



UNIVERZITET U NIŠU  
TEHNOLOŠKI FAKULTET U LESKOVCU



**Kostić D. Milan**

**EKSTRAKCIJA ULJA IZ SEMENA KONOPLJE  
(*Cannabis sativa* L.) I NJEGOVA PRIMENA U  
SINTEZI BIODIZELA**

DOKTORSKA DISERTACIJA

Leskovac, 2018.



UNIVERSITY OF NIŠ  
FACULTY OF TECHNOLOGY, LESKOVAC



**Kostić D. Milan**

**EXTRACTION OF OIL FROM HEMP SEED  
(*Cannabis sativa* L.) AND ITS APPLICATION IN  
THE BIODIESEL SYNTHESIS**

DOCTORAL DISSERTATION

Leskovac, 2018.

## Podaci o doktorskoj disertaciji

Mentor:	Prof. dr Olivera Stamenković
Naslov:	Ekstrakcija ulja iz semena konoplje ( <i>Cannabis sativa</i> L.) i njegova primena u sintezi biodizela
Rezime:	<p>Predmet istraživanja doktorskog rada bilo je dobijanje ulja iz semena konoplje, i njegova primena za proizvodnju biodizela. Glavni ciljevi rada bili su optimizacija operativnih uslova, modelovanje kinetike i termodinamička analiza procesa maceracije, kao i optimizacija i modelovanje kinetike reakcije metanolize ulja konoplje.</p> <p>Radi utvrđivanja zavisnosti prinosa i modelovanja procesnih uslova ekstrakcije ulja iz semena konoplje maceracijom primenjena je metodologija površine odziva (RSM) u kombinaciji sa punim faktorijelnim planom <math>3^3</math> sa ponavljanjem, kao i neparametarska metoda veštačkih neuronskih mreža kombinovana sa genetičkim algoritmom (ANN-GA). Analiza varijansi (ANOVA) je pokazala da najveći uticaj na prinos ulja konoplje ima temperatura ekstrakcije, zatim odnos seme:rastvarač i vreme trajanja ekstrakcije. Optimalni uslovi ekstrakcije određeni metodama RSM (70 °C, odnos seme:rastvarač 1:7,9 g/ml i vreme trajanja ekstrakcije 12,3 min) i ANN-GA (70 °C, odnos seme: rastvarač 1:10 g/ml i vreme trajanja ekstrakcije 10 min) su vrlo bliski. Vrednosti predviđenih prinosa ulja određeni na osnovu modela polinomne jednačine drugog reda i neuronskih mreža se vrlo dobro slažu sa eksperimentalnim vrednostima prinosa, tako da su oba modela prihvatljiva za predviđanje prinosa ulja u ispitivanom opsegu ekstrakcionih uslova. Za modelovanje kinetike ekstrakcije ulja iz semena konoplje maceracijom korišćena su dva kinetička modela: model istovremenog ispiranja i difuzije (fenomenološki model) i model trenutnog ispiranja koje je praćeno difuzijom (pojednostavljeni fenomenološki model). U oba slučaja, utvrđeno je dobro slaganje predviđenih i stvarnih prinosa ulja konoplje, što pokazuju male vrednosti srednjeg relativnog odstupanja MRPD (<math>\pm 2,5</math> % u slučaju fenomenološkog modela i <math>\pm 2,8</math> % kod pojednostavljenog modela). Rezultati termodinamičke analize ekstrakcije ulja konoplje maceracijom su pokazali da je proces ekstrakcije ulja spontan, endoterman i nepovratan proces.</p> <p>Za proizvodnju biodizela korišćeno je ulje konoplje dobijeno presovanjem semena. Kako je sadržaj slobodnih masnih kiselina (SMK) u ulju bio veći od 2 %, sinteza metil estara masnih kiselina (MEMK) je izvedena dvostepenim procesom, koji je uključio kiselo katalizovanu esterifikaciju SMK u početnom ulju i bazno katalizovanu metanolizu esterifikovanog ulja. Reakcija metanolize izvedena je u prisustvu negašenog kreča kao katalizatora, pri različitim molskim odnosima metanol:ulje i količinama katalizatora. Prema rezultatima ANOVA, statistički značajan uticaj na sadržaj MEMK ulja</p>

konoplje imali su koncentracija katalizatora, vreme trajanja reakcije, interakcija koncentracije katalizatora i vremena trajanja reakcije, kao i kvadrat vremena trajanja reakcije, dok su uticaji molskog odnosa metanol:ulje, njegova interakcija sa druga dva faktora i kvadrati molskog odnosa metanol:ulje i koncentracije katalizatora, statistički neznačajni. Pouzdanost modela u predviđanju sadržaja MEMK potvrđena je odgovarajućim statističkim kriterijumima i malom vrednošću MRPD. Za modelovanje kinetike reakcije metanolize esterifikovanog ulja konoplje primenjeni su model nepovratne reakcije pseudo-prvog reda i model promenljivog reda reakcije u odnosu na triacilglicerole (TAG) koji uključuje autokatalitičku prirodu reakcije. Koncentracija katalizatora i početna koncentracija metanola nemaju uticaja na prividnu konstantu brzine reakcije metanolize esterifikovanog ulja konoplje, a njena vrednost, određena primenom oba kinetička modela iznosi  $0,141 \text{ min}^{-1}$ . Oba kinetička modela su pouzdana u predstavljanju promena stepena konverzije TAG, ali je model nepovratne reakcije pseudo-prvog reda prihvatljiviji jer ima nešto manju vrednost MRPD između predviđenih i stvarnih vrednosti sadržaja MEMK.

Naučna oblast:	Tehnološko inženjerstvo
Naučna disciplina:	Hemijsko inženjerstvo

Ključne reči: Seme konoplje, ekstrakcija, ulje, maceracija, biodizel, negašeni kreč, metanoliza, optimizacija, kinetika

UDK: 662.756.3 : 677.12

CERIF klasifikacija: T350 Hemijska tehnologija i inženjering

Tip licence Kreativne zajednice: **CC BY-NC-ND**

## Data on Doctoral Dissertation

Doctoral Supervisor:	dr Olivera Stamenković, full professor
Title:	Extraction of oil from hemp seed ( <i>Cannabis sativa</i> L.) and its application in the biodiesel synthesis
Abstract:	<p>The subject of this doctoral dissertation research was to obtain the oil from hemp seeds and to use it for biodiesel production. The main goals of the dissertation were optimization of operating conditions, kinetics modeling and thermodynamic analysis of maceration process, as well as optimization and modeling of hempseed oil methanolysis reaction kinetics.</p> <p>In order to determine the dependence of oil yield on process conditions process conditions and modeling the hempseed oil maceration, the response surface methodology (RSM) in combination with <math>3^3</math> full factorial design with replication, as well as artificial neural network combined with genetic algorithm (ANN-GA) were used. The variance analysis (ANOVA) revealed that extraction temperature had the greatest influence on the hempseed oil yield, followed by seed:solvent ratio and extraction time. Optimal extraction conditions determined by RSM (extraction temperature 70 °C, seed:solvent ratio 1:7.9 g/ml and 12.3 min extraction time) and ANN-GA methods (extraction temperature 70 °C, seed:solvent ratio 1:10 g/ml and 10 min extraction time) were very close. The predicted oil yield values determined by second-order polynomial equation and neural network model agreed very well with experimentally obtained values, so both models are acceptable for oil yield prediction in the investigated extraction conditions range. The two kinetic models were used for modeling the kinetics of hempseed oil maceration: simultaneous washing and diffusion (phenomenological model) and instantaneous washing followed by diffusion (simplified phenomenological model). In both cases, good agreement between the predicted and actual hempseed oil yields was obtained, indicated by low mean MRPD (<math>\pm 2.5\%</math> in the case of a phenomenological model and <math>\pm 2.8\%</math> in the case of a simplified model). The thermodynamic analysis results of the hempseed oil extraction have shown that the oil extraction was spontaneous, endothermic and irreversible.</p> <p>For the biodiesel production, hempseed oil was obtained by seed pressing. As the free fatty acids (FFAs) content in the oil was higher than 2%, the synthesis of fatty acid methyl esters (FAMEs) was carried out by a two-stage process including acid-catalyzed esterification of FFAs in the oil followed by base-catalyzed methanolysis of esterified oil. The methanolysis reaction was carried out in the presence of quicklime as a catalyst, at different methanol:oil molar ratios and various amounts of catalyst. According to the ANOVA results, catalyst concentration, reaction time, interaction of the</p>

catalyst concentration and reaction time, as well as the square of reaction time had statistically significant influence on the FAMES content of hempseed oil, while the effects of methanol:oil molar ratio, its interaction with the two other factors as well as squares of methanol:oil molar ratio and catalyst concentration, were statistically insignificant. The reliability of the model in predicting the FAMES content was confirmed by appropriate statistical criteria and low MRPD value. The irreversible pseudo-first order kinetic model and model that included the changing mechanism of the reaction and the triacylglycerols mass transfer limitation were applied for modeling the methanolysis reaction kinetics of esterified hempseed oil. The catalyst concentration and the initial methanol concentration had no effect on the apparent rate constant of esterified oil methanolysis reaction, and its value, determined using both kinetic models, was  $0.141 \text{ min}^{-1}$ . Both kinetic models are reliable in presenting a change in the triacylglycerol conversion degree, but the irreversible pseudo-first-order reaction model is more acceptable because it has a slightly lower MRPD value between the predicted and actual values of FAMES content.

Scientific  
Field:

Technological Engineering

Scientific  
Discipline:

Chemical Engineering

Key Words:

Hemp seed, extraction, oil, maceration, biodisel, quicklime, methanolysis, optimization, kinetics

UDC:

662.756.3 : 677.12

CERIF  
Classification:

T350 Chemical technology and engineering

Creative  
Commons  
License Type:

**CC BY-NC-ND**

**Autor:**

**Milan Kostić, dipl. inž. tehnologije**

Tehnološki fakultet u Leskovcu

Univerzitet u Nišu

**Mentor:**

**Prof. dr Olivera Stamenković**

Univerzitet u Nišu,

Tehnološki fakultet u Leskovcu

**Članovi komisije:**

**Prof. dr Vlada Veljković**

Univerzitet u Nišu,

Tehnološki fakultet u Leskovcu

**dr Svetomir Milojević, vanr. prof.**

Univerzitet u Prištini,

Fakultet tehničkih nauka u Kosovskoj Mitrovici

**Datum odbrane: \_\_\_\_\_**

## Spisak simbola

$A'$	Modifikovani pre-eksponencijalni faktor	$\text{ml}^n/\text{g}^n \text{ min}$
$b_0$	Koeficijent regresije	
$b_i, b_{ii}$	Linearni i kvadratni koeficijent regresije	
$b_{ij}$	Koeficijent dvoparametarske i troparametarske interakcije	
$C_1$	Integraciona konstanta	
$C_A$	Koncentracija TAG	$\text{mol/l}$
$C_{AO}$	Početna koncentracija TAG	$\text{mol/l}$
$C_{BO}$	Početna koncentracija metanola	$\text{mol/l}$
$C_{cat}$	Koncentracija katalizatora	$\text{mol/l}$
$C_R$	Koncentracija MEMK	$\text{mol/l}$
$C_{RO}$	Hipotetička početna koncentracija MEMK	$\text{mol/l}$
$C.V.$	Koeficijent varijacije	
$E_a$	Energija aktivacije	$\text{J/mol}$
$F$	Fišerov test	
$f$	Vrednost frakcije ulja izdvojenog ispiranjem	
$k_1$	Konstanta brzine ispiranja	$\text{min}^{-1}$
$k_2$	Konstanta brzine difuzije	$\text{min}^{-1}$
$k_{app1}$	Prividna konstanta brzine reakcije	$\text{min}^{-1}$
$k_m$	Prividna konstanta brzine reakcije	$\text{min}^{-1}$
$k_c a$	Zapreminski koeficijent prenosa mase TAG	$\text{min}^{-1}$
$K$	Koeficijent raspodele	
$K$	Parametar modela koji definiše afinitet TAG prema aktivnim centrima katalizatora	$\text{mol/l}$
$n$	Konstanta koja se odnosi na odnos seme:rastvarač	
$(-r_A)$	Brzina reagovanja TAG	
$R$	Univerzalna gasna konstanta	$\text{J/mol K}$
$R^2$	Koeficijent determinacije	
$R_{adj}^2$	Korigovani koeficijent determinacije	
$R_{pred}^2$	Predviđeni koeficijent determinacije	
$s$	Odnos seme:rastvarač	$\text{g/ml}$
$T$	Temperatura	$\text{K}$
$t$	Vreme	$\text{min}$
$x_A$	Stepen konverzije TAG	
$y$	Odziv (zavisna promenljiva) u jednačini	
$q$	Količina ulja ekstrahovana za vreme $t$	$\text{g/100 g}$
$q_\infty$	Prinos ulja u stanju ravnoteže	$\text{g/100 g}$
$q_s$	Sadržaj ulja u isprpljenom biljnom materijalu u stanju ravnoteže	$\text{g/100 g}$
$q_0$	Sadržaj ulja u semenu	$\text{g/100 g}$
$q_T$	Prinos ulja na temperaturi $T$	$\text{g/g}$
$q_{T_0}$	Prinos ulja na temperaturi $T_0$	$\text{g/g}$



### Grčki simboli

$\Delta H^\circ$	Promena entalpije	J/mol
$\Delta S^\circ$	Promena entropije	J/mol K
$\Delta G^\circ$	Promena Gibbs-ove slobodne energije	J/mol

### Skraćenice

ANOVA	Metoda analize varijansi
ANN	Veštačke neuronske mreže
ASTM D6751	Standard kvaliteta biodizela Sjedinjenih Američkih Država
DAG	Diacilglicerol
GA	Genetički algoritam
EN 14214	Standard kvaliteta biodizela Evropske Unije
HPLC	Tečna hromatografija velikih performansi
MAG	Monoacilglicerol
MEMK	Metil estri masnih kiselina
MFSE	Srednja kvadratna greška fitnes funkcije
MNMK	Mononezasićene masne kiseline
MRPD	Srednje relativno odstupanje
MSE	Srednja kvadratna greška
NMK	Nezasićene masne kiseline
PNMK	Polinezasićene masne kiseline
RSM	Metoda površine odziva
SMK	Slobodne masne kiseline
TAG	Triacilglicerol
ZMK	Zasićene masne kiseline

# SADRŽAJ

1. UVOD .....	1
2. TEORIJSKI DEO .....	5
2.1. Biomasa.....	5
2.2. Biogoriva.....	5
3. BIODIZEL.....	8
3.1. Alkoholiza biljnih ulja.....	10
3.2. Sirovine u proizvodnji biodizela .....	11
4. LIPIDI .....	13
4.1. Ulja i masti .....	15
4.1.1. Masne kiseline.....	15
4.2. Negliceridne komponente masti i ulja.....	20
5. TEHNIKE EKSTRAKCIJE BILJNIH ULJA .....	21
5.1. Ekstrakcija ulja presovanjem biljnog materijala .....	21
5.2. Ekstrakcija ulja organskim rastvaračima.....	25
5.2.1. Ekstrakcija ulja maceracijom .....	25
5.2.1.1. Uticaj procesnih uslova ekstrakcije na prinos ulja maceracijom.....	25
5.2.1.2. Kinetika ekstrakcije ulja maceracijom .....	29
5.2.2. Ekstrakcija ulja po Soxhlet-u.....	31
5.3. Fizičko-hemijske osobine ulja.....	33
5.4. Uticaj tehnike ekstrakcije i vrste rastvarača na prinos i fizičko-hemijske osobine ulja .....	35
6. POSTUPCI ALKOHOLIZE BILJNIH ULJA.....	40
6.1. Jednostepeni proces proizvodnje biodizela .....	41
6.1.1. Homogeno katalizovana alkoholiza.....	41
6.1.2. Heterogeno katalizovana alkoholiza.....	41
6.1.2.1. Metanoliza biljnih ulja u prisustvu CaO.....	44
6.1.3. Biokatalizatori .....	47
6.1.4. Jonske tečnosti.....	47
6.2. Dvostepeni proces proizvodnje biodizela.....	47
7. KONOPLJA .....	51
7.1. Hemijski sastav semena konoplje.....	51
7.2. Ulje konoplje .....	53
7.3. Ekstrakcija ulja iz semena konoplje .....	53
7.4. Proizvodnja biodizela iz ulja konoplja .....	54
8. EKSPERIMENTALNI DEO.....	57
8.1. Materijal .....	57
8.2. Ekstrakcija ulja iz semena konoplje .....	57
8.2.1. Maceracija .....	57
8.2.2. Ekstrakcija po Soxhlet-u.....	57
8.2.3. Ekstrakcija ulja presovanjem semena konoplje.....	57
8.3. Fizičko-hemijske karakteristike ulja konoplje.....	58
8.4. Proizvodnja biodizela iz ulja konoplje .....	58
8.4.1. Kiselo-katalizovana esterifikacija SMK u ulju konoplje.....	58
8.4.2. Bazno-katalizovana metanoliza esterifikovanog ulja konoplje .....	59
8.5. Analitičke metode.....	60
8.5.1. Određivanje kiselinskog broja ulja konoplje u toku esterifikacije SMK.....	60

8.5.2. Tečna hromatografija (TLC) .....	60
8.5.3. Tečna hromatografija visokih performansi (HPLC).....	60
8.6. Modelovanje eksperimentalnih rezultata.....	61
8.6.1. Metodologija RSM .....	61
8.6.2. Metodologija ANN.....	62
8.7. Prečiščavanje i karakterizacija MEMK ulja konoplje .....	64
9. REZULTATI I DISKUSIJA.....	65
9.1. Ekstrakcija ulja iz semena konoplje .....	65
9.1.1. Uticaj tehnike ekstrakcije na prinos ulja iz semena konoplje.....	65
9.1.2. Optimizacija procesnih uslova maceracije primenom RSM .....	67
9.1.3. Optimizacija procesnih uslova maceracije primenom ANN-GA .....	75
9.1.4. Fizičko-hemijske osobine ulja konoplje .....	77
9.1.5. Modelovanje kinetike ekstrakcije ulja konoplje maceracijom .....	78
9.1.5.1. Model istovremenog ispiranja i difuzije .....	79
9.1.5.2. Model trenutnog ispiranja koje je praćeno difuzijom.....	83
9.1.6. Termodinamička analiza .....	84
9.1.6.1. Koeficijent raspodele.....	84
9.1.6.2. Promena entalpije, entropije i Gibbs-ove slobodne energije .....	84
9.1.6.3. Temperaturni ekstrakcioni koeficijent.....	86
9.2. Dobijanje biodizela iz ulja konoplje.....	88
9.2.1. Kiselo-katalizovana esterifikacija SMK u ulju konoplje.....	88
9.2.2. Bazno-katalizovana transesterifikacija esterifikovanog ulja konoplje .....	88
9.2.2.1. Statistička optimizacija i modelovanje metanolize esterifikovanog ulja konoplje.....	88
9.2.3. Modelovanje kinetike metanolize esterifikovanog ulja konoplje.....	95
9.2.3.1. Pseudo-prvi red reakcije u heterogenom i pseudo-homogenom režimu .....	96
9.2.3.2. Model promenljivog reda reakcije u odnosu na TAG i autokatalitičke reakcije .....	102
9.2.4. Poređenje kinetičkih modela reakcije metanolize esterifikovanog ulja konoplje.....	106
9.2.5. Osobine biodizela ulja konoplje .....	106
ZAKLJUČAK .....	108
LITERATURA.....	111
BIOGRAFIJA.....	128
BIBLIOGRAFIJA .....	129

## 1. UVOD

Fosilna goriva su jedan od najznačajnijih svetskih izvora energije, naročito u sektoru transporta i industriji. Neprekidni porast potrošnje enegije u svetu otvara problem raspoloživosti fosilnih energetske izvora, čije su rezerve ograničene. Zbog toga obnovljivi izvori energije, među kojima biomasa zauzima značajno mesto, postaju sve aktuelnija, a razvoj procesa i tehnologija za njenu transformaciju u biogoriva su predmet mnogobrojnih istraživanja.

Biodizel je jedno od najperspektivnijih biogoriva, koje po hemijskom sastavu predstavlja smešu metil estara viših masnih kiselina (MEMK), koja zadovoljava zahteve odgovarajućeg standarda kvaliteta. U industrijskim uslovima proizvodnje biodizela, najčešću primenu imaju homogeni bazni katalizatori poput KOH i NaOH, kako zbog lake dostupnosti, tako i zbog vrlo blagih uslova reakcije, pri kojima se ostvaruje visok stepen konverzije triacilglicerola (TAG) (Stamenković i sar. 2011). Nedostatak homogenih baznih katalizatora je njihova ograničenost primene kod ulja slabijeg kvaliteta, tj. ulja sa većim sadržajem slobodnih masnih kiselina (SMK), nemogućnost ponovnog korišćenja u reakciji metanolize, kao i poteškoća u prečišćavanju krajnjeg proizvoda reakcije. Kod ulja sa visokim sadržajem SMK najčešće se primenjuje dvostepeni proces sinteze biodizela, koji obuhvata esterifikaciju SMK u prisustvu kiselog katalizatora, nakon čega sledi bazno katalizovana alkoholiza esterifikovanog ulja (Veljković i sar. 2006).

U poslednje vreme postoje veliki broj istraživanja o primeni heterogenih katalizatora u proizvodnji biodizela, čime se rešava problem oko izdvajanja i prečišćavanja proizvoda reakcije i otvara mogućnost ponovnog korišćenja katalizatora, što ima povoljan uticaj na smanjenje ukupnih proizvodnih troškova. CaO je jedan od najčešće ispitivanih heterogenih katalizatora u proizvodnji biodizela, pre svega zbog njegove široke rasprostranjenosti i umerenih uslova reakcije metanolize (Marinković i sar. 2016a). Kao izvor CaO korišćene su brojne sirovine poput ljuske jajeta različitih vrsta živina (El-Gendy i sar. 2015; Tan i sar. 2015; Tshizanga i sar. 2017), kosti životinja (Farooq i sar. 2015), ljuštura morskih plodova (Boey i sar. 2009), ljuske palminog oraha (Bazargan i sar. 2015) i negašeni kreč (Miladinović, 2013; Miladinović i sar. 2014, 2016; Stojković i sar. 2016a).

Biodizel se generalno dobija iz biljnih ulja i životinjskih masti. U postojećim industrijskim procesima proizvodnje biodizela trenutno se najčešće koriste jestiva biljna ulja. Kako je njihova primarna uloga u ishrani ljudi i prehrambenoj industriji, sve veća pažnja istraživača je usmerena u pronalaženju novih sirovina za proizvodnju biodizela. Pri tome,

akcenat se stavlja na sirovine koje su lako dostupne i čija cena nije visoka, kao što su: nejestiva ulja (Banković-Ilić i sar. 2012; Kostić i sar. 2014), korišćena jestiva ulja (Stamenković i sar. 2015a) i životinjske masti (Banković-Ilić i sar. 2014; Stojković i sar. 2016b), ulja dobijena iz sirovina koje predstavljaju otpad iz prehrambene industrije (Fernández i sar. 2010; Kostić i sar. 2016a), kao i ulja dobijena iz makro i mikroalgi (Fu i sar. 2013). Jedana od mogućih sirovina u proizvodnji biodizela predstavlja i ulje dobijeno iz semena konoplje (Su i sar. 2013; Yang i sar. 2010).

Konoplja (*Cannabis sativa* L.) je višegodišnja dikotiledona biljka koja se gaji za industrijske svrhe jer predstavlja dobar izvor vlakana, semena i biomase. Kako je sadržaj ulja u semenu konoplje relativno veliki (28-35 %), poslednjih godina ovo ulje postaje interesantna sirovina u proizvodnji biodizela (Su i sar. 2013; Yang i sar. 2010). Za ekstrakciju ulja iz semena konoplje su, do sada, korišćene različite tehnike ekstrakcije, kao što su: hladno presovanje, ekstrakcija po Soxhlet-u, ultrazvučna i superkritična ekstrakcija. U pretraženoj literaturi nema podataka o ekstrakciji ulja iz semena konoplje maceracijom. Gledano sa inženjerskog aspekta, važno je izabrati optimalnu tehniku i primeniti optimalne ekstrakcione uslove. Optimizaciji procesa ekstrakcije može doprineti modelovanje kinetike procesa. Pri razvoju kinetičkih ili optimizacionih modela koji opisuju promenu prinosa ulja (zavisna promenljiva ili odziv) sa vremenom ili procesnim promenljivima (nezavisne promenljive ili faktori) primenjuju se različiti pristupi. Kinetički modeli ekstrakcionih procesa imaju značaj za njihovo projektovanje i vođenje, jer omogućuju izračunavanje brzine ekstrakcije, stepena ekstrakcije i vremena trajanja procesa. Optimizacioni modeli imaju za cilj ostvarivanje maksimalnog prinosa ulja. Metod površine odziva (RSM) omogućuje optimizaciju procesnih uslova na osnovu razvijenog modela, dok se model veštačkih neuronskih mreža (ANN) za ovu svrhu kombinuje sa genetičkim algoritmom (ANN-GA). Termodinamička analiza procesa ekstrakcije omogućava ocenjivanja mogućnosti njihovog unapređenja. Vrednosti termodinamičkih veličina, kao što su: promena entalpije, promena entropije i promena Gibsove slobodne energije govore o spontanosti, toplotnom efektu i reverzibilnosti procesa.

Proizvodnja biodizela iz ulja konoplje je vršena u prisustvu homogenih (Ahmad i sar. 2011; Li i sar. 2010; Ragit i sar. 2012; Rashid i sar. 2016; Stamenković i sar. 2015b) i heterogenih bifunkcionalnih (Su i sar. 2013; Yang i sar. 2010) katalizatora. Naime, ulje konoplje sadrži nešto veću količinu polinezasićenih masnih kiselina (PNMK), pa je i vrednost jodnog broja ovog ulja iznad vrednosti koja je propisana standardom kvaliteta biodizela EN 14214 (120 g I<sub>2</sub>/100 g ulja), što negativno utiče na oksidativnu stabilnost biodizela. Nedostatak oko oksidativne nestabilnosti biodizela ulja konoplje moguće je rešiti

dodavanjem aditiva (Li i sar. 2010) ili simultanim izvođenjem reakcije hidrogenizacije i transesterifikacije korišćenjem bifunkcionalnih katalizatora (Su i sar. 2013; Yang i sar. 2010). Do sada nije ispitivana statistička optimizacija procesnih uslova, kao ni kinetičko modelovanje reakcije metanolize ulja konoplje u prisustvu CaO.

Statistička optimizacija reakcionih uslova je postala značajan segment razvoja procesa jer omogućava određivanje optimalnih procesnih uslova na osnovu relativno malog broja eksperimenata. U slučaju sinteze MEMK, najčešće se optimizuju količina katalizatora, molski odnos metanol:ulje, vreme trajanja reakcije i mešanje reakcione smeše. Poznavanje kinetike sinteze MEMK je veoma značajno sa tehno-ekonomskog aspekta jer daje osnovu za simulaciju, kontrolu, razvoj i unapređenje procesa (Kostić i sar. 2014; Miladinović i sar. 2014; Stamenković i sar. 2010).

Predmet istraživanja ove doktorske disertacije je ekstrakcija ulja iz semena konoplje i njegova primena u proizvodnji biodizela primenom hemijski katalizovane metanolize na umerenoj temperaturi. Od ekstrakcionih tehnika za izolovanje ulja, primenjene su maceracija, ekstrakcija po Soxhlet-u i hladno presovanje. Za ekstrakciju ulja maceracijom i ekstrakcijom po Soxhlet-u korišćen je *n*-heksan kao rastvarač. Kako je sadržaj SMK u hladno presovanom ulju konoplje bio nešto veći, sinteza MEMK je izvršena u dvostepenom postupku: najpre je vršena esterifikacija SMK u ulju u prisustvu sumporne kiseline, a zatim je ovako tretirano ulje podvrgnuto bazno katalizovanoj metanolizi. Metanoliza esterifikovanog ulja konoplje je izvedena u šaržnom reaktoru sa mešanjem u prisustvu negašenog kreča kao katalizatora i pri različitim reakcionim uslovima. Fizičko-hemijske osobine dobijene smeše MEMK, nakon njenog prečišćavanja, upoređene su sa vrednostima koje su propisane standardom kvaliteta biodizela EN 14214.

Glavni ciljevi ove disertacije bili su:

- ✓ ispitivanje uticaja tehnike ekstrakcije (maceracija, ekstrakcija po Soxhlet-u i hladno presovanje) na prinos i fizičko-hemijske osobine ulja semena konoplje (*Cannabis sativa* L.),
- ✓ određivanje uticaja procesnih uslova (temperatura ekstrakcije, odnos seme:rastvarač i vreme trajanja ekstrakcije) ekstrakcije na prinos ulja maceracijom i njihova optimizacija u cilju postizanja maksimalnog prinosa ulja, korišćenjem RSM i ANN,
- ✓ modelovanje kinetike procesa ekstrakcije ulja maceracijom,
- ✓ termodinamička analiza procesa ekstrakcije,
- ✓ sinteza MEMK iz ulja semena konoplje,

- ✓ optimizacija i određivanje značajnosti uticaja reakcionih uslova (molski odnos metanol:ulje, koncentracija katalizatora i vreme trajanje reakcije) na sadržaj MEMK ulja konoplje korišćenjem RSM,
- ✓ modelovanje kinetike heterogene bazno katalizovane metanolize esterifikovanog ulja konoplje u prisustvu negašenog kreča kao katalizatora,
- ✓ prečišćavanje i karakterizacija biodizela.

## **2. TEORIJSKI DEO**

### **2.1. Biomasa**

Korišćenje obnovljivih izvora energije je jedan od izazova sa kojim će se čovečanstvo suočiti u narednim decenijama, posebno zbog potrebe rešavanja problema klimatskih promena. Biomasa može da napravi značajan doprinos u snabdevanju energijom na održivi način (Ferreira i sar. 2017). Veliki globalni doprinos obnovljive energije, ogleda se u njenoj primeni za povećanje proizvodnje toplotne i električne energije, kao i za proizvodnju biogoriva. Korišćenje obnovljivih izvora energije, ako se pažljivo upravlja, može da obezbedi:

- ✓ značajno smanjenje emisije gasova sa efektom staklene bašte,
- ✓ poboljšanja u energetske sigurnosti i trgovinskim bilansima, zamenjajući uvozna fosilna goriva sa domaćom biomasom,
- ✓ mogućnost za ekonomski i socijalni razvoj u ruralnim sredinama i
- ✓ smanjenje problema sa odlaganjem otpada i bolje iskorišćenje resursa.

### **2.2. Biogoriva**

Rast cena fosilnih goriva i zabrinutost zbog globalnog zagrevanja je izazvalo velika istraživanja naučnika za pronalaženjem jeftinijih i energetsko-efikasnijih načina proizvodnje goriva korišćenjem biomase, koji je jedini prirodni i obnovljivi izvor ugljenika u izobilju, dovoljan da zameni fosilna goriva (Hagos i sar. 2017; Ozturk i sar. 2017; Paudel i sar. 2017). Biljke pretvaraju vodu i ugljen-dioksid iz atmosfere u ugljene hidrate u prisustvu sunčeve svetlosti procesom fotosinteze, koji se skladište u biljci u raznim polimernim oblicima, poput celuloze, hemiceluloze i skroba, koje služe kao sirovine za dobijanje biogoriva. Biogoriva su, dakle goriva koja se dobijaju iz obnovljivih sirovina, biorazgradiva su i doprinose energetske sigurnosti i smanjenju zagađenje okoline. Pored ugljenih hidrata, procesom fotosinteze, kao sekundarni proizvodi nastaju i masne kiseline koje predstavljaju osnovnu sirovinu u proizvodnji biodizela (slika 2.1).

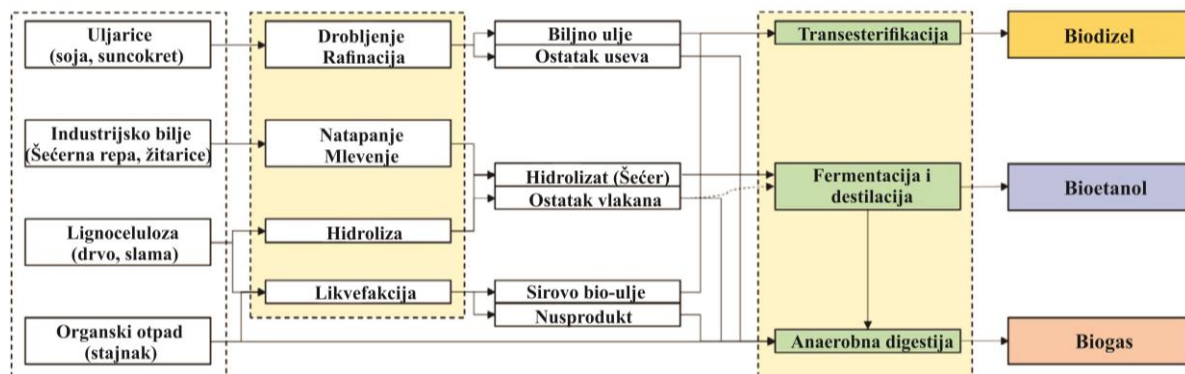




Slika 2.1 Životni ciklus biodizela

Biogoriva se dobijaju iz bioloških izvora kao što su (slika 2.2):

- ✓ razne vrste zrna i skrobnih sirovina, koje vrlo lako mogu fermentisati i pritom proizvesti etanol (Tasić i sar. 2011),
- ✓ celulozni materijal, uključujući travu, drveće i razne otpadne proizvode od poljoprivrednih useva, prerade drveta i čvrstog otpada, mogu se takođe koristiti za proizvodnju alkohola, ali je njihov proces prerade složeniji u odnosu na preradu zrna i skrobnih sirovina. Osim toga, celulozni materijal može da se iskoristi za dobijanje gasa anaerobnom digestijom (Croce i sar. 2016; Li i sar. 2018; Neshat i sar. 2017),
- ✓ biljna ulja, dobijena iz različitih vrsta semena mogu se prevesti u metil estre, tečno gorivo koje može da se koristi kao čist biodizel ili da se meša sa dizel gorivom (Kostić i sar. 2014), i
- ✓ organski otpadni materijal se može pretvoriti u oblike energije koji se mogu koristiti kao gorivo za automobile: otpadno ulje (jestivo korišćeno ulje) se može pretvoriti u biodizel; životinjsko đubre i otpad iz domaćinstva u biogas (Neshat i sar. 2017); i šumski i poljoprivredni otpad u etanol. Pretvaranje organskog otpadnog materijala u goriva takođe može smanjiti probleme sa upravljanjem otpadom.



Slika 2.2 Primena poljoprivredne biomase u proizvodnji biogoriva

Među prvim pokušajima primene biogoriva bila je upotreba biljnih ulja kao goriva. Davne 1900 godine dr Rudolf Dizel je na svetskoj izložbi u Parizu demonstrirao rad motora sa pogonom na ulje kikirikija (Misra i Murthy, 2010). Tadašnja velika dostupnost i prednosti nafte su potisnule upotrebu biljnih ulja, a motori sa unutrašnjim sagorevanjem su bili prilagođeni na pogon dizelom, fosilnog porekla. Veliki broj istraživanja su pokazala da je direktna primena biljnih ulja u konvencionalnim dizel motorima moguća, ali samo u kratkom vremenskom roku. Duža upotreba biljnih ulja dovela bih do stvaranje naslaga i ometanja u sistemu ubrizgavanja. Ovi problemi su bili vezani za veliku vrednost viskoziteta ulja (deset do dvadeset puta veća u odnosu na viskozitet dizel goriva fosilnog porekla), malu isparljivost, sadržaj PNMK, kao i prisustvo drugih komponenti (SMK, fosfolipidi, steroli, voda i ostale nečistoće). Modifikaciju biljnih ulja, u cilju prilagođavanja postojećim motorima, moguće je postići pirolizom, razređivanjem/direktnim mešanjem ili transesterifikacijom (tabela 2.1). Piroliza i transesterifikacija predstavljaju dve najčešće metode prerade ulja u cilju dobijanja pogodnog goriva. Iako su proizvodi pirolize hemijski veoma slični dizel gorivima, ekstremni uslovi izvođenja (temperatura iznad 500 °C) čini ovu metodu manje primenljivom u industrijskim uslovima. Transesterifikacija ili alkoholiza ulja je najšire rasprostranjena metoda prerade biljnih ulja u biogorivo.

Tabela 2.1 Tehnike modifikacije biljnih ulja (Avhad i Marchetti, 2015)

Tehnika	Prednosti	Mane
Piroliza	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Jednostavan proces</li> <li>- Ekološki prihvatljiv (bez zagađivača)</li> <li>- Kontinualni proces</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Potrebna visoka temperatura (iznad 600 °C)</li> <li>- Velika početna ulaganja</li> <li>- Niska čistoća proizvoda</li> </ul>
Razređivanje/direktno mešanje	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Vrlo jednostavan proces</li> <li>- Nema dodatnih troškova</li> <li>- Ušteda vremena</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Visoka gustina i viskozitet proizvoda</li> <li>- Loša oksidativna stabilnost proizvoda</li> </ul>
Transesterifikacija	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Visoki stepen konverzije</li> <li>- Vrlo dobra svojstva goriva</li> <li>- Niski operativni troškovi</li> <li>- Nus proizvod (glicerin) se može koristiti u kozmetičkoj industriji</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Potreban nizak sadržaj SMK i vode za bazu katalizu</li> <li>- Proizvode otpadne vode</li> <li>- Poteškoće u razdvajanju proizvoda reakcije</li> </ul>

### 3. BIODIZEL

Biodizel predstavlja smešu monoalkil estara viših masnih kiselina dobijenih iz obnovljivih izvora lipida, kao što su biljna ulja i životinjske masti, koja zadovoljava zahteve standarda kvaliteta. Prema Evropskom (EN 14214) i standardu Sjedinjenih Američkih Država (ASTM D6751), biodizelom se smatraju smeše estara masnih kiselina koje zadovoljavaju propisane zahteve kvaliteta. Standardi kvaliteta biodizela EN 14214 i ASTM D6751, kao i metode analize svojstava biodizela su prikazani u tabeli 3.1.

Prednosti biodizela u odnosu na fosilni dizel su (Narasimharao i sar. 2007):

- ✓ dobija se iz obnovljivih izvora (različite zemlje u svetu poseduju odgovarajuće biljne kulture koje se mogu iskoristiti u proizvodnji biodizela, čime bi se smanjila zavisnost pojedinih zemalja od uvoza goriva, i na taj način bi se rešio i problem oko poljoprivredne hiperprodukcije u nekim zemljama),
- ✓ nije toksičan, sadržaj kiseonika (10 %), mali procenat sumpora i aromatičnih komponenti, utiču na mnogo čistije sagorevanje, što dovodi do znatno niže emisije štetnih gasova (CO, CO<sub>2</sub>, SO<sub>2</sub>) u okolinu. Pored toga, korišćenje biodizela ne dovodi do povećanja količina CO<sub>2</sub> u atmosferi, što znači da količina CO<sub>2</sub> oslobođena prilikom sagorevanja jednaka je količini CO<sub>2</sub> koju apsorbuju biljke prilikom procesa fotosinteze,
- ✓ biorazgradiv je, više od 90 % biodizela se može razgraditi za 21 dan,
- ✓ stabilniji i sigurniji za skladištenje i transport. Ima višu temperaturu paljenja (oko 150 °C) u odnosu na dizel gorivo (oko 50 °C), i
- ✓ poseduje bolje mazive osobine.

Nedostaci biodizela u odnosu na dizel goriva (Misra i Murthy, 2010):

- ✓ oksidativna nestabilnost, koja se javlja prilikom dužeg perioda skladištenja i kontakta sa vazduhom,
- ✓ pokazuje lošije osobine pri niskim temperaturama (na niskim temperaturama biodizel kristališe, što dovodi do poteškoće u ubrizgavanju a samim tim i do startovanja motora),
- ✓ biodizel ima nešto veću emisiju oksida azota (2-4 %),
- ✓ biodizel proizveden od jestivih ulja i životinjske masti ima veću cenu od fosilnog dizel goriva, što predstavlja glavnu prepreku u njegovoj komercijalizaciji.

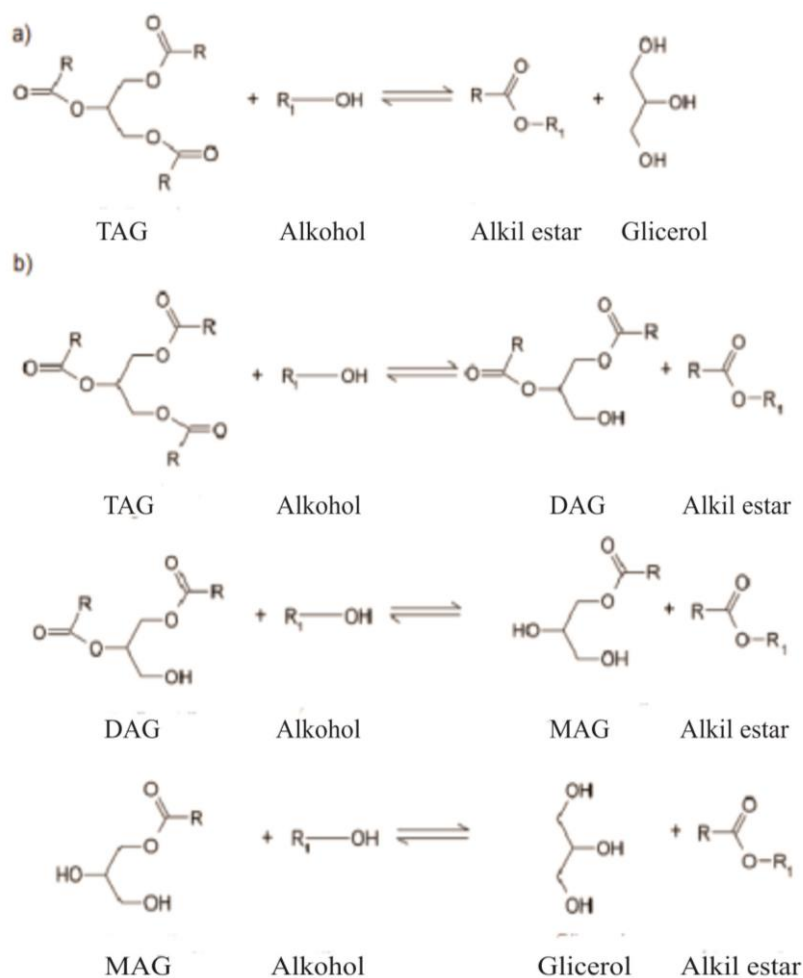
Tabela 3.1 EN 14214 i ASTM D 6751 standard kvaliteta biodizela i metode analize (Issariyakul i Dalai, 2014; Moser, 2009a)

Osobina	Jedinica	ASTM D 6751			EN 14214		
		Test metod	Minimum	Maksimum	Test metod	Minimum	Maksimum
Sadržaj estara	%				EN 14103	96,5	
Sadržaj metil linoleata	%				EN 14103		12,0
Polinezasićeni metil estri ( $\geq 4$ dvostruke veze)	%				-		1,0
Sadržaj MAG	%				EN 14105		0,80
Sadržaj DAG	%				EN 14105		0,20
Sadržaj TAG	%				EN 14105		0,20
Slobodni glicerol	%	ASTM D 6584		0,02	EN 14105		0,20
Ukupni glicerol	%	ASTM D 6584		0,24	EN 14105		0,25
Sadržaj vode	mg/kg	ASTM D 2709		0,05%	EN ISO 12937		500
Sadržaj metanola	%				EN 14110		0,20
Sadržaj Na+K	mg/kg	UOP 391		5	EN 14108		5,0
Sadržaj Ca+Mg	mg/kg				Pr EN 14538		5,0
Sadržaj P	mg/kg	ASTM D 4951		0,001%	EN14107		10,0
Oksidativna stabilnost	h				EN 14112	6,0	
Gustina	kg/m <sup>3</sup>				EN ISO 3675	860	900
Kinematski viskozitet	mm <sup>2</sup> /s	ASTM D 445	1,9	6,0	EN ISO 3104	3,5	5,0
Temperatura paljenja	°C	ASTM D 93	130		EN ISO 3679	120 °C	
Sadržaj S	mg/kg	ASTM D 5453		0,05%	EN ISO 20684		10,0
Koksnj ostatak	%	ASTM D 4530		0,05	EN ISO 10370		0,30
Cetanski broj		ASTM D 613	47		EN ISO 5165	51	
Sulfatni pepeo	%	ASTM D 874		0,24	ISO 3987		0,20
Nečistoće	mg/kg				EN 12662		24,0
Korozija prema bakru	Stepen korozije	ASTM D 130		3	EN ISO 2160		1,0
Kiselinski broj	mg KOH/g	ASTM D 664		0,50	EN 14104		0,5
Jodni broj	g I <sub>2</sub> /100 g				EN 14111		120,0

### 3.1. Alkoholiza biljnih ulja

Transesterifikacija ili alkoholiza je hemijska reakcija između TAG i alkohola pri čemu se dobija alkil estar masnih kiselina i glicerol kao sporedni proizvod. Generalno, reakcija alkoholize se sastoji od tri uzastopne reverzibilne reakcije, koje najpre obuhvataju konverziju TAG u diacilglicerole (DAG), a kasnije u monoacilglicerole (MAG) i na kraju u glicerol (slika 3.1).

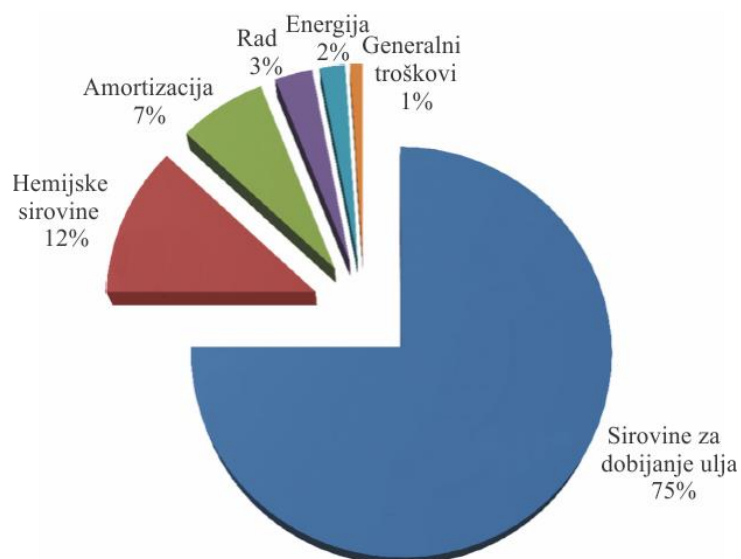
U alkoholizi biljnih ulja korišćeni su različiti alkoholi kao što su: metanol, etanol, izopropanol, butanol i *tert*-butanol (Likozar i Levec, 2014). Metanol i etanol predstavljaju najčešće korišćene alkohole u proizvodnji biodizela iz različitih sirovina. Sa ekološkog aspekta etanol je prihvatljiviji u odnosu na metanol, jer se dobija iz poljoprivrednih proizvoda i nije toksičan za okolinu. Međutim, etanol je skuplji i manje reaktivan od metanola, a separacija dobijenih etil estara je otežana (Stamenković i sar. 2011; Veličković i sar. 2016). U industrijskim uslovima proizvodnje biodizela najčešće se koristi metanol zbog niske cene, umerenih uslova reakcije i lakšeg razdvajanja proizvoda reakcije.



Slika 3.1 Alkoholiza TAG: a) ukupna reakcija i b) tri uzastopne i reverzibilne reakcije

### 3.2. Sirovine u proizvodnji biodizela

Na ukupnu cenu proizvodnje biodizela utiče veliki broj faktora, kao što su: izvor lipida (proizvodnja i prerada), katalizator, postupak proizvodnje biodizela (energija, potrošni materijal i rad), transport (sirovine i gotovih proizvoda) i lokalni i nacionalni porezi (slika 3.2) (Lee i sar. 2015). Kako cena sirovine čini 60-80 % od ukupnih troškova proizvodnje biodizela, izbor prave sirovine može značajno smanjiti troškove proizvodnje. U ovom trenutku, najveći deo proizvodnje biodizela bazira se na biljnim uljima kao sirovinama, jer su obnovljivi i u prirodi se mogu naći u velikim količinama. Biljna ulja se klasifikuju u dve grupe, i to na jestiva i nejestiva (tabela 3.2). U proizvodnji biodizela koriste se uglavnom jestiva biljna ulja (preko 95 %). Kako upotreba jestivih ulja u proizvodnji biodizela predstavlja problem, zbog njihove primarne uloge u ishrani ljudi, poslednjih godina se ulažu veliki naponi istraživača u pronalaženju što povoljnije sirovine koja će na adekvatan način zameniti postojeća jestiva biljna ulja.



Slika 3.2 Udeo troškova u proizvodnji biodizela (Lee i sar. 2015)

U zavisnosti od klimatskih uslova, lokalnih uslova i dostupnosti, različiti izvori lipida su korišćeni za proizvodnju biodizela u različitim zemljama. Veliki broj istraživanja su pokazala primenu nejestivog ulja barbadoskog oraha, odnosno ulja algi u proizvodnji biodizela u Indiji, odnosno Brazilu. Biljne vrste iz kojih se dobijaju nejestiva ulja se mogu gajiti na manje plodnom zemljištu na kojem se ne mogu uzgajati poljoprivredni usevi za ljudsku upotrebu, troškovi kultivacije su mnogo manji jer ove biljke daju solidan prinos bez intenzivnih agronomskih ulaganja. Negativna strana nejestivih ulja je što neka od njih sadrže visoku koncentraciju SMK, što zahteva dodatni predtretman u postupku proizvodnje biodizela, što dodatno poskupljuje proces proizvodnje.

Životinjske masti (svinjska mast, goveđi loj, riblje ulje itd.) mogu, takođe, biti sirovina za proizvodnju biodizela (Banković-Ilić i sar. 2014). U odnosu na većinu biljnih ulja, životinjske masti sadrže više zasićenih masnih kiselina (ZMK), što ima pozitivan efekat na oksidativnu stabilnost i cetanski broj krajnjeg proizvoda.

Pored biljnih ulja i životinjskih masti, još jednu od potencijalnih sirovina za proizvodnju biodizela predstavljaju korišćena jestiva biljna ulja pre svega zbog niske cene. Međutim, kvalitet ovih ulja je vrlo teško kontrolisati, jer mogu sadržati mnogo neželjenih nečistoća, kao što su voda i SMK.

Tabela 3.2 Sirovine korišćene za proizvodnju biodizela

Sirovina	Reference	
Jestiva ulja	Kokos	Habibullah i sar. (2014)
	Masline	Knothe i sar. (2013)
	Palma	Habibullah i sar. (2014)
	Seme bundeve	Schinas i sar. (2009)
	Soja	Bashiri i Pourbeiram (2016); Rahimi i sar. (2014)
	Suncokret	Veličković i sar. (2013)
	Uljana repica	Kouzu i sar. (2016); Wang i sar. (2013)
Nejestiva ulja	Barbadoski orah	Kumar i sar. (2017)
	Bela slačica	Kostić i sar. (2018)
	Carevac	Wang i sar. (2011)
	Duvan	Veljković i sar. (2006)
	Konoplje	Stamenković i sar. (2015b)
	Magareći trn	Kostić i sar. (2014)
	Poljski mošnjak	Moser i sar. (2009b)
	Tatula	Wang i sar. (2012)
	Šljiva	Kostić i sar. (2016a)
Višnja	Blagojević (2013)	
Životinjske masti	Goveđi loj	Mendonça i sar. (2011)
	Loj pačetine	Chung i sar. (2009)
	Pileća mast	Alpteki i Canakci, (2011)
	Riblje ulje	Hong i sar. (2013)
	Svinjska mast	Stojković i sar. (2016a)
Ostale sirovine	Bakterije	Cea i sar. (2015)
	Mikroalge	Zhou i sar. (2017)
	Otpadno korišćeno ulje	Stamenković i sar. (2015a)

## 4. LIPIDI

Biljna ulja i masti pripadaju grupi jedinjenja pod nazivom lipidi. Lipidi su važni sastojci u ishrani, zbog visoke energetske vrednosti, prisustva vitamina rastvornih u mastima i esencijalnih masnih kiselina. Na osnovu hemijskog sastava, lipidi se mogu podeliti na:

### 1. Prosti lipidi

- ✓ masti i ulja – estri masnih kiselina i
- ✓ voskovi – estri visokomolekularnih alkohola sa visokomolekularnim masnim kiselinama.

### 2. Složeni lipidi – estri masnih kiselina sa alkoholom i dodatnim grupama

- ✓ fosfolipidi – jedinjenja koja sadrže pored masne kiseline i glicerol, fosforu kiselinu, azotne baze i druge supstituente,
- ✓ glikolipidi – jedinjenja masnih kiselina sa ugljenim hidratima, koji sadrže azot ali ne i fosforu kiselinu.

### 3. Izvedeni lipidi – jedinjenja izvedena iz prostih i složenih lipida hidrolizom, kao što su masne kiseline, steroidi, terpeni i karotenoidi.

Masne kiseline igraju ključnu ulogu u ljudskoj ishrani, a mogu da se koriste u terapiji ili preventivno kod bolesti ljudskog embriona u razvoju, funkcije mozga. One, takođe, obezbeđuju zaštitu od mnogih ozbiljnih zdravstvenih problema, kao što su bolesti srca, kancer i dijabetes (slika 4.1). Osim toga, biljna ulja su našla široku primenu u prehrambenoj industriji za dobijanje rafiniranih jestivih ulja, kao i za pravljenje margarina, peciva, soseva i preliva. Osim vrlo bitne komponente u ljudskoj ishrani, biljna ulja se koriste u proizvodnji biogoriva, sapuna, deterdženta, kozmetičkih proizvoda, boja, lakova i maziva.



Slika 4.1 Značaj i primena lipida



Sirovine za dobijanje ulja su široko rasprostranjena, pa ce tako ulje može dobiti iz:

- ✓ semena različitih vrsta uljarica (suncokret, soja, uljana repica, bela slačica), korovskih biljaka (kravlja trava, tatula, konopljica) i raznog voća i povrća (paprika, paradajz, dinja, bostan, bundeva),
- ✓ jezgara koštuničavog voća (breskva, kajsija, višnja, šljiva, badem, lešnik, orah) i
- ✓ plodova različitog voća (masline, palma, kokos).

Iako postoje veliki broj sirovina za dobijanje ulja, samo neke od njih su od ekonomske važnosti za industriju. U tabeli 4.1 je dat pregled biljnih ulja čija je proizvodnja najzastupljenija u svetu, kao i njihovi glavni proizvođači.

Tabela 4.1 Najzastupljenija proizvodnja biljnih ulja i njihovi glavni proizvođači

Ulje	Prinos ulja, %	Proizvođač
Seme		
Uljana repica	40-45	Kanada, Kina, Indija, Francuska, Austrija, Velika Britanija, Nemačka, Poljska, Amerika
Pamuk	18-20	Kina, Rusija, Amerika, Indija, Pakistan, Brazil, Egipat, Turska, Australija
Kikiriki	45-50	Kina, Indija, Nigerija, Amerika, Senegal, Južna Afrika, Argentina
Šafranika	30-35	Kina, Amerika, Španija, Portugal
Soja	18-20	Amerika, Brazil, Argentina, Kina, Indija, Paragvaj, Bolivija
Suncokret	35-45	Rusija, Srbija, Argentina, Austrija, Francuska, Italija, Nemačka, Španija, Amerika, Velika Britanija
Voće i jezgra		
Kokos	65-68	Filipini, Indonezija, Indija, Meksiko, Šri Lanka, Tajland, Malezija, Vijetnam, Nova Gvineja
Masline	15-35	Španija, Italija, Grčka, Tunis, Turska, Maroko, Portugal, Sirija, Alžir, Kipar, Egipat, Izrael, Libija, Meksiko, Peru
Palma	45-50	Malezija, Indonezija, Kina, Filipini, Pakistan, Meksiko, Bangladeš, Kolumbija, Ekvador, Nigerija
Jezgro palme	44-53	Malezija, Indonezija, Kina, Filipini, Pakistan, Meksiko, Bangladeš, Kolumbija, Ekvador, Nigerija

Sva ulja i masti su nerastvorna u vodi a rastvorna su u organskim rastvaračima, kao što su etar, hloroform, heksan i dr. Uglavnom se sastoje od TAG (90-98 %), dok ostatak čine MAG i DAG, fosfolipidi, SMK, steroli, proteini, polifenoli, pigmenti, tokoferoli i voda. Izrazi masti i ulja se koriste naizmenično, a izbor termina zavisi od fizičkog stanja u kome se nalaze na sobnoj temperaturi. Generalno, masti su na sobnoj temperaturi čvrste konzistencije, dok su ulja u tečnom stanju. I na kraju, hemijski sastav koji definiše karakteristike svakog ulja i masti ponaosob, direktno određuje njegovu primenu u industriji.

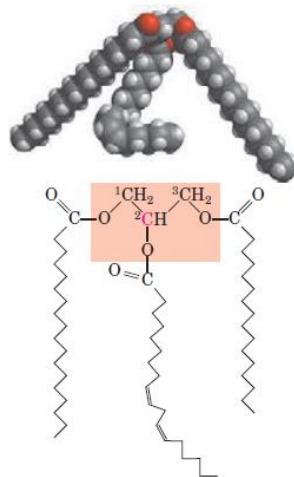
Lipidi su u prirodi povezani sa drugim molekulima putem Van der Valsovih interakcija (interakcija nekoliko lipidnih molekula sa proteinima), vodonikovih veza i elektrostatičkih interakcija (uglavnom između lipida i proteina) i kovalentnih veza između

lipida, ugljenih hidrata i proteina. Zbog toga, za izdvajanje lipida iz kompleksne ćelijske matrice se primenjuju različiti hemijski ili fizički tretmani. Lipidi su nerastvorni u vodi, pa se ona koristi za odvajanje lipida od ostalih ćelijskih komponenti. Postojeće tehnike ekstrakcije ulja iz biljnog materijala obično uključuju nekoliko koraka: 1) priprema uzorka, koja obuhvata sušenje i usitnjavanje, 2) ekstrakcija rastvaračima, 3) odvajanje tečne od čvrste faze i 4) uklanjanje rastvarača i sušenje ekstrakta.

#### 4.1. Ulja i masti

TAG predstavlja molekul glicerola esterifikovan sa tri masne kiseline (slika 4.2). TAG koji sadrže istu masnu kiselinu na sve tri pozicije nazivaju se jednostavnim TAG, a naziv dobijaju po masnoj kiselini koju sadrže. Jednostavni TAG sastavljeni, na primer od C16:0, C18:0 ili C18:1, su tripalmitin, tristearin i triolein, redom. Većina TAG sadrže dve ili tri različite masne kiseline pa se oni nazivaju mešovitim TAG.

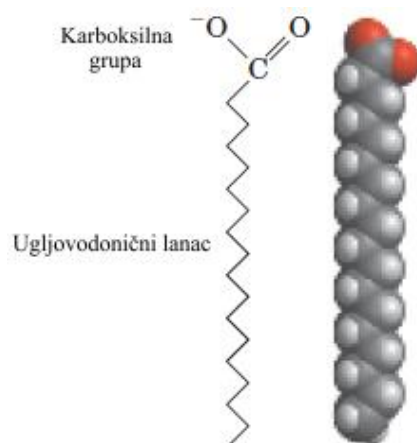
Hemijski gledano, sva ulja i masti su estri glicerola i masnih kiselina; međutim, fizičko-hemijske osobine ulja i masti se razlikuju, jer odnosi masnih kiselina i struktura TAG variraju u širokim opsezima. Masno-kiselinske komponente se razlikuju na osnovu dužine lanca, broja i položaja dvostrukih veza, kao i njihovog položaja unutar molekula TAG. Navedene razlike utiču za fizičko-hemijske osobine ulja i masti.



Slika 4.2 Molekul TAG

##### 4.1.1. Masne kiseline

Masne kiseline su mono-karbonske kiseline obično parnog broja ugljenikovog atoma (od 4 do 30). Kod nekih masnih kiselina ovaj lanac je nerazgranat i potpuno zasićen (ne sadrži dvostruke veze), dok kod drugih lanac sadrži jednu ili više dvostrukih veza. Sadrže jednu –COOH grupu i dug nepolaran ugljovodonični lanac (slika 4.3).

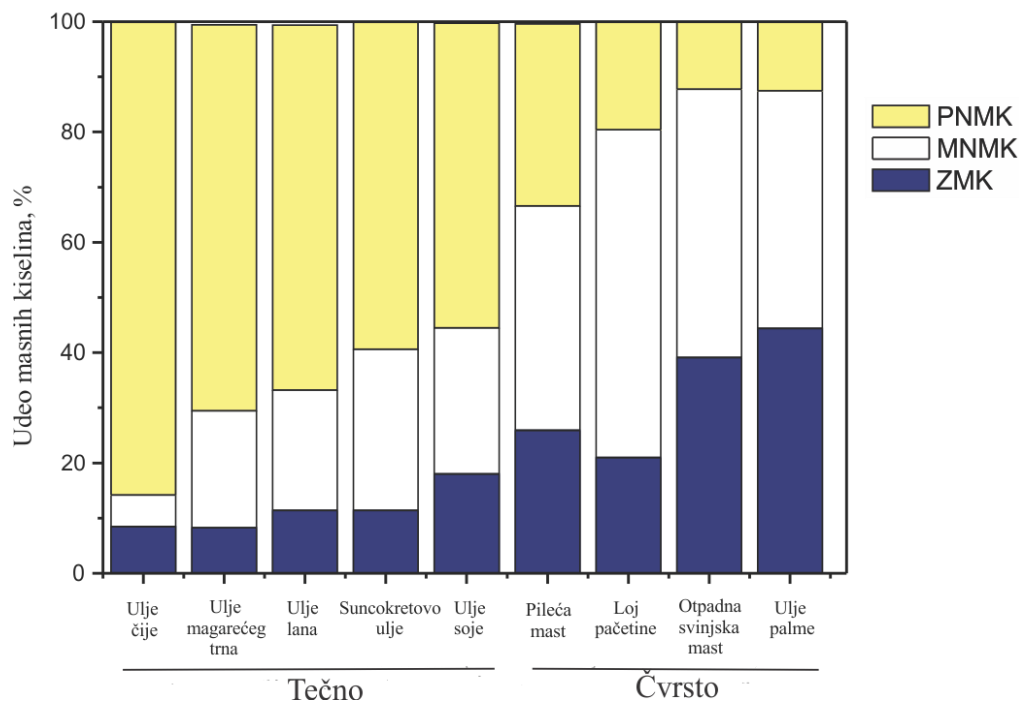


Slika 4.3 Struktura masnih kiselina

U tabeli 4.2 dat je pregled masnih kiselina koje se javljaju u biljnim uljima i mastima, njihove temperature topljenja kao i rastvorljivost u vodi i benzenu. Rastvorljivost masnih kiselina u vodi je zanemarljivo mala i smanjuje se sa povećanjem dužine lanca (najbolju rastvorljivost pokazuje laurinska kiselina). Sa druge strane, masne kiseline se veoma dobro rastvaraju u organskim rastvaračima i njihova rastvorljivost se povećava sa povećanjem nezasićenosti lanca, a smanjuje sa povećanjem dužine lanca (Grujić-Injac i Lajšić, 1983). Temperatura topljenja je takođe pod jakim uticajem dužine i stepena nezasićenosti ugljovodoničnog lanca. Kod ZMK temperatura topljenja se povećava sa povećanjem dužine ugljovodoničnog lanca, tako da najmanju temperaturu topljenja ima buterna a najveću lignocerinska masna kiselina. ZMK kao što su: kaprinska, laurinska, miristinska, palmitinska, stearinska, arahinska, behenska i lignocerinska imaju temperature topljenja iznad 30 °C pa su one na sobnoj temperaturi čvrste konzistencije, dok su buterna, kapronska i kaprilna u tečnom stanju, jer im je temperatura topljenja ispod 20 °C. Kod nezasićenih masnih kiselina (NZMK), temperatura topljenja se smanjuje sa povećanjem nezasićenosti i dužine ugljovodoničnog lanca, pa tako najmanju temperaturu topljenja ima arahidonska a najveću oleinska masna kiselina. Za razliku od ZMK, NZMK su uglavnom u tečnom agregatnom stanju.

Većina životinjskih masti (svinjska mast, loj pačetine i pileća mast) su relativno bogate ZMK, dok je sadržaj PNMK prilično nizak (izuzetak je pileća mast koja sadrži izvestnu količinu linolne masne kiseline) (tabela 4.3). Zbog velikog procenta ZMK (palmitinska i stearinska) životinjske masti su na sobnoj temperaturi čvrste konzistencije (slika 4.4). Sa druge strane većina biljnih ulja sadrže veći udeo NZMK (uglavnom oleinsku i linolnu), koje imaju nisku temperaturu topljenja, pa su ona zbog toga u tečnom stanju na sobnoj temperaturi. Izuzetak su ulje palme i kokosovo ulje koje su biljnog porekla ali zbog većeg sadržaja ZMK su u čvrstom agregatnom stanju.

Sastav masnih kiselina biljnih ulja i masti variraju ne samo u zavisnosti od biljnih i životinjskih vrsta, već i unutar same vrste. Među faktorima koji utiču na sastav biljnih ulja su klimatski uslovi, tip zemljišta, vegetacija, zrelost biljke, mikrobiološki uslovi i genetska modifikacija biljke. Sastav životinjske masti varira u zavisnosti od vrste životinja, ishrane i zdravlja.



Slika 4.4 Agregatno stanje biljnih ulja i životinjskih masti na sobnoj temperaturi

Tabela 4.2 Hemijski naziv, strukturna formula, temperature topljenja i rastvorljivost masnih kiselina

Trivijalni naziv kiseline	Hemijski naziv	Broj C-atoma, broj i položaj dvostrukih veza	Struktura	Temperatura topljenja, °C	Rastvorljivost na 30 °C, mg/g rastvarača		Agregatno stanje na sobnoj temperaturi
					Voda	Benzen	
<b>Zasićene masne kiseline</b>							
Buterna	<i>n</i> -Butanska	4	$CH_3(CH_2)_2COOH$	-7,9			
Kaprnska	<i>n</i> -Heksanska	6	$CH_3(CH_2)_4COOH$	-1,5			Tečno
Kaprilna	<i>n</i> -Oktanska	8	$CH_3(CH_2)_6COOH$	16,5			
Kaprinjska	<i>n</i> -Dekanska	10	$CH_3(CH_2)_8COOH$	31,4			
Laurinska	<i>n</i> -Dodekanska	12	$CH_3(CH_2)_{10}COOH$	44,2	0,063	2600	
Miristinska	<i>n</i> -Tetradekanska	14	$CH_3(CH_2)_{12}COOH$	53,9	0,024	874	
Palmitinska	<i>n</i> -Heksadekanska	16	$CH_3(CH_2)_{14}COOH$	63,1	0,0083	348	
Stearinska	<i>n</i> -Oktadekanska	18	$CH_3(CH_2)_{16}COOH$	69,6	0,0034	124	Čvrsto
Arahinska	<i>n</i> -Ajkozanska	20	$CH_3(CH_2)_{18}COOH$	76,5			
Behenska	<i>n</i> -Dokozanska	22	$CH_3(CH_2)_{20}COOH$	80,0			
Lignocerinska	<i>n</i> -Tetrakozanska	24	$CH_3(CH_2)_{22}COOH$	86,0			
<b>Nezasićene masne kiseline</b>							
Palmitoleinska	<i>cis</i> -9-Heksadecenska	16:1( $\Delta^9$ )	$CH_3(CH_2)_5CH=CH(CH_2)_7COOH$	-0,5			
Oleinska	<i>cis</i> -9-Oktadecenska	18:1( $\Delta^9$ )	$CH_3(CH_2)_7CH=CH(CH_2)_7COOH$	13,4			
Linolna	<i>cis</i> -9,12-Oktadekadienska	18:2( $\Delta^{9,12}$ )	$CH_3(CH_2)_4(CH=CHCH_2)_2(CH_2)_6COOH$	-5			Tečno
Linoleinska	<i>cis</i> -9,12,15-Oktadekatrienska	18:3( $\Delta^{9,12,15}$ )	$CH_3CH_2(CH=CHCH_2)_3(CH_2)_6COOH$	-11			
Arahidonska	<i>cis</i> -5,8,11,14-Ajkozatetraenska	20:4( $\Delta^{5,8,11,14}$ )	$CH_3(CH_2)_4(CH=CHCH_2)_4(CH_2)_2COOH$	-49,5			
Erukinska	<i>cis</i> -13-Dokozenska	22:1( $\Delta^{13}$ )	$CH_3(CH_2)_7CH=CH(CH_2)_{11}COOH$	-			

Tabela 4.3 Sastav masnih kiselina nekih biljnih ulja i životinjskih masti

Masna kiselina, %	Sirovina									
	Ulje suncokreta	Ulje magarećeg trna	Sojino ulje	Ulje semena lana	Ulje čije	Ulje jezgra šljive	Pileća mast	Palmino ulje	Loj pačetine	Otpadna svinjska mast
C14:0	0,08			0,1						
C16:0	8,03	5,83	12,2	6,4	6,21	4,0	19,82	40,1	17	25,23
C16:1				0,1			3,06			
C18:0	3,26	2,44	5,8	4,5	1,89	0,7	6,09	4,3	4,0	11,77
C18:1	29,27	21,2	26,5	21,7	5,68	77,0	37,62	43,1	59,4	48,67
C18:2	59,32	69,97	49,3	13,5	21,46	17,0	31,59	12,5	19,6	12,33
C18:3			5,9	52,7	64,39		1,45			0,68
C20:0				0,2						0,19
C22:0				0,2						1,9
ZMK	11,37	8,27	18	11,4	8,50	4,7	25,91	44,4	21,0	39,09
MNMK <sup>a</sup>	29,27	21,2	26,5	21,8	5,68	77	40,68	43,1	59,4	48,67
PNMK	59,32	69,97	55,2	66,2	85,85	17	33,04	12,5	19,6	13,01
UNMK <sup>b</sup>	88,59	91,17	81,7	88	91,53	94	73,72	55,6	79	61,68
Reference	Avramović i sar. (2010)	Kostić i sar. (2014)	Xie i Zhao (2013)	Pantoja i sar. (2013)	Timilsena i sar. (2017)	Kostić i sar. (2016a)	Alpteki i Canakci (2011)	Habibullah i sar. (2014)	Chung i sar. (2009)	Stojković i sar. (2016b)

<sup>a</sup> Mononezasićene masne kiseline; <sup>b</sup> Ukupni sadržaj NMK.

## 4.2. Negliceridne komponente masti i ulja

Primarni sastojci sirovih masti i ulja su TAG, ali pored toga sadrže i negliceridne komponente koje mogu bitno da utiču na njihove fizičko-hemijske osobine. Sirova biljna ulja sadrže 2 % ili više negliceridnih komponenti, dok je njihov sadržaj kod životinjskih masti mnogo manji (tabela 4.4). U negliceridne komponente spadaju: fosfolipidi, tokoferoli, steroli, smole, ugljeni hidrati, pesticidi, proteini, tragovi metala i pigmenata. Neke, ali ne sve, negliceridne materije su nepoželjne, s toga, cilj je da se u procesu proizvodnje ulja one uklone uz najmanji mogući negativni efekat na poželjne sastojke.

Fosfolipidi su emulgatori koji dovode do sprečavanje odvajanje vode i ulja u procesu prerade, ometa proces beljenja, skraćuje rok trajanja i zaprljuje površinu opreme. Oni su važan izvor prirodnog emulgatora na tržištu kao što je lecitin.

Steroli se nalaze u životinjskim mastima i biljnim uljima, ali postoje značajne biološke razlike između njih. Holesterol je primarni životinjski sterol kod životinjske masti dok ga u biljnim uljima ima samo u tragovima. Vrsta i količina sterola u biljnim uljima zavisi od sirovine iz koje se dobija ulje.

Tokoferoli i tokotrienoli su prirodni antioksidansi koji se nalaze u biljnim uljima u obliku četiri izomera, svaki označen kao  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$  i  $\delta$  i imaju ulogu da uspore užeglost ulja. Ovi antioksidansi inhibiraju lipidnu oksidaciju u hrani redukcijom slobodnih radikala, i njihovo prisustvo ima veliki uticaj na kvalitet ukusa ulja. Stabilnost mnogih biljnih ulja se pripisuje prisustvu ovih prirodnih antioksidanasa.

Pigmenti su supstance prirodnog porekla koje daju ulju odgovarajuću boju. Karotenoidi su žute do tamno crvene boje koji se prirodno javljaju u mastima i uljima. Oni se uglavnom sastoje od karotena kao što je likopen i ksantofila kao što je lutein. Sadržaj hlorofila u biljnim uljima sa druge strane daje ulju zelenu nijansu boja (ulje konoplje).

Tabela 4.4 Negliceridne komponente masti i ulja (O'Brien, 2004)

Sirovina	Fosfatidi, %	Steroli, ppm	Holesterol, ppm	Tokoferoli, ppm	Tokotrienoli, ppm
Soja	2,2±1,0	2965±1125	28±7	1293±300	86±86
Suncokret	0,7±0,2	3495±1055	26±18	738±82	270±270
Masline	<0,1	100	<0,5	110±40	89±89
Palma	0,075±0,02	2250±250	16±3	240±60	560±140
Mast	<0,05	1150±50	3500±500		
Loj	<0,07	1100±300	1100±300		
Kokos	<0,07	805±335	15±9	6±3	49±22

## 5. TEHNIKE EKSTRAKCIJE BILJNIH ULJA

Izbor obrade, opreme i tehnike ekstrakcije ulja zavise od: izvora ulja, kvaliteta polazne sirovine, dostupnosti ulja, dnevni kapacitet proizvodnje ulja, raspoloživa finansijska sredstva, dostupnost sirovina i zakonskih propisa.

Cilj ekstrakcije je da se dobije visok prinos i stepen čistoće ulja. Ekstrakcija ulja iz biljnog materijala se najčešće vrši korišćenjem klasičnih (konvencionalnih) tehnika ekstrakcije (tabela 5.1):

- ✓ ekstrakcija ulja presovanjem semena,
- ✓ ekstrakcija ulja rastvaračima i
- ✓ enzimska ekstrakcija.

Tabela 5.1 Prednosti i nedostaci konvencionalnih tehnika ekstrakcije (Keneni i Marchetti, 2017)

Tehnika ekstrakcije	Prednosti	Nedostaci
Mehanička ekstrakcija	<ul style="list-style-type: none"><li>- Dobar kvalitet ulja</li><li>- Relativno jeftin proces posle početnih kapitalnih ulaganja</li><li>- Ekološki prihvatljiv proces</li><li>- Mali troškovi</li><li>- Mogu se koristiti cela semena i jezgra voća</li></ul>	<ul style="list-style-type: none"><li>- Relativno nizak prinos ulja</li><li>- Veliko iskustvo operatera kako bi se postigli veći prinosi</li><li>- Veliki uticaj sadržaja vlage u polaznoj sirovini</li></ul>
Ekstrakcija rastvaračima	<ul style="list-style-type: none"><li>- Visok prinos ulja</li><li>- Relativno jednostavan i brz proces</li><li>- Niska kapitalna ulaganja</li><li>- Nije potrebna posebna oprema</li><li>- Rastvarač se može rekuperisati i ponovo koristiti, što značajno smanjuje troškove proizvodnje</li></ul>	<ul style="list-style-type: none"><li>- Manja potražnja u odnosu na hladno presovano ulje</li><li>- Visok potencijal za kontaminaciju rastvarača</li><li>- Pitanje sigurnosti i zabrinutosti u pogledu životne sredine</li><li>- Zahteva velike količine rastvarača</li><li>- Samo se mleveni biljni materijal može koristiti</li></ul>
Enzimska ekstrakcija	<ul style="list-style-type: none"><li>- Ekološki prihvatljiv</li><li>- Ne izdvajaju se isparljiva organska jedinjenja</li></ul>	<ul style="list-style-type: none"><li>- Dugo trajanje procesa ekstrakcije</li><li>- Nije efikasan za male kapacitete</li></ul>

### 5.1. Ekstrakcija ulja presovanjem biljnog materijala

Ekstrakcija ulja presovanjem semena, se odvija tako što se seme podvrgne visokom pritisku, gde ulje mehaničkim putem biva ekstrahovano iz semena. Presovanje se izvodi direktnim presovanjem sirovog ili tretiranog semena na kontinualnim pužnim presama (slika 5.1). Vrsta predtretmana (termički predtretman, smanjenje veličine čestice drobljenjem i dr.) se razlikuje za različite vrste semena (Savoire i sar. 2013). Kao proizvod presovanja semena dobija se ulje i sačma. Ulje dobijeno ovim putem, sadrži izvesnu količinu čvrstih čestica koje je potrebno ukloniti pre njegove dalje upotrebe nekom od metoda separacije, najčešće filtracijom. Sačma, koja predstavlja nus proizvod presovanja semena, sadrži izvesnu količinu



ulja, pa ukoliko to ekonomija procesa dozvoljava, moguće je izvršiti ekstrakciju zaostalog ulja primenom rastvarača, ili da se kao takva koristi u stočnoj ishrani (slika 5.2).



Slika 5.1 Pužna presa

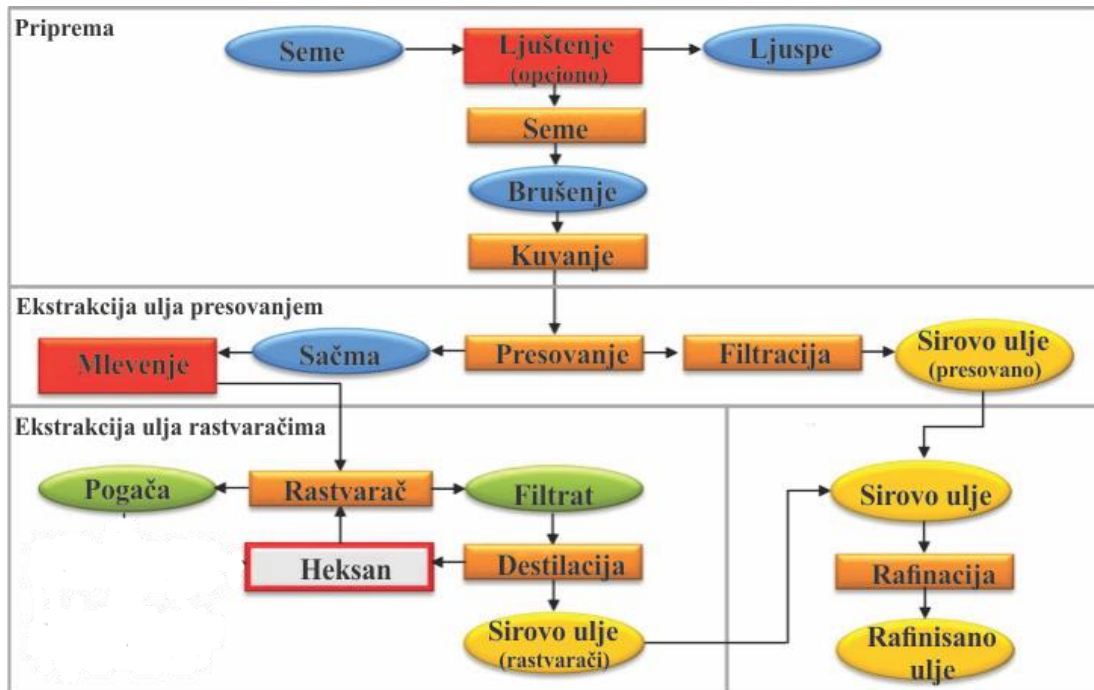
Iako ekstrakcija ulja presovanjem daje niži prinos ulja u odnosu na ekstrakciju pomoću rastvarača, ona predstavlja najčešće korišćenu tehniku ekstrakcije u industrijskim uslovima proizvodnje ulja. Razlog tome su ekološka prihvatljivost procesa, kao i ekonomski razlozi u pogledu potrošnje energije. Osim toga, postoji velika tržišna potražnja za visoko kvalitetnim prirodnim biljnim uljima koja nisu bila u kontakt sa rastvaračima ili hemikalijama, naročito za industriju hrane i kozmetičku industriju.

Na prinos ulja dobijen presovanjem semena utiče veliki broj faktora, kao što su: sadržaj vlage u semenu, pritisak, temperatura, brzina, frekvencija, veličina dizne i dužina trajanja presovanja (tabela 5.2).

Sadržaj vlage u semenu predstavlja važan faktor koji utiče na prinos ulja dobijen presovanjem. Dodavanje vode semenu pre presovanja uzrokuje ekspanziju i lomljenje ćelijske strukture, što ga čini propustljivim i ima za posledicu povećanje prinosa ulja. Međutim, visok sadržaj vlage (>12 %) rezultira nižim prinosom ulja zbog nedovoljnog trenja tokom presovanja semena (Martínez i sar. 2012, 2017). Takođe, Fakayode i sar. (2017) su primetili da se sa povećanjem sadržaja vlage u semenu, povećava količina SMK u ulju, što se može objasniti hidrolizom TAG. Optimalne vrednosti sadržaja vlage prilikom ekstrakcije ulja iz različitih vrsta semena se kreću u opsegu 6,3–11,3 % (Fakayode i Ajav, 2016; Martínez i sar. 2008, 2012, 2013, 2017; Pradhan i sar. 2011; Rostami i sar. 2014).

Temperatura na kojoj se vrši presovanje takođe utiče na prinos ulja. Generalno, prinos ulja se povećava sa povećanjem temperature ekstrakcije. Povećanje temperature dovodi do koagulacije proteina, omekšava čvrstu strukturu semena i smanjuje viskozitet ulja (Subroto i sar. 2015). Međutim, po nekim autorima prinos ulja raste sa povećanjem temperature do neke

granice, kad dalje povećanje temperature dovodi do „stvrđnjavanje“ semena, što pruža veći otpor prilikom presovanja i dovodi do smanjenja prinosa ulja (Martínez i sar. 2008, 2012, 2013; Moslavac i sar. 2014; Rostami i sar. 2014; Santoso i sar. 2014). Optimalne vrednosti temperature ekstrakcije se kreću u širokom opsegu i to od 30 °C do 90 °C.



Slika 5.2 Opšta šema procesa ekstrakcije ulja presovanjem semena

Prinos ulja zavisi i od pritiska na kojem se vrši presovanje semena. Generalno, prinos ulja raste sa povećanjem pritiska, međutim, pri većim vrednostima pritiska (>20 MPa) dolazi do smanjenja šupljina između semena, što ograničava protok ulja i smanjuje prinos ulja (Fakayode i Ajav, 2016b; Subroto i sar. 2015).

Na prinos ulja presovanjem semena utiču i prečnik dizne i brzina presovanja semena. Generalno, veći prinos ulja se dobija korišćenjem dizni manjeg prečnika i manjih brzina presovanja. Optimalne vrednosti prečnika dizne se kreću od 4-9 mm (Martínez i sar. 2012, 2017; Moslavac i sar. 2014), a što se brzine presovanja tiče, većina autora se slaže da optimalna brzina iznosi 20 min<sup>-1</sup> (Martínez i sar. 2012, 2017; Romuli i sar. 2017). Povećanje prečnika dizne, odnosno brzine presovanja, dovelo bi do smanjenje pritiska, odnosno kraćeg vremena zadržavanja semena u presi, što bi uzrokovalo smanjenje prinosa ulja.

Tabela 5.2 Operativni i optimalni uslovi ekstrakcije ulja presovanjem različitih biljnih sirovina

Sirovina	Sadržaj vlage, %	Temperatura zagrevanja, °C	Vreme zagrevanja, min	Pritisak, MPa	Veličina dizne, mm	Frekvencija, Hz	Brzina, min <sup>-1</sup>	Optimalni reakcioni uslovi		Reference
								Reakcioni uslovi	Prinos ulja, %	
Brazilski kaučukovac		60-80	45-75	8-12				60 °C; 75 min; 12 MPa	31,88	Santoso i sar. (2014)
Barbadoski orah	3-5	60-90		10-20				3,8 %; 90 °C; 19 MPa	87,8 <sup>a</sup>	Subroto i sar. (2015)
Seme susama	5,5-6,5	75-105						6,3 %; 75 °C	27,46	Rostami i sar. (2014)
Seme usevnog podlanka	5,92	30-90			6-12	20-40		52 °C; 9 mm; 20 Hz	28,95	Moslavac i sar. (2014)
Drvo života	8-12	50-90	15-35	5-25				11,30 %; 85,57 °C; 27,17 min; 19,63 MPa	28,20	Fakayode i Ajav (2016)
Seme susama	7-17	50			4-6		20-60	12,3 %; 4 mm; 20 min <sup>-1</sup>	71,1 <sup>a</sup>	Martínez i sar. (2017)
Seme čije	11-14	30-70			6-10		20-40	11,3 %; 30 °C; 6 mm; 20 min <sup>-1</sup>	82,2 <sup>a</sup>	Martínez i sar. (2012)
Jezgro oraha	2,5-7,5	25-70			5		20	7,5 %; 50 °C	89,3 <sup>a</sup>	Martínez i sar. (2008)
Jezgro badema	4-12	20-60			5		20	8 %; 40 °C	79,3 <sup>a</sup>	Martínez i sar. (2013)

<sup>a</sup> Prinos ulja u odnosu na ukupan sadržaj ulja u semenu.

## **5.2. Ekstrakcija ulja organskim rastvaračima**

Pored ekstrakcije ulja presovanjem, ekstrakcija rastvaračem je najzastupljenija u komercijalnoj proizvodnji biljnih ulja. Ekstrakcija čvrsto-tečno je operacija prenosa mase kojom se jedna ili više supstanci izdvajaju iz čvrstog biljnog materijala pomoću pogodnog rastvarača. Ekstrakcija ulja rastvaračem obuhvata: sušenje semena, usitnjavanje, ekstrakciju, razdvajanje tečne i čvrste faze i uparavanje rastvarača.

Ekstrakcija ulja rastvaračem se najčešće vrši klasičnom maceracijom (Azmir i sar. 2014; Shao i sar. 2012; Sivakumar i sar. 2012; Stroescu i sar. 2013; Uzoh i sar. 2014) i Soxhlet-om (Betiku i sar. 2012; Betiku i Adepoju, 2013; Folorunsho i Promise, 2016; Oniya i sar. 2017; Temitayo, 2017; Yahaya i sar. 2016). U poslednje vreme sve se više koristi maceracija u prisustvu ultrazvuka (Gayas i sar. 2017; Hernández-Santos i sar. 2016; Jadhav i sar. 2014; Li i sar. 2015; Samaram i sar. 2015; Stanisavljević i sar. 2007a; Tian i sar. 2013; Tiwari, 2015; Xu i sar. 2016) i mikrotalasa (Hu i sar. 2017; Nde i sar. 2015; Taghvaei i sar. 2014), kako bi se skratilo vreme trajanja ekstrakcije u odnosu na klasičnu maceraciju. Ultrazvučno i mikrotalaso polje su korišćeni i kod ekstrakcije ulja Soxhlet-om (de Castro i sar. 2010).

### **5.2.1. Ekstrakcija ulja maceracijom**

#### **5.2.1.1. Uticaj procesnih uslova ekstrakcije na prinos ulja maceracijom**

Pod maceracijom se podrazumeva proces potapanje biljne sirovine u odgovarajućoj zapremini rastvarača. U cilju maksimiziranja prinosa ulja i minimiziranja troškova procesa, izvršen je veliki broj istraživanja usmerena na optimizaciji procesnih uslova ekstrakcije, kao što su: veličina čestice semena i sadržaj vlage u njima, vrsta i količina rastvarača, temperatura ekstrakcije, vreme trajanja ekstrakcije i prisustvo ultrazvuka i mikrotalasa (tabela 5.3).

Efikasnost ekstrakcije ulja iz semena zavisi od stepena usitnjenosti semena, tj. veličine biljnih čestica. Usitnjavanjem semena povećava se kontaktna površina čestica sa rastvaračem, što ima za posledicu brzog ispiranja ulja sa površine sitnih čestica. Generalno, prinos ulja raste sa smanjenjem veličine čestica semena (Nwabanne, 2012; Saxena i sar. 2011). Izuzetno male čestice semena se grupišu i otežavaju cirkulaciju rastvarača, što smanjuje prinos ulja (Sayyar i sar. 2013; Stanisavljević i sar. 2007a). Sitne čestice, takođe, otežavaju odvajanje čvrste i tečne faze nakon završene ekstrakcije.

Sadržaj vlage u semenu je vrlo bitan parametar prilikom ekstrakcije ulja korišćenjem nepolarnih organskih rastvarača, kao što su dietil etar i *n*-heksan. Dietil etar i *n*-heksan su jako

higroskopni i u slučaju semena sa sadržajem vlage većim od 8 %, adsorbuju vodu, što smanjuje stepen ekstrakcije ulja. Zbog toga je potrebno da se, pre ekstrakcije ulja, seme osuši. Sušenje se može vršiti u vakuum sušnici na niskim temperaturama ili liofilizacijom. Sušenje semena na visokim temperaturama je nepovoljno jer lipidi postaju vezani za proteine i ugljene hidrate, pa se ne mogu lako ekstrahovati organskim rastvaračima. Akinoso i Oni (2012) su ispitali kako temperatura sušenja i dužina izlaganja semena različitim temperaturama utiče na prinos i kvalitet ulja. Oni su pokazali da se najveći prinos ulja postiže ako je seme sušeno kraće vreme na višoj temperaturi, kao i da se vrednost kiselinskog broja ulja povećava sa povećanjem temperature i vremena trajanja sušenja. Pored sušenja semena u vakuum sušnici, moguće je seme tretirati i mikrotalasima (Kittiphoom i Sutasinee, 2015; Ramos i sar. 2017). Prethodni tretman semena mikrotalasima intenziteta 110 W u trajanju od 60 s znatno skraćuje vreme trajanje ekstrakcije ulja (30 min) u odnosu na ekstrakciju ulja iz netretiranog semena (150 min), što je objašnjeno pucanjem celularne strukture semena pod dejstvom mikrotalasa (Kittiphoom i Sutasinee, 2015). Pri tome, izlaganje semena mikrotalasima nije imalo uticaja na fizičko-hemijske karakteristike ulja, kao i na sastav masnih kiselina.

Prilikom ekstrakcije ulja korišćenjem organskih rastvarača, vrlo bitnu ulogu ima izbor odgovarajućeg rastvarača. Najvažnije osobine rastvarača za ekstrakciju ulja su:

- ✓ visoka rastvorljivost lipida u kombinaciji sa niskom ili potpunom nerastvorljivošću proteina, aminokiselina i ugljenih hidrata,
- ✓ odsustvo enzimske hidrolize lipida,
- ✓ niska tačka ključanja, kako bi se lako odvojio od ulja nakon ekstrakcije,
- ✓ mogućnost ponovnog korišćenja,
- ✓ sigurnost pri upotrebi (po mogućstvu nezapaljiv i ne-eksplozivan),
- ✓ neugrožavanje životne sredine po odlaganju i
- ✓ niska cena.

Biljna ulja su dobro rastvorna u ugljovodonicima (*n*-heksan, benzen, cikloheksan) i nepolarnim rastvaračima (hloroform, dietil etar), a nerastvorna u polarnim rastvaračima, kao što je metanol. Rastvorljivost ulja u alkoholu se povećava sa povećanjem ugljovodiničnog lanca alkohola, tako da su ulja rastvorljivija u etanolu (Danlami i sar. 2015) i potpuno rastvorljiva u *n*-butanolu. Osim toga, masne kiseline kraćih lanaca pokazuju veću rastvorljivost u polarnim rastvaračima (npr. tributrin je potpuno rastvorljiv u metanolu, dok je tripalmitin nerastvorljiv). U industrijskim uslovima proizvodnje ulja najčešće korišćeni rastvarač je *n*-heksan zbog niske temperature ključanja, lakog odvajanja od čvrste faze i mogućnosti ponovnog korišćenja u ekstrakciji. Kako je rad sa *n*-heksanom opasan po ljudsko

zdravlje i okolinu, novija istraživanja usmerena su ka primeni alternativnih rastvarača, kao što su etanol i izopropanol (Silva i sar. 2016).

Količina rastvarača je, takođe, vrlo bitan parametar koji utiče na prinos ulja. Ukoliko se primeni odgovarajući odnos seme:rastvarač, može se smanjiti otpor prenosu mase difuzijom, što dovodi do povećanje prinosa ulja (Milić, 2014). Višak rastvarača neće značajno uticati na prinos ulja, ali će povećati troškove ekstrakcije.

Prinos ulja zavisi i od temperature na kojoj se vrši ekstrakcija. Generalano, prinos ulja raste sa povećanjem temperature ekstrakcije. Povećanje temperature pozitivno utiče na difuzivnost rastvarača u unutrašnjost semena, rastvorljivost ulja u rastvaraču i brzinu ekstrakcije ulja iz semena (Olawale, 2012).

Primena ultrazvuka i mikrotalasa u ekstrakciji ulja maceracijom ima za cilj da se skрати vreme trajanja ekstrakcije u odnosu na klasičnu maceraciju (Hu i sar. 2017; Stanisavljević i sar. 2007a). Ovakav efekat ultrazvuka prilikom ekstrakcije ulja iz semena postiže se zahvaljujući pozitivnom uticaju ultrazvuka na prenos mase, razaranje ćelija, penetraciju rastvarača i kapilarni efekat (Milić, 2014; Tiwari, 2015).

Tabela 5.3 Operativni i optimalni uslovi ekstrakcije ulja maceracijom

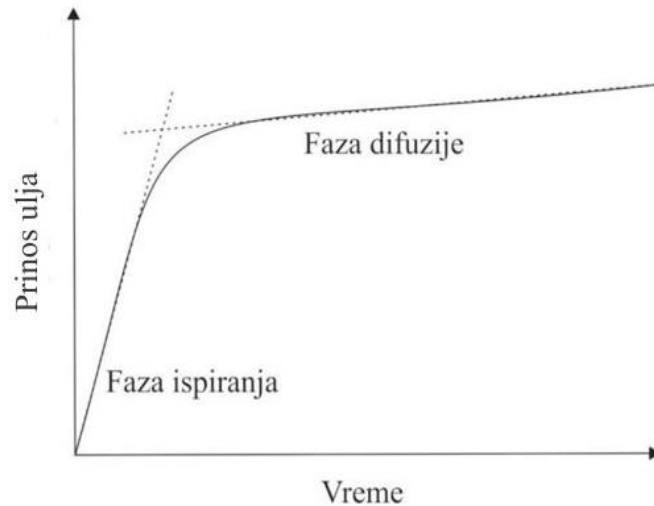
Sirovina	Tehnika/ Rastvarač	Veličina semena, mm	Temperatura , °C	Odnos rastvarač: seme, ml/g	Vreme, min	Snaga, W	Frekvencija , kHz	Optimalni procesni uslovi		Reference
								Procesni uslovi	Prinos ulja, %	
Seme gmeline	Klasična/ <i>n</i> -heksan	0,15-1	20-60	5:1-15:1	10-60			0,150 mm; 60 °C;15:1	49,90	Uzoh i sar. (2014)
Seme prkosa	Klasična/-	0,8	21,5-38,5	3,3:1- 11,5:1	20-70			30,3 °C; 7,7:1; 46 min	15,41	Stroescu i sar. (2013)
Božja kruna	Klasična/ <i>n</i> -heksan	≤1	40-80	10:1-15:1	360-540			72 °C; 10,9:1; 500 min	55,32	Azmir i sar. (2014)
Seme papaje	Ultrazvuk/ <i>n</i> -heksan		25-50	6:1-10:1	5-30	235-700	40	62,5 °C; 7:1; 38,5 min; 700 W	23,3	Samaram i sar. (2015)
Seme nara	Ultrazvuk/ petrol etar	0,3	35-45	9:1-11:1	20-40	140-180		40 °C; 10:1; 36 min; 140 W	25,25	Tian i sar. (2013)
Seme perile	Ultrazvuk/ <i>n</i> -heksan	0,25	30-50	5:1-9:1	10-20	400	50	41 °C; 7:1; 17 min	36,27	Li i sar. (2015)
Jezgro kajsije	Ultrazvuk/ <i>n</i> -heksan		30-60	15:1–25:1	30-50	700	40	51,72 °C; 19,8:1; 43,95 min	-	Gayas i sar. (2017)
Seme čije	Ultrazvuk/etil acetat	0,358	40-60	8:1–12:1	20-60	176	40	50 °C; 12:1; 40 min	27,24	de Mello i sar. (2017)
Svilena buba	Mikrotalasi/ <i>n</i> -heksan:etanol 1:1 (v/v)			4:1-8:1	20-30	200-400	2,45 <sup>a</sup>	7,5:1, 29 min, 360 W	30,16	Hu i sar. (2017)

<sup>a</sup> GHz.

### 5.2.1.2. Kinetika ekstrakcije ulja maceracijom

Posle potapanja biljne sirovine u rastvarač, proces ekstrakcije ulja maceracijom, generalno, uključuje dva mehanizma prenosa mase, i to (slika 5.3):

- ✓ ispiranje ili brzu ekstrakciju, tj. brzo rastvaranje ulja koje se nalazi na površini razorenih ćelija i
- ✓ difuziju ili sporu ekstrakciju ulja iz unutrašnjosti čestica.



Slika 5.3 Kriva ekstrakcije ulja maceracijom

Na ukupnu brzinu procesa ekstrakcije ulja utiču oba mehanizma ekstrakcije, s tim što je difuzija sporiji proces od ispiranja. Ukoliko difuzija kroz unutrašnjost semena kontroliše brzinu ekstrakcije, potrebno je seme pre ekstrakcije dobro usitniti, kako bi se skratio put ulja kroz čestice.

Različiti kinetički modeli su korišćeni za modelovanje kinetike ekstrakcije ulja maceracijom. U tabeli 5.4 dat je pregled najčešće korišćenih modela, koji su zasnovani na drugom Fick-ovom zakonu difuzije, modeli kinetike prvog i drugog reda, kao i dvo- i višeparametarski modeli.



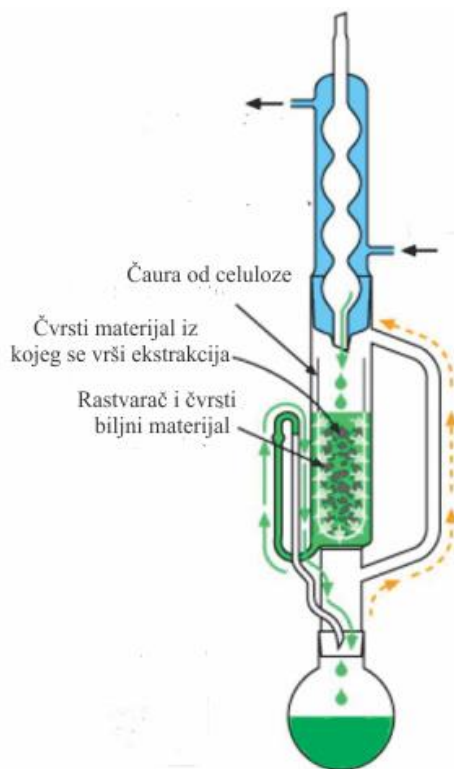
Tabela 5.4 Kinetički modeli korišćeni za modelovanje ekstrakcije ulja iz različitih biljnih sirovina

Tehnika ekstrakcije	Sirovina	Operativni uslovi ekstrakcije				Kinetički model	Reference
		Rastvarač/Odnos rastvarač:seme, ml/g	Veličina čestice, mm	Temperatura ekstrakcije, °C	Tip mešalice, min <sup>-1</sup>		
Maceracija	Otpad kokosa	<i>n</i> -heksan, petrol etar/ 6:1-12:1 <sup>a</sup>	0,5-1,2	70-80		Model zasnovan na prenosu mase	Sulaiman i sar. (2013)
Maceracija	Seme nima	<i>n</i> -heksan, etanol/ 5:1	0,425-1,4	30-50		Model zasnovan na prenosu mase	Liauw i sar. (2008)
Maceracija	Sačma bele slačice	<i>n</i> -heksan/ 3:1-10:1	0,44	20-70		Model zasnovan na trenutnom ispiranju koje prati difuzija i uprošćen model difuzije	Stamenković i sar. (2018)
Maceracija	Divlje bademovo drvo	<i>n</i> -heksan/ 12:1		25-65	Šejker/250	Model brzine ekstrakcije prvog reda	Sivakumar i sar. (2012)
Maceracija	Sačma masline	96 % etanol/ 3:1-5:1	1,65	20-50	Mehanička, 800	Model istovremenog ispiranja i difuzije	Meziane i Kadi (2008)
Maceracija	Barbadoski orah	<i>n</i> -heksan, petrol etar/ 6:1	-	45-68		Model brzine ekstrakcije drugog reda	Sayyar i sar. (2009)
Maceracija	Seme pamuka	<i>n</i> -heksan, etanol/ 10:1-15:1	0,6-2,4	15-45		Model brzine ekstrakcije drugog reda	Saxena i sar. (2011)
Maceracija	Sačma masline	96 % etanol, <i>n</i> -heksan/ 4:1	0,69-1,69	25	Mehanička, 800	Model istovremenog ispiranja i difuzije	Meziane i sar. (2006)
Maceracija	Sačma ricinusa	Etanol/ 9:1	0,446	20-55	Magnetna, 200	Model istovremenog ispiranja i difuzije, Modifikovani matematički model Fikovog zakona difuzije u nestacionarnom stanju	Amarante i sar. (2014)
Ultrazvučna	Seme duvana	<i>n</i> -heksan, petrol etar/ 3:1-10:1		25-temperatura ključanja		Uprošćen model difuzije	Stanisavljević i sar. (2007a)

<sup>a</sup> g/g.

### 5.2.2. Ekstrakcija ulja po Soxhlet-u

Kod ekstrakcije ulja po Soxhlet-u, rastvarač protiče kontinualno kroz nepokretan sloj biljnog materijala odozgo naniže (slika 5.4). Najpre se određena količina semena sipa u čauru koja se zatim smesti u Soxhlet-ov aparat, dok se rastvarač sipa u prihvatni sud. Ekstrakcija se vrši na temperaturi ključanja rastvarača a nakon završene ekstrakcije, rastvarač se uklanja destilacijom. Prednosti ekstrakcije ulja po Soxhlet-u su: jednostavnost izvođenja, biljna sirovina iz koje se vrši ekstrakcija je stalno izložena svežem rastvaraču i nema potrebe za filtriranjem nakon završene ekstrakcije. Prinos ulja dobijen ovom metodom zavisi od vrste rastvarača, veličine čestice i vreme trajanja ekstrakcije (tabela 5.5). Generalno, veći prinos ulja ekstrakcijom po Soxhlet-u dobija se korišćenjem nepolarnih rastvarača (Akintunde i sar. 2015; Sulaiman i sar. 2013), manjih čestica semena (Danlami i sar. 2015; Sulaiman i sar. 2013; Yahaya i sar. 2016) i odnosima rastvarač:seme 5:1-10:1 ml/g (Betiku i sar. 2012; Betiku i Adepoju, 2013; Folorunsho i Promise, 2016).



Slika 5.4 Soxhlet-ov aparat

Tabela 5.5 Procesni i optimalni uslovi ekstrakcije ulja Soxhlet-om

Sirovina	Rastvarač	Količina rastvarača, ml	Temperatura ekstrakcije, °C	Vreme ekstrakcije, min	Veličina čestice, mm	Masa uzorka, g	Optimalni procesni uslovi		Reference
							Procesni uslovi	Prinos ulja, %	
Seme ricinusa	Etanol	250	Temperatura ključanja	60-180	1-3,35	10	172 min; 1,3 mm	59,8	Danlami i sar. (2015)
	<i>n</i> -heksan						159 min; 1,26 mm	52,3	
	Petrol etar						153 min; 1,25 mm/	49,9	
Seme slatke narandže	<i>n</i> -heksan	180-220	Temperatura ključanja	40-60		40-50	40 min; 180 ml; 40 g	50,24	Folorunsho i Promise (2016)
Barbadoski orah	<i>n</i> -heksan	150	40-70	240-480	0,60-1,18	10	52,13 °C; 244 min; 0,62 mm	61,52	Yahaya i sar. (2016)
Otpad kokosa	<i>n</i> -heksan, petrol etar		70-80	15-300	0,5-1,2		<i>n</i> -heksan; 80 °C; 120 min; 0,5 mm	23,6	Sulaiman i sar. (2013)
Orhideja	<i>n</i> -heksan, aceton, petrol etar		Temperatura ključanja	20-100		20-60	Petrol etar; 100 min; 60 g	14,8	Akintunde i sar. (2015)
Seme rozele	<i>n</i> -heksan	150-400	70	120-240		20-60	120 min; 157 ml; 22 g	18,25	Betiku i Adepoju (2013)
Seme susama	<i>n</i> -heksan	200-300	70	40-60		30-60	58 min; 296 ml; 30,05 g	89,04	Betiku i sar. (2012)

### 5.3. Fizičko-hemijske osobine ulja

Sastav i svojstva biljnih ulja su od velike važnosti za njegovu dalju primenu. Neke od bitnijih karakteristika biljnih ulja su: viskoznost, indeks refrakcije, saponifikacioni, kiselinski i jodni broj. Fizičko-hemijske osobine nekih biljnih ulja date su u tabeli 5.6.

Viskoznost biljnih ulja raste sa povećanjem molekulske mase, a opada sa povećanjem nezasićenosti, odnosno jodnog broja. Vrednosti viskoziteta ulja se ne razlikuju značajno. Najmanju viskoznost ima ulje lana, a najveću ricinusovo ulje. Prilikom stajanja ulja, viskoznost biljnih ulja se povećava usled reakcija oksidacije i polimerizacije (tzv. starenje ulja).

Indeks refrakcije zavisi od molekulske mase i nezasićenosti masnih kiselina u biljnim uljima. Njegova vrednost se povećava sa povećanjem nezasićenosti i broja hidroksilnih grupa.

Saponifikacioni broj je mera alkalnih-reaktivnih grupa u biljnim uljima, pa je koristan za predviđanje tipa acilglicerola u uzorku. Acilgliceroli koji sadrže masne kiseline kratkog ugljovodoničnog lanca imaju više vrednosti saponifikacionog broja od onih koji u sebi sadrže masne kiseline dužeg lanca. Saponifikacioni, zajedno sa jodnim brojem, su vrlo bitni testovi za kontrolu kvaliteta i karakterizaciju biljnih ulja.

Kiselinski broj je odličan pokazatelj nivoa degradacije biljnih ulja i izražava se kao broj mg KOH potrebnih za neutralizaciju SMK u 1 g ulja. On je vrlo bitan parametar biljnih ulja koji ukazuje na mogućnost dalje primene ulja. Ulja sa visokim kiselinskim brojem su nepovoljna za proizvodnju biodizela, a poželjna za proizvodnju sapuna.

Vrednost jodnog broja biljnih ulja ukazuje na stepen nezasićenosti. Jodni broj se izražava kao broj grama joda koji adira 100 g neke masti. Biljna ulja koja sadrže više zasićenih i MNMK imaju niske vrednosti jodnog broja, kao što je slučaj sa uljem šljive. Sa druge strane, ulja lana, čije, magarećeg trna, jezgra višnje i suncokreta uglavnom sadrže više PNMK pa, im je i vrednost jodnog broja velika.

Tabela 5.6 Fizičko-hemijske osobine različitih biljnih ulja

Osobine	Sirovina							
	Ulje suncokreta	Ulje magarećeg trna	Ricinusovo ulje	Ulje čije	Ulje lana	Ulje jezgra šljive	Ulje jezgra višnje	Ulje bele slačice
Gustina, kg/m <sup>3</sup>	921	926,3	940	930		913,5	916,1	913,38
Viskozitet, mPas	-	93,4	95,93	43,23	26,7	99,4	93,3	84,24
Kiselinski broj, mg KOH/g ulja	0,09	2,89	5,60	2,54	0,7	31,6	29,3	1,95
Jodni broj, g I <sub>2</sub> /100 g ulja	129	140,2	83,51	204	180,1	102,9	141,7	100,58
Saponifikacioni broj, mg KOH/g ulja	190		181,85	197	179,4	189,6	189,6	180,65
Indeks refrakcije			1,48	1,48		1,47	1,47	
Sadržaj vode, %	0,07		0,1			0,21		
Reference	Avramović i sar. (2010)	Kostić i sar. (2014)	Azad i sar. (2016) Canoira i sar. (2010)	Timilsena i sar. (2017)	Pantoja i sar. (2013)	Kostić i sar. (2016)	Blagojević (2013)	Stamenković i sar. (2017)

#### 5.4. Uticaj tehnike ekstrakcije i vrste rastvarača na prinos i fizičko-hemijske osobine ulja

U tabeli 5.7 dat je pregled prinosa ulja dobijenog ekstrakcijom iz različitih biljnih sirovina primenom različitih tehnika ekstrakcije. Iz tabele se vidi, da se veći prinos ulja dobija ekstrakcijom organskim rastvaračima nego presovanjem semena. Takođe, može se zaključiti da se kod ekstrakcije ulja rastvaračem veći prinos dobija metodom po Soxhlet-u u odnosu na maceraciju (Stamenković i sar. 2017; Sulaiman i sar. 2013; Yenge i sar. 2017). Prinos ulja ostvaren prilikom presovanja različitih vrsta semena/jezgara se kreće od 37,68–75 % u odnosu na prinos ulja dobijen ekstrakcijom po Soxhlet-u (Bhatnagar i Krishna, 2014; Fernández i sar. 2010; Ixtaina i sar. 2011; Kostić i sar. 2014, 2016a; Martínez i sar. 2017; Stamenković i sar. 2017; Yenge i sar. 2017). Vreme trajanja ekstrakcije po Soxhlet-u se skraćuje u prisustvu ultrazvuka (Da Porto i sar. 2013).

Tabela 5.8 pokazuje uticaj vrste rastvarača na prinos ulja iz različitih biljnih sirovina. Iz tabele se može zaključiti da su u ekstrakciji ulja podjednako korišćeni, kako nepolarni (*n*-heksan, etil acetat, pentan, dietiletar, petrol etar, hloroform), tako i polarni (metanol, etanol, dihlormetan, izopropanol, aceton i acetonitril) organski rastvarači, kao i njihove smeše. Postoje različiti stavovi o izboru optimalnog rastvarača za postizanje maksimalnog prinosa ulja. Po većini autora, maksimalni prinos ulja se postiže korišćenjem nepolarnih rastvarača, pre svega *n*-heksana (Lohani i sar. 2015; Reshad i sar. 2015; Silva i sar. 2016; Tan i sar. 2014), zatim etil acetata (Lohani i sar. 2015), dietil etra (Fernández i sar. 2010) i hloroforma (Bhatnagar i Krishna, 2013). Sa druge strane, prilikom ekstrakcije ulja iz semena susama i ricinusa veći prinos ulja dobijen je polarnim organskim rastvaračem, dihlormetanom i etanolom, redom (Danlami i sar. 2015; Tir i sar. 2012). Potrebno je naglasiti da se prilikom ekstrakcije ulja korišćenjem nepolarnih rastvarača, kao što su *n*-heksan i etil acetat, pored ulja, ekstrahuju i vrlo male količine glikolipida i fosfolipida, dok je njihov sadržaj mnogo veći prilikom ekstrakcije ulja sa polarnim rastvaračima (Bhatnagar i Krishna, 2014; Ryckebosch i sar. 2012, 2014).

Uticaj vrste rastvarača i tehnike ekstrakcije na fizičko-hemijske osobine i sastav masnih kiselina ulja dobijenih iz različitih biljnih sirovina date su u tabelama 5.9 i 5.10, redom. Kao što se vidi iz tabela, vrsta rastvarača i tehnika ekstrakcije generalno nemaju uticaja na sastav masnih kiselina i fizičko-hemijske karakteristike biljnih ulja. Jedino vrednost kiselinskog broja zavisi od vrste primenjenog rastvarača i tehnike ekstrakcije. Biljna ulja sa višim sadržajem SMK se dobijaju primenom polarnih rastvarača, jer se rastvorljivost SMK

povećava sa povećanjem polarnosti rastvarača (Bhatnagar i Krishna, 2013). Osim toga, biljna ulja sa većim sadržajem SMK se dobijaju prilikom ekstrakcije u prisustvu rastvarača nego li presovanjem. Ovo se može objasniti time, što na visokim temperaturama na kojoj se odigrava ekstrakcija ulja u prisustvu rastvarača, dolazi do hidrolize acilglicerola (Adeeko i Ayibola, 1990).

Tabela 5.7 Uticaj tehnike ekstrakcije na prinos ulja

Sirovina	Tehnika ekstrakcije	Rastvarač	Prinos, % / Vreme, min	Reference
Otpad kokosa	Soxhlet	<i>n</i> -heksan	23,6/120	Sulaiman i sar. (2013)
	Maceracija	<i>n</i> -heksan	21,9/120	
Maslina	Soxhlet	<i>n</i> -heksan	12,38	Chanioti i Tzia (2017)
	Ultrazvuk	<i>n</i> -heksan	11,01	
Seme grožđa	Soxhlet	<i>n</i> -heksan	14,64/480	Da Porto i sar. (2013)
	Ultrazvuk	<i>n</i> -heksan	14,08/30	
Seme duvana	Soxhlet	<i>n</i> -heksan	31,10/90	Stanisavljević i sar. (2007a)
	Ultrazvuk	<i>n</i> -heksan	22,80/60	
Jezgro šljive	Hladno presovanje		25,5/-	Kostić i sar. (2016)
	Soxhlet	<i>n</i> -heksan	35,8/180	
Seme magarećeg trna	Hladno presovanje		9,76/-	Kostić i sar. (2014)
	Soxhlet	<i>n</i> -heksan	17,44/-	
Seme grožđa	Hladno presovanje		9,1/-	Fernández i sar. (2010)
	Soxhlet	<i>n</i> -heksan	20,8/360	
Niger seme	Hladno presovanje		28,3	Bhatnagar i Krishna (2014)
	Maceracija	<i>n</i> -heksan	38,3/180	
Seme bele slačice	Hladno presovanje		13,28	Stamenković i sar. (2018)
	Soxhlet	<i>n</i> -heksan	20,64/360	
	Hladno presovanje+Soxhlet	<i>n</i> -heksan	19,90/360	
Seme kres salate	Hladno presovanje		9,33	Yenge i sar. (2017)
	Maceracija	<i>n</i> -heksan	14,73/-	
	Soxhlet	<i>n</i> -heksan	24,76/-	

Tabela 5.8 Uticaj vrste rastvarača na prinos ulja

Sirovina	Tehnika ekstrakcije	Rastvarač	Prinos ulja, %/ Vreme, min	Reference
Seme gume	Soxhlet	<i>n</i> -heksan	46,01/240	Reshad i sar. (2015)
		Metanol	32,97/240	
		Etil acetat	36,92/240	
		95 % Etil acetat+5 % H <sub>2</sub> O	35,40/240	
		90 % Etil acetat+10 % H <sub>2</sub> O	32,79/240	
Seme stočnog kelja	Soxhlet	<i>n</i> -heksan	57,50/360	Tan i sar. (2014)
		<i>n</i> -heksan:metanol (9:1 <sup>a</sup> )	53,42/360	
		etanol:metanol (7:3)	34,52/360	
Seme susama	Soxhlet	<i>n</i> -heksan	43,76/720	Tir i sar. (2012)
		Dihlormetan	55,50/720	
		Izopropanol	43,96/720	
		Aceton	37,24/720	
		Etanol	30,32/720	
		<i>n</i> -heksan:izopropanol (2:3 <sup>a</sup> )	48,15/720	
		Hloroform:metanol (1:1)	44,55/720	
Seme grožđa	Soxhlet	<i>n</i> -heksan	18,4/360	Fernández i sar. (2010)
		Aceton	14,5/360	
		Pentan	14,3/360	
		Acetonitril	13,4/360	
		Dietiletar	20,8/360	
		Metanol	12,9/360	
		Etanol	11,2/360	
		Heksan:metanol (9:1 <sup>a</sup> )	15,9/360	
		Heksan:metanol (4:1)	13,2/360	
		Heksan:metanol (7:3)	13,0/360	
		Heksan:metanol (3:2)	13,0/360	
		Heksan:metanol (1:1)	13,1/360	
		Heksan:aceton (1:1)	18,5/360	
		Heksan:aceton (2:1)	18,1/360	
		Heksan:hloroform (1:1)	12,2/360	
Seme čije	Šejker	Etil acetat	29,04/240	Silva i sar. (2016)
		<i>n</i> -heksan	33,55/240	
		Izopropanol	25,56/240	
Seme kanole	Maceracija	<i>n</i> -heksan	36,44/90	Lohani i sar. (2015)
		Etil acetat	40,38/90	
Seme usevnog podlanka		<i>n</i> -heksan	15,21/90	
		Etil acetat	14,82/90	
Seme lana		<i>n</i> -heksan	28,38/90	
		Etil acetat	33,33/90	
Seme slačice		<i>n</i> -heksan	27,68/90	
		Etil acetat	27,36/90	
Seme ricinusa	Soxhlet	Etanol	59,8/168	Danlami i sar. (2015)
		<i>n</i> -heksan	52,3/159	
		Petroletar	49,9/153	

<sup>a</sup> v/v.



Tabela 5.9 Uticaj vrste rastvarača na fizičko-hemijske osobine i sastav masnih kiselina

Osobine	Niger seme						Seme prkosa			Pistaći			
	Petrol etar	<i>n</i> -heksan	Hloroform	Aceton	Metanol	Etanol	Hloroform -metanol	Petrol etar	Etil etar	<i>n</i> -heksan	Dihlor-metan	Etil acetat	Etanol
Prinos ulja, %	39,78	39,26	41,28	38,79	31,82	32,42							
SMK, %	3,56	3,83	4,10	5,66	9,95	12,29							
Jodni broj, g I <sub>2</sub> /100 g	138,7	139,2	139,8	138,1	137,6	140,3							
Saponifikacioni broj, mg KOH/g	185,2	185,6	185,9	182,4	178,7	177,3							
Sastav masnih kiselina, %													
C14:0	0,1	0,1	0,2	0,1	0,1	0,1				0,1	0,08	0	0,07
C16:0	9,8	9,5	9,4	9,6	10,2	9,8	9,01	8,99	9,01	10,52	10,43	9,99	10,05
C16:1										0,91	0,93	0,90	0,91
C18:0	5,7	5,9	6,2	5,8	5,2	4,5	2,95	2,65	2,77	1,54	1,02	0,97	0,97
C18:1	13,9	13,7	14,0	13,5	13,0	12,2	15,32	14,34	14,31	49,85	51,94	53,26	52,90
C18:2	70,5	71,0	69,4	70,1	70,7	73,2	42,11	41,95	42,31	35,49	34,67	33,95	34,08
C18:3							29,71	31,57	31,61	0,38	0,39	0,38	0,39
C20:0								0,05		1,15	0,55	0,54	0,54
Reference	Bhatnagar i Krishna (2013)						Stroescu i sar. (2013)			Abdolshahi i sar. (2015)			

Tabela 5.10 Uticaj tehnike ekstrakcije na fizičko-hemijske osobine i sastav masnih kiselina

Osobine	Seme bele slačice		Niger seme		Seme nara		Seme tušta		Orah		
	Hladno presovanje	Soxhlet	Hladno presovanje	Maceracija	Soxhlet	Ultrazvuk	Soxhlet	Hladno presovanje	Hladno presovanje	Maceracija	MBD <sup>a</sup>
Prinos ulja, %	13,28	20,64	28,3	38,3	20,50	25,11	72,31	59,37	34,9	55,8	62,3
Kiselinski broj, mgKOH/g	1,95	2,73					1,81	1,93	0,13	0,08	0,05
Jodni broj, g I <sub>2</sub> /100 g	100,58	101,78	132,4	135,3			137,35	135,90	147	145	146
Saponifikacioni broj, mg KOH/g	180,65	180,72	185,5	184,8			187,94	181,05	169	166	164
Sastav masnih kiselina, %											
C14:0			0,5	0,5			0,04	0,03	0,4	0,39	0,39
C16:0	0,73	0,86	8,8	8,5	5,34	5,97	16,68	16,67	8,8	8,8	8,8
C16:1							0,14	0,05	0,15	0,14	0,14
C17:0							0,12	0,10			
C17:1							0,04	0,04			
C18:0	0,3	0,35	6,3	6,6	4,65	3,85	4,14	4,28	3,1	3,0	3,1
C18:1	13,95	11,63	15,9	16,1	10,08	9,45	20,23	20,38	25,1	24,2	25,1
C18:2	5,98	6,03	68,5	68,3	14,89	12,87	35,11	34,48	50,1	50,1	50,1
C18:3	7,37	7,0			65,04	67,85	23,17	22,89	12,0	12,0	12,0
C20:0	0,28	0,33					0,34	0,41			
C20:1	7,41	7,00							0,13	0,15	0,14
C20:2	0,17	0,22									
C22:0	0,39	0,57					0,37	0,38			
C22:1	59,98	60,29									
C22:2	0,32	0,40									
C24:0	0,30	0,50									
C24.1	2,95	4,79									
Reference	Stamenković i sar. (2017)	Bhatnagar i Krishna (2014)	Tian i sar. (2013)				Delfan-Hosseini i sar. (2017)	Gharibzahedi i sar. (2013)			

<sup>a</sup> Modifikovani Bligh i Dyer metoda ekstrakcije.

## 6. POSTUPCI ALKOHOLIZE BILJNIH ULJA

Kao što je već rečeno, najčešće primenjivan postupak industrijske proizvodnje biodizela zasniva se na reakciji između TAG i alkohola, poznatoj kao transesterifikacija ili alkoholiza, u ili bez prisustva katalizatora. U zavisnosti od vrste katalizatora, alkoholiza može biti hemijski ili enzimski katalizovana. Hemijski katalizatori alkoholize se razlikuju kako po svojoj prirodi, tako i po rastvorljivosti u reakcionoj smeši. Prema prirodi, hemijski katalizatori alkoholize se dele na kisele i bazne. U zavisnosti od toga da li je katalizator rastvoran u reakcionoj smeši, hemijski katalizovana alkoholiza se deli na homogenu i heterogenu.

Na proces proizvodnje biodizela utiče veliki broj faktora, kao što su:

- ✓ sadržaj SMK i sastav masnih kiselina,
- ✓ vrsta katalizatora,
- ✓ tip reaktora i
- ✓ reakcioni uslovi (temperatura, molski odnos alkohol:ulje, vrsta i koncentracija katalizatora, vreme trajanja reakcije, snaga mikrotalasa i ultrazvuka, pritisak i brzina proticanja superkritičnih fluida).

U zavisnosti od sastava ulja i njegovih karakteristika, proizvodnja biodizela se može odvijati u jedno- ili dvo-stepenom postupku. Jednostepeni proces proizvodnje biodizela, moguće je primeniti kod sirovina sa:

- ✓ niskim sadržajem SMK, korišćenjem homogenih i heterogenih baznih katalizatora, enzima i jonskih tečnosti,
- ✓ visokim sadržajem SMK, upotrebom kiselih homogenih i heterogenih katalizatora, kao i kiselih jonskih tečnosti, i
- ✓ visokim sadržajem PNMK korišćenjem bifunkcionalnih katalizatora, gde se u isto vreme odigrava hidrogenovanje NMK i transesterifikacija TAG.

U industrijskim uslovima, proizvodnja biodizela se uglavnom odvija u dvostepenom postupku. Biljna ulja kao polazna sirovina za dobijanje biodizela uglavnom sadrže izvesnu količinu SMK nakon njihove ekstrakcije iz semena. Kako SMK reagujući sa bazama daju sapune, ovakva ulja je potrebno tretirati nekim kiselim katalizatorom kako bi se izvršila esterifikacija SMK. Nakon završene esterifikacije, ovako tretirana ulja se zatim podvrgavaju baznoj katalizovanoj metanolizi. Takođe, kod ulja sa visokim sadržajem PNMK, čije prisustvu dovodi od oksidativne nestabilnosti biodizela, moguće je izvršiti dvostepeni proces, koji obuhvata najpre hidrogenovanje NMK u prisustvu Ni kao katalizatora, a zatim se ovako hidrogenovano biljno ulje podvrgne metanolizi u prisustvu nekog baznog katalizatora.

## **6.1. Jednostepeni proces proizvodnje biodizela**

### **6.1.1. Homogeno katalizovana alkoholiza**

Homogena kataliza podrazumeva da je katalizator rastvoran u reakcionoj smeši. Najčešće korišćeni katalizatori za dobijanje biodizela su homogeni bazni katalizatori. U njihovom prisustvu reakcija se odigrava pri blagim reakcionim uslovima, a visok prinos MEMK se ostvaruje za relativno kratko vreme. Od homogenih baznih katalizatora, najveću primenu imaju hidroksidi i metoksidi kalijuma i natrijuma. Metoksidi su reaktivniji od hidroksida, ali je rad sa njima otežan zbog higroskopne prirode. KOH i NaOH se češće koriste zbog niske cene i lake dostupnosti, sposobnosti da katalizuju reakciju pri relativno niskim temperaturama i visokog prinosa biodizela za relativno kratko vreme. Njihov glavni nedostatak je zahtev da sadržaj SMK bude manji od 0,5 %, tj. kiselinski broj manji od 1 mg KOH/g. Jeftinije uljne sirovine, koje postaju sve značajnije u procesima dobijanja biodizela, imaju veliki sadržaj SMK i vlage, koje mogu da smanje katalitičku aktivnost homogenih baznih katalizatora zbog reakcije saponifikacije između katalizatora i SMK. Stvaranje sapuna dovodi do formiranja stabilnih emulzija koje sprečavaju razdvajanje alkil estara od glicerola, što dovodi do smanjenja prinosa biodizela.

Kod sirovina sa visokim sadržajem SMK, pogodnija je primena kiselih katalizatora. Glavni nedostaci primene homogenih kiselih katalizatora za proizvodnju biodizela su slabija aktivnost, visoka temperatura, velike količine metanola i duže vreme trajanja procesa. Pored sumporne i hlorovodonične kiseline, koje su najčešće korišćene u reakciji alkoholize, korišćene su, takođe, azotna kiselina, aluminijum hlorid, fosforna kiselina i organske sulfokiseline. Sumporna kiselina ima najveću primenu u alkoholizi biljnih ulja, zbog niske cene i dehidracionih osobina, što je od velike važnosti zbog uklanjanja vode nastale tokom esterifikacije SMK. Nedostatak primene sumporne kiseline u alkoholizi se ogleda u njenoj korozivnosti.

### **6.1.2. Heterogeno katalizovana alkoholiza**

Tokom poslednjih godina, heterogeni katalizatori su stekli veliku naučnu i industrijsku pažnju zbog pozitivnih osobina u ekološkom i ekonomskom pogledu. Primena heterogenih katalizatora u proizvodnji biodizela omogućava:

- ✓ jednostavnije izdvajanje i prečišćavanje proizvoda reakcije,
- ✓ smanjenje količina otpadnih voda i njihov jednostavniji tretman,
- ✓ recikliranje katalizatora i
- ✓ primenu kontinualnih procesa proizvodnje biodizela.

Heterogeni katalizatori koji se koristi u proizvodnji biodizela, treba da poseduje većinu od sledećih karakteristika (Avhad i Marchetti, 2016):

- ✓ tolerancija na prisustvo vode i SMK u ulju,
- ✓ otpornost na trovanje i luženje,
- ✓ sposobnost da katalizuju reakcije esterifikacije i transesterifikacije,
- ✓ blagi uslovi aktivacije,
- ✓ visoka selektivnost i stepen konverzije,
- ✓ dobre teksturalne osobine (specifična površina, veličina pore i zapremina pora) i
- ✓ mogućnost ponovnog korišćenja.

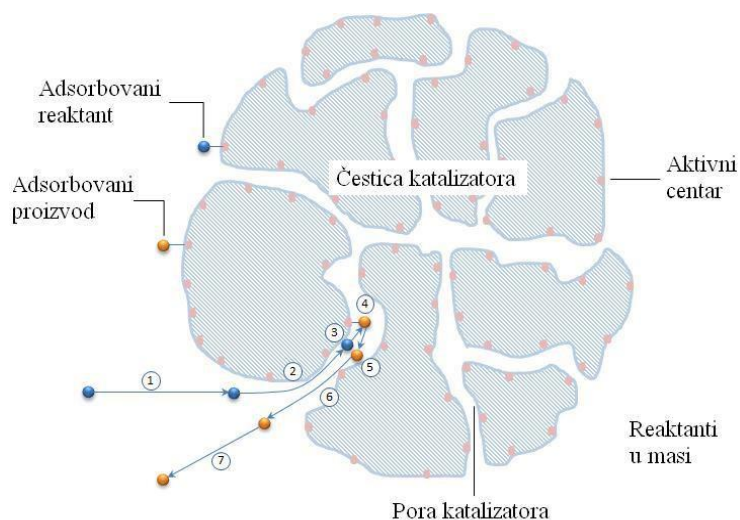
U toku celokupne katalitičke reakcije na površini i u porama heterogenog katalizatora reaktanti i proizvodi reakcije prolaze kroz nekoliko faza (slika 6.1):

1. difuzija reaktanta kroz granični sloj do površine katalizatora,
2. difuzija reaktanata u pore katalizatora do aktivnih centara,
3. adsorpcija reaktanata na aktivnim centrima katalizatora,
4. hemijska reakcija na površini katalizatora,
5. desorpcija produkata sa površine katalizatora,
6. difuzija produkata iz pora i
7. difuzija produkata od katalizatora kroz granični sloj u reakcionu smešu.

Nedostaci heterogenih katalizatora su veći otpor prenosu mase zbog postojanja tri faze (tečno-tečno-čvrsto) u reakcionoj smeši, što usporava reakciju alkoholize. Pored toga, u nekim slučajevima proces pripreme katalizatora može biti komplikovan i dugotrajan, a cena materijala potrebnih za njihovu sintezu visoka, što povećava cenu proizvodnje biodizela. Osim toga, trovanje aktivnih centara katalizatora kada je izložen atmosferskom vazduhu utiče na njegovu stabilnost i aktivnost.

Heterogeni katalizatori se mogu koristiti kao čisti ili impregnirani na nosače, a u reakcionoj smeši mogu biti slobodno suspendovani ili korišćeni u obliku pakovanog sloja. Brojni oksidi metala, kao što su: alkalni, zemnoalkalni i oksidi prelaznih metala, ispitivani su u reakciji alkoholize biljnih ulja. Alkalni oksidi su bazniji od zemnoalkalnih metala oksida, ali se zbog njihove rastvorljivosti u metanolu i etanolu, u reakciji alkoholize ponašaju kao homogeni katalizatori. Katalitička aktivnost zemnoalkalnih oksida se povećava sa povećanjem njihove baznosti, i to sledećim redosledom:  $MgO < CaO < SrO < BaO$  (Lee i sar. 2015). BaO je veoma bazan, ali rastvorljivost u metanolu i toksičnost ograničavaju njegovu primenu u alkoholizi biljnih ulja. Generalno, katalitičke osobine heterogenih baznih katalizatora u alkoholizi biljnih ulja su usko povezani sa količinom i baznošću katalitički

aktivnih centara na površini katalizatora. Priprema katalizatora može znatno uticati na povećanje baznosti heterogenih katalizatora.



Slika 6.1 Procesi koji se odvijaju na površini i u porama heterogenih katalizatora prilikom odvijanja reakcije (Marinković, 2016b)

Kalcijum oksid je jedan od najčešće proučavanih heterogenih katalizatora zbog velike baznosti, male rastvorljivosti u alkoholu, niske cene i jednostavne primene. Još jedan razlog njegove popularnosti jeste izobilje prirodnih izvora kalcijum oksida. Prirodni materijali, kao što su ljuštore rakova (Boey i sar. 2009), puževa (Birla i sar. 2012), ljuska jajeta kokoške i noja (Tan i sar. 2015), ljuske palminog oraha (Bazargan i sar. 2015; Kostić i sar. 2016b) su neaktivne u izvornom obliku ali su nakon žarenja (termičke aktivacije) aktivni. U poslednje vreme, veoma su interesantni katalizatori koji se dobijaju iz otpadnih sirovina, kao što su kora banana (Betiku i sar. 2014, 2016) i ljuske kaka (Betiku i sar. 2017) koji u svom sastavu sadrže alkalne okside.

Pored baznih heterogenih katalizatora, u proizvodnji biodizela su korišćeni kiseli heterogeni katalizatori, i to najčešće u slučaju uljnih sirovina sa većim sadržajem SMK. Korišćenjem kiselih heterogenih katalizatora se rešavaju problemi korozivnosti i negativnog uticaja na okolinu upotrebom kiselih homogenih katalizatora (Lee i sar. 2014). Kiseli heterogeni katalizatori su na bazi aktivnog ugljenika, dobijeni pirolizom ili karbonizacijom i naknadnim sulfonovanjem biljnog materijala. Oni se mogu dobiti iz pogače različitih semena (Akinfalabi i sar. 2017; Dawodu i sar. 2014; Konwar i sar. 2014; Rao i sar. 2011) i mikroalgi (Fu i sar. 2013), koje nastaju kao nus-proizvod nakon ekstrakcije ulja.

Osim baznih i kiselih heterogenih katalizatora, u proizvodnji biodizela su korišćeni bifunkcionalni heterogeni katalizatori, i to u slučaju ulja sa visokim sadržajem PNMK, gde se

u isto vreme odigravaju reakcija transesterifikacije i hidrogenovanje NMK (Su i sar. 2013; Yang i sar. 2010).

#### **6.1.2.1. Metanoliza biljnih ulja u prisustvu CaO**

Veliki broj faktora utiče na prinos MEMK u metanolizi biljnih ulja u prisustvu CaO, kao što su: postupak termičke aktivacije CaO, temperatura reakcije, molski odnos metanol:ulje, koncentracija katalizatora, mešanje reakcione smeše i vreme trajanja reakcije (tabela 6.1).

Na visokoj temperaturi (kalcinaciji), dolazi do preuređenja atoma katalizatora na površini, pri čemu se menja broj i priroda baznih mesta. Optimalna temperatura kalcinacije komercijalnog CaO iznosi 550 °C (Veljković i sar. 2009), dok se za ostale izvore CaO (ljuske jajeta, školjke, kosti živina, ljuske palminog oraha) ona kreće u granicama od 800 °C pa do 1050 °C.

Temperatura reakcije je vrlo bitan parametar heterogene bazno katalizovane metanolize biljnih ulja. Prinos MEMK i brzina reakcije metanolize se povećava sa povećanjem temperature reakcije (Buasri i sar. 2013; Farooq i sar. 2015; Hangun-Balkir, 2016; Kostić i sar. 2016b; Muthi i Viruthagiri 2015; Niju i sar. 2016; Tan i sar. 2015; Tshizanga i sar. 2017). Većina autora se slažu da je optimalna temperatura za postizanje maksimalnog prinosa MEMK  $\geq 60$  °C.

Na brzinu reakcije metanolize i prinos MEMK utiče i količina metanola. Generalno brzina reakcije i prinos MEMK se povećavaju sa povećanjem početnog molskog odnosa metanol:ulje do određene vrednosti iznad koje dalje povećanje nema uticaja na brzinu reakcije i prinos estara (Farooq i sar. 2015; Miladinović i sar. 2014; Tan i sar. 2015) ili može da dovede do smanjenja prinosa MEMK (Buasri i sar. 2013). Ovakav efekat može se objasniti nastajanjem glicerola koji inhibira dalju adsorpciju metanola na katalizatoru. Osim toga, pad prinosa MEMK pri većim molskim odnosima metanol:ulje, može biti posledica smanjenja koncentracije katalizatora usled povećanja zapremine reakcione smeše. Optimalne vrednosti molskog odnosa metanol:ulje za postizanje maksimalnog prinosa MEMK se kreću u granicama od 6:1 (El-Gendy i sar. 2015; Nair i sar. 2012) do 24:1 (Rezaei i sar. 2013; Tshizanga i sar. 2017), ali većina autora smatra da je optimalni odnos metanol:ulje 12:1 (Hangun-Balkir, 2016; Miladinović i sar. 2014; Niju i sar. 2016; Tan i sar. 2015).

Brzina konverzije TAG zavisi od količine katalizatora. Sa povećanjem količine katalizatora povećava se prinos MEMK, kao rezultat povećanje broja čvrstih čestica CaO u reakcionoj smeši a samim tim i aktivnih centara katalize na njihovoj površini. Postoje različiti

stavovi o optimalnoj koncentraciji katalizatora, ali se ona kreće od 1 % (Hangun-Balkir, 2016) do 12 % (Rezaei i sar. 2013). Po nekim autorima, prinos MEMK raste sa povećanjem koncentracije katalizatora do neke vrednosti, a zatim opada zbog “lepljenja” katalizatora na zidovima reaktora i povećanja viskoznosti reakcione smeše, što negativno utiče na mešanje i dovodi do smanjenje prinosa MEMK (Buasri i sar. 2013; Farooq i sar. 2015).

Kako su reaktanti alkoholize nemešljivi i obrazuju heterogeni sistem u toku reakcije, mešanje reakcione smeše je od velike važnosti. Mešanje reakcione smeše omogućava nastajanje emulzija sa velikom kontaktnom površinom između faza i uniformnom prostornom raspodelom čestica katalizatora. Brzina mešanja je naročito bitna na početku reakcije kada je brzina reakcije kontrolisana prenosom mase (Stamenković i sar. 2007). Širok opseg brzine mešanja reakcione smeše je korišćen u metanolizi različitih sirovina, i kreću se od 250 do 1100 min<sup>-1</sup>.



Tabela 6.1 Literaturni pregled upotrebe CaO u metanolizi biljnih ullja

Sirovina	Polazna sirovina za dobijanje CaO / Temperatura kalcinacije, °C/ Vreme kalcinacije, h	Temperatura, °C	Molski odnos metanol:ulje	Konzentracija katalizatora, mas %	Vreme, min	Brzina mešanja, min <sup>-1</sup>	Optimalni uslovi		Reference
							Reakcioni uslovi	Prinos (konverzija) MEMK, %	
Suncokretovo ulje	CaO/550/4	60	6:1-18:1	1-10	-		12:1; 5 % / -		Miladinović i sar. (2014)
Palmino ulje	CaO - školjke/ 700-1000/ 4	50-70	6:1-18:1	5-25	120-360		1000 °C; 65 °C; 9:1; 10 %; 180 min	95,44	Buasri i sar. (2013)
Sojino ulje	CaO - školjke/ 950-1050/ 2	60	12:1-24:1	6-12	480		1050 °C; 24:1; 12 %	94,1	Rezaei i sar. (2013)
Korišćeno suncokretovo ulje	CaO - ljuške jajeta/ 400-1100/ 2	60	6:1-12:1	3-9	30-120	200-400	800 °C; 6:1; 3 %; 30 min; 350 min <sup>-1</sup>	98,8	El-Gendy i sar. (2015)
Korišćeno ulje	CaO - pileće kosti/ 800-1000/ 4h	55-80	6:1-21:1	1-7	240	500	900 °C; 65 °C; 15:1; 5 %	89,33	Farooq i sar. (2015)
Korišćeno ulje	CaO - ljuške jajeta noja, kokoške/ 1000/ 4	25-85	6:1-14:1	1-3 <sup>a</sup>	60-300	50-350	65 °C; 12:1; 1,5 %; 120 min; 250 min <sup>-1</sup>	96; 94	Tan i sar. (2015)
Suncokretovo ulje	CaO - ljuške palminog oraha / 800/ 2	45-65	9:1-15:1	3-7	240	900	65 °C; 9:1; 3 %/	(99)	Kostić i sar. (2016b)
Korišćeno ulje	CaO - ljuška jajeta/ 800/ 24	56,6-73,4	9,89:1-35,11:1	0,98-6,02	330	600	65 °C; 22,5:1; 3,5 %	91	Tshizanga i sar. (2017)
Usevni podlanak	CaO - komercijalni, jastog, jaje/ 900/ 3	25-80	6:1-18:1	0,25-2	60-360		65 °C; 12:1; 1 %; 180 min	99; 90; 97	Hangun-Balkir (2016)
Palmino ulje	CaO - negašeni kreč/ 700/2	60	8,95:1-19,04:1	3,48-8,52	104,32-255,68	750	14,12:1; 6,32 %; 214 min	(97,58)	Suwanthai i Punsuvon (2016)
Korišćeno palmino ulje	CaO - ljuška jajeta/ 900/ 4	50-70	7:1-11:1	5-13	120-360		60 °C; 9:1; 9 %; 240 min	(94)	Muthi i Viruthagiri (2015)
Korišćeno ulje	CaO/900/1,5	60	4:1-14:1	1,6-8,4	60-300		9,14:1; 3,49 %; 60,49 min	94,15	Aworanti i sar. (2013)

<sup>a</sup> w/v.

### **6.1.3. Biokatalizatori**

Biokatalizatori predstavljaju grupu enzima (lipaze) koja poslednjih godina zauzima značajno mesto u istraživanjima proizvodnje biodizela. U poređenju sa hemijskim katalizatorima, lipaze pokazuju katalitičku aktivnost pri blagim reakcionim uslovima (niska temperatura i male količina metanola), moguća je njihova primena kod ulja sa visokim sadržajem SMK, separacija i prečišćavanje biodizela je mnogo jednostavnije, a lipaze se mogu ponovo koristiti. Nedostaci primene enzima u reakciji alkoholize ulja su: spora reakcija, visoka cena enzima i osetljivost na prisustvo većih količina alkohola. U biokatalizovanim reakcijama za dobijanje biodizela veliku primenu imaju lipaze *Candida antarctica*, *Candida cylindracea*, *Candida rugosa*, *Pseudomonas cepacia*, *Pseudomonas fluorescens*, *Rhizopus oryzae*, *Thermomyces lanuginosus*, *Aspergillus niger*, *Rhizopus delemar* i *Rhizomucor miehei* (Guldhe i sar. 2015)

### **6.1.4. Jonske tečnosti**

Skorija istraživanja proizvodnje biodizela usmerena su ka primeni jonskih tečnosti zbog lakoće izdvajanja i mogućnosti ponovne upotrebe, što im daje odliku heterogenih katalizatora. Sa druge strane, jonske tečnosti se smatraju i homogenim katalizatorima, jer su u istoj fazi sa reaktantima (Fauzi i Amin, 2012). Pored toga, one se odlikuju visokom katalitičkom aktivnošću i stabilnošću. Uprkos velikom broju informacija o pozitivnim osobinama jonskih tečnosti kao katalizatora, istraživanja o njihovoj korozivnosti su i dalje oskudna (Elsheikh, 2013).

## **6.2. Dvostepeni proces proizvodnje biodizela**

U industrijskim uslovima proizvodnje biodizela, dvostepeni postupak je najčešće primenjivan. Kako veliki broj biljnih ulja sadrži SMK, koje su nepoželjne u bazno katalizovanoj metanolizi, potrebno je ovakva ulja podvrgnuti destilaciji sa vodenom parom, ekstrakciji alkoholom ili esterifikaciji u prisustvu kiselog katalizatora. Najefikasniji i najčešće korišćeni metod za smanjenje sadržaja SMK u uljima jeste postupak njihove esterifikacije.

Dvostepeni postupak proizvodnje biodizela se sastoji u esterifikaciji SMK u prisustvu nekog kiselog katalizatora, a zatim se ovako esterifikovano ulje podvrgava alkoholizi u prisustvu baznog katalizatora (tabela 6.2). Za esterifikaciju SMK korišćeni su homogeni i heterogeni kiselih katalizatori, kao i kisele jonske tečnosti. Od homogenih kiselih katalizatora najveću primenu u esterifikaciji SMK ima sumporna kiselina (Betiku i sar. 2014; Hayyan i sar. 2011; Kostić i sar. 2016a; Onoji i sar. 2017; Silitonga i sar. 2013, 2015) a od heterogenih

katalizatora gvožđe sulfat (Betiku i sar. 2016; Ighose i sar. 2017). U poslednje vreme je zastupljena i primena kiselih jonskih tečnosti, kao što su BMIMHSO<sub>4</sub> (Elsheikh i sar. 2011) i MSBIMHSO<sub>4</sub> (Elsheikh i sar. 2013). U drugom stepenu proizvodnje biodizela najčešće su korišćeni homogeni katalizatori: KOH, NaOH i CH<sub>3</sub>ONa. Osim toga, korišćeni su i heterogeni katalizatori kao što su CaO i K<sub>2</sub>O.

Tabela 6.2 Literaturni pregled dvostepenog procesa metanolize biljnih ulja

Sirovina	Tehnika ekstrakcije/Prinos ulja, %/Kiselinski broj, mg KOH/g	Stepen	Temperatura, °C	Molski odnos metanol:ulje, mol/mol	Katalizator/Koncentracija katalizatora, mas %	Brzina mešanja, min <sup>-1</sup>	Vreme, min	Optimalni uslovi		Reference
								Reakcioni uslovi	Konverzija SMK, %/Prinos (konverzija) MEMK, %	
Sirovo palmino ulje	-/-/3,49 <sup>a</sup>	I	130-170	3:1-21:1	BMIMHSO <sub>4</sub> <sup>b</sup> /4-6	300-800	30-240	160 °C; 12:1; 4,5 %; 600 min <sup>-1</sup> ; 120 min		Elsheikh i sar. (2011)
		II	60	6:1	KOH/ 1	600	50	-		
<i>Citrullus colocynthis</i> ulje	Soxhlet/48/1,90	I	100-180	3:1-21:1	MSBIMHSO <sub>4</sub> <sup>c</sup> /3,2-4,8	600	30-180	130 °C; 12:1; 3,8 %; 120 min		Elsheikh (2013)
		II	60	6:1	KOH/ 1	600	50	-		
Nus proizvod iz rafinacije palmnog ulja	-/-/50,8	I	40-80	6:1-14:1	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> /0,25-2,75	200-800	30-120	60 °C; 8:1; 0,75 %; 400 min <sup>-1</sup> ; 60 min		Hayyan i sar. (2011)
		II	60	10:1	KOH/ 1	400	60	-		
<i>Streculia foetida</i>	Mehanička presa/50-60/5,11	I	60	12:1	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> / 1 <sup>d</sup>	1200	180	-		Silitonga i sar. (2013)
		II	40-60	6:1-15:1	NaOH/ 0,5-1,5	800-1500	120-240	55 °C; 12:1; 1 %; 1200 min <sup>-1</sup> ; 150 min		
<i>Azadirachta indica</i>	-/-/10,18	I	30-70	0,25:1-0,65:1 <sup>d</sup>	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> / 0-0,6 <sup>d</sup>	-	15-75	60 °C; 0,55:1; 0,45 %; 36 min		Betiku i sar. (2014)
		II	30-70	0,2:1-0,111:1 <sup>d</sup>	KOH/ 0,5-1,5 <sup>f</sup>	-	30-90	59,91 °C; 0,164:1; 1,01 %; 45,6 min 48,15 °C; 0,2:1; 1,01 %; 42,9 min		
<i>Schleichera oleosa</i>	Hidraulična presa/59-72/20,60	I	65	8:1	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> / 1 <sup>d</sup>	1000	180	-		Silitonga i sar. (2015)
		II	45-65	4:1-12:1	KOH/0,5-1,5	-	30-150	55 °C; 8:1; 1 %; 90 min		
<i>Thevetia peruviana</i>	Soxhlet/-/14,03	I	30-70	0,25:1-0,65:1 <sup>d</sup>	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> / 0,1-1,5 <sup>d</sup>	-	15 - 75	55 °C; 0,35:1; 0,78 %; 60 min		Betiku i Ajala (2014)
		II	60	0,09-0,3 <sup>d</sup>	K <sub>2</sub> O/ 1-5 <sup>g</sup>	-	30 - 90	0,3; 3 %; 90 min 0,3; 2,8 %; 75 min		
<i>Bauhinia monandra</i>	Soxhlet/-/28,76 <sup>a</sup>	I	65	30:1-46:1 <sup>h</sup>	Fe <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> / 10-12	-	50-75	46:1; 12 %; 75 min		Betiku i sar. (2016)
		II	65	7:1-14:1	K <sub>2</sub> O/1,59-4,41	-	33,79-76,21	7,6:1; 2,75 %; 69,02 min		
Ulje jezgra koštice šljive	Presovanje/25,5/31,6	I	33,2-66,8	1,8:1-10:2	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> / 0,66-2,34	-	60	45 °C; 8,5:1; 2 %		Kostić i sar. (2016a)
		II	60	9:1	CaO/5	-	180	-		

Tabela 6.2 nastavak

Sirovina	Tehnika ekstrakcije/ Prinos ulja, %/ Kiselinski broj, mg KOH/g	Stepen	Temperatura, °C	Molski odnos metanol:ulje, mol/mol	Katalizator/ Koncentracija katalizatora, mas %	Brzina mešanja, min <sup>-1</sup>	Vreme, min	Optimlani uslovi		Reference
								Reakcioni uslovi	Konverzija SMK, %/ Prinos (konverzija) MEMK, %	
<i>Silybum marianum L.</i>	Soxhlet/28-30/20	I	40-68	3:1-21:1	Pepeo flaše aktiviran H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> /1-7	600	60-260	68 °C; 15:1; 6 %; 180 min	2 <sup>e</sup>	Fadhil i sar. (2016)
		II	30-68	3:1-10:1	KOH/0,2-1	600	15-90	60 °C; 6:1; 0,8 %; 75 min	96,98	
<i>Azadirachta Indica</i>	-/-/11,57	I	65	1,5-2,5 <sup>d</sup>	Fe <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> / 2-6	-	10-20	2,18:1; 6 %; 15 min/	< 2 <sup>e</sup>	Betiku i sar. (2017)
		II	65	0,23-1,07 <sup>d</sup>	K-kakao ljuste/ 0,65-4,85		24,77-75,23	0,73:1; 0,65 %; 57 min	99,3	
<i>Hevea brasiliensis L.</i>	-/-/18,02	I	60		H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> /1,5-6 <sup>d</sup>	600	60	6 %	0,86 <sup>a</sup>	Onoji i sar. (2017)
		II	60	0,2:1-0,3:1 <sup>d</sup>	CaO-SiO-Ljuspe semena gume/2,5-3,5 <sup>s</sup>	400	60-70	0,2:1; 2,2 %; 60 min	83,11	
<i>Thevetia peruviana</i>	Soxhlet/-/2,86	I	65	3:1-9:1 <sup>h</sup>	Fe <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> / 1-3	-	40-80	9:1; 3 %; 40 min	1,29 <sup>e</sup>	Ighose i sar. (2017)
		II	65	4,76:1-13,24:1	CH <sub>3</sub> ONa/ 0,79-2,21	-	11,71-68,28	12,2:1; 1,95 %; 64,57 min	98,8	

<sup>a</sup> % SMK; <sup>b</sup> 1-butyl-3-metil-imidazolium hifrogensulfat; <sup>c</sup> 1-metil-3-(4-sulfobutil)-imidazolium hidrogensulfat; <sup>d</sup> v/v; <sup>e</sup> Kiselinski broj; <sup>f</sup> w/v; <sup>g</sup> g; <sup>h</sup> MeOH:SMK.

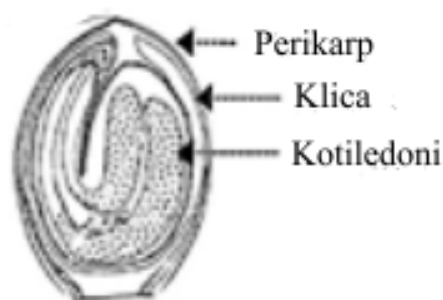
## 7. KONOPLJA

Konoplja (*Cannabis sativa* L.) je jednogodišnja biljka poreklom iz centralne Azije, koja je korišćena za dobijanje hrane, ulja, vlakana i medicinskih preparata. Prinos semena konoplje u proseku iznosi 2,5 t/ha (Deferne i Pate, 1996). Svetska proizvodnja semena konoplje 2014. godine iznosila je 102.954 t. Glavni proizvođači semena konoplje u 2014. godini bile su Francuska sa čak 82,91 % i Kina sa 15,64 % udela u ukupnoj svetskoj proizvodnji (FAOSTAT, 2017).

Konoplja se gaji u industrijske svrhe jer predstavlja dobar izvor vlakana, semena i biomase. Vlakna konoplje se već decenijama široko primenjuju za proizvodnju izolacionih podnih obloga i unutrašnjih panela za automobile, kao i u proizvodnji tekstila, papira i građevinskoj industriji (Kymäläinen i Sjöberg, 2008). Pored vlakana, poslednjih godina postoje velika interesovanja istraživača za primenu semena i biomase konoplje u proizvodnji bioenergije (Rehman i sar. 2013), i to za dobijanje etanola (Kuglarz i sar. 2014; Sipos i sar. 2010), biodizela (Li i sar. 2010; Yang i sar. 2010) i biogasa (Prade i sar. 2011). Osim toga, velika je potražnja za uljem semena konoplje, jer obiluje esencijalnim masnim kiselinama koje imaju pozitivno delovanje po ljudski organizam.

### 7.1. Hemijski sastav semena konoplje

Seme konoplje je zatvoreno i okruženo tankim perikarpom koji mu daje sivo-braon boju. Anatomski gledano, seme konoplje se sastoji od dva kotiledona i klice, koja su izuzetno bogata uljem (slika 7.1).



Slika 7.1 Izgled semena konoplje

Sadržaj ulja u semenu konoplje iznosi 28-35 %, što zavisi od sorte konoplje, klimatskih uslova i geografskog podneblja gajenja biljke (Matthäus, 2008). Pored ulja, seme konoplje sadrži još i 20-25 % proteina, 20-30 % ugljenih hidrata i 10-15 % minerala (Deferne i Pate, 1996) (tabela 7.1). Seme konoplje ne sadrži gluten, pa se može koristiti za dobijanje bezglutenskog brašna. Poslednjih godina, interesovanje za proteine iz semena konoplje raste

zbog izuzetnog aminokiselinskog sastava, pre svega zbog visokog sadržaja arginina (Callaway, 2004). Osim toga, seme konoplje sadrži značajnu količinu minerala i vitamina, zbog čega konoplja dobija sve veću primenu u prehrambenoj industriji.

Tabela 7.1 Hemijski sastav semena konoplje (g/100 g semena) (Callaway, 2004; Deferne i Pate, 1996)

Karakteristika	Sadržaj, g/100 g
Ulje	28-35
Protein	20-25
Ugljenihidrati	20-30
Pepeo	6
Vlaga	6-7
THC	5-30 <sup>a</sup>
Amino kiseline	Sadržaj, mg/100 g
Alanin	1,28
Arginin	3,10
Asparaginska kiselina	2,78
Cistein	0,41
Glutaminska kiselina	4,57
Glicin	1,14
Histidin	0,71
Izoleucin	0,98
Leucin	1,72
Lizin	1,03
Metionin	0,58
Fenilalanin	1,17
Prolin	1,15
Serin	1,27
Treonin	0,88
Triptofan	0,20
Tirozin	0,86
Valin	1,28
Vitamini i minerali	Sadržaj, mg/100 g
Vitamin E (ukupan)	90
α – tokoferol	5
γ – tokoferol	85
Tiamin (B1)	0,4
Riboflavin (B2)	0,1
Fosfor	1160
Kalijum	859
Magnezijum	483
Kalcijum	145
Gvožđe	14
Natrijum	12
Mangan	7
Cink	7
Bakar	2

<sup>a</sup> mg/kg

## 7.2. Ulje konoplje

Ulje konoplje, koje se dobija hladnim presovanjem semena, zelene je boje, orašastog ukusa i mirisa. Ulje konoplje nalazi široku primenu u ljudskoj ishrani iz sledećih razloga:

- ✓ zbog svoje nutritivne vrednosti i optimalnog odnosa  $\omega$  3- i  $\omega$  6- masnih kiselina, pozitivno deluje na zdravlje ljudi, snižava holesterol i visoki krvni pritisak (Kunos i sar. 2000),
- ✓ zbog sadržaja psihoaktivne komponente THC može se koristiti u medicini u lečenju kancera (Petrocellis i sar. 2000) i glaukoma (Järvinen i sar. 2002),
- ✓ zbog dobrih začinskih osobina koristi se kao dodatak u pripremi različitih jela, a može da se koristi i kao dodatak u kozmetičkim preparatima jer sprečava process starenja kože.

U tabeli 7.2 dat je sastav masnih kiselina i fizičko-hemijske osobine ulja semena konoplje dobijenog različitim tehnikama ekstrakcije. Najveći udeo u ulju konoplje čine PNMK (75,7-78,07 %), zatim MNMK (10,12-13,27 %), a najmanje ima ZMK (6,92-9,4 %). Od PNMK u ulju semena konoplje se nalaze linolna ( $\omega$  6-masna kiselina) i to sa udelom većim od 50 % i linoleinska ( $\omega$  3-masna kiselina) sa manje od 20 %. Od MNMK, u ulju semena konoplje zastupljena je samo oleinska kiselina, a od ZMK prisutne su palmitinska i stearinska kiselina.

Ulje semena konoplje je efikasno korišćeno u lečenju suve kože (ekcema), kao i u lečenju rana, sluzokože, za lečenje uha, grla i nosa (Calaway i sar. 2005). Ono je našlo primenu i u kulinarstvu, za pripremu salata, mariniranog povrća i soseva. Korišćenje ulja konoplje u termičkim postupcima pripreme hrane se ne preporučuje, zbog toga što NMK pri višim temperaturama stvaraju razne produkte polimerizacije i oksidacije koji su nepoželjni u ishrani. Poslednjih godina postoje i studije o primeni ulja konoplje u proizvodnji biodizela.

## 7.3. Ekstrakcija ulja iz semena konoplje

Za ekstrakciju ulja iz semena konoplje do sada je korišćeno: hladno presovanje (Aladić i sar. 2014; Anwar i sar. 2006), Soxhlet (Da Porto i sar. 2012a), Soxterm (Aladić i sar. 2014), ultrazvučna (Lin i sar. 2012) i ekstrakcija superkritičnim CO<sub>2</sub> (Aladić i sar. 2015; Da Porto i sar. 2012b; Kriese i sar. 2004; Tomita i sar. 2013). Uticaj procesnih uslova na prinos ulja je proučavan samo u slučaju ekstrakcije ulja superkritičnom CO<sub>2</sub> ekstrakcijom (Da Porto i sar. 2012b; Tomita i sar. 2013) i hladnog presovanja (Aladić i sar. 2014). Pri ekstrakciji superkritičnim CO<sub>2</sub>, prinos ulja raste sa povećanjem pritiska i smanjenjem veličine čestice (Da Porto i sar. 2012b; Tomita i sar. 2013). Međutim, vrlo visoki pritisak ima negativan



efekat na prinos ulja, jer jako komprimovani CO<sub>2</sub> olakšava međusobno odbijanje rastvorene supstance i rastvarača. Aladić i sar. (2014) su ispitivali dvostepeni postupak ekstrakcije ulja iz semena konoplje koji se sastojao iz presovanja semena i ekstrakcije zaostalog ulja u sačmi superkritičnom CO<sub>2</sub> ekstrakcijom. Prinos ulja presovanjem semena smanjuje se sa povećanjem otvora dizne i temperature ekstrakcije. Prinos ulja dobijen pri optimalnim uslovima ekstrakcije presovanjem (temperatura ekstrakcije 60 °C, veličina otvora dizne 6 mm i frekvencije od 20 Hz) iznosi 23,34 vol. %, dok je iz dobijene sačme superkritičnom ekstrakcijom izdvojeno 10,33 vol. % ulja.

Tabela 7.2 Fizičko-hemijske osobine i sastav masnih kiselina ulja konoplje

Osobina	Tehnika ekstrakcije					
	Hladno presovanje	Rafinisano ulje	Hladno presovanje	Hladno presovanje	Soxhlet	SC-CO <sub>2</sub>
Gustina, kg/m <sup>3</sup>	0,918					
Jodni broj, g I <sub>2</sub> /100 g	154	164	149,75			
Saponifikacioni broj, mg KOH/g	190		192,95			
Kiselinski broj, mg KOH/g		0,1	2,05			
Masne kiseline, %						
C16:0	5,75	6,64	7,0	7,31	7,41	6,92
C18:0	2,79	2,76				
C18:1	13,1	10,12	13,5	13,00	13,27	13,17
C18:2	58,3	54,31	55,2	58,25	57,94	58,19
C18:3	18,75	23,76	20,5	19,44	19,28	19,45
ZMK	8,54	9,4	7,0	7,31	7,41	6,92
MNMK	13,1	10,12	13,5	13,00	13,27	13,17
PNMK	77,05	78,07	75,7	77,69	77,22	77,64
Reference	Anwar i sar. (2006)	Su i sar. (2013)	Rashid i sar. (2016)	Aladić i sar. (2015)		

#### 7.4. Proizvodnja biodizela iz ulja konoplja

U proizvodnji biodizela iz ulje konoplje najčešće su korišćeni homogeni bazni katalizatori: KOH (Ahmad i sar. 2011; Li i sar. 2010; Ragit i sar. 2012; Stamenković i sar. 2015b), NaOH (Ahmad i sar. 2011) i NaOCH<sub>3</sub> (Rashid i sar. 2016). Pregled postupaka proizvodnje biodizela iz ulja semena konoplje dat je u tabeli 7.3 Kako je sadržaj PNMK u ulju konoplje visok, jodni broj MEMK ulja konoplje je veći od propisanog standardom kvaliteta biodizela EN 14214, pa je biodizel oksidaciono relativno nestabilan. Biodizel ulja semena konoplje boljeg kvaliteta je dobijen simultanim izvođenjem reakcije metanolize i selektivnog hidrogenovanja NMK (Su i sar. 2013; Yang i sar. 2010). Najbolji rezultati su postignuti primenom bifunkcionalnog katalizatora Cu/SrO, u kome je SrO efikasan katalizator metanolize, a Cu visoko katalitički aktivan u hidrogenizaciji metil linoleata i linolenata u oleat (Yang i sar. 2010). Pri optimalnim reakcionim uslovima (molski odnos metanol:ulje 12:1,

količina Cu/SrO katalizatora 10 %, temperatura 180 °C, pritisak od 3,0 MPa i vreme reakcije 3 h) postignut je prinos MEMK od 96 % i smanjenje jodnog broja od 164 g I<sub>2</sub>/100 g na 113 g I<sub>2</sub>/100 g. Glavni nedostaci ovog kombinovanog procesa su velika investiciona ulaganja, velika potrošnja energije i samim time visoki troškovi proizvodnje (Su i sar. 2013). Prema raspoloživim literaturnim podacima, u dosadašnjim istraživanjima nisu korišćene statističke metode optimizacije procesa metanolize ulja semena konoplje korišćenjem heterogenih katalizatora.

Tabela 7.3 Literaturni pregled metanolize ulja konoplje

Tip reaktora i njegova zapremina, ml/Tip mešanja, min <sup>-1</sup>	Molski odnos metanol:ulje, mol/mol	Katalizator/ Koncentracija, mas %	Temperatura reakcije, °C	Optimalni reakcioni uslovi		Reference
				Reakcioni uslovi	Prinos (konverzija), % /Vreme, min	
Trogrli balon, 250/ Mehanička mešalica, 600	3,5:1-8,5:1	KOH/0,58-1,42	23,2-56,8	6,4:1; 1,2 %; 43,4 °C 8,5,1; 1,0 %; 56,8 °C	(98,5)/30 (97,5)/12	Stamenković i sar. (2015b)
Balon, 2000/ Magnetna mešalica, 600	6:1	KOH, NaOH/0,34-1,35	60	0,67 % KOH	(75,9)/120	Ahmad i sar. (2011)
Trogrli balon	6:1 40:1	KOH/1,0 KOH/1,0	50 50		(90)/20 97/10	Li i sar. (2010)
Šejker, 450-500	4:1 – 8:1	KOH/1,0-3,0	60	4:1; 2 % KOH	93,9/45	Ragit i sar. (2012)
Balon, 500/ Mehanička mešalica,-	3:1-9:1	NaOCH <sub>3</sub> /0,25-1,50	45-65	7,5:1; 0,88 %; 53 °C	86,1/65	Rashid i sar. (2016)
Autoklav, 500/ Mehanička, 1000	12:1	10 % Cu/MgO, 10 % Cu/CaO, 10 % Cu/BaO, Cu/SrO, 10 % Ni/SrO, 10% Ni-10 % Cu/ SrO/3,0	180	10 % Cu/SrO	96/180	Yang i sar. (2010)
Autoklav, 500/ Mehanička, 1000	3:1 – 15:1	10 % Cu/MgO, 10% Cu/CaO, 10 % Cu/BaO, Cu/SrO/3,0	60-220	12:1; 10 % Cu/SrO; 180 °C; 3 MPa	96/180	Su i sar. (2013)

## 8. EKSPERIMENTALNI DEO

### 8.1. Materijal

Seme konoplje i negašeni kreč su nabavljeni u lokalnim prodavnicama u Leskovcu. Sadržaj vlage u semenu konoplje, određen sušenjem semena na 105 °C, do konstantne mase, iznosio je 2,5 g/100 g. Seme konoplje je za potrebe ekstrakcije ulja po Soxhlet-u i maceracijom samleveno u električnom mlinu (Alpina 2813) u trajanju od 1 min. Srednji prečnik samlevenog semena iznosio je 0,47 mm. U eksperimentalnom radu korišćeni su još:

- ✓ metanol (99,5 %; Zorka-Pharma, Srbija),
- ✓ H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (Lach-Near, Republika Češka),
- ✓ Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (Sigma Aldrich),
- ✓ Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (Zorka-Pharma, Srbija),
- ✓ metanol (HPLC grade; Promochem LGC, Nemačka),
- ✓ *n*-heksan (HPLC grade; Promochem LGC, Nemačka) i
- ✓ 2-propanol (HPLC grade; Carlo Erba, Italija).

### 8.2. Ekstrakcija ulja iz semena konoplje

#### 8.2.1. Maceracija

Ekstrakcija ulja iz semena konoplje je vršena u erlenmajeru sa šlifovanim zatvaračem (100 ml), koji je bio smešten u termostatirano vodeno kupatilo. Samleveno seme (5 g) i odgovarajuća količina *n*-heksana su najpre sipani u erlenmajer, koji je zatim smešten u termostatirano vodeno kupatilo na određenim temperaturama. Nakon završene ekstrakcije, tečni ekstrakt je odvajan od čvrstog biljnog materijala filtracijom na Büchner-ovom levku. Pogača dobijena nakon filtracije je isprana dva puta sa po 20 ml svežeg *n*-heksana. Nakon toga, spojeni filtrat je uparavan na 50 °C do konstantne mase u vakuum uparivaču.

#### 8.2.2. Ekstrakcija po Soxhlet-u

Samleveno seme konoplje (50 g) je sipano u čauru od celuloze, koja je zatim smeštena u Soxhlet-ov aparat, dok je *n*-heksan (500 ml) dodat u prihvatni sud. Ekstrakcija je vršena 180 min (oko 15 presifoniranja). Nakon završene ekstrakcije, ekstrakt je uparavan na 50 °C do konstantne mase u vakuum uparivaču.

#### 8.2.3. Ekstrakcija ulja presovanjem semena konoplje

Za hladno presovanje semena konoplje korišćena je hidraulična presa (Komet, Nemačka). Presovanje nesamlevenog semena konoplje vršeno je kroz diznu prečnika 10 mm.

Nakon ekstrakcije, ulje je filtrirano na Büchner-ovom levku, radi uklanjanja čvrste faze, dok je filtraciona pogača (sačma) samlevena u električnom mlinu (Alpina 2813) u trajanju od 1 min. Samlevena sačma je zatim podvrgnuta ekstrakciji po Soxhlet-u, radi određivanja zaostale količine ulja. Za ekstrakciju ulja iz sačme korišćen je *n*-heksan, a ekstrakcija je trajala 180 min. Dobijeni ekstrakt je uparavan na 50 °C do konstantne mase u vakuum uparivaču.

### **8.3. Fizičko-hemijske karakteristike ulja konoplje**

Fizičko-hemijske karakteristike ulja dobijenih maceracijom pri optimalnim uslovima ekstrakcije i hladnim presovanjem su određene standardnim metodama za masti i ulja (AOCS, 1980). Gustina i viskoznost su mereni na 20 °C, piknometrom i rotacionim viskozimetrom (Visco Basic Plus v. 0.8. Fungilab S.A., Barcelona, Španija), redom. Sastav masnih kiselina određen je metodom gasne hromatografije nakon metilovanja ulja (Stanisavljević i sar. 2007a).

### **8.4. Proizvodnja biodizela iz ulja konoplje**

Zbog visokog sadržaja SMK u ulju semena konoplje primenjen je dvostepeni postupak, koji se sastojao iz kiselo katalizovane esterifikacije SMK u ulju i bazno katalizovane metanolize esterifikovanog ulja iz prvog stepena.

#### **8.4.1. Kiselo-katalizovana esterifikacija SMK u ulju konoplje**

Esterifikacija SMK u ulju konoplje metanolom izvedena je u prisustvu sumporne kiseline kao katalizatora, na temperaturi 45 °C, pri molskom odnosu metanol:ulje 8,5:1 i količini H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> od 2 % (računato na masu ulja). Eksperimentalna istraživanja izvedena su u troglom balonu sa okruglim dnom (500 ml) opremljenim kondezatorom, koji je smešten u termostatirano vodeno kupatilo na magnetnoj mešalici (slika 8.1). U balon su najpre sipane odmerene količine metanola (31,2 g) i H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (2 g), a zatim je dodato zasebno termostatirano ulje (100 g). Nakon završene reakcije (60 min), uljno-estarska faza je odvojena od alkoholne faze u levku za odvajanje, isprana destilovanom vodom zagrejanom na 50 °C radi uklanjanja zaostale količine H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, sušena bezvodnim Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> i filtrirana. Ovako tretirano ulje je korišćeno u bazno katalizovanoj metanolizi.



Slika 8.1 Eksperimentalno postrojenje za kiselo-katalizovanu esterifikaciju SMK ulja konoplje i bazno-katalizovanu metanolizu esterifikovanog ulja

#### 8.4.2. Bazno-katalizovana metanoliza esterifikovanog ulja konoplje

Reakcija metanolize esterifikovanog ulja konoplje je katalizovana negašenim krečom na 60 °C. Negašeni kreč je najpre usitnjen i prosejan kroz standardna sita. Aktivacija negašenog kreča veličine čestica 0,5 mm je vršena na 550 °C u trajanju od 4 h, a njegove teksturalne osobine date su u tabeli 8.1. Baznost žarenog negašenog kreča iznosila je  $H_2 < 18,4$ .

Tabela 8.1 Teksturalne osobine kalcinisanog negašenog kreča (Miladinović i sar. 2014)

Hg-porozimetrija						N <sub>2</sub> -fizisorpcija na 77 K			
V <sub>tot-Hg</sub> <sup>a</sup> , mm <sup>3</sup> /g	V <sub>inter</sub> <sup>b</sup> , mm <sup>3</sup> /g	V <sub>intra</sub> <sup>c</sup> , mm <sup>3</sup> /g	S <sub>Hg</sub> , m <sup>2</sup> /g	ρ <sub>bulk</sub> , g/cm <sup>3</sup>	ρ <sub>Hg</sub> , g/cm <sup>3</sup>	S <sub>BET</sub> , m <sup>2</sup> /g	V <sub>tot-N2</sub> , mm <sup>3</sup> /g	V <sub>mes</sub> , mm <sup>3</sup> /g	V <sub>mic</sub> , mm <sup>3</sup> /g
841,0	772,2	68,8	13,2	0,600	1,210	9,5	125	50	4

U opsegu pritiska: <sup>a</sup>0,1 – 400 MPa; <sup>b</sup>0,1 – 10 MPa; <sup>c</sup> 10 - 400 MPa.

Eksperimentalna istraživanja metanolize esterifikovanog ulja konoplje izvedena su na istoj aparaturi kao i esterifikacija SMK u ulju (slika 8.1). U balon je najpre sipana određena masa metanola i katalizatora koji su termostirani 30 min na 60 °C, a zatim je dodato zasebno termostirano ulje (30 g). U toku reakcije, u određenim vremenskim intervalima, uzimani su uzorci reakcione smeše (0,5 ml), koji su neutralisani odgovarajućom količinom rastvora HCl (5 mol/l) radi zaustavljanja reakcije. Estarsko-uljna i alkoholno-vodena faza su razdvojene gravitacionom separacijom. Gornji, estarsko-uljni sloj je odvojen i rastvoren u smeši 2-

propanol:*n*-heksan (5:4 v/v) u odnosu 1:200, filtriran kroz Millipore (0,45 µm) filter i analiziran metodom tečne hromatografije (Stamenković i sar. 2007).

## 8.5. Analitičke metode

Promena sadržaja SMK u ulju konoplje u toku reakcije esterifikacije određivana je pomoću kiselinskog broja, dok je napredovanje reakcije metanolize esterifikovanog ulja konoplje sa vremenom praćena, promenom sastava reakcione smeše metodama tankoslojne (TLC) i tečne hromatografije (HPLC).

### 8.5.1. Određivanje kiselinskog broja ulja konoplje u toku esterifikacije SMK

U odmerenoj količini ulja (5-7 g) je sipana smeša dietiletra i etanola (1:1 v/v) i mešana do potpunog rastvaranja ulja. Nakon potpunog rastvaranja ulja, dodate su nekoliko kapi rastvora fenolftaleina (1 %) a zatim titrisane rastvorom KOH (0,1 mol/l) do pojave slabo ružičaste boje, koja ne iščezava ni posle jednog minuta. Vrednost kiselinskog broja je određena po sledećoj formuli:

$$k_b = \frac{A \cdot 5,61}{O_k} \quad (8.1)$$

gde je: *A* – broj ml rastvora KOH (0,1 mol/l) i *O<sub>k</sub>* – odmerena količina uzoraka (g). Kiselinski broj predstavlja broj mg KOH potrebnih za neutralizaciju SMK u 1 g ulja.

### 8.5.2. Tečna hromatografija (TLC)

Za određivanje kvalitativnog sastava masno–metil estarskog sloja reakcione smeše korišćena je TLC metoda. Svi korišćeni rastvarači i uzorci su filtrirani kroz filter 0,45 µm (Milipore). Rastvori uzoraka masno–metil estarskog sloja nanošeni su na TLC ploče (10 x 10 cm, Silica gel 60 F254; Merck, Darmstadt, Nemačka) pomoću automatske mikropipete (10 µl) u količini od 3 µl po mrlji. Hromatogram je razvijan smešom *n*-heksan–etil acetat–sirćetna kiselina (90:10:1, v/v/v), a zatim sušen toplim vazduhom. Za izazivanje mrlja korišćene su pare joda.

### 8.5.3. Tečna hromatografija visokih performansi (HPLC)

Kvantitativni sastav masno-estarskog sloja reakcione smeše određivan je HPLC metodom na hromatografu (Agilent 1100 Series, Agilent Technologies, Waldbronn, Nemačka) opremljenim degaserom, binarnom pumpom, termostatiranom kolonom i UV/VIS detektorom. Uzorci su rastvarani u smeši 2-propanol/*n*-heksan (5:4 v/v). Svi korišćeni rastvarači i uzorci su filtrirani kroz 0,45 µm filter. Zapremina injektiranog uzorka je 20 µl.

Razdvajanje je izvršeno na koloni Zorbaks Eclipse XDB-C18 (4,6 x 150 mm, 5  $\mu$ m) sa protokom binarne smeše rastvarača: metanol (rastvarač A) i smeša 2-propanol/*n*-heksan (rastvarač B) od 1 ml/min, sa linearnim gradijentom od 100 % A do 40 % A + 60 % B za 15 minuta. Temperatura kolone je 40 °C. Komponente su detektovane na talasnoj dužini od 205 nm. Sadržaj acilglicerola i metil estara (u %) u smeši određivan je kao odnos površine odgovarajućih pikova sa hromatograma i ukupne površine pikova koji odgovaraju svim komponentama u smeši. Koncentracije acilglicerola i metil estara u smeši izračunate su pomoću kalibracionih krivih, koje daju zavisnost mase analita (tri-, di-, i monooleata i metiloleata) od površine pikova hromatograma.

Stepen konverzije TAG je izračunat iz sadržaja TAG (u %) u estarskoj fazi na početku ( $TAG_0$ ) i u svakom trenutku ( $TAG$ ) reakcije:

$$x_A = 1 - \frac{TAG}{TAG_0} \quad (8.2)$$

## 8.6. Modelovanje eksperimentalnih rezultata

Za određivanje zavisnosti prinosa ulja od uslova ekstrakcije (temperatura ekstrakcije, odnos seme:rastvarač i vreme trajanja ekstrakcije) i sadržaja MEMK od procesnih uslova metanolize (koncentracija katalizatora, molski odnos metanol:ulje i vreme trajanja reakcije) primenjena je metodologija RSM. U slučaju ekstrakcije ulja, korišćena je i metodologija ANN.

### 8.6.1. Metodologija RSM

Istraživanje uticaja tri faktora ekstrakcije i metanolize esterifikovanog ulja konoplje na tri nivoa, omogućuju modelovanje krive površine odziva i olakšava pronalaženje kvadratne veze između odziva i procesnih faktora. Opšta regresiona jednačina primenjenog kvadratnog modela je sledeća:

$$y = b_0 + b_1A + b_2B + b_3C + b_{12}AB + b_{13}AC + b_{23}BC + b_{11}A^2 + b_{22}B^2 + b_{33}C^2 \quad (8.3)$$

gde je:  $y$  - zavisna promenljiva, tj. odziv (prinos ulja, odnosno sadržaj MEMK),  $A$ ,  $B$  i  $C$  - faktori (nezavisne promenljive) i  $b_0$ ,  $b_i$ ,  $b_{ii}$  i  $b_{ij}$  ( $i, j = 1, 2$ ) - koeficijenti regresione jednačine.

U tabelama 8.2 i 8.3 prikazani su procesni uslovi (faktori ili nezavisne promenljive), kao i primenjeni nivoi za ekstrakciju ulja maceracijom i metanolizu esterifikovanog ulja konoplje, redom. Donji, srednji (centralni) i gornji nivo faktora označeni su kao (-1), (0) i (1), redom.



Tabela 8.2 Procesni faktori ekstrakcije ulja iz semena konoplje maceracijom

Faktor	Jedinica	Donji nivo (-1)	Srednji nivo (0)	Gornji nivo (+1)
Temperatura ekstrakcije ( <i>A</i> )	°C	20,0	45,0	70,0
Odnos seme:rastvarač ( <i>B</i> )	g/ml	1:3	1:6,5	1:10
Vreme ekstrakcije ( <i>C</i> )	min	5	10	15

Tabela 8.3 Procesni faktori metanolize esterifikovanog ulja konoplje

Faktor	Jedinica	Donji nivo (-1)	Srednji nivo (0)	Gornji nivo (+1)
Koncentracija katalizatora ( <i>A</i> )	%	3	5	7
Molski odnos metanol:ulje ( <i>B</i> )	mol/mol	6:1	9:1	12:1
Vreme reakcije ( <i>C</i> )	min	20	40	60

U cilju optimizacije ekstrakcije ulja iz semena konoplje maceracijom i metanolize esterifikovanog ulja konoplje, primenjeni su faktorijelni plan  $3^3$  sa ponavljanjem i faktorijelni plan  $3^3$  sa 3 centralne tačke, u kombinaciji sa RSM, redom. Eksperimenti su izvođeni slučajnim redosledom. Značajnost faktora i njihove kombinacije procenjivan je pomoću metode analize varijansi (ANOVA), primenom kompjuterskog programa Design Expert 7.0.0.

### 8.6.2. Metodologija ANN

Za modelovanje zavisnosti prinosa ulja od temperature ekstrakcije, odnosa seme:rastvarač i vremena ekstrakcije razvijen je model ANN sa tri sloja neurona, to: ulaznim, skrivenim i izlaznim slojem. U ulaznom sloju je bilo tri neurona: temperatura ekstrakcije, odnos seme:rastvarač i vreme trajanja ekstrakcije. Izlazni sloj je sadržao jedan neuron - prinos ulja semena konoplje. Broj neurona u skrivenom sloju je određen heurističkom procedurom, kojom je testiran različiti broj neurona sve dok nije dobijena minimalna vrednost MSE za izlazne podatke. Na osnovu skupa ulazno-izlaznih podataka, ANN model je koristeći Levenberg-Marquardt-ov algoritam (LM), pomoću programskog paketa MAT-LAB 7.1 (Demo verzija). ANN model je razvijen u tri faze: obučavanje (70 % ukupnih podataka), testiranje (15 % ukupnih podataka) i validaciju (15 % ukupnih podataka). Glavne karakteristike ANN modela prikazane su u tabeli 8.4. Adekvatnost razvijenog modela je ocenjena na osnovu vrednosti srednje kvadratne greške (MSE).

Tabela 8.4 Glavne karakteristike ANN modela za predviđenja prinosa ulja

Karakteristika	Vrednost/ Komentar
Agoritam	Levenberg-Marquardt. sa povratnim širenjem signala
Minimiziranje greške funkcije	MSE
Učenje	Nadgledni tip
Ulazni sloj	Bez prenosne funkcije
Skriveni sloj	Hiperbolična tangetna sigmoidalna prenosna funkcija
Izlazni sloj	Hiperbolična tangetna sigmoidalna prenosna funkcija
Broj podataka	125
Broj izvršenih iteracija	124
Broj najboljih iteracija	8
Broj ulaznih neurona	3 <sup>a</sup>
Broj neurona skrivenog sloja	1-20
Broj izlaznih neurona	1 <sup>b</sup>

<sup>a</sup> Temperatura ekstrakcije, odnos seme:rastvarač i vreme trajanje ekstrakcije; <sup>b</sup> Prinos ulja konoplje.

Za određivanje optimalnih uslova ekstrakcije ulja iz semena konoplje, ulazni prostori razvijenih ANN su optimizovani korišćenjem metode genetičkog algoritma (ANN-GA) (Desai i sar. 2008; Marchitan i sar. 2010; Milić i sar. 2013). GA predstavlja svaku tačku svog prostora rešenja preko binarnog niza (stringa), koji se zove hromozom. Najčešće se koristi niz hromozoma, koji se naziva populacija. Populacija evoluira u smeru zadovoljenja fitnes funkcije. GA proizvodi novu populaciju u svakoj generaciji promenom genetičkih operatora: selekcije, ukrštanja i mutacije. Oni članovi populacije koji bolje zadovoljavaju fitnes funkciju imaju veću šansu da “prežive” i učestvuju u budućim ukrštanjima. Nakon određenog broja generacija, dobija se populacija sa članovima sa većim stepenom zadovoljenja fitnes funkcije.

Ciljna funkcija koja se koristi za maksimiziranje prinosa ulja konoplje u opsegu primenjenih eksperimentalnih uslova je oblika:

$$\text{Maximize } y = f(T, s, t) \quad (8.4)$$

gde je:  $y$  - prinos ulja konoplje,  $T$  - temperatura ekstrakcije,  $s$  - odnos seme:rastvarač,  $t$  - vreme ekstrakcije. Izračunavanja pomoću GA se izvršavaju do postizanja odgovarajućih prinosa, kada srednja vrednost sume kvadrata razlike između najbolje individualne i srednje fitnes funkcije aktuelne populacije (tj. MFSE) hromozoma postane manja od prethodno definisane male vrednosti. MFSE vrednost se izračunava pomoću sledeće jednačine:

$$\text{MFSE} = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N (f_i - f_m) \quad (8.5)$$

gde je  $N$  - broj hromozoma, a  $f_i$  i  $f_m$  - najbolja individualna i srednja vrednost fitnes funkcije  $N$  populacionih hromozoma, redom.

## 8.7. Prečišćavanje i karakterizacija MEMK ulja konoplje

Reakciona smeša dobijena nakon metanolize esterifikovanog ulja konoplje pri optimalnim uslovima reakcije je gravitaciono razdvojena na sirovi biodizel (gornji sloj) i alkoholnu fazu (donji sloj), koja sadrži metanol i glicerol. Sirovi biodizel je prečišćavan metodom po Alba-Rubio i sar. (2012) tako što je najpre tretiran metanolom (50 %, računato na masu biodizela) i bezvodnim Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (5 %, računato na masu biodizela) na 65 °C u trajanju od 4 h uz mešanje magnetnom mešalicom (1000 min<sup>-1</sup>). Nakon toga je estarska faza odvojena gravitacionom separacijom od metanola i isprana destilovanom vodom (10 %, računato na masu biodizela) na 25 °C u trajanju od 1 h uz mešanje magnetnom mešalicom (500 min<sup>-1</sup>). Estarska faza je zatim odvojena gravitaciono od vodene faze i sušena bezvodnim Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Fizičko-hemijske osobine dobijenog biodizela su određene standardnim metodama, i to: gustina (EN ISO 3675:1988), viskozitet (EN ISO 3104:2003), kiselinski broj (EN 14104:2003), jodni broj (EN 14111:2003), sadržaj vode (EN ISO 12937:2000) i sadržaj MEMK (EN 14103:2003), MAG, DAG i TAG (EN 14105:2003).

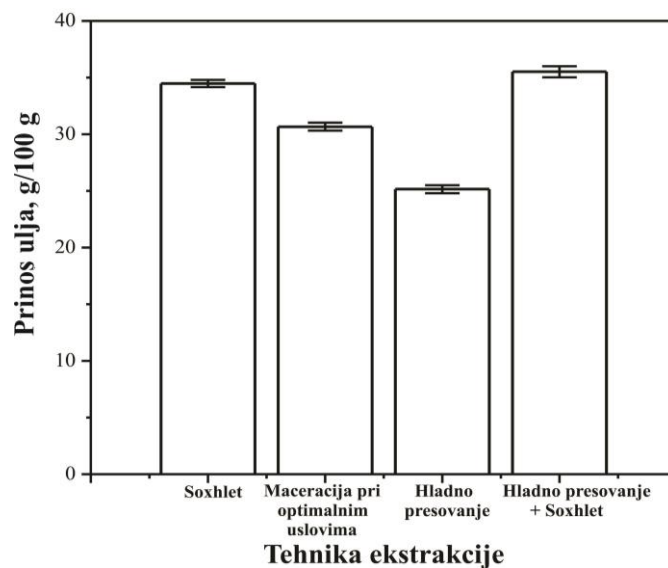
## **9. REZULTATI I DISKUSIJA**

### **9.1. Ekstrakcija ulja iz semena konoplje**

#### **9.1.1. Uticaj tehnike ekstrakcije na prinos ulja iz semena konoplje**

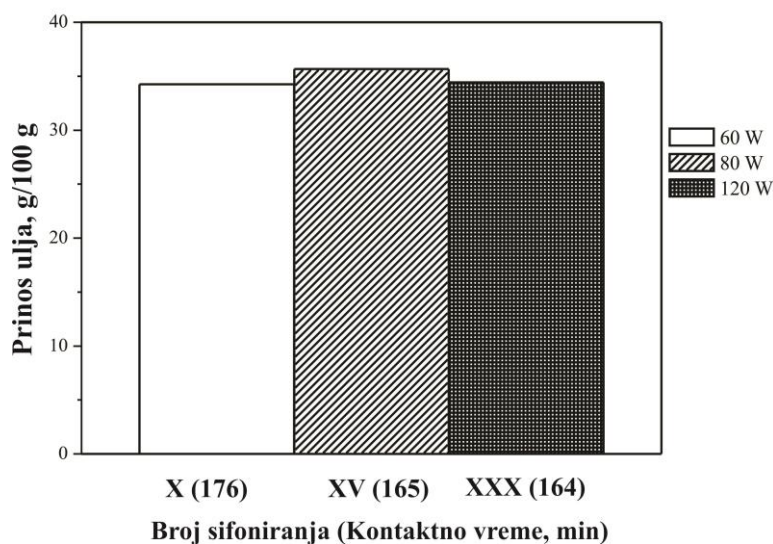
Prinos ulja iz semena konoplje dobijen korišćenjem različitih tehnika ekstrakcije prikazan je na slici 9.1. Veći prinos ulja konoplje dobijen je metodama ekstrakcije ulja rastvaračima (maceracija i Soxhlet) nego presovanjem semena, pri čemu je najveći prinos ulja ostvaren ekstrakcijom po Soxhlet-u ( $34,68 \pm 0,35$  g/100 g). Ovaj sadržaj ulja je nešto veći od vrednosti objavljenih u literaturi ( $28,7$ - $30,6$  g/100 g) (Da Porto sar. 2012a; Lin i sar. 2012). Prinos ulja maceracijom pri optimalnim uslovima ( $30,30 \pm 0,18$  g/100 g) i presovanjem ( $25,45 \pm 0,07$  g/100 g) iznosi 87,3 i 73,4 % u odnosu na prinos ulja dobijen ekstrakcijom po Soxhlet-u, redom. Nešto niži prinos ulja ostvaren presovanjem semena konoplje u odnosu na ekstrakciju ulja u prisustvu rastvarača, je posledica zaostajanja ulja u sačmi koja nastaje kao nus proizvod ekstrakcije. Do skoro istog prinosa ulja ostvaren presovanjem semena konoplje ( $23,34$  g/100 g) došli su i Aladić i sar. (2014).

Za ekstrakciju ulja iz semena konoplje, pored jednostepenog procesa (ekstrakcija rastvaračima i presovanje semena), korišćen je i dvostepeni proces, koji uključuje najpre presovanje semena konoplje a zatim ekstrakciju zaostalog ulja u sačmi, ekstrakcijom po Soxhlet-u. Cilj dvostepenog procesa ekstrakcije je ostvariti približno isti prinos ulja dobijen prilikom ekstrakcije ulja iz semena konoplje korišćenjem Soxhlet-ovog aparata. Dvostepeni proces ekstrakcije ulja je najviše zastupljen u industrijskim uslovima proizvodnje ulja, kako iz ekoloških, tako i iz ekonomskih razloga. Naime, presovanje semena ne zahteva upotrebu organskog rastvarača za izdvajanje ulja i vreme presovanja semena je znatno kraće u odnosu na ekstrakciju ulja rastvaračima. Iako, drugi stepen ovog postupka ekstrakcije zahteva upotrebu rastvarača, njegova količina je mnogo manja, jer je količina sačme mnogo manja od količine semena koja je presovana. Prinos ulja konoplje dobijen dvostepenim postupkom iznosi  $33,55 \pm 0,07$  g/100 g, što je 96,74 % u odnosu na prinos ulja dobijen ekstrakcijom po Soxhlet-u.



Slika 9.1 Prinos ulja semena konoplje ostvaren korišćenjem različitih tehnika ekstrakcije

Na slici 9.2 je prikazan prinos ulja konoplje dobijen ekstrakcijom po Soxhlet-u, pri različitoj brzini zagrevanja, tj. različitoj snazi grejne obloge. Čini se da povećanje snage grejne obloge u opsegu 60-120 W nije uticalo na prinos ulja, dok se vreme potrebno za postizanje maksimalnog prinosa ulja smanjuje sa povećanjem snage. Sa povećanjem snage grejne obloge, povećava se brzina otparavanja rastvarača u balonu, što ima za posledicu povećanje broja sifoniranja neophodno za postizanje maksimalnog prinosa ulja.



Slika 9.2 Prinos ulja semena konoplje Soxhlet-om pri različitim snagama grejne obloge

### 9.1.2. Optimizacija procesnih uslova maceracije primenom RSM

Ekstrakcija ulja iz samlevenog semena konoplje maceracijom je istraživana primenom RSM metodologije u kombinaciji sa punim faktorijelnim planom  $3^3$  sa ponavljanjem. Podaci o ostvarenom prinosu ulja pri različitim procesnim uslovima su dati u tabeli 9.1.

Tabela 9.1 Matrica eksperimenata: pun faktorijelni plan  $3^3$  sa ponavljanjem

Proba	Matrica eksperimenata						Odziv (Prinos ulja, %)		
	Kodirani faktori			Nekodirani faktori			Stvarni		Predviđeni
	A	B	C	A	B	C	Seriya 1	Seriya 2	
1	1	1	1	70	10,0	15	29,36	30,64	30,18
2	1	1	0	70	10,0	10	29,13	28,98	30,01
3	1	1	-1	70	10,0	5	29,21	29,54	28,92
4	1	0	1	70	6,5	15	30,72	30,68	30,13
5	1	0	0	70	6,5	10	30,37	31,31	30,31
6	1	0	-1	70	6,5	5	29,52	30,41	29,56
7	1	-1	1	70	3,0	15	27,96	29,20	28,83
8	1	-1	0	70	3,0	10	29,30	29,13	29,34
9	1	-1	-1	70	3,0	5	27,78	29,18	28,93
10	0	1	1	45	10,0	15	29,81	28,58	28,97
11	0	1	0	45	10,0	10	29,26	29,46	28,70
12	0	1	-1	45	10,0	5	26,03	28,51	27,51
13	0	0	1	45	6,5	15	28,00	28,05	28,48
14	0	0	0	45	6,5	10	26,74	28,85	28,56
15	0	0	-1	45	6,5	5	27,57	27,13	27,70
16	0	-1	1	45	3,0	15	25,12	28,69	26,74
17	0	-1	0	45	3,0	10	27,00	28,89	27,15
18	0	-1	-1	45	3,0	5	25,92	27,30	26,64
19	-1	1	1	20	10,0	15	28,46	28,76	28,81
20	-1	1	0	20	10,0	10	29,82	28,55	28,44
21	-1	1	-1	20	10,0	5	26,06	27,24	27,15
22	-1	0	1	20	6,5	15	28,85	27,11	27,88
23	-1	0	0	20	6,5	10	27,36	27,42	27,86
24	-1	0	-1	20	6,5	5	26,35	28,33	26,90
25	-1	-1	1	20	3,0	15	25,50	25,97	25,70
26	-1	-1	0	20	3,0	10	25,44	25,74	26,01
27	-1	-1	-1	20	3,0	5	25,34	26,01	25,40

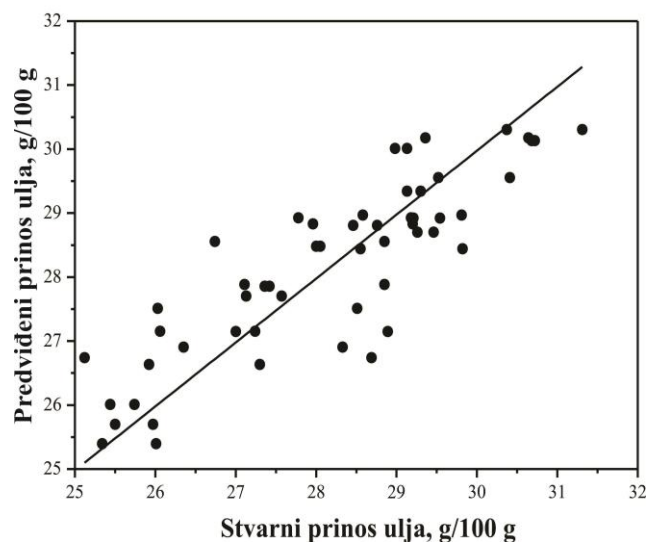
Zavisnost prinosa ulja od procesnih uslova u obliku jednačine drugog reda je utvrđena metodom višestruke regresije. Jednačine (9.1) i (9.2) predstavljaju modele sa kodiranim i nekodiranim (stvarnim) faktorima, redom:

$$y = 28,556 + 1,225 \cdot A + 0,776 \cdot B + 0,390 \cdot C - 0,441 \cdot AB - 0,100 \cdot AC + 0,338 \cdot BC + 0,525 \cdot A^2 - 0,630 \cdot B^2 - 0,461 \cdot C^2 \quad (9.1)$$

$$y = 21,236 + 0,014 \cdot A + 0,924 \cdot B + 0,358 \cdot C - 0,005 \cdot AB - 0,001 \cdot AC + 0,019 \cdot BC + 0,001 \cdot A^2 - 0,051 \cdot B^2 - 0,018 \cdot C^2 \quad (9.2)$$

Kvalitet slaganja jednačine drugog reda sa eksperimentalnim vrednostima procenjen je na osnovu Fisher-ovog kriterijuma ( $F$ -vrednost) i nivoa značajnosti ( $p$ -vrednost), koeficijenta determinacije ( $R^2$ ), korigovanog koeficijenta determinacije ( $R_{adj}^2$ ), predviđenog koeficijenta determinacije ( $R_{pred}^2$ ), odstupanja od modela, koeficijenta varijacije ( $C.V.$ ) i MRPD vrednosti.

Visoka  $F$ -vrednost (13,56) i veoma mala  $p$ -vrednost ( $< 0,0001$ ) ukazuju na značajnost modela. Vrednost  $R^2$  od 0,735 ukazuje da matematičko predviđanje prinosa ulja nije najbolje, pošto se 73,5 % varijacija u prinosu ulja može objasniti pretpostavljenim regresionim modelom. Male vrednosti koeficijenta varijacije ( $C.V. = 3,2 \%$ ) i MRPD ( $\pm 2,3 \%$  na osnovu 54 podataka, slika 9.3) potvrđuju adekvatnost kvadratnog modela.



Slika 9.3 Zavisnost predviđenih i stvarnih vrednosti prinosa ulja iz semena konoplje

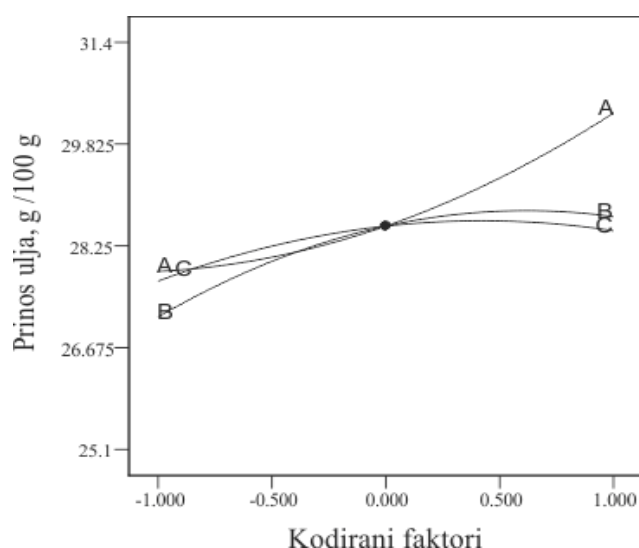
Rezultati ANOVA (tabela 9.2), su pokazali da pri 95 % stepenu poverenja, sva tri pojedinačna faktora ( $A$ ,  $B$  i  $C$ ), interakcija temperature i odnosa seme:rastvarač ( $AB$ ), kao i kvadrat odnosa seme:rastvarač ( $B^2$ ) imaju statistički značajan uticaj na prinos ulja, dok interakcija vremena trajanja ekstrakcije sa druga dva procesna faktora ( $AC$  i  $BC$ ) i kvadrati temperature ekstrakcije i vremena trajanja ekstrakcije ( $A^2$  i  $C^2$ ) nemaju statistički značajan uticaj na prinos ulja u primenjenom eksperimentalnom opsegu. Na osnovu  $F$ -vrednosti iz tabele 9.2 i oblika krivih sa perturbacionog grafika (slika 9.4) se vidi da najveći uticaj na prinos ulja ima temperatura ekstrakcije, zatim odnos seme:rastvarač i na kraju vreme trajanje ekstrakcije. Najveći uticaj temperature ekstrakcije na prinos ulja je primećen i prilikom ekstrakcije ulja iz semena prkosa (Stroescu i sar. 2013) i divljeg kakija (Sodeifian i sar. 2018). Prema drugim autorima, najveći uticaj na prinos ulja ima vreme ekstrakcije (Azmir i

sar. 2014) i veličina semena (Uzoh i sar. 2014; Stanisavljević i sar. 2007b). Jasno se može zaključiti da je statistička značajnost uticaja procesnih faktora (veličina semena, temperatura ekstrakcije, odnos seme:rastvarač i vreme ekstrakcije) na prinos ulja različita i u velikoj meri zavisi od morfologije semena i primenjenih procesnih uslova ekstrakcije. Sa slike 9.4 se vidi, takođe, da prinos ulja najpre raste sa povećanjem odnosa seme:rastvarač i vremena trajanja ekstrakcije, dostiže svoj maksimum, nakon čega osetno opada.

Table 9.2 Rezultati ANOVA

Izvor promene	Suma kvadrata	Broj stepeni slobode	Srednja kvadratna vrednost	F -vrednost	p-vrednost
Model	99,45	9	11,05	13,56	< 0,0001
A	54,05	1	54,05	66,33	< 0,0001
B	21,67	1	21,67	26,59	< 0,0001
C	5,47	1	5,47	6,71	0,013
AB	4,66	1	4,66	5,72	0,021
AC	0,24	1	0,24	0,29	0,590
BC	2,74	1	2,74	3,36	0,073
A <sup>2</sup>	3,31	1	3,31	4,06	0,050
B <sup>2</sup>	4,76	1	4,76	5,84	0,020
C <sup>2</sup>	2,55	1	2,55	3,14	0,084
Reziduali	35,85	44	0,81		
Odstupanje od modela	11,67	17	0,69	0,77	0,712
Čista greška	24,18	27	0,90		
Ukupna korekcija	135,30	53			

$R^2 = 0,735$ ;  $R_{adj}^2 = 0,681$ ;  $R_{pred}^2 = 0,610$ ; C.V. = 3,2 %; i MRPD =  $\pm 2,3$  % (na osnovu 54 podataka).

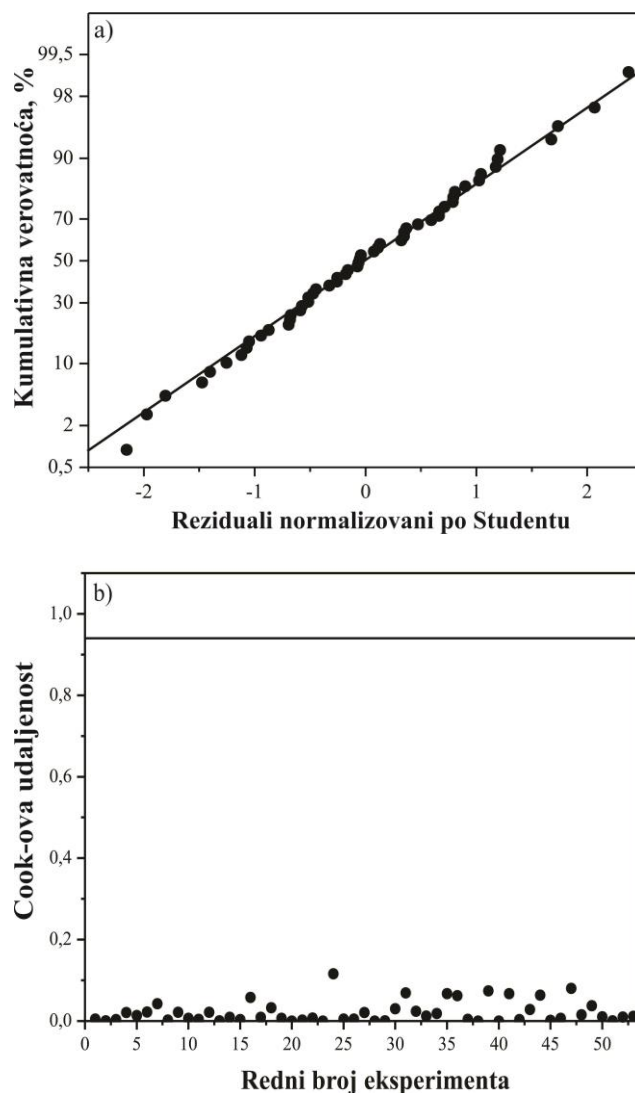


Slika 9.4 Peturbacioni dijagram (A - temperatura ekstrakcije, B - odnos seme:rastvarač i C - vreme ekstrakcije)

Slika 9.5a ukazuje da se ne javlja problem normalnosti raspodele eksperimentalnih podataka, što potvrđuje validnost ANOVA rezultata. Vrednosti Cook-ove udaljenosti,



prikazane na slici 9.5b, manji su od 0,10 (daleko od granične vrednosti od 0,94), što ukazuje da nema odstupanja vrednosti u datom skupu podataka.

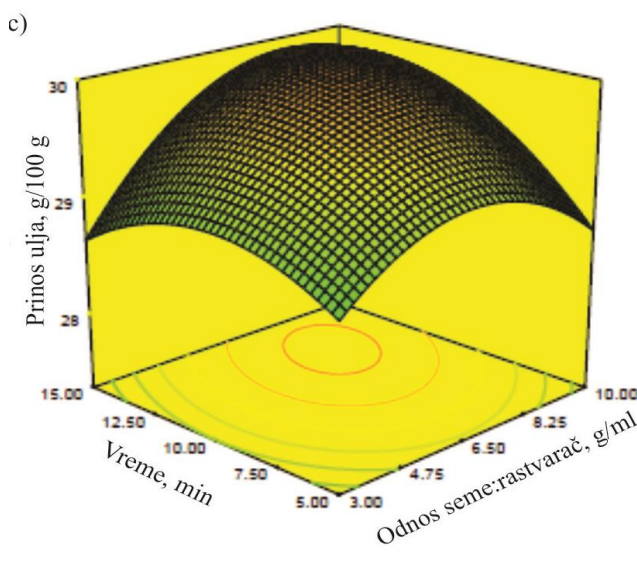
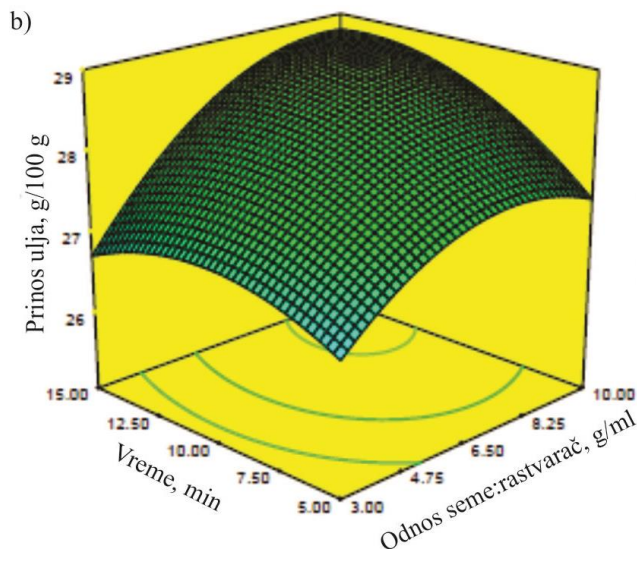
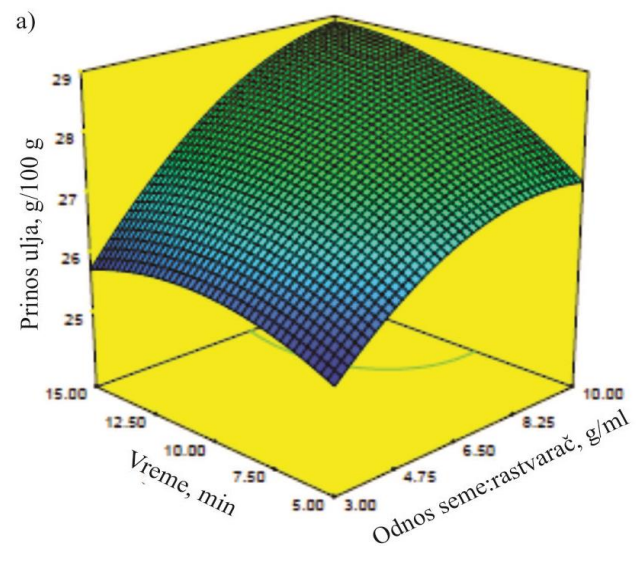


Slika 9.5 Ocena normalne raspodele ostataka (a) i Cook-ova udaljenost (b)

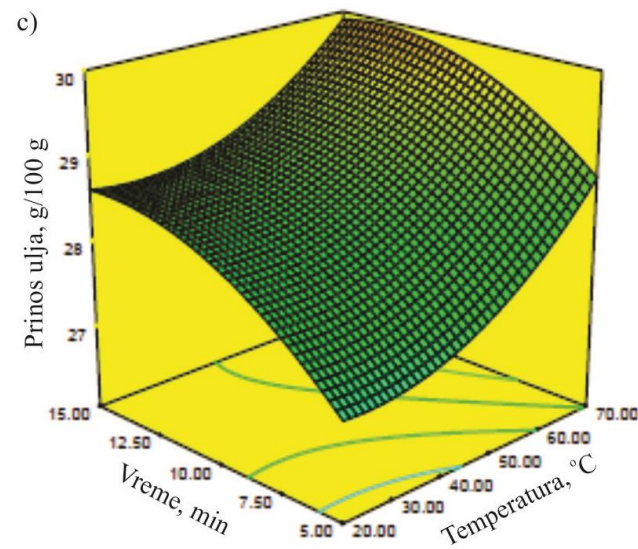
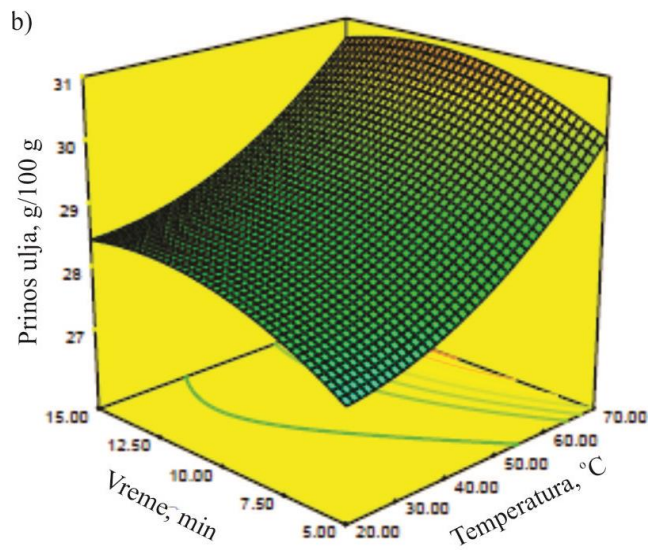
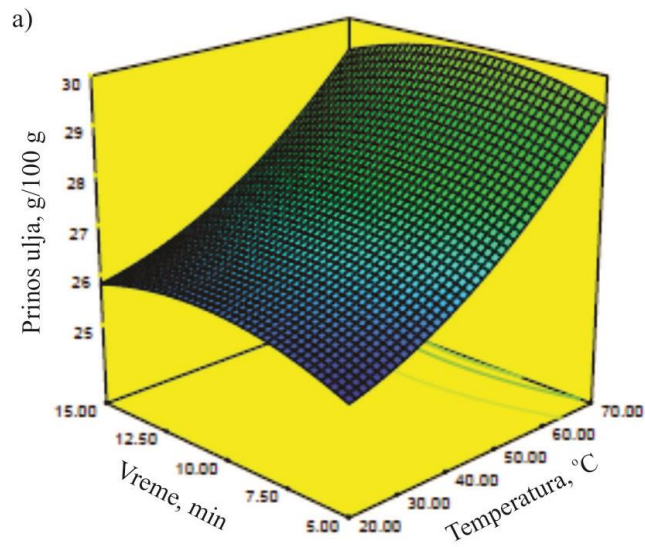
Slika 9.6a pokazuje da se na temperaturi ekstrakcije od 20 °C prinos ulja povećava sa povećanjem odnosa seme:rastvarač nezavisno od vremena ekstrakcije, a da je uticaj vremena ekstrakcije na prinos ulja izraženiji pri većem odnosu seme:rastvarač. Na višim temperaturama ekstrakcije (slika 9.6 b i c) sa povećanjem odnosa seme:rastvarač i vremena ekstrakcije prinos ulja se, generalno, najpre povećava, dostiže plato a zatim blago opada i ovaj efekat je izraženiji na temperaturi ekstrakcije od 70 °C, gde se uočava i postizanje maksimalnog prinosa ulja. Uticaj odnosa seme:rastvarač i vremena ekstrakcije na prinos ulja je najmanje izražen na najvišoj temperaturi ekstrakcije (slika 9.6 c), što navodi na zaključak da se na ovoj temperaturi vrlo brzo dostiže ravnoteža reakcije.

Uticaj vremena trajanja ekstrakcije na prinos ulja zavisi od odnosa seme:rastvarač (slika 9.7). Nezavisno od temperature reakcije, uticaj vremena ekstrakcije u opsegu od 5 do 15 min je skoro neznan pri odnosu seme:rastvarač 1:3 (slika 9.7a), što ukazuje na to da se u ovom slučaju rastvarač vrlo brzo „zasiti“ uljem, odnosno da se postigne ravnoteža ekstrakcije. Drugim rečima, ovakvo zapažanje navodi na zaključak da se najveći deo ulja iz semena konoplje ekstrahuje u početnom periodu reakcije tj. u fazi brze ekstrakcije, odnosno u fazi ispiranja. Sa druge strane, uticaj vremena ekstrakcije na prinos ulja je izraženiji pri odnosu seme:rastvarač 1:10 (slika 9.7c), gde je prisutna veća količina rastvarača, pa je i pogonska sila ekstrakcije ulja veća zbog čega se i postiže veći prinos ulja.

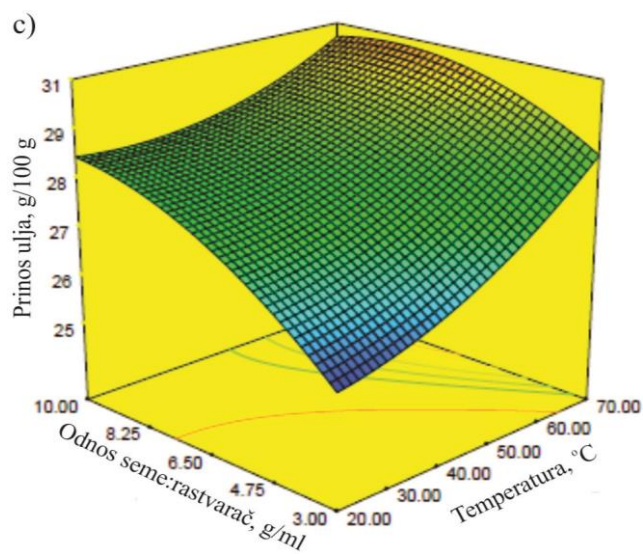
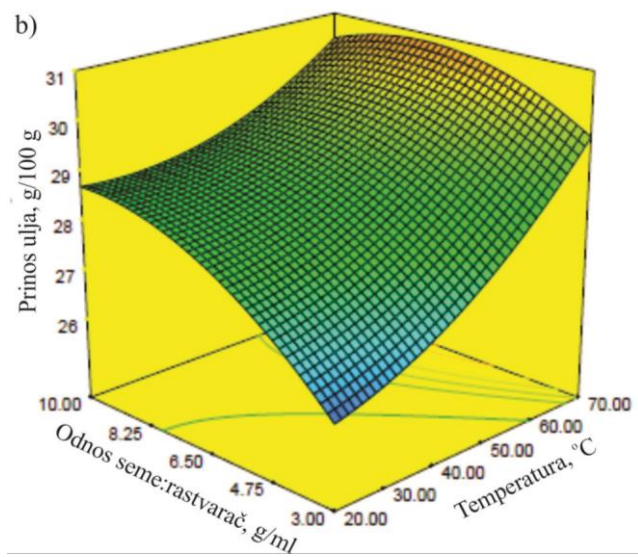
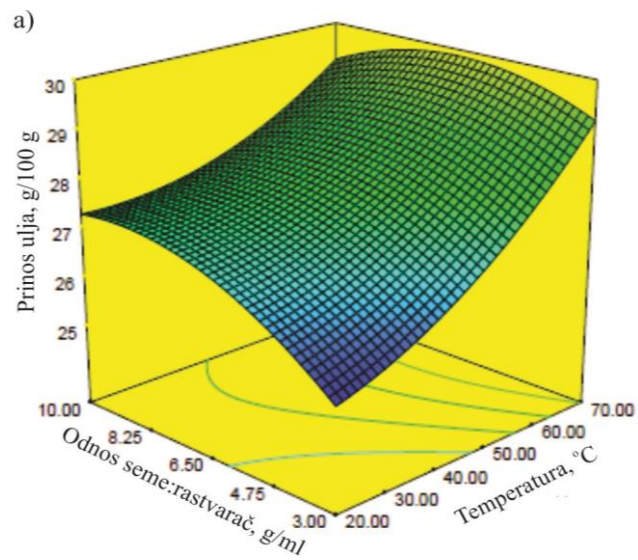
Kao što se može videti na slici 9.8, prinos ulja se povećava sa povišenjem temperature ekstrakcije. Značajnost uticaja temperature ekstrakcije na prinos ulja posledica je povećanja rastvorljivosti ulja u rastvaraču na višim temperaturama. Pored toga, sa povišenjem temperature ekstrakcije smanjuje se viskoznost rastvarača i povećava koeficijent difuzije ulja kroz rastvarač, usled čega se povećava i brzina difuzije ulja. Uticaj temperature na prinos ulja je izraženiji pri nižim vrednostima, a manje značajan pri većim vrednostima odnosa seme:rastvarač. Pri vremenu ekstrakcije od 15 min (slika 9.8c) i većim vrednostima odnosa seme:rastvarač uticaj temperature ima najmanji uticaj na prinos ulja. Ovakva zavisnost je posledica postizanja ravnoteže pri dužem vremenu trajanju ekstrakcije.



Slika 9.6 Površine odziva prinosa ulja kao funkcija odnosa seme:rastvarač i vremena trajanja ekstrakcije na osnovu polinomne jednačine drugog reda pri temperaturi ekstrakcije 20 °C (a), 45 °C (b) i 70 °C (c)



Slika 9.7 Površine odziva prinosa ulja kao funkcija temperature i vremena trajanja ekstrakcije na osnovu polinomne jednačine drugog reda, pri odnosu seme:rastvarač 1:3 g/ml (a), 1:6,5 g/ml (b) i 1:10 g/ml (c)



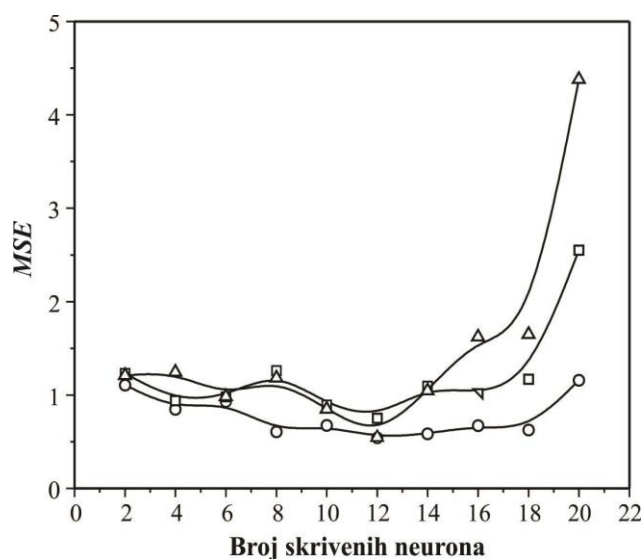
Slika 9.8 Površine odziva prinosa ulja kao funkcije temperature ekstrakcije i odnosa seme:rastvarač na osnovu polinomne jednačine drugog reda, pri vremenu trajanja ekstrakcije od 5 min (a), 10 min (b) i 15 min (c)



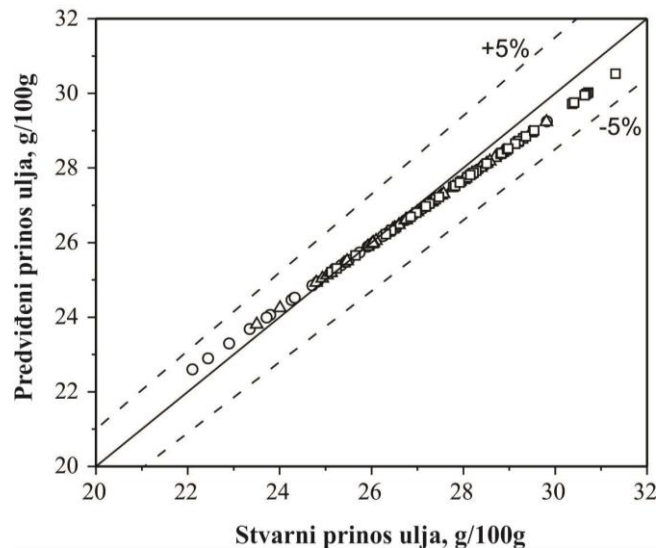
Optimalni uslovi ekstrakcije ulja iz semena konoplje, određeni na osnovu modela polinomne jednačine drugog reda su, temperatura 70 °C, odnos seme:rastvarač 1:7,9 g/ml i vreme trajanja ekstrakcije 12,3 min, pri kojima predviđeni prinos ulja iznosi 30,43 g/100 g, što je vrlo blizu eksperimentalnoj vrednosti prinosa ulja od  $30,28 \pm 0,11$  g/100 g.

### 9.1.3. Optimizacija procesnih uslova maceracije primenom ANN-GA

Za modelovanje prinosa ulja iz semena konoplje maceracijom korišćena je i ANN sa jednim neuronom u izlaznom i dva neurona u ulaznom sloju. Na slici 9.9 je prikazana zavisnost MSE od broja neurona u skrivenom sloju za prinos ulja konoplje maceracijom. Vidi se da je optimalan broj skrivenih neurona 12, kada su minimalne vrednosti MSE za treniranje, testiranje i validaciju 0,54, 0,55 i 0,75, redom. Na osnovu ovog rezultata, u modelovanju prinosa ulja korišćena je ANN topologijom 3-12-1 koja ima najveću *R*-vrednost (0,908). Na slici 9.10 prikazana je zavisnost stvarnih i predviđenih vrednosti prinosa ulja konoplje korišćenjem ANN modela. Uočeno je odlično slaganje između predviđenih i stvarnih vrednosti prinosa ulja konoplje, što potvrđuje i izuzetno mala vrednost MRPD ( $\pm 1,0$  %, 125 podataka). Površine odziva dobijene ANN modelom su vrlo slične onima dobijene modelom polinomne jednačine drugog reda, pa nisu prikazane.



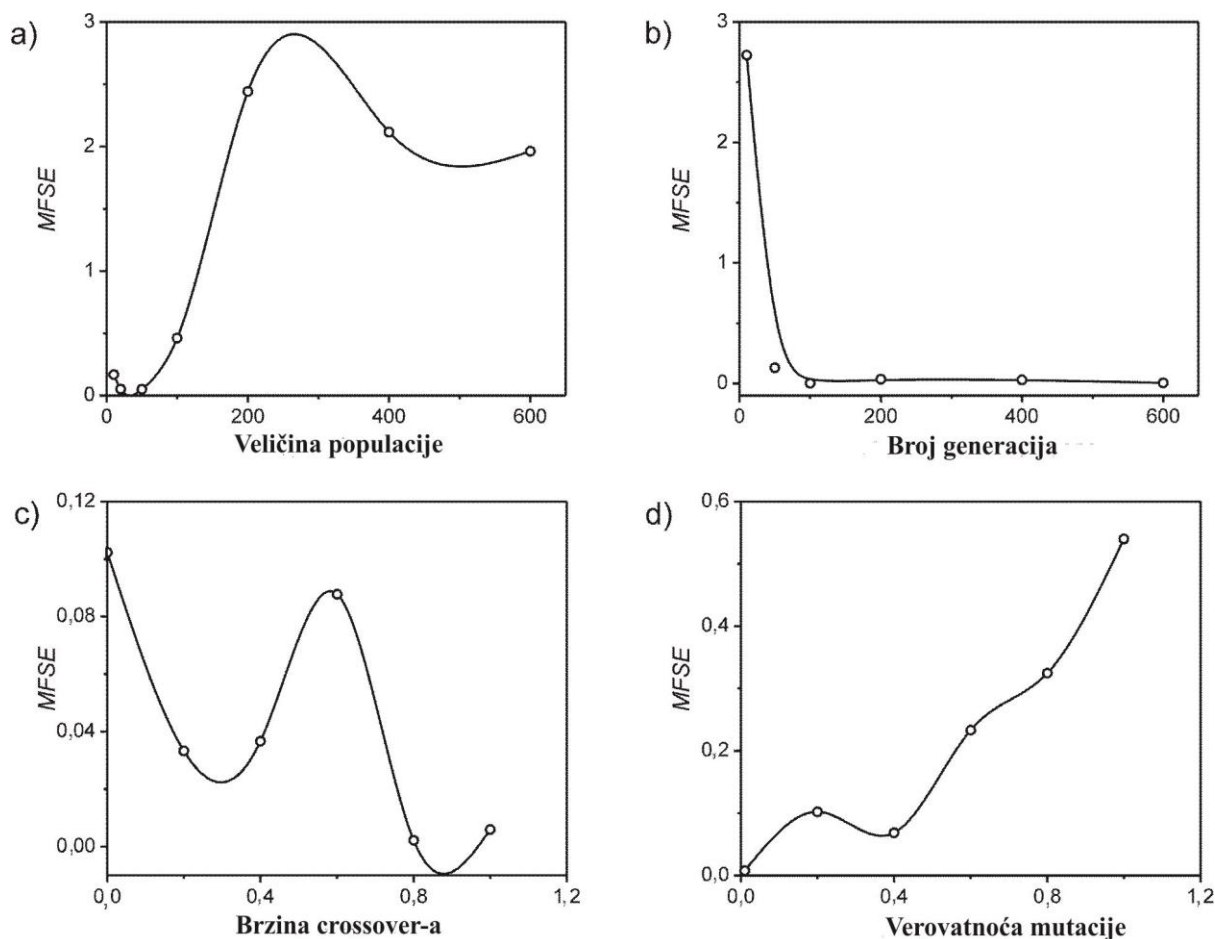
Slika 9.9 Zavisnost MSE od broja neurona u skrivenom sloju za prinos ulja konoplje maceracijom (○ – treniranje, Δ – testiranje, □ – validacija)



Slika 9.10 Zavisnost predviđenih i stvarnih vrednosti prinosa ulja konoplje za ANN sa toplogijom 3-12-1

Pre određivanja uslova maceracije za postizanje maksimalnog prinosa ulja, parametri GA su najpre optimizovani analizom osetljivosti (Milić i sar. 2013). Varijacije MFSE-a sa parametrima GA, kao što su veličina populacije, broj generacija, brzina crossover-a i verovatnoća mutacije prikazani su na slici 9.11. Svaki parametar je menjan dok su vrednosti ostalih bile konstantne, pri čemu je praćena promena fitnes funkcije krajnje populacije u svakom trenutku. Minimalne vrednosti MFSE-a ostvarene su pri sledećim uslovima: veličina populacije 20, broj generacija 100, brzina crossover-a 0,8 i verovatnoća mutacije 0,01.

Optimalni uslovi ekstrakcije za postizanje maksimalnog prinosa ulja konoplje koristeći ANN-GA modela su: temperatura ekstrakcije 70 °C, odnos seme: rastvarač 1:10 g/ml i vreme trajanja ekstrakcije 10 min, pri čemu je predviđeni prinos ulja iznosio 29,56 g/100 g. Ova vrednost prinosa ulja se dobro slaže sa eksperimentalno određenom vrednošću pri istim uslovima ekstrakcije ( $29,06 \pm 0,11$  g/100 g), čime je potvrđena verodostojnost razvijenog modela.



Slika 9.11 Promena MFSE sa veličinom populacije (a), brojem generacija (b), brzine crossover-a (c) i verovatnoće mutacije (d)

#### 9.1.4. Fizičko-hemijske osobine ulja konoplje

U tabeli 9.3 date su fizičko-hemijske osobine i masnokiselinski sastav ulja semena konoplje dobijenog maceracijom pri optimalnim uslovima i presovanjem. Iz tabele se može zaključiti da tehnika ekstrakcije generalno nema uticaja na fizičko-hemijske karakteristike ulja. Jedino je vrednost kiselinskog broja ulja veća u slučaju ekstrakcije maceracijom u odnosu na postupak presovanja. Ovo se može objasniti time što se maceracija vrši na visokoj temperaturi, usled čega dolazi do hidrolize acilglicerola (Adeeko i Ayibola, 1990).

Ulje konoplje sadrži najveći procenat NMK (85,58 %), i to oleinsku (11,92 %), linolnu (57,43 %) i linoleinsku (16,23 %) kiselinu, što pokazuje i visoka vrednost jednog broja. Od ZMK u ulju konoplje, prisutne su palmitinska (6,49 %) i stearinska (2,95 %) kiselina. Upravo ovakav sastav masnih kiselina u ulju konoplje je odgovoran za kratko vreme trajanja ekstrakcije ulja, s obzirom da se rastvorljivost ulja u organskim rastvaračima povećava sa povećanjem sadržaja NMK u ulju. Slični rezultati dobijeni su i pri ekstrakciji ulja iz semena duvana (Stanisavljević i sar. 2007a) i prkosa (Stroescu i sar. 2013), koja sadrže



više NMK, pa je vreme ekstrakcije relativno kratko (do 60 min). Sa druge strane, kod ulja sa većim sadržajem ZMK, kao što je slučaj sa barbadoskim orahom (Mazumdar i sar. 2012) i drvetom života (Abdulkarim i sar. 2005), vreme ekstrakcije ulja je znatno duže (čak 7-8 h).

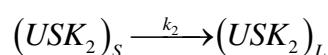
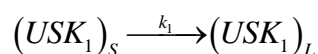
Tabela 9.3 Fizičko-hemijske osobine i masnokiselinski sastav ulja semena konoplje

Osobina	Tehnika ekstrakcije	
	Maceracija - <i>n</i> -heksan	Hladno presovanje
Gustina (20 °C), kg/m <sup>3</sup>	0,9208	0,9179
Viskozitet (20 °C), mPas	97,2	96,8
Jodni broj, g I <sub>2</sub> /100 g ulja	153	152,5
Saponifikacioni broj, mg KOH/g ulja	189,8	185,8
Kiselinski broj, mg KOH/g ulja	8,75	2,98
Sadržaj vode, %	1,54	1,89
Masne kiseline, %		
C16:0	6,49	6,78
C18:0	2,95	2,89
C18:1	11,92	13,72
C18:2	57,43	55,70
C20:1	-	3,09
C18:3	16,23	15,59
ZMK	9,44	9,67
NMK	85,58	88,10
MNMK	11,92	16,81
PNMK	73,66	71,29

### 9.1.5. Modelovanje kinetike ekstrakcije ulja konoplje maceracijom

Matematički model kinetike ekstrakcije ulja iz semena konoplje maceracijom zasnovan je na sledećim pretpostavkama:

- i) seme i rastvarač su idealno izmešani,
- ii) ulje konoplje se posmatra kao pseudo komponenta,
- iii) čestice semena su izotropne, jednake po veličini, obliku i početnom sadržaju ulja,
- iv) zapreminski koeficijent prenosa mase ulja u tečnoj fazi je konstantan,
- v) proces ekstrakcije ulja rastvaračima se odigrava preko dva mehanizma: ekstrakcija ulja blizu površine čestice semena, poznata kao ispiranje (a) i difuzije ulja iz unutrašnjosti semena (b), redom:



gde je:  $k$  - je konstanta brzine, USK - ulje semena konoplje, dok indeksi 1 i 2 označavaju ispiranje i difuziju, a indeksi S i L čvrstu i tečnu fazu, redom. Proces difuzije je sporiji od ispiranja i određuje ukupnu brzinu ekstrakcije.

Kinetičke jednačine modela istovremenog ispiranja i difuzije (fenomenološki model) i model zasnovan na pretpostavci trenutnog ispiranja i difuzije ulja, date su jednačinama 9.3 i 9.4, redom (Milić, 2013):

$$q = q_{\infty} \left[ 1 - f \cdot e^{-k_1 \cdot t} - (1 - f) \cdot e^{-k_2 \cdot t} \right] \quad (9.3)$$

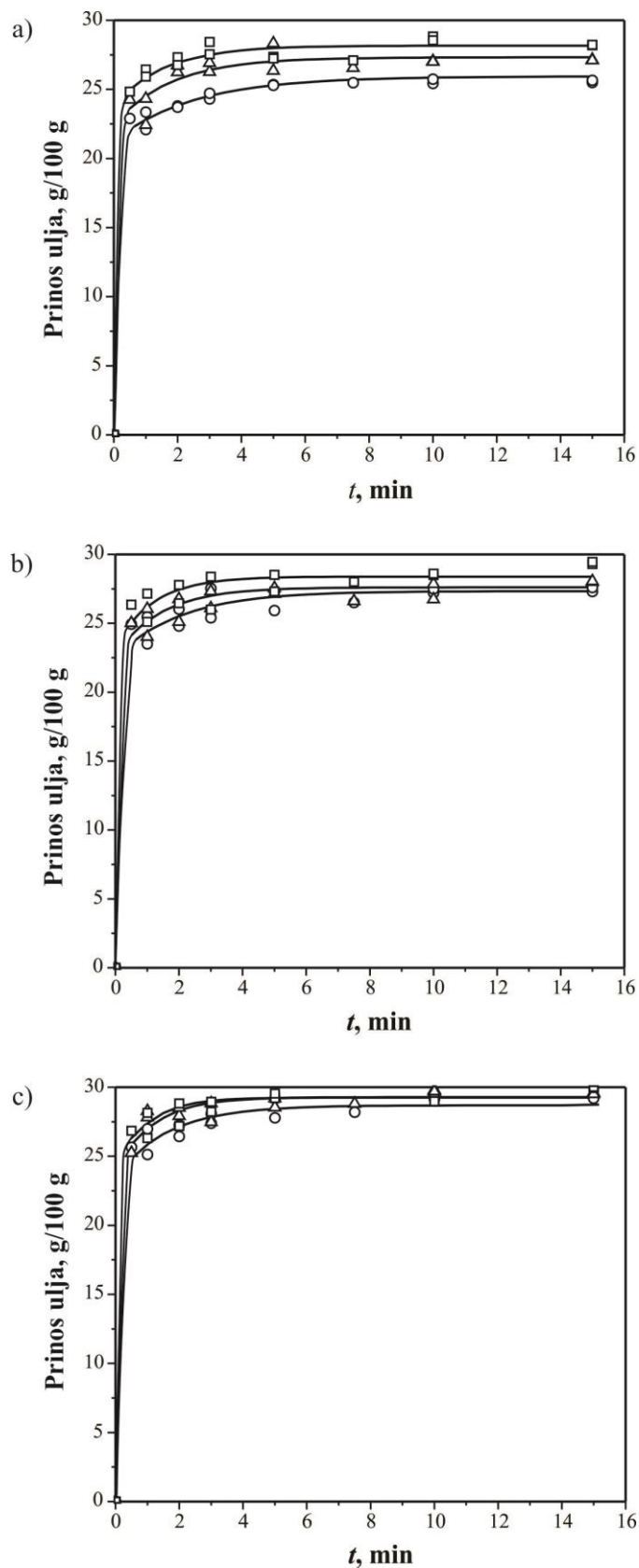
$$q = q_{\infty} \left[ 1 - (1 - f) \cdot e^{-k_2 \cdot t} \right] \quad (9.4)$$

gde je:  $q$  - prinos ulja za vreme  $t$  (g/100 g),  $q_{\infty}$  - prinos ulja do postizanja zasićenja (g/100 g),  $f$  - frakcija ulja izdvojenog ispiranjem,  $k_1$  - konstanta brzine ispiranja,  $k_2$  - konstanta brzine difuzije i  $t$  - vreme.

Fenomenološki model se pokazao uspešnim kod modelovanje ekstrakcije ulja iz suncokretovog semena (Patricelli i sar. 1979), semena kanole (So i Macdonad, 1986), sačme masline (Meziane i Kadi, 2008; Meziane i sar. 2006) i ricinusa (Amarante i sar. 2014). Model zasnovan na pretpostavci trenutnog ispiranja i difuziji je korišćen za modelovanje kinetike ekstrakcije ulja iz semena bele slačice (Stamenković i sar. 2017) i semena duvana (Stanisavljević i sar. 2007a). Osim toga, ovaj model je korišćen i prilikom opisivanje kinetike ekstrakcije ekstraktivnih materija iz ivanjskog cveća (Milić, 2014), kantariona (Veljković i Milenović, 2002) i lepljive žalfije (Veličković i sar. 2006).

#### **9.1.5.1. Model istovremenog ispiranja i difuzije**

Promena prinosa ulja iz semena konoplje sa vremenom pri različitim odnosima seme:rastvarač i temperaturama prikazana je na slici 9.12. Oblik krive zavisnosti prinosa ulja je tipičan za ekstrakciju ulja iz semena korišćenjem organskih rastvarača. Na konstantnoj temperaturi ekstrakcije, prinos ulja u početnom periodu ekstrakcije se brzo povećava sa vremenom, nakon čega brzina porasta prinosa ulja opada i na kraju dostiže ravnotežu. Prva faza ekstrakcije se odlikuje vrlo brzom ekstrakcijom ulja, zbog "ispiranja" ulja sa površine čestica semena. Tokom druge faze ekstrakcije, dolazi do difuzije ulja iz unutrašnjosti semena i njegovog rastvaranja u rastvarač. Prinos ulja konoplje raste sa povećanjem temperature zbog veće rastvorljivosti ulja u rastvaraču na višim temperaturama.



Slika 9.12 Promena prinosa ulja konoplje sa vremenom pri različitim odnosima seme:rastvarač (g/ml): 1:3 (o), 1:6,5 ( $\Delta$ ) i 1:10 ( $\square$ ) i pri različitim temperaturama ( $^{\circ}$ C): 20 (a), 45 (b) i 70 (c). Pune linije odgovaraju fenomenološkom modelu, jednačina 9.3, sa konstantama brzine izračunate pomoću jednačine (9.5).

Vrednosti parametara fenomenološkog modela  $q_{\infty}$ ,  $f$ ,  $k_1$  i  $k_2$ , izračunate metodom nelinearne regresije prikazane su u tabeli 9.4. Parametri kinetičkog modela pri svim ispitivanim ekstrakcionim uslovima imaju visoke vrednosti  $R^2$  (blizu jedinici) i statistički su značajni na nivou  $p < 0,0001$ . Dobro slaganje između stvarnih i predviđenih prinosa ulja konoplje potvrđuju i male vrednosti MRPD (između  $\pm 1,2\%$  i  $\pm 2,1\%$ , tabela 9.4).

Prinos ulja konoplje u fazi zasićenja se povećava sa povećanjem temperature ekstrakcije i odnosa seme:rastvarač zbog bolje rastvorljivosti ulja na višim temperaturama i pri većim količinama rastvarača. Analizom ANOVA utvrđen je statistički značajan uticaj oba procesna faktora na ravnotežni prinos ulja konoplje na 95 % nivou poverenja, pri čemu je uticaj odnosa seme:rastvarač izraženiji na nižim temperaturama ekstrakcije. Izuzetno dobro slaganje između predviđenih i stvarnih vrednosti ravnotežnih prinosa ulja konoplje pokazuje mala vrednost MRPD koja iznosi  $\pm 1,4\%$  (18 podataka).

Vrednost frakcije ulja konoplje izdvojenog ispiranjem,  $f$ , ne zavisi od temperature ekstrakcije i odnosa seme:rastvarač (tabela 9.4) i njegova srednja vrednost iznosi  $0,821 \pm 0,006$ . Konstante brzine ispiranja i difuzije,  $k_1$  i  $k_2$ , se povećavaju sa povećanjem temperature ekstrakcije i odnosa seme:rastvarač, kao što je prikazano u tabeli 9.4, kao posledica smanjenja viskoziteta tečne faze i intenziviranja prenosa mase. Prema analizi varijansi, temperatura ekstrakcije i odnos seme:rastvarač utiču na vrednosti konstanti brzine ekstrakcije na nivou poverenja od 95 %.

U cilju utvrđivanja uticaja temperature ekstrakcije i odnosa seme:rastvarač na konstante brzine ispiranja i difuzije ulja, primenjena je modifikovana Arenijusova jednačina:

$$k = A' \cdot s^n \cdot \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \quad (9.5)$$

gde je  $k$  – konstanta brzine,  $A'$  – modifikovani pre-eksponencijalni faktor ( $\text{ml}^n/\text{g}^n \text{ min}$ ),  $s$  – odnos seme:rastvarač ( $\text{g/ml}$ ),  $n$  – konstanta koja se odnosi na odnos seme:rastvarač,  $E_a$  – energija aktivacije ( $\text{J/mol}$ ),  $R$  – univerzalna gasna konstanta ( $8,314 \text{ J/mol K}$ ) i  $T$  – apsolutna temperatura ( $\text{K}$ ). Parametri modifikovane Arenijusove jednačine izračunati su metodom nelinearne regresije i njihove vrednosti date u tabeli 9.5. MRPD vrednosti za  $k_1$  i  $k_2$ , izračunate iz fenomenološkog modela (jednačina 9.3) i na osnovu modifikovane Arenijusove jednačine iznose  $\pm 3,9\%$  i  $\pm 6,5\%$ , redom. Vrednosti energije aktivacije i parametra  $n$  veće su za proces difuzije nego za proces ispiranja, što znači da temperatura ekstrakcije ima značajniji uticaj na ekstrakciju ulja difuzijom nego na ispiranje.

Tabela 9.4 Parametri fenomenološkog modela prilikom ekstrakcije ulja konoplje maceracijom

Temperatura, °C	Odnos seme:rastvarač, g/ml	$q_{\infty}^a$ , g/100 g		$f^a$	$k_1^a$ , min <sup>-1</sup>	$k_2^a$ , min <sup>-1</sup>	$R^2$ , a,b	MRPD, %
		Izračunata vrednost	Eksperimentalna vrednost					
20	1:3	25,94±0,22	25,58±0,11	0,822±0,008	81±1,41	0,358±0,003	0,999±0,000	±1,1
	1:6,5	27,32±0,49	27,43±0,18	0,819±0,008	95±0,35	0,539±0,006	0,994±0,003	±2,1
	1:10	28,16±0,15	29,25±0,07	0,818±0,007	129±1,41	0,775±0,005	0,997±0,002	±1,6
45	1:3	27,33±0,99	27,10±0,07	0,824±0,006	94±0,71	0,523±0,003	0,998±0,000	±1,6
	1:6,5	27,61±0,86	28,03±0,03	0,820±0,003	112±1,41	0,660±0,004	0,997±0,001	±1,7
	1:10	28,39±0,9	29,55±0,07	0,819±0,000	140±0,71	0,859±0,005	0,995±0,005	±2,1
70	1:3	28,69±0,67	28,21±0,03	0,815±0,008	109±0,00	0,662±0,005	0,996±0,004	±1,3
	1:6,5	29,28±0,29	29,38±0,11	0,829±0,003	130±0,71	0,818±0,006	0,996±0,001	±1,7
	1:10	29,25±0,55	29,99±0,05	0,820±0,006	152±0,35	0,971±0,006	0,997±0,002	±1,6

<sup>a</sup> Vrednost parametra ± standardna devijacija; <sup>b</sup>  $p < 0,0001$ .

Tabela 9.5 Parametri modifikovane Arenijusove jednačine

Kinetički model	Konstanta brzine, min <sup>-1</sup>	A', ml <sup>n</sup> /min g <sup>n</sup>	E <sub>a</sub> , kJ/mol	n	R <sup>2,a</sup>
Istovremeno ispiranje i difuzija (fenomenološki model)	k <sub>1</sub>	332,3	4,31	0,319	0,937
	k <sub>2</sub>	4,274	6,99	0,446	0,934
Trenutno ispiranje praćeno difuzijom	k <sub>2</sub>	3,619	5,75	0,553	0,965

<sup>a</sup> p<0,001.

Kinetički model je verifikovan poređenjem izračunatih (jednačine (9.3) i (9.5)) i eksperimentalnih vrednosti prinosa ulja konoplje (slika 9.12). Izuzetno mala MRPD vrednost ±2,5 % (125 podataka) potvrđuje validnost modela za modelovanje prinosa ulja konoplje.

### 9.1.5.2. Model trenutnog ispiranja koje je praćeno difuzijom

Konstanta brzine ispiranja, k<sub>1</sub>, veća je od konstante brzine difuzije, k<sub>2</sub>, više od 150 puta (tabela 9.4), zbog čega se brzina ispiranja može smatrati trenutnom. Zbog toga je za opisivanje kinetike ekstrakcije ulja iz semena konoplje primenjen model zasnovan na trenutnom ispiranju koje je praćeno difuzijom (jednačina 9.4). Vrednosti parametara ovog modela date su u tabeli 9.6. Kao i u slučaju fenomenološkog modela, frakcija ulja semena konoplje izdvojene ispiranjem, f, može se smatrati konstantnom i njena srednja vrednost iznosi 0,786±0,021. Konstanta brzine difuzije, k<sub>2</sub>, se povećava sa povećanjem temperature ekstrakcije i odnosa seme:rastvarač, i ova zavisnost je korelisana modifikovanom Arenijusovom jednačinom (jednačina 9.5), sa vrednošću R<sup>2</sup> od 0,965. Parametri ove jednačine A', E<sub>a</sub>, i n iznose 3,619 ml<sup>n</sup>/min g<sup>n</sup>, 5,75 kJ/mol i 0,553, redom. Primenom ovog jednostavnijeg modela dobijeno je dobro slaganje eksperimentalnih i izračunatih vrednosti prinosa ulja semena konoplje, skoro kao i složeniji fenomenološki model, što pokazuje i MRPD vrednost, koja je zanemarljivo malo veća (±2,8 %; 125 podataka).

Tabela 9.6 Parametri kinetičkog modela koji uključuje trenutno ispiranje praćeno difuzijom

Temperatura, °C	Odnos seme: rastvarač, g/ml	q <sub>∞</sub> <sup>a</sup> izračunate vrednosti, g/100 g	f <sup>a</sup>	k <sub>2</sub> <sup>a</sup> , min <sup>-1</sup>	R <sup>2,a</sup>	MRPD, %
20	1:3	25,66±0,21	0,773±0,027	0,615±0,004	0,890±0,144 <sup>b</sup>	±1,0
	1:6,5	26,91±0,49	0,781±0,041	0,908±0,004	0,830±0,014 <sup>b</sup>	±1,9
	1:10	27,53±0,64	0,780±0,003	1,306±0,007	0,619±0,217 <sup>c</sup>	±2,1
45	1:3	27,07±0,89	0,800±0,013	0,789±0,012	0,824±0,020 <sup>b</sup>	±1,6
	1:6,5	27,23±0,70	0,800±0,015	1,048±0,006	0,768±0,163 <sup>b</sup>	±1,7
	1:10	28,16±0,61	0,787±0,027	1,583±0,031	0,636±0,224 <sup>c</sup>	±2,4
70	1:3	28,59±0,46	0,783±0,035	0,930±0,001	0,825±0,094 <sup>b</sup>	±1,7
	1:6,5	29,11±0,23	0,787±0,000	1,290±0,008	0,795±0,132 <sup>b</sup>	±1,9
	1:10	28,97±0,43	0,782±0,040	1,707±0,006	0,672±0,266 <sup>c</sup>	±1,9

<sup>a</sup> Vrednosti parametara ± standardna devijacija; <sup>b</sup> p<0,001; <sup>c</sup> p<0,01.

## 9.1.6. Termodinamička analiza

### 9.1.6.1. Koeficijent raspodele

Koeficijent raspodele  $K$  je izračunat na osnovu sastava čvrste i tečne faze ekstrakcionog sistema u stanju ravnoteže, primenom jednačine:

$$K = \frac{q_{\infty}}{q_s} = \frac{q_{\infty}}{q_0 - q_{\infty}} \quad (9.6)$$

gde je  $q_{\infty}$  - prinos ulja konoplje u stanju ravnoteže,  $q_s$  - sadržaj ulja u iscrpljenom biljnom materijalu u stanju ravnoteže i  $q_0$  - sadržaj ulja u semenu (sve tri veličine su u g/ 100 g semena). Vrednosti  $q_0$  i  $q_{\infty}$  su određene eksperimentalno, dok je  $q_s$  izračunat na osnovu bilansa mase ulja ( $q_s = q_0 - q_{\infty}$ ).

Vrednosti koeficijenta raspodele na različitim temperaturama ekstrakcije i odnosa seme:rastvarač prikazane su u tabeli 9.7, odakle se može zaključiti da se  $K$  povećava sa povećanjem temperature ekstrakcije i odnosa seme:rastvarač,

Tabela 9.7 Prinos ulja u stanju ravnoteže procesa, sadržaj ulja u iscrpljenom semenu pri zasićenju i koeficijent raspodele

Odnos seme:rastvarač, g/ml	$T$ , °C	$q_{\infty}^a$ , g/100 g	$q_s^a$ , g/100 g	$K^a$
1:3	20	25,58±0,11	9,35±0,11	2,73±0,04
	45	27,43±0,18	7,51±0,18	3,66±0,11
	70	29,25±0,07	5,68±0,07	5,15±0,08
1:6.5	20	27,10±0,07	7,83±0,07	3,46±0,04
	45	28,03±0,03	6,90±0,03	4,06±0,02
	70	29,55±0,07	5,38±0,07	5,49±0,09
1:10	20	28,21±0,03	6,72±0,03	4,20±0,02
	45	29,38±0,11	5,55±0,11	5,30±0,13
	70	29,99±0,05	4,95±0,05	6,06±0,07

<sup>a</sup> Vrednosti parametara±standardna devijacija

### 9.1.6.2. Promena entalpije, entropije i Gibbs-ove slobodne energije

Termodinamičke veličine, promena entalpije i promena entropije, izračunate su pomoću Van't Hoff-ove jednačine:

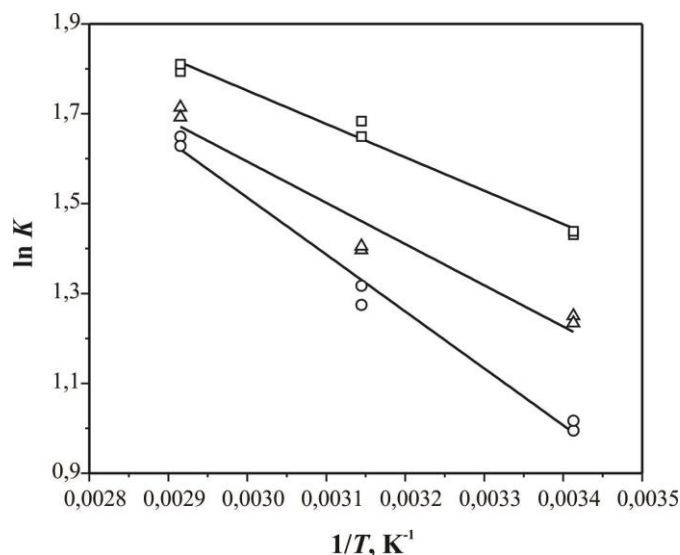
$$\ln K = -\frac{\Delta H^{\circ}}{RT} + \frac{\Delta S^{\circ}}{R} \quad (9.7)$$

gde je  $K$  - koeficijent raspodele,  $\Delta H^{\circ}$  - promena entalpije (J/mol) i  $\Delta S^{\circ}$  - promena entropije (J/mol K).

Promena Gibbs-ove slobodne energije,  $\Delta G^{\circ}$  (J/mol), je izračunata pomoću sledeće jednačine:

$$\Delta G^{\circ} = \Delta H^{\circ} - T \cdot \Delta S^{\circ} \quad (9.8)$$

Na slici 9.13 prikazana je zavisnost  $\ln K$  od  $1/T$  pri različitim odnosima seme:rastvarač. Vrednosti  $R^2$  su bliske jedinici, što potvrđuje lineranu zavisnost  $\ln K$  od  $1/T$ . Na osnovu nagiba i odsečka pravolinijskih zavisnosti određene su vrednosti promene entalpije,  $\Delta H^\circ$  i promene entropije,  $\Delta S^\circ$ , redom, a zatim su izračunate vrednosti promene Gibsove slobodne energije (jednačina 9.8). Vrednosti promena entalpije, entropije i Gibsove slobodne energije prikazane su u tabeli 9.8.



Slika 9.13 Zavisnost  $\ln K$  od  $1/T$  pri različitim odnosima seme:rastvarač (g/ml): 1:3 (o), 1:6,5 ( $\Delta$ ) i 1:10 ( $\square$ )

Tabela 9.8 Termodinamičke vrednosti ulja konoplje ekstrahovan maceracijom

Odnos seme:rastvarač, g/ml	T, °C	$\Delta S^\circ$ , J/mol K	$\Delta H^\circ$ , kJ/mol	$\Delta G^\circ$ , kJ/mol	$R^{2,a}$
1:3	20	44,19	10,54	-2,41	0,988
	45			-3,52	
	70			-4,62	
1:6,5	20	36,15	7,63	-2,96	0,950
	45			-3,86	
	70			-4,77	
1:10	20	33,09	6,17	-3,52	0,984
	45			-4,35	
	70			-5,17	

<sup>a</sup> $p < 0,001$

Promene entalpije i entropije za ekstrakciju ulja iz semena konoplje maceracijom su pozitivne u ispitivanom opsegu temperature ekstrakcije i odnosa seme:rastvarač. Saglasno tome, ekstrakcija ulja iz semena konoplje maceracijom je endoterman i nepovratan proces. Isti rezultati su dobijeni i u slučaju ekstrakcije ulja iz semena suncokreta (Topallar i Gecgel, 2000), pamuka (Saxena i sar. 2011), sojinih pahuljica (Rodrigues i sar. 2010) i maslinove pogače (Meziane i Kadi, 2008).



Promena Gibsove slobodne energije za ekstrakciju ulja iz semena konoplje je negativna, što znači da je proces ekstrakcije ulja spontan proces. Spontanost ekstrakcije ulja iz semena konoplje je favorizovana porastom temperature ekstrakcije, jer je vrednost promene Gibsove slobodne energije negativnija na višim temperaturama ekstrakcije.

Termodinamički parametri ekstrakcije ulja iz različitih biljnih sirovina, koji su dati u tabeli 9.9, pokazuju da je proces ekstrakcije ulja spontan, nepovratan i endoterman proces. Vrednosti promene entalpije i promene entropije procesa ekstrakcije ulja iz semena konoplje su slične vrednostima dobijenih prilikom ekstrakcije ulja iz semena suncokreta, otpad kokosa, kao i sačme masline, ricinusa i bele slačice, a znatno niže od ekstrakcije ulja iz semena pamuka, tikve i sojinih pahuljica. Sa druge strane, promena Gibsove slobodne energije ekstrakcije ulja iz semena konoplje je slična vrednosti za ekstrakciju ulja iz maslinove pogače, sačme ricinusa i bele slačice, veća od one za ekstrakciju ulja iz semena suncokreta i niža od vrednosti za ekstrakciju ulja iz semena pamuka i sojinih pahuljica.

Tabela 9.9 Poređenje termodinamičkih veličina ekstrakcije ulja iz semena konoplje sa ekstrakcijom ulja iz različitih biljnih sirovina

Biljni materijal	$T, ^\circ\text{C}$	$\Delta H^\circ, \text{kJ/mol}$	$\Delta S^\circ, \text{J/mol K}$	$\Delta G^\circ, \text{kJ/mol}$	Reference
Suncokretovo seme	30-60	11,2	36,75-39,60	-1,1– (-0,8)	Topallar i Gecgel (2000)
Sačma masline	20-50	12,9	59,3	-6,3– (-4,5)	Meziane i Kadi (2008)
Sačma ricinusa	20-55	12,27	57,41	-4,55- (-6,56)	Amarante i sar. (2014)
Otpad kokosa	70-80	12,01-13,35	36,73-39,57	-0,12- (-1,25)	Sulaiman i sar. (2013)
Sačma bele slačice	20-70	6,21-12,27	32,45	-4,92- (-3,30)	Stamenković i sar. (2017)
Sojine pahuljice	50-100	48,2-95,4	137-296	-10 - 4	Rodrigues i sar. (2010)
Seme pamuka	15-45	43,2-85,8	190,9-331,3	-21,0– (-10,4)	Saxena i sar. (2011)
Seme tikve	80-100	78,84	234	-8,9– (-3,9)	Nwabanne, (2012)
Seme konoplje	20-70	6,17-10,54	33,09-44,19	-5,17– (-2,41)	Ovaj rad

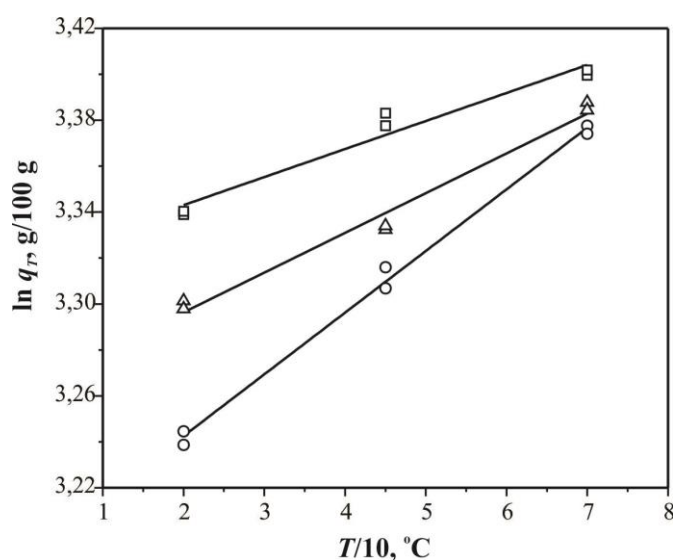
### 9.1.6.3. Temperaturni ekstrakcioni koeficijent

Temperaturni ekstrakcioni koeficijent, pokazuje povećanje prinosa ulja za svakih 10  $^\circ\text{C}$  povećanja temperature ekstrakcije, a definisan je sledećom jednačinom:

$$q_T = q_{T_c} \cdot \gamma^{T/10} \quad (9.9)$$

gde je  $\gamma$  - temperaturni ekstrakcioni koeficijent, a  $q_T$  i  $q_{T_0}$  - prinos ulja konoplje (g/100 g) na temperaturama  $T$  i  $T_0$  (u °C), redom. Temperaturni ekstrakcioni koeficijent se izračunava iz linearizovanog oblika jednačine (9.9).

Zavisnost  $\ln(q_T)$  od  $T/10$ , gde je  $T$  u °C prikazana je na slici 9.14. Vrednosti temperaturnog ekstrakcionog koeficijenta, izračunate iz nagiba pravolinijske zavisnosti, date su u tabeli 9.10. Sve  $R$ -vrednosti su statistički značajne na nivou  $p < 0,001$ . Prinos ulja iz semena konoplje se povećava sa svakih 10 °C povećanja temperature za faktor 1,012-1,027. Vrednosti temperaturnog ekstrakcionog koeficijenta slične su predhodno objavljenim vrednostima prilikom ekstrakcije ulja iz maslinove pogače (1,02-1,14) (Meziane and Kadi, 2008).



Slika 9.14 Zavisnost  $\ln(q_T)$  od  $T/10$  pri različitim odnosima seme:rastvarač (g/mL): 1:3 (o), 1:6,5 (Δ) i 1:10 (□)

Tabela 9.10 Temperaturni ekstrakcioni koeficijent za ulje semena konoplje

Odnos seme:rastvarač, g/ml	$\gamma$	$R^a$	MRPD, %
1:3	1,027	0,998	±0,1
1:6,5	1,017	0,991	±0,1
1:10	1,012	0,980	±0,1

<sup>a</sup>  $p < 0,001$ .

## 9.2. Dobijanje biodizela iz ulja konoplje

Kako je sadržaj SMK u ulju semena konoplje veći od 1,5 %, za sintezu MEMK primenjen je dvostepeni postupak, koji uključuje:

- ✓ kiselo-katalizovanu esterifikaciju SMK u početnom ulju i
- ✓ bazno-katalizovanu metanolizu esterifikovanog ulja (uljno-estarska faza dobijena u prvom stepenu).

Iako se za dobijanje MEMK iz uljnih sirovina sa visokim sadržajem SMK može koristiti kiselo-katalizovani postupak metanolize ulja, dvostepeni proces je, generalno, pogodniji jer kombinuje efikasnost kiselih katalizatora u esterifikaciji SMK i baznih katalizatora u metanolizi acilglicerola ulja. Ovaj postupak je primenjivan u sintezi biodizela iz različitih uljnih sirovina sa visokim sadržajem SMK (Banković-Ilić i sar. 2012; Lam i sar. 2010).

### 9.2.1. Kiselo-katalizovana esterifikacija SMK u ulju konoplje

Na bazi literaturnih podataka o optimalnim uslovima esterifikacije SMK (tabela 6.2), esterifikacija SMK u ulju konoplje je izvedena pri molskom odnosu metanol:ulje 8,5:1, količini katalizatora 2 % H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (računato na masu ulja) i na temperaturi 45 °C u trajanju 1 h. Nakon završene reakcije esterifikacije, kiselinski broj esterifikovanog ulja konoplje je iznosio 0,58 mg KOH/g ulja, što je u opsegu preporučenih vrednosti za izvođenje reakcije metanolize u prisustvu baznih katalizatora.

### 9.2.2. Bazno-katalizovana transesterifikacija esterifikovanog ulja konoplje

#### 9.2.2.1. Statistička optimizacija i modelovanje metanolize esterifikovanog ulja konoplje

Metanoliza esterifikovanog ulja konoplje je ispitivana pri različitim količinama negašenog kreča kao katalizatora (faktor *A*), početnim molskim odnosima metanol:ulje (faktor *B*) i vremenima trajanja reakcije (faktor *C*), prema eksperimentalnom planu 3<sup>3</sup> sa 3 centralne tačke. Matrica eksperimenata sa kodiranim i nekodiranim nivoima faktora i ostvarenim sadržajem MEMK, data je u tabeli 9.11. Sadržaj MEMK je korelisan sa kodiranim i nekodiranim (stvarnim) procesnim faktorima, polinomnom jednačinom drugog reda (9.10) i (9.11), redom:

$$y = 89,38 + 3,58 \cdot A + 0,033 \cdot B + 40,52 \cdot C - \\ -0,067 \cdot AB - 3,02 \cdot AC + 1,11 \cdot BC + \\ +0,20 \cdot A^2 + 0,71 \cdot B^2 - 32,39 \cdot C^2 \quad (9.10)$$

$$y = -131,53 + 4,41 \cdot A - 2,10 \cdot B + 8,71 \cdot C - 0,01 \cdot AB - 0,07 \cdot AC + 0,018 \cdot BC + 0,049 \cdot A^2 + 0,079 \cdot B^2 - 0,081 \cdot C^2 \quad (9.11)$$

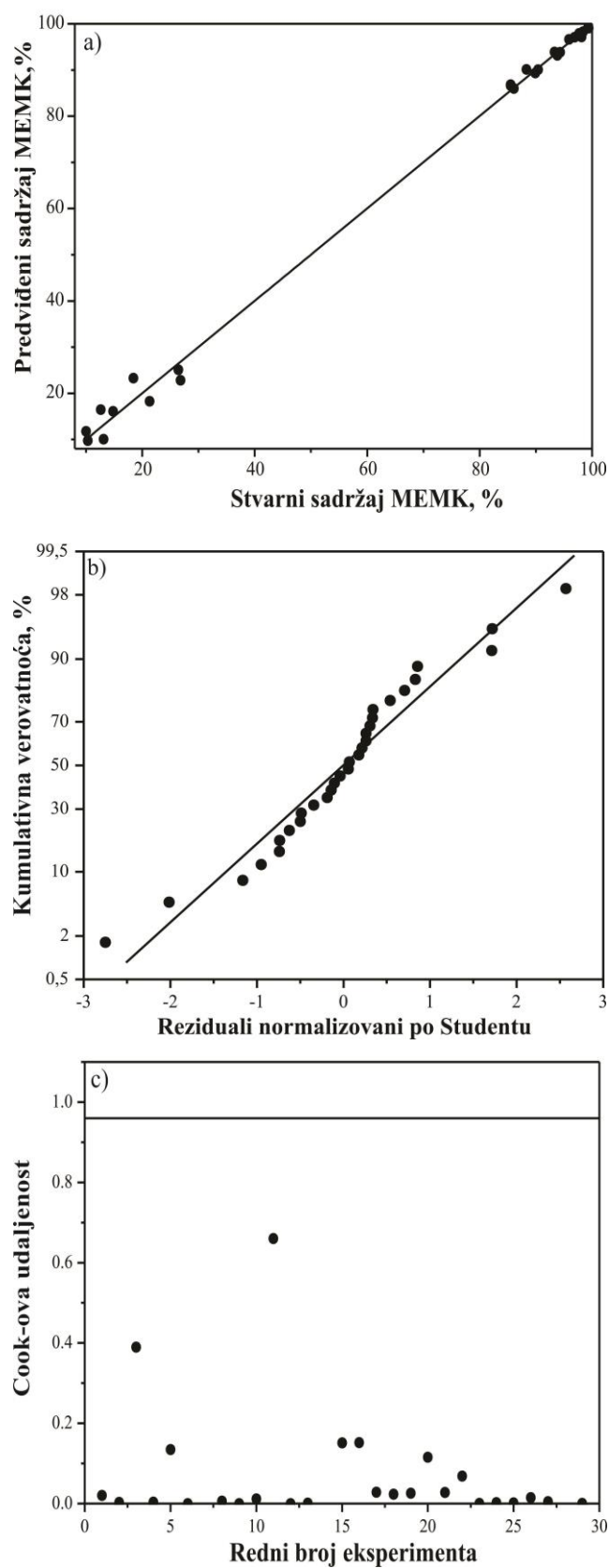
Tabela 9.11 Matrica eksperimentalnog plana  $3^3$  sa 3 centralne tačke

Proba	Matrica eksperimenata						Odziv	
	Kodirani faktori			Nekodirani faktori			Sadržaj MEMK, %	
	A	B	C	A	B	C	Stvarni	Predviđeni
1	-1	-1	-1	3	6:1	20	10,0	11,79
2	0	-1	-1	5	6:1	20	21,3	18,26
3	1	-1	-1	7	6:1	20	26,4	25,12
4	-1	0	-1	3	9:1	20	13,10	10,07
5	0	0	-1	5	9:1	20	12,60	16,47
6	1	0	-1	7	9:1	20	18,40	23,27
7	-1	1	-1	3	12:1	20	10,30	9,77
8	0	1	-1	5	12:1	20	14,80	16,11
9	1	1	-1	7	12:1	20	26,80	22,84
10	-1	-1	0	3	6:1	40	85,50	86,61
11	0	-1	0	5	6:1	40	90,40	90,06
12	1	-1	0	7	6:1	40	93,30	93,91
13	-1	0	0	3	9:1	40	86,10	85,99
14	0	0	0	5	9:1	40	89,90	89,38
15	1	0	0	7	9:1	40	93,80	93,16
16	-1	1	0	3	12:1	40	85,50	86,81
17	0	1	0	5	12:1	40	88,30	90,13
18	1	1	0	7	12:1	40	94,30	93,84
19	-1	-1	1	3	6:1	60	95,90	96,65
20	0	-1	1	5	6:1	60	96,90	97,09
21	1	-1	1	7	6:1	60	97,70	97,92
22	-1	0	1	3	9:1	60	98,10	97,15
23	0	0	1	5	9:1	60	98,10	97,51
24	1	0	1	7	9:1	60	98,40	98,28
25	-1	1	1	3	12:1	60	99,40	99,07
26	0	1	1	5	12:1	60	99,30	99,37
27	1	1	1	7	12:1	60	99,30	100,07
28	0	0	0	5	9:1	40	91,10	89,38
29	0	0	0	5	9:1	40	90,80	89,38
30	0	0	0	5	9:1	40	89,00	89,38

Kvalitet slaganje modela procenjen je preko  $F$ - i  $p$ -vrednosti, koeficijenata determinacije  $R^2$  i  $R_{adj}^2$ , i odstupanja od modela. Što je veća  $F$ -vrednost faktora, veći je i njegov značaj. Vrednosti  $p$  manje od 0,05 ukazuju na značajne faktore i njihove interakcije pri nivou poverenja 95 %. Visoka  $F$ -vrednost (874,56) i veoma niska  $p$ -vrednost ( $< 0,0001$ ) modela, ukazuju na njegovu značajnost u fitovanju eksperimentalnih podataka. Takođe, vrednost  $R^2$  od 0,997 pokazuje vrlo dobro slaganje eksperimentalnih vrednosti sadržaja MEMK sa vrednostima predviđenim modelom (slika 9.15a). Osim toga, mala vrednost MRPD ( $\pm 6,04$  %; 30 podataka) ukazuje na adekvatnost modela. Bliske vrednosti  $R_{adj}^2$  (0,996)

i  $R_{pred}^2$  (0,994), mala vrednost koeficijenta varijacije (3,09 %), kao i  $p$ -vrednost odstupanja od modela (0,082) potvrđuju preciznost modela pri fitovanju eksperimentalnih podataka. Slika 9.15b pokazuje da ne postoji problem normalnosti raspodele eksperimentalnih podataka, odnosno da su rezultati ANOVA validni. Pored toga, vrednosti *Cook*-ove udaljenosti (slika 9.15c) su daleko od granične vrednosti od 0,96, ukazujući da nema odstupanja vrednosti u datom skupu podataka.

Statistička značajnost modela, njegovih pojedinačnih faktora i njihovih interakcija u fitovanju eksperimentalnih podataka, ocenjeni su ANOVA metodom, a rezultati dati u tabeli 9.12. Statistički značaj faktora i njihovih međusobnih interakcija procenjuje se na osnovu  $F$  - i  $p$ -vrednosti. Rezultati ANOVA pokazuju da statistički značajan uticaj na sadržaj MEMK imaju koncentracija katalizatora ( $A$ ), vreme reakcije ( $C$ ), interakcija koncentracije katalizatora i vremena trajanja reakcije ( $AC$ ), kao i kvadrat vremena trajanja reakcije ( $C^2$ ), dok uticaji molskog odnosa metanol:ulje ( $B$ ), njegova interakcija sa druga dva faktora ( $AB$ ,  $BC$ ) i kvadrati koncentracije katalizatora i molskog odnosa metanol:ulje ( $A^2$ ,  $B^2$ ) nemaju statistički značaj na sadržaj MEMK, u primenjenom eksperimentalnom opsegu. Statistički neznačajan uticaj molskog odnosa metanol:ulje na prinos MEMK je, takođe, uočen za metanolizu rafinisanog palminog ulja (Suwanthai Punsuvon, 2016), ulja nima (Betiku i sar. 2017) i otpadnog korišćenog ulja (Muthi i Viruthagiri, 2015). Koeficijenti linearne regresije (jednačina 9.11) pokazuju da koncentracija katalizatora i vreme trajanje reakcije imaju pozitivan, a molski odnos metanol:ulje negativan uticaj na povećanje sadržaja MEMK. Na osnovu vrednosti linearnih regresionih koeficijenata i njihovih  $F$ -vrednosti (tabela 9.12), zaključuje se da vreme trajanja reakcije ima najveći uticaj na sadržaj MEMK, a zatim slede koncentracija katalizatora i na kraju molski odnos metanol:ulje. Najveći uticaj vremena trajanja reakcije na prinos MEMK je primećen i kod metanolize otpadnog korišćenog ulja (Aworanti i sar. 2013). Potpuno isti redosled uticaja procesnih uslova na sadržaj MEMK je zabeležen u slučaju metanolize rafinisanog palminog ulja (Suwanthai i Punsuvon, 2016). Prema drugim autorima, najveći uticaj na prinos MEMK imaju temperatura reakcije (Blagojević. 2013; Kostić i sar. 2016b; Tan i sar. 2017; Tshizanga i sar. 2017), koncentracija katalizatora (Betiku i sar. 2017; Kostić i sar. 2018; Muthi i Viruthagiri, 2015) i molski odnos metanol:ulje (El-Gendy i sar. 2015).



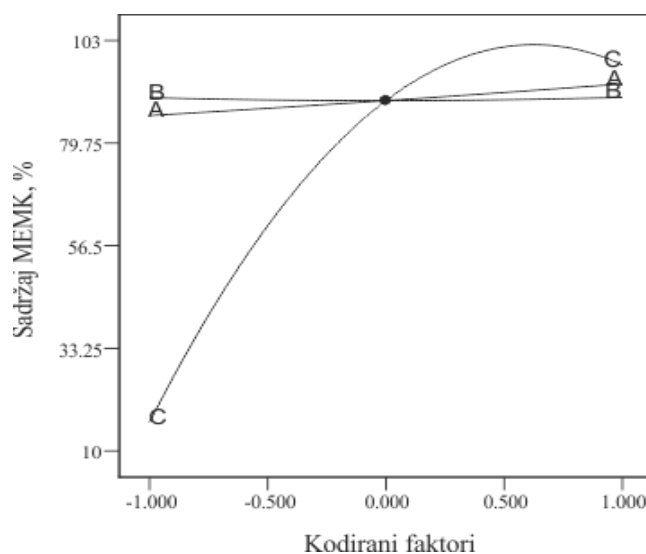
Slika 9.15 Zavisnost predviđenih i stvarnih vrednosti sadržaja MEMK ulja konoplje (a), ocena normalne raspodele ostataka (b) i Cook-ova udaljenost (c)

Tabela 9.12 Rezultati ANOVA

Izvor promene	Suma kvadrata	Broj stepeni slobode	Srednja kvadratna vrednost	F - vrednost	p - vrednost
Model	37396,89	9	4155,21	874,56	< 0,0001
A	231,13	1	231,13	48,65	< 0,0001
B	0,020	1	0,020	0,004	0,9489
C	29556,91	1	29556,91	6220,95	< 0,0001
AB	0,053	1	0,053	0,011	0,9167
AC	109,20	1	109,20	22,98	0,0001
BC	14,74	1	14,74	3,10	0,0935
A <sup>2</sup>	0,27	1	0,27	0,057	0,8145
B <sup>2</sup>	3,50	1	3,50	0,74	0,4008
C <sup>2</sup>	7191,88	1	7191,88	1513,70	< 0,0001
Reziduali	95,02	20	4,75		
Odstupanje od modela	92,32	17	5,43	6,03	0,0820
Čista greška	2,70	3	0,90		
Ukupna korekcija	37491,92	29			

$R^2 = 0,997$ ;  $R_{adj}^2 = 0,996$ ;  $R_{pred}^2 = 0,994$ ; C.V. = 3,09 %; i MRPD =  $\pm 6,04$  % (na osnovu 30 podataka).

Peturbacioni grafik (slika 9.16) omogućava sagledavanje uticaja procesnih faktora na sadržaj MEMK u celom ispitivanom opsegu. Veliki nagib krive vremena trajanja reakcije (faktor C) potvrđuje da sadržaj MEMK najviše zavisi od ovog faktora. Takođe, na osnovu krive može se zaključiti da sadržaj MEMK najpre raste sa vremenom, dostiže svoj maksimum a zatim dolazi do smanjenja sadržaja MEMK. Kriva koncentracije katalizatora (faktor A) je značajno manjeg nagiba, a molskog odnosa (faktor B) približno horizontalna što potvrđuje da molski odnos metanol:ulje nema statistički značajan uticaj na sadržaj MEMK u ispitivanom opsegu eksperimentalnih uslova.

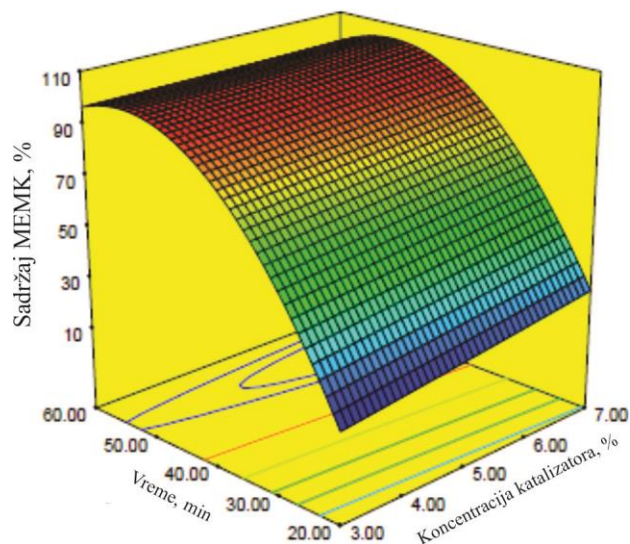


Slika 9.16 Peturbacioni dijagram (A – koncentracija katalizatora, B – molski odnos metanol:ulje i C - vreme reakcije)

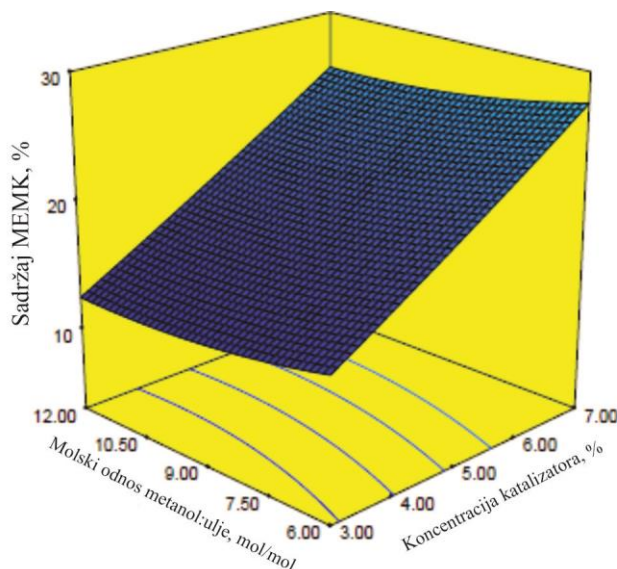
Sa slike 9.17, na kojoj je prikazana površina odziva prinosa MEMK kao funkcija koncentracije katalizatora i vremena trajanja reakcije pri molskom odnosu metanol:ulje 6:1, se može zaključiti, da se sadržaj MEMK povećava sa povećanjem vremena trajanja reakcije i koncentracije katalizatora. Sa napredovanjem reakcije, sadržaj MEMK najpre raste, dostiže svoj maksimum i onda blago opada, što može biti posledica povratne reakcije, tj. glicerolize MEMK ili njihove hidrolize. Generalno, u slučaju metanolize različitih biljnih ulja u prisustvu CaO kao katalizatora, sadržaj MEMK najpre raste sa povećanjem koncentracije katalizatora, a zatim se uočava blagi pad sadržaja MEMK (Anjana i sar. 2016; Farooq i sar. 2015; Hangun-Balkir, 2016; Lee i sar. 2015; Tan i sar. 2015).

Uticaj koncentracije katalizatora i molskog odnosa metanol:ulje na sadržaj MEMK je prikazan na slici 9.18. Sa slike se vidi, da se sadržaj MEMK povećava sa povećanjem koncentracije katalizatora i da je taj efekat izraženiji pri manjem odnosu metanol:ulje. Povećanje sadržaja MEMK sa povećanjem količine katalizatora je posledica povećanja broja čvrstih čestica CaO u reakcionoj smeši, a samim tim aktivnih centara katalize na njihovoj površini (Miladinović i sar. 2014). Molski odnos metanol:ulje nema uticaja na sadržaj MEMK pri nižim koncentracijama katalizatora, dok je pri višim koncentracijama katalizatora veći sadržaj MEMK ostvaren pri manjim vrednostima odnosa metanol:ulje. Ovakav negativan uticaj povećanje količine metanola na sadržaj MEMK se može objasniti time, da se sa povećanjem količine metanola u reakcionoj smeši smanjuje koncentracija katalizatora zbog povećanje ukupne zapremine reakcione smeše. Kao rezultat manje koncentracije katalizatora pri većoj količini metanola, smanjuje se broj prolaza čestica katalizatora kroz međufaznu površinu usled čega je manja dostupnost katalitički aktivne površine, tako da je i brzina prenosa mase TAG prema katalitički aktivnim centrima manja (Miladinović, 2013). Negativan efekat povećanje količine metanola na sadržaj MMK je uočen i prilikom metanolize ulja višnje (Blagojević, 2013). Generalno, u zavisnosti od tipa ulja, kao i izvora i koncentracije CaO, sadržaj MEMK raste sa povećanjem molskog odnosa metanol:ulje do 9:1 (Aworanti i sar. 2013; Buasri i sar. 2013; Kostić i sar. 2016b; Muthu i Viruthagiri, 2015), 12:1 (Hangun-Balkir, 2016; Miladinović i sar. 2104; Niju i sar. 2016; Suwanthai i Punsuvon, 2016; Tan i sar. 2015) ili 15:1 (Anjana i sar. 2016; Farooq i sar. 2015), dok dalje povećanje količine metanola nije imalo značajan uticaj na povećanje sadržaja MEMK.





Slika 9.17 Površina odziva prinosa MEMK kao funkcija koncentracije katalizatora i vremena trajanja reakcije pri molskom odnosu metanol:ulje od 6:1



Slika 9.18 Površina odziva sadržaja MEMK kao funkcija koncentracije katalizatora i molskog odnosa metanol:ulje pri vremenu trajanja reakcije od 20 min

Optimalni reakcioni uslovi za postizanje maksimalnog sadržaja MEMK po modelu polinomne jednačine drugog reda su: molski odnos metanol:ulje 7:1, koncentracija katalizatora 7 % i vreme trajanja reakcije 47 min, pri čemu je predviđeni sadržaj MEMK 102,3 %, što je blizu eksperimentalno određenoj vrednosti (99,1 %).

### 9.2.3. Modelovanje kinetike metanolize esterifikovanog ulja konoplje

Za modelovanje kinetike reakcije metanolize esterifikovanog ulja konoplje u prisustvu negašenog kreča kao katalizatora u šaržnom reaktoru sa mešanjem, korišćeni su:

- ✓ model pseudo- prvog reda reakcije i
- ✓ model promenljivog reda reakcije u odnosu na TAG i prvi red u odnosu na MEMK.

Reakcija metanolize ulja se odigrava u tri uzastopne reverzibilne reakcije u kojima nastaju DAG, MAG, MEMK i glicerol. Ukupna reakcija metanolize ulja može se prikazati sledećom stehiometrijskom jednačinom:



pri čemu je A – TAG, B – metanol, R – MEMK i S - glicerol.

Prilikom modelovanje kinetike metanolize esterifikovanog ulja konoplje uvedene su sledeće pretpostavke:

- a) ukupan proces metanolize uključuje prenos mase TAG prema aktivnim centrima katalizatora i hemijsku reakciju između adsorbovanih molekula TAG na površini katalizatora i metanola. U prvoj (početnoj) fazi reakcije ukupnu brzinu procesa određuje brzina prenosa mase, dok u kasnijoj fazi procesa hemijska reakcija kontroliše ukupnu reakciju. Posledica toga je sigmoidni oblik krive zavisnosti sadržaja MEMK sa vremenom, što je primećeno i prilikom metanolize suncokretovog ulja u prisustvu komercijalnog CaO (Veljković i sar. 2009),
- b) mešanje reakcione smeše je idealno, zbog čega su sastav reakcione smeše i prostorna raspodela čestica katalizatora u smeši uniformni,
- c) reakcija metanolize se odigrava na površini katalizatora (Granados i sar. 2007; Veljković i sar. 2009), između metoksidnih jona adsorbovanih na aktivnim centrima katalizatora i molekula acilglicerola u tečnoj fazi blizu aktivnih centara,
- d) brzina reagovanja TAG se može opisati kinetičkim modelom nepovratne reakcije pseudo-prvog reda (Veljković i sar. 2009; Stamenković i sar. 2010),
- e) brzina prenosa mase metanola prema katalitičkim aktivnim centrima, kao i brzina adsorpcije/desorpcije metanola, MEMK i glicerola ne ograničavaju ukupnu brzinu reakcije,
- f) homogena kataliza je zanemarljiva jer je količina katalizatora veća od kritične vrednosti ( $\geq 1$  %, računato na masu ulja) (Granados i sar. 2007),

- g) brzina unutrašnje difuzije ne utiče na brzinu reakcije metanolize, s obzirom da je katalizator sa malom specifičnom površinom i malom poroznošću (Miladinović i sar. 2014),
- h) neutralizacija SMK je zanemarljiva zbog niskog sadržaja SMK u esterifikovanom ulju konoplje (< 1,0 %),
- i) reakcija saponifikacije je zanemarljiva tako da je koncentracija katalizatora u reakcionoj smeši konstantna (Eze i sar. 2014; Veljković i sar. 2009).

U dosadašnjim istraživanjima kinetike heterogeno katalizovane metanolize korišćeni su različiti kinetički modeli. Prema jednoj grupi istraživača, kinetiku ukupne reakcije metanolize kontroliše prenos mase TAG u početnoj fazi i hemijska reakcija u kasnijoj fazi, zbog čega je brzina reakcije opisana dvema jednačinama. Ovaj model je uspešno korišćen u modelovanju metanolize biljnih ulja u prisustvu CaO (Veljković i sar. 2009), Ca(OH)<sub>2</sub> (Stamenković i sar. 2010), kalcijum metoksida (Deshmane i Adewuyi, 2013) i CaO/ZnO (Lukić i sar. 2013). Drugi istraživači su koristili složenije modele zasnovane na Eley-Riedal-ovom, Langmuir-Hinshelwood-Hougen-Watson-ovom ili Hattori-jevom mehanizmu reakcije (Davison i sar. 2013). Pored toga, za opisivanje kinetike heterogeno katalizovane reakcije korišćen je model koji uključuje promenljivi mehanizam i autokatalitičko ponašanje reakcije, koji uspešno opisuje kinetiku celog toka reakcije metanolize (Kostić i sar. 2016b; Miladinović, 2013; Miladinović i sar. 2014, 2016; Stojković i sar. 2016a).

### 9.2.3.1. Pseudo-prvi red reakcije u heterogenom i pseudo-homogenom režimu

Na osnovu pretpostavki (a) i (b) brzina konverzije TAG može biti prikazana sledećom jednačinom (Veljković i sar. 2009):

$$(-r_A) = -\frac{dC_A}{dt} = k_c a (C_A - C_{A,s}) \quad (9.13)$$

gde je  $k_c$  - koeficijent prenosa mase TAG,  $a$  - specifična međufazna površina,  $C_A$  i  $C_{A,s}$  - koncentracije TAG u tečnoj fazi i na površini čvrstog katalizatora, redom, i  $t$  - vreme. Kako je  $C_{A,s} = 0$  i  $C_A = C_{A0}(1 - x_A)$ , gde je  $C_{A0}$  - početna koncentracija TAG, nakon integracije jednačine (9.13), dobija se (Stamenković. 2008):

$$-\ln(1 - x_A) = k_c a \cdot t \quad (9.14)$$

gde je  $x_A$  - stepen konverzije TAG, a  $k_c a$  - zapreminski koeficijent prenosa mase TAG, koji se može izračunati iz nagiba linearne zavisnosti  $-\ln(1 - x_A)$  od  $t$ .

U drugoj fazi reakcije brzina prenosa mase TAG je veća od brzine hemijske reakcije, tako da brzina hemijske reakcije određuje ukupnu brzinu procesa. Na osnovu pretpostavke (d), brzina reagovanja TAG se može prikazati jednačinom (Veljković i sar. 2009):

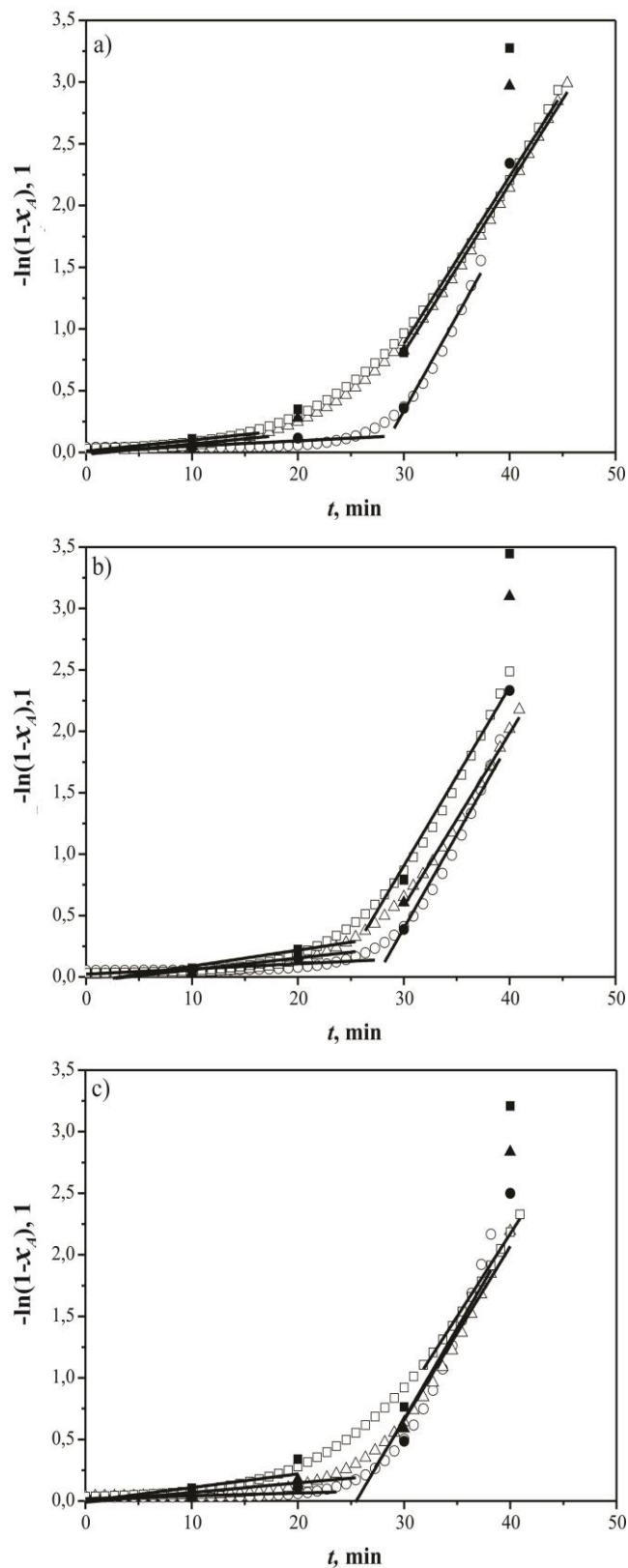
$$(-r_A) = -\frac{dC_A}{dt} = k_{app,1} \cdot C_A \quad (9.15)$$

gde je  $k_{app,1}$  - prividna konstanta brzine reakcije pseudo-prvog reda reakcije koja uključuje i koncentraciju katalizatora. Nakon integracije jednačine (9.15), dobija se sledeća jednačina:

$$-\ln(1 - x_A) = k_{app,1} \cdot t + C_1 \quad (9.16)$$

gde je  $C_1$  - integraciona konstanta. Vrednosti dve konstante  $k_{app,1}$  i  $C_1$  se izračunavaju iz nagiba i odsečka linearne zavisnosti  $-\ln(1 - x_A)$  od  $t$ , redom.

Zapreminski koeficijent prenosa mase TAG i prividna konstanta brzine reakcije pseudo-prvog reda su određeni iz nagiba linearne zavisnosti  $-\ln(1 - x_A)$  od  $t$  (jednačine 9.14 i 9.16), u početnoj i kasnijoj fazi reakcije, redom (slika 9.19), a njihove vrednosti su date u tabeli 9.13.



Slika 9.19 Zavisnost  $-\ln(1-x_A)$  sa vremenom u reakciji metanolize esterifikovanog ulja konoplje u prisustvu negašenog kreča, pri molskim odnosima metanol:ulje 6:1 (a), 9:1(b) i 12:1 (c), koncentraciji katalizatora (3 % – ●, 5 % – ▲ i 7 % – ■, računato na masu ulja) i temperaturi reakcije od 60 °C (eksperimentalni podaci – puni simboli; vrednosti sigmoidnog fita – prazni simboli)

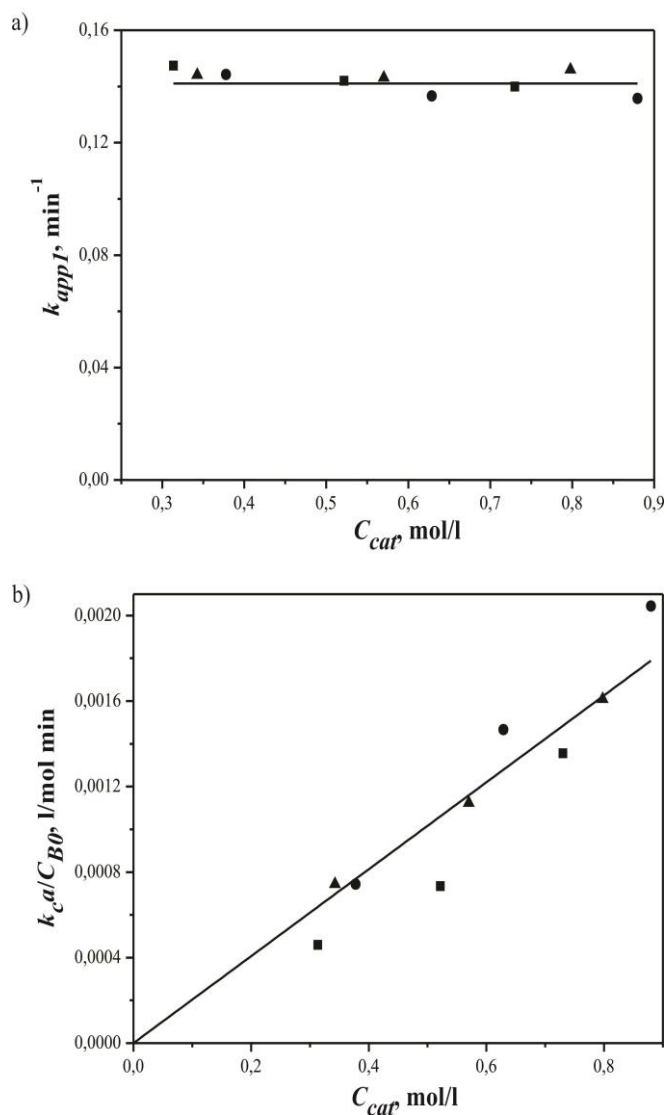
Tabela 9.13 Vrednosti parametara kinetičkog modela pseudo-prvog reda

Molski odnos metanol:ulje	Koncentracija katalizatora, mas %	$k_c a$ , min <sup>-1</sup>	$R^2$	$k_{app,1}$ , min <sup>-1</sup>	$R^2$
6:1	3	0,0036	0,879	0,144	0,957
	5	0,0071	0,946	0,137	0,996
	7	0,0099	0,975	0,136	0,995
9:1	3	0,0049	0,892	0,144	0,962
	5	0,0074	0,851	0,143	0,991
	7	0,0106	0,869	0,146	0,992
12:1	3	0,0037	0,886	0,147	0,949
	5	0,0059	0,927	0,142	0,987
	7	0,0109	0,962	0,133	0,994
				0,141±0,0065	

Slika 9.20a ilustruje zavisnost  $k_c a / C_{B0}$ , gde je  $C_{B0}$  – početna koncentracija metanola, od koncentracije katalizatora. Sa slike se vidi, da zapreminski koeficijent prenosa mase TAG raste proporcionalno sa povećanjem koncentracije katalizatora i količine metanola ( $R^2 = 0,981$ ):

$$k_c a = 0,002 \cdot C_{cat} \cdot C_{B0} \quad (9.17)$$

Na slici 9.20b prikazana je zavisnost prividne konstante brzine reakcije od koncentracije katalizatora pri različitim molskim odnosima metanol:ulje. Sa slike se vidi da prividna konstanta brzine reakcije ne zavisi od koncentracije katalizatora i količine metanola, pri čemu njena srednja vrednost iznosi  $0,141 \pm 0,006 \text{ min}^{-1}$ . Nezavisnost prividne konstante brzine reakcije pseudo-prvog reda od koncentracije katalizatora je pokazana i prilikom metanolize suncokretovog ulja (Veljković i sar. 2009) i ulja bele slačice (Kostić i sar. 2018), u prisustvu CaO i negašenog kreča kao katalizatora, redom. Dobijena vrednost prividne konstante brzine reakcije je veća od vrednosti dobijene prilikom metanolize ulja bele slačice ( $0,114 \text{ min}^{-1}$ ) i suncokretovog ulja ( $0,07 \text{ min}^{-1}$ ), što može biti posledica razlika u masnokiselinskom sastavu korišćenih ulja (Stojković i sar. 2016b).



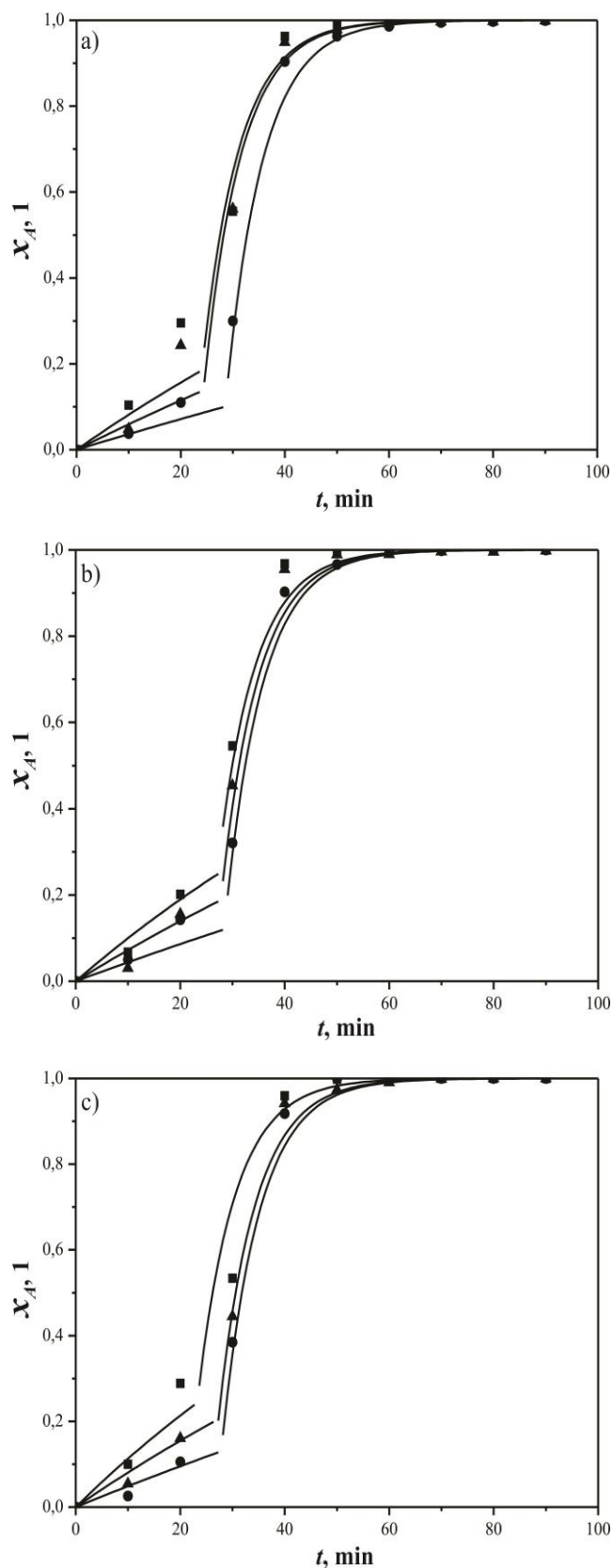
Slika 9.20 Zavisnost  $k_{app,1}$  (a) i  $k_c a / C_{B0}$  (b) od koncentracije katalizatora i pri različitim molskim odnosima metanol:ulje: 6:1 – ●; 9:1 – ▲; 12:1 – ■.

Za izračunavanje stepena konverzije TAG na osnovu predloženog kinetičkog modela korišćene su sledeće jednačine:

$$x_A = 1 - \exp(-0,00129 \cdot C_{cat} \cdot C_{B0} \cdot t) - \text{limitirajući stupanj: prenos mase TAG} \quad (9.18)$$

$$x_A = 1 - \exp(-0,1145 \cdot t - C_1) - \text{limitirajući stupanj: brzina hemijske reakcije} \quad (9.19)$$

Sa slike 9.21 se vidi dobro slaganje između izračunatih i eksperimentalnih vrednosti stepena konverzije TAG, što potvrđuje i niska vrednost MRPD, koja iznosi  $\pm 9,9\%$  (81 podatak), pa se može zaključiti da se predloženi kinetički model može uspešno koristiti za modelovanje reakcije metanolize esterifikovanog ulja konoplje u prisustvu negašenog kreča kao katalizatora.



Slika 9.21 Promena stepena konverzije TAG u toku reakcije metanolize esterifikovanog ulja konoplje u prisustvu negašenog kreča, pri molskim odnosima metanol:ulje 6:1 (a), 9:1 (b) i 12:1 (c), koncentraciji katalizatora (3 % – ●, 5 % – ▲ i 7 % – ■, računato na masu ulja) i temperaturi reakcije od 60 °C (simboli - eksperimentalne vrednosti; linija – model)



### 9.2.3.2. Model promenljivog reda reakcije u odnosu na TAG i autokatalitičke reakcije

Model koji uključuje promenljivi mehanizam i autokatalitičku reakciju su prvobitno razvili Miladinović i sar. (2014) za opisivanje kinetike metanolize suncokretovog ulja u prisustvu negašenog kreča kao katalizatora. Prednost predloženog kinetičkog modela, u odnosu na jednostavniji model nepovratne reakcije pseudo-prvog reda, je opisivanje kinetike reakcije metanolize u njenom celom toku pomoću jedne jednačine, čiji parametri mogu biti određeni bez složenih matematičkih izračunavanja. Ovaj model je uspešno korišćen za opisivanje kinetike reakcije alkoholize različitih izvora TAG u šaržnom (Kostić i sar. 2016b; Miladinović i sar. 2014, 2016; Stojković i sar. 2016a; Veličković i sar. 2016) i kontinualnom (Stojković i sar. 2016a) reaktoru. Ovaj model kombinuje promenljivi red reakcije u odnosu na TAG i autokatalitičku prirodu reakcije metanolize, i opisan je jednačinom:

$$\left(-\frac{dC_A}{dt}\right) = k_m \cdot \frac{C_A}{K + C_A} \cdot (C_{RO} + C_R) \quad (9.20)$$

gde je  $k_m$  - prividna konstanta brzine reakcije,  $C_A$  - koncentracija TAG,  $C_{RO}$  - hipotetička početna koncentracija MEMK koja odgovara početnoj dostupnoj aktivnoj površini katalizatora,  $C_R$  - koncentracija MEMK i  $K$  - parametar modela kojim se definiše afinitet TAG prema aktivnim centrima katalizatora. Ako se koncentracije TAG i MEMK-a izraze preko stepena konverzije, jednačina (9.20) se transformiše u sledeću jednačinu:

$$\frac{dx_A}{dt} = k_m \frac{(1-x_A) \cdot (C_{RO} + 3 \cdot C_{A0} \cdot x_A)}{K + C_{A0}(1-x_A)} \quad (9.21)$$

Kinetički parametri ( $k_m$ ,  $K$  i  $C_{RO}$ ) metanolize esterifikovanog ulja konolje su izračunati korišćenjem nelinearne regresije primenom kompjuterskog programa Polymath i njihove vrednosti date su u tabeli 9.14.

Tabela 9.14 Vrednosti kinetičkih parametara  $k_m$ ,  $K$  i  $C_{RO}$

Molski odnos metanol:ulje	Koncentracija katalizatora, %	$k_m$ , min <sup>-1</sup>	$K$ , mol/l	$C_{RO}$ , mol/l	$R^2$
6:1	3	0,144	0,96	0,002	0,931
	5	0,137	1,50	0,006	0,989
	7	0,130	1,81	0,006	0,987
9:1	3	0,139	0,92	0,0006	0,930
	5	0,151	1,15	0,006	0,970
	7	0,152	1,41	0,006	0,980
12:1	3	0,146	0,87	0,0001	0,975
	5	0,131	0,94	0,006	0,963
	7	0,135	1,46	0,006	0,978
		0,141±0,0081			

S obzirom da se vrednosti  $C_{AO}$  kreću u opsegu od 0,807 do 0,670 mol/l pri molskim odnosima metanol:ulje od 6:1 do 12:1, može se zaključiti da je  $C_{RO} \ll 3C_{AO}$  (tabela 9.14), pa jednačina (9.21) može biti pojednostavljena:

$$\frac{dx_A}{dt} = 3k_m \frac{(1-x_A) \cdot x_A}{\frac{K}{C_{A0}} + 1 - x_A} \quad (9.22)$$

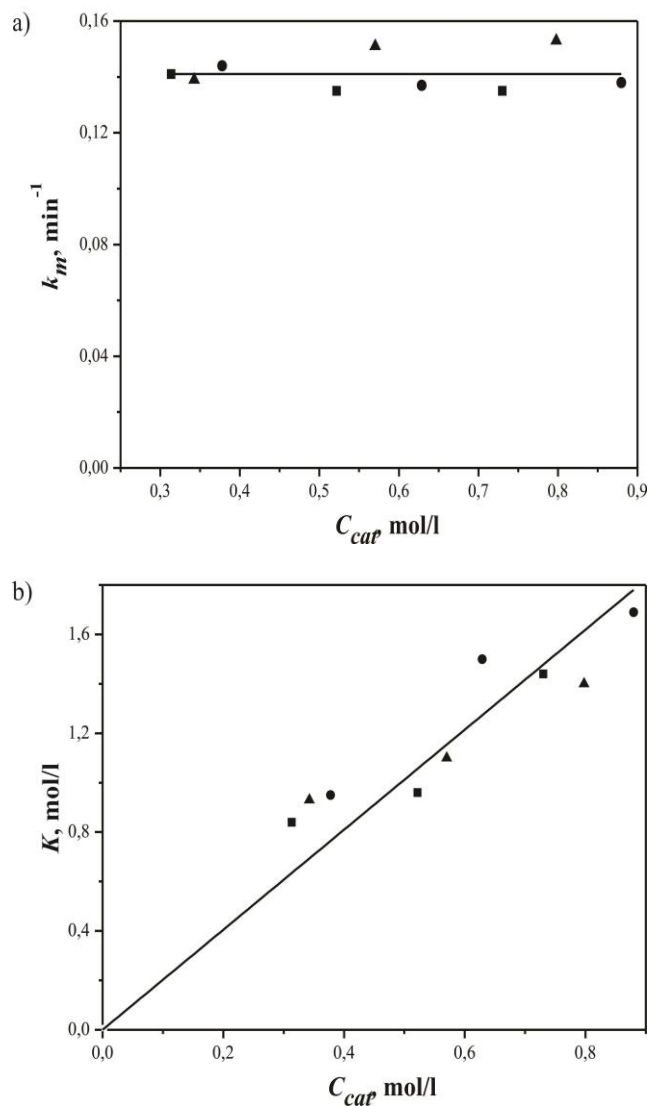
Vrednosti parametra na ovaj način uprošćenog modela (jednačina 9.22) su izračunati primenom nelinearne regresije, a njihove vrednosti date su u tabeli 9.15.

Tabela 9.15 Vrednosti parametra uprošćenog modela

Molski odnos metanol:ulje	Koncentracija katalizatora, %	$k_m$ , min <sup>-1</sup>	$K$ , mol/l	$R^2$
6:1	3	0,144	0,95	0,932
	5	0,137	1,50	0,975
	7	0,138	1,69	0,987
9:1	3	0,139	0,93	0,926
	5	0,151	1,10	0,923
	7	0,153	1,40	0,980
12:1	3	0,141	0,84	0,974
	5	0,135	0,96	0,967
	7	0,135	1,44	0,979
		0,141±0,0066		

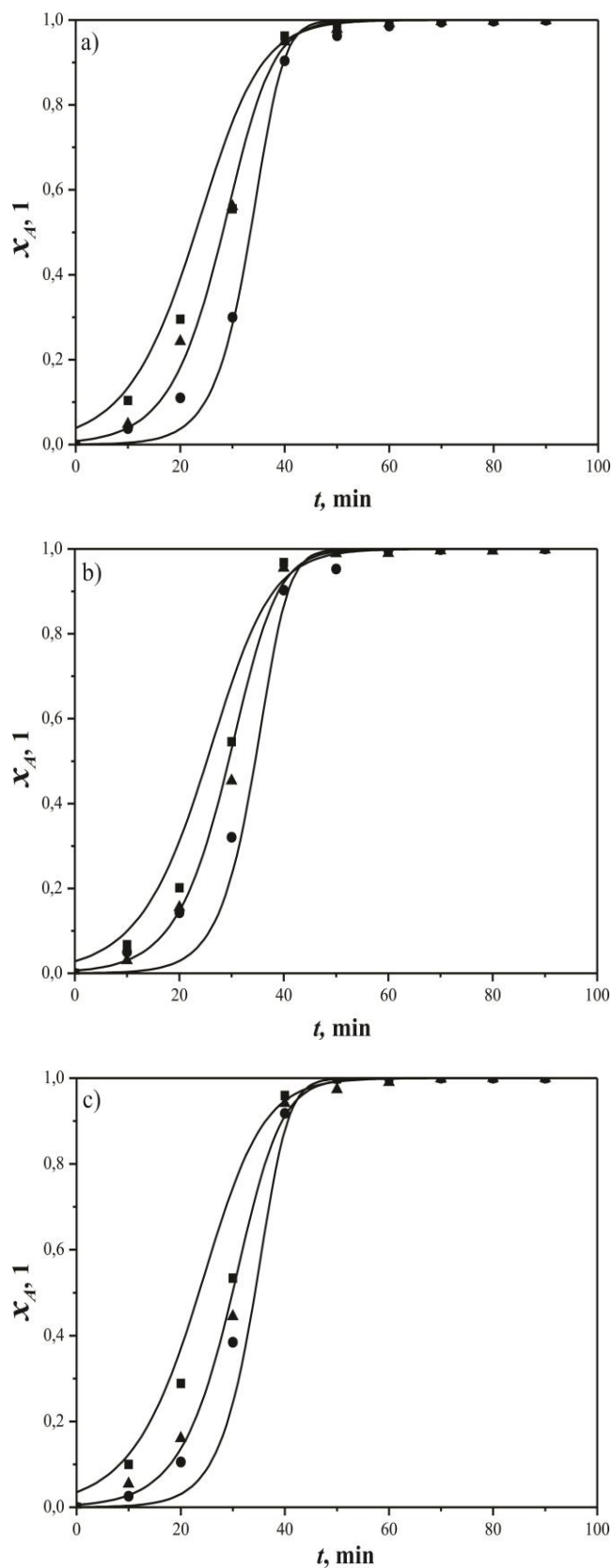
Na slici 9.22 je prikazana zavisnost kinetičkih parametara  $k_m$  i  $K$  od koncentracije katalizatora pri različitim molskim odnosima metanol:ulje. Sa slike 9.22a se vidi da parametar  $k_m$  ne zavisi od koncentracije katalizatora i molskog odnosa metanol:ulje a njegova srednja vrednost iznosi 0,141±0,007 min<sup>-1</sup>. Dobijena vrednost  $k_m$  je potpuno identična vrednosti  $k_{app,1}$  dobijene iz modela nepovratne reakcije pseudo-prvog reda reakcije. Slika 9.22b pokazuje da vrednost parametra  $K$  zavisi od koncentracije katalizatora, ali ne i od molskog odnosa metanol:ulje. Kako parametar  $K$  predstavlja afinitet TAG prema katalitički aktivnim centrima, njegova vrednost linearno raste sa povećanjem koncentracije katalizatora ( $R^2 = 0,982$ ):

$$K = 2,02 \cdot C_{cat} \quad (9.23)$$



Slika 9.22 Zavisnost  $k_m$  (a) i  $K$  (b) od koncentracije katalizatora pri različitim molskim odnosima metanol:ulje: 6:1 - ●; 9:1 - ▲; 12:1 - ■.

Pouzdanost modela ispitana je upoređivanjem eksperimentalnih i izračunatih vrednosti stepena konverzije TAG (slika 9.23). Kinetički model sa zadovoljavajućom tačnošću opisuje eksperimentalne vrednosti stepena konverzije TAG, što potvrđuje i mala vrednost MRPD ( $\pm 13,1$  %, 81 podatak).



Slika 9.23 Promena stepena konverzije TAG u toku reakcije metanolize esterifikovanog ulja konoplje u prisustvu negašenog kreča pri molskim odnosima metanol:ulje 6:1 (a), 9:1 (b) i 12:1(c), koncentraciji katalizatora (3 % – ●, 5 % – ▲ i 7 % – ■, računato na masu ulja) i temperaturi reakcije od 60 °C (simboli - eksperimentalne vrednosti; linija – model)

#### 9.2.4. Poređenje kinetičkih modela reakcije metanolize esterifikovanog ulja konoplje

Za opisivanje kinetike metanolize esterifikovanog ulja konoplje u prisustvu negašenog kreča korišćena su dva kinetička modela, i to model koji uključuje dve jednačine pseudo-prvog reda i model promenljivog reda reakcije u odnosu na TAG i autokatalitičku prirodu reakciju metanolize. Vrednosti prividnih konstanti brzine reakcije, opsezi  $R^2$  -vrednosti i vrednosti srednjeg relativnog odstupanja za oba kinetička modela date su u tabeli 9.16. Iz tabele se može zaključiti da prividne konstante brzine hemijske reakcije imaju istu vrednost u slučaju oba kinetička modela. Međutim, na osnovu veće vrednosti  $R^2$  i niže vrednosti MRPD može se zaključiti da je kinetički model nepovratne reakcije pseudo-prvog reda precizniji u opisivanju kinetike reakcije metanolize esterifikovanog ulja konoplje. Nedostatak modela nepovratne reakcije pseudo-prvog reda se ogleda u tome, što ne opisuje promenu u srednjem delu reakcije, tj. ne zna se tačan kraj prvog odnosno početak drugog dela reakcije.

Tabela 9.16 Poređenje kinetičkih modela primenjenih u opisivanju kinetike reakcije metanolize esterifikovanog ulja konoplje

Kinetički model	$k_{app,1}, \text{min}^{-1}$	$k_m, \text{min}^{-1}$	$R^2$	MRPD, %
Nepovratna reakcija pseudo-prvog reda	$0,141 \pm 0,0065$	-	0,949-0,996	9,9
Model promenljivog reda reakcije u odnosu na TAG i autokatalitičke prirode reakcije		$0,141 \pm 0,0066$	0,923-0,987	13,1

#### 9.2.5. Osobine biodizela ulja konoplje

Posle prečišćavanja metil-estarske faze reakcione smeše, određene su neke fizičko-hemijske karakteristike dobijene smeše MEMK, karakteristične za biodizel, a rezultati su dati u tabeli 9.17. Poređenja radi, u ovoj tabeli date su i vrednosti koje su propisane standardom kvaliteta biodizela EN 14214. Kao što se vidi iz tabele, skoro sve ispitivane karakteristike biodizela dobijenog iz ulja konoplje su u opsegu vrednosti standarda kvaliteta biodizela EN 14214. Izuzetak predstavlja jodni broj, čija je maksimalno dozvoljena vrednost prema Evropskom EN 14214 standardu 120 g I<sub>2</sub>/100 g ulja, dok prema Američkom ASTM D6751 standardu njegova vrednost nije specificirana. Vrednost jodnog broja smeše MEMK, koja zavisi od masnokiselinskog sastava ulja, utiče na oksidativnu stabilnost biodizela. Brzina oksidacije NMK zavisi, kako od broja dvostrukih veza, tako i od njihovog položaja u samom lancu. Pored vrste sirovine, odnosno sastava masnih kiselina i udela NMK u biodizelu, postoji još nekoliko faktora koji utiču na proces oksidacije biodizela tokom skladištenja, a to su: prisustvo vazduha, svetlosti, visoke temperature, prisustvo antioksidanasa, kao i moguće

prisustvo metala u rezervoarima koji imaju katalitički efekat na proces oksidacije. Problem oksidacije može se rešiti dodavanjem prirodnih antioksidanasa u biodizel, kao što su: tokoferoli,  $\beta$ -karoten, askorbinska kiselina i flavonoidi (Canha i sar. 2012; de Sousa i sar. 2014; Jain i Sharma, 2010).

Tabela 9.17 Osobine biodizela ulja konoplje

Osobina	MEMK ulja konoplje	EN 14214
Gustina (15 °C), kg/m <sup>3</sup>	881	860-900
Viskozitet (40 °C), mm <sup>2</sup> /s	3,8	3,5-5,0
Kiselinski broj, mg KOH/g	0,31	0,50 max
Jodni broj, g I <sub>2</sub> /100 g	151	120 max
Sadržaj vode, mg/kg	275	500 max
MEMK, %	99,1	96,5 min
MAG, %	0,5	0,8 % max
DAG, %	0,2	0,2 % max
TAG, %	0,2	0,2 % max

## ZAKLJUČAK

Cilj ovog rada je bila ekstrakcija ulja iz semena konoplje i njegova primena u proizvodnji biodizela. Ekstrakcija ulja konoplje je vršena korišćenjem različitih tehnika ekstrakcije (maceracija, ekstrakcija Soxhlet-om i hladno presovanje). Najveći prinos ulja je ostvaren ekstrakcijom po Soxhlet-u, zatim maceracijom, a najmanji hladnim presovanjem. Ekstrakcija ulja maceracijom je vršena *n*-heksanom na različitim temperaturama (20, 45 i 70 °C) i odnosima seme:rastvarač: (1:3, 1: 6,5 i 1:10 g/ml). Dobijanje biodizela iz hladno presovanog ulja konoplje je, zbog većeg sadržaja SMK, izvedena dvostepenim postupkom, koji obuhvata esterifikaciju SMK u ulju primenom H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> kao katalizatora i metanolizu esterifikovanog ulja u prisustvu negašenog kreča kao katalizatora. Bazno katalizovana metanoliza esterifikovanog ulja konoplje je izvedena u šaržnom reaktoru sa mešanjem, na atmosferskom pritisku, temperaturi od 60 °C, pri različitim koncentracijama katalizatora (3, 5 i 7 %) i molskim odnosima metanol:ulje (6:1, 9:1 i 12:1). Realizovanim istraživanjima u potpunosti su ostvareni svi postavljeni ciljevi doktorskog rada u pogledu mehanizma, optimizacije i kinetike procesa ekstrakcije ulja maceracijom i metanolize ulja konoplje. Osim toga, urađena je termodinamička analiza procesa ekstrakcije ulja iz semena konoplje.

RSM u kombinaciji sa punim faktorijelnim planom 3<sup>3</sup> sa ponavljanjem i metod ANN su se pokazale uspešnim prilikom modelovanja procesa ekstrakcije ulja konoplje maceracijom. Kod RSM, jednačina drugog reda i ANOVA su korišćene za utvrđivanje uticaja temperature ekstrakcije, odnosa seme:rastvarač i vreme trajanja ekstrakcije na prinos ulja, kao i za određivanje optimalnih uslova ekstrakcije koji obezbeđuju maksimalni prinos ulja. RSM je pokazala da najveći uticaj na prinos ulja konoplje ima temperatura ekstrakcije, a zatim odnos seme:rastvarač i vreme trajanje ekstrakcije. Iako su oba primenjena modela (RSM i ANN) bila pouzdana za predviđanje prinosa ulja konoplje, veća *R*<sup>2</sup> i manja MRPD vrednost čine model ANN nešto boljim u modelovaju eksperimentalnih rezultata ekstrakcije ulja konoplje maceracijom u odnosu na RSM model. Maksimalne vrednosti prinosa ulja koje predviđaju ova dva modela su međusobno vrlo bliske, i slažu se sa eksperimentalno određenim vrednostima prinosa ulja.

Prinos ulja konoplje generalno raste sa povećanjem temperature i odnosa seme:rastvarač, dok sa povećanjem vremena trajanja ekstrakcije prinos ulja najpre raste, dostiže svoj plato nakon čega se prinos ulja ne menja. Uočeno je da na višim temperaturama, povećanje odnosa seme:rastvarač ima negativan efekat na prinos ulja. Za opisivanje kinetike ekstrakcije ulja konoplje maceracijom korišćena su dva modela: fenomenološki model – koji

se zasniva na istovremenom odigravanju faze ispiranje i difuzije; i jednostavniji model - koji se zasniva na trenutnom ispiranju i difuziji. Izuzetno male vrednosti MRPD između predviđenih i stvarnih vrednosti prinosa ulja ukazuju na to da se oba kinetička modela mogu uspešno koristiti u modelovanju procesa ekstrakcije ulja konoplje. Najveća količina ulja (80 %) se ekstrahuje u fazi ispiranja, kao rezultat dobrog usitnjavanja semena konoplje. Konstante brzine ispiranja i difuzije,  $k_1$  i  $k_2$ , se povećavaju sa povećanjem temperature ekstrakcije i odnosa seme:rastvarač, dok vrednost frakcije ulja konoplje izdvojenog ispiranjem,  $f$ , ne zavisi od temperature ekstrakcije i odnosa seme:rastvarač. Analizom termodinamičkih parametara se pokazalo da je process ekstrakcije ulja maceracijom endoterman, nepovratan i spontan proces.

Metanoliza esterifikovanog ulja konoplje je ispitivana pri različitim reakcionim uslovima, koji su odabrani tako da odgovaraju faktorijelnom planu  $3^3$  sa 3 centralne tačke. Eksperimentalne vrednosti sadržaja MEMK u uljno-estraskoj fazi reakcione smeše su fitovane modelom drugog reda, koji se pokazao pouzdanim u predviđanju vrednosti sadržaja MEMK. Rezultati ANOVA su pokazali da statistički značajan uticaj na sadržaj MEMK, pri 95 % nivou poverenja, imaju koncentracija katalizatora, vreme reakcije, interakcija koncentracije katalizatora i vremena trajanja reakcije, kao i kvadrat vremena trajanja reakcije, dok molski odnos metanol:ulje, njegova interakcija sa druga dva faktora i kvadrati molskog odnosa metanol:ulje i koncentracije katalizatora nisu imali statistički značajan uticaj na sadržaj MEMK. Najveći uticaj na sadržaj MEMK imalo je vreme trajanje reakcije, zatim koncentracija katalizatora i na kraju molski odnos metanol:ulje. Sadržaj MEMK raste sa napredovanjem reakcije i povećanjem koncentracije katalizatora. Sa druge strane, povećanje molskog odnosa metanol:ulje ima negativan efekat na sadržaj MEMK. Optimalni uslovi reakcije metanolize koji omogućavaju postizanje maksimalnog sadržaja MEMK ulja konoplje su određeni rešavanjem jednačine drugog reda i iznose: molski odnos metanol:ulje 7:1, količina katalizatora 7 % i vreme trajanja reakcije 47 min. Pri ovim uslovima, predviđen sadržaj MEMK (102,3 %) je blizu eksperimentalno određenoj vrednosti od 99,1 %.

U kinetičkom modelovanju reakcije metanolize esterifikovanog ulja konoplje uspešno su se pokazala dva kinetička modela, i to: model nepovratne reakcije pseudo-prvog reda i model koji obuhvata promenljivi red reakcije u odnosu na TAG i autokatalitičko ponašanje reakcije. Prividna konstanta brzine reakcije oba modela ne zavisi od koncentracije katalizatora i molskog odnosa metanol:ulje, a njena vrednost iznosi  $0,141 \text{ min}^{-1}$ . Međutim, nešto veće  $R^2$  i manje MRPD vrednosti modela nepovratne reakcije pseudo prvog reda, ukazuju da je ovaj model bolji za opisivanje kinetike reakcije metanolize ulja konoplje.



Visok sadržaj MEMK i fizičko-hemijske osobine dobijenog biodizela, koje su izuzev jednog broja u okviru vrednosti propisanih standardom kvaliteta biodizela EN 14214, čine ulje konoplje pogodnom sirovinom za dobijanje biodizela.

## LITERATURA

Abdulkarim SM, Long K, Lai OM, Muhammad SKS, Ghazali HM. Some physico-chemical properties of *Moringa oleifera* seed oil extracted using solvent and aqueous enzymatic methods. *Food Chem* 93 (2005) 253–263

Abdolshahi A, Majd MH, Rad JS, Taheri M, Shabani A, da Silva JAT. Choice of solvent extraction technique affects fatty acid composition of pistachio (*Pistacia vera* L.) oil. *J Food Sci Technol* 52(4) (2015) 2422–2427

Adeeko KA, Ajibola OO. Processing factors affecting yield and quality of mechanically expressed groundnut oil. *J Agric Eng Res* 45 (1990) 31-43

Ahmad M, Ullah K, Khan MA, Zafar M, Tariq M, Ali S, Sultana S. Physicochemical analysis of hemp oil biodiesel: A promising non edible new source for bioenergy. *Energy Source Part A* 33 (2011) 1365–1374

Akinoso R, Oni PO. Optimization of solvent extracted melon seed oil using RSM. *Eur. J. Lipid Sci Technol* 114 (2012) 607–611

Akintunde AM, Ajala SO, Betiku E. Optimization of Bauhinia monandra seed oil extraction via artificial neural network and response surface methodology: A potential biofuel candidate. *Ind Crop Prod* 67 (2015) 387–394

Akinfalabi S-I, Rashid U, Yunus R, Taufiq-Yap YH. Synthesis of biodiesel from palm fatty acid distillate using sulfonated palm seed cake catalyst. *Renew Energy* 111 (2017) 611-619

Aladić K, Jokić S, Moslavac T, Tomas S, Vidović S, Vladić J, Šubarić D. Cold pressing and supercritical CO<sub>2</sub> extraction of hemp (*Cannabis sativa*) seed oil. *Chem Biochem Eng Q* 28 (4) (2014) 481–490

Aladić K, Jarni K, Barbir T, Vidović S, Vladić J, Bilić M, Jokić S. Supercritical CO<sub>2</sub> extraction of hemp (*Cannabis sativa* L.) seed oil. *Ind Crop Prod* 76 (2015) 472–478

Alba-Rubio AC, Alonso Castillo ML, Albuquerque MCG, Mariscal R, Cavalcante Jr CL, Granados LM. A new and efficient procedure for removing calcium soaps in biodiesel obtained using CaO as a heterogeneous catalyst. *Fuel* 95 (2012) 464–470

Alptekin E, Canakci M. Optimization of transesterification for methyl ester production from chicken fat. *Fuel* 90 (2011) 2630–2638

Amarante RCA, Oliveira PM, Schwantes FK, Villarreyes JAM. Oil Extraction from castor cake using ethanol: kinetics and thermodynamics. *Ind Eng Chem Res* 53 (2014) 6824–6829

Anjana PA, Niju S, Begum KMMS, Anantharaman N. Utilization of limestone derived calcium oxide for biodiesel production from non-edible pongamia oil. *Environ Progress Sust Energy* 35 (2016) 1758-1764

Anwar F, Latif S, Ashraf M. Analytical characterization of hemp (*Cannabis sativa*) seed oil from different agro-ecological zones of Pakistan. *J Am Oil Chem Soc* 83 (2006) 323–329

AOCS, 1980. Official and Tentative Methods. American Oil Chemists' Society, Chicago

Avhad MR, Marchetti JM. Innovation in solid heterogeneous catalysis for the generation of economically viable and ecofriendly biodiesel: A review. *Catalysis Rev* 58 (2016) 157-208

Avhad MR, Marchetti JM. A review on recent advancement in catalytic materials for biodiesel production. *Renew Sust Energy Rev* 50 (2015) 696–718

Avramović JM, Stamenković OS, Todorović ZB, Lazić ML, Veljković VB. The optimization of the ultrasound-assisted base-catalyzed sunflower oil methanolysis by a full factorial design. *Fuel Process Technol* 91 (2010) 1551–1557

Aworanti OA, Agarry SE, Ajani AO. Statistical optimization of process variables for biodiesel production from waste cooking oil using heterogeneous base catalyst. *British Biotech J* 3 (2013) 116-132

Azmir J, Zaidul ISM, Rahman MM, Sharif KM, Sahena F, Jahurul MHA, Mohamed A. Optimization of oil yield of *Phaleria macrocarpa* seed using response surface methodology and its fatty acids constituents. *Ind Crop Prod* 52 (2014) 405– 412

Azad AK, Rasul MG, Khan MMK, Sharma SC, Mofijur M, Bhuiya MMK. Prospects, feedstocks and challenges of biodiesel production from beauty leaf oil and castor oil: A nonedible oil sources in Australia. *Renew Sust Energy Rev* 61 (2016) 302–318

Banković–Ilić IB, Stamenković OS, Veljković VB. Biodiesel production from non–edible plant oils. *Renew Sust Energy Rev* 16 (2012) 3621–3647

Banković–Ilić IB, Stamenković OS, Veljković VB. Waste animal fats as feedstocks for biodiesel production. *Renew Sust Energy Rev* 32 (2014) 238–254

Bashiri H, Pourbeiram N. Biodiesel production through transesterification of soybean oil: A kinetic Monte Carlo study. *J Mol Liq* 223 (2016) 10–15

Bazargan A, Kostić MD, Stamenković OS, Veljković VB, McKay G. A calcium oxide-based catalyst derived from palm kernel shell gasification residues for biodiesel production. *Fuel* 150 (2015) 519–525

Betiku E, Adepoju TF, Omole AK, Aluko SE. Statistical approach to the optimization of oil from beniseed (*Sesamum indicum*) oilseeds. *J Food Sci Eng* 2 (2012) 351-357

Betiku E, Adepoju TF. Sorrel (*Hibiscus sabdariffa*) seed oil extraction optimization and quality characterization. *A Chem Sci J* 3 (4) (2013) 449-458

Betiku E, Omilakin OR, Ajala SO, Okeleye AA, Taiwo AE, Solomon BO. Mathematical modeling and process parameters optimization studies by artificial neural network and response surface methodology: A case of non-edible neem (*Azadirachta indica*) seed oil biodiesel synthesis. *Energy* 72 (2014) 266-273

Betiku E, Akintunde AM, Ojumu TV. Banana peels as a biobase catalyst for fatty acid methyl esters production using Napoleon's plume (*Bauhinia monandra*) seed oil: A process parameters optimization study. *Energy* 103 (2016) 797-806

Betiku E, Etim AO, Perea O, Ojumu TV. Two-step conversion of neem (*Azadirachta indica*) seed oil into fatty methyl esters using a heterogeneous biomass-based catalyst: an example of cocoa pod husk. *Energy Fuels* 31 (2017) 6182–6193

Bhatnagar AS, Krishna AGG. Effect of extraction solvent on oil and bioactives composition of commercial indian niger (*Guizotia abyssinica* (L.f.) Cass.)sSeed. *J Am Oil Chem Soc* 90 (2013) 1203–1212

Bhatnagar AS, Krishna AGG. Lipid classes and subclasses of cold-pressed and solvent-extracted oils from commercial indian niger (*Guizotia abyssinica* (L.f.) Cass.) seed. *J Am Oil Chem Soc* 91 (2014) 1205–1216

Birla A, Singh B, Upadhyay SN, Sharma YC. Kinetics studies of synthesis of biodiesel from waste frying oil using a heterogeneous catalyst derived from snail shell. *Bioresour Technol* 106 (2012) 95–100

Blagojević D. Dobijanje biodizela iz ulja jezgra koštice višnje (*Prunus cerasus* L.). Diplomski rad, Leskovac, 2013

Boey P-L, Maniam GP, Hamid SA. Biodiesel production via transesterification of palm olein using waste mud crab (*Scylla serrata*) shell as a heterogeneous catalyst. *Bioresour Technol* 100 (2009) 6362–6368

Buasri A, Chaiyut N, Loryuenyong V, Worawanitchaphong P, Trongyong S. Calcium oxide derived from waste shells of mussel, cockle, and scallop as the heterogeneous catalyst for biodiesel production. *The ScientificWorld Journal* vol. 2013, Article ID 460923, 7 pages, 2013. doi:10.1155/2013/460923

Callaway JC. Hempseed as a nutritional resource: an overview. *Euphytica* 140 (2004) 65–72

Callaway J, Schwab U, Harvima I, Halonen P. Efficacy of dietary hempseed oil in patients with atopic dermatitis. *J Derm Treat* 16 (2005) 87-94

Canha N, Felizardo P, Menezes JC, Correia MJN. Multivariate near infrared spectroscopy models for predicting the oxidative stability of biodiesel: Effect of antioxidants addition. *Fuel* 97 (2012) 352–357

Canoira L, Galeán JG, Alcántara R, Lapuerta M, García-Contreras R. Fatty acid methyl esters (FAMEs) from castor oil: Production process assessment and synergistic effects in its properties. *Renew Energy* 35 (2010) 208–217

Cea M, Sangaletti-Gerhard N, Acuña P, Fuentes I, Jorquera M, Godoy K, Osses F, Navia R. Screening transesterifiable lipid accumulating bacteria from sewage sludge for biodiesel production. *Biotechnol Reports* 8 (2015) 116–123

Chanioti S, Tzia C. Optimization of ultrasound-assisted extraction of oil from olive pomace using response surface technology: Oil recovery, unsaponifiable matter, total phenol content and antioxidant activity. *LWT- Food Sci Technol* 79 (2017) 178-189

Chung K-H, Kim J, Lee K-Y. Biodiesel production by transesterification of duck tallow with methanol on alkali catalysts. *Biomass Bioenergy* 33 (2009) 155–158

Croce S, Wei Q, D'Imporzano G, Dong R, Adani F. Anaerobic digestion of straw and corn stover: The effect of biological process optimization and pre-treatment on total bio-methane yield and energy performance. *Biotechnol Adv* 34 (2016) 1289–1304

Davison TJ, Okoli C, Wilson K, Lee AF, Harvey A, Woodford J, Sadhukhan J. Multiscale modeling of heterogeneously catalysed transesterification reaction process: an overview. *RCS Adv* 3 (2013) 6226-6240

Da Porto C, Decorti D, Tubaro F. Fatty acid composition and oxidation stability of hemp (*Cannabis sativa* L.) seed oil extracted by supercritical carbon dioxide. *Ind Crop Prod* 36 (2012a) 401-404

Da Porto C, Voinovich D, Decorti D, Natolino A. Response surface optimization of hemp seed (*Cannabis sativa* L.) oil yield and oxidation stability by supercritical carbon dioxide extraction. *J Supercrit Fluid* 68 (2012b) 45-51

Da Porto C, Porretto E, Decorti D. Comparison of ultrasound-assisted extraction with conventional extraction methods of oil and polyphenols from grape (*Vitis vinifera* L.) seeds. *Ultrason Sonochem* 20 (2013) 1076-1080

Danlami JM, Arsad A, Zaini MAA, Characterization and process optimization of castor oil (*Ricinus communis* L.) extracted by the soxhlet method using polar and non-polar solvents. *J Taiwan Inst of Chem Eng* 47 (2015) 99–104

Dawodu FA, Ayodele O, Xin J, Zhang S., Yan D. Effective conversion of non-edible oil with high free fatty acid into biodiesel by sulphonated carbon catalyst. *Appl Energy* 114 (2014) 819–826

Deferne JL, Pate DW. Hemp seed oil: A source of valuable essential fatty acids. *J. Int. Hemp Assoc.* 3 (1996) 4-7

Delfan-Hosseini S, Nayebzadeh K, Mirmoghtadaie L, Kavosi M, Hosseini SM. Effect of extraction process on composition, oxidative stability and rheological properties of purslane seed oil. *Food Chem* 222 (2017) 61–66

Deshmane VG, Adewuyi YG. Synthesis and kinetics of biodiesel formation via calcium methoxide base catalyzed transesterification reaction in the absence and presence of ultrasound. *Fuel* 107 (2013) 474–82

Desai KM, Survase S., Saudagar PS, Lele SS, Singhal RS. Comparison of artificial neural network (ANN) and response surface methodology (RSM) in fermentation media optimization: case study of fermentative production of scleroglucan. *Biochem Eng J* 41 (2008) 266–273

de Castro MDL, Priego-Capote F. Soxhlet extraction: Past and present panacea. *J Chromatogr A* 1217 (2010) 2383–2389

de Mello BTF, dos Santos Garcia V, da Silva C. 2017. Ultrasound-assisted extraction of oil from chia (*Salvia hispânica* L.) seeds: optimization extraction and fatty acid profile. *J Food Procees Eng* 40 (2017) e122598

de Sousa SL, de Moura CVR, de Oliveira JE, de Moura EM. Use of natural antioxidants in soybean biodiesel. *Fuel* 134 (2014) 420–428

El-Gendy NS, Deriase SF, Hamdy A, Abdallah RI. Statistical optimization of biodiesel production from sunflower waste cooking oil using basic heterogeneous biocatalyst prepared from eggshells. *Egypt J Petrol* 24 (2015) 37–48

Elsheikh YA, Man Z, Bustam MA, Yusup S, Wilfred CD. Brønsted imidazolium ionic liquids: Synthesis and comparison of their catalytic activities as pre-catalyst for biodiesel production through two stage process. *Energ Convers Manage* 52 (2011) 804–809

Elsheikh YA. Preparation of *Citrullus colocynthis* biodiesel via dual-step catalyzed process using functionalized imidazolium and pyrazolium ionic liquids for esterification step. *Ind Crop Prod* 49 (2013) 822–829

Eze VC, Phan AN, Harvey AP. A more robust model of the biodiesel reaction, allowing identification of process conditions for significantly enhanced rate and water tolerance. *Bioresour Technol* 156 (2014) 222–31

FAOSTAT, Food and Agriculture Organization of the United Nations, <http://faostat.fao.org/site/567/default.aspx> (20.11.2017)

Fauzi AHM, Amin NAS. An overview of ionic liquids as solvents in biodiesel synthesis. *Renew Sust Energ Rev* 16 (2012) 5770–5786

Fakayode OA, Ajav EA, Akinoso R. 2016a. Effects of processing factors on the quality of mechanically expressed *Moringa oleifera* oil: A response surface approach. *J Food Process Eng* 40 (2017) e12518

Fakayode OA, Ajav EA. Process optimization of mechanical oil expression from moringa (*Moringa oleifera*) seeds. *Ind Crop Prod* 90 (2016) 142–151

Farooq M, Ramli A, Naeem A. Biodiesel production from low FFA waste cooking oil using heterogeneous catalyst derived from chicken bones. *Renew Energ* 76 (2015) 362–368

Fernández CM, Ramos MJ, Pérez Á, Rodríguez JF. Production of biodiesel from winery waste: Extraction, refining and transesterification of grape seed oil. *Bioresour Technol* 101 (2010) 7019–7024

Ferreira S, Monteiro E, Brito P, Vilarinho C. Biomass resources in Portugal: Current status and prospects. *Renew Sust Energ Rev* 78 (2017) 1221–1235

Folorunsho AT, Promise EU. Comparative study of response surface methodology (RSM) and artificial neural network (ANN) on oil extraction from *Citrus sinensis* oilseed and its quality characterization. *Chem Res J* 1(5) (2016) 37-50

Fu X, Li D, Chen J, Zhang Y, Huang W, Zhu Y, Yang J, Zhang C. A microalgae residue based carbon solid acid catalyst for biodiesel Production. *Bioresour Technol* 146 (2013) 767–770

Gayas B, Kaur G, Gul K. Ultrasound-assisted extraction of apricot kernel oil: effects on functional and rheological properties. *J Food Process Eng* 40 (2017) e12439

Gharibzahedi SMT, Mousavi SM, Hamed M, Rezaei K, Khodaiyan F. Evaluation of physicochemical properties and antioxidant activities of Persian walnut oil obtained by several extraction methods. *Ind Crop Prod* 45 (2013) 133–140

Granados ML, Poves MDZ, Alonso DM, Mariscal R, Galisteo FC, Tost RM, Santamaría J, Fierro JLG. Biodiesel from sunflower oil by using activated calcium oxide. *Appl Catal B: Environ* 73 (2007) 317–26

Grujić-Injac B, Lajšić S. Hemija prirodnih proizvoda, Filozovski fakultet, Niš (1983)

Guldhe A, Singh B, Mutanda T, Permaul K, Bux F. Advances in synthesis of biodiesel via enzyme catalysis: Novel and sustainable approaches. *Renew Sust Energ Rev* 41 (2015) 1447–1464

Habibullah M, Masjuki HH, Kalam MA, Fattah IMR, Ashraful AM, Mobarak HM. Biodiesel production and performance evaluation of coconut, palm and their combined blend with diesel in a single-cylinder diesel engine. *Energ Convers Manage* 87 (2014) 250–257

Hagos K, Zong J, Li D, Liu C, Lu X. Anaerobic co-digestion process for biogas production: Progress, challenges and perspectives. *Renew Sust Energ Rev* 76 (2017) 1485–1496

Hangun-Balkir Y. Green Biodiesel Synthesis Using Waste Shells as Sustainable Catalysts with *Camelina sativa* Oil. *Journal of Chemistry* vol. 2016, Article ID 6715232, 10 pages, 2016. doi:10.1155/2016/6715232

Hayyan A, Alam Md.Z, Mirghani MES, Kabbashi NA, Hakimi NINM, Siran YM, Tahiruddin S. Reduction of high content of free fatty acid in sludge palm oil via acid catalyst for biodiesel production. *Fuel Process Technol* 92 (2011) 920–924

Hernández-Santos B, Rodríguez-Miranda J, Herman-Lara E, Torruco-Uco JG, Carmona-García R, Juárez-Barrientos JM, Chávez-Zamudio R, Martínez-Sánchez CE. Effect of oil extraction assisted by ultrasound on the physicochemical properties and fatty acid profile of pumpkin seed oil (*Cucurbita pepo*). *Ultrason Sonochem* 31 (2016) 429–436

Hong IK, Park JW, Lee SB. Optimization of fish-oil-based biodiesel synthesis. *J Ind Eng Chem* 19 (2013) 764–768

Hu B, Li C, Zhang Z, Zhao Q, Zhu Y, Su Z, Chen Y. Microwave-assisted extraction of silkworm pupal oil and evaluation of its fatty acid composition, physicochemical properties and antioxidant activities. *Food Chem* 231 (2017) 348–355

Ighose BO, Adeleke IA, Damos M, Junaid HA, Okpalaeke KE, Betiku E. Optimization of biodiesel production from *Thevetia peruviana* seed oil by adaptive neuro-fuzzy inference system coupled with genetic algorithm and response surface methodology. *Energ Convers Manage* 132 (2017) 231–240

Issariyakul T, Dalai AK. Biodiesel from vegetable oils. *Renew Sust Energ Rev* 31 (2014) 446–471

Ixtaina VY, Martínez ML, Spotorno V, Mateo CM, Maestri DM, Diehl BWK, Nolasco SM, Tomás MC. Characterization of chia seed oils obtained by pressing and solvent extraction. *J Food Compos Anal* 24 (2011) 166–174

Jadhav AJ, Holkar CR, Goswami AD, Pandit AB, Pinjari DV. Acoustic Cavitation as a Novel Approach for Extraction of Oil from Waste Date Seeds. *ACS Sustainable Chem Eng* 4 (2014) 4256–4263

Jain S, Sharma M.P. Kinetics of acid base catalyzed transesterification of *Jatropha curcas* oil. *Bioresour Technol* 101 (2010) 7701–7706

Järvinen T, Pate DW, Laine K. Cannabinoids in the treatment of glaucoma. *Pharmacol Ther* 95 (2002) 203–220

Keneni JG, Marchetti JM. Oil extraction from plant seeds for biodiesel production. *AIMS Energ* 5(2) (2017) 316–340

Kittiphoom S, Sutasinee S. Effect of microwaves pretreatments on extraction yield and quality of mango seed kernel oil. *Int Food Res J* 22(3) (2015) 960–964

Kostić MD, Joković NM, Stamenković OS, Veljković VB. Dobijanje biodizela iz ulja semena magarećeg trna (*Onopordum acanthium* L.). *Savremene tehnologije* 3 (2014) 35–45

Kostić MD, Veličković AV, Joković NM, Stamenković OS, Veljković VB. Optimization and kinetic modeling of esterification of the oil obtained from waste plum stones as a pretreatment step in biodiesel production. *Waste Manage* 48 (2016a) 619–629

Kostić MD, Bazargan A, Stamenković OS, Veljković VB, McKay G. Optimization and kinetics of sunflower oil methanolysis catalyzed by calcium oxide-based catalyst derived from palm kernel shell biochar. *Fuel* 163 (2016b) 304–313

Kostić MD, Djalović IG, Stamenković OS, Mitrović PM, Adamović DS, Kulina MK, Veljković VB. Kinetic modeling and optimization of biodiesel production from white mustard (*Sinapis alba* L.) seed oil by quicklime-catalyzed transesterification. *Fuel* 223 (2018) 125–139

Konwar LJ, Das R, Thakur AJ, Salminen E, Mäki-Arvela P, Kumar N, Mikkola J-P, Deka D. Biodiesel production from acid oils using sulfonated carbon catalyst derived from oil-cake waste. *J Mol Catal A: Chem* 388–389 (2014) 167–176



- Kouzu M, Kajita A, Fujimori A. Catalytic activity of calcined scallop shell for rapeseed oil transesterification to produce biodiesel. *Fuel* 182 (2016) 220–226
- Knothe G. Avocado and olive oil methyl esters. biomass and bioenergy. *Biomass Bioenergy* 58 (2013) 143-148
- Kriese U, Schumann E, Weber EW, Beyer M, Bruhl L, Matthaus B. Oil content, tocopherol composition and fatty acid patterns of the seeds of 51 *Cannabis sativa* L. genotypes. *Euphytica* 137 (2004) 339-351
- Kuglarz M, Gunnarsson IB, Svensson S-E, Prade T, Johansson E, Angelidak I. Ethanol production from industrial hemp: Effect of combined dilute acid/steam pretreatment and economic aspects. *Bioresour Technol* 163 (2014) 236–243
- Kunos G, Járαι Z, Bátkai S, Goparaju SK, Edward JN, Ishac EJN, Liu J, Wang L, Wagner JA. Endocannabinoids as cardiovascular modulators. *Chem Phys Lipids* 108 (2000) 159–168
- Kumara G, Singh V, Kumar D. Ultrasonic-assisted continuous methanolysis of *Jatropha curcas* oil in the appearance of biodiesel used as an intermediate solvent. *Ultrason Sonochem* 39 (2017) 384–391
- Kymäläinen H, Sjöberg A. Flax and hemp fibres as raw materials for thermal insulations. *Build Environ* 43 (2008) 1261–1269
- Lam MK, Lee M., Mohamed AR. Homogeneous, heterogeneous and enzymatic catalysis for transesterification of high free fatty acid oil (waste cooking oil) to biodiesel: A review. *Biotechnol Adv* 28 (2010) 500–518
- Lee AF, Bennett JA, Manayil JC, Wilson K. Heterogeneous catalysis for sustainable biodiesel production via esterification and transesterification. *Chem Society Reviews* 23 (2014) 7887-7916
- Lee HV, Juan JC, Taufiq-Yap YH, Kong PS, Rahman NA. Advancement in heterogeneous base catalyzed technology: An efficient production of biodiesel fuels. *J Renew Sust Energ* 7 (2015) 32701-32746
- Lee SL, Wong YC, Tan YP, Yew SY. Transesterification of palm oil to biodiesel by using waste obtuse horn shell-derived CaO catalyst. *Energ Convers Manage* 993 (2015) 282–288
- Li S-Y, Stuart JD, Li Y, Parnas RS. The feasibility of converting *Cannabis sativa* L. oil into biodiesel. *Bioresour Technol* 101 (2010) 8457–8460
- Li H-Z, Zhang Z-J, Hou T-Y, Li X-J, Chen T. Optimization of ultrasound-assisted hexane extraction of perilla oil using response surface methodology. *Ind Crop Prod* 76 (2015) 18–24
- Li W, Siddhu MAH, Amina FR, He Y, Zhang R, Liu G, Chen C. Methane production through anaerobic co digestion of sheep dung and waste paper. *Energ Convers Manage* 156 (2018) 279–287

Liauw MY, Natan FA, Widiyanti P, Ikasari D, Indraswati N, Soetaredjo FE. Extraction of neem oil (*Azadirachta indica* A. Juss) using *n*-hexane and ethanol: studies of oil quality, kinetic and thermodynamic. *ARNP J Eng Appl Sci* 3 (3) (2008) 49-54

Likozar B, Levec J, Transesterification of canola, palm, peanut, soybean and sunflower oil with methanol, ethanol, isopropanol, butanol and tert-butanol to biodiesel: Modelling of chemical equilibrium, reaction kinetics and mass transfer based on fatty acid composition. *Appl Energ* 123 (2014) 108–120

Lin J-Y, Zeng Q-X, An Q, Zeng Q-Z, Jian L-X, Zhu Z-W. Ultrasonic extraction of hempseed oil, *J Food Process Eng* 35 (2012) 76–90

Lohani UC, Fallahi P, Muthukumarappan K. Comparison of ethyl acetate with hexane for oil extraction from various oilseeds. *J Am Oil Chem Soc* 92 (5) (2015) 743-754

Lukić I, Kesić Ž, Maksimović S, Zdujić M, Liu H, Krstić J, Skala D. Kinetics of sunflower and used vegetable oil methanolysis catalyzed by CaO·ZnO. *Fuel* 113 (2013) 367–78

Marinković DM, Stanković MV, Veličković AV, Avramović JM, Miladinović MR, Stamenković OS, Veljković VB, Jovanović DM. Calcium oxide as a promising heterogeneous catalyst for biodiesel production: current state and perspectives. *Renew Sust Energ Rev* 56 (2016a) 1387–1408

Marinković DM. Sinteza, karakterizacija i primena katalizatora CaO/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> u metanolizi suncokretovog ulja. Doktorska disertacija, Tehnološki fakultet, Univerzitet u Nišu, Leskovac, 2016b

Marchitan N, Cojocar C, Mereuta A, Duca Gh Cretescu I, Gonta M. Modeling and optimization of tartaric acid reactive extraction from aqueous solutions: a comparison between response surface methodology and artificial neural network. *Sep Purif Technol* 75 (2010) 273–285

Martínez ML, Mattea MA, Maestri DM. Pressing and supercritical carbon dioxide extraction of walnut oil. *J Food Eng* 88 (2008) 399–404

Martínez ML, Marín A, Faller CMS, Revol J, Penci C, Ribotta PD. Chia (*Salvia hispanica* L.) oil extraction: Study of processing parameters. *LWT - Food Sci Technol* 47 (2012) 78-82

Martínez ML, Penci C, Marín A, Ribotta PD, Maestri DM. Screw press extraction of almond (*Prunus dulcis* (Miller) D.A. Webb): Oil recovery and oxidative stability. *J Food Eng* 119 (2013) 40–45

Martínez ML, Bordón MG, Lallana RL, Ribotta PD, Maestri DM. Optimization of Sesame Oil Extraction by Screw-Pressing at Low Temperature. *Food Bioprocess Technol* 10 (2017) 1113–1121

Matthäus B, Schumann E, Brühl L, Kriese U. Hempseed oil – Influence of the genotype on the composition in a two-year study. *Indriol Hemp* 10 (2008) 45–65

Mazumdar P, Borugadda VB, Goud VV, Sahoo L. Physico-chemical characteristics of *Jatropha curcas* L. of North East India for exploration of biodiesel. *Biomass Bioenerg* 46 (2012) 546–554

Mendonça DR, Andrade HMC, Guimarães PRB, Vianna RF, Meneghetti SMP, Pontes LAM, Teixeira LSG. Application of full factorial design and Doehlert matrix for the optimisation of beef tallow methanolysis via homogeneous catalysis. *Fuel Process Technol* 92 (2011) 342–348

Meziane S, Kadi H, Lamrous O. Kinetic study of oil extraction from olive foot cake. *Grasas Y Aceites*, 57 (2) (2006) 175-179

Meziane S, Kadi H. Kinetics and thermodynamics of oil extraction from olive cake. *J Am Oil Chem Soc* 85 (2008) 391–396

Milić PS, Rajković KM, Stamenković OS, Veljković VB. Kinetic modeling and optimization of maceration and ultrasound-extraction of resinoid from the aerial parts of white lady's bedstraw (*Galium mollugo* L.). *Ultrason Sonochem* 20 (2013) 525–534

Milić P. Optimizacija i modelovanje kinetike ekstrakcije rezinoida i mineralnih materija iz belog ivanjskog cveća (*Galium mollugo* L.), Doktorska disertacija, Tehnološki fakultet, Leskovac (2014)

Miladinović MR. Metanoliza suncokretovog ulja katalizovana negašenim krečom, Doktorska disertacija, Tehnološki fakultet, Leskovac (2013)

Miladinović MR, Krstić JB, Tasić MB, Stamenković OS, Veljković VB. A kinetic study of quicklime-catalyzed sunflower oil methanolysis. *Chem Eng Res Des* 92 (2014) 1740–1752

Miladinović MR, Tasić MB, Stamenković OS, Veljković VB, Skala DU. Further study on kinetic modeling of sunflower oil methanolysis catalyzed by calcium-based catalysts. *Chem Ind Chem Eng Q* 22 (2016) 137–44

Misra RD, Murthy MS. Straight vegetable oils usage in a compression ignition engine—A review. *Renew Sust Energ Rev* 14 (2010) 3005–3013

Moslavac T, Jokić S, Šubarić D, Aladić K, Vukoja J, Prce N. Pressing and supercritical CO<sub>2</sub> extraction of *Camelina sativa* oil. *Ind Crop Prod* 54 (2014) 122–129

Moser BR. Biodiesel production. properties. and feedstocks. *In Vitro Cell.Dev.Biol.—Plant* 45 (2009a) 229–266

Moser BR, Gerhard K, Steven VF, Terry IA. Production and evaluation of biodiesel from field pennycress (*Thlaspi arvense* L.) oil. *Energ Fuel* 23 (2009b) 4149-4155

Muthi K, Viruthagiri T. Study on solid base calcium oxide as a heterogeneous catalyst for the production of biodiesel. *J Adv Chem Sci* 1 (4) (2015) 160-163

Nair P, Singh B, Upadhyay SN, Sharma YC. Synthesis of biodiesel from low FFA waste frying oil using calcium oxide derived from *Meretrix meretrix* as a heterogeneous catalyst. *J Clean Prod* 29-30 (2012) 82-90

Narasimharao K, Lee A, Wilson K, Catalysts in Production of Biodiesel: A Review *J Biobased Materials Bioenergy* 1 (2007) 1–12

Neshat SA, Mohammadi M, Najafpoura GD, Lahijani P. Anaerobic co-digestion of animal manures and lignocellulosic residues as a potent approach for sustainable biogas production. *Renew Sust Energ Rev* 79 (2017) 308–322

Nde DB, Boldor D, Astete C. Optimization of microwave assisted extraction parameters of neem (*Azadirachta indica* A. Juss) oil using the Doehlert's experimental Design. *Ind Crop Prod* 65 (2015) 233–240

Niju S, Begum KMMS, Anantharaman N. Enhancement of biodiesel synthesis over highly active CaO derived from natural white bivalve clam shell. *Arabian J Chem* 9 (2016) 633–639

Nwabanne JT. Kinetics and Thermodynamics Study of Oil Extraction from Fluted Pumpkin Seed. *Int J Multidisc Sci Eng* 3 (6) (2012) 11-15

O'Brien RD. *Fats and oils, Formulating and Processing for Applications*, CRC PRESS LLC, 2000 N.W. Corporate Blvd., Boca Raton, Florida (2004)

Olawale AS. Solid-liquid extraction of oils of African elemi's (*Canarium schweinfurthii*'s) fruit. *Agric Eng Int: CIGR Journal* 14 (2) (2012) 155-160

Onoji SE, Iyuke SE, Igbafe AI, Daramola MO. Transesterification of rubber seed oil to biodiesel over a calcined waste rubber seed shell catalyst: modeling and optimization of process variables. *Energ Fuel* 31 (2017) 6109-6119

Oniya OO, Oyelade JO, Ogunkunle O, Idowu DO. Optimization of solvent extraction of oil from sandbox kernels (*Hura Crepitans* L.) by a Response Surface Method. *Energ Policy Res* 4(1) (2017) 36–43

Ozturk M, Saba N, Altay V, Iqbal R, Hakeem KR, Jawaid M, Ibrahimg FH. Biomass and bioenergy: An overview of the development potential in Turkey and Malaysia. *Renew Sust Energ Rev* 79 (2017) 1285–1302

Pantoja SS, da Conceição LRV, Costa CEF, Zamian JR, da Rocha Filho GN. Oxidative stability of biodiesels produced from vegetable oils having different degrees of unsaturation. *Energ Convers Manage* 74 (2013) 293–298

Patricelli A, Assogna A, Casalaina A, Emmi E, Sodini G. Fattori che influenzano l'estrazione dei lipidi da semi decorticati di girasole. *Riv. Ital. Sostanze Grasse* 56 (1979) 136–142

Paudel SR, Banjara SP, Choi OK, Park KY, Kim YM, Lee JW. Pretreatment of agricultural biomass for anaerobic digestion: Current state and challenges. *Bioresour Technol* 245 (2017) 1194–1205

- Petrocellis L, De. Melck D, Bisogno T, Marzo V Di. Endocannabinoids and fatty acid amides in cancer. inflammation and related disorders. *Chem Phys Lipid* 108 (2000) 191–120
- Pradhan RC, Mishra S, Naik SN, Bhatnagar N, Vijay VK. Oil expression from *Jatropha* seeds using a screw press expeller. *Biosyst Eng* 109 (2011) 158-166
- Prade T, Svensson S-E, Andersson A, Mattsson JE. Biomass and energy yield of industrial hemp grown for biogas and solid fuel. *Biomass Bioenerg* 35 (2011) 3040-3049
- Rao BVSK, Mouli KC, Rambabu N, Dalai AK, Prasad RBN. Carbon-based solid acid catalyst from de-oiled canola meal for biodiesel production. *Catal Commun* 14 (2011) 20–26
- Ragit SS, Mohapatra SK, Gill P, Kundu K. Brown hemp methyl ester: Transesterification process and evaluation of fuel properties. *Biomass Bioenerg* 41 (2012) 14–20
- Rahimi M, Aghel B, Alitabar M, Sepahvand A, Ghasempour HR. Optimization of biodiesel production from soybean oil in a microreactor. *Energ Convers Manage* 79 (2014) 599–605
- Ramos LB. Sánchez RJ. de Figueiredo AK. Nolasco SM. Fernández MB. 2017. Optimization of microwave pretreatment variables for canola oil extraction. *J Food Process Eng* 40 (2017) e12431
- Rashid USG, Bhatti SG, Ansari TM, Yunus R, Ibrahim M. Biodiesel production from *Cannabis sativa* oil from Pakistan. *Energy Sources. Part A: Recovery, Utilization, Environmental Effects* 8 (6) (2016) 865–875
- Rehman MSU, Rashid N, Saif A, Mahmood T, Han J-I. Potential of bioenergy production from industrial hemp (*Cannabis sativa*): Pakistan perspective. *Renew Sust Energ Rev* 18 (2013) 154-164
- Reshad AS, Tiwari P, Goud VV. Extraction of oil from rubber seeds for biodiesel application: Optimization of parameters. *Fuel* 150 (2015) 636–644
- Rezaei R, Mohadesi M, Moradi GR. Optimization of biodiesel production using waste mussel shell catalyst. *Fuel* 109 (2013) 534–541
- Rodrigues CEC, Aracava KK, Abreu FN. Thermodynamic and statistical analysis of soybean oil extraction process using renewable solvent. *Food Sci Technol Int* 45 (2010) 2407–2414
- Romuli S, Karaj S, Latif S, Müller J. Performance of mechanical co-extraction of *Jatropha curcas* L. kernels with rapeseed, maize or soybean with regard to oil recovery, presscapacity and product quality. *Ind Crop Prod* 104 (2017) 81–90
- Rostami M, Farzaneh V, Boujmehrani A, Mohammadi M, Bakhshabadi H. Optimizing the extraction process of sesame seed's oil using responsesurface method on the industrial scale. *Ind Crop Prod* 58 (2014) 160–165
- Ryckebosch E, Muylaert K, Foubert I. Optimization of an Analytical Procedure for Extraction of Lipids from Microalgae. *J Am Oil Chem Soc* 89 (2012) 189–198

Ryckebosch E, Bermúdez SPC, Termote-Verhalle R, Bruneel C, Muylaert K, Parra-Saldivar R, Foubert I. Influence of extraction solvent system on the extractability of lipid components from the biomass of *Nannochloropsis gaditana*. *J Appl Phycol* 26 (2014) 1501–1510

Samaram S, Mirhosseini H, Tan CP, Ghazali HM, Bordbar S, Serjouie A. Optimisation of ultrasound-assisted extraction of oil from papaya seed by response surface methodology: Oil recovery, radical scavenging antioxidant activity, and oxidation stability. *Food Chem* 172 (2015) 7-17

Santoso H, Iryanto, Ingrid M. Effects of temperature, pressure, preheating time and pressing time on rubber seed oil extraction using hydraulic press. *Procedia Chem* 9 (2014) 248 – 256

Savoire R, Lanoisellé J-L, Vorobiev E. Mechanical Continuous Oil Expression from Oilseeds: A Review. *Food Bioprocess Technol* 6 (2013) 1–16

Saxena DK, Sharma SK, Sambhi SS. Kinetics and thermodynamics of cottonseed oil extraction. *Grasas Aceites* 62 (2011) 198-205

Sayyar S, Abidin ZZ, Yunus R, Muhammad A. Extraction of Oil from *Jatropha* Seeds-Optimization and Kinetics. *Am J of Appl Sci* 6 (7) (2009) 1390-1395

Sayyar S, Abidin ZZ, Yunus R. 2012. Optimisation of solid liquid extraction of *Jatropha* oil using petroleum ether. *Asia-Pac J Chem Eng* 8 (3) (2013) 331-338

Schinas P, Karavalakis G, Davaris C, Anastopoulos G, Karonis D, Zannikos F, Stournas S, Lois E. Pumpkin (*Cucurbita pepo* L.) seed oil as an alternative feedstock for the production of biodiesel in Greece. *Biomass Bioenerg* 33 (2009) 44-49

Shao D, Atungulu GG, Pan Z, Yue T, Zhang A, Li X. Study of optimal extraction conditions for achieving high yield and antioxidant activity of tomato seed oil. *J Food Sci* 77 (8) (2012) 202-208

Silitonga AS, Ong HC, Masjuki HH, Mahlia TMI, Chong WT, Yusaf TF. Production of biodiesel from *Sterculia foetida* and its process Optimization. *Fuel* 111 (2013) 478–484

Silitonga AS, Masjuki HH, Mahlia TMI, Ong HC, Kusumo F, Aditiya HB, Ghazali NNN. *Schleichera oleosa* L oil as feedstock for biodiesel production. *Fuel* 156 (2015) 63–70

Silva C, Garcia VAS, Zanette CM. Chia (*Salvia hispanica* L.) oil extraction using different organic solvents: oil yield, fatty acids profile and technological analysis of defatted meal. *Int Food Res J* 23(3) (2016) 998-1004

So GC, Macdonald DG. Kinetics of oil extraction from canola (rapeseed). *Can J Chem Eng* 64 (1986) 80-86

Sodeifian G, Ardestani NS, Sajadian SA. Extraction of seed oil from *Diospyros lotus* optimized using response surface methodology. *J For Res* (2018) <https://doi.org/10.1007/s11676-018-0631-8>

Sipos B, Kreuger E, Svensson S.-E, Réczey K, Björnsson L, Zacchi G. Steam pretreatment of dry and ensiled industrial hemp for ethanol production. *Biomass Bioenerg* 34 (2010) 1721–1731

Sivakumar P, Parthiban KS, Sivakumar P, Vinoba M, Renganathan S. Optimization of extraction process and kinetics of *Sterculia foetida* seed oil and its process augmentation for biodiesel production. *Ind Eng Chem Res* 51 (2012) 8992–8998

Stamenković OS, Lazić ML, Todorović ZB, Veljković VB, Skala DU. The effect of agitation intensity on alkali-catalyzed methanolysis of sunflower oil. *Bioresour Technol* 98 (2007) 2688–2699

Stamenković O. Kinetika bazno-katalizovane metanolize suncokretovog ulja na niskim temperaturama, Doktorska disertacija, Tehnološki fakultet, Leskovac (2008)

Stamenković OS, Veljković VB, Todorović ZB, Lazić ML, Banković–Ilić IB, Skala DU. Modeling the kinetics of calcium hydroxide catalyzed methanolysis of sunflower oil. *Bioresour Technol* 101 (2010) 4423–4430

Stamenković OS, Veličković AV, Veljković VB. The production of biodiesel from vegetable oils by ethanolysis: Current state and perspectives. *Fuel* 90 (2011) 3141–3155

Stamenković OS, Kostić MD, Joković NM, Veljković VB. The kinetics of base-catalyzed methanolysis of waste cooking oil. *Adv Technol* 4 (1) (2015a) 33–41

Stamenković OS, Veličković AV, Kostić MD, Joković NM, Rajković KM, Milić PS, Veljković VB. Optimization of KOH-catalyzed methanolysis of hempseed oil. *Energ Convers Manage* 103 (2015b) 235–243

Stamenković OS, Djalović IG, Kostić MD, Mitrović PM, Veljković VB. Optimization and kinetic modeling of oil extraction from white mustard (*Sinapis alba* L.) seeds. *Ind Crop Prod* 121 (2018) 132–141

Stanisavljević IT, Lazić ML, Veljković VB. Ultrasonic extraction of oil from tobacco (*Nicotiana tabacum* L.) seeds. *Ultrason Sonochem* 14 (2007a) 646–652

Stanisavljević I, Lakićević S, Veličković D, Lazić M, Veljković V. The extraction of oil from tobacco (*Nicotiana tabacum* L.) seed. *Chem Ind Chem Eng Q* 13 (1) (2007b) 41–50

Stroescu M, Stoica-Guzun A, Ghergu S, Chira N, Jipa I. Optimization of fatty acids extraction from *Portulaca oleracea* seed using response surface methodology. *Ind Crop Prod* 43 (2013) 405–411

Stojković IJ, Miladinović MR, Stamenković OS, Banković–Ilić IB, Povrenović DS, Veljković VB. Biodiesel production by methanolysis of waste lard from piglet roasting over quicklime. *Fuel* 182 (2016a) 454–66

Stojković IJ, Banković–Ilić IB, Veličković AV, Avramović JM, Stamenković OS, Povrenović DS, Veljković VB. Waste lard methanolysis catalyzed by potassium hydroxide at moderate temperatures. *Chem Eng Technol* 39 (2016b) 741–50

- Su M, Yang R, Li M. Biodiesel production from hempseed oil using alkaline earth metal oxides supporting copper oxide as bi-functional catalysts for transesterification and selective hydrogenation. *Fuel* 103 (2013) 398–407
- Subroto E, Manurung R, Heeresaa HJ, Broekhuisa AA. Optimization of mechanical oil extraction from *Jatropha curcas* L.kernel using response surface method. *Ind Crop Prod* 63 (2015) 294–302
- Sulaiman S, Aziz ARA, Aroua MK. Optimization and modeling of extraction of solid coconut waste oil. *J Food Eng* 114 (2013) 228–234
- Suwanthai W, Punsuvon V. optimization of transesterification reaction for biodiesel production from refined palm oil using calcined quick lime catalyst. *Asian J Chem* 28 (2) (2016) 423-428
- Taghvaei M, Jafari SM, Assadpoor E, Nowrouzieh S, Alishah O. Optimization of microwave-assisted extraction of cottonseed oil and evaluation of its oxidative stability and physicochemical properties. *Food Chem* 160 (2014) 90-97
- Tan NAH, Siddique BM, Muhamad II, Kok FS. The Effect of solvents on the soxhlet extraction of omega 3 from perah oil. *J Teknologi (Sci Eng)* 67(4) (2014) 51–54
- Tan YH, Abdullah MO, Nolasco-Hipolito C, Taufiq-Yap YH. Waste ostrich- and chicken-eggshells as heterogeneous base catalyst for biodiesel production from used cooking oil: Catalyst characterization and biodiesel yield performance. *Appl Energ* 160 (2015) 58–70
- Tasić MB, Veljković VB. Simulation of fuel ethanol production from potato tubers. *Comput Chem Eng* 35 (2011) 2284–2293
- Temitayo OD. Optimization of oil extraction from *Thevetia Peruviana* (Yellow Oleander) seeds: a case study of two statistical models. *Int J Eng Modern Technol* 3 (2017) 25-42
- Tian Y, Xu Z, Zheng B, Lo YM. Optimization of ultrasonic-assisted extraction of pomegranate (*Punica granatum* L.) seed oil. *Ultrason Sonochem* 20 (2013) 202–208
- Timilsena YP, Vongsvivut J, Adhikari R, Adhikari B. Physicochemical and thermal characteristics of Australian chia seed oil. *Food Chem* 228 (2017) 394–402
- Tir R, Dutta PC, Badjah-Hadj-Ahmed AY. Effect of the extraction solvent polarity on the sesame seeds oil composition. *Eur J Lipid Sci Technol* 114 (2012) 1427–1438
- Tiwari BK. Ultrasound: A clean, green extraction technology. *Trends in Analytical Chemistry* 71 (2015) 100–109
- Tomita K, Machmudah S, Quitain AT, Sasaki M, Fukuzato R, Goto M. Extraction and solubility evaluation of functional seed oil in supercritical carbon dioxide. *J Supercrit Fluid* 79 (2013) 109–113



- Topallar H, Gecgel U. Kinetics and thermodynamics of oil extraction from sunflower seeds in the presence of aqueous acidic hexane solutions. *Turk J Chem* 24 (2000) 247-253
- Tshizanga N, Aransiola EF, Oyekola O. Optimisation of biodiesel production from waste vegetable oil and eggshell ash. *South African J Chem Eng* 23 (2017) 145-156
- Uzoh CF, Onukwuli OD, Nwabanne JT. Characterization, kinetics and statistical screening analysis of gmelina seed oil extraction process. *Mater Renew Sustain Energy* 3(38) (2014) 2-12
- Veljković VB, Milenović DM. Extraction of resinoids from St. John's wort (*Hypericum perforatum* L.). II. Modeling of extraction kinetics. *Hem Ind* 56 (2002) 60–67
- Veljković V, Lakićević S, Stamenković O, Todorović Z, Lazić M. Biodiesel production from tobacco (*Nicotiana tabacum* L.) seed oil with a high content of free fatty acids. *Fuel* 85 (2006) 2671-2675
- Veljković VB, Stamenković OS, Todorović ZB, Lazić ML, Skala DU. Kinetics of sunflower oil methanolysis catalyzed by calcium oxide. *Fuel* 88 (2009) 1554–1562
- Veličković DT, Milenović DM, Ristić MS, Veljković VB. Kinetics of ultrasonic extraction of extractive substances from garden (*Salvia officinalis* L.) and glutinous (*Salvia glutinosa* L.) sage. *Ultrason Sonochem* 13 (2006) 150–156
- Veličković AV, Stamenković OS, Todorović ZB, Veljković VB. Application of the full factorial design to optimization of base-catalyzed sunflower oil ethanolysis. *Fuel* 104 (2013) 433–442
- Veličković AV, Avramović JM, Stamenković OS, Veljković VB. Kinetics of the sunflower oil ethanolysis using CaO as catalyst. *Chem Ind Chem Eng Q* 22 (2016) 409–418
- Wang R, Hanna MA, Zhou W-W, Bhadury PS, Chen Q, Song B-A, Yang S. Production and selected fuel properties of biodiesel from promising non-edible oils: *Euphorbia lathyris* L., *Sapium sebiferum* L. and *Jatropha curcas* L. *Bioresour Technol* 102 (2011) 1194–1199
- Wang R, Zhou W-W, Hanna MA, Zhang Y-P, Bhadury PS, Wang Y, Song B-A, Yang S. Biodiesel preparation, optimization, and fuel properties from non-edible feedstock *Datura stramonium* L. *Fuel* 91 (2012) 182–186
- Wang B, Li S, Tian S, Feng R, Meng Y. A new solid base catalyst for the transesterification of rapeseed oil to biodiesel with methanol. *Fuel* 104 (2013) 698–703
- Xie W, Zhao L. Aminopropylsilica as an environmentally friendly and reusable catalyst for biodiesel production from soybean oil. *Fuel* 103 (2013) 1106–1110
- Xu G, Liang C, Huang P, Liu Q, Xu Y, Ding C, Li T. Optimization of rice lipid production from ultrasound assisted extraction by response surface methodology. *J Cereal Sci* 70 (2016) 23-28

Yahaya S, Giwa SO, Ibrahim M, Giwa A. Extraction of oil from jatropha seed kernels: optimization and characterization. *Int J ChemTech Res* 9(5) (2016) 758-770

Yang R, Su M, Li M, Zhang J, Hao X, Zhang H. One-pot process combining transesterification and selective hydrogenation for biodiesel production from starting material of high degree of unsaturation. *Bioresour Technol* 101 (2010) 5903–5909

Yenge GB, More HG, Kenghe RN, Kanawade VL, Nimbalkar CA, Patil AP. Effect of different extraction methods on yield and physico-chemical properties of garden cress (*Lepidium sativum* L.) oil. *Journal of Oilseed Brassica* 8 (2) (2017) 138-142

Zhou D, Qiao B, Li G, Xue S, Yin J. Continuous production of biodiesel from microalgae by extraction coupling with transesterification under supercritical conditions. *Bioresour Technol* 238 (2017) 609–615

## BIOGRAFIJA

Milan Kostić je rođen 28.05.1987. godine u Prokuplju. Osnovnu školu „Toplički heroji“ u Žitoradi i Gimnaziju „9 Maj“ u Nišu završio sa odličnim uspehom.

Školske 2006/2007 godine upisao je Tehnološki fakultet, smer Hemijsko i biohemijsko inženjerstvo. Fakultet je završio 2011. sa prosečnom ocenom 8,56 i diplomirao sa ocenom 10 na temu „Bakterije mlečne kiseline u početnim fazama zrenja Petrovačke kobasice u kontrolisanim uslovima“.

Po završetku osnovnih akademskih studija upisao je doktorske studije na istom fakultetu, studijski program Tehnološko inženjerstvo, školske 2011/2012. godine. Uspešno je položio sve ispite (sa prosečnom ocenom 10) predviđene planom i programom doktorskih studija. Od 2012. godine angažovan je kao istraživač-pripravnik Ministarstva prosvete i nauke Republike Srbije u realizaciji projekta „Nanostrukturni, funkcionalni i kompozitni materijali u katalitičkim i sorpcionim procesima”, br. III- 45001. Od 2013. godine bio je angažovan kao saradnik u nastavi, u izvođenju vežbi na predmetima: Mehaničke operacije Toplotne i difuzione operacije, Alternativni izvori energije, Filtracija u procesnoj industriji, Mešanje u procesnoj industriji i Destilacione i apsorpcione operacije. Bio je saradnik na projektu „Pilot research on heterogeneous biodiesel production“ iz direktne međunarodne saradnje China University of Geosciences (Vuhan, Kina) i Inovacionog centra Tehnološkog-metalurškog fakulteta Univerziteta u Beogradu, u okviru kojeg je učestvovao u puštanju u rad poluindustrijskog postrojenja za sintezu MEMK (2015).

## BIBLIOGRAFIJA

### Rad objavljen u međunarodnom časopisu изузетних вредности (M21a=10)

1. Kostić M, Djalović I, Stamenković O, Mitrović P, Adamović D, Kulina M, Veljković V. Kinetic modeling and optimization of biodiesel production from white mustard (*Sinapis alba* L.) seed oil by quicklime–catalyzed transesterification, *Fuel* 223 (2018) 125-139
2. Kostić M, Bazargan A, Stamenković O, Veljković V, McKay G. Optimization and kinetics of sunflower oil methanolysis catalyzed by calcium oxide–based catalyst derived from palm kernel shell biochar, *Fuel* 163 (2016) 304–313

### Rad objavljen u vrhunskom međunarodnom časopisu (M21=8)

3. Stamenković O, Djalović I, Kostić M, Mitrović P, Veljković V. Optimization and kinetic modeling of oil extraction from white mustard (*Sinapis alba* L.) seeds, *Ind. Crop. Prod.* 121 (2018) 132-141
4. Kostić M, Veličković A, Joković N, Stamenković O, Veljković V. Optimization and kinetic modeling of esterification of the oil obtained from waste plum stones as a pretreatment step in biodiesel production, *Waste Manage.* 48 (2016) 619–629
5. Stamenković O, Veličković A, Kostić M, Joković N, Rajković K, Milić P, Veljković V. Optimization of KOH-catalyzed methanolysis of hempseed oil, *Energ. Convers. Manage.* 103 (2015) 235–243
6. Bazargan A, Kostić M, Stamenković O, Veljković V, McKay G. A calcium oxide-based catalyst derived from palm kernel shell gasification residues for biodiesel production, *Fuel* 150 (2015) 519–525
7. Kostić M, Joković N, Stamenković O, K. Rajković, P. Milić, Veljković V. The kinetics and thermodynamics of hempseed oil extraction by *n*-hexane, *Ind. Crop. Prod.* 52 (2014) 679-686
8. Kostić M, Joković N, Stamenković O, Rajković K, Milić P, Veljković V. Optimisation of hempseed oil extraction by *n*-hexane, *Ind. Crop. Prod.* 48 (2013) 133-143

### Rad objavljen u međunarodnom časopisu (M23=3)

9. Stamenković O, Kostić M, Radosavljević D, Veljković V. Comparison of Box–Behnken, Face Central Composite and Full Factorial Designs in Optimization of Hempseed Oil Extraction by *n*-Hexane, *Period. Polytech.-Chem.* 62 (3) (2018) 359-367

### Saopštenje na međunarodnom skupu (M34=0,5)

10. Kostić M, Joković N, Stamenković O, Veljković V, Kinetic modeling of solvent extraction of oil from hempseed (*Cannabis sativa* L.), International Scientific Conference „10th Conference of Chemists, Technologists and Environmentalists of Republic of Srpska, Book of Abstracts p. 26, Banja Luka, Bosnia and Herzegovina, November 14-16, 2013.

11. Kostić M, Joković N, Stamenković O, Veljković V, Biodiesel production from roadside pennycress (*Thlaspi alliaceum* L.) oil, VII International scientific agriculture symposium "Agrosym 2016", Book of abstract p. 499, Jahorina, Bosna i Hercegovina, 6. – 9. Oct, 2016.

#### **Rad objavljen u nacionalnom časopisu (M52=1,5)**

12. Stamenković O, Kostić M, Joković N, Veljković V. The kinetics of base-catalyzed methanolysis of waste cooking oil, *Advanced technologies*, 4(1) (2015) 33-41
13. Kostić M, Joković N, Stamenković O, Veljković V. Dobijanje biodizela iz ulja semena magarećeg trna (*Onopordum acanthium* L.), *Advanced technologies*, 3 (2) (2014) 35-45

#### **Saopštenje na nacionalnom skupu (M64=0,2)**

14. Kostić M, Joković N, Stamenković O, Veljković V, Ekstrakcija ulja iz semena konoplje (*Cannabis sativa* L.), X Simpozijum "Savremene tehnologije i privredni razvoj", Zbornik izvoda radova HI-5, str.151, Leskovac, Srbija, Oktobar 22-23, 2013.
15. Stamenković O, Veličković A, Kostić M, Joković N, Veljković V, Homogena bazno-katalizovana metanoliza ulja semena konoplje, X Simpozijum "Savremene tehnologije i privredni razvoj", Zbornik izvoda radova HI-5, str.150, Leskovac, Srbija, Oktobar 22-23, 2013.
16. Stamenković O, Kostić M, Veličković A, Joković N, Veljković V, Optimization of plum kernel oil esterification, XXIII Congress of Chemists and Technologists of Macedonia with international participant, Book of abstract, CE-004, p. 87, Ohrid, Macedonia, October 8.-11. 2014.
17. Kostić M, Joković N, Stamenković O, Veljković V, Biodiesel production from cherry kernel (*Prunus cerasus* L.) oil, XII Symposium "Novel technologies and economic development", Book of abstracts, CHE- 6, str. 122, 20-21.10.2017., Leskovac, Srbija
18. Joković N, Milenković M, Jaušković M, Kostić M, Stamenković O, Veljković V, Potential of industrial hemp for removing heavy metals from soil, XII Symposium "Novel technologies and economic development", Book of abstracts, BTF- 25, str. 59, 20-21.10.2017., Leskovac, Srbija

#### **Tehničko rešenje – Novi tehnološki postupak (M85=2)**

19. Veličković A, Avramović J, Kostić M, Joković N, Stamenković O, Veljković V, Tehnološki postupak dobijanja metil estara masnih kiselina iz ulja jezgra koštice šljive (*Prunus domestica*), ev. br. 04-758/1 od 10.04.2015., Tehnološki fakultet, Leskovac
20. Avramović J, Veličković A, Kostić M, Stamenković O, Veljković V, Tehnološki postupak dobijanja metil estara masnih kiselina iz ulja jezgra koštice višnje (*Prunus cerasus* L.), ev. Br. 04-755/1 od 10.04.2015., Tehnološki fakultet, Leskovac

21. Stamenković O, Kostić M, Avramović J, Veličković A, Joković N, Veljković V, Tehnološki postupak dobijanja metil estara masnih kiselina iz ulja semena konoplje (*Cannabis sativa* L.), ev. Br. 06-1128/1 od 17.06.2015., Tehnološki fakultet, Leskovac
22. Stojković I, Veličković A, Avramović J, Kostić M, Stamenković O, Banković-Ilić I, Povrenović D, Veljković V, Tehnološki postupak dobijanja metil estara masnih kiselina iz otpadne svinjske masti, ev. br. 06-2151/1 od 16.10.2015., Tehnološki fakultet, Leskovac

## ИЗЈАВА О АУТОРСТВУ

Изјављујем да је докторска дисертација, под насловом

### **ЕКСТРАКЦИЈА УЉА ИЗ СЕМЕНА КОНОПЉЕ (*Cannabis sativa* L.) И ЊЕГОВА ПРИМЕНА У СИНТЕЗИ БИОДИЗЕЛА**

која је одбрањена на Технолошком факултету Универзитета у Нишу:

- ✓ резултат сопственог истраживачког рада;
- ✓ да ову дисертацију, ни у целини, нити у деловима, нисам пријављивао на другим факултетима, нити универзитетима;
- ✓ да нисам повредио ауторска права, нити злоупотребио интелектуалну својину других лица.

Дозвољавам да се објаве моји лични подаци, који су у вези са ауторством и добијањем академског звања доктора наука, као што су име и презиме, година и место рођења и датум одбране рада, и то у каталогу Библиотеке, Дигиталном репозиторијуму Универзитета у Нишу, као и у публикацијама Универзитета у Нишу.

У Нишу, \_\_\_\_\_

Потпис аутора дисертације:

---

Милан Костић

**ИЗЈАВА О ИСТОВЕТНОСТИ ЕЛЕКТРОНСКОГ И ШТАМПАНОГ  
ОБЛИКА ДОКТОРСКЕ ДИСЕРТАЦИЈЕ**

Наслов дисертације:

**ЕКСТРАКЦИЈА УЉА ИЗ СЕМЕНА КОНОПЉЕ (*Cannabis sativa* L.) И  
ЊЕГОВА ПРИМЕНА У СИНТЕЗИ БИОДИЗЕЛА**

Изјављујем да је електронски облик моје докторске дисертације, коју сам предао за уношење у **Дигитални репозиторијум Универзитета у Нишу**, истоветан штампаном облику.

У Нишу, \_\_\_\_\_

Потпис аутора дисертације:

\_\_\_\_\_  
Милан Д Костић



## ИЗЈАВА О КОРИШЋЕЊУ

Овлашћујем Универзитетску библиотеку „Никола Тесла“ да у Дигитални репозиторијум Универзитета у Нишу унесе моју докторску дисертацију, под насловом:

### **ЕКСТРАКЦИЈА УЉА ИЗ СЕМЕНА КОНОПЉЕ (*Cannabis sativa* L.) И ЊЕГОВА ПРИМЕНА У СИНТЕЗИ БИОДИЗЕЛА**

Дисертацију са свим прилозима предао сам у електронском облику, погодном за трајно архивирање.

Моју докторску дисертацију, унету у Дигитални репозиторијум Универзитета у Нишу, могу користити сви који поштују одредбе садржане у одабраном типу лиценце Креативне заједнице (Creative Commons), за коју сам се одлучио.

1. Ауторство (CC BY)

2. Ауторство – некомерцијално (CC BY-NC)

**3. Ауторство – некомерцијално – без прераде (CC BY-NC-ND)**

4. Ауторство – некомерцијално – делити под истим условима (CC BY-NC-SA)

5. Ауторство – без прераде (CC BY-ND)

6. Ауторство – делити под истим условима (CC BY-SA)

У Нишу, \_\_\_\_\_

Потпис аутора дисертације:

\_\_\_\_\_  
Милан Д Костић