

# Ekstrakcija ulja iz biljaka

---

Rimac, Marija

Undergraduate thesis / Završni rad

2018

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

Permanent link / Trajna poveznica: <https://um.nsk.hr/um:nbn:hr:149:807997>

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 PREDDIPLOMSKI STUDIJ

Marija Rimac

ZAVRŠNI RAD

Zagreb, rujan 2018.

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU  
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE  
SVEUČILIŠNI PREDDIPLOMSKI STUDIJ

Marija Rimac

EKSTRAKCIJA ULJA IZ BILJAKA

ZAVRŠNI RAD

Voditelj rada: Prof. dr. sc. Aleksandra Sander

Članovi ispitnog povjerenstva: prof. dr. sc. Aleksandra Sander

prof. dr. sc. Jasna Prlić Kardum

prof. dr. sc. Vesna Tomašić

Zagreb, rujan 2018.

Završni rad je izrađen na Fakultetu kemijskog inženjerstva i tehnologije Sveučilišta u Zagrebu, na Zavodu za mehaničko i toplinsko procesno inženjerstvo pod vodstvom mentorice prof. dr. sc. Aleksandre Sander, akademske godine 2017. /2018.

## *Zahvala*

*Zahvaljujem se svojoj mentorici, prof. dr. sc. Aleksandri Sander, na korisnim savjetima, stručnom vodstvu te značajno uloženom trudu i vremenu tijekom izrade ovog rada.*

*Zahvaljujem se i asistentici Ani Petračić na strpljenju i pomoći prilikom izvođenja eksperimentalnog dijela rada.*

*Zahvaljujem se i svojoj obitelji na potpori tijekom ovih godina studiranja.*

## Sažetak

Proces ekstrakcije se često koristi u kemijskoj i farmaceutskoj, a nešto rjeđe u prehrambenoj industriji. U ovom radu je opisano dobivanje ulja iz sjemena oraha, lješnjaka, badema i suncokreta, i to sirovina domaćeg i industrijskog porijekla. Proces se odvijao pomoću Soxhletovog ekstraktora, koristeći organska otapala *n*-heksan i *n*-heptan. Iako je prinos na ulju prilikom ekstrakcije otapalom veći nego kod drugih postupaka dobivanja ulja, kao što su centrifugiranje i prešanje, ona se nešto rjeđe koristi zbog lošijih ekoloških karakteristika.

Cilj samog rada je bio utvrditi efikasnost same ekstrakcije ovisno o vrsti, porijeklu sirovine, korištenom otapalu te vremenu trajanja procesa. Ekstrahiranom ulju je određena gustoća i viskoznost. Eksperimentom se *n*-heksan pokazao kao bolje otapalo u većini slučajeva. Uzorci domaćeg uzgoja su sadržavali nešto manje ulja od uzoraka industrijskog porijekla, ali je određivanjem udjela slobodnih masnih kiselina utvrđeno da su oni bolje kvalitete. Proces ekstrakcije je u prosjeku je trajao 20, do maksimalnih 30 minuta.

**Ključne riječi:** bademovo ulje, lješnjakovo ulje, orahovo ulje, Soxhletova ekstrakcija, suncokretovo ulje

## Summary

The extraction process is often used in chemical and pharmaceutical industry, and less frequently in the food industry. This work describes the production of walnut, hazelnut, almond and sunflower seed oil, which is a raw material of domestic and industrial origin. The process was carried out using a Soxhlet extractor and organic solvents *n*-hexane and *n*-heptane. Although the oil yield when extracted with a solvent is higher than other oil recovery processes, such as cold pressing and centrifugation, it is less commonly used because of its bad environmental impact.

The aim of this work was to determine the efficiency of extraction depending on type, origin of the raw material, the solvent used and the process duration. Density and viscosity of extracted oils were measured. The experiment resulted with *n*-hexane as better solvent in most cases. Domestic samples contained slightly less oil than samples of industrial origin, but by determining the proportion of free fatty acids they were found to be of better quality. The extraction process lasted between 20 and 30 minutes.

**Keywords:** almond oil, hazelnut oil, Soxhlet extraction, sunflower oil, walnut oil

## Sadržaj

|  |    |
|--|----|
| 1. UVOD .....  | 1  |
| 2. TEORIJSKI DIO .....   | 2  |
| 2.1. Ekstrakcija .....   | 2  |
| 2.1.1. Ekstrakcija krutina – kapljevina .....                        | 2  |
| 2.1.2. Ekstrakcija kapljevina – kapljevina.....                      | 3  |
| 2.1.3. Fazna ravnoteža .....   | 4  |
| 2.1.4. Bilanca tvari .....   | 6  |
| 2.1.5. Kinetika .....  | 8  |
| 2.1.6. Soxhlet ekstrakcija.....                                      | 8  |
| 2.2. Prerada ulja i masti .....                                      | 10 |
| 2.2.1. Prešanje .....  | 12 |
| 2.2.2. Centrifugiranje.....  | 12 |
| 2.2.3. Ekstrakcija .....   | 12 |
| 2.2.4. Obrada ekstrahiranog ulja.....                                | 13 |
| 2.2.4.1. Degumiranje .....   | 13 |
| 2.2.4.2. Neutralizacija.....   | 14 |
| 2.2.4.3. Izbjeljivanje .....   | 15 |
| 2.2.4.4. Vinterizacija .....   | 15 |
| 2.2.4.5. Dezodorizacija.....   | 15 |
| 3. EKSPERIMENTALNI DIO .....   | 15 |
| 3.1. Svrha istraživanja .....  | 15 |
| 3.2. Materijal .....   | 16 |
| 3.2.1. Otapala.....  | 16 |
| 3.2.2. Uzorci .....  | 16 |
| 3.3. Ekstrakcija .....   | 17 |
| 3.3.1. Aparatura za ekstrakciju po Soxhlet-u.....                    | 17 |
| 3.3.2. Separacija ulja .....   | 17 |
| 3.4. Karakterizacija ulja.....                                       | 18 |
| 3.4.1. Određivanje kiselinskog broja.....                            | 18 |
| 3.4.2. Mjerenje gustoće .....  | 19 |
| 3.4.3. Mjerenje viskoznosti .....                                    | 20 |
| 3.4.4. Infracrvena spektroskopija s Fourierovom transformacijom..... | 21 |
| 4. REZULTATI.....  | 22 |
| 4.1. Ekstrakcija .....   | 22 |



|      |                       |    |
|------|-----------------------|----|
| 4.2. | Kiselinski broj ..... | 24 |
| 4.3. | Gustoća ulja.....     | 25 |
| 4.4. | Viskoznost ulja.....  | 26 |
| 4.5. | FTIR analiza.....     | 29 |
| 5.   | RASPRAVA.....         | 32 |
| 6.   | ZAKLJUČCI.....        | 34 |
| 7.   | POPIS SIMBOLA .....   | 35 |
| 8.   | LITERATURA.....       | 37 |

## 1. UVOD

Ekstrakcija je odvajanje jedne sastavnice ili više njih iz krute ili kapljevite smjese uz pomoć drugog otapala. Postoji ekstrakcija kapljevine sa kapljevinom i ekstrakcija krutine s kapljevinom. Vrlo je bitan odabir pogodnog otapala koje mora biti, osim procesnih zahtjeva, ekonomski i ekološki prihvatljivo. Neke industrijske primjene ekstrakcije krutina - kapljevina su uklanjanje bakra iz ruda pomoću sumporne kiseline, ekstrakcija kafeina iz zrna zelene kave te ekstrakcija biljnih ulja iz biljaka uljarica pomoću  $n$  - heksana. Ekstrakcija kapljevina - kapljevina se koristi primjerice za dobivanje penicilina iz vodene fermentacijske smjese butanolom te za dobivanje kisikovih terpenoida iz eteričnih ulja citrusa upotrebom etanola kao otapala.

Ekstrakcija je proces prijenosa tvari do postizanja ravnoteže. Za razumijevanje ovakvog načina odvajanja potrebno je, uz faznu ravnotežu, poznavati i bilancu tvari te kinetiku međufaznog prijenosa uz definirane mehanizme prijenosa.

Nakon ekstrakcije, ulja je potrebno rafinirati, odnosno pročistiti od raznih nepoželjnih sastojaka. Taj proces alkalnog rafiniranja ulja se odvija kroz niz postupaka koje započinje degumiranjem te u konačnici završava bistrenjem.

U ovom radu je pomoću Soxhletovog ekstraktora dobiveno ulje iz mljevenog uzorka sirovina, koristeći otapala  $n$  - heksan i  $n$  - heptan. Zatim je pomoću vakuum isparivača s vakuum pumpom odvojeno ekstrahirano ulje od otapala te je analiziran svaki dobiveni uzorak ulja. Kiselinski broj je određen titracijom 0,1M otopinom KOH. Gustoća je izmjerena digitalnim uređajem za mjerenje gustoće, a viskoznost je određena na rotacijskom viskozimetru primjenom koncentričnog cilindra. Kvalitativna analiza ulja provedena je pomoću infracrvenog spektrofotometra s Fourierovom transformacijom signala.

## 2. TEORIJSKI DIO

### 2.1. Ekstrakcija

Ekstrakcija je toplinski separacijski proces pri kojemu dolazi do prijenosa tvari između dvije nemješljive faze. Faza koju je potrebno pročistiti može biti kapljevita ili čvrsta, a pomoćna faza, koja se dodaje u sustav kako bi se potaknuo prijenos tvari, je kapljevina, tako da postoji ekstrakcija kapljevina – kapljevina i ekstrakcija krutina – kapljevina. Najvažniji korak je odabir pogodnog otapala, koje osim procesnih zahtjeva mora biti ekonomski i ekološki prihvatljivo. Uvjeti koje otapalo mora ispuniti su:

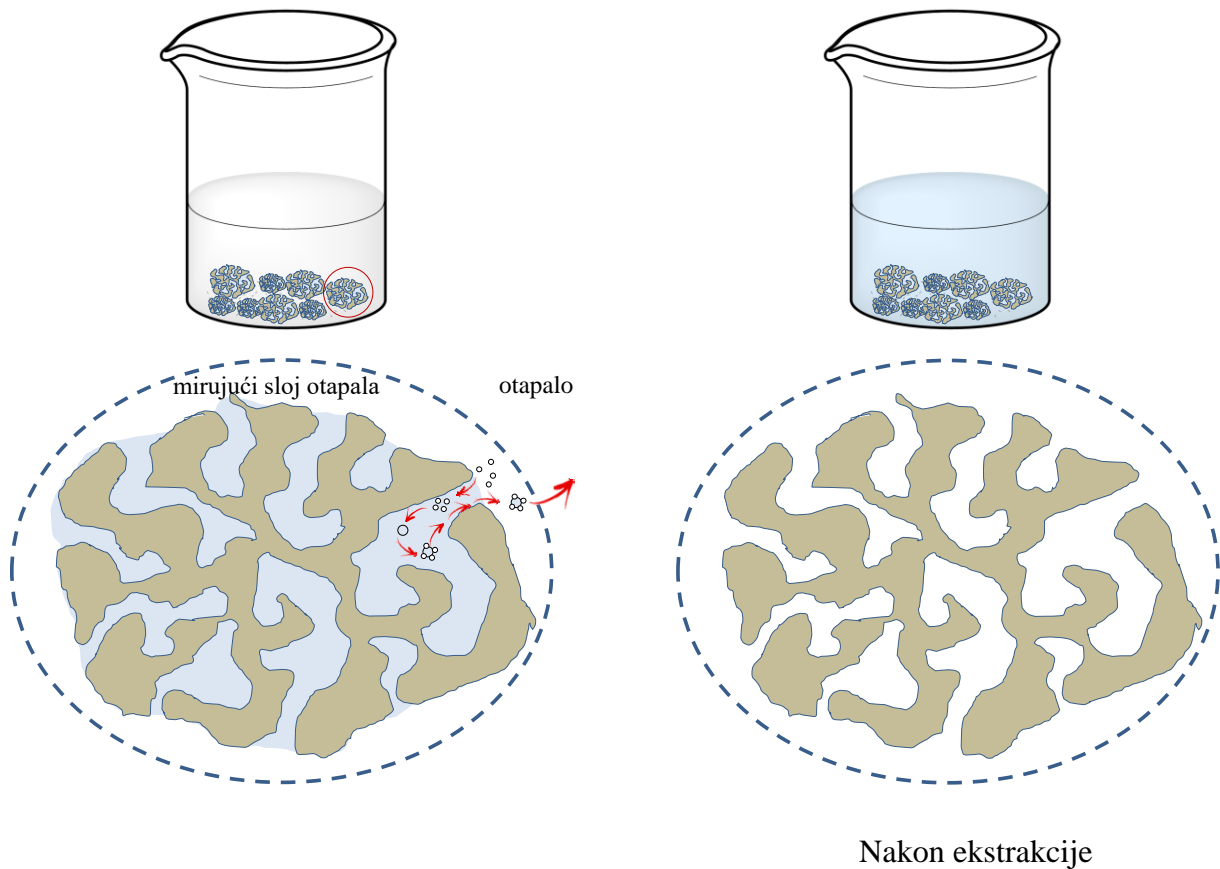
- dobra topljivost ključne komponente
- nemješljivost primarnog i sekundarnog otapala
- velika selektivnost
- niski tlak para
- velika razlika u gustoći
- mala viskoznost
- odgovarajuća površinska napetost
- mogućnost regeneracije
- toplinska i kemijska stabilnost
- netoksičnost, neeksplozivnost

Očito je da otapalo ne može ispuniti sve navedene zahtjeve, pa se teži kompromisu koji će u najvećoj mjeri zadovoljiti efikasnu ekološki prihvatljivu separaciju uz minimalne troškove.[1]

#### 2.1.1. Ekstrakcija krutina – kapljevina

Ekstrakcija krutina – kapljevina je proces tijekom kojeg se komponenta čvrste smjese otapa u pogodnom otapalu pri čemu dolazi do prijenosa tvari iz krutine u kapljevinu. Mehanizam ekstrakcije krutina – kapljevina uključuje miješanje čvrste tvari i otapala, difuziju otapala u krutinu, otapanje tvari koje su podložne ekstrakciji, prijenos otopljene tvari iz unutrašnjosti krutih čestica na njihovu površinu, i disperziju otopljene tvari u masu otapala, slika 1. U nekim slučajevima, tijekom ekstrakcije može doći i do reakcija oksidacije i redukcije čvrste tvari i otapala. Neke od industrijskih primjena su: uklanjanje bakra iz ruda pomoću sumporne kiseline, separacija zlata iz ruda pomoću otopine natrijeva cijanida, ekstrakcija šećera iz

šećerne repe pomoću vruće vode, ekstrakcija kafeina iz zrna zelene kave te ekstrakcija biljnih ulja iz biljaka uljarica pomoću *n*-heksana.[2]



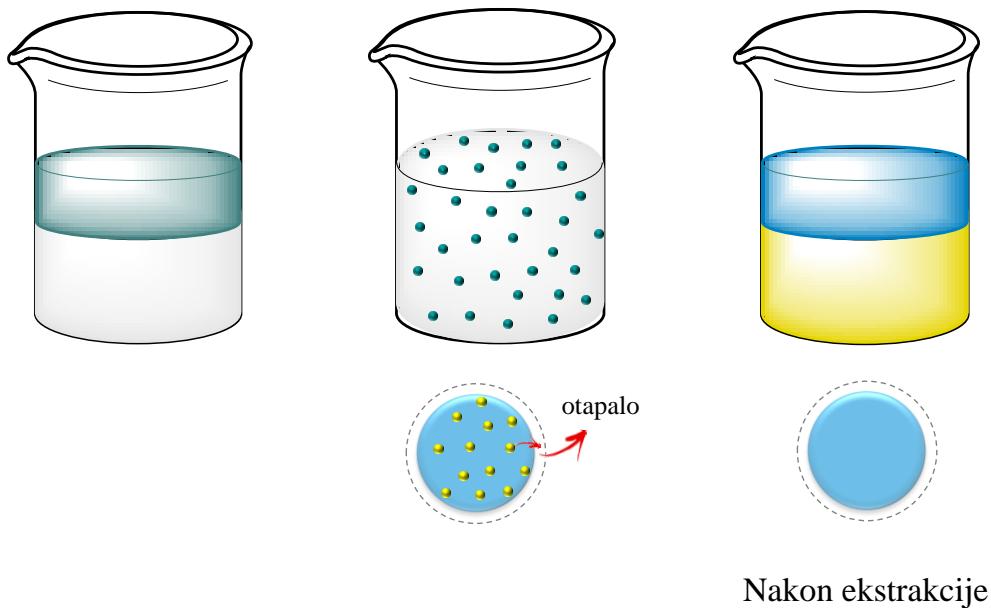
Slika 1. Ekstrakcija krutina – kapljevina

### 2.1.2. Ekstrakcija kapljevina – kapljevina

Ekstrakcija kapljevina – kapljevina je proces izdvajanja otopljene tvari iz homogene otopine korištenjem pogodnog otapala. Mehanizam uključuje disperziju jedne faze u drugoj, međufazni prijenos tvari, otapanje tvari u otapalu i separaciju faza, slika 2. Primjeri uključuju ekstrakciju penicilina iz vodene fermentacijske smjese butanolom te ekstrakciju kisikovih terpenoida iz eteričnih ulja citrusa upotrebom etanola kao otapala. Ekstrakcija kapljevina – kapljevina uobičajena je u kemijskoj i farmaceutskoj industriji te u biotehnologiji, a mnogo manje se koristi u preradi hrane.

Ekstrakcija je proces odvajanja koja se temelji na molekularnom transportu, gdje molekule prolaze iz jedne faze u drugu pod utjecajem razlike u kemijskom potencijalu. Analiza i plan operacije odvajanja na temelju molekularnog transporta zahtijevaju poznavanje fazne

ravnoteže kapljevina – kapljevina, bilancu tvari i kinetiku uz definirane mehanizme prijenosa tvari.[2]



Slika 2. Ekstrakcija kapljevina - kapljevina

### 2.1.3. Fazna ravnoteža

Prijenos tvari iz pojne smjese, koja se za dvokomponentnu smjesu sastoji od primarnog otapala i ključne komponente, odvija se do postizanja ravnoteže. Ravnotežu je moguće postići u nestacionarnim šaržnim procesima ako se faze dovoljno dugo vremena drže u kontaktu, dok se u kontinuiranim procesima postiže stacionarno stanje.

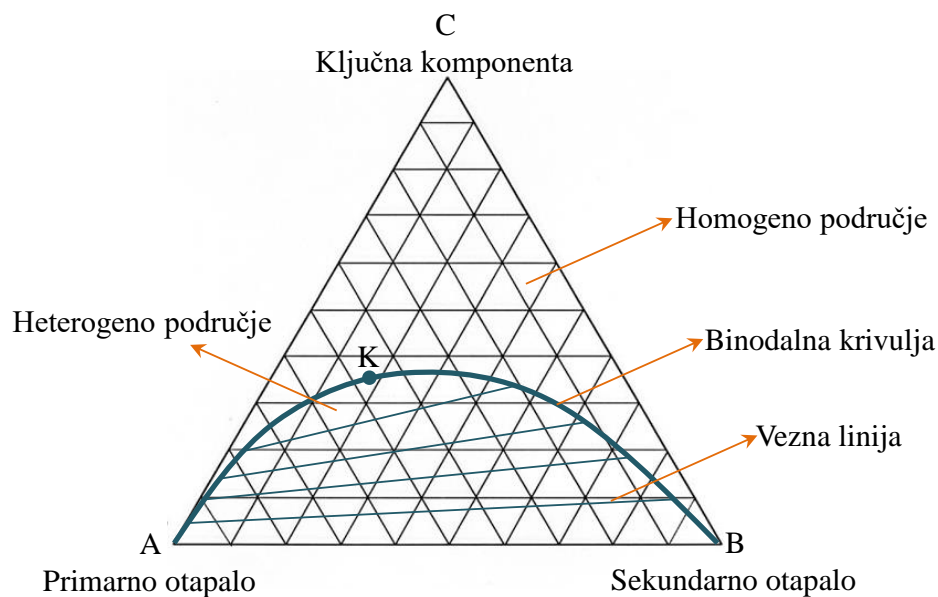
Fazna ravnoteža kapljevina – kapljevina, trokomponentnog dvofaznog sustava, najčešće se prikazuje u trokutnim dijagramima, slika 3. Na trokutnom dijagramu vrhovi trokuta predstavljaju čiste komponente, a vezne linije povezuju sastave rafinatne (primarno otapalo i ključna komponenta) i ekstraktne (sekundarno otapalo i ključna komponenta) faze u ravnoteži. Binodalna, odnosno ravnotežna krivulja dijeli područje unutar trokuta na homogeno područje potpune mješljivosti komponenata i heterogeno dvofazno područje. U kritičnoj točki, K, sastavi faza u ravnoteži su jednaki. Dio binodalne krivulje od A do K pripada rafinatnoj fazi, a od K do B, ekstraktnoj.

Prema Nernstovom zakonu, tvar se raspodjeljuje između dvije nemješljive faze tako da je omjer koncentracija te tvari u dvije faze pri nekoj temperaturi, stalan. Konstanta ravnoteže,  $K_c$ , koja se naziva još i koeficijent raspodjele, definirana je sljedećim izrazom:

$$K_C = \frac{y_C}{x_C} \quad (1)$$

gdje su  $x$  i  $y$  ravnotežni udjeli ključne komponente C u rafinatnoj, odnosno ekstraktnoj fazi. Osim koeficijenta raspodjela, kao mjera uspješnosti ekstrakcije, definira se i selektivnost:

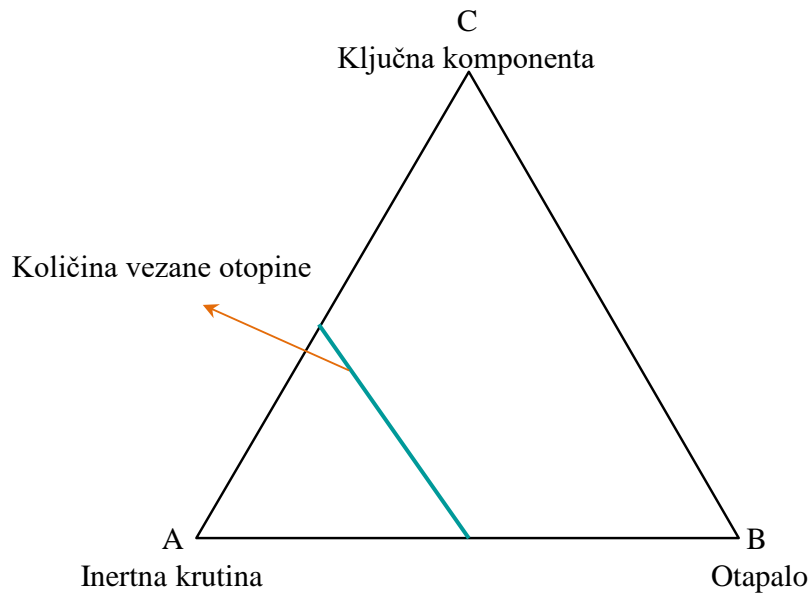
$$\alpha = \frac{K_C}{K_B} = \frac{\left(\frac{y_C}{x_C}\right)}{\left(\frac{y_B}{x_B}\right)} \quad (2)$$



Slika 3. Ravnotežni trokutni dijagram

Da bi se zadovoljili uvjeti odabira pogodnog otapala, poželjno je da koeficijent raspodjele bude veći od 1, a selektivnost što veća.

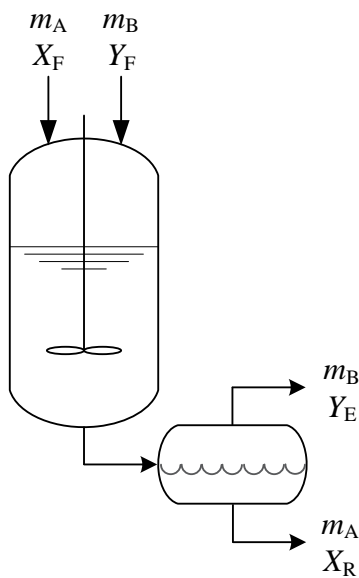
Za razliku od ekstrakcije kapljevine – kapljevine, tijekom ekstrakcije krutina – kapljevine koeficijent raspodjele nije moguće definirati. Naime, stvarna ravnoteža se gotovo nikada ne postiže jer krutina uvijek sadrži neku količinu neotopljene ključne komponente. Prividna se ravnoteža postiže kada je koncentracija otopine unutar pora jednaka koncentraciji u masi otopine. Porast temperature uglavnom povećava brzinu prijenosa tvari. Osim toga, dio otapala ostaje vezan za površinu krutine kao posljedica adsorpcije. Ekstrakcija čvrsto kapljevito može se također prikazati pojednostavljenim trokutnim dijagramom, slika 4.



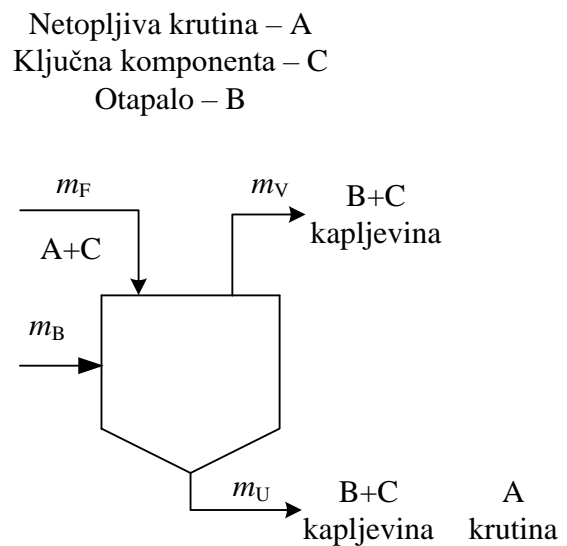
Slika 4. Trokutni dijagram sustava krutina - kapljevina

### 2.1.4. Bilanca tvari

Jednostupnjevita šaržna ekstrakcija za sustave kapljevina – kapljevina i kapljevina - krutina, prikazana je na slici 5.



Ekstrakcija kapljevina – kapljevina



Ekstrakcija krutina – kapljevina

Slika 5. Jednostupnjevita šaržna ekstrakcija

Uz pretpostavku da ne dolazi do kemijske reakcije te da su primarno i sekundarno otapalo u potpunosti međusobno nemješljivi, za jednostupnjevitu šaržnu ekstrakciju (slika 5) bilanca tvari dana je sljedećim izrazom:

$$m_A \cdot X_F + m_B \cdot Y_F = m_A \cdot X_R + m_B \cdot Y_E \quad (3)$$

Ovdje su:

$m_A$  i  $m_B$  maseni protoci čistog primarnog i sekundarnog otapala, kg/s

$X_F$  i  $X_R$  – kg C/ kg A u pojnoj smjesi i rafinatu

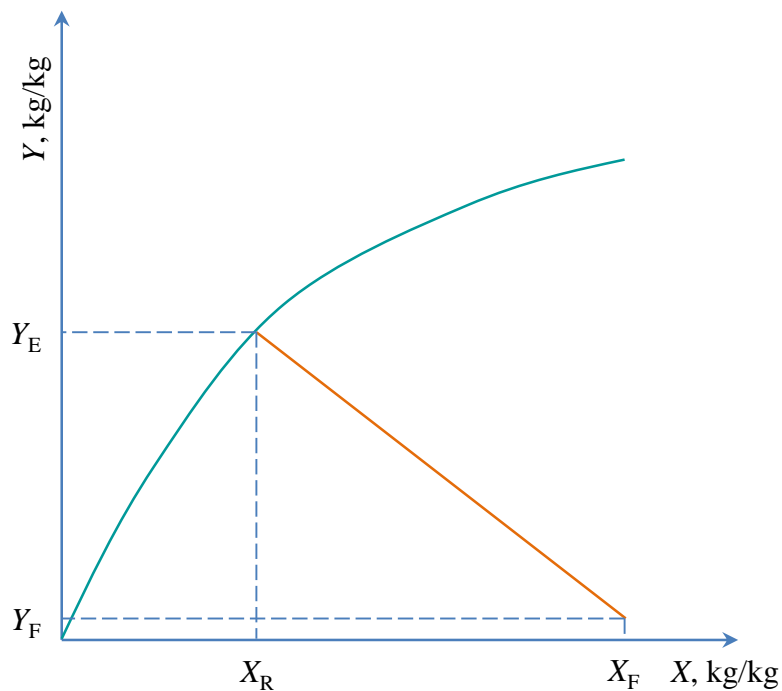
$Y_F$  i  $Y_E$  – kg C/ kg B u otapalu na ulazu u ekstraktu

Uvođenjem solvent odnosa:

$$S = \frac{m_B}{m_A} \quad (4)$$

dobiva se jednadžba radnog pravca, slika 6:

$$Y_E = -\frac{1}{S} \cdot (X_R - X_F) + Y_F \quad (5)$$



Slika 6. Radni pravac ucrtan u ravnotežni dijagram

Kod ekstrakcije krutina – kapljevina, protoci i maseni odnosi definiraju se na sljedeći način:

$m_F$  – maseni protok pojne smjese, kg/s

$m_B$  – maseni protok otapala, kg/s

$m_V$  – ukupni maseni protok pretoka, kg/s



$m_U$  – ukupni maseni protok odtoka, kg/s

$X_A$  – kg A/ kg (B+C) u pojnoj smjesi ili odtoku

$Y_A$  – kg A/ kg (B+C) u otapalu na ulazu ili pretoku

$X_B$  – kg B/ kg (B+C) u pojnoj smjesi ili odtoku

$Y_B$  – kg B/ kg (B+C) u otapalu na ulazu ili pretoku

### 2.1.5. Kinetika

Brzina međufaznog prijenosa tvari ovisi o hidrodinamičkim uvjetima (miješanju) i koeficijentu difuzije. Brzina prijenosa tvari pri tome može biti pod kinetičkom (prijenos tvari) ili termodinamičkom (ravnoteža) kontrolom.

Brzina prijenosa tvari iz disperzne u kontinuiranu fazu može se napisati kao:

$$dm_c = K_D \cdot a \cdot (x - x_{eq}) \cdot \rho_D \cdot dH \cdot A_K \quad (6)$$

Koeficijent prijenosa tvari za disperznu fazu može se procijeniti korištenjem sljedećeg izraza[1]:

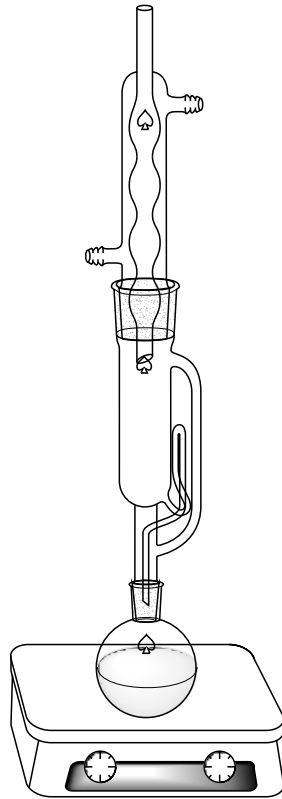
$$Sh = \frac{K_D \cdot d_{vs}}{D_D} \quad (7)$$

### 2.1.6. Soxhlet ekstrakcija

1879. godine Franz Ritter von Soxhlet razvio je laboratorijski ekstraktor, Soxhlet-ov ekstraktor, koji je dugi niz godina bio najčešće korištena oprema za ekstrakciju krutina – kapljevina. Karakteristični element aparature je sifon za povrat ekstrakta u tikvicu u kojoj se nalazi otapalo nakon jednog ekstrakcijskog ciklusa, slika 7.

Usitnjena krutina unese se u cilindrični tuljac izrađen od materijala koji će zadržati krutinu, ali omogućiti prolaz kapljevine. Tuljac se postavi u ekstraktor nakon čega započinje zagrijavanje organskog otapala. Nastale pare se podižu te se kondenziraju u kondenzatoru. Kondenzirano otapalo ispunjava tuljac pri čemu se dio topljive komponente otapa u toplom otapalu. Kada je komora s tuljcem ispunjena otapalom, automatski se prazni putem sifona i otapalo se vraća u tikvicu. Sljedeći ciklus započinje automatski i ponavlja se sve dok se ključna komponenta u potpunosti ne ukloni iz krutine. Otapalo se nakon toga jednostavno regenerira vakuum destilacijom, nakon čega u posudi zaostaje ključna komponenta. Iako se u literaturi često navodi da je ekstrakcija po Soxhletu kontinuirana, zapravo se radi o automatiziranoj

ekstrakciji, s obzirom da se pojna smjesa ne uvodi kontinuirano u aparaturu. [3] U današnje vrijeme postoji niz modifikacija ekstrakcije po Soxhletu, od kojih su najznačajnije ekstrakcija pri povišenom tlaku te ekstrakcija potpomognuta ultrazvukom ili mikrovalnim zračenjem.



Slika 7. Soxhlet-ov ekstraktor

Najvažnije prednosti konvencionalne ekstrakcije Soxhlet-om uključuju sljedeće:

- uzorak se u više navrata dovodi u kontakt sa čistim otapalom, što omogućava pomicanje ravnoteže bez opasnosti od postizanja zasićenja
- sustav se kontinuirano održava na relativno visokoj temperaturi
- nije potrebno filtriranje nakon ispiranja
- postupak je vrlo jednostavan
- mnoge standardne metode uključuju korak pripreme uzorka koji se temelji na Soxhlet-ovoj ekstrakciji

Nedostaci Soxhlet ekstrakcije, u usporedbi s drugim tehnikama za pripremu čvrstog uzorka, su:

- dugo vrijeme trajanja ekstrakcije (do 48 sati ili čak 72 h)
- potrebna je velika količina organskog otapala koje je potrebno regenerirati

- nije pogodno za toplinski osjetljive tvari
- nedostatak miješanja koje bi ubrzalo proces
- ograničena dostupnost učinkovitih otapala [4]

## 2.2. Prerada ulja i masti

Nusprodukti životinjskog porijekla, mesnati plodovi (palma i maslina) te razne uljarice, osnovne su sirovine koje se koriste za proizvodnju rafiniranih ulja i masti.



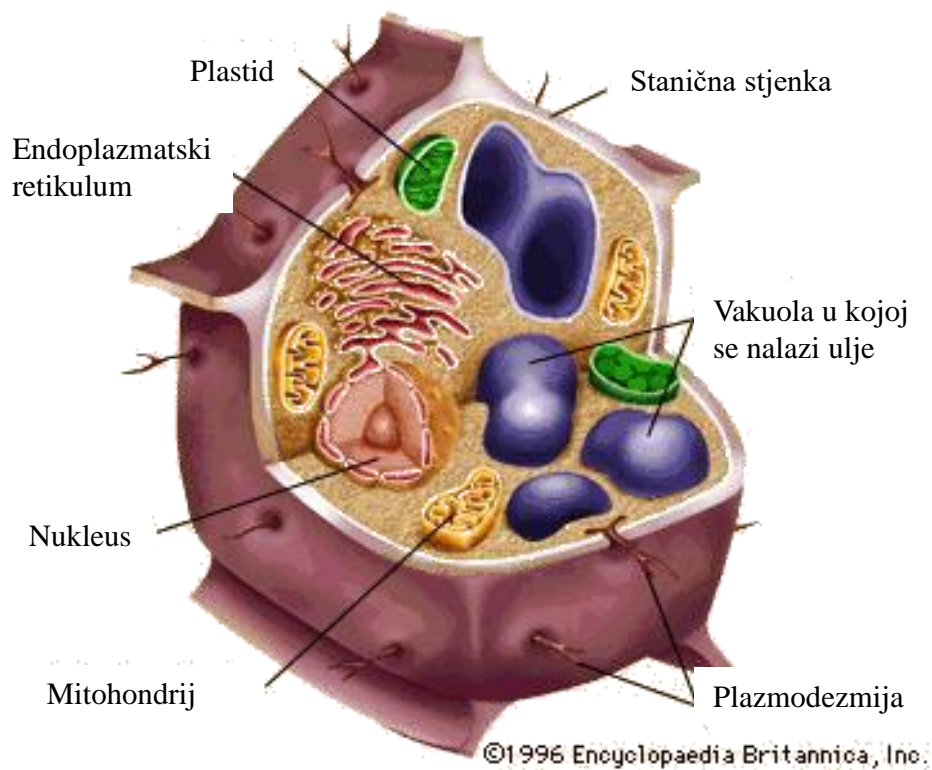
Slika 8. Sirovine za proizvodnju biljnih ulja

Većina uljarica uzgaja se samo za dobivanje ulja i proteinskih jela, ali se nekoliko važnih biljnih ulja dobiva iz nusproizvoda sirovina koje se koriste u druge svrhe. Pamuk se primarno uzgaja zbog svojih vlakana za tekstilnu industriju, a iz sjemenki pamuka ekstrahira se ulje koje se može koristiti u prehrambenoj i kozmetičkoj industriji, a kukuruzno ulje se dobiva iz kukuruzne klice koja zaostaje u procesu obrade kukuruza kojem su primarni proizvodi kukuruzna krupica, škrob i sirup. Sirovine za proizvodnju biljnih ulja dijele se u primarne sirovine, odnosno biljke uljarice (repica, suncokret, maslina, palma) te sekundarne sirovine,

proteinske (soja), tekstilne biljke (pamuk, lan, konoplja) i sporedne proizvode proizvodnje brašna i škroba (klice kukuruza i pšenice), slika 8. Ulje se može dobiti iz sjemenki i plodova, slika 9.



Slika 9. Dijelovi biljke koji se koriste za proizvodnju ulja



Slika 10. Biljna stanica

Proces obrade sjemenki uključuje čišćenje sjemenki, njihovo sušenje, ljuštenje te izdvajanje ulja. Ulje se nalazi u stanicama biljnog tkiva unutar vakuola, slika 10. Da bi se ulje lakše izdvajalo, potrebno je razoriti stanice biljnog tkiva, što se najčešće radi usitnjavanjem.

Postoji optimalna veličina čestica do koje je potrebno usitniti biomasu kako bi se čestice brže zagrijale, te se omogućilo brže prodiranje otapala kod ekstrakcije i lakše izdvajanje ulja tijekom prešanja. Ponekad je usitnjeni materijal potrebno kondicionirati zagrijavanjem sjemena sa ili bez dodatka vode, pri čemu dolazi do bubrenja i koagulacije bjelančevina te pucanja staničnih stjenki što rezultira lakšim izdvajanjem ulja. Ulja se separiraju iz uljarica metodama hladnog ili toplog prešanja, centrifugiranjem te ekstrakcijom.

### **2.2.1. Prešanje**

Prešanje je najčešće korištena metoda dobivanja biljnih ulja. Obrađena sirovina podvrgava se mehaničkom pritisku što za posljedicu ima istiskivanje ulja iz biomase. Ulje dobiveno bez zagrijavanja ili uz zagrijavanje do najviše 50 °C sadrži najmanju količinu nečistoća i može ga se koristiti bez rafiniranja ili daljnje obrade. Takva ulja su poznata kao hladno prešana, visokokvalitetna djevičanska ulja koja se najčešće koriste u kozmetici i aromaterapiji. Prešanjem sirove smjese uz zagrijavanje dobije se znatno veći prinos na ulju pa je ta metoda komercijalno isplativija. Čvrsti ostatak nakon prešanja naziva se pogača i koristi se uglavnom u mješavinama za stočnu hranu jer sadrži bjelančevine, ugljikohidrate, celulozu i minerale. Neke su pogače pogodne nakon dodatne obrade za proizvodnju prehrambenih proizvoda. Pogače bogate bjelančevinama koriste se za proizvodnju umjetnih masa, u papirnoj i tekstilnoj industriji. Zaostali udio ulja u pogači varira od 5 do 20 %.

### **2.2.2. Centrifugiranje**

Tijekom centrifugiranja, usitnjena se biomasa podvrgava centrifugalnoj sili pri čemu dolazi do izdvajanja ulja. Centrifugiranjem se također dobivaju hladno prešana ulja. Primjerice, jedna od metoda dobivanja kokosovog ulja je centrifugiranje kokosovog mlijeka.

### **2.2.3. Ekstrakcija**

Ulje se iz različitih sirovina može dobiti ekstrakcijom pomoću organskih otapala te subkritičnih ili superkritičnih fluida. Prinos na ulju znatno je veći nego kod postupaka prešanja ili centrifugiranja, tako da se ekstrakcija često koristi kao dodatna metoda izdvajanja ulja iz pogača. S obzirom na ekonomske i tehnološke faktore, ekstrakcija se provodi kada je kapacitet proizvodnje veći od 100 t dnevno, za srednje kapacitete proizvodnje kada se ulje

dobiva iz različitih sirovina naizmjenično te kod prerade sporednih proizvoda neke druge industrije. Ekstrakcija organskim otapalima, najčešće *n*-heksanom, koristi se za dobivanje ulja iz biljaka iz kojih se ulje ne može dobiti prešanjem ili centrifugiranjem (npr. ulje iz rižine ovojnice). Glavni nedostatak ove metode je korištenje organskog otapala koje ima loše ekološke karakteristike. Ekološki prihvatljivije metode su ekstrakcija superkritičnim ugljičnim dioksidom te subkritičnom vodom uz omsko zagrijavanje. Čvrsti ostatak nakon ekstrakcije naziva se sačma i ima svojstva i kasniju primjenu sličnu kao i pogača nakon prešanja, osim što je sadržaj ulja znatno manji (0,3 do 2 %).

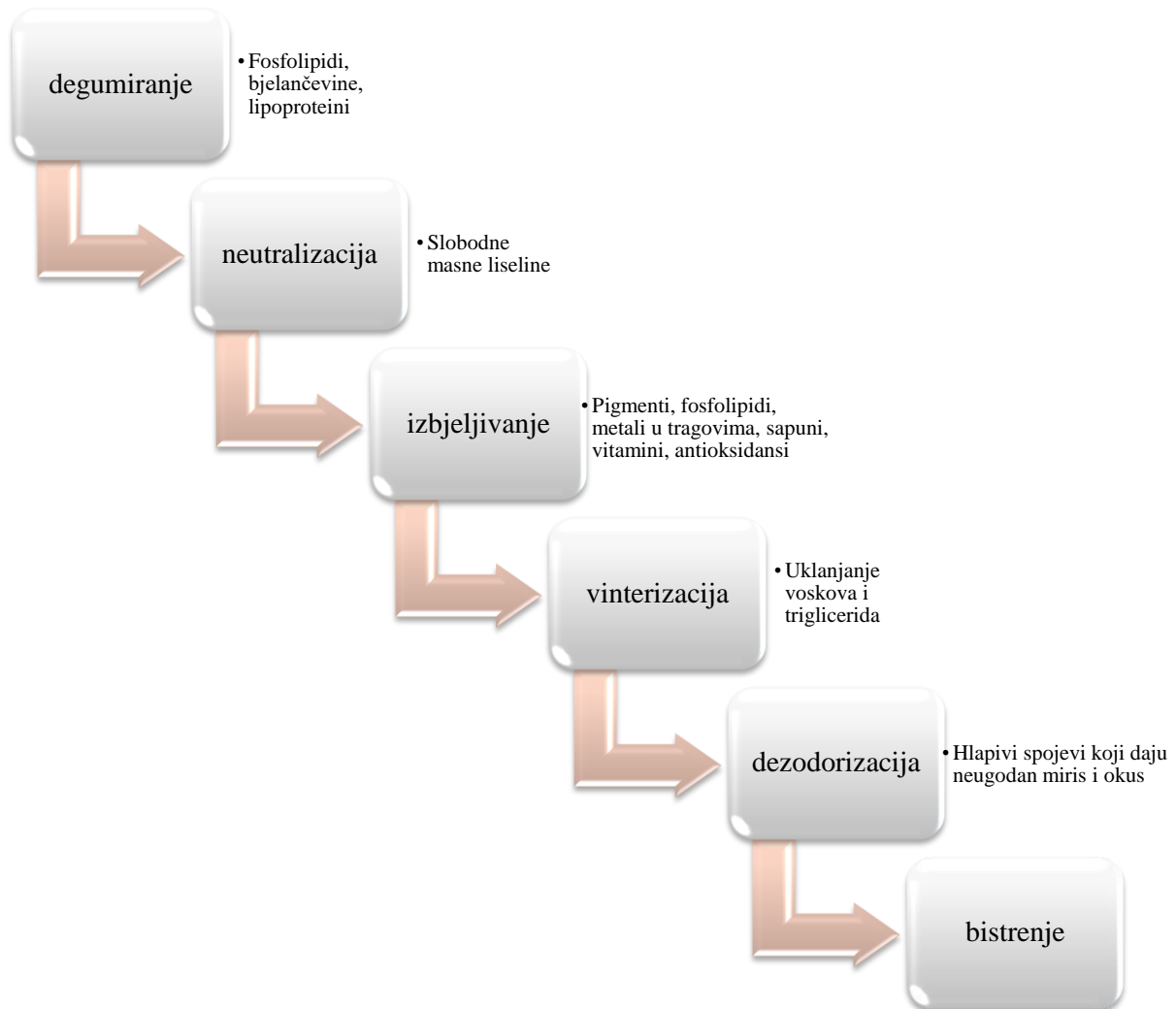
#### **2.2.4. Obrada ekstrahiranog ulja**

Nakon ekstrakcije, ulja je ponekad potrebno rafinirati, odnosno pročistiti, pri čemu se iz ulja, osim nepoželjnih sastojaka, kao što su kemikalije dodane tijekom rasta i prerade biljaka, uklanjaju i neki vrijedni sastojci. Rafiniranjem se uklanjaju sljedeće tvari: slobodne masne kiseline, voda, gliceridi, fosfolipidi, pigmenti, pesticidi, metali, mikotoksini, policiklički aromatski ugljikovodici, produkti oksidacije (proteini, glikolipidi, steroli, tokoferoli) te još neki ugljikovodici koji nisu štetni za zdravlje. Koja će se metoda obrade primijeniti, ovisi o porijeklu, kvaliteti i krajnjoj upotrebi ulja. Mnoga ulja koriste se u prehranbene svrhe nakon samo jednog stupnja obrade, *t.j.* pročišćavanje taloženjem ili filtriranjem. Većina hladno prešanih ulja (na primjer, hladno prešano maslinovo, kikirikijevo, kokosovo i suncokretovo ulje) mogu se koristiti u prehrambenim proizvodima bez daljnje obrade. Sve veća potražnja za blagim okusom i postojanim uljem za salatu rezultirala je razvojem opsežnih tehnika obrade. Tehnike obrade ulja dijele se na kemijske i fizikalne. Kemijsko ili alkalno rafiniranje uključuje ispiranje vodom uz dodatak fosforne kiseline, ispiranje natrijevom lužinom, izbjeljivanje, dezodoriranje i vinterizaciju. Fizikalnim rafiniranjem izbjegnut je stupanj dodatka lužine, ali se dezodoriranje provodi pri višim temperaturama. Na slici 11 dan je shematski prikaz alkalnog rafiniranja ulja.

##### **2.2.4.1. Degumiranje**

Postupak degumiranja sastoji se od obrade prirodnog ulja s malom količinom vode, nakon čega slijedi centrifugalno razdvajanje. Postupak se primjenjuje na mnoga ulja koja sadrže fosfolipide u znatnim količinama. Ukoliko bi spojevi poput fosfolipida, bjelančevina i lipoproteina zaostali u ulju, pri povišenim temperaturama tijekom daljnje obrade ulja došlo bi do njihove razgradnje, čime bi nastali spojevi koji bi mijenjali senzorska svojstva ulja (okus,

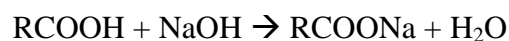
miris, boja). Izdvojeni fosfolipidi iz ulja, kao što su kukuruzno i sojino ulje, koriste se kao emulgatori u margarinu, čokoladnim proizvodima i bojama za emulziju. Degumirano ulje može se koristiti izravno u proizvodnji boja ili lužnatih smola.



Slika 11. Shematski prikaz alkalnog rafiniranja ulja

#### 2.2.4.2. Neutralizacija

Postupkom neutralizacije iz sirovog se ulja uklanjaju slobodne masne kiseline. Neutralizacija se može provoditi dodatkom natrijeve lužine, destilacijom, esterifikacijom ili ekstrakcijom pomoću selektivnog otapala. Reakcijom neutralizacije nastaju sapuni koje je potrebno ukloniti, nakon čega se ulje ispire vodom i suši pri sniženom tlaku.



kiselina

sapun

#### **2.2.4.3. Izbjeljivanje**

Postupkom izbjeljivanja iz sirovog se ulja uklanjaju pigmenti u najvećoj mjeri, ali i fosfolipidi, metali, sapuni te vitamini i antioksidansi. Ulje se tretira različitim sredstvima za izbjeljivanje. Grijano ulje se tretira aktivnim ugljenom, prirodno aktivnom zemljom (bentonit, montmorilonit) ili aktiviranom glinom. Zagrijavanjem ulja na temperaturu veću od 175 °C dolazi do toplinskog izbjeljivanja, odnosno razgradnje nekih pigmenata, poput karotenoida pod utjecajem topline.

#### **2.2.4.4. Vinterizacija**

Kako ne bi došlo do zamućivanja i skrutnjavanja ulja pri niskim temperaturama, iz ulja se postupkom vinterizacije uklanjaju voskovi i trigliceridi zasićenih masnih kiselina. Ulje se polagano hladi pri čemu dolazi do taloženja voskova i glicerida koji se uklanjaju filtriranjem ili centrifugiranjem.

#### **2.2.4.5. Dezodorizacija**

Većina masnoća, čak nakon prerade, ima karakterističan okus i miris. Postupkom dezodorizacije iz ulja se destilacijom vodenom parom uklanjaju hlapive komponente, kao što su aldehidi, ketoni, peroksidi i produkti razgradnje, odgovorne za neugodan okus i miris ulja. Proces se provodi pri povišenoj temperaturi (180 – 220 °C za alkalno rafiniranje i 240 – 250 °C za fizikalno rafiniranje) i sniženom tlaku (2 do 6 mbar). Tijekom dezodorizacije može doći do neželjenih kemijskih reakcija poput cis-trans izomerizacije i nastajanja trans-nezasićenih masnih kiselina štetnih za zdravlje.[5]

### **3. EKSPERIMENTALNI DIO**

#### **3.1. Svrha istraživanja**

Svrha ovog rada bila je istražiti uspješnost ekstrakcije ulja iz mljevenog oraha, lješnjaka, suncokreta i badema pomoću Soxhletovog ekstraktora uz korištenje *n*-heptana i *n*-heksana. Uz



poznati udio ulja u mljevenim uzorcima te masu ekstrahiranog ulja, procijenjena je efikasnost ekstrakcije. Ekstrahiranim je uljima eksperimentalno određena gustoća i viskoznost.

## 3.2. Materijal

### 3.2.1. Otapala

*n*-heksan i *n*-heptan korišteni su bez dodatnog pročišćavanja.

### 3.2.2. Uzorci

Mljeveni orah, lješnjak, badem i suncokret su kupljeni u obližnjem trgovačkom centru. Za usporedbu je ulje ekstrahirano i iz domaćeg oraha i lješnjaka, ubranih u kolovozu 2015. godine i sušenih u ljusci u zatvorenom prostoru.

Tablica 1. Količina masti i sastav masnih kiselina korištenih uzoraka <sup>1</sup>

|                                       | jedinica | UZORAK    |             |          |              |
|---------------------------------------|----------|-----------|-------------|----------|--------------|
|                                       |          | ORAH[6]   | LJEŠNJAK[7] | BADEM[8] | SUNCOKRET[9] |
| mast                                  | g        | 63        | 62          | 54       | 50,4         |
| zasićene masne kiseline               | g        | 6,13      | 4,46        | 3,80     | 4,36         |
| jednostruko nezasićene masne kiseline | g        | 8,93      | 45,65       | 31,55    | 23,18        |
| višestruko nezasićene masne kiseline  | g        | 47,17     | 7,92        | 12,33    | 18,14        |
| linolna kiselina                      | %        | 49-63     | 7,2-11,4    | 17-30    | 68-72        |
| oleinska kiselina                     | %        | 13,8-26,1 | 76,7-82,8   | 60-85    | 16-19        |
| palmitinska kiselina                  | %        | 6,7-8,7   | 4,8-6,8     | 4-9      | 5-7          |
| stearinska kiselina                   | %        | 1,4-2,5   | 2,1-3,7     | 2        | 4-6          |
| miristinska kiselina                  | %        | -         | -           | 1        | -            |

<sup>1</sup> Navedena masa masti, zasićenih, jednostruko nezasićenih te višestruko nezasićenih masnih kiselina je uzeta sa deklaracija korištenih proizvoda, dok je udio linolne, oleinske, palmitinske, stearinske i miristinske kiseline navedena u okvirnim granicama korištenjem određene literature

### 3.3. Ekstrakcija

#### 3.3.1. Aparatura za ekstrakciju po Soxhlet-u

Za proces ekstrakcije ulja iz biljaka korištena je aparatura po Soxhlet-u, prikazana na slici 12. Tuljac je izrađen od filter papira. U tuljac se stavilo  $62,85 \pm 0,03$  g mljevenog uzorka. Tuljac je umetnut u Soxhletov nastavak koji je zatim postavljen između tikvice koja je sadržavala oko 600 mL otapala i stakalca za vrenje i hladila. Podešeno je zagrijavanje tako da se osigura lagano vrenje otapala. Tijekom provođenja eksperimenta praćena je obojanost povratne otopine, te je mjereno vrijeme trajanja ekstrakcije i broj potrebnih ciklusa do obezbojenja otapala.



Slika 12. Aparatura za ekstrakciju po Soxhletu

#### 3.3.2. Separacija ulja

Za separaciju ekstrahiranog ulja i otapala korišten je vakuum isparivač (IKA RV 10, *rotary evaporator, basic*) s vakuum pumpom (KNF LAB LABOPORT) ( $60\text{ }^{\circ}\text{C}$ ), prikazan na slici 13. Na temelju poznatog podatka o udjelu ulja u uzorcima i mase ekstrahiranog ulja, izračunata je efikasnost ekstrakcije:

$$\varepsilon = \frac{m_0 - m_1}{m_0} \quad (8)$$



Slika 13. Vakuum isparivač (IKA RV 10, *rotary evaporator, basic*) s vakuum pumpom (KNF LAB LABOPORT)

### 3.4. Karakterizacija ulja

#### 3.4.1. Određivanje kiselinskog broja

U svrhu ispitivanja kvalitete sirovine, uljima je određen kiselinski broj, slika 14.



Slika 14. Aparatura za titraciju

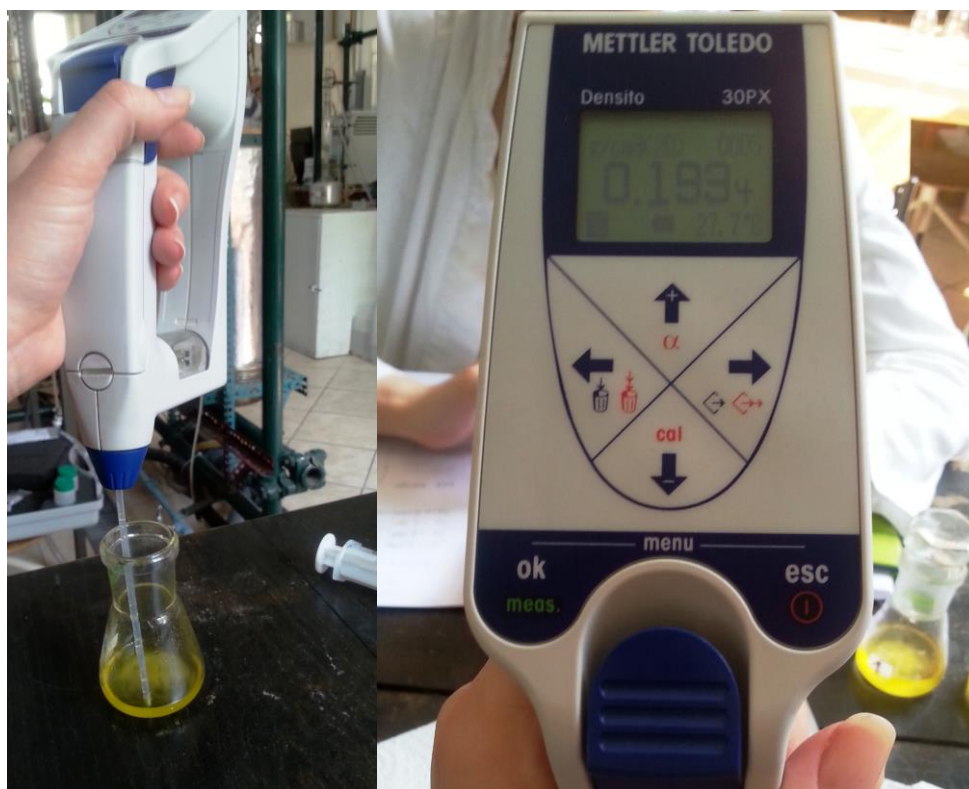
U Erlenmayer tikvici otopilo se 5 g ulja u 25 ml neutralne smjese etanola i etera (1:1). U tikvicu su se zatim dodale 3 kapi fenolftaleina te se titriralo s 0,1 M otopinom KOH dok se nije uočila završna točka titracije (ružičasto obojenje).

Kiselinski broj je izračunat iz izraza:

$$KB = \frac{V(\text{KOH}) \cdot c(\text{KOH}) \cdot M(\text{KOH})}{m(\text{ulja})} \quad (9)$$

### 3.4.2. Mjerenje gustoće

Gustoća ulja izmjerena je digitalnim uređajem za mjerenje gustoće, *METTLER TOLEDO Densito 30PX* (slika 19). Uređaj za mjerenje gustoće uvijek prikazuje rezultat u roku od sekunde u definiranim mjernim jedinicama. Mjerenje se obavlja uranjanjem cijevi za uzorkovanje u kapljevину te povlačenjem okidača i očitavanjem konačnog rezultata. Za svaki uzorak mjerenje je ponovljeno tri puta te je određena srednja vrijednost gustoće za svaki uzorak.



Slika 14. Uređaj za mjerenje gustoće kapljevina - *METTLER TOLEDO Densito 30PX*

### 3.4.3. Mjerenje viskoznosti

Mjerenje reoloških svojstava uzoraka provedeno je na rotacijskom viskozimetru, model *DV-III+ Digital Rheometer-Brookfield*, primjenom koncentričnog cilindra SC4-27 (slika 15). Viskozimetar je povezan sa računalom, opremljenim softwareom *Rheocalc 3.2* koje upravlja mjerenjem reoloških svojstava te obrađuje izmjerene podatke. Brookfield viskozimetar jednostavan je rotacijski viskozimetar u kojem se rotacijsko tijelo uranja u fluid na definiranoj udaljenosti od stijenki. Mjerenje reoloških svojstava uzoraka provedeno je pri temperaturi od 25°C. Za održavanje konstantne temperature uzoraka tijekom mjerenja sa viskozimetrom korišten je termostat *model F 12 Julabo*. Mjerenjem je praćena ovisnost smičnog naprezanja,  $\tau$  o smičnoj brzini. Na osnovi ove ovisnosti određena je viskoznost svih uzoraka.



Slika 15. Rotacijski viskozimetar *Brookfield DV – III ULTRA*

#### 3.4.4. Infracrvena spektroskopija s Fourierovom transformacijom

Kvalitativna analiza ulja provedena je pomoću infracrvenog spektrofotometra s Fourierovom transformacijom signala. Mjerenja su provedena na uređaju *Bruker Vertex 70* (slika 16). Uređaj je povezan s računalom koje pomoću programa upravlja sustavom. Spektroskopija u infracrvenom području temelji se na međudjelovanju infracrvenog zračenja s molekulama. Molekule apsorbiraju infracrveno elektromagnetsko zračenje valnih duljina koje odgovaraju vibracijskim energijama kemijskih veza, karakterističnim za vrstu veze i kemijsku skupinu koja vibrira.



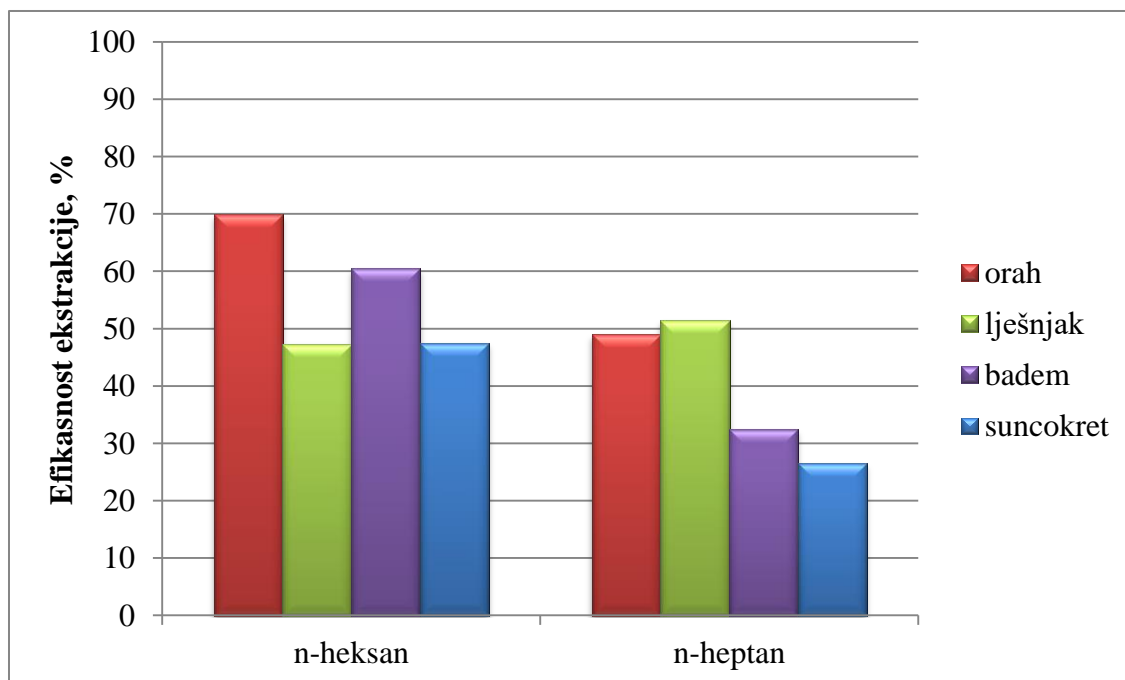
Slika 16. Uređaj za FTIR analizu- *Bruker Vertex 70*

## 4. REZULTATI

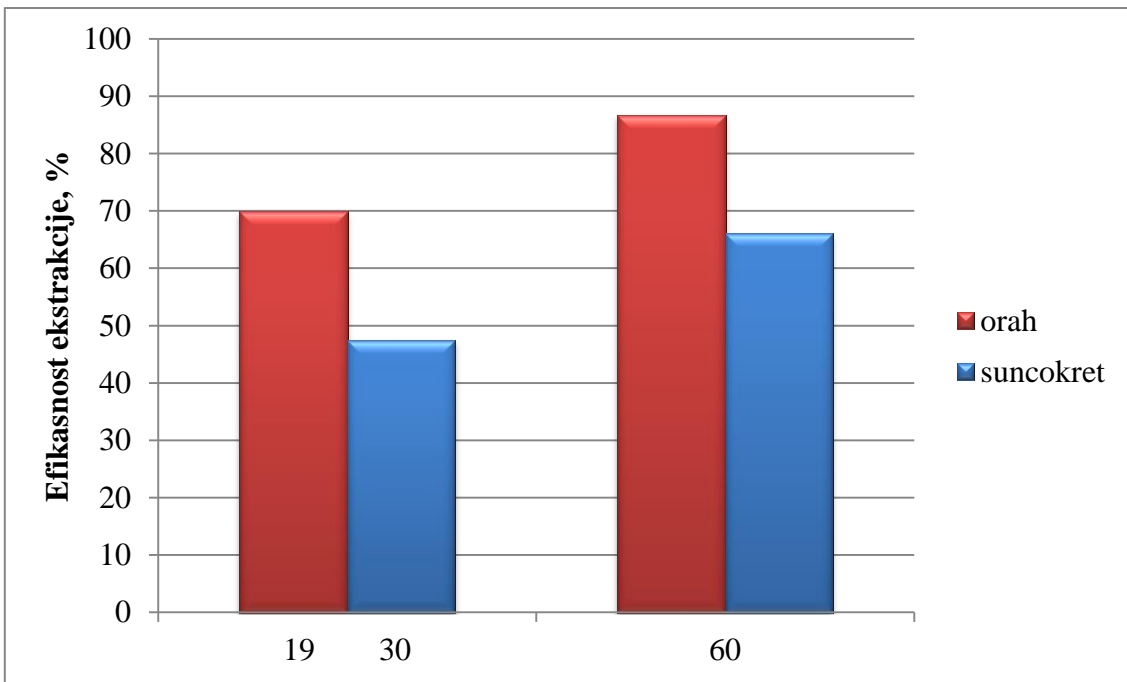
### 4.1. Ekstrakcija

Tablica 2. Masa ekstrahiranog ulja iz mljevenog oraha, lješnjaka, badema i suncokreta

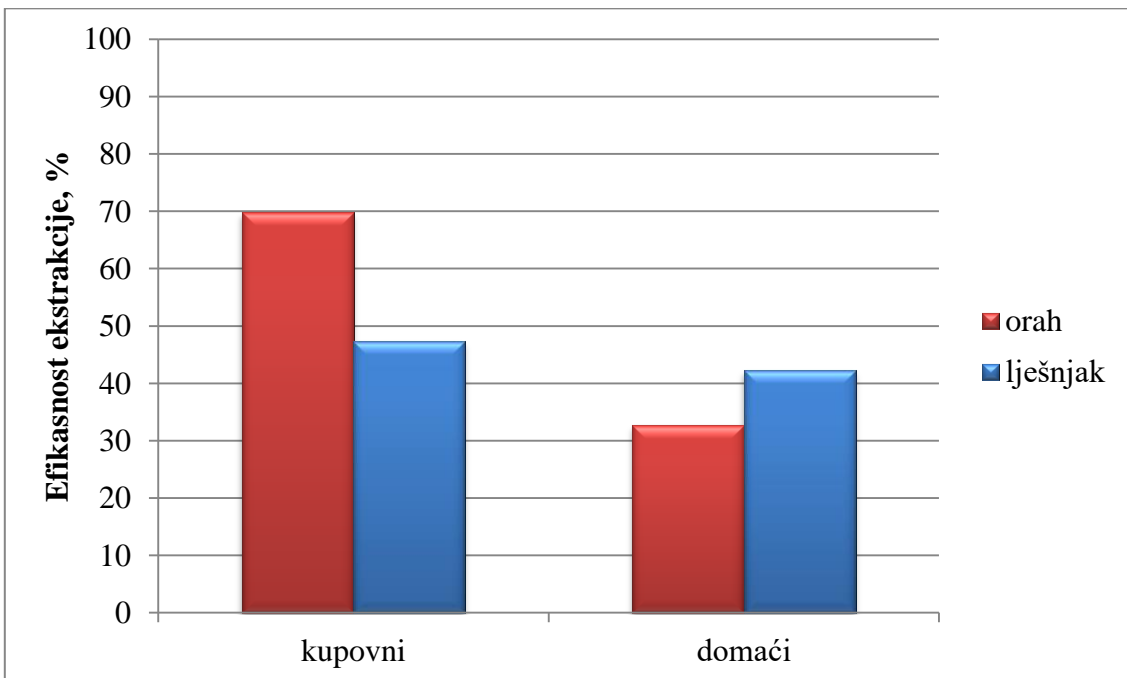
| Uzorak            | Otopalo           | Masa uzorka, g | Broj ciklusa do bistrenja | Vrijeme trajanja, min | Masa ulja, g |
|-------------------|-------------------|----------------|---------------------------|-----------------------|--------------|
| orah              | <i>n</i> - heksan | 62,82          | 7                         | 19                    | 27,66        |
|                   | <i>n</i> - heptan | 62,85          | 9                         | 18                    | 19,38        |
|                   | <i>n</i> - heksan | 47,63          | -                         | 60                    | 25,63        |
| orah - domaći     | <i>n</i> - heksan | 62,85          | 7                         | 19                    | 12,93        |
| lješnjak          | <i>n</i> - heksan | 62,85          | 9                         | 19                    | 18,44        |
|                   | <i>n</i> - heptan | 62,83          | 10                        | 20                    | 20,04        |
| lješnjak - domaći | <i>n</i> - heksan | 62,85          | 9                         | 19                    | 16,46        |
| badem             | <i>n</i> - heksan | 62,86          | 10                        | 20                    | 20,53        |
|                   | <i>n</i> - heptan | 62,88          | 9                         | 18                    | 11,01        |
| suncokret         | <i>n</i> - heksan | 62,83          | 21                        | 30                    | 15,05        |
|                   | <i>n</i> - heptan | 62,84          | 10                        | 20                    | 8,40         |
|                   | <i>n</i> - heksan | 55,67          | -                         | 60                    | 18,56        |



Slika 17. Utjecaj otapala na efikasnost ekstrakcije ulja iz oraha, lješnjaka, badema i suncokreta



Slika 18. Utjecaj vremena trajanja ekstrakcije na efikasnost ekstrakcije ulja iz oraha i suncokreta



Slika 19. Utjecaj porijekla oraha i lješnjaka na efikasnost ekstrakcije ulja



## 4.2. Kiselinski broj

Tablica 3. Kiselinski broj ulja iz mljevenog oraha, lješnjaka, badema i suncokreta

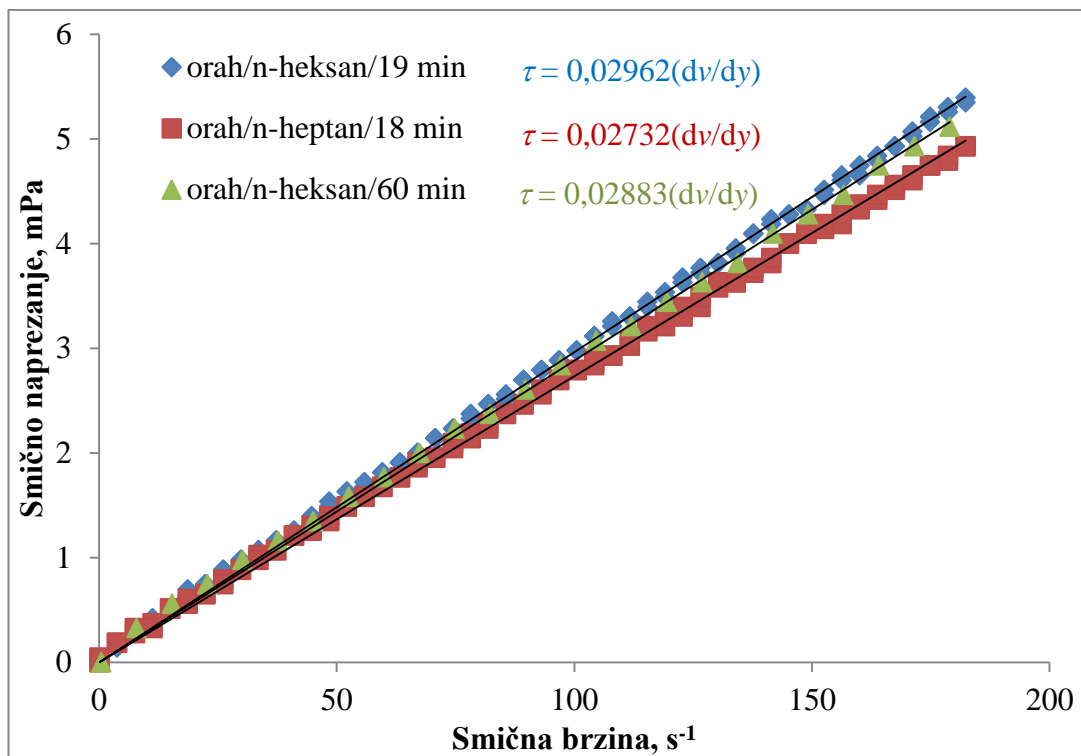
| Uzorak               | Otapalo           | Vrijeme trajanja, min | Masa uzorka, g | Volumen KOH, mL | Kiselinski broj, mg(KOH)/g(ulja) |
|----------------------|-------------------|-----------------------|----------------|-----------------|----------------------------------|
| orah                 | <i>n</i> - heksan | 19                    | 1              | 17              | 95,37                            |
|                      | <i>n</i> - heptan | 18                    | 1              | 16,5            | 92,57                            |
|                      | <i>n</i> - heksan | 60                    | 1              | 17              | 95,37                            |
| orah-domaći          | <i>n</i> - heksan | 19                    | 1              | 0,1             | 0,56                             |
| lješnjak             | <i>n</i> - heksan | 19                    | 0,5            | 0,3             | 3,37                             |
|                      | <i>n</i> - heptan | 20                    | 1              | 0,5             | 2,81                             |
| lješnjak -<br>domaći | <i>n</i> - heksan | 19                    | 1              | 0,2             | 1,12                             |
| badem                | <i>n</i> - heksan | 20                    | 1              | 0,3             | 1,68                             |
|                      | <i>n</i> - heptan | 18                    | 1              | 0,2             | 1,12                             |
| suncokret            | <i>n</i> - heksan | 30                    | 1              | 0,1             | 0,56                             |
|                      | <i>n</i> - heptan | 20                    | 1              | 0,1             | 0,56                             |
|                      | <i>n</i> - heksan | 60                    | 1              | 0,1             | 0,56                             |

### 4.3. Gustoća ulja

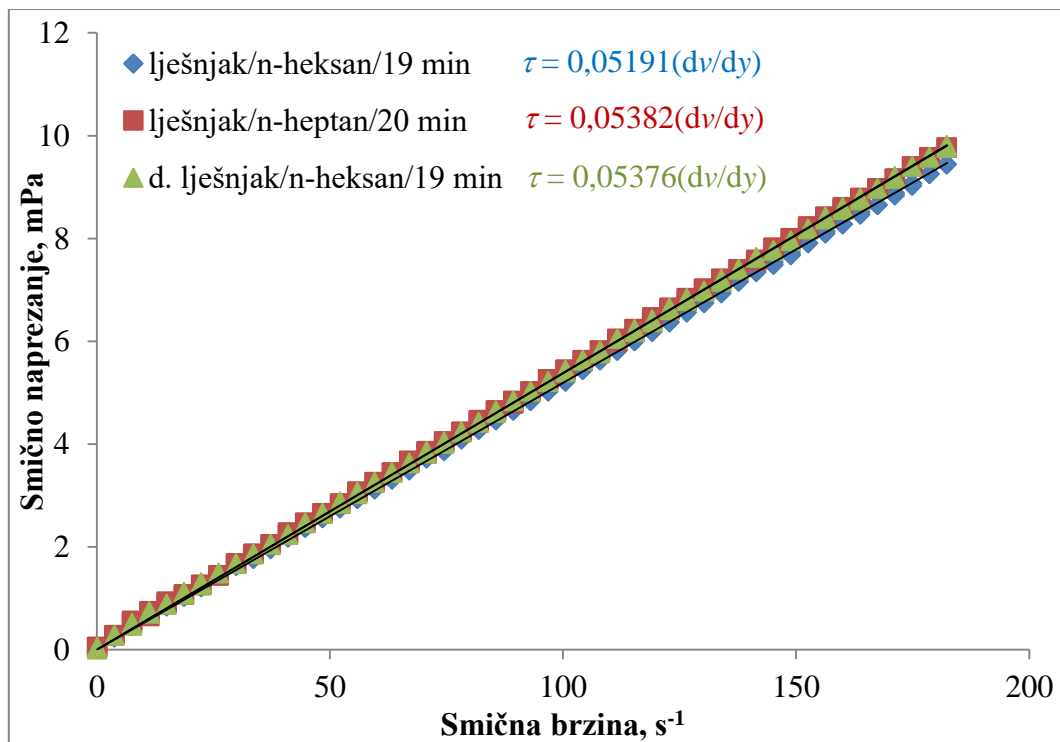
Tablica 4. Gustoća ekstrahiranog ulja iz mljevenog oraha, lješnjaka, badema i suncokreta

| Uzorak               | Otapalo           | Vrijeme trajanja, min | Gustoća, g/cm <sup>3</sup> |
|----------------------|-------------------|-----------------------|----------------------------|
| orah                 | <i>n</i> - heksan | 19                    | 0,9191                     |
|                      | <i>n</i> - heptan | 18                    | 0,9165                     |
|                      | <i>n</i> - heksan | 60                    | 0,9192                     |
| orah-domaći          | <i>n</i> - heksan | 19                    | -                          |
| lješnjak             | <i>n</i> - heksan | 19                    | 0,9177                     |
|                      | <i>n</i> - heptan | 20                    | 0,9191                     |
| lješnjak -<br>domaći | <i>n</i> - heksan | 19                    | 0,9179                     |
| badem                | <i>n</i> - heksan | 20                    | 0,9204                     |
|                      | <i>n</i> - heptan | 18                    | 0,9195                     |
| suncokret            | <i>n</i> - heksan | 30                    | 0,9153                     |
|                      | <i>n</i> - heptan | 20                    | 0,9237                     |
|                      | <i>n</i> - heksan | 60                    | 0,9232                     |

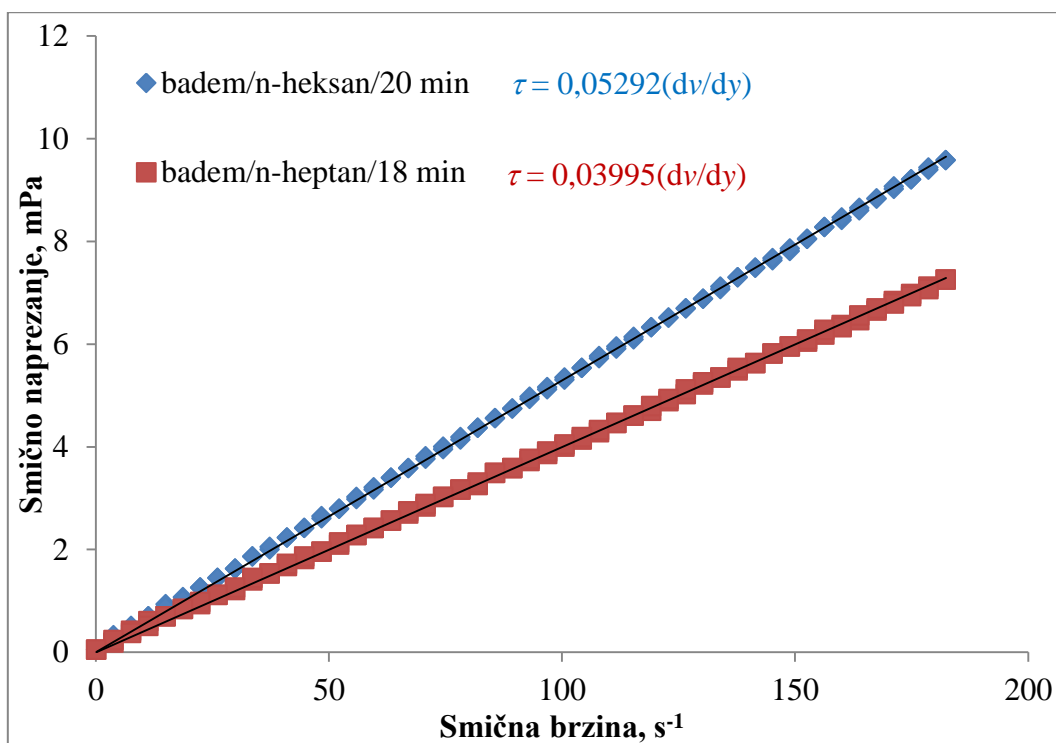
#### 4.4. Viskoznost ulja



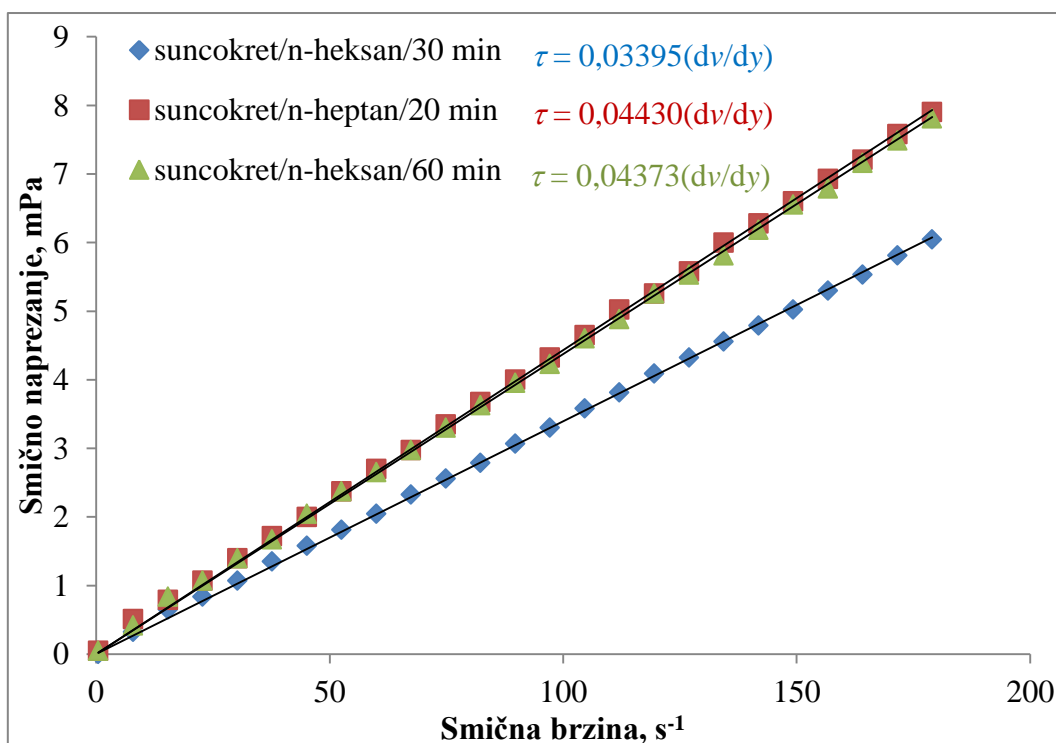
Slika 20. Reološki dijagram ulja ekstrahiranog iz oraha u istraživanim uvjetima ekstrakcije



Slika 21. Reološki dijagram ulja ekstrahiranog iz lješnjaka u istraživanim uvjetima ekstrakcije



Slika 22. Reološki dijagram ulja ekstrahiranog iz badema u istraživanim uvjetima ekstrakcije

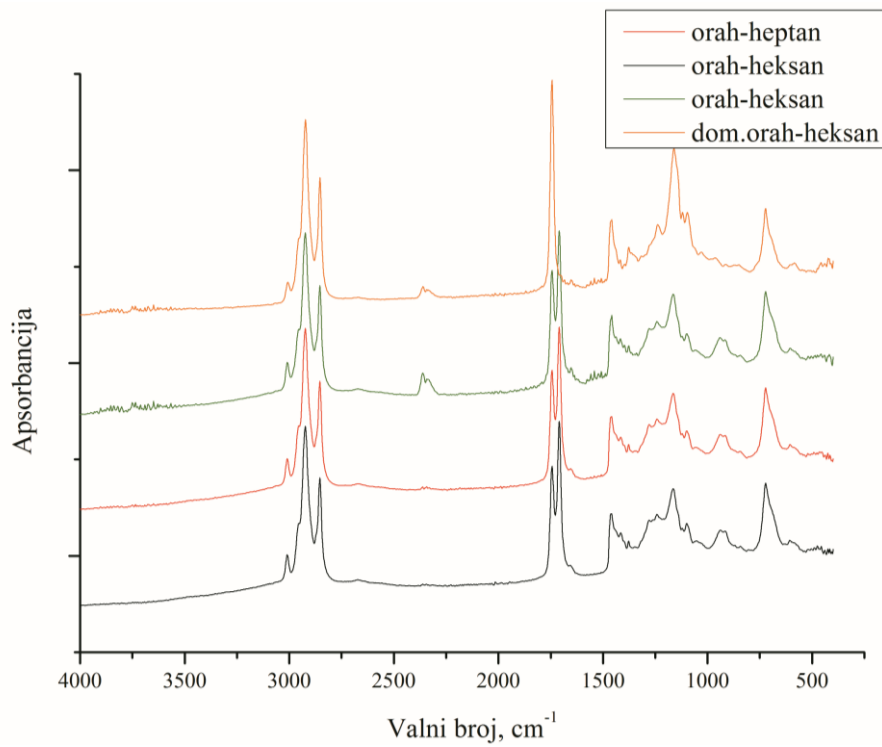


Slika 23. Reološki dijagram ulja ekstrahiranog iz suncokreta u istraživanim uvjetima ekstrakcije

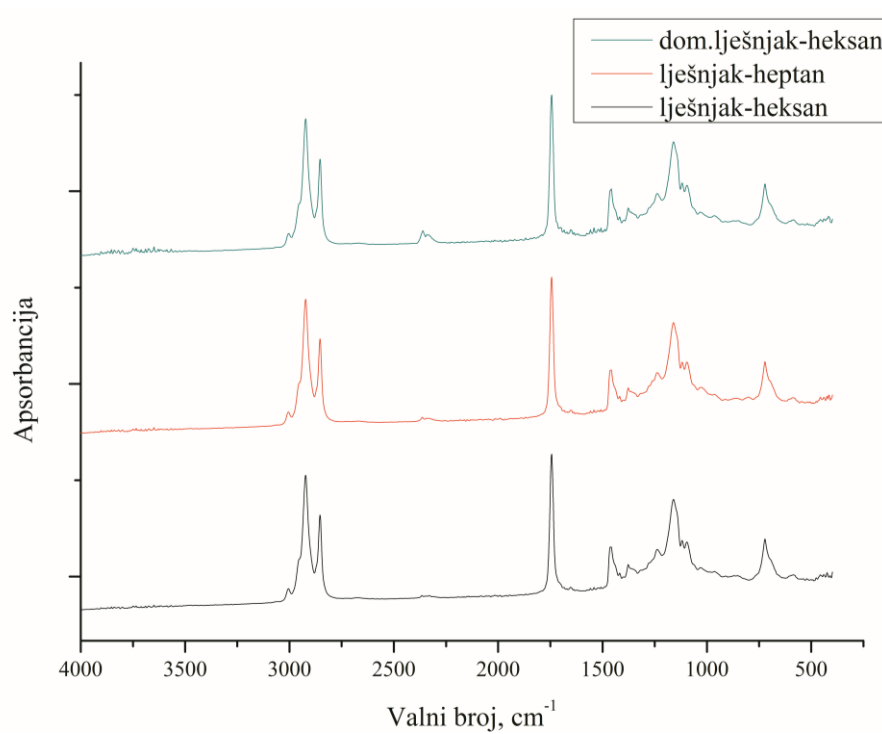
Tablica 5. Viskoznost ekstrahiranog ulja iz mljevenog oraha, lješnjaka, badema i suncokreta

| Uzorak               | Otapalo           | Vrijeme trajanja, min | Viskoznost, Pas |
|----------------------|-------------------|-----------------------|-----------------|
| orah                 | <i>n</i> - heksan | 19                    | 0,0296          |
|                      | <i>n</i> - heptan | 18                    | 0,0273          |
|                      | <i>n</i> - heksan | 60                    | 0,0288          |
| orah-domaći          | <i>n</i> - heksan | 19                    | -               |
| lješnjak             | <i>n</i> - heksan | 19                    | 0,0519          |
|                      | <i>n</i> - heptan | 20                    | 0,0538          |
| lješnjak -<br>domaći | <i>n</i> - heksan | 19                    | 0,0538          |
| badem                | <i>n</i> - heksan | 20                    | 0,0529          |
|                      | <i>n</i> - heptan | 18                    | 0,0399          |
| suncokret            | <i>n</i> - heksan | 30                    | 0,0339          |
|                      | <i>n</i> - heptan | 20                    | 0,0443          |
|                      | <i>n</i> - heksan | 60                    | 0,0437          |

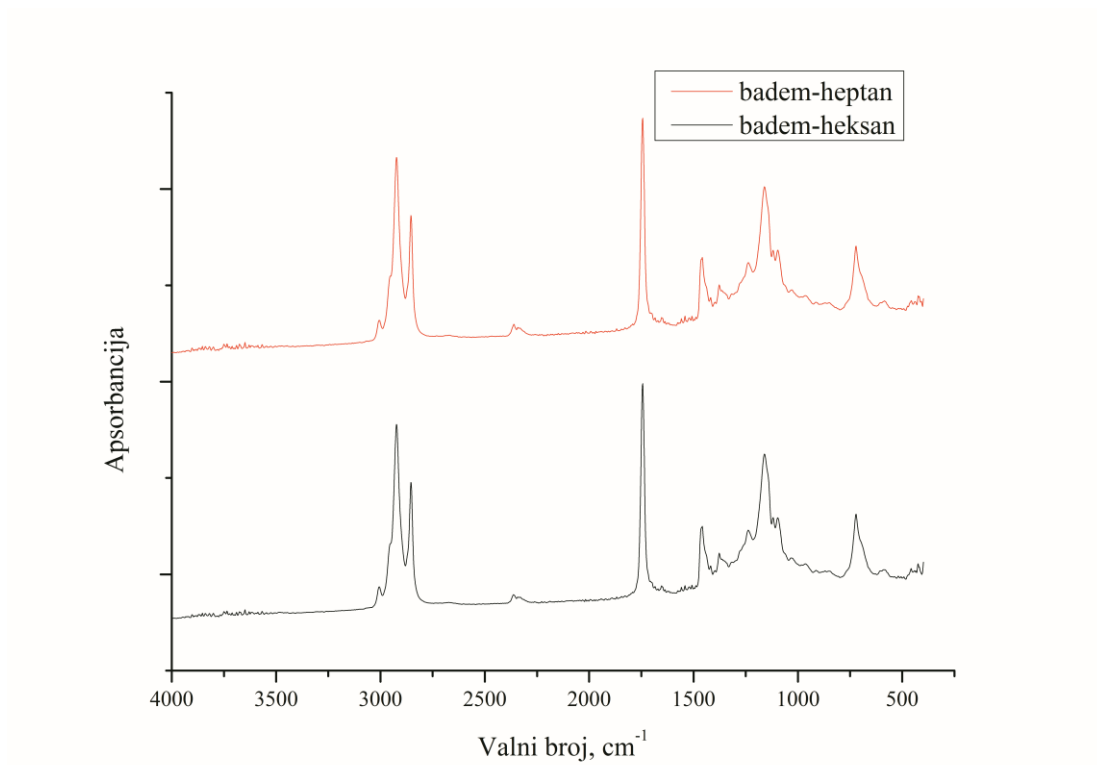
#### 4.5. FTIR analiza



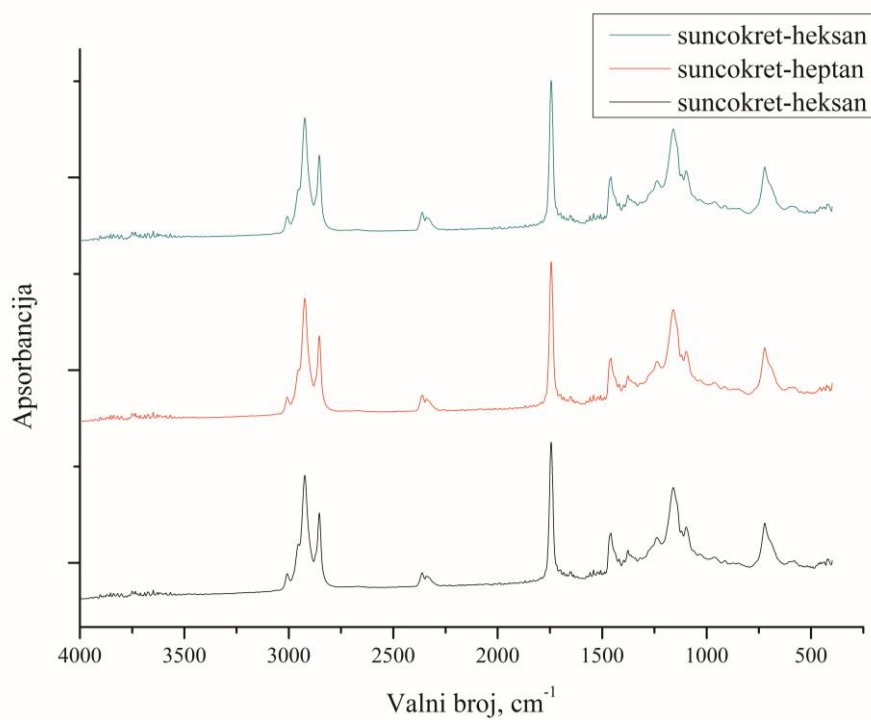
Slika 24. FTIR spektar uzoraka ulja ekstrahiranog iz mljevenog oraha



Slika 25. FTIR spektar uzoraka ulja ekstrahiranog iz mljevenog lješnjaka



Slika 26. FTIR spektar uzoraka ulja ekstrahiranog iz mljevenog badema



Slika 27. FTIR spektar uzoraka ulja ekstrahiranog iz mljevenog suncokreta

Tablica 6. Karakteristične vrpce funkcionalnih skupina

| Valni broj, $\text{cm}^{-1}$ | Funkcionalna grupa   |
|------------------------------|--|
| 3010                         | trans =C–H rastezanje  |
| 2923                         | simetrično –CH <sub>2</sub> rastezanje                         |
| 2854                         | asimetrično –CH <sub>2</sub> rastezanje                        |
| 1743                         | –C=O rastezanje  |
| 1710                         | –C=O rastezanje karbonilne grupe u slobodnim masnim kiselinama |
| 1653                         | cis –C=C rastezanje  |
| 1463                         | –CH <sub>2</sub> svijanje                                      |
| 1417                         | cis =C–H svijanje  |
| 1377                         | –CH <sub>3</sub> svijanje                                      |
| 1237                         | –C–O rastezanje  |
| 1160                         | –C–O rastezanje; –CH <sub>2</sub> svijanje                     |
| 1120                         | –C–O rastezanje  |
| 1098                         | –C–O rastezanje  |
| 1032                         | –C–O rastezanje  |
| 965                          | trans –CH=CH– svijanje   |
| 869                          | =CH <sub>2</sub> svijanje                                      |
| 723                          | cis –CH=CH– svijanje   |



## 5. RASPRAVA

Cilj ovog rada bio je ekstrahirati ulje iz mljevenog oraha, lješnjaka, badema i suncokreta te procijeniti efikasnost ekstrakcije ovisno o vrsti i porijeklu sirovine, korištenom otapalu te vremenu trajanja procesa. Odabrana su dva otapala koja se najčešće koriste za ekstrakciju ulja u Soxhlet ekstraktoru.

Utjecaj otapala, vremena trajanja ekstrakcije te porijekla sirovine na masu ekstrahiranog ulja prikazan je u tablici 2. *n*-heksan se pokazao kao bolje otapalo jer je u skoro svim provedenim eksperimentima za isto vrijeme trajanja procesa ekstrahirao više ulja iz jednake mase mljevene sirovine. Odstupanje se može uočiti u eksperimentima provedenim s lješnjakom gdje se nešto boljim pokazao *n*-heptan. Razlog tome može biti različit sastav ulja. Ako se usporede orah i lješnjak koji sadrže približno jednak udio masnoća (62 – 63 %), *n*-heksan je ekstrahirao više ulja iz sirovine koja sadrži veći udio višestruko nezasićenih masnih kiselina, tablica 1. Broj potrebnih ciklusa ekstrakcije odabran je vizualnom metodom. Drugim riječima, ekstrakcija se provodila dokle god povratno otapalo nije bilo potpuno bistro. Međutim, dobivena masa ulja bila je znatno niža od specificirane (prema proizvođaču) pa su dva eksperimenta provedena 60 minuta, a dobiveni rezultati prikazani su na slici 18. Dulje vrijeme ekstrakcije rezultira većom masom ekstrahiranog ulja. Što je sirovina bogatija masnoćama, veća je efikasnost ekstrakcije. Na kraju je istraženo kako porijeklo sirovine utječe na efikasnost ekstrakcije. S obzirom da početni udio masnoća u orahu i lješnjaku iz domaćeg uzgoja nije bio poznat, za procjenu su uzeti udjeli masnoća iz kupovnih sirovina. Uzorci iz domaćeg uzgoja imaju manji udio ulja od uzoraka industrijskog podrijetla zbog skladištenja, gdje se s vremenom izgubio određeni udio masnoće samog uzorka. Primjerice, kod jednog ispitivanja sjemena suncokreta u razdoblju od tri godine, utvrđeno je da je ono skladištenjem izgubilo čak 8,04% masnoće.[10]

U svrhu karakterizacije, uljima je prvo eksperimentalno određen kiselinski broj. Kiselinski broj je mjera udjela slobodnih masnih kiselina (FFA) u uljima. Što je veća koncentracija FFA, ulje je lošije kvalitete i sklonije je procesima degradacije. Ulja s većim udjelom FFA redovito imaju manju koncentraciju komponenata odgovornih za kvalitetu ulja (aromatski spojevi, vitamini,...).[11] Osim toga, povećan sadržaj FFA, uz perokside u trigliceridima, odgovoran je za pojavu neugodnog mirisa i okusa. Daleko najveću koncentraciju FFA ima ulje ekstrahirano iz oraha, tablica 3. Nakon oraha slijedi ulje lješnjaka, badem i na kraju suncokretovo ulje. Vrijeme trajanja ekstrakcije ne utječe na vrijednost kiselinskog broja. S druge strane, s

obzirom da je udio FFA nešto niži kada se ekstrakcija provodila *n*-heptanom, dobivene su niže vrijednosti kiselinskog broja. To ukazuje na manju topljivost slobodnih masnih kiselina u *n*-heptanu. Orahovo i lješnjakovo ulje ekstrahirano iz sirovina iz domaćeg uzgoja sadrže manji udio FFA te se može zaključiti da su bolje kvalitete. To posebno vrijedi za orahovo ulje koje je sadržavalo za dva reda veličine manju koncentraciju FFA.

Eksperimentalno izmjerena gustoća ulja prikazana je u tablici 4. Uvjeti provedbe procesa ekstrakcije ne utječu u velikoj mjeri na gustoću ekstrahiranog ulja. Suncokretovo ulje zbog visoke koncentracije nezasićene linolne kiseline (C18:2) ima najveću gustoću. Udio pojedine masne kiseline utječe na gustoću ulja. Gustoća FFA raste s opadanjem broja C atoma u FFA i s porastom broja dvostrukih veza, a utjecaj stupnja nezasićenosti na gustoću je veći od utjecaja duljine lanca.[12] Pri danoj temperaturi gustoća ulja veća je od gustoće FFA. Usprkos velikoj koncentraciji linolne kiseline, gustoća orahovog ulja je manja od gustoće suncokretovog zbog velike koncentracije slobodnih FFA. Gustoća bademovog ulja nešto je veća od gustoće lješnjakovog ulja zbog manje koncentracije slobodnih FFA.

Na temelju reoloških dijagrama ekstrahiranih ulja prikazanih na slikama 20 do 23 može se zaključiti da su sva ulja Newtonovski fluidi jer je ovisnost smičnog naprezanja o smičnoj brzini linearna i vrijedi Newtonov zakon:  $\tau = \eta \cdot (dv/dy)$ . Viskoznosti ulja dane su u tablici 5. Kao i gustoća, viskoznost ulja ovisi o udjelu pojedinih FFA u ulju. Viskoznost raste s porastom broja C atoma u FFA, a opada s porastom broja dvostrukih veza. Utjecaj duljine lanca FFA veći je od stupnja nezasićenosti, tako da je velik udio mononezasićene oleinske kiseline (C18:2) u bademovom i lješnjakovom ulju odgovoran za veću viskoznost ta dva ulja. Najmanju viskoznost ima orahovo ulje koje sadrži najveću koncentraciju FFA, što se može objasniti manjom viskoznosti masnih kiselina od viskoznosti ulja. Naime, na temelju velike koncentracije linolne kiseline moglo bi se zaključiti da će orahovo ulje imati veću viskoznost, što nije u skladu s dobivenim rezultatima.

FTIR spektri ekstrahiranog ulja iz mljevenog oraha, lješnjaka, badema i suncokreta prikazani su na slikama 24 do 27. Na FTIR spektrima svih ulja mogu se identificirati karakteristične vrpce funkcionalnih skupina prikazanih u tablici 5. Na FTIR spektru ulja ekstrahiranog iz kupovnog oraha može se uočiti i signal velikog intenziteta na valnom broju  $1710 \text{ cm}^{-1}$ , koji odgovara  $\text{C}=\text{O}$  rastezanju karbonilne grupe u slobodnim masnim kiselinama, zbog velike koncentracije slobodnih masnih kiselina.

## 6. ZAKLJUČCI

U ovom radu određen je kiselinski broj, gustoća, viskoznost te infracrvena spektroskopija s Fourierovom transformacijom. Na temelju dobivenih rezultata može se zaključiti sljedeće:

- $n$  - heksan je bolje otapalo od  $n$ -heptana
- uzorci sirovina domaćeg uzgoja imaju manji udio masnoća od kupovnih sirovina, ali su bolje kvalitete zbog manjeg udjela FFA
- najveću koncentraciju FFA ima ulje ekstrahirano iz oraha, a najmanju suncokretovo ulje
- udio FFA je niži kod provođenja ekstrakcije  $n$  - heptanom
- suncokretovo ulje ima najveću gustoću
- sva ulja su Newtonovski fluidi
- najmanju viskoznost ima orahovo ulje, dok su velike viskoznosti u bademovom i lješnjakovom ulju
- kupovni orah ima veliku koncentraciju slobodnih masnih kiselina

## 7. POPIS SIMBOLA

### Simboli

$A$  - površina,  $m^2$

$a$  - specifična međufazna površina,  $m^2/m^3$

$c$  - molna koncentracija,  $mol/m^3$

$D$  - koeficijent difuzije,  $m^2/s$

$d$  - promjer,  $m$

$H$  - visina kolone,  $m$

KB - kiselinski broj,  $mg(KOH)/g(\text{ulja})$

$K$  – koeficijent raspodjele, -

$m$  - maseni protok,  $kg/s$

$\dot{m}$  - brzina prijenosa tvari,  $m/s$

$M$  - molna masa,  $kg/kmol$

$S$  - solvent odnos,  $kg/kg$

Sh - Scherwoodova značajka

$V$  - volumen,  $m^3$

$X$  - sastav rafinatne faze,  $kg/kg$

$x$  – udio ključne komponente u rafinatnoj fazi

$Y$  - sastav ekstraktne faze,  $kg/kg$

$y$  – udio ključne komponente u ekstraktnoj fazi

### Grčka slova

$\alpha$  - selektivnost, -

$\varepsilon$  - efikasnost, -

$\rho$  - gustoća,  $kg/m^3$

$\tau$  - smično naprezanje,  $Pa$

## Indeksi

0 - početno

1 - konačno

E – ekstraktna faza

*eq* - ravnotežna vrijednost

F – pojna smjesa

R – rafinatna faza

## 8. LITERATURA

1. Sander, A., Toplinski separacijski procesi (interna skripta); Jedinične operacije u ekoinženjerstvu; I dio , Zagreb, 2011.
2. Berk, Z., Food Process Engineering and Technology, USA: Academic Press, (2018), 287
3. Jensen, B. W., The Origin of the Soxhlet Extractor, Journal of Chemical Education, **84** (2007),1913.
4. Pawliszyn , J., Comprehensive Sampling and Sample Preparation, Analytical Techniques for Scientists, (2012), 84-85.
5. <https://www.britannica.com/science/fat-processing>
6. Moigradean, D., Poiana, M.-A., Alda, L.-M., Gogoasa, I., Quantitative identification of fatty acids from Walnut and coconut oils using GC-MS Method, Journal of Agroalimentary Processes and Technologies, (2013), 459 - 463.
7. Amaral, J. S., Casal, S., Citová, I., Santos, A., Seabra, R. M., Oliveira, B. P. P., Characterization of several hazelnut (*Corylus avellana* L.) cultivars based in chemical, fatty acid and sterol composition, Eur Food Res Technol, **222** (2006), 276–278.
8. R. Nash, Chemical Dictionary of Economic Plants, Chichester, UK, (2001), 97
9. D. Škorić, S. Jocić, Z. Sakač, N. Lečić, Genetic possibilities for altering sunflower oil quality to obtain novel oils, Canadian journal of physiology and pharmacology, **86**, (2008), 215 - 221
10. Šimić, B., Vratarić, M., Sudarić, A., Krizmanić, M., Andrić, L., Effect of storage conditions longevity under different storage on seed vigor and oil content in maize, soybean and, The Agricultural Institute Osijek, Osijek, (2005), 2
11. <https://www.tehnologijahrane.com/enciklopedija/lipidi>
12. H. Nouredini, B. C. Teoh, L. D. Clements, Densities of Vegetable Oils and Fatty Acids, Chemical and Biomolecular Engineering Research and Publications, University of Nebraska - Lincoln, (1992), 1188