

Komina masline kao održiva sirovina za proizvodnju biodizela

Kovačević, Mirela

Undergraduate thesis / Završni rad

2021

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:149:191298>

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

Download date / Datum preuzimanja: **2025-03-14**



Repository / Repozitorij:

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



SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE
SVEUČILIŠNI PREDDIPLOMSKI STUDIJ

Mirela Kovačević

**KOMINA MASLINE KAO ODRŽIVA SIROVINA ZA PROIZVODNJU
BIODIZELA**

ZAVRŠNI RAD

Mentor: Aleksandra Sander, prof. dr. sc.

Članovi ispitnog povjerenstva:
Aleksandra Sander, prof. dr. sc.
Jasna Prlić Kardum, prof. dr. sc.
Ana Vrsalović Presečki, prof. dr. sc.

Zagreb, rujan 2021.

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

Ovaj završni 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

Ograničeni resursi fosilnih goriva te onečišćenje okoliša ubrzali su pronalazak i uporabu novih alternativnih goriva. Obnovljiv izvor energije, biodizel, smatra se ekološki prihvatljivim zamjenskim gorivom za dizelske motore. Kada se proizvodi iz otpadnih sirovina iz prehrambene industrije, predstavlja i rješenje za nezbrinuti prehrambeni otpad. Primjerom takvog otpada je komina masline, koja ima veliki potencijal zbog dobrih termokemijskih karakteristika.

U radu je istražena sinteza biodizela iz ulja komine masline metodom transesterifikacije pomoću homogenih bazičnih katalizatora – KOH i NaOH, te heterogenog katalizatora – CaO, u magnetskoj miješalici. KOH se pokazao kao najučinkovitiji, a CaO kao najmanje učinkovit katalizator. Dobiveni sirovi biodizel je podvrgnut pročišćavanju sa ekološki prihvatljivim niskotemperaturnim eutektičkim otapalom na bazi kolin klorida.

Ključne riječi: biodizel, eutektička otapala, komina masline, transesterifikacija

ABSTRACT

Limited fossil fuel resources and environmental pollution have accelerated the invention and use of new alternative fuels. As a renewable energy source, biodiesel is considered an environmentally friendly alternative fuel for diesel engines. When produced from food industry by-products and wastes, it also presents a solution for unmanaged food waste. Olive pomace is one of those waste feedstocks, and it has great potential due to its good thermochemical characteristics.

This paper investigates biodiesel synthesis from olive pomace oil by transesterification using two homogeneous basic catalysts – KOH and NaOH, and one heterogeneous catalyst – CaO. The highest quality biodiesel was obtained using KOH, while CaO exhibited the lowest efficiency. The obtained crude biodiesel was then subjected to purification with an environmentally friendly, low-temperature deep eutectic solvent based on choline chloride.

Key words: biodiesel, eutectic solvents, olive pomace, transesterification

SADRŽAJ:

1. UVOD	1
2. TEORIJSKI DIO	3
2.1. Maslina	3
2.1.1. Komina masline.....	3
2.2. Biodizel	4
2.2.1. Kvaliteta biodizela.....	6
2.2.1.1. Cetanski broj	6
2.2.1.2. Energetska vrijednost	6
2.2.1.3. Mazivost	7
2.2.1.4. Kinematička viskoznost	7
2.2.1.5. Oksidacijska stabilnost	7
2.2.1.6. Svojstva pri niskim temperaturama	8
2.3. Sirovine za proizvodnju biodizela	8
2.4. Transesterifikacija	10
2.4.1. Nekatalizirana transesterifikacija	12
2.4.2. Katalizirana transesterifikacija	12
2.5. Pročišćavanje biodizela	15
2.5.1. Adsorpcija	16
2.5.2. Membranska filtracija.....	16
2.5.3. Ekstrakcija	17
3. EKSPERIMENTALNI DIO.....	19
3.1. Cilj rada	19
3.2. Materijali i kemikalije	19
3.3. Priprava niskotemperaturnih eutektičkih otapala	20
3.4. Ekstrakcija ulja iz komine masline.....	20
3.5. Određivanje kiselinskog broja.....	21
3.6. Sinteza i pročišćavanje biodizela	22
3.7. Karakterizacija biodizela.....	23
3.7.1. Infracrvena spektroskopija s Fourierovom transformacijom	24
3.7.2. Spektroskopija protonske nuklearne magnetske rezonancije.....	24
3.7.3. Plinska kromatografija	25
4. REZULTATI I RASPRAVA	26
4.1. Karakterizacija ulja i biodizela.....	26
4.1.1. FTIR analiza	26
4.1.2. ¹ H NMR analiza	29
4.1.3. GC analiza	32
5. ZAKLJUČAK	35
6. POPIS SIMBOLA I KRATICA	36
7. LITERATURA	37

1. UVOD

Brzi razvitak svijeta i sve veća globalizacija omogućuju čovječanstvu dostupnost svega, ali kao jedna od posljedica proizlazi onečišćenje okoliša koje postaje sve veći problem uz nastajanje sve većih količina otpada. Za razliku od 19 i 20. st., u današnje vrijeme svijet se eksponencijalno razvija što omogućava bržu razmjenu informacija i dobara. Kako bi se zadovoljile globalne potrebe koristi se jako puno fosilnih goriva koja znatno doprinose nepovoljnim klimatskim uvjetima i zagađenju. Potrebno je uvesti više obnovljivih izvora energije kako bi se koristila čišća energija te smanjilo globalno onečišćenje. Iscrpljivanje fosilnih goriva te šteta zbog nastalog onečišćenja njihovim korištenjem su bili dovoljan razlog znanstvenicima da istraže alternativna biogoriva. Veći dio čvrstog komunalnog otpada je otpad iz prehrambene industrije, a on sadrži ugljikohidrate, lipide, fosfate, vitamine i aminokiseline. Odlaganje tog otpada uzrokuje sve veći problem diljem svijeta te je jedno od mogućih rješenja pretvaranje organskih spojeva iz otpada u bioetanol, biodizel i bio-ulje. Razvoj biogoriva, osobito biodizela, smatra se važnim oblikom tehnološkog napretka u smanjenju zagađenja okoliša te pogoduje održivom razvoju. Biodizel posjeduje neka svojstva koja ga čine boljim u odnosu na dizel fosilnog podrijetla u određenom postotku. Uglavnom se proizvodi iz ulja jestivih sirovina, ali to znači povećanje vrijednosti hrane kao i goriva. Zbog tih razloga se u posljednje vrijeme za proizvodnju biodizela razmatra upotreba nejestivih sirovina, odnosno otpada prehrambenih industrija [1].

Komina masline kao nusprodukt u prehrambenoj industriji ne ubraja se u opasni otpad ili otpad općenito, što je potencijalni problem zbog određenih komponenata koje negativno utječu na ekosustav. Uslijed neadekvatnog odlaganja, te komponente procjeđivanjem dospijevaju u tla i podzemne vode gdje uzrokuju onečišćenja. Komina masline zbog dobrih termokemijskih karakteristika pruža mogućnost potencijalnog iskorištavanja u energetske svrhe istodobno rješavajući i problem nepravilnog odlaganja [2].

Proces pretvorbe otpada odnosno komine masline u biodizel provodi se ekstrakcijom ulja iz komine masline i zatim transesterifikacijom ulja uz katalizator. Odabir katalizatora je bitan jer određuje tijek daljnjeg procesa proizvodnje kvalitetnog biodizela. Najčešće se koriste homogeni katalizatori, ali zbog poteškoća u razdvajanju smjese od homogenog katalizatora, također se koriste i heterogeni katalizatori. Nakon provedene transesterifikacije potrebno je

provesti pročišćavanje dobivene smjese kako bi se dobio biodizel bez nusprodukata koji smanjuju kvalitetu samog biodizela. Pročišćavanja se najčešće provode uz otapala koja također stvaraju velike količine otpada koja nisu povoljna za okoliš. Zato se znanstvenici okreću prema otapalima koja nude prednosti poput ponovne upotrebe, stabilnosti i visoke katalitičke aktivnosti. Eutektička otapala i ionske kapljevine upravo sadrže takva svojstva i zato se pokušava unaprijediti njihova upotreba u samoj sintezi biodizela kako bi se dobio što efikasniji proces dobivanja obnovljivog izvora energije uz što manje onečišćenje okoliša. [16]

Cilj ovog rada je sintetizirati biodizelsko gorivo iz ulja zaostalog u komini masline korištenjem različitih katalizatora (homogeni i heterogeni). Suvišak slobodnih masnih kiselina u ekstrahiranom ulju kao i nečistoće prisutne u sirovom biodizelu uklonit će se postupkom šaržne ekstrakcije pomoću niskotemperaturnih eutektičkih otapala. Kvaliteta pročišćenog biodizela ocijenit će se s obzirom na sadržaj metilnih estera masnih kiselina, glicerola i glicerida.

2. TEORIJSKI DIO

2.1. Maslina

Maslina je stara biljna vrsta koja se proširila na mediteranskom području zbog dobrih uvjeta rasta poput rahlog tla te prihvatljive srednje temperature koja se kreće od 15 do 20 °C. Zimzelena biljka koja može narasti od 3 metra pa sve do 13 metara u visinu i davati 15 do 40 kg ploda godišnje, što bi značilo da daje do 8 kg maslinovog ulja. [4]

2.1.1. Komina masline

Preradom maslina nastaju velike količine otpada, koji predstavlja ekološki problem. Nastala otpadna voda i komina masline mogu sadržavati fitotoksične spojeve poput fenola, patogene mikroorganizme i visok sadržaj lipida i organskih spojeva. Nastali otpad je potrebno dobro zbrinuti kako ne bi došlo do onečišćenja okoliša.

U Hrvatskoj se komina masline slabo iskorištava i najčešće završava kao otpad u prirodi. Nažalost dolazi do onečišćenja tla kao i vode. Zato je potrebno naći rješenje kako iskoristiti skriveni potencijal komine i riješiti problem nepravilnog zbrinjavanja. Zbog svog sastava, komina masline se može primijeniti kao dobar izvor hranjivih tvari za rast i razvoj biljaka. Također, zbog svog antioksidativnog djelovanja može se koristiti u proizvodima za osobnu higijenu. Zbog dobrih termokemijskih karakteristika komina masline pruža mogućnost iskorištavanja u energetske svrhe.

Iz razloga što se svakodnevno crpe naftne rezerve, a i sama upotreba fosilnih goriva ima nepovoljan utjecaj na okoliš kao i zdravlje ljudi, svakodnevno se pokušava pronaći dobar alternativni izvor energije koji će biti ekološki prihvatljiv kao i ekonomski isplativ. Biomasa smatraju kao jednim od boljih izvora obnovljive energije pogotovo ako se dobiva iz otpada kao što je i komina masline. Ima veliku energetske odnosno kalorijske vrijednost, u rasponu od 19,815 do 24,455 MJ/kg.

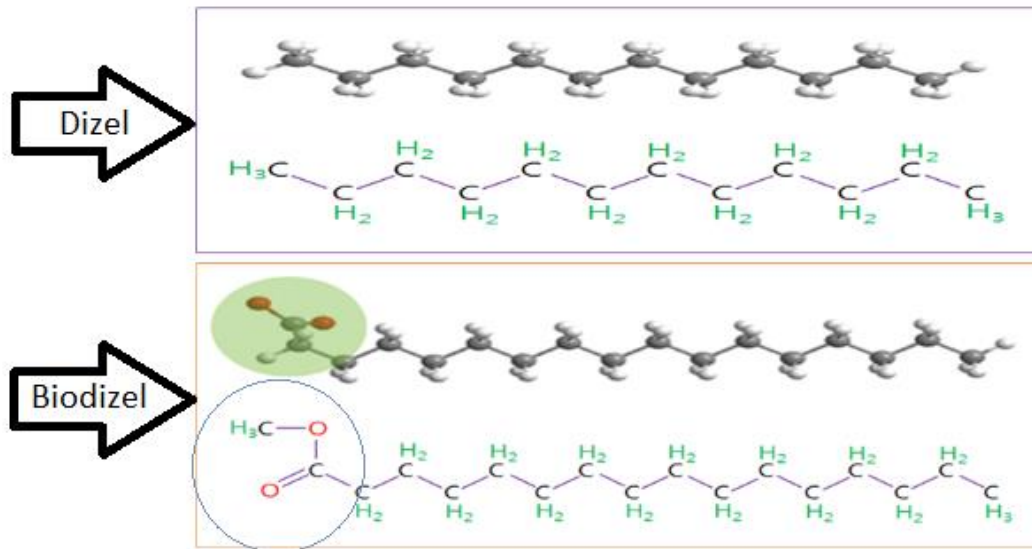
Energija se iz komine masline može dobiti pretvaranjem u tekuće gorivo, biodizel. [2]

2.2. Biodizel

Ograničene količine fosilnih goriva, čije iskapavanje nije jeftino, dovodi do pronalaženja novih izvora energije odnosno alternativnih vrsta goriva. Biodizel je naziv za gorivo dobiveno iz bioloških izvora, spada u skupinu obnovljivih izvora energije. Najčešće korištene sirovine za proizvodnju biodizela su biljna ulja i životinjske masti. Takva ulja sastoje se od triglicerida odnosno estera glicerola i tri masne kiseline. Sastav tih masnih kiselina definira svojstva ulja i samim time svojstva dobivenog biodizela. Biodizel se također može proizvoditi od otpadne biomase kao i već korištenih jestivih ulja, pri čemu se njegove karakteristike ne mijenjaju značajno. Iz tog razloga se očekuje porast proizvodnje biodizela iz otpadnih ulja.

Biodizel ima visoku točku paljenja ($> 120^{\circ}\text{C}$) u usporedbi sa dizelom ($>55^{\circ}\text{C}$) i to ga čini sigurnijim za rukovanje. Osim što je i sigurniji za rukovanje biodizel je i ekološki prihvatljiviji što proizlazi iz povoljnije bilance ugljikovog dioksida. Osnova za proizvodnju biodizelskoga goriva jest ulje dobiveno iz sjemena, a poznato je da biljka za svoj rast troši određenu količinu ugljikovog dioksida. Pri uzgoju uljanih kultura koriste se razni poljoprivredni strojevi koji svojim radom proizvode ugljikov dioksid, a isti nastaje i u procesu prerade ulja u biodizelsko gorivo. Kod proizvodnje mineralnoga dizela se također koriste strojevi koji daju ugljikov dioksid. Međutim, razlika je u tome što se za daljnji uzgoj uljane kulture iz atmosfere preuzima dio ugljikovog dioksida nastalog izgaranjem i proizvodnjom biodizelskoga goriva, dok se kod mineralnoga dizelskoga goriva nastali ugljikov dioksid neprestano akumulira u atmosferi. Uzgojem uljane kulture, proizvodnjom ekološki prihvatljivog goriva, njegovim izgaranjem te ponovnim uzgojem, stvara se djelomično zatvoren i ekološki povoljan lanac nastajanja i potrošnje ugljikovog dioksida. [9]

Uspoređujući bilance ugljikovog dioksida za proizvodnju goriva kao i za izgaranje u motoru, procjenjuje se da je biodizelsko gorivo na 40 do 50% produkcije ugljikovog dioksida za mineralno gorivo. [10]



Slika 1. Prikaz molekule biodizela i molekule dizela [12]

Biodizel je manje toksičan i ne sadrži sumpor niti teške metale, ima bolju mazivost od dizela i smanjuje emisiju CO₂ kao i ostale ispušne plinove. Osim navedenih prednosti, proizvodnja biodizela ima i određene nedostatke kao što je smanjenje bioraznolikosti što dovodi do poskupljenja u prehrambenoj industriji. Također zbog povećane potrebe poljoprivrednih zemljišta za uzgoj sirovine za proizvodnju biodizela mogući je nastanak više stakleničkih plinova.

Iako ima svoje prednosti za upotrebu, ista ta svojstva mogu biti i nedostaci. Biodizel koji dospje u motorno ulje ne uspijeva ispariti zbog svog visokog vrelišta i na taj način dolazi do akumulacije u motornom ulju. Zbog njegovog prisustva dolazi do promjene svojstva u motornom ulju i time se djeluje negativno na sami motor i skraćuje vijek trajanja. Također biodizel ima i lošu oksidacijsku stabilnost i podložan je mikrobiološkoj kontaminaciji što rezultira nastajanjem taloga, začepljenjem filtra i korozijom u motoru.[8]

Biodizel kao i svako gorivo mora kvalitetom zadovoljiti standarde i odgovarajuće vrijednosti kemijskih i fizikalnih svojstva. Također, sirovine za proizvodnju biodizela različite su za određene regije te željena svojstva ovise i o geografskom položaju i klimatskim uvjetima tih regija.

2.2.1. Kvaliteta biodizela

Proizvodnja biodizela je rasprostranjena po cijelom svijetu. Industrijski proces proizvodnje biodizela sastoji se od više koraka, također se proizvodi od različitih sirovina i iz tih razloga je potrebno zadovoljiti propisane standarde za određenu regiju da bi se zadržala kvaliteta biodizela. Svaka regija ima svoje standarde za kvalitetu biodizela zbog različitih sirovina utjecajem geografskog položaja i klimatskih uvjeta. Kvaliteta biodizela se određuje prema nekoliko parametara kao što su cetanski broj, energetska vrijednost, mazivost, kinematička viskoznost, oksidacijska stabilnost i svojstva pri niskim temperaturama.

2.2.1.1. Cetanski broj

Sposobnost samozapaljenja je jedno od najvažnijih svojstva dizelskog goriva i ono se definira cetanskim brojem. Pokazuje kašnjenje u paljenju dizelskog goriva nakon ubrizgavanja. Što je cetanski broj veći, manje je kašnjenje i veća otpornost na opasne detonacije u cilindrima.

Dizelsko gorivo je smjesa ugljikovodika. Cetanski broj (CB) određuje se referentnim gorivima: lako zapaljivim cetanom (*n*-heksadekanu), cetanskog broja 100, i teško upaljivim alfa-metil-naftalinu, cetanskog broja 0. Cetan $C_{16}H_{34}$ ima dugu, lančastu strukturu, koja se lako cijepa i pali. Alfa-metil-naftalin $C_{11}H_{10}$ ima prstenastu strukturu, znatno otporniju na paljenje i detonacije. Prema važećim normama dizelsko gorivo treba imati cetanski broj veći od 49 (u praksi najčešće između 52 i 56). Na primjer, ako je CB 54, gorivo ima svojstva smjese 54 posto cetana i 46 posto alfa-metil-naftalina. [11]

Cetanski broj kod biodizela se povećava sa stupnjem zasićenosti i duljinom lanaca masnih kiselina. Zapravo biodizelsko gorivo ima viši cetanski broj od mineralnog goriva jer sadrži veći udio kisika, a samim time ima i bolju učinkovitost izgaranja.

2.2.1.2. Energetska vrijednost

Biodizelsko gorivo u odnosu na mineralno dizelsko gorivo ima manju energetska vrijednost. Energetska vrijednost biodizela iznosi 37,2 MJ/l dok za dizel iznosi 42,0 MJ/l, što označava veću potrošnja goriva pri istom broju prijeđenih kilometara jer je energetska vrijednost biodizela oko 90 % energetske vrijednosti običnog fosilnog dizela.

2.2.1.3. Mazivost

Također, jedno od važnih svojstva goriva jest mazivost koja definira sposobnost kapljevine da smanji trenje između površina. Dodavajući biodizel u fosilni dizel poboljšava se mazivost fosilnog dizela jer biodizel ima znatno bolju mazivost. Bolja mazivost je posljedica prisutnosti kisikovih atoma koji daju polarnost molekulama.

2.2.1.4. Kinematička viskoznost

Viskoznost se definira kao mjera otpora kapljevine prema tečenju i važna je za određivanje protoka goriva. Biodizelsko gorivo ima veću molekulsku masu i složeniju kemijsku strukturu i iz tog razloga je njegova viskoznost veća od viskoznosti fosilnog dizelskog goriva. Viskoznost fosilnog dizela raste sa porastom udjela biodizela u njihovoj mješavini. Veća viskoznost dovodi do slabijeg sagorijevanja goriva, većih emisija štetnih tvari te taloženja prljavštine u motoru.

Viskoznost ovisi o strukturi masnih kiselina pa je zato biodizel građen od masnih kiselina s dužim lancem viskozniji od biodizela koji je građen od masnih kiselina s kraćim lancem. Također uvođenjem dvostrukih veza se smanjuje viskoznost jer ovisi i o stupnju nezasićenosti. Raspored dvostukih veza je isto bitan jer *trans*-konfiguracija uzrokuje veću viskoznost od *cis*-konfiguracije. Prema europskim standardima, vrijednost kinematičke viskoznosti biodizelskog goriva iznosi 3,5 – 5 mm²/s. [13]

2.2.1.5. Oksidacijska stabilnost

Dugotrajnost biodizelskog goriva i mogućnost skladištenja ovisi o oksidacijskoj stabilnosti. Razni procesi poput oksidacije u aerobnim uvjetima, hidroliza uz prisutnost vlage, toplinsko razlaganje uz višak topline i kontaminacija nečistoćama mogu utjecati na stabilnost. Nestabilno gorivo može dovesti do formiranja taloga kao i do povećanja viskoznosti goriva. Stabilnost biodizela je manja od stabilnosti fosilnog dizela zbog prisutnosti kisika u biodizelu. Povišena nezasićenost utječe na oksidativnu stabilnost tako da ju smanjuje. Također raspored dvostrukih veza utječe na stabilnost pa je tako *trans*-konfiguracija stabilnija od *cis*-konfiguracije. Poboljšanje stabilnosti kod biodizelskog goriva se može postići dodavanjem antioksidativnih aditiva kao što su alkilfenoli. [13]

2.2.1.6. Svojstva pri niskim temperaturama

Svojstva biodizela pri niskim temperaturama karakterizira se vrijednostima tri točke: točka zamućenja (CP, eng. *cloud point*), točka filtrabilnosti (CFPP, eng. *cold filter plugging point*) i točka izlijevanja (PP, eng. *pour point*). Točka zamućenja se definira kao temperatura pri kojoj vosak koji se nalazi u biodizelskom gorivu počinje kristalizirati i ti kristali budu zamjetljivi i s time dolazi do zamućenja goriva. Za biodizelsko gorivo točka zamućenja određuje se unutar granica -3 do 12 °C. Točka filtrabilnosti je najniža temperatura pri kojoj gorivo prolazi kroz filter. Ispod te točke gorivo nema dobre karakteristike protoka te prestaje teći i počinje se smrzavati. Točka izlijevanja predstavlja najmanju temperaturu tekućeg goriva pri kojoj gorivo gubi svojstva protoka zbog još većeg nakupljanja kristala te predstavlja kritično svojstvo hladnog protoka. Loša svojstva biodizelskog goriva pri nižim temperaturama dovode do začepjenja filtra te na kraju i do prestanka rada motora zbog lošeg dotoka goriva. Svojstva biodizela se mogu poboljšati miješanjem sa fosilnim gorivom ili dodavanjem polimernih aditiva.

2.3. Sirovine za proizvodnju biodizela

Biodizel je alternativno gorivo kojim se može zamijeniti fosilno dizelsko gorivo. Za razliku od fosilnog goriva, čiji se resursi iz dana u dan smanjuju, biodizel se smatra obnovljivim izvorom energije jer se može proizvoditi iz biljnih ulja, recikliranog otpadnog jestivog ulja ili životinjske masti. Već dugi niz godina biodizel se komercijalno proizvodi širom svijeta i jasno dominiraju četiri uljane kulture kao sirovina za biodizel, a to su uljana repica na prvom mjestu, a slijede i suncokretovo ulje, sojino ulje, palmino ulje i ostali izvori.

Izbor ulja koji će se koristiti ovisi puno o samoj geografskoj poziciji države koja proizvodi biodizel, odnosno o samoj dostupnosti sirovine. Mijenjanjem prehrambenih navika i prelaskom na biljna ulja i masnoće povećala se i njihova potrošnja. Povećanje proizvodnje i poboljšanje kvalitete ulja uljane repice, omogućilo je brzo širenje te kulture pogotovo u Europi. Uljana repica izabrana je za proizvodnju biodizela zbog njene relativno niske cijene u odnosu na druge uljarice i još uz to, repica je najraširenija uljana kultura u Europi. Najznačajnije domaće kulture za proizvodnju biljnih ulja su suncokret i uljana repica. U primorskom dijelu Hrvatske proizvodi se maslinovo ulje.

Budući da ulje repice ima visok sadržaj mononezasićene oleinske kiseline i niski sadržaj zasićenih i polinezasićenih masnih kiselina, ono je praktično idealna sirovina za proizvodnju biodizela s obzirom na karakteristike sagorijevanja, oksidativnu stabilnost i ponašanje pri niskim temperaturama.

Iako se u Hrvatskoj biodizel u najvećoj mjeri proizvodi iz uljane repice, prosječni prinosi iznose od 2,2 do 2,5 t/ha što je vrlo nisko. No s obzirom da se repica najčešće uzgaja na najlošijim, neuređenim tlima s izraženim depresijama u kojima površinska voda stagnira može se reći da je takav mali prihod razumljiv. Zastarjela i neadekvatna mehanizacija i nedovoljna educiranost obiteljskih gospodarstava, daljnji su razlozi niskih prosječnih prinosa uljane repice, odnosno ukupne proizvodnje sirovine za proizvodnju biodizela. [9]

S obzirom da je još uvijek proizvodna cijena jedna od osnovnih prepreka za potpunu komercijalizaciju biodizela, istraživanja su usmjerena prema pronalaženju jeftinijih sirovina jer je udio cijene sirovine oko 75% od ukupne cijene biodizela. Pokušava se povećati proizvodnja biodizela iz sirovina poput otpadnih jestivih ulja, nejestivih ulja te nusproizvoda prehrambene industrije. Takve sirovine su jeftinije u odnosu na jestiva ulja i masti. Međutim, one imaju visok sadržaj slobodnih masnih kiselina i vode što negativno utječe na konvencionalnu industrijsku proizvodnju biodizela. Tako da se istraživanja također usmjeravaju ne samo na pronalaženje alternativnih jeftinijih sirovina nego i na pronalaženje novih tehnologija za proizvodnju biodizela koje će biti isplativije za sintezu iz takvih sirovina. [20]

Iz već navedenog proizvoda primorske Hrvatske, maslinovog ulja, kao nusprodukt se dobiva otpadna voda i komina masline. Zbog dobrih termokemijskih karakteristika i znatne energetske vrijednosti komine masline, otvara se mogućnost iskorištavanja u energetske svrhe. Korištenjem komine masline u svrhu sirovine za proizvodnju biodizela moguće je smanjiti upotrebu poljoprivrednih zemljišta i dobara za neprehrambenu industriju. Komina se u Hrvatskoj dugo koristila kao ogrjevno sredstvo, međutim biogoriva dobivena iz biomase komine su u posljednje vrijeme dobila više interesa radi upotrebe u poljoprivredne i transportne svrhe. Kako bi se sintetizirao biodizel iz komine masline potrebno je ekstrahirati ulje koje se zatim daljnim postupcima, poput transesterifikacije, pretvara u biodizel. Takav biodizel zadovoljava europske standarde i sadrži dobra svojstva što se može pripisati i visokom sastavu oleinske kiseline u ulju komine masline. Snaga motora dobivena biodizelom iz komine masline ne odstupa od snage dobivene biodizelom iz drugih sirovina. [2][33]



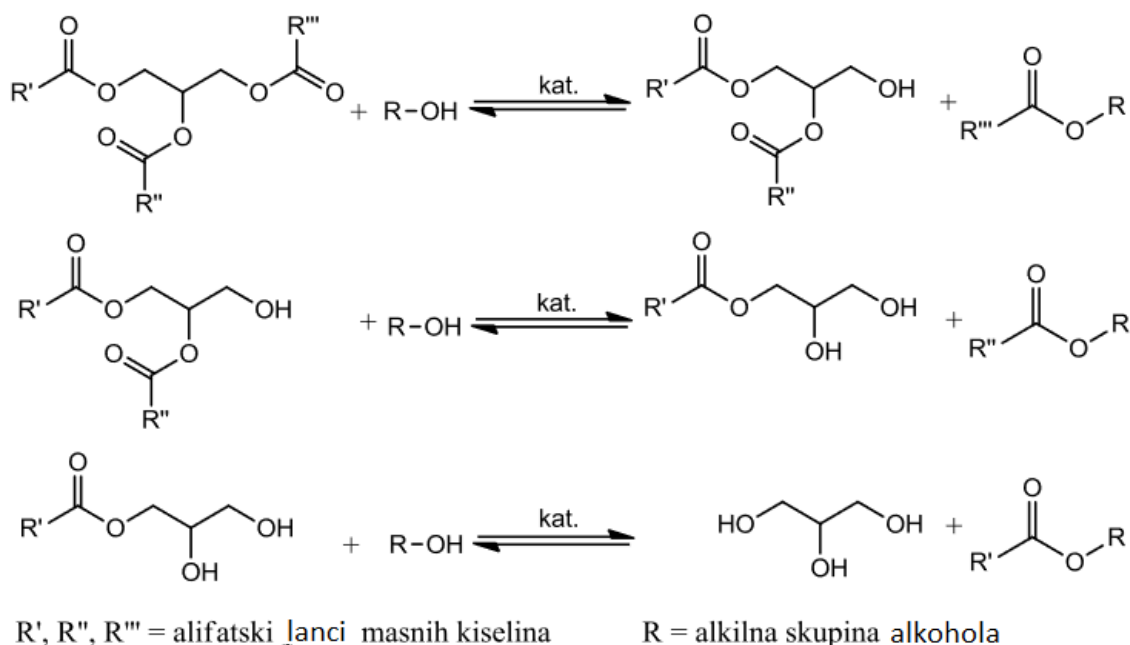
Slika 2. Prikaz međuprodukta i produkta iz otpadnog ulja

2.4. Transesterifikacija

Biodizel je komercijalni naziv za metil-ester masnih kiselina. Dobiven je reakcijom transesterifikacije triglicerida iz različitih ulja pomoću metanola, etanola ili drugih alkohola u prisustvu katalizatora.

Transesterifikacija je trenutno najpogodniji način pretvorbe biljnih ulja i životinjskih masti u biodizelsko gorivo. Razlog tome su povoljni uvjeti temperature i tlaka uz relativno visoko iskorištenje. Transesterifikacija je vrsta organske reakcije u kojoj jedan ester prelazi u drugi zamjenom alkoksidne skupine. Odnosno reakcija ulja ili masti s alkoholom gdje nastaju esteri i glicerol. Transesterifikacija ulja se odvija u tri stupnja u kojoj trigliceridi reagiraju s nižim alkoholima (metanol, etanol, propanol) pri čemu nastaju novi esteri (FAME, FAEE i FABE) i glicerol te dvije skupine međuprodukata: digliceridi i trigliceridi. [6]

Za veće iskorištenje reakcije transesterifikacije potrebno je da molarni omjer alkohola u odnosu na trigliceride iznosi minimalno 3:1. Zapravo bi taj omjer u praksi trebao biti veći kako bi se lakše postigla ravnoteža koja bi omogućila veću konverziju estera u kraćem vremenu. [15]



Slika 3. Prikaz reakcije transesterifikacije ulja [6]

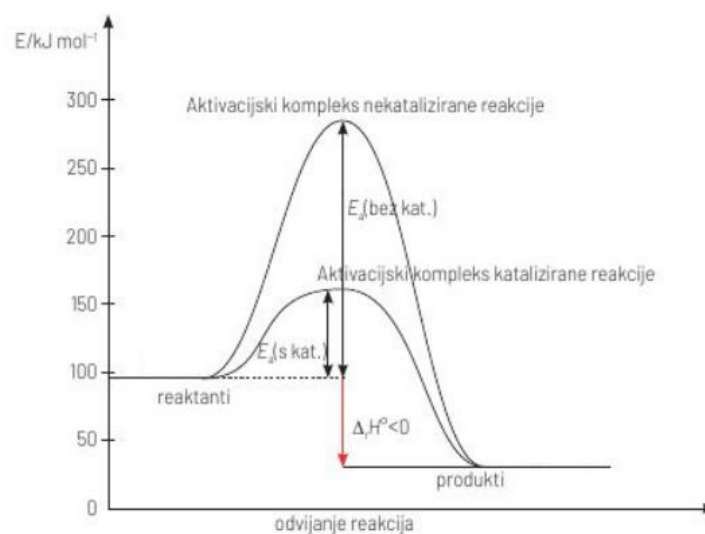
Transesterifikacija estera započinje nukleofilnim napadom alkohola. Alkohol, uklanjajući proton vezan za atom kisika, postaje nukleofil zbog prisutnosti slobodnih parova elektrona. Nukleofil može napasti atom ugljika koji je vezan za dva atoma kisika. Ugljikov atom dobiva parcijalni pozitivni naboj jer dva atoma kisika privlače vezne elektrone prema sebi, budući da je afinitet elektrona kisikovih atoma veći od atoma ugljika. Dakle, ugljik s djelomičnim pozitivnim nabojem je dobro mjesto za napad nukleofila. To tvori srednju molekulu koja je sastavljena od estera i alkohola vezanog za ugljikov atom (s djelomičnim pozitivnim nabojem) kroz kisik. Budući da je intermedijer nestabilan, dolazi do pregrađivanja. Tamo se uklanja -OR skupina karboksilne kiseline. Ali skupina alkohola ostaje vezana za ugljik. Tada se stvara novi ester. Ova reakcija zahtijeva kisele ili bazične katalizatore kako bi se smanjila aktivacijska energija reakcije. [14]

2.4.1. Nekatalizirana transesterifikacija

Sintezu biodizela je moguće provesti na više načina: uz katalizatore i bez katalizatora. Nekatalizirana transesterifikacija je postupak gdje se proces transesterifikacije odvija neposrednom reakcijom između ulja ili masti i alkohola. Kako je do konverzije dolazilo pri visokim temperaturama (200 °C) i to tek nakon nekoliko sati, bilo je potrebno unaprijediti takav proces. Primjenom superkritičnih uvjeta, visoka temperatura i tlak, nastaje jednofazni sustav ulje/alkohol koji omogućava vrlo brzu pretvorbu reaktanata pri visokim temperaturama. Nažalost takav proces nije komercijalno upotrebljiv jer se radi o ekonomski nepovoljnim uvjetima. [16]

2.4.2. Katalizirana transesterifikacija

Transesterifikacija je kemijska reakcija koja daje novu molekulu. Poznato je da za nastanak nove molekule unutar reakcije je potrebno preći energetska barijeru odnosno energiju aktivacije. Zapravo ta minimalna energija koja je potrebna da dođe do reakcije je proporcionalna temperaturi. Za dobivanje biodizela je potrebna velika količina energije, odnosno topline i zato se u reakciju dodaje katalizator koji omogućava novi put reakcije. Energija aktivacije reakcije uz katalizator je manja i zato je reakcija brža. Djelovanje katalizatora sastoji se u tome da on kratkotrajno reagira s jednim reaktantom stvarajući nestabilni kompleks, koji zatim reagira s drugim reaktantom, pa ponovno nastaje katalizator koji izlazi iz reakcije nepromijenjen. [17]



Slika 4. Prikaz energetskog profila bez katalizatora i uz katalizator [17]

Općenito, transesterifikacija se provodi uz lužnate ili kisele katalizatore. Za upotrebu lužnatih katalizatora, sirovine trebaju biti bez vlage te udio slobodnih masnih kiselina u ulju treba biti manji od 1 %. Kod većih udjela slobodnih masnih kiselina i ukoliko ima vode u sirovini, preferira se kiselo katalizirana transesterifikacija. [18]

2.4.2.1. Homogeno katalizirana transesterifikacija

Proces transesterifikacije uz homogeni katalizator ne odvija se u homogenom sustavu. Naime, katalizatori koji se koriste: KOH, NaOH, K- i Na-alkoholati su topljivi u alkoholu i stvara se alkoholat, pa odtud naziv homogeno katalizirana reakcija. Naime, metanol nije topljiv u ulju pa je zato sustav na početku reakcije heterogeni sustav dviju kapljevina. Zatim se pri miješanju sustava metanol koji sadrži otopljeni katalizator dispergira u uljnoj fazi. Topljivost ulja u metanolu nije velika pa se ne može očekivati brza reakcija. Proces se može prikazati kao slijedni proces. Prvo dolazi do prijenosa molekula ulja kroz granični sloj, a zatim se odvija kemijska reakcija. Difuzija će se brže odvijati ako je granični sloj tanji. Daljnim tijekom reakcije postupno se stvaraju uvjeti za nastajanje jednofaznog sustava koji ponovno prelazi u dvofazni zbog nastajanja glicerola. Zatim dolazi do nestajanja katalizatora iz reakcijskog sustava jer je katalizator topljiviji u glicerolu, što uzrokuje usporavanje reakcije. [16]

2.4.2.2. Heterogena katalizirana transesterifikacija

Heterogena transesterifikacija se provodi sa čvrstim katalizatorom te reaktantima i heterogeni katalizatori obično imaju veliku površinu za interakciju. Ta interakcija reaktanata sa površinom katalizatora čini ih reaktivnijima te je odvajanje katalizatora od reakcijskog produkta jednostavnije. Također se pojednostavljuje i čišćenje esterske faze, a dobiveni glicerol može se dobiti kao vrlo čista kemikalija bez posebne obrade. Takvi katalizatori mogu biti lužnati i kiseli. Posljednjih godina se istražuju enzimski katalizatori, koji se nanose na čvrsti nosač i tako postaju heterogeni katalizatori, pa imaju prednosti heterogenih katalizatora. Jedni od mogućih heterogenih katalizatora su kalcijev oksid, cirkonijev oksid, titanijev oksid, kositrov oksid, zemnoalkalijski metalni oksidi, hidrotalciti. [16]

2.4.2.3. Lužnato katalizirana transesterifikacija

Najčešći lužnati katalizatori su kalijev i natrijev hidroksid kao i kalijev i natrijev metoksid. Lužnato katalizirana reakcija transesterifikacije s metanolom se provodi pri temperaturi od 60°C i molarnom omjeru metanol:ulje 6:1. Lužnato katalizirana reakcija ima kratko reakcijsko vrijeme, visoku konverziju u relativno blagim uvjetima, manja korozivnost reakcijskih smjesa što dopušta upotrebu jeftinijih materijala za opremu te manji reakcijski volumeni zbog povoljnijeg omjera reaktanata. Prisutstvo vode u reakcijskoj smjesi te visok udio slobodnih masnih kiselina dovodi do saponifikacije ulja čemu je rezultat nepotpuna reakcija te teža separacija neizreagiranih reaktanata, produkata i nusprodukata. [18]

2.4.2.4. Kiselo katalizirana transesterifikacija

Kao kiseli katalizator se najčešće koristi sumporna ili sulfonska kiselina. Kiselo katalizirana transesterifikacija karakterizirana je malim brzinama reakcije posebice u usporedbi s lužnato kataliziranim reakcijama (4000 puta sporije). Prednost procesa s kiselim katalizatorom nad procesom s lužnatim katalizatorima je to što nije osjetljiv na prisustvo slobodnih masnih kiselina te može istovremeno provoditi transesterifikaciju i esterifikaciju. Unatoč prednostima, kiseli katalizatori nisu ekonomski prihvatljivi za komercijalnu primjenu. Na primjer, za visoku konverziju potrebna je povišena temperatura (95°C), znatno veći omjer alkohol/ulje (20:1), dulje vrijeme trajanja reakcije te takvi katalizatori korodiraju opremu. [6]

2.4.2.5. Enzimsko katalizirana transesterifikacija

Enzimi koji se koriste u reakcijama s masnim kiselinama su lipaze i oni imaju ključnu ulogu u razgradnji lipida. Enzimi su biokatalizatori koji imaju određene prednosti s obzirom na klasične katalizatore, a to su njihova specifičnost, regioselektivnost i enantioselektivnost koje omogućavaju katalitičke reakcije sa smanjenim nusproduktima, manjim troškovima obrade otpada i uvjetima reakcija koji su blaži glede temperature i tlaka. Korištenje enzima lipaze u industrijskoj primjeni vrlo je značajno, pogotovo od kada se lipaze mogu višestruko upotrebljavati što bitno umanjuje troškove katalizatora. Kratkolančani alkoholi (metanol, etanol) mijenjaju svojstva lipaza što se može negativno odraziti na reakciju, pa se ispituju novi načini proizvodnje biodizela korištenjem metil-acetata kao acil-akceptora. [19]

2.5. Pročišćavanje biodizela

Biodizel dobiven transesterifikacijom nije još dovoljno dobar za komercijalnu upotrebu. Zaostale nečistoće, komponente koje su rezultat nepotpune konverzije triglicerida te neželjene produkte sporednih reakcija poput glicerola treba ukloniti da bi se biodizel mogao koristiti za rad u motoru. Moguća oštećenja za motor kao i smanjenje kvalitete biodizela uzrokovana tim onečišćenjima su prikazana u Tablici 1.

Tablica 1. Utjecaj nečistoća na biodizel i motor [21]

Nečistoća	Posljedica
Slobodne masne kiseline (FFA)	<ul style="list-style-type: none">- korozija- niska oksidativna stabilnost
Voda	<ul style="list-style-type: none">- formiranje FFA- korozija- rast bakterija (začepljenje filtera)
Metanol	<ul style="list-style-type: none">- smanjenje gustoće i viskoznosti- smanjenje temperature zapaljenja- korozija
Glicerol	<ul style="list-style-type: none">- povećanje viskoznosti- nastajanje naslaga- kristalizacija
Sapun, katalizator	<ul style="list-style-type: none">- nastajanje naslaga- sulfatni pepeo (začepljenje filtera)
Slobodan glicerol	<ul style="list-style-type: none">- povećana emisija aldehida i akroleina- taloženje

Procesi za proizvodnju biodizela su često tehnički zahtjevni i zahtijevaju više od jednog procesa pročišćavanja i time se cijena proizvodnje biodizela povisuje. Potrebno je prvotno odvojiti sirovi biodizel od glicerola zatim ukloniti alkohol. Biodizel u svom sastavu još sadrži slobodne molekule glicerola, sapun, katalizator, suvišak alkohola, metale, vodu, ulje i gliceride. Potrebno je ukloniti sve nečistoće kako bi biodizel zadovoljio standard kvalitete te bio pogodan za komercijalnu upotrebu.

Kako bi zadovoljio sve standarde biodizel se pročišćava na dva načina: mokrim pranjem i suhim pranjem. Obje metode su prihvaćene i primjenjuju se u komercijalne svrhe. Mokro pranje uklanja topljive nečistoće poput zaostalog katalizatora, metanola, sapuna i glicerola. Pranje se provodi pomoću deionizirane vode, mineralne kiseline s vodom i organskih otapala s vodom. Suho pranje se izvodi pomoću adsorpcije i adsorbenata poput magnezijevog silikata, kalcijevog magnezijevog silikata i bisorbenata bez prisutnosti otapala. Kao nove, alternativne metode pročišćavanja se koriste metode odvajanja membranom te ekstrakcija ionskim kapljevina i eutektskim otapalima. [34]

2.5.1. Adsorpcija

Adsorpcija je proces u kojemu čestice plina ili kapljevine bivaju privučene na površinu krutog tijela. Adsorpcija može biti fizikalna ili kemijska. Kod fizikalne adsorpcije čestice su privučene na površinu fizikalnim silama. Kod kemijske adsorpcije, koja se odvija na višim temperaturama, čestice su vezane uz površinu kemijskim vezama. [22]

U procesu pročišćavanja putem adsorpcije se koriste određeni adsorbensi koji selektivno adsorbiraju nečistoće iz biodizela. Ova metoda nudi određene prednosti kao što je kraće vrijeme pročišćavanja bez potrošnje vode i proizvodnje otpadnih voda što daje biodizel sa prihvatljivim udjelom vode. Međutim, istraživanja su pokazala da veliki dio biodizela zaostaje na stjenkama tijekom suhog pranja te je zato bolje koristiti mokro pranje za pročišćavanje biodizela. [23]

2.5.2. Membranska filtracija

Membranska tehnologija pročišćavanja jedna je od mogućih novih metoda pročišćavanja biodizela. Uporaba membrana pokazala se kao alternativna metoda kojom se dobiva biodizel s manjim udjelom glicerola i to bez uporabe vode. Membrane koje se koriste za pročišćavanje biodizela mogu biti keramičke i polimerne. [24]

Membranska filtracija je pogodna za odvajanje natrijevih sapuna i alkohola, jednostavna za uporabu i primjenu te nije potrebna velika količina energije. Međutim, potreba za čišćenjem membrane te manja propusnost povećava trošak za proizvodnju biodizela. [25]

2.5.3. Ekstrakcija

Ekstrakcija je proces separacije koji se provodi pomoću otapala ili organskih reaktanata. Temelji se na raspodjeli otopljene tvari između dviju kapljevina koje se međusobno ne miješaju. Prijenos tvari odvija se difuzijom otopljene tvari kroz faznu granicu fino raspršenih kapljica, najčešće otapala u otopini. Jedna faza, najčešće organska, koja je obogaćena s tvari koja se ekstrahira, naziva se ekstrakt. Druga faza, najčešće vodena, koja je osiromašena postupkom naziva se rafinat. Faze se odvajaju gravitacijskom ili centrifugalnom silom. Kad se ekstrakcija primjenjuje za pročišćavanje, pri čemu nečistoće prelaze u ekstrakt, rafinat je koristan proizvod ekstrakcije. [26]

Ekstrakcija je jedna od najčešćih metoda za pročišćavanje biodizela te se kvalificira kao postupak mokrog pranja. Jednostavna metoda pročišćavanja te vrlo učinkovito uklanjanje glicerola i metanola su jedne od prednosti ovakvog procesa, a velika količina vode te sušenje koje zahtjeva puno energije i vremena dodatno povisuje troškove proizvodnje te tako čini metodu neisplativom. Taj nedostatak je i razlog zašto se češće koriste organska otapala, ali i ona moraju zadovoljiti zahtjeve kao i ekološku prihvatljivost. Upotreba takvih otapala nepovoljno utječe na okoliš zbog svoje toksičnosti no i zbog problema s odlaganjem takvog otpada. Da bi proces bio ekonomski i ekološki prihvatljiv, vrše se istraživanja za pronalaskom otapala koje bi zadovoljilo sve kriterije. [27]

Kao takva prihvatljiva otapala poznate su nam ionske kapljevine i eutektička otapala, koja zbog svojih svojstava i sposobnosti omogućuju primjenu u ekstrakciji.

2.5.3.1. Ionske kapljevine

Ionske kapljevine su organske soli koje se tale pri temperaturi nižoj od 100°C, imaju neznatnu hlapljivost, nezapaljive su, imaju veliku toplinsku, kemijsku i elektrokemijsku stabilnost. Ta svojstva omogućuju upotrebu ionskih kapljevina kao zelenu zamjenu za organska otapala. Za razliku od klasičnih otapala koja su građena od molekula, ionske kapljevine su građene od pozitivno i negativno nabijenih iona.

Ionske kapljevine su prvotno korištene kao otapala u elektrokemiji zbog dobre električne provodnosti i inertnosti iona prema elektrokemijskoj oksidaciji i redukciji. No, razvojem takvog otapala se širilo i područje primjene. Zbog sposobnosti otapanja spojeva poput soli, lipida, proteina, aminokiselina, šećera, polisaharida i organskih otapala, ionske kapljevine se

moгу koristiti u procesima ekstrakcije i separacije biološki važnih komponenti poput biodizela. Ionska otapala se mogu vrlo jednostavno regenerirati nakon procesa zbog niskog tlaka i toplinske stabilnosti, što ih čini ekonomski i ekološki prihvatljivim otapalima. No, zbog visoke cijene i nedostatka podataka o utjecaju na ljude i okoliš trenutno nisu za široku komercijalnu primjenu. [28]

2.5.3.2. Eutektička otapala

Eutektička otapala (engl. *Deep Eutectic Solvents, DES*) su prihvatljivija alternativa klasičnim otapalima. Ona su povoljnija, sintetički dostupnija, netoksična i biorazgradiva. Zadovoljavaju sve ekološke kriterije te su tako pogodnija za upotrebu od ionskih kapljevine. Takva otapala se dobivaju kombiniranjem kvaterne amonijeve soli kao što je kolin klorid sa donorem vodikove veze poput uree ili glicerola ili sa Lewisovom kiselinom. Zbog svojstva poput nehlapljivosti, nezapaljivosti i visoke viskoznosti, DES se često nazivaju četvrtom generacijom ionskih kapljevine, iako nisu u potpunosti sastavljena od ionskih vrsta. Niska cijena komponenti, jednostavna priprema, niska toksičnost i održivost čine DES jednim od poželjnijih otapala. [29][30]

3. EKSPERIMENTALNI DIO

3.1. Cilj rada

Cilj ovog rada je ekstrahirati preostalo ulje iz komine masline te ga iskoristiti kao sirovinu za sintezu biodizela. Biodizel će se sintetizirati pomoću homogenih i heterogenih katalizatora te će se istražiti utjecaj različitih katalizatora na konverziju ulja u biodizel. Sirovi biodizel pročistit će se kapljevinskom ekstrakcijom pomoću niskotemperaturnog eutektičkog otapala.

3.2. Materijali i kemikalije

Za sintezu biodizela korištena je komina masline. Za pripravu kalcijeva oksida (CaO), heterogenog katalizatora, korištene su ljuske kokošjeg jajeta.

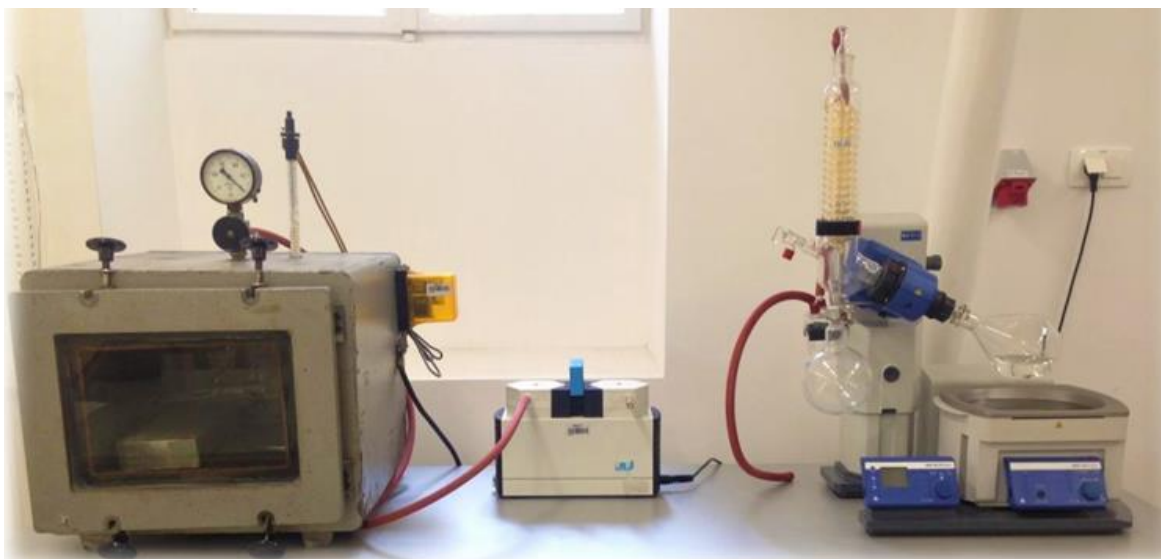
Kemikalije korištene prilikom izvođenja eksperimentalnog dijela rada nalaze se u tablici 2.

Tablica 2. Popis kemikalija

Naziv	Molekulska formula	Molarna masa (g/mol)	CAS broj
heksan	C_6H_{14}	86	110-54-3
etanol	C_2H_5OH	46,07	64-17-15
dietil-eter	$(C_2H_5)_2O$	74,12	60-29-7
kalijev hidroksid	KOH	56,11	1310-58-3
natrijev hidroksid	NaOH	39,99	1310-73-2
metanol	CH_3OH	32,04	67-56-1
kalijev karbonat	K_2CO_3	138,205	584-08-7
kolin klorid	$C_5H_{14}ClNO$	139,62	67-48-1
etilen glikol	$C_2H_6O_2$	62,07	107-21-1

3.3. Priprava niskotemperaturnih eutektičkih otapala

Prije priprave eutektičkih otapala, kolin klorid, etilen glikol i kalijev karbonat sušeni su pri sniženom tlakom i temperaturi od 60 °C kako bi se uklonila eventualno prisutna voda. Osušene komponente miješaju se u točno definiranom molnom omjeru u rotacijskom vakuum isparivaču sve dok se ne dobije homogena kapljevina (60 °C, 40 mbar). Pripravljena su dva otapala: DES1 (kalijev karbonat – etilen glikol (1:2,5)) i DES2 (kolin klorid – etilen glikol (1:10)). DES1 korišten je za deacidifikaciju ulja a DES2 za pročišćavanje sirovog biodizela. Na slici 5 prikazani su vakuum sušionik i rotacijski vakuum isparivač.



Slika 5. Vakuum sušionik i rotacijski vakuum isparivač

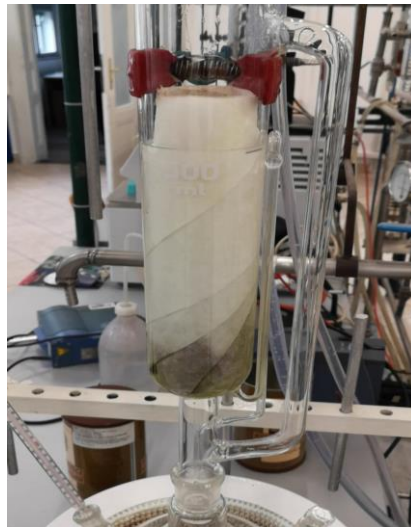
3.4. Ekstrakcija ulja iz komine masline

Komina masline je prvotno odleđena i zatim sušena dva dana u atmosferskom sušioniku na 60 °C. Zatim se komina usitnila pomoću mlinca za kavu. Homogena smjesa komine je stavljena u celulozni tuljac, slika 6.

Za ekstrakciju ulja korištena je Soxhlet ekstrakcija uz *n*-heksan kao otapalo, slika 7. Ekstrakcija se izvodi tako da se *n*-heksan upari, kondenzira i propusti kroz usitnjenu kominu masline. Nakon što otapalo prođe kroz homogenu smjesu vraća se zajedno sa ekstraktom u tikvicu. Soxhlet ekstrakcija se provodila 3 sata tako što je nekoliko puta *n*-heksan prošao kroz kominu dok se nije više primjećivalo naznaka ulja u području za ekstrakciju.



Slika 6. Tuljac sa usitnjenom kominom



Slika 7. Soxhlet ekstrakcija

3.5. Određivanje kiselinskog broja

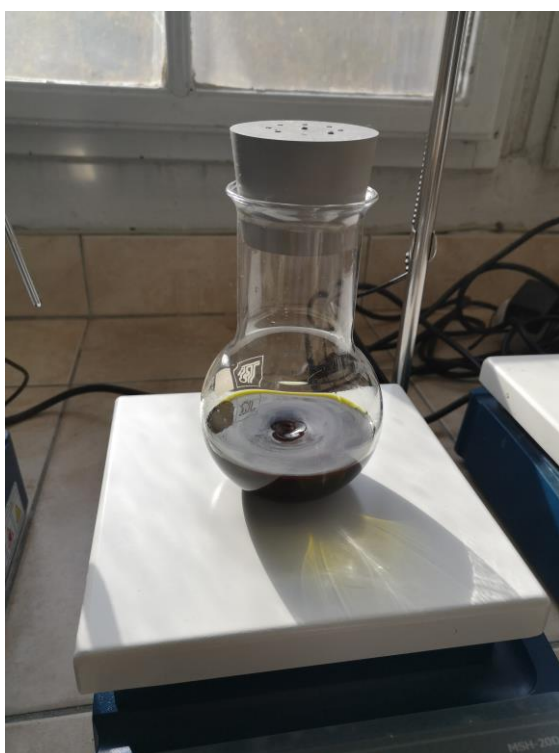
Kiselinski broj je veličina koja je proporcionalna udjelu slobodnih kiselina u nekom uzorku, a odgovara masi kalijeva hidroksida, izraženoj u miligramima, koja je potrebna da se neutraliziraju kiseline u 1 g uzorka. Primjenjuje se pri ispitivanju kvalitete masti, ulja i sl. [3]. Slobodnih masnih kiselina ne smije biti previše u ulju, inače dolazi do brže oksidacije ulja i samim time do kvarenja biljnih ulja.

Volumetrijska titracija, kojom se određuje kiselinski broj, je izvođena pomoću pipete u kojoj se nalazi otopina kalijev hidroksid u etanolu, 0,1 M, s kojim se neutraliziraju slobodne masne kiseline. Uzorci za ispitivanje su stavljeni u Erlenmeyerovu tikvicu. Izvaže se otprilike 1g uzorka i u njega se stavi 25mL otapala. Kao otapalo je korištena smjesa dietil-etera i etanola (volumni omjer 1:1) uz 3 kapi fenolftaleina koji će dati ružičastu boju u lužnatoj otopini.

Kiselinski broj se računa pomoću koncentracije, molarne mase i volumnog utroška KOH za titraciju te mase ulja kao što je prikazano u jednadžbi 1. Izražen je u miligramima KOH u masi uzorka.

$$KB \text{ mg KOH/g} = \frac{c(\text{KOH}) * M(\text{KOH}) * V(\text{KOH})}{m(\text{ulja})} \quad (1)$$

Ulje se miješalo sa otapalom u omjeru 10:1, 30 minuta. Nakon toga je centrifugiranjem pri 3500 o/min, izdvojeno ulje kojem je ponovno određen kiselinski broj.



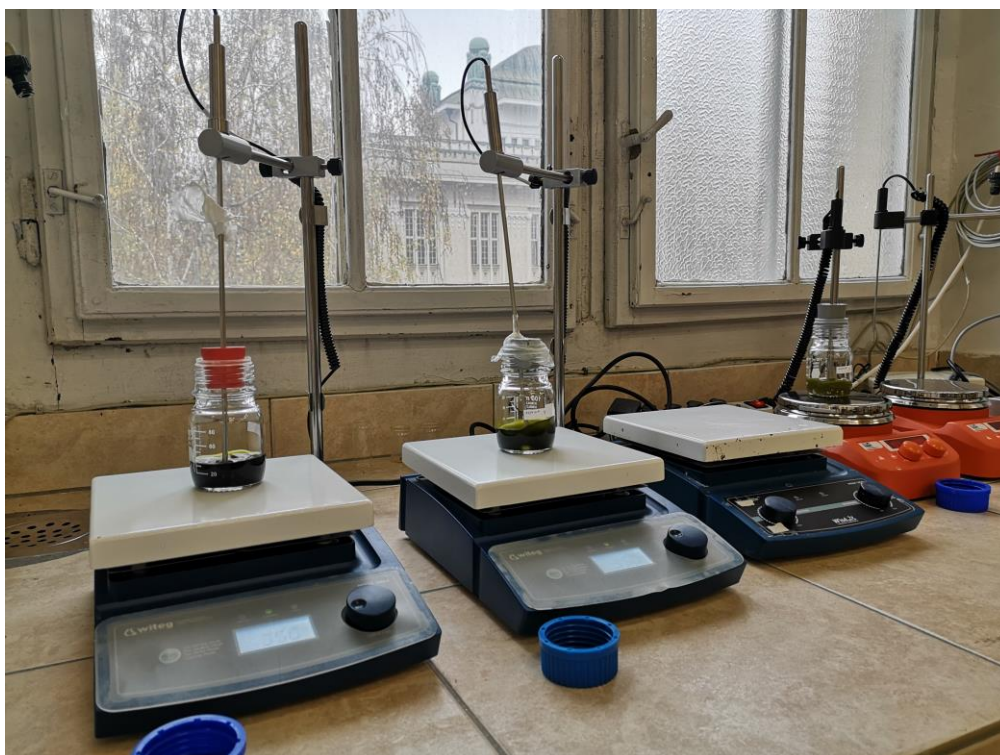
Slika 8. Miješanje ulja sa DES-1



Slika 9. Centrifugiranje smjese

3.6. Sinteza i pročišćavanje biodizela

Biodizel je sintetiziran iz ulja postupkom transesterifikacije pomoću metanola u prisustvu homogenih i heterogenih katalizatora. Korištena su dva homogena katalizatora: NaOH i KOH koji su u omjeru mase sa metanolom i uljem bili 1:40:100. Dok je kao heterogeni katalizator korišten CaO u omjeru sa metanolom i uljem 4:33:100. Prvotno su katalizatori pomiješani sa metanolom te stavljeni u ultrazvučnu kupelj kako bi se brže otopili. Na taj način nastaju otopine natrijeva, odnosno kalijeva metoksida. Nakon toga su smjese pripremljene u danom omjeru i stavljene na magnetsku miješalicu pri 500 o/min na 60 °C tijekom 3 sata.



Slika 10. Sinteza pomoću katalizatora

Dobivene heterogene smjese su zatim odvojene centrifugiranjem pri 3500 o/min kako bi se separirale faze. Biodizel sintetiziran pomoću katalizatora CaO nije bio reprezentativan te se nisu analizirala njegova svojstva. Pročišćavanje biodizela dobiven katalizatorima NaOH i KOH od glicerola i glicerida je zatim provedeno uz DES2, koji se sastoji od kolin klorida i etilen glikola, pomoću magnetske miješalice tijekom 1 sata u omjeru 1:1. Biodizel i otapalo separirani su centrifugiranjem pri 3500 o/min.

3.7. Karakterizacija biodizela

Sintetizirani biodizel je potrebno analizirati kako bi se utvrdilo zadovoljava li standard kvalitete. Korištene su sljedeće metode analize uzoraka: infracrvena spektroskopija s Fourierovom transformacijom (FTIR, eng. *Fourier Transform Infrared Spectroscopy*), spektroskopija protonске nuklearne magnetske rezonancije (^1H NMR, eng. *Proton Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy*) te plinska kromatografija (GC, eng. *Gas Chromatography*).

3.7.1. Infracrvena spektroskopija s Fourierovom transformacijom

FTIR spektroskopija je tehnika kojom se identificiraju sastavnice uzorka analizom apsorpcijskih ili emisijskih spektara infracrvenog zračenja. Spektar se sakuplja propuštanjem infracrvene zrake kroz uzorak te se otkriva koliko se energije apsorbira na svakoj valnoj duljini. Fourierov alat omogućava simultano mjerenje svih valnih duljina te pokazuje na kojim valnim duljinama uzorak apsorbira najviše IR zračenja. Analizom apsorpcijskih svojstava se otkriva molekularna struktura uzorka. [31] FTIR spektri snimljeni su na spektrometru prikazanom na slici 11.



Slika 11. FTIR spektrometar - Bruker Vertex 70

3.7.2. Spektroskopija protonske nuklearne magnetske rezonancije

Spektroskopija koja se temelji na protonskoj nuklearnoj magnetskoj rezonanciji. Ispitivana tvar otapa se u deuteriranome otapalu da bi se izbjegao utjecaj vodikovih atoma otapala na one u ispitivanoj tvari. Ova metoda služi za određivanje strukture i svojstva molekula i temelji se na apsorpciji energije jezgre u području radio-valova. [32] ^1H NMR spektri snimljeni su na uređaju prikazanom na slici 12. Spektri su snimljeni u deuteriranom kloroformu uz tetrametilsilan kao unutarnji standard.



Slika 12. NMR Spektrometar Bruker Avance 300

3.7.3. Plinska kromatografija

Plinska kromatografija je analitička tehnika koja se koristi za separaciju i identifikaciju komponenata smjese. Komponente smjese pri tome moraju biti hlapljive i termički stabilne. Plinskom kromatografijom određen je udio pojedinih metilnih estera masnih kiselina (Varian 3800) te koncentracija glicerola i glicerida u biodizelu (Agilent 7890A) prije i nakon ekstrakcije. Uređaji su prikazani na slici 13.



Slika 13. Plinski kromatografi: Varian 3800 i Agilent 7890A

4. REZULTATI I RASPRAVA

Od ukupno 716,14g usitnjene homogene smjese komine masline dobiveno je 84,35g ulja putem Soxhlet ekstrakcije. Obično se ekstrahira oko 8% ulja iz komine masline, no iz komine masline korištene u eksperimentu dobiveno je 11,78% ulja. [35]

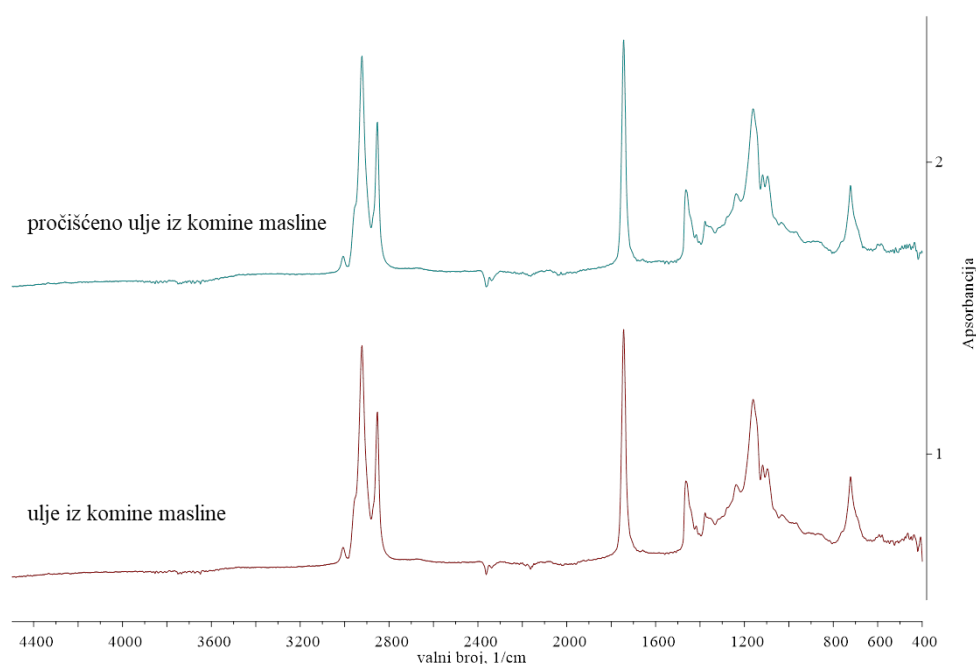
Kako je kiselinski broj ekstrahiranog ulja bio veći od 2 mg KOH/g ulja (2,025 mg KOH/g ulja), bilo je potrebno provesti ekstrakcijsku deacidifikaciju pomoću DES1. Nakon ekstrakcije, kiselinski broj se smanjio na 0,376 mg KOH/g ulja pa se ulje moglo koristiti za sintezu biodizela. Suvišak FFA u ulju negativno djeluje na konverziju triglicerida u biodizel kada se transesterifikacija provodi u prisustvu lužnatih katalizatora (saponifikacija).

Nakon sinteze biodizela provedene su FTIR i $^1\text{H-NMR}$ analize uzoraka.

4.1. Karakterizacija ulja i biodizela

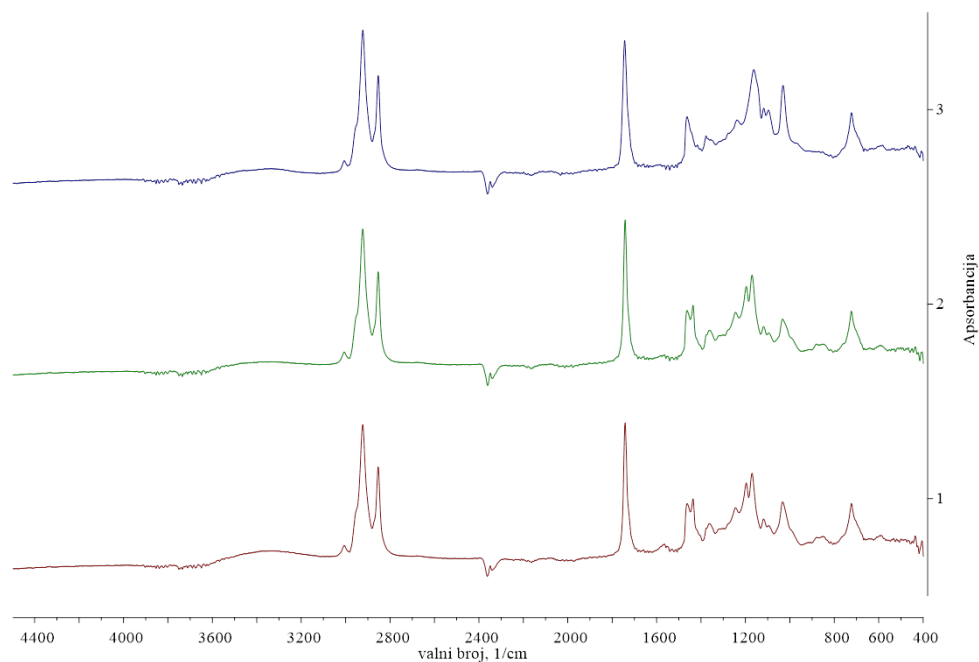
4.1.1. FTIR analiza

Na slici 14 prikazan je FTIR spektar ulja komine masline prije i nakon ekstrakcije. Pikovi između 3000 i 2800 cm^{-1} su karakteristični za CH skupinu te pik vrijednosti 1740 cm^{-1} odgovara esterskim karbonilnim skupinama, dok pik od 1150 cm^{-1} odgovara rastezanju OCH_3 skupine. S obzirom na relativno mali udio FFA u sirovom ulju, prisustvo FFA nije identificirano na FTIR spektrima.

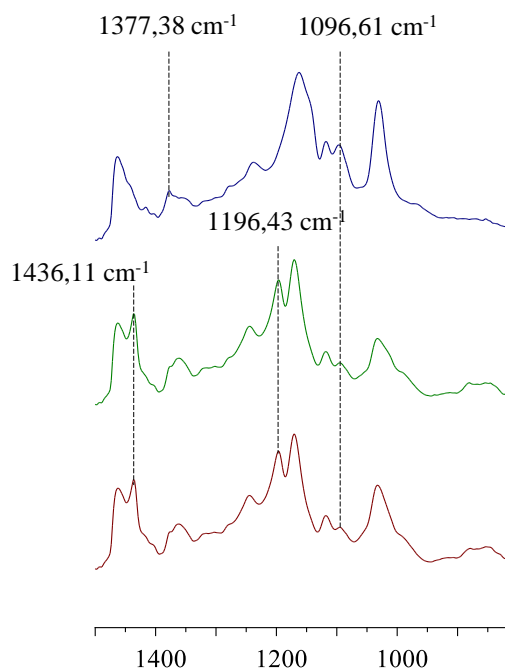


Slika 14. FTIR spektri ulja iz komine masline prije i nakon ekstrakcije

Na slici 15 prikazani su FTIR spektri produkata transesterifikacije ulja primjenom katalizatora CaO, KOH i NaOH.



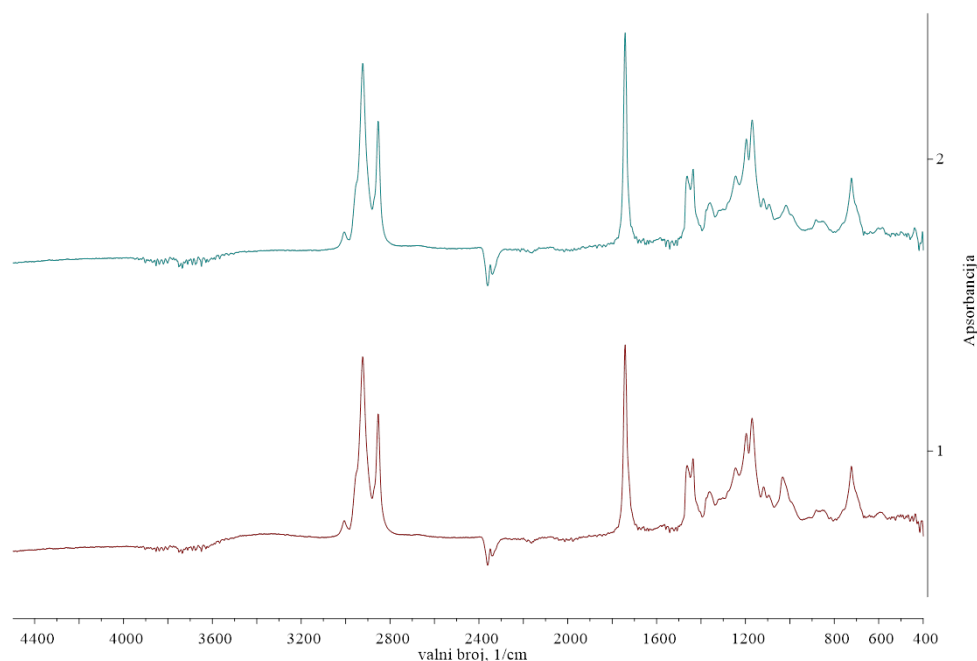
Slika 15. FTIR spektri produkata transesterifikacije ulja tj. biodizela iz komine masline primjenom različitih katalizatora.



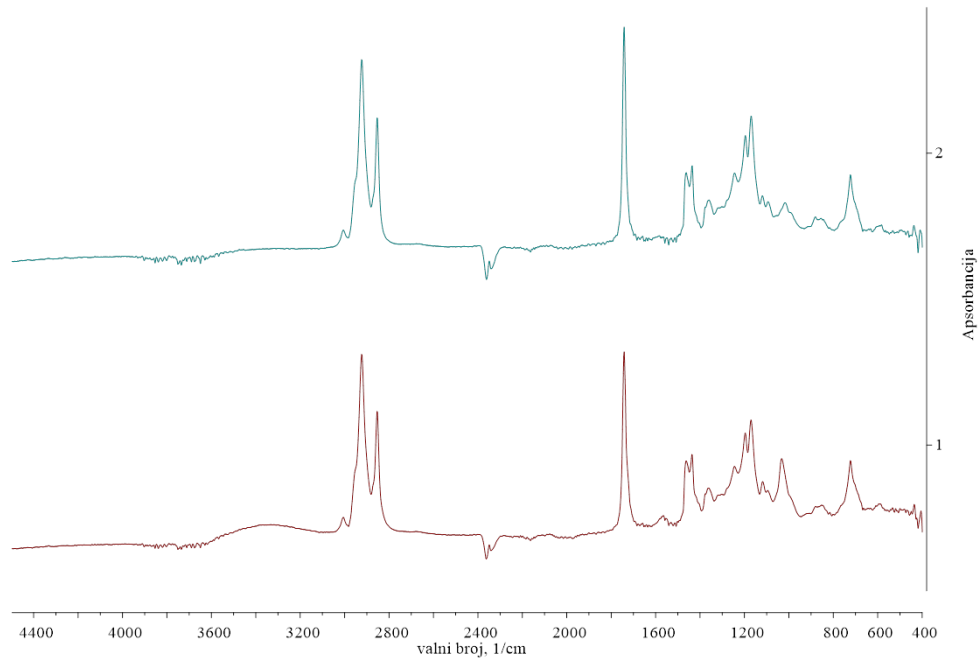
Slika 16. Uvećani dio FTIR spektara produkata transesterifikacije

Pik pri valnom broju od 1740 cm^{-1} (vibracija esterske karbonilne skupine) uočljiv je na sva tri spektra ukazuje na moguću prisutnost biodizela. Međutim, pik na tom valnom broju karakterističan je i za estersku karbonilnu skupinu triglicerida pa se ne može koristiti kao potvrda za konverziju ulja u biodizel. Međutim, u području „otiska prsta“ (*fingerprint region*) od 500 do 1500 cm^{-1} , jasno su uočljive razlike između ulja i biodizela, slika 16. Intenzitet pikova karakterističnih za ulje na $1196,43$ i $1377,38\text{ cm}^{-1}$ smanjuje se na spektrima produkata transesterifikacije provedene uz KOH i NaOH kao katalizatore. Istovremeno se pojavljuju pikovi karakteristični za biodizel, pri $1436,11\text{ cm}^{-1}$ (asimetrično savijanje CH_3) i $1196,43\text{ cm}^{-1}$. (rastezanje OCH_3). Dobiveni rezultati upućuju da je do konverzije ulja u biodizel došlo primjenom KOH i NaOH, dok se CaO nije pokazao kao učinkovit katalizator.

S obzirom da sirovi biodizel sadrži suvišak glicerola i metanola, biodizeli sintetizirani uz prisutnost KOH i NaOH kao katalizatora podvrgnuti su ekstrakciji pomoću otapala na bazi kolin klorida (DES 2) a dobiveni su FTIR spektri prikazani na slikama 17 i 18.



Slika 17. FTIR spektri sirovog i pročišćenog biodizela uz KOH kao katalizator

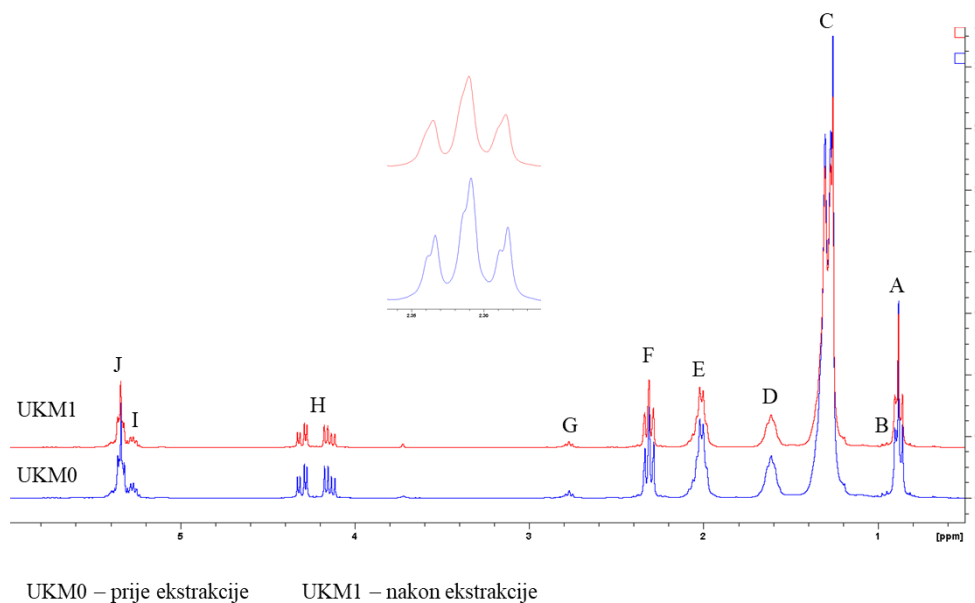


Slika 18. FTIR spektri sirovog i pročišćenog biodizela uz NaOH kao katalizator

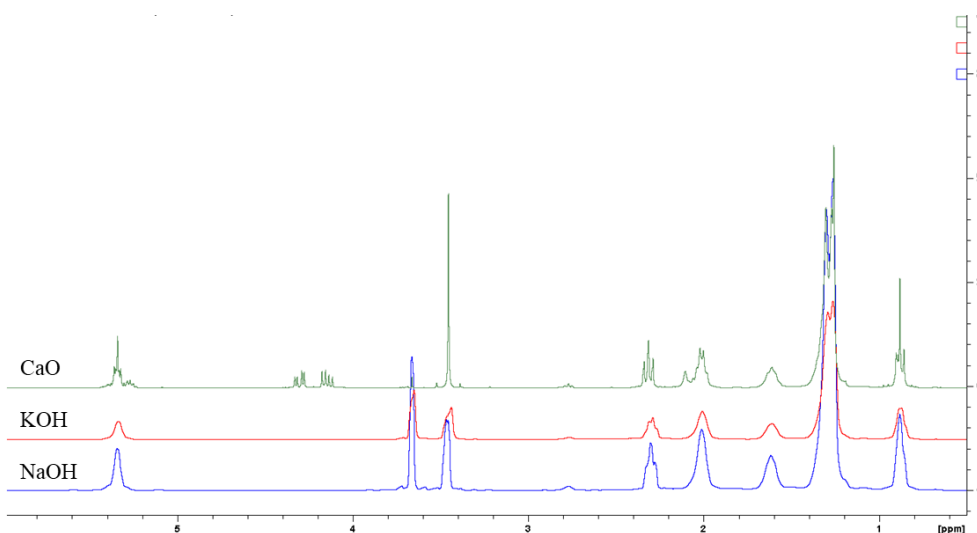
Na FTIR spektrima sirovih biodizela vidljiv je pik na valnom broju $1032,57\text{ cm}^{-1}$ koji odgovara C-O rastezanju zaostalog metanola. Također se može uočiti brijeg u intervalu od $3600\text{ do }3000\text{ cm}^{-1}$ koji je karakterističan za rastezanje O-H skupine. Intenziteti oba pika manji su na spektrima biodizela nakon pročišćavanja.

4.1.2. ^1H NMR analiza

Slika 19 prikazuje ^1H NMR spektre ulja iz komine masline prije i nakon ekstrakcije. Na dobivenim spektrima uočavaju se pikovi karakteristični za ulja (A and 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: $\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}-$, H: $\text{ROCH}_2-\text{CH}(\text{OR}')-\text{CH}_2\text{OR}''$, I: $\text{ROCH}_2-\text{CH}(\text{OR}')-\text{CH}_2\text{OR}''$, J: $-\text{CH}=\text{CH}$). Razlika između spektara sirovog i pročišćenog ulja uočava se u području kemijskih pomaka između 2,2 i 2,4 ppm. Multiplet vidljiv na spektru sirovog ulja prelazi u triplet što ukazuje na manju koncentraciju FFA prisutnu u pročišćenom ulju. Kako nema signala koji pripadaju otapalu može se zaključiti da je otapalo netopljivo u ulju ekstrahiranom iz komine masline



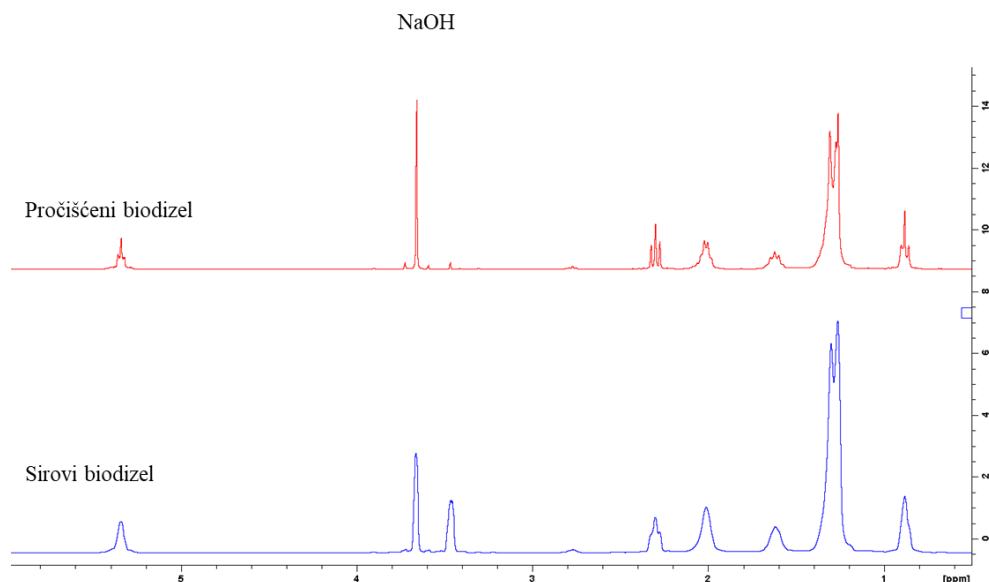
Slika 19. ^1H NMR spektri ulja iz komine masline prije i nakon ekstrakcije



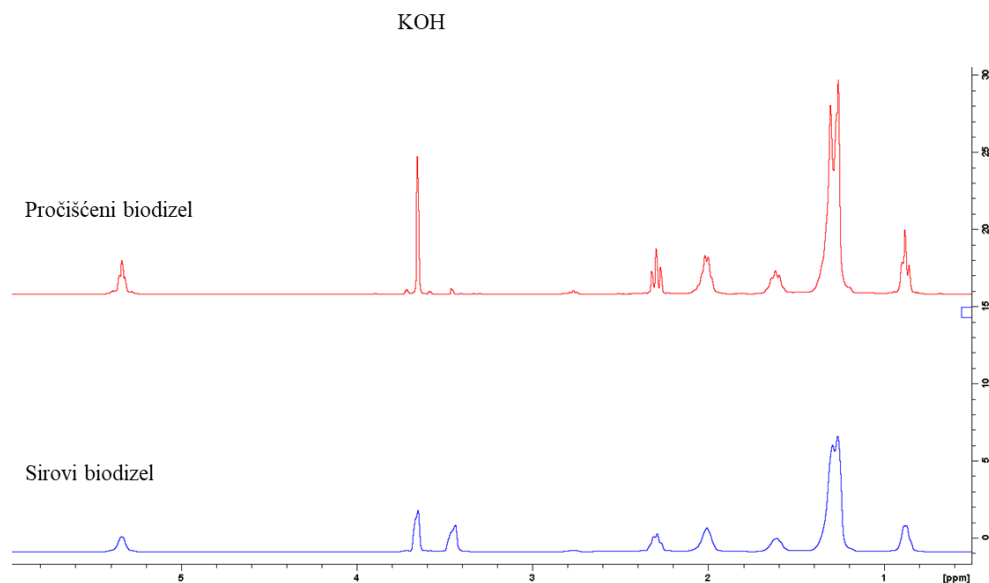
Slika 20. ^1H NMR spektri produkata transesterifikacije ulja iz komine masline primjenom različitih katalizatora

Na slici 20 prikazani su ^1H NMR spektri produkata transesterifikacije u prisustvu različitih katalizatora. Spektri produkata transesterifikacije uz prisutnost KOH i NaOH karakteristični su za biodizel zbog prisustva pika na 3,64 ppm. Pik između 3,4 i 3,5 ppm ukazuje na prisutnost alkohola, odnosno metanola i glicerola. Spektar produkta reakcije u prisustvu CaO sadrži pikove karakteristične za trigliceride (4,1 do 4,4 ppm i 5,27 ppm) te se može zaključiti da CaO nije odgovarajući katalizator za konverziju ulja iz komine masline u biodizel. ^1H NMR analizom, potvrđeni su rezultati FTIR analize.

Na slikama 21 i 22 su prikazani ^1H NMR spektri sirovih i pročišćenih biodizela dobivenih uz prisutnost katalizatora KOH i NaOH. Intenzitet pika koji odgovara alkoholima u velikoj se mjeri smanjio, čime je potvrđena učinkovitost uklanjanja glicerola i metanola iz biodizela ekstrakcijom pomoću otapala na bazi kolin klorida.

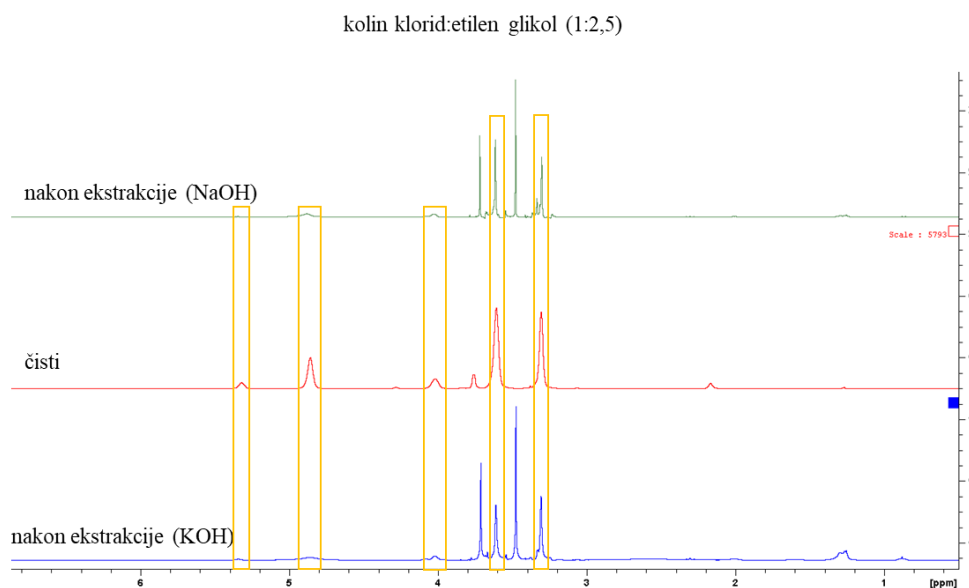


Slika 21. ^1H NMR spektri sirovog i pročišćenog biodizela uz NaOH kao katalizator



Slika 22. ^1H NMR spektri sirovog i pročišćenog biodizela uz KOH kao katalizator

Na slici 23 prikazani su ^1H NMR spektri otapala korištenog za pročišćavanje biodizela prije i nakon ekstrakcije. Na spektrima otapala nakon ekstrakcije, osim pikova karakterističnih za otapalo mogu se uočiti i pikovi za alkohole i FAME što upućuje na topljivost alkohola i FAME u odabranom otapalu.



Slika 23. ^1H NMR spektri niskotemperaturnog eutektičkog otapala prije i nakon ekstrakcije

4.1.3. GC analiza

Uzorcima sirovih i pročišćenih biodizela sintetiziranim u prisutnosti KOH i NaOH kao katalizatora GC analizom je određena raspodjela FAME te glicerola i glicerida a dobiveni su rezultati prikazani u tablicama 3 i 4. U provedenim uvjetima sinteze nije dobiven biodizel koji zadovoljava standard kvalitete s obzirom na udio FAME ($> 96,5\%$). Nešto veća masa katalizatora mogla bi rezultirati boljom konverzijom. Udio FAME veći je uz KOH kao katalizator, tablica 3. Biodizel se u najvećoj mjeri sastoji od mononezasićenih metilnih estera. Najzastupljenij je metilni ester oleinske kiseline, nakon kojeg slijede metilni ester palmitinske i linolne kiseline. Ostali su esteri prisutni u znatno manjoj koncentraciji. Usporedbom sadržaja FAME prije i nakon ekstrakcije može se uočiti da dolazi do malog pada ukupne koncentracije FAME što upućuje na djelomičnu topljivost FAME u niskotemperaturnom otapalu na bazi kolin klorida, DES2. U najvećoj se mjeri smanjila koncentracija mononezasićenih FAME (do maksimalno 5%). Otapanje biodizela u DES2 vjerojatno je posljedica otapanja ostalih komponenata prisutnih u biodizelu sintetiziranom iz ulja iz komine masline. Prisutnost ostalih komponenata povećava topljivost biodizela. Smanjenjem masenog omjera otapala i ulja moguće je da bi se smanjila topljivost biodizela u otapalu čime bi se opravdalo korištenje odabranog otapala za pročišćavanje biodizela.

Tablica 3. Raspodjela FAME u biodizelima prije i nakon ekstrakcije

struktura	w/%			
	MK2	MK3	MK5	MK6
C 8:0	0,01	0,01	0,04	0,01
C 11:0	0,01	0,02	0,01	0,02
C 12:0	0,02	0,01	0,02	0,02
C 13:0	-	-	0,01	-
C 14:0	0,03	0,03	0,03	0,03
C 14:1	0,01	0,01	0,01	0,01
C 14:2	0,01	0,01	0,01	0,01
C 16:0	12,39	12,46	13,42	12,89
C 16:1	0,92	0,93	1,00	0,96
C 17:0	0,18	0,17	0,01	0,01
C 17:1	0,02	-	0,01	-
C 17:2	0,01	-	0,01	0,01
C 18:0	1,76	1,72	1,90	1,80
C 18:1	64,18	63,41	69,30	65,83
C 18:2	7,18	7,12	7,73	7,39
C 18:3	0,61	0,61	0,66	0,61
C 20:0	0,33	0,32	0,36	0,39
C 20:1	0,28	0,28	0,30	0,28
C 20:5	0,03	0,03	0,03	0,03
C 22:0	0,02	-	0,03	0,01
C 22:1	0,15	0,13	0,16	0,13
C 23:0	0,31	0,29	0,33	0,31
C 24:0	0,07	0,07	0,08	0,07
C 22:6	0,74	0,82	0,91	0,92
Zasićene	15,13	15,02	16,10	15,47
Mononezasićene	65,54	64,74	70,76	67,21
polinezasićene	8,54	8,54	9,29	8,92
Ukupno FAME	89,21	88,30	96,15	91,60

MK2– biodizel uz NaOH prije ekstrakcije; MK3 – biodizel uz KOH prije ekstrakcije;

MK5 – biodizel uz NaOH nakon ekstrakcije; MK6 – biodizel uz KOH nakon ekstrakcije

Tablica 4. Udio glicerola i glicerida u biodizelima prije i nakon ekstrakcije

struktura	w/%				
	MK2	MK3	MK5	MK6	standard
Monogliceridi	0,27	0,36	0,29	0,54	0,7
Digliceridi	0,04	0,05	0,05	0,06	0,2
Trigliceridi	0,02	0,03	0,03	< 0,01	0,2
Slobodni glicerol	0,733	0,434	< 0,005	< 0,005	< 0,02
Ukupni glicerol	0,810	0,536	0,084	0,146	< 0,25

Udio mono, di i triglicerida u sirovom biodizelu približno je jednak neovisno o korištenom katalizatoru. Nešto veća koncentracija glicerida u pročišćenom biodizelu posljedica je djelomične topljivosti FAME u otapalu. Udio slobodnog i ukupnog glicerola znatno je manji u biodizelu dobivenom uz KOH kao katalizator. Udio ukupnog glicerola smanjuje se nakon ekstrakcije čime je potvrđena učinkovitost odabranog otapala u procesu pročišćavanja sirovog biodizela. Standard kvalitete biodizela s obzirom na sadržaj glicerola i glicerida zadovoljava biodizel sintetiziran uz KOH.

5. ZAKLJUČAK

Na temelju FTIR i ^1H NMR analize može se zaključiti da je dobiven biodizel iz ulja komine masline pomoću katalizatora KOH i NaOH, dok se CaO nije pokazao kao učinkovit katalizator. Iz rezultata GC analize vidljivo je da u provedenim uvjetima nije sintetiziran biodizel koji zadovoljava standard kvalitete s obzirom na udio FAME, koji treba biti veći od 96,5%. Bolja konverzija i samim time veći udio FAME u biodizelu, možda bi se mogao postići sa većom masom katalizatora. Uz katalizator KOH, u usporedbi sa NaOH, dobiven je biodizel sa većim udjelom FAME.

Na ^1H NMR spektru niskotemperaturnog eutektičkog otapala, DES2, nakon ekstrakcije uočeni pikovi karakteristični za FAME ukazuju na topljivost spoja u otapalu. GC analiza također potvrđuje tu tvrdnju zbog smanjenja FAME koncentracije nakon ekstrakcije. Topljivost biodizela u otapalu se vjerojatno može umanjiti sa smanjenjem masenog omjera otapala i ulja.

Udio glicerida približno je jednak u sirovim biodizelima dobivenim različitim katalizatorima. Međutim, udio slobodnog i ukupnog glicerola znatno je manji u biodizelu dobivenom uz KOH kao katalizator i time zadovoljava standard kvalitete biodizela s obzirom na sadržaj glicerola i glicerida.

Kao najbolji katalizator u ovom eksperimentu za sintezu biodizela iz ulja komine masline se pokazao KOH, uz eutektičko otapalo za pročišćavanje.

Na temelju provedenog eksperimenta, može se zaključiti da je komina masline dobra sirovina za proizvodnju biodizela te ima potencijala za veliki napredak koji još treba dodatno istražiti i prilagoditi za komercijalnu proizvodnju.

6. POPIS SIMBOLA I KRATICA

m	masa, g
M	molarna masa, g mol ⁻¹
V	volumen, dm ³

KRATICE

¹ H-NMR	protonska nuklearna magnetska rezonancija
CB	cetanski broj
CP	točka zamučenja (<i>cloud point</i>)
CFPP	točka filtrabilnosti (<i>cold filter plugging point</i>)
DES	niskotemperaturno eutektičko otapalo
FAEE	etilni ester masnih kiselina
FABE	butilni esteri masnih kiselina
FAME	metilni ester masnih kiselina
FFA	slobodne masne kiseline
FTIR	infracrvena spektroskopija s Fourierovim transformacijama
GC	plinska kromatografija (<i>gas chromatography</i>)
KB	kiselinski broj, mg KOH/g
PP	točka izlivanja (<i>pour point</i>)

7. LITERATURA

- [1] Karmee, S. K., Liquid biofuels from food waste: Current trends, prospect and limitation, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, **53** (2016) 945-953.
- [2] Kučić Grgič, D. et al.: Utjecaj komine masline na okoliš, *Kem. Ind.* 69 (3-4) (2020) 153–162
- [3] kiselinski broj. *Hrvatska enciklopedija, mrežno izdanje*. Leksikografski zavod Miroslav Krleža, 2021. <http://www.enciklopedija.hr/Natuknica.aspx?ID=31633>. (pristup: 16.2.2021.)
- [4] <https://www.agroklub.com/sortna-lista/voce/maslina-18/> (pristup: 25.4.2021.)
- [5] <https://www.biodizel.hr/hr/proizvodi/biodizel> (pristup: 27.4.2021.)
- [6] Racar, M., Optimiranje procesa proizvodnje biodizela iz otpadnih ulja upotrebom novih gvanidindkih katalizatora, Diplomski rad, Sveučilište u Zagrebu Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije(2015)
- [7] Aransiola, E. F., Ojumu, T. V., Oyekola, O. O., Madzimbamuto, T. F., Ikhu-Omoregbe, D. I. O., A review of current technology for biodiesel production: State of the art, *Biom. and bioen.*, **61** (2014) 276–297.
- [8] Kovač, O., Sarvan, V., Šikuljak, D., Utjecaj biodizela na oksidacijsku stabilnost motornih ulja, *Goriva i maziva*, **52** (2013) 207–218.
- [9] Mustapić, Z., Krička, T., Stanić, Z., Biodizel kao alternativno motorno gorivo, *Energija*, **55** (2006) 634 – 657
- [10] Weidmann, K., Anwendung von Rapsöl in Fahrzeug - Diesel motoren, *ATZ Automobiltechnische Zeitschrift* **97**, 1995

- [11] <https://autoportal.hr/aktualno/novosti/cn-cetane-number/> (pristup: 27.7.2021.)
- [12] Ge, J. C., Yoon, S. K., Choi, N. J., Using Canola Oil Biodiesel as an Alternative Fuel in Diesel Engines: A Review, *Applied Sciences*, **7** (2017)
- [13] Singh, D., Sharma, D., Soni, S. L., Sharma, S., Kumari, D., Chemical compositions, properties and standards for different generation biodiesels, *Fuel*, **253** (2019) 60-71.
- [14] <https://hr.strephonsays.com/difference-between-esterification-and-transesterification> (pristup: 27.7.2021.)
- [15] Maa, F., Hannab, M. A., Biodiesel production: a review, *Bioresource Technology*, **70** (1999) 1-15.
- [16] Sinčić, D., Kemijsko-inženjerski aspekti proizvodnje biodizela I, **63** (2014) 19–31.
- [17] <https://hr.izzi.digital/DOS/13585/13682.html> (pristup: 27.7.2021.)
- [18] Lukić, M. , et al. Cijevni milireaktori izrađeni aditivnom proizvodnjom, *Kem. Ind.* **67** (13) (2018) 95-106
- [19] Kučan Polak, V. , Proizvodnja biodizelskog goriva enzimskom transesterifikacijom Goriva i maziva, **45** (2016) 217-228
- [20] Budžaki, S. , Miljić, G. , Otpadno ulje i nusproizvodi prehrambene industrije kao sirovine za proizvodnju biodizela, Neke mogućnosti iskorištenja nusproizvoda prehrambene industrije, Sveučilište Josipa Jurja Strossmayera u Osijeku, Prehrambeno-tehnološki fakultet Osijek, 2017, 165-177
- [21] Wall, J. , Comparison of methods for the purification of biodiesel, Master thesis University of Graduate Studies, Idaho, 2009.

- [22] adsorpcija. *Hrvatska enciklopedija, mrežno izdanje*. Leksikografski zavod Miroslav Krleža, 2021. <http://www.enciklopedija.hr/Natuknica.aspx?ID=566> (pristup: 29.7.2021.)
- [23] Bateni, H., Saraeian, A., Able, C., A comprehensive review on biodiesel purification and upgrading, *Biofuel*, **4** (2017) 668-690
- [24] Gojun, M., Sokač, T., Šalić, A. Primjena ultrafiltracijskih membrana za pročišćavanje biodizela, XIII. Susret mladih kemijskih inženjera-Knjiga sažetaka Zagreb, 2020, 116-116
- [25] Chozhavendhan, S., Singh, M. V. P., Fransila, B., R. Praveen Kumar, Devi, G. K., A review on influencing parameters of biodiesel production and purification processes, **1–2** (2020) 1-6.
- [26] ekstrakcija. *Hrvatska enciklopedija, mrežno izdanje*. Leksikografski zavod Miroslav Krleža, 2021. <http://www.enciklopedija.hr/Natuknica.aspx?ID=17468> (pristup: 29.7.2021.)
- [27] 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.
- [28] Cvjetko Bubalo M., et al.: Ionske kapljevine – razvoj i izazovi industrijske primjene, *Kem. Ind.* **63** (2014) 163–171
- [29] Shaabani A, Hooshmand S.E.,Choline chloride/urea as a deep eutectic solvent/organocatalyst promoted threecomponent synthesis of 3-aminoimidazo-fused heterocycles via Groebke-Blackburne-Bienayme process. *Tetrahedon Letters* **57** (2015)310-313
- [30] Zhang, Z. H., Li, J. J., Li, T. S., Ultrasound-assisted synthesis of pyrroles catalyzed by zirconium chloride under solvent-free conditions. *Ultrasonics Sonochemistry* **15** (2008) 673-676

- [31] <https://www.labaratuar.com/hr/testler/malzeme/fourier-donusumu-kizilotesi-spektroskopisi--ftir-/> (pristup: 30.7.2021.)
- [32] <http://struna.ihj.hr/naziv/spektroskopija-protonske-nuklearne-magnetske-rezonancije/34446/> (pristup: 30.7.2021.)
- [33] López, I., Effect of the use of olive–pomace oil biodiesel/diesel fuel blends in a compression ignition engine: Preliminary exergy analysis, *Energy Conversion and Management*, **85** (2014) 227–233
- [34] Stojković J., et al., Purification technologies for crude biodiesel obtained by alkali-catalyzed transesterification, *Renewable and Sustainable Energy Reviews* **32** (2014) 1–15
- [35] Petrakis, C., *Olive Oil, Chemistry and Technology*, Elsevier, 2006., 191-223