

MAŁGORZATA TAŃSKA¹, DANIELA ROTKIEWICZ¹, NATALIA BĄCZEK²

¹Katedra Przetwórstwa i Chemii Surowców Roślinnych
Uniwersytet Warmińsko-Mazurski w Olsztynie

²Zakład Chemii i Biodynamiki Żywności
Instytut Rozrodu Zwierząt i Badań Żywności PAN w Olsztynie

ADSORPCYJNE OCZYSZCZANIE TŁUSZCZÓW POSMAŻALNICZYCH PRZEZNACZONYCH DO PRODUKCJI BIODIESLA

ADSORPTION CLEANING OF POST-FRYING FATS
PRIOR TO BIODIESEL PRODUCTION

Streszczenie. W pracy oceniono efektywność adsorpcyjnego usuwania zanieczyszczeń z tłuszczów posmażalniczych w kontekście ich wykorzystania do produkcji biodiesla. Materiał badawczy stanowiły trzy tłuszcze posmażalnicze pobrane z punktów gastronomicznych. W I etapie badano skuteczność trzech różnych dawek pojedynczych adsorbentów: krzemionki syntetycznej, ziemi bielącej, węgla aktywnego i żelu krzemionkowego. W II etapie badano skuteczność pięciu mieszanin adsorbentów. Najskuteczniejszą mieszaninę zastosowano w III etapie badań do trzech tłuszczów o różnej zawartości zanieczyszczeń. Skuteczność czyszczenia ustalano, określając zawartość produktów hydrolizy i utleniania oraz związków polarnych. Stwierdzono, że kombinacje adsorbentów były mało skuteczne w usuwaniu wolnych kwasów tłuszczowych. Nadtlutki były usuwane w stopniu zależnym od rodzaju, ilości i proporcji adsorbentów w mieszaninach. Najwięcej, ponad 80% nadtlutków, usunęła ziemia bieląca oraz jej mieszanina z żelem krzemionkowym. Wtórne produkty utleniania były skutecznie usuwane przez wszystkie adsorbenty. Związki polarne były w zbliżonym stopniu usuwane przez wszystkie mieszaniny adsorbentów.

Słowa kluczowe: tłuszcze posmażalnicze, zanieczyszczenia, oczyszczanie adsorpcyjne, biodiesel

Wstęp

Narastający kryzys paliwowy oraz konieczność ograniczania emisji CO₂ do atmosfery zmuszają do zwiększenia udziału paliw pochodzących ze źródeł odnawialnych w bilansie energetycznym poszczególnych państw (KOŁODZIEJ i JAROSZYŃSKI 2010).

Dyrektywa 2003/30/WE Parlamentu Europejskiego i Rady z dnia 8 maja 2003 roku (DYREKTYWA... 2003) zakłada, że państwa członkowskie UE w 2020 roku powinny wprowadzić 20-procentowy udział biokomponentów do paliw stosowanych w transporcie. Jedną z możliwości spełnienia powyższych założeń jest produkcja biodiesla.

ARAUJO i IN. (2010), powołując się na normę ASTM D6751-10, definiują biodiesel jako monoalkilowe estry długołańcuchowych kwasów tłuszczowych (FAME) pochodzące z odnawialnych surowców tłuszczowych, takich jak oleje roślinne bądź tłuszcze zwierzęce. Standardowo estry są wytwarzane w procesie transestryfikacji triglicerydów krótkołańcuchowym alkoholem (metanol lub etanol) w obecności katalizatora (wodorotlenek sodu lub potasu).

Obecnie do produkcji biodiesla wykorzystuje się szeroką gamę surowców. Są to m.in. oleje roślinne jadalne (sojowy, rzepakowy, słonecznikowy, palmowy, z ziaren palmowych, orzechowy), oleje niejadalne (z jatrofy, pongamii, jojoby), tłuszcze zwierzęce, lipidy alg oraz kwaśny olej przemysłowy (CHEN i IN. 2009, KARMAKAR i IN. 2010). Koszt produkcji biodiesla z oleju rzepakowego jest wysoki, dlatego konieczne jest zwrócenie uwagi na tańsze źródła surowców. Ze względów ekonomicznych i ekologicznych racjonalne wydaje się użycie tłuszczów odpadowych, jakimi są m.in. tłuszcze posmażalnicze (KOŁODZIEJ i JAROSZYŃSKI 2010). SUPPLE i IN. (2002) szacują, że w obrębie państw członkowskich UE ilość tego surowca może mieścić się w granicach 0,7-1 Mt. Problemy wykorzystania tłuszczów posmażalniczych wiążą się z dużym rozproszeniem ich źródeł i koniecznością gromadzenia w miejscu przetwarzania (SAWICKI 2005). Tłuszcze te charakteryzują się także znaczną zawartością zanieczyszczeń, m.in. wolnych kwasów tłuszczowych, wody, zanieczyszczeń stałych, związków fosforu i polimerów, które utrudniają lub wręcz uniemożliwiają efektywną transestryfikację (WALISIEWICZ-NIEDBAŁSKA i IN. 2005, MEHER i IN. 2006, RUSS i IN. 2008, KARMAKAR i IN. 2010). Wykorzystanie tych tłuszczów do produkcji biodiesla musi być poprzedzone ich oczyszczaniem. Spośród stosowanych metod oczyszczania wymienia się m.in. neutralizację alkaliczną, suszenie próżniowe, zastosowanie desykantów oraz adsorbentów (CVENGROS i CVENGROSOVA 2004, BUCZEK i CHWIAŁKOWSKI 2005, FELIZARDO i IN. 2006, DIAS i IN. 2008, PREDOJEVIĆ 2008). Oczyszczanie z zastosowaniem adsorbentów wydaje się łatwe i niewymagające specjalnego uzupełnienia aparaturowego linii technologicznej. Rozpoznanie skuteczności czyszczenia tłuszczów posmażalniczych przez wybrane kombinacje adsorbentów jest celem prezentowanej pracy.

Material i metody

W badaniach wykorzystano trzy tłuszcze posmażalnicze pochodzące z punktów gastronomicznych: tłuszcz palmowy po smażeniu nieokreślonych bliżej produktów (P1), tłuszcz palmowy po smażeniu frytek (P2) oraz olej rzepakowy po smażeniu frytek (OR). Tłuszcze te wybrano spośród 11 próbek tłuszczów posmażalniczych, scharakteryzowanych w komplementarnym opracowaniu TAŃSKIEJ i IN. (2012). Wybrane do oczyszczania tłuszcze różniły się głównie zawartością związków polarnych oraz produktów utleniania (tab. 1). Do oczyszczania tłuszczów użyto czterech różnych adsorbentów (tab. 2).

Tabela 1. Charakterystyka tłuszczów posmażalniczych (TAŃSKA i IN. 2012)
Table 1. Characteristics of post-frying fats (TAŃSKA et AL. 2012)

Wyróżnik jakościowy Qualitative parameter	Rodzaj tłuszczu Kind of fat		
	P1	P2	OR
Liczba kwasowa, LK (mg/g) Acid value, LK (mg/g)	2,75 ±0,06	2,67 ±0,02	2,10 ±0,01
Zawartość wolnych kwasów tłuszczowych, FFA (%) Content of free fatty acids, FFA (%)	1,25 ±0,06	1,22 ±0,02	1,06 ±0,01
Liczba nadtlenkowa, LOO (mEq/kg) Peroxide value, LOO, (mEq/kg)	11,28 ±0,29	13,70 ±0,14	6,05 ±0,14
Liczba anizydynowa, LA Anisidine value, LA	72,86 ±0,20	87,90 ±1,79	72,73 ±0,48
Zawartość związków polarnych, ZP (%) Content of polar compounds, ZP (%)	35,90 ±0,64	67,20 ±6,01	20,17 ±1,05
Zawartość sprzężonych kwasów dienowych, C ₂ (%) Content of dienes, C ₂ (%)	1,35 ±0,01	1,51 ±0,04	1,53 ±0,01
Zawartość sprzężonych kwasów trienowych, C ₃ (%) Content of trienes, C ₃ (%)	0,015 ±0,00	0,02 ±0,00	0,03 ±0,00

Tabela 2. Charakterystyka adsorbentów użytych do badań
Table 2. Characteristics of adsorbents used in the study

Nazwa handlowa Commercial name	Skład Composition
Trisyl, T	Krzemionka syntetyczna – Synthetic silica
Tonsil Supreme 112FF, TS	Ziemia bieląca – Blanching clay
Węgiel aktywny, WA – Activated carbon, WA	Węgiel aktywny – Activated carbon
Kieselgel 60G, ZK	Żel krzemionkowy – Silica gel

Badania zrealizowano w trzech etapach:

- w I etapie oceniono efektywność działania trzech różnych dawek (2,0%, 2,5%, 3,0% m/m) pojedynczych adsorbentów (T, TS, WA, ZK), badania wykonano na tłuszczu palmowym po smażeniu frytek (P2), charakteryzującym się największą zawartością produktów utleniania oraz związków polarnych;
- w II etapie oceniono efektywność działania pięciu mieszanin adsorbentów, dodawanych w stosunku do masy tłuszczu w ilości: (1) 1% ZK + 1,5% TS, (2) 0,25% WA + 2% TS, (3) 0,5% WA + 2% TS, (4) 0,25% WA + 2% T, (5) 0,5% WA + 2% T;
- w III etapie do oczyszczania tłuszczów P1 i OR zastosowano mieszaninę nr 2 (0,25% WA i 2% TS), która okazała się najskuteczniejsza w oczyszczaniu tłuszczu P2.

Oczyszczanie tłuszczów posmażalniczych wykonano w następujący sposób: próbki tłuszczów o masie 150 g odważano do kolb szklanych i podgrzewano do temperatury 80°C, przy ciągłym mieszaniu z prędkością 500 obr/min. Następnie do tłuszczu dodawano adsorbent/mieszaninę, podnoszono temperaturę do 110°C i, ciągle mieszając, utrzymywano ją przez 20 min. Po schłodzeniu oczyszczonego tłuszczu do temperatury pokojowej adsorbenty oddzielano przez odwirowanie (10 000 obr/min, 10 min).

Jakość tłuszczów posmażalniczych oraz skuteczność ich oczyszczania oceniano na podstawie: zawartości produktów hydrolizy (liczba kwasowa, zawartość wolnych kwasów tłuszczowych) i utleniania lipidów (liczba nadtlenkowa, anizydynowa, zawartość sprzężonych kwasów dienowych) oraz związków polarnych. Zawartość sprzężonych kwasów trienowych oznaczono tylko w tłuszczach wyjściowych, gdyż z uwagi na bardzo małą zawartość ($\leq 0,03\%$) nie analizowano skuteczności ich usuwania w procesie oczyszczania adsorpcyjnego. Liczbę kwasową ustalono według PN-EN ISO 660 (2005). Procentową zawartość wolnych kwasów tłuszczowych (FFA) obliczono według wzoru: $\%FFA = LK \times f$, gdzie wartości współczynnika f dla oleju rzepakowego i tłuszczu palmowego wynoszą odpowiednio 0,503 i 0,456 (NIEWIADOMSKI 1993). Liczbę nadtlenkową (LOO) oznaczono według PN-EN ISO 3960 (2005), liczbę anizydynową (LA) według PN-EN ISO 6885 (2007), procentową zawartość sprzężonych kwasów dienowych (C_2) i trienowych (C_3) według AOCS OFFICIAL METHOD CD 7-58 (1973). Procentową zawartość związków polarnych (ZP) określono według PN-EN ISO 8420 (2004). Wszystkie oznaczenia wykonano w trzech równoległych powtórzeniach.

Wyniki i dyskusja

Efektywność oczyszczania tłuszczu pojedynczymi adsorbentami

Zastosowanie ziemi bielącej (TS) i krzemionki syntetycznej (T) nie zmniejszyło zawartości wolnych kwasów tłuszczowych (FFA) w próbkach tłuszczu, przeciwnie: zwiększyło ją w stopniu tym większym, im większy był dodatek tych adsorbentów. Zastosowanie węgla aktywnego (WA) oraz żelu krzemionkowego (ZK) w niewielkim stopniu (5,6-12,4%) zmniejszyło zawartość FFA, przy czym skuteczność tych adsorbentów malała wraz ze wzrastającym ich udziałem (tab. 3).

Zastosowane w badaniach pojedyncze adsorbenty okazały się dość skuteczne w usuwaniu pierwotnych i wtórnych produktów utleniania. Dzięki ich użyciu uzyskano zmniejszenie wartości LOO od 36,2% (2% WA) do 83,7% (2,5 oraz 3,0% TS). Widoczne jest, że najwięcej nadtlenków, powyżej 80%, usunęła ziemia bieląca, najmniej natomiast węgiel aktywny; odpowiednio 36,2%, 45,9% oraz 64,2% przy dodatkach 2,0%, 2,5% oraz 3,0% WA (tab. 3).

Wartości liczby anizydynowej podczas oczyszczania tłuszczu wszystkimi pojedynczymi adsorbentami zmniejszyły się o ponad 60% (tab. 3). W przypadku zastosowania takich adsorbentów, jak T, TS i ZK, stopień zmniejszenia wartości LA był wyrównany i kształtował się na poziomie 65-70%, niezależnie od wielkości dodatku. Najefektywniejszym adsorbentem w usuwaniu wtórnych produktów utleniania okazał się węgiel aktywny, który przy każdej wielkości dodatku adsorbował około 78% tych związków (tab. 3).

Tabela 3. Procentowe zmiany wartości wyróżników jakościowych tłuszczu P2 po oczyszczaniu pojedynczymi adsorbentami

Table 3. Percentage changes in values of qualitative parameters of P2 fat after individual adsorbents treatments

Wyróżnik jakościowy Qualitative parameter	T			TS			WA			ZK		
	2%	2,5%	3%	2%	2,5%	3%	2%	2,5%	3%	2%	2,5%	3%
LK (mg KOH w 1 g) (mg KOH per 1 g)	+3,4	+8,2	+10,1	+0,4	+7,9	+13,1	-9,4	-7,9	-5,6	-12,4	-12,4	-9,0
FFA (%)	+3,4	+8,2	+10,1	+0,4	+7,9	+13,1	-9,4	-7,9	-5,6	-12,4	-12,4	-9,0
LOO (mEq O ₂ w 1 kg) (mEq O ₂ per 1 kg)	-47,5	-51,8	-69,8	-81,8	-83,7	-83,6	-36,2	-45,9	-64,2	-59,2	-64,2	-78,4
LA	-66,9	-69,0	-65,3	-65,6	-68,8	-64,3	-76,8	-77,2	-79,1	-68,1	-66,7	-70,7
C ₂ (%)	-68,2	-64,2	-60,9	-66,9	-67,5	-65,6	-67,5	-62,3	-64,9	-87,4	-87,4	-80,8

Kwasy o dwóch sprzężonych wiązaniach podwójnych, będące pośrednimi produktami utleniania, były najskuteczniej usuwane (w 87,4%) po zastosowaniu dodatku żelu krzemionkowego w ilości 2,0 i 2,5%. Pozostałe adsorbenty charakteryzowały się zbliżoną skutecznością usuwania tych związków: niezależnie od wielkości ich dodatku wartość C₂ zmniejszała się o 60,9-68,2% (tab. 3).

W piśmiennictwie dane dotyczące skuteczności adsorpcyjnego oczyszczania tłuszczów posmażalniczych są kontrowersyjne. Na przykład badania LINA i IN. (1998) wskazały na nieskuteczność 5-procentowego dodatku węgla aktywnego w usuwaniu sprzężonych kwasów dienowych, małą skuteczność w usuwaniu FFA i związków polarnych oraz dużą – w usuwaniu polimerów i związków niskocząsteczkowych. Badania BUCZKA i CHWIAŁKOWSKIEGO (2005) wykazały nieskuteczność usuwania FFA przez 10-procentowy dodatek węgla aktywnego, zarówno o powierzchni niezmodyfikowanej, jak i zmodyfikowanej roztworem kwasu azotowego oraz stężonym kwasem siarkowym. W cytowanej pracy oraz w badaniach BUCZKA i CZEPIRSKIEGO (2004) skutecznym adsorbentem FFA okazał się tylko węgiel aktywny utleniony roztworem nadtlenu wodoru. W przypadku usuwania pierwotnych produktów utleniania wymienieni autorzy wskazali na całkowitą nieskuteczność węgla aktywnego w postaci niezmodyfikowanej (BUCZEK i CZEPIRSKI 2004, BUCZEK i CHWIAŁKOWSKI 2005), ale dużą skuteczność (> 40%) węgla utlenionego kwasem azotowym i nadtlakiem wodoru (BUCZEK i CHWIAŁKOWSKI 2005). Oczyszczanie oleju posmażalniczego na kolumnach wypełnionych różnymi adsorbentami, które wykonali MIYAGI i NAKAJIMA (2003), wykazało, że najefektywniejszym adsorbentem był żel krzemionkowy, który usunął 67,6% FFA, 50% nadtlaków, 81,6% wtórnych produktów utleniania i 70,1% związków polarnych. Inne stosowane przez tych autorów adsorbenty okazały się efektywne w usuwaniu tylko pojedynczych związków: tlenek magnezu i wodorotlenek glinu – FFA, a aktywowana ziemia bieląca – nadtlaków. BHATTACHARYA i IN. (2008) stwierdzili 24-57-procentową efektywność żelu krzemionkowego w oczyszczaniu zużytego tłuszczu palmowego.

Badania wykonane przez LINA i IN. (1998) na posmażalniczym uwodornionym oleju sojowym oczyszczanym handlowymi preparatami adsorbentów (Silasorb, Hubersorb 600, Calsilite, Magnesol, Sorbead AF) stosowanymi w ilości 5% potwierdziły ich selektywność w odniesieniu do różnych zanieczyszczeń. Preparaty te, w większości przypadków, usuwały około 50% polimerów i związków niskocząsteczkowych, ale były nieskuteczne w usuwaniu sprzężonych kwasów dienowych i związków polarnych.

Efektywność oczyszczania tłuszczu P2 mieszaninami adsorbentów

Zastosowane mieszaniny, podobnie jak pojedyncze adsorbenty, okazały się mało efektywne w zmniejszaniu zawartości FFA, które nie przekraczało 10,5% ich zawartości w tłuszczu wyjściowym (tab. 1 i 4). Skuteczność usuwania pierwotnych i wtórnych produktów utleniania przez mieszaniny okazała się dobra. Zmniejszyły one wartości LOO od 51,4% (2,25% WA + TS) do 82,3% (2,5% ZK + TS) oraz wartości LA od 63,6% (WA + T) do 72,3% (WA + TS) (tab. 4).

Tabela 4. Procentowe zmiany wartości wyróżników jakościowych tłuszczu P2 po oczyszczeniu mieszaninami adsorbentów

Table 4. Percentage changes in values of qualitative parameters of P2 fat after mixtures of adsorbents treatments

Wyróżnik jakościowy Qualitative parameter	1,00% ZK + 1,50% TS	0,25% WA + 2,00% TS	0,50% WA + 2,00% TS	0,25% WA + 2,00% T	0,50% WA + 2,00% T
LK (mg KOH w 1 g) (mg KOH per 1 g)	-9,0	-0,4	-6,0	-1,9	-10,5
FFA (%)	-9,0	-0,4	-6,0	-1,9	-10,5
LOO (mEq O ₂ w 1 kg) (mEq O ₂ per 1 kg)	-82,3	-75,1	-74,7	-51,4	-60,3
LA	-67,0	-72,3	-71,0	-68,7	-63,6
C ₂ (%)	-78,1	-87,4	-80,1	-83,4	-74,8
ZP (%)	-44,3	-46,1	-42,3	-42,3	-42,4

Sprężone kwasy dienowe były najskuteczniej usuwane (w 87,4%) po zastosowaniu mieszaniny 0,25% WA i 2,00% TS. Pozostałe mieszaniny zmniejszyły zawartość dienów od 74,8 do 83,4%, co wskazuje na większą skuteczność adsorbentów w mieszaninach niż stosowanych pojedynczo (tab. 3 i 4).

Stopień usuwania związków polarnych (ZP) badano tylko z zastosowaniem mieszanin adsorbentów. Najwyższy stopień redukcji tych związków, wynoszący 46,1%, uzyskano z zastosowaniem mieszaniny zawierającej 0,25% WA i 2,00% TS. Skuteczność pozostałych mieszanin w usuwaniu ZP kształtowała się na poziomie 42-44% (tab. 4).

Bezpośrednie porównanie uzyskanych wyników z danymi literaturowymi nie jest możliwe z uwagi na stosowanie przez badaczy mieszanin zawierających odmienne rodzaje i proporcje adsorbentów. BHATTACHARYA i IN. (2008) po oczyszczeniu posma-

żalniczego tłuszczu palmowego stwierdzili, że 10-procentowy dodatek mieszaniny krzemianu magnezu i żeluz krzemionkowego usuwał średnio 55,5% FFA, 83,5% dienów, 63,5% wtórnych produktów utleniania i 41% związków polarnych. Wskazali oni także na większą efektywność usuwania związków polarnych przez mieszaniny z większym udziałem krzemianu magnezu, a mniejszą z większym udziałem węgla aktywnego. MCNEILL i IN. (1986) po oczyszczaniu tłuszczu mieszaninami węgla aktywnego (3, 6, 9% masy oleju) i krzemionki (2, 4, 6% masy oleju) stwierdzili największą skuteczność największych dodatków obu adsorbentów, przejawiającą się 60-procentową redukcją FFA i LOO oraz 20-procentową – związków polarnych. Z kolei LIN i IN. (1999) stwierdzili, że czyszczenie tłuszczu posmażalniczego kombinacjami adsorbentów handlowych (Hubersorb 600 (HB), Magnesol (Ma), Frypowder (Fr) i Britesorb (Br)) skutkuje tylko wysokim stopniem usunięcia FFA (65-76%), natomiast niskim (< 16%) – sprężonych kwasów dienowych i związków polarnych. Wspomniani autorzy zauważyli także, że kombinacje trójskładnikowe były skuteczniejsze w usuwaniu FFA niż kombinacje dwuskładnikowe.

Efektywność oczyszczania tłuszczów P1 i OR wyselekcjonowaną mieszaniną adsorbentów

Najsukuteczniejsza w oczyszczaniu tłuszczu posmażalniczego P2 okazała się mieszanina 0,25% WA + 2,00% TS i dlatego zastosowano ją do oczyszczania tłuszczów P1 i OR. Mieszanina ta okazała się nie tylko nieefektywna w usuwaniu FFA, lecz wręcz stymulująca hydrolizę tłuszczów P1 i OR, w których po oczyszczeniu zawartość FFA wzrosła odpowiednio o 17,6 oraz 8,5% (tab. 5). Wzrost zawartości wolnych kwasów tłuszczowych pod wpływem mieszaniny adsorbentów, w której składzie było kilkakrotnie więcej ziemi bielącej niż węgla aktywnego, mógł być spowodowany hydrolitycznym działaniem zawartego w niej kwasu. Aktywowane kwasami (HCl, H₂SO₄) ziemi bielące zawierają resztki kwasu, przez co hydrolizują tłuszcz (PLATEK 2000, KRUPSKA i IN. 2006).

Zastosowana mieszanina adsorbentów spowodowała znaczną redukcję zawartości pierwotnych i wtórnych produktów utleniania we wszystkich olejach. Skrajnie różne zmniejszenie wartości liczby nadtlenkowej stwierdzono w posmażalniczych tłuszczach palmowych: 75,1% – P2, 41,1% – P1, pośrednie natomiast, 58,2%, w tłuszczu rzepakowym (tab. 5). Wartości liczby anizydynowej w obu tłuszczach palmowych pod wpływem zastosowanej mieszaniny uległy ponad 72-procentowej redukcji, natomiast w rzepakowym redukcja wyniosła 64,2% (tab. 5). Zmniejszenie zawartości sprężonych kwasów dienowych we wszystkich tłuszczach kształtowało się na poziomie powyżej 75% (tab. 5).

Najwyższy stopień usunięcia związków polarnych, 60,8%, uzyskano w wyniku oczyszczenia oleju rzepakowego. W przypadku tłuszczów palmowych stwierdzono zmniejszenie zawartości związków polarnych o 36-46% (tab. 5).

Uzyskana w naszych doświadczeniach zróżnicowana skuteczność oczyszczania tłuszczów posmażalniczych o różnym stopniu zanieczyszczenia potwierdza badania innych autorów, m.in. LINA i IN. (1999, 2001) oraz BHATTACHARYA i IN. (2008).

Tabela 5. Charakterystyka tłuszczów P1, P2 i OR po oczyszczeniu mieszaniną adsorbentów 0,25% WA + 2,00% TS

Table 5. Characteristics of P1, P2 and OR fats after adsorbent mixture 0.25% WA + 2.00% TS treatment

Wyróżnik jakościowy Qualitative parameter	P1		P2		OR	
	wartość value	zmiana change (%)	wartość value	zmiana change (%)	wartość value	zmiana change (%)
LK (mg KOH w 1 g) (mg KOH per 1 g)	3,22 ±0,01	+17,1	2,66 ±0,03	-0,4	2,29 ±0,09	+9,0
FFA (%)	1,47 ±0,01	+17,6	1,21 ±0,03	-0,8	1,15 ±0,01	+8,5
LOO (mEq O ₂ w 1 kg) (mEq O ₂ per 1 kg)	6,64 ±0,30	-41,1	3,41 ±0,35	-75,1	2,53 ±0,36	-58,2
LA	17,94 ±0,03	-75,4	24,31 ±0,15	-72,3	26,04 ±0,28	-64,2
C ₂ (%)	0,31 ±0,00	-77,0	0,19 ±0,01	-87,4	0,37 ±0,01	-75,8
ZP (%)	23,02 ±0,55	-35,9	36,21 ±0,40	-46,1	7,91 ±0,50	-60,8

Wnioski

1. Usuwanie wolnych kwasów tłuszczowych z tłuszczów posmażalniczych przez adsorbenty jest całkowicie nieskuteczne w przypadku stosowania kwaśnych ziem bielących i mało skuteczne w przypadku węgla aktywnego, żelu krzemionkowego oraz mieszanin.

2. Skuteczność usuwania pierwotnych produktów utleniania zależy od rodzaju i ilości pojedynczych adsorbentów, ich proporcji w mieszaninach oraz zawartości nadtlenków w oczyszczanym tłuszczu. Najskuteczniejszymi adsorbentami nadtlenków okazały się ziemia bieląca TS oraz jej mieszanina z żelem krzemionkowym, które zaadsorbowały ponad 80% tych związków.

3. Skuteczność usuwania wtórnych produktów utleniania okazała się w mniejszym stopniu związana z rodzajem adsorbentu i w ogóle niezwiązana z dawką. Podatniejsze na usuwanie wtórnych produktów utleniania okazały się tłuszcze palmowe.

4. W skuteczności usuwania dienów wyróżniał się żel krzemionkowy. Pozostałe adsorbenty, niezależnie od wielkości dawki oraz rodzaju mieszaniny, usuwały je w podobnym stopniu.

5. Związki polarne były w zbliżonym stopniu usuwane przez mieszaniny adsorbentów. Najpodatniejszy na adsorpcyjne usuwanie związków polarnych okazał się posmażalny olej rzepakowy.

6. Wykonane badania wskazują, że dobór rodzaju i ilości adsorbentów do oczyszczania tłuszczów posmażalniczych powinien być każdorazowo poprzedzony analizą jakościową i ilościową zanieczyszczeń.

Literatura

- AOCS OFFICIAL METHOD CD 7-58. Poly-unsaturated acids. Ultraviolet spectrophotometric method. 1973. AOCS, Chicago.
- ARAUJO V.K.W.S., HAMACHER S., SCAVARDA L.F., 2010. Economic assessment of biodiesel production from waste frying oils. *Bioresour. Technol.* 101, 12: 4415-4422.
- BHATTACHARYA A.B., SAJILATA M.G., TIWARI S.R., SINGHAL R.S., 2008. Regeneration of thermally polymerized frying oils with adsorbents. *Food Chem.* 110, 3: 562-570.
- BUCZEK B., CHWIAŁKOWSKI W., 2005. Wpływ modyfikacji powierzchni węgla aktywnego na jego zdolność do oczyszczania zużytego oleju smażalniczego. *Zywn. Nauka Technol. Jakość* 4, 45 Supl.: 85-99.
- BUCZEK B., CZEPIRSKI L., 2004. Applicability of used rapeseed oil for production of biodiesel. *Inf. AOCS* 15, 3: 186-188.
- CHEN Y., XIAO B., CHANG J., FU Y., LU P., WANG X., 2009. Synthesis of biodiesel from waste cooking oil using immobilized lipase in fixed bed reactor. *Energy Convers. Manage.* 50, 3: 668-673.
- CVENGROS J., CVENGROSOVA Z., 2004. Used frying oils and fats and their utilization in the production of methyl esters of high fatty acids. *Biomass Bioenergy* 27, 2: 173-181.
- DIAS J.M., ALVIM-FERRAZ M.C.M., ALMEIDA M.F., 2008. Comparison of the performance of different homogeneous alkali catalysts during transesterification of waste and virgin oils and evaluation of biodiesel quality. *Fuel* 87, 17-18: 3572-3578.
- DYREKTYWA 2003/30/WE Parlamentu Europejskiego i Rady z dnia 8 maja 2003 roku w sprawie wspierania użycia w transporcie biopaliw lub innych paliw odnawialnych. 2003. *Dz. Urz. UE L* 123, 31: 188-192.
- FELIZARDO P., NEIVA CORREIA M.J., RAPOSO I., MENDES J.F., BERKEMEIER R., BORDADO J.M., 2006. Production of biodiesel from waste frying oils. *Waste Manage.* 26, 5: 487-494.
- KARMAKAR A., KARMAKAR S., MUKHERJEE S., 2010. Properties of various plants and animals feedstocks for biodiesel production. *Bioresour. Technol.* 101, 19: 7201-7210.
- KOŁODZIEJ A., JAROSZYŃSKI M., 2010. Biopaliwa: aspekty technologiczne, ekonomiczne i prawne. *Pr. Nauk. Inst. Inż. Chem. PAN* 14: 59-76.
- KRUPSKA A., KRYGIER K., PŁATEK T., WĘGROWSKI J., 2006. Wpływ rodzaju adsorbentów stosowanych w procesie bielenia oleju rzepakowego na jego stan utleniania. *Tłuszcze Jadal.* 41, 1-2: 84-98.
- LIN S., AKOH C.C., REYNOLDS A.E., 1998. The recovery of used frying oils with various adsorbents. *J. Food Lipids* 5, 1: 1-16.
- LIN S., AKOH C.C., REYNOLDS A.E., 1999. Determination of optimal conditions for selected adsorbent combinations to recover used frying oils. *J. Am. Oil Chem. Soc.* 76, 6: 739-744.
- LIN S., AKOH C.C., REYNOLDS A.E., 2001. Recovery of used frying oils with adsorbent combinations: refraying and frequent oil replenishment. *Food Res. Int.* 34, 2-3: 159-166.
- MCNEILL J., KAKUDA Y., KAMEL B., 1986. Improving the quality of used frying oils by treatment with activated carbon and silica. *J. Am. Oil Chem. Soc.* 62, 11: 1564-1567.
- MEHER L.C., SAGAR D.V., NAIK S.N., 2006. Technical aspects of biodiesel production by transesterification – a review. *Renew. Sustain. Energy Rev.* 10, 3: 248-268.
- MIYAGI A., NAKAJIMA M., 2003. Regeneration of used frying oils using adsorption processing. *J. Am. Oil Chem. Soc.* 80, 1: 91-96.
- NIEWIADOMSKI H., 1993. *Technologia tłuszczów jadalnych*. WN-T, Warszawa.
- PŁATEK T., 2000. Wybrane aspekty adsorpcyjnego oczyszczania olejów roślinnych związane z ziemią bielącą. *Tłuszcze Jadal.* 35, 1-2: 18-27.
- PN-EN 14214, 2004. Paliwa do pojazdów samochodowych. Estry metylowe kwasów tłuszczowych (FAME) do silników o zapłonie samoczynnym (Diesla). Wymagania i metody badań. PKNMiJ, Warszawa.

- PN-EN ISO 8420, 2004. Oleje i tłuszcze roślinne oraz zwierzęce – Oznaczanie zawartości związków polarnych. Alfa-Wero, Warszawa.
- PN-EN ISO 660, 2005. Oleje i tłuszcze roślinne oraz zwierzęce – Oznaczanie liczby kwasowej i kwasowości. Alfa-Wero, Warszawa.
- PN-EN ISO 3960, 2005. Oleje i tłuszcze roślinne oraz zwierzęce – Oznaczanie liczby nadtlenkowej. Alfa-Wero, Warszawa.
- PN-EN ISO 6885, 2007. Oleje i tłuszcze roślinne oraz zwierzęce – Oznaczanie liczby anizydynowej. Alfa-Wero, Warszawa.
- PREDOJEVIĆ Z.J., 2008. The production of biodiesel from waste frying oils: a comparison of different purification steps. *Fuel* 87, 17-18: 3522-3528.
- RUSS W., MEYER-PITTROFF R., DOBIASCH A., LACHENMAIER-KÖLCH J., 2008. Usability of food industry waste oils as fuel for diesel engines. *J. Environ. Manage.* 86, 3: 427-434.
- SAWICKI J., 2005. Utylizacja olejów i tłuszczów posmażalniczych. *Recykling* 49, 1: 21.
- SUPPLE B., HOWARD-HILDIGE R., GONZALEZ-GOMEZ E., LEAHY J.J., 2002. The effect of steam treating waste cooking oil on the yield of methyl ester. *J. Am. Oil Chem. Soc.* 79, 2: 175-178.
- TAŃSKA M., ROTKIEWICZ D., URBALEWICZ A., 2012. Charakterystyka tłuszczów posmażalniczych w aspekcie przydatności do produkcji biodiesla. *Nauka Przyr. Technol.* 6, 4, #63.
- WALISIEWICZ-NIEDBAŁSKA W., LIPKOWSKI A.W., KLIŃSKI J., 2005. Aspekty technologiczne i ekonomiczne wytwarzania biopaliwa estrowego. W: *Materiały konferencji pt. „Zintegrowane, inteligentne systemy wykorzystania energii odnawialnej”* Częstochowa – Podlesice 2005. Red. Z. Bis. Wyd. Politechniki Częstochowskiej, Częstochowa: 1-9.

ADSORPTION CLEANING OF POST-FRYING FATS PRIOR TO BIODIESEL PRODUCTION

Summary. The effectiveness of the adsorptive removal of contaminations from post-frying fats has been assessed in terms of their use in biodiesel production. The materials were three post-frying fats coming from catering points. In stage I of the study cleaning effectiveness of three different doses of the individual adsorbents: synthetic silica, bleaching clay, activated carbon and silica gel was studied. In stage II cleaning effectiveness of five adsorbent mixtures was tested. The most effective adsorbent mixture was used in stage III to clean three fats with different content of contamination. The effectiveness of the cleaning was determined by the content of hydrolysis and oxidation products and polar compounds. It was found that adsorbent mixtures were not effective in removing free fatty acids. The degree of peroxides removing depended on the type, quantities and proportions of adsorbents in mixture. Bleaching clay and its combination with silica gel, removed most peroxides (more than 80%). Secondary products of oxidation were effectively removed by all adsorbents. Polar compounds were removed by all adsorbent mixtures at approximately the same level.

Key words: post-frying fats, contaminations, adsorption treatment, biodiesel

Tańska M., Rotkiewicz D., Bączek N., 2012. Adsorpcyjne oczyszczanie tłuszczów posmażalniczych przeznaczonych do produkcji biodiesla. *Nauka Przyr. Technol.* 6, 4, #62.

Adres do korespondencji – Corresponding address:

Małgorzata Tańska, Katedra Przetwórstwa i Chemii Surowców Roślinnych, Uniwersytet Warmińsko-Mazurski w Olsztynie, pl. Cieszyński 1, 10-957 Olsztyn, Poland, e-mail: m.tanska@uwm.edu.pl

Zaakceptowano do druku – Accepted for print:

29.05.2012

Do cytowania – For citation:

*Tańska M., Rotkiewicz D., Bączek N., 2012. Adsorpcyjne oczyszczanie tłuszczów posmażalniczych przeznaczonych do produkcji biodiesla. *Nauka Przyr. Technol.* 6, 4, #62.*