

Ekstrakcija teških metala iz otpadnih životinjskih masti

Posavec, Pamela

Undergraduate thesis / Završni rad

2018

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

Permanent link / Trajna poveznica: <https://urn.nsk.hr/urn:nbn:hr:149:551224>

Rights / Prava: [In copyright](#)/[Zaštićeno autorskim pravom.](#)

Download date / Datum preuzimanja: **2024-10-06**



Repository / Repozitorij:

[Repository of Faculty of Chemical Engineering and Technology University of Zagreb](#)



SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE
SVEUČILIŠNI PREDDIPLOMSKI STUDIJ

Pamela Posavec

EKSTRAKCIJA TEŠKIH METALA IZ OTPADNIH ŽIVOTINJSKIH MASTI

ZAVRŠNI RAD

Voditelj rada: prof. dr. sc. Aleksandra Sander

Članovi ispitnog povjerenstva:

prof. dr. sc. Aleksandra Sander

prof. dr. sc. Jasna Prlić Kardum

dr. sc. Dajana Kučić Grgić

Zagreb, rujan 2018.

SAŽETAK

Rastuća svijest o klimatskim promjenama potakla je znanstvenike na razvoj obnovljivih energetske izvora kako bi zaštitili Zemlju, nas i buduće naraštaje života.

Jedan od glavnih problema opasnih klimatskih promjena su staklenički plinovi nastali kao posljedica sve većeg broja prijevoznih sredstava. Emisija stakleničkih plinova po kilometru putovanja osobnim vozilom u porastu je za 13% u posljednjem desetljeću. Rješenje za izgaranje dizela i benzina u prijevoznim sredstvima je biorazgradiva, netoksična i ekološki prihvatljiva alternativa – biodizel. Za proizvodnju visoko kvalitetnog biodizela potrebno je ukloniti nečistoće, vodu i metale iz masti i ulja, sirovina za dobivanje biodizela. U ovom eksperimentalnom radu cilj je bio smanjiti koncentraciju metala u otpadnim životinjskim mastima i otpadnim jestivim uljima metodom ekstrakcije niskotemperaturnim eutektičkim otapalima pri temperaturi 60 °C tijekom dva sata kako bi se dobila što kvalitetnija sirovina za dobivanje biodizela. Na temelju dobivenih rezultata odabrano je najučinkovitije otapalo za ekstrakciju metala iz otpadnih životinjskih masti i otpadnih jestivih ulja.

Ključne riječi: biodizel, ekstrakcija, metal, niskotemperaturna eutektička otapala , otpadne životinjske masti

ABSTRACT

Increasing awareness of Earth's climate change inspires scientists to find renewable energy sources to protect the Earth, us and the future generations of life. One of the major problems of dangerous climate change is greenhouse gases as a consequence of an increasing number of vehicles. The greenhouse gas emissions per kilometer by passenger car increased 13% in the last decade. The solution for diesel and gasoline combustion in transportation is a biodegradable, non-toxic and ecologically acceptable alternative – biodiesel. In order to achieve high quality biodiesel, it is necessary to remove impurities, water and metals from fats and oils, raw material for obtaining biodiesel. In this experimental work, the aim was to reduce the concentration of metals in animal waste fats and edible waste oils by extracting the metals with low-temperature eutectic solvents at 60 °C for two hours to get the best quality raw material for obtaining biodiesel. Based on the obtained results, the most efficient solvent for the extraction of metals from waste animal fat and waste edible oils was selected.

Keywords: animal waste fat, biodiesel, extraction, low temperature eutectic solvents, metals

Ovaj rad izrađen je u Zavodu za mehaničko i toplinsko procesno inženjerstvo Fakulteta kemijskog inženjerstva i tehnologije Sveučilišta u Zagrebu, pod mentorstvom prof. dr. sc. Aleksandre Sander.

Zahvaljujem svojoj mentorici prof. dr. sc. Aleksandri Sander i mag. ing. cheming. Ani Petračić na prenesenom znanju, pomoći i strpljivosti tijekom izrade ovog rada. Hvala na ukazanom povjerenju, stručnom vodstvu i prijateljskom odnosu.

Također, zahvaljujem svojoj obitelji i prijateljima koji su uvijek vjerovali u mene i bili mi potpora tijekom cijelog mog školovanja.

SADRŽAJ

1. Uvod.....	1
2. Opći dio.....	2
2.1. Ekstrakcija.....	2
2.2. Niskotemperaturna eutektička otapala	4
3.3. Teški metali u životinjskim mastima i jestivom ulju	10
3. Eksperimentalni dio	13
3.1. Cilj.....	13
3.2. Sirovine	13
3.3. Kemikalije	14
3.4. Ostali pribor i instrumenti	15
3.5. Određivanje kiselinskog broja.....	15
3.6. Ekstrakcija.....	16
3.7. Karakterizacija uzoraka.....	18
4. Rezultati	20
5. Rasprava.....	25
6. Zaključak.....	28
8. Literatura.....	28
9. Životopis	31

1. Uvod

Masti su lipidi građene iz trovalentnog alkohola glicerola i viših masnih kiselina (trigliceridi). Glavni su sastojak hrane uz ugljikohidrate i protein[2]. Otpadne životinjske masti koriste se za dobivanje biodizela. Iz klaonica i tvrtki za preradu hrane nabavljaju se masti goveđeg, ptičjeg i svinjskoga podrijetla. Nepoželjni sastojci masti kao sirovina za proizvodnju biodizela su slobodne masne kiseline, fosfolipidi, produkti oksidacije, proteini i ugljikohidrati, voskovi, vlaga, anorganske tvari i metali[3]. Životinjske masti sadrže teške metale zbog njihove akumulacije u vodi i hrani koju životinja troši. Također, u uljima biljnog podrijetla prisutni su metali i to zbog dva čimbenika: polazne sirovine sadrže metale i/ili zbog kontakta metala s proizvodnom ili skladišnom opremom[4]. Metali u sirovinama za biodizel smanjuju kvalitetu proizvoda i neki od njih promiču oksidativnu razgradnju biodizela. Štetni su i za dijelove motora i filtere u vozilima zbog formiranja netopljivih i abrazivnih krutih tvari[5]. Postoje različite metode separacije metala i neželjenih tvari iz masti i ulja. Suhi postupci pranja uključuju adsorpciju i ionsku izmjenu. Prednosti ovih postupaka su kratko vrijeme trajanja metode, nije potrebno mnogo prostora za izvedbu i nema rizika od preostale vode u biodizelu. Međutim, suhi postupci pranja imaju nedostatke kao što je teško izdvajanje adsorbensa i niske učinkovitosti ionskih izmjenjivača. Nedostaci su od velikog značaja i istraživane su druge metode koje bi bile učinkovitije i ekološki prihvatljivije. Nova istraživana metoda je ekstrakcija kapljevina – kapljevina upotrebom ionskih kapljevina i niskotemperaturnih eutektičkih otapala. Ekstrakcija kapljevina – kapljevina može se koristiti pri atmosferskom tlaku i sobnoj ili povišenoj temperaturi[6]. Ionske kapljevine su soli sastavljene od organskih kationa i organskog ili anorganskog aniona, a karakterizira ih toplinska i kemijska stabilnost i niski tlak para. Kako je cilj smanjiti onečišćenje okoliša razvila su se niskotemperaturna eutektička otapala kao zelenija alternativa ionskih kapljevina[7]. Niskotemperaturno eutektičko otapalo, smjesa donora vodikovih veza i akceptora vodikovih veza, s temperaturom taljenja ispod temperature taljenja pojedinih komponenti, prihvatljiviji je izbor od ionskih kapljevina za različite procesa zbog bolje biorazgradivosti, biokompatibilnosti i njihova je primjena održiva[8].

Cilj ovog rada je istražiti mogućnost primjene niskotemperaturnih eutektičkih otapala na bazi kolin klorida i kalijeva karbonata za ekstrakciju metala iz otpadnih životinjskih masti i ulja.

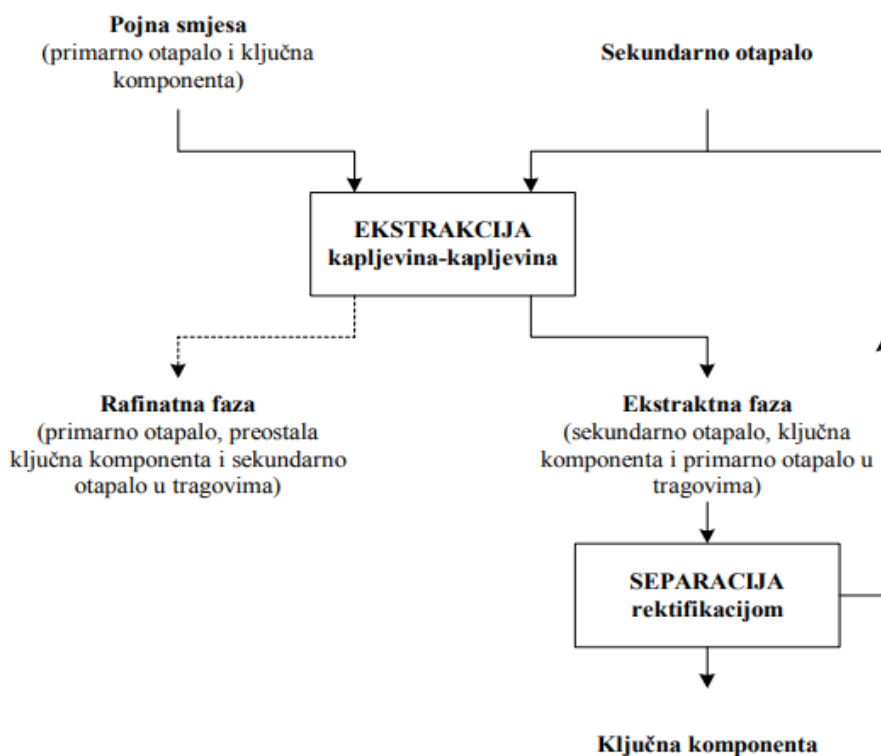
2. Opći dio

2.1. Ekstrakcija

Ekstrakcija je ravnotežni separacijski proces u kojemu se otopljene komponente u kapljevitoj ili čvrstoj smjesi uklanjaju pomoću selektivnog otapala. Ključna komponenta koja se ekstrahira mora biti topljivija u selektivnom otapalu nego u pojnoj smjesi. Ovisno o stanju pojne smjese, ekstrakcija se dijeli na ekstrakciju kapljevina – kapljevina i kapljevina - krutina.

Stupnjevi ekstrakcije:

1. Dovođenje pojne smjese i selektivnog otapala u kontakt uz intenzivno miješanje
2. Separacija izmiješane otopine u dvije nemješljive faze (moguće zbog različitih gustoća faza)
3. Regeneracija selektivnog otapala



Slika 1. Shematski prikaz kapljevite ekstrakcije [9]

Pojna smjesa i sekundarno otapalo dovode se u kontakt, miješaju te dolazi do prijenosa tvari nakon čega se faze separiraju. Ekstraktna faza sastoji se od selektivnog otapala i određene

količine otopljene komponente. Na ulazu u proces separacije ekstrakt je potpuno čist ili sadrži malu količinu komponente koja se uklanja, a nakon ekstrakcije sadrži veću količinu otopljene komponente. Rafinatna faza sastoji se od primarnog otapala i komponente koju je potrebno ukloniti. Prije ekstrakcije sadrži veću količinu otopljene tvari, a nakon ekstrakcije manju količinu.

Za optimalnu izvedbu procesa potrebno je odabrati pogodno otapalo i obratiti pažnju na radne uvjete.

Parametri koji utječu na selektivnost i efikasnost procesa su temperatura, vrijeme zadržavanja i pH. Tlak ne utječe u velikoj mjeri na efikasnost procesa jer ne utječe na faznu ravnotežu pa se ekstrakcija najčešće provodi pri atmosferskom tlaku. Pri povišenim temperaturama veća je brzina prijenosa tvari zbog smanjene viskoznosti što reducira otpore međufaznom prijenosu tvari. Kako pri visokim temperaturama može doći do razgradnje komponenata ili ekstrakcije nepoželjnih tvari, temperature ekstrakcije rijetko prelaze 100 °C. U procesima u kojima sudjeluju brzo razgradljive komponente veliku ulogu u efikasnosti ekstrakcije ima i vrijeme zadržavanja. Određena pH vrijednost utječe na povećanje koeficijenta raspodjele i može smanjiti mogućnost razgradnje. Nadalje, vrijednost pH može onemogućiti neželjene reakcije.

Izbor otapala za ekstrakciju ovisi o vrsti i svojstvima komponente koja se želi odvojiti iz primarne smjese. Nemješljivost primarnog i sekundarnog otapala kao i velika razlika njihovih gustoća značajna je kod izbora pogodnog otapala. Uz gustoću otapala treba se obratiti pažnja i na jednostavnu regeneraciju, koeficijent raspodjele i selektivnost. Regeneracija otapala je bitna s ekološkog i ekonomskog aspekta. S obzirom da se najčešće provodi destilacijom, selektivno otapalo ne smije stvarati azeotropnu smjesu s otopljenom komponentom, a manje cijene regeneracije imaju otapala s velikom relativnom hlapljivošću. Otapalo mora biti male viskoznosti, niskog tlaka para i niske točke leđišta, te mora biti termički i kemijski stabilno. Neotrovnost i nezapaljivost također su bitna svojstva za lakše rukovanje i skladištenje.

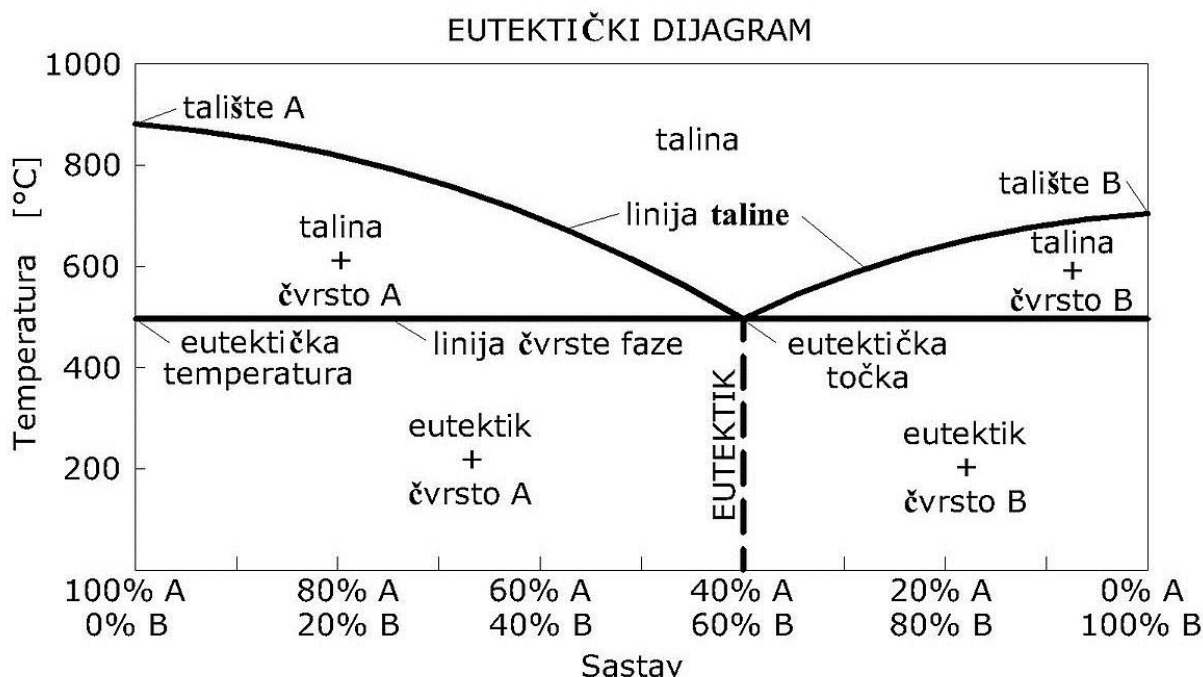
Koeficijent raspodjele, K , omjer je ravnotežne koncentracije otopljene tvari u lakšoj i težoj fazi. Kako u otopini rijetko postoji samo jedan oblik tvari koju želimo ekstrahirati umjesto K koristi se omjer razdjeljenja. Omjer razdjeljenja je omjer koncentracije dviju tvari u svim kemijskim oblicima u obje faze. Kada se u ravnoteži dvije komponente raspodijele u dvije faze moguće je definirati važan parametar, relativni koeficijent raspodjele, odnosno selektivnost otapala, koji nam daje uvid u stupanj separacije tvari u jednom ekstrakcijskom stupnju.

Ekstrakcija može biti jednostupnjevita i višestupnjevita. Višestupnjevita ekstrakcija provodi se kada se u jednom stupnju ne može dobiti rafinat željene čistoće, te može biti istostrujna ili protustrujna. Kod jednostupnjevitošćeg šaržnog procesa, faze se uvedu u ekstraktor i miješaju se određeno vrijeme i pri određenoj temperaturi. Smjesa se nakon prvog stupnja ekstrakcije razdvaja na rafinat i ekstrakt. Spomenuti proces je prikazan na *Slici 1*. Za višestupnjeviti proces, rafinat na izlazu iz jednog stupnja, ulazi u sljedeći stupanj kao pojna smjesa te se dovodi u kontakt sa selektivnim otapalom[9].

2.2. Niskotemperaturna eutekćička otapala

Eutekćičko otapalo je smjesa dviju ili više komponenata i u pravilu ima nižu temperaturu taljenja od temperature taljenja pojedinih komponenti smjese. Komponente se mogu miješati u raznim omjerima i najniža temperatura taljenja tih smjesa je eutekćička temperatura(*Slika 2.*)[10]. Komponente smjese, odnosno donor i akceptor vodikove veze, povezane su vodikovim vezama, a zbog delokalizacije elektronskog polja dolazi do snižavanja temperature taljenja smjese.

Pojam niskotemperaturnih eutekćičkih otapala (eng. *Deep Eutectic Solvents*, DES) u znanstvenim radovima javlja se na početku 21. stoljeća. Navedena otapala razvila su se iz potrebe za ispunjavanjem uvjeta definiranih Principima zelene kemije, kao zelena alternativa ionskim kapljevina, koje su se koristile kao otapala u ekstrakciji, katalitićkim i biokatalitićkim procesima i u elektrokemiji. Obje skupine otapala karakterizira toplinska i kemijska stabilnost, niski tlak para te sposobnost otapanja razlićitih organskih i anorganskih tvari, što ih čini pogodnim otapalima za primjenu u ekstrakciji. Za razliku od ionskih kapljevina, niskotemperaturna eutekćička otapala imaju bolja svojstva biorazgradivosti, biokompatibilnosti i njihova je primjena održiva. Osim navedenog, DES-ovi su manje toksićni za okoliš i ljude. Prednost DES-ova je i u niskoj cijeni koja je na tržištu slična organskim otapalima. Najćešće korišćeni DES-ovi smjesa su organskih halidnih soli kao što su kolin klorid, kolin acetat i organskih donora vodikove veze, amini, amidi, alkoholi i karboksilne kiseline.



Slika 2. Fazni dijagram eutektičkog otapala [11]

Prirodna niskotemperaturna eutektička otapala (*Natural deep eutectic solvent*, NADES) sastoje se od prirodnih spojeva, što ih čini biorazgradljivim i netoksičnim. Ti prirodni spojevi su uglavnom primarni metaboliti poput organskih kiselina, aminokiselina i šećera[7]. 2007. godine Abbott i suradnici definiraju DES-ove koristeći općenitu formulu : $R_1R_2R_3R_4N^+X^- \cdot Y^-$.

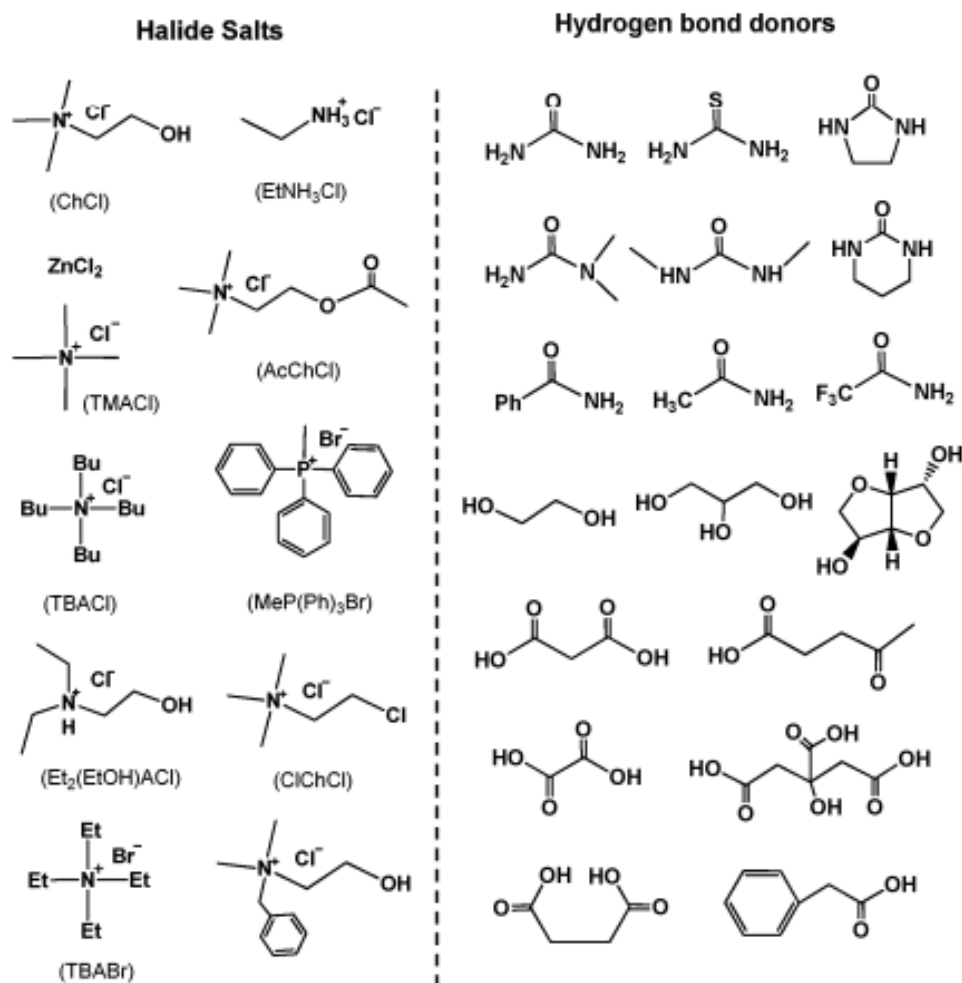
Tip I DES $Y = MCl_x$, $M = Zn, Sn, Fe, Al, Ga$

Tip II DES $Y = MCl_{xy}H_2O$, $M = Cr, Co, Cu, Ni, Fe$

Tip III DES $Y = R_5Z$ sa $Z = -CONH_2, -COOH, -OH$

Četvrti tip DES-a (Tip IV DES) je također definiran, a sastoji se od metalnih klorida i različitih organskih donora vodikove veze kao što su urea, etilen glikol, acetamid ili heksandiol[12].

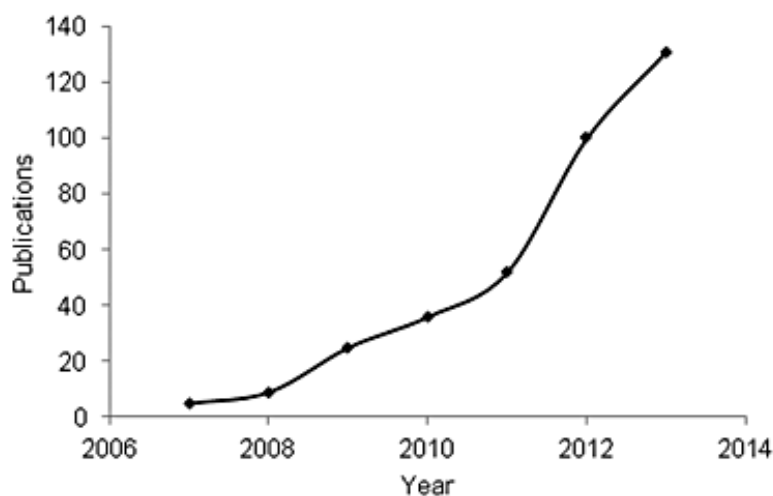
Najčešće korišteni akceptori i donori vodikovih veza od kojih se pripremaju niskotemperaturna eutektička otapala prikazani su na slici 3.



Slika 3. Tipične strukture za sintezu DES-a od halidnih soli i organskih donora vodikove veze [8]

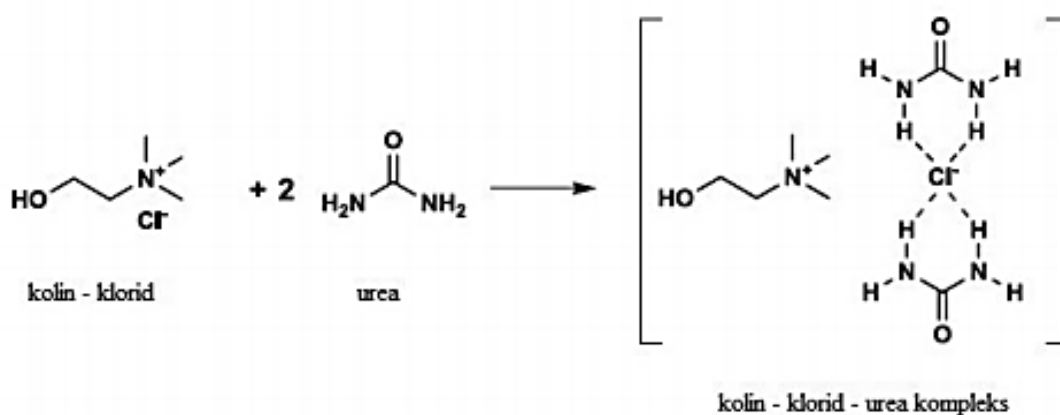
Zbog svojih izuzetnih svojstava, sve se više istražuju mogućnosti primjene niskotemperaturnih eutektičkih otapala, slika 4.

Priprava DES-a je jednostavnija i ekonomičnija u odnosu na pripravu ostalih generacija ionskih kapljevina. Eutektička otapala se mogu dobiti na više načina: iz koncentrirane vodene otopine sa svim potrebnim komponentama, iz otopine jedne komponente u kojoj je druga disocirana te iz krute smjese dviju komponenti koja se zagrijava do određene temperature. Otapala nastaju povezivanjem komponenti vodikovim vezama, a ne kemijskom reakcijom (Slika 5). Već je navedeno da su eutektička otapala održiva, a to je zbog ostvarene 100%-tne atomske učinkovitosti, tj. svi atomi supstrata se povezuju u produkt i ne stvara se otpad [7].



Slika 4. Dijagram broj objavljivanja radova s DES-om od 2007. do 2014. godine [7]

Najčešći postupak pripreme eutektičkih otapala je jednostavan postupak blagog zagrijavanja. Izvažu se točno određene mase komponenata koje se tada zagrijavaju sa ili bez vode uz miješanje. Smjesa se zagrijava na temperaturama do 100 °C uz trajanje od 30 do 240 minuta, sve dok se ne formira bistra kapljevina. Vrijeme zagrijavanja smjese do bistre kapljevine varira ovisno o komponentima i udjelu vode.



Slika 5. Prikaz nastajanja eutektičkog otapala ChCl : urea (1:2)

Eutektička otapala se također mogu pripremiti vakuum uparavanjem, liofilizacijom, a jedan od novijih načina pripreve je primjena ultrazvučnog i/ili mikrovalnog zračenja[13].

Prednost niskotemperaturnih eutektičkih otapala je da se jednostavnom kombinacijom različitih soli, odnosno akceptora vodikove veze i donora vodikove veze može utjecati na svojstva pripremljenih otapala te ih na taj način prilagoditi za željenu primjenu. Zbog toga se i nazivaju dizajnerskim otapalima.

IL i DES-ovi imaju slična fizikalno-kemijska svojstva. Najveći nedostatak DES-ova je njihova velika viskoznost koja može biti od 20 do 1000 puta veća od viskoznosti vode na sobnoj temperaturi. Velika viskoznost DES-ova često se pripisuje prisutnosti velikog broja vodikovih veza između komponenata što rezultira smanjenjem mobilnosti slobodnih strukturnih jedinica unutar DES-a. Veličina iona i mali slobodni volumen većine DES-ova, ali i elektrostatske sile i Van der Waalsove interakcije mogu također doprinijeti velikoj viskoznosti ovih otapala. Uglavnom, kemijska priroda komponenata, molarni omjeri komponenata, temperatura i sadržaj vode najviše utječu na viskoznost niskotemperaturnih eutektičkih otapala. Većina DES-ova ima temperaturu taljenja iznad 50 °C. U slučaju kada je DES izgrađen od uree i kvaterne amonijeve soli, pronađeno je da amidi s najvećom tendencijom stvaranja vodikovih veza (npr. urea i tiourea) pridonose smanjenju vrijednosti temperature taljenja[14]. Na snižavanje temperature taljenja također može utjecati simetrija kationa kao i kemijska priroda funkcionalnog bočnog lanca. Gustoća je jedna od najvažnijih fizikalnih svojstva otopine. Većina DES-ova imaju veće gustoće od vode. Gustoća varira ovisno o molnom omjeru organskih soli i organskih donora vodikove veze. Na primjer, povećanjem udjela kolin klorida, smanjuje se gustoća DES-a kolin klorida i glicerola što se može objasniti teorijom slobodnog volumena[8]. Budući da DES-ovi imaju prilično veliku viskoznost većina tih otapala pokazuje nisku ionsku vodljivost. Vodljivost DES-a organskih kiselina i kolin klorida je u rasponu od 0,1 do 10 mS cm⁻¹ što je usporedivo s IL-ima na bazi imidazola i DES-ovima od uree i kolin klorida. Općenito, vodljivost se značajno povećava s temperaturom s obzirom na smanjenje viskoznosti otapala i taj odnos je važan kod odabira primjene eutektičkih otapala.

Vrlo dobra svojstva niskotemperaturnih eutektičkih otapala dozvoljavaju njihovo korištenje za raznovrsne svrhe. Osim upotrebe DES-a u područjima u kojima su se IL-e pokazale primjenljive, njihovo se područje primjene proširilo na biokatalizu, apsorpciju i skladištenje CO₂, u ekstrakciji i biomedicini[7].

Korištenje DES-a u biotransformacijama nije opsežno istraživano zbog jakih donora vodikovih veza kao što su urea i limunska kiselina, poznatih kao denaturanti proteina. Istraživanjem aktivnosti enzima u transesterifikaciji pronađeno je da su enzimi stabilni u DES-u ChCl/urea [15]. Stabilnost je pripisana umreženim vodikovim vezama unutar DES-a koje reduciraju kemijsku reaktivnost komponenata DES-a prema enzimima. NADES s većim udjelom glicerola može biti izvediva alternativa za biokatalitičku proizvodnju biodizela[8]. Lipaze su enzimi koji se koriste u enzimskoj proizvodnji biodizela. Zhao i suradnici 2013. objavljuju u svom radu da u reakcijama koje se provode u DES-u ChCl/glicerol , enzim uspije održati svoju visoku biokatalitičku aktivnost i pokazuju mogućnost da se to otapalo može koristiti u enzimskoj transesterifikaciji triglicerida s etanolom što rezultira visokom konverzijom[16]. Predviđa se da će se zahvaljujući niskim troškovima, biorazgradivosti i biokompatibilnosti NADES-a, ovo prirodno otapalo široko primjenjivati kao otapalo za biokatalitičke reakcije, posebno u farmaceutskim, prehrambenim i kozmetičkim industrijama gdje je najveći problem biokompatibilnost proizvoda.

Nadalje, niskotemperaturna eutektička otapala koriste se u ekstrakciji kao selektivno otapalo. DES ima sposobnost donacije i prihvatanja protona i elektrona. Posljedica toga je mogućnost stvaranja vodikovih veza i time se povećava sposobnost otapanja tvari. DES-ovi su našli primjenu u procesima separacije različitih vrsta ugljikovodika. Topljivost slabotopljivih molekula kao što je benzojeva kiselina, danazol i itakonazol je 5 do 22000 puta veća u DES-u nego u vodi. DES-ovi se također koriste kao selektivna otapala u ekstrakciji bioaktivnih molekula, te za ekstrakciju metalnih oksida. Na primjer DES ChCl/urea (1:2) može otopiti anorganske soli koje su topljive u vodi (LiCl) i soli koje su slabo topljive u vodi (AgCl)[7]. S obzirom na veliki kapacitet otapanja različitih vrsta tvari, niskotemperaturna eutektička otapala smatraju se odličnim selektivnim otapalima, što ih čini pogodnim za primjenu u ekstrakciji. Osim toga, u DES-ovima dolazi do disocijacije metalnih oksida čime se otvara "zeleni" strategija za odvajanje i recikliranje metala, jako važan segment elektrokemijske tehnologije.

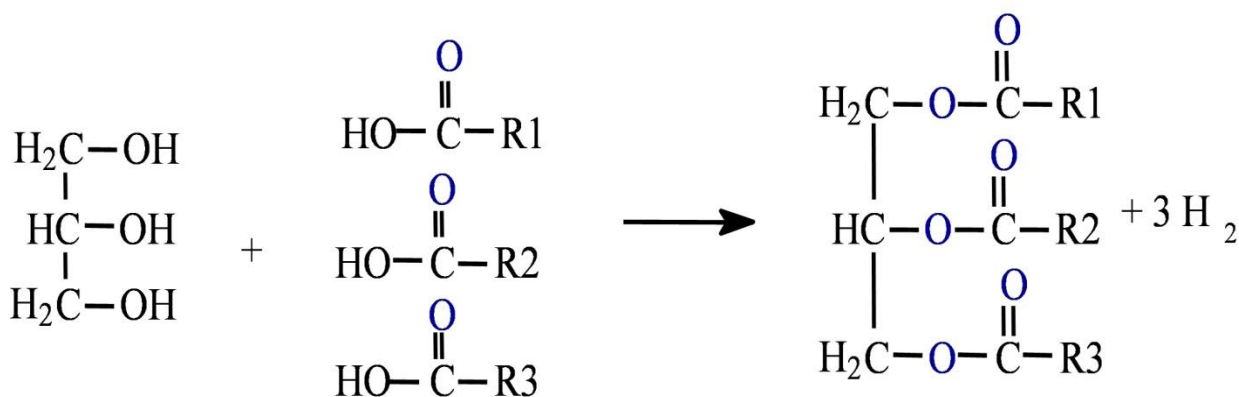
Raznovrstnost, netoksičnost i biorazgradivost omogućavaju korištenje DES-ova u biomedicinskom polju. Zabilježeno je da DES može otopiti lijekove, time što je njihova topljivost, apsorpcija i propusnost povećana. Kombinacija NADES-a s bioaktivnim molekulama, kao što je ibuprofen, mentol ili bademova kiselina, s biorazgradivim prirodnim polimerima, bit će održiva alternativa za proizvodnju sustava za dobivanje lijekova i druge biomedicinske primjene[7].

Istraživanja su pokazala da se ugljikov dioksid odlično otapa u niskotemperaturnim eutektičkim otapalima. Otapanje ugljikovog dioksida u zelenim DES sustavima ukazuje na veliki potencijal DES-ova u raznim kemijskim procesima, odvajanje i pročišćavanje plina, kemijska fiksacija CO₂, kataliza itd. Istraživanja o topljivosti CO₂ u DES-u je od primarne važnosti[7,14].

3.3. Teški metali u životinjskim mastima i jestivom ulju

Lipidi su skupina kemijskih spojeva, a svojstvo koje ih povezuje je netopljivost u vodi. S obzirom na građu, dijele se na jednostavne lipide ili masti, složene (npr. fosfolipidi) i pseudolipide (npr. kolesterol). Masti su građene iz trovalentnog alkohola glicerola i viših masnih kiselina (trigliceridi). Glavni su sastojak hrane uz ugljikohidrate i proteine. Masti životinjskog porijekla (osim ribljeg ulja) u krutom su stanju. Uglavnom su to esteri zasićenih masnih kiselina, palmitinske i stearinske, i glicerola[17].

U mesnoj industriji nastaje 30-40% sporednih proizvoda životinjskog podrijetla, a njihovom preradom dobiva se oko 25% mesnog koštanog brašna, 25% masti i 50% vode. Godine 2004. svjetska proizvodnja crvenog i bijelog mesa bila je 250 milijuna tona žive vage. Procjenjuje se da su 50% od toga sporedni proizvodi i time je raspoloživo 125 milijuna tona za preradu. Mast se može koristiti u različite svrhe, a zanimljivo je da se 2/3 masti koristi za dobivanje energetski bogatog i okolišu neštetnog proizvoda, biodizela[19].



Slika 6. Reakcija dobivanja triglicerida iz glicerola i viših masnih kiselina [18]

Biodizel je alternativno gorivo za dizel motore koji se sastoji od alkilnih monoestera masnih kiselina iz biljnih ulja ili životinjskih masti[20]. Dobiva pozornost dijeljem svijeta zbog porasta potrošnje fosilnih goriva i strogih propisa vezanih za očuvanje okoliša. Biodizel je bioragradiva, netoksična i ekološki prihvatljiva alternativa automobilskom gorivu. Najveći nedostatak i glavno ograničenje u širokoj uporabi je trošak proizvodnje, jer se i dalje u najvećoj mjeri proizvodi iz biljnih ulja koja se koriste i za prehrambene svrhe[20]. Sirovine kao što su otpadne životinjske masti, restoransko otpadno ulje i ulje za prženje predstavljaju izazov za procesuiranje, zbog velike količine slobodnih masnih kiselina[21].

Osim toga, otpadne masti i ulja sadrže teške metale. Poznato je da teški metali onečišćuju okoliš, reduciraju životni vijek strojeva i ugrožavaju ljudski život. Životinjske masti sadrže teške metale zbog njihove akumulacije u vodi i hrani koju životinja troši. Također, u uljima biljnog podrijetla prisutni su metali i to zbog dva čimbenika: polazne sirovine sadrže metale i/ili zbog kontakta metala s proizvodnom ili skladišnom opremom[4]. Do sada se u uljima i mastima određivala koncentracija alkalijskih i zemnoalkalijskih metala kao što su natrij, kalij, kalcij i magnezij te teških metala kao što su željezo, bakar, cink, nikel[4, 22, 23].

Kvantifikacija metala i metaloida u bioetanolu i biodizelu nailazi na mnoge probleme. Spomenuti metali su prisutni u vrlo niskim koncentracijama (gL^{-1}). Ograničeni su certificirani referentni materijali čime je onda otežana usporedba rezultata. Ovisno o izvoru sirovine, mijenjaju se i svojstva konačnog proizvoda. Bioetanol i biodizel sadrže oko 300 različitih organskih spojeva ovisno o njihovom podrijetlu i načinu preradbe. Iz navedenih razloga potrebna je osjetljiva i precizna tehnika za određivanje koncentracije metala i metaloida u ovom tipu uzoraka. Induktivno spregnuta plazma optičke emisijske spektrometrije (ICP-OES) i masena spektrometrija (ICP-MS) pokazale su se kao najprikladnije tehnike za određivanje koncentracije metala u biogorivima[23].

Da bi biodizel zadovoljio kvalitetom, ne smije sadržavati više od 5 mg/kg natrija i kalija, te 5 mg/kg kalcija i magnezija te 4 mg/kg fosfora. Natrij i kalij nalaze se u biodizelu uglavnom zbog toga što NaOH i/ili KOH zaostaju u biodizelu nakon reakcije transesterifikacije, gdje se koriste kao katalizatori[5]. Spojevi natrija i kalija štetno utječu na dijelove motora i filtere u vozilima jer formiraju netopljive i abrazivne krute tvari koji doprinose oštećenju tih dijelova vozila. Nadalje, elementi kao što su Cu, Cd, Ni i dr. mogu biti apsorbirani iz tla od same

biljke. Metali koji su prisutni u biodizelu mogu biti ugrađeni namjerno kao sredstva protiv zgrudnjavanja, antioksidansi, poboljšivači sagorijevanja, deaktivatori metala, kao aditivi protiv korozije i agenti za sprečavanje zaleđivanja. Osim toga, metali se mogu otopiti u biodizelu tijekom transporta, proizvodnje ili skladištenja proizvoda.[23]

Stabilnost proizvoda, biodizela, presudna je kako bi se osigurala kvaliteta goriva u svim točkama duž distribucijskog lanca. Među ispitanim metalima u radu "Metal and metalloid determination in biodiesel and bioethanol", 2015., Raquel Sánchez i suradnici su došli da zaključka da bakar ima najštetniji učinak. Dodatni elementi kao što su Co, Cu, Fe, Mn, Pb, Zn i Ni mogu promicati oksidativnu razgradnju biodizela.

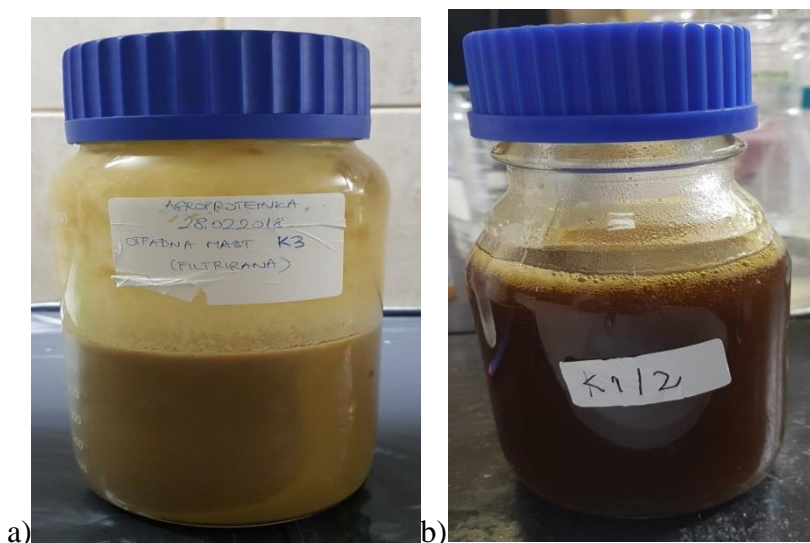
3. Eksperimentalni dio

3.1. Cilj

Cilj ovog rada bio je istražiti mogućnost smanjenja koncentracije metala u otpadnim životinjskim mastima i otpadnom jestivom ulju, ekstrakcijom pomoću niskotemperaturnih eutektičkih otapala. Istraživanje se provodio sa svrhom dobivanja kvalitetnije sirovine za sintezu biodizela. Na temelju dobivenih rezultata, odabrat će se najpovoljnije otapalo.

3.2. Sirovine

Sirovine korištene u eksperimentalnom dijelu ovog završnog rada nabavljene su iz firme Agroproteinka d.d. u Zagrebu. Prije izvođenja eksperimenta sirovine su filtrirane, slika 7.



Slika 7. a) Čvrsta mast K3 b) Homogenizirana i otopljena mast K1/2

- Mast K3 - životinjska mast smeđe boje i neugodnog mirisa. U čvrstom je agregatnom stanju i masnog je opipa
- Mast K1/2 - tehnička mast smeđe boje, ali tamnija u odnosu na mast K3. U čvrstom je agregatnom stanju i masnog je opipa

- Otpadno jestivo ulje – narandasto smeđe boje, u čvrstom agregatnom stanju i masnog je opipa

S obzirom da su masti bile u krutom stanju, prije vaganja i provođenja eksperimenta otopljene su u zagrijanoj vodenoj kupelji.

Tablica 1. Svojstva sirovina i koncentracije metala

Svojstvo	Jedinica	K1/2	K3	OJU
Viskoznost pri 60 °C	mm ² /s	22,25	21,47	22,94
Gustoća pri 15 °C	kg/m ³	918,4	918,9	922,9
Ukupna kiselost	mgKOH/g	29,18	19,72	6,14
Bor	mg/kg	2,35	2,54	3,93
Fosfor	mg/kg	169,95	631,92	77,44
Kalcij	mg/kg	76,76	1190,07	291,29
Kalij	mg/kg	150,05	160,34	18,21
Magnezij	mg/kg	9,49	55,23	117,58
Natrij	mg/kg	143,54	237,64	45,49
Željezo	mg/kg	12,38	14,15	17,79
TG		17,75		35,53
DG		3,16		1,14
MG	% m/m	0,16		0,03
Slobodni glicerol		0,109		0,023
Ukupni glicerol		2,439		3,857

3.3. Kemikalije

- DES 1 [kolin klorid : glicerol (1:2)]
- DES 2 [kolin klorid : etilen glikol (1:2,5)]
- DES 3 [kalijev karbonat : glicerol (1:6)]
- DES 4 [kalijev karbonat : etilen glikol (1:10)]
- Otopina dietil eter : etanol (1:1)
- Otopina fenolftalein (indikator)
- Kalijev hidroksid $c(\text{KOH}) = 0,1 \text{ M}$

3.4. Ostali pribor i instrumenti

- Plastične sisaljke
- Bireta
- Magnetska miješalica/grijač
- Digitalna vaga Mettler Toledo PB602-S
- Staklene boce s gumenim čepovima (100 ml)
- Plastične kivete za centrifugu
- Centrifuga Technica Centric 322A



Slika 8. Mettler Toledo digitalna vaga

3.5. Određivanje kiselinskog broja

Kiselinski broj (K.B.) je veličina koja ukazuje na koncentraciju slobodnih masnih kiselina u ulju ili masti i izražava se u miligramima KOH potrebnim za neutralizaciju slobodnih masnih kiselina u 1 g tvari.

Kiselinski broj se određuje titracijom prije i poslije ekstrakcije kako bi bilo moguće odrediti efikasnost ekstrakcije slobodnih masnih kiselina[24]. Mast (sirovina) se važe u Erlenmeyervoj tikvici. U tikvicu s približno 2 g masti dodaje se 30 ml prethodno pripremljenog otapala dietil eter: etanol i 3 kapi fenoftaleina. Titrira se biretom od 50 ml.

Reakcija neutralizacije je gotova kada se boja otopine promijeni iz bezbojne u ljubičastu. Kiselinski broj se računa iz utroška volumena KOH i mase izvagane sirovine prema jednadžbi :

$$KB = \frac{\Delta V(\text{KOH}) \cdot 5,61}{m(\text{sirovine})} \quad (1)$$

3.6. Ekstrakcija

Ekstrakcija je provedena u šaržnom laboratorijskom ekstraktoru – staklena boca s magnetskim miješalom, slika 9. U staklene boce izravno se važe masa sirovine; približno 30g. Ekstraktor se postavlja na magnetsku miješalicu do postizanja željene temperature; 60 °C. Nakon toga se u ekstraktor doda definirana masa selektivnog otapala. Maseni omjer sirovine i otapala bio je 1 : 1. Vrijeme trajanja eksperimenta bilo je 2 sata uz brzinu vrtnje miješala od 400 rpm¹. Nakon 2 sata, smjesa se raspodijeli podjednako u plastične kivete za centrifugu. Uzorci su centrifugirani sa svrhom lakše separacije faza. Centrifugiranje traje 10 minuta pri 4000 rpm.



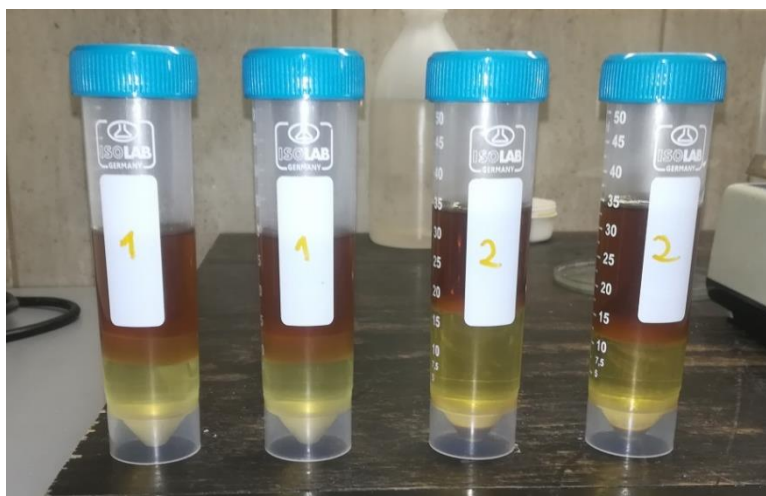
Slika 9. Laboratorijski šaržni ekstraktor s magnetskom miješalicom

¹ Rotations per minute (okretaja po minuti)

Efikasnost ekstrakcije izračunata je korištenjem sljedećeg izraza:

$$\varepsilon = \frac{KB_F - KB_R}{KB_F} \quad (2)$$

Nakon centrifugiranja jasno su vidljive dvije faze, pri čemu je gornji sloj pročišćena sirovina a donji sloj selektivno otapalo. Nakon separacije faza, pročišćena sirovina podvrgnuta je mikrovalnoj razgradnji nakon čega je u uzorcima određena koncentracija metala.



Slika 10. Uzorci nakon ekstrakcije pomoću DES 1 i DES 2 otapalima nakon centrifugiranja



Slika 11. Centrifuga Technica Centric 322A

Ekstrahiranom uzorku se također određuje kiselinski broj kako bi se odredila efikasnost ekstrakcije, kao što je već spomenuto.

3.7. Karakterizacija uzoraka

Mikrovalna razgradnja obavlja se pomoću uređaja CEM Marsx prikazanog na slici 12. Uzorci se izvažu u teflonske bombice i doda im se 10 mL dušične kiseline i 1 mL vodikovog peroksida. Bombice se zatim zatvore i slože u uređaj za mikrovalnu razgradnju. Program razgradnje sastoji se od dva koraka: u prvom koraku se razgradnja odvija 10 minuta na 120 °C i 600 W, a u drugom koraku 15 minuta na 175 °C i 600 W. Nakon razgradnje uzorci se razrijede ultra čistom vodom.



Slika 12. Uređaj za mikrovalnu razgradnju

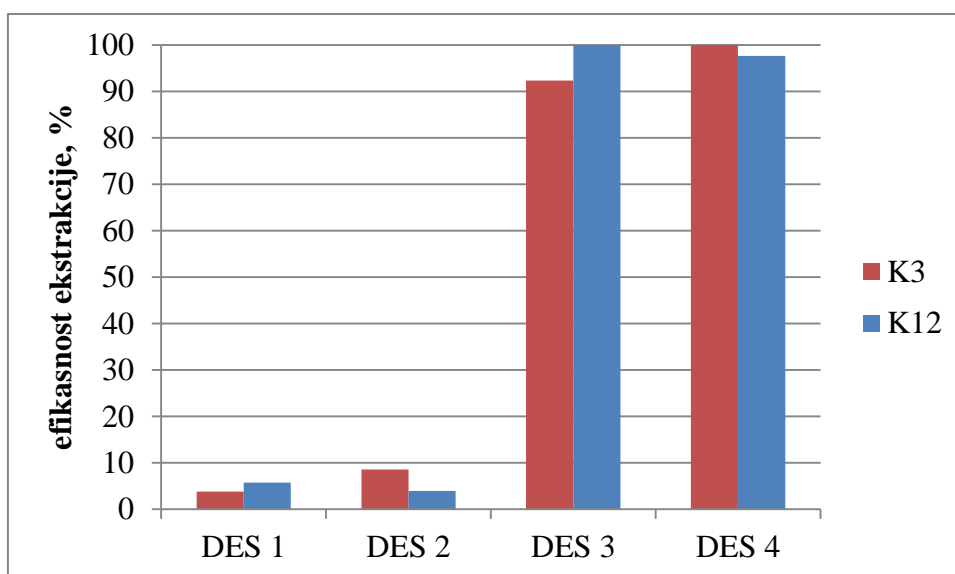
Koncentracija metala u uzorcima prije i nakon ekstrakcije određena je, ICP-Q-MS (induktivno spregnutom plazmom povezanom s kvadrupolnim masenim detektorom) spektrometrijom, na uređaju prikazanom na slici 13 uz kontinuiranu nebulizaciju.



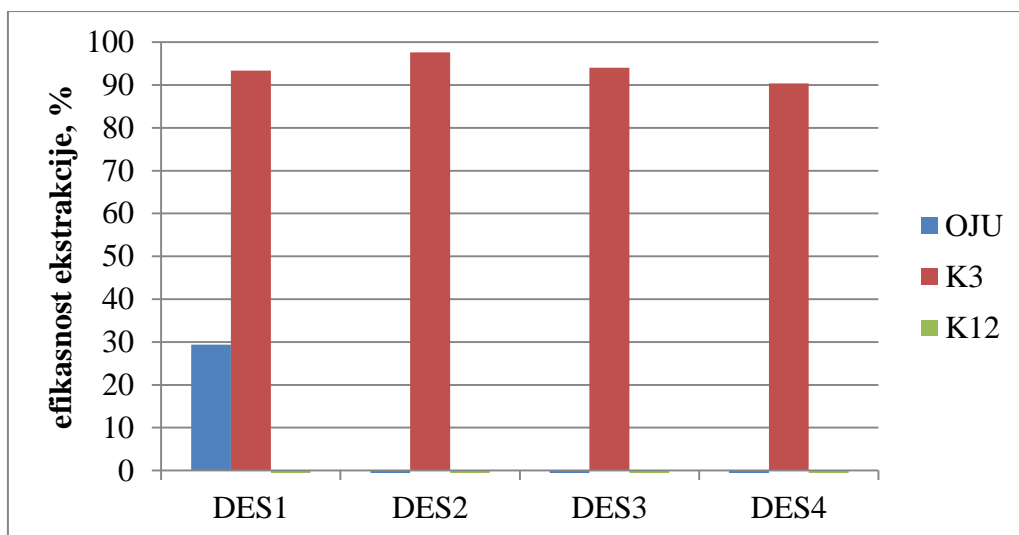
Slika 13. ICP-Q-MS uređaj, PerkinElmer ELAN DRC

4. Rezultati

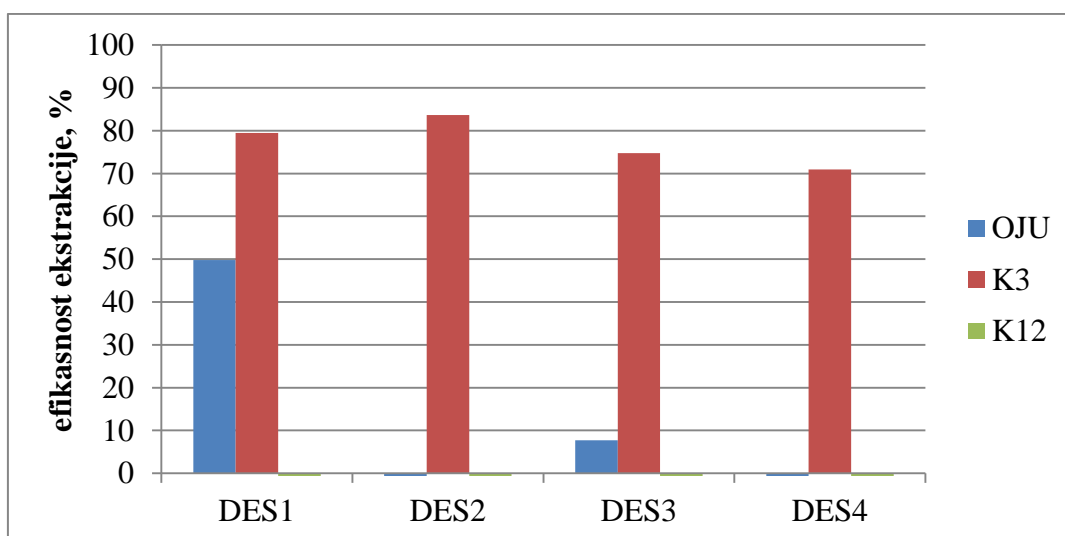
U ovom su poglavlju prikazani rezultati efikasnosti ekstrakcije slobodnih masnih kiselina i metala prisutnih u otpadnim sirovinama: otpadne životinjske masti K3 i K1/2 te otpdanog jestivog ulja pomoću odabranih niskotemperaturnih eutektičkih otapala.



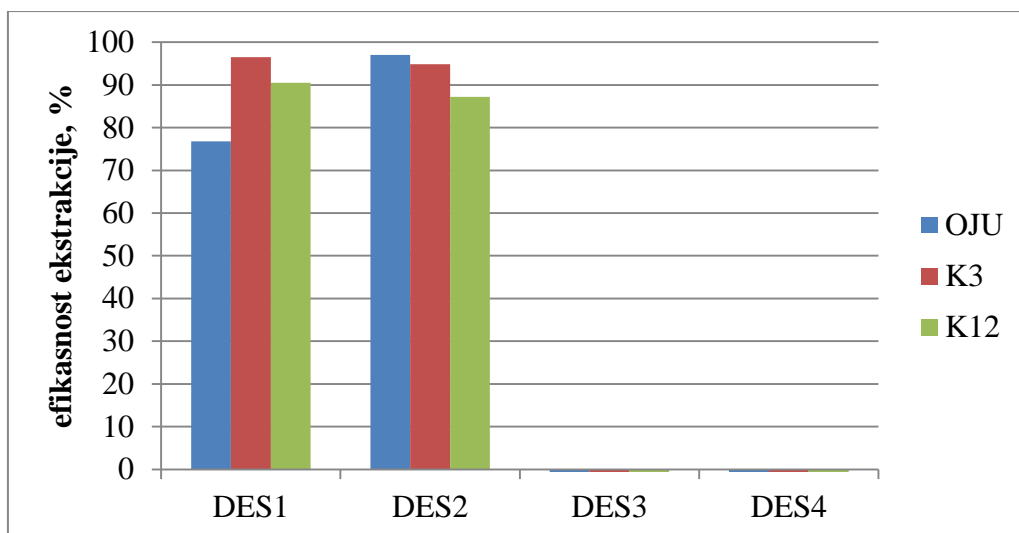
Slika 14. Efikasnost ekstrakcije slobodnih masnih kiselina



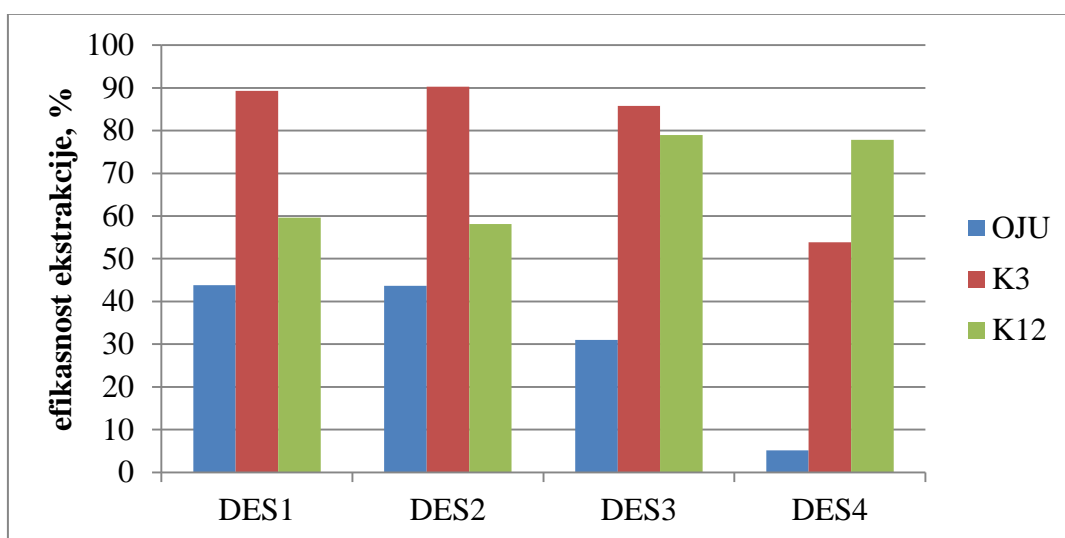
Slika 15. Efikasnost ekstrakcije kalcija iz otpadnih sirovina



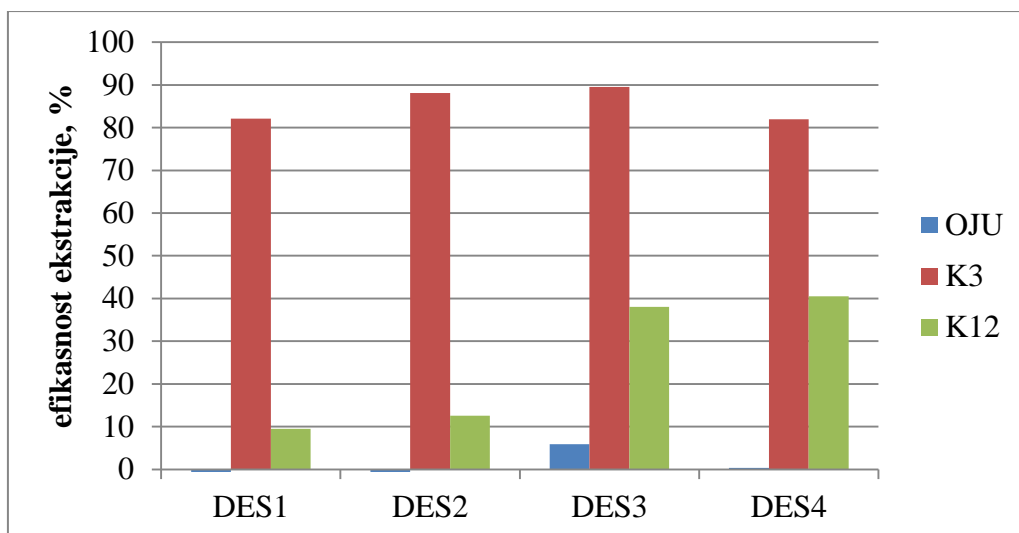
Slika 16. Efikasnost ekstrakcije magnezija iz otpadnih sirovina



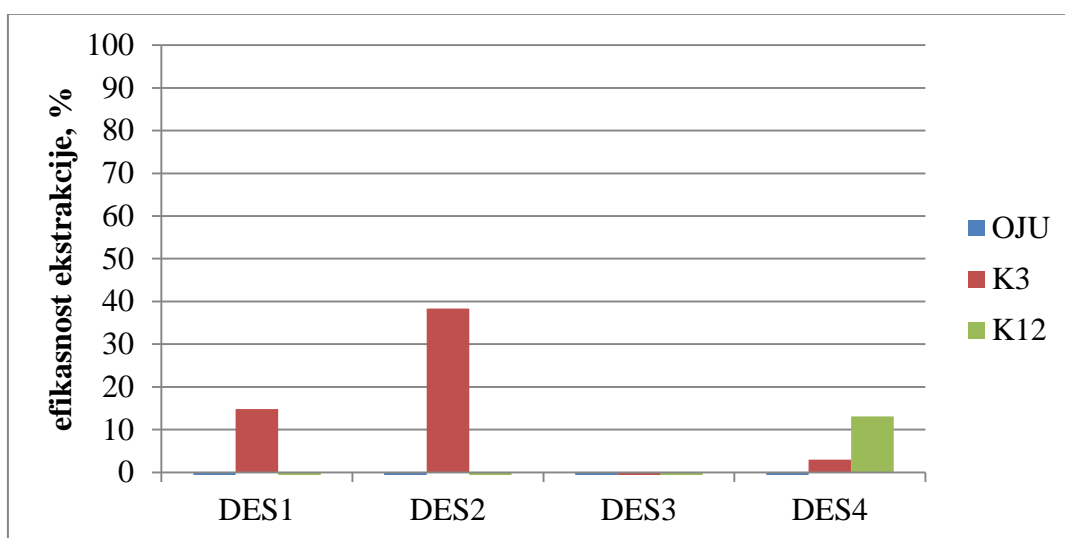
Slika 17. Efikasnost ekstrakcije kalija iz otpadnih sirovina



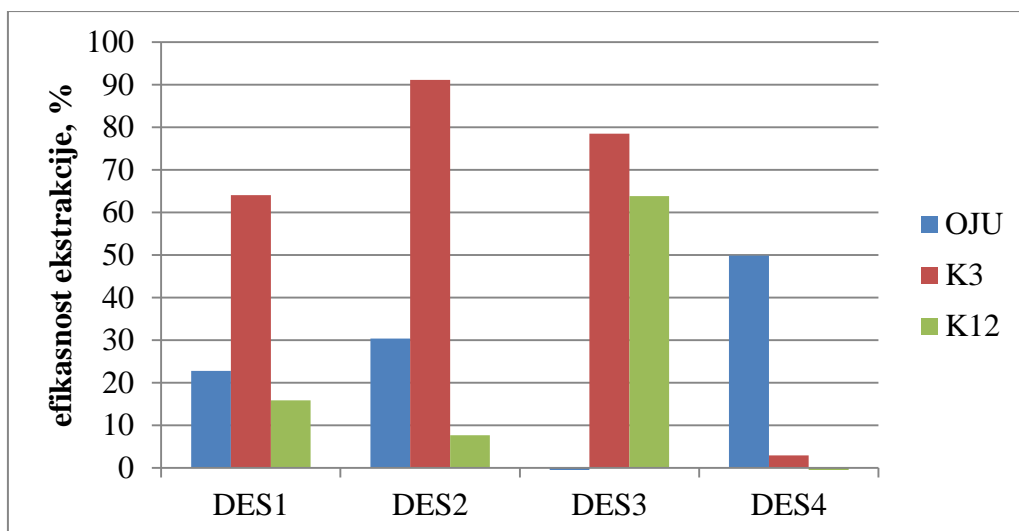
Slika 18. Efikasnost ekstrakcije natrija iz otpadnih sirovina



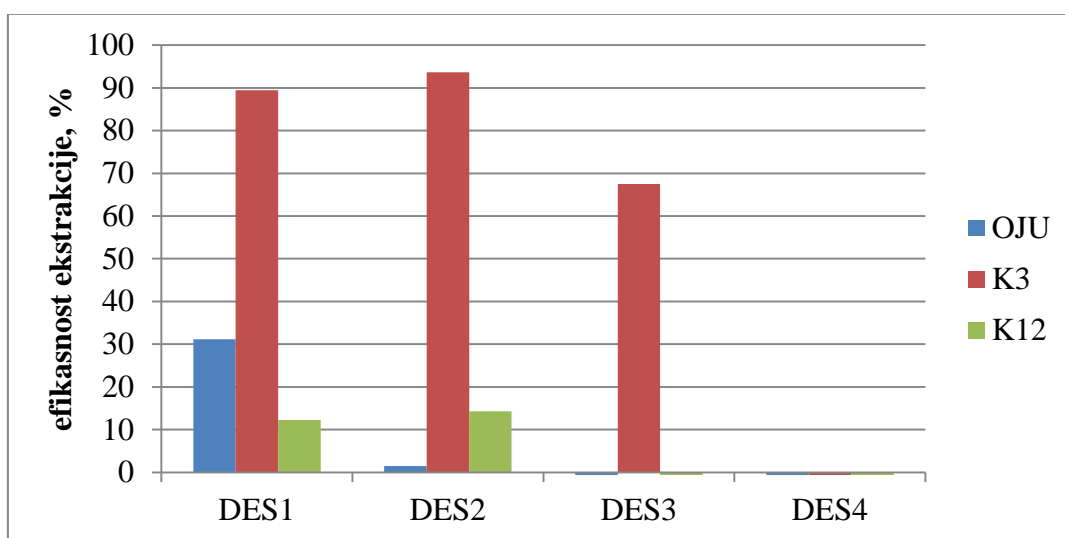
Slika 19. Efikasnost ekstrakcije fosfora iz otpadnih sirovina



Slika 20. Efikasnost ekstrakcije bora iz otpadnih sirovina



Slika 21. Efikasnost ekstrakcije željeza iz otpadnih sirovina



Slika 22. Efikasnost ekstrakcije metala iz otpadnih sirovina

5. Rasprava

Cilj ovog rada bio je istražiti mogućnost primjene ekstrakcije kao alternativne metode za snižavanje koncentracije metala u otpadnim životinjskim mastima i otpadnom jestivom ulju, pomoću niskotemperaturnih eutektičkih otapala. Naime, konvencionalni adsorbensi koji se koriste za uklanjanje metala iz ulja i masti otapaju se u sirovini, vjerojatno zbog previsoke koncentracije slobodnih masnih kiselina[24]. Kako su se DES-ovi na bazi kalijeva karbonata pokazali uspješni u procesu deacidifikacije ulja iz otpadnog taloga kave, ispitano je mogu li se odabrani DES-ovi koristiti i u tu svrhu. Na slici 14 prikazani su rezultati za otpadne životinjske masti karakterizirane visokim sadržajem slobodnih masnih kiselina. Rezultati se slažu s literaturnim. Drugim riječima, bazična otapala na bazi kalijeva karbonata vrlo su učinkovita za snižavanje koncentracije slobodnih masnih kiselina.

Na slikama 15 do 22 prikazan je utjecaj vrste sirovine i otapala na efikasnost ekstrakcije pojedinih metala.

Dijagram efikasnosti ekstrakcije za kalcij (Slika 15) prikazuje postotke efikasnosti ekstrakcije kalcija iz korištenih sirovina pomoću odabranih niskotemperaturnih eutektičkih otapala. Za ekstrakciju kalcija iz otpadnog jestivih ulja jedinu pozitivnu efikasnost pokazuje otapalo DES 1 sa 29,41%. U svim ostalim eksperimentima, koncentracija kalcija nakon ekstrakcije je porasla u odnosu na početnu. S obzirom da otapala ne sadrže kalcij, do porasta koncentracije je vjerojatno došlo zbog toga što su se neke druge tvari otopile u selektivnom otapalu. Koncentracija kalcija u K1/2 masti nakon ekstrakcije, također je porasla u odnosu na početnu. S druge strane, sva su se otapala pokazala pogodna za ekstrakciju kalcija iz K3 masti, uz najveću učinkovitost otapala DES 2 (97,64%). Očito je da sastav sirovine u velikoj mjeri utječe na efikasnost ekstrakcije.

Slični su rezultati dobiveni za ekstrakciju magnezija iz istraživanih sirovina pomoću odabranih otapala (Slika 16). Magnezij je uspješno ekstrahiran samo iz otpadne masti K3 uz efikasnost ekstrakcije u interval između 70 i 84 %. Niti jedno otapalo nije pogodno za snižavanje koncentracije magnezija iz otpadne životinjske masti K1/2. Otapala s glicerolom kao donorom vodikove veze u manjoj mjeri uklanjaju magnezij iz otpadnog jestivog ulja.

Iz dijagrama prikazanog na slici 17 može se iščitati da je ekstrakcija kalija provedena uspješno s eutektičkim otapalima na bazi kolin klorida, DES 1 i DES 2 sa više od 75%

efikasnosti za sve tri sirovine. Međutim, koncentracija kalija u sirovinama nakon ekstrakcije s otapalima na bazi kalijeva karbonata znatno je narasla. To se može pripisati ili topljivosti otapala u sirovinama ili zasićenjem otapala s ostalim komponentama koje su ekstrahirane. S obzirom da se za sintezu biodizela najčešće kao katalizator koriste kalijev ili natrijev hidroksid, a katalizator često zaostaje u biodizelu, otapala na bazi kolin klorida mogla bi se koristiti za pročišćavanje biodizela. Naime, ta su se otapala pokazala odlična za uklanjanje glicerola zaostalog u biodizelu, tako da je na ovaj način njihova primjena za pročišćavanje dodatno potvrđena.

Sva istraživana otapala pokazala su se efikasna za redukciju koncentracije natrija u odabranim sirovinama, slika 18. Općenito se može reći da su najbolji rezultati dobiveni prilikom pročišćavanja masti K3, a zatim slijede mast K1/2 I na kraju otpadno jestivo ulje. Otapala na bazi kolin klorida najučinkovitija su za uklanjanje natrija iz masti K3 i otpadnog jestivog ulja, dok su otapala na bazi kalijeva karbonata najučinkovitija za otpadnu životinjsku mast K1/2.

Fosfor koji se nalazio u sirovinama, prema rezultatima prikazanim u dijagramu na slici 19, je bio najuspješnije ekstrahiran iz masti K3 s postotkom efikasnosti ekstrakcije iznad 80. Ekstrakcije fosfora iz otpadnih jestivih ulja nije bila uspješna i jedino upotrebom selektivnog otapala DES 1, masa fosfora smanjila se uz efikasnost ekstrakcije 5,92%. Masa fosfora iz K1/2 se uspjela smanjiti ekstrakcijom, ovisno o korištenom DES-u, efektivno od 9% do 41%, što je upola manje od uspješnosti ekstrakcije fosfora iz K3 masti.

Na slici 20 prikazan je utjecaj vrste sirovine i korištenog otapala na efikasnost ekstrakcije bora. DES 3 se pokazao nepodobnim za uklanjanje bora iz korištenih masti i ulja. DES 1, DES 2 i DES 4 uspjeli su sniziti koncentraciju bora iz K3 masti, ali s malim efikasnostima. DES 4 je uspio ukloniti 13,11% bora iz K1/2 masti. Koncentracija bora u sirovinama izuzetno je mala (2,34 do 3,94 mg/kg), što je moguć razlog lošim rezultatima.

Slika 21 prikazuje dijagram efikasnosti ekstrakcije za željezo. Efikasnost selektivnih otapala je najveća za ekstrakciju željeza iz masti K3 s vrijednostima efikasnosti od 64 do 91 sa DES-ovima 1, 2 i 3. Iz otpadnih jestivih ulja je moguća separacija željeza s DES-ovima 1, 2 i 4, dok je separacija željeza iz masti K1/2 moguća s DES-ovima 1, 2, i 3.

Na slici 22 prikazana je efikasnost otapala u redukciji ukupne koncentracije metala prisutnih u sirovinama. Otapala na bazi kolin klorida uz efikasnost ekstrakcije veću od 90 % reduciraju

ukupni sadržaj metala iz otpadne životinjske masti K3 koja je sadržavala najveću koncentraciju metala. Otapalo DES 1 najučinkovitije je za otpadno jestivo ulje, a otapalo DES 2 na otpadnu životinjsku mast K1/2. Niska efikasnost otapala na bazi kalijeva karbonata proizlazi iz topljivosti otapala u istraživanim sirovinama. S obzirom da su ta otapala izuzetno efikasna za uklanjanje slobodnih masnih kiselina moguće ih je koristiti za deacidifikaciju kao i uklanjanje većine metala, a kalij naknadno ukloniti nekim drugim otapalom ili adsorpcijom. Kao što je već spomenuto, kvaliteta sirovine utječe na efikasnost ekstrakcije metala. Osim početne koncentracije metala u sirovini, na efikasnost ekstrakcije metala utječe i sadržaj glicerola i glicerida, kao i udio slobodnih masnih kiselina. Otpadno jestivo ulje sadrži najnižu koncentraciju slobodnih masnih kiselina i najveći udio triglicerida (tablica 1). S druge strane, otpadna životinjska mast K1/2 sadrži najviše slobodnih masnih kiselina i znatno manje triglicerida, što upućuje na lošiju kvalitetu sirovine. Svojstvo DES-ova da otapaju različite vrste tvari, koje se inače uzima kao prednost, u slučaju sirovine niske kvalitete koja sadrži različite vrste nečistoća zapravo predstavlja nedostatak. S obzirom da koncentracije metala nisu snižene na željene vrijednosti, daljnja bi istraživanja trebala uključiti utjecaj masenog omjera te višestupnjeviti proces.

6. Zaključak

U ovom radu istražena je ekstrakcija teških metala i slobodnih masnih kiselina iz životinjskih otpadnih masti i ulja pomoću niskotemperaturnih eutektičkih otapala. Otapala na bazi kalijeva karbonata uspješno su reducirala sadržaj slobodnih masnih kiselina na vrijednost pogodnu za bazičnu transesterifikaciju. Kvaliteta sirovine u velikoj mjeri utječe na efikasnost ekstrakcije metala. Što je veća početna koncentracija metala u sirovini, ekstrakcija je bila učinkovitija, tako da su najbolji rezultati dobiveni sa otpadnom životinjskom masti K3. S obzirom na topljivost otapala na bazi kalijeva karbonata u sirovinama, otapala na bazi kolin klorida mogu se koristiti za ekstrakciju metala iz otpadnih životinjskih masti i otpadnog jestivog ulja. Kao najbolje rješenje predlaže se ekstrakcija u dva stupnja, prvo deacidifikacija pomoću otapala na bazi kalijeva karbonata, a zatim uklanjanje metala pomoću otapala na bazi kolin klorida.

8. Literatura

- [1] <http://www.bvsde.paho.org/comun/airefile/mvr.pdf> (pristup 2. rujna 2018)
- [2] Karolyi, D., Dijetalne masti i meso, *Meso*, **6** (2004) 14-17.
- [3] Luque, R., Clark, J., Handbook of Biofuels Production: Processes and Technologies, Woodhead publishing Limited, Cambridge, 2011., str.102.
- [4] Szyczewski, P., Frankowski, M., Ziola-Frankowska, A., Siepak, J., Szyczewski, T., Piotrowski, P., A comparative study of the content of heavy metals in oils: linseed oil, rapeseed oil and soybean oil in technological production processes, *Archives of Environmental Protection*, **42** (2016) 37-40.
- [5] https://www.acea.be/uploads/publications/20090423_B100_Guideline.pdf (pristup 23. srpnja 2018)
- [6] Sander, A., Koščak, M.A., Kosir, D., Milosavljević, N., Parlov Vuković, J., Magić, L., The influence of animal fat type and purification conditions on biodiesel quality, *Renewable Energy*, **118** (2018) 752-760.
- [7] Paiva, A., Craveiro, R., Aroso, I., Martins, M., Reis, R. L., Duarte, A. R. C., Natural Deep Eutectic Solvents – Solvents for the 21st Century, *ACS Sustainable Chem. Eng.*, **2** (2014) 1063–1071.
- [8] Zhang, Q., De Oliveira Vigier, K., Royer, S., Jérôme, F., Deep eutectic solvents: syntheses, properties and applications, *Chem. Soc. Rev.*, **41** (2012) 7108-7146.
- [9] Sander, A., Odabrani toplinski separacijski procesi za procese prijenosa i separacija, Interna skripta (2014) 107-132.
- [10] <https://www.thoughtco.com/eutectic-definition-and-examples-608317> (pristup 27. lipnja 2018)
- [11] https://hr.wikipedia.org/wiki/Eutektik#/media/File:Eutekticki_dijagram.jpg (pristup 27. lipnja 2018)
- [12] Abbott, A. P., Barron, J. C., Ryder, K. S., Wilson, D., *Chem.–Eur. J.*, **13** (2007), 6495–6501.
- [13] Cvjetko Bubalo, M., Panić, M., Radošević, K., Radojčić Redovniković, I., Methods for deep eutectics solvents preparation, *Croatian Journal of Food Technology, Biotechnology and Nutrition*, **11** (2016) 164-168.
- [14] Dai, Y., van Spronsen, J., Witkamp, G. J., Verpoorte, R., Choi, Y. H., Ionic Liquids and Deep Eutectic Solvents in Natural Products Research: Mixtures of Solids as Extraction Solvents, *J. Nat. Prod.*, **76** (2013) 2162–2173.
- [15] Gorke, J.T., Srienc, F., Kazlauskas, R.J., Hydrolase-catalyzed biotransformations in deep eutectic solvents, *Chem. Commun.*, **10** (2008) 1235–1237.

- [16] Zhao, H., Baker, G. A., Holmes, S., New eutectic ionic liquids for lipase activation and enzymatic preparation of biodiesel, *Org. Bio. Chem.*, **9** (2011) 1908–1916.
- [17] Barbir, T., Vulić, A., Pleadin, J., Masti i masne kiseline u hrani životinjskog podrijetla, *Veterinarska stanica*, **2** (2014) 97–110.
- [18] <https://www.tehnologijahrane.com/enciklopedija/lipidi> (pristup 28. lipnja 2018)
- [19] Cvengroš, J., Cvengroševa, S., Used frying oils and fats and their utilization in the production of methyl esters of higher fatty acids, *Biomass and Bioenergy*, **27** (2004) 173-181.
- [20] Knothe, G., Van Gerpen, J., Krahl, J., *The Biodiesel Handbook*, AOCS Press, Champaign, 2004.
- [21] Javidialesaadi, A., Raeissi, S., Biodiesel Production from High Free Fatty Acid-Content Oils: Experimental Investigation of the Pretreatment Step, *APCBEE Procedia*, **5** (2013) 474 – 478.
- [22] Garrido, M.D., Frias, I, Diaz, C., Hardisson, A., Concentrations of metals in vegetable edible oils, *Food Chemistry*, **50** (1994) 237-243.
- [23] Sánchez, R., Sánchez, C., Lienemann, C., Todolí, J., Metal and metalloid determination in biodiesel and bioethanol, *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, Royal Society of Chemistry, **30** (2015) 64-101.
- [24] <http://proleksis.lzmk.hr/31231/> (pristup 12. srpnja 2018)
- [25] Filakovac, M., *Metode predobrade sirovina za proizvodnju biodizela*, Završni rad, Zagreb, 2017.

