

Od kave do biodizela: primjena ekološki prihvatljivih otapala

Pollak, Ema

Master's thesis / Diplomski rad

2022

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:149:086547>

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

Download date / Datum preuzimanja: **2024-07-28**



Repository / Repozitorij:

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



SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE
SVEUČILIŠNI DIPLOMSKI STUDIJ

Ema Pollak

DIPLOMSKI RAD

Zagreb, srpanj 2022.

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE
SVEUČILIŠNI DIPLOMSKI STUDIJ

Ema Pollak

OD KAVE DO BIODIZELA: PRIMJENA EKOLOŠKI
PRIHVATLJIVIH OTAPALA

DIPLOMSKI RAD

Mentor rada: prof. dr. sc. Aleksandra Sander

Članovi ispitnog povjerenstva:

Prof. dr. sc. Aleksandra Sander

Izv. prof. dr. sc. Krunoslav Žižek

Izv. prof. dr. sc. Nevenka Vrbos

Zagreb, srpanj 2022.

*Ovaj rad je izrađen na Fakultetu kemijskog inženjerstva i tehnologije, Sveučilišta u Zagrebu,
Zavod za mehaničko i toplinsko procesno inženjerstvo, akademske godine 2021./2022.*

Ovaj diplomski rad izrađen je unutar projekta Razvoj sustava za ispitivanje višefaznih strujanja i izgaranja s ciljem povećanja istraživačkih aktivnosti znanstvenog i poslovnog sektora, KK.01.1.1.04.0070., sufinanciranog od strane Europske unije, sredstvima Europskog fonda za regionalni razvoj, Operativni program Konkurentnost i kohezija 2014.-2020.

SAŽETAK

Biodizel je smjesa alkilnih estera masnih kiselina i najčešće se proizvodi iz jestivih biljnih ulja ili životinjskih masti. Smatra se čistom, biorazgradivom i netoksičnom alternativom za dizelsko gorivo. Da bi njegova proizvodnja i upotreba bila održivi, potrebno ga je sintetizirati iz nejestivih otpadnih sirovina. Time se smanjuje problem odlaganja otpada i izbjegavaju etički konflikti povezani s korištenjem prehrambenih namirnica u svrhu proizvodnje energenata. Obzirom na veliku globalnu proizvodnju i potrošnju kave, njezin otpadni talog smatra se potencijalnom sirovinom za proizvodnju biodizela zbog visokog udjela ulja te velike dostupnosti u cijelom svijetu.

Tema ovog rada je sinteza biodizela iz otpadnog taloga kave. Ulje koje je sirovina za proizvodnju biodizela, dobiveno je procesom ekstrakcije iz kave Soxhlet metodom te ga je bilo potrebno pročititi kapljevinskom ekstrakcijom s niskotemperaturnim eutektičkim otapalom kako bi se smanjio udio slobodnih masnih kiselina u samom ulju. Biodizel je proizveden iz ekstrahiranog ulja procesom transesterifikacije uz lužnati katalizator. Dobiveni biodizel pročišćen je kapljevinskom ekstrakcijom kojom je uklonjen sav zaostali glicerol u biodizelu. Tijekom rada istražen je utjecaj reakcijskih uvjeta na učinkovitost procesa te mogućnost primjene ekološki prihvatljivih otapala u procesu proizvodnje biodizela. Dobiveni biodizel namještan je s dizelskim gorivom te je odrađena fizikalno-kemijska karakterizacija uzorka.

Ključne riječi: biodizel, kapljevinska ekstrakcija, transesterifikacija, niskotemperaturna eutektička otapala, pročišćavanje

ABSTRACT

Biodiesel is a mixture of fatty acid alkyl esters and is most commonly produced from edible vegetable oils or animal fats. It is considered a clean, biodegradable and non-toxic alternative to diesel fuel. For its production and use to be sustainable, it needs to be synthesized from inedible waste feedstocks. This reduces the problem of waste disposal and avoids ethical conflicts associated with the use of food for energy purposes. Considering the large global production and consumption of coffee, its waste residue is considered a potential raw material for the production of biodiesel due to its high oil content and high availability worldwide.

The topic of this paper is the production of biodiesel from waste coffee grounds. Oil was obtained from waste coffee grounds using the Soxhlet extraction method. It was purified by liquid-liquid extraction with a deep eutectic solvent in order to reduce the amount of free fatty acids in the oil itself. Biodiesel was produced from the extracted oil via the transesterification process with an alkaline catalyst. Crude biodiesel was then purified by liquid-liquid extraction, which removed all residual glycerol in the biodiesel. This paper explored the influence of reaction conditions on the process efficiency and the applicability of deep eutectic solvents in the process of biodiesel production from waste coffee grounds. Produced biodiesel was mixed with diesel fuel and the obtained mixture was physically and chemically characterized.

Key words: biodiesel, liquid extraction, transesterification, low-temperature eutectic solvents, purification

Sadržaj

1. UVOD	1
2. TEORIJSKI DIO	2
2.1. BIODIZEL	2
2.2. KEMIJSKI SASTAV I SVOJSTVA BIODIZELA	2
2.3. PREDNOSTI I NEDOSTACI BIODIZELA	3
2.4. PROIZVODNJA BIODIZELA	5
2.4.1. Proizvodnja biodizela iz otpadnog taloga kave	6
2.5. KAVA	7
2.5.1. Otpadni talog kave	9
2.5.2. Ulje iz kave	11
2.6. EKSTRAKCIJA	12
2.6.1. Ekstrakcija kapljevina-kapljevina	13
2.6.2. Niskotemperaturna eutektička otapala	14
3. EKSPERIMENTALNI DIO	17
3.1. CILJ RADA	17
3.2. MATERIJALI I METODE	17
3.2.1. Priprema niskotemperaturnih eutektičkih otapala	17
3.2.2. Sušenje otpadnog taloga kave	18
3.2.3. Ekstrakcija ulja iz otpadnog taloga kave	19
3.2.4. Određivanje kiselinskog broja	20
3.2.5. Pročišćavanje ulja	21
3.2.6. Sinteza biodizela	22
3.2.7. Pročišćavanje sirovog biodizela	23
3.3. KARAKTERIZACIJA ULJA I BIODIZELA	24
3.3.1. Spektroskopija nuklearne magnetske rezonancije (¹ H NMR)	25
3.3.2. Infracrvena spektroskopija s Fourierovom transformacijom (FTIR)	25
3.3.3. Plinska kromatografija (GC)	26
4. REZULTATI I RASPRAVA	27
5. ZAKLJUČCI	40
6. POPIS KRATICA I SIMBOLA	41
7. PRILOG	42
8. LITERATURA	43

1. UVOD

Još pri samim počecima života, ljudi su koristili izgaranje drva kao vrstu izvora energije jer je sama energija vrlo potrebna za život na Zemlji. Shodno tome, težnja za boljim i lakšim životom, rezultirala je razvitkom novih izvora energije iskorištavanjem prirodnih resursa. Takav razvoj pokazao je kako su nafta i druga fosilna goriva najisplativiji izvori energije. Međutim, dokazalo se kako izgaranjem naftnih goriva dolazi do emisije stakleničkih plinova koji vrlo nepovoljno utječu na okoliš, klimatske uvjete i ekonomski razvoj. Zbog degradacija zemlje i vode, globalnih klimatskih promjena, zabrinutosti za energetske sigurnost te rast cijena sirove nafte, znanstvenici su počeli istraživati alternativne izvore energije.⁴⁸ Time su se razvila biogoriva. Najpopularniji je biodizel, koji je veoma važan obnovljiv izvor energije jer nije štetan za zdravlje, nije lako zapaljiv, ne zagađuje okoliš te je biorazgradiv, pa ga se smatra sigurnim alternativnim pogonskim gorivom.⁴⁹ Sirovine koje se koriste za sintezu biodizela su jestiva biljna ulja i životinjske masti, ali s obzirom na njihovu visoku cijenu, dobiva se biodizel koji je skuplji od fosilnog dizelskog goriva, te zbog toga dolazi do pronalaženja novih sirovina kao što su nejestiva ulja i masti te otpad koji se smatraju drugom generacijom sirovina za proizvodnju biodizela. Ona su jeftinija od izvornih sirovina, ne koriste se u prehrani te su dostupna u velikim količinama.⁵⁰ Otpadni talog kave smatra se najboljom sirovinom druge generacije jer sadrži visok maseni udio ulja te se iz godine u godinu povećava potrošnja kave što povećava i količine otpada pa tako i samog ulja. Otpadno ulje je potrebno prethodno pročistiti, pa tako postoje brojne metode pročišćavanja, no sve više se ide u smjeru odabira ekološki prihvatljivih metoda i otapala. Kao ekološki prihvatljiva, jeftina i stabilna otapala pokazala su se niskotemperaturna eutektička otapala te su zbog toga odličan odabir u procesu ekstrakcije glicerola.

Cilj ovog diplomskog rada je sintetizirati biodizel iz ulja otpadnog taloga kave procesom kemijske transesterifikacije te istražiti primjenu ekološki prihvatljivih otapala u postupcima pročišćavanja ekstrahiranog ulja i biodizela. Istražit će se i utjecaj reakcijskih uvjeta na konverziju ulja u biodizel. Nakon pročišćavanja biodizel će se umiješati u fosilni dizel te će se usporediti svojstva mješavine s dizelskim gorivom.

2. TEORIJSKI DIO

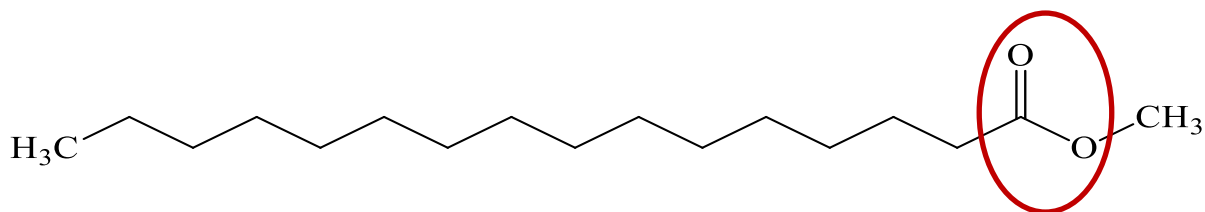
2.1. BIODIZEL

Biodizel je gorivo koje je netoksično, biorazgradivo te pokazuje niske profile emisija štetnih plinova u odnosu na dizelsko gorivo fosilnog podrijetla.¹ Zbog toga mu se posvećuje velika pažnja pri samoj proizvodnji jer je sličan po svojstvima kao dizelsko gorivo, te je stoga biodizelsko gorivo jedno od najcjenjenijih biogoriva u svijetu.² S obzirom na sirovinu iz koje se proizvodi biodizel, postoje tri generacije biogoriva. Prva generacija je proizvodnja biodizela iz sirovina koje se mogu upotrijebiti za prehranu ljudi i životinja, a to su jestiva biljna ulja kao naprimjer suncokretovo, palmino, repičino, kokosovo i dr. Goriva druge generacije se proizvode iz nejestivih ulja i životinjskih masti te otpada, dok treća generacija goriva nije komercijalno dostupna jer je još u razvitku, a dobiva se iz ulja algi i gljiva. Osim tih sirovina, mnogi drugi faktori su doprinijeli u razvoju sve tri generacije biodizela:

1. utjecaj na opskrbu hranom,
2. uzgoj sirovina na sušnim i polusušnim zemljištima,
3. doprinos redukciji količine otpada za odlaganje,
4. postizanje neutrane bilance ugljika,
5. energetska sadržaj biodizela,
6. laka dostupnost
7. ekološka i ekonomska izdržljivost.³

2.2. KEMIJSKI SASTAV I SVOJSTVA BIODIZELA

Biodizel je zapravo smjesa monoalkilnih estera nižih alkohola (u sastavu sadrže do četiri ugljikova atoma) i dugolančanih masnih kiselina (FAME, eng. *fatty acid methyl ester*), a njegova struktura prikazana je na slici 1. U prirodi je najrašireniji spoj masnih kiselina s glicerolom. Proizvodi se iz ulja i masti biljnog ili životinjskog podrijetla, najčešće od uljane repice, korištenog jestivog ulja te životinjskih masti.⁴



Slika 1. Struktura biodizela (FAME)

Vrste masnih kiselina koje mogu biti prisutne u sastavu biodizela su zasićene i monozasićene s jednom dvostrukom vezom te polinezasićene s dvije ili tri dvostruke veze između ugljikova atoma. Tijekom reakcije transesterifikacije koja je glavna reakcija za sintezu, odnosno dobivanje samog biodizela, sastav tih masnih kiselina se značajno ne mijenja. Stoga, većina bitnih svojstava biogoriva ovise isključivo o sadržaju masnih kiselina u samoj sirovini iz koje se dobiva biodizel, a to su: kiselinski broj, temperatura vrenja, kalorijska vrijednost, cetanski broj, svojstva pri niskim temperaturnim uvjetima, gustoća, jodna vrijednost, kinematička viskoznost, mazivost, oksidacijska stabilnost, vrijednost saponifikacije te sadržaj sumpora.¹

Pojam biodizel odnosi se na čisto gorivo oznake B100 koje se može koristiti u čistom stanju, ali se češće koristi kao dodatak dizelskom gorivu u različitim postocima. Najčešća mješavina B20 (20% biodizela i 80% fosilnog dizelskog goriva) se najviše koristi u SAD-u, dok je B7 najviše korišten u Hrvatskoj.⁵ Mješavina B20 i mješavine nižeg udjela biodizela, mogu se upotrijebiti u dizelskim motorima bez prethodnih modifikacija. Shodno tome, B20 je omiljena mješavina jer ju karakterizira dobra ravnoteža emisija, pa tako i troškova te posjeduje odlična svojstva pri niskim temperaturama. Zbog toga se B100 i ostale mješavine visokog udjela biodizela rjeđe koriste jer je potrebna modifikacija motora prije samog korištenja te zbog poprilično visokih cijena.⁶

2.3. PREDNOSTI I NEDOSTACI BIODIZELA

Biodizel u usporedbi s fosilnim dizelom posjeduje mnoge prednosti od kojih su najznačajnije:

- ❖ Biodizel je obnovljivo i ne toksično gorivo čime značajno doprinosi zaštiti okoliša.
- ❖ Biorazgradivost mu je bolja od ulja iz kojih je sintetiziran i dizelskog fosilnog goriva.

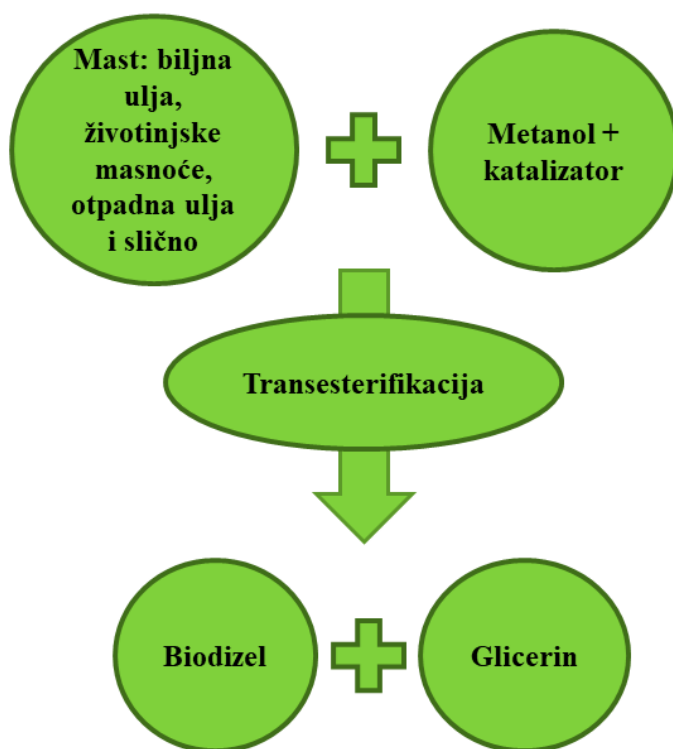
- ❖ Mješanjem biodizela sa dizelskim gorivom, poboljšava se njegova mazivost, što je jedno od najvažnijih svojstava goriva.
- ❖ Pri izgaranju biodizela ispušta se znatno manje neizgorenih ugljikovodika, ugljikova monoksida, te čvrstih čestica, a posebno policikličkih aromata te tvari koje imaju mutageno djelovanje, u usporedbi s fosilnm gorivima.
- ❖ Za razliku od fosilnih goriva, pri proizvodnji i izgaranju biodizelskog goriva ne dolazi do stvaranja novog CO₂ što znači da se stvara zatvoreni krug ugljikovog dioksida.
- ❖ Biodizel ima znatno više plamište (iznad 100 °C) od fosilnog dizela (iznad 55 °C) što omogućava sigurniji rad i skladištenje.
- ❖ Stvara se novo tržište za višak proizvedenih masti i ulja te otpada.
- ❖ Korištenjem biodizela smanjuje se potreba za uvozom nafte što je prednost mnogim zemljama jer je veoma mali broj zemalja koje proizvode svoju naftu.^{3,4}

Svako pogonsko gorivo uz svoje prednosti ima i svoje nedostatke, pa tako i biodizel, a neki od nedostataka su:

- ❖ Dolazi do problema s radom pri nižim temperaturama zbog toga što biodizel ima višu temperaturu tečenja i temperaturu stinjanja, za razliku od fosilnog dizelskog goriva.
- ❖ Također, pri korištenju biodizela može doći do začepjenja različitih filtera uzrokovanih izlučivanjem kristalića estera zasićenih masnih kiselina pri niskim temperaturama.
- ❖ Biodizel ima manji sadržaj energije u odnosu na fosilni dizel što rezultira većom potrošnjom goriva.
- ❖ Ima redukcijiska svojstva, pa treba izbjegavati kontakt s metalima koji su poznati kao katalizatori oksidacijskih procesa (olovo, kositar, cink, bakar i bronca).
- ❖ Ispušni plinovi nastali sagorijevanjem biodizela sadrže veću koncentraciju dušikovih oksida, opće formule NO_x, nego ispušni plinovi nastali sagorijevanjem fosilnog dizela.
- ❖ Pri skladištenju biodizela može doći do procesa oksidacije i stvaranja taloga koje smetaju pri doziranju goriva.
- ❖ Problem raspoloživosti i cijene potrebnih sirovina. Povećana potrošnja jestivih ulja i masti može rezultirati povišenjem cijena, kako hrane tako i biodizela kao goriva. S druge strane, nejestiva ulja i masti te otpadna ulja su jeftina, no nema ih dovoljno.^{3,7}

2.4. PROIZVODNJA BIODIZELA

Glavni postupak dobivanja biodizela je reakcija transesterifikacije pri kojoj reagiraju biljna ulja s alkoholom uz dodatak katalizatora kako bi nastali alkilni esteri (biodizel) i glicerol (slika 2). Ta biljna ulja u sebi sadrže triacilglicerole što su zapravo esteri s tri hidroksilne skupine, poznatiji pod nazivom trigliceridi. Također, većina biljnih ulja u sebi sadrži pet osnovnih masnih kiselina: stearinsku, palmitinsku, oleinsku, linolnu i linoleinsku. Međutim, omjer tih kiselina varira u različitim vrstama ulja, te zbog toga i njihovi metilni esteri imaju drugačija svojstva. Stoga, biodizel proizveden iz različitih ulja ima različita svojstva.⁸

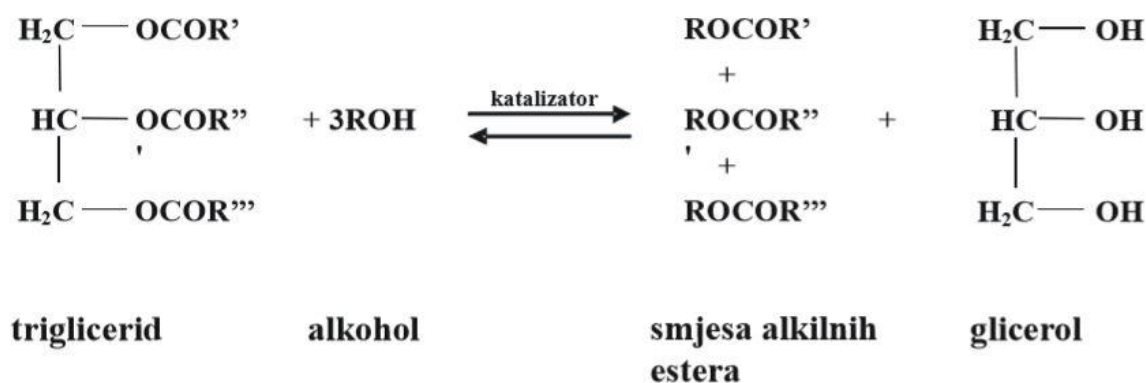


Slika 2. Shematski prikaz proizvodnje biodizela

Što se katalizatora tiče, oni mogu biti kiseli, lužnati te intercelularne i ekstracelularne lipaze.⁹ Kao kiseli katalizatori koriste se sumporna, fosforna, klorovodična te organska sulfonska kiselina. Transesterifikacija sa kiselim katalizatorima pogodna je za gliceride s relativno visokim udjelom slobodnih masnih kiselina i vode. Međutim, takva reakcija je značajno sporija za razliku od reakcije s lužnatim katalizatorima koja u tom kratkom

reakcijskom vremenu daje visoku konverziju triglicerida u metilne estere te se zbog toga lužnata kataliza češće upotrebljava. Kao lužine najviše se koriste natrijev hidroksid (NaOH) i kalijev hidroksid (KOH), no mogu se koristiti i neki karbonati i alkoksidi.^{10,11}

Transesterifikacija (slika 3) je reverzibilna reakcija koja se provodi u tri koraka. Prvi korak je pretvorba triglicerida u digliceride. Zatim slijedi pretvorba diglicerida u monogliceride te se u zadnjem koraku dobiva glicerol. Molarni omjer ulja i alkohola treba biti 1:3 te se treba održavati konstantnim. Naime, u praksi se obično dodaje prekomjerna količina alkohola kako bi se kemijska ravnoteža pomaknula udesno, tj. prema produktima. Time je reakcijska smjesa podijeljena na dvije faze: gornji sloj koji je faza biodizela i donji sloj koji je bogat glicerolom.¹² Gornji sloj sirovog biodizela potrebno je pročistiti kako bi dobiveni biodizel zadovoljio standard kvalitete.¹³

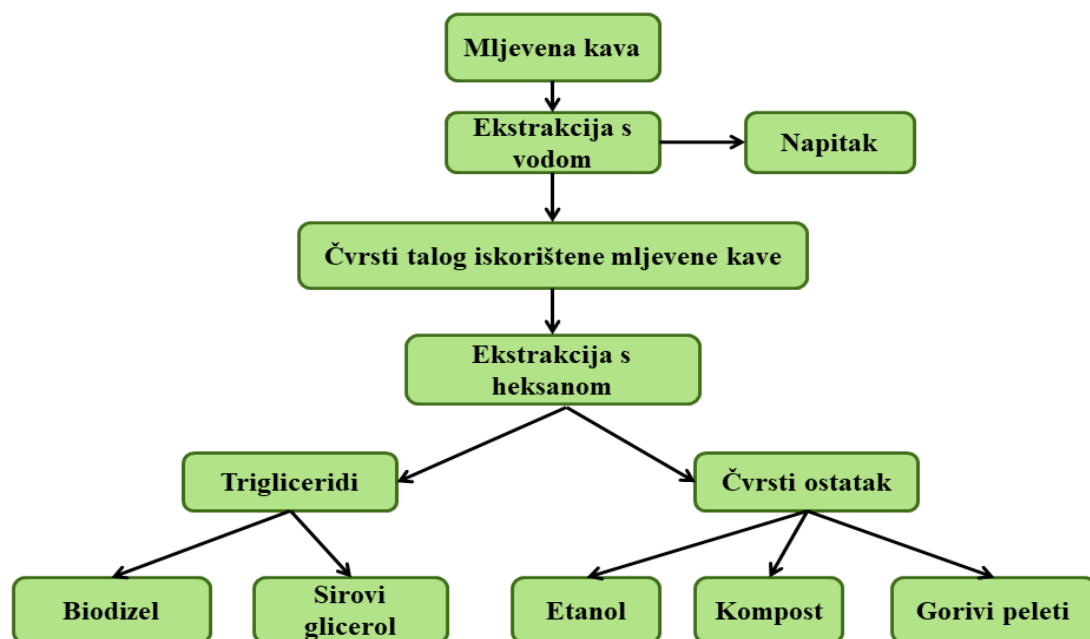


Slika 3. Transesterifikacija triglicerida s alkoholom

2.4.1. Proizvodnja biodizela iz otpadnog taloga kave

Proces sinteze biodizela iz taloga iskorištene mljevene kave sastoji se od procesa ekstrakcije ulja iz otpadnog taloga kave i sinteze biodizela iz tog ulja. Prvo se otpadni talog suši te se onda započinje ekstrakcija ulja pomoću odgovarajućeg otapala koje se koristi za sintezu biodizela.¹⁵ Najbolja djelotvornost ekstrakcije ulja se dobiva ako je otapalo *n*-heksan ili izopropanol, ili mješavina ta dva otapala u različitim omjerima. Zatim slijedi separacija primijenjenog otapala i ulja koja se provodi pri sniženom tlaku. Ulje ekstrahirano iz otpadnog

taloga kave može sadržavati slobodne masne kiseline. Nakon toga se ulje karakterizira kako bi se odredio kiselinski broj te ga je potrebno pročistiti kako bi sirovina bila pogodna za sintezu biodizela kemijskom transesterifikacijom uz lužnati katalizator. Ukoliko se ne provodi postupak deacidifikacije, biodizel se može sintetizirati u dva koraka, esterifikacijom s metanolom u prisutnosti kiselog katalizatora nakon kojeg slijedi transesterifikacija.¹⁶ Shematski prikaz proizvodnje biodizela i ostalih produkata iz otpadnog taloga kave prikazan je na slici 4.



Slika 4. Shematski prikaz dobivanja biodizela iz otpadnog taloga kave¹⁴

2.5. KAVA

Kava je jedna od najvećih industrijskih uzgajanih biljaka koju su Etiopljani otkrili prije 2000 godina te prvi prepoznali njene učinke i svojstva.¹⁷ Koristi se pretežito za napitak pripremljen od prženih zrna kave (slika 5).

2011. godine, *United States Department of Agriculture* procjenjuje da se proizvelo 8,1 milijuna tona kave koja je imala 15% lipida u iskorištenoj mljevenoj kavi. Dakle, teoretski je

moгуće proizvesti oko 1,2 milijuna tona biodizela iz navedene sirovine. Talog kave nakon priprave napitka i sušenja osim lipida sadrži i visok udio slobodnih masnih kiselina. Najvažniji bioaktivni spoj u kavi je kofein, ali kava sadrži i klorogensku kiselinu, diterpene i trigoneline.^{18,19}



Slika 5. Pržena zrna kave [18]

Kava spada u rod biljaka zvana *Coffea* kojoj pripadaju više od 500 rodova i 6000 vrsta grmlja i tropskih stabala. Specifično biljka kave može rasti kao mali grmovi pa sve do visokih stabala kojoj su listovi duljine od 1 do 40 cm te u bojama od ljubičaste ili žute do tamno zelene. Znanstvenici procjenjuju da ima od 25 do 100 vrsta biljaka kave, a prvi put u 18. stoljeću rod kave opisao je švedski botaničar, Carolus Linnaeus.^{20,21} Danas je utvrđeno da kava pripada porodici *Rubiaceae* koja raste u tropskim i sjevernim dijelovima Afrike te u tropskoj Aziji, a dvije najraširenije vrste kave su *Arabica* i *Robusta*.²²



Slika 6. Cvijet kave²³



Slika 7. Plod kave²⁴

Stablo kave prekriveno je zelenim listovima koji se u parovima razvijaju jedan nasuprot drugome, dok plodovi kave rastu u skupinama kao male krošnje (slika 7). Osim plodova, na granama raste i cvijet kave koji je prikazan na slici 6. Biljka kave može živjeti i do 100 godina, ali su najproduktivnije u dobi od 7 do 20 godina. Stablo kave proizvodi prosječno 10 kilograma kave godišnje, a ovisno o sorti te o pravilnoj njezi, proizvodnja se može čak i povećati tijekom godina.²¹

2.5.1. Otpadni talog kave

Da bi se dobio prah kave koji je potreban za pripremu napitka, pržena zrna kave se trebaju samljeti. Tijekom obrade praha kave s toplom vodom ili parom dobiva se, osim napitka, otpadni talog kave. Također, talog kave se pokazao kao izvrsna sirovina u procesima pretvorbe biomase u energiju jer biomasa apsorbira istu količinu CO₂ (ugljičkov dioksid) tijekom rasta biljaka kao fosilna goriva, doprinoseći manje globalnom zagrijavanju te zato interesi rastu za korištenjem energije iz biomase i za smanjenjem ovisnosti o fosilnim gorivima zbog prekomjerne emisije stakleničkih plinova i pitanja energetske sigurnosti.²⁵

Iskorištena mljevena kava (slika 8) ima 10-20% masenog udjela ulja koja se mogu ekstrahirati i koristiti za proizvodnju biodizela.¹⁶ Sjemenke kave sadrže 20% triglicerida dok

otpadni talog kave sadrži 15% triglicerida koji se mogu prevesti u biodizel transesterifikacijom. Otprilike za 15% triglicerida iz taloga kave može se dobiti 340 milijuna galona biodizela godišnje (1 galon=3,785 L).¹⁵ Sastav iskorištene mljevene kave je vrlo kompleksan te sadrži velike količine različitih organskih spojeva kao što su masne kiseline, lignini, celuloza, hemiceluloza i drugih polisaharida, pa se prema tome može koristiti u razne svrhe:

- ❖ Sirovina za proizvodnju biodizela.
- ❖ Izravna proizvodnja energije preko tehnologije visokotemperaturnih gorivih ćelija.
- ❖ Dodatak keramici od gline kako bi se povećala mehanička čvrstoća zbog povećane apsorpcije vode i poroznosti.
- ❖ Kao gnojivo jer je bogato dušikom.
- ❖ Kao gorivo za industrijske kotlove zbog njegove visoke kalorične snage od oko 5 000 kcal / kg.
- ❖ Kao supstrat za uzgoj mikroorganizama.
- ❖ Sirovina za proizvodnju goriva etanola.
- ❖ Izvor šećera.
- ❖ Izvor za proizvodnju aktivnog ugljena.
- ❖ Kao kompost.
- ❖ Kao sorbent za uklanjanje iona metala.^{25,27}



Slika 8. Otpadni talog kave²⁶

2.5.2. Ulje iz kave

Sva ulja pripadaju grupi lipida. To su tvari u kapljevitom agregatnom stanju koja se ne otapaju u vodi. Lipidi mogu djelovati kao emolijenti, emulgatori, nosači, modifikatori viskoznosti, sredstva za posipanje, veziva i maziva u mnogim kozmetičkim proizvodima te se sastoje od triacilglicerola, sterola i tokoferola i ostalih komponenti koje se nalaze u svim uobičajenim jestivim biljnim uljima, a udjeli suhih tvari u tim komponentama prikazani su u tablici 1.²⁸ Biljna ulja imaju široku industrijsku primjenu, posebno u kozmetičkoj, farmaceutskoj i prehrambenoj industriji.²⁹

Tablica 1. Sastav ulja iz kave³⁰

Komponente	Udio suhe tvari (%)
Triacilglicerol	75,2
Esteri diterpen alkohola i masnih kiselina	18,5
Diterpenski alkohol	0,4
Esteri sterola i masnih kiselina	3,2
Steroli	2,2
Tokoferoli	0,04 – 0,06
Fosfatidi	0,1 – 0,5
Derivati triptamina	0,6 – 1,0



Slika 9. Ulje iz otpadnog taloga kave³¹

Nakon uporabe kave za spravljanje napitka, sadržaj ulja u kavi ne opada značajno, što bi značilo da se čvrsti materijal koji zaostane nakon toga može upotrijebiti kao sirovina za

sintezu biodizela. Biodizel iz ulja kave ima mnogo bolju stabilnost nego biodizel sintetiziran iz drugih sirovina zbog antioksidansa prisutnih u tom ulju. Oni su u kavi prisutni u količinama koje variraju od 0,5% pa sve do 20%. Ulje dobiveno iz taloga iskorištene mljevene kave (slika 9) je dobra sirovina zbog činjenice da se tijekom spravljanja napitka (ekstrakcija pomoću vrele vode) iz kave uklanja kofein, dušikovi spojevi i drugi sastojci koji bi mogli negativno utjecati na svojstva biodizela.¹⁴

U industriji se proizvodnja sirovog ulja vrši na dva načina. Jedan način je metoda prešanja gdje se odvija mehaničko izdvajanje ulja s i bez primjene visokih tlakova, dok je drugi način metoda ekstrakcije gdje se ulje izdvaja pomoću organskog otapala. Koji postupak će se primijeniti ovisi o vrsti, svojstvima i sastavu sirovine, količini ulja u sirovini, željenoj kvaliteti ulja i namjeni.²⁸

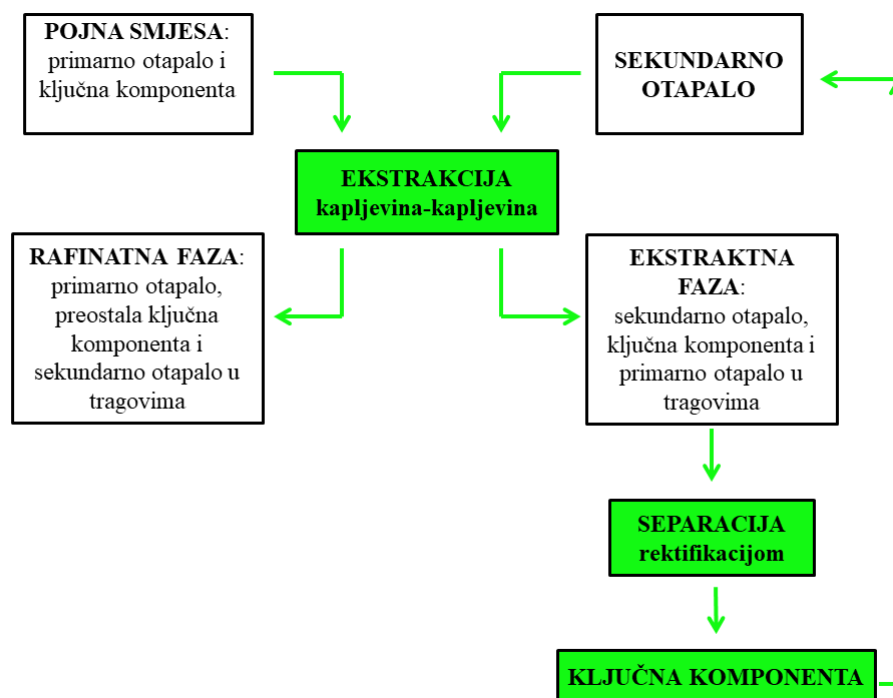
2.6. EKSTRAKCIJA

Ekstrakcija je ravnotežni separacijski proces uklanjanja jedne ili više komponenti iz čvrste ili kapljevite smjese pomoću selektivnog otapala.³² Intenzivnim miješanjem postiže se prelazak željene komponente iz čvrste ili kapljevite smjese (rafinatna faza) u otapalo (ekstraktna faza). Kao metoda vrlo je učinkovita i brza pri razdvajanju i pročišćavanju tvari.³³ Glavna prednost ekstrakcije je provedba procesa pri blagim uvjetima, odnosno pri sobnoj temperaturi i atmosferskom tlaku.

Pri kontaktu otopine neke tvari s otapalom, otopljena tvar će se raspodijeliti između njih zbog razlike u topljivosti te kada se ravnoteža uspostavi, potrebno je te dvije faze razdvojiti djelovanjem gravitacije ili centrifugalnom silom. Za izdvajanje ključne komponente u čistom obliku, potrebno je iz ekstraktne faze ukloniti otapalo.³⁴ Ovisno o agregatnom stanju faza, postoje dvije vrste ekstrakcije, a to su krutina - kapljevina te kapljevina - kapljevina.

Za izdvajanje ključne komponente iz krutine, koristi se ekstrakcija krutina – kapljevina koja se izvodi pomoću selektivnog otapala. Takva ekstrakcija se najčešće primjenjuje u prehrambenoj i metalurškoj industriji, a kao primjer jednog takvog procesa je ekstrakcija ulja iz otpadnog taloga kave pomoću organskog otapala kao naprimjer *n*-heksana. Međutim, zbog sve veće potražnje za proizvodima visoke čistoće, učinkovitijim tehnologijama te veće dostupnosti otapala visoke selektivnosti, sve više se istražuje ekstrakcija kapljevina – kapljevina kao alternativna metoda separacije.⁵¹

2.6.1. Ekstrakcija kapljevina-kapljevina



Slika 10. Shematski prikaz kapljevinske ekstrakcije³²

Ekstrakcija kapljevina-kapljevina koja je shematski prikazana na slici 10. provodi se na način tako da se prvo kapljevita smjesa intenzivno miješa sa selektivnim otapalom nakon čega slijedi separacija heterogene smjese u dvije faze te na kraju regeneracija selektivnog otapala. Ovaj postupak se najčešće koristi za pročišćavanje biodizela, a obuhvaća sve tehnike razvijene za mokro pranje. Mokro pranje provodi se destiliranom ili zakiseljenom vodom, odnosno vodenom otopinom mineralne kiseline. Voda se koristi ili pri sobnoj temperaturi ili vruća, a suvišak alkohola ponekad se odvaja isparavanjem ili destilacijom. Prednosti mokrog pranja su jednostavna i učinkovita metoda pročišćavanja biodizela te vrlo učinkovito uklanjanje glicerola i metanola. Međutim, za provedbu procesa koriste se velike količine vode, čime se generira otpad. Nakon ispiranja potrebno je sušenje produkta kako bi se uklonila zaostala voda. To sve utječe na povećane troškove, pa se iz tog razloga češće primjenjuju organska otapala, ali zbog njihove izrazite toksičnosti i visoke hlapivosti dolazi do isparavanja hlapivih organskih spojeva u atmosferu, što vrlo nepovoljno utječe na okoliš. Također, javljaju se problemi s odlaganjem organskog otpada što dovodi do mnogih novih istraživanja koja su usmjerena na pronalazak novih, tzv. zelenih otapala, s ciljem zamjene klasičnih organskih otapala.³⁵

2.6.2. Niskotemperaturna eutektička otapala

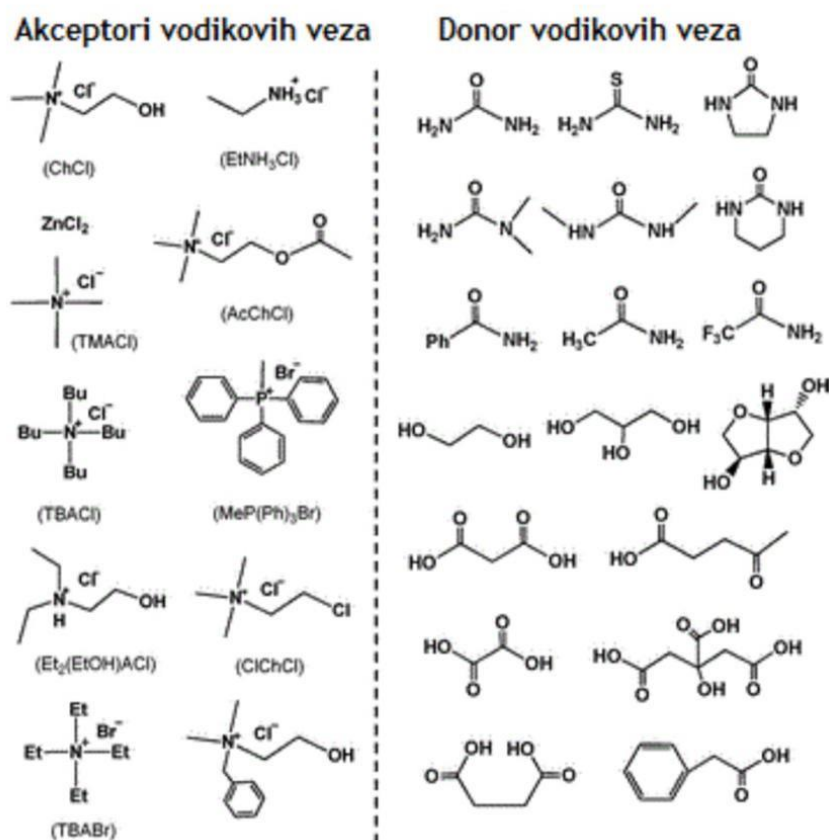
Unazad nekoliko godina, zelena tehnologija je postala vrlo popularna jer se bazira na očuvanju okoliša i redukciji negativnog utjecaja čovjeka na okoliš. Ona potiče upotrebu medija koji nisu štetni za okoliš i teži razvoju novih okolišno prihvatljivih otapala koja bi mogla zamijeniti komecijalna organska otapala. Zbog toga se ionskim kapljevinama i eutektičkim otapalima daje sve više pozornosti.³⁶

Ionske kapljevine, koje su poznate i kao rastaljene soli, su mješavine kationa i aniona koji se prostorno ne sjedinjuju dobro međusobno te zato ostaju u kapljevitom stanju i pri niskim temperaturama. Niske točke leđišta se najčešće postižu miješanjem velikih asimetričnih kationa sa slabo koordiniranim anionima, što znači da se pravilnim odabirom kationa i aniona može dizajnirati otapalo za željenu svrhu.³⁷ Naime, za sintezu ionskih kapljevin, često se koriste toksični spojevi te su zbog toga neke ionske kapljevine štetne za okoliš. Osim toga, problem je i složen postupak pripreme te visoka cijena polaznih sirovina. Kako bi se prevazišli navedeni nedostaci ionskih kapljevin, započeo je razvoj niskotemperaturnih eutektičkih otapala.³⁸ Niskotemperaturna eutektička otapala (DES, eng. *deep eutectic solvents*) posjeduju svojstva koja ih čine ekološki prihvatljivijim od ionskih kapljevin. Sirovine su ekonomski povoljnije i dostupnije, njihova priprava je znatno jednostavnija bez stvaranja međuprodukata, netoksična su i biorazgradiva te se koriste u mnogim procesima kao što su ekstrakcija, polimerizacija, obradi biomasa, kao održivi medij za kontroliranu sintezu funkcionalnih materijala te različite organske reakcije.³⁹

Niskotemperaturna eutektička otapala koja također posjeduju ionski karakter, ali nisu definiranog kemijskog sastava, su ionske mješavine dobivene kombiniranjem kvarternih amonijevih soli (npr. kolin klorida) sa donorom vodikove veze (ureom ili glicerolom) ili Lewisovom kiselinom (npr. cinkovim kloridom). Bez obzira što je kolin klorid u ionskom obliku sastojak za većinu eutektičkih otapala, ono se ne može smatrati ionskom kapljevinom jer nisu u potpunosti sastavljena od ionskih jedinki te se mogu pripremiti i od ne ionskih jedinki.⁴⁰

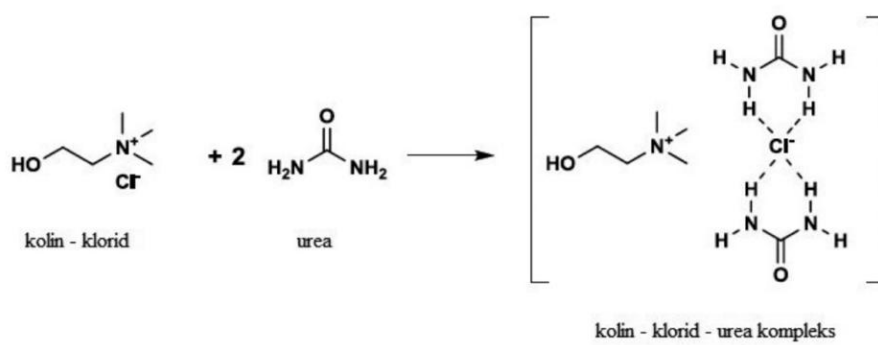
Za nastajanje raznih kombinacija eutektičkih otapala, ključna je sposobnost stvaranja vodikove veze s halogenim ionom.⁴² Primjeri akceptora i donora vodikovih veza prikazani su na slici 11. Tijekom formiranja vodikove veze između elektronegativne komponente (halogeni ion) i donora vodika, dolazi do delokalizacije naboja koja je odgovorna za sniženje temperature taljenja smjese komponenata u odnosu na točke tališta pojedinačnih komponenata. Stoga je formiranje eutektika energetski povoljnije u odnosu na energiju rešetke čistih sastojaka.^{39,42}

Također je i potvrđeno da je pri temperaturama između sobne i 70 °C, većina otapala u kapljevitom agregatnom stanju.⁴¹



Slika 11. Primjeri akceptora i donora vodikovih veza koji tvore eutektička otapala⁴¹

U teoriji je moguće složiti mnoge kombinacije eutektičkih otapala, a kao najpoznatije i najčešće korišteno otapalo je na bazi kolin klorida i uree u omjeru 1:2 koje uključuje smjesu kvaterne amonijeve soli i donora vodikove veze.⁴³ Takva eutektička mješavina (slika 12) se može ponašati i kao katalizator i kao otapalo u području organskih sinteza te je zbog toga najučinkovitija zamjena za reakcije katalizirane kiselinama ili lužinama koje uključuju korištenje jakih kiselina ili baza.⁴⁴ Kolin je prirodni spoj i nije štetan za okoliš, niti kao sam kolin niti kao dio eutektičke smjese, a urea je spoj koji je prisutan u svim životinjama. Reakcije u kojima se kolin klorid i urea koriste kao eutektičko otapalo, ekonomski su održive zbog njihove povoljne cijene.³⁹



Slika 12. Prikaz nastajanja eutektičkog otapala

3. EKSPERIMENTALNI DIO

3.1. CILJ RADA

Cilj ovog rada je sintetizirati biodizel iz ulja otpadnog taloga kave postupkom transesterifikacije. Metoda uključuje sušenje otpadnog taloga, ekstrakciju ulja iz taloga s organskim otapalom, predobradu sirovine, sintezu biodizela te pročišćavanje sirovog biodizela. Pri tome će se istražiti utjecaj reakcijskih uvjeta na konverziju. Također, istražiti će se mogućnost primjene niskotemperaturnih eutektičkih otapala za uklanjanje slobodnih masnih kiselina iz ulja te nečistoća zaostalih u sirovom biodizelu. Analiza uzoraka uključuje plinsku kromatografiju, FTIR i NMR spektroskopiju te mjerenje fizikalnih svojstava.

3.2. MATERIJALI I METODE

Tablica 2. Popis metoda i kemikalija koje su korištene prilikom eksperimenta

METODA	KEMIKALIJE
Ekstrakcija ulja	<i>n</i> -heksan
Priprava eutektičkih otapala	kalijev karbonat glicerol etilen-glikol kolin-klorid
Titracija	etanol, dietil-eter, fenolftalein otopina kalijeva hidroksida u etanolu (0,1 M)
Deacidifikacija (pročišćavanje ulja)	kalijev karbonat:etilen-glikol (1:10); DES1
Transesterifikacija	kalijev hidroksid (KOH) metanol (MeOH)
Pročišćavanje biodizela	kolin-klorid:etilen-glikol (1:2,5); DES2

3.2.1. Priprema niskotemperaturnih eutektičkih otapala

U vakuum sušioniku pri 60 °C i tlaku manjem od 10 mbara, sušeni su kolin klorid, kalijev karbonat i etilen glikol u vremenu od 8 sati (slika 13). Zatim se osušene komponente važu u definiranom molnom omjeru (tablica 2) te se zagrijavaju u vakuum isparivaču sve dok

se ne dobije stabilna bezbojna kapljevina. Pripravljena otapala se skladište u dobro zatvorene boce kako bi se izbjegla apsorpcija vlage iz zraka.



Slika 13. Vakuum isparivač IKA RV 10, rotary evaporator, basic

3.2.2. Sušenje otpadnog taloga kave



Slika 14. Infracrveni vlagomjer KERN MLS



Slika 15. Osušeni talog kave

Otpadni talog kave prikupljen je iz obližnjeg kafića. Talog se prvo 24 sata suši u laboratorijskom sušioniku pri temperaturi od 105 °C kako bi se uklonila vlaga te se zaostali udio vlage mjeri infracrvenim vlagomjerom - KERN MLS (slika 14). Osušeni talog kave prenese se u staklenu reakcijsku bocu kako bi se mogla koristiti za daljnju primjenu (slika 15).

3.2.3. Ekstrakcija ulja iz otpadnog taloga kave



Slika 16. Soxhlet aparatura koja je korištena u laboratoriju

Ekstrakcija ulja iz otpadnog taloga kave provodi se u Soxhlet ekstraktoru koji se sastoji od grijača, velike okrugle tikvice i Liebigovog hladila (slika 16). Prvo je potrebno tuljac, koji je napravljen od filter papira, napuniti osušanim otpadnim talogom kave te se zatim tuljac umetne u stakleni dio Soxhlet ekstraktora. U okruglu tikvicu ulije se organsko otapalo, *n*-heksan, te se upali grijač koji otapalo zagrijava do vrenja. Kada otapalo postigne temperaturu vrenja, pare otapala dolaze do Liebigovog hladila gdje dolazi do kondenzacije. Kondenzat se slijeva na kavu u tuljcu i na kraju u tikvicu s okruglim dnom. Tim postupkom će se pomoću

otapala ekstrahirati ulje koje se zajedno s otapalom vraća u okruglu tikvicu. Ekstrakcija započinje u trenutku kada prve kapi otapala kapnu u tuljac te se nakon toga provodi 2 sata. Nakon ekstrakcije, okrugla tikvica sadrži smjesu ekstrahiranog ulja i *n*-heksana iz koje je nužno ispariti *n*-heksan pomoću isparivača opremljenog vakuum pumpom (slika 13) kako bi zaostalo čisto ulje koje je potrebno za daljnju analizu i sintezu biodizela. Ispareni *n*-heksan može se ponovno koristiti kao otapalo u ekstrakciji.

3.2.4. Određivanje kiselinskog broja



Slika 17. Aparatura za titraciju (poluautomatska bireta)

Kiselinski broj je veličina koja pokazuje udio slobodnih masnih kiselina u nekom uzorku, a u našem slučaju u ulju. Pomoću titracije (slika 17) određuje se kiselinski broj na način da se prvo ulje otopi u smjesi etanola i dietil-etera (50:50) u koju je dodano tri kapi fenolftaleina koji služi kao indikator te se zatim titrira s 0,1 M KOH u etanolu. Titracija završava pri prvom

3.2.6. Sinteza biodizela

Za sintezu biodizela potrebno je ulje, katalizator i alkohol. U ovom radu korišteni su bazični katalizatori kalijev hidroksid (KOH) i natrijev hidroksid (NaOH) te je kao alkohol korišten metanol (MeOH). Sinteza se provodila s različitim omjerima KOH i metanola te NaOH i metanola.

Tablica 3. Uvjeti provedbe reakcije transesterifikacije - utjecaj bazičnih katalizatora na konverziju ulja u biodizel

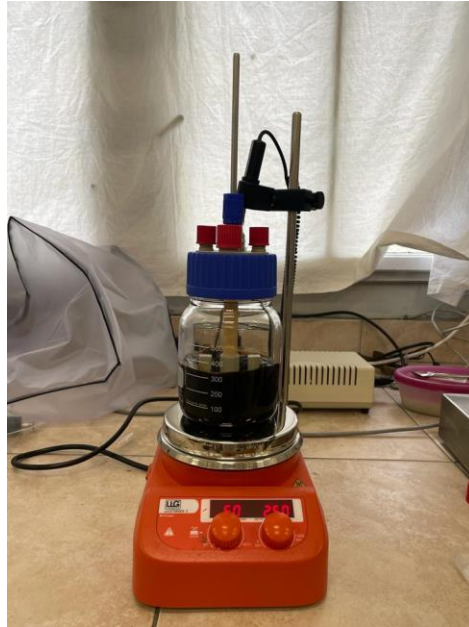
Katalizator	Mase komponenti / g			Omjer (ulje : KOH/NaOH : MeOH)
	Ulje	Katalizator	Metanol	
NaOH	30	0,3	12	100 : 1 : 40
KOH	30	0,3	12	100 : 1 : 40

Tablica 4. Uvjeti provedbe reakcije transesterifikacije uz KOH kao katalizator

Ispitivanje	Masa komponenti / g			Omjer (ulje : KOH : MeOH)
	Ulje	KOH	Metanol	
1.	50	0,5	20	100 : 1 : 40
2.	50	0,25	20	100 : 0,5 : 40
3.	50	0,05	20	100 : 0,1 : 40
4.	50	0,25	15	100 : 1 : 30
5.	50	0,25	25	100 : 1 : 50

Postupak sinteze biodizela odvija se u nekoliko koraka. Prvo je potrebno pomiješati KOH/NaOH s metanolom na magnetnoj mješalici 30 minuta pri sobnoj temperaturi kako bi se dobila otopina kalijeva/natrijeva metoksida. Prije reakcije ulje se zagrije na magnetnoj mješalici do 60 °C. Kalijev/natrijev metoksid se zatim ulije u zagrijano ulje čime počinje reakcija transesterifikacije koja se provodi 1 sat. Sinteza je prikazana na slici 20. Sirovi biodizel

je glavni produkt transesterifikacije, dok je nusprodukt glicerol. Na kraju je potrebno separirati faze centrifugiranjem 10 minuta pri 4000 okretaja/minuti.



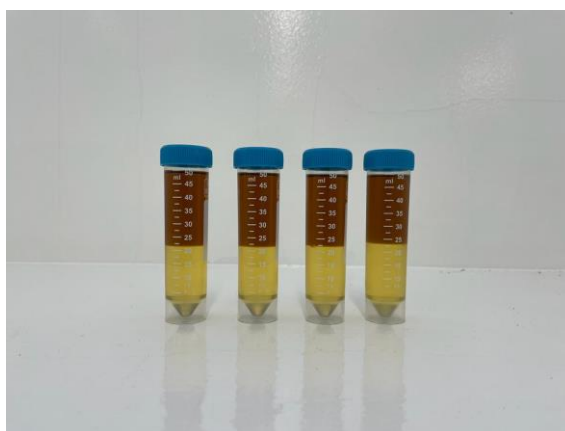
Slika 20. Reakcija transesterifikacije

3.2.7. Pročišćavanje sirovog biodizela

Pročišćavanje sirovog biodizela važan je korak u cijeloj sintezi jer se tako uklanja zaostali glicerol, gliceridi te ostale nečistoće koje su prisutne u sirovom biodizelu. U ovom radu pročišćavanje sirovog biodizela provedeno je šaržnim pročišćavanjem pomoću kapljevinske ekstrakcije. Kao niskotemperaturno eutektičko otapalo koristio se DES2 (kolin-klorid:etilen-glikol, 1:2,5) u omjeru m (biodizel) : m (DES2) = 1 : 1. Ekstrakcija se provodila na magnetnoj mješalici 1 sat pri sobnoj temperaturi (slika 21). Nakon ekstrakcije, faze su separirane centrifugiranjem (10 minuta pri 4000 okretaja/minuti). Na slici 22. vidi se jasno razdvajanje biodizela i glicerola.



Slika 21. Šaržno pročišćavanje biodizela



Slika 22. Krajnji produkt: gornji sloj (glicerol), donji sloj (biodizel)

3.3. KARAKTERIZACIJA ULJA I BIODIZELA

Uzorci ulja i biodizela karakterizirani su primjenom metoda molekulske spektroskopije i plinske kromatografije. Korištene analitičke metode i instrumenti prikazani su u tablici 3.

Tablica 5. Analize uzoraka i korišteni uređaji

ANALIZE UZORAKA	UREĐAJ	MODEL UREĐAJA
Spektroskopija nuklearne magnetske rezonancije	^1H NMR spektrometar	<i>Bruker Avance 300</i>
Infracrvena spektroskopija s Fourierovom transformacijom (FTIR)	FTIR spektrometar	<i>Bruker Vertex 70</i>
Plinska kromatografija	Plameno-ionizacijski detektor	<i>Shimadzu GC-2014</i>

3.3.1. Spektroskopija nuklearne magnetske rezonancije (^1H NMR)

Nuklearna magnetska rezonancija je spektroskopska metoda koja se temelji na apsorpciji radiofrekvencijskog zračenja. Energija jezgre u području radio valova je između 10^2 i 10^5 m. Metoda se zasniva na vrtnji nabijene jezgre (^1H) koja stvara magnetsko polje te tako omogućuje uvid u fizikalno-kemijska svojstva i strukturu određivane molekule.⁴⁵ Uređaj koji je korišten za ovu analizu je ^1H NMR spektrometar *Bruker Avance 300* te je prikazan na slici 23. Kao unutarnji standard korišten je tetrametil silan (TMS) a uzorci su otopljeni u deuteriranom kloroformu.



Slika 23. ^1H NMR Spektrometar *Bruker Avance 300* (CIL, INA d.d.)

3.3.2. Infracrvena spektroskopija s Fourierovom transformacijom (FTIR)

Infracrvena spektroskopija s Fourierovom transformacijom signala (eng. *Fourier transform infrared spectroscopy*) je metoda koja se koristi za kvalitativnu analizu sirovog biodizela. Analiza se temelji na međudjelovanju infracrvenog zračenja s molekulama gdje molekule apsorbiraju infracrveno elektromagnetsko zračenje valnih duljina koje odgovaraju vibracijskim energijama kemijskih veza, karakterističnim za vrstu veze i kemijsku skupinu koja vibrira.⁴⁶ Mjerenja su provedena na uređaju *Bruker Vertex 70* (slika 24) koji je povezan s računalom. Preko računala, odnosno programa koji upravlja sustavom, očitaju se dobiveni rezultati.



Slika 24. Uređaj za FTIR analizu- *Bruker Vertex 70*

3.3.3. Plinska kromatografija (GC)

Plinska kromatografija (eng. *Gas Chromatography – GC*) je metoda separacije u kojoj se komponente uzorka razdjeljuju između stacionarne faze i mobilne plinske faze. Kao pokretna faza se koristi inertni plin dok je nepokretna faza selektivna tekućina velike viskoznosti ili selektivna krutina. U plinskom kromatografu uzorak se unosi u injektor gdje se isparava i prenosi na kolonu pomoću plina nosioca. Komponente uzorka se zatim razdvajaju između mobilne i stacionarne faze unutar kolone. Nakon izlaska iz kolone plin nosilac i analit prolaze do detektora koji daje odziv na neko fizikalno-kemijsko svojstvo analita pri čemu nastaje električni signal, a računalo daje integrirani kromatogram. Postoji više vrsta detektora gdje su neki univerzalni, a neki su osjetljivi samo na pojedine komponente.⁴⁷Za ovu analizu, korišten je plameno-ionizacijski detektor (eng. *Flame ionization detector - FID*) (slika 25).



Slika 25. GC - *Shimadzu GC-2014* (CIL, INA d.d.)

4. REZULTATI I RASPRAVA

Sa svrhom odabira optimalnih reakcijskih uvjeta istražen je utjecaj vrste katalizatora i masenog omjera katalizatora, metanola i ulja na konverziju ulja ekstrahiranog iz otpadnog taloga kave u biodizel. Ulje je ekstrahirano iz prethodno osušenog otpadnog taloga kave pomoću *n*-heksana. Nakon uklanjanja otapala pri sniženom tlaku, dobiveno je čisto ulje. Ukupna masa sakupljenog otpadnog taloga kave koji je korišten za eksperiment, iznosila je 13,82 kg, a talog je sadržavao 11,28 % ekstrahiranog ulja (tablica 6), što je u skladu s literaturom⁵².

Tablica 6. Ukupne mase otpadnog taloga kave i ulja korištene u eksperimentu te udio ulja u talogu kave

Masa otpadnog taloga kave	13.819,51 g
Masa ulja	1.558,18 g
Maseni udio ulja u otpadnom talogu kave	11,28 %

Karakterizacija početne sirovine i korištenih otapala

Za provedbu uklanjanja suviška slobodnih masnih kiselina iz ulja te zaostalog glicerola i metanola iz biodizela bilo je potrebno odabrati odgovarajuće selektivno otapalo. Oba otapala odabrana su na temelju literaturnih podataka. Otapalo na bazi kalijeva karbonata pokazalo se kao izvrsno otapalo za deacidifikaciju ulja⁵³, a otapalo na bazi kolin klorida za uklanjanje glicerola, glicerida i metanola⁵⁴. Izmjerene vrijednosti gustoća i viskoznosti pripremljenih otapala i ulja iz otpadnog taloga kave prikazani su u tablici 7.

Tablica 7. Gustoća i viskoznost odabranih otapala i ulja iz otpadnog taloga kave pri 25 °C

	ρ , kg/m ³	η , Pa s
DES 1	1255,95	0,132
DES 2	1117,06	0,034
ulje	924,50	0,074

Otapalo koje se koristi za ekstrakciju mora imati dosta veću gustoću u odnosu na sirovinu (ulje i biodizel) te ne smije biti previskozno. Oba pripravljena otapala znatno su veće gustoće od ulja, a kako je gustoća biodizela manja u odnosu na ulje iz kojeg je sintetiziran, odabrana niskotemperaturna otapala zadovoljavaju zahtjev na gustoću. S obzirom da viskoznost oba otapala nije previsoka, može se očekivati da će se otapala jednostavno dispergirati u ulju odnosno biodizelu te da otpori međufaznom prijenosu tvari neće biti preveliki.

S obzirom da udio slobodnih masnih kiselina ne smije biti veći od 1 %, što odgovara kiselinskom broju manjem od 2 mg KOH/g ulja bilo je potrebno utvrditi koliki je kiselinski broj ulja. Eksperimentalno određen kiselinski broj ulja ekstrahiranog iz otpadnog taloga kave bio je jednak 5,3975 mg KOH/ g ulja tako da je bilo potrebno provesti postupak ekstrakcijske deacidifikacije. Ekstrakcija je provedena s otapalom na bazi kalijeva karbonata. Kiselinski broj pročišćenog ulja iznosio je 0,6988 mg KOH/g ulja, što je manje od maksimalno dozvoljene vrijednosti. Time je utvrđeno da je odabrano niskotemperaturno eutektičko otapalo na bazi kalijeva karbonata učinkovito za snižavanje udjela slobodnih masnih kiselina iz ulja ekstrahiranog iz otpadnog taloga kave. Efikasnost ekstrakcije iznosila je 87,05 %.

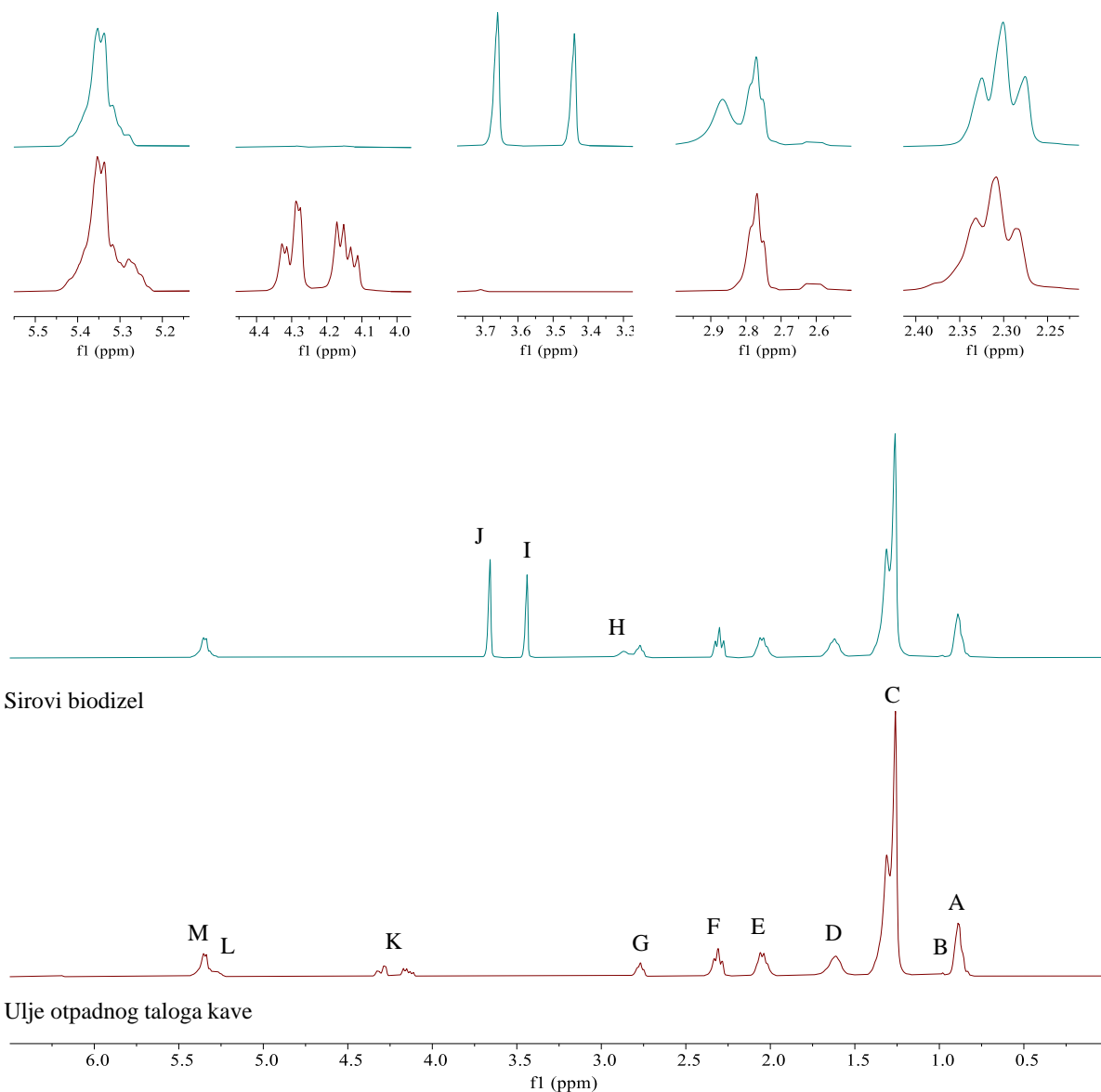
Odabir optimalnih reakcijskih uvjeta za sintezu biodizela

Nakon deacidifikacije ulja, istražen je utjecaj katalizatora na konverziju ulja u biodizel. Kao katalizatori koristili su se KOH i NaOH.

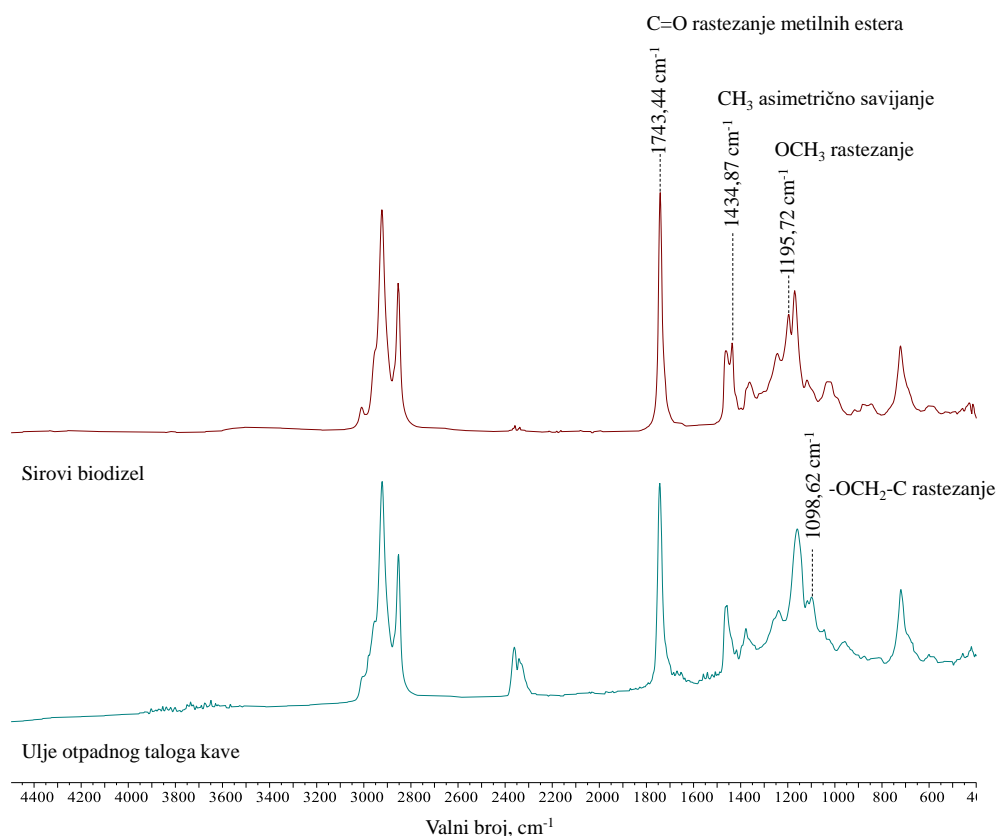
Sa svrhom potvrde konverzije ulja u biodizel snimljeni su ^1H NMR i FTIR spektri ulja i biodizela. Na slici 26 prikazani su karakteristični ^1H NMR spektri ulja i biodizela sintetiziranog iz ulja otpadnog taloga kave pri masenom omjeru katalizatora (KOH), metanola i ulja jednakom 1 : 40 :100. Signali koji su karakteristični za lipide mogu se uočiti na spektru ulja ekstrahiranog iz otpadnog taloga kave (A i B: $-\text{CH}_3$, C: $-(\text{CH}_2)_n$, D: $-\text{OCO}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$, E: $-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}$, F: $-\text{OCO}-\text{CH}_2$, G: $\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}-$, K: $\text{ROCH}_2-\text{CH}(\text{OR}')-\text{CH}_2\text{OR}''$, L: $\text{ROCH}_2-\text{CH}(\text{OR}')-\text{CH}_2\text{OR}''$, M: $-\text{CH}=\text{CH}$). Na ^1H NMR spektru sirovog biodizela, pojavljuje se novi pik koji je karakterističan za metilne estere masnih kiselina (J: $-\text{OCH}_3$), dok pikovi karakteristični za trigliceride (K i L) nestaju, što potvrđuje konverziju ulja u metilne estere masnih kiselina. Pikovi H i I karakteristični su za $-\text{OH}$ skupinu alkohola (glicerol i metanol).

Slika 27 prikazuje FTIR spektre ulja iz otpadnog taloga kave i biodizela sintetiziranog uz KOH kao katalizator. Bez obzira što su spektri u intervalu valnih brojeva od 1550 do 800 cm^{-1}

poprilično slični, mogu se uočiti razlike između ta dva spektra. Na spektru biodizela, ne nalazi se pik koji je karakterističan za ulje na $1195,72\text{ cm}^{-1}$ ($-\text{O}-\text{CH}_2-\text{C}$, asimetrično savijanje), dok se istovremeno na spektru biodizela pojavljuju dva nova pika. Prvi pik na $1434,87\text{ cm}^{-1}$ odgovara asimetričnom savijanju CH_3 skupine, dok drugi pik na $1195,72\text{ cm}^{-1}$ prikazuje rastezanje OCH_3 skupine.



Slika 26. Usporedba ^1H NMR spektara ulja iz otpadnog taloga kave i sirovog biodizela (maseni omjer katalizator : metanol : ulje = 1 : 40 : 100)

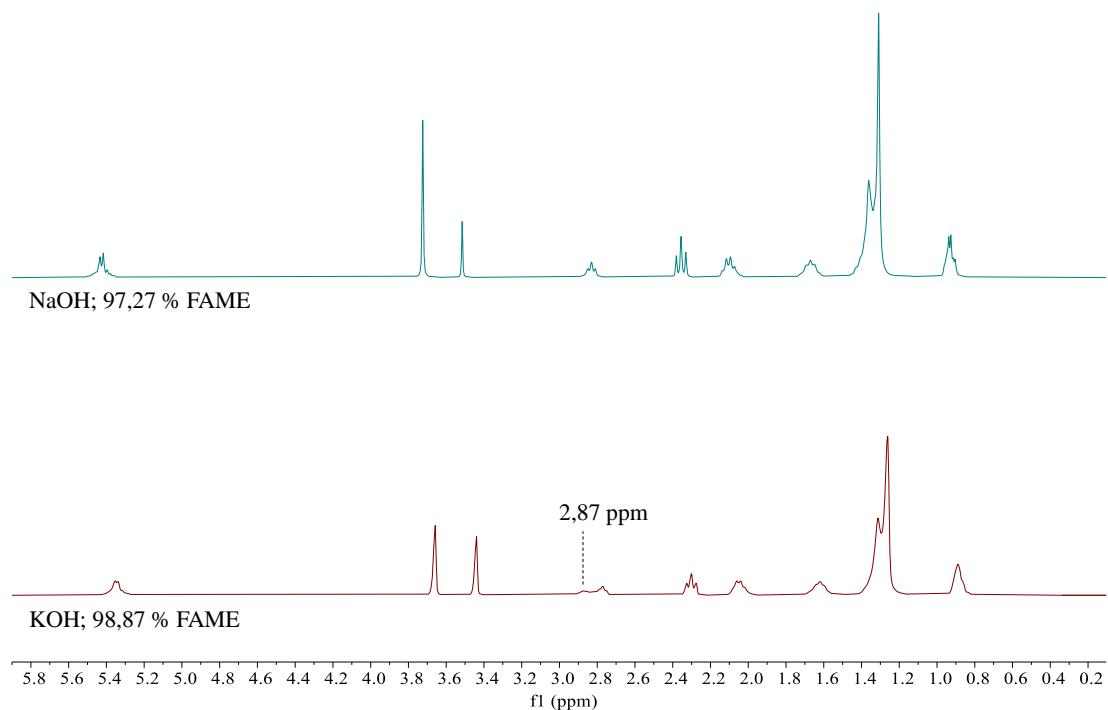


Slika 27. Usporedba FTIR spektara ulja iz otpadnog taloga kave i sirovog biodizela
(maseni omjer katalizator : metanol : ulje = 1 : 40 : 100)

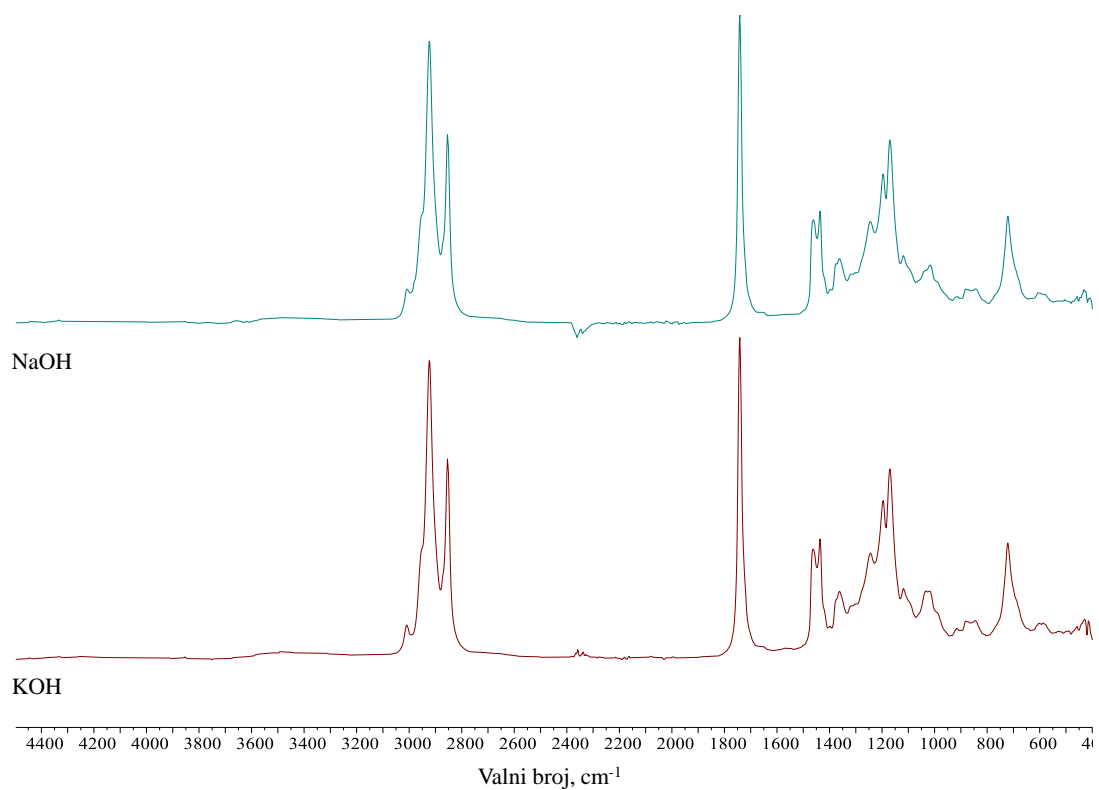
Na slici 28 prikazani su ^1H NMR spektri biodizela sintetiziranog uz KOH odnosno NaOH. Biodizel je sintetiziran pri istim masenim omjerima katalizatora, metanola i ulja (1 : 40 : 100). Osim pikova koji su karakteristični za biodizel, na spektru za KOH se može uočiti pik koji je karakterističan za alkohole (2,87 ppm). Vrijednosti integrala pikova koji odgovaraju metoksi grupi estera ($-\text{CO}(\text{CH}_3)\text{O}$) na 3,66 ppm (AMe) i α -metilenskoj grupi estera ($-\text{CH}_2\text{COOR}$) na 2,30 ppm (ACH₂) omogućavaju procjenu udjela FAME u biodizelu. Udio FAME u biodizelu izračunat je korištenjem sljedećeg izraza:

$$\% \text{ FAME} = 100 \cdot \frac{2 \cdot \text{AMe}}{3 \cdot \text{ACH}_2} \quad (2)$$

Iako je uz primjenu oba katalizatora sintetiziran biodizel koji sadrži veći udio FAME od udjela koji zahtjeva standard kvalitete (HRN EN 14214: % FAME \geq 96,5), korištenjem KOH ostvarena je nešto veća konverzija.



Slika 28. Utjecaj vrste katalizatora na koncentraciju FAME u sirovom biodizelu - Usporedba ¹H NMR spektara (maseni omjer katalizator : metanol : ulje = 1 : 40 : 100)



Slika 29. Utjecaj vrste katalizatora na koncentraciju FAME u sirovom biodizelu - Usporedba FTIR spektara (maseni omjer katalizator : metanol : ulje = 1 : 40 : 100)

Usporedbom FTIR spektara biodizela sintetiziranih uz primjenu dva različita katalizatora (slika 29) ne uočavaju se nikakve značajne razlike.

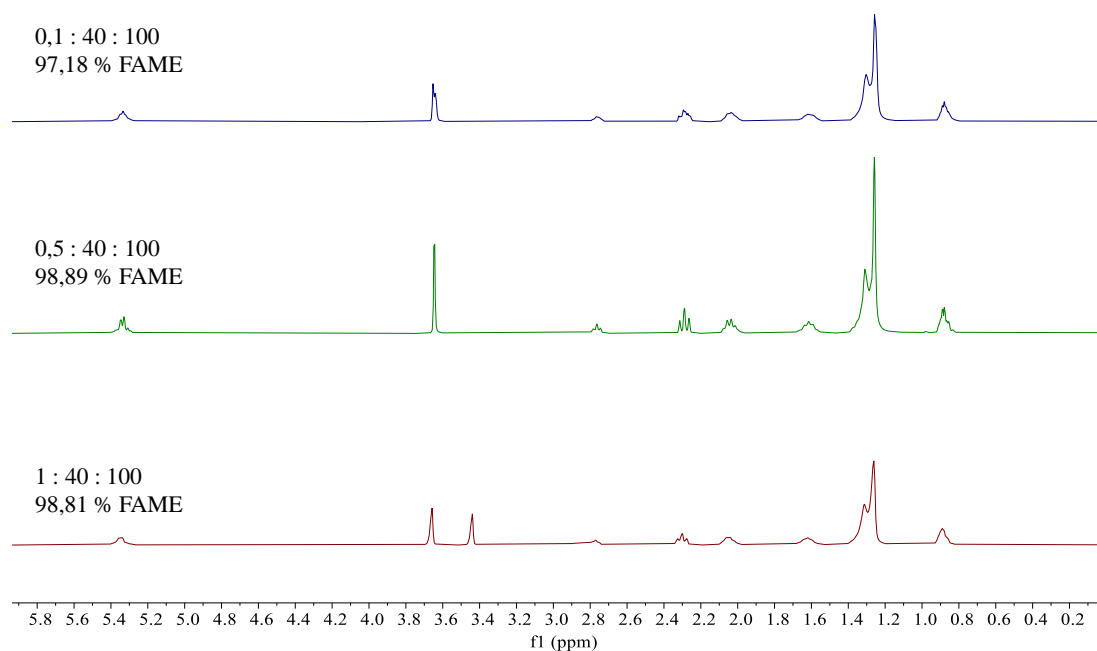
Tablica 9. Koncentracija metilnih estera (ME) masnih kiselina u sirovom i pročišćenom biodizelu – utjecaj vrste katalizatora (maseni omjer KOH : metanol : ulje = 1 : 40 : 100)

FAME	struktura	w/%			
		KOH	NaOH	KOH	NaOH
		Sirovi biodizel		Pročišćeni biodizel	
ME miristinske kiseline	C14:0	0,1	0,1	0,1	0,1
ME pentadekanske kiseline	C15:0	0,1	0,1	0,1	0,1
ME palmitinske kiseline	C16:0	33,6	33,6	33,7	32,9
ME margarinske kiseline	C17:0	0,1	0,2	0,1	0,1
ME stearinske kiseline	C18:0	6,8	6,7	6,8	6,7
ME oleinske kiseline	C18:1	8,9	8,7	8,9	8,7
ME linolne kiseline	C18:2	43,1	42,5	42,9	42,2
ME linolenske kiseline	C18:3	1,0	0,9	1,0	0,9
ME arahinske kiseline	C20:0	2,5	2,5	2,5	2,6
ME eikosenske kiseline	C20:1	0,3	0,3	0,3	0,3
ME eikosapentaenske kiseline	C20:5	0,1	0,1	0,1	0,1
ME eruka kiseline	C22:1	0,5	0,5	0,5	0,5
ME lignocerinske kiseline	C24:0	0,2	0,2	0,2	0,2
Zasićene		43,4	43,4	43,5	42,7
Mononezasićene		9,7	9,5	9,7	9,5
Polinezasićene		44,2	43,5	44,0	43,2
Jodni broj		85,1	83,7	84,9	83,4
% FAME – ¹ H NMR		98,81	97,27	99,42	98,85

Uzorci oba biodizela podvrgnuti su ekstrakciji pomoću pripremljenog otapala na bazi kolin klorida te su analizirani plinskom kromatografijom a dobiveni su rezultati prikazani u tablici 9. Sirovi i pročišćeni biodizeli zadovoljavaju standard kvalitete s obzirom na udio FAME i jodni broj. Jodni broj je mjera stupnja nezasićenosti, odnosno udjela nezasićenih masnih kiselina. Relativno velika vrijednost jodnog broja biodizela sintetiziranog iz ulja otpadnog taloga kave posljedica je većeg udjela metilnih estera nezasićenih masnih kiselina u odnosu na metilne estere zasićenih masnih kiselina. Sintetizirani biodizeli sadrže najviše metilnog estera linolne kiseline (C 18:2), te metilnog estera palmitinske kiseline (C 16:0). Udio metilnog estera linolenske kiseline u pročišćenim biodizelima manji je od 1 čime je zadovoljen uvjet kvalitete vezan za udio navedenog estera koji ne smije biti veći od 12 %. S obzirom na smanjenje koncentracije alkohola (glicerola i metanola) i ostalih nečistoća, bilo je za očekivati da će se

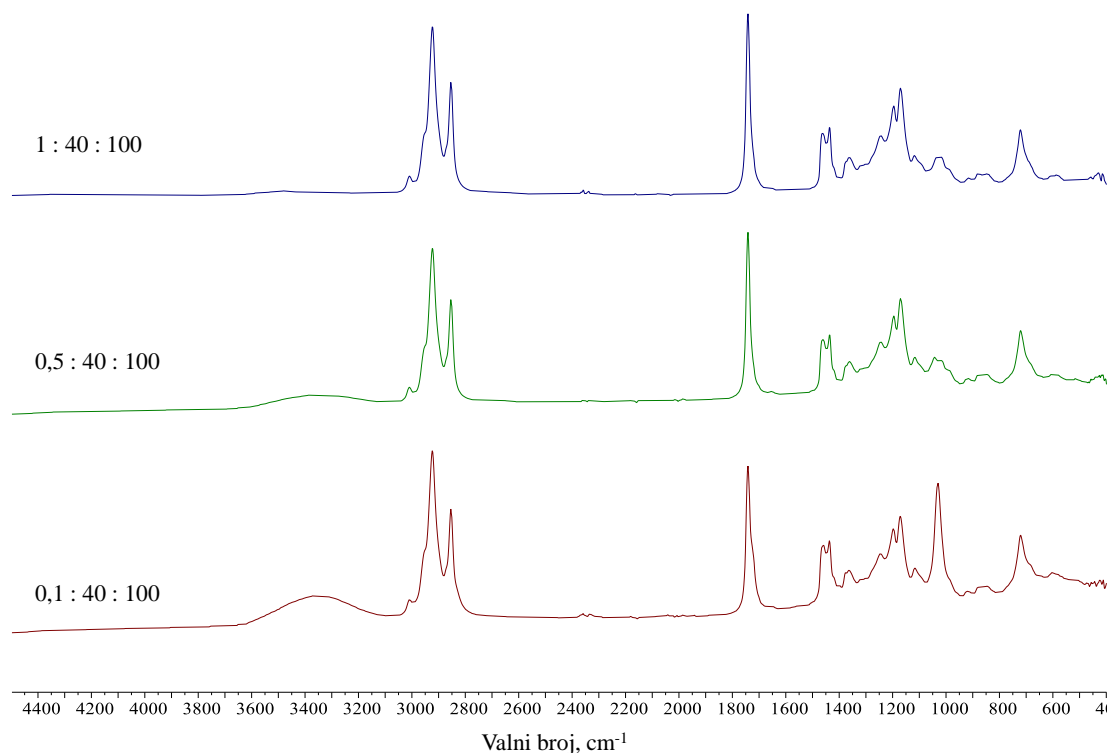
udio FAME u biodizelu nakon pročišćavanja sirovog biodizela nešto povećati. Udio FAME u pročišćenim biodizelima povećao se za 0,6 % uz KOH te 1,6 % uz NaOH kao katalizator.

Da bi se definirali optimalni uvjeti sinteze biodizela kemijskom transesterifikacijom kataliziranom s KOH, potrebno je istražiti utjecaj udjela katalizatora i metanola u reakcijskoj smjesi. Slike 30 i 32 prikazuju ^1H NMR spektre a slike 31 i 33 FTIR spektre biodizela sintetiziranih pri različitim masenim omjerima katalizator : metanol : ulje. Utjecaj udjela katalizatora u reakcijskoj smjesi prikazan je na slikama 30 i 31. Porastom masenog udjela katalizatora sa 0,1 na 0,5 dolazi do malog porasta udjela FAME u biodizelu. Dodatkom veće količine katalizatora ne utječe se na konverziju ulja u biodizel.



Slika 30. Utjecaj masenog omjera katalizatora i ulja na koncentraciju FAME u sirovom biodizelu - Usporedba ^1H NMR spektara

FTIR spektri biodizela pri različitim udjelima katalizatora prikazani su na slici 31. Kako raste udio KOH u odnosu na metanol i ulje, sve je manji intenzitet širokog brijega između 3050 i 3650 cm^{-1} koji odgovara zaostalom metanolu i glicerolu. Vidljiv je i dodatni pik na 1030,50 cm^{-1} koji odgovara C-O rastezanju alkohola kod biodizela koji je sintetiziran uz najmanju masu katalizatora.

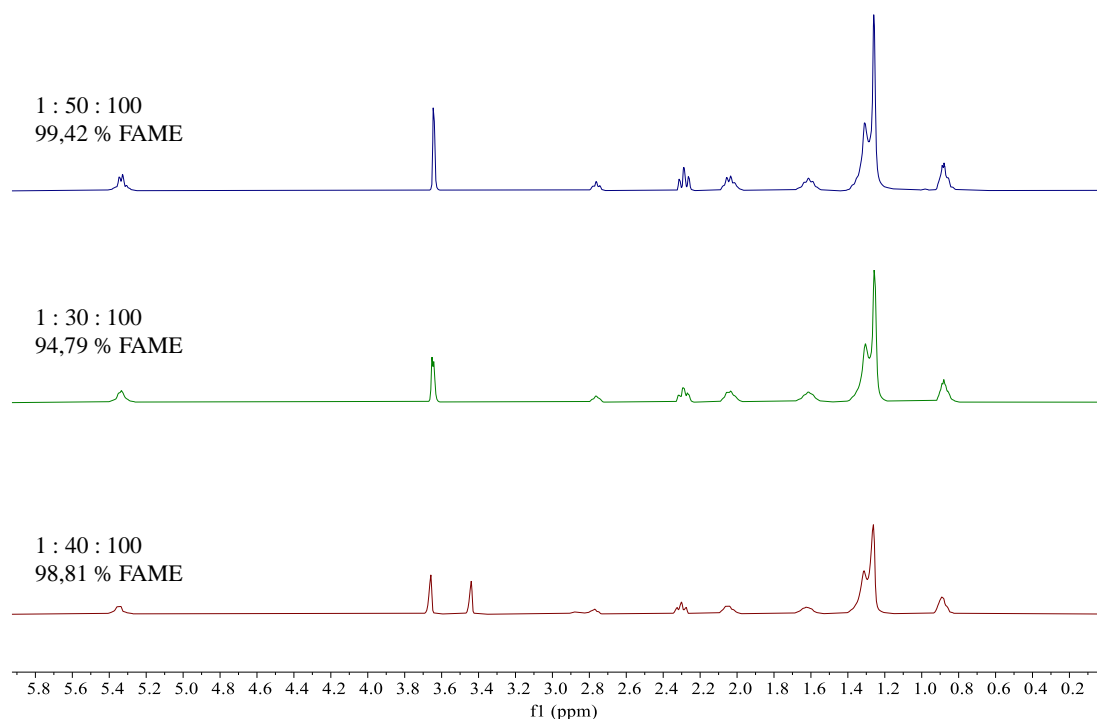


Slika 31. Utjecaj masenog omjera katalizatora i ulja na koncentraciju FAME u sirovom biodizelu - Usporedba FTIR spektara

Tablica 10. Koncentracija metilnih estera (ME) masnih kiselina u sirovom biodizelu – utjecaj masenog omjera KOH : metanol : ulje za različite udjele katalizatora

FAME	struktura	w/%		
		0,1:40:100	0,5:40:100	1,0:40:100
ME miristinske kiseline	C14:0	0,1	0,1	0,1
ME pentadekanske kiseline	C15:0	0,1	0,1	0,1
ME palmitinske kiseline	C16:0	33,5	34,0	33,6
ME margarinske kiseline	C17:0	0,1	0,1	0,1
ME stearinske kiseline	C18:0	6,7	6,7	6,8
ME oleinske kiseline	C18:1	8,7	9,3	8,9
ME linolne kiseline	C18:2	43,6	43,2	43,1
ME linolenske kiseline	C18:3	1,1	1,1	1,0
ME arahinske kiseline	C20:0	2,4	2,4	2,5
ME eikosenske kiseline	C20:1	0,3	0,3	0,3
ME eikosapentaenske kiseline	C20:5	0,1	0,1	0,1
ME eruka kiseline	C22:1	0,4	0,4	0,5
ME lignocerinske kiseline	C24:0	0,2	0,2	0,2
Zasićene		43,1	43,6	43,4
Mononezasićene		9,4	10,0	9,7
Polinezasićene		44,8	44,4	44,2
Jodni broj		86,4	85,8	85,1
% FAME – ¹ H NMR		97,18	98,89	98,81

U tablici 10 prikazan je udio pojedinog metilnog estera masnih kiselina u biodizelu sintetiziranim pri različitim udjelima katalizatora. S porastom udjela katalizatora u reakcijskoj smjesi dolazi do blagog opadanja jednog broja što ukazuje na povećanje udjela estera zasićenih masnih kiselina.

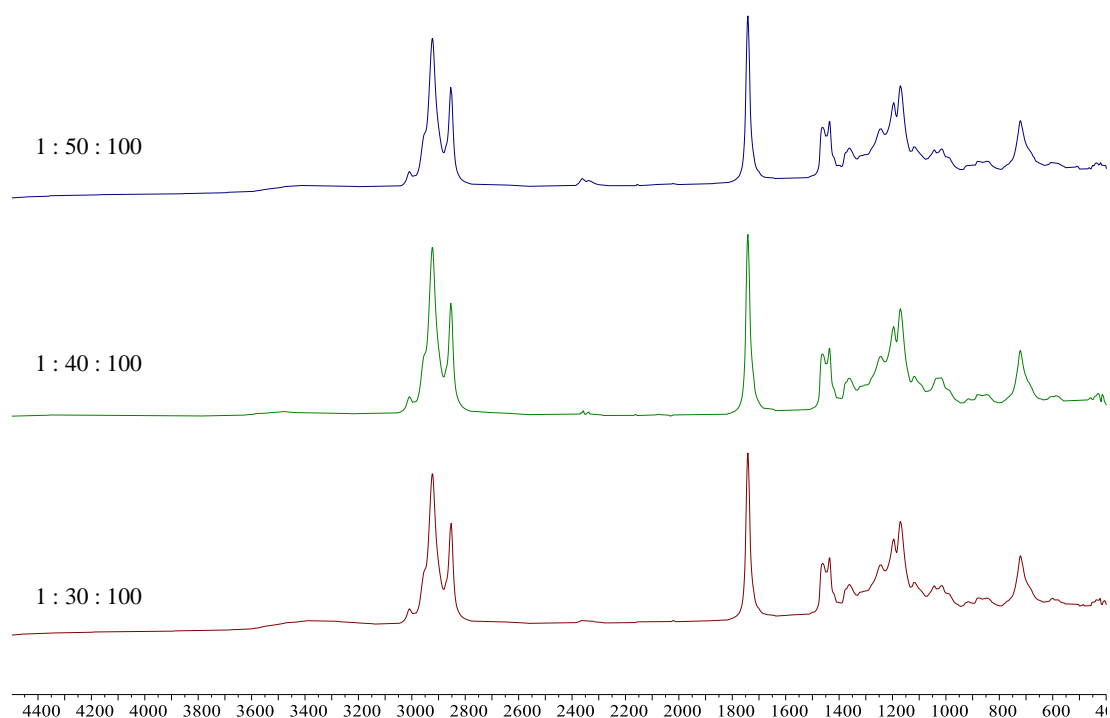


Slika 32. Utjecaj masenog omjera metanola i ulja na koncentraciju FAME u sirovom biodizelu - Usporedba ^1H NMR spektara

^1H NMR spektri biodizela sintetiziranih pri različitim udjelima metanola u reakcijskoj smjesi prikazani su na slici 32. Porastom udjela metanola uočava se znatno poboljšanje u kvaliteti biodizela obzirom na udio FAME. Pri masenim omjerima katalizatora, metanola i ulja jednakim 1 : 30 : 100 udio FAME je ispod vrijednosti koju zahtijeva standard kvalitete biodizela.

FTIR spektri biodizela sintetiziranih uz različite udjele metanola u odnosu na KOH i ulje razlikuju se isključivo u intenzitetu brijega koji odgovara O-H rastezanju alkohola, slika 33.

U tablici 11 prikazan je udio pojedinog metilnog estera masnih kiselina u biodizelima sintetiziranim pri različitim udjelima metanola. Udio metanola u manjoj mjeri utječe na jedni broj, odnosno sastav biodizela.



Slika 33. Utjecaj masenog omjera metanola i ulja na koncentraciju FAME u sirovom biodizelu - Usporedba FTIR spektara

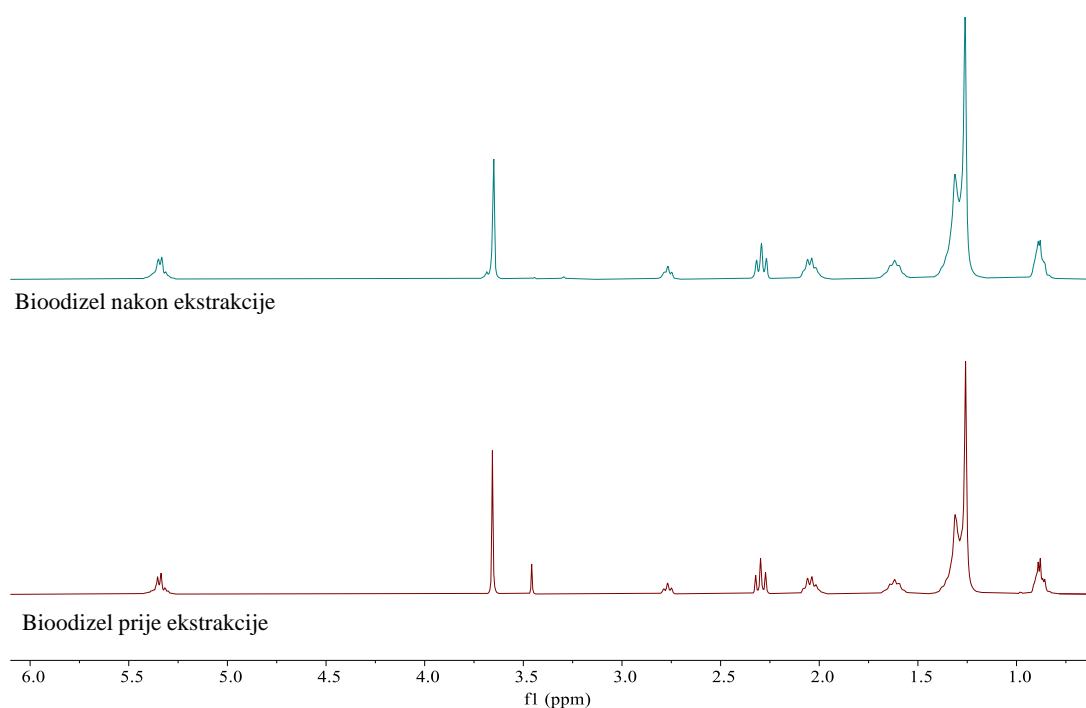
Tablica 11. Koncentracija metilnih estera (ME) masnih kiselina u sirovom biodizelu – utjecaj masenog omjera KOH : metanol : ulje za različite udjele metanola

FAME	struktura	w/%		
		1,0:30:100	1,0:40:100	1,0:50:100
ME miristinske kiseline	C14:0	0,1	0,1	0,1
ME pentadekanske kiseline	C15:0	0,1	0,1	0,1
ME palmitinske kiseline	C16:0	34,0	33,6	33,9
ME margarinske kiseline	C17:0	0,1	0,1	0,1
ME stearinske kiseline	C18:0	6,6	6,8	6,8
ME oleinske kiseline	C18:1	9,2	8,9	9,3
ME linolne kiseline	C18:2	43,3	43,1	43,1
ME linolenske kiseline	C18:3	1,1	1,0	1,1
ME arahinske kiseline	C20:0	2,3	2,5	2,5
ME eikosenske kiseline	C20:1	0,3	0,3	0,3
ME eikosapentaenske kiseline	C20:5	0,1	0,1	0,1
ME eruka kiseline	C22:1	0,4	0,5	0,4
ME lignocerinske kiseline	C24:0	0,2	0,2	0,2
Zasićene		43,4	43,4	43,7
Mononezasićene		9,9	9,7	10,0
Polinezasićene		44,5	44,2	44,3
Jodni broj		85,8	85,1	85,5
% FAME – ¹ H NMR		94,79	98,81	99,42

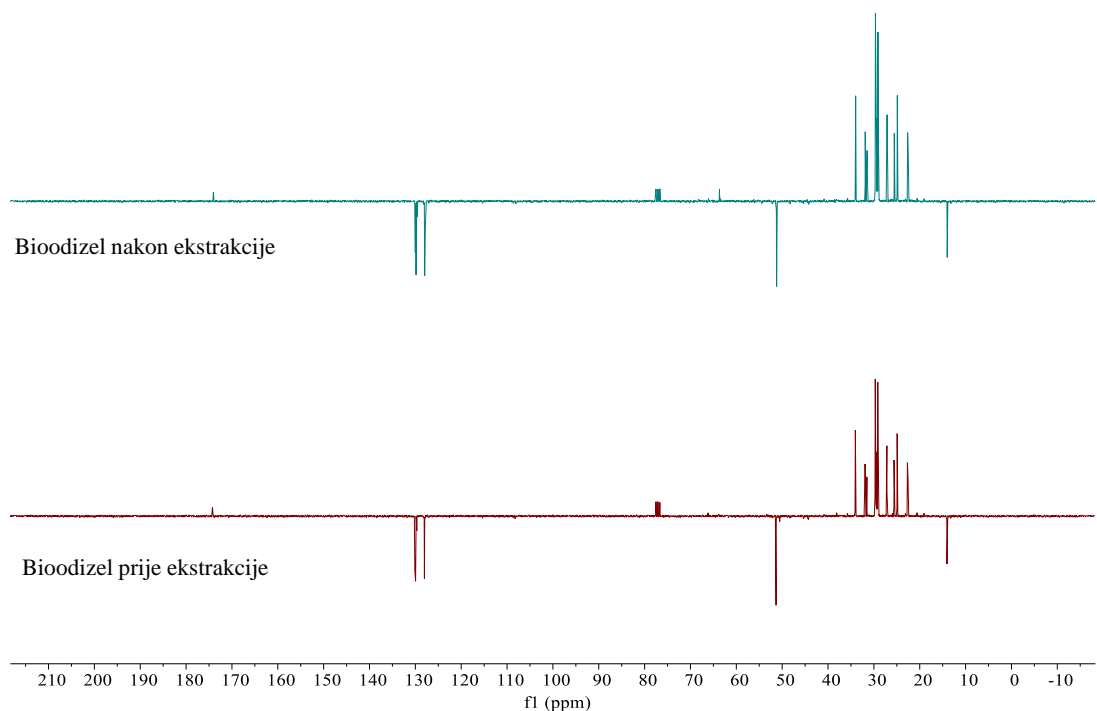
Na kraju, može se zaključiti da na konverziju pozitivno utječe porast masenog udjela katalizatora i masenog udjela metanola. Povećanje udjela katalizatora s 0,1:40:100 na 1,0:40:100 rezultira porastom udjela FAME za svega 1,63 %, dok povećanje udjela metanola s 1,0:30:100 na 1,0:50:100 povećanjem udjela za 4,63 %. Dakle, udio metanola u reakcijskoj smjesi u većoj mjeri utječe na konverziju ulja u biodizel. Utrošak katalizatora daleko je manji od utroška metanola tako da je kao optimalni omjer odabrano 1,0:40:100.

Karakterizacija mješavine biodizela i eurodizela

S obzirom da se biodizel namješava s eurodizelom, sintetizirana je nova količina biodizela koja je bila potrebna za pripremu i karakterizaciju mješavine. Uzorcima biodizela prije i nakon ekstrakcije snimljeni su ^1H i ^{13}C NMR spektri, koji su prikazani na slikama 34 i 35. Na ^1H NMR spektrima biodizela uočavaju se signali karakteristični za biodizel. Udio FAME u sirovom biodizelu bio je 96,60 % a u pročišćenom 97,61 %. Na spektru sirovog biodizela uočava se pik koji odgovara -OH skupini alkohola. ^{13}C NMR spektri ne razlikuju se u znatnoj mjeri. Na oba se spektra uočava signal karboksilne grupe na 174,23 ppm koji je karakterističan za estere. Niti na jednom spektru ne nalaze se signali karakteristični za trigliceride (u intervalu kemijskih pomaka između 172,67 i 173,23 ppm; 68,80 ppm; 33,97 ppm) čime je potvrđena konverzija u metilne estere.



Slika 34. ^1H NMR spektri sirovog i pročišćenog biodizela



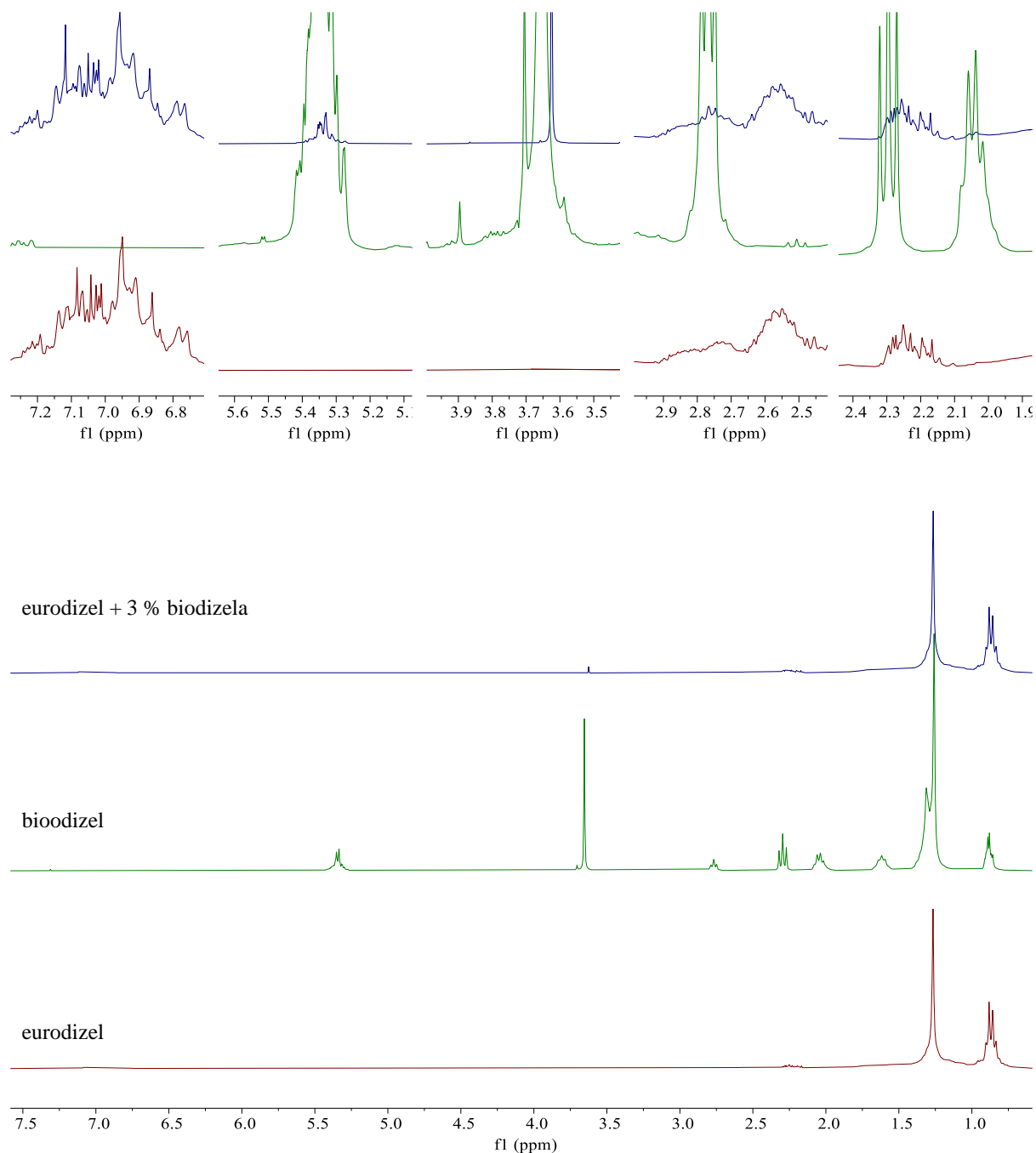
Slika 35. ^{13}C NMR spektri sirovog i pročišćenog biodizela

Tablica 12. Odabrane značajke biodizela, eurodizela i njihove mješavine

Značajka	Metoda ispitivanja	jedinica	Granična vrijednost B100	B100	Granična vrijednost dizel	dizel	B3
Točka filtrabilnosti	HRN EN 116:2015	°C		10	< 0	-15	-11
Količina vode	HRN EN ISO 12937:2001	% m/m	0,05	0,04	< 0,02	0,003	0,006
Oksidacijska stabilnost	HRN EN 15751:2014	h	8	21,5	20		9,1
Kinematička viskoznost pri 40 °C	ASTM D 7042:2021	mm ² /s	3,5-5,0	5,883	2-4,5	2,6	2,660
Gustoća pri 20 °C	HRN EN ISO 12185:1999	kg/m ³	860-900	896,2	820-845	835	830,8

U tablici 12 prikazane su odabrane značajke biodizela, eurodizela i mješavine dizela s 3 % biodizela. Viskoznost biodizela veća je od dopuštene gornje granične vrijednosti što je posljedica većeg udjela estera zasićenih masnih kiselina ili većeg udjela estera masnih kiselina

s većim brojem C atoma. Smjesa biodizela i dizela ima relativno nisku oksidacijsku stabilnost u usporedbi s graničnom vrijednosti za dizel.



Slika 36. ^1H NMR spektri dizela, biodizela i njihove mješavine

Usporedba ^1H NMR spektara pročišćenog biodizela, eurodizela i njihove mješavine prikazana je na slici 36. Na spektru dizela uočavaju se signali karakteristični za aromatske ugljikovodike (7,2 do 6,6ppm i 2,1 do 3,8 ppm) i parafine (2,0 do 0,5 ppm). Na spektru mješavine mogu se uočiti signali slabog intenziteta koji su karakteristični za biodizel.

5. ZAKLJUČCI

U ovom je radu istražen utjecaj reakcijskih uvjeta na konverziju ulja iz otpadnog taloga kave u biodizel. Otpadni talog kave sadrži 10 do 12 % ulja što ga čini potencijalnom sirovinom za proizvodnju biodizela. U svim provedenim eksperimentima osim pri najmanjem udjelu katalizatora sintetiziran je biodizel koji zadovoljava standard kvalitete s obzirom na udio metilnih estera masnih kiselina, jodni broj i udio metilnog estera linolenske kiseline. Kao učinkovitiji katalizator pokazao se kalijev hidroksid a optimalni reakcijski uvjeti definirani masenim omjerom katalizatora, metanola i ulja su 1 : 40 : 100. Udio metanola u reakcijskoj smjesi u većoj mjeri utječe na konverziju ulja u biodizel. Odabrana niskotemperaturna otapala pokazala su se učinkovitim za ekstrakcijsku deacidifikaciju (otapalo na bazi kalijeva karbonata) i uklanjanje zaostalog glicerola i metanola iz sirovog biodizela (otapalo na bazi kalijeva klorida). Pročišćeni biodizel zadovoljava standard kvalitete za sve ispitane značajke osim viskoznosti. Mješavina dizela s 3 % biodizela zadovoljava zahtjeve kvalitete dizelskog goriva uz nešto manju oksidacijsku stabilnost.

6. POPIS KRATICA I SIMBOLA

^1H NMR	protonska nuklearna magnetska rezonancija
^{13}C NMR	nuklearna magnetska rezonancija na ugljik
ACH ₂	α – metilenska grupa estera
AMe	metoksi grupa estera
B100	čisti biodizel
B20	mješavina fosilnog dizela i biodizela s udjelom biodizela od 20 %
B7	mješavina fosilnog dizela i biodizela s udjelom biodizela od 7 %
B3	mješavina fosilnog dizela i biodizela s udjelom biodizela od 3 %
CO ₂	ugljičkov dioksid
DES	niskotemperaturno eutektičko otapalo (eng. <i>Deep Eutectic Solvent</i>)
DES1	kalijev karbonat : etilen glikol (1:10)
DES2	kolin-klorid : etilen-glikol (1:2,5)
FAME	metilni ester masnih kiselina (eng. <i>Fatty Acid Methyl Ester</i>)
FID	plameni-ionizacijski detektor (eng. <i>Flame ionization detector</i>)
FTIR	infracrvena spektroskopija s Fourierovom transformacijom (eng. <i>Fourier Transform Infrared Spectroscopy</i>)
GC	plinska kromatografija (eng. <i>Gas Chromatography</i>)
K _b	kiselinski broj
KOH	kalijev hidroksid
MeOH	metanol
NaOH	natrijev hidroksid
NO _x	dušikovi oksidi
<i>T</i>	temperatura, °C
TMS	tetrametil silan
<i>X</i>	broj C atoma u FAME
<i>w</i>	maseni udio
η	dinamička viskoznost, Pa s
ρ	gustoća, kg/m ³
σ	površinska napetost, mN/m
γ	međupovršinska energija, mN/m

7. PRILOG

NORMA HRN EN 14214:2019 – Metilni esteri masnih kiselina (FAME) za dizelske motore

PARAMETAR	MJERNA JEDINICA	GRANIČNE VRIJEDNOSTI		METODA ISPITIVANJA
		min	max	
Sadržaj estera	% (m/m)	96,5	---	prEN 14103
Gustoća pri 15 °C	g/cm ³	0,86	0,9	HRN EN ISO 3675
Kin. viskoznost pri 40°C	mm ² /s	3,5	5	HRN EN ISO 3104
Točka paljenja	°C	101	---	HRN EN ISO 22719
Sadržaj sumpora	mg/kg	---	10	HRN EN ISO 20846
Koks (10 %)	% (m/m)	---	0,3	HRN EN ISO 10370
Cetanski broj		51	---	ISO/DIS 5165:1996
Sulfatni pepeo	% (m/m)	---	0,02	HRN ISO 3987
Sadržaj vode	mg/kg	---	500	HRN EN ISO 12937
Ukupno nečistoća	mg/kg	---	24	HRN EN 128B2
Korozija bakrene trake	---	---	1	HRN EN ISO 2160
Oksidacijska stabilnost pri 110 °C	h	6	---	HRN EN 14112
Kiselinski broj	mg KOH/g	---	0,5	HRN EN 14104
Vrijednost jodnog broja	---	---	120	HRN EN 14111
Metilni ester linoleinske kiseline	% (m/m)	---	12	HRN EN 14103
Metilni ester masnih kiselina s ≥ 4 dvostruke veze	% (m/m)	---	1	
Sadržaj metanola	% (m/m)	---	0,2	HRN EN 14110
Sadržaj monoglicerida	% (m/m)	---	0,8	HRN EN 14105
Sadržaj diglicerida	% (m/m)	---	0,2	HRN EN 14105
Sadržaj triglicerida	% (m/m)	---	0,2	HRN EN 14105
Slobodni glicerol	% (m/m)	---	0,02	HRN EN 14105
Ukupni glicerol	% (m/m)	---	0,25	HRN EN 14105
Alkalijski metali (Na+K)	mg/kg	---	5	HRN EN 14108
Zemnoalkalijski metali (Ca+Mg)	mg/kg	---	5	prEN 14538
Sadržaj fosfora	mg/kg	---	10	HRN EN 14107

8. LITERATURA

- [1] Yaşar, F., Comparison of fuel properties of biodiesel fuels produced from different oils to determine the most suitable feedstock type, *Fuel*, 264 (2020)
- [2] Aydin, S., Comprehensive analysis of combustion, performance and emissions of power generator diesel engine fueled with different source of biodiesel blends, *Energy*, 205 (2020)
- [3] Sinčić, D., Kemijsko-inženjerski aspekti proizvodnje biodizela I, 63 (2014) 19–31.
- [4] Kiš, D., Jurić, T., Emert, R., Plaščak, I., *Alternativno gorivo - biodizel*, Scientific review (2000), 1-8.
- [5] https://www.astm.org/SNEWS/JF_2009/nelson_jf09.html (pristup 18.05.2022.)
- [6] HUP, *Vodič o identifikaciji kompatibilnosti odgovarajućeg goriva i vozila za cestovni promet*, 2016.
- [7] Kondić, V., Višnjic, V., Pisačić, K., Bojanić, B., *Prednosti, nedostaci i ekološki učinci biodizelskog goriva*, Technical journal **9** (2015), 260-263.
- [8] Knothe, G., Razon, L. F., *Biodiesel fuels.*, Prog Energy Combust Sci. **58** (2017), 36-59.
- [9] Andričić, B., Kovačić, T., Čagalj, M., *Transesterifikacija otpadnih jestivih ulja u svrhu proizvodnje biodizela*, stručni članak, Zavod za organsku tehnologiju, Kemijsko-tehnološki fakultet Sveučilišta u Splitu, 8-12.
- [10] Schuchardt, U., Sercheli, R., Vargas, R.M., *Transesterification of Vegetable Oils : a Review*, J. Bras. Chem. Soc. **9** (1998), 199-210.
- [11] Fukuda, H., Kondo, A., Noda, H., Biodiesel Fuel Production by Transesterification of Oils, *Journal of Bioscience and Bioengineering* 92 (2001), 405-416.
- [12] M.H.M. Reis, V.L. Čardašu, Biodiesel production and purification usine membrane technology (<https://sci-hub.se/https://doi.org/10.1016/B978-0-08-100451-7.00012-8>)
- [13] Martin Buljubašić, Eutektička otapala kao medij za sintezu nekih derivata kumarina <https://core.ac.uk/download/pdf/197864512.pdf>
- [14] Iličković, Z., Đonlagić, M., Redžić, E., Sekundarne sirovine u proizvodnji biodizela ostatak (toz) od kave, *Tehnol. Acta*, **2** (1) (2009) 19-24.
- [15] Misra, M., Kondamudi, N., Mohapatra, S. K., John, E., High quality biodiesel from spent coffee grounds, NSTI, Boston, 2008., str.39.
- [16] Caetano, N. S., Silva, V. F. M., Mata, T. M., Volarization of coffee grounds for biodiesel production, *Chem. Engineer. Trans.*, **26** (2012) 267-272.

[17] Stefanello, N., Spanevello, R., Passamonti, S., et al., *Coffee, caffeine, chlorogenic acid, and the purinergic system*, Food Chem Toxicol. (2018) 298-313.

[18] <https://otvoreno.hr/magazin/recept-za-najbolji-okus-kave-koju-birati-i-kako-je-skladistiti/313098> (pristup 21.05.2022.)

[19] Eilhann, E. K., Haakrho, Y., Young, J. J., Sequential co-production of biodiesel and bioethanol with spent coffee grounds, Bioresource Technol., **136** (2013) 475-480.

[20] <http://www.ncausa.org/about-coffee/what-is-coffee> (pristup 22.05.2022.)

[21] Matos, F.S., Wolfgramm, R., Goncalves, F.V., Cavatte, P.C., Ventrella, M.C., DaMatta F.M., *Phenotypic plasticity in response to light in the coffee tree*, Environmental and Experimental Botany **67** (2009), 421-427.

[22] Esquivel, P., Jiménez, V.M., *Functional properties of coffee and coffee by-products*, Food Research International **46** (2012), 488-495.

[23] <https://www.hippopx.com/hr/coffee-blossom-flower-rain-soaked-robusta-coffee-coffea-canephora-coffea-robusta-madikeri-279116> (pristup 25.05.2022.)

[24] <https://www.anamaria.hr/hr/prica-o-kavi/biljka-kava-3> (pristup 25.05.2022)

[25] Chergaoui, S., Lghoul, R., *Large-scale coffee oil extraction*, rad, School of Science and Engineering Al Akhawayn University, Ifrane, Morocco, 2017.

[26] Guendouz M., Boukhelkhal D., *Properties of dune sand concrete containing coffee waste*, Laboratory, University of Medea, Algeria, MATEC Web of Conferences **149**, 01039 (2018) (<https://doi.org/10.1051/mateconf/201814901039> CMSS-2017)

[27] Pujol, D., Liu C., Gominho J., et al., *The chemical composition of exhausted coffee waste*, Industrial Crops and Products **50** (2013), 423-429.

[28] Krnić, M., *Otpad iz industrije ulja kao supstrat za proizvodnju lipaze u sintezi biodizela*, diplomski rad, Prehrambeno-tehnološki fakultet Sveučilišta Josipa Jurja Strossmayera u Osijeku, 2017.

[29] de Azevedo, A.B.A., Kieckbush, T.G., Tashima, A.K., Mohamed, R.S., et. al., *Extraction of green coffee oil using supercritical carbon dioxide*, J. of Supercritical Fluids **44** (2008), 186–192

[30] http://www.scielo.br/scielo.php?pid=S1677-04202006000100014&script=sci_arttext&tlng=es (pristup 30.05.2022.)

[31] <http://threesisterssoap.blogspot.com/2012/02/how-to-make-coffee-butter.html> (pristup 30.05.2022.)

[32] Sander, A., *Ekstrakcija (interna skripta)*, Zavod za mehaničko i toplinsko procesno inženjerstvo, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije Sveučilišta u Zagrebu

- [33] Žužić, M., *Ekstrakcija s- i n-spojewa iz smjese ugljikovodika pomoću eutektičkih otapala*, završni rad, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije Sveučilišta u Zagrebu, 2015.
- [34] Travančić, V., *Ekstrakcija glicerola iz biodizela sintetiziranog iz životinjskih masnoća*, završni rad, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije Sveučilišta u Zagrebu, 2016.
- [35] Zhaoa, H., Baker, G. A., Ionic liquids and deep eutectic solvents for biodiesel synthesis: a review, *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*, 88 (2012) 3-12.
- [36] Dai Y, van Spronsen J, Witkamp GJ, Verpoorte R, Hae Choi Y. 2012. Natural deep eutectic solvents as new potential media for green technology. *Anal Chim Acta* 766:61-68
- [37] Dominiguez de Maria P, Maugeri Z. 2011. Ionic liquids in biotransformations: from proof-of-concept to emerging deep-eutectic-solvents. *Curr Opin Chem Biol* 15:220-225.
- [38] Azizi N, Dezfooli S, Hashemi MM. 2013. A sustainable approach to the Ugi reaction in deep eutectic solvent. *Comptes Rendus Chimie* 16:1098-1102.
- [39] Shaabani A, Hooshmand SE. 2015. Choline chloride/urea as a deep eutectic solvent/organocatalyst promoted threecomponent synthesis of 3-aminoimidazo-fused heterocycles via Groebke-Blackburne-Bienayme process. *Tetrahedon Lett* 57:310-313
- [40] Zhang ZH, Li JJ, Li TS. 2008. Ultrasound-assisted synthesis of pyrroles catalyzed by zirconium chloride under solvent-free conditions. *Ultrason Sonochem* 15:673-676.
- [41] Q. Zhang, K. De Oliveira Vigier, S. Royer, F. Jerome, Deep eutectic solvents: syntheses, properties and applications, *Chem. Soc. Rev.* 21, (2012)
- [42] Lobo HR, Singh BS, Shankarling GS. 2012. Bio-compatible eutectic mixture for multi-component synthesis: A valuable acidic catalyst for synthesis of novel 2,3-dihydroquinazolin-4(1H)-one derivatives. *Catal Commun* 27:179-183.
- [43] Handy S. 2015. Deep eutectic solvents in organic synthesis. *InTech* Chapter 3. 59-92p.
- [44] Phadtare SB, Jarag KJ, Shankarling GS. 2013. Greener protocol for one pot synthesis of coumarin styryl dyes. *Dyes Pigments* 97:105-112.
- [45] Edwards, J.C., *Principles of NMR*, stručni priručnik, 1946.
- [46] Milačić, J., *Ekstrakcija glicerola iz biodizela sintetiziranog iz otpadnih ulja*, završni rad, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije Sveučilišta u Zagrebu, 2016.
- [47] Telen, S., Jambrec, N., Romac, I.S.B., *Određivanje oktanskog broja fcc benzina plinskom kromatografijom*, *Goriva i maziva* **42** (2003), 95-115.
- [48] Uddin M., Techato K., Rasul M., Hassan N., Mofijur M., Waste coffee oil: A promising source for biodiesel production, *Energy Procedia*, 160 (2019) 677-682.
- [49]https://eeas.europa.eu/archives/docs/energy/events/biofuels/sessions/s4_05_von_braun_biofuels_poor_brussels_5-7-07.pdf (pristup 02.06.2022.)

- [50] Karmee, S. K., Liquid biofuels from food waste: Current trends, prospect and limitation, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 53 (2016) 945-953.
- [51] Seader, J. D., Henley, E. J., & Roper, D. K., *Separation process principles*, John Wiley&Sons, Inc., 1998.
- [52] Al-Hamamre, Z., Foerster, S., Hartmann, F., Kröger, M., & Kaltschmitt, M., *Oil extracted from spent coffee grounds as a renewable source for fatty acid methyl ester manufacturing*, *Fuel* **96** (2012), 70-76.
- [53] Petračić, A., Sander, A., Mrakovčić, N. N., Posedi, T., & Židanić, D., *Extractive deacidification of coffee oil with deep eutectic solvents*, u: *Natural Resources, Green Technology & Sustainable Development/3* (2018) 56-61.
- [54] Sander, A., Koščak, M. A., Kosir, D., Milosavljević, N., Vuković, J. P., & Magić, L., *The influence of animal fat type and purification conditions on biodiesel quality*, *Renewable energy* **118** (2018), 752-760.