



UNIVERZITET U NIŠU



TEHNOLOŠKI FAKULTET U LESKOVCU

**Biljana S. Đorđević**

**EKSTRAKCIJA MASN OG ULJA I FENOLA IZ  
SEMENA CRNE SLAČICE (*BRASSICA NIGRA L.*)  
EUTEKTIČKIM RASTVARAČIMA I  
ETANOLIZA MASN OG ULJA U PRISUSTVU  
KALCIJUM-OKSIDA**

DOKTORSKA DISERTACIJA

Leskovac, 2022.



UNIVERSITY OF NIŠ  
FACULTY OF TECHNOLOGY, LESKOVAC



**Biljana S. Đorđević**

**THE EXTRACTION OF FATTY OIL AND  
PHENOLS FROM BLACK MUSTARD SEEDS  
(*BRASSICA NIGRA* L.) BY DEEP EUTECTIC  
SOLVENTS AND THE ETHANOLYSIS OF THE  
FATTY OIL OVER CALCIUM OXIDE**

DOCTORAL DISSERTATION

Leskovac, 2022.

## Podaci o doktorskoj disertaciji

- Mentor: dr Zoran B. Todorović, redovni profesor, Univerzitet u Nišu, Tehnološki fakultet u Leskovcu
- Naslov: Ekstrakcija masnog ulja i fenola iz semena crne slačice (*Brassica nigra* L.) eutektičkim rastvaračima i etanoliza masnog ulja u prisustvu kalcijum-oksida
- Rezime: U ovoj doktorskoj disertaciji analiziran je uticaj primene eutektičkih rastvarača na ekstrakciju ulja i fenola iz semena crne slačice (*Brassica nigra* L.), kao i na proces dobijanja biodizela etanolizom ulja ove biljke. Eutektički rastvarači su pripremljeni na bazi trietanolamina, kao akceptora, i oksalne kiseline, glacijalne sirćetne kiseline, L-(+)-mlečne kiseline, oleinske kiseline, glicerola, etilen-glikola, propilen-glikola, holin-hlorida ili 1,3-dimetiluree, kao donora, u molskom odnosu 1:1 (sa kiselinama kao donorima) ili 1:2 (sa poliolima ili amidima kao donorima). Pripremljenim eutektičkim rastvaračima izmerena su fizička (gustina, viskozitet i električna provodljivost) i izračunata termodinamička (koeficijent toplotnog širenja, molarna zapremina, energija rešetke i toplotni kapacitet) svojstva u temperaturnom opsegu 293,15–363,15 K na pritisku od 101,3 kPa. Eutektički rastvarači na bazi poliola i nižih karboksilnih kiselina mogu se primenjivati u različitim hemijskim i industrijskim procesima na niskim temperaturama, dok se za eutektičke rastvarače sa oleinskom kiselinom i 1,3-dimetilureom preporučuje primena na temperaturama preko 313,15 K. Analiziran je uticaj odabranog eutektičkog rastvarača trietanolamin:glicerol (TEOA:G) na prinos, fizičko-hemijska svojstva, masnokiselinski sastav i antioksidativnu aktivnost ulja semena crne slačice, dobijenog maceracijom trihloretilenom nakon prethodne obrade sa TEOA:G i smešom trihloretilena i TEOA:G. Radi poređenja, ulje je ekstrahovano i hladnim presovanjem i maceracijom *n*-heksanom i trihloretilenom. Najveći prinos ulja dobijen je maceracijom semena crne slačice trihloretilenom (31,10 g/100 g), pri čemu je bila potrebna dvostruko veća zapremina trihloretilena u odnosu na zapreminu primenjenu u maceraciji semena crne slačice nakon prethodne obrade semena eutektičkim rastvaračem TEOA:G u kojoj je dobijen sličan prinos ulja (29,95±1,20

g/100 g). Ulje dobijeno maceracijom u prisutstvu TEOA:G ima slična fizičko-hemijska svojstva i masnokiselinski sastav, ali bolju antioksidativnu aktivnost od ulja dobijenog hladnim presovanjem. Dalje, analiziran je uticaj primene eutektičkih rastvarača TEOA:G, trietanolamin:propilen-glikol (TEOA:PEG) i holin-hlorid:urea (ChCl:U) (molski odnos 1:2) i njihovih smeša sa 25% vode ili etanola u ekstrakciji fenolnih jedinjenja iz semena crne slačice na prinos ukupno ekstraktivnih materija, sadržaj ukupnih fenola, sadržaj ukupnih flavonoida i antioksidativnu aktivnost dobijenih ekstrakta i upoređen sa rezultatima upotrebe etanola, najčešće primenjivanog rastvarača u ekstrakciji fenolnih jedinjenja iz biljaka. Ukupan sadržaj fenola i ukupan sadržaj flavonoida bili su u rasponu  $19,9 \pm 0,1$ – $32,2 \pm 0,2$  mg ekvivalenata galne kiseline (GAE)/g i  $3,9 \pm 0,1$ – $7,4 \pm 0,3$  mg ekvivalenta kvercetina (QE)/g. Ekstrakti semena crne slačice dobijeni eutektičkim rastvaračem ChCl:U i smešama eutektičkih rastvarača ChCl:U ili TEOA:G sa 25% etanola pokazali su najbolju antioksidativnu aktivnost ( $IC_{50}=100 \text{ mg} \cdot \text{cm}^{-3}$ ). U dobijenim ekstraktima identifikovani su siringinska kiselina, elaginska kiselina, galna kiselina, kofeinska kiselina, kaftarinska kiselina, kempferol, rutin, apigenin, taksifolin, viteksin i hiperozid. Na kraju, analiziran je uticaj primene eutektičkih rastvarača TEOA:G, TEOA:PEG, trietanolamin:holin-hlorid (TEOA:ChCl), trietanolamin:1,3-dimetilurea (TEOA:DMU), trietanolamin:etilen-glikol (TEOA:EG), trietanolamin:oleinska kiselina (TEOA:OLK), trietanolamin:dekanska kiselina (TEOA:DEK), molski odnos 1:1, i trietanolamin:mentol (TEOA:M), molski odnos 1:2, na heterogeno bazno katalizovanu etanolizu hladno ceđenog ulja crne slačice. Etanoliza je izvedena pri sledećim reakcionim uslovima: temperatura 70 °C, molski odnos etanol:ulje 12:1, količine eutektičkog rastvarača od 20% i žarenog CaO od 10% u odnosu na masu ulja. Skoro svi primenjeni eutektički rastvarači na bazi trietanolamina (TEOA:G, TEOA:PEG, TEOA:ChCl, TEOA:DMU, TEOA:M i TEOA:DEK) su ubrzali etanolizu i obezbedili visok sadržaj etil estara masnih kiselina (EEMK) ( $\geq 95,20 \pm 0,56\%$ ) nakon 15 min trajanja reakcije u odnosu na kontrolnu reakciju (bez prisutstva eutektičkog rastvarača) ( $23,38 \pm 2,8\%$ ). Najefikasniji eutektički rastvarač bio je TEOA:ChCl u čijem prisutstvu je za 1,5 min postignut sadržaj EEMK od

98,46±0,7%. Za isto vreme u prisustvu eutektičkih rastvarača TEOA:PEG i TEOA:M postignut je sadržaj EEMK veći od 91%. U prisustvu svih primenjenih eutektičkih rastvarača postignuta je brža separacija finalnih proizvoda u odnosu na separaciju nakon kontrolne reakcije. Najbrža separacija postignuta je u prisustvu eutektičkih rastvarača TEOA:M i TEOA:ChCl (odmah nakon prestanka mešanja, tj nakon 1 min). Za procenu kinetičkih parametara etanolize ulja crne slačice katalizovane žarenim CaO u prisustvu eutektičkog rastvarača TEOA:ChCl primenjeni su model nepovratne reakcije pseudo-prvog reda i model promenljivog reda reakcije u odnosu na triacilglicerole i autokatalitičko ponašanje reakcije. Izračunate vrednosti prividne konstante brzine reakcije za oba primenjena modela su u rasponu 0,600–3,219 min<sup>-1</sup>, odnosno 0,803–3,836 L·mol<sup>-1</sup>·min<sup>-1</sup>, dok su izračunate vrednosti energije aktivacije 77,18 kJ/mol, odnosno 71,79 kJ/mol. Fizičko-hemijska svojstva dobijenog biodizela bila su u graničnim vrednostima propisanim standardom kvaliteta (EN 14214 standard).

Naučna  
oblast:

Tehnološko inženjerstvo

Naučna  
disciplina:

Hemijsko inženjerstvo

Ključne reči:

Crna slačica, ekstrakcija, eutektički rastvarači, trietanolamin, fenoli, etanoliza, biodizel, kalcijum-oksidi

UDK:

66.061.18 : 633.844 : 662.756.3 : 547.565 (043.3)

CERIF  
klasifikacija:

T 350 Hemijska tehnologija i inženjering

Tip licence  
Kreativne  
zajednice:

**CC BY-NC-ND**

### Data on Doctoral Dissertation

Doctoral Supervisor: dr Zoran B. Todorović, full professor, University of Niš, Faculty of Technology, Leskovac

Title: The extraction of fatty oil and phenols from black mustard seeds (*Brassica nigra* L.) by deep eutectic solvents and the ethanolysis of the fatty oil over calcium oxide

Abstract: The DESs are prepared based on triethanolamine as an acceptor, and oxalic acid, glacial acetic acid, L-(+)- lactic acid, oleic acid, glycerol, ethylene glycol, propylene glycol, choline chloride or 1,3-dimethylurea, as a donor, in a molar ratio of 1:1 (with acids as donors) or 1:2 (with polyols or amides as donors). The prepared DESs were used to measure physical (density, viscosity, and electrical conductivity) and calculate thermodynamic properties (coefficient of thermal expansion, molar volume, lattice energy, and heat capacity) in the temperature range 293.15–363.15 K at a pressure of 101.3 kPa. The DESs based on polyols and lower carboxylic acids can be used in various chemical and industrial processes at low temperatures. In contrast, for the DES with oleic acid and 1,3-dimethylurea, it is recommended to use at temperatures above 313.15 K. An analysis of the influence of the selected DES, triethanolamine:glycerol (TEOA:G), on yield, physicochemical properties, fatty acid composition, and antioxidant activity of black mustard seed oil, obtained by maceration with trichloroethylene after the pretreatment with the TEOA:G DES and a mixture of trichloroethylene and the TEOA:G DES, was performed. The oil was recovered by cold pressing and maceration with *n*-hexane and trichloroethylene. The highest oil yield was obtained by the maceration of black mustard seeds with trichloroethylene (31.10 g/100 g), which required twice the volume of trichloroethylene compared to the volume used in the maceration of black mustard seeds after the pretreatment of seeds with the TEOA:G DES in which gave a similar oil yield (29.95±1.20 g/100 g). The oil obtained by the maceration in the presence of the TEOA:G DES has similar physicochemical properties and fatty acid composition but better

antioxidant activity than oil obtained by cold pressing. Furthermore, the influence of the use of the DESs TEOA:G, triethanolamine:propylene glycol (TEOA:PEG) and choline chloride:urea (ChCl:U) (molar ratio 1:2) and their mixtures with 25% water or ethanol in the extraction of phenolic compounds from black mustard seeds on the yield of total extractable substances, total phenol content, total flavonoid content and the antioxidant activity of the obtained extracts, were analyzed and compared with the influence of ethanol application as the most commonly used solvent in the extraction of phenolic compounds from plants. Total phenol content and total flavonoid content ranged from  $19.9\pm 0.1$ – $32.2\pm 0.2$  mg gallic acid equivalents (GAE)/g and  $3.9\pm 0.1$ – $7.4\pm 0.3$  mg quercetin equivalents (QE)/g, respectively. Black mustard seed extracts obtained with the ChCl:U DES and the mixtures of the ChCl:U or TEOA:G DESs with 25% ethanol showed the best antioxidant activity ( $IC_{50} = 100 \text{ mg}\cdot\text{cm}^{-3}$ ). Syringic acid, ellagic acid, gallic acid, caffeic acid, kaftaric acid, kaempferol, rutin, apigenin, taxifolin, vitexin, and hyperoside were identified in the obtained extracts. Finally, the influence of the application of the TEOA:G, TEOA:PEG, triethanolamine:choline chloride (TEOA:ChCl), triethanolamine:1,3-dimethylurea (TEOA:DMU), triethanolamine:ethylene glycol (TEOA:EG), triethanolamine:oleic acid (TEOA:OLK), triethanolamine:menthol (TEOA:M, molar ratio 1:2), and triethanolamine:decanoic acid (TEOA:DEK, molar ratio 1:1) DESs on the heterogeneous alkaline catalyzed ethanolysis of cold-pressed black mustard oil was analyzed. The ethanolysis was performed under the following reaction conditions: temperature of 70 °C, molar ratio ethanol:oil of 12:1, the DES amount of 20%, and the calcined CaO amount of 10%. Almost all applied triethanolamine-based DESs (TEOA:G, TEOA: PEG, TEOA:ChCl, TEOA:DMU, TEOA:M, and TEOA:DEK) accelerated ethanolysis and provided a high content of fatty acid ethyl esters (FAEE) ( $\geq 95.20\pm 0.56\%$ ) after 15 min of reaction time compared to the control reaction (without the presence of DES) ( $23.38\pm 2.8\%$ ). The most effective DES was TEOA:ChCl, in the presence of which an FAEE content of  $98.46\pm 0.7\%$  was achieved in 1.5 min. At the same time, in the presence of the TEOA:PEG and TEOA:M

DESs, an FAEE content higher than 91% was achieved. In the presence of all applied DESs, the final products' separation was faster than the separation after the control reaction. The fastest separation was achieved in the presence of the TEOA:M and TEOA:ChCl DESs (immediately after cessation of mixing and after 1 min, respectively). To evaluate the kinetic parameters of the ethanolysis of black mustard oil catalyzed by calcined CaO in the presence of the TEOA:ChCl DES, a model of the pseudo-first order irreversible reaction and a model of variable order of reaction in relation to triacylglycerols and autocatalytic behavior of ethanolysis reaction were used. The calculated values of the apparent rate constant for both applied models were 0,600–3,219 min<sup>-1</sup> and 0,803–3,836 L·mol<sup>-1</sup>·min<sup>-1</sup>, respectively while the calculated values of the activation energy were 77.18 kJ/mol and 71.79 kJ/mol, respectively. The physicochemical properties of the obtained biodiesel were within the limit values prescribed by the quality standard (EN 14214 standard).

Scientific  
Field:

Technological Engineering

Scientific  
Discipline:

Chemical Engineering

Key Words:

Black mustard, extraction, deep eutectic solvents, triethanolamine, phenols, ethanolysis, biodiesel, calcium oxide

UDC:

66.061.18 : 633.844 : 662.756.3 : 547.565 (043.3)

CERIF  
Classification:

T350 Chemical technology and engineering

Creative  
Commons  
License Type:

**CC BY-NC-ND**



**Autor:**

**Biljana S. Đorđević**, master inženjer tehnologije  
Tehnološki fakultet u Leskovcu, Univerzitet u Nišu

**Mentor:**

**dr Zoran B. Todorović**, redovni profesor  
Tehnološki fakultet u Leskovcu, Univerzitet u Nišu

**Članovi komisije:**

**Dopisni član SANU Vlada B. Veljković**, redovni profesor  
Tehnološki fakultet u Leskovcu, Univerzitet u Nišu

**dr Gordana Stojanović**, redovni profesor  
Departman za hemiju, Prirodno-matematički fakultet u Nišu, Univerzitet u Nišu

**Datum odbrane: 23. 11. 2022. godine**

## *Zahvalnica*

Koristim ovu priliku da se srdačno zahvalim svom mentoru, dr Zoranu B. Todoroviću, na svrsrdnoj i veoma profesionalnoj podršci u svim fazama izrade ove disertacije. Bilo mi je izuzetno zadovoljstvo i posebna privilegija saradivati i sticati nova saznanja u radu sa njim.

Zahvaljujem se članovima komisije, dopisnom članu SANU Vladi B. Veljkoviću i dr Gordani Stojanović, na nesebično ukazanoj pomoći i korisnim sugestijama tokom izrade ove disertacije.

Veliku zahvalnost dugujem svojim kolegama i prijateljima, dr Mariji Miladinović, dr Milanu Kostiću i dr Draganu Troteru, na svim savetima, razumevanju, stručnim sugestijama, nesebičnoj velikoj pomoći i ličnom i profesionalnom zalaganju u izradi ove disertacije.

Beskrajno se zahvaljujem svojoj porodici, svom suprugu Miodragu, ćerki Eleni i sinovima Stefanu i Lazaru, koji su me iskreno i nesebično podržavali i inspirisali za sve vreme trajanja ovog, meni tako važnog, projekta.

Od srca hvala mojim roditeljima, Srđani i Svetozaru, na bezuslovnoj ljubavi i naporu koje su uložili u moje obrazovanje.

Ova doktorska disertacija je urađena u Laboratoriji za hemijsko inženjerstvo Tehnološkog fakulteta u Leskovcu, Univerziteta u Nišu, u okviru projekta koji je Ministarstvo prosvete, nauke i tehnološkog razvoja Republike Srbije dodelilo Tehnološkom fakultetu u Leskovcu, br. 451-03-68/2022-14/200133, grupa istraživača III 45001, projekta F-78, koji finansira Srpska akademija nauka i umetnosti, i projekta 0-14-18 Ogranka SANU u Nišu.

Biljana S. Đorđević

## Spisak simbola

$a$	$\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$	Gustina na 0 K
$AA$	%	Antioksidativna aktivnost
$A$	$\text{m}^3\cdot\text{mol}^{-1}$	Molarna refraktivnost
$b$	$\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}\cdot\text{K}^{-1}$	Koeficijent toplotnog širenja
$B_\eta$	K	Faktor povezan sa energijom aktivacije
$B_\kappa$	K	Faktor koji je u korelaciji sa energijom aktivacije
$B_\Lambda$	K	Parametar fitovanja
$C$	1	Valdenov proizvod
$C_p$	$\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$	Toplotni kapacitet
$f_m$	$\text{m}^3\cdot\text{mol}^{-1}$	Slobodna zapremina
$f_{\text{MNMK}}$	%	Udeo masnih kiselina sa jednom dvostrukom vezom
$f_{\text{DNMK}}$	%	Udeo masnih kiselina sa dve dvostruke veze
$f_{\text{TNMK}}$	%	Udeo masnih kiselina sa tri dvostruke veze
$h$	$\text{m}^2\cdot\text{kg}\cdot\text{s}^{-1}$	Plankova konstanta
$\text{IC}_{50}$	$\text{mg}\cdot\text{cm}^{-3}$	Efektivna koncentracija uzorka potrebna za neutralizaciju 50% DPPH radikala
$M$	$\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$	Molska masa
$\text{MRPD}$	%	Srednje relativno procentno odstupanje
$N_A$	$\text{mol}^{-1}$	Avogadrov broj
$n_C$	1	broj C atoma ugljenikovog lanca masnih kiselina
$n_D$	1	Indeks refrakcije
$R$	$\text{kJ}\cdot\text{kmol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$	Univerzalna gasna konstanta
$R^2$	1	Koeficijent determinacije
$R_f$	Min	Retenciono vreme
$T$	K	Apsolutna temperatura
$T_0$	K	Idealna temperatura staklene tranzicije
$U_{\text{pot}}$	$\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	Energija rešetke
$USN$	%	Ukupni stepen nezasićenosti
$\text{PDL}$	1	Prosečna dužina lanca masnih kiselina
$V_m$	$\text{nm}^3$	Molekulska zapremina
$c_A$	$\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$	Koncentracija triacilglicerola
$c_{A0}$	$\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$	Početna koncentracija triacilglicerola

$x_A$	1	Stepen konverzije triacilglicerola
$k_{ca}$	$\text{min}^{-1}$	Zapreminski koeficijent prenosa mase triacilglicerola
$k_{app,1}$	$\text{min}^{-1}$	Prividna konstanta brzine reakcije pseudo-prvog reda
$k_{app,2}$	$\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\text{min}^{-1}$	Prividna konstanta brzine reakcije promenljivog reda reakcije u odnosu na triacilglicerole i autokatalitičko ponašanje reakcije

### Grčki simboli

$\alpha'$	1	Konstanta
$\varphi$	1	Fluidnost
$\Delta H^*$	$\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	Promena entalpije aktivacije viskoznog toka
$\Delta S^*$	$\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	Promena entropije aktivacije viskoznog toka
$\Delta G^*$	$\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	Promena Gibsove energije aktivacije viskoznog protoka
$\eta$	$\text{Pa}\cdot\text{s}$	Viskozitet
$\eta_0$	$\text{Pa}\cdot\text{s}$	Konstanta
$\kappa$	$\text{S}\cdot\text{m}^{-1}$	Električna provodljivost
$\kappa_0$	$\text{S}\cdot\text{m}^{-1}$	Konstanta (preeksponencijalni faktor)
$\Lambda$	$\text{S}\cdot\text{m}^2\cdot\text{mol}^{-1}$	Molarna provodljivost
$\Lambda_0$	$\text{S}\cdot\text{m}^2\cdot\text{mol}^{-1}$	Parametar fitovanja
$\rho$	$\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$	Gustina
$v$	$\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$	Fazna brzina

### Skraćenice

TEOA:OK	Eutektički rastvarač trietanolamin:oksalna kiselina
TEOA:SK	Eutektički rastvarač trietanolamin:glacijalna sirćetna kiselina
TEOA:MK	Eutektički rastvarač trietanolamin:mlečna kiselina
TEOA:OLK	Eutektički rastvarač trietanolamin:oleinska kiselina
TEOA:G	Eutektički rastvarač trietanolamin:glicerol
TEOA:EG	Eutektički rastvarač trietanolamin:etilen-glikol
TEOA:PEG	Eutektički rastvarač trietanolamin:propilen-glikol
TEOA:ChCl	Eutektički rastvarač trietanolamin:holin-hlorid
TEOA:DMU	Eutektički rastvarač trietanolamin:1,3-dimetilurea
TEOA:M	Eutektički rastvarač trietanolamin:mentol
TEOA:DEK	Eutektički rastvarač trietanolamin:dekanska kiselina
AEMK	Alkil-estri masnih kiselina

DPPH	2,2'-difenil-1-pikrilhidrazil
EEMK	Etil-estri viših masnih kiselina
HPLC	Tečna hromatografija visokih performansi (eng. high-performance liquid chromatography)
TLC	Tankoslojna hromatografija (eng. thin-layer chromatography)
R', R'', R'''	Alkil grupe

## SADRŽAJ

UNIVERZITET U NIŠU .....	1
1. UVOD.....	1
2. TEORIJSKI DEO .....	9
2.1 Ekstrakcija.....	9
2.1.1 Rastvarači.....	9
2.1.2 „Zeleni” rastvarači.....	10
2.1.3 Primena rastvarača u procesima ekstrakcije .....	11
2.1.4 Ekstrakcija masnih ulja .....	11
2.2. Jonske tečnosti .....	13
2.2.1 Fizičko-hemijska svojstva jonskih tečnosti.....	14
2.2.2 Primena jonskih tečnosti .....	16
2.2.3 Toksičnost i biorazgradivost jonskih tečnosti .....	17
2.3 Eutektički rastvarači .....	17
2.3.1 Definicija eutektičkih rastvarača .....	17
2.3.2 Tipovi eutektičkih rastvarača .....	19
2.3.3 Priprema i fizičko-hemijska svojstva eutektičkih rastvarača .....	21
2.3.4 Prirodni eutektički rastvarači .....	25
2.3.5 Toksičnost i biorazgradivost eutektičkih rastvarača.....	27
2.3.6 Primena eutektičkih rastvarača.....	28
2.3.7 Prednosti i nedostaci jonskih tečnosti i eutektičkih rastvarača kao ekstrakcionih sredstava .....	29
2.4. Fenoli .....	30
2.4.1 Flavonoidi .....	31
2.4.2 Fenolne kiseline.....	32
2.4.4 Primena eutektičkih rastvarača u ekstrakciji fenola .....	34
2.5 Biodizel.....	41
2.5.1 Sirovine za proizvodnju biodizela .....	43
2.5.1.1 Jestiva ulja u proizvodnji biodizela.....	44
2.5.1.2 Nejestiva ulja u proizvodnji biodizela.....	45
2.5.1.3 Životinjske masti i otpadna ulja u proizvodnji biodizela .....	45
2.5.2 Katalizatori u proizvodnji biodizela .....	46
2.5.2.1 Homogeni katalizatori u proizvodnji biodizela .....	47
2.5.2.2 Heterogeni katalizatori u proizvodnji biodizela .....	48
2.5.2.3 Biokatalizatori u proizvodnji biodizela .....	49
2.5.3 Eutektički rastvarači u proizvodnji biodizela .....	49
2.6 Crna slačica ( <i>Brassica nigra</i> L.) .....	56
2.6.1 Masnokiselinski sastav ulja crne slačice .....	57
2.6.2 Fizičko-hemijske svojstva ulja crne slačice .....	59

2.6.3 Fenolna jedinjenja u semenu crne slačice .....	63
2.6.4 Ulje crne slačice u proizvodnji biodizela .....	63
3. EKSPERIMENTALNI DEO .....	64
3.1 Korišćeni materijali i hemikalije .....	64
3.2 Priprema eutektičkih rastvarača .....	64
3.3 Ekstrakcija ulja iz semena crne slačice.....	66
3.3.1 Ekstrakcija ulja hladnim presovanjem semena crne slačice .....	66
3.3.2 Maceracija .....	66
3.4 Ekstrakcija fenola iz semena crne slačice .....	68
3.5 Etanoliza .....	69
3.5.1 Parametri procesa i procedura etanolize .....	69
3.5.2 Separacija proizvoda.....	70
3.5.3 Odvajanje, prečišćavanje i karakterizacija EEMK .....	70
3.6 Analitičke metode.....	71
3.6.1 Furijeova infracrvena spektroskopska analiza eutektičkih rastvarača .....	71
3.6.2 Fizička svojstva eutektičkih rastvarača.....	71
3.6.3 Termogravimetrijska i diferencijalna skenirajuća kalorimetrijska analiza eutektičkih rastvarača .....	71
3.6.4 Fizičko-hemijska svojstva ekstrahovanog ulja .....	72
3.6.5 Prosečna dužina lanca i ukupan stepen nezasićenosti masnih kiselina u ekstrahovanom ulju .....	72
3.6.6 Antioksidativna aktivnost ekstrahovanog ulja .....	72
3.6.7 Sadržaj ukupnih fenola u fenolnim ekstraktima .....	73
3.6.8 Sadržaj ukupnih flavonoida u fenolnim ekstraktima .....	73
3.6.9 Antioksidativna aktivnost fenolnih ekstrakata .....	74
3.6.10 HPLC analiza fenolnih ekstrakata .....	74
3.6.11 Promena kvalitativnog sastava reakcione smeše tokom etanolize .....	74
3.6.12 Promena kvantitativnog sastava reakcione smeše tokom etanolize .....	75
3.6.13 Furijeova infracrvena spektroskopska analiza CaO katalizatora posle reakcije etanolize.....	75
3.6.14 Rendgenska difrakciona analiza CaO katalizatora posle reakcije .....	75
3.7 Statistička analiza .....	76
4. REZULTATI I DISKUSIJA .....	77
4.1 Furijeova infracrvena spektroskopska analiza eutektičkih rastvarača.....	77
4.2 Fizička i termodinamička svojstva eutektičkih rastvarača .....	79
4.2.1 Gustina eutektičkih rastvarača.....	79
4.2.2 Viskozitet eutektičkih rastvarača.....	82
4.2.3 Električna provodljivost eutektičkih rastvarača .....	86
4.2.3.1 Molarna provodljivost eutektičkih rastvarača .....	89
4.2.3.2 Veza između molarne provodljivosti i viskoziteta eutektičkih rastvarača .....	90
4.2.4 Indeks refrakcije eutektičkih rastvarača.....	91

4.2.5 Termogravimetrijska i diferencijalna skenirajuća kalorimetrijska analiza eutektičkih rastvarača .....	93
4.3 Ekstrakcija ulja iz semena crne slačice.....	97
4.3.1 Prinos ulja semena crne slačice .....	97
4.3.2 Sadržaj masnih kiselina u ulju crne slačice .....	98
4.3.3 Antioksidativna aktivnost ulja semena crne slačice .....	99
4.3.4 Fizičko-hemijska svojstva ulja crne slačice .....	101
4.4 Ekstrakcija fenola iz semena crne slačice .....	103
4.4.1 Prinos ukupno ekstraktivnih materija, sadržaj ukupnih fenola i sadržaj ukupnih flavonoida u semenu crne slačice .....	103
4.4.2 Antioksidativna aktivnost fenolnih ekstrakata semena crne slačice .....	108
4.4.3 Hijerarhijska klaster analiza ekstrakta semena crne slačice.....	108
4.4.4 HPLC analiza fenolnih ekstrakata semena crne slačice.....	110
4.5 Etanoliza hladno ceđenog ulja crne slačice .....	112
4.5.1 Separacija finalnih proizvoda etanolize .....	116
4.5.2 Kinetika etanolize ulja semena crne slačice.....	116
4.5.2.1 Model nepovratne reakcije pseudo-prvog reda.....	117
4.5.2.2 Model promenljivog reda reakcije u odnosu na triacilglicerole i autokatalitičko ponašanje reakcije .....	121
4.5.2 Fizičko-hemijska svojstva dobijenog biodizela.....	125
4.5.3 Furijeova infracrvena spektroskopska analiza CaO katalizatora nakon etanolize .....	126
4.5.4 Rendgenska difrakciona analiza CaO katalizatora nakon etanolize .....	129
5. ZAKLJUČAK .....	131
LITERATURA .....	134
PRILOG.....	173
BIOGRAFIJA AUTORA .....	179
BIBLIOGRAFIJA AUTORA .....	181



## 1. UVOD

Unapređenje ljudskog razvoja, postignuto u svim sferama, rezultiralo je ne samo brojnim poboljšanjima kvaliteta života ljudi već i vidljivim oštećenjima prirodnih resursa naše planete, uglavnom zbog neodrživosti. Ovi resursi uključuju ne samo sirovine, kao što je nafta, već i čistu vodu, vazduh i živu prirodu. Prema tome javila se potreba za razvojem ekoloških nauka, upotrebu alternativnih izvora energije i potragu za novim, ekološki održivim rešenjima na laboratorijskom i industrijskom nivou. Važan alat održivog razvoja je „zelena” hemija, koja ima za cilj sprečavanje ili smanjenje ekološkog stresa uzrokovanog tehnološkim procesima uz istovremeno povećanje proizvodnje. Osnovni principi „zelene” hemije su: prevencija, ekonomičnost, hemijske sinteze sa manjim stepenom rizika, dizajn sigurnih hemikalija, upotreba sigurnih rastvarača i drugih supstanci, efikasna upotreba energije, upotreba obnovljivih sirovina, izbegavanje derivativnih procesa, upotreba katalizatora i biokatalizatora, reciklaža korišćenih proizvoda, nadgledanje tehnologije u realnom vremenu trajanja procesa i obezbeđivanje adekvatnog nivoa sigurnosti hemikalija. Principi „održive hemije” svakodnevno dobijaju na značaju u prehrambenom i hemijskom sektoru jer čine industrijske procese sigurnijim i nude „proizvode sa čistom etiketom” koje zahtevaju potrošači. Primena gore navedenih pravila obezbeđuje rešenje za globalna pitanja zaštite životne sredine, poput klimatskih promena, efikasno upravljanje energije ili smanjenje eksploatacije prirodnih resursa (Gałuszka i sar. 2013). Jedno od ključnih pitanja „zelene” hemije odnosi se na rastvarače prihvatljive za životnu sredinu. U mnogim istraživačkim centrima razvijaju se rešenja kojima će eliminisati ili ograničiti upotrebu opasnih organskih rastvarača ili zameniti novim, ekološki prihvatljivim rastvaračima i reakcionim medijumima. Takve aktivnosti su usmerene na postizanju ravnoteže između razvoja tehnologije, povećanja proizvodnje i sigurnog i čistog okruženja (Kudlak i sar. 2015).

Tokom protekle dve decenije primetan je napredak u oblasti razvoja „zelenih” rastvarača (Kudlak i sar. 2015). Posebna pažnja usmerena je na jonske tečnosti i eutektičke rastvarače. Jonske tečnosti su definisane kao organske soli sa veoma niskim tačkama topljenja (ispod 100 °C) (Troter i sar. 2016a). Prednosti jonskih tečnosti u odnosu na organske rastvarače rezultat su njihovih fizičko-hemijskih svojstava, poput zanemarljivog napona pare, nezapaljivosti, neisparljivosti i velike oksidativne i hidrofobne stabilnosti (Tang i sar. 2012). Navedena svojstva omogućavaju brojne primene jonskih tečnosti u procesima ekstrakcije (Choi i sar. 2014), biohemiji (Wishart 2009), izradi polimera (Shaplov i sar. 2010), proizvodnji biodizela (Elsheikh 2014) i druga. Uprkos prednostima, mogućnosti za

široku primenu jonskih tečnosti su još uvek diskutabilne zbog izražene korozivnosti i sumnjive biorazgradivosti. Pored toga, složeni postupak sinteze ovih rastvarača ograničava njihovu primenu i povećava troškove proizvodnje. Navedeni nedostaci su prouzrokovali nova istraživanja u cilju nalaženja „zelenije” alternative jonskim tečnostima. Njihov rezultat su novi dizajnerski rastvarači, nazvani eutektički rastvarači, koji su, u poređenju sa jonskim tečnostima, ekološki prihvatljiviji, jer su oni jeftiniji, netoksični, biorazgradivi i lako se pripremaju (Abbott i sar. 2001).

Eutektički rastvarači predstavljaju smeše dve ili više komponenti, koje se u određenom molskom odnosu međusobno povezuju vodoničnim vezama, stvarajući rastvarač sa značajno nižom tačkom topljenja (ispod 100 °C). Za pripremu eutektičkih rastvarača potrebno je da jedna komponenta bude donor vodonične veze (u daljem tekstu donor), a druga akceptor vodonične veze (u daljem tekstu akceptor), za koje se karakterišu mnogo veće tačke topljenja u odnosu na eutektički rastvarač koji čine. Kao donori najčešće se primenjuju alkoholi, amidi, karboksilne kiseline, estri, etri, metalne soli halogenida, nitrati i acetati, dok se kao akceptor uglavnom koriste kvaternarne amonijumove soli, poput holin-hlorida (Qin i sar. 2020; Tomé i sar. 2018). Eutektički rastvarači su korišćeni u različitim procesima, a najčešće u prethodnoj obradi biomase (Mišan i sar. 2019), ekstrakcionim procesima (Oliveira i sar. 2013), biokatalizi (Carriazo i sar. 2012), proizvodnji biodizela (Hao i sar. 2021) i farmaciji (Zainal-Abidin i sar. 2017).

U pripremi eutektičkih rastvarača, trietanolamin može biti dobra zamena holin-hlorida, jer on spada u jeftinu i „zelenu” hemikaliju koja se često primenjuje u farmaceutskoj, kozmetičkoj i hemijskoj industriji (Garnero i Longhi 2007; Kang i Lee 2014; Kumar i sar. 2018). Uprkos širokoj primeni, trietanolamin je retko primenjivan u pripremi eutektičkih rastvarača. Shekaari i saradnici (2019) su koristili ChCl:TEOA, ChCl:dietanolamin i ChCl:monoetanolamin za ekstrakciju benzena i tiofena iz aromatičnih smeša sa *n*-heksanom. Eutektički rastvarači na bazi amina, poput ChCl:metildietanolamin, ChCl:dietanolamin i ChCl:monoetanolamin, korišćeni su u apsorpciji CO<sub>2</sub> (Adeyemi i sar. 2017; Mjalli i sar. 2017; Sarmad i sar. 2016; Warrag i sar. 2017) i prethodnoj obradi pšenične slame za poboljšanje enzimske hidrolize (Zhao i sar. 2018). Za razliku od eutektičkih rastvarača na bazi ChCl (Troter i sar. 2017), ne postoje literaturni podaci o fizičko-hemijskim i termodinamičkim svojstvima eutektičkih rastvarača na bazi trietanolamina, osim za TEOA:ChCl (Bahadori i sar. 2013; Constantin i sar. 2015). Za primenu eutektičkih rastvarača u laboratorijskim i industrijskim procesima, od velikog je značaja poznavanje i mogućnost predviđanja njihovih fizičko-hemijskih i termodinamičkih svojstava. Fizička svojstva, poput

gustine, viskoziteta, električne provodljivosti i indeksa prelamanja, pružaju osnovne informacije o čistoći uzorka i molekularnim interakcijama u tečnosti, i imaju značaj za projektovanje opreme i modeliranje celokupnog tehnološkog procesa (Chemat i sar. 2016).

U poslednjih nekoliko godina, ekstrakcija i identifikacija fenolnih jedinjenja iz različitih biljnih vrsta postale su zanimljivo istraživačko područje zbog njihovog pozitivnog uticaja na ljudsko zdravlje. Fenolna jedinjenja se odlikuju širokim spektrom korisnih svojstava, poput protivupalnog, antimikrobnog, antioksidativnog i antikancerogenog (Ferreira i sar. 2017; Settembre-Malaterre i sar. 2018). Hemijska i prehrambena industrija konstantno se suočavaju sa potrebom smanjenja otpada, bolje upotrebe nusproizvoda i izolacijom bioaktivnih jedinjenja koja se mogu implementirati u druge proizvode (Mišan i sar. 2019). Rastvarači koji se najčešće primenjuju za ekstrakciju fenolnih jedinjenja iz biljaka su metanol, etanol, aceton i etil-acetat. Pored nepovoljnog uticaja organskih rastvarača po životnu sredinu, ovaj metod ekstrakcije ima dodatne nedostatke, poput dugog trajanja procesa ekstrakcije i velike potrošnje energije i rastvarača. Tokom poslednjih godina, eutektički rastvarači su često testirani u procesima ekstrakcije fenola, kao zamena organskim rastvaračima. Dokazano je da su oni veoma uspešni kao ekstrakcioni rastvarači za biokomponente različitih biljnih materijala. Za ekstrakciju fenolnih jedinjenja najčešće su primenjivani eutektički rastvarači na bazi holin-hlorida (Barbieri i sar. 2020; Gao i sar. 2020; Ivanović i sar. 2018; Koutsoukos i sar. 2019). Brojna fenolna jedinjenja su ekstrahovana eutektičkim rastvaračima: viteksin (Duan i sar. 2018), rutin (Ali i sar. 2019), miricetin (Bi i sar. 2013), kvercetin (Qi i sar. 2015), apigenin (Cui i sar. 2015) i kempferol (Meng i sar. 2018).

Energija je jedan od neophodnih uslova razvoja ljudskog društva. Zbog kontinuiranog rasta ljudske populacije, veći deo ukupne energije usmeren je na industriju, transport i proizvodnju električne energije. Trenutno se najveća količina energije dobija iz fosilnih goriva, poput benzina, tečnog naftnog gasa, dizel goriva i prirodnog gasa. Upotreba fosilnih goriva ima niz kancerogenih uticaja na ekosistem, poput velike emisije gasova sa efektom staklene bašte, stvaranje kiselih kiša i globalnog zagrevanja. Pored negativnog ekološkog uticaja, smanjivanje rezervi sirove nafte, oscilovanja cene naftnih goriva, kao i njihova prekomerna potrošnja, usmerili su današnja istraživanja ka pronalasku alternativnih „zelenih” izvora energije koji su održivi, ekološki prihvatljiviji, ekonomičniji i lako dostupni. Obnovljivi izvori energije, poput solarne energije, energije vetra, hidroenergije i biogoriva (biodizel, bioetanol, biogas i biomasa) su dobra alternativa fosilnim gorivima (Avhad i Marchetti 2015).

Biodizel, zbog svojih izvanrednih karakteristika, neprestano privlači pažnju kao održiva zamena za naftni dizel. U odnosu na fosilna goriva, biodizel prednjači u pogledu biorazgradivosti, obnovljivosti, manje toksičnosti po životnu sredinu i visoke efikasnosti sagorevanja. Biodizel se, takođe, karakteriše visokim cetanskim brojem, visokom tačkom paljenja, manjom produkcijom ugljovodonika, oksida sumpora i ugljenika i dobrim svojstvom podmazivanja (Knothe 2009; Marchetti 2012). Za razliku od naftnog dizela, čija je tačka paljenja 57 °C (337 K), biodizel sa tačkom paljenja od 150 °C (423 K) predstavlja nezapaljivo i neeksplozivno gorivo, što rukovanje biodizelom i njegov transport i skladištenje čini jednostavnijim i sigurnijim. Proizvodnja biodizela zemljama u razvoju pruža priliku za poboljšanje domaćeg tržišta ulja, poljoprivrede i poljoprivredne industrije (Avhad i Marchetti 2015; Yusuf i sar. 2011).

Za transformaciju uljane sirovine u biodizel koriste se postupci alkoholize (transesterifikacije) triacilglicerola i esterifikacije slobodnih masnih kiselina alkoholom (metanol, etanol), bez prisustva ili u prisustvu katalizatora. Za efikasnu proizvodnju biodizela od najveće važnosti je izbor odgovarajuće sirovine, katalizatora i uslova reakcije alkoholize (Avhad i Marchetti, 2015; Kostić i sar. 2018; Stamenković i sar. 2010; Yusuf i sar. 2011; Tasić i sar. 2015). Fizička i hemijska svojstva sirovina, kao što su sastav masnih kiselina, nivo slobodnih masnih kiselina, vlaga i nečistoće, diktiraju kvalitet biodizela.

Katalizatori koji se koriste za proces alkoholize se, na osnovu hemijske prirode, mogu podeliti na bazne i kisele. Izbor odgovarajućeg katalizatora u velikoj meri zavisi od sadržaja slobodnih masnih kiselina i vode u sirovini. Bazni katalizatori ubrzavaju reakciju alkoholize i omogućavaju visok prinos biodizela u blagim reakcionim uslovima. Kiseli katalizatori su tolerantni prema sadržaju slobodnih masnih kiselina i vode u sirovinama i manje aktivni od baznih katalizatora, pa u njihovom prisustvu reakcija alkoholize duže traje i zahteva veću količinu alkohola. Na osnovu rastvorljivosti u reakcionoj smeši, katalizatori se mogu podeliti na homogene i heterogene. Homogeni katalizatori su rastvorni u reakcionoj smeši i konvencionalno se koriste za proizvodnju biodizela, jer je reakcija alkoholize veoma brza. Nedostaci homogenih katalizatora ogledaju se u složenim postupcima odvajanja i prečišćavanja dobijenog biodizela. Heterogeni katalizatori se ne rastvaraju u reakcionoj smeši, manje su aktivni od homogenih, ali se lako odvajaju iz reakcione smeše i mogu se upotrebiti više puta. Značajan broj nedavno objavljenih publikacija o primeni heterogene katalize za proizvodnju biodizela, pokazatelj je nastojanja da se homogeni katalizatori zamene savremenim heterogenim materijalima (Athar i Zaidi 2020; Kostić i sar. 2018; Veljković i sar. 2009; Veličković i sar. 2016). Idealan heterogeni katalizator za proizvodnju

biodizela treba da poseduje visoku katalitičku aktivnost, visoku stabilnost, minimalnu rastvorljivost, mogućnost recikliranja i nisku cenu. Među različitim heterogenim baznim katalizatorima, CaO dobija najveći industrijski značaj zbog svoje dostupnosti, jednostavnog rukovanja i sinteze, niske cene i visokog prinosa biodizela (> 90%). Njegov glavni nedostatak je fenomen deaktivacije, kada je izložen okolnom CO<sub>2</sub> i vlazi.

Zbog nemešljivosti uljane i alkoholne faze, prenos mase triacilglicerola iz uljane faze može biti otežan, što usporava reakciju alkoholize. Ovaj problem se uspešno može prevazići intenzivnim mešanjem, povećanjem temperature i dodavanjem kosolventa. Prilikom odabira kosolventa treba uzeti u obzir njegov uticaj na uvećanje troškova proizvodnje biodizela, kao i mogućnost njegovog odvajanja iz reakcione smeše. Za povećavanje mešljivosti i postizanja pseudo-homogenog reakcionog sistema u reakcionom sistemu alkoholize korišćeni su različiti organski kosolventi, poput *n*-heksana, tetrahidrofurana, dietil-etra i trietanolamina i etil-acetata (Todorović i sar. 2013). Da bi se izbegli organski rastvarači, poslednjih godina se, kao kosolvent u proizvodnji biodizela, često primenjuju eutektički rastvarači (Hao i sar. 2021; Merza i sar. 2018; Manurung i sar. 2020; Troter i sar. 2016a). Pored uloge kosolventa, eutektički rastvarači su primenjivani i kao katalizatori (Balaraman i Rathnasamy 2020; Troter i sar. 2021), rastvarači u enzimski katalizovanoj alkoholizi (Troter i sar. 2021; Merza i sar. 2018) i u prečišćavanju biodizela (Troter i sar. 2021; Manurung i sar. 2017).

Troškovi vezani za uljane sirovine zauzimaju značajan deo operativnih troškova proizvodnje biodizela. Da bi se umanjili problemi povezani sa prehrambenim uljima, korišćenje potencijalnih nejestivih ulja, kao što su ulja jatrofe, karanje, jojobe, slačice i druga, postaje značajno za industrijsku proizvodnju biodizela. Crna slačica (*Brassica nigra* L. Brassicaceae), jedna od retkih uljarica koje su prilagođene hladnijim klimatskim uslovima, zahteva minimalnu količinu pesticida i drugih poljoprivrednih unosa (Alam i Rahman 2013). Spada u jednogodišnje biljke i gaji se širom sveta. Seme crne slačice, koje je važan izvor ulja, fenola i glukozinolata (Borş i sar. 2014, 2017; Lee i sar. 2015; Rasera i sar. 2019; Sreeramulu i sar. 2011), uglavnom je primenjivano kao začim (Kumar i sar. 2013). Zbog visokog sadržaja eručne kiseline (C22:1, preko 41%), štetne za kardiovaskularni sistem, ulje crne slačice ima ograničenu primenu u ljudskoj ishrani i spada u nejestiva ulja. Međutim, kao ulje koje sadrži veliki procenat mononezasićenih, razgranatih i dugolančanih masnih kiselina pogodno je za dizel motore kao alternativno gorivo (Aslan i Eryilmaz 2020). Biodizel dobijen od ulja crne slačice (Aslan i Eryilmaz 2020; Shahzadi i sar. 2018) ima nižu tačku mržnjenja i zamućenja u odnosu na biodizel dobijen od ulja sa visokim sadržajem zasićenih masnih kiselina (Alam i

Rahman 2013) i prilično redukovanu produkciju gasova sa efektom staklene bašte koji nastaju prilikom njegovog sagorevanja (Sanjid i sar. 2014).

U okviru doktorske disertacije istraživana je uticaj nekih eutektičkih rastvarača na ekstrakciju nepolarnih (ulje) i polarnih (fenoli) komponenti iz semena crne slačice, kao i na proces dobijanja biodizela etanolizom ulja ove biljke. Eutektički rastvarači su pripremljeni od trietanolamina, kao akceptora, i oksalne kiseline, glacijalne sirćetne kiseline, L-(+)-mlečne kiseline, oleinske kiseline, glicerola, etilen-glikola, propilen-glikola, holin-hlorida ili 1,3-dimetiluree, kao donora, u molskom odnosu 1:1 (sa kiselinama kao donorima) ili 1:2 (sa poliolima ili amidima kao donorima). Pripremljenim eutektičkim rastvaračima određene su fizička (gustina, viskozitet i električna provodljivost) i termodinamička (koeficijent toplotnog širenja, molarna zapremina, energija rešetke i toplotni kapacitet) svojstva u temperaturnom opsegu 20–90 °C (293,15–363,15 K) na atmosferskom pritisku (101,3 kPa). Furijevom infracrvenom spektroskopijom proučavane su funkcionalne grupe pripremljenih eutektičkih rastvarača, a termogravimetrijskom analizom i diferencijalnom skenirajućom kalorimetrijom stabilnost eutektičkih rastvarača u temperaturnom opsegu 25–100 °C (298,15–373,15 K). Odabrani eutektički rastvarač trietanolamin:glicerol (TEOA:G) primenjen je u ekstrakciji ulja iz semena crne slačice trihloretrenom, bez prethodne obrade semena ili nakon obrade semena crne slačice eutektičkim rastvaračem TEOA:G. Ulje je dobijeno iz semena hladnim ceđenjem i maceracijom *n*-heksanom i trihloretrenom na 65 °C u trajanju od 3 h pri masenom odnosu seme:rastvarač 1:10, odnosno seme:rastvarač:TEOA:G 1:5:5. Prethodna obrada semena crne slačice vršena je na sobnoj temperaturi u trajanju od 24 h pri masenom odnosu seme:TEOA:G 1:5. Dobijenom ulju određena su fizičko-hemijska svojstva (gustina, viskozitet, tačka ključanja, indeks refrakcije, kao i kiselinski, jodni, peroksidni i saponifikacioni broj), masnokiselinski sastav i antioksidativna aktivnost. Eutektički rastvarači (TEOA:G, trietanolamin:propilen-glikol (TEOA:PEG) i holin-hlorid:urea (ChCl:U)) primenjeni su u maceraciji fenola iz semena crne slačice, a njihova efikasnost je upoređena sa etanolom. Fenoli su izdvajani iz semena maceracijom na 65 °C u trajanju od 3 h pri odnosu seme:rastvarač 1:10 m/v. Pored prinosa ukupnih ekstraktivnih materija, određeni su sadržaj ukupnih fenola, sadržaj ukupnih flavonoida, antioksidativna aktivnost, kao i sadržaj pojedinačnih komponenti. Odabrani eutektički rastvarači (TEOA:G, TEOA:PEG, trietanolamin:hlorid (TEOA:ChCl), trietanolamin:1,3-dimetilurea (TEOA:DMU), trietanolamin:etilen-glikol (TEOA:EG), trietanolamin:oleinska kiselina (TEOA:OLK), trietanolamin:dekanjska kiselina (TEOA:DEK, 1:1 mol/mol), i trietanolamin:mentol (TEOA:M, 1:2 mol/mol) primenjeni su kao kosolventi u etanolizi hladno ceđenog ulja

semena crne slačice u prisustvu CaO kao katalizatora. Etanoliza je izvedena u šaržnom reaktoru sa mešanjem na atmosferskom pritisku i temperaturi od 70 °C, pri molском odnosu etanol:ulje 12:1, sa količinom kosolventa od 20% i CaO od 10% u odnosu na masu ulja. Takođe, modelovana je kinetika etanolize ulja crne slačice katalizovane žarenim CaO u prisustvu eutektičkog rastvarača TEOA:ChCl primenom predloženih kinetičkih modela i određene su vrednosti prividnih konstanti brzine reakcije i energije aktivacije. Nakon prečišćavanja, biodizelu su određena fizičko-hemijska svojstva standardnim metodama (EN 14214 standard), dok je CaO analiziran Furijeovom infracrvenom spektroskopijom i rendgenskom difrakcionom analizom.

Glavni ciljevi doktorske disertacije bili su:

- priprema eutektičkih rastvarača na bazi trietanolamina sa različitim donorima (oksalna kiselina, glacijalna sirćetna kiselina, L-(+)-mlečna kiselina, oleinska kiselina, glicerol, etilen-glikol, propilen-glikol, holin-hlorid ili 1,3-dimetilurea) u molском odnosu 1:1 (sa kiselinama kao donorima) ili 1:2 (sa poliolima ili amidima kao donorima);
- određivanje sastava, fizičko-hemijskih i termodinamičkih svojstava pripremljenih eutektičkih rastvarača u temperaturnom opsegu od 20–90 °C (293,15–363,15 K) na atmosferskom pritisku (101,3 kPa);
- poređenje različitih tehnika ekstrakcije (hladno ceđenje, maceracija organskim rastvaračima i maceracija organskim rastvaračima u kombinaciji sa eutektičkim rastvaračem, bez prethodne obrade ili nakon obrade semena eutektičkim rastvaračem) ulja semena crne slačice;
- karakterizacija dobijenih ulja standardnim metodama;
- primena eutektičkih rastvarača u ekstrakciji fenola iz semena crne slačice;
- određivanje prinosa ukupnih ekstraktivnih materija, sadržaja ukupnih fenola, sadržaja ukupnih flavonoida, antioksidativne aktivnosti i sadržaja pojedinačnih komponenti u dobijenim ekstraktima;
- etanoliza ulja crne slačice uz CaO kao katalizator u šaržnom reaktoru pri određenim uslovima reakcije (temperatura 70 °C, molски odnos etanol:ulje 12:1, količina žarenog CaO od 10% u odnosu na masu ulja);
- primena pripremljenih eutektičkih rastvarača u etanolizi ulja crne slačice uz CaO kao katalizator u šaržnom reaktoru pri određenim uslovima reakcije (temperatura 70 °C, molски odnos etanol:ulje 12:1, količine eutektičkog rastvarača od 20% i žarenog CaO od 10% u odnosu na masu ulja);

- modelovanje kinetike etanolize ulja crne slačice katalizovane žarenim CaO u prisustvu najefikasnijeg eutektičkog rastvarača kao kosolventa;
- karakterizacija biodizela standardnim metodama;
- karakterizacija CaO katalizatora nakon etanolize (Furijeova infracrvena spektroskopija i rendgenska difrakciona analiza).



## **2. TEORIJSKI DEO**

### **2.1 Ekstrakcija**

Izdvajanje jedne ili više komponenti iz biljnih ili životinjskih tkiva rastvaračima naziva se kratko ekstrakcija, a spada u procese ekstrakcije čvrsto-tečno (luženje). Danas, najvažniju grupu biljnih preparata predstavljaju ekstrakti, koji se dobijaju različitim metodama ekstrakcije, tako što se usitnjeni delovi biljke dovode u kontakt sa rastvaračem. Postoji čitav niz konvencionalnih i novijih metoda koje se mogu primeniti za dobijanje ekstrakta iz sirovina. Odabir metode zavisi od strukture biljne sirovine, svojstava aktivne supstance i tehnoloških mogućnosti. Konvencionalne metode ekstrakcije dele se na diskontinualne (maceracija, dvostruka maceracija, turboekstrakcija i druge) i kontinualne (perkolacija, reperkolacija, protivstrujna ekstrakcija, cirkulatorna ekstrakcija i druge). Najčešće primenjivana diskontinualna metoda ekstrakcije je maceracija, koja predstavlja jednokratnu ekstrakciju usitnjenog biljnog materijala odgovarajućim rastvaračem na sobnoj temperaturi. Poznata je od davnina i ima čestu primenu u kućnoj radinosti. Soksletova ekstrakcija je jedna od najčešće primenjivanih metoda za poređenje novih metoda ekstrakcije (Azmir i sar. 2013; Handa i sar. 2008).

Duže vreme ekstrakcije, cena rastvarača, uparavanje ogromne količine rastvarača, mala selektivnost, kao i degradacija termosenzibilnih jedinjenja, glavni su nedostaci konvencionalnih metoda ekstrakcije. U cilju prevazilaženja navedenih nedostataka razvijene su nove metode ekstrakcije smanjenom količinom organskih rastvarača, kraćim vremenom trajanja ekstrakcije i poboljšanim prinosom i kvalitetom ekstrakta. Neke od najperspektivnijih novih metoda su ultrazvučna, mikrotalasna, enzimska i ekstrakcija natkritičnim tečnostima, jonskim tečnostima, eutektičkim rastvaračima i druge (Azmir i sar. 2013; Savić 2014).

#### **2.1.1 Rastvarači**

Rastvarači predstavljaju neizostavni deo većine hemijskih procesa kako u prirodi tako i u industriji. Primenljivost rastvarača u različitim procesima zavisi od njegove dostupnosti, ekonomičnosti, čistoće, mogućnosti recikliranja, prilagodljivosti, fizičko-hemijskih svojstava, isparljivosti i toksičnosti za ljude i životnu sredinu (Bubalo i sar. 2014).

Rastvarači se, prema vrsti hemijskih veza, mogu podeliti na molekulske tečnosti (samo kovalentne veze), jonske tečnosti (samo jonske veze) i atomske tečnosti (metali sa niskom tačkom topljenja poput žive ili tečnog natrijuma). Pored vode, kao najčešće primenjivanog molekuskog rastvarača, i organski rastvarači pripadaju grupi molekulskih

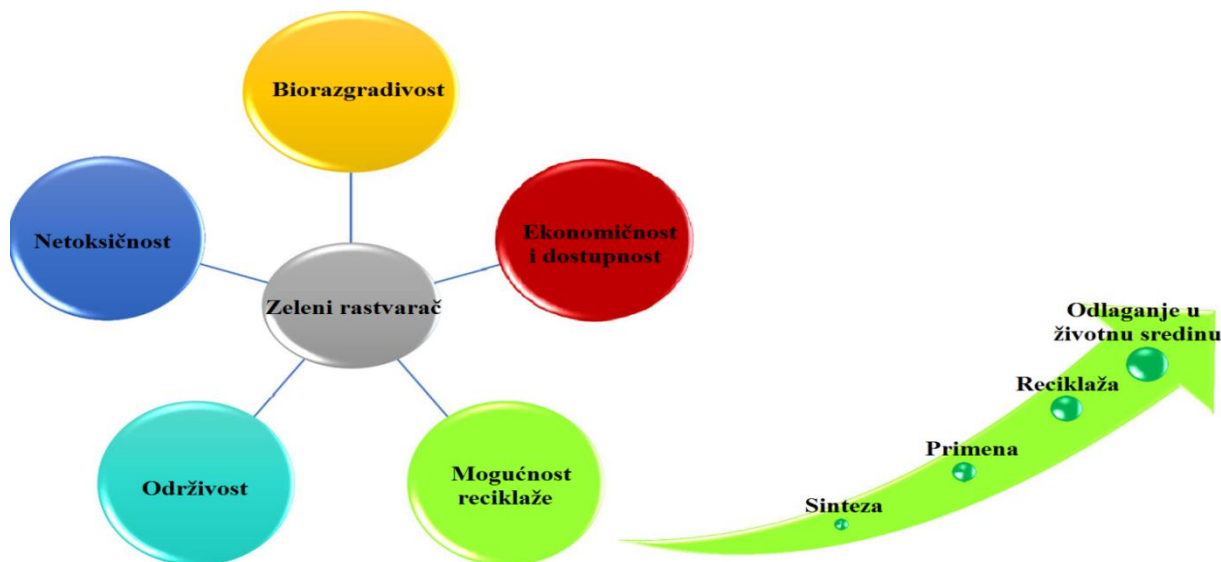
rastvarača. Prema hemijskoj strukturi dele se na alifatične i aromatične ugljovodonike i njihove halogene i nitro derivate, alkohole, aldehide, ketone, karboksilne kiseline, etre, amine, amide, sulfone, sulfokside i druge. Na osnovu vrednosti određenih fizičkih konstanti, rastvarači se mogu podeliti na one sa niskom, srednjom i visokom tačkom ključanja; visoko, srednje, nisko i veoma nisko isparljive (koristeći dietil-etar kao referencu); nisko, srednje i veoma viskozne rastvarače (Reichardt 2003).

Poznavanje hemijske prirode, a samim tim i reaktivnosti, rastvarača omogućava sprečavanje neželjenih reakcija između rastvarača i rastvorene supstance. Shodno starom pravilu „*similia similibus solvuntur*” (slično se u sličnom rastvara), supstance će se lakše rastvarati u rastvaraču sa srodnom funkcionalnom grupom, odnosno slične polarnosti, nego u onom potpuno različite prirode. U jednom hemijskom procesu rastvarači se naširoko koriste za rastvaranje reaktanata, ekstrakciju, odvajanje smeša, pranje proizvoda i drugo (Reichardt 2003).

### **2.1.2 „Zeleni” rastvarači**

Rastvarači zauzimaju strateško mesto u svetu „zelenih” hemije i moraju ispuniti stroge zahteve u pogledu netoksičnosti, biorazgradivosti, reciklaže, održivosti, dostupnosti i ekonomičnosti kako bi se kvalifikovali kao „zeleni” (**slika 1**) (Vanda i sar. 2018). Natkritične tečnosti, estri, jonske tečnosti, eutektički rastvarači i voda, jesu dobro poznati „zeleni” rastvarači. Glavna prednost ekstrakcije natkritičnim tečnostima, poput CO<sub>2</sub>, i vode je značajno povećanje brzine prenosa mase i toplote, prilagodljiva selektivnost (promenom temperature i pritiska), očuvanje termosenzibilnih jedinjenja i odsustvo rastvarača u ekstraktu (Aladić i sar. 2015; Herrero i sar. 2010; Lang i Wai. 2001). Primena natkritičnog CO<sub>2</sub> u ekstrakciji je najpogodnija za lipofilna jedinjenja te je njegova upotreba ograničena na bezmasne sirovine (Bubalo i sar. 2015; Mišan i sar. 2019). Estri su ekološki prihvatljivi rastvarači velike ili male molske mase, koji su veoma osetljivi na degradaciju. Najčešće primenjivani rastvarači ovog tipa su monoestri masnih kiselina, glikola i glicerola, etilen-glikol monoestar, različiti indirektni estri glicerola i metil-estri uljane repice (biodizel). Pored estara, kao „zeleni” rastvarači koriste se i glicerolni karbonati, kao i etil-laktat i to u mikroelektronici, kao proizvodi za odmašćivanje ili kao nereaktivni rastvarači u epoksidnim ili poliuretanskim sistemima (Kudlak i sar. 2015). Voda predstavlja prvi tradicionalno primenjivan „zeleni” rastvarač. Iako netoksična, obilna i jeftina, voda je prilično reaktivna može i izazvati hemijsku degradaciju. U vodi se dobro rastvaraju sva polarna jedinjenja, ali su nerastvorna nepolarna organska jedinjenja, naročito ona koja imaju velike nepolarne grupe, poput masti i ulja (Mišan i sar. 2019). Potraga za „zelenim” rastvaračima dovela je do

otkrića jonskih tečnosti i eutektičkih rastvarača. Razvoj i dostignuća koja se odnose na jonske tečnosti povećala su interesovanje za eutektičke rastvarače koji su, iako slični jonskim tečnostima u fizičko-hemijskim svojstvima, daleko prihvatljiviji u pogledu ekonomičnosti, uticaja na okolinu i toksičnosti (Mbous i sar. 2017).



**Slika 1** Karakteristike i životni ciklus „zelenih” rastvarača u skladu sa principima „zelene” hemije (Bubalo i sar. 2014)

### 2.1.3 Primena rastvarača u procesima ekstrakcije

U procesima ekstrakcije rastvarači su neizostavni medijum koji treba da obezbedi jednostavan, brz i jeftin ekstrakcioni proces bez gubitka ili razgradnje ekstraktivnih materija. Prilikom izbora rastvarača potrebno je uzeti u obzir njegovu polarnost, temperaturu ključanja, reaktivnost, stabilnost, zapaljivost, škodljivost, dostupnost i cenu. Shodno pravilu „slično se u sličnom rastvara”, rastvarač i željene ekstraktivne materije trebaju biti iste ili slične polarnosti, odnosno srodne po funkcionalnim grupama. Kako bi se olakšalo odvajanje rastvarača od ekstraktivnih materija uparavanjem, poželjno je da temperatura ključanja rastvarača bude što niža. Rastvarač ne sme reagovati sa biljnom sirovinom i mora biti stabilan pod dejstvom povišene temperature i svetlosti. Poželjno je da izabran rastvarač bude nezapaljiv i neškodljiv za analitičara i okolinu. Pored toga, rastvarač mora biti dostupan u dovoljnim količinama, jeftin i da poseduje mogućnost reciklaže (Bubalo i sar. 2014).

### 2.1.4 Ekstrakcija masnih ulja

Masna ulja pripadaju biološki veoma značajnoj klasi hidrofobnih jedinjenja koja se nazivaju lipidi. Sirovine bogate lipidima mogu biti biljnog i životinjskog porekla. Njihova primena zazire u svim životnim aspektima, pa je od velikog značaja odabrati adekvatnu

ekstrakcionu metodu i rastvarač za njihovu maksimalnu ekstrakciju iz sirovine. Masna ulja imaju primenu u prehrambenoj industriji u vidu hranljivih ulja, poput suncokretovog, maslinovog, sojinog i drugih. Poznata je njihova primena i u izradi farmaceutskih preparata, poput raznih lekovitih ulja (kantaronovo, kokosovo, orahovo i druga), nosača lekovite supstance, uljanih emulzija, lipidnih nanočestica, dermatoloških krema i kozmetičkih preparata. Danas je veoma popularna njihova primena u proizvodnji biodizela (Jeschek i sar. 2016).

Masna ulja se iz biljnih sirovina ekstrahuju najčešće konvencionalnim tehnikama ekstrakcije, poput presovanje semena i ekstrakcija ulja rastvaračem. Izbor tehnike ekstrakcije ulja zavisi od karakteristika biljne sirovine, dostupnosti i njenog kvaliteta, dostupnosti ulja i raspoloživosti finansijskih sredstava. Najčešće primenjivana tehnika ekstrakcije ulja u industriji je hladno presovanje semena takozvanim pužnim presama. Prinos ulja ovom tehnikom je manji nego ekstrakcijom rastvaračem i ulje zahteva dodatno filtriranje radi odvajanja od čvrstih čestica. Međutim, ulje dobijeno presovanjem semena poseduje izuzetan kvalitet, jer zadržava sve biološke vrednosti koje su od značaja za ljudsku ishranu. Dobijanje ulja presovanjem spada u ekološki prihvatljive procese sa malom potrošnjom energije u odnosu na ostale tehnike ekstrakcije ulja (Savoire i sar. 2013).

Pored presovanja semena, masna ulja se često dobijaju ekstrakcijom rastvaračem. Konvencionalne tehnike ekstrakcije koje su najzastupljenije u industriji dobijanja masnog ulja su maceracija i Soksletova ekstrakcija, dok se u poslednje vreme sve češće koriste nekonvencionalne metode, poput ultrazvučne i mikrotalasne maceracije. Ultrazvučna i mikrotalasna ekstrakcija omogućava bolji prenos mase ulja iz sirovine u rastvarač primenom manje količine rastvarača, što proces ekstrakcije čini efikasnijim, kratkotrajnijim i ekonomičnijim. Za ekstrakciju masnog ulja iz biljnih sirovina uglavnom se primenjuju organski rastvarači (*n*-heksan, benzen, hloroform i drugi). Razlog tome je dobra rastvorljivost ulja u organskim rastvaračima zbog slične polarnosti. Među njima, *n*-heksan i benzen su najčešće primenjivani. *n*-heksan je veoma zapaljiv, eksplozivan i opasan po ljudsko zdravlje i okolinu, te ekstrakcija ulja ovim rastvaračem zahteva poseban oprez. Trihloretan, tetrahloretan i perhloretilen dobro rastvaraju ulja, ali je njihov nedostatak loša selektivnost. Pri povišenim temperaturama oslobađaju hlor i hlorovodonik koji reaguju s uljem i sačmom i deluju korozivno na delove uređaja. Kod ulja ekstrahovanih ovim rastvaračima postoji opasnost da su, ukoliko rastvarač zaostane u ulju, škodljiva za zdravlje. Etil-etar je jako zapaljiv, pa se, iako je efikasan rastvarač za ulja, danas u praksi retko upotrebljava. Aceton se koristi kao selektivni rastvarač za određene komponente ulja, a ulja se nakon ekstrakcije vrlo

Iako rafiniraju. Zapaljiv je i veoma mešljiv sa vodom. Etanol je slab i neselektivni rastvarač, meša se sa vodom, te se retko upotrebljava pri ekstrakciji ulja. Za ekstrakciju masnog ulja posebno su pogodni ko-rastvarački sistemi poput metanol/hloroform, *n*-heksan/izopropanol, *n*-heksan/etanol, dihlormetan/etanol i drugi. Polarni alkoholi iz ovih sistema remete elektrostatičke sile između lipida i proteina, čineći ćelijsku membranu poroznom. Ovaj fenomen omogućava nepolarnom rastvaraču (npr. hloroformu ili *n*-heksanu) ulazak u unutrašnjost ćelije i interakciju sa hidrofobnim lipidima (Tang i sar. 2012).

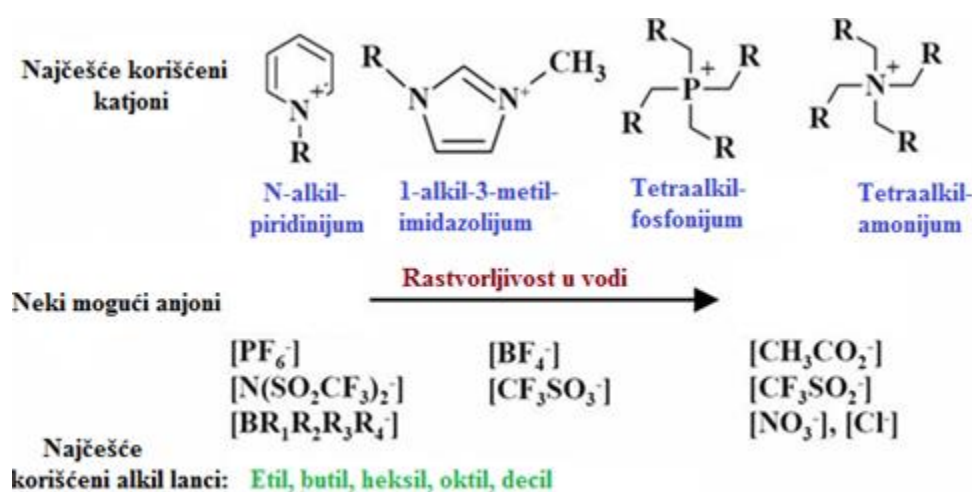
Mnogi organski rastvarači koji se primenjuju u procesima ekstrakcije masnog ulja predstavljaju potencijalnu opasnost po bezbednost analitičara. Takođe, oni mogu oštetiti ozonski omotač i narušiti životnu sredinu (Hansen 2007). Navedeni nedostaci organskih rastvarača naveli su naučnu zajednicu da svoja istraživanja usmeri ka pronalasku alternativnih, takozvanih „zelenih” rastvarača, poput jonskih tečnosti i eutektičkih rastvarača.

## 2.2. Jonske tečnosti

„Zeleni” rastvarači treba da smanje ili potpuno eliminišu upotrebu organskih rastvarača u hemijskim i tehnološkim procesima. Tako su nastale jonske tečnosti (eng. ionic liquids), kao jedna od novih grupa „zelenih” rastvarača sa minimalnim negativnim uticajem po životnu sredinu. Jonska tečnost u široj definiciji predstavlja tečnost koja je u potpunosti sastavljena od jona i obuhvata sve topljive soli. Po ovoj definiciji, u jonske tečnosti spada i NaCl na temperaturama većim od 800 °C. Danas se jonskim tečnostima nazivaju isključivo soli čija je tačka topljenja niža od 100 °C (Tang i sar. 2012). Jedinstvenim fizičkim i hemijskim svojstvima jonske tečnosti su privukle veliko interesovanje u naučnoj zajednici. Pol Valden (Pol Walden) je 1914. godine sintetisao etilamonijum-nitrat kao prvu jonsku tečnost. Iako u vremenu njenog nastajanja nije izazvala veliku pažnju, mnogo godina kasnije se ispostavilo da je ona označila otkriće nove klase rastvarača. Prvi patent koji štiti primenu jonskih tečnosti (*N*-etil-piridinium-hlorid) u rastvaranju celuloze i promenu njene reaktivnosti je objavljen 1934. godine, što je ujedno bio i začetak primene ovih rastvarača kao efikasnih medijuma za različite hemijske reakcije (Plechkova i Seddon 2008). Iako puni potencijal ovih rastvarača nije u potpunosti istražen, prvobitna primena jonskih tečnosti koja se je odnosila na proces ekstrakcije preusmerena je na procese sinteze i katalize (Vanda i sar. 2018).

Jonske tečnosti su komercijalno dostupne ili se mogu sintetisati primenom metoda, poput metateza soli halogenida srebrom, metalima prve grupe periodnog sistema ili željenim amonijumovim solima sa željenim anjonom i kiselo-baznom reakcijom neutralizacije (Tang i

sar. 2012). Strukturu jonskih tečnosti čine voluminozni, asimetrični katjoni i širok spektar anjona. Katjonske grupe koje se najčešće koriste za sintezu jonskih tečnosti su organskog porekla, kao što su *N,N'*-dialkilimidazolijum, *N*-alkilpiridinijum, alkilamonijum i alkilfosfonijum (**slika 2**). Dva najčešća proučavana katjona su 1-butil-3-metilimidazolijum (Bmim) i 1-etil-3-metilimidazolijum (Emim). Izbor imidazolijumskog prstena zavisi od njegove oksidativne stabilnosti, viskoziteta i lakoće sintetisanja (Ghandi 2014). Postoji čitav spektar anjona koji se mogu koristiti u sintezi jonskih tečnosti, počevši od jednostavnih halogenida koji stvaraju visoke tačke topljenja, do neorganskih anjona kao što su tetrafluoroborat i heksafluoro-fosfat i velikim organskim anjonima poput bis(trifluoro-sulfonil)amida, triflata ili tozilata (**slika 2**) (Laus i sar. 2005).



**Slika 2** Najprimenijavane katjonske i anjonske grupe u sintezi jonskih tečnosti (R – alkil grupa) (Dixit 2014)

### 2.2.1 Fizičko-hemijska svojstva jonskih tečnosti

Jonske tečnosti su nova klasa organskih soli sa veoma niskom tačkom topljenja (ispod 100 °C) i tačkom mržnjenja nižom od -96 °C (Andreani i Rocha 2012). Smatraju se neisparljivim rastvaračima koji nisu eksplozivni niti zapaljivi i imaju veliku oksidativnu stabilnost. Važna karakteristika jonskih tečnosti je rastvaranje širokog opsega organskih i neorganskih jedinjenja i mešljivost sa vodom i organskim rastvaračima. Karakteristike jonskih tečnosti se mogu podešavati odabirom odgovarajućih katjona i anjona pa se na taj način jasno odvajaju od vode i drugih tradicionalnih rastvarača, čime su postale privlačne i ekološki prihvatljive hemikalije. Jonske tečnosti su privukle pažnju na mnogim poljima, uključujući organsku hemiju, elektrohemiju, fizičku hemiju i inženjerstvo (Laus i sar. 2005; Tang i sar. 2012).

Jedna od prednosti jonskih tečnosti je mogućnost njihove sinteze različitom kombinacijom anjona i katjona, čime se može manipulirati svojstvima dobijene tečnosti (Paterno i sar. 2016). Značajno smanjenje tačke topljenja u jonskim tečnostima, posledica je raspodele naelektrisanja na jonima, sposobnosti stvaranja vodoničnih veza, simetrije jona i Van der Valsovih sila unutar molekula ovih rastvarača, što doprinosi da temperature topljenja budu ispod 100 °C. Na promenu tačke topljenja utiče i nesimetričnost katjona, kao i zamena metil grupe butil, pentil ili heksil grupom, nakon čega se tačka topljenja povećava (Marsh 2004). Neorganske soli karakterišu se veoma velikim tačkama topljenja (803 °C za NaCl). Zamenom neorganskih katjona voluminoznim organskim katjonima u takvim solima dobija se jonska tečnost sa značajno nižom temperaturom topljenja (60 °C za 1-propil-3-metilimidazolijum-hlorid).

Jonske tečnosti imaju mali napon pare, odnosno ne isparavaju i lako ih je zadržati u tečnom stanju na temperaturama i preko 300 °C. Njihov površinski napon je manji od površinskog napona vode, a veći od površinskog napona alkana. Površinski napon opada sa povećavanjem dužine alkil lanca približavajući se vrednosti površinskog napona alkana. Mali površinski napon daje prednost ovim rastvaračima u ekstrakcionim procesima, jer omogućava bolju penetraciju rastvarača u biljnu matricu i bolje vlaženje čvrstog materijala (Marsh 2004). Takođe, zanemarljiv površinski napon omogućava primenu jonskih tečnosti u sistemima sa visokim vakuumom (Tang i sar. 2012; Welton 1999).

Jonske tečnosti su termički stabilne čak i na temperaturi od 400 °C. Termička i hemijska stabilnost ovih rastvarača omogućava im primenu na visokim temperaturama, što je prednost u odnosu na tradicionalne rastvarače (Bogdanov 2014). Ova karakteristika je uslovljena kako strukturom katjona tako i strukturom anjona. Jonske tečnosti sa katjonima zasnovanim na imidazolijumu imaju veću termičku stabilnost nego tetraalkilamonijumovi katjoni pa se i najčešće primenjuju kao ekstrakcioni medijum. Na termičku stabilnost jonskih tečnosti utiče i odabir anjona u čemu organski anjoni prednjače u odnosu na neorganske (Ngo i sar. 2000).

Jonske tečnosti se karakterišu većom gustinom od tipičnih rastvarača koja se kreće u opsegu od 1–1,6 g/cm<sup>3</sup> (Bogdanov 2014). Do promene gustine mogu dovesti veoma male razlike u strukturi. Takođe, smanjenje veličine anjona ili povećanje dužine alkil lanca katjona značajno može smanjiti gustinu jonskih tečnosti (Fan i sar. 2014; Tang i sar. 2012). Jonske tečnosti imaju veliki viskozitet (10–500 mPa·s na sobnoj temperaturi), što je ujedno i njihov nedostatak pri primeni u ekstrakciji, jer otežava mešanje sa sirovinama za ekstrakciju, kao i prenos mase ekstraktivnih materija (Bogdanov 2014). Viskozitet jonskih tečnosti je, takođe,

uslovljen međumolekulskim interakcijama, poput tendencijom za formiranjem vodoničnih veza i snagom Van der Valsovih i elektrostatičkih sila. Što su jače Van der Valsove sile i vodonične veze, veći je viskozitet te tečnosti (Ghandi 2014). Povećanje temperature ili dodavanje male količine organskih rastvarača, kao i povećanje simetrije anjona, može znatno smanjiti viskozitet jonskih tečnosti. Na primer, kod katjona na bazi imidazolijuma viskozitet se može povećati sa povećanjem dužine ili grananjem lanca alkil supstituenata. Smatra se da struktura anjona ima veći uticaj na viskozitet jonskih tečnosti od strukture katjona (Fan i sar. 2014; Tang i sar. 2012).

Jonska provodljivost jonskih tečnosti zavisi od dostupnih nosioca naelektrisanja i njihove pokretljivosti koja je uslovljena viskozitetom. Na nju utiče i molska masa, odnosno veličina jona. Ograničenje provodljivosti je uglavnom rezultat mobilnosti jona jonskih tečnosti zbog agregacije. Manje jonskih interakcija i veća delokalizovanost naelektrisanja vodi većoj provodljivosti. Povećanje veličine katjona izaziva, takođe, opadanje provodljivosti tako da jonske tečnosti sa dužim alkil lancima imaju manju jonsku provodljivost (Ghandi 2014).

Jonske tečnosti se često koriste u kombinaciji sa drugim rastvaračima. Analiza ponašanja ovih tečnosti u rastvaračima različite polarnosti je od velikog značaja. Kod veoma polarnih rastvarača solvatacija je veoma izražena i osnovni je uzrok elektrolitičke disocijacije u rastvoru. Jonske tečnosti se odlikuju izuzetnom sposobnošću solvatacije (Fan i sar. 2014; Tang i sar. 2012). Mogućnost mešanja jonskih tečnosti sa drugim rastvaračima zavisi od dielektrične konstante tog rastvarača. Rastvarači koji imaju veliku ili srednju dielektričnu konstantu mešaju se sa jonskim tečnostima za razliku od onih sa malom dielektričnom konstantom (Poole i sar. 1986).

### **2.2.2 Primena jonskih tečnosti**

Jonske tečnosti rastvaraju širok spektar organskih, neorganskih i organometalnih jedinjenja i mogu da stupe u interakcije i sa polarnim i nepolarnim jedinjenjima sa podjednakom efikasnošću ekstrakcije. Veoma dobro rastvaraju gasove, kao što su H<sub>2</sub>, CO i O<sub>2</sub>, pa mogu biti dobri rastvarači i za reakcije karbonilovanja, hidroformilovanja, katalitičke hidrogenizacije i aerobne oksidacije. S obzirom da se ne mešaju sa nekim organskim rastvaračima, poput zasićenih i aromatičnih ugljovodonika, mogu se primeniti kao polarni nevodeni medijumi za bifazne katalitičke sisteme, pri čemu obezbeđuju fazno razdvajanje katalizatora i proizvoda reakcije. Odgovarajućim kombinovanjem katjona i anjona podešavaju se fizičko-hemijska svojstva jonskih tečnosti koje će odgovarati potrebama



procesa. Na taj način mogu se dizajnirati podesni katalizatori pomoću kojih se uspešno povećava aktivnost molekula i ostvaruje visoka selektivnost (Han i sar. 2013). Jonske tečnosti se mogu primenjivati u izradi polimernih i gel polimernih elektrolita (Shaplov i sar. 2010), rastvaranju celuloze (Gupta 2014; Qi i sar. 2008), biohemijskim procesima (Wishart 2009), u izradi solarnih ćelija (Gorlov i Kloo, 2008), proizvodnji biodizela (Elsheikh 2014; Fang i sar. 2011; He i sar. 2013; Liang i Yang, 2010; Wu i sar. 2013), ekstrakciji lipida (Choi i sar. 2014; Kim i sar. 2012; Young i sar. 2010) i izvođenju čistih reakcija, odnosno reakcija sa minimalnim otpadom (Andreani i Rocha 2012; Rogers i Seddon 2003; Rogers i sar. 2012).

### **2.2.3 Toksičnost i biorazgradivost jonskih tečnosti**

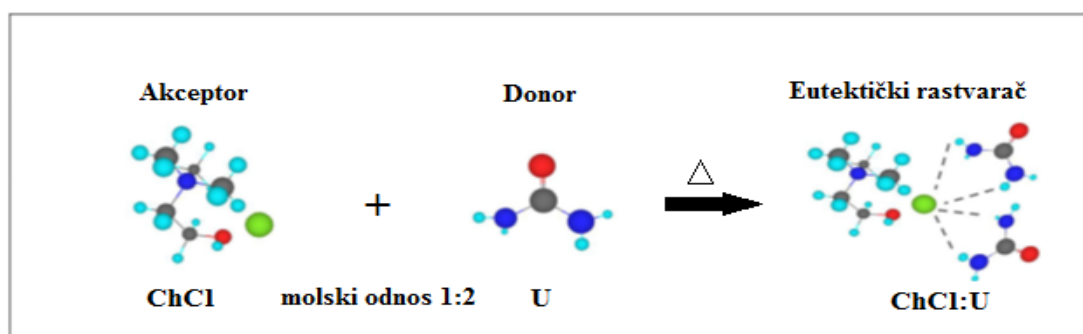
Danas su istraživanja usmerena ka razvoju jonskih tečnosti niske toksičnosti i visoke biorazgradivosti. Rezultati su i dalje nezadovoljavajući s obzirom da većina ovih rastvarača sadrže toksične i supstance niske biorazgradivosti, poput imidazola i piridina. Jedino jonske tečnosti na bazi katjona sličnih holinu, poput etanolamina i njegovih derivata, i anjona, poput laktata, pokazuju minimalnu toksičnost i visoku biorazgradivost (Boethling i sar. 2007; Coleman 2010; Pavlovica i sar. 2011). Ovo je razumljivo s obzirom da su ove supstance učesnici bioloških i metaboličkih procesa i mogu ih razgraditi mikroorganizmi (Tang i sar. 2012). Prema tome, jonske tečnosti treba smatrati rastvaračima visokih performansi za posebne primene, a ne alternativnim rastvaračima za uobičajne hemijske i industrijske procese.

## **2.3 Eutektički rastvarači**

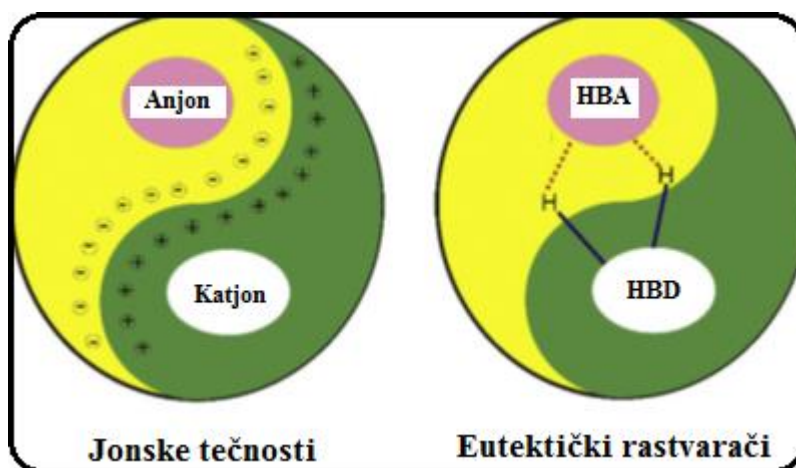
### **2.3.1 Definicija eutektičkih rastvarača**

Eutektički rastvarači (eng. deep eutectic solvent) predstavljaju novu klasu održivih rastvarača koji su zelenija i jeftinija alternativa jonskim tečnostima. Ne postoji tačna i stroga definicija za eutektičke rastvarače, ali se oni mogu najpribližnije opisati kao smeše najmanje dve komponenti, akceptora i donora, koje se u tačno definisanom molskom odnosu povezuju međusobno vodoničnim vezama formirajući novu eutektičku fazu koja se karakteriše temperaturom topljenja (ispod 100 °C) nižom od temperature topljenja svake pojedinačne komponente (**slika 3**) (Tomé i sar. 2018). Evolucija eutektičkih rastvarača ima kratku istoriju, a prvi moderni eutektički rastvarač koji je bio tečan na sobnoj temperaturi napravili su Abot (Abbott) i saradnici 2003. godine i nazvali ga „deep eutectic solvent”. Mešajući holin-hlorid sa ureom u pogodnom molskom odnosu tim profesora Abota je napravio smešu u kojoj je primećeno značajno smanjenje temperature topljenja (12 °C) u poređenju sa temperaturama

topljenja pojedinačnih komponenti smeše (300 °C za holin-hlorid i 133 °C za ureu). Ubrzo su, mešanjem amonijumove soli sa organskim kiselinama, urea ili glicerol, napravljeni jedni od prvih eutektičkih rastvarača (Vanda i sar. 2018). Abot i saradnici su eutektičke rastvarače definisali kao eutektičke sisteme formirane od smeša Luisovih (Lewis) ili Brenštedovih (Brønsted) kiselina i baza koje mogu sadržati razne anjonske i katjonske vrste (Abbot i sar. 2004). Za razliku od jonskih tečnosti, eutektički rastvarači nisu čista jedinjenja već smeše i u najboljem slučaju mogu biti rastvori jona, a ne tečnost koju čine isključivo joni, te se ne mogu smatrati klasom jonskih tečnosti. Razlika između eutektičkih rastvarača i jonskih tečnosti prikazana je na slici 4.



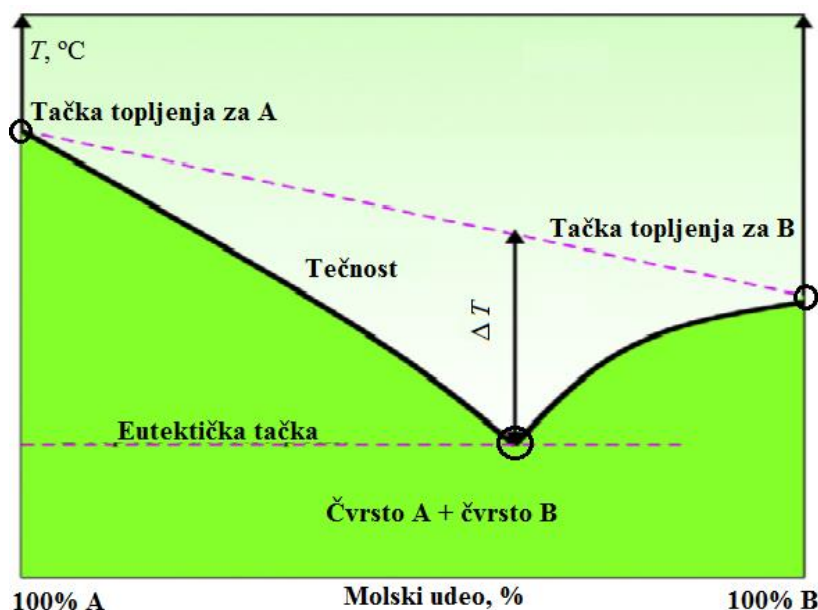
**Slika 3** Šematski prikaz stvaranja eutektičkih rastvarača, ilustrovan na primeru holin-hlorida (ChCl) i uree (U) (Tomé i sar. 2018)



**Slika 4** Poređenje jonskih tečnosti i eutektičkih rastvarača. Glavne interakcije kod jonskih tečnosti su elektrostatičke sile između katjona i anjona. Suprotno tome, kod eutektičkih rastvarača glavna interakcija je stvaranje vodonične veze između akceptora (HBA) i donora (HBD) (Huang i sar. 2019)

Martins i saradnici su eutektičke rastvarače definisali kao smešu dve ili više čistih supstanci za koje je temperatura eutektičke tačke ispod temperature idealne tečne smeše

(Martins i sar. 2019). Termin „eutektik” se koristi za opis smeše dva ili više jedinjenja, koja u dobro definisanom sastavu, prikazuju jedinstvenu i minimalnu tačku topljenja. Prilikom mešanja dve komponente iz kojih nastaje eutektički rastvarač eutektička tačka može da se vidi. Eutektička tačka smeše (**slika 5**) je molski odnos dve komponente koji daje najnižu moguću tačku topljenja smeše koju čine (Abbott i sar. 2001, 2003, 2004; Francisco i sar. 2013). Ova tačka topljenja je značajno niža u odnosu na tačke topljenja pojedinačnih komponenti smeše (Abbott i sar. 2001; Durand i sar. 2016). Kada je temperatura viša od temperature eutektičke tačke, smeša će biti u tečnom stanju dok u suprotnom ostaje u čvrstom stanju (Huang i sar. 2019).



**Slika 5** Reprezentativna šema faznog dijagrama dvokomponentnih (A, B) eutektičkih rastvarača (Huang i sar. 2019)

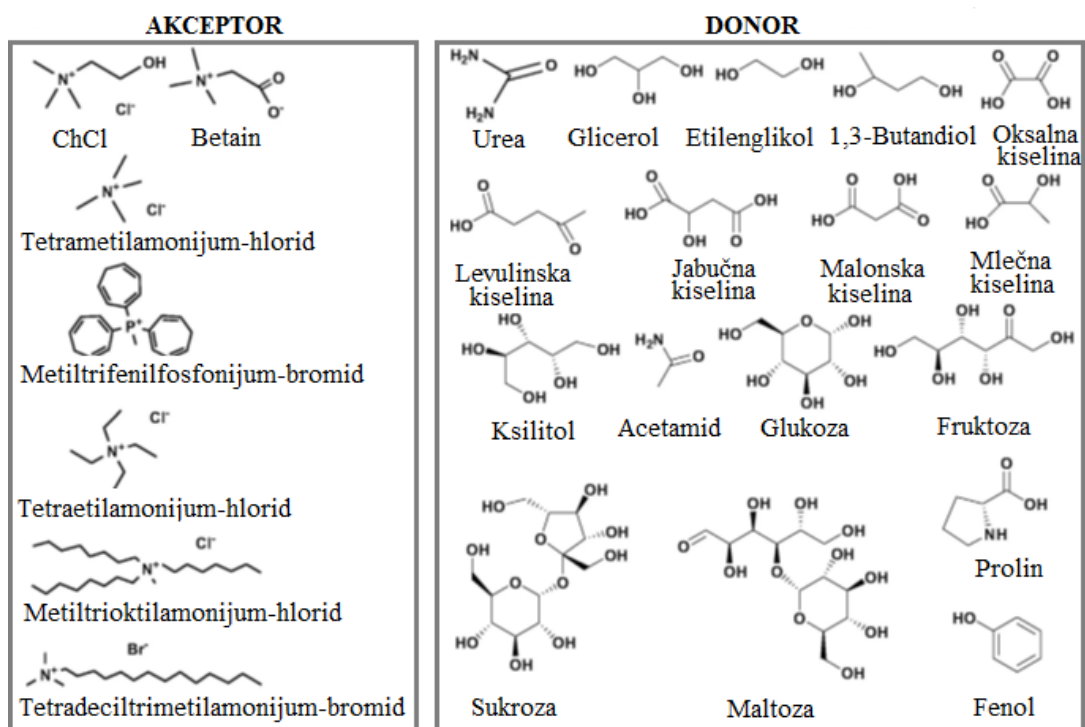
### 2.3.2 Tipovi eutektičkih rastvarača

Eutektički rastvarači se mogu opisati formulom  $Cat^+X^-zY$ , gde je  $Cat^+$  katjon bilo koje amonijumove, sulfonijumove ili fosfonijumove soli,  $X^-$  je Luisova baza, odnosno anjon soli halogenida (Smith i sar. 2014),  $Y$  je Luisova ili Brenštedova baza, a  $z$  je broj  $Y$  molekula. Kompleksi anjonskih vrsta nastaju između  $X^-$  i  $Y$ . Glavne interakcije koje nastaju između akceptora i donora su vodonične veze, mada nije isključena pojava elektrostatičkih i Van der Valsovih sila (Zhang i sar. 2012). Eksperimentalne i teorijske studije pokazuju da je najveći udeo vodonikovih veza u eutektičkim rastvaračima intermolekularnog tipa i da se nagrađuju između donora i anjona halogenida (akceptor). U cilju racionalizacije svojstava i ponašanja ovih rastvarača, oni su podeljeni u pet vrsta koje su prikazane u **Tabeli 1** (Umar i sar. 2020). Tip I čine kvaternarne soli i halogenidi metala, tip II se sastoji od kvaternarne soli i

hidratizovanih halogenida metala, tip III se sastoji od kvaternarne soli i donora, tip IV se sastoji od halogenida metala i donora, dok tip V čine isključivo molekulske supstance (Kalhor i Ghandi 2019; Umar i sar. 2020). Obzirom da su eutektički rastvarači nastali s ciljem da zamene jonske tečnosti, oponašajući njihova pozitivna svojstva, većina literaturno opisanih eutektičkih rastvarača pripada tipu III. Eutektički rastvarači tipa III sadrže organsku so kao akceptor, koja je slične hemijske strukture sa jonskim tečnostima. Kao donor koristi se neka od prirodnih supstanci, poput organskih kiselina, aminokiselina, alkohola ili šećera, pa se eutektički rastvarači tipa III smatraju jeftinijim i manje toksičnim u odnosu na ostale tipove (Florindo i sar. 2019). Uobičajene komponente koje ulaze u sastav eutektičkih rastvarača prikazane su na **slici 6**. U fokusu najvećeg broja nastalih radova o eutektičkim rastvaračima bili su kvaternarni amonijum katjoni, za koje je potvrđeno da su sigurni, jeftini i netoksični, a kombinovani su uglavnom sa amidima, kiselinama i alkoholima. Najveći broj radova opisuje eutektičke rastvarače na bazi holin-hlorida sa ureom, etilen-glikolom ili glicerolom, u molskom odnosu 1:2 (Constantin i sar. 2015; Ibrahim i sar. 2019; Lapeña i sar. 2019; Troter i sar. 2017).

**Tabela 1** Tipovi eutektičkih rastvarača (Kalhor i Ghandi 2019)

Tip	Formula	Primeri
I	$\text{Cat}^+\text{X}^-\text{zMCl}_x^-$ ; M: Zn, Sn, Fe, Al, Ga, In	Holin-hlorid + $\text{ZnCl}_2$
II	$\text{Cat}^+\text{X}^-\text{zYMCl}_x \cdot y\text{H}_2\text{O}$ ; M: Cr, Co, Cu, Ni, Fe	Holin-hlorid + $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
III	$\text{Cat}^+\text{X}^-\text{zRZ}$ ; Z: $\text{CONH}_2$ , $\text{COOH}$ , OH	Holin-hlorid + urea
IV	M: Al, Zn; Z: $\text{CONH}_2$ , OH	Urea + $\text{ZnCl}_2$
V	Nejonski eutektički rastvarači	Glukoza + fruktoza



**Slika 6** Najčešće primenjivani akceptori i donori u eutektičkim rastvaračima (ChCl-holin-hlorid) (Huang i sar. 2019)

### 2.3.3 Priprema i fizičko-hemijska svojstva eutektičkih rastvarača

Eutektički rastvarači se mogu napraviti usitnjavanjem ili zagrevanjem željenih komponenti u vodenom kupatilu uz konstantno mešanje (**slika 7**), mešanjem i zagrevanjem na vakuum uparivaču i zamrzavanjem njihovog vodenog rastvora, a zatim dobijanje viskozne tečnosti liofilizacijom. Mogu se proizvesti u velikom broju kombinacija akceptora i donora, pri različitim molskim odnosima (Abbott i sar. 2003). Mešanje akceptora i donora sprovodi se na dva načina: najpre se zagreva komponenta koja ima nižu tačku topljenja, pa se zatim dodaje komponenta sa višom tačkom topljenja uz konstantno mešanje ili obe komponente se istovremeno zagrevaju i tope uz konstantno mešanje.



**Slika 7** Reprezentativne metode pripreme eutektičkih rastvarača (I) zagrevanjem i usitnjavanjem (II) (Huang i sar. 2019)

Komponente koje se koriste za pripremu eutektičkih rastvarača moraju ispuniti određene kriterijume, poput male toksičnosti, obnovljivosti, biorazgradivosti i niske cene. U sastavu eutektičkih rastvarača organska so igra ulogu akceptora, dok se neka druga organska komponenta ponaša kao donor, poput amida, uree, karboksilnih kiselina i poliola. Holin-hlorid predstavlja najkarakterističniju kvaternarnu amonijumovu so koja se primenjuje kao akceptor u pripremi eutektičkih rastvarača, ekonomična je i proizvodi se u industrijskim razmerama, a može da se kombinuje sa širokim spektrom donora. Holinijum iz holin-hlorida je esencijalni sastojak vitamina B<sub>4</sub>, koristi se kao aditiv za hranu, a njegovi derivati imaju važne metaboličke funkcije vezane za skladištenje ugljenih hidrata, aktivnost enzima i sintezu vitamina (Zeisel i da Costa 2009). Pored holin-hlorida kao akceptora, korišćene su i neorganske soli (ZnCl<sub>2</sub>) i organska jedinjenja (betain, glukoza, limunska kiselina i druga) (Cui i sar. 2015; Li i sar. 2016; Qi i sar. 2015; Seyedi i sar. 2015; Wei i sar. 2015a; Zaharaddeen i sar. 2015). Kao donori najčešće se primenjuju amini, amidi, organske kiseline (limunska, mlečna, oksalna, i druge), polioli (etilen-glikol, glicerol, i drugi). Jedan od prvih istraživanih eutektičkih rastvarača na bazi holin-hlorida je napravljen sa ureom u molskom odnosu 1:2. Primena fenilnih karboksilnih kiselina (fenilpropionska kiselina i fenilsirćetna kiselina) je sa kvaternarnom amonijum soli dala analogan sastav sistemu ChCl:U. Molski odnos 2:1 ukazuje da je potrebno dva molekula karboksilne kiseline za kompleksiranje sa hloridnim jonom kako bi se formirala eutektička smeša (Abbott i sar. 2001; Abbott i sar. 2003; Abbott i sar. 2004).

Fizičko-hemijska svojstva eutektičkih rastvarača slična su svojstvima jonskih tečnosti (Vanda i sar. 2018). Fizičko-hemijske svojstva, koja svrstavaju eutektičke rastvarače u grupu

„zelenih” su: niska tačka topljenja, neisparljivost, zanemarljiv napon pare, mala toksičnost, hemijska i termička stabilnost, biorazgradivost i prilagodljiva gustina, viskozitet, polarnost, jonska provodljivost i kiselost/baznost (Zhang i sar. 2012). Većina od navedenih svojstava su uslovljene strukturom eutektičkih rastvarača i mogu se dizajnirati po želji odabirom različitih kombinacija akceptora i donora (Smith i sar. 2014; Zainal-Abidin i sar. 2017).

Tačke topljenja eutektičkih rastvarača su mnogo niže od tački topljenja njihovih polaznih komponenti. Usled građenja vodoničnih veza između komponenti eutektičkih rastvarača dolazi do delokalizacije naelektrisanja, što ima za posledicu smanjenje tačke topljenja (Li i Row 2016). Dva faktora koja utiču na smanjenje tačke topljenja bilo koje smeše koja sadrži kvaternernu amonijum so i donor su veličina njihove pojedinačne energije rešetke, kao i stepen u kojem akceptor i donor interaguju. Sistemi sa manjom energijom rešetke imaju veće smanjenje tačke topljenja. Što je interakcija anjon-donor jača, entropija sistema se povećava, što rezultira sistemom sa većom dezorganizacijom, pa se javlja niža tačka topljenja. U izvesnoj meri smanjenje tačke topljenja može biti mera promene entropije (Abbott i sar. 2001, 2003, 2004; Francisco i sar. 2013). Najveći značaj se pridaje eutektičkim rastvaračima koji su tečni na sobnoj temperaturi, poput eutektičkih rastvarača na bazi holin-hlorida sa ureom i glicerolom. Kod eutektičkog rastvarača koji se sastoji od holin-hlorida i uree, značajno smanjenje tačke topljenja potiče od snažne interakcije između halogenidnog anjona i donora. Na tačku topljenja značajno utiče vrsta donora, pa su svi eutektički rastvarači sa karboksilnim kiselinama ili poliolima koji potiču od šećera, tečni na sobnoj temperaturi. Podjednako je značajan i uticaj vrste organske soli, molaski odnos akceptora i donora, kao i udeo vode u eutektičkim rastvaračima (Zhang i sar. 2012). Kod eutektičkih rastvarača na bazi holina primećeno je značajno smanjenje tačke topljenja sledećim redom anjona:  $F^- > NO_3^- > Cl^- > BF_4^-$ . Povećavanjem molaskog odnosa između akceptora i donora može povećati tačku mržnjenja eutektičkih rastvarača, za razliku od dodavanja vode čime se postiže suprotan efekat (Meng i sar. 2016; Ramón i Guillena 2019).

Termička stabilnost eutektičkih rastvarača je uslovljena njihovom strukturom. Najčešće primenjivani donori uglavnom imaju niže tačke ključanja i manju termičku stabilnost u odnosu na akceptore. Otuda, donori imaju veći uticaj na termičku stabilnost eutektičkih rastvarača. Pored vrste donora, na termičku stabilnost značajan uticaj imaju jačina vodonične veze, molaski odnos akceptora i donora i brzina zagrevanja eutektičkih rastvarača. U prvoj fazi razgradnje eutektičkih rastvarača dolazi do raskidanja vodonične veze, pa je jačina interakcije između donora i akceptora presudni faktor. Obzirom na veliki uticaj donora na termičku stabilnost eutektičkih rastvarača, veći molaski udeo donora u eutektičkom

rastvaraču doprinosi manjoj termičkoj stabilnosti. Većina eutektičkih rastvarača je termički stabilna kako na visokim temperaturama ( $> 200\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) tako i na izuzetno niskim temperaturama ( $< -50\text{ }^{\circ}\text{C}$ ). Izuzetak su eutektički rastvarači na bazi šećera koji se razgrađuju na temperaturi oko  $135\text{ }^{\circ}\text{C}$  (Chen i sar. 2018).

Tip donora, vrsta soli i njihov molski odnos su faktori koji utiču i na gustinu, površinski napon i viskozitet eutektičkih rastvarača (Abbott i sar. 2011; Kareem i sar. 2010; Shahbaz i sar. 2011a; Smith i sar. 2014). Većina ovih rastvarača je gušće od vode sa gustinama koje se kreću i do  $1,63\text{ g/cm}^3$  (Florindo i sar. 2019). Veća gustina eutektičkih rastvarača u odnosu na njihove strukturne komponente objašnjava se smanjenjem poluprečnika šupljina između molekula nakon mešanja donora i akceptora (Zhang i sar. 2012). Verovatnoća da veličina molekula odgovara veličini poluprečnika šupljine određuje slobodno kretanje molekula, što direktno utiče i na viskozitet i provodljivost ovih rastvarača. Molski odnos komponenti utiče, takođe, na gustinu, pa je povećavanje koncentracije akceptora ili smanjenje koncentracije donora može značajno smanjiti. Gustina se može smanjiti i zagrevanjem ili dodavanjem vode (Durand 2016; Khandelwal i sar. 2016; Shahbaz i sar. 2012; Zainal-Abidin i sar. 2017). Strukturna svojstva donora imaju veliki uticaj na gustinu, tako da gustina eutektičkih rastvarača raste sa porastom broja  $-\text{OH}$  grupa u donoru. Nasuprot tome, gustina eutektičkih rastvarača opada uvođenjem aromatične grupe u donor (Elgharbawy i sar. 2020). Van der Valsove i elektrostatičke sile utiču, takođe, na gustinu eutektičkih rastvarača, tako da eutektički rastvarači sa velikim viskozitetom imaju veliku gustinu (Pena-Pereira i Namiešnik 2014).

Eutektički rastvarači su većeg viskoziteta u odnosu na druge rastvarače i jonske tečnosti. Većina njih ima veći viskozitet od  $100\text{ mPa}\cdot\text{s}$  (Tang i sar. 2015). Uzrok tome se pripisuje većom veličinom jona i manjom slobodnom zapreminom u eutektičkim sistemima (Smith i sar. 2014). Osim toga veliki viskozitet je, takođe, posledica ogromne mreže vezanih molekula koja ograničava kretanje slobodnih molekula unutar eutektičkih rastvarača. Ostale interakcije, poput Van der Valsovih i elektrostatičkih sila, mogu, takođe, doprineti velikom viskozitetu ovih rastvarača (Zhang i sar. 2012). Ovaj nedostatak se može prevazići modifikacijom polaznih komponenti ili dodavanjem vode, uz napomenu da prekomerno dodavanje vode može dovesti do slabljenja vodoničnih sila između komponenti eutektičkih rastvarača (Wang i sar. 2016; Dai i sar. 2015). S obzirom da dodavanje vode u eutektičke rastvarače ne izaziva hemijsku reakciju (Abbott i sar. 2004), razblaživanje eutektičkih rastvarača sa vodom dozvoljava kvantitativno prilagođavanje viskoziteta i drugih fizičko-hemijskih svojstava, kao što su provodljivost, polarnost i gustina, što olakšava njihovu



primenu kao rastvarača (Khandelwal i sar. 2016). Struktura donora značajno utiče na viskozitet, te donori sa većim brojem hidroksilnih grupa grade viskoznije rastvarače. Prema tome, viskozitet se može korigovati i adekvatnim molskim udelom akceptora i donora (Elgharbawy i sar. 2020). Za dobijanje eutektičkih rastvarača malog viskoziteta, pored zagrevanja, preporučuje se i primena malih katjona ili donora sa fluorom (Abbott i sar. 2006).

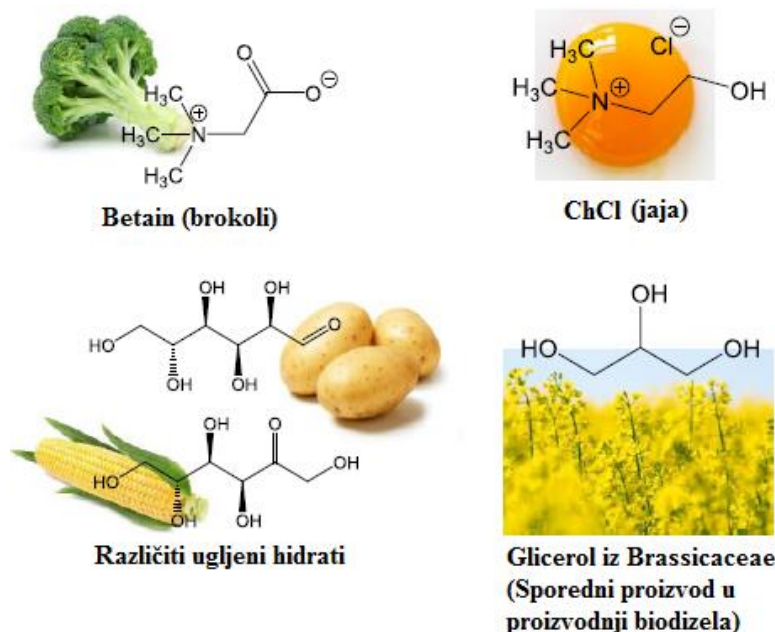
Provodljivost eutektičkih rastvarača je usko povezana sa njihovim viskozitetom, ali se, za razliku od njega, povećava sa povećanjem temperature i sadržaja soli u sistemu. Većina eutektičkih rastvarača se u ovom pogledu može uporediti sa jonskim tečnostima (Pena-Pereira i Namieśnik 2014). Svi eutektički rastvarači imaju nisku provodljivost, nižu od  $2 \text{ mS}\cdot\text{cm}^{-1}$ , na sobnoj temperaturi. Molski odnos komponenti u eutektičkim rastvaračima značajno utiče na veličinu provodljivosti. Za razliku od gustine i viskoziteta, provodljivost eutektičkih rastvarača se povećava sa temperaturom. Ponašanje provodljivosti, gustine i viskoziteta eutektičkih rastvarača pod uticajem temperature se može predvideti Arenijusovom jednačinom (Zhang i sar. 2012; Zainal-Abidin i sar. 2017).

Prisustvo vodoničnih veza čini eutektičke rastvarače polarnim komponentama. Opseg polarnosti varira i zavisi od sastava eutektičkih rastvarača. S obzirom da se eutektički rastvarači karakterišu jonskom prirodom i visokom polarnošću, dobro rastvaraju mnoga jonska jedinjenja, poput soli i metala (Parnham i sar. 2006; Wagle i sar. 2017). Smatra se da je polarnost uslovljen molekulskom strukturom donora (Pandey i sar. 2014a). Zagrevanjem eutektičkih rastvarača dovodi do opadanja njihove polarnosti zato što se tada smanjuju vodonične veze koje daju kiselost ovim rastvaračima. Među eutektičkim rastvaračima velike polarnosti svrstavaju se oni na bazi organskih kiselina i aminokiselina, dok su rastvarači na bazi šećera najmanje polarni (Dai i sar. 2013). Eutektički rastvarači na bazi holin-hlorida u kombinaciji sa malonskom kiselinom, glicerolom i 1,2-etandiolom su primeri dipolarnih eutektičkih rastvarača (Khandelwal i sar. 2016; Pandey i sar. 2014a; Zainal-Abidin i sar. 2017).

### **2.3.4 Prirodni eutektički rastvarači**

Prirodni eutektički rastvarači (eng. natural deep eutectic solvents) su eutektički rastvarači koji nastaju mešanjem potpuno prirodnih jedinjenja, poput organskih kiselina i baza, aminokiselina, šećera, šećernih alkohola i polialkohola. Čoi i saradnici su prvi uveli termin prirodni eutektički rastvarač, predpostavljajući da u živim organizmima postoji treći tečni rastvarač, pored vode i lipida (Choi i sar. 2011). Razliku između eutektičkih rastvarača i prirodnih eutektičkih rastvarača je veoma teško odrediti. Eutektički rastvarači formiraju

eutektičku tačku na faznom dijagramu, dok za sve prirodne eutektičke rastvarače to nije u potpunosti potvrđeno. Još jedna razlika je u tome što su prirodni eutektički rastvarači formirani isključivo od nejonskih vrsta, što ukazuje na druge pokretačke sile u formiranju tečnosti (Durand i sar. 2016). Otkriveno je da mnogi primarni metaboliti (poput šećera, amino kiselina ili organskih kiselina), iako su u čvrstom stanju na fiziološkom nivou, pomešani u određenom odnosu mogu postati tečni. Do sada je stotinak ovakvih kombinacija okarakterisano kao prirodni eutektički rastvarači (Dai i sar. 2013). Oni mogu biti alternativni medijum za vodu i lipide u živim organizmima, čime bi se mogli objasniti brojni biološki procesi, poput biosinteze ili skladištenja različitih metabolita nerastvorljivih u vodi i makromolekulima. Ova hipoteza je zasnovana na zapažanju da se mnogi od ovih molekula nalaze u svim ćelijskim vrstama u sličnim količinama. Na primer, cvetni nektar ima sastav šećera sličan onome u prirodnom eutektičkom rastvaraču fruktoza:glukoza:saharozu. Istraživanja su pokazala da su prirodni eutektički rastvarači dobri rastvarači za sekundarne biljne metabolite koji se slabo ili veoma loše rastvaraju u vodi (rutin, kvercetin, cimetova kiselina, karamamin, taksol, ginkolid B, i 1,8-dihidroksiantihinon). Interesantno je i otkriće koje ukazuje na to da urea pokazuje denaturacijska svojstva prilikom rastvaranja u vodi, dok je denaturacija značajno smanjena prilikom formiranja eutektičkog rastvarača sa holin-hloridom (Durand i sar. 2012, 2016). Ovi rastvarači mogu nagraditi veze sa površinskim ostacima enzima, čime eliminišu mogućnost denaturacije lipaze i čine ih izuzetno stabilnim. Takođe, oni se uključuju u odbrani organizma u ekstremnim situacijama, kao što su suša ili niske temperature. Voda vezana u prirodnim eutektičkim rastvaračima teže isparava, pa se smatra da se ovi rastvarači ciljno stvaraju u živim organizmima za skladištenje vode, bioaktivnih i esencijalnih materija (Durand i sar. 2016). Nedavno su razvijeni hidrofobni prirodni eutektički rastvarači radi primene u procesima u kojima je prisustvo vode nepoželjno (Osch i sar. 2015). Prirodno poreklo komponenti ovih rastvarača (**slika 8**) daje im prednost u odnosu na jonske tečnosti i eutektičke rastvarače, jer su netoksični i ekološki prihvatljiviji (Vanda i sar. 2018). Prirodni eutektički rastvarači se primenjuju u raznim hemijskim procesima: u ekstrakciji prirodnih komponenti (Dai i sar. 2013; González i sar. 2018; Paradiso i sar. 2016), kao rastvarači za enzimske i hemijske reakcije (Durand i sar. 2012; Khodaverdian i sar. 2018; Yang i sar. 2017; Zhao i sar. 2011), za rastvaranje makromolekula, poput polisaharida i lignina (Kumar i sar. 2016), i u farmaceutske (Shamseddin i sar. 2017; Wikene i sar. 2015, 2017) i kozmetičke svrhe (Jeong i sar. 2017).



**Slika 8** Primeri i poreklo nekih od komponenti prirodnih eutektičkih rastvarača  
(Pätzold i sar. 2019)

### 2.3.5 Toksičnost i biorazgradivost eutektičkih rastvarača

Svrastavanje eutektičkih rastvarača u ekološke i netoksične zavisi isključivo od karakteristika polaznih komponenti ovih rastvarača (Martins i sar. 2019). Većina studija koje su proučavale biorazgradivost eutektičkih rastvarača ocenjuju ih kao „lako razgradive” (Juneidi i sar. 2015; Wen i sar. 2015; Zhao i sar. 2015). Biorazgradivost eutektičkih rastvarača je očekivana s obzirom da je većina sastojaka ovih rastvarača kvalifikovana kao biorazgradiva jedinjenja. Primera radi, holin-hlorid predstavlja lako biorazgradivu so, jer zadovoljava kriterijume Organizacije za ekonomsku saradnju i razvoj zbog postizanja 93% degradacije u roku od 14 dana (OECD 1994). Ovaj kriterijum predviđa da jedinjenja koja postignu stepen degradacije od 60% za period od 10 dana tokom dvadesetosmodnevnog testa treba smatrati „lako biorazgradivim” (OECD 1994). Brojni radovi ukazuju da je većina eutektičkih rastvarača na bazi holin-hlorida „lako biorazgradiva” pod dejstvom mikroorganizama (Radošević i sar. 2015; Wen i sar. 2015).

Obzirom da su eutektički rastvarači napravljeni od komponenti koje se nalaze u prirodi, njihova toksičnost je obično vrlo mala (Kudlak i sar. 2015). Međutim, uzimajući u obzir njihovu potencijalnu primenu u farmaceutskoj i prehrambenoj industriji, mnoge studije pokazuju da se njihova toksičnost ne može zanemariti (Hayyan i i sar. 2015a; Radošević i sar. 2015; Wen i sar. 2015). Posebnu pažnju privlači sinergijski efekat između komponenti eutektičkih rastvarača, koji dovodi do veće toksičnosti u odnosu na toksičnost komponenti

koje ga čine (Hayyan i sar. 2013a; Paiva i sar. 2014). Nekoliko radova opisuje toksični efekat eutektičkih rastvarača sa holin-hloridom na različite vrste bakterija (Hayyan i sar. 2013a, 2015a; Paiva i sar. 2014; Radošević i sar. 2015; Wen i sar. 2015). Eutektički rastvarači na bazi metil-trifenil-fosfonijum-bromida (MTPB) pokazuju inhibitorni efekat na razvoj testiranih bakterija, što ih čini potencijalnim kandidatima za proizvodnju antibakterijskih lekova (Hayyan i sar. 2013b). Toksičnost eutektičkih rastvarača testirana je i na vodenim beskičmenjacima (*Hydra sinensis*). Ovi organizmi su veoma osetljivi na hemijska zagađenja, nakon kojih podležu morfološkim promenama. Delovanje eutektičkog rastvarača sa  $\text{CHCl}_3$ :U na ove organizme je pokazalo manje toksičan efekat u odnosu na njegove polazne komponente (Huang i sar. 2014). Do sličnih rezultata došao je tim profesora Radoševića (2016) tokom analize toksičnosti eutektičkih rastvarača na ćelijskim linijama.

### **2.3.6 Primena eutektičkih rastvarača**

Primena eutektičkih rastvarača se konstantno povećava u istraživanjima, industriji i novim razvojnim procesima. Njihov potencijal kao rastvarača i podrške za različite procese je u fokusu sve većeg broja radova. Eutektički rastvarači igraju ključnu ulogu u ekološki prihvatljivim analitičkim tehnikama, posebno u pripremi uzorka. Sakupljanje i priprema uzorka je kritičan deo analitičkog procesa, jer se na njega troši oko 80% vremena. Priprema se uglavnom zasniva na procesima ekstrakcije, a za efikasnu ekstrakciju u skladu sa principima „zelene” hemije, pravi izbor „zelenog” rastvarača je uvek izazovan zadatak (Arain i sar. 2016). Eutektički rastvarači su privukli veliku pažnju kao „zeleni” ekstrakcioni medijumi. Oni se mogu koristiti u ekstrakciji dragocenih sekundarnih biljnih metabolita, koji se direktno mogu primenjivati u farmaceutskoj, kozmetičkoj i prehrambenoj industriji. Takođe, oni mogu poboljšati karakteristike tehnologije sa natkritičnim tečnostima (Płotka-Wasyłka i sar. 2017). Zbog opisanih svojstava eutektičkih rastvarača došlo je do povećanog interesovanja istraživačke zajednice za njihovu primenu kao rastvarača za biokatalizu (Zhao i sar. 2011; Carriazo i sar. 2012), ekstrakciju (Đorđević i sar. 2018, 2020, 2021; Oliveira i sar. 2013) i hemijsku konverziju organskih jedinjenja (Gore i sar. 2011). Eutektički rastvarači korišćeni su kao medijumi za sušenje bakterija smrzanjem i očuvanje njihovog integriteta i održivosti (Gutiérrez i sar. 2010). Jedna od glavnih primena eutektičkih rastvarača je u katalizi i organskoj sintezi, gde pružaju mogućnost selektivnog i prikladnog ekstrahovanja produkata. U poslednjoj deceniji, eutektički rastvarači se koriste u raznim oblastima, kao što su polimerizacija (del Monte i sar. 2014), obrada biomase (Francisco i sar. 2012), priprema materijala (Wagle i sar. 2014), proizvodnja biodizela (Zhao i Baker 2012), reakcije

katalizovane enzimima (Weiz i sar. 2016), adsorpcija CO<sub>2</sub> (Sze i sar. 2014), elektrohemija (Hillman i sar. 2014), ekstrakcija (Oliveira i sar. 2013), hromatografija (Tang i sar. 2015) i nanotehnologija (Abo-Hamad i sar. 2015). Eutektički rastvarači se smatraju dobrim rastvaračima za mnoge komponente, uključujući lekove, okside metala i CO<sub>2</sub>. Eutektički rastvarači sa fenil-sirćetnom kiselinom, acetil-salicilnom kiselinom i benzenskom kiselinom dobro rastvaraju brojne farmaceutske sastojke. (Aroso i sar. 2016; Lannan i sar. 2012; Mamajanov i sar. 2010; Mondal i sar. 2013; Zainal-Abidin i sar. 2017). Oni sa aktivnim farmaceutskim sastojcima, kao što je ibuprofen (Tuntarawongsa i sar. 2012), mogu se inkorporirati u biopolimere (Craveiro i sar. 2016). Njihova sposobnost da rastvaraju dezoksiribonukleinsku kiselinu (DNK), biljne metabolite (fenoli, prirodne boje, terpeni), celulozu i lignin, ili aktivne farmaceutske sastojke, je znatno veća od rastvorljivosti u konvencionalnim rastvaračima za nekoliko redova veličine (Aroso i sar. 2017). Eutektički rastvarači su primenjeni kao rastvarači u prethodnoj obradi celuloznih ćelijskih zidova stabla palme (Zulkefli i sar. 2017). Etilamonijum-hlorid:etilen-glikol je pokazao izuzetnu sposobnost promene morfologije visoko kristalne celuloze, i na taj način omogućio dalji tretman ove sirovine (Zulkefli i sar. 2017). Od skorijeg datuma je i primena eutektičkih rastvarača u kombinaciji sa mikrotalasnim zračenjem. Eutektički rastvarači deluju tako što apsorbuju energiju mikrotalasnog zračenja i remete ćelijske zidove, čime se omogućava neometan prolaz aktivnih materija iz matrice uzorka. Prenos energije, kraće vreme ekstrakcije i niska potrošnja rastvarača čini kombinaciju eutektičkih rastvarača sa mikrotalasnim zračenjem moćnom separacionom tehnikom (Ekezie 2017).

### **2.3.7 Prednosti i nedostaci jonskih tečnosti i eutektičkih rastvarača kao ekstrakcionih sredstava**

Efikasnost ekstrakcionog procesa je, sem fizičko-hemijskih svojstava, uslovljena ekološkim i ekonomskim uticajima parametara procesa. Visoka selektivnost rastvarača omogućava smanjenje tehnoloških faza zbog nepotrebnog dodatnog razdvajanja željene komponente od nepoželjnih. Od izuzetne važnosti je i dostupnost i ekonomska pristupačnost rastvarača. Jonske tečnosti su skuplje u poređenju sa konvencionalnim rastvaračima, te je mogućnost njihovog recikliranja od velike važnosti i mnoge studije su usmerene ka tom aspektu. Sa stanovišta životne sredine, rastvarač ne sme biti u velikoj meri nestabilan, zapaljiv, korozivan i otrovan. Korozivni i zapaljivi rastvarači zahtevaju sofisticiraniju opremu. Primena takvih rastvarača iziskuje posebne tretmane otpadnih proizvoda koji dodatno poskupljuju proces. Uklanjanje rastvarača iz rezidualnog biljnog materijala može

prouzrokovati ozbiljne probleme zahtevajući naknadni tretman kako bi se smanjila količina biljnog ostatka. Prema tome, jonske tečnosti i eutektički rastvarači imaju značajne prednosti u odnosu na tradicionalne rastvarače. Više od 20 godina jonske tečnosti su smatrane „zelenim” rastvaračima. Njihova svojstva, poput neisparljivosti na sobnoj temperaturi, hemijska i termička stabilnost, nezapaljivost, visoka provodljivost i veliki kapacitet solubilizacije, privlačile su veliku pažnju naučnika širom sveta. Čak i potencijalni nedostaci ovih rastvarača, poput velikog viskoziteta, mogli su se otkloniti adekvatnim odabirom katjona i anjona. Međutim, njihova toksičnost i slaba biorazgradivost eliminisala ih je iz kategorije „zelenih” rastvarača (Vanda i sar. 2018). Pored toga, značajni nedostaci jonskih tečnosti su njihova visoka cena, oskudnost u metodama njihove karakterizacije i nepotpuno razumevanje mehanizma njihove sinteze (Bogdanov 2014; Tomé i sar. 2018).

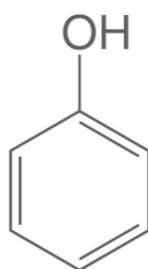
Iako imaju slična fizičko-hemijska svojstva sa jonskim tečnostima, eutektički rastvarači se značajno razlikuju i imaju mnoštvo prednosti u odnosu na jonske tečnosti (Abo-Hamad i sar. 2015; Alonso i sar. 2016; Smith i sar. 2014; Tang i sar. 2015; Troter i sar. 2016a; Wagle i sar. 2014; Zhang i sar. 2012). Eutektički rastvarači su jeftiniji od jonskih tečnosti i imaju daleko manje štetan uticaj na životnu sredinu. Klasifikovani su kao ekološki prihvatljivi rastvarači sa minimalnom ili bez štetnosti po životnu sredinu (Khandelwal i sar. 2016; Wu i sar. 2012). Potpuno su razgradivi mikroorganizmima (Abbott i sar. 2004; Wu i sar. 2012). Pripremaju se jednostavnim mešanjem komponenti, ne stvarajući otpad i ne zahtevajući dodatne troškove prečišćavanja (Jhong i sar. 2009). Iziskuju male troškove proizvodnje, mogu se reciklirati a komponente za njihovu proizvodnju su lako dostupne (Khandelwal i sar. 2016; Liu i sar. 2008a).

#### **2.4. Fenoli**

Fenolna jedinjenja (polifenoli) su jedan od najrasprostranjenijih proizvoda sekundarnog metabolizma biljaka i glavni nosioci antioksidativnog delovanja biljnih ekstrakata. Poznato je više od 8000 fenolnih jedinjenja, koja mogu biti vrlo jednostavne strukture, poput fenolnih kiselina, do složenih polikondenzovanih jedinjenja, kao što su tanini. S obzirom da se fenolna jedinjenja u biljkama pretežno nalaze u konjugovanom obliku, sa jednim ili više molekula šećera, njihova aktivnost je podjednaka kako u hidrofobnim tako i u hidrofilnim sistemima. Fenolna jedinjenja se u osnovi dele na proste fenole, fenolne kiseline, derivate benzoeve i cimetine kiseline i flavonoide. Osnovnu strukturu fenola čini aromatični prsten za koga su vezane jedna ili više hidroksilnih grupa (**slika 9**). Na osnovu broja i rasporeda C atoma, fenolna jedinjenja se mogu klasifikovati u flavonoide

(flavonoli, flavoni, flavan-3-oli, antocijanidini, flavanoni, izoflavoni i drugi) i ne-flavonoide (fenolne kiseline, hidroksicinamati, stilbeni i drugi) (Cartea i sar. 2011). Značajan izvor fenolnih jedinjenja je bobičasto voće, poput maline, jagode, ribizle, višnje i crnog grožđa, zbog čega se preporučuje u svakodnevnoj ishrani (Heim i sar. 2002).

Brojnim *in vitro* studijama dokazan je pozitivan efekat fenolnih jedinjenja na mnogobrojne procese u ćelijama sisara, poput ekspresije gena, zgrušavanje krvi, oksidaciju lipoproteina male gustine, dilataciju krvnih sudova, signalizaciju između ćelija, modulaciju enzimske aktivnosti, detoksikaciju i deaktivaciju kancerogena. Pored toga, mnoga fenolna jedinjenja mogu *in vivo* ispoljiti antikancerogeno dejstvo (Ferreira i sar. 2017; Septembre-Malaterre i sar. 2018).



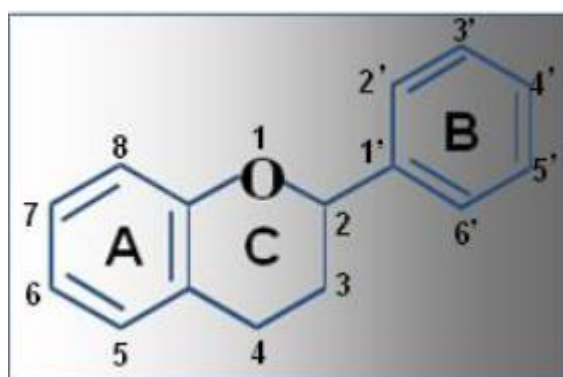
**Slika 9** Fenol

#### 2.4.1 Flavonoidi

Flavonoidi su jedna od najbrojnijih i najrasprostranjenijih grupa fenolnih jedinjenja koja su fiziološki veoma aktivna. U ljudskoj ishrani najčešće se unose konzumiranjem voća, povrća, vina, čajeva i kakaoa (Heim i sar. 2002). Osim antocijana, čija boja može varirati od crvene do plave, flavonoidi spadaju u čvrste, bezbojne ili žuto obojene supstance. Najznačajnija uloga flavonoida u biljnom svetu je UV zaštita, stimulacija čvorova za vezivanje azota, otpornost na bolesti i pigmentacija (Crozier i sar. 2006). Zbog nedovoljnog poznavanja mehanizma njihovog delovanja, flavonoidi su u poslednjih tridesetak godina bili u fokusu naučnog istraživanja. Do sada je iz biljaka izolovano i proučeno preko 3000 flavonoida, koji se, u zavisnosti od stepena oksidacije centralnog piranskog prstena, dele u dvanaest klasa: flavoni, izoflavoni, flavanoni, flavonoli, flavanoli, flavani, katehini, antocijanidini, leukoantocijanidini, halkoni, dihidrohalkoni i auron. Među flavonolima najzastupljeniji su kvercetin, kempferol i miricetin, a od flavona luteolin i apigenin. Halkoni, auron, flavanoni, dihidrohalkoni i izoflavoni su ređe zastupljeni u biljnom svetu.

Osnovnu strukturu flavonoida čine 15 ugljenika (difetilpropan, C<sub>6</sub>-C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>) koja su raspoređena u dva aromatična prstena međusobno povezana preko ugljeničnog mosta (**slika**

10). Hemijski procesi karakteristični za flavonoide su hidroksilovanje, alkilovanje i glikolizovanje sa monosaharidima i oligosaharidima, a na osnovnom skeletu flavonoida ili na glikozidnom delu mogu posedovati acil grupe (Harborne i sar. 1999). Esterifikacijom flavonoida sa neflavonoidima poput taninske kiseline, nastaju glikozidi flavonoida, dok flavonoidi, poput tanina, imaju veliku sklonost ka umrežavanju i polimerizaciji (Winkel-Shirley 2001).



**Slika 10** Osnovni skelet flavonoida (Harborne i sar. 1999)

Razni *in vitro* i *in vivo* eksperimenti pokazali su da flavonoidi poseduju antialergijska, antiinflamatorna, antiviralna i antioksidativna svojstva (Puupponen-Pimiä i sar. 2005; Rotelli i sar. 2003). Određeni flavonoidi imaju mogućnost inhibicije enzima, a posebno na nekoliko enzimskih sistema koji su povezani sa aktivacionim procesima u ćeliji, kao što su: protein kinaze, protein tirozin kinaze i fosfolipaze. He i saradnici su dokazali farmakološki efekat apigenina u lečenju plućne hipertenzije (He i sar. 2020). Katehin pokazuje izuzetna inflamatorna svojstva kod upalnih procesa na jetri (Joanna i sar. 2020), dok se epikatehin preporučuje u lečenju dijabetesa (Calabriso i sar. 2016). Jing (Ying) i saradnici opisuju značajnu aktivnost miricetina u sprečavanju i lečenju osteoporoze (Ying i sar. 2020). Flavonoidi poput kvercetina i naringenina inhibiraju enzime citohroma-P450, za koje je dokazano da potpomažu bioaktivaciju karcinogena (Ohshima i sar. 1998). U širok spektar farmakoloških svojstava kvercetina spadaju i antioksidativna, antihipertenzivna, antivirusna, antiinflamatorna i antidepresivna svojstva (Kelly 2011), dok je rutin najviše proučavan kao sredstvo protiv raka (Alonso-Castro i sar. 2013; Chen i sar. 2013; Lin i sar. 2012; Scambia i sar. 1990) i antimikotično sredstvo protiv soja *Candida gattii* (Johann i sar. 2011).

#### 2.4.2 Fenolne kiseline

Fenolne kiseline su sekundarni biljni metaboliti koji spadaju u grupu prostih fenola i sastoje se od fenolnog jezgra i bočnog niza. U zavisnosti od broja C atoma bočnog niza, fenolne kiseline se dele na hidroksi i druge funkcionalne derivate benzojeve kiseline (1 C



atom) i derivate cimetine kiseline (3 C atoma). Hidroksilovanjem ili metilovanjem aromatičnog jezgra nastaju varijacije u strukturi derivata benzojeve kiseline. U biljnom svetu su najzastupljenije *p*-hidroksibenzoeva, vanilinska, siringinska i protokatehinska kiselina. Najčešće su konjugovane šećerima, organskim kiselinama ili su vezane za ćelijski zid. Kondenzacijom galne kiseline nastaje dimer-elaginska kiselina koja ulazi u sastav elagiotanina. Svi derivati hidroksicimetine kiseline imaju C<sub>6</sub>-C<sub>3</sub> strukturu (Macheix i sar. 1990; Shahidi i Naczk 1995).

Brojne studije su dokazale antiinflamatorni, antimikrobni, antioksidativni i antikancerogeni efekat fenolnih kiselina. Galna kiselina pokazuje višestruke farmakološke aktivnosti, poput antibakterijskih, antimikrobnih, antimikotičnih (Carvalho i sar. 2018) i antidijabetskih svojstava (Variya i sar. 2020). Kaftarinka i kafena kiselina pokazuju sposobnost smanjenja hiperlipidemije i sprečavaju nastanak ateroskleroze (Harnafi i sar. 2013).

### 2.4.3 Antioksidativna svojstva fenolnih jedinjenja

Antioksidativna aktivnost fenola ogleda se u njihovoj sposobnosti da budu donori vodonikovih atoma, čime učestvuju u eliminisanju slobodnih radikala uz formiranje manje reaktivnih fenoksil radikala. Fenolna jedinjenja mogu svojim antioksidativnim svojstvima uticati na primarni proces starenja i mogu efikasno inhibirati oksidaciju lipoproteina male gustine, čime ispoljavaju jedinstveni efekat zaštite od kardiovaskularnih oboljenja i infarkta miokarda. Epidemiološka proučavanja pokazuju inverzni odnos između unosa hrane bogate flavonoidima i kardiovaskularnih oboljenja. Dokazano je da povećano konzumiranje voća i povrća bogatog nutritivnim i nenutritivnim sastojcima koji ispoljavaju antioksidativna svojstva može doprineti poboljšanju kvaliteta života (Fukumoto i Mazza 2000).

Mehanizmi kojima fenoli iskazuju svoja antioksidativna svojstva su otpuštanje vodonika, „hvatanje” radikala i helatizacija metala. Smatra se da broj i položaj hidroksilnih grupa znatno utiče na antioksidativnu aktivnost fenolnih jedinjenja. Tako je miricetin sa tri hidroksilne grupe antioksidativno aktivniji od kvercetina sa dve i hesperitina sa jednom hidroksilnom grupom. Gubitkom hidroksilnih grupa značajno se smanjuje antioksidativna aktivnost fenolnih jedinjenja. Prisustvo dve hidroksilne grupe u orto položaju B prstena (**slika 10**) omogućava efektivno otpuštanje vodonika. Hidroksilna grupa u položaju 5' B prstena i karbonilna grupa u položaju 4 C prstena dodatno povećava sposobnost otpuštanja vodonikovog atoma. Veću sposobnosti otpuštanja vodonikovog atoma imaju i fenoli sa hidroksilnim grupama u položajima 5 i 8 A ili 7 i 8 A prstena. Mehanizam helatizacije metala je naizraženiji kod flavonoida koji sadrži hidroksilne grupe u položajima 3' i 4' B prstena i,

još važnije, karbonilnu grupu u položaju 4 C prstena i hidroksilnu grupu u položajima 3 ili 5 C prstena (Fukumoto i Mazza 2000).

#### 2.4.4 Primena eutektičkih rastvarača u ekstrakciji fenola

Jedan od osnovnih parametara procesa ekstrakcije fenolnih jedinjenja iz biljaka je odabir odgovarajućeg rastvarača za ekstrakciju. Slaba rastvorljivost mnogih flavonoida u vodi zahteva primenu organskih rastvarača, poput etanola, metanola, etil-acetata, acetona, hloroforma i drugih. Izuzev etanola, navedeni rastvarači su manje ili više toksični i kancerogeni. Kako biološki aktivne supstance iz biljnog materijala, poput fenola, nalaze primenu u mnogim segmentima, pogotovo u farmaceutskoj i kozmetičkoj industriji, od izuzetne je važnosti ekološki aspekt rastvarača koji se koriste za njihovo ekstrahovanje. Eutektički rastvarači, kao „zelena” alternativa organskim rastvaračima, polako ali sigurno dobijaju na značaju kada se radi o selektivnoj ekstrakciji biokomponenti (Bubalo i sar. 2015; Đorđević i sar. 2018, 2020, 2021; Hamany Djande i sar. 2018; Huang i sar. 2019).

Mnoga fenolna jedinjenja pokazuju bolju stabilnost i rastvorljivost u eutektičkim rastvaračima u poređenju sa vodom i lipidima (Huang i sar. 2019). Eutektički rastvarači na bazi holin-hlorida su pokazali efikasnost u ekstrakciji fenolnih jedinjenja iz različitog biljnog materijala (Barbieri i sar. 2020; Belén-Camacho i sar. 2011; Bubalo i sar. 2016, 2018; Chanioti i Tzia 2018; Cui i sar. 2018; Fu i sar. 2017; Gao i sar. 2020; Huang i sar. 2017; Ivanović i sar. 2018; Koutsoukos i sar. 2019; Meng i sar. 2018). ChCl:U se preporučuje i kao rastvarač za ekstrakciju kvercetina (Đorđević i sar. 2018), viteksina iz cvetova *Trollius chinensis* Bunge (Duan i sar. 2018) i mnogobrojnih flavonoida iz lišća *Cyclocarya paliurus* (Shang i sar. 2018). Zbog velike antioksidativne aktivnosti rutina, poslednjih godina mnoge studije su fokusirane na njegovu ekstrakciju vrelom vodom, metanolom i etanolom, ali se njima postiže mali prinos zbog niske rastvorljivosti rutina u ovim rastvaračima. Eutektičkim rastvaračem ChCl:U, uspešno je ekstrahovan rutin iz plodova *Licium barbarum* L. (Ali i sar. 2019), dok je eutektički rastvarač ChCl:trietailen-glikol uspešno primenjen u ekstrakciji rutina iz cvetnih pupoljaka *Sophora japonica* (Zhao i sar. 2015) i *Fagopirum tartaricum* (Fei i sar. 2018). Literaturni pregled ekstrakcije fenola eutektičkim rastvaračima prikazan je u **tabeli 2**.

**Tabela 2** Primena eutektičkih rastvarača u ekstrakciji fenolnih jedinjenja\*

Biljka/sirovina	Ekstrahovano fenolno jedinjenje	Eutektički rastvarač (mol/mol)	Parametri ekstrakcije	Literatura
Lišće <i>Chamaecyparis obtusa</i>	Miricetin Amentoflavon	ChCl:1,4-butandiol (1:5)	70 °C, 40 min, odnos čvrsto/tečno 1:10 mg/cm <sup>3</sup> , sa udelom vode u eutektičkom rastvaraču od 35%	Bi i saradnici (2013)
<i>Carthamus tinctorius</i> L.	Žuti hidroksisafrol A Kartormin Kartamin	ChCl:Saharoza (1:1) ChCl:Glukoza (2:1) ChCl:Sorbitol (2:5)	Ekstrakcija u vodenom kupatilu uz konstantno mešanje, 40 °C, 60 min, 100:1,5 mg/cm <sup>3</sup> odnos čvrsto/tečno, sa udelom H <sub>2</sub> O u eutektičkom rastvaraču od 10–75%	Dai i saradnici (2013)
Lišće <i>Cajanus cajan</i>	Cijaninstilbenska kiselina  Formononetin Cijanol Pinostrobin halkan Pinostrobin Longistilin C	ChCl:1,4-butandiol (1:2) ChCl:EG (1:2) ChCl:MK (1:2) ChCl:Maltoza (1:2) ChCl:EG (1:2) ChCl:1,4-butandiol (2:1) ChCl:MK (1:2) ChCl:Maltoza (1:2)	Ekstrakcija mikrotalasima, 60 °C, 12 min, 1:30 odnos čvrsto/tečno, sa udelom H <sub>2</sub> O u eutektičkom rastvaraču od 20%	Wei i saradnici (2015b)
Koren graška	Genistin Genistein	ChCl:1,6-heksandiol (1:7) ChCl:Saharoza (1:1) ChCl:1,2-propandiol (1:1) ChCl:1,6-heksandiol (1:7)	Ekstrakcija mikrotalasima (600 W), 80 °C, 11 min, 1:14 g/cm <sup>3</sup> odnos čvrsto/tečno, sa udelom H <sub>2</sub> O u eutektičkom rastvaraču od 30%	Cui i saradnici (2015)
<i>Equisetum palustre</i> L.	Apigenin Kaempferol-3,7-di-O-β-D-glukopiranozid  Luteolin-3-O-β-D-glukopiranozid Kvercetin-3-O-β-D-glukopiranozid Apigenin-5-O-β-D-glukopiranozid Genkvanin-5-O-β-D-glukopiranozid Genkvanin	ChCl:EG (1:2) ChCl:G (1:2) ChCl:1,4-butandiol (1:2) ChCl:1,3-butandiol (1:2)	Ultrazvučni talasi, 60 °C, 20 min, 1:25 g/cm <sup>3</sup> odnos čvrsto tečno, sa udelom H <sub>2</sub> O u eutektičkom rastvaraču od 20 vol. %	Qi i saradnici (2015)

**Tabela 2** Nastavak

Biljka/sirovina	Ekstrahovano fenolno jedinjenje	Eutektički rastvarač (mol/mol)	Parametri ekstrakcije	Literatura
<i>Sophora japonica</i>		ChCl:Levulonska kiselina (1:2) ChCl:Trietilen-glikol (1:4)	Ekstrakcija u vodenom kupatilu uz kontinualno mešanje, 55 °C, 20 min, 1:10 g/cm <sup>3</sup> odnos čvrsto/tečno, sa udelom H <sub>2</sub> O u eutektičkom rastvaraču od 20 vol. %	Zhao i saradnici (2015)
Koren <i>Scutellariae</i>	Baikalin Baikalein Vogonozid Vogonin	ChCl:MK (1:2) ChCl:1,4-butandiol (1:2) ChCl:Jabučna kiselina (1:2) ChCl:G (1:2) ChCl:EG (1:2) ChCl:Limunska kiselina (1:2)	Ekstrakcija mikrotalasima (500 W), 55 °C, 10 min, 1:15 g/cm <sup>3</sup> odnos čvrsto tečno	Wei i saradnici (2015a)
Lišće <i>Ginkgo biloba</i>	Miricetin Kvercetin	ChCl:OK:EG (1:1:3) ChCl:OK:EG (1:1:2) ChCl:OK:EG (1:1:1) ChCl:OK (1:1)	60 °C, 30 min, 1:10 g/cm <sup>3</sup> odnos čvrsto/tečno, sa udelom H <sub>2</sub> O u eutektičkom rastvaraču od 50 vol. %	Tang i saradnici (2016)
Cvet <i>Sophorae</i>	Kvercetin Kempferol Izorhamentin	ChCl:Ksilitol (5:2) Betain:G (1:1) Betain:D-(+)-glukoza (1:1) Betain:Jabučna kiselina (1:1) Betain: N,N'-dimetilurea (1:1)	Ekstrakcija ultrazvukom, ambijentalna temperatura, 20 min, 50:0,75 mg/cm <sup>3</sup> odnos čvrsto/tečno	Nam i saradnici (2015)
<i>Epimedii</i> Folium	Icariin	Betain: N,N'-dimetilurea (1:1)	Ultrazvučni talasi (200 W, 40 kHz), 50 °C, 30 min, 25:1 mg/cm <sup>3</sup> odnos čvrsto/tečno	Duan i saradnici (2016)
Lišće <i>Dalbergia odorifera</i> T.	Genistein Biochanin A Prunetin Tektorigenin	ChCl:MK (1:2) ChCl:EG (1:2) ChCl:Limunska kiselina (1:2) ChCl:1,2-butandiol (1:2)	Ekstrakcija ultrazvukom, 45 °C, 20 min, 1:20 g/cm <sup>3</sup> odnos čvrsto/tečno	Li i saradnici (2016)
<i>Catharanthus roseus</i>	Antocijanin	ChCl:1,2-propandiol (1:1) ChCl:Jabučna kiselina (1:1) ChCl:Glukoza (5:2)	40 °C, 30 min, 50:1,5 mg/cm <sup>3</sup> odnos čvrsto/tečno	Dai i saradnici (2016)

**Tabela 2** Nastavak

Biljka/sirovina	Ekstrahovano fenolno jedinjenje	Eutektički rastvarač (mol/mol)	Parametri ekstrakcije	Literatura
Ljuspa luka	Katehin Delfinidin-3-O-glukozid Cijanidin-3-O-glukozid Peonidin-3-O-glukozid Malvidin-3-O-glukozid Kvercetin-3-O-glukozid	ChCl:G (1:2) ChCl:OA (1:1) ChCl:Jabučna kiselina (1,5:1) ChCl:Sorboza (1:1)	Ekstrakcija ultrazvukom (35 kHz), 30–90 °C, 15–90 min, 0,1:1 g/cm <sup>3</sup> odnos čvrsto/tečno, sa udelom H <sub>2</sub> O u eutektičkom rastvaraču od 25%	Bubalo i saradnici (2016)
Ljuspa luka	Katehin Kvercetin-3-O-glukozid Cijanidin-3-O-monoglukozid	ChCl:Fruktoza (1,9:1) ChCl:Glukoza (2:1) ChCl:Ksilozza (2:1) ChCl:G (1:2) ChCl:Jabučna kiselina (1:1)	Ultrazvučni talasi, 65 °C, 50 min, 0,1:1 g/cm <sup>3</sup> odnos čvrsto/tečno, sa udelom H <sub>2</sub> O ili 70%-tnog metanola od 30%	Radošević i saradnici (2016)
Hladno ceđeno maslinovo ulje	Oleacein Oleokantal	ChCl:Ksilitol (2:1) ChCl:1,2-propandiol (1:1)	Ekstrakcija u vodenom kupatilu uz konstantno mešanje, 40 °C, 60 min, 1:1 g/g odnos čvrsto/čvrsto	García i saradnici (2016)
Koren <i>Salviae Miltiorrhizae</i>	Litospermna kiselina Ruzmarinska kiselina Salvianolinska kiselina	ChCl:Levulonska kiselina (1:2) Betain:D-glukoza (1:1) Betain:G (1:2) Betain:EG (1:2) Betain:Limunska kiselina (2:1) Betain:OK (1:1) Betain:MK (1:1) Betain:U (1:2) Betain:Levulonska kiselina (1:2)	Ultrazvučni talasi (200 W, 40 kHz), 50 °C, 30 min, 25:1 mg/cm <sup>3</sup> odnos čvrsto/tečno	Duan i saradnici (2016)
Koren <i>Salviae Miltiorrhizae</i>	Salvianolinska kiselina Litospermna kiselina	ChCl:Malonska kiselina (2:1) ChCl:OK (2:1)	Ekstrakcija mikrotalasima (800 W), 70 °C, 11,11min, 0,007:1 g/cm <sup>3</sup> odnos čvrsto/tečno	Chen i saradnici (2016)
Maslinovo, bademovo, susamovo i cimetovo ulje	Ruzmarinska kiselina Salvianolinska kiselina Ferulna kiselina Kafena kiselina Cinaminska kiselina	ChCl:1,2-propandiol (1:1) ChCl:Limunska kiselina (2:1) ChCl:EG (1:2) ChCl:Glikol (1:2)	Ekstrakcija ultrazvukom, 24–48 °C, 4–16 min	Khezeli i saradnici (2016)

**Tabela 2** Nastavak

Biljka/sirovina	Ekstrahovano fenolno jedinjenje	Eutektički rastvarač (mol/mol)	Parametri ekstrakcije	Literatura
Stabiljka <i>Tartary buckwheat</i>	Rutin	ChCl:G (1:1)	Ultrazvučni talasi (200 W, 20 kHz), 40:1 mg/cm <sup>3</sup> odnos čvrsto/tečno	Huang i saradnici (2017)
<i>Platycladi cacumen</i>	Amentoflavon Kvercetin Miricetin Hinokiflavon	ChCl:Levulonska kiselina (1:2) ChCl:EG (1:2) ChCl:D-glukoza (1:1) ChCl:N,N'-dimetilurea (1:1)	Ultrazvučni talasi (200 W, 40 kHz), 50 °C, 30 min, 25:1 mg/cm <sup>3</sup> odnos čvrsto/tečno	Zhuang i saradnici (2017)
Mahune vanile	Vanilin	ChCl:Limunska kiselina:H <sub>2</sub> O (1:1:6) Betain:Saharaza:H <sub>2</sub> O (2:1:6) Betain:Limunska kiselina:H <sub>2</sub> O (1:1:6)	Ekstrakcija uz mešanje na vorteksu, 50 °C, 60 min, 50:1 mg/cm <sup>3</sup> odnos čvrsto/tečno, sa udelom H <sub>2</sub> O u eutektičkom rastvaraču od 10-60%	González i saradnici (2017)
Proizvodi od soje	Genistin Genistein Daidzein	ChCl:Limunska kiselina (1:1)	Ekstrakcija ultrazvukom (440 W), 60°C, 60 min, 1:3 mg/cm <sup>3</sup> odnos čvrsto/tečno, sa udelom H <sub>2</sub> O u eutektičkom rastvaraču od 30%	Bajkacz i Adamek (2017)
Talog od vina	Antocijanin	ChCl:Jabučna kiselina (1:1) ChCl:Limunska kiselina (1:1) ChCl:OK (1:1)	Ultrazvučni talasi (380 W), 35 °C, 30,6 min, 0,1:1 g/cm <sup>3</sup> odnos čvrsto/tečno, sa udelom H <sub>2</sub> O u eutektičkom rastvaraču od 35,4%	Bosiljkov i saradnici (2017)
<i>Ruta graveolens</i> L.	Rutin	ChCl:Fruktoza (1:1) ChCl:Limunska kiselina (2:1) ChCl:OK (1:1) ChCl:Malonska kiselina (1:1) ChCl:G (1:1)	Ekstrakcija u vodenom kupatilu uz kontinualno mešanje, 25 °C, 60–360 min, 50:1 mg/cm <sup>3</sup> odnos čvrsto/tečno	Molnar i saradnici (2018)
Lišće morske heljde	Kvercetin Kempferol Izorhamnetin Kvercetin-3-O-glukozid	ChCl:Jabučna kiselina (1:1) ChCl:Limunska kiselina (1:1) ChCl:EG (1:1) ChCl:LK (1:1) ChCl:1,3-bidandiol (1:1)	Mikrotalasno zračenje (600 W, 2450 MHz), 64 °C , min, 1:20 g/cm <sup>3</sup> odnos čvrsto tečno, sa udelom H <sub>2</sub> O u eutektičkom rastvaraču od 20 vol. %	Cui i saradnici (2018)
<i>Pollen Typhae</i>	Kvercetin Kempferol Izorhamnetin Naringenin	ChCl:1,4-butandiol (1:4) ChCl:Glukoza (1:4) ChCl:G (1:4) ChCl:1,4-butandiol:G (1:2:2) ChCl:Mlečna kiselina (1:4) ChCl:EG (1:4) ChCl:1,2-propandiol (1:4)	Ekstrakcija ultrazvukom, 35 min, 50:1 mg/cm <sup>3</sup> odnos čvrsto/tečno	Meng i saradnici (2018)

**Tabela 2** Nastavak

Biljka/sirovina	Ekstrahovano fenolno jedinjenje	Eutektički rastvarač (mol/mol)	Parametri ekstrakcije	Literatura
Lišće <i>Cyclocarya paliurus (Batal.) Iljinskaja</i>	Kempferol-7-O- $\alpha$ -L-ramnozid Kvercetin Kempferol Kvercetin-3-O- $\beta$ -D-glukuronid Kempferol-3-O- $\beta$ -D-glukuronid Kvercetin-3-O-ramnozid	ChCl:Glukoza (2:1) ChCl:Limunska kiselina (1:1) ChCl:G (1:1) ChCl:U (1:1) ChCl:Limunska kiselina:G (1:1:1) ChCl:1,4-butandiol (1:5) ChCl:MK (1:1) ChCl:Malonska kiselina (1:1)	Ultrazvučni talasi (200 W), 50 °C, 20 min, 20:1 mg/cm <sup>3</sup> odnos čvrsto/tečno, sa udelom H <sub>2</sub> O u eutektičkom rastvaraču od 30%	Shang i saradnici (2018)
Cvetovi <i>Camellia oleifera</i> Lišće <i>M. oleifera</i>	Kempferol-3-O-ramnozid Kvercetin Kempferol Kempferol heksoza Kvercetin heksoza Izorhamnetin heksoza Vicenin-2	ChCl:EG (1:2) ChCl:G (1:2) ChCl:Limunska kiselina (1:2) ChCl:Limunska kiselina (1:1)	Ekstrakcija ultrazvukom , 50 °C, 30 min, 50:1 mg/cm <sup>3</sup> odnos tečno/čvrsto, sa udelom H <sub>2</sub> O u eutektičkom rastvaraču od 25% Ekstrakcija ultrazvukom, 50 °C, 60 min, 1:10 g/cm <sup>3</sup> odnos čvrsto/tečno	Ma i saradnici (2018) Hamany Djande i saradnici (2018)
<i>Lippia citriodora</i>	Luteolin-7-diglukuronid Apigenin-7-O-diglukuronid Hrizoeriol-7-diglukuronid Acacetin-7-diglukuronid Dimetil-kvercetin	ChCl:Tartarinska kiselina (2:1) ChCl:1,3-butandiol (1:6) ChCl:Ksilitol (2:1) ChCl:EG (1:2) ChCl:MK (1:2)	Ekstrakcija mikrotalasima (700 W, 18 bar), 65 °C, 20 min, 200:2 mg/cm <sup>3</sup> odnos čvrsto/tečno, sa udelom H <sub>2</sub> O u eutektičkom rastvaraču od 25%	Ivanović i saradnici (2018)
Plodovi <i>Lycium ruthenicum</i> Murr.	Antocijanin	ChCl:1,2-propandiol (1:1, 1:2) ChCl:1,4-butandiol (1:1, 1:2) ChCl:MK (1:1, 1:2) ChCl:Limunska kiselina (1:1, 1:2)	Ekstrakcija ultrazvukom (300 W, 25 kHz), 52 °C, 45 min, 1:20 odnos čvrsto/tečno, sa udelom H <sub>2</sub> O u eutektičkom rastvaraču od 10%	Sang i saradnici (2018)
Lišće Ginkgo biloba	Proantocijanidin	ChCl:Malonska kiselina (1:1) ChCl:MK (1:1) ChCl:Limunska kiselina (1:1) ChCl:Levulonska kiselina (1:1)	65 °C, 53 min, 1:10,6 g/cm <sup>3</sup> odnos čvrsto/tečno, sa udelom H <sub>2</sub> O u eutektički rastvarač od 55%	Cao i saradnici (2018)
Lišće <i>Morus alba</i> L.	Epikatehin Hiperin	ChCl:U (1:2) Betain:EG (1:2) Betaine:G (1:2) Betaine:Limunska kiselina (2:1) Betaine:Jabučna kiselina (1:1) Betaine:Levulonska kiselina (1:2) Betaine:MK (1:1)	Ekstrakcija ultrazvukom (600 W, 25 kHz), 40 °C, 30 min, 0,1:2 g/cm <sup>3</sup> odnos čvrsto/tečno, sa udelom H <sub>2</sub> O u eutektičkom rastvaraču od 33,3%	Zhou i saradnici (2018)

**Tabela 2** Nastavak

Biljka/sirovina	Ekstrahovano fenolno jedinjenje	Eutektički rastvarač (mol/mol)	Parametri ekstrakcije	Literatura
Kora masline	Vanilin Hidroksitirozol Luteolin	ChCl:Limunska kiselina (1:2) ChCl:MK (1:2) ChCl:Maltoza (1:2) ChCl:G (1:2)	40 °C ili 60 °C, 30 min, 2:25 g/cm <sup>3</sup> odnos čvrsto/tečno, sa udelom H <sub>2</sub> O u eutektičkom rastvaraču od 20%	Chanioti i Tzia (2018)
Lišće mente	(+)-katehin Troloks	ChCl:G (1:1) ChCl:Ksilitol (5:2) ChCl:D-(+)-glukoza (5:2)	Ekstrakcija u vodenom kupatilu bez ili sa kontinualnim mešanjem, ekstrakcija ultrazvukom (500 W), ambijentalna temperatura ili 60 °C, 45 min, 100:1 mg/cm <sup>3</sup> odnos čvrsto/tečno	Jeong i saradnici (2018)
<i>Juglans regia</i> L.	Kvercetin-3-O-glukozid Kvercetin-O-pentozid  Neohlorogenska kiselina	ChCl:SK (1:2) ChCl:Propionska kiselina (1:2) ChCl:Buterna kiselina (1:2) ChCl:Glikolna kiselina (1:2) ChCl:SK (1:2) ChCl:Propionska kiselina (1:2) ChCl:Buterna kiselina (1:2) ChCl:Glikolna kiselina (1:2) ChCl:MK (1:2)	Ekstrakcija u vodenom kupatilu uz konstantno mešanje, 50 °C, 60 min, 0,15:5 g/cm <sup>3</sup> odnos čvrsto/tečno, sa udelom H <sub>2</sub> O u eutektičkom rastvaraču od 20%	Vieira i saradnici (2018)
<i>Lippia citriodora</i>	Fenil-propanoid	ChCl:MK (1:2) ChCl:Vinska kiselina (2:1) ChCl:1,3-butandiol (1:6) ChCl:Ksilitol (2:1)	Ekstrakcija mikrotalasima (700 W, 18 bar), 65 °C, 20 min, 200:2 mg/cm <sup>3</sup> odnos čvrsto/tečno, sa udelom H <sub>2</sub> O u eutektičkom rastvaraču od 25%	Ivanović i saradnici (2018)
Lišće <i>Morus alba</i> L.	Hlorogenska kiselina Gentisinska kiselina Katehinska kiselina Vanilinska kiselina Siringinska kiselina Benzoeva kiselina	ChCl:U (1:2) ChCl:EG (1:2) ChCl:G (1:2) ChCl:Limunska kiselina (1:1) ChCl:Levulonska kiselina (1:1) ChCl:MK (1:1)	Ekstrakcija ultrazvukom (600 W, 25 kHz), 40 °C, 30 min, 0,1:2 g/cm <sup>3</sup> odnos čvrsto/tečno, sa udelom H <sub>2</sub> O u eutektičkom rastvaraču od 33,3%	Zhou i saradnici (2018)
Lišće mente	Galna kiselina	ChCl:G (1:2) ChCl:D-(+)-glikoza (1:2)	Ekstrakcija u vodenom kupatilu bez ili sa kontinualnim mešanjem, ekstrakcija ultrazvukom (500 W), ambijentalna temperatura ili 60 °C, 45 min, 100:1 mg/cm <sup>3</sup> odnos čvrsto/tečno	Jeong i saradnici (2018)

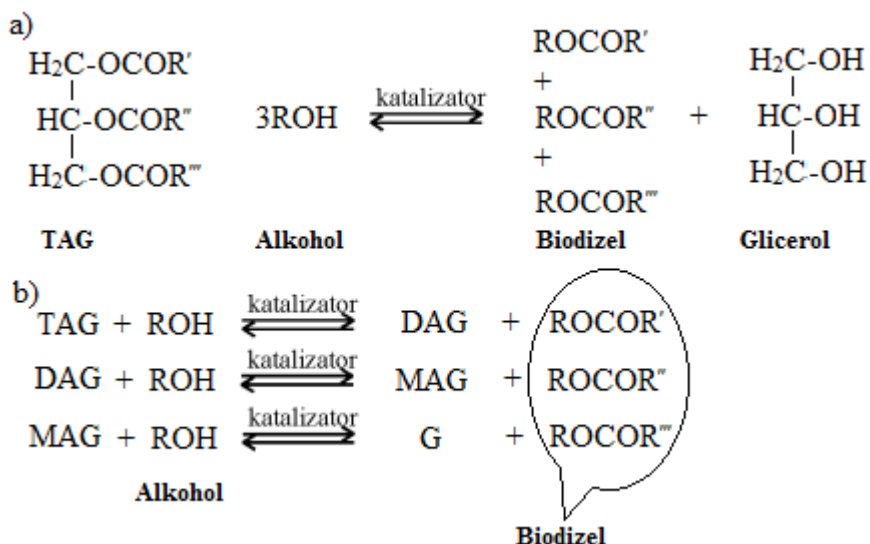
\*ChCl – holin-hlorid; EG – etilen-glikol; MK – mlečna kiselina; G – glicerol; OK – oksalna kiselina; U – urea; SK – sirćetna kiselina.



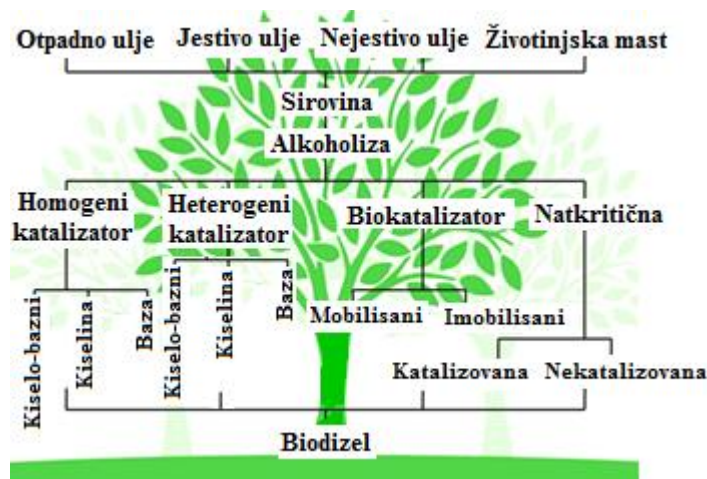
## 2.5 Biodizel

Pre sto godina biljno ulje se koristilo direktno kao gorivo, ali je rezultat bio brojni problemi, poput niske isparljivosti ulja, visoke tačke paljenja, taloženje ugljenika, začepljenje injektora usled velikog viskoziteta ulja i drugi (Karmakar i sar. 2010). U cilju modifikacije karakteristika ulja kao goriva nastao je biodizel. Biodizel predstavlja smešu alkil-estara masnih kiselina (AEMK) dobijenih iz lipidnih sirovina, poput biljnih ulja i životinjskih masti, standardizovanog kvaliteta (Marchetti 2010). Biodizel ne sadrži naftne derivate, ali je kompatibilan sa naftnim dizelom i može se namešavati s njim u cilju smanjenja potrošnje fosilnog goriva (Avhad i Marchetti 2015; Marchetti 2012; Athar i Zaidi 2020).

Biodizel nastaje u reakcijama alkoholize, poznate kao transesterifikacija triacilglicerola, i esterifikaciji slobodnih masnih kiselina, koja predstavlja reakciju između alifatičnog alkohola i triacilglicerola ili slobodnih masnih kiselina, sa ili bez katalizatora, pri kojoj se kao sporedni proizvod izdvaja glicerol. Transesterifikacija se odvija u uzastopnim reakcijama koje obuhvataju najpre konverziju triacilglicerola u diacilglicerole, zatim u monoacilglicerole i na kraju u AEMK i glicerol (Marchetti 2013) (**slika 11**). Glicerol, kao nusproizvod u reakciji alkoholize, potpuno se odvaja iz biodizela i može imati različitu industrijsku i hemijsku namenu. Alkoholiza je reverzibilna reakcija, pa je potreban višak alkohola kako bi se reakciona ravnoteža pomerala u smeru stvaranja proizvoda. Vrste alkohola koji bi se mogli koristiti u reakciji alkoholize obuhvataju kratkolančane, dugolančane i ciklične alkohole, mada se najčešće primenjuju metanol i etanol zbog polarnosti, reaktivnosti, dostupnosti i ekonomičnosti. Ne retka je upotreba ultrazvuka, mikrotalasa i natkritičnog zagrevanja u cilju poboljšanja mešljivosti između uljane i alkoholne faze. Na brzinu reakcije alkoholize utiče niz parametara, poput vrste alkohola, molski odnos alkohol:ulje, priroda katalizatora, količina katalizatora, reakciona temperatura, vreme reakcije, intenzitet mešanja, prisustvo kosolventa i ponovna upotreba katalizatora. Pored brzine alkoholize, navedeni parametri diktiraju i cenu proizvodnje biodizela. Šematski prikaz reakcije alkoholize prikazan je na **slici 12** (Avhad i Marchetti 2015; Athar i Zaidi 2020).



**Slika 11** Alkoholiza triacilglicerola: a) ukupna reakcija i b) tri uzastopne reverzibilne reakcije (G – glicerol; R', R'', R''' – alkil grupe masnih kiselina; R – metil ili etil grupa; TAG – triacilglicerol; DAG – diacilglicerol; MAG – monoacilglicerol)



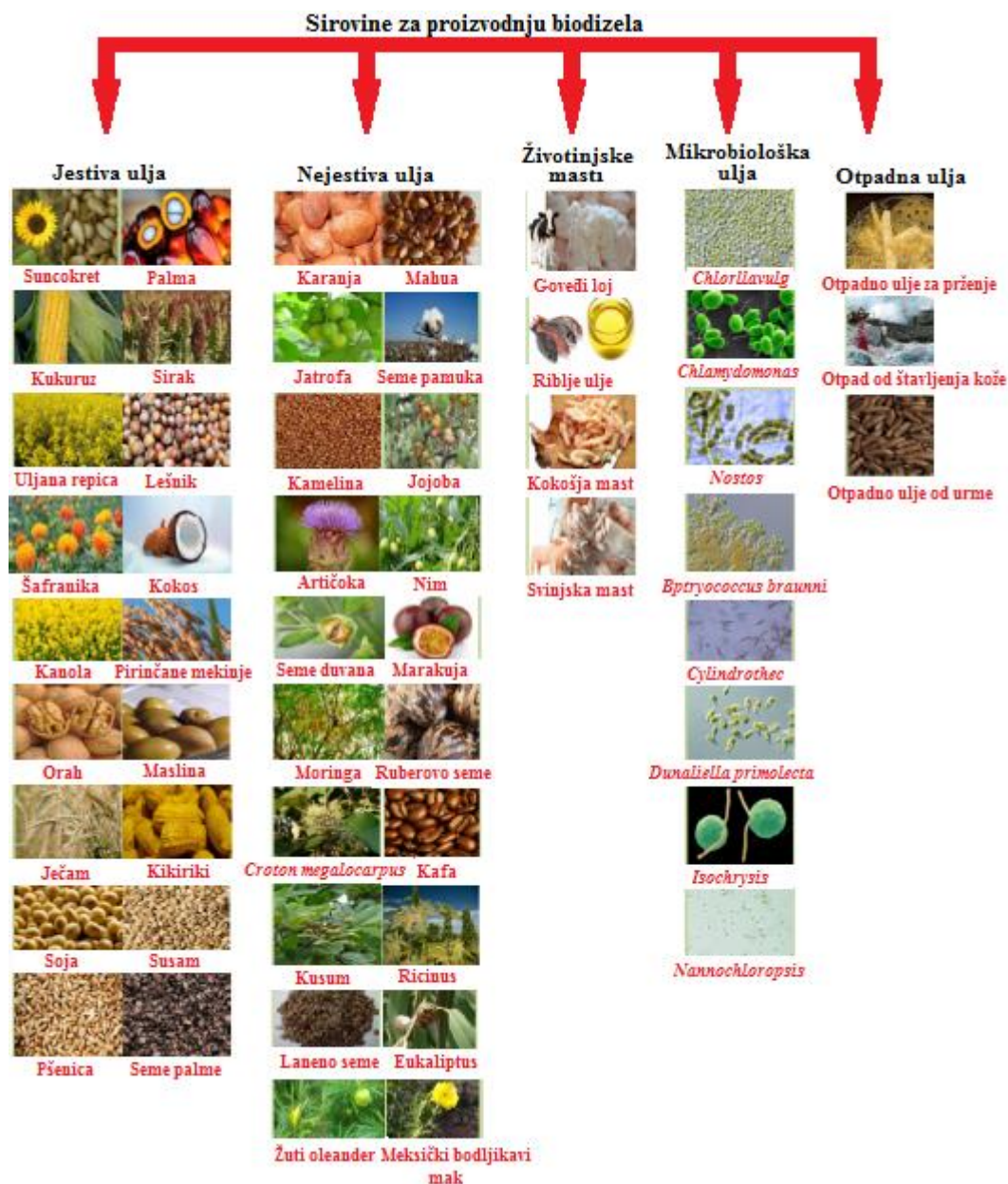
**Slika 12** Šematski prikaz reakcije alkoholize (Avhad i Marchetti 2015)

Glavne komponente biljnih ulja i životinjskih masti su triacilgliceroli koji predstavljaju estere masnih kiselina i glicerola. Triacilgliceroli se karakterišu različitim masnokiselinskim sastavom, koji utiče kako na fizička tako i na hemijska svojstva biljnih ulja i životinjskih masti, a samim tim i na kvalitet biodizela. Masne kiseline mogu biti zasićene (jednostruka veza) i nezasićene (jedna ili više dvostrukih veza) i sadrže od 8 do 24 ugljenikovih atoma u nizu. Najčešće prisutne masne kiseline u lipidnim sirovinama su: palmitinska (16:0), stearinska (18:0), oleinska (18:1), linolna (18:2) i linoleinska (18:3). U nekim masnim uljima se mogu naći i miristinska (14:0), palmitoleinska (16:1), arahidonska

(20:0) i eručna kiselina (22:1). Pored masnih kiselina, masna ulja mogu sadržati i druge komponente, poput fosfolipida, karotena, tokoferola, sumpornih jedinjenja i vode. Kinematski viskozitet masnih ulja je 10–17 puta veći od kinematskog viskoziteta naftnog dizela. Transesterifikacijom masnih ulja u biodizel dobija se gorivo znatno manjeg kinematskog viskoziteta sa drugačijim hemijskim svojstvima u odnosu na polaznu sirovinu. Biodizel dobijen od ulja u kome dominiraju dugolančane zasićene masne kiseline imaće veći cetanski broj od biodizela dobijenog od ulja sa većim sadržajem kratkolančanih i nezasićenih masnih kiselina (van Gerpen 1996).

### **2.5.1 Sirovine za proizvodnju biodizela**

Efikasna zamena naftnog dizela biodizelom je izvodljiva samo ako ispunjava tri osnovna kriterijuma: dostupnost, ekološka prihvatljivost i ekonomičnost. Veliki udeo (60–80%) u ukupnim troškovima proizvodnje biodizela ima trošak vezan za kultivisanje uljarica i izoloavanje masnih ulja. Širom sveta postoji preko 350 uljanih semenki koje su potencijalna sirovina za proizvodnju biodizela. U proizvodnji biodizela prednost imaju ulja sa visokim sadržajem mononezasićenih masnih kiselina, poput oleinske. Velikim sadržajem oleinske kiseline karakteriše se ulje uljane repice iz koga se dobija biodizel velike oksidativne stabilnosti i toplotne moći. Ulja koja sadrže veliki procenat polinezasićenih masnih kiselina, poput sojinog i suncokretovog, kao i zasićenih masnih kiselina ili slobodnih masnih kiselina, poput palminog, manje su pogodne sirovine za proizvodnju biodizela. Sirovine za proizvodnju biodizela mogu se podeliti na različite kategorije, poput jestiva ulja, nejestiva ulja, otpadna ulja, životinjske masti i ulja algi (Avhad i Marchetti 2015). Najčešće primenjivana biljna ulja, životinjske masti i drugi izvori ulja prikazani su na **sluci 13**.



**Slika 13** Sirovine koje se koriste za proizvodnju biodizela (Athar i Zaidi 2020)

### 2.5.1.1 Jestiva ulja u proizvodnji biodizela

Potreba za jestivim uljima u stalnom je porastu, kako za potrebe prehrambene industrije tako i za proizvodnju biodizela. Primena jestivih ulja u proizvodnji biodizela najviše dominira u Sjedinjenim Američkim Državama, Brazilu, Argentini, Evropskim državama, Maleziji i Indoneziji. Najčešća je primena ulja uljane repice (Kurayama i sar. 2013), sojinog (Eryilmaz i sar. 2016; Xie i Zhao 2014), suncokretovog (Eryilmaz i sar. 2016; Martínez i sar. 2014) i palminog (Choedkiatsakul i sar. 2014) ulja. Do 2015. godine, za 95% proizvedenog biodizela, kao sirovina je korišćeno ulje uljane repice (84%), suncokretovo (13%) i palmino (3%) ulje. Jestiva ulja su dostupna u velikim količinama, a tehnologija njihove proizvodnje je dovoljno razvijena da im daje prednost u proizvodnji biodizela. S

druge strane, stalni porast primene jestivih ulja u proizvodnji biodizela doveo je do porasta cene namirnica, uništavanjem šuma i prilagođavanjem sve većih površina obradivog zemljišta za kultivisanje uljarica. Porast cene jestivih ulja uvećava i troškove proizvodnje biodizela. Stoga se javila potreba za nalaženjem jeftinijih uljanih sirovina od manje važnosti za ljudsku ishranu (Avhad i Marchetti 2015; Athar i Zaidi 2020).

### ***2.5.1.2 Nejestiva ulja u proizvodnji biodizela***

Poslednjih godina naučna istraživanja su usmerena ka primeni nejestivih ulja u proizvodnji biodizela. Njihova prednost ogleda se u visokom sadržaju ulja koje nema hranljivu vrednost, lakoj dostupnosti i mogućnosti kultivisanja nejestivih uljarica na nepoljoprivrednim površinama. Nejestive uljarice ne zahtevaju posebne uslove kultivisanja, dok mnoge od njih rastu kao samonikle, te njihovo kultivisanje zahteva manje pažnje i manje troškova. Uspevaju u različitim klimatskim uslovima i otporne su na štetočine i bolesti. Neke od dobro poznatih i najčešće istraživanih nejestivih ulja u proizvodnji biodizela su ulja jatrofe (Habaki i sar. 2019; Sudsakorn i sar. 2017), jojobe (Al Awad i sar. 2014), karanje (Suryawanshi i Mohanty 2018), lana (Kumar i sar. 2013), pamuka (Athalye i sar. 2013; Eryilmaz i sar. 2016) i druga. Najveći nedostatak nejestivih ulja je njihov masnokiselinski sastav u kome često dominiraju slobodne masne kiseline. Ulje sa visokim sadržajem slobodnih masnih kiselina zahteva prethodni tretman, što dodatno poskupljuje proces proizvodnje biodizela (Avhad i Marchetti 2015; Athar i Zaidi 2020).

### ***2.5.1.3 Životinjske masti i otpadna ulja u proizvodnji biodizela***

Životinjske masti, poput pileće masti (André Cremonez i sar. 2015; Marulanda i sar. 2010), patkinog loja (Kwon i sar. 2014), goveđeg loja (Teixeira i sar. 2009) i druge, primenjivane su, takođe, u proizvodnji biodizela. Zbog niskog sadržaja slobodnih masnih kiselina i velikog sadržaja zasićenih masnih kiselina u ovim sirovinama, biodizel dobijen od njih ima veliki cetanski broj što na niskim temperaturama, usled povećanja gustine biodizela, dovodi do začepljenja filtera za gorivo. Zbog nedostataka prirodnih antioksidanasa, ovakav biodizel je mnogo više podložan procesima oksidacije (Avhad i Marchetti 2015; Athar i Zaidi 2020).

Otpadna ulja nastala nakon kuvanja u domaćinstvima, restoranima ili prehrambenoj industriji uglavnom se odbacuju bez dalje primene. Niska cena ovih ulja, kao i problem odlaganja u životnu sredinu, čine ih potencijalnom sirovinom za proizvodnju biodizela. Najveći nedostatak ovih ulja je veliki udeo vode i čvrstih primesa, kao i visok sadržaj slobodnih masnih kiselina, te se moraju podvrgnuti standardizovanim postupcima filtriranja i

prečišćavanja pre primene u proizvodnji biodizela. Neka od otpadnih sirovina su otpadna svinjska mast (Stojković i sar. 2016) i otpadna ulja nakon prženja (Dhawane i sar. 2018; Nata i sar. 2017; Sahar i sar. 2018). Na osnovu sadržaja slobodnih masnih kiselina, otpadna ulja se mogu podeliti u dve grupe: žuta mast (< 15%) i smeđa mast (> 15%) (Al-Hamamre i Yamin 2014).

### **2.5.2 Katalizatori u proizvodnji biodizela**

Jedan od ključnih parametara procesa proizvodnje biodizela, koji utiče na brzinu reakcije alkoholize, je prisustvo katalizatora. Generalno, svi katalizatori koji se koriste u alkoholizi, na osnovu rastvorljivosti u reakcionoj smeši mogu se podeliti na homogene i heterogene, koji se dalje, na osnovu svoje prirode, dele na kisele, bazne i kiselo-bazne, odnosno dvofunkcionalne. Poslednjih godina velika je pažnja usmerena na primenu biokatalizatora, ali i na razvoj nekatalizovanih ili katalizovanih natkritičnih alkoholiza. Odabir katalizatora najčešće je uslovljen karakteristikama masnog ulja. Proces proizvodnje biodizela može biti jednostepeni i dvostepeni. Jednostepeni proces proizvodnje biodizela podrazumeva primenu masnog ulja bez prisustva slobodnih masnih kiselina i vode u direktnoj alkoholizi uz prisustvo odabranog katalizatora. Prisustvo vode u masnom ulju dovodi do stvaranja slobodnih masnih kiselina ili pospešuje reakciju hidrolize estara. S druge strane, prisustvo slobodnih masnih kiselina u reakciji alkoholize katalizovane bazom vodi ka favorizovanju nepoželjne reakcije saponifikacije. Stvaranje sapuna od slobodnih masnih kiselina i katalizatora smanjuje prinos i otežava odvajanje i prečišćavanje biodizela (Shahbaz i sar. 2021). Ovakve sirovine zahtevaju primenu dvostepenog procesa proizvodnje biodizela. Jedna od mogućnosti smanjenja slobodnih masnih kiselina u masnim uljima je njihovo uklanjanje postupkom saponifikacije nakon koje se izvodi reakcija alkoholize baznim katalizatorom. Ovakav proces podrazumeva dodatne jedinice za odvajanje i prečišćavanje masnih ulja, kao i veću količinu katalizatora, što može biti ekonomski neisplativo. Druga, češće primenjivana mogućnost je esterifikacija slobodnih masnih kiselina kiselim katalizatorom, pri čemu se dobijaju AEMK, nakon koje se esterifikovana sirovina podvrgava procesu bazne alkoholize u cilju bržeg dobijanja dodatnih estara. Iako je kisela alkoholiza prilično spora reakcija u odnosu na baznu, ona omogućava primenu nejestivih i otpadnih ulja, životinjskih masti, masnih nusproizvoda iz industije i ostalih uljanih sirovina sa visokim sadržajem slobodnih masnih kiselina u proizvodnji biodizela (Athar i Zaidi 2020; Avhad i Marchetti 2015).

### **2.5.2.1 Homogeni katalizatori u proizvodnji biodizela**

Prva, konvencionalna metoda za proizvodnju biodizela koristi homogene katalizatore, koji se karakterišu dobrom rastvorljivošću u reakcionoj smeši. Alkoholiza u prisustvu homogenih baznih katalizatora je trenutno najčešće primenjivan proces proizvodnje biodizela. Visok prinos biodizela se postiže brzo pri umerenim uslovima reakcije. Od homogeno baznih katalizatora, primenjuju se natrijum-hidroksid i natrijum-alkoksid (Chamola i sar. 2019; Ilham i sar. 2009; Rashid i sar. 2009; Silitonga i sar. 2015) i kalijum-hidroksid i kalijum-alkoksid (Berchmans i sar. 2013; Dharma i sar. 2016; Gandhi i sar. 2011; Sharma i sar. 2010; Silitonga i sar. 2015). Karakteriše ih visoka aktivnost, laka dostupnost i niska cena. Iako su alkoksidi reaktivniji od hidroksida, oni se manje koriste u alkoholizi od hidroksida zbog njihove higroskopnosti, nestabilnosti i visoke cene. Obično se smatra da je natrijum-hidroksid bolji katalizator od kalijum-hidroksida zbog manje molske mase. Međutim, upotreba kalijum-hidroksida može biti korisna, jer se reakciona smeša na kraju alkoholize može neutralisati sa fosfornom kiselinom, čime se sintetiše kalijum-fosfat, inače poznat kao đubrivo (Athar i Zaidi 2020; Avhad i Marchetti 2015).

Kako odabir katalizatora uveliko zavisi od karakteristika masnog ulja, homogeno kiseli katalizatori se uglavnom koriste kod alkoholize ulja sa visokim sadržajem slobodnih masnih kiselina. Karakterišu se slabijom aktivnošću i dužim vremenom trajanja procesa i zahtevaju visoke temperature i velike količine alkohola. Najčešće primenjivani homogeni kiseli katalizatori su:  $H_2SO_4$  (Dhawane i sar. 2018),  $HCl$  (Rachmaniah i sar. 2004), organske sulfonske kiseline (Guan i sar. 2009) i  $AlCl_3$  (Soriano i sar. 2009). Iako korozivna, među navedenim kiselim katalizatorima najčešće se primenjuje  $H_2SO_4$  zbog niske cene i dehidratacionih svojstava (Athar i Zaidi 2020; Avhad i Marchetti 2015).

U cilju proizvodnje visokog prinosa biodizela sa što kraćim vremenom trajanja alkoholize iz sirovina lošeg kvaliteta, odnosno iz nejestivog ili otpadnog ulja sa visokim sadržajem slobodnih masnih kiselina, preporučuje se primena kiselo-baznih katalizatora u dvostepenom procesu alkoholize, gde se prvo homogenim kiselim katalizatorom esterifikuju slobodne masne kiseline a zatim homogenim baznim katalizatorom esterifikovano ulje prevede u AEMK (Jain i Sharma 2010; Wang i sar. 2011). Glavni nedostatak homogenih katalizatora je njihovo trošenje tokom alkoholize i nemogućnost ponovnog korišćenja (Athar i Zaidi 2020; Avhad i Marchetti 2015).

### **2.5.2.2 Heterogeni katalizatori u proizvodnji biodizela**

Za razliku od homogenih katalizatora, heterogeni katalizatori se ne rastvaraju u reakcionoj smeši, lakše ih je izdvojiti nakon alkoholize, i mogu se ponovo upotrebiti. Aktivnost heterogenih katalizatora potpuno je uslovljena njegovom hemijskom prirodom, aktivnim mestima, poroznošću i toplotnom stabilnošću. Često zahtevaju posebne uslove pripreme i aktivacije, što može uticati na povećanje cene čitavog procesa proizvodnje biodizela. U poređenju sa homogenim, heterogeni katalizatori obezbeđuju sporiju brzinu reakcije alkoholize, jer zbog trofaznog (tečno-tečno-čvrsto) sistema pružaju veći otpor prenosu mase. Navedeni nedostatak se uspešno može prevazići podešavanjem ostalih parametara reakcije alkoholize (Athar i Zaidi 2020).

Heterogeni katalizatori mogu biti bazni i kiseli. Od heterogenih baznih katalizatora u proizvodnji biodizela primenjivani su brojni oksidi zemnoalkalnih metala, poput MgO (Dossin i sar. 2006), CaO (Alonso i sar. 2010; Avramović i sar. 2015; Colombo i sar. 2017; Kostić i sar. 2018; Troter i sar. 2018; Vujicic i sar. 2010; Veljković i sar. 2009; Veličković i sar. 2016; Zarubica i sar. 2015), SrO (Viola i sar. 2012), BaO (Gryglewicz 2000), smeše oksida metala (Albuquerque i sar. 2008; Limmanee i sar. 2013; Wen i sar. 2010), zeoliti (Ramos i sar. 2008), hidrotalciti (Cantrell i sar. 2005; di Serio i sar. 2006), organske čvrste baze (Schuchardt i sar. 1995; Sercheli i sar. 1999), alkalni ili zemnoalkalni metali impregnirani na nosaču (materijali sa razvijenom aktivnom površinom) (Xie i sar. 2006; Xu i sar. 2011) i drugih. Od nabrojanih, najčešće je primenjivan CaO zbog male rastvorljivosti u alkoholima, tolerancije na slobodne masne kiseline, mogućnosti jednostavnog rukovanja, netoksičnosti, dostupnosti, mogućnosti ponovne upotrebe i niske cene (Troter i sar. 2018).

Heterogeni kiseli katalizatori su pogodniji od baznih za sirovine sa visokim sadržajem slobodnih masnih kiselina i vode. Od heterogenih kiselih katalizatora u proizvodnji biodizela primenjuju se odabrane soli metala (Aderemi i Hameed 2009; di Serio i sar. 2007; Santacesaria i sar. 2007), molekulska sita titanosilikata (Srinivas i sar. 2004), modifikovani ZrO<sub>2</sub> (Jitputti i sar. 2006; Kiss i sar. 2004), sulfonovani oksidi talijuma, silicijuma i kalaja (de Almeida i sar. 2008; Alba-Rubio i sar. 2010; Moreno i sar. 2011), heteropolikiseline (Cao i sar. 2008; Sivasamy i sar. 2009), sulfatni ugljenični materijali (Dehkhoda i sar. 2010; Lien i sar. 2010) i drugi. Manji broj aktivnih mesta, jačina kiseline, hidrofobnost, poroznost i manja brzina reakcije su njihova negativna svojstva. Primena homogeno kiselih katalizatora zahteva specijalne reakcione uslove kako bi se postigao zadovoljavajući prinos biodizela što zahteva izuzetno termički stabilan kiseli katalizator (Avhad i Marchetti 2015; Athar i Zaidi 2020).



### **2.5.2.3 Biokatalizatori u proizvodnji biodizela**

Primena enzima kao katalizatora počela je devedesetih godina XX veka i predstavlja novi doprinos unapređenju proizvodnje biodizela. Glavne prednosti enzimskih biokatalizatora su tolerancija na slobodne masne kiseline i prisustvo vode u sirovinama. Enzimski katalizovana alkoholiza izvodi se bez nastanka nusproizvoda, pri blagim reakcionim uslovima i daje visok prinos biodizela uz manju energetska potrošnju. Najveća prepreka komercijalizaciji biokatalizatora je njihova reciklaža, nestabilnost, dugo vreme trajanja alkoholize i visoka cena. Među biokatalizatorima, imobilizovani lipazni enzimski katalizator Novozim-435 (Azócar i sar. 2010; Gog i sar. 2012; Taher i sar. 2019) je komercijalizovan i široko primenjivan jer obezbeđuje brzu alkoholizu i dostupan je na svetskom nivou.

### **2.5.3 Eutektički rastvarači u proizvodnji biodizela**

Pored mnogobrojnih aplikacija, eutektički rastvarači se primenjuju i u proizvodnji biodizela, i to kao kosolventi (Troter i sar. 2018), katalizatori (Balaraman i Rathnasamy 2020), rastvarači u enzimski katalizovanoj alkoholizi (Merza i sar. 2018), rastvarači za prečišćavanje biodizela (Manurung i sar. 2017) ili za prethodnu obradu sirovina za dobijanje ulja (Đorđević i sar. 2020; Lu i sar. 2016; Pan i sar. 2017; Shen i sar. 2020). Literaturni pregled primene eutektičkih rastvarača u proizvodnji biodizela prikazan je u **tabeli 3**. Dodavanjem izvesne količine eutektičkog rastvarača u reakcioni sistem alkoholize može se uspešno povećati prinos AEMK, smanjiti mogućnost pojave saponifikacije i olakšati proces odvajanja i prečišćavanja biodizela (Manurung i Siregar 2020). Primena eutektičkih rastvarača u enzimski katalizovanoj alkoholizi sprečava inaktivaciju enzimskih katalizatora tokom proizvodnje biodizela (Gu i sar. 2015). Kada se radi o procesu prečišćavanja biodizela, eutektički rastvarači su primenjivani kao rastvarači za uklanjanje glicerola (Petračić i sar. 2019; Šalić i sar. 2020; Sander i sar. 2018), zaostalog katalizatora iz biodizela (Hui Min i sar. 2015; Shahbaz i sar. 2011b), glicerola (Niawanti i Zullaikah, 2017; Petračić i sar. 2019), viška alkohola (Bewley i sar. 2015), vode (Shahbaz i sar. 2011b), vitamina E (Manurung i Alexander 2018) i  $\gamma$ -orizanola (Niawanti i Zullaikah 2017) iz biodizela. Pored pozitivnog uticaja na samu reakciju alkoholize, prednost primene eutektičkih rastvarača u proizvodnji biodizela ogleda se i u njihovom jednostavnom odvajanju iz reakcione smeše i mogućnosti reciklaže. Eutektički rastvarač u reakcionoj smeši se spontano odvaja u fazi sa glicerolom i viškom alkohola, što se može dodatno ubrzati centrifugiranjem (Gu i sar. 2015). Višak alkohola se iz eutektičkog rastvarača može ukloniti uparavanjem (Hayyan i sar. 2014), dok se glicerol uspešno izdvaja dodavanjem antisolventa poput *n*-butanola (Hayyan i sar. 2010). S

obzirom da nije uočeno smanjenje katalitičke aktivnosti, reciklirani eutektički rastvarač se više puta može uspješno primjenjivati u proizvodnji biodizela (Hayyan i sar. 2014; Pan i sar. 2016; Troter i sar. 2018; Shen i sar. 2020).

**Tabela 3** Primena eutektičkih rastvarača u proizvodnji biodizela \*

Sirovina	Eutektički rastvarač (molski odnos)/ uloga / količina	Alkohol	Molski odnos alkohol:ulje, mol/mol	Katalizator / količina	Tip reaktora (brzina mešanja, $\text{min}^{-1}$ ) / temperatura, °C / vreme, h	Prinos (P) / stepen konverzije (X), %	Literatura
Ulje uljane repice	ChCl:G (1:2) / kosolvent / 9,27 mas.% u odnosu na masu ulja	Metanol	6,95:1	NaOH / 1,34 mas.% u odnosu na masu ulja	Balon sa okruglim dnom (300) / 65 / 2	98 (P)	Gu i saradnici (2015)
Palmitinska kiselina	Tetrabutilamonijum-hlorid:SK (1:2) / rastvarač-katalizator / odnos metanol+palmitinska kiselina:eutektički rastvarač 1:0,05 (vol./vol.)	Metanol	10:1	Tetrabutilamonijum-hlorid:SK (1:2) / odnos metanol+palmitinska kiselina:eutektički rastvarač 1:0,5 (vol./vol.)	Balon / 60 / 1	94,3 (P)	Lee i saradnici (2016a)
Palmitinska kiselina	ChCl:EG (1:2) / katalizator / 20 vol.% u odnosu na metanol	Metanol	10:1 $\text{cm}^{-3}/\text{mg}$	ChCl:EG (1:2) / katalizator / 20 vol.% u odnosu na metanol	Balon / 30 / 1	92,5 (P)	Lee i saradnici (2016b)
	ChCl:U (1:1) / katalizator / odnos metanol+palmitinska kiselina:eutektički rastvarač 1:0,05 ( $\text{cm}^{-3}/\text{cm}^{-3}$ )		1 $\text{cm}^{-3}/\text{mg}$	ChCl:U (1:1) / odnos metanol+palmitinska kiselina:eutektički rastvarač 1:0,05 ( $\text{cm}^{-3}/\text{cm}^{-3}$ )	Balon / 60 / 1	42,6 (P)	
	ChCl:G (1:1) / katalizator / odnos metanol+palmitinska kiselina:eutektički rastvarač 1:0,05 ( $\text{cm}^{-3}/\text{cm}^{-3}$ )			ChCl:G (1:1) / katalizator / odnos metanol+palmitinska kiselina:eutektički rastvarač 1:0,05 ( $\text{cm}^{-3}/\text{cm}^{-3}$ )		36,6 (P)	
Oleinska kiselina	ChCl:G (1:3) / katalizator / 20 mas.% katalizatora (ChCl+Ambrelyst BD20 (8:2 mas.%))	Metanol	12:1	Ambrelyst BD20 / 2:8 mas.% u odnosu na masu eutektičkog rastvarača	Balon (200) / 85 / 1,67	~98 (X)	Pan i saradnici (2016)
	ChCl:G (1:3) / katalizator / 20 mas.% katalizatora (ChCl+Ambrelyst A-15 (2:8 mas.%))			Ambrelyst A-15 / 8:2 mas.% u odnosu na masu eutektičkog rastvarača		~97 (X)	

**Tabela 3** Nastavak

Sirovina	Eutektički rastvarač (molski odnos)/ uloga / količina	Alkohol	Molski odnos alkohol:ulje, mol/mol	Katalizator / količina	Tip reaktora (brzina mešanja, min <sup>-1</sup> ) / temperatura, °C / vreme, h	Prinos (P) / stepen konverzije (X), %	Literatura
Ulje semena <i>Xanthoceras sorbifolia</i> Bunge	ChCl:G (1:2) / kosolvent / 3 cm <sup>-3</sup> /mmol ulja	Metanol	6:1	Novozym <sup>®</sup> 435 / 8% u odnosu na masu ulja	Digitalni mikrotalasni reaktor sa troglim balonom, 400W / 50 / 2	95 (X)	Zhang i saradnici (2016)
Ulje semena <i>Pongamia pinnata</i>	ChCl: <i>p</i> -toluensulfonska kiselina (1:4) / kosolvent / 5 mas.% u odnosu na masu ulja	Metanol	6:1	Silika gel	Reaktor od nerđajućeg čelika (100) / 80 / 4	98,3 (X)	Alhassan i Kumar (2016)
	ChCl: <i>p</i> -toluensulfonska kiselina (1:4) / kosolvent / 5 mas.% u odnosu na masu ulja			/	Reaktor od nerđajućeg čelika (100) / 70 / 2	97,53 (X)	
Oleinska kiselina	Limunska kiselina :Glukoza (1:1) / kosolvent / 20 mas.% u odnosu na masu ulja	Etanol	12:1	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> / 1% u odnosu na masu ulja	Dvogrlni balon (500) / 70 / 6	< 80,0 (X)	Troter i saradnici (2016b)
	Limunska kiselina :Fruktoza (1:1) / kosolvent / 20 mas.% u odnosu na masu ulja					< 80,0 (X)	
Transesterifikovano ulje uljane repice	ChCl:U (1:2) / kosolvent / 1 mas.% u odnosu na masu ulja	Etanol	2:1	<i>Pseudozyma antarctica</i> lipaza B / 0,25 mas.%	Balon (250) / 45 / 1,5	87,8 (P)	Kleiner i saradnici (2016)
	ChCl:G (1:2) / kosolvent / 1 mas.% u odnosu na masu ulja					95,2 (P)	

**Tabela 3** Nastavak

Sirovina	Eutektički rastvarač (molski odnos)/ uloga / količina	Alkohol	Molski odnos alkohol:ulje, mol/mol	Katalizator / količina	Tip reaktora (brzina mešanja, min <sup>-1</sup> ) / temperatura, °C / vreme, h	Prinos (P) / stepen konverzije (X), %	Literatura
Ulje semena <i>Pongamia pinnata</i> , prethodno esterifikovano metanolom sa sumpornom kiselinom kao katalizatorom	ChCl:OK (1:2) / kosolvent / 10 mas.% u odnosu na masu ulja	Metanol	6:1	NaOH / 1 mas.% u odnosu na masu ulja	Trogrli balon sa okruglim dnom (1000) / 60 / 2,5	94,6 (P)	Kadapure i saradnici (2017)
	ChCl:SK (1:2) / kosolvent / 10 mas.% u odnosu na masu ulja					90,2 (P)	
	ChCl:U (1:2) / kosolvent / 10 mas.% u odnosu na masu ulja					87,4 (P)	
Palmino ulje	ChCl:EG (1:2) / kosolvent / 4 mas.% u odnosu na masu ulja	Etanol	9:1	KOH / 0,75 mas.% u odnosu na masu ulja	Balon (600) / 70 / 1	81,72 (P)	Taslim i saradnici (2017)
Palmino ulje	ChCl:G (1:2) / kosolvent / 2 mas.% u odnosu na masu ulja	Etanol	9:1	KOH / 1,2 mas.% u odnosu na masu ulja	Balon (400) / 70 / 1	83,67 (P)	Manurung i saradnici (2016)
Otpadno ulje od kuvanja	ChCl:G (1:2) / kosolvent / 8 mas.% u odnosu na masu ulja	Metanol	6:1	Novozym <sup>®</sup> 435 / 8 mas.% u odnosu na masu ulja	Vijala (150) / 45 / 6	34 (P)	Merza i saradnici (2018)
	ChCl:G (1:2) sa 4 mas. % vode / kosolvent / 8 mas.% u odnosu na masu ulja	Metanol	6:1	Novozym <sup>®</sup> 435 / 8 mas.% u odnosu na masu ulja	Vijala (150) / 45 / 6	46 (P)	
Degumirano sojino ulje	<i>p</i> -toluensulfonska kiselina:ChCl (1:3) / katalizator i rastvarač / 8 mas.% u odnosu na masu ulja	Metanol	8:1	/	Cevasti reaktor zatvorenog tipa (900) / 110 / 2	98,66 (P)	Liu i Wang (2018)

**Tabela 3** Nastavak

	Eutektički rastvarač (molski odnos)/ uloga / količina	Alkohol	Molski odnos alkohol:ulje, mol/mol	Katalizator / količina	Tip reaktora (brzina mešanja, min <sup>-1</sup> ) / temperatura, °C / vreme, h	Prinos (P) / stepen konverzije (X), %	Literatura
Suncokretovo ulje kome je istekao rok	ChCl:U (1:2) / kosolvent/ 20 mas.% u odnosu na masu ulja	Etanol	12:1	CaO žareni / 16,5 mas.% u odnosu na masu ulja	Dvogrli balon sa okruglim dnom (600) / 70 / 2	98,1 (P)	Troter i saradnici (2018)
				CaO nežareni / 16,5 mas.% u odnosu na masu ulja		93,8 (P)	
	ChCl:EG (1:2) / kosolvent / 20 mas.% u odnosu na masu ulja			CaO žareni / 16,5 mas.% u odnosu na masu ulja		96,8 (P)	
Suncokretovo ulje kome je istekao rok	ChCl:PEG (1:2) / kosolvent / 20 mas.% u odnosu na masu ulja	Etanol	12:1	CaO nežareni / 16,5 mas.% u odnosu na masu ulja	Dvogrli balon sa okruglim dnom (600) / 70 / 2	96 (P)	Troter i saradnici (2018)
				CaO žareni / 16,5 mas.% u odnosu na masu ulja		94,7 (P)	
	ChCl:G (1:2) / kosolvent / 20 mas.% u odnosu na masu ulja			CaO nežareni / 16,5 mas.% u odnosu na masu ulja		95,4 (P)	
Degumirano palmino ulje	ChCl:G (1:2) / kosolvent / 0,5 mas.% u odnosu na masu ulja	Metanol	-	Novozym <sup>®</sup> 435	(300)	98,98 (P)	Manurung i saradnici (2020)
	ChCl:1,2-propandiol (1:2) / kosolvent / 0,25 mas.% u odnosu na masu ulja	Metanol	-	Novozym <sup>®</sup> 435	(300)	85,21 (P)	

**Tabela 3** Nastavak

Sirovina	Eutektički rastvarač (molski odnos)/ uloga / količina	Alkohol	Molski odnos alkohol:ulje, mol/mol	Katalizator / količina	Tip reaktora (brzina mešanja, min <sup>-1</sup> ) / temperatura, °C / vreme, h	Prinos (P) / stepen konverzije (X), %	Literatura
Degumirano palmino ulje	ChCl:G:H <sub>2</sub> O (1:2:1) / kosolvent / 0,25 mas.% u odnosu na masu ulja	Metanol	-	Novozym® 435	Reakcioni sud (300) / - / 1	98,98 (P)	Manurung i Siregar (2020)
Karanja ulje	Benzil-trimetilamonijum-hlorid:OK (1:1) / katalizator / 8 mas.% u odnosu na masu ulja	Metanol	6:1	Benzil-trimetilamonijum-hlorid:OK (1:1) / 8 mas.% u odnosu na masu ulja	Mikrotalasni reaktor, 0,24 kW, 230 V, 50 Hz / 25 / 0,5	90 (P)	Balaraman i Rathnasamy (2020)
Otpadna pileća mast	Benzil-trimetilamonijum-hlorid:MK (1:1) / katalizator / 8 mas.% u odnosu na masu ulja	Metanol	6:1	Benzil-trimetilamonijum-hlorid:MK (1:1) / 8 mas.% u odnosu na masu ulja		97,5 (P)	
Seme <i>Xanthoceras sorbifolium</i>	Tetrautilamonijum-bromid: <i>p</i> -toluensulfonska kiselina (1:2) / ekstraktant-katalizator / 14 mas.% u odnosu na masu semena	Metanol	27:1 cm <sup>-3</sup> /g	Tetrautilamonijum-bromid: <i>p</i> -toluensulfonska kiselina (1:2) / 14 mas.% u odnosu na masu semena	Mikrotalasni reaktor, 500 W (6000–14000) / 72 / 40 min	96,78 (P)	Shen i saradnici (2020)
Otpadno ulje	ChCl:G (1:2) / kosolvent / 50 mas.%	Etanol	4:1 mmol/g	Novozym® 435 / 6,4 mas.%	Zatvorena bočica i ultrazvučni generator / 59 / 137 min	93,61 (X)	Hao i saradnici (2021)

\*Podaci u tabeli se odnose na optimalne reakcione uslove. ChCl – hlorid; EG – etilen-glikol; MK – mlečna kiselina; G – glicerol; OK – oksalna kiselina; U – urea; SK – sirćetna kiselina; PEG – propilen-glikol.

## 2.6 Crna slačica (*Brassica nigra* L.)

Crna slačica (*Brassica nigra* L.), poznata kao mustard repa, gorušica ili senf repa, pripada rodu *Brassica* iz porodice biljaka Brassicaceae (ranije poznata kao porodica krstaša) (Prakash i Hinata 1980). Brassicaceae sadrži preko 150 vrsta koje se na plantažama širom sveta kultiviraju kao industrijsko ili lekovito bilje. Ovu porodicu karakterišu biljke koje u svom semenskom ulju sadrže dugolančane masne kiseline i glukozinolate. Pripadnice porodice Brassicaceae bile su jedne od prvih biljaka koje je čovek počeo da koristi pre nekoliko hiljada godina. Njihovo ulje se prvobitno koristilo za osvetljavanje prostorija, kuvanje i u medicinske svrhe. Među poznatim vrstama su *Brassica carinata*, *Brassica juncea*, *Brassica napus*, *Camelina sativa*, *Brassica rapa* i *Brassica nigra*. Vrste *Brassica* mogu klijeti i rasti na niskim temperaturama i jedne su od retkih uljarica koje su prilagođene hladnijim poljoprivrednim zonama (Booth i Gunstone 2004). Sadrže preko 40% ulja u semenu, a njihovo ulje sadrži velike količine oleinske, linolne i eručne kiseline. Zbog visokog sadržaja eručne kiseline ove biljke su dobile veliki industrijski značaj te se njihova ulja mogu primenjivati kao gorivo, za proizvodnju goriva, za podmazivanje i proizvodnju biopolimera (Downey i Röbbelen 1989).

Crna slačica potiče sa Bliskog istoka i široko je rasprostranjena u Americi, Argentini, Čileu, nekim Evropskim zemljama, Nepal, Indiji i Bangladešu (Booth i Gunstone 2004). Raste kao samonikla uglavnom po vrtovima, voćnjacima, žitnim poljima i deponijama. Spada u jednogodišnje zeljaste biljke koja može da raste do 1 m sa tamnozelenim listovima i žutim cvetovima (slika 14). Počinje sa cvetanjem u martu, dok se tamno smeđe seme formira u maju i sadrži od 25–30% ulja (Aslan i Eryilmaz 2020). Može se gajiti u suvim područjima i zahteva mnogo manje pesticida i poljoprivrednih dodataka od uljane repice (Kumar i sar. 2013). Prosečna proizvodnja semena ove biljke dostigne i do 36000 t godišnje (Fadhil i Abdulahad 2014). Ono je bogato mnogim farmakološki značajnim fitohemikalijama (Anand i sar. 2009; Basha i sar. 2011; Kumar i sar. 2013) i uglavnom je primenjivano kao začim (Kumar i sar. 2013; Khaliq i sar. 2017).



Slika 14 Crna slačica (*Brassica nigra* L.)



### 2.6.1 Masnokiselinski sastav ulja crne slačice

Ulje crne slačice obiluje nezasićenim masnim kiselinama (82–87%) od kojih su 54–62% mononezasićene. Poređenje masnokiselinskog sastava ulja crne slačice i ulja semena nekih pripadnica porodice Brassicaceae kao i drugih uljarica, prikazano je u **tabeli 4**. U ulju crne slačice najzastupljenija je eručna kiselina (37–41%), zbog čega je neprikladno za čestu primenu u ljudskoj ishrani. Mnogi istraživači su zaključili da je srčana masnoća kod većine životinja posledica visoke koncentracije eručne kiseline zbog čega je ona svrstana u toksično jedinjenje. Prekomerni unos eručne kiseline može da dovede do srčanih lezija. Sadržaj eručne kiseline u ulju veći od 5% smatra se visokim sadržajem eručne kiseline, i takva ulja se ne preporučuju u svakodnevnoj ishrani (Sauer i Kramer 1983). Evropska agencija za bezbednost hrane 2016. godine je predložila niži maksimum eručne kiseline u jestivim uljima od 2% i maksimalni dnevni unos eručne kiseline od 7 mg/kg telesne mase (Vetter i sar. 2020).

**Tabela 4** Masnokiselinski sastav ulja crne slačice u poređenju sa masnokiselinskim sastavom ulja drugih Brassicaceae i biljnih ulja.

Uljarica	Masne kiseline u ulju											Literatura
	C16:0	C18:0	C18:1	C18:2	C18:3n3	C20:1	C22:0	C22:1	C22:2	C24:0	C24:1	
<i>B. nigra</i>	5,31	1,33	11,7	16,86	2,5	7,73	0,39	40,97	1,03	0,39	1,9	Basu (1973)
<i>B. nigra</i>	5,54	1,51	8,83	10,79	20,98	5,27	1,09	37,71	0,96	1,68	2,22	Fadhil i Abdulhad (2014)
<i>B. nigra</i>	3,08–4,19	1,42–1,51	12,47–14,05	15,99–18,38	17,66–20,03	–	–	34,76–35,50	–	–	–	Sharafi i saradnici (2015)
<i>B. napus</i>	4,15–5,12	2,14–2,67	57,85–64,63	15,71–18,41	4,87–8,42	–	–	0–3,30	–	–	–	
<i>B. carinata</i>	2,85–3,54	0,84–1,01	8,42–10,69	15,03–18,86	18,20–18,53	–	–	38,89–45,23	–	–	–	
<i>B. oleracea</i>	2,17–4,13	0,70–1,01	14,21–17,81	11,44–13,30	14,76–15,82	–	–	46,25–46,38	–	–	–	
<i>B. rapa</i>	2,23–3,92	1,18–1,84	13,78–26,72	11,25–17,69	14,95–17,74	–	–	24,89–48,15	–	–	–	
<i>B. juncea</i>	2,75–4,29	1,07–1,76	12,46–16,69	17,46–22,39	18,35–22,80	–	–	23,75–38,19	–	–	–	
<i>B. juncea</i>	2,6	0,9	6,8	14,2	13,0	5,3	1,5	45,7	1,8	–	2,5	Jham i saradnici (2009)
Soja	10,50	4,10	24,10	53,6	–	tragovi	tragovi	–	–	–	–	Moser i Vaughn (2010)
<i>B. campestris</i>	10,24±0,09	2,02±0,02	36,65±0,19	22,06±0,09	–	13,38±0,04	0,72±0,02	11,38±0,08	–	0,81±0,02	–	Konuskan i saradnici (2019)
Suncokret	5,94±0,84	2,53±0,05	68,88±0,94	21,58±0,22	–	0,23±0,11	0,49±0,24	–	–	0,31±0,16	–	
Kikiriki	9,37±0,11	3,73±0,04	55,33±0,18	23,69±0,03	–	1,57±0,07	3,25±0,05	–	–	1,62±0,25	–	
Maslina	15,11±0,36	3,08±0,03	68,85±0,29	8,50±0,11	0,54±0,01	0,29±0,2	–	–	–	–	–	
Konoplja	6,49	2,95	11,92	57,43	–	–	–	–	–	–	–	Kostić i saradnici (2013)
<i>Camelina sativa</i>	5,16	2,68	15,21	17,90	34,64	15,14	0,3	2,57	–	0,14	–	Ciubota-Rosie i saradnici (2013a)
Palma	42,8	4,5	40,5	10,1	–	–	–	–	–	–	–	Sanjid i saradnici (2013)
<i>Calophyllum inophyllum</i>	12,01	12,95	34,09	38,26	–	–	–	–	–	–	–	
Kukuruz	11,3	2,4	31,8	51,2	2,1	–	–	–	–	–	–	Kržan i saradnici (2010)
Ruber	9,1	5,6	24,0	46,2	14,2	–	–	–	–	–	–	Roschat i saradnici (2017)

## 2.6.2 Fizičko-hemijske svojstva ulja crne slačice

Poznavanje fizičko-hemijskih svojstava (gustina, viskozitet, tačka ključanja, indeks refrakcije, kiselinski, jodni, peroksidni i saponifikacioni broj) ulja od izuzetnog je značaja za njihovu industrijsku primenu. Poređenje fizičko-hemijskih svojstava ulja crne slačice sa literaturnim podacima o fizičko-hemijskim svojstvima ulja drugih biljnih vrsta, prikazano je u **tabeli 5**. Iako se ulje crne slačice karakteriše većom gustinom, ima manji viskozitet u odnosu na mnoga biljna ulja. Veća gustina ovog ulja ograničava njegovu primenu i zahteva modifikaciju ulja ili postrojenja u kome se primenjuje. Veliki stepen nezasićenja ulja crne slačice uslovljava i veliku tačku ključanja (170 °C) (Zahir i sar. 2017). Poznavanje indeksa refrakcije ulja je značajano u utvrđivanju autentičnosti ulja i daje informacije o masnokiselinskom sastavu, oksidacionom stanju i mogućoj nečistoći u ulju. Veći indeks refrakcije ulja crne slačice posledica je prisustva dugolančanih masnih kiselina i stepena nezasićenja (**tabela 5**) (Manral i sar. 2008; Timilsena i sar. 2017). Ulje crne slačice karakteriše se i većim kiselinskim brojem što ukazuje na prisustvo slobodnih masnih kiselina, očekivano za nejestiva ulja (Timilsena i sar. 2017). Shodno sadržaju polinezasićenih masnih kiselina, i vrednost jodnog broja ulja crne slačice je očekivano manja od nekih biljnih ulja poput soje, suncokreta i *Camalina sativa* (**tabela 5**) (Fadhil i Abdulahad 2014; Grujin i sar. 2015; Kržan i sar. 2010). Nizak sadržaj polinezasićenih masnih kiselina i velika koncentracija antioksidativnih jedinjenja u ulju crne slačice, obezbeđuje niske vrednosti peroksidnog broja i ukazuje na dobar kvalitet i stabilnost ulja (Birringer i sar. 2018; Zahir i sar. 2017).

**Tabela 5** Poređenje fizičko-hemijskih svojstava ulja crne slačice i fizičko-hemijskih svojstava drugih biljnih ulja.\*

Uljarica	$\rho$ (g/cm <sup>3</sup> )	$\eta$ (mPa·s)	$\nu$ (mm <sup>2</sup> /s)	$n_D$	KB (mg KOH/g)	JB (g I <sub>2</sub> /100 g)	PB (mmol O <sub>2</sub> /kg)	SB (mg KOH/g)	Literatura
<i>B. nigra</i> L.	0,9346±0,0005 (15 °C)	–	31,42±0,42 (40 °C)	1,4670±0,0015 (20 °C)	3,82±0,10	107±1,0	–	194,4±0,7	Fadhil i Abdulhad (2014)
<i>B. nigra</i> L.	0,9694 (35 °C)	11,727 (35 °C)	–	–	–	–	0,83	125,6	Zahir i saradnici (2017)
<i>Brassica campestris</i>	–	–	–	–	–	94,95	3,66	–	Konuskan i saradnici (2019)
<i>Brassica juncea</i> L.	0,908±0,001	–	73,02±0,01	–	0,55±0,03	112	–	–	Jham i saradnici (2009)
<i>Sinapis alba</i> L.	0,91 (15 °C)	–	46,4-46,7 (40 °C)	–	1,23-1,58	102,3	–	–	Ciubota-Rosie i saradnici (2013b)
<i>Sinapis alba</i> L.	0,9134±0,0004 (20 °C)	84,24±2,21 (20 °C)	–	–	1,95±0,03	100,58±1,62	–	180,65±2,35	Stamenković i saradnici (2018)
Nim	0,928	38,52 (40 °C)	–	1,464	14,1	–	–	–	Volli i Purkait (2014)
Mahua	0,906	43,9 (40 °C)	–	1,471	19,74	–	–	–	
Karanja	0,917	55,32 (40 °C)	–	1,476	18,33	–	–	–	
Uljana repica	0,9186 (15 °C)	–	33,07 (40 °C)	–	1,02	108	–	170,4	Anastopoulos i saradnici (2009)
Uljana repica	0,914	–	39,5 (40 °C)	–	1,14	–	–	–	Ramadhas i saradnici (2005)
Uljana repica	–	37,3 (38 °C)	–	–	–	108,05	–	197,07	Demirbas (2003)
Uljana repica	–	–	–	–	–	107,51	9,46	–	Konuskan i saradnici (2019)
Kanola	–	–	–	1,4738 (20 °C)	–	105,62±1,44	–	191,04±0,71	Jafari i saradnici (2009)
Kanola	0,922 (15 °C)	–	34,33 (40 °C)	–	0,133	113,9	–	–	Chen i saradnici (2010)
Suncokret	0,9217 (15 °C)	–	32,6 (40 °C)	–	0,33	132	–	192,1	Anastopoulos i saradnici (2009)
Suncokret	0,923	33,01 (40 °C)	–	1,472	0,987	–	–	–	Volli i Purkait (2014)
Suncokret	–	–	–	1,4758 (20 °C)	–	116,50±0,50	–	196,11±0,16	Jafari i saradnici (2009)
Suncokret	–	1,4678	–	–	–	126,44	0,1	–	Manral i saradnici (2008)
Suncokret	–	34,4 (38 °C)	–	–	–	132,32	–	191,70	Demirbas (2003)
<i>Jatropha curcas</i> L.	0,866-0,868	–	46,6-77,4 (40 °C)	1,46 (27 °C)	2,24-2,9	87,56- 111,03	–	–	Mazumdar i saradnici (2012)

**Tabela 5 Nastavak\***

Uljarica	$\rho$ (g/cm <sup>3</sup> )	$\eta$ (mPa·s)	$\nu$ (mm <sup>2</sup> /s)	$n_D$	KB (mg KOH/g)	JB (g I <sub>2</sub> /100 g)	PB (mmol O <sub>2</sub> /kg)	SB (mg KOH/g)	Literatura
Suncokret (isteko rok)	0,9071	72,7	–	–	0,64	126	7,25-11,97	191	Troter i saradnici (2018)
Suncokret	–	–	–	–	–	102,02	4,19	–	Konuskan i saradnici (2019)
Suncokret (sirov)	–	–	–	–	–	127,26	3,93	–	Grujin i saradnici (2015)
Maslina	0,9082 (15 °C)	–	29,4 (40 °C)	–	0,25	100	–	196,2	Anastopoulos i saradnici (2009)
Maslina	0,904 (sobna temperatura)	47,4 (40 °C)	–	1,464	4,23	–	–	–	Volli i Purkait (2014)
Maslina	–	–	–	1,4701 (20 °C)	–	82,67±0,65	–	190,56±0,60	Jafari i saradnici (2009)
Maslina	–	–	–	–	–	80,03	6,39	–	Konuskan i saradnici (2019)
Kukuruz	0,9223 (35 °C)	11,2 (35 °C)	–	–	–	–	0,162	153,8	Zahir i saradnici (2017)
Kukuruz	–	–	33,5 (40 °C)	–	–	102	–	–	Kržan i saradnici (2010)
Palma	0,904 (sobna temperatura)	45,1 (40 °C)	–	1,462	1,41	–	–	–	Volli i Purkait (2014)
Palma	0,915 (15 °C)	–	40,8 (40 °C)	–	0,615	48,8	–	–	Chen i saradnici (2010)
Palma	0,912	–	42,4	–	2,39	60,7	–	–	Santos i saradnici (2014)
Palma	0,901 (15 °C)	–	7,66 (40 °C)	–	0,27	–	–	–	Roschat i saradnici (2017)
Soja	0,912 (sobna temperatura)	31,61 (40 °C)	–	1,471	0,564	–	–	–	Volli i Purkait (2014)
Soja	–	–	–	1,4758 (20 °C)	–	120,58±1,5	–	196,98±0,45	Jafari i saradnici (2009)
Soja	0,919±0,001	–	52,11±0,09	–	0,03±0,03	131	–	–	Jham i saradnici (2009)
Soja	0,92	–	65 (40 °C)	–	0,2	–	–	–	Ramadhan i saradnici (2005)
Soja	–	–	29,6 (40 °C)	–	–	143	–	–	Kržan i saradnici (2010)
Soja	–	33,1 (38 °C)	–	–	–	69,82	–	220,78	Demirbas (2003)

**Tabela 5** Nastavak\*

Uljarica	$\rho$ (g/cm <sup>3</sup> )	$\eta$ (mPa·s)	$\nu$ (mm <sup>2</sup> /s)	$n_D$	KB (mg KOH/g)	JB (g I <sub>2</sub> /100 g)	PB (mmol O <sub>2</sub> /kg)	SB (mg KOH/g)	Literatura
Kikiriki	0,866-0,873 (27 °C)	60 (27 °C)	–	1,465-1,467 (27 °C)	–	88-111	–	233-238	Adeeko i Ayibola (1990)
Kastor	0,932	30,8 (40 °C)	–	1,475	2,82	–	–	–	Volli i Purkait (2014)
Konoplja	0,9208 (20 °C)	97,2 (20 °C)	–	–	8,75	153	–	189,8	Kostić i saradnici (2013)
Australijska čia	0,93±0,03	43,23±0,31	–	1,48 (40 °C)	2,54±0,02	204±4	4,33±0,03	197±4	Timilsena i saradnici (2017)
Meksička čia	0,9241±0,003	–	–	1,4761	2,053±0,03	193,45±0,54	17,5±0,07	222,66±0,29	Segura-Campos i saradnici (2014)
Susam	–	36,0 (38 °C)	–	–	–	91,76	–	210,34	Demirbas (2003)
Mak	–	42,4 (38 °C)	–	–	–	116,83	–	196,82	
Sunčica	–	31,6 (38 °C)	–	–	–	139,83	–	190,23	
Lan	–	28,0 (38 °C)	–	–	–	156,74	–	188,71	
Susam	0,916	35,56 (40 °C)	–	1,460	2,115	–	–	–	Volli i Purkait (2014)
Kastor	–	29,7 (38 °C)	–	–	–	88,72	–	202,71	Demirbas (2003)
Ruber	0,91	–	66,2 (40 °C)	–	34	–	–	–	Ramadhas i saradnici (2005)
Ruber	0,894 (15 °C)	–	7,54 (40 °C)	–	10,60	–	–	–	Roschat i saradnici (2017)
Ruber	0,88 (30 °C)	–	33 (40 °C)	–	–	132,6	–	192	Morshed i saradnici (2011)
Pamuk	0,912	–	50 (40 °C)	–	0,11	–	–	–	Ramadhas i saradnici (2005)
Pamuk	–	33,7 (38 °C)	–	–	–	113,20	–	207,71	Demirbas (2003)
<i>Calophyllum inophyllum</i>	0,91-0,96	–	39	1,463-1,495 (20 °C)	6-75	97	–	230	Arumugam i Ponnusami (2019)
<i>Ailanthus altissima</i>	0,91	36	–	–	0,64	132,11	–	–	Hoseini i saradnici (2018)
<i>Camelina sativa</i>	–	–	31,3 (40 °C)	–	–	157	–	–	Kržan i saradnici (2010)

\* $\rho$  – gustina;  $\eta$  – dinamički viskozitet;  $\nu$  – kinematski viskozitet;  $n_D$  – indeks refrakcije; KB – kiselinjski broj; JB – jodni broj; PB – peroksidni broj; SB – saponifikacioni broj.

### **2.6.3 Fenolna jedinjenja u semenu crne slačice**

Pored značajne količine ulja, seme crne slačice sadrži glukozinolate i fenolna jedinjenja (Kumar i sar. 2013; Rajamurugan i sar. 2012). Metanolom se može ekstrahovati 5,16–16,1 mg ekvivalenta galne kiseline (GAE)/g semena crne slačice (Borş i sar. 2014, 2017; Rasera i sar. 2019; Sreeramulu i sar. 2011), a etanolom 80 mg GAE/g semena (Lee i sar. 2015). U poređenju sa referentnim vrednostima za lekovite (0,23–2,85 mg GAE/g semena) i kulinarske (0,26–17,51 mg GAE/g semena) biljke, ove vrednosti svrstavaju crnu slačicu u biljke sa relativno visokim sadržajem fenolnih jedinjenja (Zheng i sar. 2001). Od fenolnih jedinjenja u ekstraktu semena crne slačice detektovana je galna kiselina, kofeinska kiselina, katehin, epikatehin, miricetin, kvercetin i rutin (Lee i sar. 2015; Rasera i sar. 2019).

### **2.6.4 Ulje crne slačice u proizvodnji biodizela**

Zbog visokog sadržaja eručne kiseline, primena ulja crne slačice u ishrani je ograničena, pa predstavlja alternativnu sirovinu za proizvodnju biodizela. Troškovi proizvodnje ulja od crne slačice su manji od troškova proizvodnje ulja od, recimo, uljane repice zato što nema ulaganja u uzgoj ove biljke. Ulje crne slačice je uspešno primenjivano kao gorivo u mešavini sa dizelom (Senthil i sar. 2015) i u proizvodnji biodizela (Aslan i Eryilmaz 2020; Fadhil i Abdulahad 2014; Senthil i sar. 2015; Shahzadi i sar. 2018). Biodizel dobijen od ovog ulja ima dosta nižu tačku zamućenja (3,5 °C) i tačku mržnjenja (-15 °C), u odnosu na biodizel dobijen od životinjskih masti ili tropskih ulja, poput palminog, pa ima prednost u hladnijim klimatskim uslovima. Istraživanja pokazuju da biodizel dobijen od ulja slačice pokazuje odlična mazivna svojstva (Sarala i sar. 2012) i ne zahteva modifikaciju dizel motora (Peterson i Phomson 2005). Takođe, prilikom sagorevanja biodizela dobijenog iz ulja crne slačice, primećena je manja emisija azotovih oksida i ugljovodonika (Sanjid i sar. 2014).

### 3. EKSPERIMENTALNI DEO

#### 3.1 Korišćeni materijali i hemikalije

Za pripremu eutektičkih rastvarača korišćene su sledeće hemikalije: trietanolamin (99%), holin-hlorid ( $\geq 98\%$ ), etilen-glikol ( $\geq 98\%$ ), 1,3-dimetilurea ( $\geq 98\%$ ) i oleinska kiselina (99%), dobijeni od Sigma Aldrich, Sent Luis, SAD; propilen-glikol (Ph Eur stepen čistoće) i glicerol (Ph Eur stepen čistoće), dobijeni od MeiLab, Beograd, Srbija; glacijalna sirćetna kiselina i urea (99,58%), dobijeni od Zorka-Pharma, Šabac, Srbija; oksalna kiselina (99%) i L-(+)-mlečna kiselina (99%), dobijene od MosLab, Beograd, Srbija. Sve hemikalije su korišćene bez dodatnog prečišćavanja. Seme crne slačice je dobijeno od Instituta za ratarstvo i povrtarstvo, Novi Sad, Srbija. Sadržaj vlage u semenu, određen sušenjem semena na 105 °C do konstantne mase, iznosi  $4,2 \pm 0,2$  mas.%. Rastvarači koji su primenjivani u eksperimentima ekstrakcije i etanolize su: *n*-heksan (99%), dobijen od LGC Promochem, Wesel, Nemačka; trihloretilen (99%), dobijen od Sigma Aldrich, Sent Luis, SAD; apsolutni etanol (99,5%), dobijen od Lachema (Neratovice, Češka Republika); etanol (96%), dobijen od Zorka-Pharma, Šabac, Srbija. CaO ( $\geq 99\%$ ) je dobijen od Sigma Aldrich, Sent Luis, SAD. U analitičkim metodama korišćeni su 2,2'-difetil-1-pikrilhidrazil (DPPH), Folin-Čikalteov reagens (2 M), etil-acetat (99,8%), siringinska kiselina, elaginska, galna kiselina, kofeinska kiselina, kaftarinska kiselina, kempferol, rutin, apigenin, taksifolin, hiperozid i viteksin, standardi smeše etil estara (palmitinske, stearinske, OLK, linolne i linolenske kiseline, po 20% od svakog estara), monoolein, diolein i triolein, dobijeni od Sigma Aldrich, Sent Luis, SAD, 2-propanol (HPLC čistoće), dobijen od JT Baker, Center Valley, Pensilvanija, SAD, metanol (HPLC čistoće), dobijen od LGC Promochem, Wesel, Nemačka, mravlja kiselina, dobijena od CarloErba, Francuska, acetonitril (LC-MS čistoće) i voda (HPLC čistoće), dobijeni od Fisher Chemical, US, anhidrovani Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (99%) i anhidrovani AlCl<sub>3</sub> (99%), dobijeni od Zorka-Pharma, Šabac, Srbija.

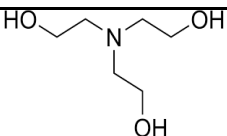
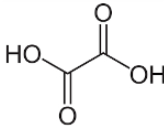
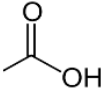
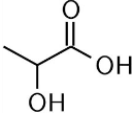
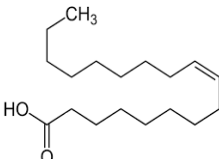
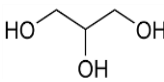
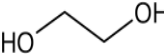
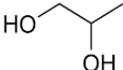
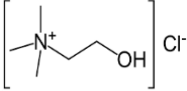
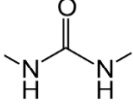
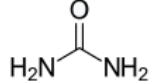
#### 3.2 Priprema eutektičkih rastvarača

Eutektički rastvarači su pripremljeni kombinovanjem trietanolamina kao akceptora sa odabranim donorima (oksalna kiselina, glacijalna sirćetna kiselina, L-(+)-mlečna kiselina, oleinska kiselina, glicerol, etilen-glikol, propilen-glikol ili 1,3-dimetilurea) i holin-hlorida kao akceptora sa ureom kao donorom, u određenom molskom odnosu (**tabela 7**). Odabrane komponente su stavljene u erlenmajer sa šlifom, postavljenim na rotacioni vakuum uparivač (Hei-VAP, Heidolph, Nemačka) na 70 °C, i mešane do formiranja homogene tečnosti. Sva



merjenja mase odabranih komponenti su izvršena na digitalnoj vagi (Adam Equipment, model NBL 214e) sa tačnošću od  $\pm 1 \cdot 10^{-4}$  g. Pripremljeni eutektički rastvarači su stavljani u dobro zatvorenim staklenim bocama i čuvani u eksikatoru sa  $\text{CaCl}_2$ , u cilju sprečavanja adsorpcije vlage. Sadržaj vode u osušenim eutektičkim rastvaračima određen je Karl-Fišerovom metodom (Metrohm 73KF). Osnovni podaci o korišćenim komponentama za pripremu eutektičkih rastvarača prikazani su u **tabeli 6**, dok je sastav, molska masa i sadržaj vode pripremljenih eutektičkih rastvarača prikazan u **tabeli 7**.

**Tabela 6** Podaci o korišćenim hemiklijama u pripremi eutektičkih rastvarača

Hemikalija	Formula	Molska masa / $\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$	Tačka topljenja / K	Hemijska struktura	CAS broj
Trietanolamin	$\text{C}_6\text{H}_{15}\text{NO}_3$	149,19	21,6		102-71-6
Oksalna kiselina	$\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4$	90,03	188,8		144-62-7
Sirćetna kiselina	$\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$	60,05	15,85		64-19-7
Mlečna kiselina	$\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_3$	90,08	17,85		50-21-5
Oleinska kiselina	$\text{C}_{18}\text{H}_{34}\text{O}_2$	282,47	12,85		112-80-1
Glicerol	$\text{C}_3\text{H}_8\text{O}_3$	92,09	17,75		56-81-5
Etilen-glikol	$\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2$	62,07	-12,9		107-21-1
Propilen-glikol	$\text{C}_3\text{H}_8\text{O}_2$	76,09	-59,15		57-55-6
Holin-hlorid	$\text{C}_5\text{H}_{14}\text{ClNO}$	139,62	300		67-48-1
1,3-dimetilurea	$\text{C}_3\text{H}_8\text{N}_2\text{O}$	88,11	104,35		96-31-1
Urea	$\text{CH}_4\text{N}_2\text{O}$	60,06	133–135		57-13-6

**Tabela 7** Pripremljeni eutektički rastvarači

Eutektički rastvarač	Skraćenica	Molski odnos / mol:m ol	Molska masa eutektičkih rastvarača* / g·mol <sup>-1</sup>	Sadržaj vode (maseni udeo)
Trietanolamin:oksalna kiselina	TEOA:OK	1:1	119,61	0,0007
Trietanolamin:sirćetna kiselina	TEOA:SK	1:1	104,62	0,0006
Trietanolamin:mlečna kiselina	TEOA:MK	1:1	119,64	0,0004
Trietanolamin:oleinska kiselina	TEOA:OLK	1:1	215,83	0,0007
Trietanolamin:glicerol	TEOA:G	1:2	110,93	0,0006
Trietanolamin:etilen-glikol	TEOA:EG	1:2	90,82	0,0005
Trietanolamin:propilen-glikol	TEOA:PEG	1:2	100,21	0,0004
Trietanolamin:holin-hlorid	TEOA:ChCl	2:1	146,03	0,0006
Trietanolamin:1,3-dimetilurea	TEOA:DMU	1:2	108,27	0,0004
Holin-hlorid:urea	ChCl:U	1:2	86,31	0,0005

\*Molska masa eutektičkih rastvarača izračunata je po sledećoj formuli:  $M_{DES} = \frac{x_{HBA} \cdot M_{HBA} + x_{HBD} \cdot M_{HBD}}{x_{HBA} + x_{HBD}}$ , gde

$M_{DES}$  predstavlja molsku masu u g·mol<sup>-1</sup>;  $x_{HBA}$  i  $M_{HBA}$  predstavljaju molski udeo odnosno molsku masu akceptora vodonične veze u g·mol<sup>-1</sup>;  $x_{HBD}$  i  $M_{HBD}$  predstavljaju molski udeo odnosno molsku masu donora vodonične veze u g·mol<sup>-1</sup>.

### 3.3 Ekstrakcija ulja iz semena crne slačice

#### 3.3.1 Ekstrakcija ulja hladnim presovanjem semena crne slačice

Ekstrakcija ulja iz semena crne slačice hladnim presovanjem izvršena je pomoću pužne prese (Komet, Nemačka), kroz diznu prečnika 8 mm. Dobijeno ulje je filtrirano kroz sterilnu gazu, u cilju odstranjivanja čvrstih ostataka, i kroz filter papir, u cilju odstranjivanja sitnijih čvrstih primesa.

#### 3.3.2 Maceracija

Pre maceracije, seme crne slačice je samleveno u električnom mlinu (Alpina 2813) u trajanju od 1 min. Prosečni prečnik dobijenih čestica samlevenog semena iznosio je 0,51 mm. Maceracija je izvedena *n*-heksanom, trihloretilenom (3 h, 65 °C, odnos seme:rastvarač 1:10 m/m), ili smešom trihloretilena sa eutektičkim rastvaračem TEOA:G (3 h, 65 °C, odnos seme:rastvarač:TEOA:G 1:5:5 m/m/m). Seme crne slačice je, takođe, tretirano eutektičkim rastvaračem TEOA:G (24 h, sobna temperatura, odnos seme:TEOA:G 1:5 m/m), a zatim trihloretilenom (3 h, 65 °C, odnos seme:rastvarač 1:5 m/m). Svi eksperimenti su izvedeni u erlenmajeru sa šlifom u vodenom kupatilu uz konstantno mešanje na magnetnoj mešalici (slika 15). Maceracija smešom *n*-heksana i TEOA:G pri navedenim uslovima nije bila moguća zbog velikog viskoziteta ekstrakcione smeše (slika 16). Ekstrakti dobijeni *n*-

heksanom i trihloretlenom su vakuum filtracijom odvojeni od čvrste faze, nakon čega su dobijeni filtrati upareni pomoću rotacionog vakuum uparivača (Hei-VAP, Heidolph, Nemačka) na 50 °C do konstantne mase. Ekstrakti dobijeni smešom trihloretilena i TEOA:G su centrifugirani (centrifuga Sigma, Typ 2-6E, Nemačka) 10 min na 3900 obrtaja/min. Nakon centrifugiranja, došlo je do izdvajanja 3 sloja: gornji sloj od TEOA:G, srednji sloj od ostatka semena i donji sloj od smeše trihloretilena i ekstrahovanog ulja (**slika 17**). Gornja dva sloja su pažljivo odvojena dekantovanjem, dok je donji sloj smeše trihloretilena i ulja filtriran kroz Millipore filter (0,45 µm) i uparavan do konstantne mase na rotacionom vakuum uparivaču (Hei-VAP, Heidolph, Nemačka) na 50 °C zbog uklanjanja trihloretilena. Prinos ulja (g/100 g) je definisan kao masa ulja dobijena iz 100 g semena. Svi eksperimenti su ponovljeni tri puta. Stepen ekstrakcije ulja je određen na osnovu najvećeg prinosa ulja koji je dobijen trihloretlenom i izračunat je po sledećoj formuli:

$$R = \frac{M_1}{M} \cdot 100 \quad (1)$$

gde je  $R$  – stepen ekstrakcije ulja (%),  $M_1$  – prinos ulja dobijen hladnim presovanjem semena ili maceracijom rastvaračem (g/100 g) i  $M$  – najveći prinos ulja dobijen trihloretlenom (g/100g).



**Slika 15** Aparatura za izvođenje maceracije



**Slika 16** Ekstrakciona smeša seme+n-heksan+TEOA:G (odnos 1:5:5 m/m/m) nakon centrifugiranja u trajanju od 10 min na 3900 obrtaja/min



**Slika 17** Ekstrakciona smeša seme+trihloretilen+TEOA:G nakon centrifugiranja na 3900 obrtaja/min u trajanju od 10 min

### 3.4 Ekstrakcija fenola iz semena crne slačice

Ekstrakcija fenola vršena je iz semena crne slačice samlevenog na isti način opisan u poglavlju 3.3.2. Ekstrakcija je izvedena etanolom, različitim eutektičkim rastvaračima, poput TEOA:G, TEOA:PEG i ChCl:U, kao i njihovim smešama sa vodom i etanolom u zapreminskom odnosu 4:1 (eutektički rastvarač:voda/etanol). Uslovi ekstrakcije su bili sledeći: trajanje ekstrakcije 3 h, temperatura 65 °C, odnos seme:rastvarač 1:10 m/v i konstantno mešanje magnetom od 1000 obrtaja/min. Ekstrakcija je izvedena u erlenmajeru sa šlifom smeštenim u vodeno kupatilo (**slika 15**). Suspenzija je mešana magnetnom mešalicom. Tečni ekstrakt dobijen etanolom je filtriran pod slabim vakuumom i uparen pomoću rotacionog vakuum uparivača (Hei-VAP, Heidolph, Nemačka) na 40 °C do konstantne mase. Ostali tečni ekstrakti su centrifugirani (centrifuga Sigma, Typ 2-6E, Nemačka) 10 min na 3900 obrtaja/min, radi odvajanja čvrste od tečne faze: tečni deo je filtriran kroz Millipore filter (0,45  $\mu\text{m}$ ) i čuvan u frižideru na 4 °C. Koncentracija ukupno ekstraktivnih materija u ekstraktima dobijenim eutektičkim rastvaračima i njihovim smešama sa vodom i etanolom je određena na osnovu razlike u masama 1  $\text{cm}^3$  odgovarajućeg ekstrakta i 1  $\text{cm}^3$  čistog rastvarača. Prinos ukupnih ekstraktivnih materija je izražen kao masa ukupno ekstraktivnih materija u 100 g semena (g/100 g). Svi eksperimenti su ponovljeni tri puta. Stepen ekstrakcije

ukupnih ekstraktivnih materija je određen na osnovu najvećeg prinosa ukupno ekstraktivnih materija koji je dobijen smešom eutektičkog rastvarača TEOA:PEG sa vodom i izračunat je jednačinom (1), gde je  $R$  – stepen ekstrakcije ukupnih ekstraktivnih materija (%),  $M_1$  – prinos ukupnih ekstraktivnih materija dobijen rastvaračem (g/100 g) i  $M$  – najveći prinos ukupnih ekstraktivnih materija dobijen smešom eutektičkog rastvarača TEOA:PEG sa vodom (g/100g).

### 3.5 Etanoliza

#### 3.5.1 Parametri procesa i procedura etanolize

Etanoliza je izvedena u šaržnom reaktoru sa mešanjem na atmosferskom pritisku i temperaturi od 70 °C, pri molskom odnosu etanol:ulje 12:1, sa koncentracijom kosolventa od 20% i CaO 10%, u odnosu na masu ulja. Reakciona smeša je stavljena u dvogrli balon sa okruglim dnom i mešana u vodenom kupatilu magnetnom mešalicom (500 obrtaja/min) uz refluks (**slika 18**). Kao katalizator, korišćen je CaO, prethodno žaren na 550 °C tokom 2 h (Veljković i sar. 2009), koji je, nakon hlađenja, čuvan u dobro zatvorenoj, staklenoj bočici u eksikatoru sa CaCl<sub>2</sub>. Pre početka etanolize, balon u kome su stavljene etanol (11 g), katalizator (2 g) i eutektički rastvarač (4 g) je termostatiran u trajanju od 30 min. U suspenziju je zatim dodato ulje (20 g) prethodno zagrejano na 70 °C, čime je započeta reakcija etanolize. Kontrolna reakcija je izvedena na isti način, bez prisustva kosolventa. U toku reakcije uzimani su uzorci (1 cm<sup>3</sup>) automatskom mikropipetom u definisanim vremenskim intervalima. Uzorcima je dodat vodeni rastvor HCl (5 M) radi neutralizacije CaO, a zatim su centrifugirani (Sigma, Typ 2-6E, Nemačka; 3900 obrtaja/min, 10 min) radi izdvajanja etil-estara masnih kiselina (EEMK) u gornjem sloju. EEMK su zahvaćeni mikropipetom, rastvoreni u smeši 2-propanol/*n*-heksan (5:4 v/v) u odgovarajućem odnosu (1:10 ili 1:200 za kvalitativnu, odnosno kvantitativnu analizu) i filtrirani kroz Millipore filter (0,45 μm). Dobijeni filtrat je čuvan u frižideru na 4 °C do kvalitativnog i kvantitativnog određivanja sastava reakcione smeše. Svi eksperimenti su rađeni dva puta.



**Slika 18** Aparatura za izvođenje etanolize

### **3.5.2 Separacija proizvoda**

Separacija proizvoda je praćena u levku za odvajanje na sobnoj temperaturi. Separacijom su formirana tri sloja: gornji sloj koji se sastoji od EEMK i manjih primesa triacilglicerola, diacilglicerola, monoacilglicerola i CaO; srednji sloj koji se sastoji od viška etanola, glicerola i korišćenog kosolventa (eutektički rastvarač); i donji sloj koji se sastoji od izdvojenog CaO.

### **3.5.3 Odvajanje, prečišćavanje i karakterizacija EEMK**

Po završetku etanolize hladno ceđenog ulja semena crne slačice sa odabranim eutektičkim rastvaračem reakciona smeša je najpre filtrirana radi odvajanja katalizatora, a zatim stavljena u levak za odvajanje gde su EEMK odvojeni od glicerola i viška etanola. Zaostatak etanola odvojen je od EEMK vakuum uparavanjem, nakon čega je zaostali katalizator neutralisan rastvorom HCl-a ( $5 \text{ mol/dm}^3$ ) i ispiran destilovanom vodom. Destilovana voda je odvojena od smeše EEMK gravitacionom separacijom, nakon čega je estarska faza osušena anhidrovanim natrijum-sulfatom i profiltrirana. Nakon separacije i prečišćavanja, standardnim metodama (EN 14214 standard) su određena fizičko-hemijska svojstva biodizela (gustina, kinematski viskozitet, kiselinski broj, jodni broj, sadržaj vode i sadržaj EEMK, triacilglicerola, diacilglicerola i monoacilglicerola).

## **3.6 Analitičke metode**

### **3.6.1 Furijeova infracrvena spektroskopska analiza eutektičkih rastvarača**

Spektri dobijeni Furijeovom infracrvenom spektroskopskom analizom čvrstih uzoraka (eutektički rastvarači i njihove pojedinačne komponente) snimljeni su na 25 °C pomoću spektrofotometra Michaelson Bomen MB-series, korišćenjem tehnike KBr diska (1,5/150 mg) u opsegu od 4000–400 cm<sup>-1</sup> u rezoluciji 2 cm<sup>-1</sup>. Uzorak i KBr su mešani, vakumirani i presovani (200 MPa), čime su dobijene tanke propusne pastile. Spektri tečnih uzoraka su snimljeni nanošenjem na specijalne diskove, na istom spektrofotometru.

### **3.6.2 Fizička svojstva eutektičkih rastvarača**

Sva merenja fizičkih svojstava eutektičkih rastvarača su izvršena na atmosferskom pritisku u temperaturnom opsegu 20–90 °C (293,15–363,15 K), posle termostatanja od 15 min. Gustina je merena denzitometrom (DMA 4500 Anton Paar), sa standardnom nesigurnošću merenja temperature od ±0,005 K. Denzitometar je kalabrisan merenjem gustine redestilisane vode i upoređivanjem rezultata sa referentnim vrednostima naznačenim u sertifikatu o kalibraciji standarda. Viskozitet je meren rotacionim viskozimetrom (Visco Basic Plus, verzija 0,8, Fungilab S.A., Barselona, Španija). Kalibracija rotacionog viskozimetra izvršena je merenjem viskoziteta standardnih silicijumovih ulja (Fungilab), sertifikovanih za svako korišćeno vreteno. Električna provodljivost je merena konduktometrom (B250 ProLine), koji je kalibrisan upotrebom 0,001 M standardnog rastvora KCl (Hach). Za merenje indeksa refrakcije korišćen je automatski refraktometar (Atago A100). Refraktometar je kalibrisan merenjem indeksa refrakcije sertifikovanih tečnosti (Cargille Laboratories) i destilovane vode. Izvršena su tri ponavljanja za svako merenje gustine, viskoziteta, električne provodljivosti i indeksa refrakcije sa procenjenom standardnom nesigurnošću (*u*) od ±0,5 kg·m<sup>-3</sup>, 5% od izmerene vrednosti, ± 0,0001 S·m<sup>-1</sup> i ± 0,00005, redom.

### **3.6.3 Termogravimetrijska i diferencijalna skenirajuća kalorimetrijska analiza eutektičkih rastvarača**

Termogravimetrijska i diferencijalna skenirajuća kalorimetrijska analiza je izvršena u temperaturnom opsegu 25–100 °C (298,15–373,15 K), samo za eutektičke rastvarače koji su tečni na sobnoj temperaturi (TEOA:G, TEOA:EG, TEOA:PEG, kao i eutektički rastvarači sa holin-hloridom i istim donorima, radi poređenja). Navedene analize su izvršene pomoću uređaja STA449F5 Jupiter®, NETZSCH TGA-DSC, u argonskoj atmosferi, sa ukupnim

protokom gasa od 140 cm<sup>3</sup>/min i brzinom zagrevanja od 3 K/min. Kalibracija temperature i entalpija instrumenta TGA/DSC izvršena je korišćenjem standarda indijuma (čistoće > 99,999%, Sigma Aldrich, Sent Luis, SAD), prema uputstvima dobavljača instrumenta.

### 3.6.4 Fizičko-hemijska svojstva ekstrahovanog ulja

Fizička svojstva ekstrahovanog ulja (gustina, viskozitet i indeks refrakcije) su određena na isti način opisan u poglavlju 3.6.1. Tačka ključanja je određena termometrom ( $\pm 1$  °C). Kiselinski, jodni, peroksidni i saponifikacioni broj ulja su određeni prema AOCS metodama za masti i ulja (AOCS, 1980). Sastav masnih kiselina u ekstrahovanom ulju je određen gasnom hromatografijom nakon metilovanja ulja, prema SRPS EN ISO 12966-2:2011 i SRPS EN ISO 5508:2009. Sva merenja su ponovljena tri puta.

### 3.6.5 Prosečna dužina lanca i ukupan stepen nezasićenosti masnih kiselina u ekstrahovanom ulju

Prosečna dužina lanca masnih kiselina (*PDL*) izračunata je iz broja C atoma ugljenikovog lanca masnih kiselina ( $n_C$ ) i udela svake masne kiseline ( $f_{FA}$ ), po sledećoj jednačini:

$$PDL = \sum n_C \cdot f_{FA} \quad (2)$$

Ukupni stepen nezasićenosti masnih kiselina (*USN*) ekstrahovanog ulja izračunat je iz udela masnih kiselina sa jednom ( $f_{MNMK}$ ), dve ( $f_{DNMK}$ ) i tri ( $f_{TNMK}$ ) dvostruke veze, po sledećoj formuli:

$$USN = f_{MNMK} \cdot f_{DNMK} \cdot f_{TNMK} \quad (3)$$

### 3.6.6 Antioksidativna aktivnost ekstrahovanog ulja

Antioksidativna aktivnost ekstrahovanog ulja je merena pomoću 2,2'-difetil-1-pikrilhidrazil slobodnog radikala (DPPH test) (Stanojević i sar. 2009). DPPH test se zasniva na merenju gubitka boje (prelazak iz ljubičaste u žutu) promenom apsorbanca na 517 nm, nastale kao posledica reakcije između DPPH radikala i antioksidanasa u ispitivanom ulju. Za svako dobijeno ulje napravljeni su startni rastvori ulja u etil-acetatu, različitih koncentracija (100–0,8 mg/cm<sup>3</sup>). Etil-acetatni rastvor DPPH radikala (1 cm<sup>3</sup>, 3·10<sup>-4</sup> mol/dm<sup>3</sup>) je dodat u 2,5 cm<sup>3</sup> rastvora ulja. Dobijena smeša je inkubirana na sobnoj temperaturi 20 min nakon čega joj je izmerena apsorbanca u UV-VIS spektrofotometru (JENWAY 6305, UK) na 517 nm. Apsorbanca na 517 nm je merena i za etil-acetatni rastvor DPPH radikala (1 cm<sup>3</sup> DPPH radikala + 2,5 cm<sup>3</sup> etil-acetata) i za etil-acetatni rastvor ulja bez DPPH radikala (2,5 cm<sup>3</sup> ulja



+ 1 cm<sup>3</sup> etil-acetata). Za slepu probu je korišćen čist etil-acetat. Kapacitet hvatanja slobodnih radikala, odnosno antioksidativna aktivnost ekstrakta AA(%) je izračunata po sledećoj formuli:

$$AA(\%) = 100 - [(A_U - A_B) \times 100 / A_C] \quad (4)$$

$A_U$  – apsorbanca etil-acetatnog rastvora ulja tretiranog rastvorom DPPH radikala na 517 nm;  $A_B$  – apsorbanca etil-acetatnog rastvora ulja bez rastvora DPPH radikala („blank“) na 517 nm;  $A_C$  – apsorbanca etil-acetatnog rastvora DPPH radikala (1 cm<sup>3</sup> DPPH radikala koncentracije 3·10<sup>-4</sup> mol/dm<sup>3</sup> + 2,5 cm<sup>3</sup> etil-acetata („kontrola“)) na 517 nm. Sve analize su izvršene tri puta.

Antioksidativna aktivnost je izražena preko srednje efektivne koncentracije (IC<sub>50</sub>) koja predstavlja koncentraciju ulja potrebnu za neutralizaciju 50% DPPH radikala. IC<sub>50</sub> je očitana sa kalibracione krive zavisnosti antioksidativne aktivnosti (%) od koncentracije ulja.

### 3.6.7 Sadržaj ukupnih fenola u fenolnim ekstraktima

Sadržaj ukupnih fenola u dobijenim ekstraktima je određen pomoću modifikovane Gutfingerove metode sa Folin-Čikalteovim reagensom (Gutfinger 1981). U staklenim epruvetama je pomešano po 0,1 cm<sup>3</sup> ekstrakta (0,005 mg/cm<sup>3</sup>), 5,4 cm<sup>3</sup> destilovane vode i 0,5 cm<sup>3</sup> Folin-Čikalteovog reagensa. Nakon 3 min, smeši je dodato 1 cm<sup>3</sup> 7%-tnog rastvora Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> i sadržaj epruvete je homogenizovan pomoću vorteksa. Smeša je inkubirana u mraku na sobnoj temperaturi 1 h. Slepa proba je pripremljena na isti način, gde je umesto uzorka korišćena destilovana voda. U odnosu na slepu probu, spektrofotometrijski (spektrofotometar JENWAY 6305, UK) je merena apsorbanca na 725 nm. Sadržaj ukupnih fenola je očitana sa kalibracione krive, napravljene pomoću standardnih rastvora galne kiseline različite koncentracije (0,05–0,0005 mg/cm<sup>3</sup>, koeficijent determinacije  $R^2 = 0,982$ ). Dobijeni rezultati su izraženi kao mg ekvivalenta galne kiseline po g semena (mg GAE/g). Eksperimenti su ponovljeni tri puta.

### 3.6.8 Sadržaj ukupnih flavonoida u fenolnim ekstraktima

Sadržaj ukupnih flavonoida u dobijenim ekstraktima je određen spektrofotometrijski (spektrofotometar JENWAY 6305, UK) po metodi opisanoj u literaturi (Quettier-Deleu i sar. 2000). U staklenim epruvetama je pomešano po 1,5 cm<sup>3</sup> ekstrakta (0,01 mg/cm<sup>3</sup>) i 1,5 cm<sup>3</sup> 2%-tnog AlCl<sub>3</sub>. Nakon homogenizovanja na vorteksu, smeša je inkubirana u mraku na sobnoj temperaturi 1 h, pa je merena apsorbanca na 415 nm u odnosu na slepu probu (destilovana voda). Sadržaj ukupnih flavonoida je očitana sa kalibracione krive, napravljene pomoću

standardnih rastvora kvercetina ( $0,01-0,0005 \text{ mg/cm}^3$ ,  $R^2 = 0,999$ ). Rezultati su izraženi kao mg ekvivalenta kvercetina po g semena ( $\text{mg QE/g}$ ). Eksperimenti su ponovljeni tri puta.

### 3.6.9 Antioksidativna aktivnost fenolnih ekstrakata

Antioksidativna aktivnost fenolnih ekstrakata je određena na način opisan u poglavlju 3.6.5. Umesto etil-acetatnih, pripremljeni su etanolni rastvori dobijenih ekstrakata različitih koncentracija ( $1-0,0075 \text{ mg/cm}^3$ ).

### 3.6.10 HPLC analiza fenolnih ekstrakata

Kvalitativni i kvantitativni sastav fenolnih ekstrakata određen je pomoću tečne hromatografije visokog pritiska (HPLC) na hromatografu (Agilent 1100 Series) koji je opremljen degaserom, binarnom pumpom, termostatiranom kolonom (Zorbax Eclipse XDB-C18,  $4,6 \times 150 \text{ mm}$ ,  $5 \mu\text{m}$ ) i UV/VIS detektorom. Pre analize, pripremljeni su etanolni rastvori dobijenih ekstrakata i filtrirani kroz Millipore-filtra  $0,45 \mu\text{m}$ . Zapremina injektiranog uzorka je bila  $20 \mu\text{l}$ , dok je protok binarne smeše rastvarača iznosio  $0,5 \text{ cm}^3/\text{min}$ . Korišćeni su sledeći rastvarači: 0,1%-tni rastvor mravlje kiseline u vodi (rastvarač A) i acetonitril (rastvarač B). Linearni gradijent je iznosio: 0 min – 20% B; 45 min – 90% B (Huang i sar. 2019). Razdvajanje je vršeno na temperaturi kolone od  $25 \text{ }^\circ\text{C}$ , dok su komponente detektovane na 254, 280, 320 i 350 nm. Identifikacija komponenata je izvršena upoređivanjem njihovih UV-VIS spektara sa UV-VIS spektrima standarda. Koncentracija identifikovanih jedinjenja u uzorcima je određena pomoću kalibracionih kriva i izražena u mg po g suvog ekstrakta ( $\text{mg/g}$ ).

### 3.6.11 Promena kvalitativnog sastava reakcione smeše tokom etanolize

Kvalitativni sastav uljno-etil-estarskog sloja reakcione smeše određivan je metodom tankoslojne hromatografije (TLC) (Stamenković i sar. 2007). Smeša 2-propanol/*n*-heksan (5:4 v/v) korišćena je za rastvaranje uzoraka u zapreminskom odnosu 10:1. Rastvori uzoraka i standarda ulja su automatskom mikropipetom ( $10 \mu\text{l}$ ) nanošeni na TLC ploče ( $20 \times 10 \text{ cm}$ ; Silica gel 60 F254; Merck, Darmstadt, Nemačka) u količini od  $3 \mu\text{l}$  po mrlji. Razvijanje hromatograma je vršeno u smeši *n*-heksan-etil-acetat-sirćetna kiselina (90:10:1, v/v/v) (Kaieda i sar. 1999), dok je pojava mrlja izazvana parama joda (Stahl 1967). Identifikacija EEMK, triacilglicerola, diacilglicerola i monoacilglicerola je izvršena na osnovu  $R_f$ , poređenjem sa odgovarajućim standardima.

### 3.6.12 Promena kvantitativnog sastava reakcione smeše tokom etanolize

Određivanje kvantitativnog sastava uljno-etil-estarskog sloja reakcione smeše vršeno je modifikovanom HPLC metodom (Stamenković i sar. 2007), pomoću hromatografa (Agilent 1100 Series). Smeša 2-propanol/*n*-heksan (5:4 v/v) korišćena je za rastvaranje uzoraka u zapreminskom odnosu 1:200. Pre HPLC analize uzorci i korišćeni rastvarači su filtrirani kroz Millipore filter 0,45 μm. Razdvajanje je izvršeno na koloni Zorbax Eclipse XDB-C18 (4,6 x 150 mm, 5 μm), pri temperaturi od 40 °C, dok je zapremina injektiranog uzorka bila 20 μl. Rastvarači, korišćeni za razdvajanje su: metanol (rastvarač A) i smeša 2-propanol/*n*-heksan (rastvarač B). Protok binarne smeše rastvarača je iznosio 1 cm<sup>3</sup>/min, sa linearnim gradijentom od 100% A do 40% A + 60% B za 15 min. Detekcija komponenti je izvršena na 205 nm. Step konverzije triacilglicerola ( $x_A$ ) je izračunat pomoću sledeće jednačine:

$$x_A = 1 - \frac{c_A}{c_{A0}} \quad (5)$$

gde  $c_{A0}$  predstavlja sadržaj triacilglicerola (%) u etil-estarsko/uljanoj frakciji u reakcionoj smeši na početku reakcije, dok  $c_A$  predstavlja sadržaj triacilglicerola (%) u etil-estarsko/uljanoj frakciji u reakcionoj smeši posle određenog vremena. Kvantifikacija EEMK, triacilglicerola, diacilglicerola i monoacilglicerola je vršena iz površina odgovarajućih pikova pomoću kalibracionih kriva, dobijenih korišćenjem standardne smeše navedenih komponenti.

### 3.6.13 Furijeova infracrvena spektroskopska analiza CaO katalizatora posle reakcije etanolize

Spektrofotometar Michaelson Bomen MB-series korišćen je za snimanje spektara CaO katalizatora posle reakcije etanolize na 25 °C. Korišćena je tehnika KBr diska (1,5/150 mg) u opsegu od 4000–400 cm<sup>-1</sup> u rezoluciji 2 cm<sup>-1</sup>. CaO katalizator i KBr su mešani, vakumirani i presovani na 200 MPa, čime su dobijene tanke propusne pastile.

### 3.6.14 Rendgenska difrakciona analiza CaO katalizatora posle reakcije

Difraktometar za prah (Philips PW 1050) je korišćen za rendgensku difrakcionu analizu CaO katalizatora posle reakcije sa Cu Kα<sub>1,2</sub> ( $\lambda = 1.54178 \text{ \AA}$ ) i Ni filterom i Bragg–Brentano fokusirajućom geometrijom. Merenje je vršeno u intervalu od 5 do 70°  $2\theta$  sa korakom od 0,05° na sobnoj temperaturi. Vreme zadržavanja po koraku iznosilo je 3 s.

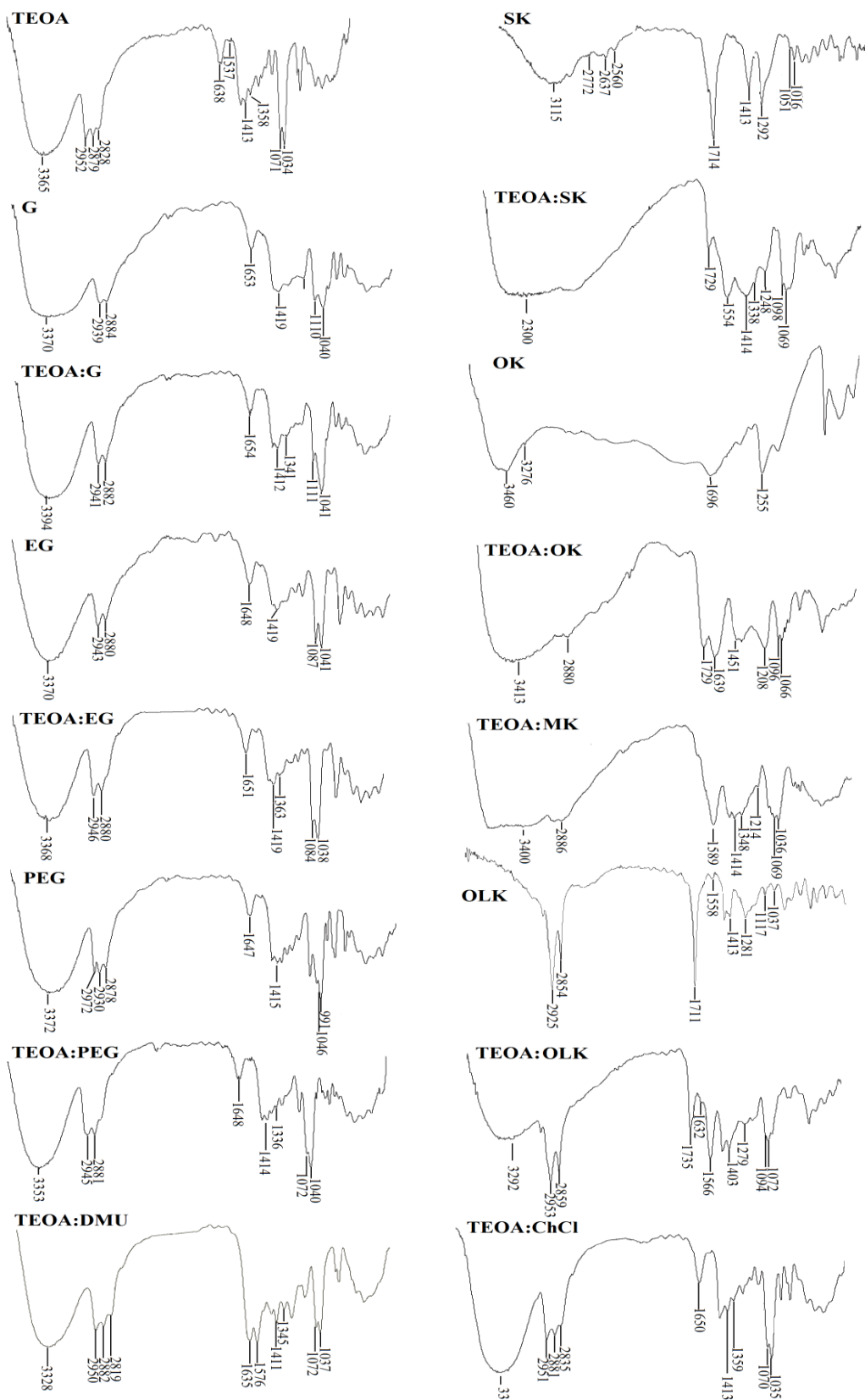
### 3.7 Statistička analiza

Značajnost podataka dobijenih za prinos ulja, fizičko-hemijska svojstva ulja, masnokiselinski sastav ulja, i  $IC_{50}$  ulja, prinos ukupno ekstraktivnih materija, sadržaj ukupnih fenola, sadržaj ukupnih flavonoida i  $IC_{50}$  dobijenih ekstrakata, su procenjeni Dankanovim testom višestrukog ranga. U cilju sistematskog pristupa podacima za prinos ukupnih ekstraktivnih materija, sadržaj ukupnih fenola, sadržaj ukupnih flavonoida i  $IC_{50}$ , izvršena je multivarijantna statistička analiza podataka, odnosno hijerarhijska klaster analiza, primenom programa Statistica version 10.0. Analiza varijanse među klasterima izvršena je pomoću hijerarhijske Vardove metode, poznate kao metode minimalne varijanse. Kao mera rastojanja u klaster analizi odabrano je Euklidovo rastojanje.

## 4. REZULTATI I DISKUSIJA

### 4.1 Furijeova infracrvena spektroskopska analiza eutektičkih rastvarača

Spektri dobijeni Furijeovom infracrvenom spektroskopskom analizom eutektičkih rastvarača na bazi trietanolamina i njihovih pojedinačnih komponenti prikazani su na **slici 19**. Svi pripremljeni eutektički rastvarači u dobijenim spektrima pokazuju intenzivnu široku traku na  $3200\text{--}3500\text{ cm}^{-1}$  koja potiče od  $\nu(\text{OH})$  vibracija istezanja i dokazuje postojanje vodoničnih veza u ovim rastvaračima. Ova traka pokriva traku koja potiče odaminskih vibracija prisutnih u trietanolaminu i holin-hloridu i intenzivna je u svim polaznim komponentama eutektičkih rastvarača, osim u oleinskoj kiselini, zbog dugog ugljeničnog lanca koji ograničava stvaranje intramolekulskih vodoničnih veza. Prisustvo trake na  $2800\text{--}3000\text{ cm}^{-1}$ , koja potiče od  $\nu(\text{C-H})$  vibracija istezanja, očigledno je u svim eutektičkim rastvaračima i njihovim početnim komponentama, osim u oksalnoj kiselini. Traka koja se javlja na  $1550\text{--}1690\text{ cm}^{-1}$  u svim uzorcima potiče od  $\delta(\text{OH})$  vibracija i preklapa traku  $\delta(\text{NH}_3^+)$  (Parikh 1974) na  $1660\text{ cm}^{-1}$  i  $1646\text{ cm}^{-1}$  u spektrima trietanolamina i holin-hlorida. U svim uzorcima prisutne su trake na  $1403\text{--}1419\text{ cm}^{-1}$  i  $1000\text{--}1117\text{ cm}^{-1}$  koje potiču od  $\delta(\text{C-H})$ , odnosno  $\nu(\text{C-O})$  vibracija.  $\nu(\text{C-H})$  trake koje se javljaju u trietanolaminu, holin-hloridu i 1,3-dimetilurei na  $1358$ ,  $1350$  i  $1340\text{ cm}^{-1}$ , prisutne su i u svim eutektičkim rastvaračima koji sadrže ove komponente. U spektrima sirćetne kiseline, oksalne kiseline, mlečne kiseline i oleinske kiseline, kao i u spektrima eutektičkih rastvarača koji sadrže ove komponente,  $\nu(\text{C=O})$  trake se javljaju na  $1710\text{--}1730\text{ cm}^{-1}$  (Stuart 2004). Furijeovom infracrvenom spektroskopskom analizom je potvrđeno prisustvo vodoničnih veza u svim eutektičkim rastvaračima, kao i prisustvo funkcionalnih grupa njihovih polaznih komponenti, što ukazuje da nije došlo do hemijskih promena prilikom pripreme ovih rastvarača.

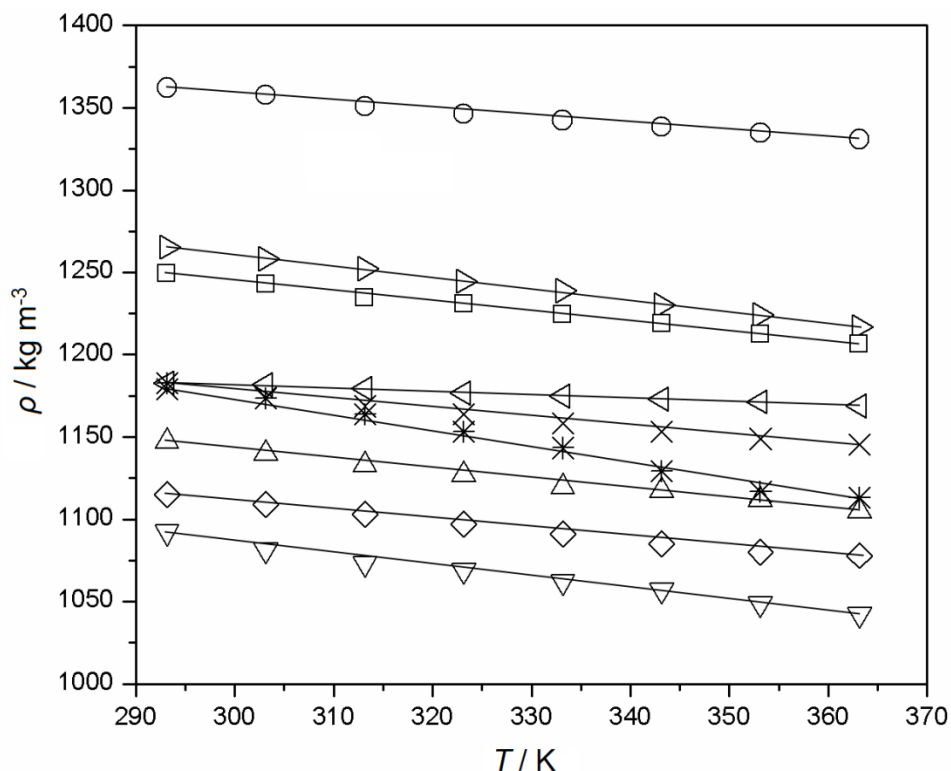


**Slika 19** Spektri dobijeni Furijeovom infracrvenom spektroskopskom analizom eutektičkih rastvarača na bazi trietanolamina i njihovih pojedinačnih komponenti

## 4.2 Fizička i termodinamička svojstva eutektičkih rastvarača

### 4.2.1 Gustina eutektičkih rastvarača

Uticaj temperature na gustinu eutektičkih rastvarača na bazi trietanolamina prikazan je na **slici 20**. Gustina ovih eutektičkih rastvarača u temperaturnom opsegu 293,15–363,15 K je u rasponu 1362,6–1042,1 kg·m<sup>-3</sup> (**tabele A1-A9, prilog**). Na 313,15 K, gustina eutektičkih rastvarača se povećava po sledećem redosledu: TEOA:PEG < TEOA:OLK < TEOA:EG < TEOA:DMU < TEOA:ChCl < TEOA:SK < TEOA:G < TEOA:MK < TEOA:OK.



**Slika 20** Uticaj temperature na gustinu ( $\rho$ ) eutektičkih rastvarača: TEOA:OK – ○, TEOA:SK – ◐, TEOA:MK – ▷, TEOA:OLK – ◇, TEOA:G – □, TEOA:EG – △, TEOA:PEG – ▽, TEOA:ChCl – × i TEOA:DMU – \*

Zbog nedostataka literaturnih podataka o gustini većine eutektičkih rastvarača na bazi trietanolamina, njihova gustina je upoređena sa literaturnim podacima za gustinu eutektičkih rastvarača sa istim ili sličnim donorima. Gustina eutektičkih rastvarača zavisi od sposobnosti građenja vodoničnih veza između njihovih polaznih komponenti. TEOA:G ima veću gustinu od *N,N*-dietiletanol-amonijum-hlorid:G (1:2) (1167,2–1173,5 kg·m<sup>-3</sup>) (Siongco i sar. 2013), tetrapropilamonijum-bromid:G (1:3) (1194–1154 kg·m<sup>-3</sup>) (Jibril i sar. 2014) i ChCl:G (1:2) (1195,1–1147,4 kg·m<sup>-3</sup>) (Troter i sar. 2017), jer zbog većeg broja –OH grupa trietanolamin gradi jaču vodoničnu intermolekulsku vezu sa glicerolom (Ramón i Guillena 2019). Zbog toga je gustina TEOA:EG veća od gustine *N,N*-dietiletanol-amonijum-hlorid:EG (1100–

1097 kg·m<sup>-3</sup>) (Siongco i sar. 2013) i ChCl:EG (1090–1028 kg·m<sup>-3</sup>) (Constantin i sar. 2015), (1012–1009 kg·m<sup>-3</sup>) (Ibrahim i sar. 2019) i (1064–1109 kg·m<sup>-3</sup>) (Troter i sar. 2017), a manja od gustine ChCl:trietilen-glikol (1:3) (1193–1158 kg·m<sup>-3</sup>) (Hayyan i sar. 2015b). Gustina TEOA:OK je veća od gustine ChCl:OK (1:1) ((1260–1140 kg·m<sup>-3</sup>) (Bahadori i sar. 2013) i (1160–1109 kg·m<sup>-3</sup>) (Constantin i sar. 2015)) i *N,N*-dietiletanol-amonijum-hlorid:OK (3:2) (1184–1152 kg·m<sup>-3</sup>) (Arslanoğlu i Sert 2019). Iako trietanolamin ima veći broj –OH grupa od holin-hlorida, gustina TEOA:PEG je manja od gustine ChCl:PEG (1:2) (1191–1156 kg·m<sup>-3</sup>) (Troter i sar. 2017). Ovo odstupanje se može objasniti različitom molekulskom organizacijom u eutektičkim rastvaračima prema „teoriji rupa”, kojom se pretpostavlja da, nakon topljenja, jonski materijali sadrže prazne prostore koji proizilaze iz termički generisanih promena lokalne gustine (Ramón i Guillena, 2019). Gustina TEOA:ChCl je gotovo jednaka sa gustinom nekih eutektičkih rastvarača na bazi holin-hlorida (AlOmar i sar. 2016; Bahadori i sar. 2013; Troter i sar. 2017; Hayyan i sar. 2012, 2015). Vrednosti za gustinu TEOA:ChCl su manje od publikovanih za TEOA:ChCl (2:1) (1350–1124 kg·m<sup>-3</sup>) (Bahadori i sar. 2013), ali veće od vrednosti za TEOA:ChCl (1:1) (1065–1030 kg·m<sup>-3</sup>) (Constantin i sar. 2015) i ChCl:monoetanolamin (1:5–8) (1076–1117 kg·m<sup>-3</sup>) (Mjalli i sar. 2017). Razlika u vrednostima gustine za TEOA:ChCl sa istim molskim odnosom je verovatno posledica eksperimentalne greške. Manji molski odnos kod TEOA:ChCl smanjuje njegovu gustinu, jer trietanolamin ispoljava snažnu kohezivnu energiju jakim vodoničnim intermolekulskim vezama, dok povećavanje udela holin-hlorida dovodi do njihovog delimičnog raskidanja (Ramón i Guillena 2019).

Gustine testiranih eutektičkih rastvarača smanjuje se linearno, što je u skladu sa literaturnim podacima (Ciocirlan i sar. 2010; Constantin i sar. 2015; Popescu i sar. 2011; Siongco i sar. 2013). Korelacija gustine sa temperaturom za sve eutektičke rastvarače može da se predstavi sledećom linearnom jednadžinom (6):

$$\rho = a + b \cdot T \quad (6)$$

gde  $\rho$ ,  $T$ ,  $a$  i  $b$  predstavljaju gustinu (kg·m<sup>-3</sup>), apsolutnu temperaturu (K), gustinu na 0 K (kg·m<sup>-3</sup>) i koeficijent toplotnog širenja (kg·m<sup>-3</sup>K<sup>-1</sup>), redom. Parametri jednačine (6), opseg gustine, srednje relativno procentno odstupanje (*MRPD*) i koeficijent determinacije ( $R^2$ ) su prikazani u **tabeli 8**. Dobru linearnu korelaciju između gustine i temperature potvrđuju male vrednosti *MRPD* i vrednosti  $R^2$  blizu jedinice.



**Tabela 8** Parametri jednačine (6) za opseg temperature 293,15–363,15 K

Eutektički rastvarač	Opseg $\rho$ / $\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$	$a$ / $\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$	$b$ / $\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}\cdot\text{K}^{-1}$	$MRPD$ / %	$R^2$
TEOA:OK (1:1)	1362,2–1330,8	1492,6	–0,4485	0,07	0,990
TEOA:SK (1:1)	1182,9–1168,9	1242,9	–0,2036	0,08	0,995
TEOA:MK (1:1)	1265,4–1216,9	1468,7	–0,6929	0,04	0,999
TEOA:OLK (1:1)	1114,9–1077,9	1275,5	–0,5512	0,09	0,991
TEOA:G (1:2)	1249,2–1206,7	1423,6	–0,5980	0,05	0,997
TEOA:EG (1:2)	1147,2–1104,7	1316,9	–0,5850	0,10	0,990
TEOA:PEG (1:2)	1092,2–1042,1	1288,8	–0,6799	0,10	0,991
TEOA:ChCl (2:1)	1178,9–1145,2	1322,1	–0,4900	0,03	0,998
TEOA:DMU (1:2)	1182,6–1113,2	1491,5	–1,0500	0,15	0,993

Uzimajući u obzir vrednosti koeficijenta zapreminskog širenja, vrednosti toplotne osetljivosti eutektičkih rastvarača su u sledećem redosledu: TEOA:DMU > TEOA:MK > TEOA:PEG > TEOA:G > TEOA:EG > TEOA:OLK > TEOA:ChCl > TEOA:OK > TEOA:SK.

Gustina je iskorišćena za izračunavanje molekulske zapremine ( $V_m$ ), energije rešetke ( $U_{\text{pot}}$ ) i toplotnog kapaciteta ( $C_p$ ), primenom poznatih (Constantin i sar. 2015; Glasser 2013) jednačina (7)-(11):

$$V_m = \frac{M_{\text{DES}}}{N_A \cdot \rho} \quad (7)$$

gde je  $M_{\text{DES}}$  – molska masa eutektičkog rastvarača u  $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ , a  $N_A$  Avogadrov broj,

$$U_{\text{pot}} = 1981,2 \cdot \left( \frac{\rho}{M_{\text{DES}}} \right)^{1/3} - 103,8 \quad (8)$$

za TEOA:OK (1:1), TEOA:SK (1:1), TEOA:MK (1:1) i TEOA:OLK (1:1),

$$U_{\text{pot}} = 8375,6 \cdot \left( \frac{\rho}{M_{\text{DES}}} \right)^{1/3} - 178,8 \quad (9)$$

za TEOA:G (1:2), TEOA:EG (1:2), TEOA:PEG (1:2) i TEOA:DMU (1:2),

$$U_{\text{pot}} = 6763,3 \cdot \left( \frac{\rho}{M_{\text{DES}}} \right)^{1/3} - 365,4 \quad (10)$$

za TEOA:ChCl (2:1),

$$C_p = 1037 \cdot V_m + 45 \quad (11)$$

Vrednosti molekulske zapremine, energije rešetke i toplotnog kapaciteta na 313,15 K date su u **tabeli 9**. Energije rešetke eutektičkih rastvarača su u skladu sa energijama rešetke rastopljenih soli (Haynes i sar. 2013), čime se objašnjava tečno stanje ovih rastvarača na datoj temperaturi. Molekulska zapremina eutektičkog rastvarača TEOA:OLK (1:1) je najveća zbog

veliĉine molekula oleinske kiseline. Uticaj veliĉine molekula akceptora ili donora na molekulska zapreminu veĉ je potvrĉen u literaturi (Basaiahgari i sar. 2018). Shodno tome, eutektiki rastvaraĉi TEOA:OLK (1:1) i TEOA:ChCl (2:1) imaju najveće vrednosti toplotnog kapaciteta meĉu svim eutektikiĉkim rastvaraĉima na bazi trietanolamina.

**Tabela 9** Vrednosti  $V_m$ ,  $U_{pot}$  i  $C_p$  za ispitivane eutektikiĉke rastvaraĉe na 313,15 K

Eutektikiĉki rastvaraĉ	$V_m / \text{nm}^3$	$U_{pot} / \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	$C_p / \text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\text{K}^{-1}$
TEOA:OK (1:1)	0,147	548	197
TEOA:SK (1:1)	0,147	548	198
TEOA:MK (1:1)	0,159	537	209
TEOA:OLK (1:1)	0,325	445	382
TEOA:G (1:2)	0,149	1691	200
TEOA:EG (1:2)	0,133	1764	183
TEOA:PEG (1:2)	0,155	1667	206
TEOA:ChCl (2:1)	0,208	1718	260
TEOA:DMU (1:2)	0,154	1670	205

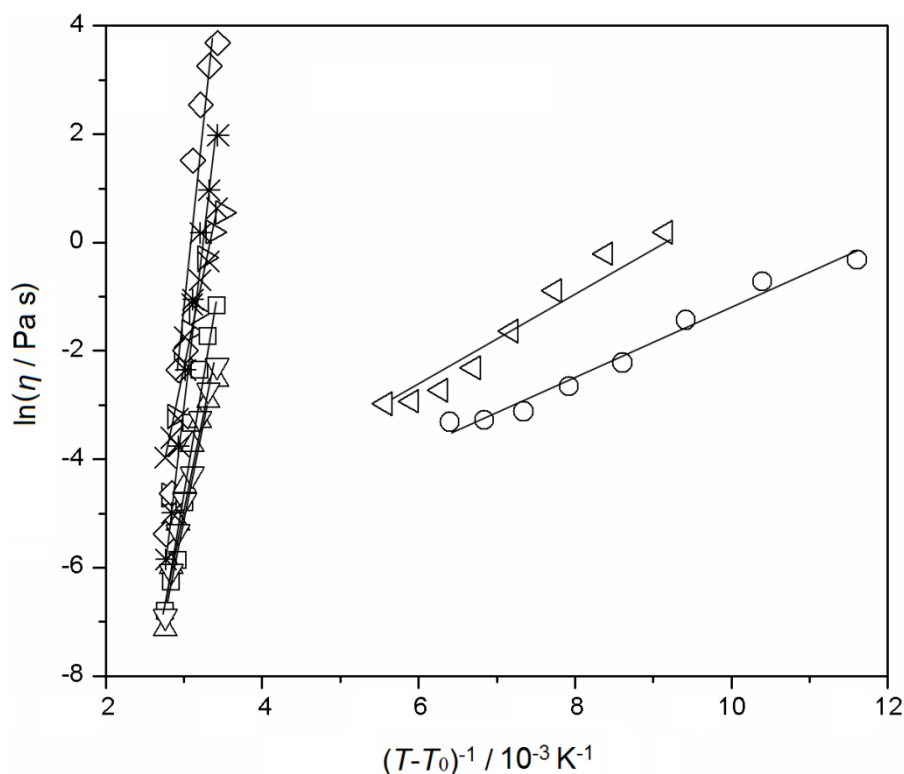
#### 4.2.2 Viskozitet eutektikiĉkih rastvaraĉa

Viskozitet eutektikiĉkih rastvaraĉa uslovljen je njihovom molekulsom veliĉinom i jaĉinom vodoniĉnih veza izmeĉu strukturnih komponenti. Povećavanjem duĉine ugljeniĉnog lanca u eutektikiĉkim rastvaraĉima povećava se viskozitet (Wu i sar. 2010). Takoĉe, na viskozitet utiĉe i promena temperature, priroda donora i molski odnos izmeĉu akceptora i donora.

Zavisnost viskoziteta eutektikiĉkih rastvaraĉa od temperature opisana je Vogel-Taman-Fulĉerovom (Vogel-Tamman-Fulcher) jednaĉinom (12) (Yoshizawa i sar. 2003):

$$\eta = \eta_0 \cdot \exp \frac{B_\eta}{T - T_0} \quad (12)$$

gde  $T$ ,  $\eta_0$ ,  $B_\eta$  i  $T_0$  predstavljaju apsolutnu temperaturu, konstantu, faktor povezan sa energijom aktivacije i takozvanu idealnu temperaturu staklene tranzicije, redom. Ova zavisnost je prikazana na **slici 21**. Kao što se moĉe videti, viskozitet eutektikiĉkih rastvaraĉa se smanjuje sa porastom temperature, verovatno usled smanjenja intermolekulskih sila izmeĉu molekula i slabljenja vodoniĉnih veza. Za temperaturni opseg 293,15–363,15 K, viskozitet ispitivanih eutektikiĉkih rastvaraĉa je u rasponu 39,76–0,001 Pa·s (**tabele A1-A9, prilog**). Na 313,15 K, viskozitet eutektikiĉkih rastvaraĉa prati redosled: TEOA:EG < TEOA:PEG < TEOA:G < TEOA:OK < TEOA:SK < TEOA:ChCl < TEOA:MK < TEOA:DMU < TEOA:OLK. Vrednosti parametara Vogel-Taman-Fulĉerove jednaĉine, zajedno sa vrednostima  $MRPD$  i  $R^2$ , prikazane su u **tabeli 10**.



**Slika 21** Vogel-Taman-Fulčerova zavisnost viskoziteta eutektičkih rastvarača: TEOA:OK – ○, TEOA:SK – ◁, TEOA:MK – ▷, TEOA:OLK – ◇, TEOA:G – □, TEOA:EG – △, TEOA:PEG – ▽, TEOA:ChCl – × i TEOA:DMU – \*

**Tabela 10** Parametri Vogel-Tamman-Fulcher-ove jednačine viskoziteta za eutektičke rastvarače za opseg temperature 293,15–363,15 K

Eutektički rastvarač	Opseg $\eta$ / Pa·s	Jednačina	$\eta_0$ / Pa·s	$B_\eta$ / K	$T_0$ / K	MRPD / %	$R^2$
TEOA:OK (1:1)	0,726–0,036	$\ln \eta = 645,38 \cdot (T-T_0)^{-1} - 7,664$	$4,696 \cdot 10^{-4}$	645,4	207	13,97	0,979
TEOA:SK (1:1)	1,205–0,051	$\ln \eta = 995,25 \cdot (T-T_0)^{-1} - 8,773$	$1,548 \cdot 10^{-4}$	995,3	184	29,61	0,977
TEOA:MK (1:1)	1,738–0,009	$\ln \eta = 7161,3 \cdot (T-T_0)^{-1} - 23,983$	$3,840 \cdot 10^{-11}$	7161,3	7	33,53	0,940
TEOA:OLK (1:1)	39,76–0,005	$\ln \eta = 15048 \cdot (T-T_0)^{-1} - 46,791$	$4,774 \cdot 10^{-21}$	15048	9	29,39	0,940
TEOA:G (1:2)	0,312–0,001	$\ln \eta = 9343,1 \cdot (T-T_0)^{-1} - 32,746$	$6,006 \cdot 10^{-15}$	9343,1	5	10,57	0,977
TEOA:EG (1:2)	0,080–0,001	$\ln \eta = 6716,9 \cdot (T-T_0)^{-1} - 25,044$	$1,329 \cdot 10^{-11}$	6716,9	8	7,80	0,941
TEOA:PEG (1:2)	0,103–0,001	$\ln \eta = 7019,1 \cdot (T-T_0)^{-1} - 26,013$	$5,043 \cdot 10^{-12}$	7019,1	11	4,29	0,985
TEOA:ChCl (2:1)	1,881–0,019	$\ln \eta = 7134 \cdot (T-T_0)^{-1} - 23,681$	$5,194 \cdot 10^{-11}$	7134	10	24,41	0,965
TEOA:DMU (1:2)	7,244–0,003	$\ln \eta = 12191 \cdot (T-T_0)^{-1} - 39,425$	$7,550 \cdot 10^{-18}$	12191	12	41,71	0,987

Kao i kod gustine, zbog nedostataka literaturnih podataka, viskozitet eutektičkih rastvarača na bazi trietanolamina upoređen je sa viskozitetom eutektičkih rastvarača na bazi istih ili sličnih donora. Viskozitet TEOA:G je niži od viskoziteta *N,N*-dietiletanol-amonijum-hlorid:G (1:2) ( $513,1 \cdot 10^{-3}$ – $42,6 \cdot 10^{-3}$  Pa·s) (Siongco i sar. 2013), tetrapropil-amonijum-bromid:G (1:3) ( $1500 \cdot 10^{-3}$ – $20 \cdot 10^{-3}$  Pa·s) (Jibril i sar. 2014) i ChCl:G (1:2) ( $10,008$ – $0,490$  Pa·s) (Troter i sar. 2017). S druge strane, viskozitet TEOA:EG je gotovo isti kao i viskozitet *N,N*-dietiletanol-amonijum-hlorid:EG (1:2) ( $50,4 \cdot 10^{-3}$ – $10 \cdot 10^{-3}$  Pa·s) (Siongco i sar. 2013) i

ChCl:EG u molskim odnosima 1:1 (0,165–0,123 Pa·s) (Constantin i sar. 2015) i 1:2 (0,059–0,007 Pa·s) (Troter i sar. 2017), dok je niži od viskoziteta ChCl:trietilen-glikol (1:3) (0,610–0,110 Pa·s) (Hayyan i sar. 2015b). Promena u prenosu putem vodoničnih veza između propilen-glikola i hloridnog anjona iz holin-hlorida je glavni razlog većeg viskoziteta ChCl:PEG (1:2) (0,159–0,021 Pa·s) (Troter i sar. 2017) u odnosu na okarakterisani TEOA:PEG. Iako TEOA:G ima veću gustinu od *N,N*-dietiletanol-amonijum-hlorid:G (1:2) (Siongco i sar. 2013), tetrapropil-amonijum-bromid:G (1:3) (Jibril i sar. 2014) i ChCl:G (1:2) (Troter i sar. 2017), ima manji viskozitet od navedenih eutektičkih rastvarača. Uzrok je verovatno razlika u molekulskoj organizaciji eutektičkih rastvarača na bazi trietanolamina. Viskozitet eutektičkih rastvarača zavisi od hemijske strukture donora. Iako trietanolamin ima veći broj –OH grupa od ostalih primenjenih donora, faktori, poput dužine alkil lanca, veličine jona i elektrostatičke interakcije, mogu imati veći uticaj na viskozitet. Kod TEOA:EG, uticaj ovih faktora je manji, pa ovaj eutektički rastvarač ima gotovo isti viskozitet kao i već gore diskutovani eutektički rastvarači (Ramón i Guillena 2019).

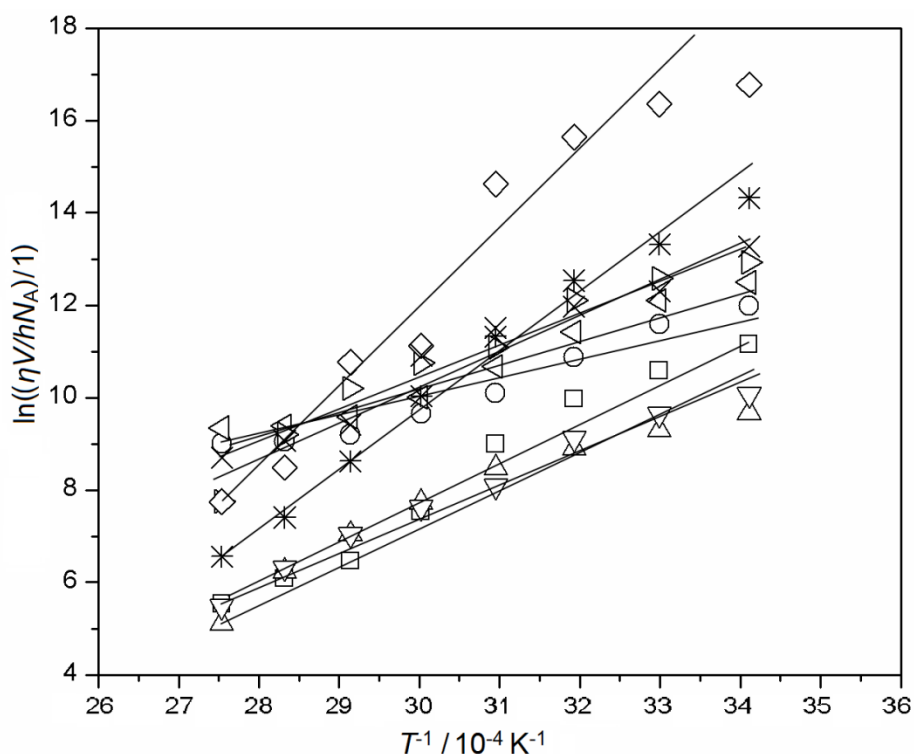
Viskozitet TEOA:OK je veći od viskoziteta ChCl:OK (1:1) ( $490 \cdot 10^{-3}$ – $80 \cdot 10^{-3}$  Pa·s) (Bahadori i sar. 2013) i ( $119,4 \cdot 10^{-3}$ – $14,3 \cdot 10^{-3}$  Pa·s) (Constantin i sar. 2015)) i gotovo isti kao viskozitet *N,N*-dietiletanol-amonijum-hlorid:OK (3:2) (2,65–0,25 Pa·s) (Arslanoğlu i Sert 2019). TEOA:ChCl ima sličan viskozitet sa TEOA:ChCl (2:1) ( $825 \cdot 10^{-3}$ – $80 \cdot 10^{-3}$  Pa·s) (Bahadori i sar. 2013), ali je veći od viskoziteta TEOA:ChCl (1:1) (0,1194–0,0143 Pa·s) (Constantin i sar. 2015) i ChCl:monoetanolamin (1:5–8) ( $48 \cdot 10^{-3}$ – $0,4 \cdot 10^{-3}$  Pa·s) (Mjalli i sar. 2017). Viskozitet TEOA:ChCl je sličan viskozitetu nekih eutektičkih rastvarača na bazi holin-hlorida (Hayyan i sar. 2012, 2015b), dok TEOA:DMU i ChCl:DMU (1:2) (4,029–0,029 Pa·s) (Troter i sar. 2017) imaju gotovo isti viskozitet. Veći viskozitet eutektičkih rastvarača na bazi 1,3-dimetiluree ili holin-hlorida u odnosu na viskozitet eutektičkih rastvarača na bazi poliola, verovatno je posledica jačine vodoničnih veza. Kod TEOA:DMU veliki viskozitet može biti posledica prisustva dve metil grupe u 1,3-dimetilurei, što se može primetiti kod ChCl:DMU (1:2) (Troter i sar. 2017). Shodno tome, TEOA:OLK je najviskozitiji među eutektičkim rastvaračima sa karboksilnim kiselinama, verovatno zbog najvećeg broja metilnih grupa. Eutektički rastvarači sa dužim alkil lancima i sa karboksilnim grupama (TEOA:OLK, TEOA:DMU, TEOA:MK, TEOA:SK, TEOA:OK) pokazuju veći viskozitet u poređenju sa eutektičkim rastvaračima na bazi poliola (TEOA:G, TEOA:PEG, TEOA:EG). Očigledno je da prisustvo karboksilne grupe ili dužih alkil lanaca dovodi do značajnog povećanja viskoziteta eutektičkih rastvarača (Ramón i Guillena 2019). Među eutektičkim rastvaračima na bazi poliola, TEOA:G ima najveći viskozitet, jer on ima jednu –

OH grupu više u odnosu na etilen-glikol i propilen-glikol, pa gradi jače vodonične veze (Ramón i Guillena, 2019).

U cilju dobijanja detaljnijeg uvida u viskozni tok i termodinamičke funkcije aktivacije (entalpija i entropija viskoznog toka), primenjena je Eyringova (Eyring) teorija stanja tranzicije (Constantin i sar. 2015):

$$\ln \frac{\eta V}{h N_A} = \frac{\Delta H^*}{RT} - \frac{\Delta S^*}{R} \quad (13)$$

gde je  $\eta$  – viskozitet,  $V$  – molekulska zapremina eutektičke smeše (izračunata kao odnos prosečne  $M$  eutektičkog rastvarača i gustine smeše na željenoj temperaturi),  $h$  – Plankova konstanta,  $N_A$  – Avogadrov broj,  $R$  – univerzalna gasna konstanta,  $T$  – apsolutna temperatura,  $\Delta H^*$  – promena entalpije aktivacije viskoznog toka, a  $\Delta S^*$  – promena entropije aktivacije viskoznog toka. Na **slici 22** prikazana je temperaturna zavisnost  $\ln(\eta V/hN_A)$  za sve eutektičke rastvarače. Vrednosti  $\Delta H^*$  i  $\Delta S^*$  izračunate su iz nagiba i preseka prave linije sa  $y$  osom. U **tabeli 11**, prikazane su vrednosti termodinamičkih funkcija aktivacije na 313,15 K (svi eutektički rastvarači su tečni na ovoj temperaturi).



**Slika 22** Grafik zavisnosti  $\ln(\eta V/hN_A)$  od  $T^{-1}$  za eutektičke rastvarače: TEOA:OK – ○, TEOA:SK – ◁, TEOA:MA – ▷, TEOA:OLK – ◇, TEOA:G – □, TEOA:EG – △, TEOA:PEG – ▽, TEOA:ChCl – × i TEOA:DMU – \*

**Tabela 11** Termodinamičke funkcije aktivacije viskoznog toka,  $\Delta H^*$ ,  $\Delta S^*$  i  $\Delta G^*$  i  $R^2$  na 313,15 K za eutektičke rastvarače

Eutektički rastvarač	Eyring-ova jednačina	$R^2$	$\Delta H^*/$ kJ·mol <sup>-1</sup>	$T\Delta S^*/$ kJ·mol <sup>-1</sup>	$\Delta G^*/$ kJ·mol <sup>-1</sup>
TEOA:OK (1:1)	$\ln(\eta V/hN_A) = 5003 \cdot T^{-1} - 5,143$	0,960	41,59	13,34	28,20
TEOA:SK (1:1)	$\ln(\eta V/hN_A) = 5355,9 \cdot T^{-1} - 5,774$	0,962	44,52	15,03	29,49
TEOA:MK (1:1)	$\ln(\eta V/hN_A) = 7427,1 \cdot T^{-1} - 11,921$	0,930	61,75	31,04	30,71
TEOA:OLK (1:1)	$\ln(\eta V/hN_A) = 15191,3 \cdot T^{-1} - 33,835$	0,930	126,30	88,09	38,21
TEOA:G (1:2)	$\ln((\eta V/hN_A) = 9354,9 \cdot T^{-1} - 20,364$	0,972	77,78	53,02	24,76
TEOA:EG (1:2)	$\ln((\eta V/hN_A) = 6707,3 \cdot T^{-1} - 12,734$	0,930	55,76	33,15	22,61
TEOA:PEG (1:2)	$\ln(\eta V/hN_A) = 6998,3 \cdot T^{-1} - 13,514$	0,982	58,18	35,18	22,99
TEOA:ChCl (1:2)	$\ln(\eta V/hN_A) = 7138,1 \cdot T^{-1} - 10,965$	0,960	59,34	28,55	30,80
TEOA:DMU (1:2)	$\ln(\eta V/hN_A) = 12252,8 \cdot T^{-1} - 27,011$	0,985	101,87	70,32	31,54

Vrednosti  $\Delta H^*$  su veće od vrednosti  $T\Delta S^*$ , što ukazuje da je energetski doprinos koji odgovara molarnoj entalpijskoj promeni aktivacije viskoznog toka važniji od entropijskog doprinosa molarne Gibsove energije aktivacije. S obzirom da eutektički rastvarači na bazi trietanolamina imaju sličnu gustinu i viskozitet kao i eutektički rastvarači na bazi holin-hlorida (Bahadori i sar. 2013; Constantin i sar. 2015; Hayyan i sar. 2012, 2015b; Troter i sar. 2017), oni mogu poslužiti kao njihova alternativa u industrijskim aplikacijama i raznim hemijskim reakcijama. Međutim, zbog velike gustine i viskoziteta nekoliko eutektičkih rastvarača na bazi trietanolamina, preporučuje se da se oni primenjuju na temperaturama iznad 313,15 K.

#### 4.2.3 Električna provodljivost eutektičkih rastvarača

Vrednosti električne provodljivosti za eutektičke rastvarače u temperaturnom opsegu 293,16–363,16 K su u rasponu 0,00015–9,003 S·m<sup>-1</sup> (tabele A1-A9, prilog). Električna provodljivost raste sa povećanjem temperature. Vrednosti električne provodljivosti eutektičkih rastvarača na 313,15 K prate sledeći redosled: TEOA:PEG < TEOA:G < TEOA:DMU < TEOA:EG < TEOA:OLK < TEOA:MK < TEOA:SK < TEOA:OK < TEOA:ChCl.

TEOA:G ima manju električnu provodljivost od ChCl:G (1:2) (0,11–0,49 S·m<sup>-1</sup>) (AlOmar i sar. 2014) i (1,09–11,23 S·m<sup>-1</sup>) (Troter i sar. 2017)). Isti slučaj je i kod TEOA:EG, koji ima manju električnu provodljivost od ChCl:EG u molskom odnosu 1:2 (1–4,3 S·m<sup>-1</sup>) (Ibrahim i sar. 2019), ali veću od ChCl:trietilen-glikol (1:3) (1,41–8,87 S·m<sup>-1</sup>) (Hayyan i sar. 2015b). U poređenju sa ChCl:PEG (2,86–10,87 S·m<sup>-1</sup>) (Troter i sar. 2017), TEOA:PEG ima manju električnu provodljivost. Električna provodljivost TEOA:OA je manja i od provodljivosti ChCl:OA (1:1) (0,2–1,9 S·m<sup>-1</sup>) (Bahadori i sar. 2013), a gotovo ista kao električna provodljivost *N,N*-dietiletanol-amonijum-hlorid:OA (3:2) (0,17–0,52 S·m<sup>-1</sup>)

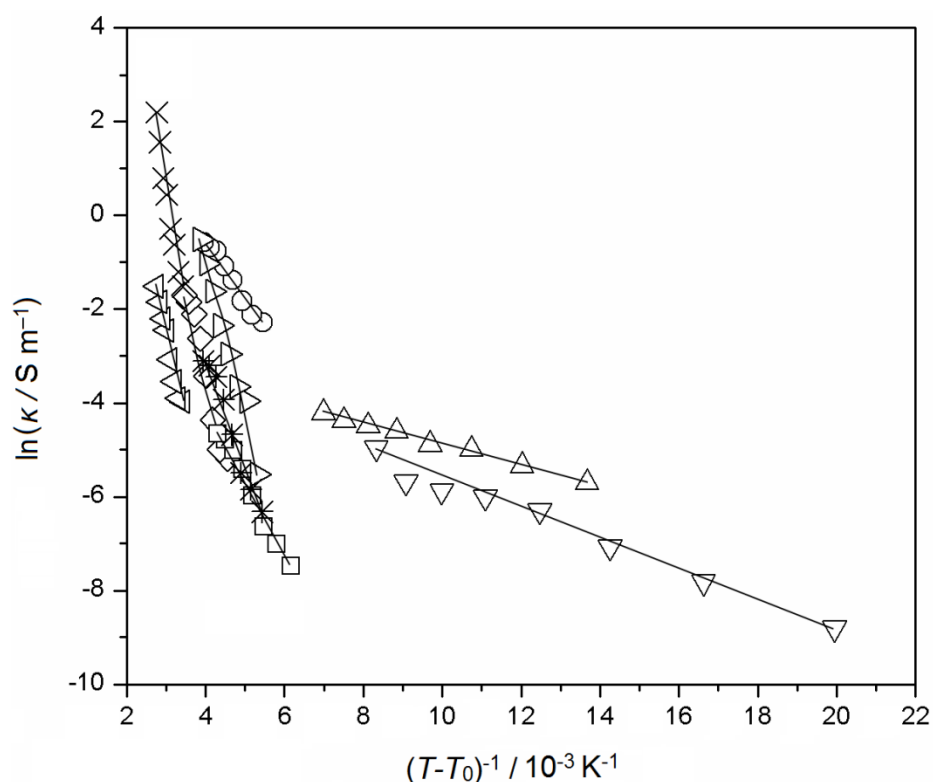
(Arslanoğlu i Sert 2019). TEOA:ChCl ima veću električnu provodljivost od TEOA:ChCl (2:1) ( $0,1-0,5 \text{ S}\cdot\text{m}^{-1}$ ) (Bahadori i sar. 2013), dok TEOA:DMU ima manju električnu provodljivost od ChCl:DMU (1:2) ( $0,26-1,12 \text{ S}\cdot\text{m}^{-1}$ ) (Troter i sar. 2017).

Na električnu provodljivost eutektičkih rastvarača utiču i pokretljivost i broj naelektrisanih vrsta. Eutektički rastvarači sa relativno visokom viskoznošću pokazuju slabu električnu provodljivost. Generalno, svi eutektički rastvarači na bazi trietanolamina imaju manju električnu provodljivost od eutektičkih rastvarača na bazi holin-hlorida, jer veći molekuli trietanolamina od molekula holin-hlorida smanjuju pokretljivošću jona i provodljivost (Ramón i Guillena 2019).

Analogno viskozitetu, temperaturna zavisnost električne provodljivosti je, takođe, opisana Vogel-Taman-Fulčerovom jednačinom (Haynes i sar. 2013):

$$\kappa = \kappa_0 \cdot \exp \frac{B_\kappa}{T - T_0} \quad (14)$$

gde  $\kappa_0$ ,  $B_\kappa$  i  $T_0$  predstavljaju preeksponencijalni faktor, faktor koji je u korelaciji sa energijom aktivacije i idealna temperatura staklene tranzicije, redom. Ova zavisnosz je prikazana na **slici 23**.



**Slika 23** Vogel-Taman-Fulčerova zavisnost električne provodljivosti eutektičkih rastvarača:

TEOA:OK – ○, TEOA:SK – ◁, TEOA:MK – ▷, TEOA:OLK – ◇, TEOA:G – □,  
TEOA:EG – △, TEOA:PEG – ▽, TEOA:ChCl – × i TEOA:DMU – \*

Parametri Vogel-Taman-Fulčerove jednačine prikazani su u **tabeli 12**. Preeksponencijani faktor  $k_0$  je u korelaciji sa brojem mobilnih nosača naelektrisanja u molekulu. Najveću vrednost  $k_0$  ima TEOA:ChCl, verovatno zbog pojačane disocijacije jona, a najmanju TEOA:PEG, verovatno zbog stvaranja polipropilen-glikola koji inhibira pokretljivost jona.

**Tabela 12** Parametri Vogel-Taman-Fulčerove jednačine električne provodljivosti za eutektičke rastvarače za opseg temperature 293,15–363,15 K

Eutektički rastvarači	Opseg električne provodljivosti / $S \cdot m^{-1}$	Parametri jednačine*			$B\kappa / K$	$T_0 / K$	MRPD / %	$R^2$
		$a$	$b$	$\kappa_0 / S \cdot m^{-1}$				
TEOA:OK (1:1)	0,00056–0,0095	–1258,3	4,4946	89,5	1258,3	110	7,47	0,979
TEOA:SK (1:1)	0,00332–0,0149	–4038,1	9,5925	14654,50	4038,1	11	3,72	0,975
TEOA:MK (1:1)	0,00015–0,0070	–3282,3	12,1660	192143,90	3282,3	105	4,31	0,986
TEOA:OLK (1:1)	0,10–0,5600	–3621,5	11,0850	65186	3621,5	74	7,32	0,969
TEOA:ChCl (2:1)	0,0189–0,2200	–5607,1	17,3960	35891103,20	5607,1	10	23,5	0,979
TEOA:DMU (1:2)	0,004–0,5980	–2390,9	6,5285	684,40	2390,9	109	3,89	0,979
TEOA:G (1:2)	0,00555–0,1812	–1647,2	2,5920	13,40	1647,2	131	1,82	0,985
TEOA:EG (1:2)	0,2196–9,0030	219,03	–2,7029	0,08	219,03	220	0,58	0,995
TEOA:PEG (1:2)	0,0018–0,0447	310,9	–2,6100	0,07	310,9	243	2,11	0,983

\* $\ln \kappa = a \cdot (T-T_0)^{-1} + b$



#### 4.2.3.1 Molarna provodljivost eutektičkih rastvarača

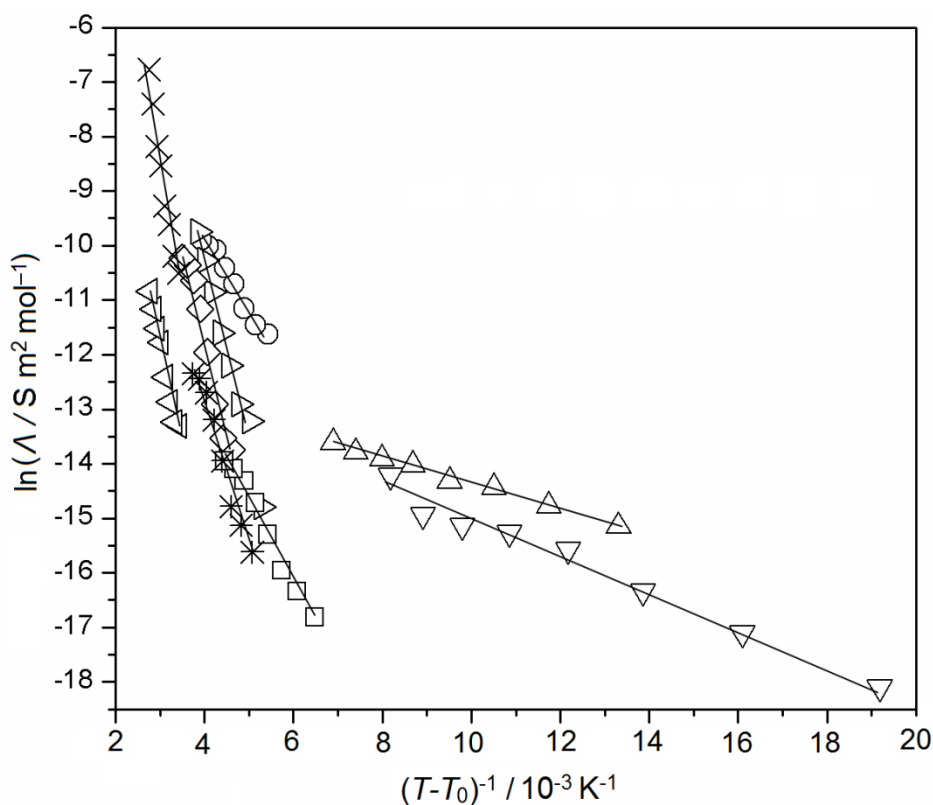
Za izračunavanje molarne provodljivosti ( $\Lambda$ ) primenjena je sledeća jednačina:

$$\Lambda = \frac{\kappa \cdot M}{\rho} \quad (15)$$

gde je:  $\kappa$  – električna provodljivost,  $M$  – molska masa i  $\rho$  – gustina. Empirijska Vogel-Taman-Fulčerova jednačina za molarnu provodljivost je:

$$\Lambda = \Lambda_0 \cdot \exp \frac{-B_\Lambda}{T - T_0} \quad (16)$$

gde su  $\Lambda_0$ ,  $B_\Lambda$  i  $T_0$  parametri jednačine. Temperaturna zavisnost molarne provodljivosti eutektičkih rastvarača, opisana Vogel-Taman-Fulčеровom jednačinom, prikazana je na **slici 24**, dok su vrednosti parametara jednačine (16) prikazane u **tabeli 13**.



**Slika 24** Vogel-Taman-Fulčerova zavisnost molarne provodljivosti eutektičkih rastvarača:

TEOA:OK – ○, TEOA:SK – ◁, TEOA:MK – ▷, TEOA:OLK – ◇, TEOA:G – □, TEOA:EG – △,  
TEOA:PEG – ▽, TEOA:ChCl – × i TEOA:DMU – \*

**Tabela 13** Parametri Vogel-Taman-Fulčerove jednačine molarne provodljivosti za eutektičke rastvarače za opseg temperature 293,15–363,15 K

Eutektički rastvarač	Parametri jednačine*		$A_0 / \text{S} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$	$B_\Delta / \text{K}$	$T_0 / \text{K}$	MRPD / %	$R^2$
	a	b					
TEOA:OK (1:1)	-1285,8	-4,7336	0,009	1285,8	109	0,76	0,975
TEOA:SK (1:1)	-4006,3	0,2439	1,276	4006,3	3	0,92	0,970
TEOA:MK (1:1)	-3339,8	3,1104	22,430	3339,8	104	0,97	0,984
TEOA:OLK (1:1)	-3566,3	2,5061	12,257	3566,3	77	1,78	0,964
TEOA:G (1:2)	-1529,2	-6,9835	0,001	1529,2	139	0,68	0,984
TEOA:EG (1:2)	-233,8	-	$5,97 \cdot 10^{-6}$	233,8	218	0,20	0,994
		12,0295					
TEOA:PEG (1:2)	-332,5	-	$8,13 \cdot 10^{-6}$	332,5	241	0,80	0,981
		11,7204					
TEOA:ChCl (1:2)	-5651,7	8,5519	5176,581	5651,7	1	1,93	0,971
TEOA:DMU (1:2)	-2737,9	-1,8599	0,156	2737,9	96	1,19	0,972

\* $\ln A = a \cdot (T - T_0)^{-1} + b$

#### 4.2.3.2 Veza između molarne provodljivosti i viskoziteta eutektičkih rastvarača

Veza između molarne provodljivosti i viskoziteta opisuje se Valdenovim (Walden) pravilom (jednačina 17) (Hayyan i sar. 2015b):

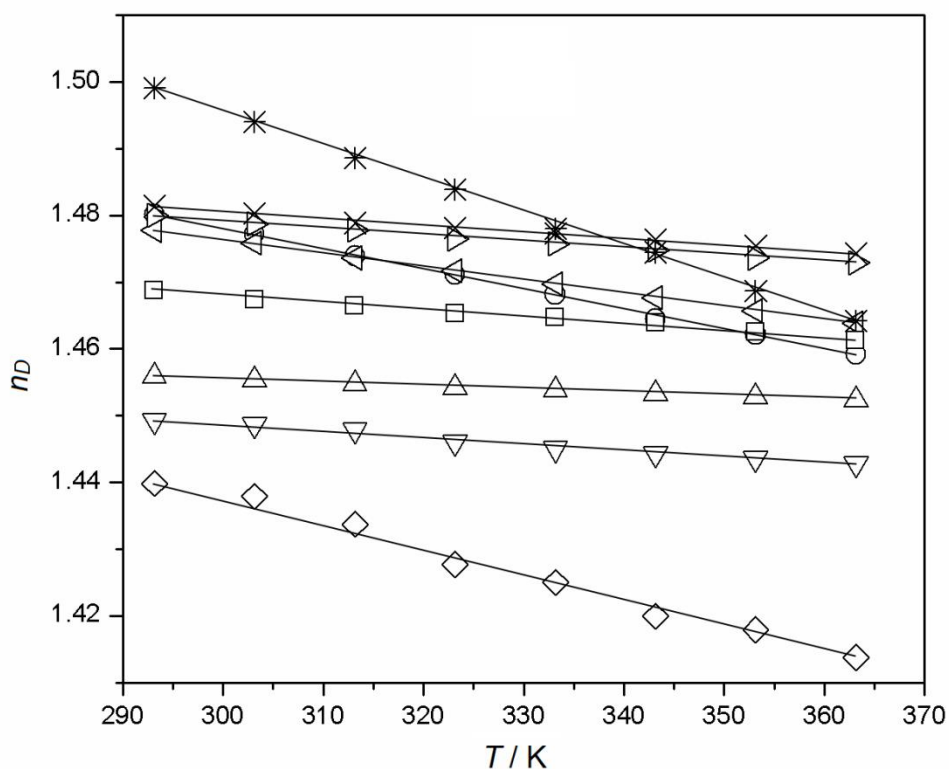
$$A \cdot \eta = \kappa \quad (17)$$

gde je:  $A$  – molarna provodljivost,  $\eta$  – viskozitet,  $\kappa$  – konstanta koja zavisi od temperature. Valdenovo pravilo je veoma korisno za klasifikaciju eutektičkih rastvarača. Za crtanje „idealne” referentne linije, reprezentativne za nezavisne jone bez interjonskih interakcija (Florindo i sar. 2014), koriste se podaci za razblaženi vodeni rastvor 0,01 M KCl-a (Yoshizawa i sar. 2003). Tečnosti sa izraženom sposobnošću stvaranja jona nalaze se vrlo blizu referentne linije, dok su ostale tečnosti udaljene od iste (Hayyan i sar. 2015b; Wu i sar. 2010). Valdenovo pravilo se primenjuje za podelu jonskih tečnosti na „dobre”, „loše”, „subjonske” itd. (Constantin i sar. 2015). Kao što se može videti na **slici 25**, eutektički rastvarači pripadaju kategoriji „subjonskih tečnosti”, što ukazuje na njihovu nejonsku strukturu. Za upoređivanje sposobnosti stvaranja jona u nevodenim rastvorima elektrolita, rastopljenim solima i jonskim tečnostima koristi se logaritamska zavisnost molarne provodljivosti od fluidnosti  $\varphi$  ( $\varphi = \eta^{-1}$ ) (Wu i sar. 2010). Ovo, takozvano „frakciono” Valdenovo pravilo se može zapisati sledećom jednačinom (Troter i sar. 2017):

$$\log A = \log C + \alpha' \log \eta^{-1} \quad (18)$$

gde je:  $C$  – Valdenov proizvod (konstanta koja zavisi od temperature), a  $\alpha'$  – nagib linije u Valdenovom grafiku i reflektuje dekoplovanje jona. Parametri Valdenove jednačine prikazani su u **tabeli 14**.





**Slika 26** Uticaj temperature na indeks refrakcije ( $n_D$ ) eutektičkih rastvarača: TEOA:OK – ○, TEOA:SK – ◁, TEOA:MA – ▷, TEOA:OLK – ◇, TEOA:G – □, TEOA:EG – △, TEOA:PEG – ▽, TEOA:ChCl – × i TEOA:DMU – \*

Indeks refrakcije eutektičkih rastvarača u temperaturnom opsegu 293,15–363,15 K je u rasponu 1,4991–1,4137 (**tabele A1-A9, prilog**). Na 313,15 K, vrednosti indeksa refrakcije eutektičkih rastvarača prate sledeći redosled: TEOA:OLK < TEOA:PEG < TEOA:EG < TEOA:G < TEOA:SK < TEOA:OK < TEOA:MK < TEOA:ChCl < TEOA:DMU.

Vrednosti indeksa refrakcije eutektičkih rastvarača su u skladu sa literaturnim podacima za eutektičke rastvarače na bazi holin-hlorida (Chemat i sar. 2016). Eutektički rastvarač TEOA:G ima gotovo istu vrednost indeksa refrakcije kao i *N,N*-dietiletanol-amonijum-hlorid:G (1:2) (1,4856–1,4740) (Siongco i sar. 2013), tetrapropil-amonijum-bromid:G (1:2) (1,4973–1,4753) (Jibril i sar. 2014) i ChCl:G (1:2) (1,4590–1,4380) (Troter i sar. 2017). Slične vrednosti indeksa refrakcije TEOA:G i ChCl:G (1:2) (Troter i sar. 2017), kao i TEOA:ChCl i ChCl:monoetanolamin (1,4880–1,4570) (Mjalli i sar. 2017), posledica su njihove slične molekulske strukture. Iz istog razloga, vrednost indeksa refrakcije TEOA:DMU sličan je vrednosti indeksa refrakcije ChCl:DMU (1,4800–1,4690) (Troter i sar. 2017). Vrednosti parametara linearne jednačine (Leron i sar. 2012), opsega indeksa refrakcije,  $MRPD$  i  $R^2$  prikazane su u **tabeli 15**.

**Tabela 15** Parametri  $n_D$  jednačine sa  $MRPD$  i  $R^2$  vrednostima za eutektičke rastvarače za opseg temperature 293,15–363,15 K

Eutektički rastvarač	Opseg $n_D$	Odsečak	Nagib	$MRPD$ / %	$R^2$
TEOA:OK (1:1)	1,4802–1,4592	1,5684	–0,0003	0,03	0,999
TEOA:SK (1:1)	1,4778–1,4639	1,5363	–0,0002	0,01	0,999
TEOA:MK (1:1)	1,4800–1,4729	1,5094	–0,0001	0,02	0,996
TEOA:OLK (1:1)	1,4398–1,4137	1,5547	–0,0004	0,25	0,991
TEOA:G (1:2)	1,4687–1,4613	1,4980	–0,0001	0,02	0,992
TEOA:EG (1:2)	1,4559–1,4523	1,4705	–0,0001	0,01	0,997
TEOA:PEG (1:2)	1,4493–1,4428	1,4783	–0,0001	0,03	0,979
TEOA:ChCl (2:1)	1,4814–1,4743	1,5098	–0,0001	0,05	0,994
TEOA:DMU (1:2)	1,4991–1,4642	1,6451	–0,0005	0,03	0,999

U **tabeli 16**, prikazane su vrednosti opsega fazne brzine ( $v$ ), molarne refraktivnosti ( $A$ ) i slobodne zapremine ( $f_m$ ) za eutektičke rastvarače, izračunate pomoću poznatih formula (Born i Wolf 1999; Ghaedi i sar. 2018). Na 313,15 K, vrednosti fazne brzine eutektičkih rastvarača su u sledećem redosledu: TEOA:DMU < TEOA:ChCl < TEOA:MK < TEOA:OK < TEOA:SK < TEOA:G < TEOA:EG < TEOA:PEG < TEOA:OLK.

**Tabela 16** Opseg fazne brzine ( $v$ ), molarne refraktivnosti ( $A$ ) i slobodne zapremine ( $f_m$ ) za eutektičke rastvarače za opseg temperature 293,15–363,15 K

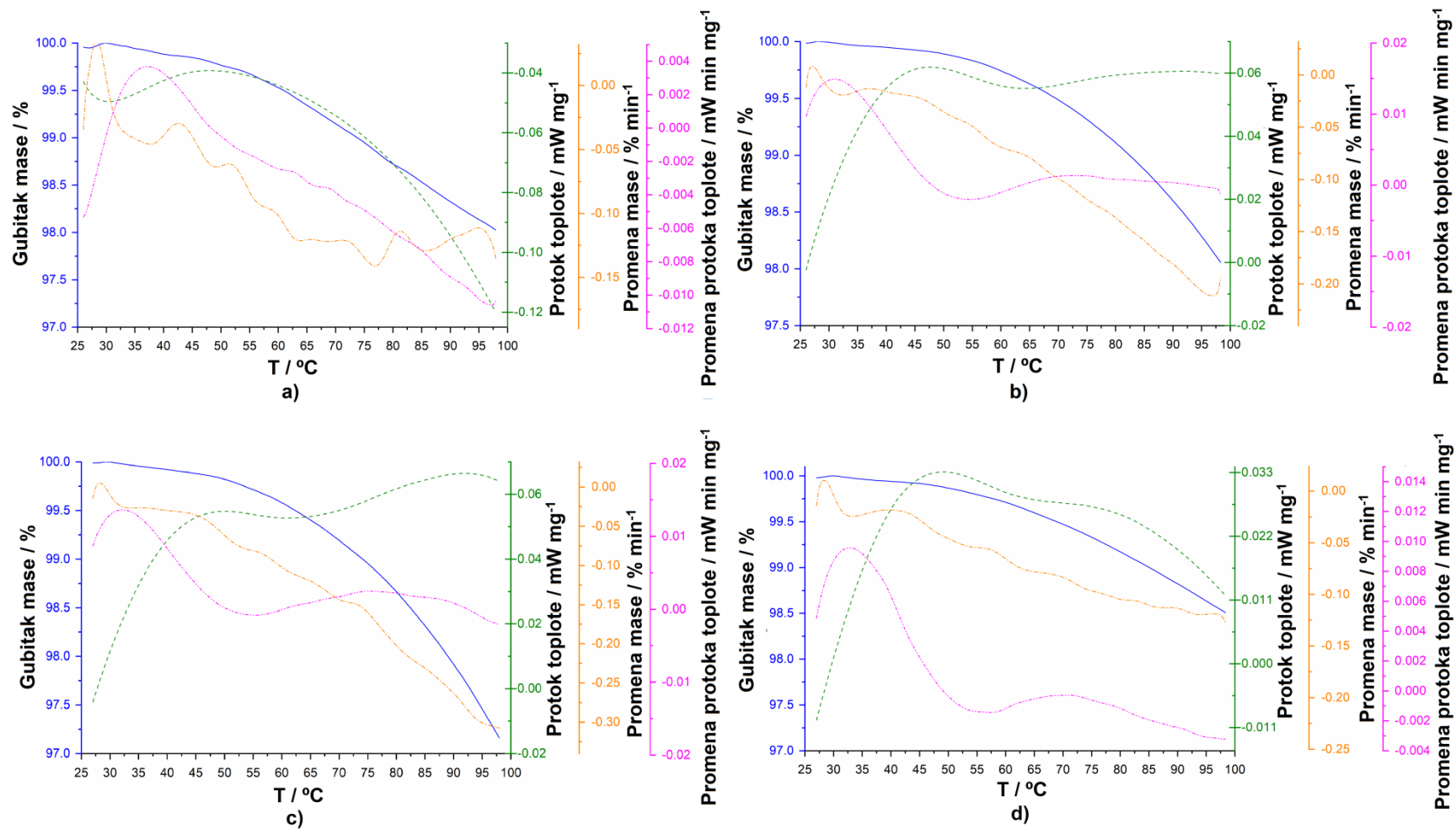
Eutektički rastvarač	$v / 10^7 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$	$A / 10^{-6} \text{ m}^3\cdot\text{mol}^{-1}$	$f_m / 10^{-6} \text{ m}^3\cdot\text{mol}^{-1}$
TEOA:OK (1:1)	20,27–20,56	24,57–24,95	62,29–6289
TEOA:SK (1:1)	24,69–25,03	49,38–50,05	64,81–63,42
TEOA:MK (1:1)	20,27–20,37	26-85–27-57	67,85–70,74
TEOA:OLK (1:1)	20,84–21,22	50,01–51,00	142,58–150,22
TEOA:G (1:2)	20,43–20,53	24,72–25,23	64,08–66,69
TEOA:EG (1:2)	20,61–20,66	21,51–22,19	57,65–60,02
TEOA:PEG (1:2)	20,70–20,79	35,27–35,85	88,59–91,66
TEOA:ChCl (2:1)	20,25–20,35	26,84–26,88	64,66–70,41
TEOA:DMU (1:2)	20,01–20,49	32,33–35,76	79,71–89,58

Vrednosti fazne brzine su slične za sve eutektičke rastvarače, dok najveću vrednost ima TEOA:OLK zbog najmanjeg indeksa refrakcije u primenjenom temperaturnom opsegu. Na molarnu refraktivnost, kao meru polarizabilnosti supstance, najviše utiče molska masa, dok temperatura, gustina i indeks refrakcije pokazuju slab uticaj. Mali uticaj temperature na molarnu refraktivnost je već dokazan (Ghaedi i sar. 2018). Kao što je očekivano, slobodna zapremina se povećava sa porastom temperature (Ghaedi i sar. 2018). Među eutektičkim rastvaračima na bazi trietanolamina, TEOA:OLK ima najveću slobodnu zapreminu zbog najdužeg alkil lanca oleinske kiseline (Ghaedi i sar. 2018).

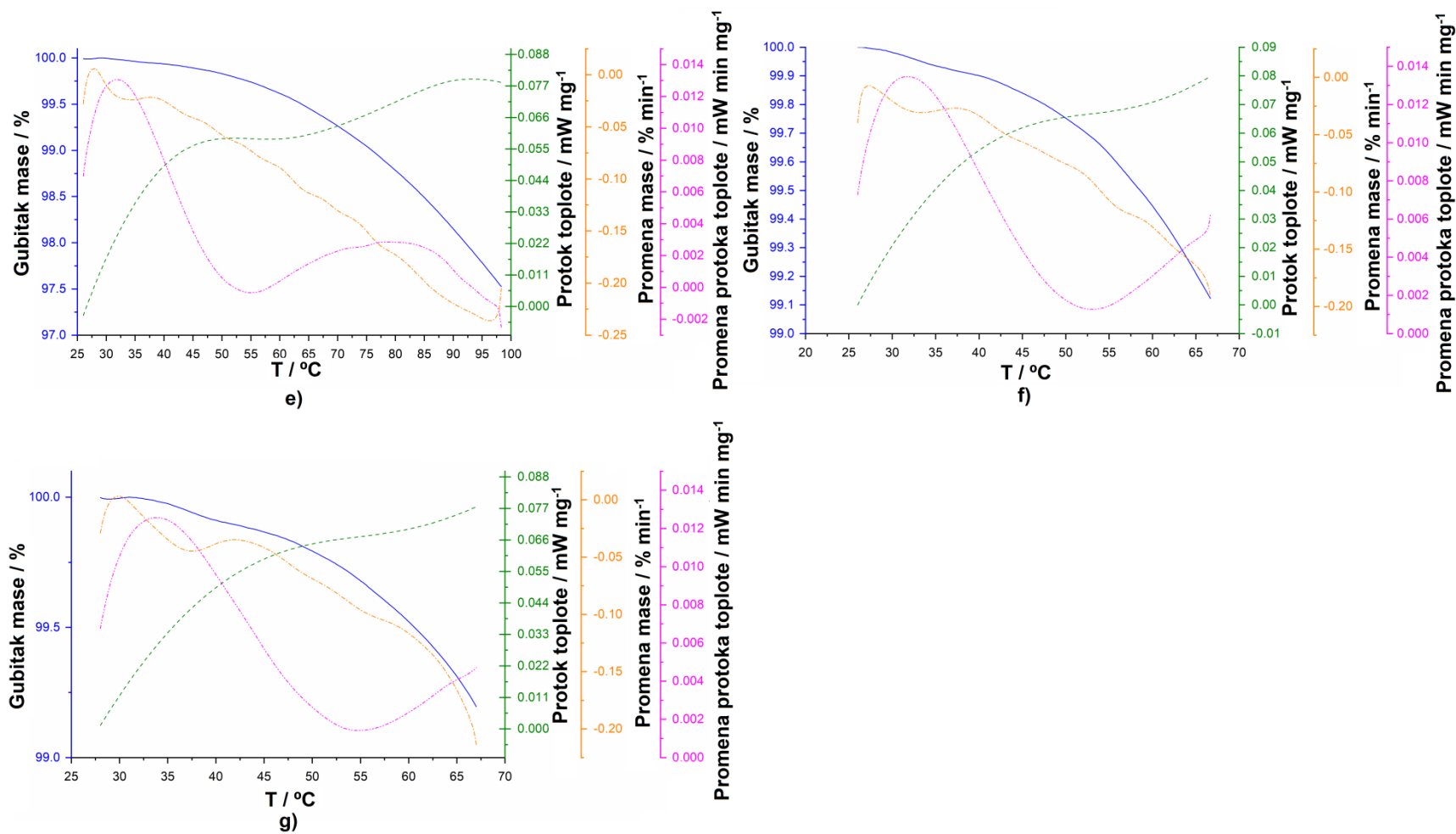
#### 4.2.5 Termogravimetrijska i diferencijalna skenirajuća kalorimetrijska analiza eutektičkih rastvarača

Na **slikama 27** i **28** prikazane su krive dobijene termogravimetrijskom i diferencijalnom skenirajućom kalorimetrijskom analizom eutektičkih rastvarača na bazi

trietanolamina i holin-hlorida (radi poređenja) sa istim donorima u temperaturnom opsegu 298,15–373,15 K. S obzirom da su euteklički rastvarači tečni u primenjenom temperaturnom opsegu, nisu detektovane tačke topljenja na krivama dobijenim diferencijalnom skenirajućom kalorimetrijom. Kao što se može videti na **slikama 27 i 28**, termogravimetrijska i diferencijalna skenirajuća kalorimetrijska analiza ne ukazuje na nepoželjno ponašanje eutekličkih rastvarača, jer nisu prisutni karakteristični vrhovi, osim određenog gubitka mase, očiglednog iz krivih dobijenih termogravimetrijskom analizom, u okviru kojeg se jedan deo sigurno odnosi na isparavanje vode. Prema tome, termogravimetrijska i diferencijalna skenirajuća kalorimetrijska analiza su ukazale na stabilnost eutekličkih rastvarača za primenjeni temperaturni opseg, što im omogućava potencijalnu primenu u industriji.



**Slika 27** Krive dobijene termogravimetrijskom i diferencijalnom skenirajućom kalorimetrijskom analizom eutektičkih rastvarača: (a) TEOA:G, (b) TEOA:EG, (c) TEOA:PEG, (d) TEOA:ChCl, 298,15-373,15 na 101,3 kPa. Napomena: – označava TGA krivu, - - - označava prvi izvod funkcije TGA, – – označava DSC krivu i - · - · - označava prvi izvod funkcije DSC



**Slika 28** Krive dobijene termogravimetrijskom i diferencijalnom skenirajućom kalorimetrijskom analizom eutektičkih rastvarača: (e) ChCl:G, (f) ChCl:EG, (g) ChCl:PEG, 298,15-373,15 na 101,3 kPa. Napomena: – označava TGA krivu, – – označava prvi izvod funkcije TGA, – – označava DSC krivu i –•– označava prvi izvod funkcije DSC



## 4.3 Ekstrakcija ulja iz semena crne slačice

### 4.3.1 Prinos ulja semena crne slačice

Prinosi ulja crne slačice, dobijeni različitim tehnikama ekstrakcije, prikazani su u **tabeli 17**. Prema Dankanovom testu višestrukog poređenja, ekstrakcija rastvaračem je efikasnija od hladnog presovanja na nivou pouzdanosti od 95%. Maceracijom semena crne slačice trihloretilenom postignut je najveći prinos ulja od 31,10 g/100 g, ali sa dvostruko većom zapreminom rastvarača od zapremine primenjene u maceraciji semena crne slačice prethodno obrađenog eutektičkim rastvaračem TEOA:G i smešom trihloretilena i TEOA:G. Postupcima maceracije semena crne slačice trihloretilenom bez prethodne obrade i nakon prethodne obrade semena eutektičkim rastvaračem TEOA:G postignuti su veći prinosi ulja za 10% i 6%, u poređenju sa postupkom sa *n*-heksanom. Međutim, prema Dankanovom testu višestrukog poređenja, prinosi dobijeni maceracijama trihloretilenom i trihloretilenom nakon prethodne obrade semena sa eutektičkim rastvaračem TEOA:G nisu se međusobno značajno razlikovali na nivou pouzdanosti od 95%. Uprkos rezultatu statističkog testa, prinos ulja dobijen trihloretilenom (31,10 g/100 g) korišćen je kao referentna vrednost za određivanje procenta prinosa ulja primenjenim tehnikama ekstrakcije i rastvaračima. Step en ekstrakcije ulja dobijenog hladnim presovanjem iznosio je 71,9% (računato u odnosu na referentni prinos ulja). S druge strane, maceracija *n*-heksanom (28,05 g/100 g) je bila efikasnija od hladnog presovanja, ali za 10% manje efikasna od referentne maceracije trihloretilenom. Prilikom primene smeše *n*-heksana i eutektičkog rastvarača TEOA:G u maceraciji semena crne slačice, nije došlo do odvajanja ulja. Upoređivanjem dobijenih podataka, zaključeno je da na prinos ulja semena crne slačice može uticati vrsta rastvarača i primenjeni uslovi ekstrakcije.

**Tabela 17** Prinosi ulja semena crne slačice dobijeni različitim tehnikama ekstrakcije i različitim vrstama rastvarača

Tehnika ekstrakcije	Rastvarač	Vrsta prethodne obrade semena	Seme:rastvarač maseni odnos	Prinos ulja / g/100 g*	Stepen ekstrakcije ulja / %
Maceracija (65 °C, 3 h)	<i>n</i> -Heksan	Mlevenje	1:10	28,05±1,13 <sup>a</sup>	91,6
	Trihloretilen			31,10±0,42 <sup>b</sup>	100,0
	Trihloretilen + TEOA:G		1:5:5	25,55±1,06 <sup>c</sup>	82,2
	Trihloretilen + TEOA:G	Mlevenje, TEOA:G (sobna temperatura, 24 h)	1:5:5	29,95±1,20 <sup>b</sup>	96,3
Hladno presovanje	–	–	–	22,35±1,34 <sup>d</sup>	71,9

\*U odnosu na suhu masu semena. Prinosi ulja dobijeni različitim tehnikama ekstrakcije testirani su Dankanovim testom višestrukog poređenja. Vrednosti koje nemaju zajednički supskript značajno se razlikuju na novou pouzdanosti od 95%.

### 4.3.2 Sadržaj masnih kiselina u ulju crne slačice

Masnokiselinski sastav ulja crne slačice, dobijenih različitim tehnikama ekstrakcije i različitim rastvaračima, prikazan je u **tabeli 18**. Rezultati pokazuju da tehnika ekstrakcije i vrsta rastvarača ne utiču na profil masnih kiselina u dobijenim uljima. Dankanovim testom višestrukog poređenja utvrđene su statistički značajne razlike na nivou pouzdanosti od 95% za sadržaj eručne kiseline u pojedinim uljima. Pored toga, tehnika ekstrakcije ne utiče na sadržaj slobodnih masnih kiselina. Dobijena ulja crne slačice sadrže oko 88–95% nezasićenih masnih kiselina sa najvećim udelom mononezasićenih masnih kiselina (66–72%) i manjim udelom polinezasićenih masnih kiselina (22–24%). Najmanji sadržaj mono i polinezasićenih masnih kiselina ima ulje dobijeno hladnim presovanjem. Masnokiselinski sastav ulja crne slačice u skladu je sa podacima dostupnim u literaturi (Basu, 1973; Fadhil i Abdulahad, 2014; Sharafi i sar. 2015). Ulje crne slačice sadrži visok nivo eručne kiseline, što je karakteristično za većinu ulja porodice Brassicaceae, osim repičinog ulja (Sharafi i sar. 2015). Druge mononezasićene masne kiseline, poput eikozeinske (C20:1), oleinske (C18:1) i nervone kiseline (C24:1), prisutne su u manjim količinama. Različite tehnike ekstrakcije i vrsta rastvarača ne utiču, takođe, *PDL* (123–126), *USN* (123–126), oleinsko/linolni odnos (*OLO* = 0,64–0,65) i linolno/linoleinski odnos (*LLO* = 1,66–1,73).

**Tabela 18** Sastav masnih kiselina ulja semena crne slačice dobijenih različitim tehnikama ekstrakcije i različitim vrstama rastvarača \*

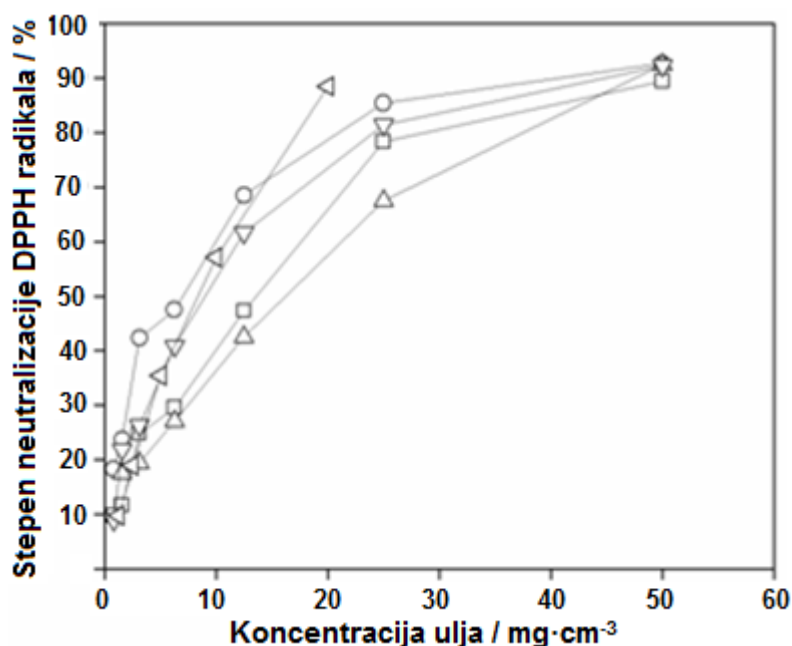
Masna kiselina	Tehnika ekstrakcije				
	Hladno presovanje	Maceracija			
		<i>n</i> -Heksan	Trihloretilen	Trihloretilen i TEOA:G	Trihloretilen nakon prethodne obrade sa TEOA:G
C16:0	1,43±0,05 <sup>a</sup>	1,56±0,08 <sup>a</sup>	1,54±0,08 <sup>a</sup>	1,45±0,18 <sup>a</sup>	1,48±0,20 <sup>a</sup>
C18:0	0,68±0,02 <sup>a</sup>	0,73±0,04 <sup>a</sup>	0,71±0,04 <sup>a</sup>	0,68±0,10 <sup>a</sup>	0,69±0,01 <sup>a</sup>
C18:1	8,27±0,28 <sup>a</sup>	8,99±0,57 <sup>a</sup>	8,92±0,86 <sup>a</sup>	8,46±0,20 <sup>a</sup>	8,51±0,68 <sup>a</sup>
C18:2	12,80±0,42 <sup>a</sup>	14,06±0,95 <sup>a</sup>	13,91±1,81 <sup>a</sup>	13,13±1,92 <sup>a</sup>	13,07±1,34 <sup>a</sup>
C18:3n3	7,59±0,27 <sup>a</sup>	8,18±0,55 <sup>a</sup>	8,05±0,81 <sup>a</sup>	7,74±0,88 <sup>a</sup>	7,86±1,12 <sup>a</sup>
C20:1	9,50±0,27 <sup>a</sup>	10,40±0,67 <sup>a</sup>	10,32±0,65 <sup>a</sup>	9,79±1,07 <sup>a</sup>	9,94±1,00 <sup>a</sup>
C22:0	1,07±0,08 <sup>a</sup>	1,08±0,07 <sup>a</sup>	1,06±0,10 <sup>a</sup>	1,07±0,06 <sup>a</sup>	1,08±0,06 <sup>a</sup>
C22:1	51,07±1,03 <sup>a</sup>	48,09±1,92 <sup>b</sup>	48,11±2,86 <sup>b,c</sup>	50,40±3,25 <sup>a</sup>	50,04±3,07 <sup>a,b,c</sup>
C22:2	1,37±0,01 <sup>a</sup>	2,03±0,18 <sup>a</sup>	1,96±0,61 <sup>a</sup>	1,44±0,23 <sup>a</sup>	1,49±0,17 <sup>a</sup>
C24:0	1,02±0,12 <sup>a</sup>	0,90±0,05 <sup>a</sup>	0,98±0,10 <sup>a</sup>	0,91±0,08 <sup>a</sup>	0,95±0,10 <sup>a</sup>
C24:1	3,44±0,11 <sup>a</sup>	2,15±0,81 <sup>a</sup>	2,63±0,79 <sup>a</sup>	3,11±0,91 <sup>a</sup>	3,05±1,16 <sup>a</sup>
SMK	4,25±0,11 <sup>a</sup>	4,27±0,18 <sup>a</sup>	4,29±0,17 <sup>a</sup>	4,11±0,30 <sup>a</sup>	4,2±0,25 <sup>a</sup>
MNMK	66,28±0,59 <sup>a</sup>	69,62±1,48 <sup>b</sup>	69,99±2,14 <sup>b</sup>	71,76±2,87 <sup>b</sup>	71,54±2,52 <sup>b</sup>
PNMK	21,76±0,69 <sup>a</sup>	24,25±1,30 <sup>b</sup>	23,92±1,97 <sup>a,b</sup>	23,31±2,57 <sup>a</sup>	22,42±2,26 <sup>a,b</sup>
<i>M<sub>w</sub></i> (g/mol)	980,8	974,4	974,7	978,7	978,2
<i>PDL</i>	20,2	20,1	20,1	20,2	20,2
<i>USN</i> , %	123,4	126,4	125,9	124,1	124,2
<i>OLO</i>	0,65	0,64	0,64	0,64	0,65
<i>LLO</i>	1,69	1,72	1,73	1,70	1,66

\* Sadržaj masnih kiselina ulja crne slačice, dobijenih različitim tehnikama ekstrakcije, testirani su Dankanovim testom višestrukog poređenja. Vrednosti koje nemaju zajednički supskript značajno se razlikuju na novou pouzdanosti od 95%. SMK – slobodne masne kiseline; MNMK – mononezasićene masne kiseline; PNMK – polinezasićene masne kiseline; *M<sub>w</sub>* – molska masa ulja; *PDL* – prosečna dužina lanca masnih kiselina; *USN* – ukupni stepen nezasićenosti masnih kiselina; *OLO* – oleinsko/linolni odnos; *LLO* – linolno/linoleinski odnos.

### 4.3.3 Antioksidativna aktivnost ulja semena crne slačice

Na slici 29 prikazan je stepen neutralizacije DPPH radikala, dok su dobijene IC<sub>50</sub> vrednosti dobijenih ulja semena crne slačice navedene u tabeli 19. Najbolja antioksidativna aktivnost dobijena je u ulju ekstrahovanom maceracijom trihloretilenom, a zatim u uljima ekstrahovanim trihloretilenom nakon prethodne obrade sa eutektičkim rastvaračem TEOA:G i smešom trihloretilena i TEOA:G. Antioksidativna aktivnost ulja izražena je preko IC<sub>50</sub> vrednosti. Manja vrednost IC<sub>50</sub> ukazuje na bolja antioksidativna svojstva uzorka. Prema Dankanovom testu višestrukog poređenja, između IC<sub>50</sub> vrednosti ulja crne slačice ekstrahovanih hladnim presovanjem, maceracijom trihloretilenom nakon prethodne obrade semena sa eutektičkim rastvaračem TEOA:G i smešom trihloretilena i TEOA:G nema statistički značajne razlike na nivou pouzdanosti od 95%. Primećeno je da ulje dobijeno maceracijom *n*-heksanom sadrži manju količinu antioksidativnih jedinjenja od ostalih ulja,

zbog čega ima najmanju antioksidativnu aktivnost. Prema Olgunu i saradnicima, 10%-tni metanolni rastvor hladno presovanog ulja crne slačice neutrališe 89,25% DPPH radikala (Olgun i sar. 2017). Iako se dobijeni rezultati ne slažu u potpunosti sa literaturnim podacima za IC<sub>50</sub> vrednosti, definitivno ukazuju da je ulje crne slačice bogato antioksidativnim jedinjenjima. Takođe, utvrđeno je da tehnika ekstrakcije i izbor rastvarača utiču na antioksidativnu aktivnost ulja semena crne slačice, što je već potvrđeno (Seal, 2014). Ekstrakti lišća crne slačice dobijeni benzenom, hloroformom, acetonom i metanolom imaju IC<sub>50</sub> vrednosti u rasponu 1,37–5,48 mg·cm<sup>-3</sup> (Seal i sar. 2014). Ova razlika u IC<sub>50</sub> vrednosti pripisana je različitim afinitetima prirodnih antioksidanasa prema rastvaraču određene polarnosti. Prema tome, crna slačica može da se klasifikuje kao biljka bogata antioksidativnim jedinjenjima, koje se mogu izolovati iz njenog ulja i aplicirati u farmaceutskim preparatima, dok se ostatak ulja može primeniti u proizvodnji biodizela (Fadhil i Abdulahad 2014).



**Slika 29** Stepen neutralizacije DPPH radikala u funkciji od koncentracije ulja crne slačice (tehnike ekstrakcije ulja: hladno presovanje – ◁, maceracija *n*-heksanom – ◻, maceracija trihloretlenom – ○, maceracija smešom trihloretilena i TEOA:G – ▽ i maceracija trihloretlenom nakon prethodne obrade semena sa TEOA:G – △)

**Tabela 19** IC<sub>50</sub> vrednosti ulja crne slačice dobijenog različitim tehnikama ekstrakcije i različitim vrstama rastvarača

Tehnika ekstrakcije	Rastvarač	IC <sub>50</sub> vrednost,* mg·cm <sup>-3</sup>
Maceracija	<i>n</i> -Heksan	13,91±0,22 <sup>a</sup>
	Trihloretilen	5,67±0,43 <sup>b</sup>
	Trihloretilen i TEOA:G	8,69±0,12 <sup>c</sup>
	Trihloretilen (nakon prethodne obrade semena sa TEOA:G)	8,29±0,17 <sup>c,d</sup>
Hladno presovanje	–	9,15±0,15 <sup>c,e</sup>

\*IC<sub>50</sub> vrednosti ulja crne slačice, dobijenih različitim tehnikama ekstrakcije testirani su Dankanovim testom višestrukog poređenja. Vrednosti koje nemaju zajednički supskript značajno se razlikuju na novou pouzdanosti od 95%.

#### 4.3.4 Fizičko-hemijska svojstva ulja crne slačice

Fizičko-hemijska svojstva ulja crne slačice (gustina, viskozitet, tačka ključanja, indeks refrakcije, kiselinski, jodni, peroksidni i saponifikacioni broj), dobijenog različitim tehnikama ekstrakcije i različitim vrstama rastvarača, prikazane su u **tabeli 20**. Dankanovim testom višestrukog poređenja nije primećena statistički značajna razlika na nivou pouzdanosti od 95% za gustinu, indeks refrakcije, kiselinski i peroksidni broj, što ukazuje da tehnika ekstrakcije i vrsta rastvarača ima mali uticaj na navedena svojstva ulja. Slične vrednosti gustine i indeksa refrakcije ulja ekstrahovanih različitim tehnikama mogu se objasniti sličnim *PDL* vrednostima (McClemenets i Decker 2007; Mazumdar i sar. 2012; Timilsena i sar. 2017), kao što je prikazano u **tabeli 18**. Slične vrednosti kiselinskih i peroksidnih brojeva ulja ekstrahovanih različitim tehnikama posledica su istog sadržaja slobodnih masnih kiselina i polinezasićenih masnih kiselina (**tabela 18**).

Prema Dankanovom testu višestrukog poređenja, statistički značajna razlika na nivou pouzdanosti od 95% primećena je samo za vrednosti dinamičkog viskoziteta ulja crne slačice ekstrahovanog hladnim presovanjem i maceracijom primenom smeše trihloretilena i TEOA:G. Takođe, kinematski viskozitet ulja ekstrahovanog hladnim presovanjem je značajno veći od kinematskih viskoziteta ulja ekstrahovanih trihloretilenom i smešom trihloretilena i TEOA:G. Veći dinamički viskozitet ulja ekstrahovanog hladnim presovanjem u odnosu na dinamički viskozitet ulja ekstrahovanog *n*-heksanom pripisan je nižem sadržaju nezasićenih masnih kiselina (88% prema 94%) i većoj molskoj masi (980,8 g/mol prema 974,4 g/mol) (Zahir i sar. 2017). Takođe, Dankanovim testom višestrukog poređenja primećena je statistički značajna razlika na nivou pouzdanosti od 95% za vrednosti jodnog broja nekih ekstrahovanih ulja. Na primer, jodni broj ulja ekstrahovanog hladnim presovanjem (99,2±1,6 g I<sub>2</sub>/100 g) je znatno niži od jodnog broja ulja ekstrahovanog *n*-

heksanom (105,4 g I<sub>2</sub>/100 g ± 1,5 g I<sub>2</sub>/100 g), što se može objasniti razlikom u sadržaju nezasićenih masnih kiselina. Statistički test je pokazao značajno niže vrednosti saponifikacionog broja ulja ekstrahovanim hladnim presovanjem u poređenju sa saponifikacionim brojevima ulja ekstrahovanih *n*-heksanom, smešom trihloretilena i TEOA:G i trihloretilenom nakon prethodne obrade semena sa TEOA:G.

Velike vrednosti za gustinu (0,979–0,985 g/cm<sup>3</sup>), čak veće od literaturno zabeleženih za ovo ulje (Zahir i sar. 2017), verovatno su posledica većeg stepena nezasićenja (Timilsena i sar. 2017). Nasuprot gustini, indeks refrakcije ekstrahovanih ulja (1,469–1,476) u skladu je sa literaturnim podacima za ovo ulje (1,4670±0,0015) (Fadhil i Abdulahad 2014), što je rezultat sličnog sadržaja nezasićenih masnih kiselina (88,04–95,07%, odnosno 88,12%). S obzirom da se viskozitet smanjuje sa povećanjem sadržaja nezasićenih masnih kiselina (Mazumdar i sar. 2012; Zahir i sar. 2017), ulje dobijeno maceracijom smešom trihloretilena i TEOA:G ima najmanji viskozitet, dok je ulje ekstrahovano hladnim presovanjem bilo najviskoznije. Dinamički viskozitet ekstrahovanih ulja bio je u rasponu 121,2–123,3 mPa·s, što je veće od dinamičkog viskoziteta ulja bele slačice (*Sinapis alba* L.) (80,45–86,07 mPa·s na 20 °C) (Stamenković i sar. 2018), repice (*Brassica napus* L.) (37,3 mPa·s na 38 °C) (Demirbas, 2003), suncokreta (34,4 mPa·s na 38 °C) (Demirbas 2003) i konoplje (97,2 mPa·s na 20 °C) (Kostić i sar. 2013). Zbog veće molske mase (974–980 g/mol, **tabela 18**), ulja crne slačice imaju veći viskozitet od ulja većine vrsta porodice Brassicaceae i drugih biljaka, poput repičinog (880,1 g/mol) (Demirbas 2003), suncokretovog (875,7 g/mol) (Demirbas 2003) i konopljinog (874 g/mol) (Kostić i sar. 2013).

Kiselinski broj ulja crne slačice je u rasponu 2,08–3,22 mg KOH/g i nešto manji od literaturnih vrednosti (3,82±0,10 mg KOH/g) (Fadhil i Abdulahad 2014). Isti slučaj je i kod peroksidnog broja ulja crne slačice, koji je u rasponu 1,68–1,82 mmol O<sub>2</sub>/kg, što je manje od literaturnih vrednosti (0,83 mmol O<sub>2</sub>/kg) (Zahir i sar. 2017) i maksimalne vrednosti određene za jestiva ulja (7,5 mmol O<sub>2</sub>/kg) (Timilsena i sar. 2017). Niske vrednosti peroksidnog broja ulja crne slačice posledica su niskog sadržaja polinezasićenih masnih kiselina (22–24, **tabela 18**) i visokog sadržaja antioksidativnih jedinjenja koja sprečavaju peroksidaciju lipida (Birringer i sar. 2018). Peroksidni broj predstavlja meru užeglosti ulja i koristi se kao indikator njihovog kvaliteta i stabilnosti (Zahir i sar. 2017). Niske vrednosti peroksidnog broja ukazuju da ulje sadrži male količine nusproizvoda oksidacije, uključujući hidroperokside i aldehide (Timilsena i sar. 2017) i da je relativno dobrog kvaliteta (Zahir i sar. 2017). Raspon vrednosti jodnog broja ulja crne slačice je 99,2–105,4 g I<sub>2</sub>/100 g, a najveća, odnosno najmanja vrednost je određena za ulje ekstrahovano *n*-heksanom, odnosno

hladnim presovanjem. Ove vrednosti su približne literaturno zabeleženim vrednostima jednog broja za ovo ulje ( $107 \pm 1,0$  g  $I_2/100$  g) (Fadhil i Abdulahad 2014). Vrednosti saponifikacionog broja ulja crne slačice su u rasponu 165,1–169,4 mg KOH/g i veće (125,6 mg KOH/g) (Zahir i sar. 2017), odnosno manje (194,4 mg KOH/g) (Fadhil i Abdulahad 2014) od objavljenih vrednosti. Veća vrednost saponifikacionog broja ulja crne slačice ukazuje na veći udeo masnih kiselina kratkog alkil lanca, odnosno manje molske mase (Segura-Campos i sar. 2014; Timilsena i sar. 2017). Tačke ključanja ulja crne slačice (179–185 °C) su veće od publikovane vrednosti (170 °C), verovatno zbog većeg stepena nezasićenosti (Zahir i sar. 2017).

**Tabela 20** Fizičko-hemijska svojstva ulja crne slačice dobijenih različitim tehnikama ekstrakcije i različitim vrstama rastvarača

Svojstvo	Tehnika ekstrakcije				
	Hladno presovanje	Maceracija			
		<i>n</i> -heksan	Trihloretilen	Trihloretilen i TEOA:G	Trihloretilen nakon prethodne obrade semena sa TEOA:G
Gustina, * g/cm <sup>3</sup>	0,9851±0,000 <sup>a</sup>	0,9816±0,0001 <sup>a</sup>	0,9791±0,0003 <sup>a</sup>	0,9812±0,0005 <sup>a</sup>	0,9831±0,0002 <sup>a</sup>
Dinamički viskozitet, * mPa·s	123,3±0,1 <sup>a</sup>	122,9±0,9 <sup>a,b</sup>	121,4±0,7 <sup>a,b</sup>	121,2±1,6 <sup>b</sup>	122,2±0,5 <sup>a,b</sup>
Kinematski viskozitet, * mm <sup>2</sup> /s	121,5±0,2 <sup>a</sup>	120,7±0,7 <sup>a</sup>	118,8±0,5 <sup>b</sup>	118,8±1,2 <sup>b,c</sup>	120,1±0,5 <sup>a,b,c</sup>
Indeks refrakcije *	1,4692±0,0006 <sup>a</sup>	1,4758±0,0011 <sup>a</sup>	1,4752±0,0008 <sup>a</sup>	1,4720±0,0014 <sup>a</sup>	1,4722±0,0010 <sup>a</sup>
Kiselinski broj, mg KOH/g	2,08±0,19 <sup>a</sup>	3,02±0,71 <sup>a</sup>	3,22±0,15 <sup>a</sup>	2,23±0,04 <sup>a</sup>	2,78±0,09 <sup>a</sup>
Jodni broj, g I <sub>2</sub> /100 g	99,2±1,6 <sup>a</sup>	105,4±1,5 <sup>b</sup>	103,6±0,8 <sup>a,b,c</sup>	102,8±1,9 <sup>c</sup>	99,9±1,3 <sup>a</sup>
Peroksidni broj, mmol O <sub>2</sub> /kg	1,68±0,01 <sup>a</sup>	1,82±0,02 <sup>a</sup>	1,76±0,02 <sup>a</sup>	1,70±0,02 <sup>a</sup>	1,72±0,01 <sup>a</sup>
Saponifikacioni broj, mg KOH/g	165,1±2,7 <sup>a</sup>	169,4±2,3 <sup>b</sup>	167,5±2,7 <sup>a,b</sup>	167,8±2,7 <sup>b,c</sup>	168,2±2,7 <sup>b</sup>

\*Određeno na 25 °C. Fizičko-hemijska svojstva semena crne slačice, dobijenih različitim tehnikama ekstrakcije testirani su Dankanovim testom višestrukog poređenja. Vrednosti koje nemaju zajednički supskript značajno se razlikuju na novou pouzdanosti od 95%.

#### 4.4 Ekstrakcija fenola iz semena crne slačice

##### 4.4.1 Prinos ukupno ekstraktivnih materija, sadržaj ukupnih fenola i sadržaj ukupnih flavonoida u semenu crne slačice

Prinos ukupnih ekstraktivnih materija, sadržaj ukupnih fenola i sadržaj ukupnih flavonoida u semenu crne slačice dobijeni različitim rastvaračima prikazani su u **tabeli 21**. Prema Dankanovom testu višestrukog poređenja, između prinosa ekstraktivnih materija dobijenih smešama eutektičkog rastvarača TEOA:G sa 25% vode ili 25% etanola, etanolom, eutektičkim rastvaračem TEOA:PEG i njegovim smešama sa 25% vode ili 25% etanola nema statistički značajne razlike na nivou pouzdanosti od 95%. Najveći prinos ekstraktivnih

materija ( $18,4 \pm 0,9$  g/100 g semena) dobijen je smešom TEOA:PEG sa 25% vode i korišćen je kao referentna vrednost za određivanje stepena ekstrakcije ekstraktivnih materija. Primenjeni rastvarači obezbedili su stepen ekstrakcije ekstraktivnih materija u rasponu 72,3–98,9%. Najveći stepen ekstrakcije ekstraktivnih materija postignut je smešom TEOA:G sa 25% vode. Dodavanje vode u eutektičke rastvarače uticalo je na povećanje prinosa ekstraktivnih materija, u poređenju sa čistim eutektičkim rastvaračima. Najmanji stepen ekstrakcije dobijen je sa  $\text{ChCl:U}$  (72,3%) i njegovom smešom sa 25% etanola (77,7%). Među čistim rastvaračima primenjenim u ekstrakciji fenola iz semena crne slačice, najveći prinos ekstraktivnih materija dobijen je sa TEOA:PEG ( $17,3 \pm 0,8$  g/100 g semena), a zatim sa TEOA:G i etanolom koji su pokazali istu efikasnost u ekstrakciji (oko 16 g/100 g semena). Razlike u dobijenim prinosima ekstraktivnih materija mogu se objasniti različitom sposobnošću eutektičkih rastvarača da rastvore ekstraktivne materije i različitom selektivnošću prema određenim komponentama semena crne slačice, poput fenola i flavonoida.

Dankanov test višestrukog poređenja pokazao je statistički značajnu razliku na nivou pouzdanosti od 95% za sadržaje ukupnih fenola u ekstraktima dobijenim različitim rastvaračima, osim za ekstrakte dobijene etanolom i čistim TEOA:PEG i  $\text{ChCl:U}$ , što je ukazalo na veliki uticaj vrste rastvarača na sadržaj ukupnih fenola u dobijenim ekstraktima. Najveći sadržaj ukupnih fenola određen je u ekstraktima dobijenim smešama TEOA:G sa 25% etanola (32,2 mg GAE/g semena) i TEOA:PEG sa 25% etanola (29,3 mg GAE/g biljnog semena). Dodavanje 25% etanola eutektičkim rastvaračima uticalo je na povećanje sadržaja ukupnih fenola u ekstraktima, u poređenju sa čistim eutektičkim rastvaračima i etanolom. Takođe, dodavanje 25% vode u TEOA:G i  $\text{ChCl:U}$  povećalo je sadržaj ukupnih fenola u ekstraktima, u odnosu na čiste eutektičke rastvarače. Prema literaturnim podacima, 20–25% vode u eutektičkim rastvaračima smatra se idealnim sadržajem vode u eutektičkim rastvaračima sa pozitivnim uticajem na efikasnost ekstrakcije fenolnih jedinjenja (Bubalo i sar. 2016; Vieira i sar. 2018; Wei i sar. 2015b). S druge strane, dodavanje 25% vode u TEOA:PEG negativno je uticalo na sadržaj ukupnih fenola u dobijenom ekstraktu, što se može objasniti slabljenjem i raspadanjem strukture eutektičkog rastvarača, usled čega se smanjuje njegova sposobnost ekstrakcije fenolnih jedinjenja (Saha i sar. 2019). Razlike u vrednostima sadržaja ukupnih fenola u dobijenim ekstraktima mogu se objasniti razlikama u polarnosti primenjenih eutektičkih rastvarača i njihovih smeša sa 25% vode ili 25% etanola. Štaviše, dodavanje vode ili etanola u eutektičke rastvarače smanjuje viskozitet ekstrakcionog sistema, čime se poboljšava prenos mase ekstraktivnih materija iz semena u rastvarač, te



samim tim i sadržaj ukupnih fenola (Wang i sar. 2017). Dobijene vrednosti sadržaja ukupnih fenola manje su od literaturnih podataka za etanolni ekstrakt semena crne slačice dobijen ultrazvučnom ekstrakcijom (80 mg GAE/g semena) (Lee i sar. 2015), a slični ili veći od onih za metanolne ekstrakte (5,16–16,1 mg GAE/g semena) (Borş i sar. 2014, 2017; Rasera i sar. 2019; Sreeramulu i sar. 2011). Uzrok razlike između dobijenih rezultata i literaturnih podataka za sadržaje ukupnih fenola u ekstraktima semena crne slačice mogu biti razlike u sorti, stepenu zrelosti, uslovima gajenja biljke (Wu i sar. 2004) ili ekstrakcionim uslovima. Opseg sadržaja ukupnih fenola u lekovitim iznosi 0,23–0,85 mg GAE/g semena, a u kulinarskim biljkama 0,26–17,51 mg GAE/g semena (Zheng i sar. 2001). Pošto seme crne slačice sadrži do 32,2 mg GAE/g semena, ona se može svrstati u biljke sa relativno visokim sadržajem fenolnih jedinjenja.

Dankanov test višestrukog poređenja pokazao je statistički značajnu razliku na nivou pouzdanosti od 95% za sadržaje ukupnih flavonoida većine dobijenih ekstrakata, što ukazuje na to da izbor rastvarača ima veliki uticaj na sadržaj ukupnih flavonoida u ekstraktima. Ekstrakti semena crne slačice dobijeni čistim eutektičkim rastvaračima imaju manji sadržaj ukupnih flavonoida od ekstrakata dobijenim etanolom. Dodavanje 25% etanola eutektičkim rastvaračima povećava sadržaj ukupnih flavonoida u dobijenim ekstraktima, za razliku od dodavanja 25% vode, što je izazvalo suprotan efekat. Ovaj efekat je najveći u slučaju TEOA:PEG i ChCl:U, a najmanji kod TEOA:G. Dakle, svi ekstrakti dobijeni smešama eutektičkih rastvarača sa 25% vode imali su manji sadržaj ukupnih flavonoida u odnosu na ekstrakte dobijene čistim rastvaračima. Dankanov test višestrukog poređenja nije pokazao statistički značajne razlike na nivou pouzdanosti od 95% za sadržaje ukupnih flavonoida određene u ekstraktima dobijenim etanolom i smešama TEOA:G i ChCl:U sa 25% etanola. Sadržaj ukupnih flavonoida ekstrakta dobijen smešom TEOA:PEG sa etanolom iznosi 7,4 mg QE/g semena, a ekstrakta dobijen smešom TEOA:G sa etanolom iznosi 7,2 mg QE/g semena. Prema literaturnim podacima, najveći sadržaj ukupnih flavonoida određen je za metanolni ekstrakt lišća crne slačice (7,75 mg QE/g semena) (Rajamurugan i sar. 2012), dok podaci o sadržaju ukupnih flavonoida u ekstraktima semena crne slačice nisu pronađeni u literaturi.

U pogledu selektivnosti, najveći sadržaj ukupnih fenola i flavonoida postignuti su ChCl:U i smešama sva tri eutektička rastvarača sa 25% etanola. Ekstrakt dobijen sa ChCl:U imao je najveću prosečnu vrednost odnosa sadržaj ukupnih fenola/prinos ukupnih ekstraktivnih materija (**tabela 21**). Dodavanje 25% etanola eutektičkim rastvaračima povećalo je selektivnost rastvarača prema fenolima i flavonoidima. Među primenjenim rastvaračima, najveći prosečni odnos sadržaj ukupnih fenola/prinos ukupno ekstraktivnih

materija u ekstraktu postignut je smešom TEOA:G sa 25% etanola ( $18,5\pm 0,8\%$ ), dok je smeša ChCl:U sa etanolom dala najveći prosečni odnos sadržaj ukupnih flavonoida/prinos ukupno ekstraktivnih materija u ekstraktu ( $4,5\pm 0,2\%$ ), čime su potvrđena dosadašnja zapažanja (Ali i sar. 2019; Duan i sar. 2018; Đorđević i sar. 2018). Pored njegovih smeša sa eutektičkim rastvaračima, sam etanol je veoma selektivan u rastvaranju flavonoidnih jedinjenja semena crne slačice. Dodavanje 25% vode u eutektičke rastvarače značajno je smanjilo selektivnost prema sadržaju ukupnih fenola i flavonoida, verovatno što polarnost vode ograničava rastvaranje pojedinih fenolnih jedinjenja (Bubalo i sar. 2015; Huang i sar. 2019; Mišan i sar. 2019). Na osnovu dobijenih rezultati o selektivnosti eutektičkih rastvarača, preporučuje se primena smeša TEOA:G, TEOA:PEG ili ChCl:U sa 25% etanola kao rastvarača za ekstrakciju fenola i flavonoida iz semena crne slačice. Zavisnost između sadržaja ukupnih fenola i sadržaja ukupnih flavonoida od prinosa ukupnih ekstraktivnih materija nije jasna, kao što se može videti u **tabeli 21**. To je i očekivano, pošto ukupno ekstraktivne materije pored fenola i flavonoida verovatno čine i druge komponente prisutne u semenu crne slačice, kao što su proteini, terpenoidi, alkaloidi itd. (Huang i sar. 2019). Međutim, na osnovu podataka iz **tabele 21**, čini se da postoji veza između ukupnih sadržaja flavonoida i sadržaja ukupnih fenola, čiji prosečan odnos iznosi  $24,3\pm 4\%$ .

**Tabela 21** Prinos ukupnih ekstraktivnih materija, sadržaj ukupnih fenola i sadržaj ukupnih flavonoida u semenu crne slačice dobijenih različitim rastvaračima

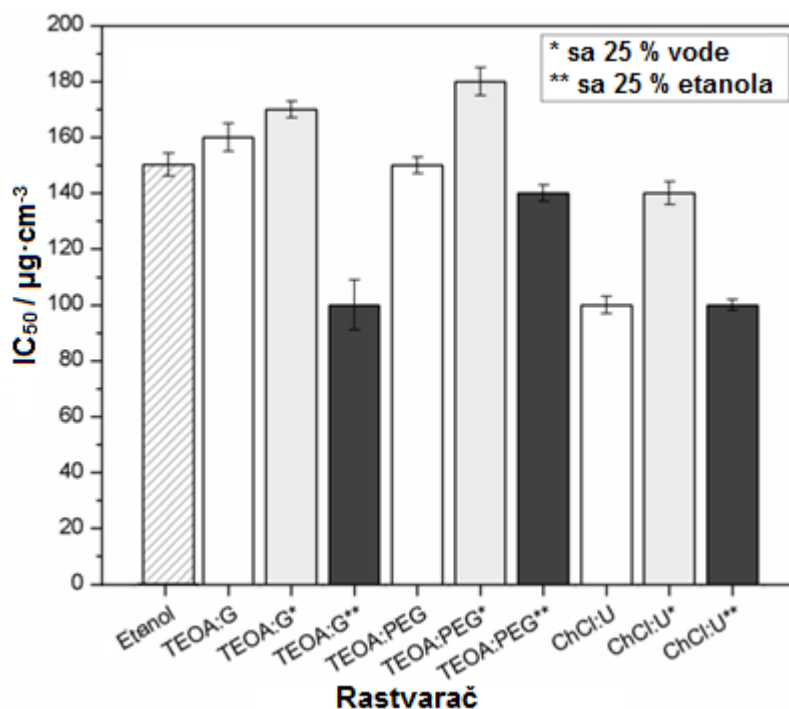
Primarni rastvarač	Dodati rastvarač	Prinos ukupno ekstraktivnih materija (g/100 g BMS)*	Stepen ekstrakcije ukupno ekstraktivnih materija ** (%)	Ukupni sadržaj fenola (mg GAE/g semena)*	Ukupni sadržaj flavonoida (mg QE/g semena)*	Ukupni sadržaj flavonoida / Ukupni sadržaj fenola ratio (%)	Ukupni sadržaj fenola /Prinos ukupno ekstraktivnih materija (%)*	Ukupni sadržaj flavonoida / Prinos ukupno ekstraktivnih materija (%)*
Etanol	—	15,9±0,5 <sup>a</sup>	86,4	23,2±0,1 <sup>a</sup>	6,8±0,2 <sup>a</sup>	29,3	14,6±0,5 <sup>a</sup>	4,3±0,0 <sup>a</sup>
TEOA:G	—	16,0±0,2 <sup>a</sup>	87,0	20,6±0,4 <sup>b</sup>	4,9±0,1 <sup>b</sup>	23,8	12,9±0,1 <sup>b</sup>	3,1±0,1 <sup>b</sup>
TEOA:G	Voda 25%	18,2±0,4 <sup>b</sup>	98,9	22,6±0,5 <sup>a</sup>	4,6±0,2 <sup>b</sup>	20,3	12,4±0,1 <sup>b</sup>	2,5±0,1 <sup>c</sup>
TEOA:G	Etanol 25%	17,4±0,8 <sup>b</sup>	94,6	32,2±0,2 <sup>c</sup>	7,2±0,2 <sup>a,c</sup>	22,3	18,5±0,8 <sup>d</sup>	4,1±0,1 <sup>a</sup>
TEOA:PEG	—	17,3±0,8 <sup>b</sup>	94,0	23,5±0,7 <sup>a,d</sup>	6,7±0,3 <sup>a</sup>	28,5	13,6±0,3 <sup>b</sup>	3,9±0,2 <sup>a</sup>
TEOA:PEG	Voda 25%	18,4±0,9 <sup>b</sup>	100,0	19,9±0,1 <sup>e</sup>	5,6±0,3 <sup>d</sup>	28,1	10,8±0,5 <sup>e</sup>	3,0±0,1 <sup>b</sup>
TEOA:PEG	Etanol 25%	18,1±0,7 <sup>b</sup>	98,4	29,3±0,3 <sup>f</sup>	7,4±0,3 <sup>c</sup>	25,2	16,2±0,5 <sup>f</sup>	4,1±0,0 <sup>a</sup>
ChCl:U	—	13,3±0,8 <sup>c</sup>	72,3	23,2±0,2 <sup>a</sup>	5,6±0,5 <sup>d</sup>	24,1	17,5±0,9 <sup>d</sup>	4,2±0,2 <sup>a</sup>
ChCl:U	Voda 25%	15,5±0,8 <sup>a</sup>	84,2	24,0±0,0 <sup>d</sup>	3,9±0,1 <sup>e</sup>	16,3	15,5±0,8 <sup>f</sup>	2,5±0,1 <sup>c</sup>
ChCl:U	Etanol 25%	14,3±0,6 <sup>c</sup>	77,7	25,8±0,1 <sup>g</sup>	6,4±0,3 <sup>a</sup>	24,8	18,1±0,7 <sup>d</sup>	4,5±0,2 <sup>a</sup>

\*Vrednosti prinosa ukupnih ekstraktivnih materija, sadržaja ukupnih fenola i sadržaja ukupnih flavonoida u dobijenim ekstraktima testirani su Dankanovim testom višestrukog poređenja. Vrednosti koje nemaju zajednički supskript značajno se razlikuju na novou pouzdanosti od 95%.

\*\*U odnosu na prinos ukupnih ekstraktivnih materija postignut smešom TEOA:PEG sa 25% vode.

#### 4.4.2 Antioksidativna aktivnost fenolnih ekstrakata semena crne slačice

Antioksidativna aktivnost fenolnih ekstrakata semena crne slačice dobijenih različitim rastvaračima izražena je preko  $IC_{50}$  vrednosti i prikazana na **slici 30**. Dankanovim testom višestrukog poređenja potvrđena je statistički značajna razlika na nivou pouzdanosti od 95% između  $IC_{50}$  vrednosti ekstrakata dobijenih etanolom, čistim eutektičkim rastvaračima, kao i njihovim smešama sa vodom ili etanolom. U ekstraktima dobijenim čistim ChCl:U i smešama ChCl:U i TEOA:G sa 25% etanola primećena je najveća antioksidativna aktivnost ( $100 \mu\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$ ), što je za 33,3% više u poređenju sa ekstraktom dobijenim etanolom. Antioksidativna aktivnost ekstrakta dobijenog sa TEOA:PEG je gotovo ista kao i antioksidativna aktivnost etanolnog ekstrakta. Kao što se i očekivalo, na osnovu sadržaja ukupnih fenola, dodavanje etanola u eutektičke rastvarače povećalo je antioksidativnu aktivnost dobijenih ekstrakata, dok je dodavanje vode u eutektičke rastvarače izazvalo suprotan efekat. Prema našim saznanjima, ne postoje literaturni podaci o antioksidativnoj aktivnosti ekstrakata semena crne slačice, osim za metanolni ekstrakt lišća crne slačice ( $134,6\pm 6,42 \mu\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$ ) (Rajamurugan i sar. 2012).

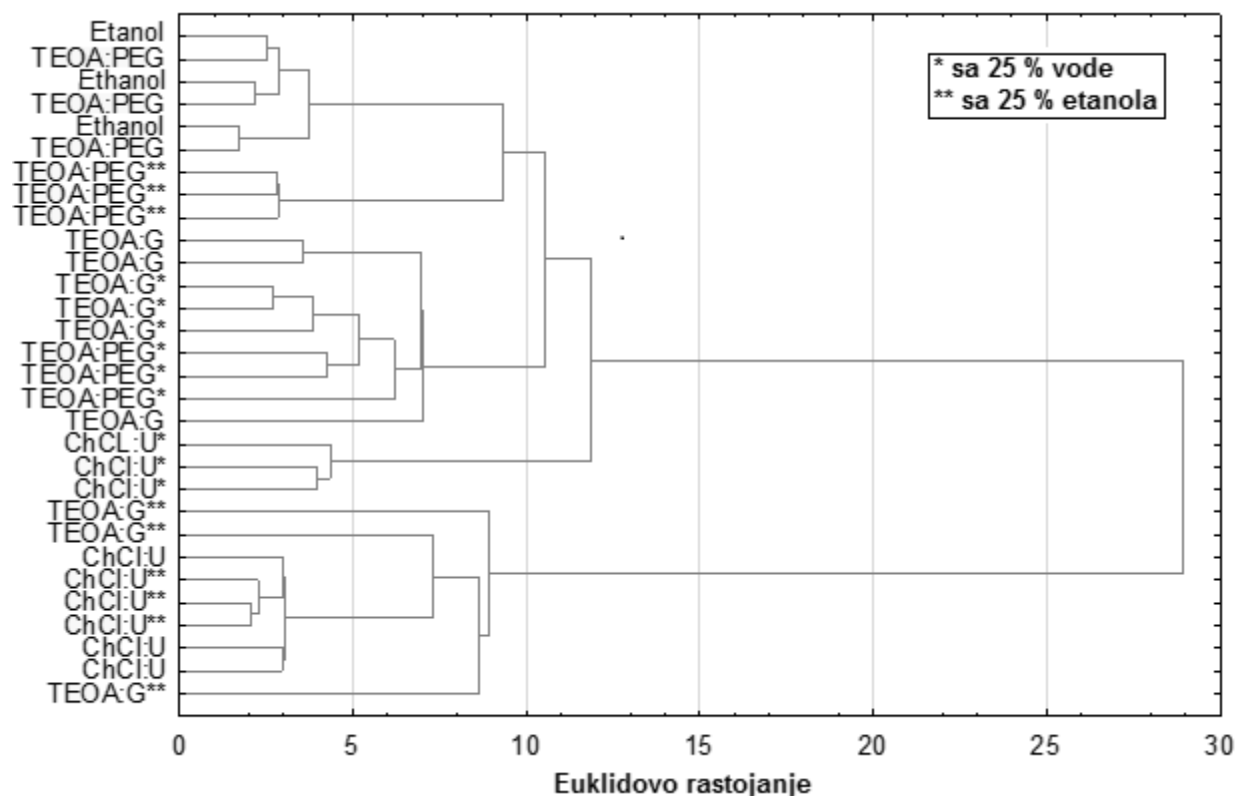


**Slika 30**  $IC_{50}$  vrednosti ekstrakta semena crne slačice dobijenih različitim rastvaračima

#### 4.4.3 Hijerarhijska klaster analiza ekstrakta semena crne slačice

Hijerarhijska klaster analiza je algoritam kojim se slični podaci grupišu u skupove koji se nazivaju klasteri. Kao krajnji rezultat, dobija se skup klastera koji se međusobno

razlikuju, dok su podaci unutar njih veoma slični. Na **slici 31**, prikazan je dendrogram koji pokazuje grupisanje rastvarača u klaster na osnovu sedam promenljivih, odnosno sedam različitih parametara ekstrakata (prinos ukupnih ekstraktivnih materija, sadržaj ukupnih fenola, sadržaj ukupnih flavonoida, IC<sub>50</sub> vrednost, sadržaj ukupnih flavonoida/sadržaj ukupnih fenola, IC<sub>50</sub>/sadržaj ukupnih fenola, IC<sub>50</sub>/sadržaj ukupnih flavonoida). Rezultati klaster analize pokazuju da se svi testirani uzorci mogu podeliti na dva glavna klastera. Prvi glavni klaster sadrži 5 podklastera u kojima su raspoređeni ekstrakti dobijeni sledećim rastvaračima: etanol, TEOA:PEG (prvi podklaster); smeša TEOA:PEG sa 25% etanola (drugi podklaster); TEOA:G i smeša TEOA:G sa 25% vode (treći podklaster); smeša TEOA:PEG sa 25% vode (četvrti podklaster); smeša ChCl:U sa 25% vode (peti podklaster). Drugi glavni klaster je podeljen na dva podklastera sa ekstraktima dobijenim sledećim rastvaračima: ChCl:U i smeša ChCl:U sa 25% etanola (prvi podklaster) i smeša TEOA:G sa 25% etanola (drugi podklaster). Ekstrakti semena crne slačice grupisani u drugom klasteru imaju bolju antioksidativnu aktivnost od ekstrakata prvog klastera. Pored toga, ekstrakti dobijeni smešama TEOA:G i TEOA:PEG sa 25% etanola se jasno razlikuju u svojim klasterima zbog najvećih vrednosti sadržaja ukupnih fenola i flavonoida. Hijerarhijskom klaster analizom potvrđena su zapažanja, diskutovana u prethodnim poglavljima.



**Slika 31** Dendrogram hijerarhijske klaster analize ekstrakata semena crne slačice dobijenih različitim rastvaračima

#### 4.4.4 HPLC analiza fenolnih ekstrakata semena crne slačice

Kvalitativni i kvantitativni sastav ekstrakata semena crne slačice dobijenih različitim rastvaračima prikazan je u **tabeli 22**. U svim ekstraktima dobijenim eutektičkim rastvaračima ili njihovim smešama sa 25% vode ili 25% etanola identifikovano je više fenolnih jedinjenja u poređenju sa ekstraktom dobijenim etanolom. Najveći sadržaj identifikovanih fenolnih jedinjenja određen je za ekstrakt dobijen smešom ChCl:U sa 25% etanola, što je u skladu sa njegovom antioksidativnom aktivnošću. Među fenolnim kiselinama, galna kiselina je najzastupljenija. Najveći sadržaj galne kiseline određen je u ekstraktu dobijenom smešom TEOA:G sa 25% etanola ( $17,53 \pm 0,17$  mg/g suvog ekstrakta), zatim sa ChCl:U ( $11,45 \pm 0,11$  mg/g suvog ekstrakta) i smešom ChCl:U sa 25% etanola ( $11,43 \pm 0,19$  mg/g suvog ekstrakta). Rutin je najzastupljeniji flavonoid u svim ekstraktima semena crne slačice, sa najvećim sadržajem određenim za ekstrakt dobijen smešom ChCl:U sa 25% etanola ( $4,76 \pm 0,21$  mg/g suvog ekstrakta), sa ChCl:U ( $4,22 \pm 0,31$  mg/g suvog ekstrakta) i smešom ChCl:U sa 25% vode ( $4,12 \pm 0,24$  mg/g suvog ekstrakta). Literaturni podaci potvrđuju prisustvo rutina i galne kiseline u ekstraktu semena crne slačice (Lee i sar. 2015; Rasera i sar. 2019). Sadržaji rutina, galne kiseline i kofeinske kiseline su u rasponu 1,24–4,76 mg/g suvog ekstrakta, 1,83–17,53 mg/g suvog ekstrakta i 0,07–1,47 mg/g suvog ekstrakta, redom, što je slično sadržaju ovih jedinjenja u metanolnom ekstraktu lišća crne slačice: 0,36 mg/g suvog ekstrakta, 4,31 mg/g suvog ekstrakta i 0,55 mg/g suvog ekstrakta (Rajamurugan i sar. 2012). Dodavanjem 25% vode u TEOA:PEG povećan je sadržaj kofeinske kiseline, kaftarinske kiseline i apigenina u ekstraktu, u poređenju sa njihovim sadržajem u ekstraktima dobijenim čistim TEOA:PEG ili njegovom smešom sa 25% etanola. Sadržaj ostalih identifikovanih fenolnih jedinjenja u ekstraktu dobijenim sa TEOA:PEG smanjivao se dodavanjem 25% vode ili 25% etanola u eutektičkom rastvaraču, osim za apigenin, koji je ostao gotovo isti. Dodavanje 25% vode u ChCl:U poboljšalo je njegovu sposobnost ekstrakcije kofeinske kiseline, kaftarinske kiseline, apigenina, taksifolina i viteksina. Za razliku od čistog ChCl:U, njegova smeša sa 25% vode ekstrahovala je 2–9 puta više ovih jedinjenja. Takođe, dodavanjem 25% etanola u ChCl:U poboljšana je njegova sposobnost za ekstrakciju kofeinske kiseline, kaftarinske kiseline, rutina, apigenina, taksifolina i viteksina. Efikasnost ekstrakcije drugih jedinjenja se nije značajno menjala dodavanjem vode ili etanola u ChCl:U. Eutektički rastvarači na bazi ChCl uspešno su primenjivani za ekstrakciju katehina (Fu i sar. 2017), rutina i kempferola (Cui i sar. 2018), kao i za rastvaranje kvercetina (Đorđević i sar. 2018).

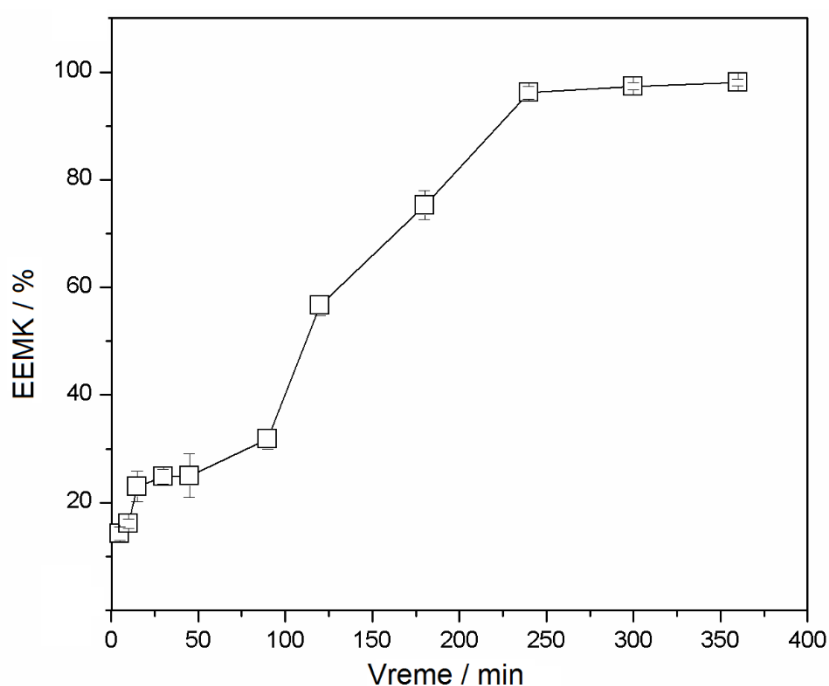
**Tabela 22** Sadržaj individualnih fenolnih komponenti u ekstraktima semena crne slačice dobijenih različitim rastvaračima

Primarni rastvarač	Dodati rastvarač	Fenolno jedinjenje (mg/g suvog ekstrakta)*										
		Siringinska kiselina	Elaginska kiselina	Galna kiselina	Kofeinska kiselina	Kaftarinska kiselina	Kempferol	Rutin	Apigenin	Taksifolin	Hiperozid	Viteksin
Etanol	–	0,73±0,07	n.d.	1,83±0,14	1,14±0,12	0,19±0,01	n.d.	2,51±0,44	0,43±0,01	0,31±0,06	0,35±0,07	n.d.
TEOA:G	–	0,72±0,01	n.d.	10,91±0,51	n.d.	3,95±0,13	0,27±0,04	2,92±0,17	1,85±0,15	n.d.	0,12±0,05	n.d.
TEOA:G	Voda , 25%	0,68±0,15	n.d.	3,85±0,11	n.d.	1,92±0,05	0,19±0,02	1,24±0,16	1,75±0,31	n.d.	n.d.	n.d.
TEOA:G	Etanol, 25%	0,86±0,25	n.d.	17,53±0,17	n.d.	2,93±0,21	0,17±0,05	2,66±0,28	0,86±0,02	0,19±0,01	0,07±0,008	n.d.
TEOA:PEG	–	0,47±0,14	1,72±0,02	6,96±0,19	0,19±0,03	0,80±0,01	n.d.	2,35±0,19	0,75±0,19	0,20±0,02	n.d.	n.d.
TEOA:PEG	Voda , 25%	1,45±0,11	1,46±0,01	6,71±0,18	0,99±0,02	1,13±0,07	n.d.	1,74±0,19	3,15±0,17	0,30±0,06	n.d.	n.d.
TEOA:PEG	Etanol, 25%	n.d.	0,13±0,07	5,10±0,14	0,07±0,005	0,50±0,09	n.d.	2,06±0,11	0,31±0,06	0,33±0,04	n.d.	n.d.
ChCl:U	–	1,54±0,14	n.d.	11,45±0,11	0,26±0,01	0,97±0,04	n.d.	4,22±0,31	0,46±0,06	0,31±0,01	n.d.	0,38±0,03
ChCl:U	Voda, 25%	1,16±0,18	n.d.	9,31±0,33	1,46±0,12	2,40±0,11	n.d.	4,12±0,24	1,46±0,21	0,78±0,04	n.d.	3,36±0,14
ChCl:U	Etanol, 25%	1,38±0,11	n.d.	11,43±0,19	1,47±0,17	2,35±0,14	n.d.	4,76±0,21	1,49±0,14	1,09±0,22	n.d.	3,69±0,17
Retenciono vreme (min)		16,55	17,9	9,0	13,4	12,5	18,7	11,6	14,6	15,5	14	14,1

\* n.d. – Nije detektovano.

#### 4.5 Etanoliza hladno ceđenog ulja crne slačice

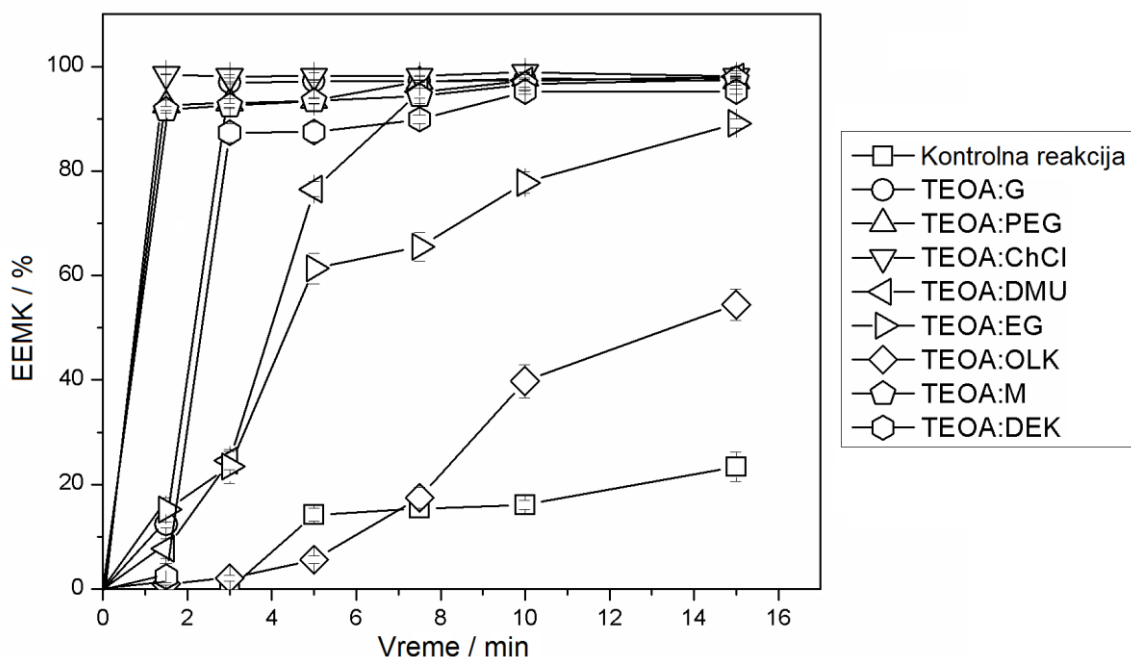
Promena sadržaja EEMK tokom kontrolne (bez prisustva eutektičkog rastvarača) reakcije etanolize hladno ceđenog ulja crne slačice, katalizovane žarenim CaO, prikazana je na **slici 32**. Na slici se jasno uočava veoma dug period indukcije (početni period spore reakcije koji je izazvan maseno-prenosnim ograničenjima) i da je bilo potrebno 6 h da bi se postigao maksimalni sadržaj EEMK ( $98,05 \pm 0,60\%$ ). Etanoliza hladno ceđenog ulja crne slačice, katalizovana žarenim CaO, obezbeđuje trofazni sistem, pa je sigmoidalna zavisnost sadržaja EEMK od vremena posledica ograničenja prenosa mase na početku reakcije (Esipovich i sar. 2014; Troter i sar. 2018; Veličković i sar. 2016).



**Slika 32** Promena sadržaja EEMK (etil-estri masnih kiselina) tokom etanolize hladno ceđenog ulja crne slačice, katalizovane žarnim CaO. Reakcioni uslovi: temperatura 70 °C, molski odnos etanol:ulje 12:1, količina CaO od 20%

Promena sadržaja EEMK tokom etanolize hladno ceđenog ulja crne slačice, katalizovane žarnim CaO, bez prisustva lli u prisustvu eutektičkih rastvarača kao kosolventa, prikazana je na **slici 33**.



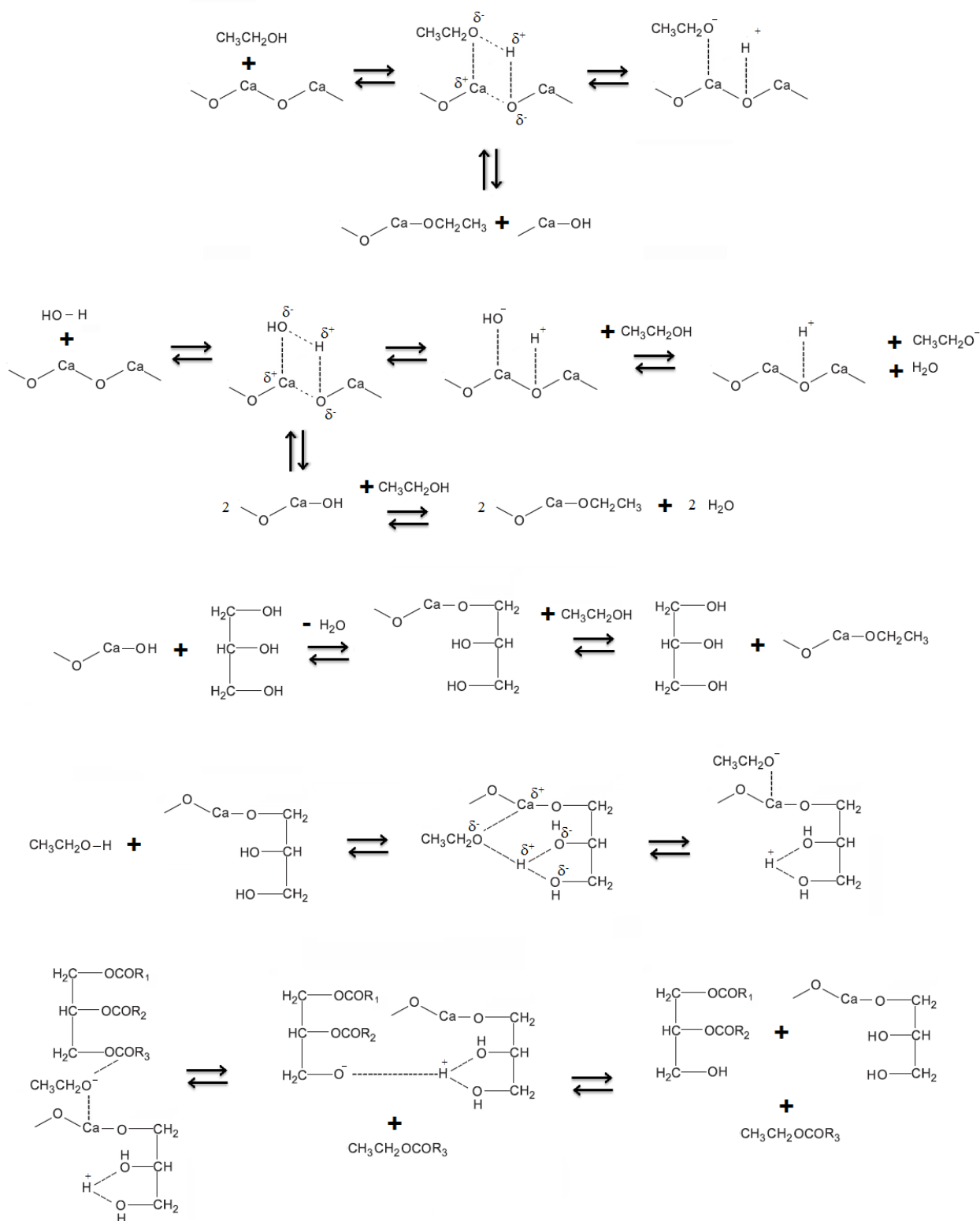


**Slika 33** Promena sadržaja EEMK tokom etanolize hladno ceđenog ulja crne slačice, katalizovane žarnim CaO, bez prisustva lli u prisustvu eutektičkih rastvarača kao kosolventa. Reakcioni uslovi: temperatura 70 °C, molski odnos etanol:ulje 12:1, količina eutektičkog rastvarača od 20% i CaO od 10% u odnosu na masu ulja

Skoro svi eutektički rastvarači na bazi trietanolamina (TEOA:G, TEOA:PEG, TEOA:ChCl, TEOA:DMU, TEOA:M i TEOA:DEK) u etanolizi hladno ceđenog ulja crne slačice, katalizovane žarenim CaO, obezbedili su visok sadržaj EEMK ( $95,20 \pm 0,56\%$ – $98,11 \pm 0,1\%$ ) nakon samo 15 min trajanja reakcije, osim TEOA:EG ( $89,14 \pm 0,87$ ) i TEOA:OLK ( $54,43 \pm 3,01\%$ ). S druge strane, nakon istog vremena sadržaj EEMK u kontrolnoj reakciji je svega  $23,38 \pm 2,8\%$ . Uzrok značajno nižeg sadržaja EEMK nakon etanolize u prisustvu TEOA:OLK, verovatno je povećan viskozitet reakcione smeše u odnosu na ostale primenjene eutektičke rastvarače, čime je i prenos mase između faza ograničen. Međutim, iako je sadržaj EEMK u prisustvu eutektičkog rastvarača TEOA:OLK nakon 15 min trajanja etanolize značajno niži, sadržaj EEMK je nakon 30 min premašio 90% (**tabela B7, prilog**), dok se reakcija završava nakon 1 h (sadržaj EEMK  $98,10 \pm 1,09\%$ ), što je mnogo brže u odnosu na kontrolnu reakciju. U slučaju eutektičkog rastvarača TEOA:EG, reakcija se završava već nakon 20 min sa sadržajem EEMK od  $97,42 \pm 1,16\%$  (**tabela B8, prilog**). Najbolji rezultat postignut je u prisustvu eutektičkog rastvarača TEOA:ChCl, pri čemu je reakcija završena nakon 1,5 min sa sadržajem EEMK od  $98,46 \pm 0,7\%$ . Za isto vreme, sadržaj EEMK veći od 90% postignut je i u prisustvu eutektičkih rastvarača TEOA:PEG ( $92,59 \pm 1,04\%$ ) i TEOA:M ( $91,69 \pm 0,65\%$ ). U prisustvu eutektičkih rastvarača TEOA:G,

sadržaj EEMK veći od 90% postignut je nakon 3 min, dok je u prisustvu TEOA:DMU ovaj visok sadržaj EEMK postignut nakon 7,5 min. Treba napomenuti da nije došlo do reakcije između hladno ceđenog ulja crne slačice i etanola u odsustvu katalizatora CaO, što ukazuje da primenjeni eutektički rastvarači nemaju katalitičku aktivnost.

Da bi se razumeo mehanizam delovanja eutektičkih rastvarača u reakcionoj smeši etanolize potrebno je objasniti mehanizam delovanja žarenog CaO sa etanolom i glicerolom (**slika 34**) (Esipovich i sar. 2014; Sánchez-Cantú i sar. 2013). U reakcionoj smeši etanolize žareni CaO reaguje sa etanolom i glicerolom gradeći kalcijum-etoksid (Liu i sar. 2008b) i kalcijum-digliceroksid (Granados i sar. 2009; Kouzu i sar. 2008, 2009.) Žareni CaO sadrži određeni udeo  $\text{Ca(OH)}_2$ , koji može, takođe, reagovati sa etanolom i glicerolom, gradeći kalcijum-etoksid (Liu i sar. 2008b) i kalcijum-digliceroksid (Sánchez-Cantú i sar. 2013). Grupa  $-\text{OH}$  iz  $\text{Ca(OH)}_2$  vezuje proton iz etanola, stvarajući etoksidni anjon i vodu. Etoksidni anjon vrši nukleofilni napad na karbonilni ugljenik iz triacilglicerola, pomerajući elektronsku gustinu prema kiseoniku. Dalje, kiseonik gradi karbonilnu dvostruku vezu, oslobađajući jedan molekul EEMK i kalcijum-digliceroksid. Nastali anjon digliceroksida vezuje proton iz nastale vode, gradeći diacilglicerol i  $\text{OH}^-$  jon. Mehanizam se ponavlja do formiranja tri molekula EEMK i jednog molekula glicerola (Sánchez-Cantú i sar. 2013). Smatra se da kalcijum-alkoksidi mogu značajno smanjiti brzinu transformacije  $\text{Ca(OH)}_2$  u  $\text{CaCO}_3$  (Rodriguez-Navarro i sar. 2016). Dodavanjem eutektičkog rastvarača u reakcionu smešu etanolize smanjuje se međufazna napetost između etanolne i uljane faze, čime se ubrzava prenos mase između njih (Manurung i sar. 2016). U prisustvu eutektičkog rastvarača početna sinteza EEMK je veoma brza, što značajno smanjuje period indukcije. Eutektički rastvarači imaju ključnu ulogu u aktivaciji CaO tako što rastvaraju neaktivne slojeve ( $\text{Ca(OH)}_2$  i  $\text{CaCO}_3$ ) na njegovoj površini (Huang i sar. 2013). Ovo ubrzava i olakšava formiranje kalcijum-etoksida iz CaO,  $\text{Ca(OH)}_2$  i  $\text{CaCO}_3$  tokom termostiranja smeše katalizatora, etanola i eutektičkog rastvarača na radnoj temperaturi (70 °C). Zbog povećane koncentracije kalcijum-etoksida u reakcionoj smeši sa eutektičkim rastvaračem, reakcija etanolize je mnogo brža u poređenju sa etanolizom bez prisustva eutektičkog rastvarača. Napredovanjem reakcije, nastali glicerol reaguje sa CaO i  $\text{Ca(OH)}_2$ , formirajući kalcijum-digliceroksid, što dalje ubrzava etanolize (Troter i sar. 2018).



**Slika 34** Pretpostavljeni mehanizam reakcije etanolize

Što se tiče proizvodnje biodizela iz ulja crne slačice, KOH je do sada korišćen kao katalizator u metanolizi prethodno esterifikovanog ulja crne slačice (Shahzadi i sar. 2018) i etanolizi ulja crne slačice (Aslan i Eryilmaz 2020). O primeni eutektičkih rastvarača u

proizvodnji biodizela iz ulja ove biljke nema podataka u dostupnoj literaturi, pa dobijeni rezultati otvaraju put daljem istraživanju u smeru optimizacije procesa.

#### 4.5.1 Separacija finalnih proizvoda etanolize

Iako je reakcija etanolize, katalizovane CaO u početku heterogenog karaktera, nakon par minuta postaje pseudo-homogeni sistem kao posledica emulgiranja koje može uzorkovati i saponifikaciju. U kontrolnoj reakciji etanolize hladno ceđenog ulja crne slačice, katalizovane žarenim CaO, bilo je potrebno više od 12 h kako bi se faze finalnih proizvoda (EEMK, glicerol i CaO) potpuno gravitaciono odvojile. Međutim, s obzirom da EEMK nisu rastvorni u sistemu eutektički rastvarač/etanol, izbegnut je direktan kontakt između katalizatora i EEMK, čime je saponifikacija svedena na minimum, a proces separacije pojednostavljen (Gu i sar. 2015). U prisustvu svih eutektičkih rastvarača separacija finalnih proizvoda je bila dosta brža u odnosu na separaciju reakcione smeše iz kontrolne reakcije. Brzina separacije finalnih proizvoda u prisustvu eutektičkih rastvarača opada po sledećem redosledu: TEOA:M > TEOA:ChCl > TEOA:G = TEOA:EG = TEOA:OLK = TEOA:PEG > TEOA:DMU > TEOA:DEK. Najbrža separacija finalnih proizvoda (odmah nakon prestanka mešanja) postignuta je u prisustvu eutektičkog rastvarača TEOA:M. Takođe, u prisustvu eutektičkog rastvarača TEOA:ChCl separacija je postignuta nakon 1 min od prestanka mešanja. Oba eutektička rastvarača obezbedila su sadržaj EEMK veći od 90% nakon samo 1,5 min trajanja reakcije etanolize. U prisustvu eutektičkih rastvarača TEOA:G, TEOA:EG i TEOA:OLK za separaciju finalnih proizvoda bilo je potrebno 30 min dok u prisustvu eutektičkog rastvarača TEOA:PEG separacija se završila nakon 45 min. Eutektički rastvarači u čijem prisustvu je separacija finalnih proizvoda traje duže od 1 h su TEOA:DMU (3 h) i TEOA:DEK (6 h).

#### 4.5.2 Kinetika etanolize ulja semena crne slačice

Za modelovanje kinetike etanolize ulja crne slačice u prisustvu eutektičkog rastvarača TEOA:ChCl, kada je postignut najviši sadržaj EEMK (98,46±0,7% za 1,5 min) pretpostavljeno je da se ukupna reakcija etanolize može opisati sledećom stehiometrijskom jednačinom:



gde T, E, F i G predstavljaju triacilglicerole, etanol, EEMK i glicerol, redom. Reakcija se, inače, odvija postepenom konverzijom triacilglicerola u EEMK i glicerol kroz tri uzastopne

reakcije, ali su koncentracije monoacilglicerola i diacilglicerola male zbog velike brzine njihove konverzije. Takođe, pretpostavlja se idealno mešanje kojim se postiže uniformni sastav reakcione smeše, ujednačena temperatura i ravnomerna raspodela katalizatora (Veljković i sar. 2009). Kao kod metanolize (Stamenković i sar. 2010; Veljković i sar. 2009), pretpostavlja se da se kod etanolize reakcija odvija na površini katalizatora (Veličković i sar. 2016). Brzina etanolize nije ograničena brzinom prenosa etanola do površine katalizatora, kao ni brzinom adsorpcije etanola na površinski aktivnim mestima katalizatora. Intenzivno mešanje reakcione smeše omogućava izvođenje etanolize u pseudo-homogenom režimu u kome hemijska reakcija kontroliše kinetiku ukupne reakcije (Noureddini i sar. 1997; Vicente i sar. 2005). Neutralizacija i saponifikacija slobodnih masnih kiselina se mogu zanemariti, dok se koncentracija katalizatora smatra konstantnom tokom čitave reakcije etanolize (Tasić i sar. 2015; Veljković i sar. 2009).

Zbog korišćenja alkohola u višku pretpostavlja se da se etanoliza ulja semena crne slačice može opisati kinetičkim modelom nepovratne reakcije pseudo-prvog reda (Georgogianni i sar. 2008a, 2008b; Kostić i sar. 2014; Veljković i sar. 2009) i modelom promenljivog reda reakcije u odnosu na triacilglicerole i autokatalitičko ponašanje reakcije (Miladinović i sar. 2014).

#### 4.5.2.1 Model nepovratne reakcije pseudo-prvog reda

Brzina nepovratne reakcije pseudo-prvog reda u heterogenom i pseudo-homogenom režimu može se opisati sledećom jednačinom (Veljković i sar. 2009):

$$(-r_A) = -\frac{dC_A}{dt} = k_c a \cdot (C_A - C_{A,S}) \quad (20)$$

gde je:  $k_c$  – koeficijent prenosa mase triacilglicerola,  $a$  – specifična međufazna površina,  $C_A$  – koncentracija triacilglicerola u tečnoj fazi,  $C_{A,S}$  koncentraciju triacilglicerola na površini katalizatora i  $t$  – vreme.

Veza između koncentracije triacilglicerola i stepena konverzije data je sledećom jednačinom:

$$C_A = C_{A0} \cdot (1 - x_A) \quad (21)$$

gde  $C_{A0}$  i  $x_A$  predstavljaju početnu koncentraciju triacilglicerola i stepen konverzije, redom.

Kombinacija jednačina (20) i (21) daje sledeću jednačinu:

$$-\frac{dx_A}{dt} = k_c a \cdot (1 - x_A) \quad (22)$$

dok integraljenjem prethodne jednačine sledi:

$$-\ln(1-x_A) = k_c a \cdot t \quad (23)$$

Vrednost zapreminskog koeficijenta prenosa mase triacilglicerola,  $k_{ca}$ , može se odrediti iz nagiba linearne zavisnosti  $-\ln(1-x_A)$  od vremena pomoću prethodne jednačine (**slika 35**).

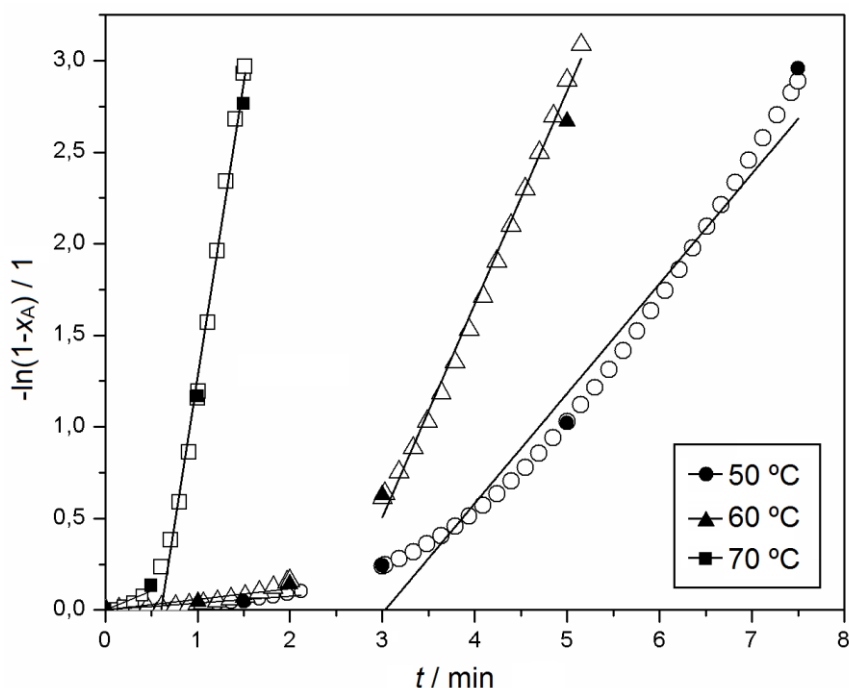
Kako je u pseudo-homogenom režimu reakcije brzina prenosa mase triacilglicerola veća od brzine hemijske reakcije i određuje ukupnu brzinu procesa, kinetička jednačina ima sledeći oblik (Veljković i sar. 2009):

$$(-r_A) = -\frac{dC_A}{dt} = k_{app,1} \cdot C_A \quad (24)$$

gde  $k_{app,1}$  predstavlja prividnu konstantu brzine reakcije pseudo-prvog reda (uključuje i koncentraciju katalizatora). Integraljenjem jednačine (24) dobija se sledeća jednačina:

$$-\ln(1-x_A) = k_{app,1} \cdot t + C_1 \quad (25)$$

gde  $C_1$  predstavlja integracionu konstantu. Vrednosti ove dve konstante mogu se odrediti iz nagiba i odsečka linearne zavisnosti  $-\ln(1-x_A)$  od vremena pomoću prethodne jednačine. Vrednosti zapreminskog koeficijenta prenosa mase triacilglicerola i prividne brzine reakcije pseudo-prvog reda prikazane su u **tabeli 23**.

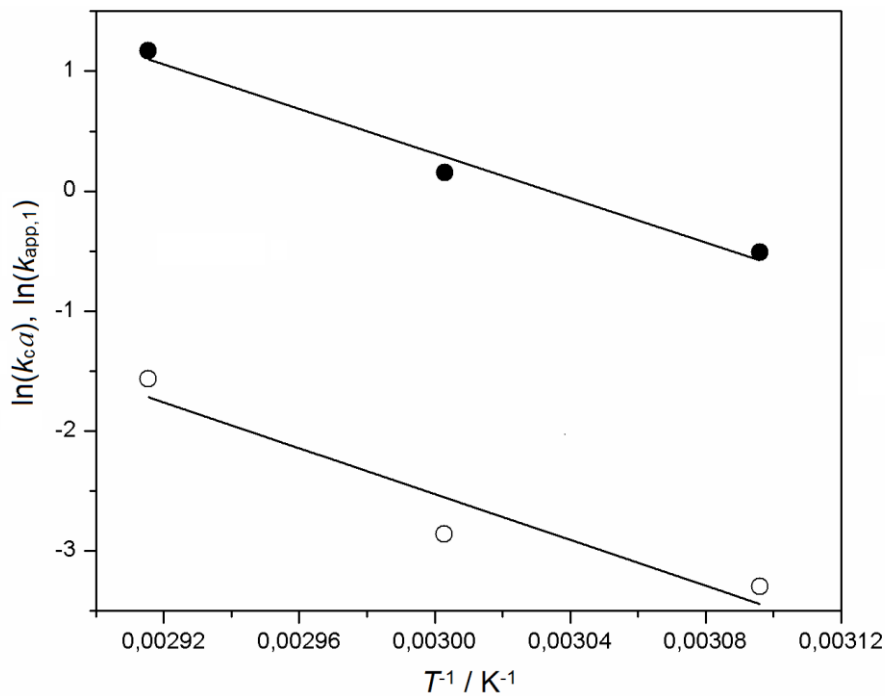


**Slika 35** Zavisnost  $-\ln(1-x_A)$  od vremena u reakciji etanolize ulja crne slačice, katalizovane žarenim CaO, u prisustvu eutektičkog rastvarača TEOA:ChCl kao kosolventa. Reakcioni uslovi: molski odnos etanol:ulje 12:1, količina eutektičkog rastvarača od 20% i CaO od 10% u odnosu na masu ulja (eksperimentalni podaci – puni simboli; vrednosti sigmoidnog fita – prazni simboli)

**Tabela 23** Vrednosti parametara kinetičkog modela nepovratne reakcije pseudo-prvog reda

Katalizator	Temperatura / °C	$k_{ca} / \text{min}^{-1}$	$R^2$	$k_{app,1} / \text{min}^{-1}$	$R^2$
CaO	50	0,037	0,951	0,600	0,976
	60	0,058	0,907	1,164	0,995
	70	0,209	0,916	3,219	0,989

Zavisnosti  $\ln(k_{ca})$  i  $\ln(k_{app,1})$  od recipročne vrednosti temperature ( $T^{-1}$ ) prikazane su na **slici 36**. Vrednosti energije aktivacije, koje su dobijene iz nagiba zavisnosti  $\ln(k_{ca})$  i  $\ln(k_{app,1})$  od  $T^{-1}$  iznose 79,33 kJ/mol i 77,18 kJ/mol za početni period reakcije gde prenos mase upravlja etanolizom i završni period reakcije gde hemijska reakcija upravlja etanolizom, redom. Dobijene vrednosti energije aktivacije približne su vrednostima dobijenim u literaturi za reakciju etanolize suncokretovog ulja katalizovanu CaO (94 kJ/mol) (Veličković i sar. 2016) i reakcije metanolize kaučukovog ulja (75,8 kJ/mol) (Krishnakumar i Sivasbramanian 2017), otpadnog korišćenog ulja (78,8 kJ/mol) (Maneerung i sar. 2016), palminog ulja (78,41 kJ/mol (Latchubugata i sar. 2018), odnosno 83,9 kJ/mol (Maneerung i sar. 2015)) i suncokretovog ulja (67,17 kJ/mol) (Pavlović i sar. 2020), katalizovane CaO ili katalizatorima na bazi CaO.



**Slika 36** Eksponencijalna zavisnost zapreminskog koeficijenta prenosa mase triacilglicerola (○) i prividne konstante brzine reakcije (●) od recipročne vrednosti temperature reakcije

Stepen konverzije triacilglicerola kod kinetičkog modela nepovratne reakcije pseudo-prvog reda za etanolizu ulja crne slačice katalizovanu žarenim CaO, izračunat je pomoću sledećih formula:

- za limitirajući stupanj: prenos mase triacilglicerola

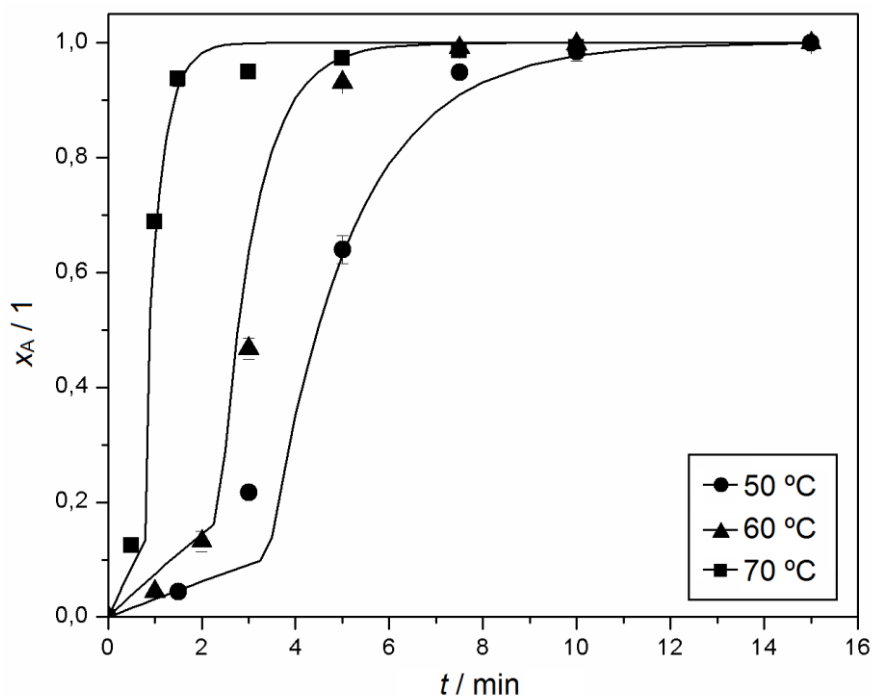
$$x_A = 1 - \exp(-k_c a \cdot t) \quad (26)$$

- za limitirajući stupanj: brzina hemijske reakcije

$$x_A = 1 - \exp(-k_{app,1} \cdot t - C_1) \quad (27)$$

Na **slici 37** uočava se dobro slaganje između izračunatih i eksperimentalnih vrednosti stepena konverzije triacilglicerola čime je potvrđena validnost primenjenog kinetičkog modela nepovratne reakcije pseudo-prvog reda. Ovu tvrdnju potkrepljuje i niska vrednost *MRPD* ( $\pm 10,38\%$ ).





**Slika 37** Promena stepena konverzije triacilglicerola sa vremenom u reakciji etanolize ulja crne slačice, katalizovane žarenim CaO, u prisustvu eutektičkog rastvarača TEOA:ChCl kao kosolventa. Reakcioni uslovi: molski odnos etanol:ulje 12:1, količina eutektičkog rastvarača od 20% i CaO od 10% u odnosu na masu ulja

#### 4.5.2.2 Model promenljivog reda reakcije u odnosu na triacilglicerole i autokatalitičko ponašanje reakcije

Prema kinetičkom modelu promenljivog reda reakcije u odnosu na triacilglicerole i autokatalitičko ponašanje reakcije, brzina reakcije etanolize ulja crne slačice se može opisati sledećom jednačinom (Miladinović i sar. 2014):

$$\left(-\frac{dC_A}{dt}\right) = k_m \cdot \frac{C_A}{K + C_A} \cdot (C_{R0} + C_R) \quad (26)$$

gde  $k_m$ ,  $C_A$ ,  $C_{R0}$ ,  $C_R$ , i  $K$  predstavljaju prividnu konstantu brzine reakcije, koncentraciju triacilglicerola, hipotetičku početnu koncentraciju EEMK (koja odgovara početnoj dostupnoj aktivnoj površini katalizatora), koncentraciju EEMK i parametar modela kojim se definiše afinitet triacilglicerola prema aktivnim centrima katalizatora, redom. Izražavanjem koncentracije triacilglicerola i EEMK preko stepena konverzije dobija se sledeća jednačina:

$$\frac{dx_A}{dt} = k_m \cdot \frac{(1-x_A) \cdot (C_{R0} + 3 \cdot C_{A0} \cdot x_A)}{K + C_{A0}(1+x_A)} \quad (27)$$

Za molski odnos etanol:ulje 12:1 početna koncentracija triacilglicerola ( $C_{A0}$ ) iznosi  $0,8 \text{ mol/dm}^3$ , što je mnogo veće od izračunatih vrednosti za koeficijent  $C_{R0}$  ( $<0,002 \text{ mol/dm}^3$ ) (Tasić i sar. 2015), pa se jednačina (27) može pojednostaviti:

$$\frac{dx_A}{dt} = 3k_m \cdot \frac{(I - x_A) \cdot x_A}{\frac{K}{C_{A0}} + 1 + x_A} \quad (28)$$

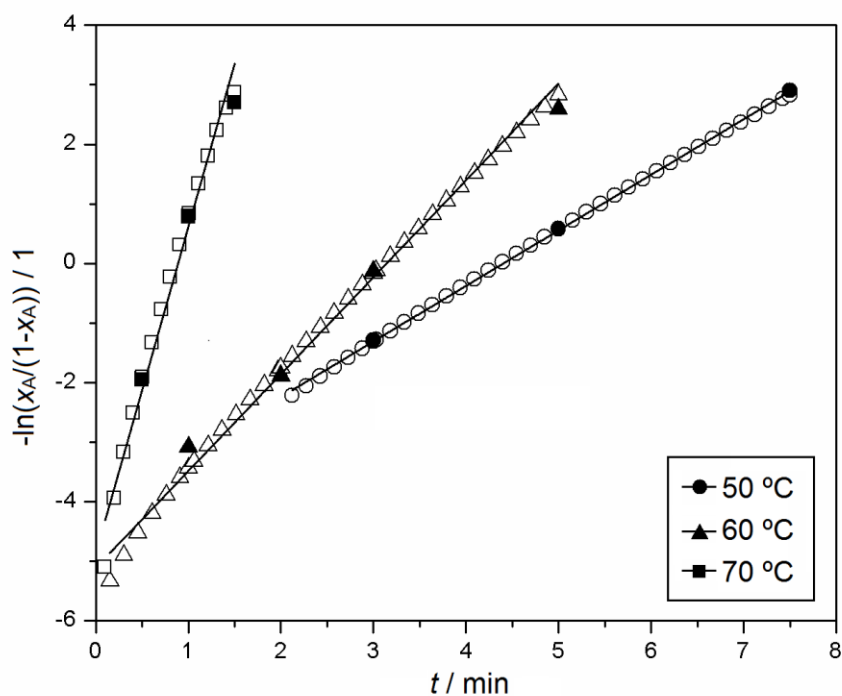
Napredovanjem reakcije etanolize  $C_A$  se smanjuje i može se reći da je  $K \gg C_A$  (Kostić i sar. 2018; Miladinović i sar. 2014), pa se jednačina (28) može napisati u sledećem obliku:

$$\frac{dx_A}{dt} = \frac{3k_m C_{A0}}{K} \cdot (1 - x_A) \cdot x_A \quad (29)$$

Integraljenjem prethodne jednačine dobija se sledeća jednačina:

$$\ln \frac{x_A}{I - x_A} = 3k_{app,2} \cdot C_{A0} \cdot t + C_2 \quad (30)$$

gde  $k_{app,2}$  i  $C_2$  predstavljaju prividnu brzinu reakcije i integracionu konstantu, redom. Vrednosti  $k_{app,2}$ , određene iz nagiba linearne zavisnosti  $\ln[x_A/(1-x_A)]$  od vremena pomoću prethodne jednačine (**slika 38**), prikazane su u **tabeli 24**.

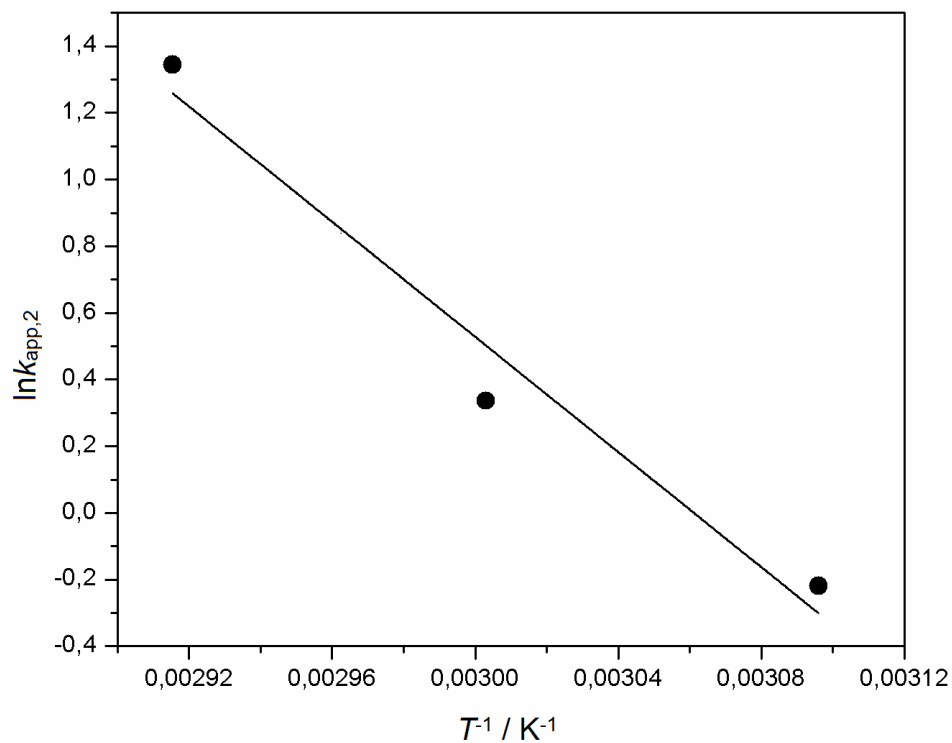


**Slika 38** Zavisnost  $\ln[x_A/(1-x_A)]$  sa vremenom u reakciji etanolize ulja crne slačice, katalizovane žarenim CaO, u prisustvu eutektičkog rastvarača TEOA:ChCl kao kosolventa. Reakcioni uslovi: molski odnos etanol:ulje 12:1, količina eutektičkog rastvarača od 20% i CaO od 10% u odnosu na masu ulja (eksperimentalni podaci – puni simboli; vrednosti sigmoidnog fita – prazni simboli)

**Tabela 24** Vrednosti  $k_{app,2}$  kinetičkog modela promenljivog reda reakcije u odnosu na triacilglicerole i autokatalitičko ponašanje reakcije

Katalizator	Temperatura / °C	$k_{app,2}$ / (L·mol <sup>-1</sup> ·min <sup>-1</sup> )	$R^2$
CaO	50	0,803	0,976
	60	1,400	0,995
	70	3,836	0,989

Zavisnost  $\ln(k_{app,2})$  od recipročne vrednosti temperature ( $T^{-1}$ ) prikazana je na **slici 39**. Vrednost energije aktivacije, koja je izračunata iz nagiba zavisnosti  $\ln(k_{app,2})$  od  $T^{-1}$ , iznosi 71,79 kJ/mol.

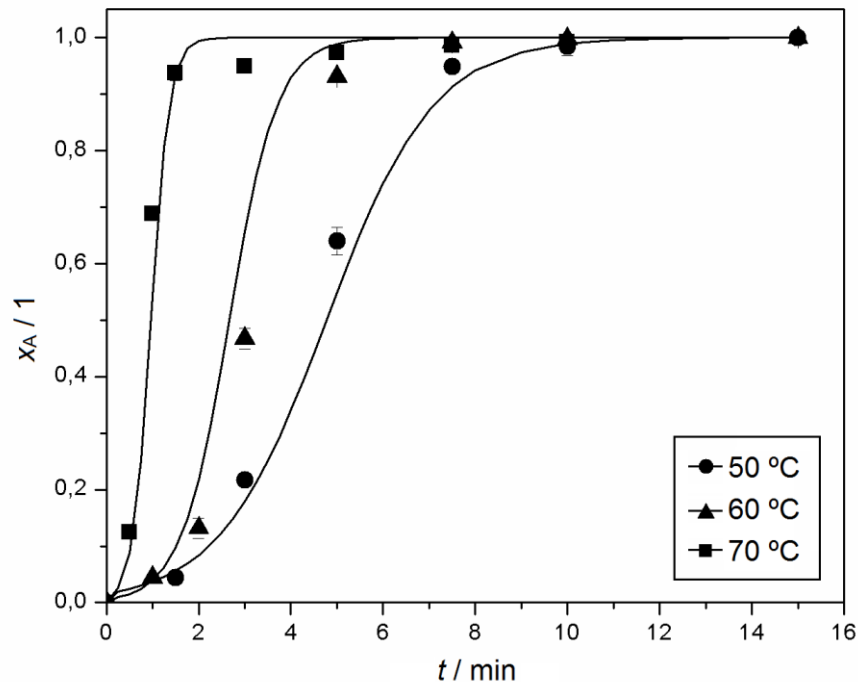


**Slika 39** Eksponencijalna zavisnost prividne konstante brzine reakcije od recipročne vrednosti temperature reakcije

Stepen konverzije triacilglicerola kod kinetičkog modela promenljivog reda reakcije u odnosu na triacilglicerole i autokatalitičku prirodu reakcije za etanolizu ulja crne slačice katalizovanu žarenim CaO izračunat je pomoću sledeće formule:

$$x_A = \left[ \exp(-3 \cdot k_{app,2} \cdot C_{A0} \cdot t + C) \right] / \left[ 1 + \exp(-3 \cdot k_{app,2} \cdot C_{A0} \cdot t + C) \right] \quad (28)$$

Dobro slaganje između izračunatih i eksperimentalnih vrednosti stepena konverzije triacilglicerola (**slika 40**) potvrđeno je i malom vrednošću *MRPD* ( $\pm 11,58\%$ ).



**Slika 40** Promena stepena konverzije triacilglicerola sa vremenom u reakciji etanolize ulja crne slačice, katalizovane žarenim CaO, u prisustvu eutektičkog rastvarača TEOA:ChCl kao kosolventa. Reakcioni uslovi: molski odnos etanol:ulje 12:1, količina eutektičkog rastvarača od 20% i CaO od 10% u odnosu na masu ulja

Zbog visokih vrednosti  $R^2$  i niskih vrednosti  $MRPD$  (tabela 23 i 24) može se reći da su oba primenjena modela podjednako dobra u opisivanju kinetike reakcije etanolize ulja semena crne slačice katalizovane žarenim CaO.

#### 4.5.2 Fizičkohemijska svojstva dobijenog biodizela

Fizičkohemijska svojstva biodizela dobijenog iz ulja semena crne slačice u prisustvu CaO kao katalizatora i eutektičkog rastvarača TEOA:ChCl, u čijem prisustvu je postignut najveći sadržaj EEMK, prikazane su u tabeli 25. Sva svojstva dobijenog biodizela su u okviru graničnih vrednosti propisanih standardom kvaliteta EN 14214, osim za sadržaj diacilglicerola koji je nešto veći. Takođe, sve dobijene vrednosti su u skladu sa publikovanim vrednostima za biodizel dobijen od drugih mustard ulja (Alam i Rahman 2013; Kostić i sar. 2018; Pradhan i sar. 2016; Sanjid i sar. 2014; Satyanarayana i sar. 2018).

**Tabela 25** Fizičko-hemijska svojstva biodizela dobijenog od ulja semena crne slačice i drugih ulja slačice\*

Izvor ulja	Seme crne slačice	Seme crne slačice	Seme crne slačice	Seme bele slačice	Seme slačice	Otpadno ulje slačice	EN 14214
Katalizator	CaO	-	-	CaO (živi kreč)	KOH	Amberlyst 15	
Svojstva							
Gustina (15 °C) / kg/m <sup>3</sup>	891±0,6	864,8	-	881,1±0,8	885**	885	860–900
Viskozitet (40 °C) / mm <sup>2</sup> /s	4,91	5,76	22	4,15	6,01	5,19	3,5–5,0
Kiselinski broj / mg KOH/g	0,46±0,07	-	-	0,44±0,03	-	0,47	0,5 max
Jodni broj / g I <sub>2</sub> /100 g	101,4±0,9	-	-	102,9±0,6	-	-	120 max
Voda / mg/kg	320±4	-	-	235±7	-	-	500 max
EEMK / %	98,46±0,7	-	-	98,5	91	97,13	96,5 min
MAG / %	0,01	-	-	0,5	-	-	0,8 max
DAG / %	1,49±0,07	-	-	0,1	-	-	0,2 max
TAG / %	0,03	-	-	0,2	-	-	0,2 max
Literatura	Ova disertacija	Sanjid i sar. (2014)	Alam i Rahman (2013)	Kostić i sar. (2018)	Satyanaray -ana i sar. (2018)	Pradhan i sar. (2016)	

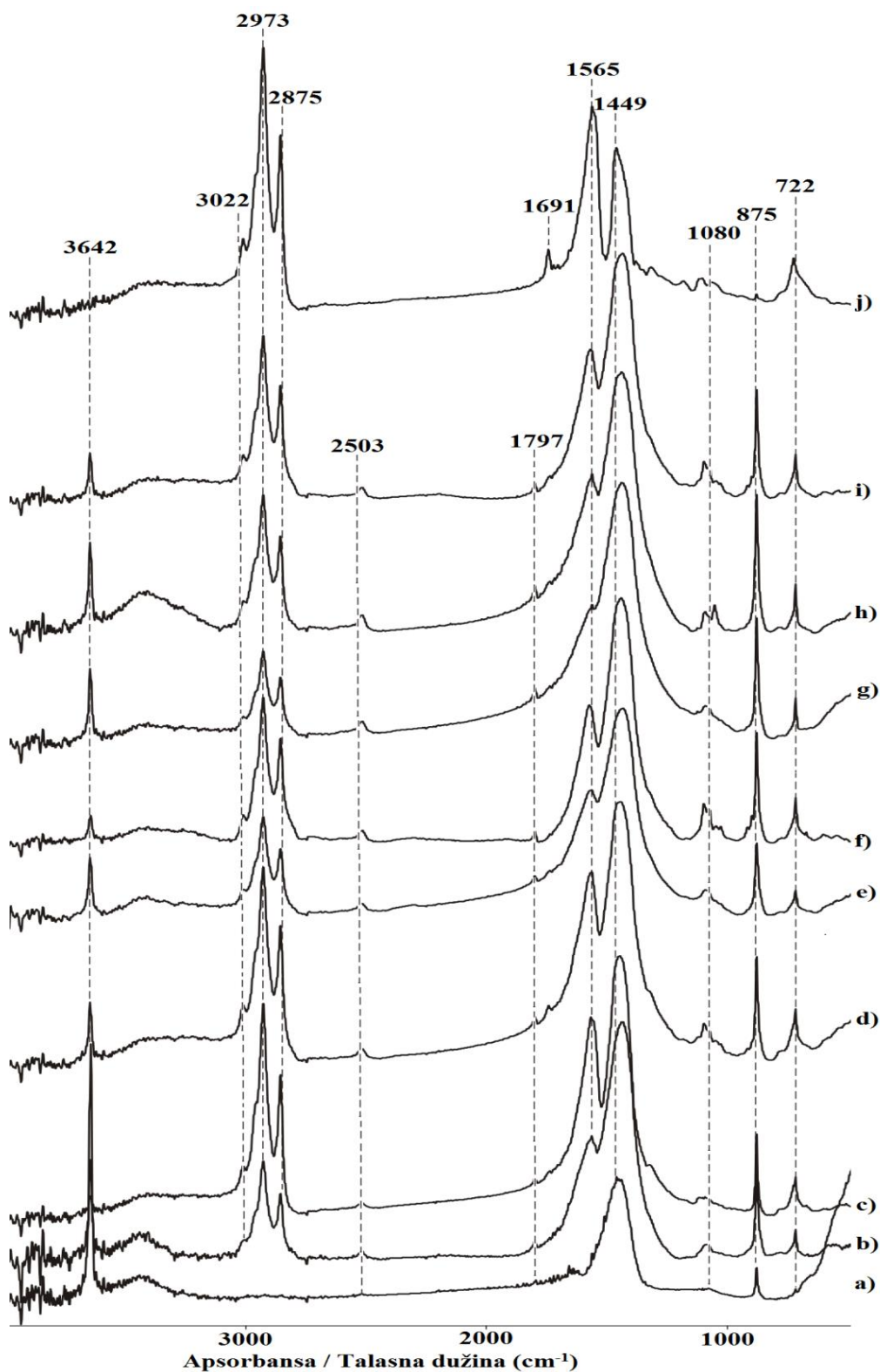
\* EEMK – etil-estri masnih kiselina; MAG – monoacilgliceroli; DAG – diacilgliceroli; TAG – triacilgliceroli.

\*\* na 15 °C

#### 4.5.3 Furijeova infracrvena spektroskopska analiza CaO katalizatora nakon etanolize

Na slici 41 prikazani su spektri dobijeni Furijeovom infracrvenom spektroskopskom analizom žarenog CaO izdvojenog iz reakcionih smjesa nakon kontrolne ili reakcije etanolize u prisutstvu različitih eutektičkih rastvarača kao kosolventa (TEOA:ChCl, TEOA:DEK, TEOA:DMU, TEOA:OLK, TEOA:M, TEOA:EG, TEOA:G i TEOA:PEG). Dobijeni spektri svih analiziranih uzoraka CaO pokazuju jaku i oštru apsorpcijsku traku na 3642 cm<sup>-1</sup> i široku traku u oblasti od 3600-3000 cm<sup>-1</sup> koje potiču od ν(OH) vibracija istezanja i ukazuje na vodoničnu vezu iz vode ili na –OH grupe vezane za Ca. Ove trake su karakteristične za Ca(OH)<sub>2</sub> i ukazuju na njegovo prisustvo na površini CaO. Triplet na 3022 cm<sup>-1</sup>, 2973 cm<sup>-1</sup> i 2875 cm<sup>-1</sup> koji je prisutan u spektrima svih uzoraka osim u uzorku žarenog CaO koji nije primjenjivan u reakciji, odgovara ν(C–H) vibracijama istezanja iz –CH<sub>3</sub> i –CH<sub>2</sub> grupa, karakterističnim za kalcijum-alkoksidi (Favaro i sar. 2008; Liu i sar. 2008b; Rodriguez-Navarro i sar. 2016). Ove trake se javljaju i u spektru kalcijum-digliceroksida (Huang i sar. 2013; Lukić i sar. 2016). Takođe, u spektrima svih uzoraka CaO uočava se traka na 1565 cm<sup>-1</sup>, koja odgovara δ(OH) vibracijama (Parikh 1974). Traka koja se javlja na 2503 cm<sup>-1</sup> u spektrima svih uzoraka CaO koji je korišćen u reakcijama etanolize u prisustvu eutektičkog rastvarača, odgovara vibracijama C–O veze (Galván-Ruiz i sar. 2009). Trake koje se javljaju na 1797 cm<sup>-1</sup>, 1449 cm<sup>-1</sup> i 875 cm<sup>-1</sup> odgovaraju ν(C–O) simetričnim deformacijama

karbonatne grupe iz  $\text{CaCO}_3$  i ukazuju na prisustvo  $\text{CaCO}_3$  na površini  $\text{CaO}$ , nastalog kao posledica adsorpcije vode i  $\text{CO}_2$  (Esipovich i sar. 2014; Galván-Ruiz i sar. 2009; Park i sar. 2002; Rodriguez-Navarro i sar. 2016). Pomenuta traka na  $1797\text{ cm}^{-1}$ , najslabija je u spektru žarenog  $\text{CaO}$  koji nije korišćen u reakciji dok je u spektru  $\text{CaO}$  iz kontrolne reakcije pomena na  $1691\text{ cm}^{-1}$ . Traka na  $1449\text{ cm}^{-1}$  može poticati i od vibracija savijanja u kalcijum-etoksidu (Liu i sar. 2008b) ili u kalcijum-digliceroksidu (Huang i sar. 2013). Na  $1080\text{ cm}^{-1}$  javlja se traka koja je karakteristična za  $\nu(\text{C}-\text{O})$  vibracije istezanja u CHO grupi (Huang i sar. 2013), a javlja se i u spektru kalcijum-digliceroksida (Esipovich i sar. 2014; Huang i sar. 2013; Kouzu i sar. 2008). Trake koje se javljaju u opsegu od  $700\text{--}1000\text{ cm}^{-1}$  mogu poticati i od različitih vibracija savijanja C–H veze i karakteristične su za spektre kalcijum-digliceroksida (Esipovich i sar. 2014; Kouzu i sar. 2008). Traka koja se u svim spektrima javlja na  $722\text{ cm}^{-1}$  odnosi se na Ca–O vezu u  $\text{CaO}$  (Galván-Ruiz i sar. 2009).

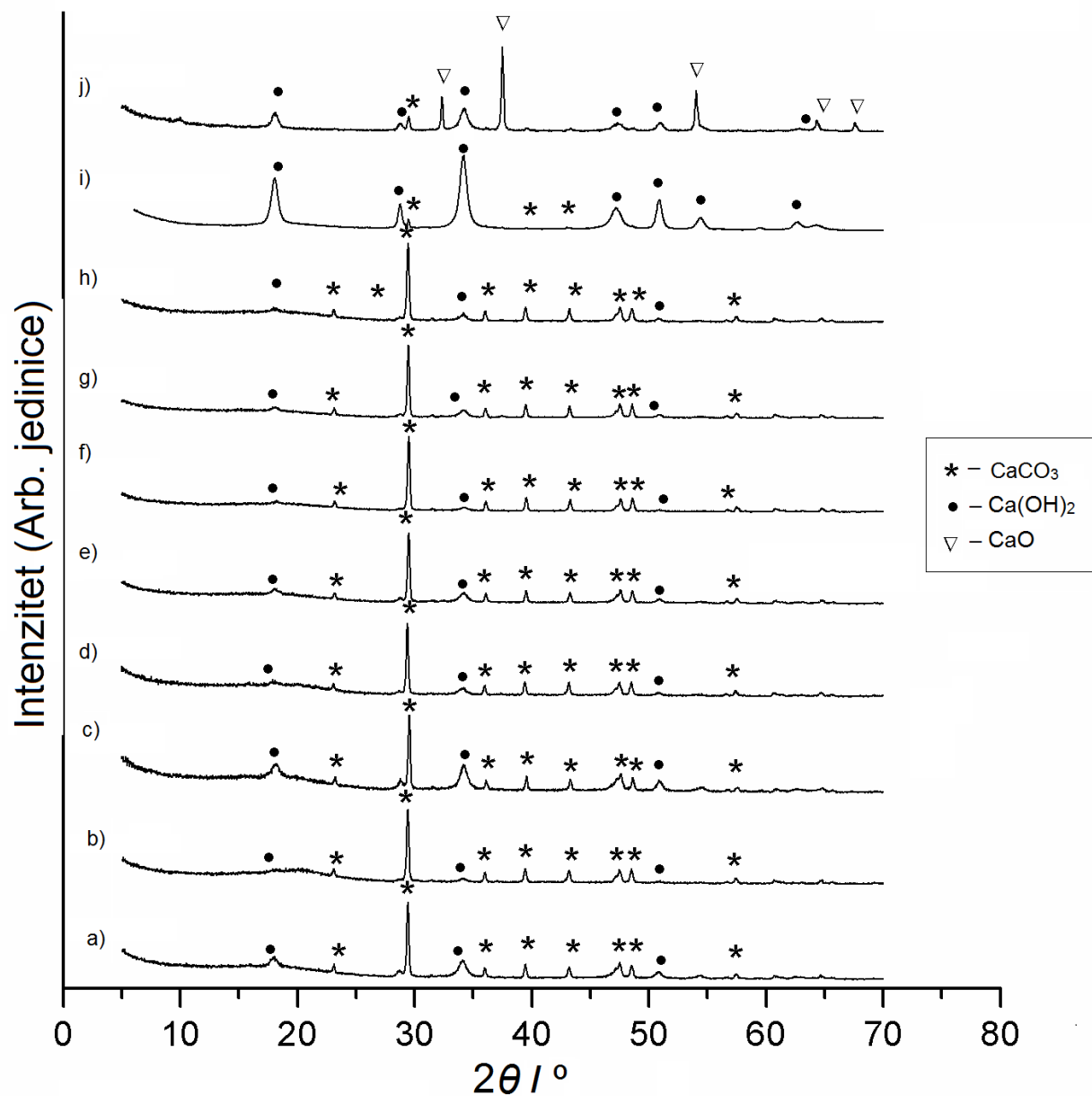


**Slika 41** Spektri dobijeni Furijeovom infracrvenom spektroskopskom analizom žarenog CaO (a) i žarenog CaO nakon kontrolne reakcije (j) ili reakcije u prisustvu eutektičkih rastvarača kao kosolventa (b – TEOA:ChCl, c – TEOA:DEK, d – TEOA:DMU, e – TEOA:OLK, f – TEOA:M, g – TEOA:EG, h – TEOA:G, i – TEOA:PEG)



#### 4.5.4 Rendgenska difrakciona analiza CaO katalizatora nakon etanolize

Na **slici 42** prikazani su difraktogrami dobijeni rendgenskom difrakcionom analizom žarenog CaO i žarenog CaO izdvojenog iz reakcione smešenakon kontrolne reakcije ili reakcije etanolize u prisustvu različitih eutektičkih rastvarača kao kosolventa (TEOA:ChCl, TEOA:DEK, TEOA:DMU, TEOA:OLK, TEOA:M, TEOA:EG, TEOA:G i TEOA:PEG). U difraktogramu praha žarenog CaO uočavaju se karakteristični maksimumi difrakcije na oko  $32,33, 37,51, 54,02, 64,44, 67,58^\circ 2\theta$  koji ukazuju na dominantno prisustvo faze CaO (COD 96-100-0045), dok su faze  $\text{Ca(OH)}_2$  i  $\text{CaCO}_3$  manje zastupljene (**slika 42-j**), što ukazuje na uspešnu aktivaciju katalizatora tokom procesa žarenja. Difraktogram praha žarenog CaO nakon kontrolne reakcije etanolize (**slika 42-i**) pokazuje skoro čistu fazu  $\text{Ca(OH)}_2$  sa niskim sadržajem  $\text{CaCO}_3$ . U njemu, kao i u difraktogramima ostalih uzoraka CaO primenjenih u reakcijama etanolize u prisustvu eutektičkih rastvarača kao kosolventa ne uočava se faza CaO zbog njegove hidratacije nastale prilikom izdvajanja uzoraka katalizatora (Huang i sar. 2013). Uočeni difrakcijski maksimumi na oko  $23,07, 29,5, 36,00, 39,50$  i  $48,61^\circ 2\theta$  jasno ukazuju na dominantno prisustvo kristalne faze  $\text{CaCO}_3$  (COD 96-702-2028). Pikovi nižeg intenziteta na oko  $17,87, 28,69, 34,13$  i  $50,80^\circ 2\theta$  ukazuju na prisustvo manje količine kristalne faze  $\text{Ca(OH)}_2$  (COD 96-100-1770). Primećuje se da se fazni sastav ispitivanih uzoraka menja sa promenom tipa kosolventa. Sadržaj  $\text{Ca(OH)}_2$  je najveći u uzorcima CaO korišćenim u reakcijama etanolize u prisustvu TEOA:ChCl ili TEOA:DMU, za razliku od uzoraka CaO korišćenim u reakcijama etanolize u prisustvu TEOA:DEK i TEOA:PEG gde ova faza skoro nestaje. Kako se katalitički aktivna kristalna faza kalcijum-digliceroksda ne može identifikovati samo na osnovu difraktograma dobijenih rendgenskom difrakcionom analizom, verovatno zbog dobre rastvorljivosti, sušenja uzorka i koncentracije ispod limita detekcije, ona nije uočena u analiziranim uzorcima CaO primenjenim u reakcijama etanolize (Granados i sar. 2009; Kouzu i sar. 2010; Sánchez-Cantú i sar. 2014).



**Slika 42** Difraktogrami dobijeni rendgenskom difrakcionom analizom žarenog CaO (j) i žarenog CaO nakon kontrolne reakcije (i) ili reakcije u prisutstvu različitih eutektičkih rastvarača kao kosolventa (a – TEOA:ChCl; b – TEOA:DEK; c – TEOA:DMU; d – TEOA:OLK; e – TEOA:M; f – TEOA:EG; g – TEOA:G; h – TEOA:PEG)

## 5. ZAKLJUČAK

Cilj ovog rada je bila priprema i karakterizacija eutektičkih rastvarača na bazi trietanolamina (TEOA:OK, TEOA:SK, TEOA:MK, TEOA:OLK, TEOA:G, TEOA:EG, TEOA:PEG, TEOA:ChCl i TEOA:DMU) i njihova primena u ekstrakciji ulja i fenola iz semena crne slačice i u etanolizi ulja crne slačice. Svim eutektičkim rastvaračima određena su fizičko-hemijska svojstva (gustina, viskozitet, električna provodljivost i indeks refrakcije) i izračunata termodinamička svojstva (koeficijent toplotnog širenja, molarna zapremina, energija rešetke i toplotni kapacitet) u funkciji od temperature u opsegu 20–90 °C (293,15–363,15 K) na 101,3 kPa. Kod svih pripremljenih eutektičkih rastvarača gustina, viskozitet i indeks refrakcije opadaju sa porastom temperature dok električna provodljivost raste. Temperaturne zavisnosti viskoziteta i električne provodljivosti su opisane Vogel-Taman-Fulčerovom jednačinom. Viskoзитet i molarna provodljivost, koji pokazuju linearno ponašanje, bili su u korelaciji sa frakcionim Valdenovim pravilom. Prema Valdenovom pravilu svi pripremljeni eutektički rastvarači su okarakterisani kao „subjonske tečnosti”. Eutektički rastvarači na bazi poliola i nižih karboksilnih kiselina su pokazali manji viskoзитet na niskim temperaturama, tako da se mogu primenjivati kao rastvarači u brojnim industrijskim procesima i hemijskim reakcijama. Međutim, pre upotrebe eutektičkih rastvarača na bazi oleinske kiseline i 1,3-dimetiluree preporučuje se zagrevanje i primena na temperaturama višim od 313,15 K. Furijeova infracrvena spektroskopska analiza je pokazala da nije došlo do hemijskih promena osnovne strukture komponenti eutektičkih rastvarača prilikom njihove pripreme, dok su termogravimetrijska analiza i diferencijalna skenirajuća kalorimetrija potvrdile stabilnost eutektičkih rastvarača u ispitivanom temperaturnom opsegu. Utvrđeno je da analizirani eutektički rastvarači poseduju svojstva koja im omogućavaju primenu u različite industrijske procese poput ekstrakcije, separacije, hemijske tehnologije i biotehnologije.

Dalje, izvršena je ekstrakcija ulja iz semena crne slačice hladnim ceđenjem i maceracijom sledećim rastvaračima: *n*-heksanom, trihloretlenom, trihloretlenom nakon prethodne obrade semena eutektičkim rastvaračem TEOA:G i smešom trihloretlena sa TEOA:G. Prethodna obrada semena crne slačice sa TEOA:G praćena maceracijom trihloretlenom pozitivno je uticala na prinos i antioksidativnu aktivnost dobijenog ulja. U maceraciji semena crne slačice trihloretlenom koja je rezultovala najvećim prinosom ulja od 31,10 g/100 g, bila je potrebna dvostruko veća zapremina trihloretlena u odnosu na zapreminu primenjenu u maceraciji semena crne slačice nakon prethodne obrade semena sa

eutektičkim rastvaračem TEOA:G i smešom trihloretilena i TEOA:G u kojima je dobijen prinos ulja od  $29,95 \pm 1,20$  g/100 g i  $25,55 \pm 1,06$  g/100 g. Sva dobijena ulja su imala visok sadržaj eručne kiseline (oko 50%) čime je ograničena njihova primena u ljudskoj ishrani. S druge strane, ulja semena crne slačice dobijena maceracijom trihloretilenom, trihloretilenom nakon prethodne obrade sa TEOA:G ili smešom trihloretilena sa TEOA:G imala su najveću antioksidativnu aktivnost. Tehnika ekstrakcije i vrsta primenjenog rastvarača nisu značajno uticali na gustinu, indeks refrakcije, kiselinski i peroksidni broj dobijenih ulja. Dinamički viskozitet ulja dobijenog hladnim presovanjem bio je značajno veći od dinamičkog viskoziteta ulja dobijenog maceracijom smešom trihloretilena sa TEOA:G, dok su vrednosti jodnog i saponifikacionog broja ulja dobijenog hladnim presovanjem bile značajno niže u poređenju sa uljem dobijenim maceracijom sa *n*-heksanom. Na osnovu dobijenih rezultata preporučuje se primena eutektičkog rastvarača TEOA:G u ekstrakciji za dobijanje ulja sa većom antioksidativnom aktivnošću primenom manje količine isparljivih organskih rastvarača.

U nastavku, analizirana je efikasnost primene eutektičkih rastvarača TEOA:G, TEOA:PEG i ChCl:U i njihovih smeša sa 25% vode ili etanola u ekstrakciji fenolnih jedinjenja iz semena crne slačice i upoređena sa efikasnošću ekstrakcije primenom etanola. Primena navedenih rastvarača pokazala je pozitivan uticaj na prinos ukupno ekstraktivnih materija, ukupan sadržaj fenola, ukupan sadržaj flavonoida i antioksidativnu aktivnost dobijenih ekstrakata. Dodavanjem 25% etanola u eutektičkim rastvaračima povećalo je selektivnost rastvarača prema fenole i flavonoide te su smešama eutektičkih rastvarača sa 25% etanola dobijeni ekstrakti sa najvećim sadržajem fenola ( $25,8 \pm 0,1$ – $32,22 \pm 0,2$  mg GAE/g) i flavonoida ( $6,4 \pm 0,3$ – $7,4 \pm 0,3$  mg QE/g) i najniže  $IC_{50}$  vrednosti od  $100 \mu\text{g}/\text{cm}^3$ . S druge strane, dodavanje 25% vode u eutektičke rastvarače značajno je smanjilo selektivnost prema ukupnom sadržaju fenola i flavonoida što je rezultovalo smanjenjem antioksidativne aktivnosti dobijenih ekstrakata. Prema HPLC analizi, ekstrakti dobijeni smešama eutektičkih rastvarača sa 25% etanola su bili najbogatiji fenolnim jedinjenjima od kojih su najzastupljeniji bili galna kiselina i rutin. Pored galne kiseline i rutina u dobijenim ekstraktima identifikovani su i siringinska kiselina, elaginska kiselina, kofeinska kiselina, kaftarinska kiselina, kempferol, apigenin, taksifolin, viteksin i hiperozid. Na osnovu dobijenih rezultata preporučuje se primena navedenih eutektičkih rastvarača u ekstrakciji fenolnih jedinjenja iz semena crne slačice kao i istraživanje šireg opsega eutektičkih rastvarača i analiza uticaja sekundarnog rastvarača poput vode i etanola.

Na kraju, eutektički rastvarači TEOA:G, TEOA:PEG, TEOA:ChCl, TEOA:DMU, TEOA:EG, TEOA:OLK, TEOA:M i TEOA:DEK primenjeni su u heterogeno bazno katalizovanoj etanolizi hladno ceđenog ulja crne slačice pri sledećim reakcionim uslovima: temperatura 70 °C, molski odnos etanol:ulje 12:1, količina eutektičkog rastvarača od 20% i CaO od 10%, u odnosu na masu ulja. U prisustvu eutektičkih rastvarača TEOA:G, TEOA:PEG, TEOA:ChCl, TEOA:DMU, TEOA:M i TEOA:DEK postignut je visok sadržaj EEMK (95,20±0,56%-98,11±0,1%) nakon samo 15 min trajanja reakcije. U kontrolnoj reakciji je za isto vreme postignut sadržaj EEMK od 23,38±2,8%, dok je sadržaj EEMK od (98,05±0,6 %) postignut tek nakon 6 h. Najveći sadržaj EEMK (98,46±0,7%) postignut je za svega 1,5 min trajanja reakcije u prisustvu eutektičkog rastvarača TEOA:ChCl. Takođe, u prisustvu eutektičkih rastvarača TEOA:PEG i TEOA:M postignut je sadržaj EEMK od 92,59±1,04 i 91,69±0,65, nakon istog vremena trajanja reakcije. Iako je u prisustvu eutektičkih rastvarača TEOA:EG i TEOA:OLK postignut niži sadržaj EEMK od 90% nakon 15 min trajanja reakcije, reakcija je završena nakon 20 min tj. nakon 1 h. U prisustvu svih primenjenih eutektičkih rastvarača postignuta je brža separacija finalnih proizvoda (odmah nakon prestanka mešanja–6 h) u odnosu na separaciju nakon kontrolne reakcije (više od 12 h). Najbrža separacija postignuta je u prisustvu eutektičkog rastvarača TEOA:M (odmah nakon prestanka mešanja) i TEOA:ChCl (nakon 1 min) dok je separacija finalnih proizvoda najduže trajala u prisustvu eutektičkog rastvarača TEOA:DEK (6 h). Kinetika reakcije etanolize ulja semena crne slačice katalizovane žarenim CaO u prisustvu eutektičkog rastvarača ChCl:TEOA opisana je modelom nepovratne reakcije pseudo-prvog reda i modelom promenljivog reda reakcije u odnosu na triacilglicerole i autokatalitičko ponašanje reakcije. Oba kinetička modela sa velikom tačnošću opisuju reakciju etanolize što potvrđuju visoke vrednosti  $R^2$  i male vrednosti  $MRPD$ . Fizičko-hemijska svojstva dobijenog biodizela bila su u graničnim vrednostima propisanim standardom kvaliteta EN 14214. Na osnovu dobijenih rezultata preporučuje se primena eutektičkih rastvarača na bazi trietanolamina kao kosolventa u etanolizi ulja crne slačice. Takođe, dobijeni rezultati pružaju potporu daljem istraživanju u smeru optimizacije procesa i primene kao kosolventa u etanolizi drugih biljnih ulja.

## LITERATURA

Adeyemi I., Abu-Zahra M. R. M., Alnashef I., Experimental study of the solubility of CO<sub>2</sub> in novel amine based deep eutectic solvents, *Energy Procedia* 105 (2017) 1394–1400.

Ali M.C., Chen J., Zhang H., Li Z., Zhao L., Qiu H., Effective extraction of flavonoids from *Lycium barbarum* L. fruits by deep eutectic solvents-based ultrasound-assisted extraction, *Talanta* 203 (2019) 16–22.

Avhad M.R., Marchetti J.M., A review on recent advancement in catalytic materials for biodiesel production, *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 50 (2015) 696–718.

Athar M., Zaidi S., A review of the feedstocks, catalysts, and intensification techniques for sustainable biodiesel production, *Journal of Environmental Chemical Engineering* 8 (2020) 104523.

Alam M.M., Rahman K.A., Biodiesel from Mustard oil: a Sustainable Engine Fuel Substitute for Bangladesh, *Internacional Journal of Renewable Energy Development* 2 (2013) 141–149.

Aslan V., Eryilmaz T., Polynomial regression method for optimization of biodiesel production from black mustard (*Brassica nigra* L.) seed oil using methanol, ethanol, NaOH, and KOH, *Energy* 209 (2020) 118386.

Azmir J., Zaidul I.S.M., Rahman M.M., Sharif K.M., Mohamed A., Sahena F., Jahurul M.H.A., Ghafoor K., Norulaini N.A.N., Omar A.K.M., Techniques for extraction of bioactive compounds from plant materials: A review, *Journal of Food Engineering* 117 (2013) 426–436.

Aladić K., Jarni K., Barbir T., Vidović S., Vladić J., Bilić M., Jokić S., Supercritical CO<sub>2</sub> extraction of hemp (*Cannabis sativa* L.) seed oil, *Industrial Crops and Products* 76 (2015) 472–478.

Andreani L., Rocha J.D., Use of ionic liquids in biodiesel production: a review, *Brazilian Journal of Chemical Engineering* 29 (2012) 1–13.

Abbott A.P., Capper G., Davies D.L., Munro H.L., Rasheed R.K., Tambyrajah V., Preparation of novel, moisture-stable, Lewis-acidic ionic liquids containing quaternary ammonium salts with functional side chains, *Chemical Communications* 19 (2001) 2010–2011.

Abbott A.P., Capper G., Davies D.L., Rasheed R.K., Tambyrajah V., Novel solvent properties of choline chloride/urea mixtures, *Chemical Communications* 1 (2003) 70–71.

Abbott A.P., Boothby D., Capper G., Davies D.L., Rasheed R.K., Deep eutectic solvents formed between choline chloride and carboxylic Acids: versatile alternatives to ionic liquids, *Journal of the American Chemical Society* 126 (2004) 9142–9147.

Abbott A.P., Capper G., Gray S., Design of improved deep eutectic solvents using hole theory, *ChemPhysChem* 7 (2006) 803–806.

Abbott A.P., Harris R.C., Ryder K. S., D'Agostino C., Gladden L.F., Mantle M.D., Glycerol eutectics as sustainable solvent systems, *Green Chemistry* 13 (2011) 82–90.

Araín M.B., Yilmaz E., Soyak M., Deep eutectic solvent based ultrasonic assisted liquid phase microextraction for the FAAS determination of cobalt, *Journal of Molecular Liquid* 224 (2016) 538–543.

Abo-Hamad A., Hayyan M., AlSaadi M. A., Hashim M.A., Potential applications of deep eutectic solvents in nanotechnology, *Chemical Engineering Journal* 273 (2015) 551–567.

Aroso I.M., Silva J.C., Mano F., Ferreira A.S., Dionísio M., Sa-Nogueira I., Barreiros S., Reis R.L., Paiva A., Duarte A.R.C., Dissolution enhancement of active pharmaceutical ingredients by therapeutic deep eutectic systems, *European Journal of Pharmaceutics and Biopharmaceutics* 98 (2016) 57–66.

Aroso I. M., Paiva A., Reis R.L., Duarte A.R.C., Natural deep eutectic solvents from choline chloride and betaine – Physicochemical properties, *Journal of Molecular Liquids* 241 (2017) 654–661.

Alonso-Castro A.J., Dominguez F., Garcia-Carrancá A., Rutin exerts antitumor effects on nude mice bearing SW480 tumor, *Archives of Medical Research* 44 (2013) 346–351.

Alonso D.M., Vila F., Mariscal R., Ojeda M., Granados M.L., Santamaría-González J., Relevance of the physicochemical properties of CaO catalysts for the methanolysis of triglycerides to obtain biodiesel, *Catalysis Today* 158 (2010) 114-120.

Alonso D.A., Baeza A., Chinchilla R., Guillena G., Pastor I.M., Ramón D.J., Deep eutectic solvents: The organic reaction medium of the century, *European Journal of Organic Chemistry* 2016 (2016) 612–632.

Al Awad A.S., Selim M.Y.E., Zeibak A.F., Moussa R., Jojoba ethyl ester production and properties of ethanol blends, *Fuel* 124 (2014) 73–75.

Athalye S., Sharma-Shivappa R., Peretti S., Kolar P., Davis J.P., Producing biodiesel from cottonseed oil using *Rhizopus oryzae* ATCC #34612 whole cell biocatalysts: culture media and cultivation period optimization, *Energy for Sustainable Development* 17 (2013) 331–6.

Al-Hamamre Z., Yamin J., Parametric study of the alkali catalyzed transesterification of waste frying oil for Biodiesel production, *Energy Conversion and Management* 79 (2014) 246–54.

Avramović J.M., Veličković A.V., Stamenković O.S., Rajković K.M., Milić P.S., Veljković V.B., Optimization of sunflower oil ethanolysis catalyzed by calcium oxide: RSM versus ANN–GA, *Energy Conversion and Management* 105 (2015) 1149–1156.

Albuquerque M.C., Santamaría-González J., Merida-Robles J.M., Moreno-Tost R., Rodríguez-Castellón E., Jiménez-López A., Azevedo D.C., Cavalcante Jr C.L., Maireles-Torres P., MgM (M=Al and Ca) oxides as basic catalysts in transesterification processes, *Applied Catalysis A: General* 347 (2008) 162–168.

Aderemi B.O., Hameed B.H., Alum as a heterogeneous catalyst for the transesterification of palm oil, *Applied Catalysis A: General* 370 (2009) 54–58.

de Almeida R.M., Noda L.K., Goncalves N.S., Meneghetti S.M., Meneghetti M.R., Transesterification reaction of vegetable oils, using superacid sulfated TiO<sub>2</sub>–base catalysts. *Applied Catalysis A: General* 347 (2008) 100–105.

Alba-Rubio A.C., Vila F., Alonso D.M., Ojeda M., Mariscal R., Granados M.L., Deactivation of organosulfonic acid functionalized silica catalysts during biodiesel synthesis, *Applied Catalysis B: Environmental* 95 (2010) 279–287.

Azócar L., Ciudad G., Heipieper H.J., Munoz R., Navia R., Improving fatty acid methyl ester production yield in a lipase-catalyzed process using waste frying oils as feedstock, *Journal of Bioscience and Bioengineering* 109 (2010) 609–614.

Alhassan Y., Kumar N., Single step biodiesel production from *Pongamia pinnata* (Karanja) seed oil using deep eutectic solvent (DESs) catalysts, *Waste and Biomass Valorization* 7 (2016) 1055–1065.

Anastopoulos G., Zannikou Y., Stournas S., Kalligeros S., Transesterification of vegetable oils with ethanol and characterization of the key fuel properties of ethyl esters, *Energy* 2 (2009) 362–376.

Adeeko K.A., Ajibola O.O., Processing factors affecting yield and quality of mechanically expressed groundnut oil, *Journal of Agricultural Engineering Research* 45 (1990) 31–43.

Arumugam A., Ponnusami V., Biodiesel production from *Calophyllum inophyllum* oil a potential non-edible feedstock: An overview, *Renewable Energy* 131 (2019) 459–471.

Anand P., Murali Y., Tandon V., Murthy P., Chandra R., Insulinotropic effect of aqueous extract of *Brassica nigra* improves glucose homeostasis in streptozotocin induced diabetic rats, *Experimental and Clinical Endocrinology and Diabetes* 117 (2009) 251–256.



André Cremonez P., Feroldi M., César Nadaleti W., De Rossi E., Feiden A., De Camargo M.P., Cremonez F.E., Klajn F.F., Biodiesel production in Brazil: current scenario and perspectives, *Renewable Sustainable Energy Review* 42 (2015) 415–428.

AOCS. Official and tentative methods. Chicago: American Oil Chemists' Society; 1980.

Arslanoğlu A., Sert M., Direct conversion of biomass to platform chemicals, catalyzed using a deep eutectic solvent of *N,N*-diethyl-ethanol-ammonium chloride-oxalic acid in a microwave reactor, *Fuel* 258 (2019) 116142.

AlOmar M.K., Hayyan M., Alsaadi M.A., Akib S., Hayyan A., Hashim M.A., Glycerol-based deep eutectic solvents: Physical properties, *Journal of Molecular Liquids* 215 (2016) 98–103.

Bahadori L., Chakrabarti M.H., Mjalli F.S., AlNashef I.M., Manan N.S.A., Hashim M.A., Physicochemical properties of ammonium-based deep eutectic solvents and their electrochemical evaluation using organometallic reference redox systems, *Electrochimica Acta* 113 (2013) 205–211.

Barbieri J.B., Goltz C., Cavalheiro F.B., Toci A.T., Igarashi-Mafra L., Mafra M.R., Deep eutectic solvents applied in the extraction and stabilization of rosemary (*Rosmarinus officinalis* L.) phenolic compounds, *Industrial Crops and Products* 144 (2020) 112049.

Balaraman H.B., Rathnasamy S.K., Kinetics and microwave-assisted extractive transesterification studies of high octane methyl esters (HOME) from karanja and chicken lard oil using protic deep eutectic solvent, *Fuel* 268 (2020) 117299.

Borş M.D., Socaci S., Tofană M., Mureşan V., Pop A. V., Nagy M., Vlaic R., Determination of total phenolics, flavonoids and antioxidant capacity of methanolic extracts of some *Brassica* seeds, *Bulletin UASVM Food Science and Technology* 71 (2014) 205–206.

Borş M.D., Semeniuc C.A., Socaci S., Vlaic R., Moldovan O.P., Pop A.V., Tofană M., The influence of variety and processing on the total phenolic content and antioxidant activity of mustard, *Romanian Biotechnological Letters* 22 (2017) 12827–128331.

Bubalo M.C., Radošević K., Radojčić Redovniković I., Halambek J., Srček V.G., A brief overview of the potential environmental hazards of ionic liquids. *Ecotoxicology and Environmental Safety* 99 (2014) 1–12.

Bubalo M.C., Vidović S., Radojčić Redovniković I., Jokić S., Green solvents for green technologies, *Journal of Chemical Technology and Biotechnology* 90 (2015) 1631–1639.

Bubalo M.C., Ćurko N., Tomašević M., Kovačević Ganić K., Radojčić Redovniković I., Green extraction of grape skin phenolics by using deep eutectic solvents, *Food Chemistry* 200 (2016) 159–166.

Bogdanov M.G., Ionic liquids as alternative solvents for extraction of natural products, *Green Chemistry and Sustainable Technology*, 127–166 (2014).

Bi W., Tian M., Row K.H., Evaluation of alcohol-based deep eutectic solvent in extraction and determination of flavonoids with response surface methodology optimization, *Journal of Chromatography A* 1285 (2013) 22–30.

Boethling R.S., Sommer E., DiFiore D., Designing small molecules for biodegradability, *Chemical Reviews* 107 (2007) 2207-2227.

Belén-Camacho D.R., López I., Sojo C., Linares O., Medina-Martínez C., García-Pantaleón D., Moreno-Álvarez M.J., Effect of oregano (*Origanum vulgare* L.) extracts before oxidation in edible vegetable oil, *Revista de la Facultad de Agronomía* 1 (2011) 628–635.

Bi W., Tian M., Row K.H., Evaluation of alcohol-based deep eutectic solvent in extraction and determination of flavonoids with response surface methodology optimization, *Journal of Chromatography A* 1285 (2013) 22–30.

Bajkacz S., Adamek J., Evaluation of new natural deep eutectic solvents for the extraction of isoflavones from soy products, *Talanta* 168 (2017) 329–335.

Bosiljkov T., Dujmić F., Bubalo M. C., Hribar J., Vidrih R., Brnčić M., Zlatić E., Radojčić Radenković I., Jokić S., Natural deep eutectic solvents and ultrasound-assisted extraction: Green approaches for extraction of wine lees anthocyanins, *Food and Bioproducts Processing* 102 (2017) 195–203.

Berchmans H.J., Morishita K., Takarada T., Kinetic study of hydroxide-catalyzed methanolysis of *Jatropha curcas*-waste food oil mixture for biodiesel production, *Fuel*. 104 (2013) 46–52.

Basu A.K., Ghosh A., Dutta J., Fatty acid composition of mustard (*Brassica nigra*) seed oil by gas-liquid chromatograph, *Journal of Chromatography* 86 (1973) 232–233.

Birringer M., Siems K., Maxones A., Frank J., Lorkowski S., Natural 6-hydroxy-chromanols and -chromenols: Structural diversity, biosynthetic pathways and health implications, *RSC Advances* 8 (2018) 4803–4841.

Booth E.J., Gunstone F.D., Rapeseed and rapeseed oil: agronomy, production and trade. In: Gunstone, F.D. (Ed.), *Rapeseed and Canola Oil*. CRC Press, Boca Raton, Florida, (2004) pp. 1–171.

Basha S.N., Rekha R., Saleh S., Yemane S., Evaluation of in vitro anthelmintic activities of *Brassica nigra*, *Ocimum basilicum* and *Rumex abyssinicus*, *Pharmacognosy Journal* 3 (2011) 88–92.

Bewley B.R., Berkaliev A., Henriksen H., Ball D.B., Ott L.S., Waste glycerol from biodiesel synthesis as a component in deep eutectic solvents, *Fuel Processing Technology* 138 (2015) 419–423.

Born M., Wolf E., Principles of Optics: Electromagnetic theory of propagation, interference and diffraction of light, 7th Expanded Edition, Cambridge University Press, United Kingdom (1999), pp. 11–14.

Basaiahgari A., Panda S., Gardas R. L., Effect of ethylene, diethylene, and triethylene glycols and glycerol on the physicochemical properties and phase behavior of benzyltrimethyl and benzyltributylammonium chloride based deep eutectic solvents at 283.15–343.15 K, *Journal of Chemical and Engineering Data* 63 (2018) 2613–2627.

Choi Y.H., van Spronsen J., Dai Y., Verberne M., Hollmann F., Arends I.W.C.E., Witkamp G-J., Verpoorte R., Are natural deep eutectic solvents the missing link in understanding cellular metabolism and physiology?, *Plant Physiology* 156 (2011) 1701–1705.

Choi S-A., Oh Y-K, Jeong M-J, Kim S.W, Lee J-S., Park J-Y., Effects of ionic liquid mixtures on lipid extraction from *Chlorella vulgaris*, *Renewable Energy* 65 (2014) 169–174.

Carriazo D., Serrano M. C., Gutiérrez M. C., Ferrer M. L., del Monte F., Deep-eutectic solvents playing multiple roles in the synthesis of polymers and related materials, *Chemical Society Reviews* 41 (2012) 4996–5014.

Constantin V., Adya A.K., Popescu A.-M., Density, transport properties and electrochemical potential windows for the 2-hydroxy-*N,N,N*-trimethylethanaminium chlorides based ionic liquids at several temperatures, *Fluid Phase Equilibria* 395 (2015) 58–66.

Chemat F., Anjum H., Shariff A. M., Kumar P., Murugesan T., Thermal and physical properties of (Choline chloride + urea + L-arginine) deep eutectic solvents, *Journal of Molecular Liquids* 218 (2016) 301–308.

Cui Q., Peng X., Yao X-H., Wei Z.-F., Luo M., Wang W. Zu Y-G. Deep eutectic solvent-based microwave-assisted extraction of genistin, genistein and apigenin from pigeon pea roots. *Separation and Purification Technology* 150 (2015) 63–72.

Cui Q., Liu J-Z., Wang L-T., Kang Y.-F., Meng Y., Jiao J., Fu Y-J., Sustainable deep eutectic solvents preparation and their efficiency in extraction and enrichment of main bioactive flavonoids from sea buckthorn leaves, *Journal of Cleaner Production* 184 (2018) 826–835.

Coleman D., Gathergood N., Biodegradation studies of ionic liquids, *Chemical Society Reviews* 39 (2010) 600.

Craveiro R., Aroso I., Flammia V., Carvalho T., Viciosa M.T., Dionísio M., Barreiros S., Reis R. L., Duarte A.R.C., Paiva A., Properties and thermal behavior of natural deep eutectic solvents, *Journal of Molecular Liquids* 215 (2016) 534–540.

Cartea M.E., Francisco M., Soengas P., Velasco P., Phenolic Compounds in *Brassica* Vegetables: Review, *Molecules* 16 (2011) 251–280.

Crozier A., Jaganath I.B., Clifford M.N., Ashihara H., Phenols, polyphenols and tannins: An Overview. In *plant secondary metabolites: Occurrence, structure and role in the human diet*; Eds.; Blackwell: Oxford, UK (2006) 1–24.

Calabriso N., Scoditti E., Massaro M., Pellegrino M., Storelli C., Ingrosso I., Giovinazzo G., Carluccio M.A., Multiple anti-inflammatory and anti-atherosclerotic properties of red wine polyphenolic extracts: Differential role of hydroxycinnamic acids, flavonols and stilbenes on endothelial inflammatory gene expression, *European Journal of Nutrition* 55 (2016) 477–489.

Chen Y-H., Chen J-H., Chang C-Y., Chang C-C., Biodiesel production from tung (*Vernicia montana*) oil and its blending properties in different fatty acid compositions, *Bioresource Technology* 101 (2010) 9521–9526.

Chen C.Y., Li H., Yuan Y.N., Dai H.Q., Yang B., Antioxidant activity and components of a traditional Chinese medicine formula consisting of *Crataegus pinnatifida* and *Salvia miltiorrhiza*, *BMC Complementary and Alternative Medicine* 13 (2013) 99.

Chen J., Liu M., Wang Q., Du H., Zhang L., Deep eutectic solvent-based microwave-assisted method for extraction of hydrophilic and hydrophobic components from *Radix Salviae miltiorrhizae*, *Molecules* 21 (2016) 1383.

Chen W., Xue Z., Wang J., Jiang J., Zhao X., Mu T., Investigation on the thermal stability of deep eutectic solvents, *Acta Physico-Chimica Sinica* 34 (2018) 904–911.

Carvalho R.S., Carollo C.A., de Magalhães J.C., Palumbo J.M.C., Boaretto A.G., Nunes e Sá I.C., Ferraz A.C., Lima W.G., de Siqueira J.M., Ferreira J.M.S., Antibacterial and antifungal activities of phenolic compound-enriched ethyl acetate fraction from *Cochlospermum regium* (mart. Et. Schr.) Pilger roots: Mechanisms of action and synergism with tannin and gallic acid, *South African Journal of Botany* 114 (2018) 181–187.

Chanioti S., Tzia C., Extraction of phenolic compounds from olive pomace by using natural deep eutectic solvents and innovative extraction techniques, *Innovative Food Science and Emerging Technologies*, 48 (2018) 228–239.

Cao J., Chen L., Li M., Cao F., Zhao L., Su, E., Efficient extraction of proanthocyanidin from *Ginkgo biloba* leaves employing rationally designed deep eutectic solvent-water mixture and

evaluation of the antioxidant activity, *Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis* 158 (2018) 317–326.

Cao F., Chen Y., Zhai F., Li J., Wang J., Wang X., Wang S., Zhu W., Biodiesel production from high acid value waste frying oil catalyzed by superacid heteropolyacid, *Biotechnology and bioengineering* 101 (2008) 93–100.

Choedkiatsakul I., Ngaosuwan K., Cravotto G., Assabumrungrat S., Biodiesel production from palm oil using combined mechanical stirred and ultrasonic reactor, *Ultrason Sonochemistry* 21 (2014) 1585–1591.

Chamola R., Khan M.F., Raj A., Verma M., Jain S., Response surface methodology based optimization of in situ transesterification of dry algae with methanol, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> and NaOH, *Fuel* 239 (2019) 511–520.

Colombo K., Ender L., Barros A.A.C., The study of biodiesel production using CaO as a heterogeneous catalytic reaction, *Egyptian journal of petroleum*, 26(2017) 341–349.

Cantrell D.G., Gillie L.J., Lee A.F., Wilson K., Structure-reactivity correlations in MgAl hydrotalcite catalysts for biodiesel synthesis, *Applied Catalysis A: General* 287 (2005) 183–190.

Ciubota-Rosie C., Ruiz J.R., Ramos M.J., Pérez A., Biodiesel from *Camelina sativa*: A comprehensive characterisation, *Fuel* 105 (2013a) 72–7.

Ciubota-Rosie C., Macoveanu M., Fernández C.M., Ramos M.J., Pérez A., Moreno A., *Sinapis alba* seed as a prospective biodiesel source, *Biomass and Bioenergy* 51 (2013b) 83–90.

Ciocirlan O., Iulian O., Croitoru O., Effect of temperature on the physico–chemical properties of three ionic liquids containing choline chloride, *Revista De Chimie* 61 (2010) 721–723.

COD 96-702-2028: Tyutyunnik A.P., Slobodin B.V., Samigullina R.F., Verberck B., Tarakina N.V., K<sub>2</sub>CaV<sub>2</sub>O<sub>7</sub>: a pyrovanadate with a new layered type of structure in the A<sub>2</sub>BV<sub>2</sub>O<sub>7</sub> family, *Dalton transactions* (2003) 42(4) (2013) 1057–1064.

COD 96-100-1770: Desgranges L., Grebille D., Calvarin G., Chevrier G., Floquet N., Niepce J-C., Hydrogen thermal motion in calcium hydroxide: Ca (OH)<sub>2</sub>, *Acta Crystallographica B* (39,1983-) 49 (1993) 812–817.

COD 96-100-0045: Primak W., Kaufman H., Ward R., X-Ray diffraction studies of systems involved in the preparation of alkaline earth sulfide and selenide phosphors, *Journal of the American Chemical Society* 70 (1948) 2043–2046.

Durand E., Lecomte J., Barea B., Piombo G., Dubreucq E., Villeneuve P., Evaluation of deep eutectic solvents as new media for *Candida antarctica* B lipase catalyzed reactions, *Process Biochemistry* 47 (2012) 2081–2089.

Durand E., Lecomte J., Villeneuve P., From green chemistry to nature: The versatile role of low transition temperature mixtures, *Biochimie* 120 (2016) 119–12.

Duan L., Dou L.-L., Guo L., Li P., Liu E.-H., Comprehensive evaluation of deep eutectic solvents in extraction of bioactive natural products, *ACS Sustainable Chemistry and Engineering* 4(4) (2016) 2405–2411.

Duan L., Zhang W.-H., Zhang Z.-H., Liu E.-H., Guo L., Evaluation of natural deep eutectic solvents for the extraction of bioactive flavone C-glycosides from *Flos Trollii*. *Microchemical Journal* 145 (2018) 180–186.

Dixit R., Ionic liquids: A designer solvent, *Quest*, 2 (2014) 10–13.

Dai Y., van Spronsen J., Witkamp G.-J., Verpoorte R., Choi Y. H., Natural deep eutectic solvents as new potential media for green technology, *Analytica Chimica Acta* 766 (2013) 61–68.

Dai Y., Witkamp G.J., Verpoorte R., Choi Y.H., Tailoring properties of natural deep eutectic solvents with water to facilitate their applications, *Food Chemistry* 187 (2015) 14–19.

Dai Y., Rozema E., Verpoorte R., Choi Y.H., Application of natural deep eutectic solvents to the extraction of anthocyanins from *Catharanthus roseus* with high extractability and stability replacing conventional organic solvents, *Journal of Chromatography A* 1434 (2016) 50–56.

Đorđević B.S., Todorović Z.B., Troter D.Z., Stanojević Lj.P., Veljković V.B., Extraction of quercetin from waste onion (*Allium cepa* L.) tunic by the aqueous solutions of different deep eutectic solvents, *Advanced Technologies* 7 (2018) 5–10.

Đorđević B.S., Troter D.Z., Todorović Z.B., Đalović I.G., Stanojević Lj.P., Mitrović P.M., Veljković V.B., The effect of the triethanolamine: glycerol deep eutectic solvent on the yield, fatty acid composition, antioxidant activity, and physicochemical properties of black mustard (*Brassica nigra* L.) seed oil, *Journal of Food Measurement and Characterization* 14 (2020) 2570–2577.

Đorđević B.S., Todorović Z.B., Troter D.Z., Stanojević Lj.P., Stojanović G.S., Đalović I.G., Mitrović P.M., Veljković V.B., Extraction of phenolic compounds from black mustard (*Brassica nigra* L.) seed by deep eutectic solvents, *Journal of Food Measurement and Characterization* 15 (2021) 1931–1938.

Dhawane S.H., Karmakar B., Ghosh S., Halder G., Parametric optimisation of biodiesel synthesis from waste cooking oil via Taguchi approach, *Journal of Environmental Chemical Engineering* 6 (2018) 3971–3980.

Dossin T.F., Reyniers M.F., Berger R.J., Marin G.B., Simulation of heterogeneously MgO-catalyzed transesterification for fine-chemical and biodiesel industrial production, *Applied Catalysis B: Environmental* 67 (2006) 136148.

Dehkhoda A.M., West A.H., Ellis, N., Biochar based solid acid catalyst for biodiesel production, *Applied Catalysis A: General* 382 (2010) 197–204.

Demirbas A., Biodiesel fuels from vegetable oils via catalytic and non-catalytic supercritical alcohol transesterifications and other methods: a survey, *Energy Conversion and Management* 44 (2003) 2093–2109.

Downey R.K., Röbbelen G., *Brassica* species. In: Röbbelen, G., Downey, R.K., Ashri, A. (Eds.), *Oil crops of the world*. McGraw-Hill, New York, (1989) 339–362.

Elsheikh Y.A., Optimisation of novel pyrazolium ionic liquid catalysts for transesterification of bitter apple oil, *Process Safety and Environmental Protection* 92 (2014) 828–34.

Ekezie F.G.C., Sun D-W., Cheng J-H., Acceleration of microwave-assisted extraction processes of food components by integrating technologies and applying emerging solvents: A review of latest developments, *Trends in Food Science and Technology* 67 (2017) 160–172.

Eryilmaz T., Yesilyurt M.K., Cesur C., Gokdogan O., Biodiesel production potential from oil seeds in Turkey, *Renewable Sustainable Energy Review* 58 (2016) 842–851.

Elgharbawy A.A.M., Hayyan M., Hayyan A., Basirun W.J., Salleh H.M., Mirghani M.E.S., A grand avenue to integrate deep eutectic solvents into biomass processing, *Biomass and Bioenergy* 137 (2020) 105550.

Esipovich A., Danov S., Belousov A., Rogozhin A., Improving methods of CaO transesterification activity, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 395 (2014) 225–233.

Dharma S., Masjuki H.H., Ong H.C., Sebayang A.H., Silitonga A.S., Kusumo F., Mahlia T.M.I., Optimization of biodiesel production process for mixed *Jatropha curcas-Ceiba pentandra* biodiesel using response surface methodology, *Energy Conversion and Management* 115 (2016) 178–190.

Ferreira I.C.F.R., Martins N., Barros L., Phenolic compounds and its bioavailability: in vitro bioactive compounds or health promoters?, *Advances in Food and Nutrition Research* 82 (2017) 1–44.

Fan L.L., Li H.J., Chen Q.H., Applications and Mechanisms of Ionic Liquids in Whole-Cell Biotransformation, *International Journal of Molecular Sciences* 15 (2014) 12196–12216.

Fang D., Yang J., Jiao C., Dicationic ionic liquids as environmentally benign catalysts for biodiesel synthesis, *ACS Catalysis* 1 (2011) 42–7.

Francisco M., van den Bruinhorst A., Kroon M.C., New natural and renewable low transition temperature mixtures (LTTMs): screening as solvents for lignocellulosic biomass processing, *Green Chemistry* 14 (2012) 2153.

Francisco M., Van den Bruinhorst A., Kroon M.C., Low-Transition-Temperature Mixtures (LTTMs): a new generation of designer solvents, *Angewandte Chemie International Edition* 52 (2013) 3074–3085.

Fukumoto L.R., Mazza G., Assessing antioxidant and prooxidant activities of phenolic compounds, *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 48 (2000) 3597–3604.

Fu N., Lv R., Guo Z., Guo Y., You X., Tang B., Han D., Yan H., Ho Row K., Environmentally friendly and non-polluting solvent pretreatment of palm samples for polyphenol analysis using choline chloride deep eutectic solvents, *Journal of Chromatography A* 1492 (2017) 1–11.

Fei P., Pei X., Bing-Yi Z., Min-Hua Z., Wen-Yong L., The application of deep eutectic solvent on the extraction and in vitro antioxidant activity of rutin from *Sophora Japonica* Bud, *Journal of Food Science and Technology* 55 (2018) 2326–2333.

Fadhil A.B., Abdulahad W.S., Transesterification of mustard (*Brassica nigra*) seed oil with ethanol: Purification of the crude ethyl ester with activated carbon produced from de-oiled cake, *Energy Conversion and Management* 77 (2014) 495–503.

Florindo C., Oliveira F. S., Rebelo L. P. N., Fernandes A. M., Marrucho I. M., Insights into the synthesis and properties of deep eutectic solvents based on cholinium chloride and carboxylic acids, *ACS Sustainable Chemistry and Engineering* 2 (2014) 2416–2425.

Florindo C., Branco L.C., Marrucho I.M., Quest for green-solvent design: from hydrophilic to hydrophobic (deep) eutectic solvents, *ChemSusChem* 12 (2019) 1549–1559.

Fu N., Lv R., Guo Z., Guo Y., You X., Tang B., Han D., Yan H., Ho Row K., Environmentally friendly and non-polluting solvent pretreatment of palm samples for polyphenol analysis using choline chloride deep eutectic solvents, *Journal of Chromatography A* 1492 (2017) 1–11.



Favaro M., Tomasin P., Ossola F., Vigato P.A., A novel approach to consolidation of historical limestone: the calcium alkoxides, *Applied Organometallic Chemistry* 22 (2008) 698–704.

Gałaszka A., Migaszewski Z., Namieśnik J., The 12 principles of green analytical chemistry and the significance mnemonic of green analytical practice, *Trends in Analytical Chemistry* 50 (2013) 78–84.

Gorlov M., Kloo L., Ionic liquid electrolytes for dye-sensitized solar cells, *Dalton Transactions* 20 (2008) 2655–2666.

Gao, M-Z., Cui, Wang, Q.L-T., Meng, Y., Yu, L., Li, Y-Y., Fu, Y-J., A green and integrated strategy for enhanced phenolic compounds extraction from mulberry (*Morus alba* L.) leaves by deep eutectic solvent, *Microchemical Journal* 154 (2020) 104598.

Ghandi K., A Review of Ionic Liquids, Their Limits and Applications, *Green and Sustainable Chemistry* 4 (2014) 44–53.

Gupta K.M., Ionic liquids for cellulose processing and carbon capture: From Firstprinciples Calculations to Atomistic Simulations, 2014.

Garnero C., Longhi M., Study of ascorbic acid interaction with hydroxypropyl- $\beta$ -cyclodextrin and triethanolamine, separately and in combination, *Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis* 45 (2007) 536–545.

González C.G., Mustafa N.R., Wilson E.G., Verpoorte R., Choi Y.H., Application of natural deep eutectic solvents for the “green” extraction of vanillin from vanilla pods, *Flavour and Fragrance Journal* 33 (2017) 91–96.

Gore S., Baskaran S., Koenig B., Efficient synthesis of 3,4-dihydropyrimidin-2-ones in low melting tartaric acid–urea mixtures, *Green Chemistry* 13 (2011) 1009–1013.

Gutiérrez M.C., Ferrer M.L., Yuste L., Rojo F., del Monte F., Bacteria incorporation in deep-eutectic solvents through freeze-drying, *Angewandte Chemie International Edition* 49 (2010) 2158–2162.

García A., Rodríguez-Juan E., Rodríguez-Gutiérrez G., Rios J.J., Fernández-Bolaños J., Extraction of phenolic compounds from virgin olive oil by deep eutectic solvents (DESs), *Food Chemistry* 197 (2016) 554–561.

van Gerpen J.A., „Cetane number testing of Biodiesel”, *Proceedings of 3<sup>rd</sup> „Conference ASAE Liquid Fuel”*, Nashville, TN, USA, 15-17 September, 1996.

Gandhi B., Chelladurai S., Kumaran D., Process optimization for biodiesel synthesis from *Jatropha curcas* oil, *Distributed Generation and Alternative Energy Journal* 26 (2011) 6–16.

Guan G., Kusakabe K., Sakurai N., Moriyama K., Transesterification of vegetable oil to biodiesel fuel using acid catalysts in the presence of dimethyl ether, *Fuel* 88 (2009) 81–86.

Gryglewicz S., Alkaline-earth metal compounds as alcoholysis catalysts for ester oils synthesis, *Applied Catalysis A: General* 192 (2000) 23–28.

Gog A., Roman M., Toşa M., Paizs C., Irimie F.D., Biodiesel production using enzymatic transesterification—current state and perspectives, *Renewable Energy* 39 (2012) 10–16.

Gu L., Huang W., Tang S., Tian S., Zhang X., A novel deep eutectic solvent for biodiesel preparation using a homogeneous base catalyst, *Chemical Engineering Journal* 259 (2015) 647–652.

Grujin K.N., Dimić E., Kesić M., Škrbić J., Muc S., Parenta G., Gardinovački Z., Change of quality, nutritive value and stability of sunflower oil during refining, *Challenges of Edible Oils From Farm to Industry* 46 (2015) 3–11.

Gutfinger T., Polyphenols in olive oils, *Journal of the American Oil Chemists' Society* 58 (1981) 966–968.

Glasser L., Thermodynamic estimation: Ionic materials, *Journal of Solid State Chemistry* 206 (2013) 139–144.

Ghaedi H., Ayoub M., Sufian S., Shariff A. M., Lal B., Wilfred C. D., Density and refractive index measurements of transition-temperature mixture (deep eutectic analogues) based on potassium carbonate with dual hydrogen bond donors for CO<sub>2</sub> capture, *The Journal of Chemical Thermodynamics* 118 (2018) 147–158.

Granados M.L., Alonso D.M., Sádaba I., Mariscal R., Ocón P., Leaching and homogeneous contribution in liquid phase reaction catalysed by solids: The case of triglycerides methanolysis using CaO, *Applied Catalysis B: Environmental* 89 (2009) 265–272.

Galván-Ruiz M., Hernández J., Baños L., Noriega-Montes J., Rodríguez-García M.E., Characterization of calcium carbonate, calcium oxide, and calcium hydroxide as starting point to the improvement of lime for their use in construction, *Journal of Materials in Civil Engineering* 21 (2009) 694–698.

Georgogianni K.G., Kontominas M.G., Pomonis P.J., Avlonitis D., Gergis V., Alkaline conventional and in situ transesterification of cottonseed oil for the production of biodiesel, *Energy Fuels* 22 (2008a) 2110–2115.

Georgogianni K.G., Kontominas M.G., Pomonis P.J., Avlonitis D., Gergis V., Conventional and in situ transesterification of sunflower seed oil for the production of biodiesel, *Fuel Processing Technology* 89 (2008b) 503–509.

Hao X., Suo H., Zhang G., Xu P., Gao X., Du S., Ultrasound-assisted enzymatic preparation of fatty acid ethyl ester in deep eutectic solvent, *Renewable Energy* 164 (2021) 937 – 947.

Handa S.S., Khanuja S.P.S., Longo G., Dev Dutt Rakesh D.D., Extraction technologies for medicinal and aromatic plants, International Centre for Science and High Technology (2008).

Hansen C.M., Hansen solubility parameters, CRC Press, 2000 Corporate Blvd., N.W., Boca Raton, Florida 33431, 2007, ISBN 9780849372483.

Han F-S., Transition-metal-catalyzed Suzuki–Miyaura cross-coupling reactions: a remarkable advance from palladium to nickel catalysts, *Chemical Society Reviews* 42 (2013) 5270–5298.

He L., Qin S., Chang T., Sun Y., Gao X., Biodiesel synthesis from the esterification of free fatty acids and alcoholcatalyzed by long-chain Brønsted acid ionic liquid, *Catalysis Science and Technology* 3 (2013) 1102–1107.

He Y., Fang X., Shi J., Li X., Xie M., Liu X., Apigenin attenuates pulmonary hypertension by inducing mitochondria dependent apoptosis of PASMCs via inhibiting the hypoxia inducible factor 1 $\alpha$ –KV1.5 channel pathway, *Chemico-Biological Interactions* 317 (2020) 108942.

Huang W., Tang S., Zhao H., Tian S., Activation of commercial CaO for biodiesel production from rapeseed oil using a novel deep eutectic solvent, *Industrial and Engineering Chemistry Research* 52 (2013) 11943–11947.

Herrero M., Mendiola J.A., Cifuentes A. Ibanez E., Supercritical fluid extraction: recent advances and applications, *Journal of Chromatography A* 1217 (2010) 2495–2511.

Huang Z-L., Wu B-P., Wen Q., Yang T-X., Yanga Z., Deep eutectic solvents can be viable enzyme activators and stabilizers, *Journal of Chemical Technology and Biotechnology* 89 (2014) 1975–1981.

Huang Y., Feng F., Jiang J., Qiao Y., Wu T., Voglmeir J., Chen Z-G., Green and efficient extraction of rutin from tartary buckwheat hull by using natural deep eutectic solvents, *Food Chemistry* 221 (2017) 1400–1405.

Huang J., Guo X., Xu T., Fan L., Zhou X., Wu S., Ionic deep eutectic solvents for the extraction and separation of natural products. *Journal of Chromatography A*. 1598 (2019) 1–19.

Hayyan M., Mjalli F.S., Hashim M.A., AlNashef I.M., A novel technique for separating glycerine from palm oil–based biodiesel using ionic liquids, *Fuel Processing Technology* 91 (2010) 116–120.

Hayyan M., Hashim M.A., Hayyan A., Al-Saadi M.A., AlNashef I.M., Mirghani M.E.S., Saheed O.K., Are deep eutectic solvents benign or toxic?, *Chemosphere* 90 (2013a) 2193–2195.

Hayyan M., Hashim M.A., Hayyan A., Al-Saadi M.A., AlNashef I.M., Mirghani M.E.S., Saheed O.K., Assessment of cytotoxicity and toxicity for phosphonium-based deep eutectic solvents, *Chemosphere* 93 (2013b) 455–459.

Hayyan A., Hashim M.A., Hayyan M., Mjalli F.S., AlNashef I.M., A new processing route for cleaner production of biodiesel fuel using a choline chloride based deep eutectic solvent, *Journal of Cleaner Production* 65 (2014) 246–251.

Hayyan M., Looi C.Y., Hayyan A., Wong W.F., Hashim M.A., Papaccio G., In vitro and In vivo toxicity profiling of ammonium-based deep eutectic solvents, *PLoS ONE* 10 (2015a) 0117934.

Hayyan M., Aissaoui T., Hashim M. A., AlSaadi M. A. H., Hayyan A., Triethylene glycol based deep eutectic solvents and their physical properties, *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers* 50 (2015b) 24–30.

Hillman A.R., Ryder K.S., Zaleski C.J., Ferreira V., Beasley C.A., Vieil, E., Application of the combined electrochemical quartz crystal microbalance and probe beam deflection technique in deep eutectic solvents, *Electrochimica Acta* 135 (2014) 42–51.

Heim KE. Tagliaferro A.R. Bobilya D.J., Flavonoid antioxidants: chemistry, metabolism and structure–activity relationships, *The Journal of Nutritional Biochemistry* 13 (2002) 572–584.

Harnafi H., Ramchoun M., Tits M., Wauters J-N., Frederich M., Angenot L., Aziz M., Alem C., Amrani S., Phenolic acid-rich extract of sweet basil restores cholesterol and triglycerides metabolism in high fat diet-fed mice: A comparison with fenofibrate, *Biomedicine and Preventive Nutrition* 3 (2013) 393–397.

Hamany Djande C.Y., Piater L.A., Steenkamp P.A., Madala N.E., Dubery I.A., Differential extraction of phytochemicals from the multipurpose tree, *Moringa oleifera*, using green extraction solvents, *South African Journal of Botany* 115 (2018) 81–89.

Habaki H., Hayashi T., Sinthupinyo P., Egashira R., Purification of glycerol from transesterification using activated carbon prepared from *Jatropha* shell for biodiesel production, *Journal of Environmental Chemical Engineering* 7 (2019) 103303.

Hui Min P., Shahbaz K., Walvekar R.G., Mjalli F.S., Hashim M.A., Alnashef I.M., Removal of residual catalyst from palm oil-based biodiesel using new ionic liquids analogous, *Journal of Engineering Science and Technology Special* 4 (2015) 35–49.

Hoseini S.S., Najafi G., Ghobadian B., Mamat R., Ebadi M.T., Yusaf T., *Ailanthus altissima* (tree of heaven) seed oil: Characterisation and optimisation of ultrasonication-assisted biodiesel production, *Fuel* 220 (2018) 621–630.

Harborne J.B., Baxter H., eds., Handbook of natural flavonoids, Wiley & Sons, Chichester, UK, (1999) pp. 2.

Haynes W.M., CRC Handbook of chemistry and physics, A ready reference book of chemical and physical data, 94th ed., CRC Press, Taylor & Francis Group, Boca Raton, FL, (2013) pp. 12–21.

Hayyan A., Mjalli F.S., AlNashef I.M., Al-Wahaibi T., Al-Wahaibi Y.M., Hashim M.A., Fruit sugar-based deep eutectic solvents and their physical properties, *Thermochimica Acta* 541 (2012) 70–75.

Ivanović M., Alañón M.E., Arráez-Román D., Segura-Carretero A., Enhanced and green extraction of bioactive compounds from *Lippia citriodora* by tailor-made natural deep eutectic solvents, *Food Research International* 111 (2018) 67–76.

Ibrahim R.K., Hayyan M., AlSaadi M.A., Ibrahim S., Hayyan A., Hashim M.A., Physical properties of ethylene glycol-based deep eutectic solvents, *Journal of Molecular Liquids* 276 (2019) 794–800.

Ilham Z., Lubes Z., Zakaria M., Sciences B., Science F., Lumpur K., Analysis of parameters for fatty acid methyl esters production from refined palm oil for use as biodiesel in the single- and two-stage processes, *Journal of Biochemistry and Molecular Biology* 17 (2009) 5–9.

Jeschek D., Lhota G., Wallner J., Vorauer-Uhl K., A versatile, quantitative analytical method for pharmaceutical-relevant lipids in drug delivery systems, *Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis* 119 (2016) 37–44.

Jeong K.M., Ko J., Zhao J., Jin Y., Yoo D.E., Han S.Y., Lee J., Multi-functioning deep eutectic solvents as extraction and storage media for bioactive natural products that are readily applicable to cosmetic products, *Journal of Cleaner Production* 151 (2017) 87–95.

Jeong K.M., Jin Y., Yoo D.E., Han S.Y., Kim E.M., Lee J., One-step sample preparation for convenient examination of volatile monoterpenes and phenolic compounds in peppermint leaves using deep eutectic solvents, *Food Chemistry* 251 (2018) 69–76.

Juneidi I., Hayyan M., Hashim M.A., Evaluation of toxicity and biodegradability for cholinium-based deep eutectic solvents, *RSC Advances* 5 (2015) 83636–83647.

Jhong H.R., Wong S-H.D., Wan C.C., Wang Y.Y., Wei T.C., A novel deep eutectic solvent-based ionic liquid used as electrolyte for dye-sensitized solar cells, *Electrochemistry Communications* 11 (2009) 209–221.

Joanna K. Hodges, Geoffrey Y. Sasaki, Richard S. Bruno, Anti-inflammatory activities of green tea catechins along the gut–liver axis in nonalcoholic fatty liver disease: lessons

learned from preclinical and human studies, *Journal of Nutritional Biochemistry* 85 (2020) 108478.

Johann S., Mendes B.G., Missau F.C., Rezende M.A., Pizzollati M.G., Antifungal activity of five species of *Polygala*, *Brazilian Journal of Microbiology* 42 (2011) 1065–1075.

Jain R.S., Sharma M.P., Biodiesel production from *Jatropha curcas* oil, *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 14 (2010) 3140–3147.

Jitputti J., Kitiyanan B., Rangsunvigit P., Bunyakiat K., Attanatho L., Jenvanitpanjakul P., Transesterification of crude palm kernel oil and crude coconut oil by different solid catalysts, *Chemical Engineering Journal* 116 (2006) 61–66.

Jham G.N., Moser B.R., Shah S.N., Holser R.A., Dhingra O.D., Vaughn S.F., Berhow M.A., Winkler-Moser J.K., Isbell T.A., Holloway R.K., Walter E.L., Natalino R., Anderson J.C., Stelly D.M., Wild brazilian mustard (*Brassica juncea* L.) seed oil methyl esters as biodiesel fuel, *Journal of the American Oil Chemists' Society* 86 (2009) 917–926.

Jafari M., Kadivar M., Keramat J., Detection of adulteration in iranian olive oils using instrumental (GC, NMR, DSC) methods, *Journal of the American Oil Chemists' Society* 86 (2009) 103–110.

Jibril B., Mjalli F., Naser J., Gano Z., New tetrapropylammonium bromide–based deep eutectic solvents: Synthesis and characterizations, *Journal of Molecular Liquids* 199 (2014) 462–469.

Kudłak B., Owczarek K., Namieśnik, J., Selected issues related to the toxicity of ionic liquids and deep eutectic solvents—a review, *Environmental Science and Pollution Research*, 22 (2015) 11975–11992.

Khandelwal S., Kumar Y.T., Kumar M., Deep eutectic solvents (DESs) as eco-friendly and sustainable solvent/catalyst systems in organic transformations, *Journal of Molecular Liquids* 215 (2016) 345–386.

Kang K–H., Lee D–K., Synthesis of magnesium oxysulfate whiskers using triethanolamine as a morphology control agent, *Journal of Industrial and Engineering Chemistry* 20 (2014) 2580–2583.

Kumar M., Sharma S., Vasudeva N., In vivo assessment of antihyperglycemic and antioxidant activity from oil of seeds of *Brassica nigra* in streptozotocin induced diabetic rats, *Advanced Pharmaceutical Bulletin* 3(2) (2013) 359–365.

Kalhor P., Ghandi K., Deep eutectic solvents for pretreatment, extraction, and catalysis of biomass and food waste, *Molecules* 24 (2019) 4012.

Kumar A., Kumar P., Aathira M.S., Singh D.P., Behera B., Jain S.L., A bridged ruthenium dimer (Ru–Ru) for photoreduction of CO<sub>2</sub> under visible light irradiation, *Journal of Industrial and Engineering Chemistry* 61 (2018) 381–387.

Kumar A.K., Parikh B.S., Pravakar M., Natural deep eutectic solvent mediated pretreatment of rice straw: bioanalytical characterization of lignin extract and enzymatic hydrolysis of pretreated biomass residue, *Environmental Science and Pollution Research* 23(10) (2016) 9265–9275.

Koutsoukos S., Tsiaka T., Tzani A., Zoumpoulakis P., Detsi A., Choline chloride and tartaric acid, a natural deep eutectic solvent for the efficient extraction of phenolic and carotenoid compounds, *Journal of Cleaner Production* 241 (2019) 118384.

Knothe G., Improving biodiesel fuel properties by modifying fatty ester composition, *Energy and Environmental Science* 2 (2009) 759–66.

Krishnakumar U., Sivasubramanian V., Kinetic study of preparation of biodiesel from crude rubber seed oil over a modified heterogeneous catalyst, *Indian Journal of Chemical Technology* 24 (2017) 430–434.

Kim Y-H., Choi Y-K., Park J., Lee S., Yang Y-H., Kim H.J., Park T-J., Kim Y.H., Lee S.H., Ionic liquid-mediated extraction of lipids from algal biomass, *Bioresource Technology* 109 (2012) 312–5.

Kareem M.A., Mjalli F.S., Hashim M.A., AlNashef I.M., Phosphonium-based ionic liquids analogues and their physical properties, *Journal of Chemical & Engineering Data* 55 (2010) 4632–4637.

Khodaverdian S., Dabirmanesh B., Heydari A., Dashtban-moghadam E., Khajeh K., Ghazi F., Activity, stability and structure of laccase in betaine based natural deep eutectic solvents, *International Journal of Biological Macromolecules* 107 (2018) 2574–2579.

Kelly G.S., Quercetin, *Monograph, Alternative Medicine Review* 16 (2011) 172–194.

Khezeli T., Daneshfar A., Sahraei R., A green ultrasonic-assisted liquid–liquid microextraction based on deep eutectic solvent for the HPLC-UV determination of ferulic, caffeic and cinnamic acid from olive, almond, sesame and cinnamon oil, *Talanta* 150 (2016) 577–585.

Karmakar A., Karmakar S., Mukherjee S., Properties of various plants and animals feedstocks for biodiesel production, *Bioresource Technology* 101 (2010) 7201–7210.

Kurayama F., Yoshikawa T., Furusawa T., Bahadur N.M., Handa H., Sato M., Suzuki N., Microcapsule with a heterogeneous catalyst for the methanolysis of rapeseed oil, *Bioresource Technology* 135 (20013) 652–8.

Kwon E.E., Jeon E.-C., Yi H., Kim S., Transforming duck tallow into biodiesel via noncatalytic transesterification, *Applied Energy* 116 (2014) 20–5.

Kiss A.A., Dimian A.C., Rothenberg G., Solid acid catalysts for biodiesel production—towards sustainable energy, *Advanced Synthesis and Catalysis* 348 (2006) 75–81.

Kleiner B., Fleischer P., Schörken U., Biocatalytic synthesis of biodiesel utilizing deep eutectic solvents: A two–step–one–pot approach with free lipases suitable for acidic and used oil processing, *Process Biochemistry* 51 (2016) 1808–1816.

Kadapure S.A., Kiran A., Anat J., Dayanand N., Rahul P., Poonam K., Optimization of conversion of *Pongamia pinnata* oil with high FFA to biodiesel using novel deep eutectic solvent, *Journal of Environmental Chemical Engineering* 5 (2017) 5331–5336.

Konuskan D.B., Arslan M., Oksuz A., Physicochemical properties of cold pressed sunflower, peanut, rapeseed, mustard and olive oils grown in the Eastern Mediterranean region, *Saudi Journal of Biological Sciences* 2 (2019) 340–344.

Kostić M.D., Joković N.M., Stamenković O.S., Rajković K.M., Milić P.S., Veljković V.B., Optimization of hempseed oil extraction by *n*-hexane, *Industrial Crops and Products* 48 (2013) 133–143.

Kostić M.D., Joković N.M., Stamenković O.S., Veljković V.B., Dobijanje biodizela iz ulja semena magarećeg trna (*Onopordum acanthium* L.), *Savremene tehnologije*, 3 (2014) 35–45.

Kostić M.D., Djalović I.G., Stamenković O.S., Mitrović P.M., Adamović D.S., Kulina M.K., Veljković V.B., Kinetic modeling and optimization of biodiesel production from white mustard (*Sinapis alba* L.) seed oil by quicklime-catalyzed transesterification, *Fuel* 223 (2018) 125–139.

Kržan B., Čeh B., Košir I., Vižintin J., Study on the tribological performance of vegetable oils (Tribološko ponašanje biljnih ulja), *Fuels and Lubricants* 49 (2010) 352–367.

Khaliq B., Falke S., Negm A., Buck F., Munawar A., Saqib M., Mahmood S., Ahmad M. S., Betzel C., Akrem A., SAXS and other spectroscopic analysis of 12S cruciferin isolated from the seeds of *Brassica nigra*, *Journal of Molecular Structure* 1137 (2017) 60–66.

Kaieda M., Samukawa T., Matsumoto T., Ban K., Kondo A., Shimada Y., Noda H., Nomoto F., Ohtsuka K., Izumoto E., Fukuda H., Biodiesel fuel production from plant oil catalyzed by *Rhizopus oryzae* lipase in a water–containing system without an organic solvent, *Journal of Bioscience and Bioengineering* 88 (1999) 627–631.

Kouzu M., Kasuno T., Tajika M., Yamanaka S., Hidaka J., Active phase of calcium oxide used as solid base catalyst for transesterification of soybean oil with refluxing methanol, *Applied Catalysis A: General* 334 (2008) 357–365.



Kouzu M., Yamanaka S.-Y., Hidaka J.-S., Tsunomori M., Heterogeneous catalysis of calcium oxide used for transesterification of soybean oil with refluxing methanol, *Applied Catalysis A: General* 355 (2009) 94–99.

Kouzu M., Tsunomori M., Yamanaka S., Hidaka J., Solid base catalysis of calcium oxide for a reaction to convert vegetable oil into biodiesel, *Advanced Powder Technology* 21 (2010) 488–494.

Lee Y.H., Choo C., Waisundara V.Y., Determination of the total antioxidant capacity and quantification of phenolic compounds of different solvent extracts of black mustard seeds (*Brassica nigra*), *International Journal of Food Properties* 18 (2015) 2500–2507.

Lee Y.R., Lee Y.J., Ma W., Row K.H., Determination of deep eutectic solvents as eco-friendly catalysts for biodiesel esterification from an alcohol-palmitic acid mixture. *Korean Journal of Chemical Engineering* 33(2016a) 2337–2341.

Lee Y.J., Lee Y.R., Row K.H., Green synthesis of methyl palmitate as biodiesel main target compound by organic alkalis based deep eutectic solvents, *Asian Journal of Chemistry* 28 (2016b) 1181–1184.

Lang Q. Wai C.M., Supercritical fluid extraction in herbal and natural product studies — A practical review *Talanta* 53 (2001) 771–782.

Laus G., Bentivoglio G., Schottenberger H., Kahlenberg V., Kopacka H., Röder T., Sixta H., Berichte L., Ionic liquids: current developments, potential and drawbacks for industrial applications, 84 (2005) 71–85.

Liang X., Yang J., Synthesis of anovel multi-SO<sub>3</sub>H functionalized ionic liquid and its catalytic activities for biodiesel synthesis, *GreenChem* 12 (2010) 201–204.

Lapeña D., Lomba L., Artal M., Lafuente C., Giner B., The NADES glyceline as a potential Green Solvent: A comprehensive study of its thermophysical properties and effect of water inclusion, *Journal of Chemical Thermodynamics* 128 (2019) 164–172.

Li N., Wang Y., Xu K., Huang Y., Wen Q., Ding X., Development of green betaine-based deep eutectic solvent aqueous two-phase system for the extraction of protein, *Talanta* 152 (2016) 23–32.

Li X., Row K.H. Development of deep eutectic solvents applied in extraction and separation, *Journal of Separation Science* 39 (2016) 3505–3520.

Lannan F.M., Mamajanov I., Hud N.V., Human telomere sequence DNA in water-free and high-viscosity solvents: G-quadruplex folding governed by Kramers rate theory, *Journal of the American Chemical Society* 134 (2012) 15324–15330.

Liu L., Kong Y., Xu H., Li J.P., Dong J.X., Lin Z., Ionothermal synthesis of a threedimensional zinc phosphate with DFT topology using unstable deep-eutectic solvent as template-delivery agent, *Microporous and Mesoporous Materials* 115 (2008a) 624–628.

Liu X., Piao X., Wang Y., Zhu S., Calcium ethoxide as a solid base catalyst for the transesterification of soybean oil to biodiesel, *Energy and Fuels* 22 (2008b) 1313–1317.

Liu W., Wang F., *p*-Toluenesulfonic acid-based deep eutectic solvent as transesterification catalyst for biodiesel production, *Journal of Oleo Science* 67 (2018) 1163–1169.

Lin J.P., Yang J.S., Lin J.J., Lai K.C., Lu H.F., Ma C.Y., Wu R.S-C., Wu K.C., Chueh F.S., Wood W.G., Chung J.G., Rutin inhibits human leukemia tumor growth in a murine xenograft model in vivo, *Environmental Toxicology* 27 (2012) 480–484.

Limmanee S., Naree, T., Bunyakiat K., Ngamcharussrivichai C., Mixed oxides of Ca, Mg and Zn as heterogeneous base catalysts for the synthesis of palm kernel oil methyl esters, *Chemical engineering journal* 225 (2013) 616–624.

Lien Y.S., Hsieh L.S., Wu J.C., Biodiesel synthesis by simultaneous esterification and transesterification using oleophilic acid catalyst, *Industrial and Engineering Chemistry Research* 49 (2010) 2118–2121.

Latchubugata C.S., Kondapaneni R.V., Patluri K.K., Virendra U., Vedantam S., Kinetics and optimization studies using response surface methodology in biodiesel production using heterogeneous catalyst, *Chemical Engineering Research and Design* 135 (2018) 129–139.

Lu W., Alam M.A., Pan Y., Wu J., Wang Z., Yuan Z., A new approach of microalgal biomass pretreatment using deep eutectic solvents for enhanced lipid recovery for biodiesel production, *Bioresource Technology* 218 (2016) 123–128.

Leron R.B., Soriano A.N., Li M-H., Densities and refractive indices of the deep eutectic solvents (choline chloride+ethylene glycol or glycerol) and their aqueous mixtures at the temperature ranging from 298.15 to 333.15K, *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 43 (2012) 551–557.

Lukić I., Kesić Ž., Zdujić M., Skala D., Calcium diglyceroxide synthesized by mechanochemical treatment, its characterization and application as catalyst for fatty acid methyl esters production, *Fuel* 165 (2016) 159–165.

Mišan A., Nađpal J., Stupar A., Pojić M., Mandić A., Verpoorte R., Choi Y. H., The perspectives of natural deep eutectic solvents in agri-food sector, *Critical Reviews in Food Science and Nutrition* (2019) 1–29.

Mjalli F.S., Murshid G., Al-Zakwani S., Hayyan A., Monoethanolamine-based deep eutectic solvents, their synthesis and characterization, *Fluid Phase Equilibria* 448 (2017) 30–40.

Meng X., Ballerat-Busserolles K., Husson P., Andanson J., Impact of water on the melting temperature of urea + choline chloride deep eutectic solvent, *New Journal of Chemistry* 40 (2016) 4492–4499.

Meng Z., Jing Z., Hongxia D., Yuanyuan G., Longshan Z., Green and efficient extraction of four bioactive flavonoids from Pollen *Typhae* by ultrasound-assisted deep eutectic solvents extraction, *Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis* 161 (2018) 246–253.

Merza F., Fawzy A., AlNashef I., Al-Zuhair S., Taher H., Effectiveness of using deep eutectic solvents as an alternative to conventional solvents in enzymatic biodiesel production from waste oils. *Energy Reports*, 4 (2018) 77–83.

Miladinović M.R., Krstić J.B., Tasić M.B., Stamenković O.S., Veljković V.B., A kinetic study of quicklime-catalyzed sunflower oil methanolysis, *Chemical Engineering Research and Design* 92 (2014) 1740–1752.

Manurung R., Winarta A., Taslim, Indra L., Biodiesel production from ethanolysis of palm oil using deep eutectic solvent (DES) as co-solvent, *IOP Conf. Series: Materials Science and Engineering* 206 (2017) 012023–1–012023–8.

Manurung R., Alexander, Minor component extraction from palm methyl ester using potassium carbonate glycerol based deep eutectic solvent (DES), *Rasayan Journal of Chemistry* 11 (2018) 1519–1524.

Manurung R., Syahputra A., Alhamdi M.A., Purification of palm biodiesel using deep eutectic solvent (DES) based choline chloride (ChCl) and 1,2-propanediol (C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>O<sub>2</sub>). *Journal of Physics: Conference Series*, Volume 1028, 2nd International Conference on Statistics, Mathematics, Teaching, and Research 2017 9–10 October 2017, Makassar, Indonesia.

Manurung R., Siregar A.G. Reusability of the deep eutectic solvent - Novozym 435® enzymes system in transesterification from degumming palm oil, *Advanced Engineering Forum* 35 (2020) 9–17.

Manurung R., Taslim, Siregar A.G.A., Deep eutectic solvents based choline chloride for enzymatic biodiesel production from degumming palm oil, *Asian Journal of Chemistry* 32 (2020) 733–738.

Maneerung T., Kawi S., Wang C-H., Biomass gasification bottom ash as a source of CaO catalyst for biodiesel production via transesterification of palm oil, *Energy Conversion and Management* 92 (2015) 234–243.

Maneerung T., Kawi S., Dai Y., Wang C-H., Sustainable biodiesel production via transesterification of waste cooking oil by using CaO catalysts prepared from chicken manure, *Energy Conversion and Management* 123 (2016) 487–497.

Marchetti J.M., Biodiesel production technologies. 1st ed. New York: Nova science publisher, Inc.; 2010.

Marchetti J.M., A summary of the available technologies for biodiesel, *Process Safety and Environmental Protection* 90 (2012) 157–63.

Marchetti J.M. Influence of economical variables on a supercritical biodiesel production process, *Energy Conversion and Management* 75 (2013) 658–63.

Mbous Y.P., Hayyan M., Hayyan A., Wong W.F., Hashim M.A., Looi C.Y., Applications of deep eutectic solvents in biotechnology and bioengineering—Promises and challenges, *Biotechnology Advances* 35 (2017) 105–134.

Marsh K.N., Boxall J.A., Lichtenthaer R., Room temperature ionic liquids and their mixtures – a review, *Fluid Phase Equilibria* 219 (2004) 93–98.

del Monte F., Carriazo D., Serrano M.C., Gutiérrez M.C., Ferrer M.L., Deep Eutectic Solvents in Polymerizations: A Greener Alternative to Conventional Syntheses, *ChemSusChem* 7 (2014) 999–1009.

Mamajanov I., Engelhart A.E., Bean H.D., Hud N.V., DNA and RNA in anhydrous media: duplex, triplex, and G-quadruplex secondary structures in a deep eutectic solvent, *Angewandte Chemie International Edition* 49 (2010) 6310–6314.

Mondal D., Sharma M., Mukesh C., Gupta V., Prasad K., Improved solubility of DNA in recyclable and reusable bio-based deep eutectic solvents with longterm structural and chemical stability, *Chemical Communications* 49 (2013) 9606–9608.

Macheix J.J., Fleuriet A., Billot J., Fruit phenolics, CRC Press, Boca Raton, FL, 1990.

Molnar M., Jakovljevic M, Jokic S., Optimization of the process conditions for the extraction of rutin from *Ruta graveolens* L. by choline chloride based deep eutectic solvents, *Solvent Extraction Research and Development* 25 (2018) 109–116.

Ma Y., Liu M., Tan T., Yan A., Guo L., Jiang K., Tan C., Wan Y., Deep eutectic solvents used as extraction solvent for the determination of flavonoids from *Camellia oleifera* flowers by high-performance liquid chromatography, *Phytochemical Analysis* 29 (2018) 639–648.

Martínez S.L., Romero R., Natividad R., González J., Optimization of biodiesel production from sunflower oil by transesterification using Na<sub>2</sub>O/NaX and methanol, *Catalysis Today* 220–222 (2014) 12–20.

Marulanda V.F., Anitescu G., Tavlarides L.L., Investigations on supercritical transesterification of chicken fat for biodiesel production from low-cost lipid feedstocks, *The Journal of Supercritical Fluids* 54 (2010) 53–60.

Moreno J.I., Jaimes R., Gómez R., Niño-Gómez M.E., Evaluation of sulfated tin oxides in the esterification reaction of free fatty acids, *Catalysis Today* 172 (2011) 34–40.

Moser B.R., Vaughn S.F., Evaluation of alkyl esters from *Camelina sativa* oil as biodiesel and as blend components in ultra low-sulfur diesel fuel, *Bioresource Technology* 101 (2010) 646–53.

Manral M., Pandey M.C., Jayathilakan K., Radhakrishna K., Bawa A.S., Effect of fish (*Catla catla*) frying on the quality characteristics of sunflower oil, *Food Chemistry* 106 (2008) 634–639.

Mazumdar P., Borugadda V.B., Goud V.V., Sahoo L., Physicochemical characteristics of *Jatropha curcas* L. of North East India for exploration of biodiesel, *Biomass and Bioenergy* 46 (2012) 546–554.

Morshed M., Ferdous K., Khan M.R., Mazumder M.S.I., Islam M.A., Uddin Md.T., Rubber seed oil as a potential source for biodiesel production in Bangladesh, *Fuel* 90 (2011) 2981–2986.

Martins M., Pinho P.S., Coutinho J.A.P., Insights into the Nature of Eutectic and Deep Eutectic Mixtures, *Journal of Solution Chemistry* 48 (2019) 962–982.

McClements D.J., Decker E.A., Lipids, in: Damodaran S., Parkin K.L., Fennema O.R., (Eds.), *Fennema's food chemistry*, Boca Raton, Florida (2007) pp. 155–216.

Ngo L.H., LeCompte K., Hargens L., McEwen B.A., Thermal properties of imidazolium ionic liquids, *Thermochimica Acta* 357–358 (2000) 97–102.

Nam M.W., Zhao J., Lee M.S., Jeong J.H., Lee J., Enhanced extraction of bioactive natural products using tailor-made deep eutectic solvents: application to flavonoid extraction from *Flos sophorae*, *Green Chemistry* 17 (2015) 1718–1727.

Noureddini H., Zhu D., Kinetics of transesterification of soybean oil, *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 74 (1997) 1457–1463.

Nata I.F., Putra M.D., Irawan C., Lee C.K., Catalytic performance of sulfonated carbon-based solid acid catalyst on esterification of waste cooking oil for biodiesel production, *Journal of Environmental Chemical Engineering* 5 (2017) 2171–2175.

Niawanti H., Zullaikah S., Removal of bioactive compound ( $\gamma$ -oryzanol) from rice bran oil-based biodiesel using deep eutectic solvent, *Chemical Engineering Transactions* 56 (2017) 1513–1518.

Oliveira F.S., Pereiro A.B., Rebelo L.P.N., Marrucho I.M., Deep eutectic solvents as extraction media for azeotropic mixtures, *Green Chemistry* 15 (2013) 1326.

Osch D.J. G.P., Zubeir L.F., van den Bruinhorst A., Rocha M.A.A., Kroon M.C., Hydrophobic deep eutectic solvents as water-immiscible extractants, *Green Chemistry* 17 (2015) 4518–4521.

OECD, 1994. OECD Guidelines for the Testing of Chemicals. Organization for Economic.

Ohshima H., Yoshie Y., Auriol S., Gilbert I., Antioxidant and pro-oxidant actions of flavonoids: effects on DNA damage induced by nitric oxide, peroxyxynitrite and nitroxyl anion, *Free Radical Biology and Medicine* 25 (1998) 1057–1065.

Olgun Ç., Özkan O.E., Güney B., Pattabanoglu E.S., Güney K., Gür M., Chemical composition and antimicrobial activity in cold press oil of fennel, anise, white and black mustard seeds, *Indian Journal of Pharmaceutical Education* 51 (2017) 200–204.

Plechkova N.V., Seddon K.R, Applications of ionic liquids in the chemical industry, *Chemical Society Reviews* 37 (2008) 123–150.

Paterno A., D’Anna F., Fortuna C.G., Musumarra G., Polarity study of ionic liquids with the solvatochromic dye Nile Red: a QSPR approach using in silico VolSurff descriptors, *Tetrahedron* 72 (2016) 3282–3287.

Poole C.F., Kersten B.R., Ho S.S., Coddens M.E., Furton K.G., Organic salts, liquid at room temperature, as mobile phases in liquid chromatography, *Journal of Chromatography A* 352 (1986) 407–425.

Pavlovica S., Zicmanis A., Gzibovska E., Klavins M., Mekss P., (2-hydroxyethyl)ammonium lactates-highly biodegradable and essentially non-toxic ionic liquids, *Green and Sustainable Chemistry* 1 (2011) 103-110.

Pena-Pereira F., Namieśnik J., Ionic liquids and deep eutectic mixtures: Sustainable solvents for extraction processes, *ChemSusChem* 7 (2014) 1784–1800.

Parnham E.R., Drylie E.A., Wheatley P. S., Slawin A.M.Z., Morris R.E., Ionothermal materials synthesis using unstable deep-eutectic solvents as template-delivery agents, *Angewandte Chemie* 118 (2006) 5084–5088.

Pandey A., Rai R., Pal M., Pandey S., How polar are choline chloride-based deep eutectic solvents?, *Physical Chemistry Chemical Physics* 16 (2014a) 1559–1568.

Paradiso V.M., Clemente A., Summo C., Pasqualone A., Caponio F., Towards green analysis of virgin olive oil phenolic compounds: Extraction by a natural deep eutectic solvent and direct spectrophotometric detection, *Food Chemistry* 212 (2016) 43–47.

Pätzold M., Siebenhaller S., Kara S., Liese A., Syldatk C., Holtmann D., Deep Eutectic Solvents as Efficient Solvents in Biocatalysis, *Trends in Biotechnology* 37 (2019) 943-959.

Plotka-Wasyłka J., Rutkowska M., Owczarek K., Tobiszewski M., Namieśnik J., Extraction with environmentally friendly solvents, *Trends in Analytical Chemistry* 91 (2017) 12–25.

Puupponen-Pimiä R., Nohynek L., Hartmann-Schmidlin S., Berry phenolics selectively inhibit growth of intestinal pathogens, *Journal of Applied Microbiology* 98 (2005) 991–1000.

Pan Y., Alam M. A., Wang Z., Wu J., Zhang Y., Yuan Z., Enhanced esterification of oleic acid and methanol by deep eutectic solvent assisted Amberlyst heterogeneous catalyst, *Bioresource Technology* 220 (2016) 543–548.

Pan Y., Alam M.A., Wang Z., Huang D., Hua K., Chen H., Yuan Z., One-step production of biodiesel from wet and unbroken microalgae biomass using deep eutectic solvent, *Bioresource Technology* 238 (2017) 157–163.

Pavlović S.M., Marinković D.M., Kostić M.D., Janković-Častvan I.M., Mojović Lj.V., Stanković M.V., Veljković V.B., A CaO/zeolite-based catalyst obtained from waste chicken eggshell and coal fly ash for biodiesel production, *Fuel* 267 (2020) 117171.

Petračić A., Sander A., Ćurić M., Furač D., Šimičević A., Parlov-Vuković J., Primjena niskotemperaturnih eutektičkih otapala u predobradi otpadnih životinjskih masti i pročišćavanju sintetiziranog biodizela, *Hemijska industrija* 68 (2019) 397–405.

Prakash S., Hinata K., Taxonomy, cytogenetics and origin of crop *Brassica*, a review, *Opera Botanica* 55 (1980) 11–57.

Paiva A., Craveiro R., Aroso I., Martins M., Reis R.L., Duarte A.R.C., Natural deep eutectic solvents—solvents for the 21st century, *ACS Sustainable Chemistry and Engineering* 2 (2014) 1063–1071.

Peterson C.L., Thompson J., 2005. Biodiesel from Mustard oil. Final Report No. 05-06, National Institute for Advanced Transportation Technology, University of Idaho.

Parikh V.M., Absorption spectroscopy of organic molecules, Addison–Wesley Publishing Company, London (1974) 258.

Popescu A.M., Constantin V., Florea A., Baran A., Physical and electrochemical properties of 2-hydroxy-ethyl-trimethyl ammonium chloride based ionic liquids as potential electrolytes for metals electrodeposition, *Revista De Chimie* 62 (2011) 531–537.

Park J. Min D. Song H., Structural Investigation of CaO–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and CaO–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–CaF<sub>2</sub> slags via fourier transform infrared spectra, *ISIJ International* 42 (2002) 38–43.

Pradhan P., Chakraborty S., Chakraborty R., Optimization of infrared radiated fast and energy-efficient biodiesel production from waste mustard oil catalyzed by Amberlyst 15: Engine performance and emission quality assessments, *Fuel* 173 (2016) 60–68.

Qi H., Chang C., Zhang L., Effects of temperature and molecular weight on dissolution of cellulose in NaOH/urea aqueous solution, *Cellulose* 15 (6) (2008) 779–787.

Qi X-L., Peng X., Huang Y-Y., Li L., Wei Z-F., Zu Y-G., Fu Y-J., Green and efficient extraction of bioactive flavonoids from *Equisetum palustre* L. by deep eutectic solvents-based negative pressure cavitation method combined with macroporous resin enrichment, *Industrial Crops and Products* 70 (2015) 142–148.

Qin H., Hu X., Wang J., Cheng H., Chen L., Qi Z., Overview of acidic deep eutectic solvents on synthesis, properties and applications, *Green Energy and Environment* 5 (2020) 8–21.

Quettier-Deleu C., Gressier B., Vasseur J., Dine T., Brunet C., Luyckx M.C., Cazin J.C., Bailleul F., Trotin F., Phenolic compounds and antioxidant activities of buckwheat (*Fagopyrum esculentum* Moench) hulls and flour, *Journal Ethnopharmacol* 72 (2000) 35–42.

Rasera G.B., Hilkner M.H., de Alencar S.M., de Castro R.J.S., Biologically active compounds from white and black mustard grains: An optimization study for recovery and identification of phenolic antioxidants, *Industrial Crops and Products* 135 (2019) 294–300.

Reichardt C., Solvents and solvent effects in organic chemistry, Third Edition, Wiley-VCH Verlag, Weinheim, Germany, (2003) ISBN: 3-527-30618-8.

Rogers R.D., Seddon K.R., Ionic liquids – Solvents of the future?, *Science* 302 (2003) 792–793.

Rogers R.D., Seddon K.R., Volkov S., Green industrial applications of ionic liquids, *Springer Science and Business Media* 92 (2012).

Ramón D.J., Guillena G., Deep eutectic solvents: Synthesis, properties and Applications. In: de Oliveira Vigier K. i Jérôme F., *Synthesis and Properties*, Wiley-VCH, Nemačka, (2019) pp. 4–21.

Radošević K., Bubalo M.C., Srček, V.G., Grgas D., Dragičević T.L., Redovniković I.R., Evaluation of toxicity and biodegradability of choline chloride based deep eutectic solvents, *Ecotoxicol, Ecotoxicology and Environmental Safety* 112 (2015) 46–53.

Radošević K., Čurko N., Srček, V. G., Bubalo M. C., Tomašević M., Kovačević Ganić K., Radojčić Redovniković I., Natural deep eutectic solvents as beneficial extractants for enhancement of plant extracts bioactivity, *Learning with Technologies* 73 (2016) 45–51.



Rotelli A.E., Guardia T., Juarez A.O., de la Rocha N.E. Pelzer L.E., Comparative study of flavonoids in experimental models of inflammation, *Pharmacological Research* 48 (2003) 601–606.

Rashid U., Anwar F., Ansari T.M., Arif M., Ahmad M., Optimization of alkaline transesterification of rice bran oil for biodiesel production using response surface methodology, *Journal of Chemical Technology and Biotechnology* 84 (2009) 1364–1370.

Rachmaniah O., Ju Y.H., Vali S.R., Tjondronegoro I., As M., A study on acid-catalyzed transesterification of crude rice bran oil for biodiesel production, *Youth Energy Symp. 19th World Energy Congr. Exhib. Sydney* (2004).

Ramos M.J., Casas A., Rodríguez L., Romero R., Perez A., Transesterification of sunflower oil over zeolites using different metal loading: a case of leaching and agglomeration studies, *Applied Catalysis A: General* 346 (2008) 79–85.

Roschat W., Siritanon T., Yoosuk B., Sudyoasuk T., Promarak V., Rubber seed oil as potential non-edible feedstock for biodiesel production using heterogeneous catalyst in Thailand, *Renewable Energy* 101 (2017) 937–944.

Ramadhass A.S., Jayaraj S., Muraleedharan C., Biodiesel production from high FFA rubber seed oil, *Fuel* 84 (2005) 335–340.

Rajamurugan N., Selvaganabathy S., Kumaravel C.H., Ramamurthy V., Sujatha C., Thirunavukkarasu, Polyphenol contents and antioxidant activity of *Brassica nigra* (L.) Koch. leaf extract, *Natural Product Research* 26 (2012) 2208–2210.

Rodriguez-Navarro C., Vettori I., Ruiz-Agudo E., Kinetics and mechanism of calcium hydroxide conversion into calcium alkoxides: implications in heritage conservation using nanolimes, *Langmuir* 32 (2016) 5183–5194.

di Serio M., Ledda M., Cozzolino, M., Minutillo G., Tesser R., Santacesaria E., Transesterification of soybean oil to biodiesel by using heterogeneous basic catalysts, *Industrial and Engineering Chemistry Research* 45 (2006) 3009–3014.

di Serio M., Cozzolino M., Tesser R., Patrono P., Pinzari F., Bonelli B., Santacesaria E., Vanadyl phosphate catalysts in biodiesel production, *Applied Catalysis A: General* 320 (2007) 1–7.

Shaplov A.S., Lozinskaya E.I., Vygodskii Y.S., Polymer ionic liquids: synthesis, design and application in electrochemistry as ion conducting materials, *Electrochemical Properties and Applications of Ionic Liquids* (2010) 203–298.

Shekaari H., Zafarani-Moattar M.T., Mohammadi B., Effective extraction of benzene and thiophene by novel deep eutectic solvents from hexane / aromatic mixture at different temperatures, *Fluid Phase Equilibria* Volume 484 (2019) 38–52.

Sarmad S., Mikkola J-P., Ji X., Carbon dioxide capture with ionic liquids and deep eutectic solvents: A new generation of sorbents, *ChemSusChem* 10 (2016) 324–352.

Septembre-Malaterre A., Remize F., Poucheret P., Fruits and vegetables, as a source of nutritional compounds and phytochemicals: Changes in bioactive compounds during lactic fermentation, *Food Research International* 104 (2018) 86–99.

Sreeramulu D., Raghunath M., Antioxidant and phenolic content of nuts, oil seeds, milk and milk products commonly consumed in India, *Food and Nutrition Sciences* 2 (2011) 422–427.

Shahzadi I., Sadaf S., Iqbal J., Ullah I., Bhatti, H.N., Evaluation of mustard oil for the synthesis of biodiesel: Pretreatment and optimization study, *Environmental Progress and Sustainable Energy* 37 (2018) 1829–1835.

Sanjid A., Masjuki H.H., Kalam M.A., Ashrafur Rahman S.M., Abedin M.J., Palash S.M., Impact of palm, mustard, waste cooking oil and *Calophyllum inophyllum* biofuels on performance and emission of CI engine, *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 27 (2013) 664–682.

Sanjid A., Masjuki H.H., Kalam M.A., Abedin M.J., Ashrafur Rahman S. M., Experimental investigation of mustard biodiesel blend properties, performance, exhaust emission and noise in an unmodified diesel engine, *APCBEE Procedia* 10 (2014) 149–153.

Savić Lj., Metode ekstrakcije biljnih materijala: uporedna analiza cirkulatorne ekstrakcije i ekstrakcije primenom superkričnog ugljen-dioksida, *Lekovite sirovine* 34 (2014) 93–103.

Savoire R., Lanoisellé J-L., Vorobiev E., Mechanical continuous oil expression from oilseeds: A Review, *Food and Bioprocess Technology* 6 (2013) 1–16.

Smith E.L., Abbott A.P., Ryder, K.S., Deep eutectic solvents (DESs) and their applications, *Chemical Reviews* 114 (2014) 11060–11082.

Seyedi N., Khabazzadeh H., Saeednia S., ZnCl<sub>2</sub>/Urea as a deep eutectic solvent for the preparation of bis(indolyl)methanes under ultrasonic conditions, *Synthesis and Reactivity in Inorganic and Metal-Organic Chemistry* 45 (2015) 1501–1505.

Shahbaz K., Mjalli F.S., Hashim M.A., AlNashef I.M., Prediction of deep eutectic solvents densities at different temperatures, *Thermochimica Acta* 515 (2011a) 67–72.

Shahbaz K., Mjalli F.S., Hashim M.A., AlNashef I.M., Using deep eutectic solvents based on methyl triphenyl phosphonium bromide for the removal of glycerol from palm–oil–based biodiesel, *Energy and Fuels* 25 (2011b) 2671–2678.

Shahbazi M.R., Khoshandam B., Nasiri M., Ghazvini M., Biodiesel production via alkali-catalyzed transesterification of Malaysian RBD palm oil—characterization, kinetics model, *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers* 43 (2021) 504–510.

Šalić A., Tušek A.J., Gojun M., Zelić B., Biodiesel purification in microextractors: choline chloride based deep eutectic solvents vs water, *Separation and Purification Technology* 242 (2020) 116783.

Shahbaz K., Baroutian S., Mjalli F.S., Hashim M.A., AlNashef I.M., Densities of ammonium and phosphonium based deep eutectic solvents: prediction using artificial intelligence and group contribution techniques, *Thermochimica Acta* 527 (2012) 59–66.

Shamseddin A., Crauste C., Durand E., Villeneuve P., Dubois G., Durand T., Vercauteren J., Veas F., Resveratrol formulated with a natural deep eutectic solvent inhibits active matrix metalloprotease-9 in hormetic conditions, *European Journal of Lipid Science and Technology*, 119 (2017) 1700171.

Sze L.L., Pandey S., Ravula S., Pandey S., Zhao H., Baker G.A., Baker S.N., Ternary deep eutectic solvents tasked for carbon dioxide capture, *ACS Sustainable Chemistry and Engineering* 2 (2014) 2117–2123.

Scambia G., Ranelletti F.O., Panici P.B., Bonanno G., De Vincenzo R., Piantelli M., Mancuso S., Synergistic antiproliferative activity of quercetin and cisplatin on ovarian cancer cell growth, *Anticancer Drugs* 1 (1990) 45–48.

Shahidi F., Naczki M., *Food phenolics: an overview, Food phenolics sources, chemistry, effects and applications*, Technomic Publishing Co, Pennsylvania, USA, 1995, 1–4.

Shang X., Tan J.-N., Du Y., Liu X., Zhang Z., Environmentally-friendly extraction of flavonoids from *Cyclocarya paliurus* (Batal.) iljinskaja leaves with deep eutectic solvents and evaluation of their antioxidant activities, *Molecules* 23 (2018) 2110.

Sang J., Li B., Huang Y., Ma Q., Liu K., Li C., Deep eutectic solvent-based extraction coupled with green two-dimensional HPLC-DAD-ESI-MS/MS for the determination of anthocyanins from *Lycium ruthenicum* Murr. fruit, *Analytical Methods* 10 (2018), 1247–1257.

Sudsakorn K., Saiwuttikul S., Palitsakun S., Seubsai A., Limtrakul J., Biodiesel production from *Jatropha Curcas* oil using strontium-doped CaO / MgO catalyst, *Biochemical Pharmacology* 5 (2017) 2845–2852.

Suryawanshi B., Mohanty B., Modeling and optimization: Supercritical CO<sub>2</sub> extraction of *Pongamia pinnata* (L.) seed oil, *Journal of Environmental Chemical Engineering* 6 (2018) 2660–2673.

Stojković I.J., Banković-Ilić I.B., Veličković A.V., Avramović J.M., Stamenković O.S., Povrenović D.S., Veljković V.B., Waste lard methanolysis catalyzed by KOH at moderate temperatures, *Chemical Engineering Technology* 39 (2016) 741–750.

Sahar, Sadaf S., Iqbal J., Ullah I., Bhatti H.N., Nouren S., Rehman H., Nisar J., Iqbal M., Biodiesel production from waste cooking oil: an efficient technique to convert waste into biodiesel, *Sustainable Cities and Society* 41 (2018) 220–226.

Silitonga A.S., Masjuki H.H., Mahlia T.M.I., Ong H.C., Kusumo F., Aditiya H.B., Ghazali N.N.N., *Schleichera oleosa* L oil as feedstock for biodiesel production, *Fuel* 156 (2015) 63–70.

Sharma Y.C., Singh B., A hybrid feedstock for a very efficient preparation of biodiesel, *Fuel Processing Technology* 91 (2010) 1267–1273.

Soriano N.U., Venditti R., Argyropoulos D.S., Biodiesel synthesis via homogeneous Lewis acid-catalyzed transesterification, *Fuel* 88 (2009) 560–565.

Schuchardt U., Vargas R.M., Gelbard G., Alkylguanidines as catalysts for the transesterification of rapeseed oil, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 99 (1995) 65–70.

Sercheli R., Vargas R.M., Schuchardt U., Alkylguanidine-catalyzed heterogeneous transesterification of soybean oil, *Journal of the American Oil Chemists’ Society* 76 (1999) 1207–1210.

Santacesaria E., Minutillo G., di Serio M., Patrono P., Pinzari F., Ledda M., Tesser R., Siano D., Nastasi M., Method for producing esters from vegetable oils or animal fats by using catalysts based on vanadium compounds, PCT Application No WO (2007) 62825.

Srinivas D., Srivastava R., Ratnasamy P., Transesterifications over titanosilicate molecular sieves, *Catalysis today* 96 (2004) 127–133.

Sivasamy A., Cheah K.Y., Fornasiero P., Kemausuor F., Zinoviev S., Miertus S., Catalytic applications in the production of biodiesel from vegetable oils, *ChemSusChem* 2 (2009) 278–300.

Shen C., Wang X., Zhu Y., Jiao J., Bao S., Kou P., Pan H., Li Y., Fu Y., A green one-pot method for simultaneous extraction and transesterification of seed oil catalyzed by a *p*-toluenesulfonic acid based deep eutectic solvent, *Industrial Crops and Products* 152 (2020) 112517.

Sander A., Koščak M.A., Kosir D., Milosavljević N., Vuković J.P., Magić L., The influence of animal fat type and purification conditions on biodiesel quality, *Renewable Energy* 118 (2018) 752–760.

Sharafi Y., Majidi M.M., Goli S.A.H., Rashidi F., Oil content and fatty acids composition in *Brassica* species, *International Journal of Food Properties* 18 (2015) 2145–2154.

Santos A.G.D., Souza L.D., Caldeira V.P.S., Farias M.F., Fernandes Jr. V.J., Araujo A.S., Kinetic study and thermoxidative degradation of palm oil and biodiesel, *Thermochimica Acta* 592 (2014) 18–22.

Stamenković O.S., Djalović I.G., Kostić M.D., Mitrović P.M., Veljković V.B., Optimization and kinetic modeling of oil extraction from white mustard (*Sinapis alba* L.) seeds, *Industrial Crops and Products* 121 (2018) 132–141.

Stamenković O.S., Lazić M.L., Todorović Z.B., Veljković V.B., Skala D.U., The effect of agitation intensity on alkali-catalyzed methanolysis of sunflower oil, *Bioresource Technology* 98 (2007) 2688–2699.

Stamenković O.S., Veljković V.B., Todorović Z.B., Lazić M.L., Banković –Ilić I.B., Dejan U. Skala D.U., Modeling the kinetics of calcium hydroxide catalyzed methanolysis of sunflower oil, *Bioresource Technology* 101 (2010) 4423–4430.

Sánchez-Cantú M., Pérez-Díaz L.M., Pala-Rosas I., Cadena-Torres E., Juárez- Amador L., Rubio-Rosas E., Rodríguez-Acosta M., Valente J.S., Hydrated lime as an effective heterogeneous catalyst for the transesterification of castor oil and methanol, *Fuel* 110 (2013) 54–62.

Sánchez-Cantú M., Reyes-Cruz F.M., Rubio-Rosas E., Pérez-Díaz L.M., Ramírez E., Valente J.S., Direct synthesis of calcium diglyceroxide from hydrated lime and glycerol and its evaluation in the transesterification reaction, *Fuel* 138 (2014) 126–133.

Segura-Campos M.R., Ciau-Solís N., Rosado-Rubio G., Chel-Guerrero L., Betancur-Ancona D., Physicochemical characterization of chia (*Salvia hispanica*) seed oil from Yucatán, México, *The Journal of Agricultural Science* 5 (2014) 220–226.

Sauer F.D., Kramer J.K.G., The problems associated with the feeding of high erucic acid rapeseed oils and some fish oils to experimental animals. In: Kramer JKG, Sauer FD, Pigden WJ, editors. High and low erucic acid rapeseed oils production, usage, chemistry, and toxicological evaluation. Ontario: Academic Press Canada, (1983).

Senthil R., Ravichandiran N., Silambarasan, Experimental investigation of single cylinder C.I engine using mustard and neem oil as a biodiesel, *International Journal of ChemTech Research* 7 (2015) 2738–2744.

Sarala R., Rajendran M., Devadasan S.R., Emission characteristics of mustard oil methyl ester (MOME)-diesel fuel blends on a C.I Engine', *International Journal of Green Chemistry and Bioprocess* (2012) 6–10.

Stanojević L.J., Stanković M., Nikolić V., Nikolić L.J., Ristić D., Čanadanovic-Brunet J., Tumbas V., Antioxidant activity and total phenolic and flavonoid contents of *Hieracium pilosella* L. extracts, *Sensors* 9 (2009) 5702–5714.

Stahl E., *Dunshicht Chromatographie*, Springer–Verlag, Berlin (1967) 362.

Stuart B., *Infrared Spectroscopy: Fundamentals and Applications*, John Wiley & Sons, (2004).

Siongco K.R., Leron R.B., Li M-H., Densities, refractive indices, and viscosities of *N,N*-diethylethanol ammonium chloride-glycerol or -ethylene glycol deep eutectic solvents and their aqueous solutions, *Journal of Chemical Thermodynamics* 65 (2013) 65–72.

Seal T., Antioxidant activities of some wild vegetables of north–eastern region in India and effect of solvent extraction system, *International Journal of Pharmacy and Pharmaceutical Sciences* 6 (2014) 315–319.

Saha S.K., Dey S., Chakraborty R., Effect of choline chloride-oxalic acid based deep eutectic solvent on the ultrasonic assisted extraction of polyphenols from *Aegle marmelos*, *Journal of Molecular Liquids* 287 (2019) 110956.

Satyanarayana P.A, Ravi K.O., Swarna U., Sridevi V., Comparative study on characterization of used cooking oil and mustard oil for biodiesel production: Engine performance, *Materials Today: Proceedings* 5 (2018) 18187–18201.

Troter D.Z., Todorović Z.B., Đokić-Stojanović D.R., Stamenković O.S., Veljković V.B., Application of ionic liquids and deep eutectic solvents in biodiesel production: A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 61(2016a) 473–500.

Troter D.Z., Zlatković M.Z., Đokić-Stojanović D.R., Konstantinović S.S., Todorović Z.B., Citric acid-based deep eutectic solvents: Physical properties and their use as cosolvents in sulphuric acid-catalysed ethanolysis of oleic acid, *Advanced technologies* 5 (2016b) 53–65.

Troter D.Z., Todorović Z.B., Đokić-Stojanović D.R., Đorđević B.S., Todorović V.M., Konstantinović S.S., Veljković V.B., The physico–chemical and thermodynamic properties of the choline chloride–based deep eutectic solvents, *Journal of the Serbia Chemical Society* 82 (2017) 1039–1052.

Troter D.Z., Todorović Z.B., Đokić-Stojanović D.R., Veselinović L.M., Zdujić M.V., Veljković V.B., Choline chloride-based deep eutectic solvents in CaO-catalyzed ethanolysis of expired sunflower oil, *Journal of Molecular Liquids* 266 (2018) 557–567.

Tang B., Bi W., Tian M., Row K.H., Application of ionic liquid for extraction and separation of bioactive compounds from plants, *Journal of Chromatography B* 904 (2012) 1–21.

Tang B., Zhang H., Row K.H., Application of deep eutectic solvents in the extraction and separation of target compounds from various samples, *Journal of Separation Science* 38 (2015) 1053–1064.

Tasić M.B., Miladinović M.R., Stamenković O.S., Veljković V.B., Skala D.U., Kinetic modeling of sunflower oil methanolysis catalyzed by calcium-based catalysts, *Chemical Engineering & Technology* 38 (2015) 1550–1556.

Tang W., Li G., Chen B., Zhu T., Row K.H., Evaluating ternary deep eutectic solvents as novel media for extraction of flavonoids from *Ginkgo biloba*, *Separation Science and Technology* 52 (2016) 91–99.

Tomé L. I. N., Baião V., da Silva W., Brett C.M.A., Deep eutectic solvents for the production and application of new materials. *Applied Materials Today* 10 (2018) 30–50.

Todorović Z.B., Stamenković O.S., Stamenković I.S., Avramović J.M., Veličković A.V., Banković-Ilić I.B., Veljković V.B., The effects of cosolvents on homogeneously and heterogeneously base-catalyzed methanolysis of sunflower oil, *Fuel* 107 (2013) 493–502.

Tuntarawongsa S., Phaechamud T., Polymeric eutectic drug delivery system, *Journal of Metals, Materials and Minerals* 22 (2012) 27–32.

Teixeira L.S.G., Assis J.C.R., Mendonça D.R., Santos I.T.V., Guimarães P.R.B., Pontes L.A.M., Teixeira J.S.R., Comparison between conventional and ultrasonic preparation of beef tallow biodiesel, *Fuel Processing Technology* 90 (2009) 1164–1166.

Taher H., Nashef E., Anvar N., Al-Zuhair S., Enzymatic production of biodiesel from waste oil in ionic liquid medium, *Biofuels* 10 (2019) 463–472.

Taslim L.I., Manurung R., Winarta A., Ramadhani D.A., Biodiesel production from ethanolysis of DPO using deep eutectic solvent (DES) based choline chloride – ethylene glycol as co-solvent, *Proceedings from the 14th international symposium on therapeutic ultrasound*, March 2017, 1823(1):020006.

Timilsena Y.P., Vongsvivut J., Adhikari R., Adhikari B., Physicochemical and thermal characteristics of Australian chia seed oil, *Food Chemistry* 228 (2017) 394–402.

Troter D.Z., Todorović Z.B., Đorđević B.S., Stamenković O.S., Veljković V.B., *Primena jonskih tečnosti i eutektičkih rastvarača u proizvodnji biodizela*, Tehnološki fakultet u Leskovcu Univerziteta u Nišu i Ogranak SANU u Nišu, Leskovac (2021), monografija, ISBN 978-86-89429-48-0.

Umar A., Munir M., Murtaza M., Sultana R., Riaz M.A., Srinivasan G.R., Firdous A., Saeed M., Properties and green applications based review on highly efficient deep eutectic solvents, *Egyptian Journal of Chemistry* 63 (2020) 59–69.

Vanda H., Dai Y., Wilson E.G., Verpoorte R., Choi Y.H. Green solvents from ionic liquids and deep eutectic solvents to natural deep eutectic solvents, *Comptes Rendus Chimie*, 21 (2018) 628–638.

Vieira V., Prieto M.A., Barros L., Coutinho J.A.P., Ferreira I.C.F.R., Ferreira O., Enhanced extraction of phenolic compounds using choline chloride based deep eutectic solvents from *Juglans regia* L., *Industrial Crops and Products* 115 (2018) 261–271.

Viola E., Blasi A., Valerio V., Guidi I., Zimbardi F., Braccio G., Giordano G., Biodiesel from fried vegetable oils via transesterification by heterogeneous catalysis, *Catalysis Today* 179 (2012) 185–190.

Variya B.C., Bakrania A.K., Patel S.S., Antidiabetic potential of gallic acid from *Embllica officinalis*: Improved glucose transporters and insulin sensitivity through PPAR- $\gamma$  and Akt signaling, *Phytomedicine* 73 (2020) 152906.

Vujcic D., Comic D., Zarubica A., Micic R., Boskovic G., Kinetics of biodiesel synthesis from sunflower oil over CaO heterogeneous catalyst, *Fuel* 89 (2010) 2054–2061.

Volli V., Purkait M.K., Physicochemical properties and thermal degradation studies of commercial oils in nitrogen atmosphere, *Fuel* 117 (2014) 1010–1019.

Veljković V.B., Stamenković O.S., Todorović Z.B., Lazić M.L., Skala D.U., Kinetics of sunflower oil methanolysis catalyzed by calcium oxide, *Fuel* 88 (2009) 1554–1562.

Veličković A.V., Avramović J.M., Stamenković O.S., Veljković V.B., Kinetics of the sunflower oil ethanolysis using CaO as catalyst, *Chemical Industry and Chemical Engineering Quarterly* 22 (2016) 409–418.

Vicente G., Martinez M., Aracil J., Esteban A., Kinetics of sunflower oil methanolysis, *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 44 (2005) 5447–5454.

Vetter W., Darwisch V., Lehnert K., Erucic acid in Brassicaceae and salmon - An evaluation of the new proposed limits of erucic acid in food, *NFS Journal* 19 (2020) 9–15.

Wishart J.F., Energy applications of ionic liquids, *Energy and Environmental Science* 2 (2009) 956–961.

Warrag S.E.E., Peters C.J., Kroon M.C., Deep eutectic solvents for highly efficient 460 separations in oil and gas industries, *Current Opinion in Green and Sustainable Chemistry* 5 (2017) 55–60.

Walden P., Molecular weights and electrical conductivity of several fused salts, *Bulletin de l'Academie Imperiale des Sciences de Saint-Petersbourg (St Petersburg)*, 8 (1914) 405–422.

Welton T., Room-Temperature Ionic Liquids. Solvents for synthesis and catalysis, *Chemical Reviews* 99 (1999) 2071–2083.



Wu S.H., Caparanga A.R., Leron R. B., Li M.H., Vapor pressure of aqueous choline chloride-based deep eutectic solvents (ethaline, glyceline, maline and reline) at 30–70 °C, *Thermochimica Acta* 544 (2012) 1–5.

Wu Q., Wan H., Li H., Song H., Chu T., Bifunctional temperature-sensitive amphiphilic acidic ionic liquids for preparation of biodiesel, *Catalysis Today* 200 (2013) 74–9.

Wei Z-F., Wang X-Q., Peng X., Wang W., Zhao C-J., Zu Y-G., Fu Y-J., Fast and green extraction and separation of main bioactive flavonoids from *Radix Scutellariae*, *Industrial Crops and Products* 63 (2015a) 175–181.

Wei Z., Qi X., Li T., Luo M., Wang W., Zu Y., Fu Y., Application of natural deep eutectic solvents for extraction and determination of phenolics in *Cajanus cajan* leaves by ultra performance liquid chromatography, *Separation and Purification Technology* 149 (2015b) 237–244.

Wang M.A., Hanna W.W., Zhou P.S., Bhadury Q., Chen B.A., Song S., Yang S., Production and selected fuel properties of biodiesel from promising non-edible oils: *Euphorbia lathyris* L., *Sapium sebiferum* L. and *Jatropha curcas* L, *Bioresource Technology* 102 (2011) 1194–1199.

Wang M., Wang J., Zhang Y., Xia Q., Bi W., Yang X., Chen D.D.Y., Fast environment-friendly ball mill-assisted deep eutectic solvent-based extraction of natural products, *Journal of Chromatography A* 1443 (2016) 262–266.

Wagle D.V., Zhao H., Baker G.A., Deep eutectic solvents: Sustainable media for nanoscale and functional materials. *Accounts of Chemical Research* 47 (2014) 2299–2308.

Wagle D.V., Adhikari L., Baker G.A., Computational perspectives on structure, dynamics, gas sorption, and bio-interactions in deep eutectic solvents, *Fluid Phase Equilibria* 448 (2017) 50–58.

Wikene K.O., Bruzell E., Tønnesen H.H., Improved antibacterial phototoxicity of a neutral porphyrin in natural deep eutectic solvents, *Journal of Photochemistry and Photobiology B: Biology* 148 (2015) 188–196.

Wikene K.O., Rukke H.V., Bruzell E., Tønnesen H.H., Investigation of the antimicrobial effect of natural deep eutectic solvents (NADES) as solvents in antimicrobial photodynamic therapy, *Journal of Photochemistry and Photobiology B: Biology* 171 (2017) 27–33.

Wen Z., Yu X., Tu S.T., Yan J. Dahlquist E., Synthesis of biodiesel from vegetable oil with methanol catalyzed by Li-doped magnesium oxide catalysts, *Applied Energy* 87 (2010) 743–748.

Wen Q., Chen J.-X., Tang Y.-L., Wang J., Yang Z., Assessing the toxicity and biodegradability of deep eutectic solvents, *Chemosphere* 132 (2015) 63–69.

Weiz G., Braun L., Lopez R., de María P. D., Breccia J.D., Enzymatic deglycosylation of flavonoids in deep eutectic solvents-aqueous mixtures: paving the way for sustainable flavonoid chemistry, *Journal of Molecular Catalysis B: Enzymatic* 130 (2016) 70–73.

Winkel-Shirley B., Flavonoid biosynthesis: a colorful model for genetics, biochemistry, cell biology and biotechnology, *Plant Physiology* 126 (2001) 485–493.

Wu T.-Y., Su S.-G., Lin Y.-C., Wang H.-P., Lin M.-W., Gung S.-T., Sun I.-W., Electrochemical and physicochemical properties of cyclic amine-based Brønsted acidic ionic liquids, *Electrochimica Acta* 56 (2010) 853–862.

Wu X., Gu L.-W., Holden J., Haytowitz D.B., Gebhardt S.E., Beecher G., Prior R.L., Development of a database for total antioxidant capacity in foods: A preliminary study, *Journal of Food Composition and Analysis* 17 (2004) 407–422.

Wang T., Jiao J., Gaia Q.-Y., Wang P., Guo N., Niua L.-L., Fu Y.-J., Enhanced and green extraction polyphenols and furanocoumarins from fig (*Ficus carica* L.) leaves using deep eutectic solvents, *Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis* 145 (2017) 339–345.

Xie W., Peng H., Chen L., Transesterification of soybean oil catalyzed by potassium loaded on alumina as a solid-base catalyst, *Applied Catalysis A: General* 300 (2006) 67–74.

Xie W., Zhao L., Heterogeneous CaO–MoO<sub>3</sub>–SBA–15 catalysts for biodiesel production from soybean oil, *Energy Conversion and Management* 79 (2014) 34–42.

Xu C., Liu, Q., Catalytic performance and mechanism of KF-loaded catalysts for biodiesel synthesis, *Catalysis Science and Technology* 1 (2011) 1072–1082.

Yusuf N.N.A.N., Kamarudin S.K., Yaakub Z., Overview on the current trends in biodiesel production, *Energy Conversion and Management* 52 (2011) 2741–51.

Young G., Nippgen F., Titterbrandt S., Cooney M.J., Lipid extraction from bio-mass using co-solvent mixtures of ionic liquids and polar covalent molecules, *Separation and Purification Technology* 72 (2010) 118–21.

Yang T.-X., Zhao L.-Q., Wang J., Song G.-L., Liu H.-M., Cheng, H., Yang, Z., Improving Whole-Cell Biocatalysis by Addition of Deep Eutectic Solvents and Natural Deep Eutectic Solvents, *ACS Sustainable Chemistry and Engineering* 5 (2017) 5713–5722.

Ying X., Chen X., Wang T., Zheng W., Chen L., Xu Y., Possible osteoprotective effects of myricetin in STZ induced diabetic osteoporosis in rats, *European Journal of Pharmacology* 866 (2020) 172805.

Yoshizawa M., Xu W., Angell C.A., Ionic liquids by proton transfer: vapor pressure, conductivity, and the relevance of  $\Delta pK_a$  from aqueous solutions, *Journal of the American Chemical Society* 125 (2003) 15411–15419.

Zainal-Abidin M. H., Hayyan M., Hayyan A., Jayakumar N. S., New horizons in the extraction of bioactive compounds using deep eutectic solvents: A review, *Analytica Chimica Acta* 979 (2017) 1–23.

Zhang Q., De Oliveira Vigier K., Royer S., Jérôme F., Deep eutectic solvents: syntheses, properties and applications, *Chemical Society Reviews* 41 (2012) 7108–7146.

Zhang Y., Xia X., Duan M., Han Y., Liu J., Luo M., Zhao C., Zu Y., Fu Y., Green deep eutectic solvent assisted enzymatic preparation of biodiesel from yellow horn seed oil with microwave irradiation, *Journal of Molecular Catalysis B: Enzymatic* 123 (2016) 35–40.

Zeisel S.H., da Costa K-A., Choline: An essential nutrient for public health, *Nutrition Reviews* 67 2009 615–623.

Zaharaddeen S.G., Farouq S.M., Talal A.W., Yahya A.W., Inas M.A., Extractive desulfurization of liquid fuel with FeCl<sub>3</sub>-based deep eutectic solvents: experimental design and optimization by central-composite design, *Chemical Engineering and Processing* 93 (2015) 10–20.

Zhao H., Baker G.A., Holmes S., Protease activation in glycerol-based deep eutectic solvents. *Journal of Molecular Catalysis B: Enzymatic* 72 (2011) 163–167.

Zhao H., Baker G.A., Ionic liquids and deep eutectic solvents for biodiesel synthesis: a review. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology* 88 (2012) 3–12.

Zhao B-Y., Xu P., Yang F-X., Wu H., Zong M.-H., Lou W-Y., Biocompatible deep eutectic solvents based on choline chloride: characterization and application to the extraction of rutin from *Sophora japonica*, *ACS Sustainable Chemistry and Engineering* 3 (2015) 2746–2755.

Zhao Z., Chen X., Ali M.F., Abdeltawab A.A., Yakout S.M., Yu G., Pretreatment of wheat straw using basic ethanolamine-based deep eutectic solvents for improving enzymatic hydrolysis, *Bioresource Technology* 263 (2018) 325–333.

Zulkefli S., Abdulmalek E., Rahman M.B.A., Pretreatment of oil palm trunk in deep eutectic solvent and optimization of enzymatic hydrolysis of pretreated oil palm trunk, *Renewable Energy* 107 (2017) 36–41.

Zhuang B., Dou L-L., Li P., Liu E-H., Deep eutectic solvents as green media for extraction of flavonoid glycosides and aglycones from *Platycladi Cacumen*, *Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis* 134 (2017) 214–219.

Zhou P., Wang X., Zeng C., Wang W., Yang B., Hollmann F., Wang Y., Deep eutectic solvents enable more robust chemoenzymatic epoxidation reactions, *Chemcatchem* 9 (2017) 934–936.

Zarubica A.R., Milicevic D.B., Bojic A.L., Ljupkovic R.B., Trajkovic M., Stojkovic N.I., Marinkovic M.M., Solid base-catalysed transesterification of sunflower oil, an essential oxidation state/composition of CaO-based catalyst and optimization of selected process parameters, *Oxidation Communications* 38 (2015) 183–200.

Zahir E., Saeed R., Hameed M.A., Yousuf A., Study of physicochemical properties of edible oil and evaluation of frying oil quality by Fourier Transform-Infrared (FT-IR) Spectroscopy, *Arabian Journal of Chemistry* 10 (2017) 3870–3876.

Zheng W., Wang S.Y., Antioxidant activity and phenolic compounds in selected herbs, *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 49 (2001) 5165–5170.

## PRILOG

### DODATAK A. Podaci o svojstvima eutektičkih rastvarača

**Tabela A1** Eksperimentalne vrednosti  $\rho$ ,  $\eta$ ,  $\kappa$  i  $n_D$  za eutektički rastvarač TEOA:OK pri temperaturnom opsegu 293,15–363,15 K i atmosferskom pritisku<sup>a</sup>

$T / \text{K}$	$\rho / \text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$	$\eta / \text{Pa}\cdot\text{s}$	$\kappa / \text{S}\cdot\text{m}^{-1}$	$n_D$
293,15	1362,2	0,7261	0,102	1,48016
303,15	1357,9	0,4869	0,120	1,47717
313,15	1350,8	0,2386	0,162	1,47391
323,15	1346,4	0,1088	0,251	1,47118
333,15	1342,4	0,0701	0,340	1,46816
343,15	1338,5	0,0441	0,467	1,46450
353,15	1334,7	0,0377	0,503	1,46219
363,15	1330,8	0,0363	0,564	1,45918

<sup>a</sup> Standardna nesigurnost ( $u$ ): ( $u$ ) $T = \pm 0,005$  K; ( $u$ ) $\rho = \pm 0,5$   $\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$ ; ( $u$ ) $\eta = 5\%$  od izmerene vrednosti; ( $u$ ) $\kappa = \pm 0,0001$   $\text{S}\cdot\text{m}^{-1}$ ; ( $u$ ) $n_D = \pm 0,00005$ .

**Tabela A2** Eksperimentalne vrednosti  $\rho$ ,  $\eta$ ,  $\kappa$  i  $n_D$  za eutektički rastvarač TEOA:SK pri temperaturnom opsegu 293,15–363,15 K i atmosferskom pritisku<sup>a</sup>

$T / \text{K}$	$\rho / \text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$	$\eta / \text{Pa}\cdot\text{s}$	$\kappa / \text{S}\cdot\text{m}^{-1}$	$n_D$
293,15	1182,9	1,2054	0,0189	1,47778
303,15	1181,7	0,8143	0,0202	1,47585
313,15	1179,4	0,4114	0,029	1,47365
323,15	1176,6	0,1944	0,046	1,47171
333,15	1174,8	0,0991	0,086	1,46978
343,15	1173	0,0651	0,111	1,46769
353,15	1171,3	0,0534	0,159	1,46574
363,15	1168,9	0,0511	0,22	1,46385

<sup>a</sup> Standardna nesigurnost ( $u$ ): ( $u$ ) $T = \pm 0,005$  K; ( $u$ ) $\rho = \pm 0,5$   $\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$ ; ( $u$ ) $\eta = 5\%$  od izmerene vrednosti; ( $u$ ) $\kappa = \pm 0,0001$   $\text{S}\cdot\text{m}^{-1}$ ; ( $u$ ) $n_D = \pm 0,00005$ .

**Tabela A3** Eksperimentalne vrednosti  $\rho$ ,  $\eta$ ,  $\kappa$  i  $n_D$  za eutektički rastvarač TEOA:MK pri temperaturnom opsegu 293,15–363,15 K i atmosferskom pritisku<sup>a</sup>

$T / \text{K}$	$\rho / \text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$	$\eta / \text{Pa}\cdot\text{s}$	$\kappa / \text{S}\cdot\text{m}^{-1}$	$n_D$
293,15	1265,4	1,7377	0,004	1,47999
303,15	1258,2	1,218	0,019	1,47874
313,15	1252,3	0,7572	0,026	1,47782
323,15	1244,6	0,2714	0,052	1,47647
333,15	1238,9	0,1922	0,095	1,47574
343,15	1230,2	0,1102	0,199	1,47482
353,15	1224,1	0,0406	0,356	1,47363
363,15	1216,9	0,0094	0,598	1,47291

<sup>a</sup> Standardna nesigurnost ( $u$ ): ( $u$ ) $T = \pm 0,005$  K; ( $u$ ) $\rho = \pm 0,5$   $\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$ ; ( $u$ ) $\eta = 5\%$  od izmerene vrednosti; ( $u$ ) $\kappa = \pm 0,0001$   $\text{S}\cdot\text{m}^{-1}$ ; ( $u$ ) $n_D = \pm 0,00005$ .

**Tabela A4** Eksperimentalne vrednosti  $\rho$ ,  $\eta$ ,  $\kappa$  i  $n_D$  za eutektički rastvarač TEOA:OLK pri temperaturnom opsegu 293,15–363,15 K i atmosferskom pritisku<sup>a</sup>

$T / \text{K}$	$\rho / \text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$	$\eta / \text{Pa}\cdot\text{s}$	$\kappa / \text{S}\cdot\text{m}^{-1}$	$n_D$
293,15	1114,9	39,76	0,00555	1,43984
303,15	1108,9	25,93	0,00682	1,43789
313,15	1102,9	12,64	0,0127	1,43372
323,15	1096,9	4,542	0,0327	1,42765
333,15	1090,9	0,1359	0,072	1,42499
343,15	1084,9	0,0949	0,121	1,41992
353,15	1080,1	0,0097	0,159	1,41785
363,15	1077,9	0,0046	0,1812	1,41374

<sup>a</sup> Standardna nesigurnost ( $u$ ): ( $u$ ) $T = \pm 0,005$  K; ( $u$ ) $\rho = \pm 0,5$   $\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$ ; ( $u$ ) $\eta = 5\%$  od izmerene vrednosti; ( $u$ ) $\kappa = \pm 0,0001$   $\text{S}\cdot\text{m}^{-1}$ ; ( $u$ ) $n_D = \pm 0,00005$ .

**Tabela A5** Eksperimentalne vrednosti  $\rho$ ,  $\eta$ ,  $\kappa$  i  $n_D$  za eutektički rastvarač TEOA:G pri temperaturnom opsegu 293,15–363,15 K i atmosferskom pritisku<sup>a</sup>

$T / \text{K}$	$\rho / \text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$	$\eta / \text{Pa}\cdot\text{s}$	$\kappa / \text{S}\cdot\text{m}^{-1}$	$n_D$
293,15	1249,2	0,3124	0,00056	1,46873
303,15	1242,7	0,1749	0,00089	1,46735
313,15	1234,4	0,0948	0,0013	1,46645
323,15	1230,9	0,0355	0,00251	1,46528
333,15	1224,2	0,0082	0,00446	1,46472
343,15	1218,7	0,0028	0,00667	1,46385
353,15	1212,5	0,0019	0,00824	1,46254
363,15	1206,7	0,0011	0,00945	1,46129

<sup>a</sup> Standardna nesigurnost ( $u$ ): ( $u$ ) $T = \pm 0,005$  K; ( $u$ ) $\rho = \pm 0,5$   $\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$ ; ( $u$ ) $\eta = 5\%$  od izmerene vrednosti; ( $u$ ) $\kappa = \pm 0,0001$   $\text{S}\cdot\text{m}^{-1}$ ; ( $u$ ) $n_D = \pm 0,00005$ .

**Tabela A6** Eksperimentalne vrednosti  $\rho$ ,  $\eta$ ,  $\kappa$  i  $n_D$  za eutektički rastvarač TEOA:EG pri temperaturnom opsegu 293,15–363,15 K i atmosferskom pritisku<sup>a</sup>

$T / \text{K}$	$\rho / \text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$	$\eta / \text{Pa}\cdot\text{s}$	$\kappa / \text{S}\cdot\text{m}^{-1}$	$n_D$
293,15	1147,2	0,0795	0,00332	1,45585
303,15	1139,7	0,0542	0,00481	1,45536
313,15	1132,8	0,0369	0,00674	1,45472
323,15	1126,9	0,0238	0,00753	1,45421
333,15	1119,5	0,0112	0,00998	1,45387
343,15	1117,3	0,0056	0,01126	1,45325
353,15	1111,7	0,0025	0,01254	1,45282
363,15	1104,7	0,0008	0,01485	1,45234

<sup>a</sup> Standardna nesigurnost ( $u$ ): ( $u$ ) $T = \pm 0,005$  K; ( $u$ ) $\rho = \pm 0,5$   $\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$ ; ( $u$ ) $\eta = 5\%$  od izmerene vrednosti; ( $u$ ) $\kappa = \pm 0,0001$   $\text{S}\cdot\text{m}^{-1}$ ; ( $u$ ) $n_D = \pm 0,00005$ .

**Tabela A7** Eksperimentalne vrednosti  $\rho$ ,  $\eta$ ,  $\kappa$  i  $n_D$  za eutektički rastvarač TEOA:PEG pri temperaturnom opsegu 293,15–363,15 K i atmosferskom pritisku<sup>a</sup>

$T / \text{K}$	$\rho / \text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$	$\eta / \text{Pa}\cdot\text{s}$	$\kappa / \text{S}\cdot\text{m}^{-1}$	$n_D$
293,15	1092,2	0,1027	0,00015	1,44928
303,15	1081,4	0,0657	0,0004	1,44869
313,15	1073,2	0,0386	0,00085	1,44788
323,15	1069,1	0,0138	0,00184	1,44599
333,15	1062,1	0,0086	0,00247	1,44501
343,15	1056,9	0,0048	0,00281	1,44422
353,15	1048,5	0,0023	0,0034	1,44356
363,15	1042,1	0,001	0,00699	1,44281

<sup>a</sup> Standardna nesigurnost ( $u$ ): ( $u$ ) $T = \pm 0,005$  K; ( $u$ ) $\rho = \pm 0,5$   $\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$ ; ( $u$ ) $\eta = 5\%$  od izmerene vrednosti; ( $u$ ) $\kappa = \pm 0,0001$   $\text{S}\cdot\text{m}^{-1}$ ; ( $u$ ) $n_D = \pm 0,00005$ .

**Tabela A8** Eksperimentalne vrednosti  $\rho$ ,  $\eta$ ,  $\kappa$  i  $n_D$  za eutektički rastvarač TEOA:ChCl pri temperaturnom opsegu 293,15–363,15 K i atmosferskom pritisku<sup>a</sup>

$T / \text{K}$	$\rho / \text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$	$\eta / \text{Pa}\cdot\text{s}$	$\kappa / \text{S}\cdot\text{m}^{-1}$	$n_D$
293,15	1178,9	1,881	0,2196	1,4814
303,15	1173,8	0,704	0,301	1,4803
313,15	1168,6	0,501	0,5375	1,4789
323,15	1163,7	0,319	0,75	1,4781
333,15	1158,4	0,1742	1,56	1,4773
343,15	1153,3	0,0386	2,215	1,4764
353,15	1148,9	0,0272	4,773	1,4755
363,15	1145,2	0,0189	9,003	1,4743

<sup>a</sup> Standardna nesigurnost ( $u$ ): ( $u$ ) $T = \pm 0,005$  K; ( $u$ ) $\rho = \pm 0,5$   $\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$ ; ( $u$ ) $\eta = 5\%$  od izmerene vrednosti; ( $u$ ) $\kappa = \pm 0,0001$   $\text{S}\cdot\text{m}^{-1}$ ; ( $u$ ) $n_D = \pm 0,00005$ .

**Tabela A9** Eksperimentalne vrednosti  $\rho$ ,  $\eta$ ,  $\kappa$  i  $n_D$  za eutektički rastvarač TEOA:DMU pri temperaturnom opsegu 293,15–363,15 K i atmosferskom pritisku<sup>a</sup>

$T / \text{K}$	$\rho / \text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$	$\eta / \text{Pa}\cdot\text{s}$	$\kappa / \text{S}\cdot\text{m}^{-1}$	$n_D$
293,15	1182,6	7,244	0,0018	1,4991
303,15	1173,4	2,623	0,0029	1,494
313,15	1163,7	1,1921	0,0041	1,4886
323,15	1153,2	0,3502	0,0093	1,4839
333,15	1143,3	0,0952	0,0197	1,478
343,15	1129,1	0,0232	0,0319	1,4745
353,15	1116,9	0,00677	0,0405	1,4687
363,15	1113,2	0,00289	0,0447	1,4642

<sup>a</sup> Standardna nesigurnost ( $u$ ): ( $u$ ) $T = \pm 0,005$  K; ( $u$ ) $\rho = \pm 0,5$   $\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$ ; ( $u$ ) $\eta = 5\%$  od izmerene vrednosti; ( $u$ ) $\kappa = \pm 0,0001$   $\text{S}\cdot\text{m}^{-1}$ ; ( $u$ ) $n_D = \pm 0,00005$ .

**DODATAK B. Podaci o sadržaju etil-estra masnih kiselina, monoacilglicerola, diacilglicerola i triacilglicerola u toku etanolize**

**Tabela B1** Promena sadržaja etil-estra masnih kiselina (EEMK), monoacilglicerola (MAG), diacilglicerola (DAG) i triacilglicerola (TAG) u toku etanolize ulja semena crne slačice katalizovane žarenim CaO bez prisustva kosolventa

Vreme	EEMK (%)	MAG (%)	DAG (%)	TAG (%)
5	14,21±1,2	0,6±0,11	8,4±0,6	75,89±1,4
10	16,09±0,9	0,7±0,13	7,5±0,2	73,11±2,1
15	23,38±2,8	0,5±0,1	6,4±1,2	69,72±0,7
30	24,82±1,4	0,7±0,02	12,4±1,08	62,18±0,8
45	25,02±4,1	0,5±0,01	4,4±0,6	70,08±1,7
90	31,83±1,9	0,7±0,01	4,37±0,21	63,10±1,1
120	56,6±1,8	0,2±0,01	12,3±0,19	30,90±0,7
180	75,3±2,7	0,03	2,89±0,28	21,78±1,1
240	96,17±1,2	0,8±0,11	0,5±0,35	2,6±0,51
300	97,36±0,7	0,7±0,21	0,6±0,57	1,4±0,23
360	98,05±0,6	0,9±0,01	0,4±0,10	0,7±0,64

**Tabela B2** Promena sadržaja etil-estra masnih kiselina (EEMK), monoacilglicerola (MAG), diacilglicerola (DAG) i triacilglicerola (TAG) u toku etanolize ulja semena crne slačice katalizovane žarenim CaO u prisustvu TEOA:G kao kosolventa

Vreme	EEMK (%)	MAG (%)	DAG (%)	TAG (%)
1,5	12,33±0,52	0,03	0,40	87,24±1,4
3	96,91±0,19	0,01	3,05±0,13	0,03
5	97,14±0,14	0,01	2,84±0,17	0,01
7,5	97,21±0,24	0,02	2,76±0,2	0,01
10	97,41±0,19	0,01	2,56±0,09	0,02
15	97,87±0,16	0,01	2,07±0,15	0,05
20	97,6±0,20	0,00	2,28±0,23	0,02
30	97,49±0,04	0,01	2,49±0,14	0,02
45	97,24±0,22	0,00	2,75±0,12	0,01
60	98,01±0,04	0,00	1,93±0,14	0,05

**Tabela B3** Promena sadržaja etil-estra masnih kiselina (EEMK), monoacilglicerola (MAG), diacilglicerola (DAG) i triacilglicerola (TAG) u toku etanolize ulja semena crne slačice katalizovane žarenim CaO u prisustvu TEOA:PEG kao kosolventa

Vreme	EEMK (%)	MAG (%)	DAG (%)	TAG (%)
1,5	92,59±1,04	0,03	6,96±0,98	0,43±0,06
3	92,98±0,80	0,02	6,99±0,8	0,00
5	93,45±0,66	0,03	6,52±0,65	0,00
7,5	97,13±0,24	0,02	2,79±0,23	0,05
10	97,70±0,16	0,02	2,25±0,06	0,04
15	97,30±0,16	0,01	2,68±0,26	0,01
20	97,71±0,17	0,01	2,26±0,19	0,02
30	96,94±0,22	0,01	3,03±0,21	0,03
45	96,30±0,31	0,00	3,69±1,1	0,01
60	95,92±0,37	0,00	4,08±0,9	0,00



**Tabela B4** Promena sadržaja etil-estra masnih kiselina (EEMK), monoacilglicerola (MAG), diacilglicerola (DAG) i triacilglicerola (TAG) u toku etanolize ulja semena crne slačice katalizovane žarenim CaO u prisustvu TEOA:ChCl kao kosolventa

Vreme	EEMK (%)	MAG (%)	DAG (%)	TAG (%)
1,5	98,46±0,7	0,01	1,49±0,07	0,03
3	98,10±0,3	0,02	1,87±0,10	0,01
5	98,17±0,6	0,02	1,80±0,11	0,01
7,5	98,16±0,11	0,02	1,78±0,10	0,04
10	98,89±0,04	0,00	1,07±0,01	0,04
15	98,11±0,1	0,00	1,88±0,03	0,00
20	98,15±0,09	0,00	1,83±0,17	0,02
30	97,92±0,13	0,00	2,06±0,07	0,02
45	98,10±0,12	0,00	1,88±0,15	0,02
60	98,47±0,07	0,00	1,50±0,2	0,03

**Tabela B5** Promena sadržaja etil-estra masnih kiselina (EEMK), monoacilglicerola (MAG), diacilglicerola (DAG) i triacilglicerola (TAG) u toku etanolize ulja semena crne slačice katalizovane žarenim CaO u prisustvu TEOA:DMU kao kosolventa

Vreme	EEMK (%)	MAG (%)	DAG (%)	TAG (%)
1,5	7,72±1,86	0,01	0,51±0,01	91,76±0,86
3	24,58±1,74	0,02	1,21±0,03	74,19±1,71
5	76,54±1,42	0,04	2,82±0,17	20,60±1,25
7,5	95,16±1,27	0,03	2,43±0,13	2,38±0,13
10	97,28±1,17	0,03	2,31±0,14	0,39±0,02
15	98,02±1,12	0,03	1,90±0,12	0,05
20	98,11±1,1	0,02	1,86±0,1	0,01
30	98,29±1,89	0,01	1,68±0,24	0,02
45	98,60±1,56	0,01	1,37±0,37	0,02
60	98,46±1,07	0,01	1,51±0,02	0,02

**Tabela B6** Promena sadržaja etil-estra masnih kiselina (EEMK), monoacilglicerola (MAG), diacilglicerola (DAG) i triacilglicerola (TAG) u toku etanolize ulja semena crne slačice katalizovane žarenim CaO u prisustvu TEOA:EG kao kosolventa

Vreme	EEMK (%)	MAG (%)	DAG (%)	TAG (%)
1,5	15,19±2,3	0,06	2,85±0,09	81,90±2,52
3	23,49±3,23	0,05	3,39±0,14	73,07±3,08
5	61,37±2,95	0,06	5,08±0,39	33,48±2,56
7,5	65,48±2,71	0,05	4,81±0,38	29,66±2,33
10	77,79±2,04	0,04	4,81±0,44	17,36±1,59
15	89,14±0,87	0,03	3,86±0,31	6,98±0,56
20	97,42±1,16	0,01	2,46±0,14	0,10±0,01
30	97,69±1,14	0,01	2,28±0,17	0,02
45	98,05±1,2	0,01	1,90±0,11	0,05
60	98,03±1,11	0,00	1,92±0,23	0,05
90	98,06±1,54	0,00	1,90±0,09	0,04

**Tabela B7** Promena sadržaja etil-estra masnih kiselina (EEMK), monoacilglicerola (MAG), diacilglicerola (DAG) i triacilglicerola (TAG) u toku etanolize ulja semena crne slačice katalizovane žarenim CaO u prisustvu TEOA:OLK kao kosolventa

Vreme	EEMK (%)	MAG (%)	DAG (%)	TAG (%)
1,5	1,00±0,27	0,01	0,30±0,01	98,70±0,42
3	2,10±0,53	0,01	0,59±0,01	97,30±0,73
5	5,56±0,74	0,01	0,55±0,01	93,88±1,24
7,5	17,45±20,2	0,02	1,85±0,05	80,67±1,97
10	39,80±3,17	0,04	3,27±0,017	56,90±3
15	54,43±3,01	0,06	4,05±0,27	41,46±2,76
20	78,16±1,29	0,03	2,62±0,15	19,19±1,13
30	94,99±1,22	0,01	1,26±0,06	3,75±0,5
45	95,39±1,42	0,02	4,55±0,41	0,05
60	98,10±1,09	0,00	1,88±0,09	0,02
90	96,86±1,27	0,01	3,12±0,27	0,01

**Tabela B8** Promena sadržaja etil-estra masnih kiselina (EEMK), monoacilglicerola (MAG), diacilglicerola (DAG) i triacilglicerola (TAG) u toku etanolize ulja semena crne slačice katalizovane žarenim CaO u prisustvu TEOA:M kao kosolventa

Vreme	EEMK (%)	MAG (%)	DAG (%)	TAG (%)
1,5	91,69±0,65	0,04	3,33±0,26	4,94±0,39
3	92,49±0,5	0,02	3,25±0,21	4,24±0,28
5	93,38±0,46	0,03	3,36±0,23	3,24±0,23
7,5	94,39±1,45	0,02	3,66±0,29	1,94±0,15
10	96,55±1,23	0,02	2,44±0,17	1,00±0,07
15	97,58±1,16	0,01	2,34±0,35	0,07
20	98,24±1,09	0,00	1,73±0,09	0,03
30	98,27±0,09	0,00	1,72±0,13	0,02
45	98,48±0,07	0,00	1,51±0,27	0,01
60	98,21±0,08	0,00	1,77±0,14	0,02

**Tabela B9** Promena sadržaja etil-estra masnih kiselina (EEMK), monoacilglicerola (MAG), diacilglicerola (DAG) i triacilglicerola (TAG) u toku etanolize ulja semena crne slačice katalizovane žarenim CaO u prisustvu TEOA:DEK kao kosolventa

Vreme	EEMK (%)	MAG (%)	DAG (%)	TAG (%)
1,5	2,35±2,49	0,01	0,45±0,13	97,18±0,49
3	87,33±1,81	0,03	2,45±0,16	10,18±0,65
5	87,48±1,93	0,05	3,41±0,25	9,06±0,65
7,5	89,89±0,77	0,04	3,71±0,28	6,36±0,13
10	95,16±0,43	0,04	4,33±0,34	0,46±0,04
15	95,20±0,56	0,02	3,55±0,29	1,23±0,1
20	97,04±0,19	0,01	2,28±0,15	0,67±0,03
30	98,25±0,1	0,01	1,56±0,07	0,18±0,01
45	98,16±0,14	0,00	1,76±0,49	0,07
60	97,69±0,17	0,00	2,24±1,1	0,06
90	97,55±0,37	0,00	2,44±0,95	0,02
120	95,64±0,75	0,00	4,33±1,3	0,02

## BIOGRAFIJA AUTORA

Biljana Đorđević, rođena 14.04.1989. godine u Leskovcu, student je doktorskih studija Tehnološkog fakulteta u Leskovcu, Univerzitet u Nišu. Nakon završene Srednje medicinske škole u Leskovcu, 2008. godine upisala je osnovne akademske studije na Tehnološkom fakultetu u Leskovcu, Univerzitet u Nišu, smer Hemijske tehnologije – Ekološko inženjerstvo i diplomirala 2012. godine prosečnom ocenom 9,07. Juna 2012. godine uspešno je završila kurs „Održive tehnologije” u okviru realizacije Tempus projekta 158989-Tempus-2009-1-BE-Tempus-JPHES „Creation of University-enterprise cooperation networks for education on sustainable technologies”.

Iste godine na istom fakultetu upisala je master akademske studije, smer Ekološko inženjerstvo, a iste je završila 2014. godine prosečnom ocenom 9,60. Master rad pod nazivom „Rastvorljivost kvercetina u smeši vode i eutektičkih smeša sa hloridom i limunskom kiselinom” odbranila je sa ocenom 10, stičući akademski naziv master inženjer tehnologije. Tokom studija bila je primalac stipendije Ministarstva prosvete, nauke i tehnološkog razvoja Republike Srbije.

Doktorske akademske studije upisala je školske 2014/2015. godine na istom fakultetu, studijski program Tehnološko inženjerstvo. Uspešno je položila sve ispite predviđene planom i programom doktorskih studija prosečnom ocenom 9,90. Dobitnik je „Nagrade za mlade talente” grada Leskovca u 2015., 2017. i 2018. godini.

Od aprila 2015. godine kao doktorand-stipendista Ministarstva prosvete, nauke i tehnološkog razvoja Republike Srbije, angažovana je na projektu Ministarstva „Nanostrukturni, funkcionalni i kompozitni materijali u katalitičkim i sorpcionim procesima”, br. III-45001. Od juna 2018. godine zaposlena je kao istraživač pripravnik na Tehnološkom fakultetu u Leskovcu na istom projektu i angažovana na projektu Srpske akademije nauke i umetnosti, ogranak u Nišu „Razvoj, modelovanje i optimizacija proizvodnje biodizela korišćenjem nejestivih i otpadnih sirovina” br. 0-14-18. Marta 2021. godine stekla je zvanje istraživač saradnik. Angažovana je na izvođenju vežbi iz predmeta Opšta hemija, Neorganska hemija (od školske 2017/2018. godine) i Osnovi hemije (od školske 2019/2020).

Prema bazi SCOPUS, njeni radovi su, do marta 2022. godine, citirani 42 puta bez autocitata dok Hiršov indeks (*h*-indeks) iznosi 3 (21.03. 2022.). Aktivno je učestvovala u promociji nauke i fakulteta na festivalu „Nauk nije bauk” 2018., 2019. i 2020. godine u Nišu, „Noći istraživača” 2019. i 2021. godine kao i „Sa tehnologijom na ti” 2022.

Aktivni je učesnik na simpozijumima a rezultati njenih dosadašnjih istraživanja su objavljeni u dva rada u istaknutom međunarodnom časopisu (M22), tri rada u međunarodnom časopisu (M23), jednoj istaknutoj monografiji nacionalnog značaja (M41), dva rada u istaknutom

nacionalnom časopisu (M52), jednom radu u istaknutom nacionalnom časopisu (M51), dva saopštenja sa međunarodnog skupa štampanim u celini (M33), devet saopštenja sa međunarodnih skupova štampanih u izvodu (M34), jednom saopštenju sa nacionalnog skupa štampanom u celini (M63) i devet saopštenja sa skupova nacionalnog značaja štampanih u izvodu (M64). Iz njene doktorske disertacije objavljeno je 3 radova koji su označeni zvezdicom u bibliografiji. Naučna oblast njenog istraživanja je tehnološko inženjerstvo.

## BIBLIOGRAFIJA AUTORA

### Rad u istaknutom međunarodnom časopisu (M22 = 5)

1. **Dorđević B. S.**, Troter D. Z., Todorović Z. B., Đalović I. G., Stanojević L. P., Mitrović P. M., Veljković V. B., The effect of the triethanolamine: glycerol deep eutectic solvent on the yield, fatty acid composition, antioxidant activity, and physicochemical properties of black mustard (*Brassica nigra* L.) seed oil, *Journal of Food Measurement and Characterization*, 2020, 14, 2570–2577. doi:10.1007/s11694-020-00503-3\*
2. **Dorđević B. S.**, Todorović Z. B., Troter D. Z., Stanojević Lj. P., Stojanović G. S., Đalović I. G., Mitrović P. M., Veljković V. B., Extraction of phenolic compounds from black mustard (*Brassica nigra* L.) seed by deep eutectic solvents, *Journal of Food Measurement and Characterization*, 2021, 15, 1931–1938.  
<https://doi.org/10.1007/s11694-020-00772-y>\*

### Rad u međunarodnom časopisu (M23 = 3)

1. Stanojević Lj. P., Todorović Z. B., Stanojević K. S., Stanojević J. S., Troter D. Z., Nikolić Lj. B., **Dorđević B.**, The influence of natural deep eutectic solvent glyceline on the yield, chemical composition and antioxidative activity of essential oil from rosemary (*Rosmarinus officinalis* L.) leaves, *Journal of Essential Oil Research* 2021, 33, 247–255.  
<https://doi.org/10.1080/10412905.2021.1873867>
2. **Dorđević B. S.**, Troter D. Z., Veljković V. B., Kijevčanin M. Lj., Radović I. R., Todorović Z. B., The physicochemical properties of the deep eutectic solvents with triethanolamine as a major component, *Journal of the Serbian Chemical Society*, 2020, 85, 1303–1315. <https://doi.org/10.2298/JSC200425050D>\*
3. Troter D. Z., Todorović B. Z., Đokić-Stojanović D. R., **Dorđević B. S.**, Todorović V. M., Konstantinović S. S., Veljković V. B., The physico-chemical and thermodynamic properties of the choline chloride-based deep eutectic solvents, *Journal of the Serbian Chemical Society*, 2017, 82(9), 1039–1052. doi: 10.2298/JSC170225065T

### **Istaknuta monografija nacionalnog značaja (M41=7)**

1. Troter D.Z., Todorović Z.B., **Đorđević B.S.**, Stamenković O.S., Veljković V.B., „Primena jonskih tečnosti i eutektičkih rastvarača u proizvodnji biodizela“, Tehnološki fakultet u Leskovcu Univerziteta u Nišu i Ogranak SANU u Nišu, Leskovac (2021), monografija, ISBN 978-86-89429-48-0.

### **Rad u nacionalnom časopisu (M52=1,5)**

1. Miljković V. M., **Đorđević B. S.**, Arsić B., Marković M. S., Nikolić Lj. B., Todorović Z. B., Nikolić G. S., *Sambucus racemosa* L. fruit extracts obtained with conventional and deep eutectic solvents, Facta Universitatis, Series Physics, Chemistry and Technology 2020, 18, 89–97. <https://doi.org/10.2298/FUPCT2002089M>
2. Đokić-Stojanović D. R., Todorović Z. B., Troter D. Z., Todorović V. M., **Đorđević B. S.**, Stamenković O. S., Veljković V. B., Heterogeneously catalysed ethanolysis of sunflower oil in the presence of propylene glycol, ethyl acetate and diethyl ether as cosolvents, Advanced technologies, 2016, 5(1), 66–72.

### **Rad u istaknutom nacionalnom časopisu (M51=1,5)**

1. **Đorđević B. S.**, Todorović Z. B., Troter D. Z., Stanojević Lj. P., Veljković V. B., The extraction of quercetin from waste onion (*Allium cepa* L.) tunic by the aqueous solutions of different deep eutectic solvents, Advanced technologies, 2018, 7, 5–10. doi:10.5937/SavTeh1802005D

### **Saopštenja sa međunarodnog skupa štampana u celini (M33=1)**

1. Troter D. Z., Zlatković M. Z., **Đorđević B. S.**, Đokić-Stojanović D. R., Konstantinović S. S., Todorović Z. B., Veljković V. B., Preparation and FTIR characterization of choline chloride-based deep eutectic solvents with thiourea and dimethylurea, 13th International Conference on Fundamental and Applied Aspects of Physical Chemistry, B-27-P, Belgrade, September 26–30. 2016., Proceedings Volume I, p. 159–162.
2. Todorović Z. B., **Đorđević B. S.**, Troter D. Z., Veljković V. B., The effect of temperature on the physicochemical properties of the lecithin-based deep eutectic solvents and their use in quicklime-catalyzed transesterification, 5th EuChemS

Conference on Green and Sustainable Chemistry, September 26–29. 2021., (Virtual)-Conference Proceedings, Thessaloniki, Greece, Book of abstracts p. 321.

### Saopštenja sa međunarodnog skupa štampana u izvodu (M34=0,5)

1. Troter D. Z., Todorović Z. B., Đokić-Stojanović D. R., **Đorđević B. S.**, Veljković V. B., Deep eutectic solvent choline chloride thiourea as cosolvent in CaO-catalyzed sunflower oil ethanolysis, XI Conference of Chemists, Technologists and Environmentalists of Republic of Srpska, November 18–19. 2016., Teslić, Republic of Srpska, Book of abstracts, CT-4, p. 53.
2. Đokić-Stojanović D. R., Troter D. Z., **Đorđević B. S.**, Todorović Z. B., Veljković V. B., The impact of propylene glycol as cosolvent for the CaO-catalyzed ethanolysis of sunflower oil, XI Conference of Chemists, Technologists and Environmentalists of Republic of Srpska, November 18–19. 2016., Teslić, Republic of Srpska, Book of abstracts, CT-17, p. 66.
3. **Đorđević B.**, Todorović Z., Troter D., Stanojević Lj., Cvetković D., Stanojević J., Veljković V., Application of deep eutectic solvent in extraction of black mustard (*Brassica nigra*) seed oil, International Scientific Conference GREDIT 2018 – GREEN DEVELOPMENT, GREEN INFRASTRUCTURE, GREEN TECHNOLOGY, Oral session 2: Sustainable development, Renewable energy resources and management of natural resources, March 22–25. 2018., Skopje, Macedonia, Book of abstracts, p. 59. ISBN 978-608-4624-27-1.
4. Stanojević Lj., Todorović Z., Stanojević K., Stanojević J., Troter D., Cvetković D., **Đorđević B.**, The effect of eutectic solvent choline chloride:glycerol on the composition and antioxidative activity of rosemary (*Rosmarinus officinalis* L.) essential oil, International Scientific Conference GREDIT 2018 – GREEN DEVELOPMENT, GREEN INFRASTRUCTURE, GREEN TECHNOLOGY, Oral session 2: Sustainable development, Renewable energy resources and management of natural resources, March 22–25. 2018., Skopje, Macedonia, Book of abstracts, p. 60. ISBN 978-608-4624-27-1.
5. Troter D., Todorović Z., **Đorđević B.**, Đokić-Stojanović D., Stanojević Lj., Veljković V., Influence of different amide-based deep eutectic solvents in CaO-catalyzed ethanolysis of expired sunflower oil, International Scientific Conference GREDIT 2018 – GREEN DEVELOPMENT, GREEN INFRASTRUCTURE, GREEN

- TECHNOLOGY, Poster session 1.3, Sustainable development, Renewable energy resources and management of natural resources, March 22–25. 2018., Skopje, Macedonia, Book of abstracts, p. 155. ISBN 978-608-4624-27-1.
6. **Đorđević B. S.**, Troter D. Z., Todorović Z. B., Veljković V. B., The effect of temperature on the physico-chemical properties of the triethanolamine-based deep eutectic solvents with polyols, XII Conference of Chemists, Technologists and Environmentalists of Republic of Srpska, November 2–3. 2018., Teslić, Republika Srpska, Book of abstracts, p. 57. ISBN 978-99938-54-72-2.
  7. **Đorđević B. S.**, Todorović Z. B., Đalović I. G., Troter D. Z., Mitrović P. M., Veljković V. B., Determination of the total antioxidant capacity of black mustard seeds (*Brassica nigra*) extracts obtained by different deep eutectic solvents, 1st International Conference on Advanced Production and Processing 10th–11th October 2019., Novi Sad, Serbia. Book of abstracts, p. 319.
  8. **Đorđević B.S.**, Troter D.Z., Todorović Z.B., Đalović I.G., Mitrović P.M., Veljković V.B., Glycerol-based deep eutectic solvents as cosolvents in the cold-pressed black mustard (*Brassica nigra* L.) seed oil ethanolysis catalyzed by non-calcined calcium oxide, International XIII Conference of Chemists, Technologists and Environmentalists of Republic of Srpska, online October 30 2020, Banja Luka, Book of Abstracts p. 70. ISBN 978-99938-54-86-9.
  9. **Đorđević B. S.**, Todorović Z. B., Troter D. Z., Veljković V. B., Biodiesel production from *Brassica nigra* L. seeds by *in-situ* transesterification with ethanol, 14th Symposium "Novel Technologies and Economic Development", Leskovac, October 22–23. 2021., Book of abstracts, p. 130.

#### **Saopštenja sa nacionalnog skupa štampana u celini (M63=0,5)**

1. **Đorđević B. S.**, Troter D. Z., Todorović Z. B., Đalović I. G., Mitrović P. M., Veljković V. B., eutektički rastvarači na bazi glicerola kao kosolventi uheterogeno katalizovanoj etanolizi ulja semena crne slačice (*Brassica nigra* L.), VIII Memorijalni naučni skup iz zaštite životne sredine „Docent dr Milena Dalmacija“, April, 1–2. 2021., Novi Sad Republika Srbija, ISBN 978-86-7031-567-9 [Elektronski izvor].



## Saopštenja sa skupa nacionalnog značaja štampana u izvodu (M64=0,2)

1. **Đorđević B.**, Todorović Z., Troter D., Nikolić N., Lazić M., Veljković V., The selective quercetin solubility in different eutectic solvents, 11th Symposium "Novel Technologies and Economic Development", Leskovac, October 23–24. 2015., Book of abstracts, BPT-32/BFT-32, p. 70.
2. Đokić-Stojanović D. R., Troter D. Z., Todorović Z. B., **Đorđević B. S.**, Veljković V. B., The effect of ethylene glycol as cosolvent for the heterogeneously catalyzed ethanolysis of sunflower oil, XXIV Congress of Chemists and Technologists of Macedonia with international participation, Ohrid, Macedonia, September 11–14. 2016., Book of abstract, MST 003, p. 237.
3. Troter D. Z., Todorović Z. B., Đokić-Stojanović D. R., **Đorđević B. S.**, Veljković V. B., Choline chloride-dimethylurea deep eutectic solvent as efficient cosolvent in sunflower oil ethanolysis catalyzed by commercial CaO, XXIV Congress of Chemists and Technologists of Macedonia with international participation, Ohrid, Macedonia, September 11–14. 2016., Book of abstract, MST 004, p. 238.
4. **Đorđević B.**, Đokić-Stojanović D., Todorović V., Todorović Z., Troter D., Veljković V., Extraction of oil from Black mustard (*Brassica nigra*), 12th Symposium "Novel Technologies and Economic Development", Leskovac, October 20–21. 2017., Book of abstracts, p. 117.
5. Troter D., Đokić-Stojanović D., Todorović V., Todorović Z., **Đorđević B.**, Veljković V., Lecithin-based deep eutectic solvent with urea and glycerol as efficient cosolvents in sunflower oil ethanolysis catalyzed by commercial CaO, 12th Symposium "Novel Technologies and Economic Development", Leskovac, October 20–21. 2017., Book of abstracts, p. 128.
6. **Đorđević B.S.**, Đalović I. G., Troter D. Z., Mitrović P. M., Todorović Z. B., Veljković V. B., The influence of extraction technique and the type of solvent on the antioxidant activity of the black mustard oil (*Brassica nigra*), XXV Congress of Society of Chemists and Technologists of Macedonia with international participation, Ohrid, Macedonia, September 19–22. 2018., Book of abstracts, CE P-8, p. 251. ISBN: 978-9989-760-16-7
7. **Đorđević B.S.**, Todorović Z. B., Troter D. Z., Stanojević Lj. P., Đalović I. G., Mitrović P. M., Veljković V. B., The influence of different deep eutectic solvents and extraction methods on the overall extraction yield and the total phenolic content

- extracted from black mustard seeds (*Brassica nigra*), 13th Symposium "Novel Technologies and Economic Development", Leskovac, October 18-19. 2019., Book of abstracts, p. 101.
8. Troter D. Z., Todorović Z. B., **Đorđević B.S.**, Veljković V. B., Separation of the final reaction mixture of the sunflower oil ethanolsis conducted in the presence of deep eutectic solvents, 13th Symposium "Novel Technologies and Economic Development", Leskovac, October 18–19. 2019., Book of abstracts, p. 163.
  9. Miljković V., **Đorđević B.**, Todorović Z., Veljković V., Marković M., Nikolić Lj., Nikolić G., Influence of different solvents on antioxidant capacity of extract from red elderberry (*Sambucus racemosa* L.) fruit, 13th Symposium "Novel Technologies and Economic Development", Leskovac, October 18–19. 2019., Book of abstracts, p. 95.

## ИЗЈАВА О АУТОРСТВУ

Изјављујем да је докторска дисертација, под насловом

**ЕКСТРАКЦИЈА МАСНОГ УЉА И ФЕНОЛА ИЗ СЕМЕНА ЦРНЕ СЛАЧИЦЕ  
(*BRASSICA NIGRA* L.) ЕУТЕКТИЧКИМ РАСТВОРАЧИМА И ЕТАНОЛИЗА  
МАСНОГ УЉА У ПРИСУСТВУ КАЛЦИЈУМ-ОКСИДА**

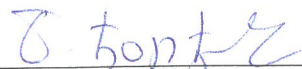
која је одбрањена на Технолошком факултету Универзитета у Нишу:

- резултат сопственог истраживачког рада;
- да ову дисертацију, ни у целини, нити у деловима, нисам пријављивала на другим факултетима, нити универзитетима;
- да нисам повредила ауторска права, нити злоупотребио интелектуалну својину других лица.

Дозвољавам да се објаве моји лични подаци, који су у вези са ауторством и добијањем академског звања доктора наука, као што су име и презиме, година и место рођења и датум одбране рада, и то у каталогу Библиотеке, Дигиталном репозиторијуму Универзитета у Нишу, као и у публикацијама Универзитета у Нишу.

У Нишу, 23. 11. 2022. године

Потпис аутора дисертације:



Биљана С. Борђевић

**ИЗЈАВА О ИСТОВЕТНОСТИ ЕЛЕКТРОНСКОГ И ШТАМПАНОГ ОБЛИКА  
ДОКТОРСКЕ ДИСЕРТАЦИЈЕ**

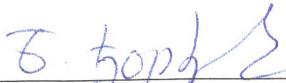
Наслов дисертације:

**ЕКСТРАКЦИЈА МАСНОГ УЉА И ФЕНОЛА ИЗ СЕМЕНА ЦРНЕ СЛАЧИЦЕ  
(*BRASSICA NIGRA* L.) ЕУТЕКТИЧКИМ РАСТВОРАЧИМА И ЕТАНОЛИЗА  
МАСНОГ УЉА У ПРИСУСТВУ КАЛЦИЈУМ-ОКСИДА**

Изјављујем да је електронски облик моје докторске дисертације, коју сам предала за уношење у **Дигитални репозиторијум Универзитета у Нишу**, истоветан штампаном облику.

У Нишу, 23. 11. 2022. године

Потпис аутора дисертације:

  
Биљана С. Борђевић

## ИЗЈАВА О КОРИШЋЕЊУ

Овлашћујем Универзитетску библиотеку „Никола Тесла“ да у Дигитални репозиторијум Универзитета у Нишу унесе моју докторску дисертацију, под насловом:

### **ЕКСТРАКЦИЈА МАСНОГ УЉА И ФЕНОЛА ИЗ СЕМЕНА ЦРНЕ СЛАЧИЦЕ (*BRASSICA NIGRA* L.) ЕУТЕКТИЧКИМ РАСТВОРАЧИМА И ЕТАНОЛИЗА МАСНОГ УЉА У ПРИСУСТВУ КАЛЦИЈУМ-ОКСИДА**

Дисертацију са свим прилозима предала сам у електронском облику, погодном за трајно архивирање.

Моју докторску дисертацију, унету у Дигитални репозиторијум Универзитета у Нишу, могу користити сви који поштују одредбе садржане у одабраном типу лиценце Креативне заједнице (Creative Commons), за коју сам се одлучила.

1. Ауторство (CC BY)

2. Ауторство – некомерцијално (CC BY-NC)

3. Ауторство – некомерцијално – без прераде (CC BY-NC-ND)

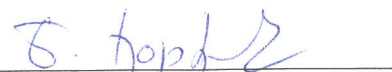
4. Ауторство – некомерцијално – делити под истим условима (CC BY-NC-SA)

5. Ауторство – без прераде (CC BY-ND)

6. Ауторство – делити под истим условима (CC BY-SA)

У Нишу, 23. 11. 2022. године

Потпис аутора дисертације:

  
Биљана С. Ђорђевић