



UNIVERZITET U NIŠU
TEHNOLOŠKI FAKULTET U LESKOVCU



Dragan Z. Troter

**PRIMENA EUTEKTIČKIH RASTVARAČA SA
HOLIN HLORIDOM U HETEROGENO
KATALIZOVANOJ ETANOLIZI
SUNCOKRETOVOG ULJA**

DOKTORSKA DISERTACIJA

Leskovac, 2019.



UNIVERSITY OF NIŠ
FACULTY OF TECHNOLOGY, LESKOVAC



Dragan Z. Troter

**APPLICATION OF CHOLINE CHLORIDE-
BASED DEEP EUTECTIC SOLVENTS IN THE
HETEROGENEOUSLY CATALYZED
ETHANOLYSIS OF SUNFLOWER OIL**

DOCTORAL DISSERTATION

Leskovac, 2019.

Podaci o doktorskoj disertaciji

Mentor: Prof. dr Zoran B. Todorović, redovni profesor, Univerzitet u Nišu, Tehnološki fakultet u Leskovcu

Naslov: Primena eutektičkih rastvarača sa holin hloridom u heterogeno katalizovanu etanolizu suncokretovog ulja

Rezime: U ovoj disertaciji analizirana je sinteza etil estara masnih kiselina (EEMK) iz triacilglicerola suncokretovog ulja kome je istekao rok upotrebe primenom hemijski katalizovane etanolize. Etanoliza je izvedena kao heterogeno bazno katalizovani postupak u kojoj je kao katalizator korišćen komercijalni žareni i nežareni CaO u prisustvu različitih eutektičkih rastvarača na bazi holin hlorida (ChCl), i to holin hlorid:urea (ChCl:U), holin hlorid:1,3-dimetilurea (ChCl:DMU), holin hlorid:tiourea (ChCl:TU), holin hlorid:propilen glikol (ChCl:PG), holin hlorid:etilen glikol (ChCl:EG) i holin hlorid:glicerol (ChCl:G) u molskom odnosu ChCl:donor vodonične veze od 1:2. Fizička (gustina, dinamička viskoznost, električna provodljivost i indeks refrakcije) i termodinamička (koeficijent toplotnog širenja, molekulska zapremina, energija rešetke i toplotni kapacitet) svojstva pripremljenih eutektičkih rastvarača su određena na atmosferskom pritisku u funkciji temperature u opsegu 293,15–363,15 K. Pripremljeni eutektički rastvarači i njihove pojedinačne komponente su testirani kao kosolventi i aktivatori u etanolizu suncokretovog ulja kome je istekao rok upotrebe, uz žareni ili nežareni CaO kao katalizator pri temperaturi reakcije od 70 °C i molskom odnosu etanola i ulja 12:1. Svi eutektički rastvarači su ubrzali etanolizu uspešnim aktiviranjem nežarenog CaO putem rastvaranja CaCO₃ i Ca(OH)₂ sa površine čestica katalizatora. Sa žarenim ili nežarenim CaO u prisustvu eutektičkih rastvarača sa poliolima dobijeni su veći sadržaji EEMK nego u prisustvu eutektičkih rastvarača sa amidima. ChCl:EG i ChCl:PG su bili efikasniji od ChCl:G čak i sa nežarenim CaO. Međutim, ChCl:G je pogodniji jer je glicerol koji se koristi za njegovu pripremu nus-proizvod etanolize, tako da se može koristiti za pripremu ovog eutektičkog rastvarača, pa se ukupni troškovi proizvodnje EEMK mogu smanjiti. Primenom eutektičkih rastvarača kao kosolvenata postignuta je brža separacija faza finalne reakcione smeše na kraju reakcije. Posle pet ciklusa korišćenja nežarenog CaO aktiviranog ChCl:U, ChCl:EG, ChCl:PG ili ChCl:G dobijeni sadržaji EEMK su 85,5±1,5 %, 86,2±0,9 %, 85,2±0,7 % i 83,4±1,1 %, redom, posle 2 h reakcije.

Naučna oblast: Tehnološko inženjerstvo

Naučna disciplina: Hemija i hemijske tehnologije

Ključne reči: Eutektičke smeše, holin hlorid, amidi, polioli, fizička svojstva, termodinamička svojstva, kosolventi, kalcijum oksid, etanoliza, šaržni proces

UDK: 66.061.18 : 66.097 : 662.756.3

CERIF
klasifikacija: T 350 Hemijska tehnologija i inženjering

Tip licence
Kreativne
zajednice:

CC BY-NC-ND

Data on Doctoral Dissertation

Doctoral Supervisor:	Prof. dr Zoran B. Todorović, full professor, University of Niš, Faculty of Technology, Leskovac
Title:	Application of choline chloride-based deep eutectic solvents in the heterogeneously catalyzed ethanolysis of sunflower oil
Abstract:	<p>In this doctoral dissertation the synthesis of fatty acid ethyl esters (FAEEs) from triacylglycerols' derived from the expired sunflower oil was analyzed via chemically-catalyzed ethanolysis reaction. The ethanolysis was performed as a heterogeneous alkaline catalyzed reaction in which the catalyst was CaO (calcined and non-calcined) in the presence of different choline chloride (ChCl)-based deep eutectic solvents, namely ChCl:urea (ChCl:U), ChCl:1,3-dimethylurea (ChCl:DMU), ChCl:thiourea (ChCl:TU), ChCl:propylene glycol (ChCl:PG), ChCl:ethylene glycol (ChCl:EG) and ChCl:glycerol (ChCl:G) in ChCl:hydrogen bond donor molar ratio 1:2. The physical (density, dynamic viscosity, electrical conductivity and refractive index) and the thermodynamic (thermal expansion coefficient, molecular volume, lattice energy and heat capacity) properties of the prepared deep eutectic solvents were determined at atmospheric pressure over the temperature range of 293.15–363.15 K. These prepared deep eutectic solvents and their constituents were individually tested as cosolvents in the ethanolysis of expired sunflower oil catalyzed by either calcined or non-calcined CaO at temperature of 70 °C and ethanol-to-oil molar ratio of 12:1. All tested deep eutectic solvents promoted the ethanolysis by a successful activation of non-calcined CaO, which was attributed to the CaCO₃ and Ca(OH)₂ dissolution from the surface of the solid catalyst particles. Either with calcined or non-calcined CaO, the polyol-based deep eutectic solvents gave higher FAEEs' content than the amide-based deep eutectic solvents. ChCl:EG and ChCl:PG were more efficient than ChCl:G even with non-calcined CaO. However, ChCl:G is more suitable since glycerol, as a by-product of the ethanolysis, can be used for preparation of this deep eutectic solvent, so the overall FAEE production costs could be reduced. The phase separation of the reaction mixture was faster in the presence of the deep eutectic solvents. After five reuses, non-calcined CaO activated by ChCl:U, ChCl:EG, ChCl:PG or ChCl:G yielded the FAEE content of 85.5±1.5%, 86.2±0.9%, 85.2±0.7% and 83.4±1.1%, respectively after 2 h.</p>
Scientific Field:	Technological Engineering
Scientific Discipline:	Chemistry and Chemical Technologies
Key Words:	Deep eutectic solvents, choline chloride, amides, polyols, physical properties, thermodynamic properties, cosolvents, calcium oxide, ethanolysis, batch process
UDC:	66.061.18 : 66.097 : 662.756.3

CERIF
Classification: T350 Chemical technology and engineering

Creative
Commons
License Type: **CC BY-NC-ND**

Autor:

Dragan Z. Troter, 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:

Dr Vlada B. Veljković, redovni profesor

Tehnološki fakultet u Leskovcu, Univerzitet u Nišu

Dr Marija R. Miladinović, naučni saradnik

Tehnološki fakultet u Leskovcu, Univerzitet u Nišu

Dr Miodrag V. Zdujić, naučni savetnik

Institut tehničkih nauka SANU, Beograd

Datum odbrane: 14.02.2019.

Zahvalnica

Izuzetnu zahvalnost dugujem mentoru prof. dr Zoranu B. Todoroviću na predloženoj temi, pruženim uputstvima tokom istraživanja problematike, bogatom naučnom iskustvu, kao i dragocenoj pomoći i strpljenju tokom oblikovanja disertacije.

Zahvaljujem se prof. dr Vladi B. Veljkoviću, dr Mariji R. Miladinović i dr Miodragu V. Zdujću na nesebično ukazanoj pomoći tokom obrade eksperimentalnih rezultata, korisnim sugestijama, iskrenoj podršci i divnoj saradnji.

Veliko hvala kolegamicama i kolegama sa Tehnološkog fakulteta u Leskovcu na pomoći, podršci, toplim rečima i iskrenom prijateljstvu.

Od srca se zahvaljujem porodici na neizmernoj podršci, ljubavi, strpljenju i razumevanju.

Doktorska disertacija je urađena u Laboratoriji za hemijsko inženjerstvo Tehnološkog fakulteta u Leskovcu, Univerziteta u Nišu, u okviru projekta „Nanostrukturni funkcionalni i kompozitni materijali u katalitičkim i sorpcionim procesima“ (ev. br. III 45001), potprojekat „Sinteza novog tipa katalizatora optimizacijom aktivne vrste, promotora i nosača, kao funkcionalnog nanomaterijala u industrijskoj proizvodnji biodizela iz nejestivih/jestivih biljnih ulja – supstitucija uvoza fosilnih goriva i iskorišćenje obnovljivih izvora energije“, koji finansira Ministarstvo prosvete, nauke i tehnološkog razvoja Republike Srbije.

Februar, 2019. godine

Dragan Z. Troter

Spisak simbola

a	Gustina na 0 K (jednačina 4.1)	$\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$
A	Molarni refraktivitet	$\text{m}^3\cdot\text{mol}^{-1}$
b	Koeficijent zapreminskog širenja (jednačina 4.1)	$\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}\cdot\text{K}^{-1}$
B_η	Parametar (jednačina 4.5)	K
B_κ	Faktor vezan za energiju aktivacije (jednačina 4.8)	K
B_A	Konstanta (jednačina 4.10)	K
c	Empirijska konstanta (jednačina 4.2)	$\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}\cdot\text{K}^{-1}$
C	Walden-ov proizvod (jednačine 4.12 i 4.13)	1
C_p	Toplotni kapacitet	$\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$
E_η	Energija aktivacije (jednačine 4.3 i 4.4)	$\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$
E_κ	Energija aktivacije (jednačina 4.7)	$\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$
h	Planck-ova konstanta	$\text{m}^2\cdot\text{kg}\cdot\text{s}^{-1}$
M	Molekulska težina	$\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$
$MRPD$	Srednje relativno procentno odstupanje	%
N_A	Avogadrov broj	mol^{-1}
n_D	Indeks refrakcije	1
R	Univerzalna gasna konstanta	$\text{kJ}\cdot\text{kmol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$
R^2	Koeficijent determinacije	1
T	Apsolutna temperatura	K
T_0	Idealna temperatura ostakljivanja (jednačine 4.5, 4.8 i 4.10)	K
U_{pot}	Energija rešetke	$\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$
V	Molarna zapremina (jednačina 4.6)	m^3
V_m	Molekulska zapremina	nm^3
c_A	Koncentracija TAG	$\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$
c_{A0}	Početna koncentracija TAG	$\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$
x_A	Stepen konverzije TAG	1

Grčki simboli

α	Koeficijent toplotnog širenja (jednačina 4.2)	K^{-1}
α'	Konstanta (jednačine 4.12 i 4.13)	1
ΔH^*	Entalpija aktivacije (jednačina 4.6)	$\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$
ΔS^*	Entropija aktivacije (jednačina 4.6)	$\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$
ΔG^*	Gibbs-ova energija aktivacije (jednačina 4.6)	$\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$
ΔW	Vertikalna devijacija od „idealne“ Walden-ove linije	%
η	Viskoznost	$\text{Pa}\cdot\text{s}$
η_0	Konstanta (jednačine 4.3, 4.4 i 4.5)	$\text{Pa}\cdot\text{s}$
η^{-1}	Fluiditet (jednačina 4.13)	$\text{Pa}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$
κ	Električna provodljivost	$\text{S}\cdot\text{m}^{-1}$
κ_0	Konstanta (jednačine 4.7 i 4.8)	$\text{S}\cdot\text{m}^{-1}$
Λ	Molarna provodljivost	$\text{S}\cdot\text{m}^2\cdot\text{mol}^{-1}$
Λ_0	Konstanta (jednačina 4.10)	$\text{S}\cdot\text{m}^2\cdot\text{mol}^{-1}$
λ	Ekvivalentna provodljivost (jednačina 4.11)	$\text{S}\cdot\text{m}^2\cdot\text{mol}^{-1}$
ρ	Gustina	$\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$
v	Fazna brzina	$\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$

Skraćenice

ChCl	Holin hlorid
ChOAc	Holin acetat
ChCl:DMU	Eutektički rastvarač holin hlorid:1,3-dimetilurea
ChCl:EG	Eutektički rastvarač holin hlorid:etilen glikol
ChCl:G	Eutektički rastvarač holin hlorid:glicerol
ChCl:PG	Eutektički rastvarač holin hlorid:propilen glikol
ChCl:TU	Eutektički rastvarač holin hlorid:tiourea
ChCl:U	Eutektički rastvarač holin hlorid:urea
DAG	Diacilgliceroli
DEAC	<i>N,N</i> -dietanol amonijum hlorid
DES	Eutektički rastvarač (eng. deep eutectic solvent)
EEMK	Etil estri viših masnih kiselina
FTIR	Infracrvena spektroskopija sa Fourier-ovom transformacijom (eng. Fourier transform infrared)
HPLC	Tečna hromatografija visokih performansi (tečna hromatografija pod visokim pritiskom)
LTTM	Smeše niske temperature faznog prelaza (eng. low transition temperature mixtures)
MAG	Monoacilgliceroli
MEMK	Metil estri viših masnih kiselina
MTPB	Metil trifenil fosfonijum bromid
NADES	Prirodne eutektičke smeše (eng. natural deep eutectic solvents)
PTSA	<i>p</i> -toluensulfonska kiselina
R ₁ , R ₂ , R ₃	Alkil grupe
SMK	Slobodne masne kiseline
TAG	Triacilgliceroli
TLC	Tankoslojna hromatografija
XRD	Rendgenska difrakciona analiza (eng. X-ray diffraction)

SADRŽAJ

1. UVOD.....	1
2. TEORIJSKI DEO.....	6
2.1 Eutektički rastvarači.....	6
2.1.1 Istorijat i konstituenti eutektičkih rastvarača.....	7
2.1.2 Teorija eutektičkih rastvarača.....	8
2.1.3 Tipovi eutektičkih rastvarača.....	9
2.1.4 Priprema eutektičkih rastvarača.....	12
2.1.5 Primena eutektičkih rastvarača.....	12
2.2 Biodizel i dobijanje biodizela reakcijom transesterifikacije.....	13
2.2.1 Etanoliza biljnih ulja i poređenje sa metanolizom.....	14
2.2.2 Hemijski katalizovana etanoliza biljnih ulja.....	19
2.2.2.1 Homogeno bazno katalizovana etanoliza biljnih ulja.....	19
2.2.2.2 Homogeno kiselo katalizovana etanoliza biljnih ulja.....	20
2.2.2.3 Heterogeno bazno katalizovana etanoliza biljnih ulja.....	21
2.2.2.4 Heterogeno kiselo katalizovana etanoliza biljnih ulja.....	22
2.3 Eutektički rastvarači u proizvodnji biodizela.....	23
2.3.1 Upotreba eutektičkih rastvarača u katalizi sinteze biodizela.....	23
2.3.1.1 Eutektički rastvarači kao katalizatori u esterifikaciji.....	23
2.3.1.2 Eutektički rastvarači kao katalizatori u transesterifikaciji.....	23
2.3.1.3 Eutektički rastvarači kao katalizatori u dvostepenim procesima.....	32
2.3.1.4 Eutektički rastvarači kombinovani sa drugim katalizatorima ili podržani drugim materijalom.....	32
2.3.1.5 Eutektički rastvarači kao rastvarači u biokatalizovanim transesterifikacijama.....	33
2.3.2 Eutektički rastvarači za prečišćavanje biodizela.....	33
2.3.3 Eutektički rastvarači za predtretman biomase radi poboljšanja ekstrakcije lipida.....	35
3. EKSPERIMENTALNI DEO.....	36

3.1 Hemikalije	36
3.2 Priprema eutektičkih rastvarača	36
3.3 Transesterifikacija	37
3.3.1 Oprema i reakcioni uslovi.....	37
3.3.2 Procedura etanolize.....	38
3.3.3 Separacija proizvoda.....	39
3.3.4 Reciklaža i ponovno korišćenje CaO katalizatora.....	39
3.3.5 Reciklaža i ponovno korišćenje CHCl_3 :G eutektičkog rastvarača sa recikliranim ili svežim nežarenim CaO katalizatorom	39
3.4 Analitičke metode	40
3.4.1 Fizičko-hemijska svojstva ulja.....	40
3.4.2 Fizička svojstva eutektičkih rastvarača.....	40
3.4.3 FTIR eutektičkih rastvarača.....	41
3.4.4 Kvalitativni i kvantitativni sastav reakcione smeše u toku etanolize	41
3.4.4.1 Kvalitativni sastav.....	41
3.4.4.2 Kvantitativni sastav.....	42
3.4.5 Karakterizacija CaO katalizatora posle reakcije.....	43
3.4.5.1 FTIR analiza CaO katalizatora posle reakcije	43
3.4.5.2 XRD analiza CaO katalizatora posle reakcije.....	43
3.4.6 Rastvorljivost CaO, CaCO_3 i Ca(OH)_2 u eutektičkim rastvaračima	44
4. REZULTATI I DISKUSIJA	45
4.1 FTIR analiza eutektičkih rastvarača	45
4.2 Fizička i termodinamička svojstva pripremljenih eutektičkih rastvarača	47
4.2.1 Gustina eutektičkih rastvarača.....	47
4.2.2 Viskoznost eutektičkih rastvarača	51
4.2.3 Električna provodljivost eutektičkih rastvarača	56
4.2.4 Veza između molarne provodljivosti i viskoznosti	59

4.2.5 Indeks refrakcije eutektičkih rastvarača	62
4.3 Etanoliza komercijalnog suncokretovog ulja kome je istekao rok upotrebe.....	63
4.3.1 Katalitička aktivnost CaO, Ca(OH) ₂ i CaCO ₃ u odsustvu eutektičkih rastvarača i njihovih pojedinačnih komponenti	63
4.3.2 Katalitička aktivnost eutektičkih rastvarača i njihovih pojedinačnih komponenti u odsustvu CaO.....	65
4.3.3 Katalitička aktivnost CaO u prisustvu ChCl, amidnih donora vodoničnih veza i eutektičkih rastvarača na bazi amida	65
4.3.4 Katalitička aktivnost CaO u prisustvu poliolnih donora vodoničnih veza i eutektičkih rastvarača na bazi poliola.....	67
4.3.5 Izbor „najboljeg“ kosolventa	69
4.4 Karakterizacija korišćenog CaO.....	70
4.4.1 FTIR analiza CaO	70
4.4.2 XRD analiza CaO	74
4.5 Mehanizmi aktivacije CaO u prisustvu eutektičkih rastvarača	78
4.6 Separacija EEMK.....	83
4.7 Ponovna upotreba nežarenog CaO katalizatora aktiviranog različitim eutektičkim rastvaračima	84
4.8 Reciklaža i ponovno korišćenje ChCl:G eutektičkog rastvarača sa recikliranim ili svežim nežarenim CaO katalizatorom.....	85
5. ZAKLJUČAK.....	87
LITERATURA	89
PRILOG	110
BIOGRAFIJA AUTORA.....	127
BIBLIOGRAFIJA.....	128

1. UVOD

Zbog redukcije rezervi fosilnih goriva i političke situacije u svetu, cena sirove nafte varira. Takođe, rezultat upotrebe nafte je povećano zagađenje životne sredine usled emisije štetnih gasova u atmosferu, što dovodi do globalnog zagrevanja. Svi ovi razlozi su doveli do ekspanzije istraživanja alternativnih goriva, pogotovo proizvodnje goriva iz biomase, uz važan uslov da se ona može uspešno integrisati u postojeća industrijska postrojenja.

Kao alternativno gorivo, biodizel ima više prednosti u odnosu na fosilna goriva. Zbog manje toksičnosti, manjeg sadržaja štetnih jedinjenja i manje emisije štetnih gasova u odnosu na dizel fosilnog porekla, kao i biorazgradivosti, obnovljivosti, dostupnosti sirovina za njegovo dobijanje i mogućnost primene u motorima sa unutrašnjim sagorevanjem bez ili sa minimalnim modifikacijama na njima (Balat, 2011; Veljković i Stamenković, 2012), biodizel opravdava epitet ekološki prihvatljivog goriva (Demirbaş, 2003). Međutim, cena proizvodnje biodizela je veliki problem. Rastuća potražnja za jeftinijim biodizelom zahteva poboljšanje njegovog proizvodnog procesa korišćenjem većih proizvodnih kapaciteta, novih katalitičkih sistema i nejestivih ili otpadnih ulja i masti kao sirovina. Ovim faktorima se dobijaju veći prinosi biodizela za kraće vreme, bolji kvalitet finalnog proizvoda po nižim troškovima i manja količina otpada. Korist upotrebe otpadnih sirovina za proizvodnju biodizela je dvojaka: pored smanjenja cene, rešava se problem odlaganja ovih sirovina. Upotrebom nejestivih sirovina, pored niže cene u odnosu na jestive sirovine, izbegava se upotreba jestivog ulja, koje je bolje koristiti za ishranu.

Biodizel predstavlja smešu alkil estara viših masnih kiselina i nižih alifatičnih alkohola koji ispunjava zahteve propisane standardom kvaliteta biodizela, EN 14214 u Evropi ili ASTM D6751 u Sjedinjenim Američkim Državama (Mittelbach i Remschmidt, 2005). Dobija se transesterifikacijom (alkoholizom) triacilglicerola (TAG) ili esterifikacijom slobodnih masnih kiselina (SMK) iz različitih bioloških sirovina u prisustvu katalizatora ili bez njegovog prisustva (tj. pod superkritičnim uslovima). Pored primene metanola, koji je pogodan zbog svojih fizičko-hemijskih svojstava i niske cene, primena etanola u proizvodnji biodizela zadnjih godina privlači veliku pažnju istraživača (Li i sar. 2013; Stamenković i sar. 2011). U poređenju sa metanolom, etanol je manje toksičan, bolje rastvara biljna ulja i može se proizvesti iz različitih bioloških sirovina. Etil estri masnih kiselina (EEMK) poseduju veći toplotni sadržaj i cetanski broj, veću oksidativnu stabilnost, niži jodni broj, bolja lubrikantna svojstva, nižu temperaturu zamagljenja i tečenja nego metil estri masnih kiselina (MEMK) (Li i sar. 2013; Stamenković i sar. 2011). Ekološke prednosti proizvodnje EEMK u poređenju

sa MEMK su manje emisije izduvnih gasova (Stamenković i sar. 2011) i veća biorazgradivost u vodi (Li i sar. 2013). Dodatna prednost etanola sa ekonomske tačke gledišta je viši prinos estara (Li i sar. 2013). Međutim, etanol je skuplji od metanola, ima nižu reaktivnost u transesterifikaciji i formira azeotropnu smešu sa vodom, što otežava razdvajanje EEMK i glicerola iz reakcione smeše. Osim toga, etanoliza zahteva veću potrošnju energije, prinos EEMK značajno zavisi od prisustva vode u reakcionoj smeši i formiraju se stabilnije emulzije. Takođe, EEMK imaju veću viskoznost i kiselinski broj od MEMK (Stamenković i sar. 2011).

Za dobijanje biodizela najčešće se koriste različiti katalizatori, i to homogeni (kiseli i bazni), heterogeni (kiseli i bazni), kao i enzimi (lipaze). Nekatalizovana transesterifikacija zahteva natkritične uslove za alkohol (visoku temperaturu i pritisak) i još uvek nema praktičnu primenu. Homogeno katalizovana transesterifikacija je znatno brža od heterogene transesterifikacije (Furusawa, 2017). Ipak, upotreba homogenih katalizatora nosi i određene probleme u pogledu njihove korozivne prirode, teškog uklanjanja iz reakcione smeše nakon reakcije i stvaranja velikih količina otpadnih voda u fazi prečišćavanja finalnog proizvoda (Khan i sar. 2015; Stojković i sar. 2014; Veljković i sar. 2014). Reakcije koje su katalizovane kiselinama su sporije od onih katalizovanih bazama i zahtevaju veću količinu alkohola. Kada se koriste bazni katalizatori, sirovine treba da imaju nizak sadržaj SMK jer postoji rizik od saponifikacije masnih kiselina (Troter i sar. 2016a). Heterogeni katalizatori imaju brojne prednosti, u poređenju sa homogenim katalizatorima, zbog jednostavnijeg i jeftinijeg odvajanja čvrstih čestica u fazi prečišćavanja finalnog proizvoda. Osim toga, ovi katalizatori se mogu koristiti više puta, čime se smanjuju troškovi procesa (Marinković i sar. 2016; Veljković i sar. 2015). Negativne strane upotrebe čvrstih katalizatora su manja brzina reakcije i deaktivacija katalizatora (Troter i sar. 2016a), a često i njihova visoka cena (Furusawa, 2017). Transesterifikacija katalizovana enzimom zahteva blaže reakcione uslove, manje energije i dozvoljava prisustvo manje količine vode u sirovinama bez negativnog uticaja na efikasnost reakcije. Takođe, mogućnost ponovnog korišćenja lipaza i mogućnost izbora različitih enzima za različite supstrate čine ovaj proces prihvatljivim, ali su njegovi nedostaci visoka cena lipaze, inaktivacija lipaze alkoholom (pogotovo metanolom) i negativan uticaj prisustva nečistoća u sirovim i otpadnim uljima na brzinu reakcije (Troter i sar. 2016a).

Među heterogenim baznim katalizatorima, CaO je najčešće proučavan jer poseduje mnoga poželjna svojstva za proizvodnju biodizela. Poseduje visoku katalitičku aktivnost, tolerantan je prema vlazi i SMK prisutnim u niskokvalitetnim sirovinama, ima nisku rastvorljivost u alkoholima, jeftin je, nekorozivan, netoksičan i ekološki prihvatljiv, dostupan

i može se dobiti iz otpadnih i prirodnih materijala, a ima i mogućnost višestruke upotrebe bez značajnog smanjenja njegovih katalitičkih svojstava (Kesić i sar. 2016; Marinković i sar. 2016). Međutim, CaO poseduje i neke nedostatke. Kada je izložen atmosferi, CaO adsorbuje CO₂ i vlagu, čime se formiraju CaCO₃ i Ca(OH)₂ na površini čestica katalizatora, koji inhibiraju njegovu katalitičku aktivnost (Kouzu i sar. 2008a). Zato komercijalni CaO treba aktivirati kalcinacijom na visokoj temperaturi neposredno pre upotrebe (Arzamendi i sar. 2008; Granados i sar. 2007; Kouzu i sar. 2009; Veljković i sar. 2009) ili kombinovanjem sa metanolom (Esipovich i sar. 2014; Kawashima i sar. 2009; Kouzu i sar. 2010a), glicerolom (Avhad i sar. 2016; Esipovich i sar. 2014; Kouzu et al., 2010a), biodizelom (Lopez Granados i sar. 2009) i biodizelom koji sadrži male količine glicerida i metanola (Lopez Granados i sar. 2010). Prema radu Esipovich i sar. (2014), aktivacija CaO glicerolom je efikasnija od aktivacije kalcinacijom ili metanolom.

Budući da su ulje i alkohol nemešljivi, reakcioni sistem sinteze biodizela se sastoji od najmanje dve faze. Različiti organski rastvarači dodati kao kosolventi u reakcionu smešu kod transesterifikacije povećavaju mešljivost reaktanata, čime se obezbeđuje pseudo-homogeni reakcioni sistem (Boocock i sar. 1996; Todorović i sar. 2013). Njihova upotreba se preporučuje za reakcije na nižim temperaturama kada prenos mase TAG ograničava hemijsku reakciju (Banković–Ilić i sar. 2015; Kumar i sar. 2011). Dodati kosolvent treba da bude inertan, tako da ne reaguje sa reaktantima i proizvodima, niti da deaktivira korišćen katalizator.

Kao posebna klasa novih rastvarača, eutektički rastvarači su označeni kao obećavajuća alternativa konvencionalnim jonskim tečnostima jer su jeftiniji, lakši za pripremu, biorazgradivi, netoksični, ne reaguju sa vodom i dobijaju se sa velikim stepenom čistoće (Abbott i sar. 2004; Avalos i sar. 2006; Morrison i sar. 2009). Eutektički rastvarači se najčešće pripremaju kombinovanjem dve klase jedinjenja, i to: donora vodoničnih veza i akceptora vodoničnih veza u različitim molskim odnosima. Mešanjem ove dve komponente u odgovarajućim molskim odnosima formiraju se eutektičke smeše koje su u tečnom stanju na temperaturama ispod 100 °C (Troter i sar. 2016a). Kompleksirajući agens (najčešće donor vodonične veze) interaguje sa anjonom iz akceptora vodonične veze i povećava njegovu efektivnu veličinu, što rezultira smanjenjem interakcije između anjona i katjona, pa tako dolazi do sniženja tačke mržnjenja smeše (Abbott i sar. 2003, 2004). Najčešće korišćeni akceptori vodonične veze su supstituisane kvaternarne amonijumove soli, kao što je holin hlorid (2-hidroksi-etil-trimetil-amonijum hlorid, ChCl). Donori vodoničnih veza su kovalentno vezani molekuli sposobni za vezivanje vodonika. Kao donori vodoničnih veza

najčešće se koriste polioli (najviše glicerol i etilen glikol), ali i karboksilne kiseline i šećeri. Glicerol ima puno prednosti, kao što su: netoksičnost, biorazgradivost i mogućnost reciklaže, a proizvodi se u velikoj meri iz obnovljivih izvora (Konstantinović i sar. 2016). Etilen glikol je umereno toksičan, pa se često zamenjuje propilen glikolom (Troter i sar. 2017). Pored poliola, urea i njeni derivati se mogu, takođe, koristiti kao donori vodoničnih veza (Troter i sar. 2017). Eutektički rastvarači su našli primenu u proizvodnji biodizela kao katalizatori, kosolventi i ekstrakcioni rastvarači (Troter i sar. 2016a).

Ova disertacija se bavi analizom primene eutektičkih rastvarača na bazi ChCl sa različitim donorima vodonične veze u molskom odnosu 1:2 u proizvodnji biodizela. Pripremljeni eutektički rastvarači su holin hlorid:urea (ChCl:U), holin hlorid:1,3-dimetilurea (ChCl:DMU), holin hlorid:tiourea (ChCl:TU), holin hlorid:etilen glikol (ChCl:EG), holin hlorid:propilen glikol (ChCl:PG) i holin hlorid:glicerol (ChCl:G). Ovim eutektičkim rastvaračima su najpre određena fizička (gustina, dinamička viskoznost, električna provodljivost i indeks refrakcije) i termodinamička (koeficijent toplotnog širenja, molekulska zapremina, energija rešetke i toplotni kapacitet) svojstva na atmosferskom pritisku u funkciji temperature u opsegu 20–90 °C (293,15–363,15 K), a zatim su oni korišćeni kao kosolventi u etanolizi komercijalnog suncokretovog ulja kome je istekao rok upotrebe sa komercijalnim nežarenim i žarenim CaO kao katalizatorom, koja je izvedena u šaržnom reaktoru sa mešanjem na atmosferskom pritisku i temperaturi 70 °C, pri odnosu mase ulja, etanola, katalizatora i kosolventa (eutektičkog rastvarača ili njegovih pojedinačnih komponenti) 22,98:14,38:3,80:4,60. Molski odnos etanol–ulje je bio 12:1, a količina kosolventa 20 % u odnosu na masu ulja. Takođe, testirana je mogućnost ponovnog korišćenja nežarenog CaO aktiviranog različitim eutektičkim rastvaračima i ChCl:G eutektičkog rastvarača sa svežim ili recikliranim CaO , kao i odvajanje faza posle završetka reakcije. Katalizatori pre i posle upotrebe u etanolizi su analizirani infracrvenom spektroskopijom sa Fourier-ovom transformacijom (FTIR) i rendgenskom difrakcionom analizom (XRD).

Glavni ciljevi doktorske disertacije su bili sledeći:

- fizička i termodinamička karakterizacija odabranih eutektičkih rastvarača na bazi ChCl sa različitim donorima vodonične veze (propilen glikolom, etilen glikolom, glicerolom, ureom, 1,3-dimetilureom i tiourom) u molskom odnosu 1:2;
- poredenje aktivnosti komercijalnog nežarenog i žarenog CaO katalizatora u prisustvu pripremljenih eutektičkih rastvarača ili njihovih pojedinačnih komponenti u etanolizi komercijalnog suncokretovog ulja kome je istekao rok upotrebe pri određenim

reakcionim uslovima (temperatura reakcije 70 °C, odnos mase ulja, etanola, katalizatora i kosolventa 22,98:14,38:3,80:4,60) i izbor optimalnog katalizatora;

- poređenje efikasnosti testiranih eutektičkih rastvarača ili njihovih pojedinačnih komponenti kao kosolventa u etanolizi komercijalnog suncokretovog ulja kome je istekao rok upotrebe i izbor optimalnog eutektičkog rastvarača;
- utvrđivanje aktivnosti nežarenog CaO aktiviranog različitim eutektičkim rastvaračima pri ponovnom korišćenju u etanolizi komercijalnog suncokretovog ulja kome je istekao rok;
- utvrđivanje aktivnosti svežeg ili recikliranog CaO sa recikliranim CHCl_3 :G eutektičkim rastvaračem pri ponovnom korišćenju u etanolizi komercijalnog suncokretovog ulja kome je istekao rok;
- karakterizacija svežeg i korišćenog katalizatora;
- utvrđivanje uticaja prisustva eutektičkih rastvarača na brzinu odvajanja faza posle završetka reakcije etanolize komercijalnog suncokretovog ulja kome je istekao rok upotrebe i
- objašnjenje mehanizama aktivacije CaO u prisustvu eutektičkih rastvarača u etanolizi komercijalnog suncokretovog ulja kome je istekao rok upotrebe.

2. TEORIJSKI DEO

2.1 Eutektički rastvarači

U slučaju hemijskih reakcija koje se odvijaju u rastvoru, rastvarač igra ključnu ulogu u transformisanju reaktanata, kako u laboratoriji, tako i u industriji. Kako su mnoge hemijske reakcije praćene određenim ekološkim problemima, jedan od najvećih zadataka „zelene“ hemije je zamena toksičnih, zapaljivih i isparljivih organskih rastvarača alternativnim, odnosno za životnu sredinu manje štetnim rastvaračima. Za ovu svrhu se pokazalo da su jonske tečnosti veoma obećavajuće. Pošto sadrže samo jone, jonske tečnosti se mogu lako dizajnirati odabirom odgovarajućih početnih hemikalija, tako da budu u tečnom stanju na ili čak ispod sobne temperature. Jonske tečnosti su organske soli koje se sastoje od jona i tečne su na temperaturama ispod 100 °C. Ovi nevodeni rastvarači imaju povoljna fizička i hemijska svojstva. Neki od njih imaju širok raspon tečnog agregatnog stanja, izrazitu hemijsku i termičku stabilnost, nizak stepen isparljivosti, nizak stepen zapaljivosti i veliku toplotnu provodljivost, a neke od njih imaju i manju toksičnost za ljude i okolinu od organskih rastvarača, pa se smatraju „zelenim“ rastvaračima (Troter i sar. 2016a). Podešavanjem njihove polarnosti kombinovanjem odgovarajućih anjona i katjona, ova jedinjenja mogu rastvoriti različite organske, neorganske i organometalne materijale i mogu biti mešljive ili nemešljive sa vodom i organskim rastvaračima, a efikasne su u različitim sintezama i katalizama (Welton, 1999). Ključni nedostaci upotrebe jonskih tečnosti su veća cena, otežano rukovanje i čuvanje, a neke su i slabo biodegradabilne (Troter i sar. 2016a). Takođe, ekotoksičnost jonskih tečnosti je diskutabilna, prvenstveno zato što su rastvorne u vodi i na taj način nalaze svoj put do prirode (Pham i sar. 2010).

Alternativa jonskim tečnostima su eutektični rastvarači, koji su, u suštini, proširenje modela jonskih tečnosti (Harris, 2008). Pojam eutektički potiče iz grčkih reči „eu“ (eu = lako) i „τηξίς“ (teksis = topljenje). U zavisnosti od konstituenata i svojstava eutektičkih rastvarača, za ovakve smeše se koriste različita imena u literaturi, kao što su: smeše niske temperature faznog prelaza (eng. low transition temperature mixtures ili LTTM) koje imaju samo temperaturu ostakljivanja (Gonzalez i sar. 2013; Francisco i sar. 2013a, 2013b), zatim prirodne eutektičke smeše (eng. natural deep eutectic solvents ili NADES) sastavljene od primarnih metabolita (Dai i sar. 2013a, 2013b) ili najčešće eutektičke smeše (eng. deep eutectic solvents ili DES) koje poseduju ili tačku ostakljivanja ili tačku topljenja.

Eutektični rastvarači su, u osnovi, tečne soli koje karakteriše formiranje vodoničnih veza ili veza metalnih halogenida preko anjona iz soli, za razliku od elektrostatičkih sila između anjona i katjona kod jonskih tečnosti. Naziv eutektični rastvarači potiče otuda što kada se dve komponente pomešaju u odgovarajućem odnosu, može se videti eutektička tačka. Eutektička tačka smeše odgovara molskom odnosu dva jedinjenja koji omogućava najmanju tačku topljenja.

2.1.1 Istorijat i konstituenti eutektičkih rastvarača

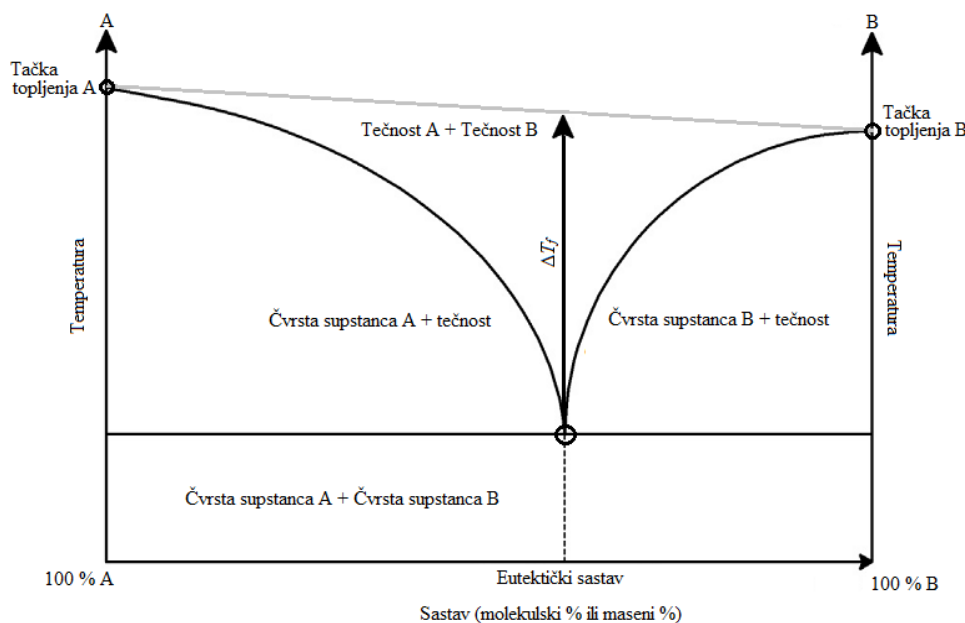
Prvi eutektički rastvarači su dobijeni mešanjem metalnih soli $ZnCl_2$ ili $SnCl_2$ i kvaternarnih amonijumovih soli formule $[Me_3NC_2H_4Y]Cl$ ($Y = OH, Cl, OC(O)Me, OC(O)Ph$) (Abbott i sar. 2001), a kasnije kombinovanjem $ChCl$, kao kvaternarne amonijumove soli, sa ureom (Abbott i sar. 2003) ili karboksilnim kiselinama (Abbott i sar. 2004) kao donorima vodoničnih veza. Ova grupa istraživača je počela sa upotrebom termina eutektični rastvarači sa ciljem razlikovanja ovih smeša od pravih jonskih tečnosti, kao i sa naglaskom na veliko sniženje tačke mržnjenja eutektičke smeše, koja može biti čak i nekoliko stotina °C. Već 2004. godine, Carter i sar. (2004) su koristili netoksične i nenutritivne zaslađivače saharin i acesulfam kao prekursore. Ubrzo je urea kombinovana sa šećerima (Imperato i sar. 2005) i organskim kiselinama (Gore i sar. 2011). Danas je u literaturi naveden veliki broj mogućih konstituenata eutektičkih smeša (Smith i sar. 2014). Na osnovu rada sa eutektičkim smešama formiranih od primarnih metabolita, kao što su šećeri, amino kiseline, organske kiseline i derivati holina, Dai i sar. (2013a, 2013b) su postavili hipotezu da ove tečnosti mogu biti alternativni medijumi za žive organizme.

Konstituenti eutektičkih rastvarača su uglavnom netoksične supstance koje se mogu naći u prirodi. Svojstva eutektičkih rastvarača se mogu prilagoditi specifičnoj primeni odabirom odgovarajućeg odnosa parova vodoničnih veza i prirode konstituenata (Francisco i sar. 2013a, 2013b). To važno svojstvo dizajniranja rastvarača prema određenoj potrebi je karakteristično i za jonske tečnosti i za eutektičke smeše. Uz nisku cenu, to ih čini smešama koje u budućnosti najviše obećavaju za različite primene. Najčešće korišćena kvaternarna amonijumova so za pripremu eutektičkih rastvarača je $ChCl$ zbog biodegradabilnosti, niske cene i netoksičnosti (Francisco i sar. 2012). Kada se $ChCl$ kombinuje sa donorima vodoničnih veza ili metalnim halogenidima, fizička svojstva ovakvih eutektičkih rastvarača su skoro uvek značajno bolja od onih koje u svom sastavu imaju neku drugu kvaternarnu amonijumovu so, posebno u pogledu većeg sniženja tačke mržnjenja, manje viskoznosti i veće električne provodljivosti. Kombinacije fosfonijum soli sa različitim donorima vodonične

veze, kao što su: glicerol, etilen glikol ili 2,2,2-trifluoroacetamid, daju, takođe, eutektičke rastvarače (Kareem i sar. 2010).

2.1.2 Teorija eutektičkih rastvarača

Izraz „eutektički“ se odnosi na smešu dva ili više jedinjenja koja, u dobro definisanom sastavu, ima unikatnu i minimalnu tačku topljenja u faznom dijagramu, kao što je prikazano na slici 1.



Slika 1 Fazni dijagram binarne eutektičke smeše

Ova minimalna tačka topljenja je znatno niža od tačaka topljenja pojedinačnih komponenti, što ukazuje na nekovalentne afinitete na molekulskom nivou. Ove nekovalentne intermolekulske interakcije između komponenti (kao što su vodonične veze i van der Waals-ove interakcije) su odgovorne za smanjenje energije sistema, koja se karakteriše sniženjem tačke topljenja smeše. Durand i sar. (2016) upozoravaju da termin eutektički može pogrešno ukazivati na to da sistem ima eutektički sastav ili je na eutektičnoj temperaturi. Generalno, svaki sistem koji ima tečnu fazu mora biti na ili iznad odgovarajuće eutektičke temperature. Termin „eutektički rastvarač“ se koristi za opis bilo koje smeše koja se karakteriše značajnim smanjenjem temperature tranzicije ili prelaska (tečno–čvrsto) u poređenju sa individualnim tačkama topljenja supstanci (Durand i sar. 2016). Delokalizacija naelektrisanja između donora vodoničnih veza i anjonskih grupa iz soli dovodi do značajnog sniženja tačke topljenja početnih supstanci. Pretpostavlja se da donor vodoničnih veza deluje kao kompleksujući agens i interaguje sa anjonskom grupom koja povećava njegovu efektivnu

veličinu. Kao krajnji rezultat, interakcija sa katjonom se smanjuje, što dovodi do karakterističnog sniženja tačke mržnjenja smeše.

2.1.3 Tipovi eutektičkih rastvarača

Tabela 1 prikazuje različite tipove eutektičkih rastvarača na bazi kombinacija različitih jedinjenja u odgovarajućim molskim udelima (Smith i sar. 2014).

Tabela 1 Tipovi eutektičkih rastvarača (Smith i sar. 2014)

Tip	Komponenta I	Komponenta II	Opšta formula	Primer
1	Organska so	Metalna so	$R_1R_2R_3R_4^+X^- \cdot MCl_x$ $Kat^+ X^- zMCl_x$; $M = Zn, Sn, Fe, Al, Ga, In$	ChCl:ZnCl ₂
2	Organska so	Hidrat metalne soli	$R_1R_2R_3R_4^+X^- \cdot MCl_x \cdot yH_2O$ $Kat^+ X^- zMCl_x \cdot yH_2O$; $M = Cr, Co, Cu, Ni, Fe$	ChCl:CoCl ₂ ·6H ₂ O
3	Organska so	Donor vodonične veze	$R_1R_2R_3R_4^+X^- \cdot R_5Z$ $(Z = CONH_2, COOH, OH)$ $Kat^+ X^- zRZ$; $Z = CONH_2, COOH, OH$	ChCl:urea
4	Donor vodonične veze	Metalna so	Donor vodoničnih veza·MCl _x $MCl_x + RZ = MCl_{x-1}^+ \cdot RZ + MCl_{x+1}^-$; $M = Al, Zn; Z = CONH_2, OH$	Urea:ZnCl ₂

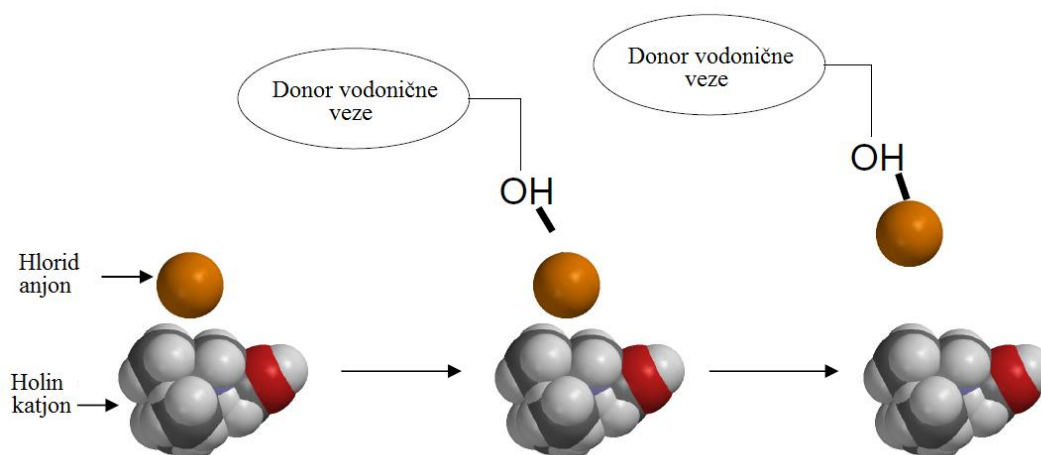
Kod eutektičkih rastvarača tipa 1 (kombinacija anhidrovani metalni halogenid/supstituisana kvaternarna amonijumova so) glavna karakteristika je formiranje kompleksnog anjona. Ovi sistemi najčešće sadrže ZnCl₂, SnCl₂ ili FeCl₃ u kombinaciji sa različitim kvaternarnim amonijumovim solima. Pomešani sa ChCl, ovi metalni halogenidi u molskom odnosu 1:2 daju eutektičke rastvarače sa tačkama mržnjenja ispod 100 °C (Harris, 2008). Kod ovih eutektičkih rastvarača, uprkos činjenici da mnogi od njih sadrže metalne halogenide iste opšte formule MX_n, može postojati razlika u eutektičnom sastavu različitih sistema. Na primer, eutektička smeša ChCl:ZnCl₂ ima eutektički sastav od 1:2, dok je kod ChCl:SnCl₂ taj sastav 1:2,5. Ova razlika se objašnjava različitim oblicima metalnih vrsti (Harris, 2008). Pri manjim koncentracijama ZnCl₂ količina formiranog [ZnCl₃]⁻ u odnosu na početnu koncentraciju ZnCl₂ je veća. Kada se molski odnos ZnCl₂ poveća preko 50 %, količina [ZnCl₃]⁻ pada u korist formiranja većeg [Zn₂Cl₅]⁻ anjona. Razlog zbog kojeg je eutektički sastav ove smeše 1:2 je priroda ovih anjona. Formirani [ZnCl₃]⁻ je manji anjon sa gušćim naelektrisanjem koji ima jaču elektrostatičku interakciju sa hlorigidnim anjonom, čime

se povećava energija rešetke sistema, a povećava tačka mržnjenja. Zbog toga, kada molska frakcija dostigne 67 %, vidi se sniženje tačke mržnjenja, jer će biti više većih $[\text{Zn}_2\text{Cl}_5]^-$ anjona nego $[\text{ZnCl}_3]^-$ anjona. Kada je molska frakcija iznad 67 %, ponovo se vidi povećanje tačke mržnjenja zbog povećanja koncentracije znatno većeg $[\text{Zn}_3\text{Cl}_7]^-$ anjona, pri čemu je veličina anjona značajan faktor koji utiče na povećanje tačke mržnjenja (Harris, 2008). Eutektički sastav $\text{ChCl}:\text{SnCl}_2$ smeše je 1:2,5 jer je SnCl_2 slabija Lewis-ova kiselina od ZnCl_2 i zato zahteva veću količinu SnCl_2 da bi pomerila ravnotežu reakcije $\text{SnCl}_2 + [\text{SnCl}_3]^- \leftrightarrow [\text{Sn}_2\text{Cl}_5]^-$ ka optimalnom sastavu $[\text{Sn}_2\text{Cl}_5]^-$. Samim tim, formiranje eutektičkih rastvarača na bazi metalnih halogenida zavisi i od jačine interakcije između konstituenata, a ne samo od broja formiranih veza. Uprkos tome što se koriste soli metala sličnih struktura, eutektički sistemi se ponašaju različito, što ih najviše razlikuje od eutektičkih rastvarača dobijenih kombinacijom donor vodonične veze/kvaternarna amonijumova so (Harris, 2008).

Kod eutektičkih rastvarača tipa 2 (kombinacija hidrirani metalni halogenid/supstituisana kvaternarna amonijumova so) kao anjonski kompleksirajući agens koristi se hidrirani metalni halogenid. Ovako formirane smeše su tečne na relativno niskim temperaturama (Harris, 2008). Na primer, hrom u obliku $\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ formira eutektički rastvarač sa ChCl . Međutim, sa anhidrovanim CrCl_3 nema građenja eutektičkog rastvarača, čak ni kada se CrCl_3 doda 6 molskih ekvivalenata H_2O . Ovo ukazuje na to da se kristalohidrati hroma drugačije vezuju u odnosu na anhidrovane soli. Ovo, takođe, ukazuje na to da ova tečnost nije samo koncentrovani vodeni rastvor i zapravo je jonska tečnost, koja se pravi jednostavnije od konvencionalnih jonskih tečnosti koje sadrže metale. Niska cena ovih eutektičkih rastvarača omogućava njihovu industrijsku upotrebu. Ovi eutektički rastvarači ne mogu biti svrstani u prave jonske tečnosti jer nisu sastavljeni od jednog anjona i jednog katjona i nema klasične jonske interakcije, već se interakcije postižu formiranjem veza između anjona prikačenog na kvaternarnu amonijumova so i metalne soli (Harris, 2008).

Eutektički rastvarači tipa 3 (kombinacija donor vodonične veze/kvaternarna amonijumova so) su najviše proučavani (Abbott i sar. 2003, 2004). Donori vodonične veze mogu biti polikarboksilne kiseline, poliamidi i polialkoholi. Ove tečnosti se lako pripremaju u čistom obliku, ne reaguju sa vodom, a mnoge od njih su biorazgradive. Ovi sistemi sadrže katjon i anjon, a što je još važnije, postoji i konstituent koji donira vodoničnu vezu. Krajnji rezultat je sličan kao i kod klasičnih jonskih tečnosti (tj. formira se tečnost koja se sastoji od katjona i anjona), ali način smanjenja energije rešetke je drugačiji. Pošto donor vodonične veze pravi kompleks sa anjonom, on povlači elektrone od anjona dalje ka katjonu. Ovo povlačenje dovodi do slabije anjon/katjon interakcije, čime se postiže niža temperatura

topljenja (**slika 2**) (Harris, 2008). Jedan od prvih eutektičkih rastvarača ovog tipa je $\text{ChCl}:\text{urea}$ u molskom odnosu 1:2 (Abbott i sar. 2003). Abbott i sar. (2004) su umesto uree koristili fenilkarboksilne kiseline (fenilpropionsku i fenilacetatnu kiselinu) i pokazali da je eutektički sastav ovih kiselina sa kvaternarnom amonijumovom soli isto kao i kod $\text{ChCl}:\text{urea}$. Molski odnos 1:2 ukazuje na to da je potrebno dva molekula karboksilne kiseline za kompleksiranje sa hloridnim anjonom da bi se formirala eutektička smeša. Međutim, formiranje eutektičke smeše korišćenjem monokarboksilne kiseline nije bilo moguće. Zamenom monokarboksilnih kiselina dikarboksilnim kiselinama u kombinaciji sa ChCl postignuta je eutektička tačka pri molskom odnosu 1:1. Ovo potkrepljuje teoriju da je svaki anjon kompleksiran sa dve vodonične veze (Abbott i sar. 2004). Trikarboksilne kiseline se mogu, takođe, koristiti kao donori vodoničnih veza. Eutektička tačka se postiže kada u smeši ima 30–35 mol. % kiseline. Pošto u tim sistemima ima mnogo grupa koje doniraju vodonične veze, oni imaju reologiju gela. Smatra se da postoji ekstenzivno premošćavanje kiselina između susednih jona hlorida. Postoje i znatni dokazi da je sniženje tačke mržnjenja sistema delimično regulisana molekulskom masom kiseline, pri čemu kiseline manje molekulske mase pokazuju veće sniženje tačke mržnjenja (Harris, 2008). Tačka mržnjenja bilo koje smeše koja sadrži kvaternarnu amonijumovu so i donor vodonične veze zavisi od mnogo faktora, ali najvažniji su veličina pojedinačnih energija rešetki donora vodonične veze i kvaternarne amonijumove soli i stepen interakcije između anjona i donora vodonične veze. Ako je interakcija između anjona i donora vodonične veze jaka, entropija sistema se povećava, što rezultira većim neuređenjem sistema, čime se javlja niža tačka mržnjenja. Sniženje tačke mržnjenja može biti mera promene entropije do određenog stepena (Harris, 2008).



Slika 2 Interakcija donora vodonične veze sa kvaternarnom amonijumove soli (Harris, 2008)

Eutektički rastvarači tipa 4 (kombinacija anhidrovani metalni halogenid/donor vodonične veze) su najnovija grupa (Abbott i sar. 2007a). Kod njih se koristi metalni halogenid kao zamena za kvaternarnu amonijumovu so. Donor vodonične veze kompleksira jedan (ili više) halogeni anjon iz metalnog halogenida i povlači ga (ih) dalje od metalnog centra (Harris, 2008). Većina radova u ovoj oblasti kao metalni halogenid koristi $ZnCl_2$, dok su kao donori vodoničnih veza korišćeni acetamid, 1,6-heksandiol, urea i 1,2-etandiol (Abbott i sar. 2007a). Eutektička tačka kod smeši $ZnCl_2$:acetamid i $ZnCl_2$:1,2-etandiol se postiže pri molskom odnosu 1:4, dok je sa 1,6-heksandiolom molski odnos 1:3, što najverovatnije zavisi od veličine donora vodonične veze, intenziteta nagrađene veze i vrste metalnog halogenida (Harris, 2008).

2.1.4 Priprema eutektičkih rastvarača

Priprema eutektičkih rastvarača se vrši jednostavno mešanjem dve (ili ponekad tri) komponente. Za ovaj proces nisu potrebni dodatni rastvarači i nema formiranja nusproizvoda, pa ove reakcije imaju dobru ekonomiju atoma i dobar E-faktor, što rezultira proizvodnjom (lako) biorazgradivih proizvoda (Cvjetko Bubalo i sar. 2014; Zhang i sar. 2012). Za pripremu eutektičkih rastvarača do sada su korišćene tri metode: zagrevanje uz mešanje, uparavanje i sušenje zamrzavanjem. Kod metode zagrevanja dve ili više komponenti se stavljaju u pogodan sud i uz mešanje se zagrevaju na temperaturi 60–120 °C dok se ne formira homogena tečnost (obično nakon 1–1,5 h) (Abbott i sar. 2004). Metoda uparavanja koristi rotacioni isparivač. Komponente se rastvaraju u vodi, a zatim se uparavaju na blagoj temperaturi do postizanja konstantne mase. Dobijena tečnost se čuva u eksikatoru sa silika gelom (Dai i sar. 2013a). Osnova metode sušenja zamrzavanjem je zamrzavanje–sušenje vodenog rastvora individualnih komponenti eutektičkog rastvarača, ali se ova metoda retko koristi (Gutierrez i sar. 2009).

2.1.5 Primena eutektičkih rastvarača

Eutektički rastvarači se mogu koristiti u organskim sintezama (Handy i Lavender, 2013; Shaabani i Hooshmand, 2016; Shaabani i sar. 2016), ekstrakcijama različitih jedinjenja iz biljaka (Cvjetko Bubalo i sar. 2016; Wei i sar. 2015a, 2015b) ili životinja (Xu i sar. 2015; Zhang i sar. 2014), separacionim procesima (Gonzalez i sar. 2013; Hayyan i sar. 2010; Kareem i sar. 2012a, 2012b), elektrohemiji (Figueiredo i sar. 2009; Jhong i sar. 2009; Nkuku i LeSuer, 2007), enzimski-katalizovanim reakcijama (Huang i sar. 2014; Maugeri i Domínguez de María, 2014; Zhao i sar. 2011, 2013), jonotermičkim sintezama, gde su i

rastvarači i podloge za formiranje čvrstih materijala (Drylie i sar. 2007; Parnham i sar. 2006), sintezi polimera kao rastvarači i medijumi za polimerizaciju (Mota–Morales i sar. 2011), elektrodepoziciji metala (Ghosh i Roy, 2015; Ibrahim i sar. 2016; Starykevich i sar. 2015), procesima proizvodnje materijala (Shamsuri i Daik, 2012; Wang i sar. 2015) i pripremi nanomaterijala (Anicai i sar. 2015; Liao i sar. 2008).

2.2 Biodizel i dobijanje biodizela reakcijom transesterifikacije

Biodizel predstavlja smešu alkil estara masnih kiselina, dobijenih od obnovljivih sirovina koje sadrže TAG i/ili SMK, poput biljnih ulja i životinjskih masti, a zadovoljava svojstva propisana standardom za biodizel, kao što su EN 14214 u Evropi ili ASTM D6751 u Sjedinjenim Američkim Državama. Najkorišćenija reakcija za sintezu alkil estara masnih kiselina je transesterifikacija, koja predstavlja sinonim za alkoholizu, odnosno reakciju alkohola i estera u kojoj dolazi do zamene jedne alkil grupe drugom.

Sirovine za proizvodnju biodizela mogu biti biljnog i životinjskog porekla, a takođe se mogu koristiti i mikroalge (Banković–Ilić i sar. 2012; Živković i sar. 2017). Biljna ulja za proizvodnju biodizela mogu biti jestiva (npr. sojino, suncokretovo, maslinovo, palmino, kukuruzno, iz uljane repice, kikirikija itd.) (Živković i sar. 2017) ili nejestiva (npr. ulje ricinusa, duvana i nekih korova) (Banković–Ilić i sar. 2012), kao i otpadna ulja posle kuvanja (Banković–Ilić i sar. 2012; Živković i sar. 2017) i ulja kojima je istekao rok za ljudsku konzumaciju. Biljna ulja i životinjske masti se uglavnom sastoje od TAG, manje diacilglicerola (DAG) i monoacilglicerola (MAG), a neke poseduju i SMK. Ove masne kiseline mogu biti zasićene (najčešće miristinska, palmitinska i stearinska kiselina) i nezasićene (obično oleinska, linolna i linoleinska kiselina). Zasićene masne kiseline poseduju veći cetanski broj i manje su sklone oksidaciji od nezasićenih (Canakci, 2007). Ulja i masti su hidrofobne, nepolarne i rastvorljive u organskim rastvaračima. Većina biljnih ulja je tečna na sobnoj temperaturi, a mnoge životinjske masti su čvrste zbog visokog sadržaja zasićenih masnih kiselina (Öner i Altun, 2009).

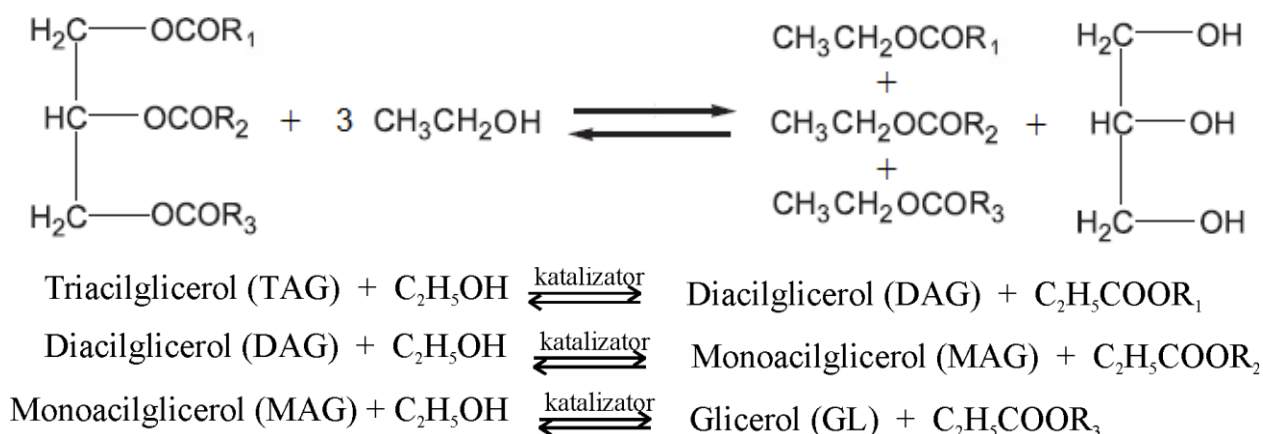
Alkoholi koji se koriste u proizvodnji biodizela su metanol, etanol, propanol, butanol i amil alkoholi. U zavisnosti od primenjenog alkohola, koriste se termini metanoliza, etanoliza, propanoliza i butanoliza. Međutim, zbog visoke cene i složenih i skupih uslova alkoholize, jedino su metanol i etanol pogodni za praktičnu upotrebu (Bouaid i sar. 2007; Yusoff i sar. 2014).

Katalizatori koji se koriste u transesterifikaciji mogu biti kiseli i bazni, a prema rastvorljivosti u reakcionoj smeši mogu biti homogeni ili heterogeni, kao i enzimi iz grupe lipaza. Nekatalizovana transesterifikacija se vrši pri visokoj temperaturi i visokom pritisku. Faktori koji utiču na brzinu i efikasnost transesterifikacije su: sastav sirovine, sadržaji SMK i vode u sirovini, vrste i količine alkohola i katalizatora, intenzitet mešanja, temperatura i pritisak.

2.2.1 Etanoliza biljnih ulja i poređenje sa metanolizom

Poslednjih godina reakcija etanolize privlači veliku pažnju istraživača. U reakciji etanolize jedan mol TAG reaguje sa tri mola etanola, pri čemu nastaju tri mola etil estara masnih kiselina i jedan mol glicerola, kao što je prikazano na **slici 3a**. Reakcija je povratna i uzastopna, pri čemu u nizu od tri reakcije reaguje po jedan mol etanola, TAG se konvertuje do DAG, MAG i glicerola uz nastajanje 3 mola EEMK (**slika 3b**).

Pošto se radi o povratnoj reakciji, kako bi se ravnotežni sastav reakcione smeše pomerio u smeru sinteze EEMK, reakcija se najčešće odigrava u prisustvu viška etanola u odnosu na stehiometrijski potrebnu količinu, tj. pri početnom molskom odnosu etanol:ulje 6:1 ili većem. Sa napredovanjem reakcije proizvedeni glicerol prelazi u etanolnu fazu, a nastali EEMK u uljnu fazu. Na kraju reakcije, u reakcionoj smeši se formiraju dva sloja. Gornji sloj čine proizvedeni EEMK, neizreagovali TAG, DAG i MAG. Donji sloj predstavlja alkoholnu fazu, u kojoj se nalaze etanol i glicerol.



Slika 3 Etanoliza TAG: (a) ukupna reakcija i (b) tri uzastopne reverzibilne reakcije (R₁, R₂ i R₃ – alkil grupe masnih kiselina)

Faktori koji utiču na brzinu reakcije etanolize i prinos EEMK su vrsta izvora TAG, prisustvo i tip katalizatora i reakcioni uslovi. Pošto se etanoliza može vršiti u prisustvu ili

odsustvu katalizatora, govori se o katalizovanoj ili nekatalizovanoj etanolizi. Kod katalizovane etanolize potrebni su blaži reakcioni uslovi nego kod nekatalizovane u pogledu temperature i pritiska. Prisustvo vode u reakcionoj smeši utiče, takođe, na prinos EEMK (Bikou i sar. 1999). Etanolizom biljnih ulja grade se stabilne emulzije, pa je razdvajanje estarske i etanolno–glicerolne faze otežano (Anastopoulos i sar. 2009; Černoch i sar. 2009; Domingos i sar. 2008), a prisustvo MAG, DAG i sapuna se negativno odražava na izdvajanje proizvoda (Černoch i sar. 2010; Domingos i sar. 2008). Nakon završetka etanolize, potrebno je ukloniti višak etanola i sintetisani glicerol iz smeše. Neizreagovali etanol se može ukloniti uparavanjem pod vakuumom (Černoch i sar. 2009, Domingos i sar. 2008) ili običnom destilacijom (Anastopoulos i sar. 2009). Gravitacionom separacijom se vrši uklanjanje glicerola, koja se može olakšati dodavanjem čistog glicerola (Anastopoulos i sar. 2009) ili vode (Černoch i sar. 2009) u estarsku fazu. Takođe, separacija proizvoda se olakšava i upotrebom smeše metanola i etanola u alkoholizi (Issariyakul i sar. 2007).

Zbog pogodnih fizičko–hemijskih svojstava, niske cene, blagih uslova reakcije i jednostavnog odvajanja faza metanol je najčešće korišćeni alkohol za proizvodnju biodizela (Stamenković i sar, 2011). Proces metanolize biljnog ulja je jednostavan za sprovođenje, što zahteva manji post–tretman do gotovog proizvoda. Danas se metanol uglavnom dobija iz naftnih izvora (Guzatto i sar. 2012), a ranije se dobijao kao nusprodukt suve destilacije drveta, a može se sintetisati direktno iz vodonika i ugljen monoksida iz bilo kog izvora ugljovodonika. Metanol se, takođe, može dobiti iz prirodnog gasa ili biomase, koji se smatraju obnovljivim izvorima energije (Yusoff i sar. 2014). U proizvodnji biodizela bezbednost je kritičan faktor. Metanol ima nisku tačku ključanja i njegove pare su veoma zapaljive. Metanol i metoksid (kao katalizator) su izuzetno opasni materijali, koji zahtevaju pažljivo rukovanje (Leung i sar. 2010). Metanol je izuzetno otrovan za ljude i može izazvati slepilo ili čak i smrt. Pri niskim koncentracijama pare metanola mogu iritirati respiratorni sistem. Tragovi metanola su nepoželjni u hrani i drugim proizvodima namenjenim za ljudsku upotrebu (Bouaid i sar. 2007; Guzatto i sar. 2012).

Zbog negativnih svojstava metanola, istraživanja su okrenuta ka primeni etanola u proizvodnji biodizela. U **tabeli 2** data su fizička svojstva metanola i etanola. Etanol je rastvorljiviji u uljima od metanola (Encinar i sar. 2002), a na 25 °C njegova rastvorljivost u ulju kreće se od 13,16 % do 16,41 % u zavisnosti od vrste biljnog ulja (Lanza i sar. 2008). Etanol je manje toksičan (Encinar i sar. 2002; Yusoff i sar. 2014) i može se proizvesti iz različitih poljoprivrednih sirovina bogatih šećerima i skrobom (npr. kukuruz i šećerna trska), kao i iz lignoceluloznih biomasa (Li i sar. 2013). Zato se EEMK smatraju obnovljivim

biogorivom i „zelenijim“ proizvodom od MEMK (Guzatto i sar. 2012; Mendow i sar. 2011; Yusoff i sar. 2014). Dodatna prednost etanola sa ekonomske tačke gledišta je viši prinos estara (Li i sar. 2013). Međutim, etanol je skuplji od metanola (Encinar i sar. 2002; Yusoff i sar. 2014), ima nižu reaktivnost u transesterifikaciji i formira azeotropnu smešu sa vodom, što otežava njegovo izdvajanje iz reakcione smeše. Osim toga, etanoliza zahteva veću potrošnju energije, prinos EEMK značajno zavisi od prisustva vode u reakcionoj smeši i formiraju se stabilnije emulzije (Stamenković i sar. 2011).

Tabela 2 Fizička svojstva etanola i metanola (Yusoff i sar. 2014)

Svojstvo	Etanol	Metanol
Molekulska formula	C ₂ H ₅ OH	CH ₃ OH
Molekulska masa (g·mol ⁻¹)	46,07	32,04
Gustina na 20 °C (g·cm ⁻³)	0,789	0,792
Pritisak pare na 20 °C (kPa)	5,95	13,02
Tačka topljenja (°C)	-115,0	-97,6
Tačka ključanja (°C)	78,4	64,7
Tačka paljenja (°C)	13–14	11–12
Viskoznost na 20 °C (Pa·s)	1,2·10 ⁻³	5,9·10 ⁻⁴
Kinematska viskoznost na 20 °C (m ² ·s ⁻¹)	1,82·10 ⁻⁶	8,39·10 ⁻⁷

Iz **tabele 3**, u kojoj su sumirani rezultati poređenja fizičko-hemijskih svojstava EEMK i MEMK iz različitih ulja, može se primetiti da ovi estri imaju slična svojstva. Pošto EEMK imaju jedan ugljenik više nego MEMK, poseduju veći toplotni sadržaj i cetanski broj, veću oksidativnu stabilnost, niži jodni broj, bolja mazivost i niže tačke stinjavanja nego MEMK (Li i sar. 2013; Stamenković i sar. 2011). Tačka zamagljenja EEMK je znatno niža od vrednosti za MEMK, što ukazuje na to da su karakteristike tečljivosti EEMK na nižoj temperaturi bolje. Tačka paljenja je nešto veća kod EEMK nego kod MEMK, pa EEMK kao gorivo ima bolji sigurnosni profil, kao i bolje performanse paljenja. Takođe, ekološke prednosti EEMK su manja emisija izduvnih gasova (Stamenković i sar. 2011) i veća biorazgradivost u vodi (Li i sar. 2013). Međutim, EEMK imaju veću viskoznost i kiselinski broj od MEMK (Stamenković i sar. 2011).

Tabela 3 Poređenje svojstava EEMK i MEMK dobijenih iz različitih ulja*

Izvor ulja	Tip estara	Gustina na 15 °C, g·cm ⁻³	Viskoznost na 40 °C, mm ² ·s ⁻¹	TP, °C	CB	KB, mg KOH/g	JB, g I ₂ /100 g	OS, h	Mazivost na 60 °C, μm	TZ, °C	TS, °C	Filtrabilnost goriva na niskim temperaturama, °C	Literatura
Karanja	MEMK	0,88	3,99	160	57,6	0,43	86,5	–	–	12	5	–	Baiju i sar. (2009)
	EEMK	0,88	4,57	178	–	0,46	86,5	–	–	10	4	–	
<i>Camelina sativa</i>	MEMK	–	4,15±0,01	–	52,8	0,31±0,01	151	2,5±0,1	122 ±3	3±1	-4±1	-3±1	Moser i sar. (2010)
	EEMK	–	4,48±0,01	–	–	0,41±0,02	144	2,9±0,1	145±5	2,0±1,0	-4±1	-3±1	
Canola uljana repica	MEMK	–	4,42±0,23	–	–	0,01±0,01	110	6,4±0,1	169 ±1	0±1,0	-9±1	-7±1	
Palma	MEMK	–	4,58±0,01	–	–	0,01±0,01	54	10,3±0,1	172 ±1	17±1	15±1	12±1	
Soja	MEMK	–	4,12±0,01	–	–	0,01±0,01	134	5±0,1	135 ±1	0±1	-3±1	-4±1	
	EEMK	–	4,41±0,02	–	–	0,37±0,01	127	6±0,1	137±3	0±1	-4±1	-5±1	
Soja	MEMK	–	5,35	159	–	0,46	–	5,78	–	4,57	–	–	Kanitkar i sar. (2011)
	EEMK	–	4,74	159	–	0,47	–	10,5	–	4,75	–	–	
Pirinčane mekinje	MEMK	–	5,54	153,5	–	0,46	–	6,87	–	5,35	–	–	
	EEMK	–	5,09	156,5	–	0,44	–	7,79	–	5,1	–	–	
Soja	MEMK	–	4,12±0,026	–	–	0,01±0,057	136±0,4	5±0,07	198±3,8	2±0,1	0±0,2	-3±0,1	Joshi i sar. (2010)
	EEMK	–	4,60±0,026	–	–	0,07±0,057	130±0,4	6,5±0,07	150±3,8	0±0,1	-2±0,2	-5±0,1	
<i>Balanites aegyptiaca</i>	EEMK	0,877	4,87	–	–	–	–	–	–	3	–	–	Nitiëma–Yefanova i sar. (2017)
<i>Azadiracht a indica</i>	EEMK	0,875	4,9	–	–	–	–	–	–	–	6	–	
<i>Jatropha curcas</i>	EEMK	0,877	4,69	–	–	–	–	–	–	3	–	–	
Soja	MEMK	0,8819	4,208	169	–	0,2	–	–	–	–	-3	–	Vieira da Silva i sar. (2017)
	EEMK	0,8764	4,434	179	–	0,2	–	–	–	–	-24	–	
Palma	MEMK	0,8716	4,454	179	–	0,1	–	–	–	–	11,2	–	
	EEMK	0,8767	4,624	166	–	0,3	–	–	–	–	6	–	
Otpadno ulje	MEMK	0,8871	4,912	178	–	0,3	–	–	–	–	0	–	
	EEMK	0,8838	–	177	–	0,4	–	–	–	–	-6	–	

* TP – tačka paljenja, CB – cetanski broj, KB – kisellini broj, JB – jodni broj, OS – oksidaciona stabilnost, TZ – tačka zamagljenja, TS – tačka stinjanja

Tabela 3 Nastavak

Izvor ulja	Tip estara	Gustina na 15 °C, g·cm ⁻³	Viskoznost na 40 °C, mm ² ·s ⁻¹	TP, °C	CB	KB, mg KOH/g	JB, g I ₂ /100 g	OS, h	Mazivost na 60 °C, µm	TZ, °C	TS, °C	Filtrabilnost goriva na niskim temperaturama, °C	Literatura
<i>Camelina sativa</i>	EEMK	0,87–0,89	4,87–4,96	–	51,55–51,9	–	–	–	–	–	–15 do –13	–	Muppaneni i sar. (2012)
<i>Acrocomia aculeata</i>	EEMK	0,8771 (na 20 °C)	3,4	–	–	6,58±0,141	78,63±1,05	–	–	–	–	–	Souza i sar. (2016)
<i>Brassica nigra</i>	EEMK	0,8889	5,33±0,04	118±1	50,05	0,19±0,01	104±1	–	–	–5±0,5	–19±1	–	Fadhil i Abdulahad (2014)
Suncokret	EEMK	0,8889	5,11	115	–	0,05	110	–	–	0	–9	–	
Otpadno ulje	EEMK	0,8911	7,01	170	–	0,37	106	–	–	0	–7	–	
<i>Brassica nigra</i> (tretman aktivnim ugljem)	EEMK	0,8889 ±0,0001	5,33±0,04	118, ±1	50,05	0,19±0,01	104±1	–	–	–5±0,5	–19±1	–	
<i>Brassica nigra</i> (tretman vodom)	EEMK	0,8995	8,33	120	–	0,33	105	–	–	0	–8	–	
Palma	EEMK	0,8721	4,974	182,8	63	0,28	–	–	–	–	–	–	Noipin i Kumar (2015)
<i>Camelina sativa</i>	MEMK	0,88–0,9	4,25–4,36	–	47,6–48,75	–	–	–	–	–	–10 do –8	–	Sun i sar. (2015)
	EEMK	0,87–0,89	4,8–4,96	–	51,55–51,8	–	–	–	–	–	–15 do –12	–	

* TP – tačka paljenja, CB – cetanski broj, KB – kiselinski broj, JB – jodni broj, OS – oksidaciona stabilnost, TZ – tačka zamagljenja, TS – tačka stinjanja

2.2.2 Hemijski katalizovana etanoliza biljnih ulja

Hemijski katalizatori etanolize se, po svojoj prirodi, dele na bazne i kisele, dok se prema rastvorljivosti u reakcionoj smeši dele na homogene i heterogene. Homogeno katalizovana etanoliza biljnih ulja se karakteriše potpunim rastvaranjem katalizatora u reakcionoj smeši i predstavlja najčešći postupak sinteze EEMK. Iako je homogeno katalizovana etanoliza biljnih ulja uspešan proces, sa sobom nosi i nedostatke u vidu komplikovanog procesa prečišćavanja estarske faze, nemogućnosti ponovnog korišćenja katalizatora, stvaranje otpadnih voda tokom procesa pranja i stvaranje soli u tokom procesa neutralizacije. Zbog toga su istraživanja usmerena prema heterogenim katalizatorima.

Pošto primena heterogenih čvrstih katalizatora u alkoholizi biljnih ulja nudi dosta pogodnosti (lakše odvajanje heterogenog katalizatora iz reakcione smeše, pojednostavljeno prečišćavanje proizvoda, mogućnost reciklaže i ponovnog korišćenja katalizatora), ovi katalizatori su često primenjivani (Stamenković i sar. 2011). U odnosu na homogeno katalizovanu, heterogeno katalizovana alkoholiza ima manju brzinu reakcije zbog difuzionih ograničenja, jer se ova reakcija odvija u trofaznom sistemu čvrsto–tečno–tečno. Heterogeno katalizovana etanoliza biljnih ulja je sporija od metanolize pri istim reakcionim uslovima zbog sternih smetnji između etoksida vezanog na površini katalizatora i karbonilne grupe molekula TAG (Kim i sar. 2010). Iako se heterogeni katalizatori mogu koristiti više puta, sa novim ciklusom upotrebe smanjuje se njihova aktivnost zbog blokiranja aktivnih centara nastalim molekulima intermedijera ili proizvoda reakcije, a luženje dodatno doprinosi smanjenju katalitičke aktivnosti (Miladinović i sar. 2010).

Budućnost upotrebe heterogeno katalizovane alkoholize leži u razvoju katalitičkih aktivnijih i stabilnijih sistema, uz optimizaciju reakcionih uslova. Faktori koji utiču na katalitičku aktivnost heterogenih katalizatora su njihova priroda, veličina i specifična površina čestica, zapremina i prečnik pora, vrsta nosača, vrsta prekursora aktivnog katalizatora, način pripreme i aktivacija katalizatora, kao i reakcioni uslovi etanolize (Li i Rudolph, 2008; Miladinović i sar. 2010). Sa smanjenjem veličine čestica povećava se njihova specifična površina, što povećava aktivnost katalizatora. Heterogeno katalizovanom etanolizom biljnih ulja mogu se dobiti visoki prinosi EEMK, ali ove reakcije traju duže, a temperatura reakcije, količina katalizatora i molski odnos etanol:ulje su veći nego kod homogeno katalizovane etanolize. Pored rafiniranih ulja, neki heterogeni katalizatori su se pokazali efikasni i u etanolizi jeftinih uljnih sirovina sa visokim sadržajem SMK.

2.2.2.1 Homogeno bazno katalizovana etanoliza biljnih ulja

Homogeni bazni katalizatori se koriste češće od kiselih zbog veće aktivnosti pri umerenim uslovima reakcije, kao i zbog pružanja visokog stepena konverzije TAG za kraće vreme reakcije. Ipak, primena ove katalize ograničena je na uljima nižeg sadržaja SMK i bez prisustva vode zbog favorizovanja neželjene saponifikacije. Sintetisani sapuni dovode do smanjenja količina aktivnog katalizatora u reakcionoj smeši, a njihovo prisustvo povećava viskoznost reakcione smeše i otežava separaciju sintetisanog glicerola (Ma i Hanna, 1999). Homogeno–bazno katalizovana etanoliza biljnih ulja se najčešće vrši hidroksidima i alkoksidima alkalnih metala, kao što su NaOH (Kucek i sar. 2007; Meneghetti i sar. 2006; Paiva i sar. 2013; Rejero i sar. 2015; Silva i sar. 2011; Tippayawong i sar. 2005; Veličković i sar. 2013), KOH (Cavalcante i sar. 2010; Kucek i sar. 2007; Nitièma–Yefanova i sar. 2016; Paiva i sar. 2013), CH₃OK (El–Boulifi i sar. 2015) i NaOCH₂CH₃ (da Silva i sar. 2009; Sánchez i sar. 2015; Valle i sar. 2009). Hidroksidi su jeftiniji i lakši za korišćenje od alkoksida, ali su manje aktivni od njih. Iako su alkoksidi skuplji i teži za rukovanje zbog svoje higroskopne prirode, oni predstavljaju jednu od najaktivnijih grupa katalizatora, a njihovom upotrebom se redukuju količina vode (oslobođena tokom reakcije etanolize) i stepen saponifikacije, što rezultira povećanom efikasnošću procesa (Valle i sar. 2009; Vicente i sar. 2004). Pri niskim koncentracijama alkoksida (0,5 mas.%) dobijaju se visoki prinosi EEMK (98,0 %) za 30 min (Helwani i sar. 2009). Takođe, neke bazne jonske tečnosti su korišćene u etanolizi. Li i Guo (2017) su koristili baznu jonsku tečnost tetrabutilamonijum arginin ([TBA][Arg]) za transesterifikaciju suncokretovog ulja različitim alkoholima. Katalitička efikasnost je opadala sa povećanjem alkil lanca alkohola, dok je sa sekundarnim alkoholom (2–propanolom) katalizator bio skoro neaktivan, pa se [TBA][Arg] može koristiti za separaciju drugih alkohola.

2.2.2.2 Homogeno kiselo katalizovana etanoliza biljnih ulja

Kiseli katalizatori mogu istovremeno da katalizuju esterifikaciju i transesterifikaciju uljnih sirovina (Goto i sar. 1991). Upotrebom kiselina kao katalizatora u esterifikaciji SMK daje se mogućnost korišćenja ulja sa većim sadržajem SMK (Fukuda i sar. 2001). Iako se homogeno kiselo katalizovanom etanolizom biljnih ulja ostvaruju visoki prinosi EEMK, ove reakcije su znatno sporije od homogeno bazno katalizovane etanolize i odvijaju se na visokim temperaturama, a kiseli katalizatori su i korozivniji. Takođe, na visokim temperaturama sintetišu se neželjeni sekundarni proizvodi kao dialkiletri i etri glicerola (Stamenković i sar.

2011). Pored neorganskih kiselina, kao što su HCl (Meneghetti i sar. 2006), H₂SO₄ (Morin i sar. 2007; Nitièma–Yefanova i sar. 2016; Saravanan i sar. 2010) i H₃PO₄ (Morin i sar. 2007; Nitièma–Yefanova i sar. 2016), kao homogeni kiseli katalizatori su korišćene i heteropolikiseline (Morin i sar. 2007). Kao i kod metanolize, H₂SO₄ je najčešće korišćeni kiseli katalizator u sintezi EEMK. Pogodni faktori za upotrebu H₂SO₄ su niska cena i dehidrataciono svojstvo, što je važno zbog uklanjanja vode nastale tokom esterifikacije SMK. Međutim, H₂SO₄ je korozivna i reaguje sa dvostrukim vezama nezasićenih masnih kiselina. Faktori koji utiču na ovaj tip etanolize su molski odnos etanol:ulje, temperatura reakcije, koncentracija katalizatora i vreme reakcije (Stamenković i sar. 2011). Kisele jonske tečnosti u etanolizi biljnih ulja su na bazi pirolidonijuma i idazolijuma. Zanin i sar. (2013) su koristili *N*-metil-2-pirolidonijum metil sulfonat ([NMP][CH₃SO₃]) u etanolizi sojinog ulja. Ghiaci i sar. (2011) su koristili 3,3'-(heksan-1,6-diil) bis(6-sulfo-1-(4-sulfobenzil)-1*H*-benzimidazolijum) hidrogensulfat ([HDSSBD][HSO₄]) za transesterifikaciju repičinog „canola“ ulja etanolom i drugim alkoholima. U ovom slučaju prinos estara opada sa povećanjem dužine alkil lanca upotrebljenog alkohola. Aghabarari i sar. (2014) su etanolizom ulja iz semena *Nigella sativa* uz 3-heksadecil-6-sulfo-1-(4-sulfobenzil)-1*H*-imidazolijum hidrogen sulfat (ILH2) dobili stepen konverzije od 93,3 % posle 6 h reakcije. Dobra katalitička aktivnost se može postići i kada se neke jonske tečnosti kombinuju sa neorganskim kiselinama u etanolizi biljnih ulja. Lapis i sar. (2008) su imobilisali H₂SO₄ na 1-*n*-butil-3-metilimidazolijum bis(trifluorometilsulfonil) imidu (BMI·NTf₂) za etanolizu ulja soje. Pod kiselim uslovima na 70 °C, prinos estara je bio 93,0 % posle 24 h.

2.2.2.3 Heterogeno bazno katalizovana etanoliza biljnih ulja

Faktori koji utiču na heterogeno bazno katalizovanu etanolizu biljnih ulja su vrsta i količina čvrstog alkalnog katalizatora, temperatura i molski odnos etanol:ulje (Cordeiro i sar. 2008; Marchetti i Errazu, 2010; Zubir i sar. 2010). U poređenju sa heterogeno bazno katalizovanom metanolizom, prinos EEMK i brzina reakcije heterogeno bazno katalizovane etanolize je znatno manji (Cordeiro i sar. 2008; Kim i sar. 2010). Tako primenom Zn₅(OH)₈(NO₃)₂ kao katalizatora u metanolizi i etanolizi prinosi MEMK i EEMK su 87,1 % i 77,2 %, redom (Cordeiro i sar. 2008). Ovi rezultati se objašnjavaju većim sternim efektom etanola u poređenju sa metanolom (Ilgen i sar. 2009; Marchetti i Errazu, 2008).

Jedni od najčešće testiranih heterogeno baznih katalizatora u etanoliza biljnih ulja su oni na bazi kalcijuma, kao CaO (Avramović i sar. 2015; Kazembe–Phiri i sar. 2010a;

Watcharathamrongkul i sar. 2010), $\text{Ca}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_2$ (Liu i sar. 2008), $\text{CaZn}_2(\text{OH})_6$ (Rubio–Caballero i sar. 2013) i $\text{Ca}_{0,9}\text{Li}_{0,6}\text{Zr}_{0,9}\text{O}_3$ (Gonçalves i sar. 2017). Aktivnost CaO je povećana kombinovanjem sa različitim materijalima, kao što su La_2O_3 (Kim i sar. 2010), Zr (Kaur i Ali, 2014a) i Mo (Kaur i Ali, 2015a). Katalitički sistem od CaO iz ljuske jaja kokoške u kombinaciji sa različitim oksidima (ZnO , Fe_2O_3 , MnO_2 ili Al_2O_3) i mikrotalasnim zračenjem dao je visoke prinose EEMK za 6 min (Joshi i sar. 2016). Katalitički sistemi sa drugim metalima su, takođe, pokazali dobru efikasnost, kao ZnAl_2O_4 (Alves i sar. 2012), MgCoAl–LDH (Li i sar. 2009), MgO/SBA–15 (Li i Rudolph, 2008), 2Sr:Zr–650 (Kaur i Ali, 2014b), Li/NiO (Kaur i Ali, 2015b) i Li/ZrO₂ (Kaur i Ali, 2015c). Dobri rezultati su postignuti i sa različitim smolama, npr. Dowex monosphere 550A (Marchetti i Errazu, 2010; Marchetti i sar. 2007), Indion 810 (Jaya i sar. 2015) i Amberlyst–26 (Ilgen i sar. 2009). Dobra katalitička aktivnost se može postići i kada se neke jonske tečnosti kombinuju sa solima koje se koriste kao katalizatori u etanolizi biljnih ulja. Lapis i sar. (2008) su imobilisali K_2CO_3 na 1–*n*–butil–3–metilimidazolijum bis(trifluorometilsulfonil) imidu ($\text{BMI}\cdot\text{NTf}_2$) za etanolizu ulja soje. Posle 1,5 h na 70 °C, pod baznim uslovima prinos estara je bio 98,0 %. Slične jonske tečnosti su takođe dale visoke prinose pri ovim uslovima.

2.2.2.4 Heterogeno kiselo katalizovana etanoliza biljnih ulja

Heterogeni kiseli katalizatori su Lewis–ove kiseline, a njihove aktivnosti zavise od njihovog stepena kiselosti i karakteristika površine (Suwannakarn i sar. 2008). Vrsta i količina heterogenog kiselog katalizatora, temperatura i molski odnos etanol:ulje imaju značajan uticaj na ovaj tip reakcije (Hamad i sar. 2008; Shibasaki–Kitakawa i sar. 2007; Suwannakarn i sar. 2008). Neki dvostruko–metalni cijanidni kiseli čvrsti katalizatori (DMC) su pokazali dobru katalitičku aktivnost u sintezi EEMK iz ulja lošeg kvaliteta (Sreepasanth i sar. 2006). Ovi DMC katalizatori su kiseli, hidrofobni i nerastvorni u većini rastvarača, a njihove katalitičke performanse su manje slabije u sintezi EEMK nego u sintezi MEMK. Često korišćeni heterogeni kiseli katalizatori u etanolizi biljnih ulja sadrže sulfatnu grupu, kao SO_4/ZrO_2 (Garcia i sar. 2008; Raia i sar. 2017), $\text{Zr}(\text{SO}_4)_2$ (Jiménez–Morales i sar. 2011) i $\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{SO}_4$ (da Conceição i sar. 2016). Takođe, jonoizmenjivačke smole su testirane kao čvrsti kiseli katalizatori u proizvodnji EEMK (Soldi i sar. 2009). Anjonski–izmenjivačke smole su pokazale veću katalitičku aktivnost od katjonski–izmenjivačkih smola, što se prepisuje manjoj gustini mreže i manjoj veličini čestica anjonski–izmenjivačkih smola (Shibasaki–Kitakawa i sar. 2007). Wu i sar. (2014) su imobilisali jonsku tečnost 1–(propil–3–

sulfonat) imidazolijum hidrogen sulfat ($[\text{SO}_3\text{H}-(\text{CH}_2)_3\text{-HIM}][\text{HSO}_4]$) na površinu $\text{Fe}_3\text{O}_4\cdot\text{SiO}_2$ za etanolizu sojinog ulja i dobili prinos EEMK od oko 90,0 % posle 6 h. Magnetna priroda ovog sistema olakšava njegovo uklanjanje iz reakcione smeše posle reakcije. Iako čvrste kiseline katalizuju esterifikaciju i transesterifikaciju ulja, brzina transesterifikacije je dosta sporija od esterifikacije (Shibasaki–Kitakawa i sar. 2007).

2.3 Eutektički rastvarači u proizvodnji biodizela

Eutektički rastvarači imaju različite uloge u proizvodnji biodizela, i to kao katalizatori, kosolventi i rastvarači za prečišćavanje sirovog biodizela. Takođe, mogu se koristiti i za predtretman biomase radi poboljšanja ekstrakcije lipida (Lu i sar. 2016; Pan i sar. 2017). Prikaz upotrebe eutektičkih rastvarača u katalizi sinteze biodizela dat je u **tabeli 4**.

2.3.1 Upotreba eutektičkih rastvarača u katalizi sinteze biodizela

Eutektički rastvarači se koriste kao katalizatori u esterifikaciji, transesterifikaciji, kao katalizatori u esterifikaciji nakon koje sledi alkalno-katalizovana transesterifikacija, kombinovani sa drugim katalizatorima ili podržani drugim materijalom i kao rastvarači u biokatalizovanim transesterifikacijama. Pri tome, oni mogu suzbiti sporedne reakcije, kao što je saponifikacija, što olakšava separaciju i prečišćavanje proizvoda.

2.3.1.1 Eutektički rastvarači kao katalizatori u esterifikaciji

Više eutektičkih rastvarača je korišćeno kao katalizator u esterifikaciji palmitinske kiseline metanolom. Tetrabutil amonijum hlorid:sirćetna kiselina (molski odnos 1:2) je omogućio prinos estara od 94,3 % posle 1 h, dok su eutektički rastvarači na bazi ChCl bili manje efikasni (Lee i sar. 2016). $\text{ChCl}:\text{G}$ (molski odnos 1:2) u kombinaciji sa Amberlyst BD20 ili Amberlyst A-15 je bio približno efikasan (Pan i sar. 2016).

2.3.1.2 Eutektički rastvarači kao katalizatori u transesterifikaciji

Long i sar. (2010) su koristili $\text{ChCl}:\text{ZnCl}_2$ (molski odnos 1:2) kao Lewis-ov kiseli katalizator u metanolizi sojinog ulja. U transesterifikaciji palminog ulja uz $\text{ChCl}:\text{ZnCl}_2$ (1:2) ili $\text{ChCl}:\text{FeCl}_3$ (1:2) kao katalizatore, postignuti prinosi estara su 70,4 % i 67,4 %, redom (Isahak i sar. 2011). U kombinaciji H_2SO_4 (95 vol. %) sa $\text{ChCl}:\text{ZnCl}_5$ (1:2), prinos estara je podignut na 92,0 %.

Tabela 4 Upotreba eutektičkih rastvarača u katalizi sinteze biodizela

Uloga eutektičkih rastvarača	Sirovina	Tip, zapremina reaktora, cm ³ / tip mešalice, brzina mešanja, min ⁻¹	Alkohol	Molski odnos alkohol:ulje, mol/mol ili mL/mg ulja	Eutektički rastvarač / količina	Drugi katalizator ili komponenta / količina, mas.% (u odnosu na masu ulja, osim ako nije navedeno drugačije)	Temperatura, °C	Optimalni reakcioni uslovi	Prinos (Y) / stepen konverzije (C), %	Literatura
Eutektički rastvarači kao katalizatori u esterifikaciji	Palmitinska kiselina	Balon	Metanol	2:1–100:1	Tetrabutil amonijum hlorid:acetatna kiselina (1:2) / 0,5–10 vol.% u odnosu na uzorak metanola i palmitinske kiseline	–	30–110	10:1; odnos uzorak/eutektički rastvarač 1:0,5 (vol./vol.); 60 °C; 1 h	94,3 (Y)	Lee i sar. (2016)
			Metanol	10:1	Mlečna kiselina:D-(+)-glukoza (5:1) / 5 vol.% u odnosu na uzorak metanola i palmitinske kiseline	–	60	10:1; odnos uzorak/eutektički rastvarač 1:5 (vol./vol.), 60 °C; 1 h	~54,0 (Y)	
	Oleinska kiselina	Balon, 200 / magnetno, 200	Metanol	3:1–18:1	ChCl:G (1:3) / 0,1:9 mas.% (u odnosu na katalizator)	Amberlyst BD20 / 0,1:9,0 (u odnosu na eutektički rastvarač)	60–100	12:1; 20 mas.% katalizatora BD20-eutektičkog rastvarača (2:8 mas.); 85 °C; 1,67 h	~98,0 (C)	Pan i sar. (2016)
Oleinska kiselina	Balon, 200 / magnetno, 200	Metanol	3:1–18:1	ChCl:G (1:3) / 0,1:9 mas.% (u odnosu na katalizator)	Amberlyst A-15 / 0,1:9 mas.% (u odnosu na eutektički rastvarač)	60–100	12:1; 20 mas.% katalizatora A-15-eutektičkog rastvarača (8:2 mas.); 85 °C; 1,67 h	~97,0 (C)		

Tabela 4 Nastavak

Uloga eutektičkih rastvarača	Sirovina	Tip, zapremina reaktora, cm ³ / tip mešalice, brzina mešanja, min ⁻¹	Alkohol	Molski odnos alkohol:ulje, mol/mol ili mL/mg ulja	Eutektički rastvarač / količina	Drugi katalizator ili komponenta / količina, mas.% (u odnosu na masu ulja, osim ako nije navedeno drugačije)	Temperatura, °C	Optimalni reakcioni uslovi	Prinos (Y) / stepen konverzije (C), %	Literatura
Eutektički rastvarači kao katalizatori u transesterifikaciji	Sojino ulje	Balon sa okruglim dnom / 100	Metanol	10:1–30:1	ChCl:ZnCl ₂ (1:2) / 10,0 mas.%	–	50–90	16:1; 10,0 mas.% eutektičkog rastvarača; 70 °C; 72 h	54,52 (C)	Long i sar. (2010)
	Palmino ulje	Trogrli balon	Metanol	10:1–15:1	ChCl:ZnCl ₂ (1:2) / 0,5–2,5 mas.%	–	65	15:1; 2,5 mas.% eutektičkog rastvarača; 65 °C; 4 h	70,4 (Y)	Isahak i sar. (2011)
			Metanol	10:1–15:1	ChCl:FeCl ₃ (1:2) / 0,5–2,5 mas.%	–	65	15:1; 2,5 mas.% eutektičkog rastvarača; 65 °C; 4 h	67,4 (Y)	
			Metanol	10:1–15:1	ChCl:ZnCl ₂ (1:2) / 2,5 mas.%	95,0% H ₂ SO ₄ / 20,0	65	15:1; 2,5 mas.% eutektičkog rastvarača; 65 °C; 4 h	92,0 (Y)	
			Metanol	10:1–15:1	ChCl:FeCl ₃ (1:2) / 2,5 mas.%		65	15:1; 2,5 mas.% eutektičkog rastvarača; 65 °C; 4 h	89,5 (Y)	

Tabela 4 Nastavak

Uloga eutektičkih rastvarača	Sirovina	Tip, zapremina reaktora, cm ³ / tip mešalice, brzina mešanja, min ⁻¹	Alkohol	Molski odnos alkohol:ulje, mol/mol ili mL/mg ulja	Eutektički rastvarač / količina	Drugi katalizator ili komponenta / količina, mas.% (u odnosu na masu ulja, osim ako nije navedeno drugačije)	Temperatura, °C	Optimalni reakcioni uslovi	Prinos (Y) / stepen konverzije (C), %	Literatura
Eutektički rastvarači kao katalizatori u dvostepenim procesima	Palmino ulje (9,5% SMK)	Šaržni višejedinični reaktorni sistem / mehaničko, 100–500	Metanol	4:1–20:1	DEAC:PTSA (1:3) / 0,25–3,5 mas.%	–	40–80	I korak: 8:1; 0,75 mas.% eutektičkog rastvarača; 60 °C; 200 min ⁻¹ ; 0,5 h	97,0 (Y)	Hayyan i sar. (2013a)
	Esterifikovan o ulje (0,7% SMK)			10:1	–	KOH / 1,0	60	II korak: 10:1; 1,0 mas.% KOH; 60 °C; 400 min ⁻¹ ; 1 h	84,0 (Y)	
	Palmino ulje (9,3% SMK)		Metanol	1:1–20:1	P-DES (1:3) / 0,25–3,5 mas.%	–	40–80	I korak: 10:1; 1,0 mas.% eutektičkog rastvarača; 60 °C; 300 min ⁻¹ ; 0,5 h	96,0 (Y)	Hayyan i sar. (2013b)
	Esterifikovan o ulje (0,88% SMK)			10:1	–	KOH / 1,0	60	II korak: 10:1; 1,0 mas.% KOH; 60 °C; 400 min ⁻¹ ; 1 h	89,84 (Y)	
	Sirovo palmino ulje (9,0% SMK)	Reaktor	Metanol	3:1–20:1	ChCl:PTSA (1:3) / 0,25–3,5 mas.%	–	40–70	I korak: 10:1, 0,75 mas.% eutektičkog rastvarača, 60 °C; 0,5 h	97,0 (Y)	Hayyan i sar. (2014)
Esterifikovan o ulje (<1% SMK)	Šaržni reaktor sa kondenzatorom, 1500 / mešalica, 400	10:1		–	KOH / 1,0	60	II korak: 10:1, 1,0 mas.% KOH, 60 °C; 1 h	92,0 (Y)		

Tabela 4 Nastavak

Uloga eutektičkih rastvarača	Sirovina	Tip, zapremina reaktora, cm ³ / tip mešalice, brzina mešanja, min ⁻¹	Alkohol	Molski odnos alkohol:ulje, mol/mol ili mL/mg ulja	Eutektički rastvarač / količina	Drugi katalizator ili komponenta / količina, mas.% (u odnosu na masu ulja, osim ako nije navedeno drugačije)	Temperatura, °C	Optimalni reakcioni uslovi	Prinos (Y) / stepen konverzije (C), %	Literatura
Eutektički rastvarači kombinovani sa drugim katalizatorima ili podržani drugim materijalom	Ulje iz uljane repice	Balon sa okruglim dnom / vertikalni blender, 300	Metanol	3:1–9:1	ChCl:G (1:2) / 0–20,0 mas.%	NaOH / 0,5–1,5	65	6,95:1; 9,27 mas.% eutektičkog rastvarača; 1,34 mas.% NaOH; 65 °C; 2 h	98,0 (Y)	Gu i sar. (2015)
	Palmino ulje	Balon, 500 / magnetno, 400	Etanol	9:1	ChCl:G (1:2) / 0–5,0 mas.%	NaOH / 1,0	70	9:1; 4,0 mas.% eutektičkog rastvarača; 1,0 mas.% NaOH; 70 °C; 400 min ⁻¹ ; 1 h	83,19 (Y)	Manurung i sar. (2017a)
	Prethodno tretirano <i>Pongamia pinnata</i> ulje (kiselinski broj 0,4 mg KOH/g)	Trogrli balon sa okruglim dnom, 1000 / magnetno	Metanol	4:1–11:1	ChCl:oksalna kiselina (1:2) / 10,0 mas.%	NaOH / 1,0	60	6:1; 10,0 mas.% eutektičkog rastvarača; 1,0 mas.% NaOH; 60 °C; 2,5 h	94,6 (Y)	Kadapure i sar. (2017)
			Metanol	4:1–11:1	ChCl:sirćetna kiselina (1:2) / 10,0 mas.%	NaOH / 1,0	60	6:1; 10,0 mas.% eutektičkog rastvarača; 1,0 mas.% NaOH; 60 °C; 2,5 h	90,2 (Y)	
			Metanol	4:1–11:1	ChCl:U (1:2) / 10,0 mas.%	NaOH / 1,0	60	6:1; 10,0 mas.% eutektičkog rastvarača; 1,0 mas.% NaOH; 60 °C; 2,5 h	87,4 (Y)	

Tabela 4 Nastavak

Uloga eutektičkih rastvarača	Sirovina	Tip, zapremina reaktora, cm ³ / tip mešalice, brzina mešanja, min ⁻¹	Alkohol	Molski odnos alkohol:ulje, mol/mol ili mL/mg ulja	Eutektički rastvarač / količina	Drugi katalizator ili komponenta / količina, mas.% (u odnosu na masu ulja, osim ako nije navedeno drugačije)	Temperatura, °C	Optimalni reakcioni uslovi	Prinos (Y) / stepen konverzije (C), %	Literatura
Eutektički rastvarači kombinovani sa drugim katalizatorima ili podržani drugim materijalom	Palmino ulje	Balon, 500 / magnetno, 400	Etanol	9:1	ChCl:G (1:2) / 0–3,0 mas.%	KOH / 1,2	70	9:1; 2,0 mas.% eutektičkog rastvarača; 1,2 mas.% KOH; 70 °C; 400 min ⁻¹ ; 1 h	83,67 (Y)	Manurung i sar. (2017b)
	Palmino ulje	Balon sa ravnim dnom, 500 / magnetno, 600	Etanol	9:1	ChCl:EG (1:2) / 0–6,0 mas.%	KOH / 0,75	70	9:1; 4,0 mas.% eutektičkog rastvarača; 0,75 mas.% KOH; 70 °C; 600 min ⁻¹ ; 1 h	81,72 (Y)	Taslim i sar. (2017)
	Ulje iz uljane repice	Balon sa okruglim dnom / vertikalni blender, 400	Metanol	14,28:1	ChCl:G (1:2) / 10,74 mas.%	CaO / 8,07	65	14,28:1; 10,74 mas.% eutektičkog rastvarača; 8,07 mas.% CaO; 65 °C; 3 h	91,9 (Y)	Huang i sar. (2013)
	Ulje iz semena <i>Pongamia pinnata</i>	Reaktor od neršajućeg čelika, 100 / mehaničko	Metanol	6:1	ChCl:PTSA (1:4) / 0,5–5,0 mas.%/v	Silica gel	0–80	6:1; 5,0 mas.% eutektičkog rastvarača; 80 °C; 4 h	89,3 (C)	Alhassan i Kumar (2016)
			Metanol	6:1	ChCl:PTSA (1:4) / 0,5–5,0 mas.%/v	–	0–80	6:1; 1,0 mas.% eutektičkog rastvarača; 70 °C; 2 h	97,53 (C)	

Tabela 4 Nastavak

Uloga eutektičkih rastvarača	Sirovina	Tip, zapremina reaktora, cm ³ / tip mešalice, brzina mešanja, min ⁻¹	Alkohol	Molski odnos alkohol:ulje, mol/mol ili mL/mg ulja	Eutektički rastvarač / količina	Drugi katalizator ili komponenta / količina, mas.% (u odnosu na masu ulja, osim ako nije navedeno drugačije)	Temperatura, °C	Optimalni reakcioni uslovi	Prinos (Y) / stepen konverzije (C), %	Literatura
Eutektički rastvarači kao rastvarači u biokatalizovanoj transesterifikaciji	Miglyol 812	Vijala, 5 / nežno	Metanol	20,0 vol.%	ChOAc:glicerol (1:1,5)	Novozym 435 / 27,3	50	20,0 vol.% metanola; 1,0 mL smeše eutektičkog rastvarača i metanola; 27,3 mas.% lipaze; 1,0 vol.% vode; 50 °C; 3 h	97,0 (C)	Zhao i sar. (2011)
	Sojino ulje	Vijala, 5 / nežno	Metanol	20,0–50,0 vol.% (u odnosu na eutektički rastvarač)	ChCl:G (1:2)	Novozym 435 / 20,0–60,0	50	7:3 vol.% eutektičkog rastvarača i metanola, 40,0 mas.% lipaze, 0,2 vol.% vode; 24 h	88,0 (C)	Zhao i sar. (2013)
	Prethodno transesterifikovano ulje iz uljane repice	Zatvoreni baloni / kontinualno, 250	Etanol	0,25:1–4:1	ChCl:U (1:2) / 1,0 mas.%	<i>Pseudozyma antarctica</i> lipaza B / 0,125–2,0	40–50	2:1 etanola; 0,25 mas.% lipaze, 1,5:1–2:1 vode (u odnosu na ulje), 45 °C; 1,5 h	87,8±0,1 (Y)	Kleiner i sar. (2016)
Prethodno transesterifikovano ulje iz uljane repice	Zatvoreni baloni / kontinualno, 250	Etanol	0,25:1–4:1	ChCl:G (1:2) / 1,0 mas.%	<i>Pseudozyma antarctica</i> lipaza B / 0,125–2,0	40–50	2:1 etanola; 0,25 mas.% lipaze, 1,5:1–2:1 vode (u odnosu na ulje), 45 °C; 1,5 h	95,2±1,0 (Y)		

Tabela 4 Nastavak

Uloga eutektičkih rastvarača	Sirovina	Tip, zapremina reaktora, cm ³ / tip mešalice, brzina mešanja, min ⁻¹	Alkohol	Molski odnos alkohol:ulje, mol/mol ili mL/mg ulja	Eutektički rastvarač / količina	Drugi katalizator ili komponenta / količina, mas.% (u odnosu na masu ulja, osim ako nije navedeno drugačije)	Temperatura, °C	Optimalni reakcioni uslovi	Prinos (Y) / stepen konverzije (C), %	Literatura
Eutektički rastvarači kao rastvarači u biokatalizovanoj transesterifikaciji	Ulje iz semena <i>M. pinnata</i>	Balon / šejker, 220	Metanol	3 mL/mg ulja	ChOAc:glicerol (1:2) / 7 mL/g ulja	<i>P. expansum</i> lipaza / 1,0	50	3 mL metanola/mg ulja; 7 mL eutektičkog rastvarača/g ulja; 1,0 mas.% lipaze; 50 °C; 48 h	7,6 (C)	Huang i sar. (2014)
			Metanol	3 mL/mg ulja	ChOAc:glicerol (1:2) / 7 mL/g ulja	Novozym 435 / 1,0	50	3 mL metanola/mg ulja; 7 mL eutektičkog rastvarača/g ulja; 1,0 mas.% lipaze; 50 °C; 48 h	54,8 (C)	
			Metanol	3 mL/mg ulja	ChOAc:glicerol (1:2) / 7 mL/g ulja	Lipozyme TLIM / 1,0	50	3 mL metanola/mg ulja; 7 mL eutektičkog rastvarača/g ulja; 1,0 mas.% lipaze; 50 °C; 48 h	44,8 (C)	

Tabela 4 Nastavak

Uloga eutektičkih rastvarača	Sirovina	Tip, zapremina reaktora, cm ³ / tip mešalice, brzina mešanja, min ⁻¹	Alkohol	Molski odnos alkohol:ulje, mol/mol ili mL/mg ulja	Eutektički rastvarač / količina	Drugi katalizator ili komponenta / količina, mas.% (u odnosu na masu ulja, osim ako nije navedeno drugačije)	Temperatura, °C	Optimalni reakcioni uslovi	Prinos (Y) / stepen konverzije (C), %	Literatura
Eutektički rastvarači kao rastvarači u biokatalizovanoj transesterifikaciji	Ulje iz semena <i>Xanthoceras sorbifolia</i> Bunge.	Digitalni mikrotalasni reaktor (Sineo Chemical Equipment Corp., Šangaj, Kina) sa trogriim balonom sa okruglim dnom, 50 / elektromagnetno i mikrotalasno zračenje, 300–700 W	Metanol	4:1–8:1	ChCl:G (1:2) / 3 mL/mmol ulja	Novozym 435 / 2,0–10,0	30–70	3 mL eutektičkog rastvarača; 6:1; 8% lipaze; 50 °C; 400 W; 2 h	95,0 (C)	Zhang i sar. (2016)
			Metanol	5:1	ChCl:G (1:2) / 3 mL/mmol ulja	Novozym 435 / 6,0	60	3 mL eutektičkog rastvarača; 5:1; 6% lipaze; 60 °C; 400 W; 1,5 h	75,0 (C)	
			Metanol	5:1	ChCl:EG (1:2) / 3 mL/mmol ulja	Novozym 435 / 6,0	60	3 mL eutektičkog rastvarača; 5:1; 6% lipaze; 60 °C; 400 W; 1,5 h	60,0 (C)	
			Metanol	5:1	ChCl:1,4-butandiol (1:3) / 3 mL/mmol ulja	Novozym 435 / 6,0	60	3 mL eutektičkog rastvarača; 5:1; 6% lipaze; 60 °C; 400 W; 1,5 h	45,0 (C)	

*DEAC:PTSA – eutektički rastvarač *N,N*-dietanol amonijum hloride:*p*-toluensulfonska kiselina; P-DES – eutektički rastvarač aliltrifenilfosfonijum bromid i *p*-toluensulfonska kiselina monohidrat; ChCl:PTSA – eutektički rastvarač ChCl:*p*-toluensulfonska kiselina, ChOAc – holin acetat.

2.3.1.3 Eutektički rastvarači kao katalizatori u dvostepenim procesima

Neki eutektički rastvarači su korišćeni u dvostepenim procesima, koji počinju esterifikacijom sirovog palminog ulja (sa visokim sadržajem SMK), nakon čega se vrši KOH-katalizovana transesterifikacija. Hayyan i sar. (2013a) su pomoću eutektičkog rastvarača *N,N*-dietanol amonijum hlorid:*p*-toluensulfonska kiselina (DEAC:PTSA, molski odnos 1:3) smanjili sadržaj SMK u ulju od 9,5 % do 0,7 %. Ista grupa istraživača je koristila i eutektičke rastvarače aliltrifenilfosfonijum bromid:*p*-toluensulfonska kiselina monohidrat (P-DES, molski odnos 1:3) (Hayyan i sar. 2013b) i ChCl:*p*-toluensulfonska kiselina (ChCl:PTSA, molski odnos 1:3) (Hayyan i sar. 2014), pri čemu su smanjili sadržaj SMK u ulju sa sa 9,3 % na manje od 2,0 % i od 9,0 % do manje od 1,0 %, redom.

2.3.1.4 Eutektički rastvarači kombinovani sa drugim katalizatorima ili podržani drugim materijalom

Neki eutektički rastvarači su kombinovani sa drugim homogenim ili heterogenim katalizatorima u proizvodnji biodizela. Gu i sar. (2015) su koristili ChCl:G (1:2) kao kosolvent u NaOH-katalizovanoj transesterifikaciji ulja iz uljane repice. Pri optimalnim uslovima, prinos estara je bio veći u prisustvu eutektičkog rastvarača. Isti eutektički rastvarač je suzbio saponifikaciju u etanolizi palminog ulja sa NaOH (Manurung i sar. 2017a) ili KOH (Manurung i sar. 2017b) kao katalizatorom, olakšavajući separaciju i prečišćavanje proizvoda. Isto je primećeno i sa ChCl:EG (1:2) (Taslim i sar. 2017). U NaOH-katalizovanoj metanolizi prethodno tretiranog *Pongamia pinnata* ulja bolji prinosi su dobijeni sa kiselim eutektičkim rastvaračima ChCl:oksalna kiselina (1:2) ili ChCl:sirćetna kiselina (1:2) nego sa baznim ChCl:U (1:2) (Kadapure i sar. 2017). ChCl:G (1:2) je aktivirao komercijalni CaO uklanjanjem neaktivnih slojeva CaCO₃ i Ca(OH)₂ sa površine čvrstog katalizatora (Huang i sar. 2013). Žareni CaO u odsustvu i prisustvu eutektičkog rastvarača u metanolizi ulja iz uljane repice je dao prinose metil estara od 87,3 % i 95,0 %, redom. Nežareni CaO nije efikasan u reakciji (prinos metil estara od 4,0 %), ali u kombinaciji sa eutektičkim rastvaračem, prinos estara je 91,9 %. Alhassan i Kumar (2016) su koristili ulje iz semena *Pongamia pinnata* (karanja) uz eutektički rastvarač ChCl:*p*-toluensulfonska kiselina (ChCl:PTSA, molski odnos 1:4), koji je korišćen sa i bez silika gela kao nosača. Pri optimalnim reakcionim uslovima sa ChCl:PTSA kiselinski broj ulja je smanjen na 0,57 mg/g uz stepen konverzije od 97,53 %. Kada je eutektički rastvarač imobilisan na silika gelu,

kiselinski broj ulja je smanjen na 1,42 mg/g, uz stepen konverzije od 89,3 %. Neimobilisan, odnosno imobilisan eutektički rastvarač je uspešno korišćen četiri, odnosno sedam puta.

2.3.1.5 Eutektički rastvarači kao rastvarači u biokatalizovanim transesterifikacijama

Eutektički rastvarači su efikasni rastvarači u biokatalizovanim sintezama biodizela zbog niske cene, netoksičnosti, biorazgradivosti i kompatibilnosti sa lipazama. Transesterifikacijom etil sorbata katalizovane enzimom Novozym 435 u prisustvu *n*-propanola i eutektičkih rastvarača na bazi ChCl ili holin acetata (ChOAc) dobijeni su dobri rezultati (Zhao i sar. 2011). ChCl:U (1:2), ChCl:G (1:2) i ChOAc:glicerol (1:1.5) povećavaju selektivnost lipaze do 99,0 %. Sa ovim eutektičkim rastvaračima visok stepen konverzije ulja Miglyol je postignut posle samo 1 h, a najveći stepen konverzije je postignut sa ChOAc:glicerol (1:1,5) pri optimalnim uslovima. Sa ChCl:G (1:2) kao rastvaračem u Novozym 435-katalizovanoj metanolizi sojinog ulja stepen konverzije od 88,0 % je dobijen posle 24 h (Zhao i sar. 2013). ChCl:G (1:2) i ChOAc:glicerol (1:2, 1:1 i 2:1) su efikasni u proizvodnji biodizela iz ulja semena *Milletia pinnata* sa Novozym 435 (Huang i sar. 2014). Novozym 435 je omogućio bolji stepen konverzije nego lipaza *Penicillium expansum*, pri čemu se maksimalni prinos dobija u prisustvu ChOAc:glicerol (1:2). Kleiner i sar. (2016) su koristili rafinisano ulje iz uljane repice. U prvom koraku reakcije korišćena je lipaza *Thermomyces lanuginosus*, a u drugom lipaza *Pseudozyma antarctica* B sa eutektičkim rastvaračima ChCl:U (molski odnos 1:2) ili ChCl:G (molski odnos 1:2), pri čemu su dobijeni visoki prinosi etil estara. Ovaj proizvodni sistem je bio uspešan i sa jestivim uljem niskog kvaliteta. Zhang i sar. (2016) su za metanolizu ulja iz *Xanthoceras sorbifolia* Bunge koristili Novozym 435 sa različitim eutektičkim rastvaračima u kombinaciji sa mikrotalasnim zračenjem. Pri optimalnim uslovima, ChCl:G se pokazao kao najefikasniji kosolvent.

2.3.2 Eutektički rastvarači za prečišćavanje biodizela

Eutektički rastvarači se koriste i za prečišćavanje biodizela, i to ekstrakcijom glicerola (Abbott i sar. 2007b; Hayyan i sar. 2010; Homan i sar. 2017; Shahbaz i sar, 2010, 2011a, 2012a, 2013), zaostalog katalizatora (Shahbaz i sar. 2011b), viška metanola (Bewley i sar. 2015) i vode (Shahbaz i sar. 2011b).

Eutektički rastvarači ChCl:G, [ClEtMe₃N]Cl:glycerol i [EtNH₃]Cl:glicerol, u molskom odnosu 1:1, efikasni su u ekstrakciji glicerola iz sirovog biodizela dobijenog KOH-katalizovanim etanolizom sojinog ulja ili ulja uljane repice (Abbott i sar. 2007b). ChCl:G (molski odnos 1:1) je smanjio sadržaj glicerola u proizvodu iz etanolize ulja iz uljane repice

ili sojinog ulja na 0,06 mas. % i 0,02 mas. %, redom. Ovaj eutektički rastvarač je efikasan u ekstrakciji glicerola iz sirovog biodizela dobijenog KOH-katalizovanom metanolizom palminog ulja, ostvarujući najveći ekstrakcioni prinos od 51,25 mas. % pri molskom odnosu eutektički rastvarač:biodizel od 1:1 (Hayyan i sar. 2010). $\text{ChCl}:\text{EG}$ (1:2,5) i $\text{ChCl}:\text{2,2,2-trifluoroacetamid}$ (1:7,5) su, takođe, efikasni u ekstrakciji glicerola pri molskom odnosu eutektički rastvarač:biodizel od 3:1 (Shahbaz i sar. 2010). Nekoliko eutektičkih rastvarača metil trifenil fosfonijum bromida (MTPB) sa glicerolom, etilen glikolom ili trietilen glikolom su efikasni u uklanjanju slobodnog glicerola iz sirovog biodizela (Shahbaz i sar. 2011a). Ekstrakcijom sa $\text{MTPB}:\text{glicerol}$ (1:2) sadržaj slobodnog glicerola smanjuje se na 0,02 mas. % pri molskim odnosima eutektički rastvarač:biodizel od 2:1, 2,5:1 i 3:1, dok eutektički rastvarači sa etilen glikolom i trietilen glikolom (u molskim odnosima 1:3, 1:4 i 1:5) daju bolje rezultate pri molskim odnosima eutektički rastvarač:biodizel u opsegu 0,75:1–3:1. Pored toga, ovi eutektički rastvarači smanjuju količine MAG i DAG. Eutektički rastvarači na bazi MTPB sa etilen glikolom ili trietilen glikolom su najefikasniji u smanjenju količine ukupnog glicerola u sirovom biodizelu (Shahbaz i sar. 2012a). Eutektički rastvarač sa etilen glikolom (molski udeo 0,66) uklanja 23,85 % ukupnog glicerola pri molskom odnosu eutektički rastvarač:biodizel od 3:1, dok eutektički rastvarač na bazi 2,2,2-trifluoroacetamida (molski udeo 0,60) pruža efikasnost uklanjanja od 29,29 % pri molskom odnosu eutektički rastvarač:biodizel 2,93:1. Shahbaz i sar. (2013) su uspešno koristili ove eutektičke rastvarače ChCl sa etilen glikolom i 2,2,2-trifluoroacetamidom za ekstrakciju slobodnog i ukupnog glicerola iz biodizela dobijenog iz palminog ulja. Homan i sar. (2017) su koristili eutektičke rastvarače $\text{ChCl}:\text{G}$ (molski odnosi 1:2, 1:3 i 1:4) i $\text{ChCl}:\text{EG}$ (molski odnosi 1:2, 1:3 i 1:4) za prečišćavanje propil i butil estara masnih kiselina iz sojinog ulja. Eutektički rastvarači $\text{ChCl}:\text{EG}$ (molski odnosi 1:3 i 1:4) su u potpunosti ekstrahovali glicerol iz biodizela pri odnosu eutektički rastvarač:biodizel od 3:1. Optimalan molski odnos eutektičkog rastvarača $\text{ChCl}:\text{EG}$ (molski odnos 1:3) za ekstrakciju glicerola u odnosu na propil estre i butil estre je 1:1 i 0,5:1, redom. Takođe, 70 % ChCl je regenerisano iz eutektičkog rastvarača rekristalizacijom pomoću acetona kao antisolventa.

Eutektički rastvarači na bazi ChCl i MTPB se koriste za ekstrakciju zaostalog KOH katalizatora iz sirovog biodizela dobijenog od palminog ulja (Shahbaz i sar. 2011b). Efikasnost uklanjanja KOH raste sa povećanjem molskog odnosa eutektički rastvarač:biodizel, kao i količine donora vodonične veze u eutektičkom rastvaraču. Među ovim eutektičkim rastvaračima $\text{ChCl}:\text{G}$ i $\text{MTPB}:\text{glicerol}$ su najefikasniji u uklanjanju KOH sa prosečnom efikasnošću od 98,59 % i 97,57 %, redom. Za ekstrakciju viška metanola,

Bewley i sar. (2015) su kombinovali ChCl sa otpadnim glicerolom iz proizvodnje biodizela iz kukuruznog ulja. Eutektički rastvarač koji sadrži 35 % ChCl je, pored uspešne esterifikacije palmitinske kiseline, ekstrahovao metanol iz sirovog biodizela. Eutektički rastvarači su korišćeni i za ekstrakciju vode iz biodizela. ChCl:G i MTPB:glycerol smanjuju količinu vode iz sirovog biodizela palminog ulja (Shahbaz i sar. 2011b).

2.3.3 Eutektički rastvarači za predtretman biomase radi poboljšanja ekstrakcije lipida

Lu i sar. (2016) su tretirali *Chlorella sp.* biomasu pomoću tri vodena rastvora eutektičkih rastvarača (ChCl:oksalna kiselina, ChCl:EG i urea:acetamid, svi u molskom odnosu 1:2). Vodeni rastvori su dobijeni mešanjem eutektičkih rastvarača sa vodom u zapreminskom odnosu 3:2, 6,5:2 i 5:1, redom, a prinosi dobijenih lipida su bili 80,90 %, 66,92 % i 75,26 %. Ovi vodeni rastvori eutektičkih rastvarača su efikasni u ekstrakciji lipida zbog mogućnosti uspešnog razbijanja ćelijskog zida. Za ekstrakciju lipida iz biomase *Chlorella sp.* i *Chlorococcum sp.* (GN38) sa velikim sadržajem vode najbolje se pokazao ChCl:sirćetna kiselina (molski odnosi 1:2 i 1:3) (Pan i sar. 2017).

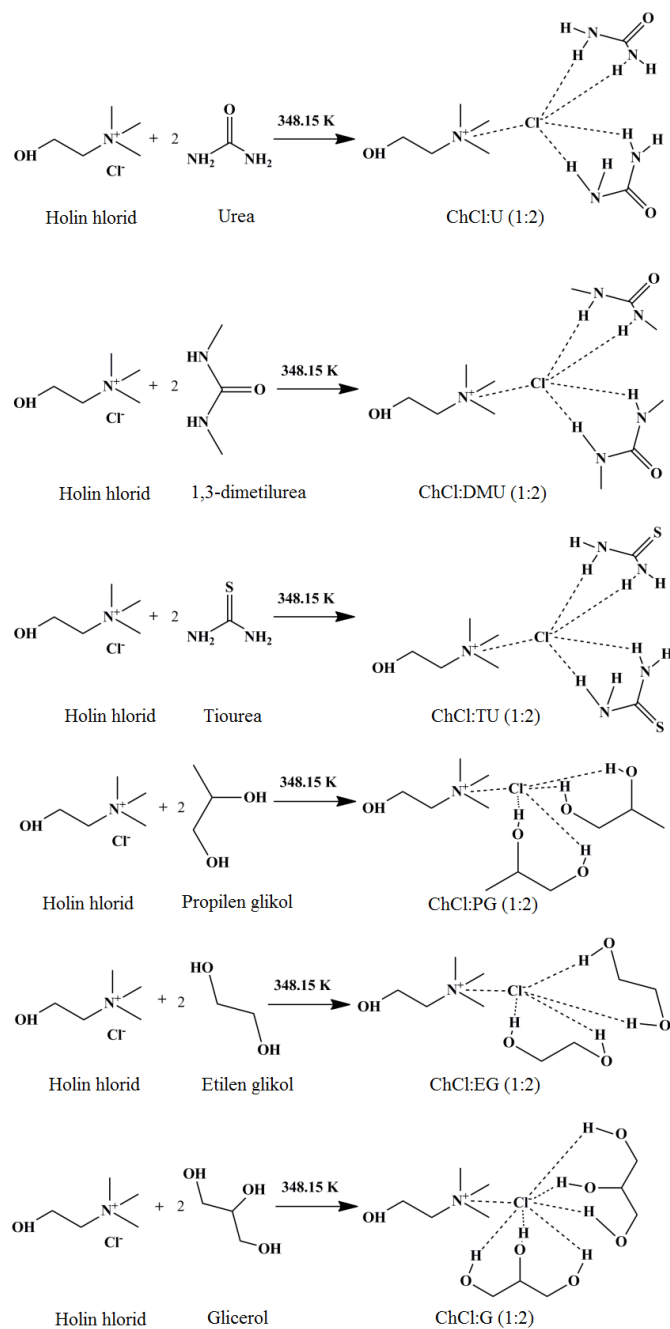
3. EKSPERIMENTALNI DEO

3.1 Hemikalije

Za pripremu eutektičkih rastvarača korišćeni su ChCl , etilen glikol i 1,3-dimetilurea ($\geq 98,0\%$), dobijeni od Sigma Aldrich (Sent Luis, SAD), dok su propilen glikol i glicerol (stepena čistoće po Ph Eur) nabavljeni od MeiLab (Beograd, Srbija). Urea i tiourea ($99,5\%$) su dobijeni od Zorka (Šabac, Srbija). Sve hemikalije su korišćene iz originalnog pakovanja, bez ikakvog prečišćavanja. Za transesterifikaciju korišćeno je komercijalno suncokretovo ulje (Dijamant, Zrenjanin, Srbija) kome je istekao rok upotrebe. Apsolutni etanol ($99,5\%$) je obezbeđen iz Lachema (Neratovice, Češka Republika). CaO ($\geq 99,0\%$) CaCO_3 ($\geq 99,0\%$) i Ca(OH)_2 ($\geq 99,0\%$) nabavljeni su iz Sigma Aldrich (Sent Luis, SAD). Takođe, korišćeni su sledeći rastvarači: etil acetat ($99,5\%$, Merck Millipore, Darmstadt, Nemačka), *n*-heksan (HPLC čistoće, LGC Promochem, Wesel, Nemačka i HPLC čistoće, JT Baker, Center Valley, Pensilvanija, SAD), glacijalna sirćetna kiselina (Zorka Pharma, Šabac, Srbija) i 2-propanol (HPLC čistoće, JT Baker, Center Valley, Pensilvanija, SAD) i metanol (HPLC čistoće, LGC Promochem, Wesel, Nemačka). Pelete NaOH ($> 98,0\%$) i koncentrovana hlorovodonična kiselina ($36,0\%$) su nabavljeni iz Sigma Aldrich (Sent Luis, SAD) i Centrohem (Beograd, Srbija), redom. Standardi smeše etil estara (palmitinske, stearinske, oleinske, linolne i linolenske kiseline, po $20,0\%$ od svakog estara), monoolein, diolein i triolein kupljeni su kod Sigma Aldrich (Sent Luis, SAD).

3.2 Priprema eutektičkih rastvarača

ChCl je kombinovan sa izabranim donatorom vodonične veze (propilen glikolom, etilen glikolom, glicerolom, ureom, 1,3-dimetilureom ili tioureom) u molskom odnosu 1:2. Smeša je stavljena u stakleni balon sa okruglim dnom koji je postavljen na rotacioni isparivač na $75\text{ }^\circ\text{C}$ do formiranja homogene i transparentne tečnosti. Dobijeni eutektički rastvarači su čuvani u dobro zatvorenim staklenim bocama u eksikatoru sa CaCl_2 . Svi eutektički rastvarači su viskozne, homogene i bezbojne tečnosti. Međutim, ChCl:U vremenom prelazi u belo polučvrsto stanje, dok ChCl:DMU i ChCl:TU postaju bele čvrste supstance nakon hlađenja. Sadržaj vode osušenih eutektičkih rastvarača određen Karl–Fischer-ovom metodom (Metrohm 73KF) je manji od 350 ppm . **Slika 4** šematski prikazuje pripremu eutektičkih rastvarača.



Slika 4 Priprema eutektičkih rastvarača

3.3 Transesterifikacija

3.3.1 Oprema i reakcioni uslovi

Reakcija etanolize je vršena u dvogrlom balonu sa okruglim dnom, zapremine 250 mL, opremljenog magnetnom mešalicom (600 obrtaja/min) i kondenzatorom, na $70 \pm 0,5$ °C i atmosferskom pritisku (**slika 5**). Balon je postavljen u staklenu komoru, gde je temperatura održavana konstantnom pomoću vode koja cirkuliše iz vodenog kupatila pomoću pumpe.



Slika 5 Aparatura za etanolizu suncokretovog ulja

3.3.2 Procedura etanolize

Sprovedene su dve serije eksperimenata, i to sa žarenim i nežarenim CaO. U prvoj seriji, CaO je žaren pre upotrebe na 550 °C tokom 2 h (Veljković i sar. 2009), ohlađen i čuvan u dobro zatvorenoj, staklenoj bočici u eksikatoru sa CaCl₂ i KOH. U drugoj seriji, nežareni CaO je korišćen direktno iz komercijalnog pakovanja, bez ikakvog predtretmana. Takođe, CaCO₃ i Ca(OH)₂ su korišćeni direktno iz komercijalnog pakovanja, bez ikakvog predtretmana.

Kod svih eksperimenata, etanol (14,38 g), katalizator (3,8 g) i eutektički rastvarač ili njegova komponenta (4,6 g) su dodati u balon. Molski odnos etanol:ulje je bio 12:1, kao što je ranije preporučeno (Avramović i sar. 2015; Stamenković i sar. 2013; Veličković i sar. 2013, 2016). Količina kosolventa je bila 20 mas. % u odnosu na masu ulja, kao što je ranije preporučeno (Todorović i sar. 2013). Suspenzija je držana na željenoj temperaturi uz mešanje tokom 30 min, nakon čega je mešalica isključena i u balon sipano suncokretovo ulje (22,98 g), prethodno zagrejano na 70 °C. Zatim je mešalica ponovo uključena i reakcija je praćena uzimanjem uzoraka (1 cm³) mikropipetom u definisanim vremenskim intervalima. Reakcija je prekidana dodatkom potrebne količine vodenog rastvora HCl (5 M) radi neutralizacije CaO, a uzorci su potom centrifugirani u centrifugi (Sigma 2-6E, Nemačka; 3500 min⁻¹, 10 min). Gornji sloj (EEMK frakcija) je izvlačen mikropipetom, rastvoren u smeši 2-propanol/*n*-heksan (5:4 v/v) u odgovarajućem odnosu (1:10 ili 1:200 za kvalitativnu ili kvantitativnu analizu, redom) i filtriran kroz filter (0,45 μm, Millipore). Dobijeni filtrat je korišćen za kvalitativno i kvantitativno određivanje sastava reakcione smeše. Svi eksperimenti su rađeni dva puta.

3.3.3 Separacija proizvoda

Reakciona smeša dobijena nakon etanolize je sipana u levak za odvajanje i gravitaciono razdvojena na sobnoj temperaturi. U toku separacije formirana su tri sloja. Gornji sloj se sastoji od EEMK i manjih količina TAG, DAG, MAG i CaO, srednji sloj sadrži višak etanola, glicerola i korišćenog kosolventa (eutektičkog rastvarača, ChCl ili donora vodoničnih veza), a donji sloj je izdvojeni CaO.

3.3.4 Reciklaža i ponovno korišćenje CaO katalizatora

Da bi se proverio efekat aktivacije CaO katalizatora pomoću eutektičkih rastvarača i testirala njegova aktivnost, CaO nakon 2 h reakcije sa različitim eutektičkim rastvaračima je odvojen centrifugiranjem (3500 min^{-1} , 15 min) i direktno korišćen kao katalizator u uzastopnim reakcijama transesterifikacija (šest ciklusa) pod istim uslovima, bez ikakvog tretmana (bez dodavanja eutektičkog rastvarača, pranja ili ponovnog žarenja).

3.3.5 Reciklaža i ponovno korišćenje ChCl:G eutektičkog rastvarača sa recikliranim ili svežim nežarenim CaO katalizatorom

ChCl:G eutektički rastvarač je izdvojen iz reakcione smeše posle 2 h reakcije katalizovane recikliranim ili svežim nežarenim CaO katalizatorom. Reakciona smeša je centrifugirana na sobnoj temperaturi. Gornji i srednji slojevi su dekantacijom odvojeni od izdvojenog CaO. Srednji sloj je uparavan u rotacionom isparivaču radi uklanjanja viška etanola, a zatim sušen u sušnici na $110 \text{ }^{\circ}\text{C}$ do konstantne mase. Ovako dobijeni proizvod sadrži uglavnom ChCl:G eutektički rastvarač i glicerol koji je ekstrahovan eutektičkim rastvaračem (nazvan reciklirani ChCl:G eutektički rastvarač/glicerol sloj). Ponovno korišćenje ChCl:G eutektičkog rastvarača sa recikliranim ili svežim nežarenim CaO katalizatorom je izvršeno u tri serije eksperimenata, sprovedenih prema gore opisanom postupku (odjeljak 3.3.2) korišćenjem: (1) recikliranog ChCl:G/glicerol sloja i recikliranog CaO; (2) recikliranog ChCl:G/glicerol sloja i svežeg nežarenog CaO; i (3) tretiranog recikliranog ChCl:G/glicerol sloja i svežeg nežarenog CaO. Za treću seriju, reciklirani ChCl:G/glicerol sloj je pomešan sa odgovarajućom količinom ChCl u trajanju od 1 h na $70 \text{ }^{\circ}\text{C}$ da bi se dobio ChCl:G eutektički rastvarač u molskom odnosu 1:2.

3.4 Analitičke metode

3.4.1 Fizičko-hemijska svojstava ulja

Gustina ulja je određena piknometrijski na 25 °C, a dinamička viskoznost rotacionim viskozimetrom (Visco Basic Plus v. 0.8, Fungilab S.A., Barselona, Španija) ulja na 25 °C. Gustina na 25 °C je 907,10 kg/m³, a dinamička viskoznost na 25 °C je 72,70 mPa·s. Kiselinski, saponifikacioni, jodni i peroksidni brojevi ulja su određeni standardnim metodama za masti i ulja (AOCS, 1980). Kiselinski, saponifikacioni, jodni i peroksidni broj ulja su 0,64 mg KOH/g, 191 mg KOH/g, 126 g I₂/100 g i 7,25–11,97 mEq/kg, redom. Sastav masnih kiselina određen je metodom gasne hromatografije nakon metilovanja ulja (Stanisavljević i sar. 2007). Količine masnih kiselina u ulju su date u **tabeli 5**.

Tabela 5 Masne kiseline i njihova količina u suncokretovom ulju kome je istekao rok upotrebe

Masna kiselina	Količina (mas. %)*
C 14:0	0,05±0,01
C 16:0	5,41±0,08
C 16:1	0,07
C 18:0	3,19±0,04
C 18:1	25,23±0,47
C 18:2	63,07±0,37
C 18:3 (n-6)	nd ^a
C 18:3 (n-3)	0,14±0,01
C 20:0	0,29
C 20:1	0,19±0,01
C 20:3 (n-3)	nd
C 20:2	nd
C 22:0	1,31±0,13
C 22:1	0,55±0,03
C 22:2	nd
C 24:0	0,52±0,06
C 24:1	nd
Zasićene masne kiseline	10,77±0,04
Mono-nezasićene masne kiseline	25,93±0,58
Poli-nezasićene masne kiseline	63,21±0,39

^and – nije detektovan

3.4.2 Fizička svojstava eutektičkih rastvarača

Sva svojstva eutektičkih rastvarača su merena u temperaturnom opsegu 20–90 °C (293,15–363,15 K) pri atmosferskom pritisku. Očitavanja su vršena posle 20 min na svakoj temperaturi. Gustina, dinamička viskoznost i električna provodljivost su mereni korišćenjem

DMA 4500 Anton Paar denzitometra, rotacionog viskozimetra (Visco Basic Plus v. 0.8, Fungilab S.A., Barselona, Španija) i ProLine konduktometra B250, redom. Indeks refrakcije je meren automatskim Atago refraktometrom A100. Sva merenja su izvedena tri puta i uzete su srednje vrednosti.

3.4.3 FTIR eutektskih rastvarača

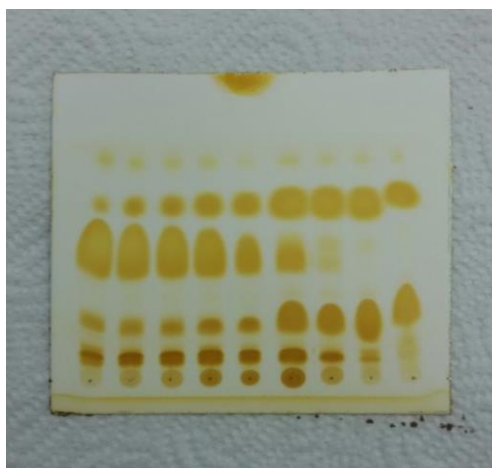
FTIR spektri eutektskih rastvarača u čvrstom stanju i njihovih čvrstih komponenti su snimani na sobnoj temperaturi pomoću Michaelson Bomen MB-series spektrofotometra tehnikom KBr diska (1,5 mg/150 mg) u opsegu od 4000–400 cm^{-1} i rezolucijom od 2 cm^{-1} . Smeša odabranog eutektskog rastvarača i KBr je vakuumirana i presovana (200 MPa) u cilju formiranja tankih permeabilnih pastila. FTIR spektri tečnih eutektskih rastvarača i njihovih tečnih komponenti su snimani ukapavanjem na jednu namensku FTIR pločicu, koja je preklapljena drugom pločicom.

3.4.4 Kvalitativni i kvantitativni sastav reakcione smeše u toku etanolize

Promena sastava reakcione smeše u toku etanolize praćena je metodama tankoslojne i tečne hromatografije.

3.4.4.1 Kvalitativni sastav

Za određivanje kvalitativnog sastava uljno–etil estarskog sloja reakcione smeše korišćena je metoda tankoslojne hromatografije (TLC) (Stamenković i sar. 2007) (**slika 6**). Uzorci uljno–etil estarskog sloja rastvoreni su u smeši 2-propanol/*n*-heksan (5:4 v/v) u odnosu 1:10. Rastvori uzoraka, kao i standardi, nanošeni su na TLC ploče (20 × 10 cm; Silica gel 60 F254; Merck, Darmstadt, Nemačka) pomoću mikrošprica (HP, 10 μl) u količini od 5 μl po mrlji. Hromatogram je razvijan smešom *n*-heksan–etil acetat–sirćetna kiselina (90:10:1, v/v/v) (Kaieda i sar. 1999), a zatim sušen toplim vazduhom. Za izazivanje mrlja korišćene su pare joda (Stahl, 1967). Detekcija komponenti na razvijenim hromatogramima vršena je na osnovu R_f vrednosti, poređenjem sa odgovarajućim standardima. Na ovaj način su identifikovani EEMK, MAG, DAG i TAG.



Slika 6 Izgled TLC hromatograma uzoraka reakcione smeše EEMK, MAG, DAG i TAG uzetih tokom reakcije etanolize. Na slici je prikazana reakcija katalizovana sistemom nežareni CaO/ChCl:DMU

3.4.4.2 Kvantitativni sastav

Kvantitativni sastav uljno–etil estarskog sloja reakcione smeše (tj. sadržaj TAG, DAG, MAG i EEMK) određivan je modifikovanom metodom tečne (HPLC) hromatografije (Stamenković i sar. 2007). HPLC analiza je rađena na hromatografu (Agilent 1100 Series) opremljenim degaserom, binarnom pumpom, termostatiranom kolonom i UV/VIS detektorom (**slika 7**). Uzorci uljno–etil estarskog sloja su rastvarani u smeši 2-propanol/*n*-heksan (5:4 v/v) u odnosu 1:200. Svi korišćeni rastvarači i uzorci su filtrirani kroz Millipore filter 0,45 μm . Zapremina injektiranog uzorka je 20 μl . Razdvajanje je izvršeno na koloni Zorbax Eclipse XDB-C18 (4,6 \times 150 mm, 5 μm) sa protokom binarne smeše rastvarača: metanol (rastvarač A) i smeša 2-propanol/*n*-heksan (rastvarač B) od 1 cm^3/min , sa linearnim gradijentom od 100 % A do 40 % A + 60 % B za 15 minuta. Temperatura kolone je bila 40 $^\circ\text{C}$. Komponente su detektovane na 205 nm. Stepen konverzije TAG (x_A) je računat iz sadržaja TAG (%) u etil estarsko/uljane frakcije iz reakcione smeše na početku reakcije, c_{A0} , i posle određenog vremena, c_A , pomoću sledeće jednačine:

$$x_A = 1 - \frac{c_A}{c_{A0}} \quad (3.1)$$



Slika 7 HPLC uređaj (Agilent 1100 Series)

Kalibracione krive, dobijene korišćenjem standardne smeše EEMK i standardom TAG (Stamenković i sar, 2013), korišćene su za kvantifikaciju EEMK i TAG. Sadržaji TAG, DAG, MAG i EEMK su proračunati iz površina odgovarajućih pikova korišćenjem kalibracionih krivi.

3.4.5 Karakterizacija CaO katalizatora posle reakcije

Nakon 2 h reakcije, CaO katalizator je odvajanje iz reakcione smeše centrifugiranjem (3500 min^{-1} , 15 min) radi FTIR i XRD analiza.

3.4.5.1 FTIR analiza CaO katalizatora posle reakcije

FTIR spektri katalizatora su snimani na sobnoj temperaturi pomoću Michaelson Bomen MB-series spektrofotometra metodom KBr diska (1,5 mg/150 mg) u opsegu $4000\text{--}400 \text{ cm}^{-1}$ u rezoluciji 2 cm^{-1} . Smeša katalizatora i KBr je vakuumirana i presovana (200 MPa) u cilju formiranja tankih permeabilnih pastila.

3.4.5.2 XRD analiza CaO katalizatora posle reakcije

XRD analiza rađena je na difraktometru za prah Philips PW 1050 sa Cu $K\alpha_{1,2}$ ($\lambda = 1.54178 \text{ \AA}$) sa Ni filterom i Bragg–Brentano fokusirajućom geometrijom. Merenja su urađena

na sobnoj temperaturi u intervalu od 7 do 70° 2θ sa korakom od 0,05° i vremenom zadržavanja od 3 s po koraku.

3.4.6 Rastvorljivost CaO, CaCO₃ i Ca(OH)₂ u eutektskim rastvaračima

Rastvorljivost CaO, CaCO₃ i Ca(OH)₂ u različitim eutektskim rastvaračima je određena HCl/NaOH titracijom (Huang i sar. 2013). Zasićeni rastvori CaO, CaCO₃ i Ca(OH)₂ u eutektskim rastvaračima, koji su napravljeni rastvaranjem 5 g odgovarajućeg kalcijumovog jedinjenja u određenoj masi eutektskog rastvarača, ostavljeni su 24 h na 25 °C i 70 °C do uspostavljanja ravnoteže. Zatim je u rastvorima dodato po 2 mL standardnog rastvora HCl (0,01 mol·dm⁻³). Višak HCl je retitrisan standardnim rastvorom NaOH (0,015 mol·dm⁻³). Izmerene rastvorljivosti CaO, CaCO₃ i Ca(OH)₂ u eutektskim rastvaračima na 25 °C i 70 °C su date u **tabeli 6**.

Tabela 6 Rastvorljivost CaO, CaCO₃ i Ca(OH)₂ u eutektskim rastvaračima^a

Eutektski rastvarač	Rastvorljivost, mas. %					
	CaO		CaCO ₃		Ca(OH) ₂	
	25 °C	70 °C	25 °C	70 °C	25 °C	70 °C
ChCl:U	1,05±0,09	7,53±0,05	0,43±0,12	0,44±0,11	1,15±0,10	8,03±0,07
ChCl:TU	– ^b	2,20±0,06	– ^b	0,34±0,08	– ^b	4,67±0,09
ChCl:DMU	– ^b	3,56±0,0	– ^b	0,16±0,05	– ^b	3,85±0,13
ChCl:PEG	0,21±0,07	0,31±0,05	0,10±0,02	0,90±0,13	0,14±0,06	0,30±0,09
ChCl:EG	0,72±0,11	1,64±0,03	0,08±0,01	0,47±0,10	0,99±0,07	1,84±0,12
ChCl:G	1,33±0,08	1,80±0,09	0,17±0,04	0,89±0,09	1,43±0,13	2,09±0,06

^a Srednje vrednosti iz 3 merenja ± standardna devijacija.

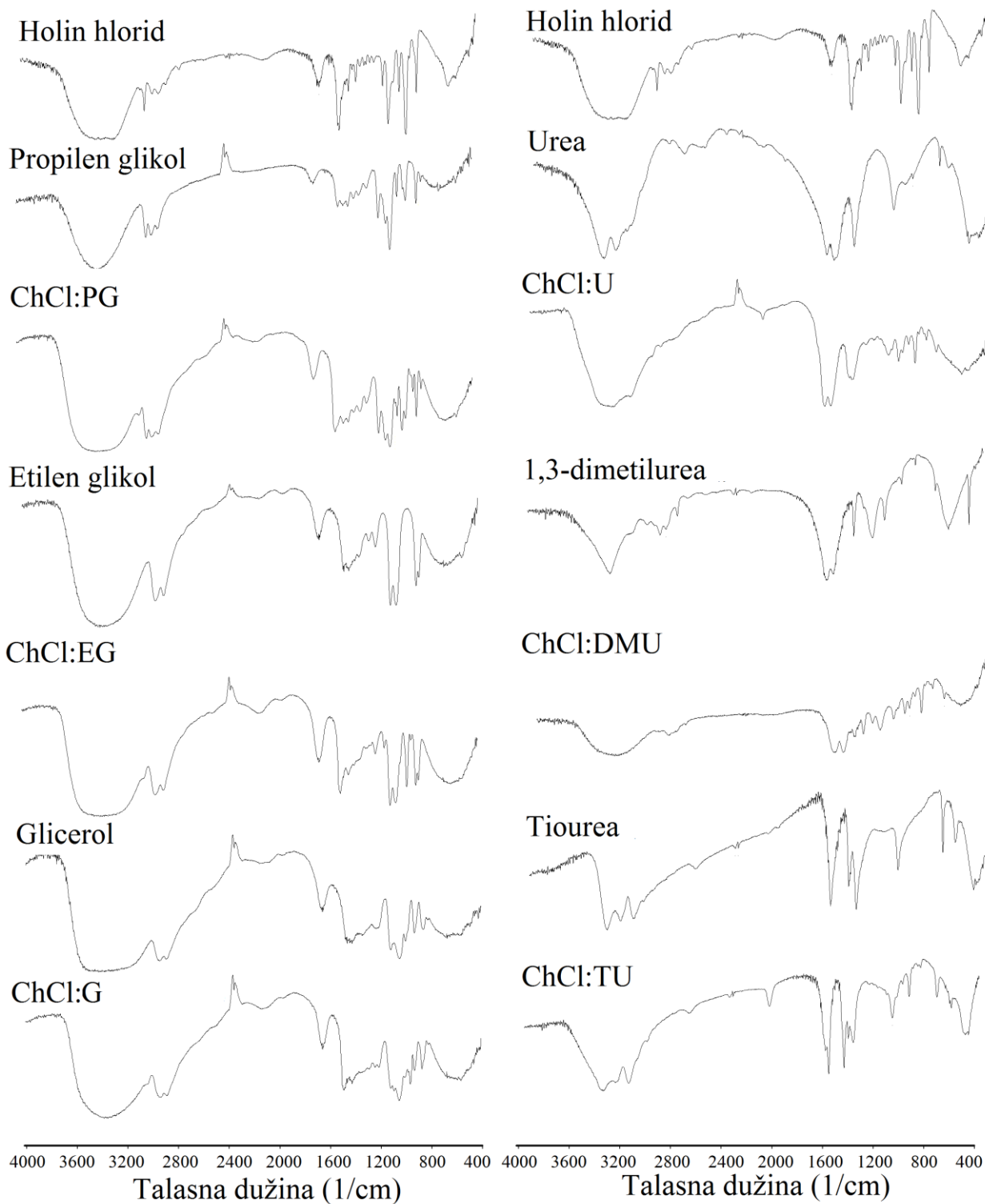
^b Rastvorljivost nije određena jer je eutektski rastvarač čvrst na 25 °C.

4. REZULTATI I DISKUSIJA

4.1 FTIR analiza eutektičkih rastvarača

FTIR spektri ChCl, propilen glikola, ChCl:PG, etilen glikola, ChCl:EG, glicerola, ChCl:G, uree, ChCl:U, 1,3-dimetiluree, ChCl:DMU, tiouree i ChCl:TU su prikazani na **slici 8**. Spektar ChCl ima veoma jaku i široku traku na 3406 cm^{-1} , koja potiče od $\nu(\text{OH})$ vibracije istezanja. Oblik trake ukazuje na prisustvo vodonične veze, verovatno intramolekulske, pošto molekul ChCl poseduje i donor i akceptor vodonika. Slab pik na 2846 cm^{-1} ukazuje, takođe, na postojanje vodonične veze (Wang et al., 2012). Traka na 3247 cm^{-1} potiče od $\nu(\text{NH}_3^+)$ vibracije, tipične za šaržne derivate amina, dok se odgovarajuća deformaciona vibracija $\delta(\text{NH}_3^+)$ pojavljuje na 1660 cm^{-1} (Parikh, 1974). FTIR spektri eutektičkih rastvarača na bazi ChCl sa propilen glikolom, etilen glikolom i glicerolom pokazuju jaku i široku traku na $\sim 3400\text{ cm}^{-1}$, što je razumljivo, s obzirom na prisustvo hidroksilnih grupa u svim jedinjenjima. Oblik trake ukazuje na vodonično vezanu hidroksilnu funkcionalnu grupu, koja pokriva sve trake koje pripadaju amin vibracijama od ChCl.

FTIR spektar eutektičkog rastvarača ChCl:U poseduje jaku i široku traku na $\sim 3400\text{ cm}^{-1}$ koja, kao i kod spektra ChCl, pripada vodonično vezanoj hidroksilnoj funkcionalnoj grupi. Kod ovog eutektičkog rastvarača primećuje se pomeranje trake šaržnog amin derivata na 3334 i 3205 cm^{-1} . Sa druge strane, spektar eutektičkog rastvarača nema traku na 1684 cm^{-1} , koja se vidi u spektru uree, a karakteristična je za $\nu(\text{C}=\text{O})$ karbonilnu vibraciju, što je dokaz enol tautomernog oblika uree u ovom eutektičkom rastvaraču. Spektri eutektičkih rastvarača ChCl:TU i ChCl:DMU poseduju, takođe, jaku i široku traku na $\sim 3400\text{ cm}^{-1}$ koja, kao u spektru ChCl, pripada vodonično vezanoj hidroksilnoj funkcionalnoj grupi (Troter i sar. 2016b). FTIR spektar 1,3-dimetiluree poseduje traku na 3345 cm^{-1} karakterističnu za vibraciju istezanja, što odgovara sekundarnoj $\nu(\text{NH})$ grupi. Trake na 2344 cm^{-1} i 1837 cm^{-1} potiču od istegnutih $\nu(\text{C}=\text{NH}^+)$ i deformacionih $\delta(\text{C}=\text{NH}^+)$ vibracija, što potvrđuje da je 1,3-dimetilurea u obliku imidinske kiseline ((Z)-N,N'-dimetilkarbamimidinska kiselina). Traka koja pripada istezajućoj $\nu(\text{OH})$ vibraciji je široka, na 3378 cm^{-1} i pokriva sve trake koje pripadaju vibracijama amina. $\nu(\text{C}-\text{O})$ u eutektičkom rastvaraču je blago pomerena za $\Delta\nu = 11\text{ cm}^{-1}$ u spektru eutektičkog rastvarača u odnosu na $\nu(\text{C}-\text{O})$ u spektru 1,3-dimetiluree, uglavnom zbog interakcije holin-1,3-dimetilurea.



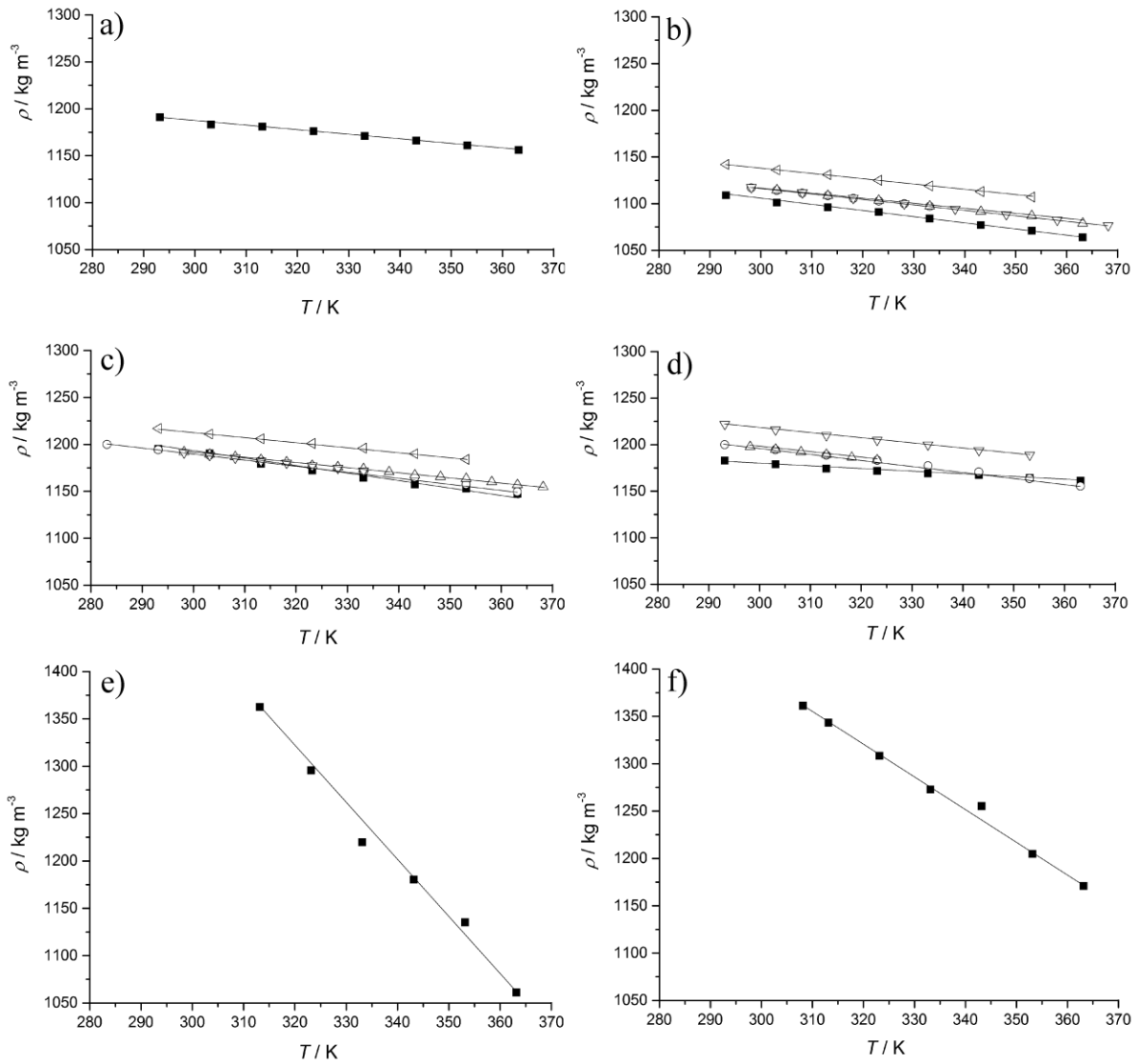
Slika 8 FTIR spektri ChCl, propilen glikola, ChCl:PG, etilen glikola, ChCl:EG, glicerola, ChCl:G, uree, ChCl:U, 1,3-dimetiluree, ChCl:DMU, tiouree i ChCl:TU. Zbog vertikalnog poređenja spektar ChCl je dat dva puta

FTIR spektar tiouree poseduje asimetričnu i simetričnu vibraciju istežanja $\nu_{as}(\text{NH}_2) + \nu_s(\text{NH}_2)$ na 3380 i 3273 cm^{-1} , kao i N–C=S I, N–C=S II i N–C=S III trake na 1436, 1399 i 1084 cm^{-1} , dokazujući da je tiourea u svojoj tiol formi (karbamimidotiolna kiselina) (Rao i Venkataraghavan, 1962). Neznatno pomeranje amin deformacione vibracije u eutektičkom rastvaraču ($\Delta\nu = 11 \text{ cm}^{-1}$) u odnosu na amin deformacionu vibraciju ChCl se objašnjava, takođe, interakcijom holin–tiourea.

4.2 Fizička i termodinamička svojstva pripremljenih eutektičkih rastvarača

4.2.1 Gustina eutektičkih rastvarača

Jake vodonične veze između molekula, Van der Waals-ove interakcije i elektrostatičke interakcije imaju veliki uticaj na gustinu eutektičkih rastvarača. Većina eutektičkih rastvarača ima veću gustinu od vode. Slično jonskim tečnostima, eutektički rastvarači imaju dosta šupljina, pa na njihovu gustinu utiču i pakovanje i raspored molekula. Na primer, kada se ZnCl_2 kombinuje sa ureom, prosečan radijus šupljine se smanjuje, što dovodi do blagog povećanja gustine eutektičkog rastvarača u poređenju sa gustinom uree (Khandelwal i sar. 2016). Jasno je da različiti tipovi donora vodonične veze dovode do različitih gustina eutektičkog rastvarača, što se vidi kod $\text{ZnCl}_2/\text{urea}$ i $\text{ZnCl}_2/\text{acetamid}$ kombinacija, koji imaju gustinu od 1,63 i 1,36 $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$, redom (Zhang i sar. 2012). Zagrevanjem dolazi do intenzivnijeg kretanja čestica eutektičkog rastvarača, što dovodi do smanjenja gustine (Shahbaz i sar. 2011c). Takođe, veća količina vode prisutna u eutektičkom rastvaraču dovodi do znatnijeg smanjenja gustine (García i sar. 2015). **Slika 9** prikazuje uticaj temperature na gustinu eutektičkih rastvarača ChCl:PG, ChCl:EG, ChCl:G, ChCl:U, ChCl:DMU i ChCl:TU. Rezultati pokazuju da se gustina smanjuje sa povećanjem temperature, kao što se i očekuje kod tečnosti. U cilju poređenja vrednosti, podaci iz literature za eutektičke rastvarače ChCl:EG, ChCl:G i ChCl:U su, takođe, prikazani.



Slika 9 Uticaj temperature na gustinu (ρ) eutektičkih rastvarača: (a) ChCl:PG – ■ (dobijene vrednosti); (b) ChCl:EG – ■ (dobijene vrednosti), ▽ (Shahbaz i sar. 2011c), ○ (Leron i sar. 2012), △ (Shahbaz i sar. 2012b), ◁ (Mjalli i Abdel–Jabbar, 2014); c) ChCl:G – ■ (dobijene vrednosti), ▽ (Leron i sar. 2012), △ (Shahbaz i sar. 2012b), ◁ (Mjalli i Abdel–Jabbar, 2014), ○ (Yadav i sar. 2014); d) ChCl:U – ■ (dobijene vrednosti), ▽ (Mjalli i Abdel–Jabbar, 2014), ○ (Yadav i Pandey, 2014), △ (Leron i Li, 2012); e) ChCl:DMU – ■ (dobijene vrednosti), f) ChCl:TU – ■ (dobijene vrednosti)

Kao i kod čistih jonskih tečnosti (Jacquemin i sar. 2006; Rodriguez i Brennecke, 2006) i eutektičkih rastvarača ChCl:EG, ChCl:G i ChCl:U (Ciocirlan i sar. 2010; Constantin i sar. 2015; Popescu i sar. 2011) primetna je veoma dobra linearna korelacija između gustine i temperature za sve eutektičke rastvarače:

$$\rho = a + bT \quad (4.1)$$

gde je: ρ – gustina ($\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$), T – apsolutna temperatura (K), a – gustina na 0 K ($\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$) i b – koeficijent zapreminskog širenja ($\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}\text{K}^{-1}$). Parametri jednačine (4.1) za proučavane eutektičke rastvarače, zajedno sa opsegom gustine, srednjim relativnim procentom odstupanja (MRPD) i koeficijentom determinacije (R^2) su prikazani u **tabeli 7**. Male MRPD i R^2 vrednosti blizu jedinice potvrđuju dobru linearnu korelaciju između gustine i temperature.

Tabela 7 Parametri jednačine (4.1) za opseg temperature 293,15–363,15 K

Eutektički rastvarač	Opseg gustine / $\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$	a / $\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$	b / $\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}\text{K}^{-1}$	MRPD / %	R^2
ChCl:PG	1156,0–1191,0	1331,3	– 0,482	±0,05	0,993
ChCl:EG	1064,0–1109,0	1293,3	– 0,629	±0,05	0,997
ChCl:G	1147,4–1195,1	1402,2	– 0,707	±0,13	0,989
ChCl:U	1161,1–1182,9	1269,0	– 0,298	±0,07	0,985
ChCl:DMU ^a	1061,2–1362,6	3168,0	– 5,7929	±0,60	0,990
ChCl:TU ^b	1170,9–1361,3	2409,4	– 3,4017	±0,29	0,993

^a313,15–363,15 K; ^b308,15–363,15 K

Na osnovu koeficijenta zapreminskog širenja među eutektičkim rastvaračima sa poliolima, ChCl:G je najviše termički osetljiv, zatim slede ChCl:EG, pa ChCl:PG. Među eutektičkim rastvaračima sa amidima, najviše termički osetljiv je ChCl:DMU, zatim ChCl:TU i na kraju ChCl:U. Na sobnoj temperaturi ChCl:G; ChCl:PG; ChCl:U i ChCl:EG su tečni i njihove gustine su u redosledu: ChCl:G > ChCl:PG > ChCl:U > ChCl:EG, dok su ChCl:DMU i ChCl:TU čvrsti i postaju tečni tek kada se zagreju. Na 313,15 K redosled gustina analiziranih eutektičkih rastvarača je sledeći: ChCl:DMU > ChCl:TU > ChCl:PG > ChCl:G > ChCl:U > ChCl:EG. Razlike u gustini se mogu objasniti različitim pakovanjem molekula. ChCl:PG ima veću gustinu od druga dva eutektička rastvarača sa poliolima zbog većeg intermolekulskog interagovanja, pa je gušća struktura jedinjenja. Gustina ChCl:EG je manja nego kod drugih eutektičkih rastvarača sa poliolima, što pokazuje da gušće tečnost daju eutektičke rastvarače sa gušćom strukturom. Kod ChCl:DMU i ChCl:U, kiseonični deo sa slobodnim elektronskim parovima gde je veća elektronegativnost, najverovatnije interaguje sa ChCl, ali ChCl:DMU je gušći, što se može pripisati tesnijem intermolekulskom pakovanju između ChCl i 1,3-dimetiluree. Prisustvo dve metil grupe u ovom eutektičkom rastvaraču, takođe, znatno utiče na njegovu gustinu.

Poređenjem izmerenih i literaturnih vrednosti dolazi se do zaključka da postoji dobro slaganje (**slika 9**). Treba napomenuti da su vrednosti nagiba linearnih korelacija za ChCl:EG i ChCl:G, koji odgovaraju koeficijentu zapreminskog širenja, skoro isti sa do sada publikovanim vrednostima (Leron i sar. 2012; Mjalli i Abdel–Jabbar, 2014; Shahbaz i sar.

2011c, 2012b; Yadav i sar. 2014). Gustina ChCl:EG je neznatno niža od već objavljenih za isti opseg temperature (Leron i sar. 2012; Mjalli i Abdel-Jabbar, 2014; Shahbaz i sar. 2011c, 2012b), dok je gustina ChCl:G neznatno veća u opsegu 293,15–303,15 K i niža u opsegu 313,15–363,15 K od vrednosti iz literature (Leron i sar. 2012; Shahbaz i sar. 2012b; Yadav i sar. 2014). Sa druge strane, koeficijent zapreminskog širenja za ChCl:U se razlikuje od literaturne vrednosti (Leron i Li, 2012; Mjalli i Abdel-Jabbar, 2014; Yadav i Pandey, 2014). Ovaj eutektički rastvarač ima manju gustinu u opsegu 293,15–343,15 K i veću gustinu u opsegu 353,15–363,15 K od vrednosti iz literature (Leron i Li, 2012; Yadav i Pandey, 2014). Takođe, u poređenju sa vrednostima u radu Mjalli i Abdel-Jabbar (2014), gustine za ChCl:G i ChCl:U za opseg 293,15–353,15 K su niže. Fizička i termodinamička svojstva eutektičkih rastvarača ChCl:PG, ChCl:DMU i ChCl:TU nisu do sada proučavana.

Gustina se obično koristi za izračunavanje koeficijenta toplotnog širenja (α), molekulske zapremine (V_m) i energije rešetke (U_{pot}) (Constantin i sar. 2015; Glasser, 2013). Koeficijent toplotnog širenja je izračunat iz linearne zavisnosti (Constantin i sar. 2015):

$$\ln \rho = c - \alpha T \quad (4.2)$$

gde je: c – empirijska konstanta. Koeficijent toplotnog širenja opisuje tendenciju tečnosti da se širi sa porastom temperature i obratno, da se skuplja prilikom hlađenja. Veće vrednosti ovog koeficijenta koreliraju sa većim slobodnim zapreminama, koje stvaraju dodatni prostor između nevezanih molekula, pri tom smanjujući gustinu. Zagrevanjem se povećava kinetička energija molekula, što dovodi do ekspanzija koje su ponekad nepoželjne (Chemat i sar. 2016). Veći sadržaj donora vodonične veze u eutektičkom rastvaraču povećava interakcije od strane vodoničnih veza između molekula, povećavajući gustinu i smanjujući slobodnu zapreminu, što rezultira smanjenjem koeficijenta toplotnog širenja (Florindo i sar. 2014). Kao što je prikazano u **tabeli 8**, vrednosti koeficijenta toplotnog širenja su u rasponu $3 \cdot 10^{-4}$ – $48 \cdot 10^{-4} \text{ K}^{-1}$, što je blisko vrednostima i za druge eutektičke rastvarače (Chemat i sar. 2015, 2016; Ciocirlan i sar. 2010; Constantin i sar. 2015).

Tabela 8 Parametri jednačine (4.2) za opseg temperature 293,15–363,15 K

Eutektički rastvarač	$c / \text{kg} \cdot \text{m}^{-3} \text{K}^{-1}$	α / K^{-1}	$MRPD / \%$	R^2
ChCl:PG	7,2023	$4 \cdot 10^{-4}$	$\pm 0,05$	0,993
ChCl:EG	7,1810	$6 \cdot 10^{-4}$	$\pm 0,09$	0,997
ChCl:G	7,2629	$6 \cdot 10^{-4}$	$\pm 0,02$	0,990
ChCl:U	7,1493	$3 \cdot 10^{-4}$	$\pm 0,21$	0,985
ChCl:DMU ^a	8,7166	$48 \cdot 10^{-4}$	$\pm 0,09$	0,991
ChCl:TU ^b	8,0453	$27 \cdot 10^{-4}$	$\pm 0,06$	0,991

^a313,15–363,15 K; ^b308,15–363,15 K

Izračunate vrednosti molekulske zapremine (V_m), energije rešetke (U_{pot}) i toplotnog kapaciteta (C_p) pomoću poznatih jednačina iz literature (Constantin i sar. 2015; Glasser, 2013) na 303,15 K prikazane su u **tabeli 9**. Vrednosti energije rešetke su slične onim kod rastopljenih (tečnih) soli; na primer, CsI ima najnižu energiju rešetke među alkalnim halogenidima od 613 kJ mol⁻¹ (Haynes, 2013). Ovo je glavni razlog tečnog agregatnog stanja testiranih eutektičkih rastvarača na sobnoj temperaturi.

Tabela 9 Vrednosti V_m , U_{pot} i C_p za eutektičke rastvarače na 303,15 K

Eutektički rastvarač	V_m / nm^3	$U_{pot} / \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	$C_p / \text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$
ChCl:PG	0,409	1156,7	469,8
ChCl:EG	0,397	1169,8	457,5
ChCl:G	0,451	1113,8	513,5
ChCl:U	0,365	1208,0	424,4
ChCl:DMU ^a	0,385	1184,7	444,1
ChCl:TU ^b	0,356	1220,6	414,2

^a313,15 K; ^b308,15 K

4.2.2 Viskoznost eutektičkih rastvarača

Većina eutektičkih rastvarača je vrlo viskozna na sobnoj temperaturi (Smith i sar. 2014). Eutektički rastvarači koji imaju manju viskoznost i na sobnoj temperaturi su poželjni za tehnološke procese jer ih nije potrebno zagrevati na visokim temperaturama, pa se postiže ušteda energije. Viskoznost binarnih eutektičkih rastvarača zavisi od jačine interakcija između soli i donora vodonične veze, odnosno van der Waals-ovih interakcija, elektrostatičkih interakcija i vodoničnih veza prisutnih u molekulu. Veća viskoznost se uglavnom pripisuje relativno velikoj veličini jona i slobodnoj zapremini u ovim sistemima (Smith i sar. 2014). Faktori koji utiču na viskoznost eutektičkih rastvarača su: hemijska priroda komponenti (vrsta donora i akceptora vodoničnih veza), molski odnos komponenti, temperatura i količina vode (Zhang i sar. 2012). Manje viskozni eutektički rastvarači se mogu dobiti korišćenjem manjih katjona kao donora vodoničnih veza (Zhang i sar. 2012). Viskoznost eutektičkih rastvarača se značajno smanjuje zagrevanjem ili dodavanjem vode. Optimalni sadržaj vode u eutektičkim rastvaračima zavisi od sastava eutektičkiog rastvarača i polarnosti komponenti (Khandelwal i sar. 2016).

Promena viskoznosti sa temperaturom kod jonskih tečnost prati Arrhenius-ovu ili Vogel–Tamman–Fulcher-ovu zavisnost (Okoturo i Van der Noot, 2004), a isto se može primeniti za eutektičke rastvarače. Kao što je ranije navedeno (Sun i sar. 2012), odnos

viskoznosti i temperature se može fitovati prema Arrhenius-ovoj jednačini, koja je pojednostavljena verzija Eyring-ove teorije (Jacquemin i sar. 2006):

$$\eta = \eta_0 \exp\left(\frac{E_\eta}{RT}\right) \quad (4.3)$$

ili

$$\ln \eta = \ln \eta_0 + \frac{E_\eta}{RT} \quad (4.4)$$

gde je η – viskoznost, T – apsolutna temperatura, E_η – energija aktivacije, η_0 – konstanta, a R – univerzalna gasna konstanta. Zavisnost viskoznosti i temperature je fitovana pomoću Arrhenius-ove jednačine (Jacquemin i sar. 2006; Janz i sar. 1975; Popescu, 1999) za testirane eutektičke rastvarače, kao što je prikazano u **tabeli 10**.

Tabela 10 Parametri Arrhenius-ove zavisnosti viskoznosti za eutektičke rastvarače za opseg temperature 293,15–363,15 K

Eutektički rastvarač	Opseg viskoznosti / Pa·s	Jednačina (η / Pa·s)	η_0 / Pa·s	E_η / J·mol ⁻¹	MRPD / %	R^2
ChCl:PG	0,021–0,159	$\ln \eta = 2984,7 \cdot T^{-1} - 12,2$	$5,14 \cdot 10^{-6}$	24815	±3,45	0,966
ChCl:EG	0,007–0,059	$\ln \eta = 2736,8 \cdot T^{-1} - 12,2$	$5,23 \cdot 10^{-6}$	22754	±2,10	0,963
ChCl:G	0,008–0,490	$\ln \eta = 6376,3 \cdot T^{-1} - 22,3$	$2,16 \cdot 10^{-10}$	53013	±8,13	0,983
ChCl:U	0,018–3,195	$\ln \eta = 8987,6 \cdot T^{-1} - 29,0$	$2,58 \cdot 10^{-13}$	74723	±19,72	0,968
ChCl:DMU ^a	0,029–4,029	$\ln \eta = 11489 \cdot T^{-1} - 35,5$	$4,01 \cdot 10^{-16}$	95519,5	±15,82	0,991
ChCl:TU ^b	0,094–2,972	$\ln \eta = 6971,9 \cdot T^{-1} - 21,7$	$3,88 \cdot 10^{-10}$	57964,4	±14,44	0,984

^a313,15–363,15 K; ^b308,15–363,15 K

Osim Arrhenius-ove jednačine, koristi se i Vogel–Tamman–Fulcher jednačina (Sun i sar. 2012):

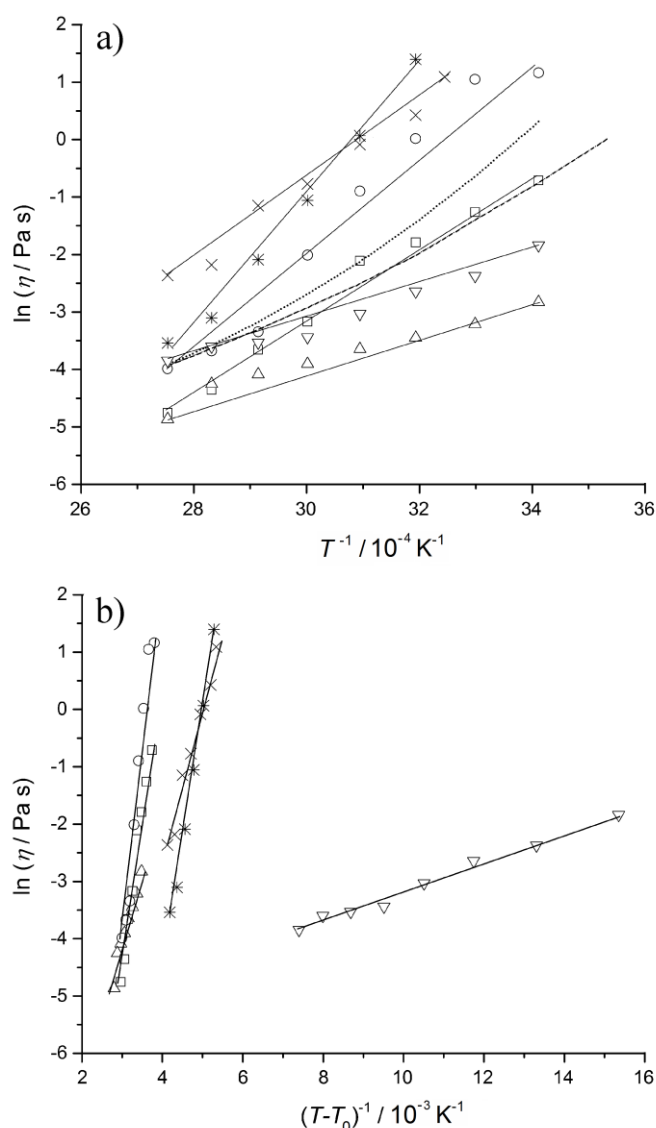
$$\eta = \eta_0 \exp\left(\frac{B_\eta}{T - T_0}\right) \quad (4.5)$$

gde su η_0 , B_η i T_0 parametri (Wu i sar. 2010) koji se izračunavaju iz tri eksperimentalno određene temperature – T_g (temperatura ostakljivanja), T_{om} (temperatura omekšavanja) i T_l (temperatura likvidusa) kojima odgovaraju referentne vrednosti viskoznosti ($\log \eta$). Vrednosti ovih parametara su prikazane u **tabeli 11**. **Slika 10** prikazuje dinamičku viskoznost (η) pripremljenih eutektičkih rastvarača u funkciji od temperature po Arrhenius i Vogel–Tamman–Fulcher jednačinama, zajedno sa podacima iz literature za eutektičke rastvarače ChCl:G i ChCl:U.

Tabela 11 Parametri Vogel–Tamman–Fulcher jednačina viskoznosti za eutektičke rastvarače za opseg temperature 293,15–363,15 K

Eutektički rastvarač	Jednačina	$\eta_0 /$ Pa·s	$B_\eta /$ K	$T_0 /$ K	$MRPD /$ %	R^2
ChCl:PG	$\ln \eta = 252,03 \cdot (T-T_0)^{-1} - 5,7$	$3,348 \cdot 10^{-3}$	252,03	228	$\pm 1,61$	0,990
ChCl:EG	$\ln \eta = 2636,3 \cdot (T-T_0)^{-1} - 12,01$	$6,107 \cdot 10^{-6}$	2636,3	6	$\pm 2,10$	0,964
ChCl:G	$\ln \eta = 5393 \cdot (T-T_0)^{-1} - 20,68$	$1,044 \cdot 10^{-9}$	5393,0	26	$\pm 8,42$	0,983
ChCl:U	$\ln \eta = 7400,3 \cdot (T-T_0)^{-1} - 26,43$	$3,32 \cdot 10^{-12}$	7400,3	30	$\pm 20,16$	0,968
ChCl:DMU ^a	$\ln \eta = 4578,7 \cdot (T-T_0)^{-1} - 22,91$	$1,127 \cdot 10^{-10}$	4578,7	124	$\pm 9,57$	0,995
ChCl:TU ^b	$\ln \eta = 2819,4 \cdot (T-T_0)^{-1} - 14,07$	$7,753 \cdot 10^{-7}$	2819,4	121	$\pm 18,73$	0,984

^a313,15–363,15 K; ^b308,15–363,15 K



Slika 10 Uticaj temperature na viskoznost (η) eutektičkih rastvarača: **(a)** Arrhenius-ova zavisnost; **(b)** Vogel–Tamman–Fulcher zavisnost za ChCl:PG – ∇ , ChCl:EG – \triangle , ChCl:G – \square , ChCl:U – \circ , ChCl:DMU – $*$ i ChCl:TU – \times (literaturni podaci: ChCl:G – \cdots (Yadav i sar. 2014), ChCl:U – $-\cdot-\cdot-$ (Yadav i Pandey, 2014))

Eutektički rastvarači imaju veću viskoznost na nižim temperaturama, koja opada tokom zagrevanja zbog veće mobilnosti sastojaka. Na 313,15 K, viskoznost testiranih eutektičkih rastvarača je u redosledu: ChCl:DMU > ChCl:TU > ChCl:U > ChCl:G > ChCl:PG > ChCl:EG. Veća viskoznost eutektičkih rastvarača sa amidima ukazuje na stvaranje snažnijih vodoničnih veza u ovim sistemima nego kod eutektičkih rastvarača sa poliolima. Dve metil grupe u 1,3-dimetilurei imaju, takođe, veliki uticaj na viskoznost eutektičkih rastvarača ChCl:DMU.

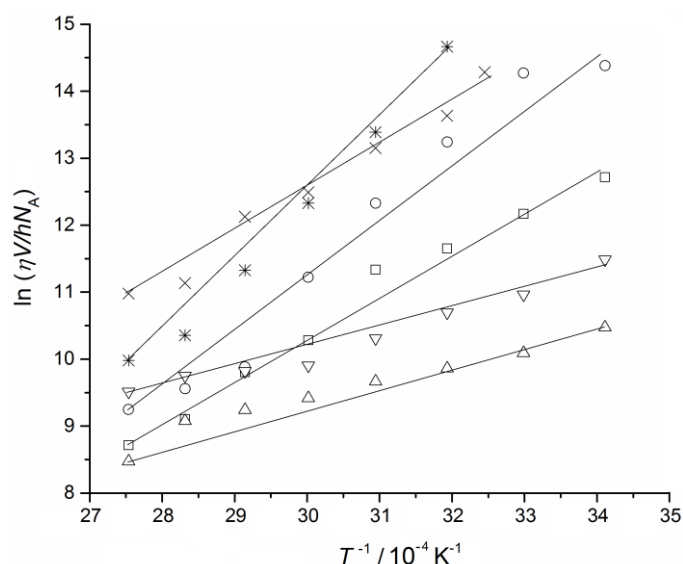
Najveću viskoznost među eutektičkim rastvaračima na bazi poliola ima ChCl:G, jer glicerol ima jednu –OH grupu više od ostalih poliola, formirajući jače vodonične veze. Vrednosti E_η za analizirane eutektičke rastvarače su veće od onih kod konvencionalnih tečnosti ili tečnih soli (Janz i sar. 1975; Popescu, 1999), što se može objasniti velikim nekovalentnim intermolekulskim interakcijama u ovim eutektičkim rastvaračima. Razlike među testiranim eutektičkim rastvaračima u pogledu vrednosti gustine i viskoznosti se može objasniti boljom sposobnošću uree da formira vodonične veze. Po Ashworth i sar. (2016) pojedinačne vodonične veze između uree i holina ili čak uree sa drugim molekulom uree u proseku su jače od onih sa hloridom. Međutim, urea formira vodonično vezani katjonski kompleks urea[holin]⁺ koji je energetski kompetitivan sa anjonom [Cl(urea)₂]⁻.

Po Bonhöte i sar. (1996) produženje alkil lanca ili fluorisanje organskih jedinjenja izazivaju povećanje van der Waals-ovih interakcija, što jonske tečnosti čini viskoznijim. Pošto velika viskoznost na niskim temperaturama utiče negativno na bilo koji tehnološki proces, ove eutektičke rastvarače je najbolje koristiti na temperaturama višim od 313,15 K. Poređenjem izračunatih E_η vrednosti za ChCl:EG, ChCl:G i ChCl:U sa literaturnim podacima, vidi se da su one niže za ChCl:EG, ali za ChCl:G i ChCl:U su veće od literaturnih vrednosti (Ciocirlan i sar. 2010; Popescu i sar. 2011; Yadav i Pandey, 2014; Yadav i sar. 2014). Tako je za ChCl:EG u literaturi navedena E_η vrednost od 25433 J·mol⁻¹ (Ciocirlan i sar. 2010), za ChCl:G 48930 J·mol⁻¹ na 298,15 K (Yadav i sar. 2014), dok su za ChCl:U 53419 J·mol⁻¹ (Ciocirlan i sar. 2010), 53300 J·mol⁻¹ (Popescu i sar. 2011) i 72100 J·mol⁻¹ na 298,15 K (Yadav i Pandey, 2014).

Za bolje razumevanje viskoznog toka obično se koristi Eyring-ova teorija stanja tranzicije za izračunavanje termodinamičkih funkcija aktivacije iz dinamičke viskoznosti. Iz sledeće jednačine mogu se izračunati entalpija (ΔH^*) i entropija (ΔS^*) aktivacije viskoznog toka (Constantin i sar. 2015):

$$\ln \frac{\eta V}{h N_A} = \frac{\Delta H^*}{RT} - \frac{\Delta S^*}{R} \quad (4.6)$$

Za sve eutektičke rastvarače zavisnosti $\ln (\eta V/hN_A)$ u funkciji od T^{-1} (jednačina 4.6) su prikazane na **slici 11**. Određena fizička svojstva eutektičkih rastvarača se mogu iskoristiti za izračunavanje termodinamičkih svojstava, kao što su entropija, entalpija, itd. pomoću kojih se mogu predvideti energetske razmene koje se javljaju u ovim sistemima, što je važno za hemijsku industriju. Entalpija (ΔH^*) i entropija (ΔS^*) aktivacije viskoznog toka su izračunate iz nagiba i odsečka pravih linija sa Y-osom u grafiku koji pokazuje zavisnost $\ln (\eta V/hN_A)$ u funkciji od T^{-1} . Dobijene vrednosti termodinamičkih funkcija aktivacije na 313,15 K (pošto su svi testirani eutektični rastvarači tečni na ovoj temperaturi) su navedene u **tabeli 12**.



Slika 11 Grafik zavisnosti $\ln (\eta V/hN_A)$ od T^{-1} za eutektičke rastvarače: ChCl:PG – ∇ ; ChCl:EG – \triangle ; ChCl:G – \square ; ChCl:U – \circ , ChCl:DMU – $*$ i ChCl:TU – \times

Tabela 12 Termodinamičke funkcije aktivacije viskoznog toka i vrednosti ΔH^* , ΔS^* i ΔG^* na 313,15 K za eutektičke rastvarače

Eutektički rastvarač	Eyring-ova jednačina	R^2	$\Delta H^* /$ $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	$T\Delta S^* /$ $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	$\Delta G^* /$ $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$
ChCl:PG	$\ln (\eta V/hN_A) = 2941,0 \cdot T^{-1} + 1,3$	0,965	24,5	- 3,4	27,9
ChCl:EG	$\ln (\eta V/hN_A) = 2675,2 \cdot T^{-1} + 1,3$	0,962	22,2	- 3,5	25,7
ChCl:G	$\ln (\eta V/hN_A) = 6311,7 \cdot T^{-1} - 8,6$	0,983	52,5	22,4	30,1
ChCl:U	$\ln (\eta V/hN_A) = 8960,4 \cdot T^{-1} - 15,7$	0,968	74,5	40,8	33,7
ChCl:DMU	$\ln (\eta V/hN_A) = 10944 \cdot T^{-1} - 20,4$	0,989	91,0	53,2	37,8
ChCl:TU	$\ln (\eta V/hN_A) = 6673,2 \cdot T^{-1} - 7,5$	0,983	55,5	19,5	36,0

Molarna entalpija aktivacije viskoznog toka je veća od $T\Delta S^*$ vrednosti, pa je energetski doprinos koji odgovara molarnoj entalpiji aktivacije viskoznog toka značajniji od entropijskog doprinosa molarne Gibbs-ove energije aktivacije. Na osnovu ovih rezultata, može se videti da ChCl:PG ima svojstva koja su slična onima za ChCl:EG i ChCl:G, tako da ChCl:PG predstavlja alternativu ovim eutektičkim rastvaračima u industrijskim procesima ili kao medijum za hemijske reakcije. Sa druge strane, pošto su gustine i viskoznosti ChCl:DMU i ChCl:TU veće od onih kod ChCl:U pri niskim temperaturama, ova dva eutektička rastvarača se mogu koristiti u tehnološkim procesima na temperaturama iznad 313,15 K.

4.2.3 Električna provodljivost eutektičkih rastvarača

U pogledu provodljivosti, većina eutektičkih rastvarača se može porediti sa jonskim tečnostima. Električna provodljivost eutektičkog rastvarača zavisi od brojnih faktora: viskoznosti, temperature, količine soli u eutektičkom rastvaraču itd. Što je veća viskoznost, to je niža provodljivost (AlOmar i sar. 2016; García i sar. 2015). Povećanje temperature rezultira povećanjem provodljivosti (Abo-Hamad i sar. 2015; García i sar. 2015). Sa povećanjem količine soli, provodljivost se povećava (AlOmar i sar. 2016). Uprkos njihovoj relativno manjoj provodljivosti u odnosu na konvencionalne jonske tečnosti, eutektički rastvarači se i dalje smatraju dobrim provodnicima u poređenju sa tradicionalnim organskim rastvaračima (Abo-Hamad i sar. 2015).

Zavisnost električne provodljivosti analiziranih eutektičkih rastvarača od temperature se može fitovati Arrhenius-ovom jednačinom (Constantin i sar. 2015; Popescu i sar. 2011):

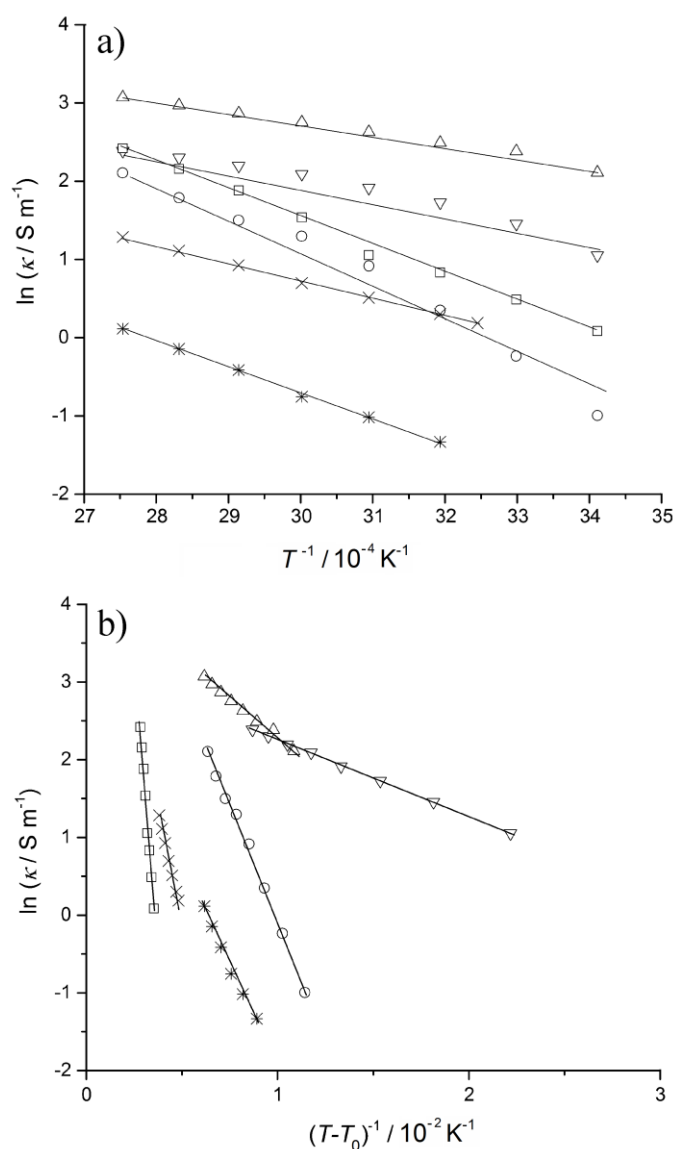
$$\ln \kappa = \ln \kappa_0 - \frac{E_\kappa}{RT} \quad (4.7)$$

gde je: T – apsolutna temperatura, κ_0 – konstanta, a E_κ – energija aktivacije. Na 313,15 K električne provodljivosti eutektičkih rastvarača su u redosledu: ChCl:EG > ChCl:PG > ChCl:G > ChCl:U > ChCl:TU > ChCl:DMU. Izračunate vrednosti predeksponencijalnog koeficijenta (A_κ) i energije aktivacije (E_κ) su sumirane u **tabeli 13**. Zavisnosti električne provodljivosti analiziranih eutektičkih rastvarača ChCl:PG, ChCl:EG, ChCl:G, ChCl:U, ChCl:DMU i ChCl:TU od temperature u opsegu 303,15–363,15 K su prikazani na **slici 12**.

Tabela 13 Parametri Arrhenius-ove zavisnosti provodljivosti za eutektičke rastvarače za opseg temperature 293,15–363,15 K

Eutektički rastvarač	Opseg provodljivosti / $S \cdot m^{-1}$	Jednačina ($\kappa / S \cdot m^{-1}$)	$\kappa_0 / S \cdot m^{-1}$	$E_{\kappa} / J \cdot mol^{-1}$	MRPD / %	R^2
ChCl:PG	2,860–10,870	$\ln \kappa = -1948,6 \cdot T^{-1} + 7,8$	2584	16200	$\pm 4,72$	0,957
ChCl:EG	8,260–21,550	$\ln \kappa = -1391,4 \cdot T^{-1} + 6,9$	1012	11568	$\pm 0,95$	0,989
ChCl:G	1,088–11,227	$\ln \kappa = -3590,8 \cdot T^{-1} + 12,3$	220356	29853	$\pm 7,50$	0,995
ChCl:U	0,369–8,220	$\ln \kappa = -4574,1 \cdot T^{-1} + 14,8$	2808047	38029	$\pm 13,68$	0,976
ChCl:DMU ^a	0,264–1,119	$\ln \kappa = -3307,8 \cdot T^{-1} + 9,2$	10055,7	27501	$\pm 3,13$	0,998
ChCl:TU ^b	1,204–3,612	$\ln \kappa = -2240,5 \cdot T^{-1} + 7,4$	1718,1	18627,5	$\pm 1,83$	0,999

^a313,15–363,15 K; ^b308,15–363,15 K



Slika 12 Uticaj temperature na električnu provodljivost (κ) eutektičkih rastvarača: **(a)** Arrhenius-ova zavisnost; **(b)** Vogel–Tamman–Fulcher zavisnost (ChCl:PG (∇), ChCl:EG (Δ), ChCl:G (\square), ChCl:U (\circ), ChCl:DMU ($*$) i ChCl:TU (\times))

Slične vrednosti električnih provodljivosti su navedene za različite eutektičke rastvarače (Zhang i sar. 2012), kao i za jonske tečnosti (Zhang i sar. 2006). Zavisnost provodljivosti od temperature predstavljena Vogel–Tamman–Fulcher-ovom jednačinom (Sun i sar. 2012) glasi:

$$\kappa = \kappa_0 \exp\left(\frac{-B_\kappa}{T - T_0}\right) \quad (4.8)$$

gde je: κ_0 – predeksponencijalni faktor, B_κ – faktor povezan sa energijom aktivacije, a T_0 – idealna temperatura ostakljivanja (Ikeda i Aniya, 2010; Wu i sar. 2010). Vrednosti parametara Vogel–Tamman–Fulcher jednačine su sumirane u **tabeli 14**. Predeksponencijalni faktor κ_0 se odnosi na broj nosilaca mobilnih naelektrisanja u eutektičkim rastvaračima. ChCl:G ima najveću κ_0 vrednost od $1,576 \cdot 10^5 \text{ S} \cdot \text{m}^{-1}$ zbog svoje pojačane disocijacije koja potiče od polarnog glicerola, a ChCl:PG ima najmanju κ_0 vrednost od $25,5 \text{ S} \cdot \text{m}^{-1}$ zbog formiranja polipropilen glikola, čime je smanjena pokretljivost jona.

Tabela 14 Parametri Vogel–Tamman–Fulcher jednačina provodljivosti

Eutektički rastvarač	Jednačina	$\kappa_0 / \text{S} \cdot \text{m}^{-1}$	B_κ / K	T_0 / K	MRPD / %	R^2
ChCl:PG	$\ln \kappa = -98,52 \cdot (T - T_0)^{-1} + 3,2381$	25,5	98,52	248,1	$\pm 0,34$	0,999
ChCl:EG	$\ln \kappa = -196,76 \cdot (T - T_0)^{-1} + 4,2603$	70,83	196,76	201,0	$\pm 0,75$	0,994
ChCl:G	$\ln \kappa = -3375,5 \cdot (T - T_0)^{-1} + 11,968$	157629,1	3375,5	9,9	$\pm 7,81$	0,995
ChCl:U	$\ln \kappa = -601,12 \cdot (T - T_0)^{-1} + 5,9321$	376,9	601,12	205,7	$\pm 4,27$	0,996
ChCl:DMU ^a	$\ln \kappa = -527,38 \cdot (T - T_0)^{-1} + 3,3153$	27,5	527,38	201,0	$\pm 11,63$	0,992
ChCl:TU ^b	$\ln \kappa = -1086,9 \cdot (T - T_0)^{-1} + 5,4118$	224,03	1086,9	100,8	$\pm 3,07$	0,998

^a313,15–363,15 K; ^b308,15–363,15 K

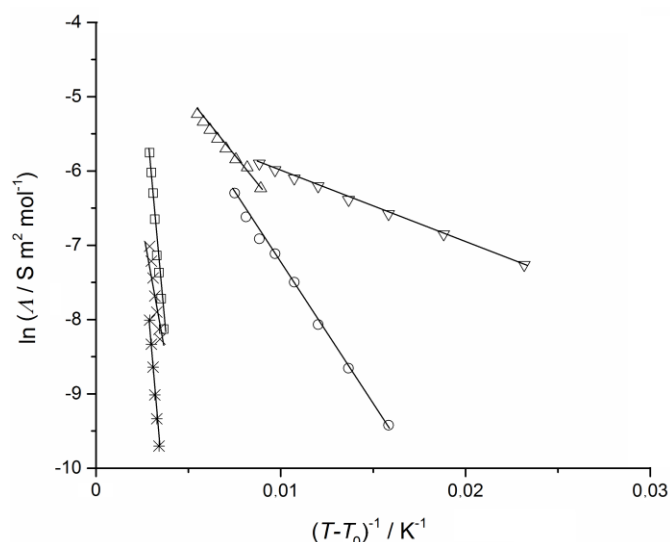
Molarna provodljivost (A) eutektičkih rastvarača je izračunata korišćenjem jednačine:

$$A = \frac{\kappa M}{\rho} \quad (4.9)$$

gde su M , κ i ρ molekulska masa, provodljivost i gustina eutektičkog rastvarača, redom. Zavisnosti molarne provodljivosti od temperature su fitovane pomoću empirijske Vogel–Tamman–Fulcher jednačine:

$$A = A_0 \exp\left(\frac{-B_A}{T - T_0}\right) \quad (4.10)$$

gde su A_0 , B_A i T_0 odgovarajuće konstante fitovanja. Njihove vrednosti su prikazane u **tabeli 15**, dok su Vogel–Tamman–Fulcher zavisnosti molarnih provodljivosti za eutektičke rastvarače prikazane na **slici 13**.



Slika 13 Vogel–Tamman–Fulcher zavisnost molarne provodljivosti za eutektičke rastvarače (ChCl:PG – ▽, ChCl:EG – △, ChCl:G – □, ChCl:U – ○, ChCl:DMU – * i ChCl:TU – ×)

Tabela 15 Parametri Vogel–Tamman–Fulcher zavisnosti molarne provodljivosti

Eutektički rastvarač	Jednačina	$A_0 /$ $S \cdot m^2 \cdot mol^{-1}$	$B_A /$ K	$T_0 /$ K	$MRPD /$ %	R^2
ChCl:PG	$\ln A = -94,693 \cdot (T-T_0)^{-1} - 5,074$	0,0063	94,693	250	$\pm 0,13$	0,999
ChCl:EG	$\ln A = -280,42 \cdot (T-T_0)^{-1} - 3,710$	0,0245	280,42	181	$\pm 0,31$	0,995
ChCl:G	$\ln A = -3218,4 \cdot (T-T_0)^{-1} + 3,617$	37,237	3218,4	20	$\pm 0,52$	0,995
ChCl:U	$\ln A = -370,84 \cdot (T-T_0)^{-1} - 3,567$	0,0282	370,84	230	$\pm 0,59$	0,998
ChCl:DMU ^a	$\ln A = -3408,2 \cdot (T-T_0)^{-1} + 1,905$	6,7212	3408,2	20	$\pm 0,16$	0,999
ChCl:TU ^b	$\ln A = -2243,1 \cdot (T-T_0)^{-1} - 0,491$	0,6122	2243,1	20	$\pm 0,17$	0,999

^a313,15–363,15 K; ^b308,15–363,15 K

4.2.4 Veza između molarne provodljivosti i viskoznosti

Veza između mobilnosti jona i viskoznosti je data Walden-ovim pravilom:

$$\lambda \eta = const. \quad (4.11)$$

gde je λ ekvivalentna provodljivost. Walden-ovo pravilo je korisno u klasifikaciji jonskih tečnosti, odnosno eutektičkih rastvarača (Xu i sar. 2003). Zavisnost molarne provodljivosti od fluiditeta (η^{-1}) data je jednačinom: $\log A - \log \eta^{-1}$ i može da se koristi za razlikovanje „dobrih“ jonskih tečnosti, „slabijih“ jonskih tečnosti, „superjonskih“ tečnosti itd. (Angell, 2010; Constantin i sar. 2015; Xu i sar. 2003). „Frakcionalno“ Walden-ovo pravilo je prikladnije za korišćenje kod tečnih soli i jonskih tečnosti:

$$A \eta^\alpha = C \quad (4.12)$$

ili

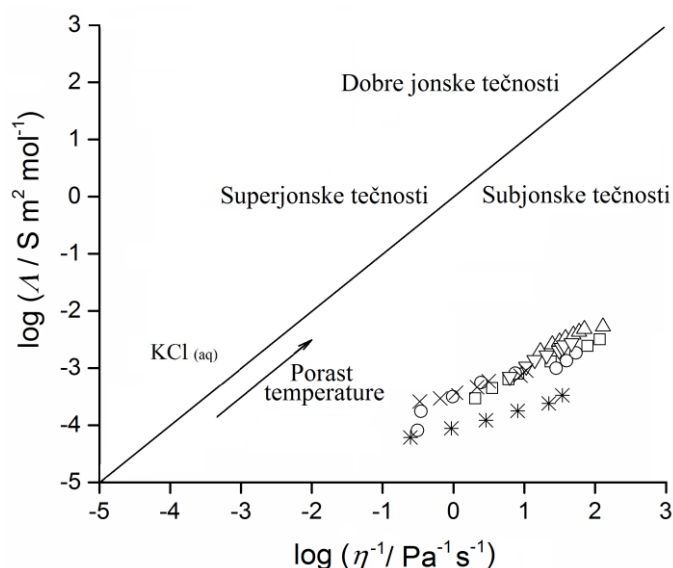
$$\log A = \log C + \alpha \log \eta^{-1} \quad (4.13)$$

gde je: C – Walden-ov proizvod (konstanta koja zavisi od temperature), η^{-1} – fluiditet, a α' – pozitivna konstanta koja predstavlja nagib linije u Walden-ovom grafiku i reflektuje dekoplovanje jona (Wu i sar. 2010). Parametar α' predstavlja razliku između energije aktivacije jonske provodljivosti i viskoznosti (Angell, 2010; Angell i sar. 2011; Kubota i sar. 2010). Na **slici 14** prikazane su zavisnosti $\log \Lambda$ od $\log \eta^{-1}$ (jednačina 4.13), a parametri Walden-ove zavisnosti za eutektičke rastvarače navedeni u **tabeli 16**.

Tabela 16 Parametri Walden-ove zavisnosti sa MRPD i R^2 vrednostima za eutektičke rastvarače za opseg temperature 293,15–363,15 K

Eutektički rastvarač	α'	C	MRPD / %	R^2
ChCl:PG ^a	$66,54 \cdot 10^{-2}$	$2,18 \cdot 10^{-4}$	$\pm 0,64$	0,987
ChCl:EG ^b	$51,21 \cdot 10^{-2}$	$5,00 \cdot 10^{-4}$	$\pm 0,96$	0,956
ChCl:G ^c	$56,81 \cdot 10^{-2}$	$2,17 \cdot 10^{-4}$	$\pm 0,73$	0,994
ChCl:U ^d	$48,91 \cdot 10^{-2}$	$2,51 \cdot 10^{-4}$	$\pm 3,02$	0,920
ChCl:DMU ^e	$33,18 \cdot 10^{-2}$	$0,92 \cdot 10^{-4}$	$\pm 0,68$	0,987
ChCl:TU ^f	$35,84 \cdot 10^{-2}$	$3,63 \cdot 10^{-4}$	$\pm 0,68$	0,983

^a $\log \Lambda = 0,6654 \cdot \log \eta^{-1} - 3,6612$; ^b $\log \Lambda = 0,5121 \cdot \log \eta^{-1} - 3,3006$; ^c $\log \Lambda = 0,5681 \cdot \log \eta^{-1} - 3,6631$; ^d $\log \Lambda = 0,4891 \cdot \log \eta^{-1} - 3,5997$; ^e $\log \Lambda = 0,3318 \cdot \log \eta^{-1} - 4,0384$ i ^f $\log \Lambda = 0,3584 \cdot \log \eta^{-1} - 3,4401$.



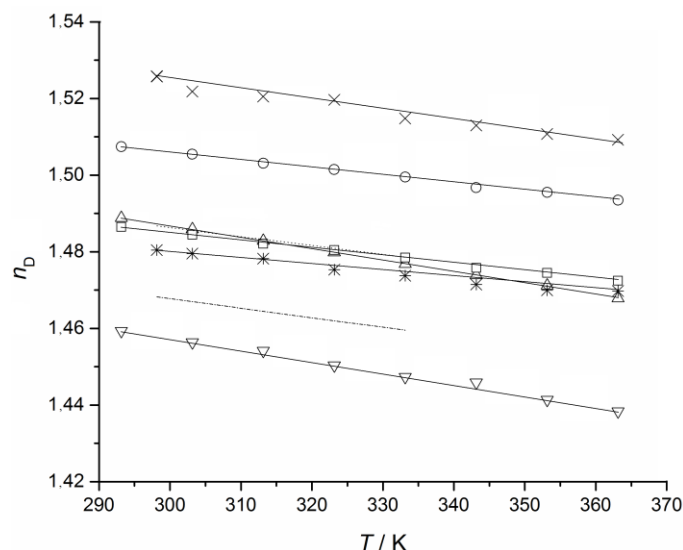
Slika 14 Primena „frakcionalnog“ Walden-ovog pravila za eutektičke rastvarače (ChCl:PG – ∇ ; ChCl:EG – \triangle ; ChCl:G – \square ; ChCl:U – \circ ; ChCl:DMU – $*$; ChCl:TU – \times)

Vrednosti α' su manje od 1, kao što je predviđeno Walden-ovim pravilom, što podrazumeva progresivan rast manje provodljivih jonskih parova sa zagrevanjem (Angell i sar. 2011). Kada nema prisutnih jakih jon–jon interakcija, nagib je jednak jedinici. Ukoliko tečnost predstavlja skup nezavisnih jona, Walden-ova linija će biti slična „idealnoj“ Walden-ovoj liniji. Za crtanje „idealne“ Walden-ove linije korišćeni su podaci razblaženog 0,01 M vodenog rastvora KCl (Yoshizawa i sar. 2003), koji se sastoji od potpuno disosovanih jona jednakih mobilnosti (Wu i sar. 2010). Da bi okarakterisali eutektičke rastvarače, neki autori (Rengstl i sar. 2014) koriste ΔW vrednost koja predstavlja vertikalnu devijaciju od „idealne“ Walden-ove linije. „Dobre“ jonske tečnosti su potpuno disosovane i imaju vrednost $\Delta W < 1$, dok jonske tečnosti sa $\Delta W = 1$ imaju 10 % jonske provodljivosti od one koja se očekuje na „idealnoj“ (KCl) liniji. Testirani eutektički rastvarači imaju $\Delta W > 3$, što ih svrstava u kategoriju „subjonskih tečnosti“. Iz temperaturnih zavisnosti $\log(A)$ i $\log(\mu^{-1})$ na **slici 14** može se videti da su vrednosti eutektičkih rastvarača sa poliolima bliže „idealnoj“ KCl liniji, za razliku od ostalih eutektičkih rastvarača. Odstupanje Walden-ove linije za ove eutektičke rastvarače od „idealne“ Walden-ove linije ukazuje na smanjene elektrostatičke interakcije između ChCl i donora vodonične veze. ΔW vrednosti za analizirane eutektičke rastvarače su u redosledu: ChCl:EG < ChCl:PG < ChCl:U < ChCl:TU < ChCl:DMU. Svi analizirani eutektički rastvarači vrlo dobro prate „frakcionalno“ Walden-ovo pravilo, a vrednosti Walden-ovog nagiba su manje od 1 (**tabela 16**), što ukazuje na prisustvo očigledne jonske asocijacije u ovim eutektičkim rastvaračima. Sa **slike 14** se vidi da su krive analiziranih eutektičkih rastvarača ispod „idealne“ Walden-ove linije. Ova odstupanja jasno ukazuju na povećanu elektrostatičku interakciju između ChCl i donora vodonične veze. Vrednosti α' se može izračunati i pomoću energija aktivacija za viskoznost i molarnu provodljivost ($\alpha' = E_{a,\eta}/E_{a,\sigma} < 1$) (Angell i sar. 2011).

Na osnovu ovih rezultata, pošto su nagibi na **slici 14** različiti, može se zaključiti da u ovim eutektičkim rastvaračima ne postoje samo naelektrisanja koja potiču od holinskog i hloridnog jona, nego postoji i određeni stepen kooperacije između jona, kao i kod tečnih soli (Constantin i sar. 2015). Pošto su svi eutektički rastvarači „subjonski“, verovatno njihova posebna akumulaciona struktura ima ulogu u ovom fenomenu (Constantin i sar. 2015).

4.2.5 Indeks refrakcije eutektičkih rastvarača

Za sve eutektičke rastvarače zavisnost indeksa refrakcije i temperature je linearna (Leron i sar. 2012). Zavisnosti indeksa refrakcije i temperature eutektičkih rastvarača su prikazane na **slici 15**, dok su parametri linearnih jednačina navedeni u **tabeli 17**.



Slika 15 Uticaj temperature na indeks refrakcije (n_D) eutektičkih rastvarača: ChCl:PG – ∇ (esperimentalne vrednosti); ChCl:EG – \triangle (esperimentalne vrednosti), – – – (Leron i sar. 2012); ChCl:G – \square (esperimentalne vrednosti), – . – . – (Leron i sar. 2012); ChCl:U – \circ (esperimentalne vrednosti); ChCl:DMU – $*$ (esperimentalne vrednosti) i ChCl:TU – \times (esperimentalne vrednosti)

Tabela 17 Parametri n_D jednačine za eutektičke rastvarače za opseg temperature 293,15–363,15 K

Eutektički rastvarač	Opseg n_D	Odsečak	Nagib	$MRPD / \%$	R^2
ChCl:PG	1,438–1,459	1,547	– 0,0003	$\pm 4,10$	0,994
ChCl:EG	1,467–1,488	1,576	– 0,0003	$\pm 3,99$	0,999
ChCl:G	1,472–1,486	1,545	– 0,0002	$\pm 2,71$	0,997
ChCl:U ^a	1,493–1,507	1,566	– 0,0002	$\pm 2,67$	0,997
ChCl:DMU ^a	1,469–1,480	1,5338	– 0,0002	$\pm 0,46$	0,977
ChCl:TU ^b	1,509–1,525	1,6019	– 0,0003	$\pm 0,89$	0,974

^a303,15–363,15 K; ^b298,15–363,15 K

Za čiste eutektičke rastvarače indeks refrakcije opada linearno sa povećanjem temperature. Sa porastom temperature, molekuli se kreću brže, pa smeša postaje manje gusta usled toplotnog širenja, što dovodi do smanjenja indeksa refrakcije. Na 303,15 K, indeks refrakcije analiziranih eutektičkih rastvarača je u sledećem redosledu: ChCl:TU > ChCl:U >

ChCl:EG > ChCl:G > ChCl:DMU > ChCl:PG. Za temperaturni opseg 293,15–363,15 K, vrednosti indeksa refrakcije su unutar opsega od 1,4384–1,5258.

Poređenjem dobijenih vrednosti indeksa refrakcije za ChCl:EG i ChCl:G sa podacima iz literature, može se primetiti da su u opsegu od 303,15–333,15 K dobijene vrednosti veće od literaturnih vrednosti za ChCl:EG, a nešto manje od literaturnih vrednosti za ChCl:G (Leron i sar. 2012). Vrednosti izmerenih indeksa refrakcije analiziranih eutektičkih rastvarača su slični literaturnim podacima za druge eutektičke rastvarače (Chemat i sar. 2016). Na 303,15 K fazne brzine analiziranih eutektičkih rastvarača su u sledećem redosledu: ChCl:PG > ChCl:DMU > ChCl:G > ChCl:EG > ChCl:U > ChCl:TU. Vrednosti za faznu brzinu (v) i molarni refraktivitet (A) (Born i Wolf, 1999) za analizirane eutektičke rastvarače su navedeni u **tabeli 18**.

Tabela 18 Fazna brzina (v) i molarni refraktivitet (A) za eutektičke rastvarače za opseg temperature 293,15–363,15 K

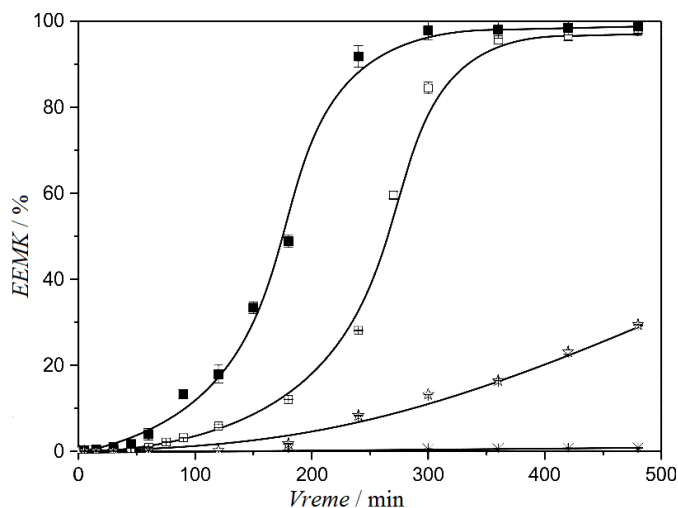
Eutektički rastvarač	$v / \text{m}\cdot\text{s}^{-1}\cdot 10^7$	$A / \text{m}^3\cdot\text{mol}^{-1}\cdot 10^{-6}$
ChCl:PG	20,56–20,86	66,30–67,02
ChCl:EG	20,15–20,44	68,62–68,89
ChCl:G	20,18–20,37	77,85–79,09
ChCl:U	19,90–20,09	65,06–65,39
ChCl:DMU ^a	20,26–20,41 ^a	65,64–83,00 ^b
ChCl:TU ^b	19,66–19,87 ^a	66,11–74,45 ^b

^a298,15–363,15 K; ^b313,15–363,15 K

4.3 Etanoliza komercijalnog suncokretovog ulja kome je istekao rok upotrebe

4.3.1 Katalitička aktivnost CaO, Ca(OH)₂ i CaCO₃ u odsustvu eutektičkih rastvarača i njihovih pojedinačnih komponenti

Nežareni i žareni CaO, CaCO₃ i Ca(OH)₂ su analizirani kao katalizatori u etanolizi komercijalnog suncokretovog ulja kome je istekao rok upotrebe u odsustvu eutektičkih rastvarača i njihovih pojedinačnih komponenti. Kao što se može videti na **slici 16**, gde su prikazane promene sadržaja EEMK sa vremenom, žareni CaO, nežareni CaO i Ca(OH)₂ pokazuju katalitičke aktivnosti različitih intenziteta, dok CaCO₃ nema katalitičku aktivnost.



Slika 16 Promena sadržaja EEMK u toku etanolize komercijalnog suncokretovog ulja kome je istekao rok upotrebe katalizovane nežarenim CaO (\square), žarenim CaO (\blacksquare), $\text{Ca}(\text{OH})_2$ (\star) i CaCO_3 (\ast). Uslovi reakcije: temperatura $70\text{ }^\circ\text{C}$; količina ulja, etanola i odabranog čvrstog katalizatora 22,98, 14,38 i 3,8 g, redom; molski odnos etanol:ulje 12:1; intenzitet mešanja 600 min^{-1}

Žareni CaO je aktivniji od nežarenog CaO, koji sadrži manji broj raspoloživih aktivnih centara na površini čestica katalizatora zbog adsorpcije vode i CO_2 iz vazduha. Žarenjem se aktivni centri oslobađaju vode i CO_2 i postaju aktivniji. Sigmoidalna zavisnost sadržaja EEMK od vremena, tipična za ovaj trofazni reakcioni sistem, pripisuje se ograničenju prenosa mase na početku reakcije. Ovo je primećeno za reakcije CaO-katalizovane reakcije metanolize (Esipovich i sar. 2014; Kawashima i sar. 2009; Veljković i sar. 2009) i etanolize (Veličković i sar. 2016; Watcharathamrongkul i sar. 2010). Sadržaj EEMK se povećava sporo tokom početne faze reakcije zbog spore konverzije TAG. Sadržaj EEMK od skoro 50,0 % ($48,9 \pm 1,4$ %) je dobijen posle 3 h korišćenjem žarenog CaO, što je četiri puta više nego kod reakcije katalizovane nežarenim CaO. Sa žarenim CaO, visok sadržaj EEMK od $97,8 \pm 2,1$ % je postignut posle 5 h; nadalje, sadržaj EEMK se sporije povećava. Sa druge strane, reakcija katalizovana nežarenim CaO rezultira nižim sadržajem EEMK od $84,5 \pm 1,4$ %. Ovi rezultati su slični onima iz literature za CaO-katalizovanu etanolizu (Veličković i sar. 2016; Watcharathamrongkul i sar. 2010).

$\text{Ca}(\text{OH})_2$ je manje aktivan od CaO, što je u saglasnosti sa zapažanjima prethodnih istraživača (Kazembe-Phiri i sar. 2010b; Watcharathamrongkul i sar. 2010), zbog svoje manje baznosti (Refaat, 2011). Različiti podaci o aktivnosti $\text{Ca}(\text{OH})_2$ su navedeni u literaturi. Gryglewicz (1999) tvrdi da $\text{Ca}(\text{OH})_2$ nema katalitičku aktivnost u metanolizi ulja iz uljane repice zbog svoje slabe baznosti, dok drugi autori tvrde da $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ima katalitičku aktivnost

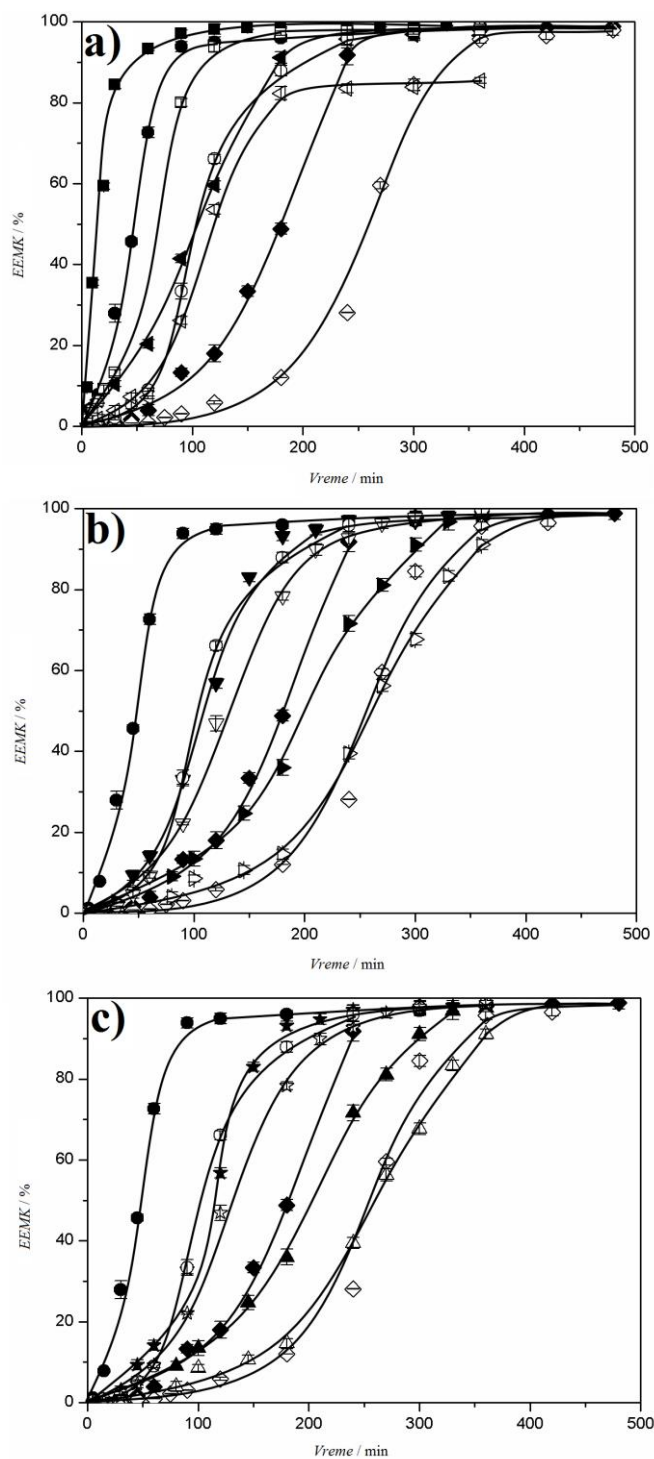
u reakcijama transesterifikacije (Esipovich i sar. 2014; Kawashima i sar. 2008; Kouzu i sar. 2008a; Soares Dias i sar. 2016). Sa druge strane, CaCO_3 nije pokazao katalitičku aktivnost, što su potvrdili i raniji radovi (Esipovich i sar. 2014; Huang i sar. 2013; Kawashima i sar. 2008). Stoga se može zaključiti da CaCO_3 i Ca(OH)_2 koji se formiraju na površini CaO čestica smanjuju njegovu katalitičku aktivnost, kao što je već opisano u literaturi (Huang i sar. 2013; Kouzu i sar. 2008a).

4.3.2 Katalitička aktivnost eutektičkih rastvarača i njihovih pojedinačnih komponenti u odsustvu CaO

Etanoliza suncokretovog ulja je izvedena i bez CaO katalizatora, a u prisustvu eutektičkih rastvarača (ChCl:U , ChCl:DMU , ChCl:TU , ChCl:PG , ChCl:EG i ChCl:G), ChCl i donora vodoničnih veza koji su korišćeni za sintezu eutektičkih rastvarača (propilen glikol, etilen glikol, glicerol, urea, 1,3-dimetilurea i tiourea). U svim eksperimentima nije primećena reakcija između ulja i etanola. Stoga je prisustvo CaO kao katalizatora neophodno za sprovođenje etanolize.

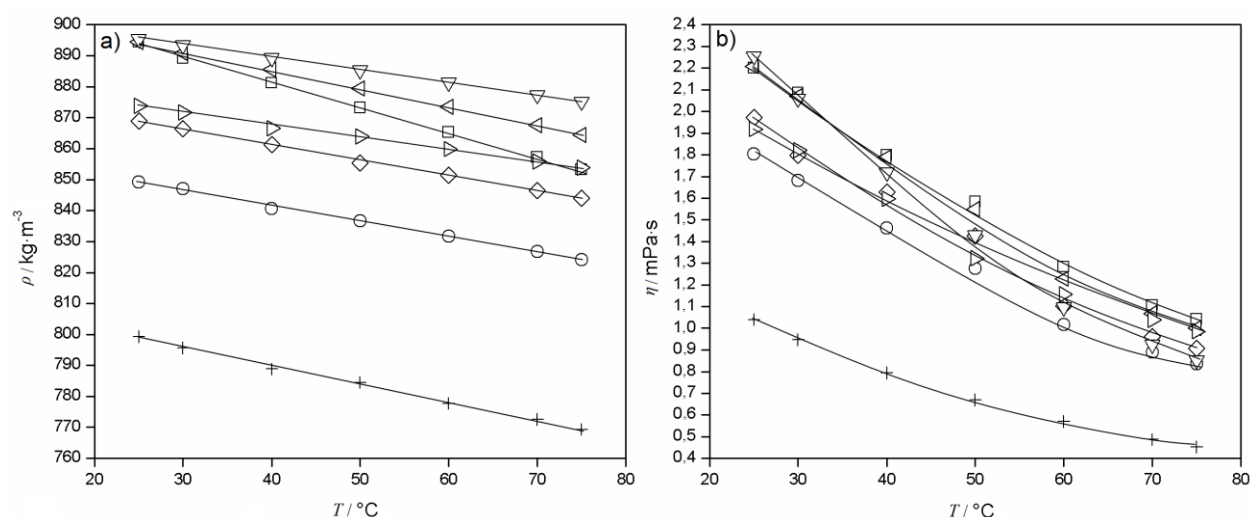
4.3.3 Katalitička aktivnost CaO u prisustvu ChCl , amidnih donora vodoničnih veza i eutektičkih rastvarača na bazi amida

Promene sadržaja EEMK u toku CaO -katalizovane etanolize komercijalnog suncokretovog ulja kome je istekao rok upotrebe u prisustvu ChCl , amidnih donora vodoničnih veza (uree, 1,3-dimetiluree i tiouree) i eutektičkih rastvarača na bazi amida (ChCl:U , ChCl:DMU i ChCl:TU) su prikazane na **slici 17**. Prisustvo ChCl značajno ubrzava reakciju sa žarenim CaO . Sličan trend je primećen i kada je ChCl kombinovan sa nežarenim CaO , iako su obe reakcije sporije od onih sa žarenim CaO . Kada je urea dodata u reakcione sisteme sa nežarenim i žarenim CaO kao kosolvent, reakcija etanolize je znatno brža nego u sistemima bez uree. Kao što je i očekivano, etanoliza sa ureom i žarenim CaO je brža od etanolize sa ureom i nežarenim CaO . Od svih analiziranih amidnih donora vodonične veze 1,3-dimetilurea je najefikasniji kosolvent u reakciji etanolize. Etanoliza sa tiouream i žarenim CaO je brža od etanolize sa tiouream i nežarenim CaO . Međutim, tiourea ima vrlo slab uticaj na brzinu etanolize, pa su reakcije etanolize u prisustvu tiouree vrlo slične reakcijama bez nje. To ukazuje da tiourea negativno utiče na katalitičku aktivnost žarenog CaO . Ovo se može objasniti porastom viskoznosti reakcione smeše u prisustvu tiouree, što inhibira maseni prenos između faza.



Slika 17 Promene sadržaja EEMK u toku etanolize komercijalnog suncokretovog ulja kome je istekao rok upotrebe katalizovane žarenim (crni simboli) ili nežarenim (prazni simboli) CaO bez dodatka amidnih donora vodoničnih veza ili eutektičkih rastvarača na bazi amida (romb) i sa dodatkom ChCl (krug) (**a**, **b** i **c**), uree (levi trougao), ChCl:U (kvadrat) (**a**), 1,3-dimetiluree (desni trougao), ChCl:DMU (trougao dole) (**b**), tiouree (trougao gore) i ChCl:TU (zvezda) (**c**). Uslovi reakcije: temperatura 70 °C; molski odnos etanol:ulje 12:1; intenzitet mešanja 600 min⁻¹

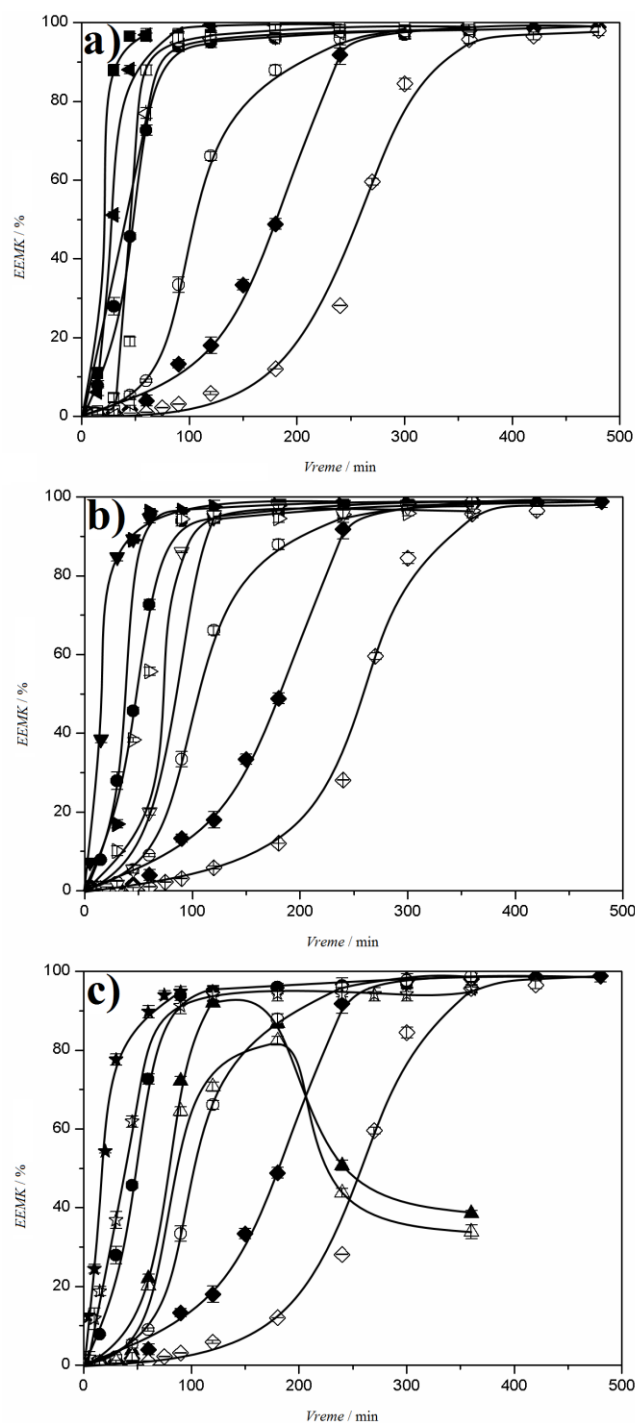
Dodavanjem eutektičkih rastvarača na bazi amida (ChCl:U; ChCl:DMU; ChCl:TU) u reakcione sisteme sa žarenim i nežarenim CaO dolazi do brže etanolize u odnosu na reakcije bez eutektičkih rastvarača. Efikasnost ovih eutektičkih rastvarača sa žarenim ili nežarenim CaO opada u sledećem redosledu: ChCl:U > ChCl:DMU > ChCl:TU. Pošto ovi eutektički rastvarači rastvaraju CaCO₃ i Ca(OH)₂, uklanjajući ih sa površine CaO katalizatora i povećavajući mu katalitičku aktivnost (**tabela 6**), razlike u njihovim aktivnostima se mogu pripisati njihovim različitim gustinama i viskoznostima, kao i različitoj rastvorljivosti u etanolu, koje opadaju u istom redosledu (**slika 18**). Među ovim eutektičkim rastvaračima, samo je ChCl:U tečnost na sobnoj temperaturi, dok su druga dva čvrste supstance, pa uprkos zagrevanju i rastvaranju u etanolu uz mešanje, ChCl:DMU i ChCl:TU imaju uticaj na maseni prenos.



Slika 18 Temperaturne zavisnosti gustine (a) i viskoznosti (b) etanola (+) i smeša etanola sa eutektičkim rastvaračima: ChCl:EG (○), ChCl:PG (◇), ChCl:G (□), ChCl:U (◁), ChCl:DMU (▷) i ChCl:TU (▽)

4.3.4 Katalitička aktivnost CaO u prisustvu polioličnih donora vodoničnih veza i eutektičkih rastvarača na bazi poliola

Promene sadržaja EEMK u toku CaO-katalizovane etanolize komercijalnog suncokretovog ulja kome je istekao rok upotrebe u prisustvu ChCl, polioličnih donora vodoničnih veza (propilen glikola, etilen glikola i glicerola) i eutektičkih rastvarača na bazi poliola (ChCl:PG, ChCl:EG i ChCl:G) su prikazane na **slici 19**. Sva tri poliolna donora vodoničnih veza su ubrzala etanolizu ulja i povećala stepen konverzije i sa žarenim i sa nežarenim CaO, u poređenju sa reakcijama gde su prisutni samo CaO ili ChCl.



Slika 19 Promene sadržaja EEMK u toku etanolize komercijalnog suncokretovog ulja kome je istekao rok upotrebe katalizovane žarenim (crni simboli) ili nežarenim (prazni simboli) CaO bez dodatka poliolnih donora vodoničnih veza ili eutektičkih rastvarača na bazi poliola (romb) i sa dodatkom ChCl (krug) (**a**, **b** i **c**), etilen glikola (levi trougao), ChCl:EG (kvadrat) (**a**), propilen glikola (desni trougao), ChCl:PG (trougao dole) (**b**), glicerola (trougao gore) i ChCl:G (zvezda) (**c**). Uslovi reakcije: temperatura 70 °C; molski odnos etanol:ulje 12:1; intenzitet mešanja 600 min⁻¹

Pozitivni uticaj poliola na reakciju je izraženiji sa žarenim CaO nego sa nežarenim CaO. U prisustvu glicerola, sadržaj EEMK se povećava u početnoj fazi reakcije, dostiže maksimum i potom počinje da se smanjuje. Smanjenje sadržaja EEMK pripisuje se povratnoj reakciji usled povećanja koncentracije glicerola (proizvoda transesterifikacije) u reakcionoj smeši. Dodatni faktor koji treba uzeti u obzir je manja viskoznost etilen glikola i propilen glikola u poređenju sa glicerolom, što doprinosi njihovom efikasnijem uticaju na brzinu reakcije. Kao i u slučaju eutektičkih rastvarača na bazi amida, eutektički rastvarači na bazi poliola doprinose bržoj etanolizi i boljem stepenu konverzije ulja sa žarenim nego sa nežarenim CaO. Efikasnost ovih eutektičkih rastvarača sa žarenim i sa nežarenim CaO opada u sledećem redosledu: ChCl:EG > ChCl:PG > ChCl:G. Bolji rezultati sa eutektičkim rastvaračima na bazi poliola od onih na bazi amida se mogu objasniti većom rastvorljivošću CaO, CaCO₃ i Ca(OH)₂ u ovim eutektičkim rastvaračima (**tabela 6**). Takođe, sva tri eutektička rastvarača na bazi poliola su tečnosti na sobnoj temperaturi i imaju manju viskoznost u odnosu na eutektičke rastvarače na bazi amida, tako da je rastvorljivost CaO u etanolu veća kada se ovi eutektički rastvarači dodaju u reakcionu smešu (**slika 18**).

4.3.5 Izbor „najboljeg“ kosolventa

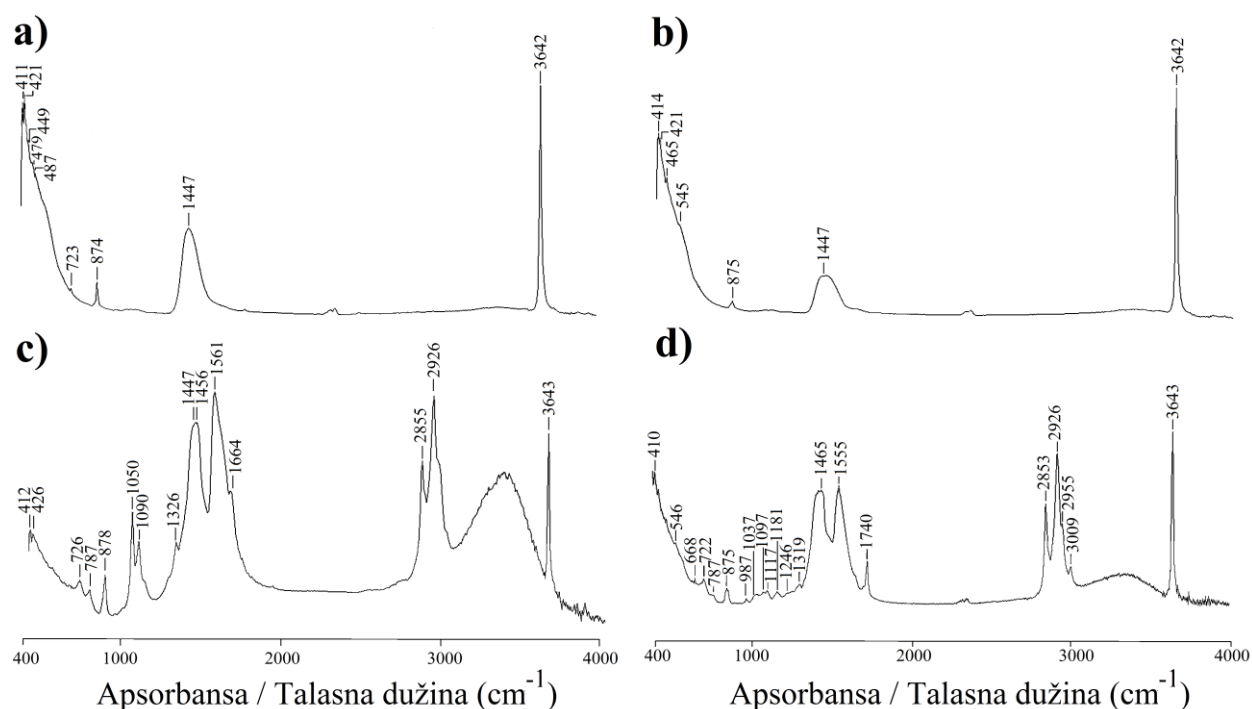
Iako se u reakcijama sa žarenim CaO koji je kombinovan sa različitim donorima vodoničnih veza i eutektičkim rastvaračima dobijaju veći stepeni konverzije ulja u EEMK, one su ekonomski i energetski zahtevnije nego reakcije katalizovane nežarenim CaO. Zbog toga je veliki doprinos eutektičkih rastvarača ChCl sa amidima i poliolima koji omogućavaju etanolizu i sa nežarenim CaO. Ako se uporede doprinosi eutektičkih rastvarača ChCl sa amidima i poliolima etanolizi, može se zaključiti da su eutektički rastvarači na bazi poliola efikasniji kosolventi od eutektičkih rastvarača ChCl na bazi amida (čak i sa nežarenim CaO). Eutektički rastvarači ChCl:EG i ChCl:PG su efikasniji od ChCl:G čak i sa nežarenim CaO, pa se čini da su oni najbolji izbor kao kosolventi za reakciju etanolize. Međutim, treba imati na umu da je etilen glikol toksičan, pa prednost treba dati upotrebi propilen glikola. Pošto je glicerol nus-proizvod transesterifikacije, manje aktivni eutektički rastvarač ChCl:G bi mogao biti veoma obećavajući izbor, jer će njegova upotreba smanjiti ukupne troškove procesa. Zbog toga je sistem nežareni CaO/ChCl:G predložen za dalju optimizaciju. Uzimajući i ekonomske i energetske faktore optimalan sistem za etanolizu sa eutektičkim rastvaračima na bazi amida je ChCl:U/nežareni CaO, dok je kod reakcija etanolize sa eutektičkim rastvaračima na bazi poliola optimalan sistem ChCl:PG /nežareni CaO.

4.4 Karakterizacija korišćenog CaO

Da bi se dobio bolji uvid u katalitički aktivnu fazu (ili više njih), korišćeni CaO je izdvojen iz reakcionih smeša nakon optimalnih 2 h reakcije i podvrgnut FTIR i XRD analizama. U cilju poredjenja, analizirani su i nežareni i žareni komercijalni CaO.

4.4.1 FTIR analiza CaO

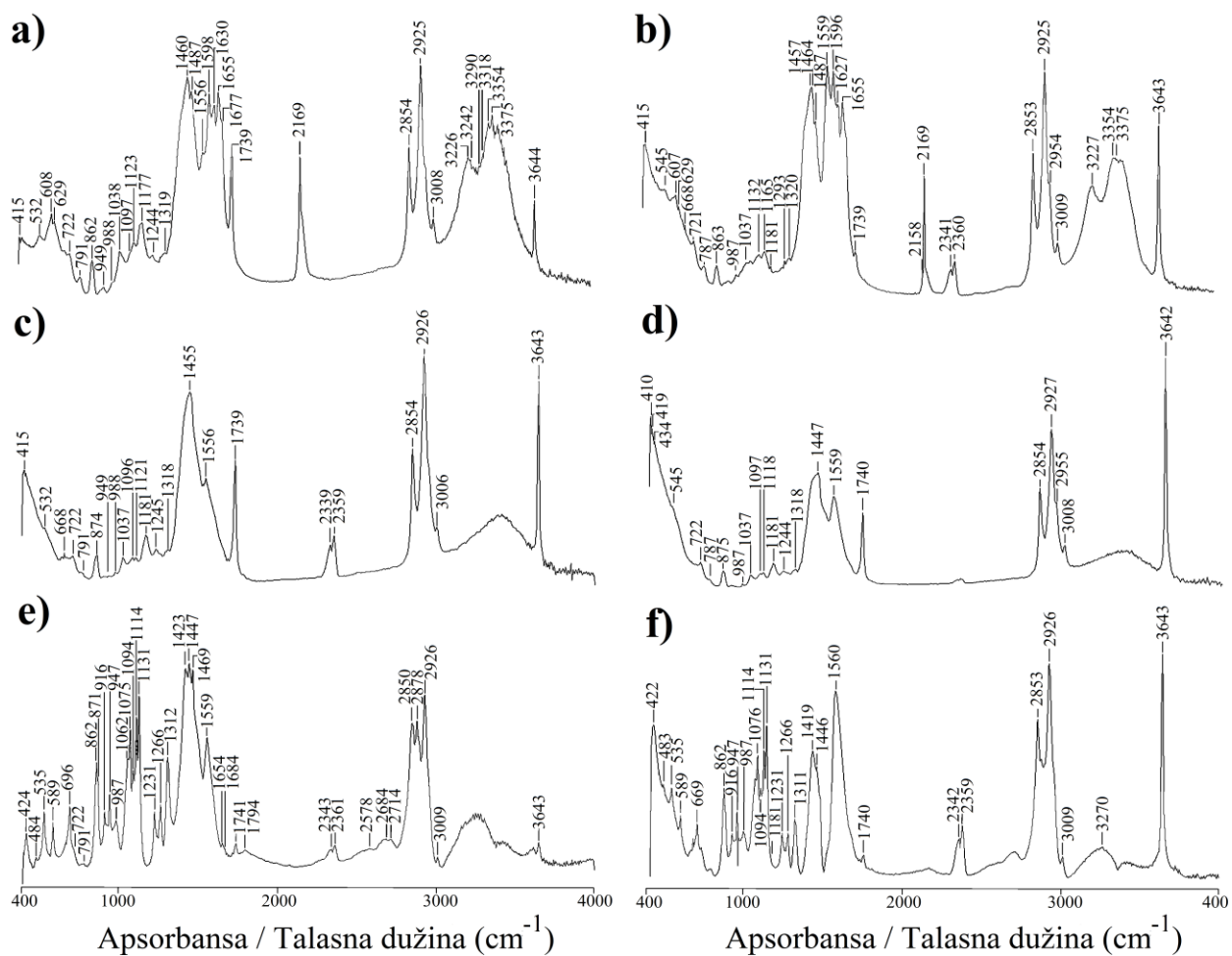
U FTIR spektru nežarenog CaO (**slika 20**), oštar pik na 3642 cm^{-1} se pripisuje O–H istezanju iz Ca(OH)_2 (Huang i sar. 2013), dok trake na 1447 i 875 (874) cm^{-1} potiču od ν_3 asimetričnog istezanja i ν_2 simetrične deformacije karbonatnih grupa iz CaCO_3 , redom (Huang i sar. 2013; Rodriguez–Navarro i sar. 2016; Roschat i sar. 2016), što jasno ukazuje na prisustvo CaCO_3 . Vremenom CaO adsorbuje vlagu i CO_2 iz vazduha, pa je njegova površina pokrivena hidroksidom i karbonatom (Esipovich i sar. 2014). Tokom žarenja, sa površine CaO se oslobađaju karbonat i hidroksid, tako da su njihove apsorpcione trake manje izražene (Sharma i sar. 2010), što se vidi u FTIR spektru žarenog CaO.



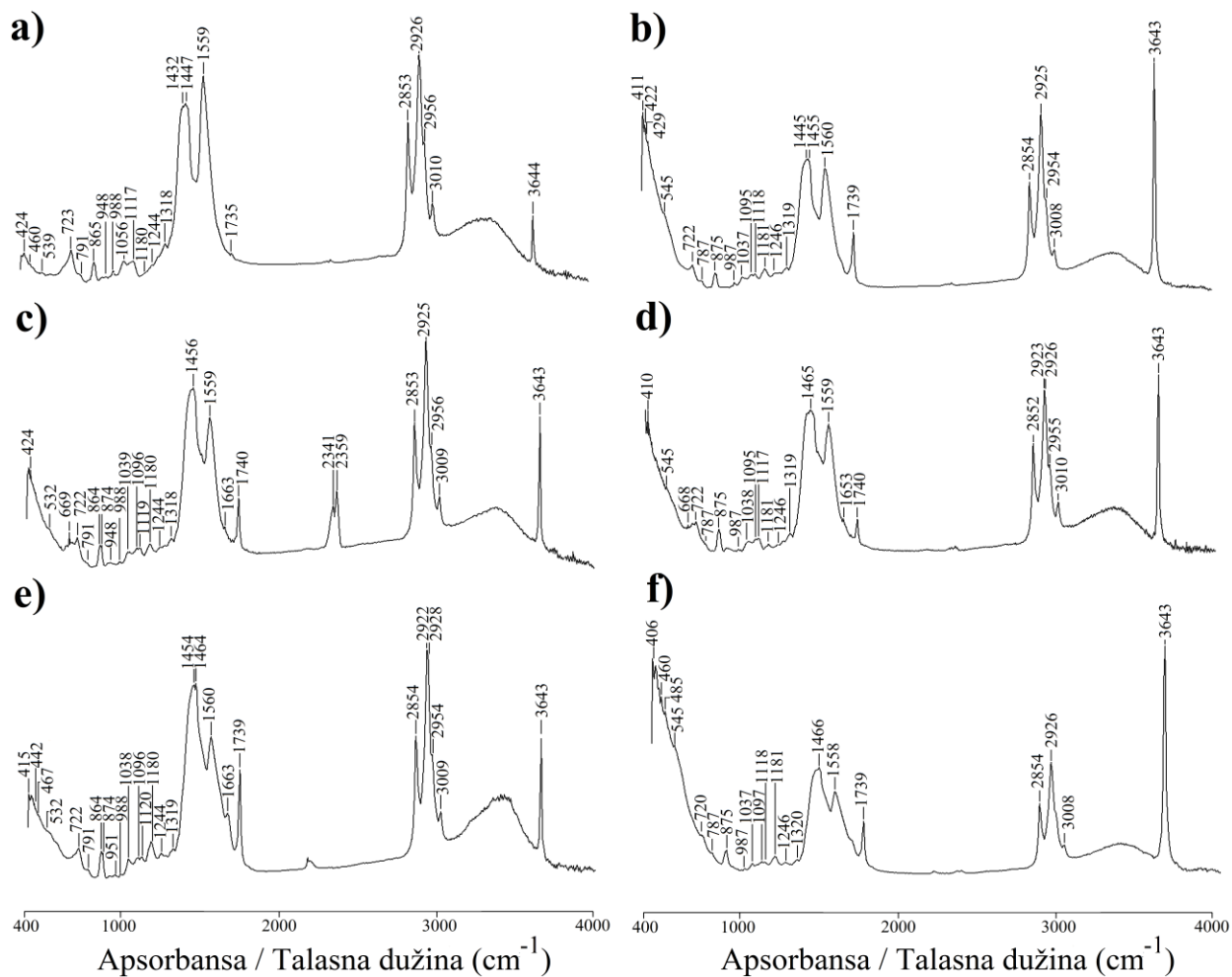
Slika 20 FTIR spektri žarenog CaO (**a**), nežarenog CaO (**b**), žarenog CaO nakon 2 h etanolize (**c**) i nežarenog CaO nakon 2 h etanolize (**d**)

U svim FTIR spektrima nežarenog i žarenog CaO izdvojenih iz reakcionih smeša, bilo bez ili sa eutektičkim rastvaračima ili njihovim konstituentima (**slike 20–23**), mogu se identifikovati neke zajedničke trake. Jaka, oštra i veoma izražena traka na 3643 cm^{-1}

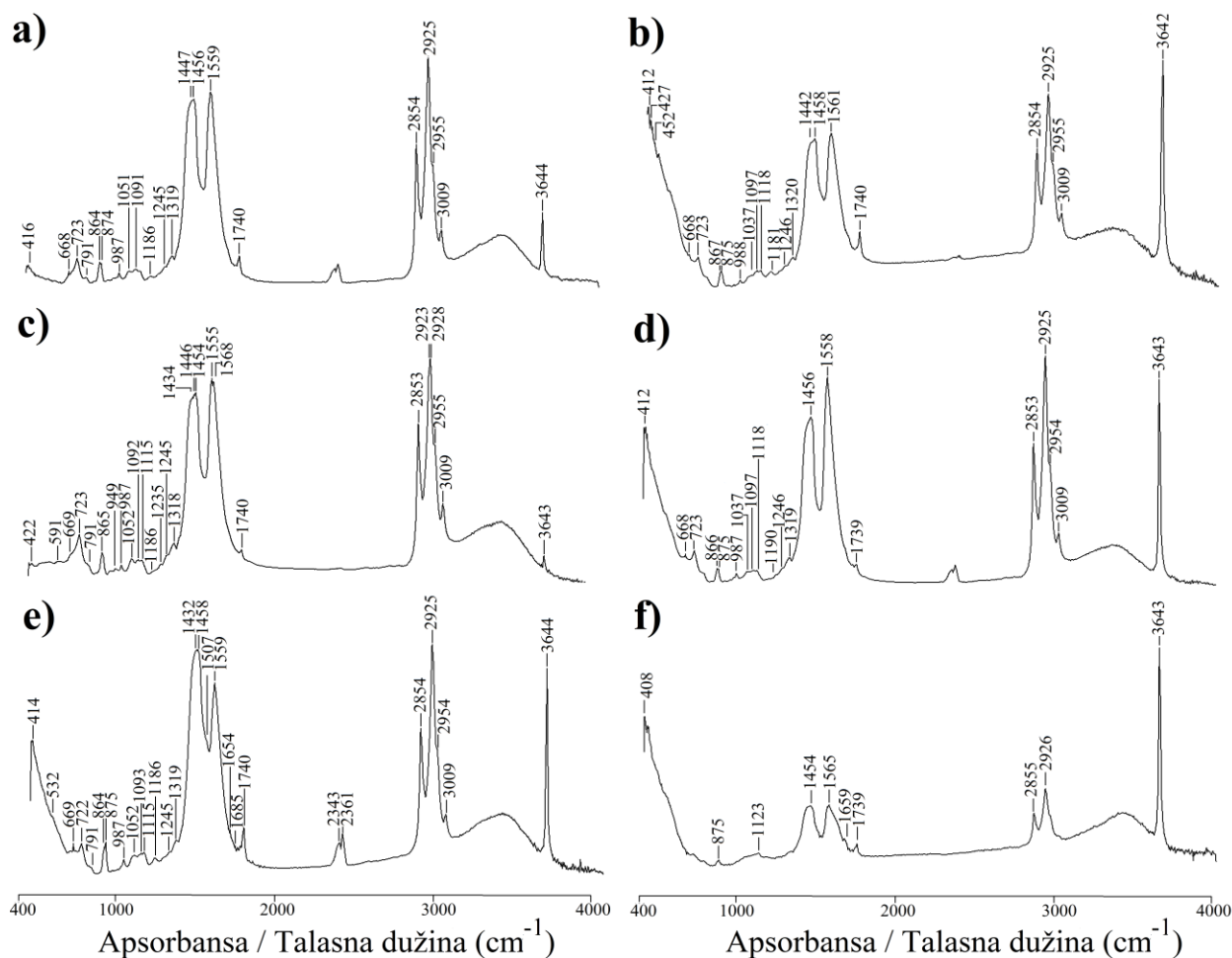
predstavlja $\nu(\text{O-H})$ istezajuću vibraciju iz $-\text{Ca-OH}$ grupe iz $\text{Ca}(\text{OH})_2$, koja potiče od $\text{Ca}(\text{OH})_2$ već prisutnog u uzorku (Rodríguez-Navarro i sar. 2016) ili od $\text{Ca}(\text{OH})_2$ dobijenog reakcijom CaO sa površine katalizatora sa vodom koja je prisutna posle sinteze Ca -etoksida (Esipovich i sar. 2014). Takođe, postoje literaturni podaci da ova traka može biti u vezi sa C-OH grupama iz gliceroksidnih jedinica koje su vezane za Ca atome u Ca -digliceroksidu ($\text{Ca}(\text{C}_3\text{H}_7\text{O}_3)_2$) (León-Reina i sar. 2013; Reyero i sar. 2014). Međutim, pošto ova traka nije prisutna u FTIR spektru čistog Ca -digliceroksida (Esipovich i sar. 2014), ona ukazuje na prisustvo $\text{Ca}(\text{OH})_2$. Široka traka u opsegu od $3000\text{--}3600\text{ cm}^{-1}$ potiče od O-H istezujućih vibracija iz $\text{Ca}(\text{OH})_2$ (Rodríguez-Navarro i sar. 2016) ili od vodonične veze iz O-H grupe (Huang i sar. 2013; Reyero i sar. 2014). Ovo ukazuje na adsorpciju molekula etanola na površinu CaO putem O-H grupe (Esipovich i sar. 2014) i/ili mogući doprinos vode fizisorbovane na površinu CaO (León-Reina i sar. 2013; Lukić i sar. 2016). Oštre trake u opsegu od $2800\text{--}3000\text{ cm}^{-1}$ su posledica $\nu(\text{C-H})$ istezujućih vibracija iz $-\text{CH}_3$ i $-\text{CH}_2$ grupa. Ove trake su karakteristične za Ca -etoksid (Favaro i sar. 2008; Liu i sar. 2008; Rodríguez-Navarro i sar. 2016), ali su prisutne i u spektru Ca -digliceroksida (Huang i sar. 2013; León-Reina i sar. 2013; Lukić i sar. 2016; Reyero i sar. 2014). Oštre trake u opsegu od $1400\text{--}1600\text{ cm}^{-1}$ $\nu(\text{C-H})$ pripadaju vibracijama savijanja iz Ca -digliceroksida (Huang i sar. 2013; León-Reina i sar. 2013; Reyero i sar. 2014), kao i trake na oko 1460 cm^{-1} u spektru Ca -etoksida (Liu i sar. 2008). Oštra i slaba traka oko 1319 cm^{-1} može se pripisati C-O-H vibracijama savijanja gliceroksidnih jedinica iz Ca -digliceroksida (Esipovich i sar. 2014; León-Reina i sar. 2013). Mnoge oštre i slabe trake u opsezima od $1200\text{--}1350\text{ cm}^{-1}$ i $700\text{--}1000\text{ cm}^{-1}$ potiču od različitih vibracija savijanja C-H veza, koje se tipično vide u spektru Ca -digliceroksida (Esipovich i sar. 2014; Kouzu i sar. 2008b; León-Reina i sar. 2013). Oštre i slabe trake za vibracije istezanja $-\text{C-O}$ iz C-OH grupe primarnog alkohola (u opsegu od $1050\text{--}1085\text{ cm}^{-1}$) i C_2OH grupe sekundarnog alkohola (u opsegu od $1125\text{--}1205\text{ cm}^{-1}$) su takođe primetne. Ove trake se javljaju u spektru Ca -digliceroksida (Esipovich i sar. 2014; Huang i sar. 2013; Kouzu i sar. 2008b; León-Reina i sar. 2013). Međutim, traka istezanja $-\text{C-O}$ (primarnog alkohola) može da potiče i od Ca -etoksida (Liu i sar. 2008). Oštre i slabe trake oko $860\text{--}870\text{ cm}^{-1}$ proizilaze iz $\nu(\text{C-C})$ vibracija istezanja (Esipovich i sar. 2014; León-Reina i sar. 2013). Oštra, mala i slaba traka oko 875 cm^{-1} proizilazi iz ν_2 simetrične deformacije karbonatnih grupa iz CaCO_3 (Esipovich i sar. 2014; Huang i sar. 2013; Rodríguez-Navarro i sar. 2016; Roschat i sar. 2016) dok je traka na oko 1447 cm^{-1} koja potiče od ν_3 asimetričnog istezanja karbonatnih grupa iz CaCO_3 (Rodríguez-Navarro i sar. 2016) prekrivena okolnim jačim trakama. Ovo ukazuje na prisustvo manje količine CaCO_3 .



Slika 21 FTIR spektri izdvojenih CaO pasti sa konstituentima eutektičkih rastvarača nakon 2 h etanolize. Žareni CaO sa ureom (a), nežareni CaO sa ureom (b), žareni CaO sa ChCl (c), nežareni CaO sa ChCl (d), žareni CaO sa glicerolom (e) i nežareni CaO sa glicerolom (f)



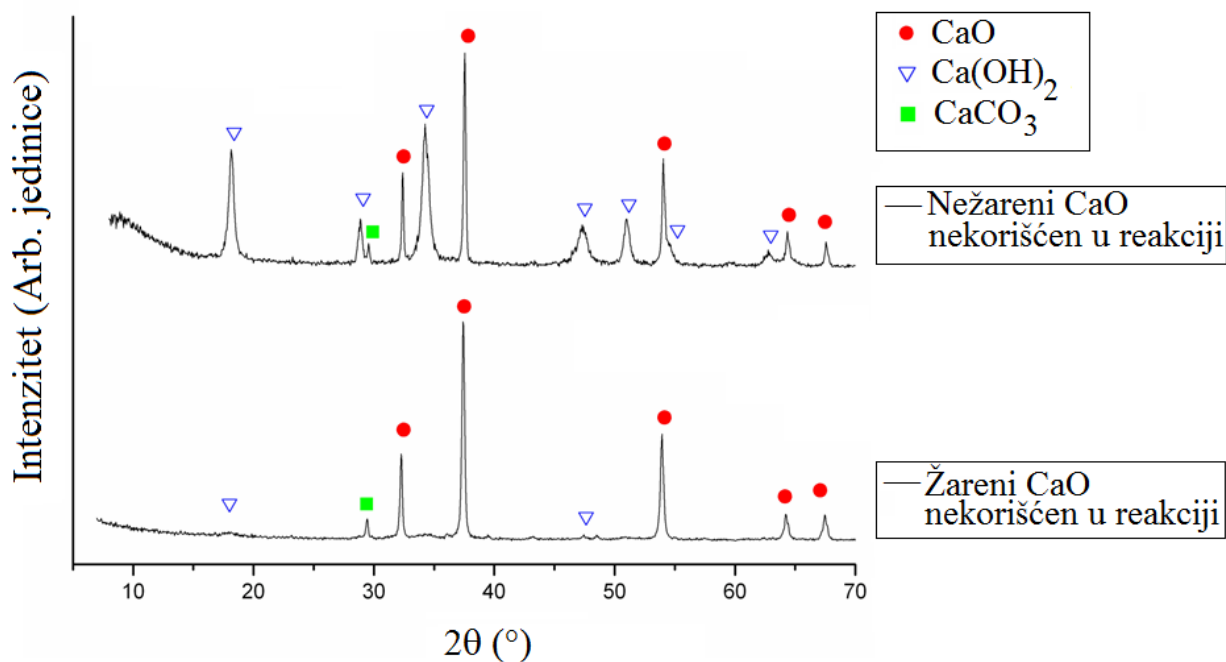
Slika 22 FTIR spektri izdvojenih pasti koji sadrže CaO i eutektičke rastvarače na bazi amida posle 2 h etanolize. Žareni CaO sa ChCl:DMU (**a**), nežareni CaO sa ChCl:DMU (**b**), žareni CaO sa ChCl:TU (**c**), nežareni CaO sa ChCl:TU (**d**), žareni CaO sa ChCl:U (**e**) i nežareni CaO sa ChCl:U (**f**)



Slika 23 FTIR spektri izdvojenih pasti koji sadrže CaO i eutektičke rastvarače na bazi poliola posle 2 h etanolize. Žareni CaO sa ChCl:EG (**a**), nežareni CaO sa ChCl:EG (**b**), žareni CaO sa ChCl:PG (**c**), nežareni CaO sa ChCl:PG (**d**), žareni CaO sa ChCl:G (**e**) i nežareni CaO sa ChCl:G (**f**)

4.4.2 XRD analiza CaO

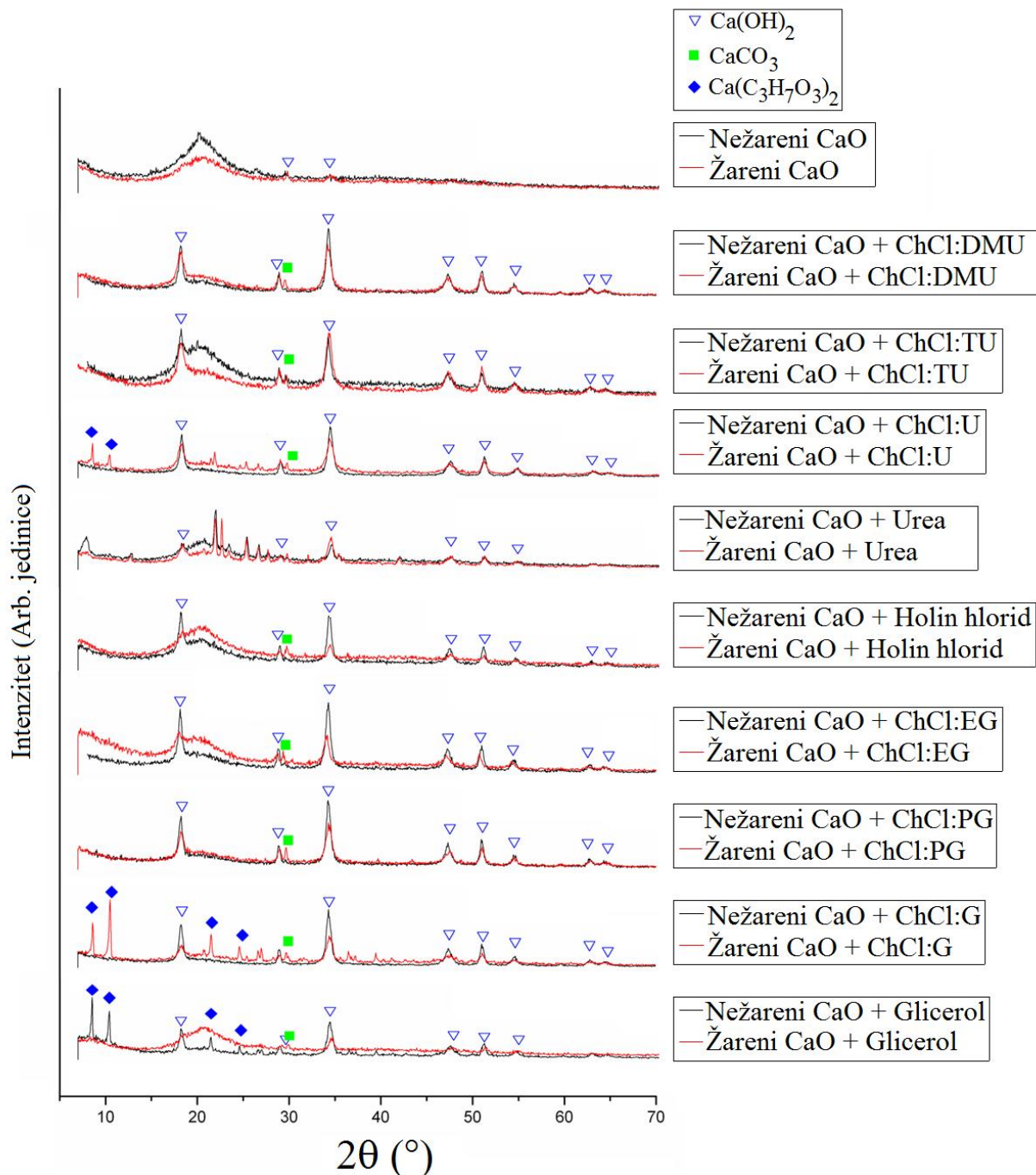
XRD analiza nežarenog CaO data je na **slici 24**. Pikovi na 32,4; 37,55; 54,05; 64,35 i 67,55° 2θ kao i na 18,15; 34,25; 47,3; 51, 62,75 i 64,35° 2θ mogu se pripisati CaO (PDF#82-1690) i Ca(OH)₂ fazama (PDF#84-126), redom, dok pik na oko 29,5° i veoma slab pik na 43,14° 2θ ukazuju na prisustvo CaCO₃ (PDF#85-1108), što dokazuje osetljivost CaO na CO₂ i vlagu iz atmosfere. Kod uzorka žarenog CaO (**slika 24**), dominantna faza je CaO, dok vrlo široki pikovi na oko 18, 34 i 50,9° 2θ ukazuju na prisustvo Ca(OH)₂ u maloj količini. Pored toga, pik na 29,45° 2θ se može pripisati CaCO₃. Ovo ukazuje na to da je CaO uspešno aktiviran žarenjem na 550 °C tokom 2 h.



Slika 24 XRD spektri nežarenog i žarenog CaO

Na XRD spektrima nežarenog i žarenog CaO kombinovanog sa različitim eutektičkim rastvaračima ili sa njihovim konstituentima (**slika 25**) prisustvo Ca(OH)₂ i CaCO₃ je identifikovano njihovim karakterističnim pikovima na oko 18,15; 28,85; 34,2; 47,35; 51,05 i 54,55° 2θ i pikovima na oko 29,4° 2θ. U uzorcima nežarenog ili žarenog CaO sa eutektičkim rastvaračima na bazi amida ili poliola ili sa njihovim sastojcima (ChCl, ureom i glicerolom) očigledno je prisustvo Ca(OH)₂, kao i manja količina CaCO₃.

Ca-digliceroksid se može identifikovati svojim najintenzivnijim pikovima na 8,5; 10,4 i 21,3° 2θ (PDF#21-1544) samo u uzorcima sledećih sistema: žareni CaO/ChCl:G, žareni CaO/ChCl:U i nežareni CaO/glicerol. Širok pik (amorfnog brega) sa maksimumom od oko 20,5° 2θ najverovatnije potiče od kompleksnih smeša organskih jedinjenja koja nastaju tokom reakcije. Intenzitet ovog amornog brega je veoma izražen u nekim sistemima (na primer žareni CaO/ChCl:EG i nežareni CaO/ChCl:TU), dok je kod nekih sistema (nežareni CaO i žareni CaO) dominantan u XRD spektru. U uzorcima nežarenog ili žarenog CaO izdvojenog nakon reakcije bez ili sa eutektičkim rastvaračima, XRD pikovi CaO nisu приметni zbog reakcije CaO sa vodom tokom izdvajanja katalizatora iz reakcione smeše (Huang i sar. 2013).



Slika 25 XRD spektri nežarenog i žarenog CaO kombinovanim sa različitim eutektičkim rastvaračima (ChCl:DMU, ChCl:TU, ChCl:U, ChCl:EG, ChCl:PG ili ChCl:G) ili konstituentima eutektičkih rastvarača (ureom, ChCl i glicerolom) koji su korišćeni kao katalizatori u etanolizi

Dominantni širok pik na oko $20,5^\circ$ 2θ u uzorcima nežarenog ili žarenog CaO izdvojenih iz reakcionih smeša posle 2 h reakcije se može lako objasniti. Pošto je sadržaj EEMK posle 2 h u ovim reakcijama nizak ($5,9 \pm 0,3$ % i $18,0 \pm 2,1$ %, redom), jasno je da je malo glicerola (nus-proizvoda) proizvedeno da bi izreagovao sa CaO i dao dovoljnu količinu

katalitički aktivnog Ca-digliceroksida. Ovo je u skladu sa radom Kouzu i sar. (2008b), gde je navedeno da posle 0,25 h CaO-katalizovane metanolize sojinog ulja XRD spektri pokazuju prisustvo samo CaO and Ca(OH)₂, dok je Ca-digliceroksid primetan u XRD spektru nakon 2 h (kada je reakcija završena). Amorfni breg takođe može poticati od Ca-etoksida koji je proizveden u ranijoj fazi reakcije. Prisustvo Ca-digliceroksida u XRD spektru uzoraka sistema žareni CaO/ChCl:U i žareni CaO/ChCl:G je u korelaciji sa njihovim visokim sadržajem EEMK od 98,1±1,2 % i 95,0±1,3 %, redom. Među sistema nežareni CaO/eutektički rastvarači na bazi amida, samo je sistem nežareni CaO/ChCl:U obezbedio visok sadržaj EEMK od 93,8±1,3 %, za razliku od sistema sa ChCl:DMU i ChCl:TU (sadržaj EEMK 36,1±1,4 % i 47,0±1,9 %, redom). Sa druge strane, sa sistemima nežareni CaO/eutektički rastvarači na bazi poliola dobijeni su sadržaji EEMK veći od 94,0 %.

U sistemima sa konstituentima eutektičkih rastvarača, Ca-digliceroksid je bio prisutan samo u XRD spektru uzorka sistema nežareni CaO/glicerol, što je razumljivo pošto je glicerol izreagovao sa CaO i Ca(OH)₂ i obezbedio Ca-digliceroksid pre početka etanolize. Sadržaji EEMK sa nežarenim ili žarenim CaO u kombinaciji sa glicerolom su 70,7±1,2 % i 92,0±0,5 %, redom. Kada je ChCl bio prisutan u reakcionoj smeši, mogao je da reaguje sa glicerolom, formirajući ChCl:G (prvo u molskom odnosu ChCl:G od 1:1, a kasnije 1:2). Međutim, reakcija sa sistemom nežareni CaO/ChCl nije bila efikasna kao reakcija u kojoj je već pripremljen ChCl:G dodat kao kosolvent. Dodatkom uree dobijen je niži sadržaj EEMK (53,6±1,2 % i 59,6±1,1 % sa nežarenim i žarenim CaO, redom).

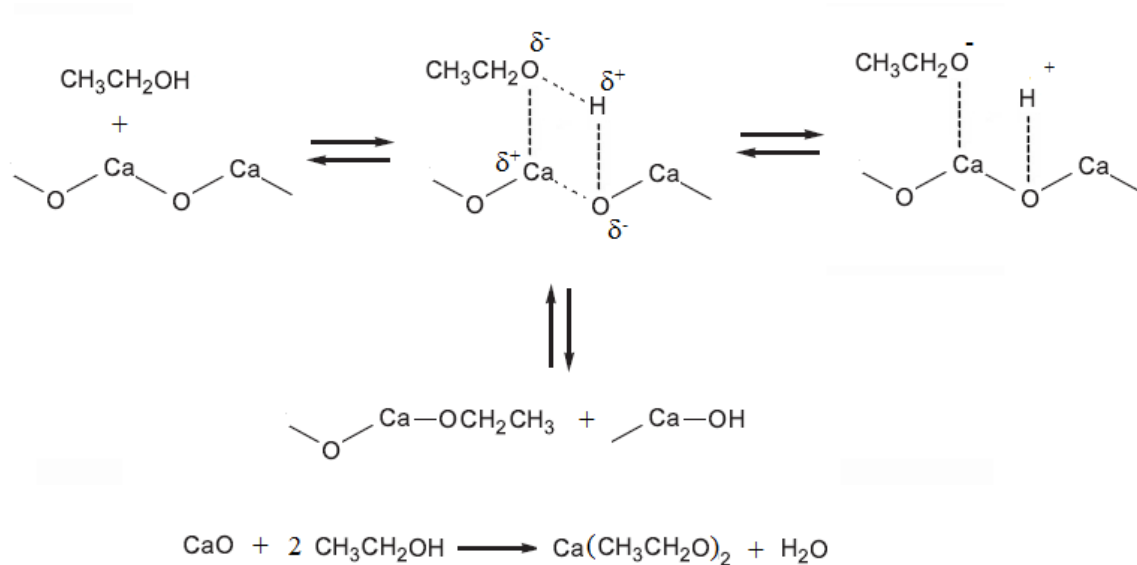
Međutim, potrebno je uzeti u obzir dodatne činjenice. Katalitički aktivna faza ne može se identifikovati kao Ca-digliceroksid isključivo na osnovu XRD spektara (Kouzu i sar. 2010a). Sánchez-Cantú i sar. (2014) su zabeležili da se XRD analizom katalizatora koji se koristi u metanolizi ricinusovog (*Ricinus communis*) ulja mogu identifikovati samo Ca(OH)₂ i CaCO₃ nakon prve upotrebe, dok su karakteristične refleksije Ca-digliceroksida skoro nestale, što pokazuje lako rastvaranje Ca-digliceroksidne kristalne faze. Ovaj zaključak su zabeležili i Granados i sar. (2009), koji su ovaj nalaz pripisali rastvaranju aktivne faze koja prouzrokuje deaktivaciju katalizatora. Proizvedeni Ca-digliceroksid se takođe može delimično rastvoriti u etanolu tokom transesterifikacije, obezbeđujući rastvorljivi prekursor, koji se zatim transformiše u finalni čvrsti bazni katalizator. Na primer u metanolizi ulja izvedenoj na 60 °C ovaj prekursor je CH₃O-Ca-O(OH)₂C₃H₅ (nazvan „calcium-X“) (Kouzu i sar. 2010b). Na osnovu ovih razmatranja, količina kristalnog Ca-digliceroksida je verovatno bila isuviše mala i ispod limita detekcije XRD uređaja, ali je on aktivan u transesterifikaciji, kako su naveli Sánchez–Cantú i sar. (2014). Takođe, prema radu Rodríguez–Navarro i sar.

(2016), kada su čestice $\text{Ca}(\text{OH})_2$ transformisane u Ca-etoksid, nisu uočeni XRD pikovi koji bi odgovarali kristalnom alkoksidu, a novoformirani Ca-etoksid je bio amorfan. Formiranje amorfne strukture je rezultat uklanjanja rastvarača tokom sušenja uzoraka proizvedenog Ca-etoksida u pećnici, tako da se XRD analizom može utvrditi samo prisustvo $\text{Ca}(\text{OH})_2$ uz CaCO_3 u tragovima.

4.5 Mehanizmi aktivacije CaO u prisustvu eutektičkih rastvarača

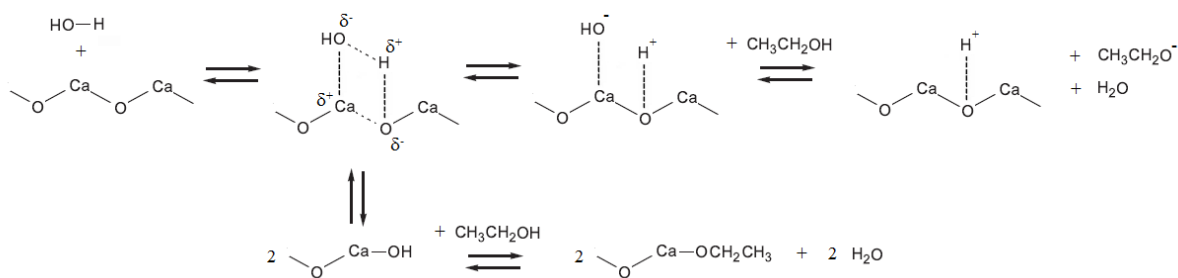
Žareni i nežareni CaO reaguju sa etanolom (molski odnos etanol:ulje je 12:1, što je četiri puta više u odnosu na stehiometrijski odnos) i glicerolom (proizvedenim tokom reakcije ili onim koji je dodat kao kosolvent), formirajući Ca-etoksid (Liu i sar. 2008) i Ca-digliceroksid (Granados i sar. 2009; Kouzu i sar. 2008b, 2009; Lukić i sar. 2016), koji su efikasni katalizatori za reakciju transesterifikacije (de Sousa i sar. 2016; Liu i sar. 2008). $\text{Ca}(\text{OH})_2$ prisutan u uzorcima CaO takođe može reagovati sa etanolom i glicerolom, formirajući Ca-etoksid (Liu i sar. 2008) i Ca-digliceroksid (Sánchez-Cantú i sar. 2013). Ca-alkoksidi mogu značajno smanjiti stopu transformacije $\text{Ca}(\text{OH})_2$ u cementirani CaCO_3 (Rodriguez–Navarro i sar. 2016). Mehanizam aktivacije CaO i $\text{Ca}(\text{OH})_2$ koji se dešava u prisustvu različitih eutektičkih rastvarača je nadalje detaljno razmotren.

1. Pošto predtretman CaO sa etanolom traje 30 min (bilo bez ili sa eutektičkim rastvaračem ili njihovim komponentama), na površini CaO se grade $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}^-$ i OH^- grupe (**slika 26**). $\text{O}^{\delta-}$ sa površine gradi vodooničnu vezu sa $\text{H}^{\delta+}$ iz $-\text{OH}$ etanola i $\text{Ca}^{\delta+}$ u kombinaciji sa $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}^{\delta-}$ formira CaO-etanolni kompleks na površini. Usled razlaganja $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}-\text{H}$ veze formira se jako bazni etoksidni anjon. Takođe, iz CaO-etanolnog kompleksa se gradi površinski mala količina rastvoljivog Ca-etoksida i $\text{Ca}(\text{OH})_2$ (**slika 26**) (Esipovich i sar. 2014). Stoga se može zaključiti da predtretmanom CaO etanolom (bilo bez ili sa eutektičkim rastvaračem ili njihovim sastojcima) baznost katalizatora se povećava jer se gradi jako bazni etoksidni jon.



Slika 26 Ilustracija mehanizma reakcije iz sekcije 1

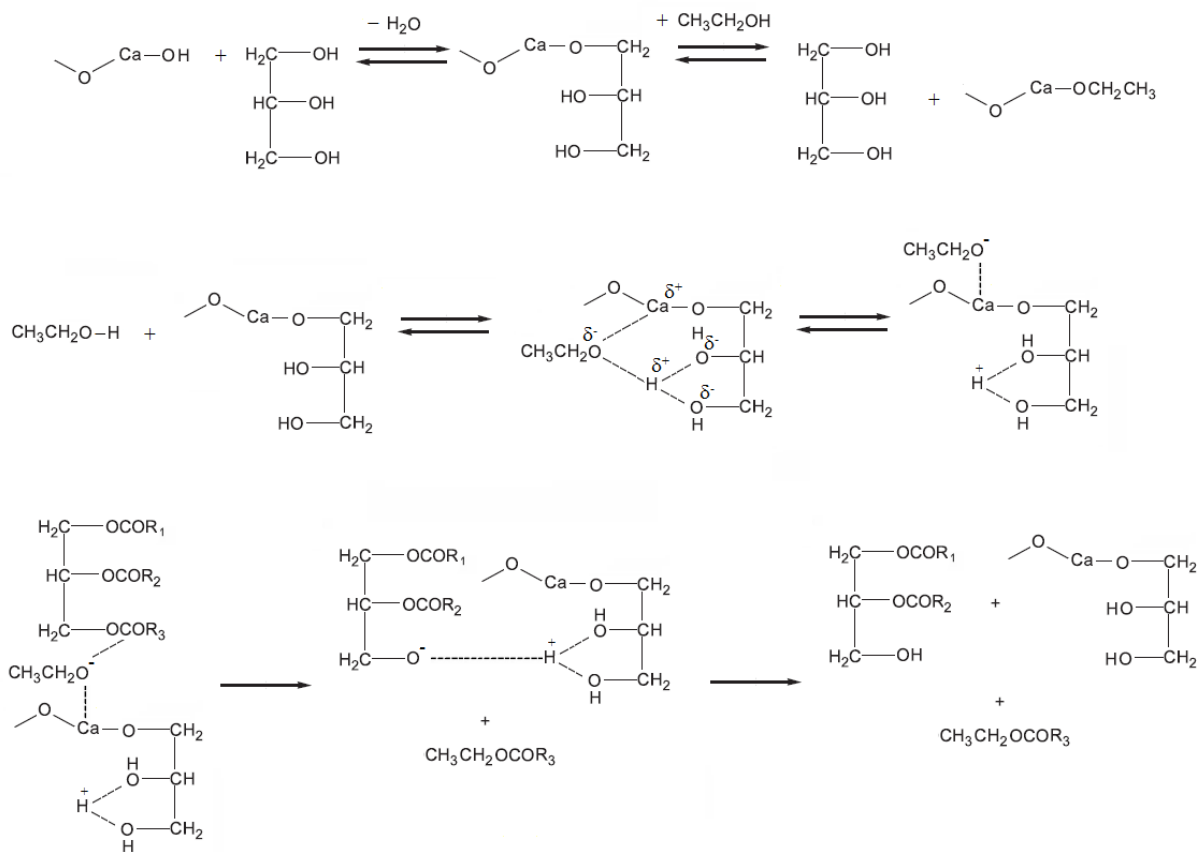
2. Kada aktivni centri CaO katalizatora reaguju sa vodom proizvedenom tokom sinteze Ca-etoksida (**slika 27**), formiraju se aktivne OH⁻ grupe nastalog Ca(OH)₂ na površini CaO, stvarajući kompleks koji lako reaguje sa etanolom, čime se, takođe, dobija katalitički aktivan Ca-etoksid. Prisustvo vode može povećati rastvorljivost CaO u reakcionoj smeši, tako da reakciju transesterifikacije katalizuje aktivniji razblaženi CaO (Esipovich i sar. 2014). Iako je manja količina vode prisutna u apsolutnom etanolu koji se koristi kao reaktant, njena uloga u ovom koraku se može smatrati zanemarljivom.



Slika 27 Ilustracija mehanizma reakcije iz sekcije 2

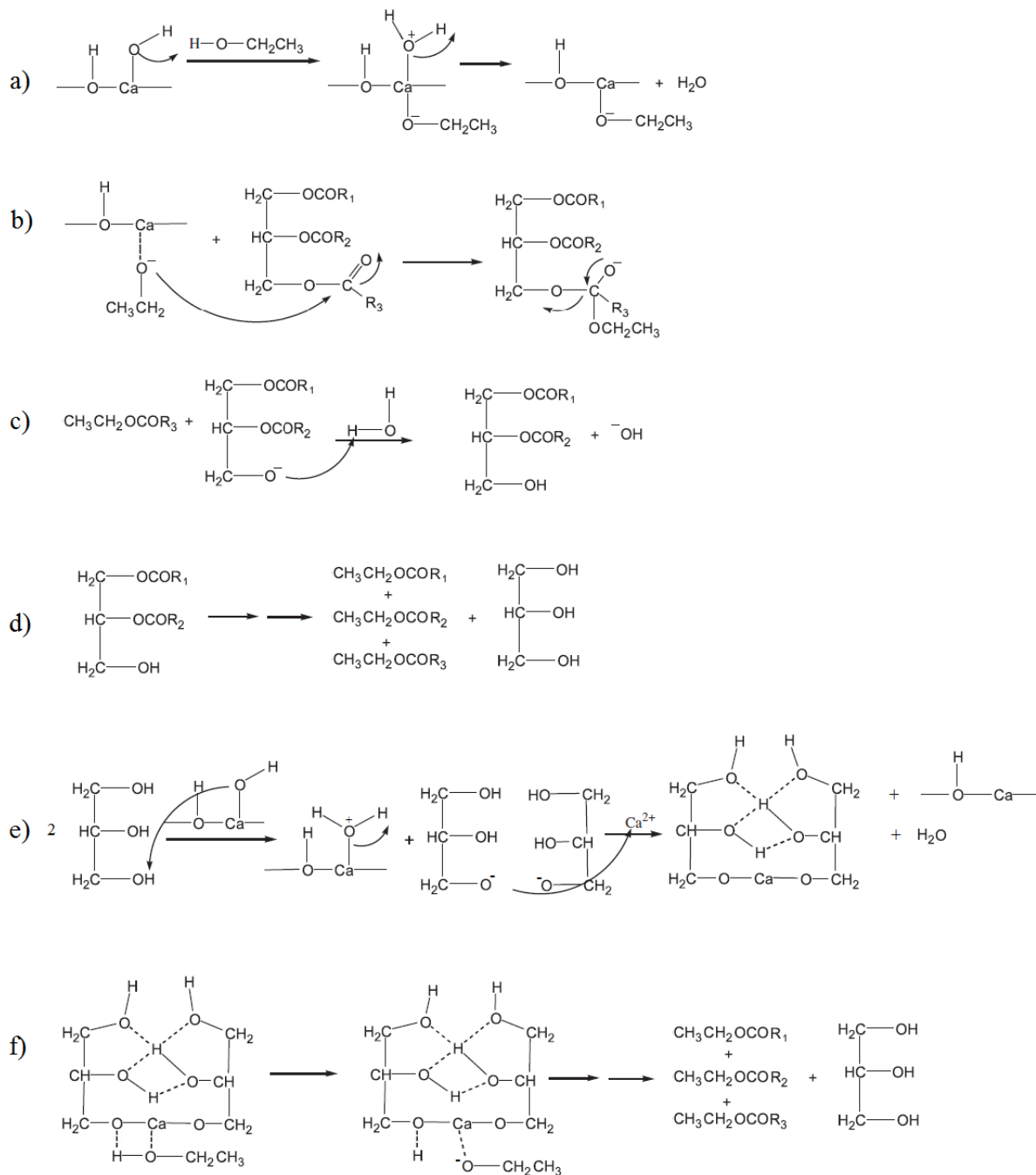
3. U etanolizi suncokretovog ulja, tokom indukcionog perioda, količina proizvedenog glicerola u reakcionom sistemu raste sporo, a nakon ovog perioda se količina glicerola brzo povećava (kao i količina proizvedenih EEMK). Aktiviranje CaO (žarenog ili nežarenog), bilo bez ili sa eutektičkim rastvaračem ili njihovim sastojcima, omogućava skraćanje indukcionog perioda. Glicerol reaguje sa CaO i povećava njegovu katalitičku aktivnost. Poznato je da je

dodavanje manje količine glicerola u CaO uspešan metod njegovog aktiviranja (Esipovich i sar. 2014). Formirani glicerol reaguje sa baznim mestima na CaO, formirajući kompleks Ca-digliceroksid, koji predstavlja aktivnu fazu u proizvodnji EEMK. Prema radu Esipovich i sar. (2014), glicerolni kompleks formira hidrofilno–hidrofobni aktivni sloj na površini CaO, za razliku od jako polarne površine CaO katalizatora kada je aktiviran alkoholom, pri čemu hidrofobni TAG molekuli mogu lakše prići katalitičkim mestima, pa se alkoholiza TAG ubrzava, a indukcionni period se završava kada se sintetiše dovoljna količina Ca-digliceroksida. Kada se koristi nežareni CaO, Ca-digliceroksid se sintetiše sporije, što dovodi do dužeg indukcionog perioda i sporijeg građenja EEMK. Međutim, i u ovim reakcijama građenje EEMK je brzo kada se sintetiše dovoljna količina Ca-digliceroksida. Kada je glicerol dodat kao kosolvent, tada se sintetiše veća količina Ca-digliceroksida, ali dodavanje previše glicerola dovodi do pomeranja ravnotežne reakcije ulevo i smanjenja prinosa EEMK. Po radu Esipovich i sar. (2014), odsustvo ovog pika u FTIR spektrima CaO nakon (uspešno završene) transesterifikacije se dešava zato što se –OH grupe, nastale reakcijom CaO sa alkoholom, zamenjuju glicerolom, uz formiranje stabilnijeg Ca-digliceroksida, koji je katalitički vrlo aktivan. Kada je sintetisana dovoljna količina Ca-digliceroksida, mehanizam katalize se odvija kao na **slici 28**. Pošto FTIR spektri katalizatora imaju apsorpcione pikove na oko 3643 cm^{-1} (koji ukazuju na O–H vibracije istezanja iz –Ca–OH grupa), jasno je da je proizvedena nedovoljna količina Ca-digliceroksida, pa Ca-etoksid i dalje ima glavnu ulogu u katalizi transesterifikacije.



Slika 28 Ilustracija mehanizma reakcije iz sekcije 3

4. Kod nežarenog CaO, prisutni Ca(OH)₂ ima, takođe, važnu ulogu u proizvodnji Ca-etoksida i Ca-digliceroksida (Sánchez-Cantú i sar. 2013). Kada je Ca(OH)₂ identifikovan kao glavna kristalna faza (**slika 29a**), reakcija etanolize se odvija na sledeći način: OH⁻ grupe iz Ca(OH)₂ se vezuju sa protonom iz etanola, gradeći etoksidni anjon i H₂O. Etoksidni anjon vrši nukleofilni napad na karbonilni ugljenik iz TAG i gradi monoglicerid i digliceroksidni anjon (**slika 29b**), nakon čega digliceroksidni anjon u reakciji sa vodom daje diglicerid i OH⁻ anjon (**slika 29c**). Mehanizam se ponavlja sve dok se ne proizvedu tri molekula monoglicerida i jedan molekul glicerola (**slika 29d**). Kada je Ca-digliceroksid formiran, reakcija etanolize se odvija na sledeći način (**slike 29e, f**): dva molekula glicerola reaguju sa Ca(OH)₂ sa površine gradeći Ca-digliceroksid i H₂O (**slika 29e**), zatim Ca-digliceroksid reaguje sa etanolom gradeći etoksidni anjon (**slika 29f**), koji napada karbonilni ugljenik iz TAG po mehanizmu koji je prethodno opisan (**slika 29–b, c, d**).



Slika 29 Ilustracija mehanizma reakcije iz sekcije 4

Kao što je prikazano na **slici 16**, kada su žareni ili nežareni CaO korišćeni kao katalizatori, primećuje se da je u početnom periodu reakcija etanolize spora. Ovaj period je bio kraći kod reakcija sa žarenim CaO zbog većeg broja dostupnih aktivnih centara na česticama katalizatora, na kojima se prethodno odvila degradacija $\text{Ca}(\text{OH})_2$ i CaCO_3 . U prisustvu eutektičkih rastvarača taj početni period je znatno smanjen, pa je sadržaj EEMK značajno povećan (**slike 17 i 19**). Ovo se pripisuje većem formiranju Ca-etoksida iz CaO,

$\text{Ca}(\text{OH})_2$ i CaCO_3 tokom zagrevanja smeše katalizatora, etanola i eutektičkog rastvarača na $70\text{ }^\circ\text{C}$, što je promovisano njihovim rastvaranjem u eutektičkom rastvaraču. Prema tome, na početku reakcije, početna koncentracija Ca-etoksida (tj. etoksidnih jona, prve katalitičke vrste) u reakcionoj smeši je bila veća nego u odsustvu eutektičkih rastvarača, čime je reakcija etanolize znatno brža. Kako se reakcija dalje odvija, proizvedeni glicerol reaguje sa CaO i $\text{Ca}(\text{OH})_2$, formirajući Ca-digliceroksid (drugu katalitičku vrstu), što doprinosi daljem ubrzanju etanolize.

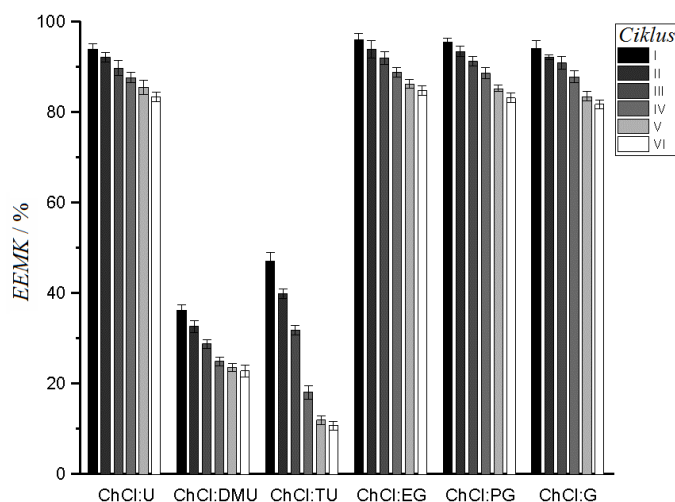
Od svih analiziranih amidnih eutektičkih rastvarača, reakcija etanolize je najbrža u prisustvu ChCl:U sa žarenim ili nežarenim CaO u toku 2 h reakcije, verovatno zato što je on manje viskozan od ostalih korišćenih amidnih eutektičkih rastvarača (ChCl:DMU i ChCl:TU), pa je tako manje ograničenje u prenosu mase. Pošto su svi korišćeni poliolni eutektički rastvarači manje viskozni od ChCl:DMU i ChCl:TU, oni pokazuju bolju efikasnost u etanolizi. Tu se sistem CaO/ChCl:G pokazao kao najefikasniji, verovatno, zato što je Ca-digliceroksid već bio formiran tokom zagrevanja smeše CaO, etanola i ChCl:G, pa je bio prisutan u reakcionoj smeši od početka etanolize.

4.6 Separacija EEMK

Razdvajanje faza reakcione smeše nakon završene etanolize koja sadrži eutektičke rastvarače znatno je kraće u odnosu na razdvajanje faza reakcione smeše koja ne sadrži eutektičke rastvarače (više od 24 h). Na primer, smeše koje sadrže eutektičke rastvarače se izdvajaju u tri sloja kratko nakon sipanja u levak (ChCl:U, ChCl:PG, ChCl:EG ili ChCl:G: 1 min; ChCl:DMU ili ChCl:TU: 10 min). Ovaj fenomen se može pripisati smanjenom stepenu formiranja sapuna u prisustvu ovih eutektičkih rastvarača, kao što je primećeno kod homogeno katalizovane etanolize palminog ulja u prisustvu ChCl:G (Manurung i sar. 2017a; 2017b) ili ChCl:EG (Taslim i sar. 2017), što olakšava izdvajanje faza. Sa druge strane, sistemi koji sadrže CaO i ureu, 1,3-dimetilureu, tioureu, propilen glikol, etilen glikol, glicerol ili ChCl su ostali veoma viskozni čak i posle 24 h stajanja na sobnoj temperaturi, a izdvajanje faza nije bilo spontano.

4.7 Ponovna upotreba nežarenog CaO katalizatora aktiviranog različitim eutektičkim rastvaračima

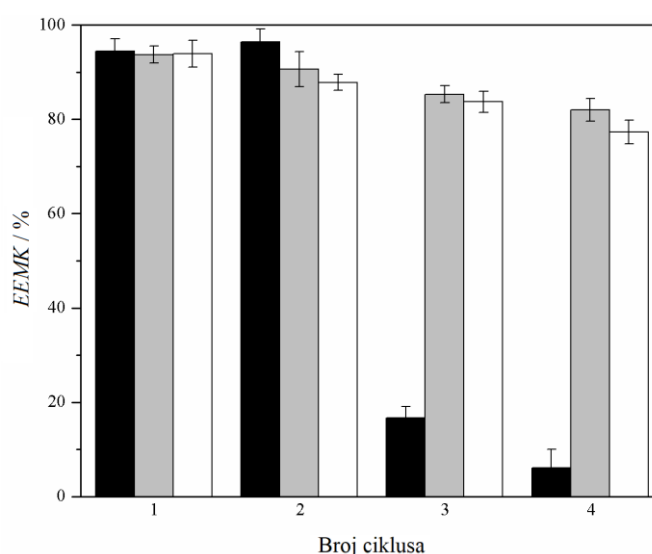
Pored katalitičke aktivnosti, ponovna upotreba nežarenog CaO katalizatora aktiviranog pomoću različitih eutektičkih rastvarača je, takođe, važna za njegovu potencijalnu industrijsku primenu. Za ispitivanje aktivacije nežarenog CaO eutektičkim rastvaračima i mogućnosti ponovne upotrebe ovako aktiviranog CaO, iskorišćen CaO katalizator je izdvojen od reakcione smeše posle 2 h reakcije centrifugiranjem i upotrebljen bez bilo kakvog dodatnog tretmana (bez ponovnog dodavanja eutektičkog rastvarača, pranja ili ponovljenog žarenja) u pet šarži pri istim reakcionim uslovima. Kao što se može videti na **slici 30**, ChCl:U je superiorniji među amidnim eutektičkim rastvaračima. Sadržaj EEMK sa ChCl:U je bio $85,5 \pm 1,5$ % nakon pet ciklusa ponovnog korišćenja. Slični rezultati su primećeni kod eutektičkih rastvarača na bazi poliola. Sadržaj EEMK koji je postignut sa ChCl:EG, ChCl:PG i ChCl:G nakon pet ciklusa ponovnog korišćenja je bio $86,2 \pm 0,9$ %, $85,2 \pm 0,7$ % i $83,4 \pm 1,1$ %, redom. Smanjenje sadržaja EEMK sa ponovnim korišćenjem katalizatora može se objasniti nepotpunim odvajanjem CaO iz reakcione smeše, delimičnim gubitkom CaO zbog njegovog luženja i deaktivacijom CaO tokom reakcije i procesa izdvajanja. Osim toga, proizvodi reakcije mogu pokrivati površinu CaO katalizatora, čime se smanjuje broj aktivnih centara (Roschat i sar. 2016).



Slika 30 Ponovna upotreba nežarenog CaO katalizatora aktiviranog različitim eutektičkim rastvaračima. Uslovi reakcije: temperatura 70 °C; molski odnos etanol:ulje 12:1; vreme reakcije 2 h; intenzitet mešanja 600 min^{-1} . CaO aktiviran eutektičkim rastvaračima je korišćen u prvom ciklusu, dok je samo reciklirani CaO korišćen u ostalim ciklusima

4.8 Reciklaža i ponovno korišćenje ChCl:G eutektičkog rastvarača sa recikliranim ili svežim nežarenim CaO katalizatorom

Ponovno korišćenje ChCl:G eutektičkog rastvarača sa recikliranim ili svežim nežarenim CaO katalizatorom je testirano u četiri šarže pri istim reakcionim uslovima. Dobijeni prinosi EEMK nakon 2 h reakcije su prikazani na **slici 31**. Količina ChCl:G eutektičkog rastvarača je bila 20 mas. % u odnosu na masu ulja u svim eksperimentima. U prvoj i drugoj seriji reciklirani ChCl:G/glicerol sloj je imao nešto veću masu jer je ChCl:G eutektički rastvarač uspešan u ekstrakciji glicerola (Abbott i sar. 2007b; Hayyan i sar. 2010).



Slika 31 Sadržaj EEMK nakon 2 h reakcije u četiri uzastopne serije etanolize suncokretovog ulja katalizovane svežim ili recikliranim CaO katalizatorom u prisustvu recikliranog ChCl:G eutektičkog rastvarača kao kosolventa. Prva serija (reciklirani ChCl:G/glicerol sloj sa recikliranim CaO) - crni pravougaonici; druga serija (reciklirani ChCl:G/glicerol sloj sa svežim nežarenim CaO) - beli pravougaonici; treća serija (tretirani reciklirani ChCl:G/glicerol sloj sa svežim nežarenim CaO) - sivi pravougaonici

U prvoj seriji, gde su korišćeni reciklirani ChCl:G/glicerol sloj i reciklirani CaO, sadržaj EEMK u drugoj šarži ($96,4 \pm 2,8$ %) je nešto veći nego u prvoj šarži ($94,5 \pm 2,6$ %). Ovo se pripisuje prisustvu veće količine Ca-digliceroksida koji potiče iz recikliranog katalizatora i reakciji između CaO i glicerola prisutnog u recikliranom ChCl:G/glicerol sloju. Međutim, sadržaj EEMK je drastično manji u trećoj šarži ($16,7 \pm 2,4$ %) zbog nepotpunog izdvajanja katalizatora iz reakcione smeše i smanjenja njegove katalitičke aktivnosti zbog pokrivanja površine katalizatora reakcionim proizvodima (Roschat i sar. 2016). U drugoj seriji korišćeni su reciklirani ChCl:G/glicerol sloj i svež nežareni CaO. Sadržaj EEMK se

nakon svake naredne šarže smanjuje i nakon treće šarže iznosi $85,3 \pm 1,8$ %, a posle četvrte šarže je $82 \pm 2,4$ %. Svež nežareni CaO reaguje sa glicerolom iz recikliranog ChCl:G/glicerol sloja tokom postupka pripreme, dajući Ca-digliceroksid koji katalizuje reakciju etanolize. U trećoj seriji korišćeni su tretirani reciklirani ChCl:G/glicerol sloj i svež nežareni CaO. Nakon treće šarže sadržaj EEMK od $83,7 \pm 2,2$ %, a posle četvrte šarže je $77,3 \pm 2,5$ %. Manji sadržaj EEMK u trećoj seriji od onog ostvarenog u drugoj seriji se pripisuje manjoj količini glicerola prisutnog u tretiranom recikliranom ChCl:G/glicerol sloju, što dovodi do sinteze manje količine Ca-digliceroksida u odnosu na drugu seriju.

5. ZAKLJUČAK

Pripremljeni su eutektički rastvarači na bazi ChCl sa različitim donorima vodonične veze (propilen glikolom, etilen glikolom, glicerolom, ureom, 1,3-dimetilureom i tioureom) u molskom odnosu 1:2. Fizička svojstva (gustina, dinamička viskoznost, električna provodljivost i indeks refrakcije) pripremljenih eutektičkih rastvarača su određene na atmosferskom pritisku u funkciji temperature u opsegu 293,15–363,15 K. Gustina, dinamička viskoznost i indeks refrakcije pripremljenih eutektičkih rastvarača opadaju sa porastom temperature, dok električna provodljivost raste. Vrednosti gustina i dinamičke viskoznosti su korišćene za propačun koeficijenta toplotnog širenja, molekulske zapremine, energije rešetke i toplotnog kapaciteta pripremljenih eutektičkih rastvarača. Viskoznost i električna provodljivost svih pripremljenih eutektičkih rastvarača su fitovane pomoću Arrhenius-ovih i Vogel–Tamman–Fulcher-ovih jednačina, u cilju boljeg razumevanja njihovih transportnih svojstava. Frakciono Walden-ovo pravilo je korišćeno za određenje korelacije između molarne provodljivosti i viskoznosti. Eutektički rastvarači sa poliolima (ChCl:PG , ChCl:EG i ChCl:G) imaju male gustine i viskoznosti, a veliku električnu provodljivost, pa su pogodniji za primenu u industrijskim procesima i kao medijum za hemijske reakcije. Eutektički rastvarači sa amidima (ChCl:U , ChCl:DMU i ChCl:TU), iako imaju veću gustinu i dinamičku viskoznost, mogu se koristiti u procesima na temperaturama iznad 313,15 K.

Pripremljeni eutektički rastvarači ChCl sa amidima i poliolima su analizirani kao kosolventi u etanolizi komercijalnog suncokretovog ulja kome je istekao rok upotrebe sa žarenim ili nežarenim CaO . Utvrđeno je da je reakcija etanolize sa žarenim ili nežarenim CaO u prisustvu eutektičkih rastvarača znatno brža u odnosu na etanolizu bez eutektičkih rastvarača. Takođe, etanolize sa eutektičkim rastvaračima na bazi poliola su brže u odnosu na etanolize sa eutektičkim rastvaračima na bazi amida. Od analiziranih eutektičkih rastvarača na bazi poliola, najefikasniji kosolvent u reakciji etanolize je ChCl:EG , dok je kod eutektičkih rastvarača na bazi amida najefikasniji kosolvent ChCl:U . Prednost upotrebe eutektičkih rastvarača kao kosolvenata u reakcijama etanolize sa CaO kao katalizatorom je što su one efikasne i sa nežarenim CaO , što je sa ekonomske tačke jako važno za industrijske procese. Iako su sistemi sa ChCl:EG i ChCl:PG bili efikasniji, bolje je koristiti ChCl:G . Pošto je glicerol jedan od proizvoda transesterifikacije, njegova upotreba za pripremu eutektičkog rastvarača doprinela bi smanjenju troškova procesa. Zbog toga je reakcija sa sistemom nežareni CaO/ChCl:G predložena za dalju optimizaciju.

Primena eutektičkih rastvarača kao kosolvenata omogućava brže i lakše odvajanje faza reakcione smeše, što pojednostavljuje fazu separacije. Nežareni CaO aktiviran ChCl:U, ChCl:EG, ChCl:PG ili ChCl:G se može ponovo koristiti u pet uzastopnih ciklusa kao katalizator bez bilo kakvog dodatnog tretmana (bez dodatka eutektičkog rastvarača, pranja ili ponovnog žarenja). Pored toga, reciklirani ChCl:G sa svežim nežarenim CaO se mogao koristiti u tri uzastopne šarže.

LITERATURA

Abbott A.P., Barron J.C., Ryder K.S., Wilson D., Eutectic-based ionic liquids with metal-containing anions and cations, *Chemistry – A European Journal* 13 (2007a) 6495–6501.

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., 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* 0 (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., Cullis P.M., Gibson M.J., Harris R.C., Raven E., Extraction of glycerol from biodiesel into a eutectic based ionic liquid, *Green Chemistry* 9 (2007b) 868–872.

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.

Aghabarari B., Dorostkar N., Martinez-Huerta M.V., Synthesis of biodiesel from *Nigella sativa* seed oil using surfactant-Brønsted acidic-combined ionic liquid as catalyst, *Fuel Processing Technology* 118 (2014) 296–301.

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.

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.

Alves C.T., de Oliveira A.S., Carneiro S.A.V., Santos R.C.D., Vieira de Melo S.A.B., Andrade H.M.C., Marques F.C., Torres E.A., Transesterification of waste frying oils using $ZnAl_2O_4$ as heterogeneous catalyst, *Procedia Engineering* 42 (2012) 1928–1945.

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

Angell C.A., Ionic liquids in the temperature range 150–1500 K: Patterns and problems (Chapter 1) in: M. Gaune-Escard, K.R. Seddon (Eds.), *Molten salts and ionic liquids: Never the twain?*, John Wiley & Sons, Inc., USA (2010) 1–24.

Angell C.A., Xu W., Yoshizawa–Fujita M., Hayashi A., Belieres J.–P., Lucas P., Videa M., Zhao Z.–F., Ueno K., Ansari Y., Thomson J., Gervasio D., Physical chemistry of ionic liquids: Inorganic and organic as well as protic and aprotic, in H. Ohno (Ed.), Electrochemical aspects of ionic liquids, John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, NJ, USA (2011) 5–33.

Anicai L., Petica A., Patroi D., Marinescu V., Prioteasa P., Costovici S., Electrochemical synthesis of nanosized TiO₂ nanopowder involving choline chloride based ionic liquids, Materials Science and Engineering: B 199 (2015) 87–95.

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

Arzamendi G., Arguiñarena E., Campo I., Zabala S., Gandía L.M., Alkaline and alkaline–earth metals compounds as catalysts for the methanolysis of sunflower oil, Catalysis Today 133–135 (2008) 305–313.

Ashworth C.R., Matthews R.P., Welton T., Hunt P.A., Doubly ionic hydrogen bond interactions within the choline chloride–urea deep eutectic solvent, Physical Chemistry Chemical Physics 18 (2016) 18145–18160.

Avalos M., Babiano R., Cintas P., Jiménez J. L., Palacios J. C., Greener media in chemical synthesis and processing, Angewandte Chemie International Edition 45 (2006) 3904–3908.

Avhad M.R., Sánchez M., Bouaid A., Martínez M., Aracil J., Marchetti J.M., Modeling chemical kinetics of avocado oil ethanolysis catalyzed by solid glycerol–enriched calcium oxide, Energy Conversion and Management 126 (2016) 1168–1177.

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.

Baiju B., Naik M.K., Das L.M., A comparative evaluation of compression ignition engine characteristics using methyl and ethyl esters of Karanja oil, Renewable Energy 34 (2009) 1616–1621.

Balat M., Potential alternatives to edible oils for biodiesel production – a review, Energy Conversion and Management 52 (2011) 1479–1492.

Banković–Ilić I. B., Stamenković O. S., Veljković V. B., Biodiesel production from non–edible plant oils, Renewable and Sustainable Energy Reviews 16 (2012) 3621–3647.

Banković–Ilić I.B., Todorović Z.B., Avramović J.M., Veličković A.V., Veljković V.B., The effect of tetrahydrofuran on the base–catalyzed sunflower oil methanolysis in a continuous reciprocating plate reactor, Fuel Processing Technology 137 (2015) 339–350.

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.

Bikou E., Louloudi A., Papayannakos N., The effect of water on the transesterification kinetics of cotton seed oil with ethanol, *Chemical Engineering and Technology* 22 (1999) 70–75.

Bonhöte P., Dias A.P., Armand M., Papageorgiou N., Kalyanasundaram K., Gratzel M., Hydrophobic, highly conductive ambient–temperature molten salts, *Inorganic Chemistry* 35 (1996) 1168–1178.

Boocock D.G.B., Konar S.K., Mao V., Sidi H., Fast one–phase oil–rich processes for the preparation of vegetable oil methyl esters, *Biomass and Bioenergy* 11 (1996) 43–50.

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) 11–14.

Bouaid A., Martinez M., Aracil J., A comparative study of the production of ethyl esters from vegetable oils as a biodiesel fuel optimization by factorial design, *Chemical Engineering Journal* 134 (2007) 93–99.

Canakci M., The potential of restaurant waste lipids as biodiesel feedstocks, *Bioresource Technology* 98 (2007) 183–190.

Carter E.B., Culver S.L., Fox P.A., Goode R.D., Ntai I., Tickell M.D., Traylor R.K., Hoffman N.W., Davis Jr. J.H., Sweet success: ionic liquids derived from non–nutritive sweeteners, *Chemical Communications* 0 (2004) 630–631.

Cavalcante K.S.B., Penha M.N.C., Mendonça K.K.M., Louzeiro H.C., Vasconcelos A.C.S., Maciel A.P., de Souza A.G., Silva F.C., Optimization of transesterification of castor oil with ethanol using a central composite rotatable design (CCRD), *Fuel* 89 (2010) 1172–1176.

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.

Chemat F., You H.J., Muthukumar K., Murugesan T., Effect of L–arginine on the physical properties of choline chloride and glycerol based deep eutectic solvents, *Journal of Molecular Liquids* 212 (2015) 605–611.

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.

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.

Cordeiro C.S., Carbajal Arizaga G.G., Ramos L.P., Wypych F., A new zinc hydroxide nitrate heterogeneous catalyst for the esterification of free fatty acids and the transesterification of vegetable oils, *Catalysis Communications* 9 (2008) 2140–2143.

Cvjetko Bubalo M., Čurko 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.

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

Černoch M., Hájek M., Skopal F., Ethanolsis of rapeseed oil – Distribution of ethyl esters, glycerides and glycerol between ester and glycerol phases, *Bioresource Technology* 101 (2010) 2071–2075.

Černoch M., Skopal F., Hájek M., Separation of reaction mixture after ethanolsis of rapeseed oil, *European Journal of Lipid Science and Technology* 111 (2009) 663–668.

da Conceição L.R.V., Carneiro L.M., Rivaldi J.D., de Castro H.F., Solid acid as catalyst for biodiesel production via simultaneous esterification and transesterification of macaw palm oil, *Industrial Crops and Products* 89 (2016) 416–424.

da Silva N.L., Batistella C.D., Filho R.M., Maciel M.R.W., Biodiesel production from castor oil: optimization of alkaline ethanolsis, *Energy and Fuels* 23 (2009) 5636–5642.

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 (2013a) 61–68.

Dai Y., Witkamp G.-J., Verpoorte R., Choi Y.H., Natural deep eutectic solvents as a new extraction media for phenolic metabolites in *Carthamus tinctorius* L., *Analytical Chemistry* 85 (2013b) 6272–6278.

de Sousa F.P., dos Reis G.P., Cardoso C.C., Mussel W.N., Pa-sa V.M.D., Performance of CaO from different sources as a catalyst precursor in soybean oil transesterification: Kinetics and leaching evaluation, *Journal of Environmental Chemical Engineering* 4 (2016) 1970–1977.

Demirbaş 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.

Domingos A.K., Saad E.B., Wilhelm H.M., Ramos L.P., Optimization of the ethanolsis of *Raphanus sativus* (L. Var.) crude oil applying the response surface methodology, *Bioresource Technology* 99 (2008) 1837–1845.

Drylie E.A., Wragg D.S., Parnham E.R., Wheatley P.S., Slawin A.M.Z., Warren J.E., Morris R.E., Ionothermal synthesis of unusual choline-templated cobalt aluminophosphates, *Angewandte Chemie International Edition* 46 (2007) 7839–7843.

Durand E., Lecomte J., Villeneuve P., From green chemistry to nature: The versatile role of low transition temperature mixtures, *Biochimie* 120 (2016) 119–123.

El-Boulifi N., Sánchez M., Martínez M., Aracil J., Fatty acid alkyl esters and monounsaturated alcohols production from Jojoba oil using short-chain alcohols for biorefinery concepts, *Industrial Crops and Products* 69 (2015) 244–250.

Encinar J.M., Gonzalez J.F., Rodriguez J.J., Tejedor A., Biodiesel fiels from vegetable oils: transesterification of *Cynara cardunculus* L. oils with ethanol, *Energy and Fuels* 16 (2002) 443–450.

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

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.

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.

Figueiredo M., Gomes C., Costa R., Martins A., Pereira C.M., Silva F., Differential capacity of a deep eutectic solvent based on choline chloride and glycerol on solid electrodes, *Electrochimica Acta* 54 (2009) 2630–2634.

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.

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 (2013b) 3074–3085.

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) 2153–2157.

Francisco M., van den Bruinhorst A., Zubeir L.F., Peters C.J., Kroon M.C., A new low transition temperature mixture (LTTM) formed by choline chloride + lactic acid: Characterization as solvent for CO₂ capture, *Fluid Phase Equilibria* 340 (2013a) 77–84.

Fukuda H. Kondo A., Noda H., Biodiesel fuel production by transesterification of oils, *Journal of Bioscience and Bioengineering* 92 (2001) 405–416.

Furusawa T., Biodiesel fuel production using CaO-loaded alginate capsules, *Journal of the Japan Petroleum Institute* 60 (2017) 170–185.

Garcia C.M., Teixeira S., Marciniuk L.L., Schuchardt U., Transesterification of soybean oil catalyzed by sulfated zirconia, *Bioresource Technology* 99 (2008) 6608–6613.

García G., Aparicio S., Ullah R., Atilhan M., Deep eutectic solvents: Physicochemical properties and gas separation applications, *Energy and Fuels* 29 (2015) 2616–2644.

Ghiaci M., Aghabarari B., Habibollahi S., Gil A., Highly efficient Brønsted acidic ionic liquid-based catalysts for biodiesel synthesis from vegetable oils, *Bioresource Technology* 102 (2011) 1200–1204.

Ghosh S., Roy S., Codeposition of Cu–Sn from ethaline deep eutectic solvent, *Electrochimica Acta* 183 (2015) 27–36.

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

Gonçalves A.M., Lima–Corrêa R.A.B., Assaf J.M., Nogueira A.R.A. Lithium and calcium based perovskite type oxides for ethylic transesterification, *Catalysis Today* 279 (2017) 177–186.

Gonzalez A.S.B., Francisco M., Jimeno G., De Dios S.L.G., Kroon M.C., Liquid–liquid equilibrium data for the systems {LTTM + benzene + hexane} and {LTTM + ethyl acetate + hexane} at different temperatures and atmospheric pressure, *Fluid Phase Equilibria* 360 (2013) 54–62.

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

Goto S., Tagawa T., Yusoff A., Aafaqi R., Kinetics of the esterification of palmitic acid with isobutyl alcohol, *International Journal of Chemical Kinetics* 23 (1991) 17–26.

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.

Granados M.L., Poves M.D.Z., Alonso D.M., Mariscal R., Galisteo F.C., Moreno–Tost R., Santamaría J., Fierro J.L.G., Biodiesel from sunflower oil by using activated calcium oxide, *Applied Catalysis B: Environmental* 73 (2007) 317–326.

Gryglewicz S., Rapeseed oil methyl esters preparation using heterogeneous catalysts, *Bioresource Technology* 70 (1999) 249–253.

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.

Gutierrez M.C., Ferrer M.L., Mateo C.R., Monte, F.D., Freeze–drying of aqueous solutions of deep eutectic solvents: a suitable approach to deep eutectic suspensions of self–assembled structures, *Langmuir* 25 (2009) 5509–5515.

Guzatto R., Defferarri D., Reiznautt Q.B., Cadore I.R., Samios D., Transesterification double step process modification for ethyl ester biodiesel production from vegetable and waste oils, *Fuel* 92 (2012) 197–203.

Hamad B., Lopes de Souza R.O., Sapaly G., Carneiro Rocha M.G., Pries de Oliveira P.G., Gonzalez W.A., Andrade Sales E., Essayem N., Transesterification of rapeseed oil with ethanol over heterogeneous heteropolyacids, *Catalysis Communications* 10 (2008) 92–97.

Handy S., Lavender K., *Organic synthesis in deep eutectic solvents: Paal–Knorr reactions*, *Tetrahedron Letters* 54 (2013) 4377–4379.

Harris R.C., *Physical properties of alcohol based deep eutectic solvents*, PhD Thesis, University of Leicester, USA (2008).

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

Hayyan A., Hashim M.A., Hayyan M., Mjalli F.S., AlNashef I.M., A novel ammonium based eutectic solvent for the treatment of free fatty acid and synthesis of biodiesel fuel, *Industrial Crops and Products* 46 (2013a) 392–398.

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 A., Hashim M.A., Mjalli F.S., Hayyan M., AlNashef I.M., A novel phosphonium–based deep eutectic catalyst for biodiesel production from industrial low grade crude palm oil, *Chemical Engineering Science* 92 (2013b) 81–88.

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.

Helwani Z., Othman M. R., Aziz N., Fernando W. J. N., Kim J., *Technologies for production of biodiesel focusing on green catalytic techniques: A review*, *Fuel Processing Technology* 90 (2009) 1502–1514.

Homan T., Shahbaz K., Farid M.M., Improving the production of propyl and butyl ester–based biodiesel by purification using deep eutectic solvents, *Separation and Purification Technology* 174 (2017) 570–576.

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.

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

Ibrahim S., Bakkar A., Ahmed E., Selim A., Effect of additives and current mode on zinc electrodeposition from deep eutectic ionic liquids, *Electrochimica Acta* 191 (2016) 724–732.

Ikeda M., Aniya M., Bond strength–coordination number fluctuation model of viscosity: An alternative model for the Vogel–Fulcher–Tammann equation and an application to bulk metallic glass forming liquids, *Materials* 3 (2010) 5246–5262.

Ilgem O., Akin A.N., Boz N., Investigation of biodiesel production from canola oil using Amberlyst–26 as a catalyst, *Turkish Journal of Chemistry* 33 (2009) 289–294.

Imperato G., Eibler E., Niedermaier J., König B., Low melting sugar–urea–salt mixtures as solvents for Diels–Alder reactions, *Chemical Communications* 36 (2005) 1170–1172.

Isahak W.N.R.W., Ismail M., Mohd J., Salimon J., Yarmo M.A., Transesterification of palm oil by using ionic liquids as a new potential catalyst, *Trends in Applied Sciences Research* 6 (2011) 1055–1062.

Issariyakul T., Kulkarni M.G., Dalai A.K., Bakhshi N.N., Production of biodiesel from waste fryer grease using mixed methanol/ethanol system, *Fuel Processing Technology* 88 (2007) 429–436.

Jacquemin J., Husson P., Padua A.A.H., Majer V., Density and viscosity of several pure and water–saturated ionic liquids, *Green Chemistry* 8 (2006) 172–180.

Janz G.J., Tomkins R.P.T., Allen C.B., Downey J.R., Gardner G.L., Krebs U., Singer S.K., Molten salts: Volume 4, part 2, chlorides and mixtures–electrical conductance, density, viscosity, and surface tension data, *Journal of Physical and Chemical Reference Data* 4 (1975) 871–1178.

Jaya N., Selvan B.K., Vennison S.J., Synthesis of biodiesel from pongamia oil using heterogeneous ion–exchange resin catalyst, *Ecotoxicology and Environmental Safety* 121 (2015) 3–9.

Jhong H.R., Wong D.S.H., 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) 209–211.

Jiménez–Morales I., Santamaría–González J., Maireles–Torres P., Jiménez–López A., Calcined zirconium sulfate supported on MCM–41 silica as acid catalyst for ethanolysis of sunflower oil, *Applied Catalysis B: Environmental* 103 (2011) 91–98.

Joshi G., Rawat D.S., Kumar Sharma A., Pandey J.K., Microwave enhanced alcoholysis of non–edible (algal, jatropha and pongamia) oils using chemically activated egg shell derived CaO as heterogeneous catalyst, *Bioresource Technology* 219 (2016) 487–492.

Joshi H., Moser B.R., Toler J., Walker T., Preparation and fuel properties of mixtures of soybean oil methyl and ethyl esters, *Biomass and Bioenergy* 34 (2010) 14–20.

Kadapure S. A., Kiran A., Anant 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.

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.

Kanitkar A., Balasubramanian S., Lima M., Boldor D., A critical comparison of methyl and ethyl esters production from soybean and rice bran oil in the presence of microwaves, *Bioresource Technology* 102 (2011) 7896–7902.

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

Kareem M.A., Mjalli F.S., Hashim M.A., AlNashef I.M., Liquid–liquid equilibria for the ternary system (phosphonium based deep eutectic solvent–benzene–hexane) at different temperatures: A new solvent introduced, *Fluid Phase Equilibria* 314 (2012a) 52–59.

Kareem M.A., Mjalli F.S., Hashim M.A., Hadj–Kali M.K.O., Bagh F.S.G., Alnashef I.M., Phase equilibria of toluene/heptane with tetrabutylphosphonium bromide based deep eutectic solvents for the potential use in the separation of aromatics from naphtha, *Fluid Phase Equilibria* 333 (2012b) 47–54.

Kaur M., Ali A., An efficient and reusable Li/NiO heterogeneous catalyst for ethanolysis of waste cottonseed oil, *European Journal of Lipid Science and Technology* 117 (2015b) 550–560.

Kaur N., Ali A., Biodiesel production via ethanolysis of jatropha oil using molybdenum impregnated calcium oxide as solid catalyst, *RSC Advances* 5 (2015a) 13285–13295.

Kaur N., Ali A., Kinetics and reusability of Zr/CaO as heterogeneous catalyst for the ethanolysis and methanolysis of *Jatropha curcas* oil, *Fuel Processing Technology* 119 (2014a) 173–184.

Kaur N., Ali A., Lithium zirconate as solid catalyst for simultaneous esterification and transesterification of low quality triglycerides, *Applied Catalysis A: General* 489 (2015c) 193–202.

Kaur N., Ali A., One–pot transesterification and esterification of waste cooking oil via ethanolysis using Sr:Zr mixed oxide as solid catalyst, *RSC Advances* 4 (2014b) 43671–43681.

Kawashima A., Matsubara K., Honda K., Acceleration of catalytic activity of calcium oxide for biodiesel production, *Bioresource Technology* 100 (2009) 696–700.

Kawashima A., Matsubara K., Honda K., Development of heterogeneous base catalysts for biodiesel production, *Bioresource Technology* 99 (2008) 3439–3443.

Kazembe–Phiri H., Matsumura Y., Minowa T., Fujimoto S., Heterogeneously catalyzed ethanolysis of groundnut crude oil using activated calcium oxide and surface–modified activated calcium oxide, *Journal of the Japan Institute of Energy* 89 (2010a) 53–58.

Kazembe–Phiri H., Matsumura Y., Minowa T., New approaches to biodiesel production by ethanolysis with calcium hydroxide catalyst using thermal pretreatment with glycerol, *Journal of the Japan Institute of Energy* 89 (2010b) 562–566.

Kesić Ž., Lukić I., Zdujić M., Mojović L., Skala D., Calcium oxide based catalysts for biodiesel production: a review, *Chemical Industry and Chemical Engineering Quarterly* 22 (2016) 391–408.

Khan Y., Yamsaengsung R., Chetpattananondh P., Khongnakorn W., Treatment of waste water from biodiesel plants using microbiological reactor technology, *International Journal of Environmental Science and Technology* 12 (2015) 297–306.

Khandelwal S., Tailor Y.K., 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.

Kim M., Di Maggio C., Yan S., Salley S.O., Ng K.Y.S., The synergistic effect of alcohol mixtures on transesterification of soybean oil using homogeneous and heterogeneous catalysts, *Applied Catalysis A: General* 378 (2010) 134–143.

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.

Konstantinović S.S., Danilović B.R., Ćirić J.T., Ilić S.B., Savić D.S., Veljković V.B., Valorization of crude glycerol from biodiesel production, *Chemical Industry and Chemical Engineering Quarterly* 22 (2016) 461–489.

Kouzu M., Hidaka J., Wakabayashi K., Tsunomori M., Solid base catalysis of calcium glyceroxide for a reaction to convert vegetable oil into its methyl esters, *Applied Catalysis A: General* 390 (2010b) 11–18.

Kouzu M., Kasuno T., Tajika M., Sugimoto Y., Yamanaka S., Hidaka J., Calcium oxide as a solid base catalyst for transesterification of soybean oil and its application to biodiesel production, *Fuel* 87 (2008a) 2798–2806.

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 (2008b) 357–365.

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 (2010a) 488–494.

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.

Kubota K., Tamaki K., Nohira T., Goto T., Hagiwara R., Electrochemical properties of alkali bis(trifluoromethylsulfonyl)amides and their eutectic mixtures, *Electrochimica Acta* 55 (2010) 1113–1119.

Kucek K.T., César–Oliveira M.A.F., Wilhelm H.M., Ramos L.P., Ethanolysis of refined soybean oil assisted by sodium and potassium hydroxides, *Journal of the American Oil Chemists' Society* 84 (2007) 385–392.

Kumar G.R., Ravi R., Chadha A., Kinetic studies of base–catalyzed transesterification reactions of non–edible oils to prepare biodiesel: the effect of co–solvent and temperature, *Energy and Fuels* 25 (2011) 2826–2832.

Lanza M., Neto W.B., Batista E., Poppi R.J., Meirelles A.J.A., Liquid–liquid equilibrium data for reactional systems of ethanolysis at 298.3 K, *Journal of Chemical and Engineering Data* 53 (2008) 5–15.

Lapis A.A.M., de Oliveira L.F., Neto B.A.D., Dupont J., Ionic liquid supported acid/base–catalyzed production of biodiesel, *Chem Sus Chem* 1 (2008) 759–762.

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 (2016) 2337–2341.

León–Reina L., Cabeza A., Rius J., Maireles–Torres P., Alba–Rubio A.C., López Granados M., Structural and surface study of calcium glyceroxide, an active phase for biodiesel production under heterogeneous catalysis, *Journal of Catalysis* 300 (2013) 30–36.

Leron R.B., Li M.H., High–pressure density measurements for choline chloride: Urea deep eutectic solvent and its aqueous mixtures at $T = (298.15 \text{ to } 323.15) \text{ K}$ and up to 50 MPa, *The Journal of Chemical Thermodynamics* 54 (2012) 293–301.

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 333.15 K, *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers* 43 (2012) 551–557.

Leung D.Y.C., Wu X., Leung M.K.H., A review on biodiesel production using catalyzed transesterification, *Applied Energy* 87 (2010) 1083–1095.

Li E., Rudolph V., Transesterification of vegetable oil to biodiesel over MgO–functionalized mesoporous catalysts, *Energy and Fuels* 22 (2008) 145–149.

Li E., Xu Z.P., Rudolph V., MgCoAl–LDH derived heterogeneous catalysts for the ethanol transesterification of canola oil to biodiesel, *Applied Catalysis B: Environmental* 88 (2009) 42–49.

Li J., Guo Z., Structure evolution of synthetic amino acids–derived basic ionic liquids for catalytic production of biodiesel, *ACS Sustainable Chemistry and Engineering* 5 (2017) 1237–1247.

Li Q., Xu J., Du W., Li Y., Liu D., Ethanol as the acyl acceptor for biodiesel production, *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 25 (2013) 742–748.

Liao H.G., Jiang Y.X., Zhou Z.Y., Chen S.P., Sun S.G., Shape-controlled synthesis of gold nanoparticles in deep eutectic solvents for studies of structure–functionality relationships in electrocatalysis, *Angewandte Chemie International Edition* 47 (2008) 9100–9103.

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 (2008) 1313–1317.

Long T., Deng Y., Gan S., Chen J., Application of choline chloridexZnCl₂ ionic liquids for preparation of biodiesel, *Chinese Journal of Chemical Engineering* 18 (2010) 322–327.

Lopez Granados M., Alba–Rubio A.C., Vila F., Martin Alonso D., Mariscal R., Surface chemical promotion of Ca oxide catalysts in biodiesel production reaction by the addition of monoglycerides, diglycerides and glycerol, *Journal of Catalysis* 276 (2010) 229–236.

Lopez Granados M., Martin Alonso D., Alba–Rubio A.C., Mariscal R., Ojeda M., Brettes P., Transesterification of triglycerides by CaO: increase of the reaction rate by biodiesel addition, *Energy and Fuels* 23 (2009) 2259–2263.

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.

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.

Ma F., Hanna M. A., Biodiesel Production: a review, *Bioresource Technology* 70 (1999) 1–15.

Manurung R., Ramadhani D.A., Maisarah S., One step transesterification process of sludge palm oil (SPO) by using deep eutectic solvent (DES) in biodiesel production, *AIP Conference Proceedings* 1855 (2017a) 070004–1–070004–8, doi: 10.1063/1.4985531.

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 (2017b) 012023–1–012023–8, doi:10.1088/1757–899X/206/1/012023.

Marchetti J.M., Errazu A.F., Biodiesel production from acid oils and ethanol using a solid basic resin as catalyst, *Biomass and Bioenergy* 34 (2010) 272–277.

Marchetti J.M., Errazu A.F., Comparison of different heterogeneous catalysts and different alcohols for the esterification reaction of oleic acid, *Fuel* 87 (2008) 3477–3480.

Marchetti J.M., Miguel V.U., Errazu A.F., Heterogeneous esterification of oil with high amount of free fatty acids, *Fuel* 86 (2007) 906–910.

Marinković D.M., Stanković M.V., Veličković A.V., Avramović J.M., Miladinović M.R., Stamenković O.S., Veljković V.B., Jovanović D.M., Calcium oxide as a promising heterogeneous catalyst for biodiesel production: Current state and perspectives, *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 56 (2016) 1387–1408.

Maugeri Z., Domínguez de María P., Benzaldehyde lyase (BAL)–catalyzed enantioselective C–C bond formation in deep–eutectic–solvents–buffer mixtures, *Journal of Molecular Catalysis B: Enzymatic* 107 (2014) 120–123.

Mendow G., Veizaga N.S., Sánchez B.S., Querini C.A., Biodiesel production by two–stage transesterification with ethanol, *Bioresource Technology* 102 (2011) 10407–10413.

Meneghetti S.M.P., Meneghetti M.R., Wolf C.R., Silva E.C., Lima G.E.S., M. de A. Coimbra, Soletti J.I., Carvalho S.H.V., Ethanolysis of castor and cottonseed oil: a systematic study using classical catalysts, *Journal of the American Oil Chemists' Society* 83 (2006) 819–822.

Miladinović M., Lukić I., Stamenković O., Veljković V., Skala D., Heterogena bazno katalizovana metanoliza biljnih ulja: presek stanja, *Hemijska Industrija* 64 (2010) 63–80.

Mittelbach M., Remschmidt C., Biodiesel–the comprehensive handbook, Boersedruck Ges.m.b.H., Viena, Austria (2005).

Mjalli F., Abdel–Jabbar N.M., Acoustic investigation of choline chloride based ionic liquids analogs, *Fluid Phase Equilibria* 381 (2014) 71–76.

Morin P., Hamad B., Sapaly G., Carneiro Rocha M.G., Pries de Oliveira P.G., Gonzalez W.A., Andrade Sales E., Essayem N., Transesterification of rapeseed oil with ethanol I. Catalysis with homogeneous Keggin heteropolyacids, *Applied Catalysis A: General* 330 (2007) 69–76.

Morrison H.G., Sun C.C., Neervannan S., Characterization of thermal behavior of deep eutectic solvents and their potential as drug solubilization vehicles, *International Journal of Pharmaceutics* 378 (2009) 136–139.

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) 646–653.

Mota–Morales J.D., Gutiérrez M.C., Sanchez I.C., Luna–Bárcenas G., del Monte F., Frontal polymerizations carried out in deep–eutectic mixtures providing both the monomers and the polymerization medium, *Chemical Communications* 47 (2011) 5328–5330.

Muppaneni T., Reddy H.K., Patil P.D., Dailey P., Aday C., Deng S., Ethanolysis of camelina oil under supercritical condition with hexane as a co–solvent, *Applied Energy* 94 (2012) 84–88.

Nitièma–Yefanova S., Coniglio L., Schneider R., Nébié R.H.C., Bonzi–Coulibaly Y.L., Ethyl biodiesel production from non–edible oils of *Balanites aegyptiaca*, *Azadirachta indica*, and *Jatropha curcas* seeds–Laboratory scale development, *Renewable Energy* 96 (2016) 881–890.

Nitièma–Yefanova S., Tschamber V., Richard R., Thiebaud–Roux S., Bouyssiere B., Bonzi–Coulibaly Y.L., Nébié R.H.C., Coniglio L., Ethyl biodiesels derived from non–edible oils within the biorefinery concept–Pilot scale production and engine emissions, *Renewable Energy* 109 (2017) 634–645.

Nkuku C.A., LeSuer R.J., Electrochemistry in deep eutectic solvents, *The Journal of Physical Chemistry B* 111 (2007) 13271–13277.

Noipin K., Kumar S., Optimization of ethyl ester production assisted by ultrasonic irradiation, *Ultrasonics Sonochemistry* 22 (2015) 548–558.

Okoturo O.O., Van der Noot T.J., Temperature dependence of viscosity for room temperature ionic liquids, *Journal of Electroanalytical Chemistry* 568 (2004) 167–181.

Öner C., Altun S., Biodiesel production from inedible animal tallow and an experimental investigation of its use as alternative fuel in a direct injection diesel engine, *Applied Energy* 86 (2009) 2114–2120.

Paiva E.J.M., da Silva M.L.C.P., Barboza J.C.S., de Oliveira P.C., de Castro H.F., Giordani D.S., Non–edible babassu oil as a new source for energy production–a feasibility transesterification survey assisted by ultrasound, *Ultrasonics Sonochemistry* 20 (2013) 833–838.

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.

Pan Y., Alam Md. 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.

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

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.

Pham T.P.T, Cho C.W., Yun Y.S., Environmental fate and toxicity of ionic liquids: A review, *Water Research* 44 (2010) 352–372.

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.

Popescu A.M., The viscosity of molten alkali fluorides, *Revista De Chimie* 44 (1999) 765–770.

Raia R.Z., da Silva L.S., Marcucci S.M.P., Arroyo P.A.. Biodiesel production from *Jatropha curcas* L. oil by simultaneous esterification and transesterification using sulphated zirconia, *Catalysis Today* 289 (2017) 105–114.

Rao C.N.R., Venkataraghavan R., The C=S stretching frequency and the “–N–C=S bands” in the infrared, *Spectrochimica Acta* 18 (1962) 541–547.

Refaat A.A., Biodiesel production using solid metal oxide catalysts, *International Journal of Environmental Science and Technology* 8 (2011) 203–221.

Rengstl D., Fischer V., Kunz W., Low-melting mixtures based on choline ionic liquids, *Physical Chemistry Chemical Physics* 16 (2014) 22815–22822.

Reyero I., Arzamendi G., Gandía L.M., Heterogenization of the biodiesel synthesis catalysis: CaO and novel calcium compounds as transesterification catalysts, *Chemical Engineering Research and Design* 92 (2014) 1519–1530.

Reyero I., Arzamendi G., Zabala S., Gandía L.M., Kinetics of the NaOH-catalyzed transesterification of sunflower oil with ethanol to produce biodiesel, *Fuel Processing Technology* 129 (2015) 147–155.

Rodriguez H., Brennecke J.F., Temperature and composition dependence of the density and viscosity of binary mixtures of water + ionic liquid, *Journal of Chemical and Engineering Data* 51 (2006) 2145–2155.

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.

Roschat W., Siritanon T., Kaewpuang T., Yoosuk B., Promarak V., Economical and green biodiesel production process using river snail shells-derived heterogeneous catalyst and co-solvent method, *Bioresource Technology* 209 (2016) 343–350.

Rubio-Caballero J.M., Santamaría-González J., Mérida-Robles J., Moreno-Tost R., Alonso-Castillo, M.L., Vereda-Alonso E., Jiménez-López A., Maireles-Torres P., Calcium zincate derived heterogeneous catalyst for biodiesel production by ethanolysis, *Fuel* 105 (2013) 518–522.

Sánchez B.S., Benitez B., Querini C.A., Mendow G., Transesterification of sunflower oil with ethanol using sodium ethoxide as catalyst. Effect of the reaction conditions, *Fuel Processing Technology* 131 (2015) 29–35.

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.

Saravanan N., Puhan S., Nagarajan G., Vedaraman N., An experimental comparison of transesterification process with different alcohols using acid catalysts, *Biomass and Bioenergy* 34 (2010) 999–1005.

Shaabani A., Hooshmand S. E., Tabatabaei A. T., Synthesis of fully substituted naphthyridines: a novel domino four–component reaction in a deep eutectic solvent system based on choline chloride/urea, *Tetrahedron Letters* 57 (2016) 351–353.

Shaabani A., Hooshmand S.E., Choline chloride/urea as a deep eutectic solvent/organocatalyst promoted three–component synthesis of 3–aminoimidazo–fused heterocycles via Groebke–Blackburn–Bienayme process, *Tetrahedron Letters* 57 (2016) 310–313.

Shahbaz K., Baroutian S., Mjalli F.S., Hashim M.A., AlNashef I.M., Prediction of glycerol removal from biodiesel using ammonium and phosphonium based deep eutectic solvents using artificial intelligence techniques, *Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems* 118 (2012a) 193–199.

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 (2012b) 59–66.

Shahbaz K., Mjalli F.S., Hashim M.A., AlNashef I.M., Elimination of all free glycerol and reduction of total glycerol from palm oil–based biodiesel using non–glycerol based deep eutectic solvents, *Separation Science and Technology* 48 (2013) 1184–1193.

Shahbaz K., Mjalli F.S., Hashim M.A., AlNashef I.M., Eutectic solvents for the removal of residual palm oil–based biodiesel catalyst, *Separation and Purification Technology* 81 (2011b) 216–222.

Shahbaz K., Mjalli F.S., Hashim M.A., AlNashef I.M., Prediction of deep eutectic solvents densities at different temperatures, *Thermochimica Acta* 515 (2011c) 67–72.

Shahbaz K., Mjalli F.S., Hashim M.A., AlNashef I.M., Using deep eutectic solvents for the removal of glycerol from palm oil–based biodiesel, *Journal of Applied Sciences* 10 (2010) 3349–3354.

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 (2011a) 2671–2678.

Shamsuri A.A., Daik R., Plasticizing effect of choline chloride/urea eutectic based ionic liquid on physicochemical properties of agarose films, *BioResources* 7 (2012) 4760–4775.

Sharma Y.C., Singh B., Korstad J., Application of an efficient nonconventional heterogeneous catalyst for biodiesel synthesis from *Pongamia pinnata* oil, *Energy and Fuels* 24 (2010) 3223–3231.

Shibasaki–Kitakawa N., Honda H., Kuribayashi H., Toda T., Fukumura T., Yonemoto T., Biodiesel production using anionic ion–exchange resin as heterogeneous catalyst, *Bioresource Technology* 98 (2007) 416–421.

Silva G.F., Camargo F.L., Ferreira A.L.O., Application of response surface methodology for optimization of biodiesel production by transesterification of soybean oil with ethanol, *Fuel Processing Technology* 92 (2011) 407–413.

Smith E.L., Abbott A.P., Ryder K.S., Deep eutectic solvents (DESs) and their applications, *Chemical Reviews* 114 (2014) 11060–11082.

Soares Dias A.P., Puna J., Gomes J., Correia M.J.N., Bordado J., Biodiesel production over lime. Catalytic contributions of bulk phases and surface Ca species formed during reaction, *Renewable Energy* 99 (2016) 622–630.

Soldi R.A., Oliveira A.R.S., Ramos L.P., César–Oliveira M.A.F., Soybean oil and beef tallow alcoholysis by acid heterogeneous catalysis, *Applied Catalysis A: General* 361 (2009) 42–48.

Souza G.K., Scheufele F.B., Pasa T.L.B., Arroyo P.A., Pereira N.C., Synthesis of ethyl esters from crude macauba oil (*Acrocomia aculeata*) for biodiesel production, *Fuel* 165 (2016) 360–366.

Sreeprasanth P.S., Srivastava R., Srinivas D., Ratnasamy P., Hydrophobic, solid acid catalysts for production of biofuels and lubricants, *Applied Catalysis A: General* 314 (2006) 148–159.

Stahl E., *Dunshicht Chromatographie*, Springer–Verlag, Berlin (1967) 362.

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., Rajković K., Veličković A.V., Milić P.S., Veljković V.B., Optimization of base–catalyzed ethanolysis of sunflower oil by regression and artificial neural network models, *Fuel Processing Technology* 114 (2013) 101–108.

Stamenković O.S., Veličković A.V., Veljković V.B., The production of biodiesel from vegetable oils by ethanolysis: Current state and perspectives, *Fuel* 90 (2011) 3141–3155.

Stanisavljević I.T., Lazić M.L., Veljković V.B., Ultrasonic extraction of oil from tobacco (*Nicotiana tabacum* L.) seeds, *Ultrasonics Sonochemistry* 14 (2007) 646–652.

Sarykevich M., Salak A.N., Ivanou D.K., Lisenkov A.D., Zheludkevich M.L., Ferreira M.G.S., Electrochemical deposition of zinc from deep eutectic solvent on barrier alumina layers, *Electrochimica Acta* 170 (2015) 284–291.

Stojković I.J., Stamenković O.S., Povrenović D.S., Veljković V.B., Purification technologies for crude biodiesel obtained by alkali-catalyzed transesterification, *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 32 (2014) 1–15.

Sun I.-W., Lin Y.-C., Chen B.-K., Kuo C.-W., Chen C.-C., Su S.-G., Chen P.-R., Wu T.-Y., Electrochemical and physicochemical characterizations of butylsulfate-based ionic liquids, *International Journal of Electrochemical Science* 7 (2012) 7206–7224.

Sun Y., Ponnusamy S., Muppaneni T., Reddy H.K., Wang J., Zeng Z., Deng S., Transesterification of camelina sativa oil with supercritical alcohol mixtures, *Energy Conversion and Management* 101 (2015) 402–409.

Suwannakarn K., Lotero Jr. E., Goodwin J.G., Lu C., Stability of sulfated zirconia and the nature of the catalytically active species in the transesterification of triglycerides, *Journal of Catalysis* 255 (2008) 279–286.

Taslim, Indra L., 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, *AIP Conference Proceedings* 1823 (2017) 020006–1–020006–8, doi: 10.1063/1.4978079.

Tippayawong N., Kongjareon E., Jompakdee W., Ethanolysis of soybean oil into biodiesel: process optimization via central composite design, *Journal of Mechanical Science and Technology* 19 (2005) 1902–1909.

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.

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 Serbian Chemical Society* 82 (2017) 1039–1052.

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., 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, *Proceeding of 13th International Conference on Fundamental and Applied Aspects of Physical Chemistry, Belgrade, Serbia, Society of Physical Chemists of Serbia* 2006 (2016b) 159–162.

Valle P.W.P.A., Rezende T.F., Souza R.A., Fortes I.C.P., Pasa V.M.D., Combination of fractional factorial and doehlert experimental designs in biodiesel production: Ethanolysis of *Raphanus sativus* L. var. *oleiferus* stokes oil catalyzed by sodium ethoxide, *Energy and Fuels* 23 (2009) 5219–5227.

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.

Veličković A.V., Stamenković O.S., Todorović Z.B., Veljković V.B., Application of the full factorial design to optimization of base-catalyzed sunflower oil ethanolysis, *Fuel* 104 (2013) 433–442.

Veljković V., Stamenković O., Perspektivne tehnologije dobijanja biodizela, *Zaštita materijala* 53 (2012) 281–291.

Veljković V.B., Banković-Ilić I.B., Stamenković O.S., Purification of crude biodiesel obtained by heterogeneously-catalyzed transesterification, *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 49 (2015) 500–516.

Veljković V.B., Stamenković O.S., Tasić M.B., The waste water treatment in the biodiesel production with alkali-catalyzed transesterification, *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 32 (2014) 40–60.

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.

Vicente G., Martinez M., Aracil J., Integrated biodiesel production: a comparison of different homogeneous catalysts system, *Bioresources Technology* 92 (2004) 297–305.

Vieira da Silva M.A., Ferreira B.L.G., da Costa Marques L.G., Soares Murta A.L., Vasconcelos de Freitas M.A., Comparative study of NO_x emissions of biodiesel–diesel blends from soybean, palm and waste frying oils using methyl and ethyl transesterification routes, *Fuel* 194 (2017) 144–156.

Wang H., Jia Y., Wang X., Ma J., Jing Y., Physico-chemical properties of magnesium ionic liquid analogues, *Journal of the Chilean Chemical Society* 57 (2012) 1208–1212.

Wang S., Peng X., Zhong L., Jing S., Cao X., Lu F., Sun R., Choline chloride/urea as an effective plasticizer for production of cellulose films, *Carbohydrate Polymers* 117 (2015) 133–139.

Watcharathamrongkul K., Jongsomjit B., Phisalaphong M., Calcium oxide based catalysts for ethanolysis of soybean oil, *Songklanakarin Journal of Science and Technology* 32 (2010) 627–634.

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.

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.

Welton T., Room-temperature ionic liquids: solvents for synthesis and catalysis, *Chemical Reviews* 99 (1999) 2071–2084.

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 Z., Li Z., Wu G., Wang L., Lu S., Wang L., Wan H., Guan G., Brønsted acidic ionic liquid modified magnetic nanoparticle: an efficient and green catalyst for biodiesel production, *Industrial and Engineering Chemistry Research* 53 (2014) 3040–3046.

Xu K., Wang Y., Huang Y., Li N., Wen Q., A green deep eutectic solvent-based aqueous two-phase system for protein extracting, *Analytica Chimica Acta* 864 (2015) 9–20.

Xu W., Cooper E.I., Angell C.A., Ionic liquids: Ion mobilities, glass temperatures, and fragilities, *Journal of Physical Chemistry B* 107 (2003) 6170–6178.

Yadav A., Pandey S., Densities and viscosities of (choline chloride + urea) deep eutectic solvent and its aqueous mixtures in the temperature range 293.15 K to 363.15 K, *Journal of Chemical and Engineering Data* 59 (2014) 2221–2229.

Yadav A., Trivedi S., Rai R., Pandey S., Densities and dynamic viscosities of (choline chloride + glycerol) deep eutectic solvent and its aqueous mixtures in the temperature range (283.15–363.15) K, *Fluid Phase Equilibria* 367 (2014) 135–142.

Yoshizawa M., Xu W., Angell C.A., Ionic liquids by proton transfer: vapor pressure, conductivity, and the relevance of ΔpK_a from aqueous solutions, *Journal of the American Chemical Society* 125 (2003) 15411–15419.

Yusoff M.F.M., Xu X., Guo Z., Comparison of fatty acid methyl and ethyl esters as biodiesel base stock: a review on processing and production requirements, *Journal of the American Oil Chemists' Society* 91 (2014) 525–531.

Zanin F.G., Macedo A., Archilha M.V.L.R., Wendler E.P., Santos A.A.D., A one-pot glycerol-based additive-blended ethyl biodiesel production: a green process, *Bioresource Technology* 143 (2013) 126–130.

Zhang H., Tang B., Row K.H., A green deep eutectic solvent-based ultrasound assisted method to extract astaxanthin from shrimp byproducts, *Analytical Letters* 47 (2014) 742–749.

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 S., Sun N., He X., Lu X., Zhang X., Physical properties of ionic liquids: Database and evaluation, *Journal of Physical and Chemical Reference Data* 35 (2006) 1475–1517.

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.

Zhao H., Baker G.A., Holmes S., New eutectic ionic liquids for lipase activation and enzymatic preparation of biodiesel, *Organic and Biomolecular Chemistry* 9 (2011) 1908–1916.

Zhao H., Zhang C., Crittle T.D., Choline-based deep eutectic solvents for enzymatic preparation of biodiesel from soybean oil, *Journal of Molecular Catalysis B: Enzymatic* 85–86 (2013) 243–247.

Zubir M.I., Chin S.Y., Kinetics of modified zirconia-catalyzed heterogeneous esterification reaction for biodiesel production, *Journal of Applied Sciences* 10 (2010) 2584–2589.

Živković S. B., Veljković M. V., Banković-Ilić I. B., Krstić I. M., Konstantinović S. S., Ilić S. B., Avramović J. M., Stamenković O. S., Veljković V. B., Technological, technical, economic, environmental, social, human health risk, toxicological and policy considerations of biodiesel production and use, *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 79 (2017) 222–247.

PRILOG

DODATAK A. Podaci o svojstvima eutektičkih rastvarača

Tabela S1 Eksperimentalne vrednosti za ChCl:PG ($M = 291,8 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$) pri temperaturnom opsegu 293,15–363,15 K i atmosferskom pritisku

T (K)	ρ ($\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$)	η (Pa·s)	κ ($\text{S}\cdot\text{m}^{-1}$)	n_D
293,15	1191±3,61	0,1590±0,00265	2,86±0,02646	1,45934±0,00001
296,35	–	–	–	–
303,15	1183±2,00	0,0934±0,00020	4,29±0,03464	1,45636±0,00001
313,15	1181±2,65	0,0712±0,00017	5,63±0,01000	1,45412±0,00001
323,15	1176±3,00	0,0482±0,00010	6,77±0,03606	1,45036±0,00001
333,15	1171±2,65	0,0321±0,00036	8,10±0,04583	1,44736±0,00001
338,15	–	–	–	–
343,15	1166±2,65	0,0293±0,00010	8,98±0,01732	1,44586±0,00001
350,15	–	–	–	–
353,15	1161±2,64	0,0273±0,00026	9,97±0,02646	1,44136±0,00001
363,15	1156±2,00	0,0214±0,00030	10,87±0,01732	1,43836±0,00001

Tabela S2 Eksperimentalne vrednosti za ChCl:EG ($M = 263,76 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$) pri temperaturnom opsegu 293,15–363,15 K i atmosferskom pritisku

T (K)	ρ ($\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$)	η (Pa·s)	κ ($\text{S}\cdot\text{m}^{-1}$)	n_D
293,15	1109±1,73	0,0593±0,00026	8,26±0,02000	1,48882±0,00002
299,15	–	–	–	–
303,15	1101±2,64	0,0402±0,00035	10,85±0,03464	1,48586±0,00001
309,15	–	–	–	–
313,15	1096±2,65	0,0318±0,00036	12,06±0,03606	1,48290±0,00002
323,15	1091±2,64	0,0261±0,00026	13,84±0,02646	1,47986±0,00001
333,15	1084±1,73	0,0202±0,00010	15,70±0,02646	1,47686±0,00001
343,15	1077±3,61	0,0168±0,00036	17,60±0,02646	1,47386±0,00001
353,15	1071±2,65	0,0142±0,00017	19,50±0,02646	1,47122±0,00001
363,15	1064±2,00	0,0077±0,00017	21,55±0,03000	1,46786±0,00001

Tabela S3 Eksperimentalne vrednosti za ChCl:G ($M = 323,8 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$) pri temperaturnom opsegu 293,15–363,15 K i atmosferskom pritisku

T (K)	ρ ($\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$)	η (Pa·s)	κ ($\text{S}\cdot\text{m}^{-1}$)	n_D
293,15	1195,1±1,40	0,4900±0,00557	1,088±0,00173	1,48648±0,00001
303,15	1190,2±1,40	0,2830±0,00360	1,631±0,00361	1,48447±0,000017
313,15	1179,3±2,05	0,1670±0,00264	2,300±0,03606	1,48208±0,00001
323,15	1172,4±1,84	0,1210±0,00265	2,870±0,02646	1,48047±0,00002
333,15	1164,5±4,28	0,0420±0,00264	4,650±0,02646	1,47847±0,00001
343,15	1157,2±3,58	0,0258±0,00036	6,570±0,02646	1,47578±0,00001
353,15	1152,9±1,11	0,0128±0,00026	8,639±0,00265	1,47447±0,000017
363,15	1147,4±1,95	0,0086±0,00026	11,227±0,00530	1,47247±0,00001

Tabela S4 Eksperimentalne vrednosti za ChCl:U ($M = 259,74 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$) pri temperaturnom opsegu 293,15–363,15 K i atmosferskom pritisku

T (K)	ρ ($\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$)	η (Pa·s)	κ ($\text{S}\cdot\text{m}^{-1}$)	n_D
293,15	1182,9±1,76	3,1950±0,00265	0,369±0,00300	1,50742±0,000017
303,15	1179±2,00	2,8550±0,00300	0,790±0,02862	1,50547±0,00001
313,15	1174,4±2,02	1,0180±0,00173	1,417±0,00458	1,50308±0,00001
323,15	1171,6±2,04	0,4070±0,00173	2,500±0,04359	1,50147±0,00001
333,15	1169±2,00	0,1340±0,00174	3,657±0,00458	1,49947±0,000026
343,15	1167,3±1,64	0,0352±0,000174	4,473±0,00265	1,49676±0,00001
353,15	1164,2±2,92	0,0253±0,00020	5,979±0,00436	1,49547±0,00001
363,15	1161,1±1,14	0,0185±0,00030	8,220±0,03606	1,49347±0,00002

Tabela S5 Eksperimentalne vrednosti za ChCl:DMU ($M = 315,84 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$) pri temperaturnom opsegu 313,15–363,15 K i atmosferskom pritisku

T (K)	ρ ($\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$)	η (Pa·s)	κ ($\text{S}\cdot\text{m}^{-1}$)	n_D
298,15	–	–	–	1,48046±0,000044
303,15	–	–	–	1,47951±0,000044
313,15	1362,6±0,70	4,029±0,00656	0,264±0,00265	1,47823±0,000026
323,15	1295,6±0,62	1,067±0,00557	0,362±0,00346	1,47532±0,000036
333,15	1219,8±0,56	0,348±0,00436	0,470±0,00361	1,47376±0,000030
343,15	1180,2±0,44	0,124±0,00436	0,661±0,00436	1,47145±0,000036
353,15	1135,3±0,36	0,045±0,00265	0,866±0,00436	1,46994±0,000026
363,15	1061,2±0,40	0,029±0,00819	1,119±0,00436	1,46978±0,000026

Tabela S6 Eksperimentalne vrednosti za ChCl:TU ($M = 291,86 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$) pri temperaturnom opsegu 308,15–363,15 K i atmosferskom pritisku

T (K)	ρ ($\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$)	η (Pa·s)	κ ($\text{S}\cdot\text{m}^{-1}$)	n_D
298,15	–	–	–	1,5258±0,000026
303,15	–	–	–	1,52182±0,000043
308,15	1361,3±0,60	2,972±0,00608	1,204±0,00346	–
313,15	1343,2±0,46	1,531±0,00600	1,352±0,00520	1,52049±0,000040
323,15	1308,2±0,44	0,919±0,00557	1,664±0,00436	1,51963±0,000035
333,15	1272,7±0,662	0,462±0,00700	2,011±0,00529	1,51478±0,000036
343,15	1255,1±0,36	0,317±0,00625	2,524±0,00608	1,51294±0,000026
353,15	1204,6±0,44	0,113±0,00600	3,034±0,00557	1,51072±0,000026
363,15	1170,9±0,60	0,094±0,00361	3,612±0,00557	1,5092±0,000036

DODATAK B. Podaci o etanolizi

Tabela S7 Promena sadržaja EEMK, MAG, DAG i TAG u toku etanolize komercijalnog suncokretovog ulja kome je istekao rok upotrebe katalizovane odgovarajućim katalitičkim sistemom

	Vreme (min)	EEMK (%)	MAG (%)	DAG (%)	TAG (%)
CaCO₃	5	0,05±0,01	0,03±0,01	0,74±0,20	99,2±0,2
	15	0,1±0,03	0,04±0,04	0,69±0,14	99,2±0,07
	30	0,1±0,01	0,04±0,01	0,7±0,04	99,2±0,04
	60	0,14±0,04	0,07±0,01	0,74±0,13	99,1±0,1
	180	0,34±0,03	0,04±0,04	0,66±0,10	99,0±0,03
	300	0,56±0,04	0,03±0,03	0,51±0,01	98,9±0,1
	360	0,56±0,03	0,03±0,03	0,62±0,08	98,8±0,1
	420	0,69±0,1	0,05±0,01	0,61±0,03	98,7±0,1
	480	0,79±0,1	0,06±0,04	0,64±0,01	98,5±0,03
Ca(OH)₂	5	0,1±0,03	0,04±0,01	0,7±0,14	99,2±0,10
	15	0,1±0,01	0,04±0,03	0,7±0,11	99,2±0,07
	30	0,1±0,03	0,06±0,03	0,7±0,10	99,1±0,04
	60	0,1±0,01	0,07±0,04	0,8±0,03	99,0±0,03
	120	0,2±0,04	0,06±0,01	1,0±0,10	98,8±0,04
	180	1,7±0,1	0,11±0,1	2,2±0,14	95,9±0,03
	240	8,3±0,1	0,12±0,04	2,8±0,2	88,8±0,07
	300	13,2±0,03	0,3±0,1	3,5±0,2	83,1±0,08
	360	16,4±0,04	0,1±0,03	3,4±0,08	80,1±0,07
	420	23,1±0,5	0,2±0,01	3,7±0,8	73,1±0,24
	480	29,4±0,1	0,2±0,1	3,5±1,6	67,0±1,4
Nežareni CaO	5	0,1±0,03	0,01	0,7±0,24	99,2±0,2
	15	0,2±0,04	0	0,7±0,18	99,2±0,1
	30	0,3±0,03	0,07±0,03	0,9±0,24	98,7±0,2
	45	0,8±0,01	0,07±0,01	0,6±0,16	98,6±0,1
	60	1,0±0,08	0,1±0,03	1,2±0,37	97,8±0,2
	75	2,2±0,1	0,2±0,1	1,5±0,3	96,1±0,2
	90	3,1±0,1	0,3±0,1	1,5±0,4	95,1±0,3
	120	5,9±0,3	0,5±0,1	3,8±0,6	89,8±0,2
	180	12,0±0,1	2,8±0,1	2,6±0,6	82,5±0,5
	240	28,1±0,1	3,0±0,1	2,5±0,3	66,4±0,3
	270	59,6±0,9	3,3±0,1	2,9±1,4	34,2±0,5
	300	84,5±1,4	3,9±0,1	1,5±2,0	10,2±0,6
	360	95,7±1,0	3,5±0,1	0,8±1,1	0,8±0,1
	420	96,6±1,0	1,4±0,2	1,1±0,9	1,0±0,3
	480	98,0±1,4	1,1±0,3	1,1±1,1	0,01

Tabela S7 Nastavak

	Vreme (min)	EEMK (%)	MAG (%)	DAG (%)	TAG (%)
Žareni CaO	5	0,3±0,1	0,04±0,03	0,5±0,4	99,2±0,2
	15	0,5±0,2	0,01	0,5±0,4	99,0±0,2
	30	1,0±0,1	0,02±0,01	0,3±0,4	98,7±0,3
	45	1,7±0,6	0,02	0,8±1,1	97,5±0,5
	60	4,0±1,3	0,1±0,03	0,8±1,0	95,2±0,4
	90	13,3±1,0	0,2±0,1	1,2±1,6	85,4±0,5
	120	18,0±2,1	1,9±0,2	2,4±3,2	77,7±1,0
	150	33,4±1,3	0,4±0,1	1,8±1,8	64,4±0,4
	180	48,9±1,4	3,6±0,2	3,8±2,9	43,8±1,3
	240	91,8±2,5	1,2±0,1	4,8±3,1	2,2±0,5
	300	97,8±2,1	0,9±0,43	1,2±1,6	0,01
	360	98,0±2,0	0,4±0,3	1,2±1,7	0,5±0,1
	420	98,6±1,7	0,5±0,2	1,1±1,4	0,02
	480	98,8±1,5	0,3±0,1	1,0±1,3	0,01
Žareni CaO ChCl	5	1,2±0,2	0,1±0,1	0,9±0,5	98,0±0,5
	15	7,8±0,2	0,04±0,03	0,8±0,7	91,4±0,4
	30	27,9±2,2	1,7±0,5	3,0±1,4	68,4±0,7
	45	45,7±0,8	0,4±0,1	2,6±2,1	51,3±1,2
	60	72,7±1,3	2,0±0,1	3,0±2,5	22,3±1,1
	90	93,9±1,2	2,8±0,1	2,4±1,7	0,9±0,3
	120	94,9±1,3	1,9±0,1	2,4±1,7	0,8±0,4
	180	96,0±0,9	2,5±0,1	1,5±1,0	0
	240	96,4±0,7	0,3±0,01	2,0±0,7	1,3±0,1
	360	96,9±0,9	2,1±0,1	1,0±1,0	0,1±0,03
Nežareni CaO ChCl	5	0,5±0,2	0,04±0,04	0,3±0,2	99,2±0,1
	15	0,9±0,4	0,03±0,03	0,3±0,1	98,7±0,4
	30	2,1±0,5	0,1±0,1	0,4±0,1	97,3±0,4
	45	5,4±1,0	0,3±0,1	0,7±0,1	93,7±1,3
	60	9,0±0,4	0,7±0,1	4,0±0,1	86,3±0,6
	90	33,4±2,0	0,1±0,01	4,7±0,01	61,9±2,0
	120	66,1±1,2	0,2±0,1	1,1±0,1	32,6±1,2
	180	87,9±1,3	0,2±0,04	0,9±0,5	11,0±0,9
	240	95,9±2,4	0,4±0,1	2,8±1,7	0,9±0,7
	360	97,7±1,7	1,6±1,4	0,7±0,4	0,01
	360	98,7±1,2	0,5±0,1	0,8±1,1	0,1±0,03

Tabela S7 Nastavak

	Vreme (min)	EEMK (%)	MAG (%)	DAG (%)	TAG (%)
Žareni	5	4,3±0,5	0,3±0,1	1,2±0,4	94,3±1,0
CaO +	15	6,5±0,8	0,04±0,03	1,2±0,7	92,3±0,1
Urea	30	10,5±0,7	0,2±0,1	1,0±0,8	88,5±0,2
	60	20,4±1,0	1,0±0,1	2,3±1,6	76,4±0,5
	90	41,5±1,0	1,9±0,1	1,5±1,8	55,2±0,6
	120	59,6±1,1	1,5±0,0	1,7±1,8	37,2±0,7
	180	91,2±1,4	1,1±0,1	1,8±2,1	5,9±0,6
	240	95,8±1,5	2,3±0,2	1,1±1,4	0,8±0,3
	300	96,8±1,5	2,1±1,4	0,9±0,2	0,2±0,1
	360	96,6±1,1	2,2±0,1	1,1±1,3	0,2±0,1
Nežareni	5	0,5±0,1	0,3±0,1	0,7±0,4	98,5±0,2
CaO +	15	2,0±0,9	0,1±0,1	0,8±0,3	97,1±0,7
Urea	30	3,9±1,2	0,2±0,1	0,9±0,01	95,1±1,3
	45	7,4±0,9	0,4±0,1	1,1±1,2	91,2±0,1
	60	7,1±0,3	0,8±0,1	0,7±0,3	91,4±0,7
	90	26,2±1,0	2,1±0,1	1,5±1,2	70,3±0,1
	120	53,6±1,2	2,4±0,1	2,6±2,1	41,4±0,9
	180	82,3±1,7	0,3±0,1	1,2±0,9	16,1±0,9
	240	83,5±1,1	0,5±0,2	2,1±1,4	13,8±0,2
	300	83,7±1,0	0,3±0,2	1,1±0,1	14,8±1,1
	360	85,5±0,7	0,2±0,2	1,3±0,04	13,1±0,9
Žareni	5	0,3±0,2	0,1±0,02	0,5±0,04	99,2±0,3
CaO + 1,3-	15	0,9±0,3	0,3±0,1	0,7±0,5	98,2±0,2
dimetilurea	30	3,1±0,5	0,03±0,03	0,6±0,2	96,2±0,3
	45	12,2±0,6	0,1±0,04	0,9±0,3	86,8±0,3
	60	27,3±1,3	0,3±0,1	1,4±0,1	71,1±1,5
	120	81,2±1,6	0,5±0,2	2,4±0,2	15,9±1,5
	180	96,6±2,0	1,0±0,1	1,2±1,4	1,1±0,7
	240	97,7±1,9	1,5±1,4	0,8±0,6	0
	300	98,0±1,2	1,3±0,7	0,8±0,5	0
	360	98,1±0,9	1,1±0,02	1,0±0,9	0

Tabela S7 Nastavak

	Vreme (min)	EEMK (%)	MAG (%)	DAG (%)	TAG (%)
Nežareni	5	0,1±0,1	0,1±0,03	0,6±0,8	99,2±0,9
CaO + 1,3-dimetilurea	15	0,2±0,1	0,02±0,01	0,7±0,7	99,2±0,8
	30	0,4±0,1	0,01	0,7±0,5	98,9±0,6
	60	0,7±0,1	0,2±0,02	0,5±0,3	98,7±0,5
	90	1,7±1,0	0,01	0,5±0,4	97,8±0,6
	120	4,3±0,7	0,2±0,1	3,4±1,6	92,1±0,8
	180	14,1±1,3	0,1±0,02	4,7±1,4	81,2±0,2
	240	74,8±1,8	3,0±0,1	4,2±3,3	18,1±1,4
	300	96,0±2,4	1,0±0,1	1,3±1,4	1,7±0,9
	360	98,1±0,6	1,1±0,1	0,8±0,5	0,06±0,02
	Žareni	30	2,8±1,4	0,3±0,1	0,9±0,4
CaO + Tiourea	80	9,1±1,1	1,6±0,2	1,6±0,4	87,7±0,8
	100	13,5±1,9	2,0±0,2	1,9±1,5	82,7±0,5
	145	24,7±1,8	3,0±0,1	2,3±1,1	70,0±0,9
	180	36,0±2,0	3,7±0,1	2,4±1,3	57,9±0,7
	240	71,6±2,0	3,8±0,8	2,2±2,6	22,4±0,2
	270	81,1±1,6	3,3±0,2	1,6±1,1	14,0±0,8
	300	91,1±1,6	4,0±0,3	1,2±0,9	3,8±1,1
	330	96,8±2,1	1,2±0,1	1,3±1,1	1,0±0,9
	360	97,5±1,9	0,4±0,1	2,0±1,8	0,3±0,1
	Nežareni	30	0,9±0,4	0,4±0,2	1,1±0,1
CaO + Tiourea	80	4,0±1,2	1,3±0,2	1,3±0,9	93,4±0,5
	100	8,6±0,9	1,9±0,5	1,4±0,7	88,1±0,7
	145	10,7±1,1	3,3±0,3	1,6±0,9	84,5±0,5
	180	14,6±1,2	1,2±0,2	2,0±1,2	82,2±0,3
	240	39,5±1,4	3,3±0,1	2,9±0,5	54,3±1,0
	270	56,3±1,5	2,2±0,3	2,1±1,4	39,4±0,3
	300	67,7±1,5	1,1±0,2	1,5±1,3	29,7±0,4
	330	83,3±1,3	1,8±0,7	1,3±1,3	13,5±0,8
	360	91,1±1,2	0,3±0,2	1,0±0,9	7,6±0,5

Tabela S7 Nastavak

	Vreme (min)	EEMK (%)	MAG (%)	DAG (%)	TAG (%)
Žareni CaO + ChCl:U	5	9,6±1,1	1,5±0,2	0,6±0,2	88,3±1,0
	10	35,5±0,7	2,2±0,2	1,8±0,3	60,5±0,6
	20	59,4±0,8	2,6±0,2	1,7±0,6	36,3±0,4
	30	84,4±1,0	1,7±0,6	1,5±0,9	12,4±0,6
	60	93,3±0,4	1,5±0,3	0,9±0,2	4,4±0,5
	90	97,1±0,9	1,0±0,3	0,8±1,0	1,2±0,2
	120	98,1±1,2	0,3±0,1	0,8±1,0	0,9±0,3
	150	98,5±0,4	0,2±0,1	0,7±0,3	0,6±0,2
	180	98,5±0,2	0,2±0,1	0,7±0,01	0,6±0,3
	240	98,8±0,2	0,1±0,04	0,6±0,1	0,5±0,2
	270	98,7±0,04	0,1±0,03	0,7±0,3	0,6±0,4
	300	99,3±0,5	0,1±0,01	0,4±0,2	0,3±0,2
	330	99,1±0,1	0,1±0,06	0,4±0,4	0,4±0,4
	360	98,8±0,4	0,1±0,01	0,8±0,01	0,4±0,4
Nežareni CaO + ChCl:U	5	1,6±0,4	0,2±0,1	0,8±0,1	97,4±0,4
	10	3,9±0,7	0,3±0,1	1,0±0,1	94,9±0,9
	15	6,2±0,6	0,3±0,2	1,2±0,4	92,3±0,4
	20	9,2±1,0	0,4±0,2	1,1±0,7	89,3±0,6
	30	13,2±0,8	0,3±0,1	3,6±0,5	83,0±0,4
	90	80,0±1,0	1,3±0,2	2,0±0,2	16,7±0,9
	120	93,8±1,3	1,1±0,1	1,4±0,6	3,7±0,7
	180	97,1±0,5	0,1	2,5±0,4	0,3±0,1
	240	97,8±1,2	1,3±1,2	0,8±0,1	0,1±0,01
	300	97,7±0,8	1,4±0,2	0,8±0,9	0,2±0,1
	360	98,0±0,1	1,2±0,2	0,7±0,2	0,1±0,01
Žareni CaO + ChCl:DMU	5	1,3±0,7	0,1±0,04	0,9±0,1	98,1±0,2
	15	7,0±1,1	0,04±0,03	1,5±0,1	92,2±0,2
	30	19,5±1,3	0,1±0,05	1,4±1,0	79,1±0,3
	45	38,3±1,1	0,3±0,1	1,1±0,6	60,3±0,5
	60	59,8±1,1	0,3±0,1	3,3±0,5	36,6±0,7
	90	93,8±1,3	2,4±0,4	1,9±1,2	1,9±0,5
	120	98,7±1,2	0,4±0,1	0,9±0,8	0,6±0,2
	180	97,6±0,8	1,6±0,3	1,1±0,9	0
	240	97,5±0,5	1,7±0,3	1,1±0,5	0
	300	97,9±0,9	1,3±0,5	0,8±0,4	0,02±0,01
	360	98,2±0,6	0,2±0,1	0,9±0,7	0,01

Tabela S7 Nastavak

	Vreme (min)	EEMK (%)	MAG (%)	DAG (%)	TAG (%)
Nežareni CaO ChCl:DMU	5	0,7±0,6	0,13±0,04	0,8±0,7	98,6±1,2
	15	0,5±0,1	0,4±0,1	1,4±0,6	97,8±0,9
	30	1,1±0,2	0,5±0,2	0,9±0,7	97,5±1,2
	65	5,6±1,5	0,04±0,03	1,0±0,9	93,5±0,5
	90	15,9±1,6	2,5±0,4	2,7±0,6	78,9±1,3
	120	36,1±1,4	0,5±0,1	1,0±0,7	62,4±0,8
	180	91,4±1,6	2,4±0,4	2,0±1,7	4,3±0,2
	240	97,3±1,1	1,5±0,3	1,4±1,1	0,1±0,1
	300	97,6±1,5	1,2±0,5	1,1±1,0	0
	360	99,1±1,1	0,3±0,2	0,9±0,7	0
Žareni CaO + ChCl:TU	5	0,2±0,2	0,3±0,1	0,8±0,6	98,9±1,1
	15	0,8±0,1	0,7±0,1	1,6±0,6	97,0±0,8
	30	1,9±1,4	2,0±0,7	2,9±1,4	93,2±0,7
	45	9,4±1,2	3,2±0,2	3,1±0,7	84,4±0,7
	60	14,1±1,2	3,3±0,3	2,3±0,5	80,3±1,0
	90	32,9±1,2	3,5±0,5	3,9±0,8	59,6±0,9
	120	56,8±1,2	1,7±0,2	3,6±0,4	37,9±1,0
	150	83,0±1,1	1,0±0,1	2,9±0,1	13,1±1,0
	180	93,2±1,1	2,8±0,2	2,0±1,1	2,1±0,2
	210	94,8±1,3	2,6±0,3	2,3±1,4	0,4±0,2
	240	97,1±1,1	1,8±0,2	1,2±1,0	0,1±0,1
	300	97,0±0,8	2,2±0,9	0,9±0,7	0,1±0,1
	330	98,1±1,3	1,2±0,5	0,8±0,7	0,1±0,1
	360	98,2±1,2	1,0±0,6	0,7±0,6	0,04±0,04
Nežareni CaO ChCl:TU	5	0,2±0,1	0,3±0,1	0,6±0,2	98,9±0,4
	15	0,4±0,2	0,8±0,1	1,5±0,1	97,3±0,5
	30	1,5±0,3	2,8±0,1	2,3±0,2	93,4±0,2
	45	4,7±1,0	3,3±0,1	2,9±0,8	89,2±0,3
	60	9,3±0,6	2,3±0,04	3,9±0,3	84,6±0,3
	90	22,1±0,3	3,3±0,03	3,3±0,5	71,3±0,8
	120	47,0±1,9	3,5±0,1	3,8±1,4	45,8±0,6
	180	78,3±1,0	1,5±0,03	3,5±0,4	16,7±0,6
	210	89,9±1,4	1,1±0,1	1,8±1,1	7,3±0,4
	240	92,7±1,4	2,5±0,03	2,0±0,9	2,8±0,6
	270	96,3±1,2	2,0±0,1	1,2±1,1	0,5±0,2
	300	97,8±1,2	0,5±0,1	1,0±0,8	0,7±0,4
	360	98,8±1,3	0,2±0,01	1,2±0,9	0,1±0,1

Tabela S7 Nastavak

	Vreme (min)	EEMK (%)	MAG (%)	DAG (%)	TAG (%)
Žareni CaO Etilen glikol	5	0,4±0,3	0,1±0,01	0,4±0,1	99,1±0,2
	+ 15	6,2±1,0	0,1±0,04	1,0±0,1	92,7±0,9
	30	51,1±0,8	0,7±0,1	2,8±0,5	45,3±0,4
	45	88,0±1,1	2,0±0,01	1,0±0,7	9,0±0,4
	60	96,9±1,6	2,3±0,7	0,9±0,9	0,01
	90	97,1±1,4	1,9±0,6	1,0±0,9	0
	120	99,4±0,5	0,1±0,01	0,6±0,5	0,01
	180	99,4±0,5	0,1±0,04	0,6±0,5	0
	240	99,4±0,4	0,1±0,01	0,6±0,5	0,01
	360	99,4±0,4	0,1±0,01	0,6±0,5	0
Nežareni CaO Etilen glikol	15	0,2±0,2	0,1±0,02	0,6±0,1	99,2±0,2
	+ 30	0,2±0,1	0,01	0,7±0,1	99,1±0,3
	45	3,5±0,8	0,2±0,1	0,9±0,3	95,5±0,5
	60	77,0±1,4	1,6±0,1	4,5±0,7	16,9±0,8
	90	94,9±1,1	1,9±0,1	3,1±1,1	0,2±0,1
	120	95,9±1,5	1,9±0,2	2,2±1,6	0,01
	180	96,4±0,9	1,4±0,1	2,3±1,0	0,01
	240	97,5±1,2	0,6±0,1	1,9±1,4	0
	300	97,6±1,2	0,8±0,2	1,6±1,4	0
	360	98,0±1,1	0,02±0,01	1,9±1,2	0,01
Žareni CaO Propilen glikol	5	0,4±0,2	0,02±0,01	0,5±0,1	99,1±0,1
	+ 15	0,8±0,4	0,03±0,03	0,6±0,2	98,6±0,6
	30	16,9±1,0	0,4±0,1	1,8±0,1	80,9±1,0
	45	89,0±1,0	2,0±0,1	2,3±0,4	6,6±0,7
	60	96,4±0,7	2,2±0,1	1,3±0,7	0,2±0,1
	90	96,5±0,8	2,5±0,2	1,0±1,0	0
	120	97,5±1,6	1,5±0,3	1,0±1,3	0
	180	97,9±1,5	1,2±0,7	1,0±0,8	0
	240	98,0±1,4	1,1±0,6	1,0±0,7	0
	300	98,2±1,2	0,9±0,7	0,9±0,6	0
360	98,7±1,1	0,01	1,2±1,0	0,1±0,01	

Tabela S7 Nastavak

	Vreme (min)	EEMK (%)	MAG (%)	DAG (%)	TAG (%)
Nežareni CaO Propilen glikol	5	0,3±0,1	0,1±0,03	0,5±0,01	99,2±0,2
	+ 15	0,5±0,1	0,1±0,03	0,6±0,5	98,9±0,7
	30	10,1±1,3	0,4±0,01	1,6±0,9	87,9±0,5
	45	38,3±0,6	1,4±0,1	1,5±0,3	58,8±1,0
	60	55,7±1,1	2,5±0,1	1,4±0,6	40,5±0,6
	90	94,4±1,2	2,5±0,2	2,3±1,1	0,7±0,3
	120	94,5±1,2	2,8±0,1	2,7±1,3	0,06±0,01
	180	94,6±1,1	2,4±0,1	3,0±1,2	0,02±0,01
	240	95,5±0,9	1,7±0,04	2,8±0,9	0,01
	300	95,9±0,7	1,4±0,1	2,7±0,7	0,01
360	96,5±0,7	1,0±0,1	2,5±0,9	0,01	
Žareni CaO Glicerol	15	0,6±0,5	0,9±0,1	0,6±0,1	97,8±0,7
	+ 30	1,3±0,5	1,2±0,1	0,9±0,03	96,6±0,5
	45	3,7±0,6	2,5±0,2	0,9±0,1	93,0±0,7
	60	22,0±1,2	2,8±0,2	2,4±1,2	72,8±0,1
	90	72,2±1,1	2,2±0,1	1,5±0,9	24,2±0,2
	120	92,0±0,5	3,0±0,04	1,2±0,4	3,8±1,0
	180	86,8±1,2	4,9±0,1	1,2±1,0	7,3±0,2
	240	50,7±1,3	4,3±0,6	0,5±0,1	44,5±0,6
	360	38,5±0,8	0,8±0,1	0,7±0,3	60,1±1,3
Nežareni CaO Glicerol	5	0,1±0,05	0,9±0,2	0,5±0,3	98,5±0,6
	+ 10	0,1±0,05	0,2±0,1	1,3±0,3	98,4±0,5
	15	0,6±0,5	0,4±0,03	0,7±0,4	98,4±1,0
	30	0,9±0,3	0,9±0,1	1,0±0,5	97,3±0,9
	45	2,2±1,0	2,0±0,01	1,2±0,1	94,6±0,8
	60	20,2±1,1	3,7±0,04	2,4±0,4	73,8±0,7
	90	64,5±1,2	2,5±0,1	0,8±0,6	32,3±0,6
	120	70,7±1,2	3,8±0,1	2,4±0,7	23,2±0,6
	180	82,4±1,1	3,8±0,6	0,5±0,1	13,4±0,4
	240	43,8±1,1	2,5±0,1	1,8±0,8	52,0±0,4
	360	33,8±1,8	2,0±0,03	1,6±0,9	62,6±0,8

Tabela S7 Nastavak

	Vreme (min)	EEMK (%)	MAG (%)	DAG (%)	TAG (%)
Žareni	5	1,1±0,5	0,03±0,03	0,4±0,3	98,6±0,9
CaO +	15	10,8±1,6	0,2±0,1	0,8±0,7	88,3±1,1
ChCl:EG	30	87,9±1,4	0,2±0,1	2,8±0,2	9,1±1,3
	45	96,4±0,8	0,15±0,02	2,8±0,6	0,7±0,2
	60	96,6±0,8	1,5±0,1	1,8±0,8	0,3±0,1
	90	96,7±1,0	2,4±0,03	1,0±0,9	0,01
	120	96,8±1,0	2,2±0,1	1,1±1,0	0
	180	98,2±0,9	0,9±0,1	0,9±0,8	0
	240	98,1±0,9	1,1±0,2	1,1±0,9	0
	300	98,1±0,9	1,1±0,1	1,0±0,9	0
	360	98,1±1,0	1,1±0,1	1,2±0,8	0
Nežareni	5	0,8±0,7	0,02±0,01	0,6±0,2	98,6±1,0
CaO +	15	1,3±0,8	0,04±0,03	0,3±0,2	98,4±1,0
ChCl:EG	30	4,7±1,0	0,2±0,1	0,6±0,2	94,5±0,9
	45	19,0±1,1	0,4±0,1	2,0±0,1	78,6±1,2
	60	87,9±1,3	0,4±0,1	2,8±0,1	8,9±1,3
	90	95,9±1,3	2,0±0,04	1,2±0,7	0,9±0,6
	120	96,0±1,3	2,6±0,1	1,5±1,3	0,1±0,01
	180	98,6±0,8	0,5±0,04	0,8±0,8	0,02±0,01
	240	98,7±0,7	0,6±0,1	0,8±0,7	0,01
	300	98,7±0,7	0,5±0,1	0,8±0,7	0,01
	360	98,8±0,6	0,5±0,1	0,8±0,7	0,01
Žareni	5	7,2±0,7	0,3±0,1	0,6±0,3	91,9±1,1
CaO +	15	38,5±0,9	1,9±0,1	1,3±0,5	58,4±0,5
ChCl:PG	30	84,8±1,0	2,6±0,1	1,4±0,3	11,3±0,8
	45	89,3±1,1	0,2±0,1	2,9±0,5	7,7±0,6
	60	94,6±1,3	4,4±0,6	0,9±0,7	0,1±0,03
	120	94,7±1,2	4,5±0,5	0,9±0,7	0,02±0,01
	180	98,3±0,5	0,6±0,1	1,0±0,6	0,1±0,02
	240	98,0±0,8	0,8±0,1	1,2±0,9	0,02±0,01
	300	98,1±0,9	0,8±0,1	1,1±1,1	0,02±0,01
	360	98,2±0,2	0,7±0,1	1,1±0,3	0,01

Tabela S7 Nastavak

	Vreme (min)	EEMK (%)	MAG (%)	DAG (%)	TAG (%)
Nežareni	5	0,2±0,1	0,05±0,04	0,6±0,2	99,2±0,4
CaO +	20	0,7±0,2	0	0,4±0,3	99,0±0,1
ChCl:PG	30	1,5±0,9	0,01	0,5±0,1	98,0±0,7
	45	5,4±1,0	0,1±0,02	0,8±0,3	93,2±0,6
	60	19,9±0,8	1,0±0,3	1,7±0,5	77,4±0,6
	90	86,0±0,2	2,9±0,1	1,8±0,1	9,4±0,2
	120	95,4±0,9	3,0±0,1	1,4±0,8	0,2±0,1
	180	97,5±0,7	1,6±0,04	0,9±0,8	0,01
	240	95,7±0,9	2,8±0,1	1,6±1,0	0
	300	97,3±0,7	1,8±0,1	0,8±0,8	0
	360	97,8±0,9	1,5±0,1	1,1±0,8	0
Žareni	5	12,4±0,8	1,8±0,1	3,8±0,5	82,1±0,3
CaO +	10	24,4±1,1	3,3±0,1	3,6±0,5	68,7±0,7
ChCl:G	20	54,3±0,5	3,0±0,1	4,0±0,1	38,7±0,6
	30	77,7±1,4	1,8±0,1	4,8±0,6	15,7±0,9
	60	89,8±1,0	2,5±0,1	4,9±0,9	2,7±0,7
	75	94,0±1,1	3,1±0,1	1,5±0,7	1,4±0,5
	90	94,8±1,3	3,2±0,1	1,9±1,4	0,1±0,02
	120	95,0±1,3	3,8±0,1	1,3±1,0	0,3±0,1
	180	95,3±1,1	3,6±0,1	1,1±0,9	0,1±0,04
	240	96,1±0,7	2,9±0,1	0,8±0,6	0,2±0,02
	300	96,7±1,1	2,2±0,1	1,0±0,9	0,3±0,1
	360	97,9±1,5	1,1±0,7	0,8±0,7	0,3±0,1
Nežareni	5	2,0±1,4	1,2±1,1	0,5±0,3	96,4±0,5
CaO +	10	11,8±2,7	3,3±0,1	1,5±1,3	83,4±1,5
ChCl:G	15	18,8±1,2	3,5±0,1	1,4±0,9	76,3±0,4
	30	36,9±2,2	2,4±0,1	2,4±1,3	58,3±0,9
	45	61,8±1,5	2,2±0,1	2,3±0,9	33,6±0,6
	90	91,2±2,0	0,7±0,1	3,8±1,7	4,4±0,4
	120	94,1±1,8	0,4±0,1	4,4±1,8	1,1±0,1
	180	94,4±2,0	0,4±0,2	4,3±2,0	1,0±0,1
	240	94,1±1,8	0,2±0,1	4,6±1,8	1,0±0,1
	270	94,2±1,7	0,2±0,1	4,6±1,6	1,1±0,1
	300	94,2±1,7	0,4±0,1	4,5±1,4	0,9±0,3
	360	95,4±1,0	0,2±0,1	3,6±0,7	0,8±0,4

Tabela S8. Sadržaji EEMK, MAG, DAG i TAG u toku etanolize komercijalnog suncokretovog ulja kome je istekao rok upotrebe katalizovane odgovarajućim katalitičkim sistemom u odgovarajućem ciklusu

	Ciklus	EEMK (%)	MAG (%)	DAG (%)	TAG (%)	
Nežareni CaO ChCl:U	I	93,8±1,3	1,1±0,1	1,4±0,6	3,7±0,7	
	+	II	92,1±1,1	1,4±0,2	1,5±1,4	5,2±0,2
	III	89,7±1,7	1,9±0,3	2,4±1,7	6,7±0,4	
	IV	87,6±1,1	2,2±0,2	2,0±1,5	8,2±0,2	
	V	85,5±1,5	2,5±0,3	2,4±2,3	9,7±0,4	
	VI	83,3±1,0	2,8±0,3	2,7±1,6	11,2±0,3	
Nežareni CaO ChCl:DMU	I	36,1±1,4	0,5±0,1	1,0±0,7	62,4±0,8	
	+	II	32,5±1,3	0,6±0,1	1,0±0,6	65,8±0,8
	III	28,7±1,0	0,7±0,4	1,0±0,8	69,5±0,6	
	IV	24,9±1,0	0,9±0,2	1,1±0,3	73,2±0,9	
	V	23,6±0,9	1,2±0,2	1,4±1,4	73,8±0,4	
	VI	22,8±1,3	1,4±0,2	1,4±1,7	74,4±0,2	
Nežareni CaO ChCl:TU	I	47,0±1,9	3,5±0,1	3,8±1,4	45,8±0,6	
	+	II	39,8±1,1	3,7±0,2	3,8±1,5	52,7±0,2
	III	31,7±1,0	3,9±0,1	3,8±1,4	60,6±0,3	
	IV	18,0±1,4	3,7±0,2	3,8±2,0	74,4±0,4	
	V	11,9±0,9	3,6±0,1	3,7±1,8	80,8±0,8	
	VI	10,6±1,0	3,4±0,2	3,5±1,5	82,5±0,4	
Nežareni CaO ChCl:EG	I	96,0±1,4	2,6±0,1	1,3±1,5	0,06±0,04	
	+	II	93,8±2,0	3,0±0,7	2,5±2,8	0,8±0,2
	III	91,9±1,5	4,9±1,0	2,6±2,2	1,0±0,1	
	IV	88,8±1,1	4,0±0,6	4,1±1,8	3,1±0,1	
	V	86,2±0,9	4,0±0,4	4,3±1,6	5,5±0,3	
	VI	84,8±1,0	3,6±0,6	5,0±2,2	6,7±0,6	
Nežareni CaO ChCl:PG	I	95,4±1,0	3,0±0,1	1,4±0,8	0,2±0,1	
	+	II	93,4±1,1	2,2±0,2	2,6±1,5	1,8±0,2
	III	91,2±1,0	2,9±0,2	3,5±1,5	2,4±0,3	
	IV	88,6±1,3	4,2±0,2	4,4±1,9	2,8±0,5	
	V	85,2±0,7	4,3±0,3	4,1±1,5	6,4±0,5	
	VI	83,1±1,0	4,0±0,9	4,6±2,3	8,4±0,3	
Nežareni CaO ChCl:G	I	94,1±1,8	0,5±0,1	4,4±1,8	1,1±0,1	
	+	II	92,2±0,5	1,0±0,5	4,5±1,2	2,4±0,2
	III	90,9±1,3	1,4±0,4	4,6±1,8	3,1±0,1	
	IV	87,8±1,3	1,8±0,4	4,5±1,9	6,0±0,2	
	V	83,4±1,1	0,9±0,5	4,8±1,7	11,0±0,2	
	VI	81,7±0,9	1,1±0,1	4,1±1,1	13,1±0,1	

BIOGRAFIJA AUTORA

Dragan Z. Troter je rođen 16.07.1987. godine u Leskovcu, gde je završio osnovnu i srednju medicinsku školu, obe kao nosilac Vukovih diploma. Tehnološki fakultet u Leskovcu, studijski program Hemijske tehnologije, upisao je školske 2007/2008. godine, a završio 23.09.2011. godine sa prosečnom ocenom 8,93. Nagrađen je zahvalnicama fakulteta za postignute uspehe tokom druge, treće i četvrte godine studija.

Master studije na istom fakultetu, studijski program Hemijske tehnologije, upisao je školske 2011/2012. godine, a završio 26.09.2012. godine sa prosečnom ocenom 9,90. Diplomski (master) rad pod nazivom „Antibakterijska aktivnost sintetisanog 5-hloroizatin-3-hidrazona“ odbranio je sa ocenom 10. Dobitnik je Povelje Univerziteta u Nišu i Diplome grada Niša kao najbolji student Tehnološkog fakulteta u 2012. godini.

Doktorske studije na istom fakultetu, studijski program Tehnološko inženjerstvo, upisao je školske 2012/2013. godine i položio sve ispite predviđene planom i programom sa prosečnom ocenom 10,00. Od aprila 2013. do aprila 2017. godine, kao stipendista-doktorand Ministarstva prosvete, nauke i tehnološkog razvoja bio je angažovan na projektu „Nanostrukturni funkcionalni i kompozitni materijali u katalitičkim i sorpcionim procesima“, ev. br. III 45001. Od 01.12.2017. godine zaposlen je kao istraživač pripravnik na Tehnološkom fakultetu u Leskovcu i angažovan na istom projektu.

Bio je angažovan kao saradnik u nastavi, u izvođenju vežbi na master studijama iz predmeta Monitoring životne sredine 2015., 2016. i 2018. godine, a od 2018. godine i iz predmeta Upravljanje ekosistemima.

Autor je i koautor 2 rada štampana u međunarodnom časopisu izuzetnih vrednosti, jednog rada štampanog u vrhunskom međunarodnom časopisu, jednog rada štampanog u međunarodnom časopisu, 2 rada štampana u vodećem časopisu nacionalnog značaja i 2 rada štampana u časopisu nacionalnog značaja. Autor je i koautor 9 saopštenja sa međunarodnih naučnih skupova (jedno štampano u celini, a 8 u izvodu), kao i 12 saopštenja sa skupova nacionalnog značaja štampanih u izvodu.

BIBLIOGRAFIJA

Rad objavljen u međunarodnom časopisu izuzetnih vrednosti (M21a)

1. 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 (2016) 473–500.
2. Todorović Z.B., Troter D.Z., Đokić–Stojanović D.R., Veličković A.V., Avramović J.M., Stamenković O.S., Veselinović Lj.M., Veljković V.B., Optimization of CaO–catalyzed sunflower oil methanolysis with crude biodiesel as a cosolvent, *Fuel* 237 (2019) 903–910.

Rad objavljen u vrhunskom međunarodnom časopisu (M21)

3. Troter D.Z., Todorović Z.B., Đokić–Stojanović D.R., Veselinović Lj.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.

Rad objavljen u međunarodnom časopisu (M23)

4. 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 Serbian Chemical Society* 82 (2017) 1039–1052.

Saopštenje sa međunarodnog skupa štampano u celini (M33)

5. 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, pp. 159–162.

Saopštenje sa međunarodnog skupa štampano u izvodu (M34)

6. Todorović Z.B., Đokić–Stojanović D.R., Troter D.Z., Stamenković O.S., Veljković V.B., CaO–catalyzed ethanolysis of sunflower oil in the presence of various cosolvents, *Chemreactor–21*, 21st International Conference on Chemical Reactors, Delft, The Netherlands, September 22–25. 2014., CD of abstracts PP–132, p. 402.
7. Todorović Z.B., Đokić–Stojanović D.R., Troter D.Z., Stamenković O.S., Veljković V.B., Sunflower oil ethanolysis catalyzed by commercial CaO in the presence of choline chloride–urea–based deep eutectic solvent, *Chemreactor–21*, 21st International Conference on Chemical Reactors, Delft, The Netherlands, September 22–25. 2014., CD of abstracts PP–133, p. 403.
8. 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., Banja Luka, Republika Srpska, Book of abstracts, CT–4, p. 53.
9. 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., Banja Luka, Republika Srpska, Book of abstracts, CT–17, p. 66.

10. 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.
11. 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.
12. 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.
13. 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.

Rad u vodećem časopisu nacionalnog značaja (M51)

14. Zlatković M.Z., Troter D.Z., Stanojević J.S., Todorović Z.B., Cakić V.S., Konstantinović S.S., Antibacterial activity and photolytic stability of synthesized 5–chloroisatin–3–hydrazone, *Advanced technologies* 7 (1) (2018) 41–46.
15. 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(2) (2018) 5–10.

Rad u časopisu nacionalnog značaja (M52)

16. 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 (1) (2016) 53–65.
17. 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* 5 (1) (2016) 66–72.

Saopštenje sa skupa nacionalnog značaja štampano u izvodu (M64)

18. Đokić–Stojanović D.R., Todorović Z.B., Troter D.Z., Stamenković O.S., Veljković V.B., Sunflower oil ethanolysis catalysed by commercial calcium oxide in the presence of triethanolamine, XXIII Congress of Chemists and Technologists of Macedonia with international participation, Ohrid, Macedonia, October 8–11. 2014, Book of abstract, CE 003, p. 86.

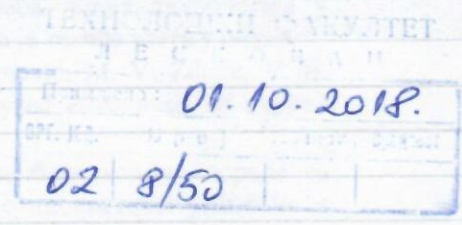
19. Troter D.Z., Todorović Z.B., Đokić–Stojanović D.R., Veljković V.B., Effect of temperature on the physico-chemical properties of two choline-based deep eutectic solvents, XXIII Congress of Chemists and Technologists of Macedonia with international participation, Ohrid, Macedonia, October 8–11. 2014, Book of abstract, PC 003, p. 246.
20. 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, Serbia, October 23–24. 2015, Book of abstracts, BPT–32/BFT–32, p. 70.
21. Troter D., Zlatković M., Todorović Z., Đokić–Stojanović D., Veljković V., The effect of temperature on the physico-chemical properties of two citric acid-based deep eutectic solvents, 11th Symposium "Novel Technologies and Economic Development", Leskovac, Serbia, October 23–24. 2015, Book of abstracts, HI–22/CHE–22, p. 144.
22. Đokić–Stojanović D., Todorović Z., Troter D., Stamenković O., Veljković V., The effects of liquids organic amines as a cosolvents on heterogenously catalyzed ethanolysis of the sunflower oil, 11th Symposium "Novel Technologies and Economic Development", Leskovac, Serbia, October 23–24. 2015, Book of abstracts, HI–23/CHE–23, p. 145.
23. Miladinović M., Mišćević D., Troter D., Konstantinović S., Todorović Z., Banković–Ilić I., Veljković V., Modification of calcium oxide with a choline chloride-based deep eutectic solvent for biodiesel synthesis, XXIV Congress of Chemists and Technologists of Macedonia with international participation, Ohrid, Macedonia, September 11–14. 2016, Book of abstract, FE 009, p. 195.
24. 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.
25. 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.
26. Đorđević B., Đokić–Stojanović D.R., Todorović V., Todorović Z., Troter D., Veljković V., Extraction of oil from black mustard (*Brassica nigra*), 12th Symposium "Novel Technologies and Economic Development", Leskovac, Serbia, October 20–21. 2017, Book of abstracts, CHE–1, p. 117.
27. Đokić–Stojanović D.R., Troter D., Stamenković O., Todorović Z., Veljković V., The inhibitory effects of some organic solvents as cosolvents for heterogeneously catalyzed ethanolysis of sunflower oil, 12th Symposium "Novel Technologies and Economic Development", Leskovac, Serbia, October 20–21. 2017, Book of abstracts, CHE–11, p. 127.
28. Troter D., Đokić–Stojanović D.R., 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, Serbia, October 20–21. 2017, Book of abstracts, CHE–12, p. 128.
29. 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.

ИЗВЕШТАЈ О ОЦЕНИ ДОКТОРСКЕ ДИСЕРТАЦИЈЕ

ПОДАЦИ О КАНДИДАТУ

Презиме, име једног родитеља и име	Тротер, Зоран, Драган
Датум и место рођења	16.07.1987., Лесковац
Основне студије	
Универзитет	Универзитет у Нишу
Факултет	Технолошки факултет у Лесковцу
Студијски програм	Хемијске технологије
Звање	Дипломирани инжењер технологије
Година уписа	2007./2008.
Година завршетка	2011.
Просечна оцена	8,93



Мастер студије, магистарске студије

Универзитет	Универзитет у Нишу
Факултет	Технолошки факултет у Лесковцу
Студијски програм	Хемијске технологије
Звање	Мастер инжењер технологије
Година уписа	2011./2012.
Година завршетка	2012.
Просечна оцена	9,90
Научна област	Технолошко инжењерство
Наслов завршног рада	Антибактеријска активност синтетисаног 5-хлороизатин-3-хидразона

Докторске студије

Универзитет	Универзитет у Нишу
Факултет	Технолошки факултет у Лесковцу
Студијски програм	Технолошко инжењерство
Година уписа	2012./2013.
Остварен број ЕСПБ бодова	120
Просечна оцена	10,00

НАСЛОВ ТЕМЕ ДОКТОРСКЕ ДИСЕРТАЦИЈЕ

Наслов теме докторске дисертације	Примена еутектичких растварача са холин хлоридом у хетерогено катализованом етанализи сунцокретовог уља
Име и презиме ментора, звање	Проф. др Зоран Годоровић, редовни професор
Број и датум добијања сагласности за тему докторске дисертације	8/20-01-008/17-016, 30.11.2017.

ПРЕГЛЕД ДОКТОРСКЕ ДИСЕРТАЦИЈЕ

Број страна	133
Број поглавља	5
Број слика (шема, графика)	31
Број табела	18
Број прилога	2

**ПРИКАЗ НАУЧНИХ И СТРУЧНИХ РАДОВА КАНДИДАТА
који садрже резултате истраживања у оквиру докторске дисертације**

Р. бр.	Аутор-и, наслов, часопис, година, број волумена, странице	Категорија
1	<p><u>D. Z. Troter, Z. B. Todorović, D. R. Đokić-Stojanović, O. S. Stamenković, V. B. Veljković, Application of ionic liquids and deep eutectic solvents in biodiesel production: A review, Renewable and Sustainable Energy Reviews, 2016, 61, 473–500.</u></p> <p>У овом раду извршен је преглед употребе јонских течности и еутектичких растварача у реакцији синтезе и пречишћавању биодизела где се користе као катализатори, косолвенти и екстракциони растварачи. Поред тога, у раду су истакнуте могућности њихове рециклаже и поновног коришћења, дискутована је оптимизација, као и кинетичка испитивања синтезе биодизела у присуству јонских течности или еутектичких растварача. Употреба нових технологија у комбинацији са јонским течностима или са еутектичким растварачима је такође узета у обзир.</p>	M21a
2	<p><u>D. Z. Troter, Z. B. Todorović, D. R. Đokić-Stojanović, Lj. M. Veselinović, M. V. Zdujić, V. B. Veljković, Choline chloride-based deep eutectic solvents in CaO-catalyzed ethanolysis of expired sunflower oil, Journal of Molecular Liquids, 2018, 266, 557–567.</u></p> <p>Предмет овог рада је био испитивање еутектичких растварача на бази холин хлорида са различитим донорима водоничних веза као косолвената у етанолизи сунцокретовог уља коме је истекао рок употребе, катализованој жареним или нежареним CaO. Ови косолвенти су промовисали етанолizu успешном активацијом нежареног CaO путем растварања честица CaCO₃ и Ca(OH)₂ са површине CaO. У комбинацији са жареним или нежареним CaO, са еутектичким растварачима на бази полиола постигнути су већи садржаји етил естара масних киселина (ЕЕМК) него са еутектичким растварачима на бази амида. Међу еутектичким растварачима на бази амида, холин хлорид:уреа је био најефикаснији косолвент. Холин хлорид:етилен гликол и холин хлорид:пропилен гликол су ефикаснији косолвенти од холин хлорид:глицерола, чак и са нежареним CaO. Међутим, холин хлорид:глицерол је погоднији јер употреба глицерола, нуспроизвода етаноллизе, може смањити укупне трошкове процеса. FTIR и XRD анализе коришћених и одвојених CaO пасти су урађене са циљем добијања података о каталитички активним фазама. Такође, разматрани су и механизми активације CaO у присуству еутектичких растварача. Одвајање фаза из реакционе смеше је било брже у присуству еутектичких растварача.</p>	M21
3	<p><u>D. Z. Troter, Z. B. Todorović, D. R. Đokić-Stojanović, B. S. Đorđević, V. M. Todorović, S. S. Konstantinović, V. B. Veljković, The physico-chemical and thermodynamic properties of the choline chloride-based deep eutectic solvents, Journal of the Serbian Chemical Society, 2017, 82, 1039–1052.</u></p> <p>У овом раду описана су физичка (густина, динамички вискозитет, електрична проводљивост и индекс рефракције) и термодинамичка (коефицијент топлотне експанзије, молекулска запремина, енергија решетке и топлотни капацитет) својства еутектичких растварача холин хлорид:пропилен гликол, холин хлорид:1,3-диметилуреа и холин хлорид:тиоуреа (у молском односу 1:2) на атмосферском притиску у функцији температуре у опсегу 293,15-363,15 K. Њихове особине су поређене са својствима неких већ окарактерисаних еутектичких растварача на бази холин хлорида. Доказано је да еутектички растварач холин хлорид:пропилен гликол има својства слична еутектичким растварачима холин хлорид:етилен гликол и холин хлорид:глицерол. Својства еутектичких растварача холин хлорид:1,3-диметилуреа и холин хлорид:тиоуреа су инфериорнија у поређењу са својствима еутектичког растварача холин хлорид:уреа.</p>	M23
4	<p><u>D. Z. Troter, M. Z. Zlatković, D. R. Đokić-Stojanović, S. S. Konstantinović, Z. B. Todorović, Citric acid-based deep eutectic solvents: Physical properties and their use as cosolvents in sulphuric acid-catalysed ethanolysis of oleic acid, Advanced technologies, 2016, 5(1), 53–65.</u></p> <p>У овом раду густина, динамички вискозитет и електрична проводљивост еутектичких растварача на бази лимунске киселине са моносахаридима <i>D</i>-глюкозом или <i>D</i>-фруктозом (у молском односу 1:1) су измерени и анализирани у практичном температурном опсегу од 293,15-363,15 K. Аренијусова теорија је примењена за разумевање феномена транспорта у овим еутектичким растварачима. Коришћењем експерименталних података, израчунати су молекуларна запремина, енергија решетке, топлотни капацитет, моларна Гибсова енергија, енталпија и ентропија активације вискозног протока. Фракционо Валденово правило је коришћено за одређивање односа између моларне проводљивости и вискозитета, чиме се показало одлично линеарно понашање. Такође, ови еутектички растварачи су тестирани као косолвенти у етанолизи олеинске киселине.</p>	M52

НАПОМЕНА: уколико је кандидат објавио више од 3 рада, додати нове редове у овај део документа

ИСПУЊЕНОСТ УСЛОВА ЗА ОДБРАНУ ДОКТОРСКЕ ДИСЕРТАЦИЈЕ

Кандидат испуњава услове за оцену и одбрану докторске дисертације који су предвиђени Законом о високом образовању, Статутом Универзитета и Статутом Факултета.

ДА **НЕ**

Докторска дисертација Драгана З. Тротера садржи структурно све делове прописане Статутом Технолошког факултета у Лесковцу и Универзитета у Нишу, те је у складу са Законом о високом образовању. Теза је написана добрим научним речником, тема тезе је систематично обрађена, а текст је логично распоређен, разумљив и читак. Комисија истиче да је кандидат већ објавио део резултата истраживања спроведених у оквиру овог докторског рада, и то у облику једног рада у врхунском међународном часопису М21 и једног рада у међународном часопису М23. Такође, кандидат је објавио и део теоријског дела докторског рада у облику једног рада у међународном часопису изузетних вредности М21а.

ВРЕДНОВАЊЕ ПОЈЕДИНИХ ДЕЛОВА ДОКТОРСКЕ ДИСЕРТАЦИЈЕ

Кратак опис појединих делова дисертације *(до 500 речи)*

Докторска дисертација Драгана З. Тротера садржи следеће делове: резиме на српском и енглеском језику, увод, теоријски део, експериментални део, резултате и дискусију, закључак, попис литературе, прилог и биографију са библиографијом.

У уводу се говори о значају коришћења биодизела, поређењу својстава етил естара масних киселина (ЕЕМК) у односу на метил естре масних киселина (МЕМК), о постојећим каталитичким методама, коришћењу СаО као хетерогеном базном катализатору и поступцима његове активације, примени косолвената у синтези биодизела, предностима еутектичких растварача у односу на конвенционалне јонске течности и улогама еутектичких растварача у производњи биодизела. На крају овог дела, кандидат описује циљеве истраживања спроведених у оквиру докторске тезе, као и примењене научне методе. Поглавље „Теоријски део“ се састоји од три потпоглавља. У првом потпоглављу „Еутектички растварачи“ је дефинисан појам еутектичких растварача, са освртом на њихов историјат и конституенте, објашњена је теорија еутектичких растварача, наведени типови еутектичких растварача, уз осврт на припрему еутектичких растварача и њихову примену. У другом потпоглављу „Биодизел и добијање биодизела реакцијом трансестерификације“ дефинисан је појам биодизела, објашњена етанолза биљних уља, извршено поређење са метанолизом и наведени примери хемијски катализоване етанолзе биљних уља. У трећем потпоглављу „Еутектички растварачи у производњи биодизела“ описане су улоге еутектичких растварача у катализи синтезе биодизела и за пречишћавање биодизела. Поглавље „Експериментални део“ детаљно описује начин припреме еутектичких растварача и извођења процеса етанолзе комерцијалног сунцокретовог уља коме је истекао рок у шаржном реактору, са описом коришћене апаратуре и начином извођења експеримената, и даје кратки опис коришћених аналитичких метода за анализу физичко-хемијских својстава уља и припремљених еутектичких растварача, за одређивање растворљивости СаО, СаСО₃ и Са(ОН)₂ у еутектичким растварачима и анализу производа реакције етанолзе и катализатора (СаО) издвојеног после реакције. Најобимније поглавље „Резултати и дискусија“ детаљно пружа информације о FTIR анализи, физичким и термодинамичким својствима припремљених еутектичких растварача, као и каталитичкој активности СаО у присуству еутектичких растварача или њихових појединачних компоненти у етанолзи комерцијалног сунцокретовог уља коме је истекао рок употребе. Осим тога, приказани су и дискутовани резултати FTIR и XRD анализе коришћеног СаО и предложени су механизми активације СаО у присуству еутектичких растварача. У наставку, описана су запажања током сепарације ЕЕМК у присуству и одсуству еутектичких растварача. Такође, приказани су и дискутовани резултати праћења промене садржаја ЕЕМК у току реакције етанолзе при поновној употреби нежареног СаО катализатора активираним различитим еутектичким растварачима. Затим, резултати испитивања могућности рециклаже и поновног коришћења еутектичког растварача холин хлорид:глицерол са рециклираним или свежим нежареним СаО катализатором су, такође, дискутовани. У закључку тезе сумиране су најважније констатације, које се односе на: својства припремљених еутектичких растварача и њихову промену са порастом температуре; утицај еутектичких растварача на садржај ЕЕМК и одвајање фаза реакционе смеше, поновну примену нежареног СаО активираним еутектичким растварачима; као и на поновну примену рециклираног холин хлорид:глицерола са свежим нежареним СаО.

Квалитету докторске дисертације доприноси 262 литературних навода, од којих је већина из последње деценије.

ВРЕДНОВАЊЕ РЕЗУЛТАТА ДОКТОРСКЕ ДИСЕРТАЦИЈЕ

Ниво остваривања постављених циљева из пријаве докторске дисертације *(до 200 речи)*

Предмет докторског рада је био примена еутектичких растварача на бази холин хлорида у етанолзи комерцијалног сунцокретовог уља коме је истекао рок употребе, катализоване комерцијалним нежареним или жареним СаО. На почетку израде ове докторске тезе постављени су следећи циљеви:

- физичка и термодинамичка карактеризација одабраних еутектичких растварача на бази холин хлорида са различитим донорима водоничне везе;
- поређење активности комерцијалног нежареног и жареног СаО катализатора у присуству припремљених еутектичких растварача или њихових појединачних компоненти у етанолзи комерцијалног сунцокретовог уља коме је истекао рок употребе при одређеним реакционим условима (температура реакције 70 °С, однос масе уља, етанола, катализатора и косолвента 22,98:14,38:3,80:4,60) и избор оптималног катализатора;
- поређење ефикасности тестираних еутектичких растварача или њихових појединачних компоненти као косолвената у етанолзи уља и избор оптималног еутектичког растварача;
- утврђивање активности нежареног СаО активираним различитим еутектичким растварачима при поновном коришћењу у етанолзи уља;
- утврђивање активности свежег или рециклираног СаО са рециклираним еутектичким растварачем холин

хлорид:глицерол при поновном коришћењу у етанолизи уља;

- карактеризација свежег и коришћеног катализатора и
 - утврђивање утицаја присуства еутектичких растварача на брзину одвајања фаза после завршетка реакције.
- На основу континуираног праћења израде ове тезе и прочитаног текста докторске дисертације Комисија констатује да је кандидат успешно остварио све постављене циљеве докторског рада.

Вредновање значаја и научног доприноса резултата дисертације (до 200 речи)

Резултати истраживања постигнути у овом докторском раду представљају оригинални научни допринос физичкој и термодинамичкој карактеризацији еутектичких растварача холин хлорид:пропилен гликол, холин хлорид:1,3-диметилуреа и холин хлорид:тиоуреа (у молском односу 1:2) на атмосферском притиску у функцији температуре у опсегу 293,15-363,15 К, као и њиховој примени као косолвената у синтези ЕЕМК из комерцијалног сунцокретовог уља коме је истекао рок употребе, катализоване комерцијалним нежареним или жареним СаО у шаржном реактору. По први пут је спроведена реакција трансестерификације у присуству еутектичких растварача холин хлорид:пропилен гликол и холин хлорид:1,3-диметилуреа, а еутектички растварачи холин хлорид:уреа, холин хлорид:1,3-диметилуреа, холин хлорид:тиоуреа и холин хлорид:пропилен гликол су по први пут коришћени у етанолизи сунцокретовог уља. Такође, по први пут извршена су поређења активности еутектичких растварача на бази холин хлорида са полиолима или амидима у хетерогено катализованом етанолизи биљног уља. Резултати су показали да доступни и јефтини материјали могу бити употребљени за добијање еутектичких растварача, који као косолвенти промовишу етанолизу успешном активацијом нежареног СаО. У раду је испитивана и могућност рециклаже и поновне употребе СаО активираним еутектичким растварачима као катализатора у узастопним поновљеним циклусима шаржног процеса, што посебно може бити значајно при даљем развоју процеса у циљу индустријске примене.

Оцена самосталности научног рада кандидата (до 100 речи)

Драган З. Тротер је показао велику самосталност у формулисању и разради теме докторске дисертације. Планирао је и извео поступак припреме еутектичких растварача на бази холин хлорида са различитим донорима водоничних веза, физичке и термодинамичке карактеризације припремљених еутектичких растварача на бази холин хлорида, а затим је добијене еутектичке раствараче користио као косолвенте у процесу синтезе ЕЕМК из комерцијалног сунцокретовог уља коме је истекао рок употребе у шаржном реактору у присуству жареног или нежареног СаО као катализатора. Добијене експерименталне резултате самостално је обрађивао и тумачио, након чега је изводио научно засноване закључке.

ЗАКЉУЧАК (до 100 речи)

На основу изнетих чињеница, Комисија за оцену и одбрану докторске дисертације предлаже Наставно-научном већу Технолошког факултета у Лесковцу да предложи Наставно-стручном већу за техничко-технолошке науке Универзитета у Нишу да усвоји овај извештај и одобри одбрану докторске дисертације кандидата Драгана З. Тротера, под називом „Примена еутектичких растварача са холин хлоридом у хетерогено катализованом етанолизи сунцокретовог уља“.




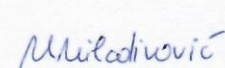
КОМИСИЈА

Број одлуке ННВ о именовану Комисије

НСВ број одлуке 8/20-01-008/18-026

Датум именовања Комисије

17.09.2018.

Р. бр.	Име и презиме, звање	Потпис	
1.	др Влада Вељковић, редовни професор Технолошко инжењерство, Хемијско инжењерство (Научна област)	председник Универзитет у Нишу, Технолошки факултет у Лесковцу (Установа у којој је запослен)	
2.	др Зоран Тодоровић, редовни професор Технолошко инжењерство, Хемија и хемијске технологије (Научна област)	ментор, члан Универзитет у Нишу, Технолошки факултет у Лесковцу (Установа у којој је запослен)	
3.	др Миодраг Здујић, научни саветник Технолошко инжењерство, Материјали и хемијске технологије (Научна област)	члан Институт техничких наука Српске академије наука и уметности, Београд (Установа у којој је запослен)	
4.	др Марија Миладиновић, научни сарадник Технолошко инжењерство, Хемијско инжењерство (Научна област)	члан Универзитет у Нишу, Технолошки факултет у Лесковцу (Установа у којој је запослен)	

Датум и место: 27.09.2018., Лесковац

Изјава 1.

ИЗЈАВА О АУТОРСТВУ

Изјављујем да је докторска дисертација, под насловом

ПРИМЕНА ЕУТЕКТИЧКИХ РАСТВОРАЧА СА ХОЛИН ХЛОРИДОМ У ХЕТЕРОГЕНО КАТАЛИЗОВАНОЈ ЕТАНОЛИЗИ СУНЦОКРЕТОВОГ УЉА

која је одбрањена на Технолошком факултету Универзитета у Нишу:

- резултат сопственог истраживачког рада;
- да ову дисертацију, ни у целини, нити у деловима, нисам пријављивао на другим факултетима, нити универзитетима;
- да нисам повредио 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, 14.02.2019. године

Потпис аутора дисертације:


Драган З. Тротер

Изјава 2.

**ИЗЈАВА О ИСТОВЕТНОСТИ ЕЛЕКТРОНСКОГ И ШТАМПАНОГ ОБЛИКА
ДОКТОРСКЕ ДИСЕРТАЦИЈЕ**


Наслов дисертације:

**ПРИМЕНА ЕУТЕКТИЧКИХ РАСТВОРАЧА СА ХОЛИН ХЛОРИДОМ У
ХЕТЕРОГЕНО КАТАЛИЗОВАНОЈ ЕТАНОЛИЗИ СУНЦОКРЕТОВОГ УЉА**

Изјављујем да је електронски облик моје докторске дисертације, коју сам предао за уношење у Дигитални репозиторијум Универзитета у Нишу, истоветан штампаном облику.

У Нишу, 14.02.2019. године

Потпис аутора дисертације:


Драган З. Тротер

Изјава 3.

ИЗЈАВА О КОРИШЋЕЊУ

Овлашћујем Универзитетску библиотеку „Никола Тесла“ да у Дигитални репозиторијум Универзитета у Нишу унесе моју докторску дисертацију, под насловом:

ПРИМЕНА ЕУТЕКТИЧКИХ РАСТВОРАЧА СА ХОЛИН ХЛОРИДОМ У ХЕТЕРОГЕНО КАТАЛИЗОВАНОЈ ЕТАНОЛИЗИ СУНЦОКРЕТОВОГ УЉА

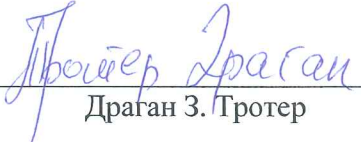
Дисертацију са свим прилозима предао сам у електронском облику, погодном за трајно архивирање.

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 одлучио.

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, 14.02.2019. године

Потпис аутора дисертације:


Драган З. Протер