibilnost, Pa^{-1}
κ	Parametar Peng-Robinsonove jednadžbe stanja
μ	Kemijski potencijal, J mol^{-1}
ρ	Gustoća, kg m^{-3}
φ	Koeficijent fugacitivnosti
$\hat{\varphi}_i$	Parcijalni koeficijent fugacitivnosti komponente
Ω_a	Konstanta Peng-Robinsonove jednadžbe stanja
Ω_b	Konstanta Peng-Robinsonove jednadžbe stanja
ω	Pitzerov koeficijent acentričnosti

6. LITERATURA

Ajchariyapagom, A., Douglas, P. L., Douglas, S., Prediction of solubility of solid biomolecules in supercritical solvents, American Journal of Food Technology, **3** (2008) 75-293.

Barley, M. H., McFiggans, G., The critical assessment of vapour pressure estimation methods for use in modelling the formation of atmospheric organic aerosol, Atmospheric Chemistry and Physics, **10** (2010) 749-767.

Dayan, F. E., Cantrell, C. L., Duke, S. O., Natural products in crop protection, Bioorganic & Medicinal Chemistry, **17** (2009) 4022-4034.

Fishtine, S. H., Reliable latent heats of vaporization, Industrial and Engineering Chemistry, **55** (1963) 47-56.

Immirzi, A., Perini, B., Prediction of densitiy in organic crystals, Acta Crystallographica, **33** (1977) 216-218.

Itoh, S., Inoue, Y., Activity measurement of titanium-tin alloys by Knudsen effusion method, Materials Transactions, **52** (2011) 704-708.

Joback, K. G., Reid, R. C., Estimation of pure-component properties from group-contribution, Chemical Engineering Communications, **57** (1987) 233-243.

Morgan, D. E., Azadirachtin, A scientific gold mine, Bioorganic & Medicinal Chemistry, **17** (2008) 4096-4105.

Mukhopadhyay, M., Natural extracts using supercrtitical carbon dioxide, CRC Press, Boca Raton, 2000.

Rogošić, M., Kemijsko-inženjerska termodinamika (nastavni tekstovi), 2013.: https://www.fkit.unizg.hr/_download/repository/000Nastavni_tekstovi%5B3%5D.pdf (Pristup 14. srpnja 2015.)

Rogošić, M., Pintarić, B., Matusinović, Z., Kemijsko-inženjerska termodinamika (zadaci za seminare i pismeni ispit), 2013.: https://www.fkit.unizg.hr/_download/repository/00_Zbirka_seminarskih_zadataka_-_KOMPLET%5B1%5D%5B1%5D.pdf (Pristup 14. srpnja 2015.)

Tonthubthimthong, P., Chuaprasert, S., Douglas, S.; Douglas, P.; Luewisutthichat. W., Supercritical CO_2 extraction of nimbin from neem seeds – an experimental study, Journal of Food Engineering, **47** (2001) 289-293.

Slike molekula:
http://www.ebi.ac.uk/chebi/init.do (pristup 7. rujna 2015.)
https://en.wikipedia.org/wiki/Main_Page (pristup 7. rujna 2015.)

7. PRILOZI

PRILOG I. Primjer proračuna izoterme topljivosti

```
(*Ciscenje memorije*)
ClearAll["*Global`*"];
(*ugljicni dioksid(1) - etanol(2) - insekticid(3)*)
R = 8.314;
Tk = {304.12, 513.92, 1512.2267139222415`};
pk = {73.74, 61.48, 9.989115859359641`} * 100 000;
ω = {0.225, 0.649, 0.8982003604522191`};
vS = {Null, Null, 0.0004202250192161999`};

T = 313.15;
Tb = 1235.12`;
KF = 1.06;
Tρb = T / Tb;
Print["Tρb = ", Tρb];
svap = KF (36.64 + R Log[Tb]);(*ova je formula OK*)
Print["svap = ", svap];

m3 = 0.55 - 0.2575 Tρb;(*ovo je druga varijanta*)
Print["m3 = ", m3];

varij = 3 - 2 Tρb;
psat7 = Exp[svap/R (1 - varij^m3/Tρb - 2 * m3 * varij^(m3-1) * Log[Tρb])] * 101 325;
Print["psat7 = ", psat7];

n = Table[Table[0, {j, 1, 3}], {i, 1, 3}];
k = Table[Table[0, {j, 1, 3}], {i, 1, 3}];


(*Peng Robinson*)
Ω = 13 + 16 Sqrt[2];
Ωb = 1/32 (3 Ω^(1/3) - 21/Ω^(1/3) - 1);
Ωa = (26 Ωb^3 + 30 Ωb^2 - 3 Ωb + 1)/(27 Ωb);
a = Ωa R^2 Tk^2/pk;
b = Ωb R Tk/pk;
bukr = Table[Table[0.5 * (b[[i]] + b[[j]]) (1 - n[[i, j]]), {j, 1, 3}], {i, 1, 3}];

Tred = T / Tk;
κ = 0.37464 + 1.54226 ω - 0.26992 ω^2;
α = (1 + κ (1 - Sqrt[Tred]))^2;
aα = a α;
aukr = Table[Table[Sqrt[aα[[i]] aα[[j]]] * (1 - k[[i, j]]), {j, 1, 3}], {i, 1, 3}];

(*Petlja tlaka*)
plist1 = {};
Do[
  p = pp * 100 000;

  (*pretpostavka sastava*)
  yst = {0.99, 0.005, 0.005};
  Δy = 1000;
```

```
While[Δy > 10^-15
 ,
 y = yst;
 bm = Sum[Sum[y[[i]] y[[j]] bukr[[i, j]], {j, 1, 3}], {i, 1, 3}];
 am = Sum[Sum[y[[i]] y[[j]] aukr[[i, j]], {j, 1, 3}], {i, 1, 3}];
 Bm = bm p / (R T);
 Am = am p / (R^2 T^2);
 rjes = FindRoot[zk^3 - (1 - Bm) zk^2 + (Am - 3 Bm^2 - 2 Bm) zk - Am Bm + Bm^2 + Bm^3 == 0, {zk, 0.5}];
 z = rjes[[1, 2]];
 v = z R T / p;
 φ = {};
 Do[
  lnφ = b[[i]]/bm (z - 1) - Log[z (1 - bm/v)] + am/(R T 2 Sqrt[2] bm) (b[[i]]/bm - 2/am Sum[y[[j]] aukr[[i, j]], {j, 1, 3}]) Log[(v + bm (1 + Sqrt[2]))/(v + bm (1 - Sqrt[2]))];
  AppendTo[φ, Exp[lnφ]];
  , {i, 1, 3}];
 y3n = psat7/(φ[[3]] p) Exp[(p - psat7) vS[[3]]/(R T)];
 yn = {yst[[1]], yst[[2]], y3n};
 sumyn = Sum[yn[[i]], {i, 1, 3}];
 yn = Table[yn[[i]]/sumyn, {i, 1, 3}];
 Δy = Sum[Abs[yst[[i]] - yn[[i]]], {i, 1, 3}];
 yst = yn;
];
 AppendTo[plist1, {p, yn[[1]], yn[[2]], yn[[3]]}];
 , {pp, 70, 500, 1}];
Print[plist1];
```

PRILOG II. Primjer proračuna izobare topljivosti

```
(*Ciscenje memorije*)
ClearAll["*Global`*"];
(*ugljicni dioksid(1) - etanol(2) - insekticid(3)*)
R = 8.314;
Tk = {304.12, 513.92, 1512.2267139222415`};
pk = {73.74, 61.48, 9.989115859359641`} * 100 000;
ω = {0.225, 0.649, 0.8982003604522191`};
vS = {Null, Null, 0.0004202250192161999`};

Tb = 1235.12`;
KF = 1.06;
svap = KF (36.64 + R Log[Tb]); (*ova je formula OK*)

n = Table[Table[0, {j, 1, 3}], {i, 1, 3}];
k = Table[Table[0, {j, 1, 3}], {i, 1, 3}];


(*Peng Robinson*)
Ω = 13 + 16 √2 ;
Ωb = 1/32 (3 ∛Ω - 21/∛Ω - 1);
Ωa = (26 Ωb^3 + 30 Ωb^2 - 3 Ωb + 1)/(27 Ωb);
a = Ωa R^2 Tk^2/pk;
b = Ωb R Tk/pk;
bukr = Table[Table[0.5 * (b[[i]] + b[[j]]) (1 - n[[i, j]]), {j, 1, 3}], {i, 1, 3}];


κ = 0.37464 + 1.54226 ω - 0.26992 ω^2;


p = 100 * 100 000;

(*Petlja temperature*)
Tlist1 = {};
Do[
  Tρb = T / Tb;
  m3 = 0.55 - 0.2575 Tρb; (*ovo je druga varijanta*)

  (*pretpostavka sastava*)
  yst = {0.99, 0.005, 0.005};
  Δy = 1000;

  varij = 3 - 2 Tρb;
  psat7 = Exp[svap/R (1 - varij^m3/Tρb - 2 * m3 * varij^(m3-1) * Log[Tρb])] * 101 325;

  Tred = T / Tk;
  α = (1 + κ (1 - √Tred))^2;
  aα = a α;
  aukr = Table[Table[√(aα[[i]] aα[[j]]) * (1 - k[[i, j]]), {j, 1, 3}], {i, 1, 3}];
```

```
While[Δy > 10^-15
 ,
 y = yst;
 bm = Sum[Sum[y[[i]] y[[j]] bukr[[i, j]], {j, 1, 3}], {i, 1, 3}];
 am = Sum[Sum[y[[i]] y[[j]] aukr[[i, j]], {j, 1, 3}], {i, 1, 3}];
 Bm = bm p / (R T);
 Am = am p / (R^2 T^2);

 rjes = FindRoot[zk^3 - (1 - Bm) zk^2 + (Am - 3 Bm^2 - 2 Bm) zk - Am Bm + Bm^2 + Bm^3 == 0, {zk, 0.5}];
 z = rjes[[1, 2]];
 v = z R T / p;

 φ = {};
 Do[
  lnφ = b[[i]]/bm (z - 1) - Log[z (1 - bm/v)] + am/(R T 2 Sqrt[2] bm) (b[[i]]/bm - 2/am Sum[y[[j]] aukr[[i, j]], {j, 1, 3}]) Log[(v + bm (1 + Sqrt[2]))/(v + bm (1 - Sqrt[2]))];
  AppendTo[φ, Exp[lnφ]];
  , {i, 1, 3}];

 y3n = psat7/(φ[[3]] p) Exp[(p - psat7) vS[[3]]/(R T)];
 yn = {yst[[1]], yst[[2]], y3n};
 sumyn = Sum[yn[[i]], {i, 1, 3}];
 yn = Table[yn[[i]] / sumyn, {i, 1, 3}];
 Δy = Sum[Abs[yst[[i]] - yn[[i]]], {i, 1, 3}];
 yst = yn;
];
 AppendTo[Tlist1, {T, yn[[1]], yn[[2]], yn[[3]]}];

 , {T, 313.15, 343.15, 0.01}];
Print[Tlist1];
```

PRILOG III. Primjer proračuna ovisnosti topljivosti o udjelu etanola

```
(*Ciscenje memorije*)
ClearAll["*Global`*"];
(*ugljicni dioksid(1) - etanol(2) - insekticid(3)*)
R = 8.314;
Tk = {304.12, 513.92, 1512.2267139222415`};
pk = {73.74, 61.48, 9.989115859359641`} * 100 000;
ω = {0.225, 0.649, 0.8982003604522191`};
vS = {Null, Null, 0.0004202250192161999`};

T = 318.15;
p = 150 * 100 000;

Tb = 1235.12`;
KF = 1.06;
Tρb = T / Tb;
Print["Tρb = ", Tρb];
svap = KF (36.64 + R Log[Tb]);(*ova je formula OK*)
Print["svap = ", svap];

m3 = 0.55 - 0.2575 Tρb;(*ovo je druga varijanta*)
Print["m3 = ", m3];

varij = 3 - 2 Tρb;
psat7 = Exp[svap/R (1 - varij^m3/Tρb - 2 * m3 * varij^(m3-1) * Log[Tρb])] * 101 325;
Print["psat7 = ", psat7];

n = Table[Table[0, {j, 1, 3}], {i, 1, 3}];
k = Table[Table[0, {j, 1, 3}], {i, 1, 3}];


(*Peng Robinson*)
Ω = 13 + 16 Sqrt[2];
Ωb = 1/32 (3 (Ω)^(1/3) - 21/(Ω)^(1/3) - 1);
Ωa = (26 Ωb^3 + 30 Ωb^2 - 3 Ωb + 1)/(27 Ωb);
a = Ωa R^2 Tk^2/pk;
b = Ωb R Tk/pk;
bukr = Table[Table[0.5 * (b[[i]] + b[[j]]) (1 - n[[i, j]]), {j, 1, 3}], {i, 1, 3}];

Tred = T / Tk;
κ = 0.37464 + 1.54226 ω - 0.26992 ω^2;
α = (1 + κ (1 - Sqrt[Tred]))^2;
aα = a α;
aukr = Table[Table[Sqrt[aα[[i]] aα[[j]]] * (1 - k[[i, j]]), {j, 1, 3}], {i, 1, 3}];

(*Petlja sastava*)
y2list1 = {};

Do[


  (*pretpostavka sastava*)
  y1 = 1 - y2;
  yst = {y1, y2, 0.005};
  Δy = 1000;
```

```
While[Δy > 10^-15
 ,
 y = yst;
 bm = Sum[Sum[y[[i]] y[[j]] bukr[[i, j]], {j, 1, 3}], {i, 1, 3}];
 am = Sum[Sum[y[[i]] y[[j]] aukr[[i, j]], {j, 1, 3}], {i, 1, 3}];
 Bm = bm p / (R T);
 Am = am p / (R^2 T^2);

 rjes = FindRoot[zk^3 - (1 - Bm) zk^2 + (Am - 3 Bm^2 - 2 Bm) zk - Am Bm + Bm^2 + Bm^3 == 0, {zk, 0.5}];
 z = rjes[[1, 2]];
 v = z R T / p;

 φ = {};
 Do[
  lnφ = b[[i]]/bm (z - 1) - Log[z (1 - bm/v)] + am/(R T 2 Sqrt[2] bm) (b[[i]]/bm - 2/am Sum[y[[j]] aukr[[i, j]], {j, 1, 3}]) Log[(v + bm (1 + Sqrt[2]))/(v + bm (1 - Sqrt[2]))];
  AppendTo[φ, Exp[lnφ]];
  , {i, 1, 3}];

 y3n = psat7/(φ[[3]] p) Exp[(p - psat7) vS[[3]]/(R T)];
 yn = {yst[[1]], yst[[2]], y3n};
 sumyn = Sum[yn[[i]], {i, 1, 3}];
 yn = Table[yn[[i]]/sumyn, {i, 1, 3}];
 Δy = Sum[Abs[yst[[i]] - yn[[i]]], {i, 1, 3}];
 yst = yn;
];
 AppendTo[y2list1, {y2, yn[[1]], yn[[2]], yn[[3]]}];

 , {y2, 0.0001, 0.05, 0.0001}];
Print[y2list1];
```

8. ŽIVOTOPIS

Rea Veseli rođena je 21. rujna 1994. u Wermelskirchenu, Njemačka. Iz Njemačke se nakon vrtića seli na Kosovo i završava prva četiri razreda Osnovne škole „Faik Konica“ u Prištini. Ostale razrede završava u Osnovnoj školi „Josip Račić“ u Zagrebu te se 2008. upisuje u Opću gimnaziju „Ivan Supek“, također u Zagrebu. Godine 2012., upisuje preddiplomski studij Primijenjene kemije na Fakultetu kemijskog inženjerstva i tehnologije, Sveučilišta u Zagrebu. Nakon druge godine odradila je stručnu studentsku praksu u Pliva Hrvatska d.o.o. Na trećoj godini preddiplomskog studija radi kao demonstratorica u Zavodu za fizikalnu kemiju na fakultetu. Iste godine sudjeluje kao izlagačica na Festivalu znanosti. Uz studiranje bavi se pjevanjem – član je Akademskog zbora „Ivan Goran Kovačić“ od 2013. i ima crni pojas u borilačkoj vještini taekwondo.