

Posúdenie možnosti valorizácie kávového oleja prítomného v kávovom odpade na produkciu bionafty

Valentína KAFKOVÁ^a, Petra ONDREJÍČKOVÁ^b

^aZdruženie Energy 21, Trnavská cesta 1033, 920 41 Leopoldov, Slovenská republika, e-mail: kafkova@enviengroup.eu

^bENVIRAL, a. s., Trnavská cesta, 920 41 Leopoldov, Slovenská republika

Abstrakt

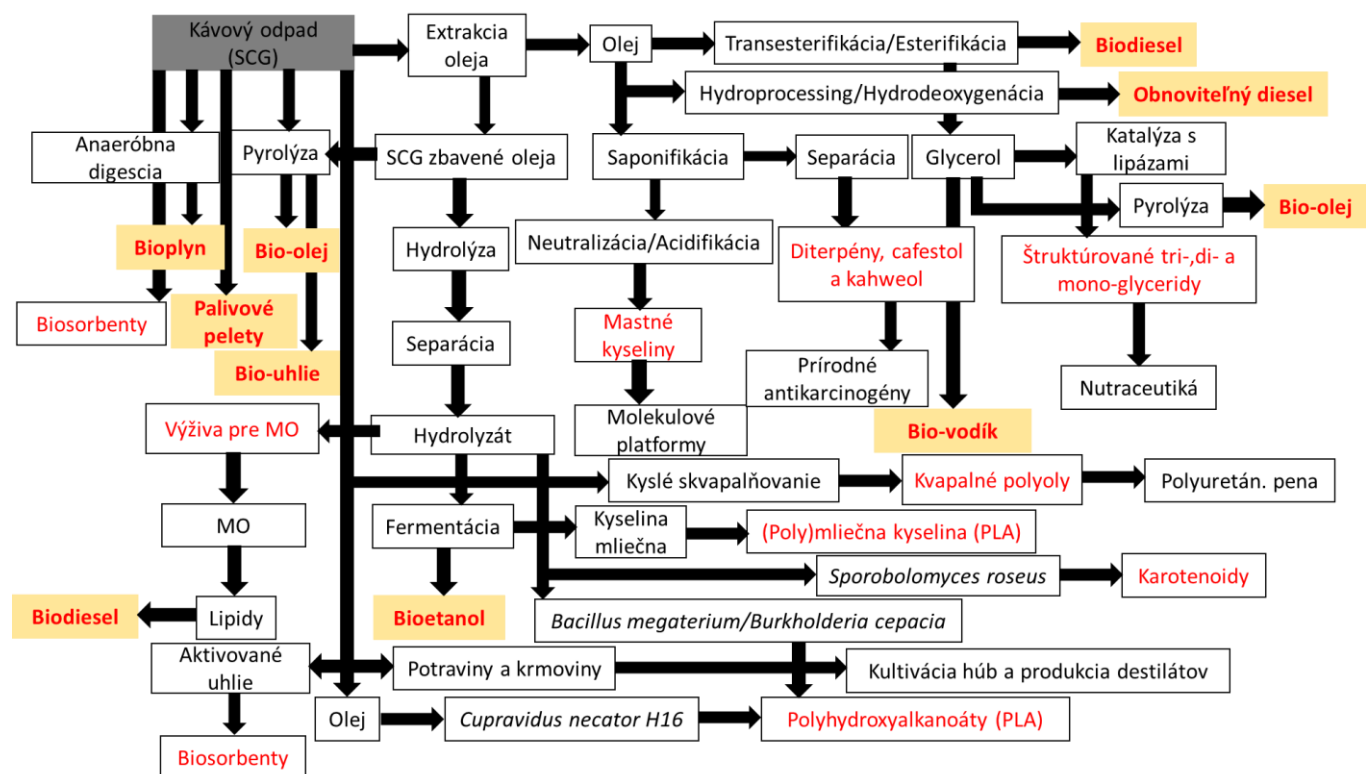
Kávový odpad vzniká po príprave espressa alebo pri výrobe instantných rozpustných káv. Zvýšenou konzumáciou kávových nápojov dochádza k zvýšenému generovaniu kávového odpadu, pričom väčšina tohto bioodpadu putuje na skládky alebo do spaľovní. Kávový odpad má potenciál výroby látok s vyššou pridanou hodnotou, teda je možné ho zhodnotiť a znížiť tak jeho skládkovanie. Kávový odpad obsahuje priemerne 15 % kávového oleja, resp. lipidického podielu, ktorý môže byť valorizovaný na produkciu bionafty.

Cieľom tejto práce je posúdiť možnosť produkcie bionafty z kávového oleja extrahovaného z kávových usadenín, a to nepriamo analýzami kávového oleja a porovnaním s olejmi komerčne používanými na produkciu bionafty. Vykonané analýzy a experimenty preukázali potrebu purifikácie kávového oleja, resp. odstránenia nezmydeliteľných látok prítomných v oleji v množstve takmer 15 %. Z hľadiska profilu mastných kyselín je kávový olej vhodný na produkciu bionafty, pričom najviac zastúpenými mastnými kyselinami sú kyseliny C18:2 (linolová) a C16:0 (palmitová), ktoré tvoria ~75 % zloženia mastných kyselín (resp. viac ako 60 % zloženia kávového oleja). Ďalší výskum bude zameraný na produkciu bionafty z kávového oleja. Cieľom projektu, ktorého súčasťou je tento výskum, je komplexná valorizácia kávového odpadu na látky s vyššou pridanou hodnotou.

Kľúčové slová: kávový olej, kávový odpad, biodiesel, bionafta, valorizácia

Úvod

Káva je druhou najväčšou obchodovateľnou komoditou po ropu¹. Spotreba kávy v Európe v roku 2019 bola 53,316 mil. kusov 60 kg vriec, čo predstavuje takmer 3,2 mil. ton kávy². Zvyšujúca konzumácia kávových nápojov má za následok aj zvýšené generovanie odpadu. Kávový odpad, ktorého ročná produkcia je približne 6 miliónov ton SCG ročne (SCG – spent coffee grounds), vzniká pri použití mletej zrnkovej kávy na prípravu espressa alebo iných druhov kávy, ako aj pri výrobe instantnej rozpustnej kávy, ktorá predstavuje 50 % svetovej produkcie kávy³. Aktuálne najčastejším spôsobom nakladania s takýmto bioodpadom je jeho spálenie, alebo skládkovanie. Avšak, v dôsledku prítomnosti organických látok sa kávový odpad definuje ako vysoko znečisťujúca látka, ktorá taktiež vykazuje čiastočnú toxicitu (dôsledok prítomnosti kofeínu, tanínov a polyfenolov)⁴. Preto je cieľom preskúmať možnosti komplexného spracovania a valorizácie kávového odpadu na látky s vyššou pridanou hodnotou, čím sa zároveň dosiahne redukcia odpadu na skládkach, resp. v spaľovniach. Doteraz bolo preskúmané použitie SCG ako paliva (20,9 MJ/kg), na výrobu biopalív (bionafty a bioetanolu), bioplynu, prípravu enzýmov, ako sorbent pre odstraňovanie kovov a mnoho ďalších (obrázok 1)⁵.



Obrázok 1: Možná valorizácia kávového odpadu v biorafinériách¹¹

Chemické zloženie SCG je variabilné, dôsledkom odlišností v odrodách kávy, rôznych pestovateľských podmienok a procesov spracovania kávy (sušenie, praženie a extrakcia). Zložky SCG môžeme rozdeliť do troch hlavných skupín – sacharidický podiel (45,3 % hmot._{DS}), olejová zložka (7,9 – 26,4 % hmot.) a ostatné zložky (napr. alkaloidy, proteíny, polyfenoly, fytosteroly a i.). Sacharidy prítomné v SCG sú polymerizované do celulóзовých a hemicelulóзовých štruktúr, pričom najviac zastúpeným polysacharidom je manán. Profil sacharidov detegovaný v SCG bol 46,8 % manózy, 30,4 % galaktózy, 19 % glukózy a 3,8 % arabinózy. Priemerný obsah proteínov v SCG sa pohybuje okolo 13,6 % z celkovej biomasy. SCG má tiež antioxidačný potenciál (DPPH antioxidačná aktivita – 20.0 µmol TE/g DSCG), za ktorý sú zodpovedné najmä fenolové zlúčeniny. Obsah lipidov v SCG je rôzny, v priemere sa uvádza približne 15 %. Zloženie lipidov v SCG je premenlivé v závislosti od zdroja, avšak všeobecne 80 – 90 % oleja extrahovaného z SCG tvoria glyceridy^{3, 6, 7}. Vo všeobecnosti sú najviac zastúpenými masnými kyselinami kyselina palmitová (C16:0) a linolová (C18:2)⁶.

Pre produkciu bionafty z kávového odpadu je potrebné extrahovať olej prítomný v kávovom odpade. Extrakcia sa môže vykonávať mnohými procesmi, najčastejšie Soxhletovou extrakčnou metódou⁹. Kávový olej sa extrahuje organickým rozpúšťadlom s nízkou teplotou varu, ako sú hexán, éter, dichlórmetán a i.⁷. Okrem extrakcie rozpúšťadlom sa môže použiť superkritická CO₂ extrakcia, ktorej výhody sú chemická inertnosť, či extrakcia bez zvyšku rozpúšťadla⁸. Získaný výťažok oleja vo všeobecnosti závisí od rôznych metód varenia kávy, typu kávy (Arabica, Robusta a ich pomeru), vlhkosti SCG a veľkosti častíc SCG, no taktiež od množstva a polarita rozpúšťadla, použitej extrakčnej metódy a doby jej trvania⁹. Caetano et al. (2014) preukázali, že vyextrahovaný obsah lipidov je pri použití DSCG vyšší (približne dvojnásobne) v porovnaní s použitím mokrych SCG s vlhkosťou ~ 66 %²². Z doposiaľ zistených štúdií sa najvyššie výťažky oleja extrahovaného z SCG dosiahli pri použití izopropanolu (21 % hmot.), resp. pri použití zmesi hexán/izopropanol v pomere 1:1 (21,5 % hmot.)¹⁰.

Vlastnosti a parametre oleja majú vplyv na produkciu bionafty, ako aj na kvalitu a stabilitu výslednej bionafty. Na základe niektorých parametrov oleja vieme posúdiť, či olej bude/nebude vhodný na následnú produkciu bionafty, resp. vieme predpokladať potrebné rafinačné kroky pre splnenie požiadaviek kvality a stability bionafty. Dôležitými parametrami oleja sú najmä číslo kyslosti a množstvo esterov, resp. podiel zmydelniteľnej zložky v oleji. Číslo kyslosti určuje množstvo voľných masných kyselín (FFA) v oleji, ktoré negatívne ovplyvňujú výťažok a čistotu produkovanej bionafty¹³. Množstvo

esterov (zmydelniteľnej zložky bionafty) je rovnako dôležitý z hľadiska výťažku a nepriamo aj kvality bionafty. Nezmydeliteľný podiel rastlinného oleja vo všeobecnosti môžu tvoriť látky (napr. fytoosteroly v rôznych formách, tokoferoly, karotenoidy), ktoré v prípade, že sa z oleja neodstránia, môžu znižovať kvalitu a stabilitu bionafty, a tým spôsobovať problémy spojené s prevádzkou vozidla poháňaného bionaftou^{14,15}. Taktiež bolo preukázané, že profil mastných kyselín prítomných v oleji ovplyvňuje nízkoteplotné vlastnosti výslednej bionafty. Lepšie nízkoteplotné vlastnosti boli vyhodnotené v bionafte, ktorá bola produkovaná z oleja s vyšším obsahom a stupňom nenasýtených mastných kyselín, a väčšou dĺžkou reťazca¹⁶. Analýzu obsahu fosforu v oleji je potrebné sledovať z dôvodu, že fosfolipidy prítomné v oleji môžu spôsobiť zníženie efektivity katalyzátora v transesterifikačnej reakcii pri produkcii bionafty, a tiež vplývajú na separáciu glycerolu od bionafty. Tento efekt skúmali Van Gerpen a Dvorak (2002), ktorý preukázali zníženie výťažku o 3 – 5 % pri obsahu fosforu v oleji vyššom ako 50 mg/kg²⁶. Obsah síry je potrebné sledovať hlavne v bionafte, nakoľko norma STN EN 590, upravuje maximálny obsah síry v bionafte 10 mg/kg, a to z hľadiska emisií pri používaní paliva. Z hľadiska skladovej stability je však síra prospešná, nakoľko pozitívne ovplyvňuje oxidačnú stabilitu bionafty²⁷. Anorganické kontaminanty, napr. K, Na, Ca, Mg, musia byť v bionafte kontrolované z dôvodu vplyvu na výkon motora a možného vytvárania usadenín v systéme vstrekovania paliva. Obsah kovových kontaminantov v bionafte je taktiež limitovaný európskymi normami²⁸.

Materiál a metódy

Kávový odpad sa vyzbieral z kaviarní Fresh Corner. Pred sušením kávového odpadu sa stanovil obsah sušiny v kávovom odpade pomocou sušivých váh. Na plochu misky sa rozprestrel približne 1 g vzorky a nechal sušiť do konštantnej hmotnosti pri teplote 105 °C. Obsah sušiny sa po skončení merania odčítal z meracieho zariadenia. Sušenie zozbieraného mokrého kávového odpadu prebiehalo pri teplote 105 °C do konštantnej hmotnosti, pričom úbytok hmotnosti predstavoval 58 % z celkovej hmotnosti; výsledkom bolo 5 kg suchého kávového odpadu.

Následne sa vyprodukovaný suchý kávový odpad (5 kg) podrobil extrakcii, s výsledným objemom približne 600 ml extrahovaného kávového oleja. Extrakcia kávového oleja z kávového odpadu prebiehala v extrakčnom systéme podobnom Soxhletovej extrakcii s tým rozdielom, že sa vzorka extrahovala rozpúšťadlom pri laboratórnej teplote. Ako rozpúšťadlo sa použil hexán. Stípec kávového odpadu vysoký 5 cm sa pomaly premýval hexánom až do času, keď rozdiel medzi obsahom extrahovaných triglyceridov (TAG) v extrakte a obsahom TAG na začiatku extrakcie bol nižší ako 1 %. Dlhšia extrakcia nebola žiadúca, nakoľko by mohla spôsobiť narastajúce množstvo polárnejších látok prítomných v lipidickom podiele kávového odpadu. Takto pripravený olej sa podrobil analýzám, na základe ktorých sme predpokladali nepriame určenie využiteľnosti kávového oleja z kávového odpadu na produkciu bionafty.

Základná analýza kávového oleja a kávového odpadu

Obsah oleja v kávovom odpade – stanovenie množstva oleja sa vykonávalo extrakčnou metódou s návážkom približne 1 – 2 g suchého/mokrého kávového odpadu. Olej sa zo skúšobnej vzorky extrahuje na prístroji VELD SCIENTIFICA SER 148 s hexánom. Extrakčný prístroj používa dvojstupňový postup. V prvom kroku je patróna ponorená do vriaceho extrakčného činidla v extrakčnej banke. Po určitom definovanom čase je patróna z extrakčného činidla zodvihnutá a visí pod chladičom, z ktorého odkvapkáva kondenzované extrakčné činidlo a extrahuje vzorku. Po skončení extrakcie a odstránení rozpúšťadla sa extrakt zváži. Výsledok je uvedený ako priemer troch hodnôt.

Číslo kyslosti – číslo kyslosti sa určovalo titračnou metódou. Navážaná vzorka (približne 10 g) bola rozpustená v zmesnom rozpúšťadle (dietyléter s etanolom v pomere 1:1) a titrovaná 0,1M etanolickým roztokom KOH, na indikátor fenolftaleín do ekvivalentného bodu titrácie. Číslo kyslosti sa následne vypočítalo pomocou vzorca:
$$\check{C}K = \frac{sp \cdot f + c \cdot 56,1}{n}$$
 kde ČK je číslo kyslosti v mg KOH/g, sp je spotreba 0,1M etanolického roztoku KOH v ml, f je faktor 0,1M etanolického roztoku KOH, c je koncentrácia etanolického roztoku KOH, n je navážka vzorky v g a 56,1 je molekulová hmotnosť KOH v g/mol. Výsledok je uvedený ako priemer troch hodnôt.

Prvky – obsah P, Ca, Mg, Na, K, S sa stanovil emisnou spektrometriou s indukčne viazanou plazmou (ICP) na prístroji SPECTRO Genesis FES. Vzorka sa zriedila petrolejom v pomere 1:1 (hm.), štandard sa zriedil s petrolejom. Pripravený roztok sa uviedol vo forme aerosolu do indukčne viazanej argónovej plazmy. Obsahy jednotlivých prvkov sa následne stanovili porovnaním vo vzorke a štandarde pri vlnovej dĺžke 177 a 495 nm. Výsledok je uvedený ako priemer troch hodnôt.

Obsah vody v oleji – obsah vody v oleji sa stanovil pomocou coulometrickej titračnej metódy podľa Karla Fishera. Na stanovenie sa použilo cca 0,2 g vzorky, ktorá sa so striekačkou s ihlou vstrekla do titračnej nádoby. V titračnej nádobe coulometrického titrátora Karla Fishera (Coulometer 831 KF) je jód generovaný coulometricky na anóde. Stitrovaním celého množstva vody vo vzorke sa nadbytok jódu deteguje elektrometrickým detektorom. Na základe stechiometrickej reakcie jeden mól jódu reaguje s jedným móлом vody, takže množstvo vody je priamoúmerné celkovému integrovanému prúdu podľa Faradayovho zákona. Po ukončení titrácie sa obsah vody vo vzorke v % odčítal z titrátora. Výsledok je uvedený ako priemer troch hodnôt.

Celková analýza majoritných látok v kávovom oleji

Pre analýzu majoritných látok v oleji sa zvolil postup silanizácie vzorky s derivatizačným činidlom 1,1,1,3,3,3-hexametyldisilazánom (HMDS), aby sa derivatizovali kyslé vodíky nachádzajúce sa v kaboxylovej, hydroxy resp. amino skupine. Takto silanizované látky sa následne analyzovali s použitím prístroja Network GC System 6890 N (Agilent Technologies) pomocou vysokoteplotnej plynovej chromatografie s FID detektorom, ktorá umožňuje merať látky do veľkosti C80. Na separáciu látok bola použitá kapilárna kolóna DB-1. Metódou, ktorú sme použili, je možné separovať voľné mastné kyseliny, steroly, mono-, di- a triacylglyceridy, vosky, fosfolipidy príp. ďalšie nepolárne látky. Na spoľahlivú identifikáciu jednotlivých látok v kávovom oleji sa dodatočne použila analýza silanizovanej vzorky pomocou GC-MS. Vzhľadom na obmedzenia teplotného rozsahu merania pri použití GC-MS, nebolo možné potvrdiť identitu TAG.

Analýzy profilu (esterov) mastných kyselín

Profil (esterov) mastných kyselín bol stanovený dvoma spôsobmi, aby sme zároveň porovnali rozdiely medzi jednotlivými analýzami. Ako prvé sa na úpravu vzorky použila bázická transesterifikácia pomocou metanolátu sodného. Týmto spôsobom je možné analyzovať prítomné mastné kyseliny nachádzajúce sa vo forme esterov triglyceridov, diacylglyceridov, monoacylglyceridov, fosfolipidov, voskov a esterov mastných kyselín so sterolmi. Voľné mastné kyseliny týmto postupom nie je možné analyzovať. Na analýzu sa použil prístroj Network GC System 6890 N (Agilent Technologies). Na separáciu jednotlivých metylesterov sa použila chromatografická kolóna s polárnou stacionárnou fázou DB-23 a na detekciu FID detektor (vzorka označená „COFO (analýza 1)“). Druhý spôsob, ktorý sa aplikoval na analýzu (esterov) mastných kyselín slúžil na presné stanovenie zloženia lipidov vo vzorke. Vzorka kávového oleja sa zmydelnila a esterifikovala podľa STN EN ISO 12966-2 a následne analyzovala podľa STN EN 14103 (vzorka označená „COFO (analýza 2)“).

Kyslá esterifikácia kávového oleja – nepriame overenie prítomnosti diterpénov

Esterifikácia prebiehala v sklenenom miešacom reaktore s objemom 1 L. Na kyslú esterifikáciu sa použilo 50 ml COFO, 16 ml metanolu a koncentrovaná kyselina sírová (5 ml). Podmienky kyslej esterifikácie: teplota 70 °C, 800 rpm, tlak 0,9 bar, doba reakcie 2 hodiny. Po zbehnutí reakcie sa k reakčnej zmesi pridal n-hexán (predpoklad: hexánom sa extrahujú vzniknuté metylestery). Z hexánového extraktu bol odparený hexán na vákuovej odparke a vzorka esterov bola analyzovaná podľa STN EN 14103.

Výsledky a diskusia

Základná analýza kávového oleja a kávového odpadu

Priemerná počiatková sušina kávového odpadu pred sušením bola 49,70 %. Vzorka po vysušení obsahovala 90,18 % sušiny. V kávovom odpade bol stanovený obsah oleja. Pre zistenie vplyvu vlhkosti (vody) prítomnej v kávovom odpade sa realizovala extrakcia oleja zo suchého (DSCG) aj mokrého (WSCG) kávového odpadu (Tab. 1). Rovnako ako v štúdií Caetano et al. (2014), sa potvrdilo zníženie efektivity extrakcie, resp. zníženie výťažku extrakcie oleja vplyvom vody prítomnej v kávovom odpade. Výťažok po extrakcii oleja z DSCG bol o 56 % vyšší v porovnaní s extrakciou oleja z WSCG. S cieľom extrakcie kávového oleja z SCG s čo najlepším výťažkom, bola následne extrakcia vykonávaná zo suchého kávového odpadu.

Tabuľka 1: Priemerné množstvo oleja v mokrom a suchom kávovom odpade

Vzorka	Sušina [hm. %]	Obsah oleja [hm. %]
WSCG	49,70	6,2
DSCG	90,18	9,7

Extrahovaný kávový olej (COFO) sme podrobili analýzám určujúcich základné parametre oleja (tabuľka 2). Parametre COFO sme následne porovnali s parametrami surového repkového a kukuričného oleja, ktoré sa komerčne spracovávajú na výrobu FAME. Najdôležitejším z týchto parametrov je číslo kyslosti, ktoré nepriamo určuje množstvo voľných mastných kyselín. Počas transesterifikácie sa voľné mastné kyseliny menia na mydlá a ich zvýšený podiel v oleji spôsobuje problémy pri produkcii FAME, preto sa oleje pred samotnou transesterifikáciou upravujú destiláciou voľných mastných kyselín tak, aby rafinovaný olej vstupujúci do transesterifikácie obsahoval menej ako 1% FFA (ČK < 2 mg KOH/g). Z uvedeného vyplýva, že výrobu FAME z kávového oleja je možné efektívne vykonať po úprave čísla kyslosti alebo primiešaním COFO do olejov s nižším množstvom FFA.

Analýza obsahu prvkov preukázala, že v kávovom oleji sa nenachádzajú kovy so zvýšeným obsahom, ktoré by mohli negatívne ovplyvniť produkciu bionafty alebo kvalitu bionafty. Jediným zvýšeným parametrom v kávovom oleji v porovnaní s olejmi používanými v priemyselnej výrobe bionafty je síra. V štúdií He et al. (2009) bolo pozorované, že síra je významne redukovaná v procese rafinácie oleja a výroby bionafty, a vo väčšine prípadov (s výnimkou kukuričného oleja) je jej obsah v bionafte redukovaný pod 10 mg/kg¹².

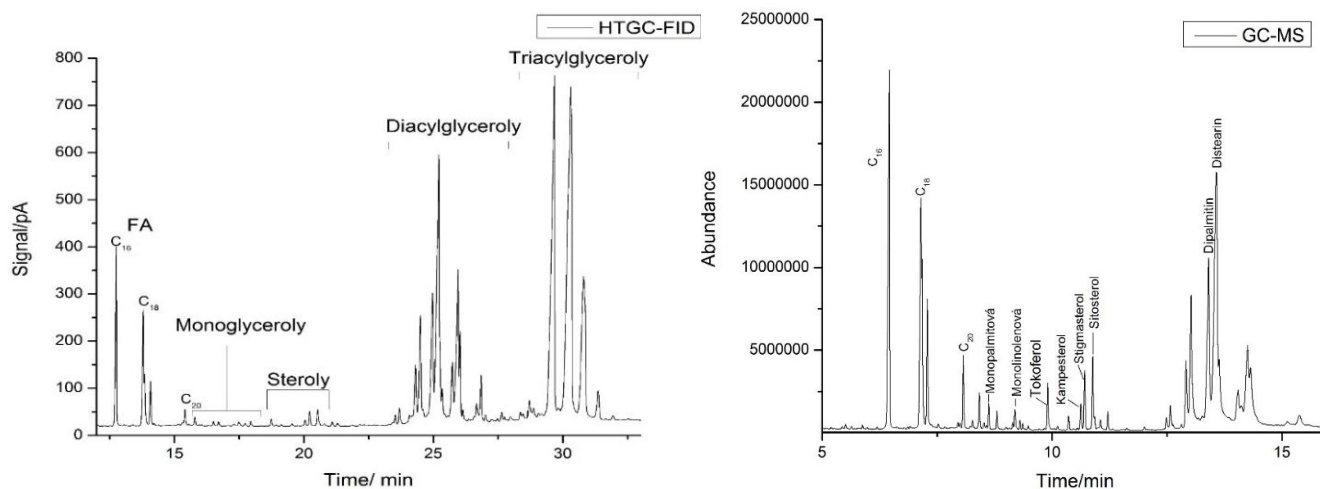
Tabuľka 2: Základné parametre kávového, repkového a kukuričného oleja.

Vzorka	Kávový olej (+odchýlka)	Repkový olej*	Kukuričný olej*
Číslo kyslosti (mg KOH/g)	4,8 ± 0,02	1,6	22,3
P (mg/kg)	14,4 ± 0,025	406,1	12,7
Ca (mg/kg)	2,3 ± 0,025	73,1	0,2
Mg (mg/kg)	4,4 ± 0,025	28,9	1,3
Na (mg/kg)	0,7 ± 0,025	0,7	2,9
K (mg/kg)	3,1 ± 0,025	111,7	9,3
S (mg/kg)	33,1 ± 0,025	20,7	14,9
Obsah vody (hm. %)	0,3 ± 1,8	0,06	0,4

*priemerné hodnoty parametrov olejov používaných v priemyselnej výrobe bionafty

Celková analýza majoritných látok v kávovom oleji

Z dôvodu obavy možnej prítomnosti hydroxykyselín (oxidovaných mastných kyselín), ktoré môžu vzniknúť pri pražení kávy, bola v kávovom oleji analyzovaná prítomnosť majoritných zložiek spolu s identifikáciou niektorých konkrétnych produktov (obrázok 2).



Obrázok 2: GC-FID chromatografický záznam získaný z vysokoteplotnej analýzy po silanizácii vzorky kávového oleja pre zistenie majoritných zložiek vzorky (vľavo) a GC-MS chromatogram získaný meraním silanizovanej vzorky kávového oleja pre identifikáciu niektorých konkrétnych produktov (vpravo)

Z výsledkov vyplýva, že vo vzorke sa jednoznačne potvrdila prítomnosť voľných mastných kyselín, sterolov, mono-, di-, a tri-glyceridov (tabuľka 3) a nebola potvrdená prítomnosť oxidovaných mastných kyselín, voskov a fosfolipidov. Vosky a fosfolipidy eluujú v oblasti di-acylglyceridov, čo sťažuje ich identifikáciu. V danej oblasti sa nameralo niekoľko neznámych látok, ale nakoľko išlo o retenčný prekryv s DAG, nebolo možné určiť ich štruktúru. Taktiež vzorka obsahuje nezvyčajne vysokú koncentráciu DAG (cca 35 %).

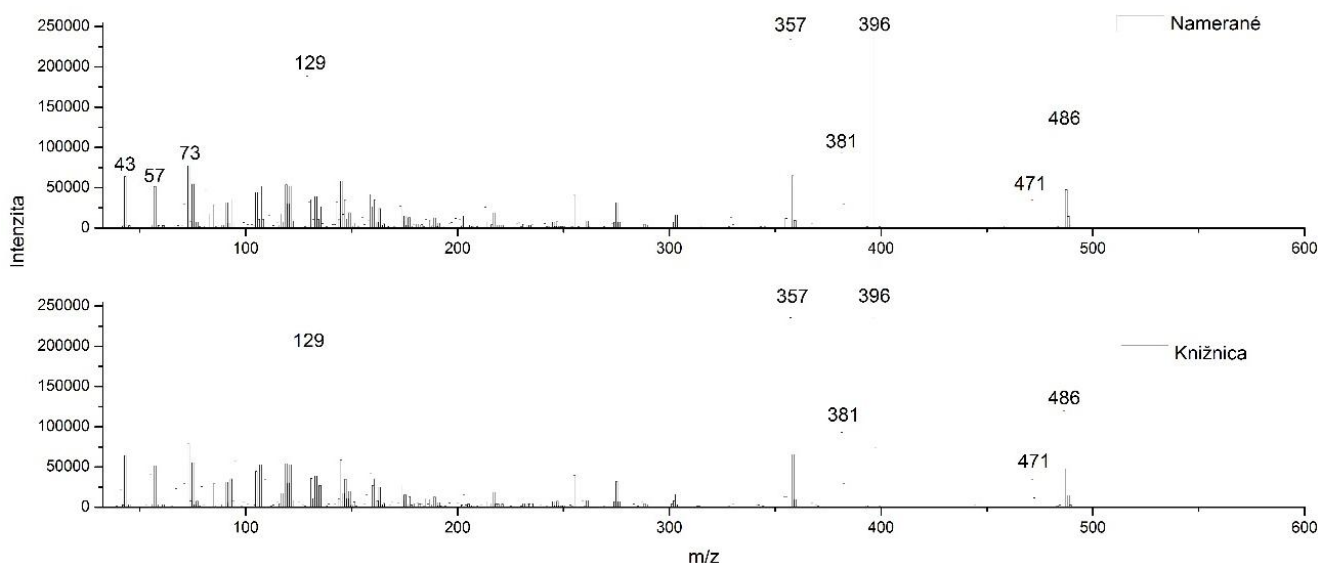
Tabuľka 3: Výsledky analýzy majoritných látok v kávovom oleji

Zložka	Percentuálne zastúpenie zložky %
FFA	7,59
MAG	0,79
Steroly	1,47
DAG	35,21
TAG	54,95

Štúdia Campos-Vega et al. (2015)⁶ uvádza prítomnosť 84,4 % TAG, 12,3 % esterov diterpénov, 1,9 % sterolov, 1,3 % polárnych látok, a 0,1 % sterolesterov. Medzi diterpény prítomné v kávovom oleji patria dve hlavné látky, a to kahweol a cafestol. Kahweol a cafestol môžu byť v oleji prítomné vo forme esterov s alkoholmi alebo mastnými kyselinami v množstve až 7 – 20 % hm. Tieto zlúčeniny podliehajú termálnej degradácii počas praženia kávy, pričom môžu vzniknúť rozkladné produkty, akými sú dehydrocafestol, dehydrokahweol, cafestal a kahweal¹⁷. Kvantifikácia diterpénov, hlavne ich esterov s mastnými kyselinami a alkoholmi, vyžaduje efektívnu separáciu týchto látok od majoritných zložiek kávového oleja, nakoľko môžu interferovať s DAG a TAG¹⁸. Prítomnosť esterov diterpénov by mohla byť zodpovedná za vysokú koncentráciu DAG v analyzovanej vzorke. Potvrdenie, resp. vyvrátenie prítomnosti týchto látok v kávovom oleji bude skúmané v ďalšom výskume riešeného projektu.

Poznatkom, zisteným v tejto časti meraní, je prítomnosť fytosterolov a tokoferolov v kávovom oleji. Najviac zastúpeným fytosterolom vo vzorke kávového oleja je sitosterol, ktorého potvrdenie prítomnosti vo vzorke kávového oleja je znázornené na obrázku 3. Ďalšími fytosterolmi prítomnými vo vzorke kávového oleja boli kampesterol a stigmasterol. Prítomnosť fytosterolov v kávovom oleji extrahovanom z SCG nebola doposiaľ v štúdiách zaznamenaná, avšak analýzy fytosterolov v kávovom nápoji (štandardnom talianskom espresse)¹⁹ a v kávovom odpade²⁰ potvrdili prítomnosť fytosterolov, pričom rovnako bol najviac zastúpeným fytosterolom sitosterol; ďalšie prítomné fytosteroly boli kampesterol, stigmasterol a cykloartenol^{19,20}.

Prítomnosť týchto látok nie je žiaduca pre produkciu bionafty, pretože môžu spôsobovať problémy pri transesterifikácii oleja na bionaftu (hlavne diterpény a ich estery), alebo spôsobovať zrazeniny pri skladovaní bionafty (fytoosteroly, sterylglykozidy).



Obrázok 3: MS spektrum píku eluujúceho v čase 10.88 min a porovnanie so spektrom sitosterolu v databáze NIST

Analýzy profilu (esterov) mastných kyselín

Analýzou profilu mastných kyselín v kávovom oleji sme chceli overiť vhodnosť kávového oleja pre transesterifikáciu (výrobu bionafty), a to porovnaním zloženia mastných kyselín v olejoch používaných priemyselne pre produkciu bionafty. Výsledky analýz a porovnanie s inými olejmi sú uvedené v tabuľke 4. Podľa výsledkov oboch analýz má v kávovom oleji extrahovanom z SCG najväčšie zastúpenie kyselina C18:2 (linolová) a C16:0 (palmitová), ktoré tvoria ~75 % zloženia mastných kyselín (resp. viac ako 60 % zloženia kávového oleja). Kyselina linolová je rovnako zastúpená vo vyššom množstve v kukuričnom (CO), sójovom (SBO) a slnečnicovom (SFO) oleji. Kyselina palmitová je zase najviac zastúpená v palmovom oleji (PO). Mastné kyseliny v kávovom oleji tvorili 85,85 % zloženia kávového oleja, z čoho vyplýva, že takmer 15 % kávového oleja extrahovaného z SCG tvorí nezmydeliteľný podiel, nevhodný pre produkciu bionafty, ktorý podľa štúdií môžu tvoriť najmä spomínané diterpény a ich estery, fytosteroly a látky polárneho charakteru²². Takéto množstvo doposiaľ neznámych zložiek v analyzovanej vzorke kávového oleja môže spôsobiť problémy pri produkcii bionafty alebo znížiť kvalitatívne parametre výsledného paliva.

Tabuľka 4: Výsledky analýz (esterov) mastných kyselín vo vzorke kávového oleja a porovnanie percentuálneho zastúpenia mastných kyselín v olejoch používaných pri výrobe bionafty

Mastné kyseliny (% hm.)	COFO (analýza 1)	COFO (analýza 2)	RSO*	CO*	SFO ^{23,24,25}	SBO ^{24,25}	PO ²⁴
C8:0	0,2	0,01	<0,1	<0,1	-	-	0,04 - 0,12
C10:0	0,02	0,01	<0,1	<0,1	-	-	0,01 - 0,11
C12:0	0,07	0,06	<0,1	<0,1	0,02	0,08 - 0,22	0,07 - 0,65
C14:0	0,10	0,10	0,1	<0,1	0,00 - 0,10	0,00 - 0,36	0,47 - 1,79
C16:0	31,97	33,64	4,6	12,8	4,73 - 7,97	9,74 - 13,26	39,13 - 45,49
C16:1	0,13	0,03	0,3	0,2	0,00 - 0,14	0,00 - 0,38	0,05 - 0,29
C17:0	0,11	0,12	-	-	0,02	0,00 - 0,09	0,00 - 0,12
C18:0	7,44	7,73	1,7	2,1	2,77 - 4,07	3,31 - 4,91	3,34 - 5,20
C18:1	10,37	10,43	64,5	28,4	15,26 - 28,00	21,54 - 25,46	38,16 - 43,64
C18:2	43,65	42,15	18,7	53,9	61,23 - 73,93	50,79 - 55,87	8,28 - 11,86
C18:3	1,25	1,16	7,7	1,3	0,00 - 0,40	4,66 - 8,86	0,08 - 0,48
C20:0	2,7	2,89	0,6	0,4	0,05 - 0,39	0,09 - 0,55	0,15 - 0,47
C20:1	0,37	0,38	1,2	0,3	0,00 - 0,22	0,00 - 0,44	0,10 - 0,22
C20:2	0,09	0,05	-	-	-	-	-
C20:3	0,12	0,14	-	-	-	-	-
C20:4	0,03	0,01	-	-	-	-	-
C22:0	0,02	0,59	0,3	0,2	0,38 - 0,94	0,05 - 0,49	0,00 - 0,09
C22:1	-	0,10	0,1	<0,1	-	0,00 - 0,20	-
C23:0	-	0,10	-	-	-	-	-
C24:0	-	0,26	0,1	0,2	0,15 - 0,35	0,01 - 0,25	0,00 - 0,10
C24:1	-	0,01	0,3	0,2	-	-	-

*priemerné hodnoty zloženia olejov používaných v priemyselnej výrobe bionafty

Kyslá esterifikácia kávového oleja – nepriame overenie prítomnosti diterpénov

Kyslá esterifikácia oleja je súčasťou dvojkrokovej transesterifikácie, a používa sa v prípade, že olej má vyšší obsah FFA, resp. vyššie číslo kyslosti²¹. Po pridaní kyseliny sa pôvodne hnedá farba COFO zmenila na tmavomodrú a vznikli tmavé častice s veľkosťou do 0,1 mm. Podobné pozorovanie sú publikované v štúdií Jenkins et al. (2014)²², ktorý pozoroval tvorbu modro-zelených nezmydeliteľných precipitátov počas transesterifikácie pri použití kyslého katalyzátora. Tieto precipitáty môžu vzniknúť z rôznych zlúčenín, akými sú napr. steroly, terpény a organické kyseliny. Dve z hlavných nerozpustných zlúčenín prítomných v esterifikovanom kávovom oleji, ktoré boli v štúdií Jenkins et al. (2014) pozorované, sú cyklické terpény bežne sa vyskytujúce v kávovom oleji – kahweol a cafestol²². Zvyšok vzorky po extrakcii s n-hexánom bol podrobený extrakcii s acetónom. Po odparení acetónu z extraktu vznikla tmavá tekutina, ktorá po ochladení stuhla (obrázok 4). Je zrejme, že pre úspešnú (trans)esterifikáciu je potrebné nezmydeliteľný podiel z extraktu vylúčiť.



Obrázok 4: Zvyšok po esterifikácii vzorky kávového oleja

Záver

Výsledky štúdie potvrdili vplyv vody/vlhkosti kávového odpadu na extrakciu kávového oleja z kávového odpadu, ktorý bol prezentovaný v štúdiu Caetano et al. (2014)¹⁰. Výťažok po extrakcii oleja z DSCG bol o 56 % vyšší v porovnaní s extrakciou oleja z WSCG, z čoho vyplýva potreba sušenia kávového odpadu pred samotnou extrakciou oleja, pre získanie čo najvyššieho možného výťažku extrakcie. Analýzou základných parametrov kávového oleja bolo zistené zvýšené číslo kyslosti (4,8 mg KOH/g oleja). Je potrebné pred samotnou transesterifikáciou upraviť olej tak, aby sa dosiahla hodnota pod 2 mg KOH/g oleja, alebo vo vhodnom pomere zmiešať s olejmi s nižším číslom kyslosti. Celková analýza majoritných látok preukázala prítomnosť FFA, TAG, DAG, MAG a sterolov, pričom nebola identifikovaná prítomnosť oxidovaných mastných kyselín, voskov a fosfolipidov. V oblasti, kde eluujú DAG sa nameralo niekoľko neznámych látok, avšak z dôvodu prekrytia s DAG nebolo možné určiť ich štruktúru. Z pozorovaní v literatúrach by sa mohlo jednať o diterpénové zlúčeniny, presnejšie estery diterpénov kahweolu a cafestolu. Estery týchto zlúčenín by eluovali v tom istom čase ako DAG (nastalo by prekrytie spektier látok), čo by vysvetľovalo zvýšené analyzované množstvo DAG v kávovom oleji.

Kávový olej obsahoval najväčšie zastúpenie kyselín C18:2 (linolová) a C16:0 (palmitová), ktoré tvorili ~75 % zloženia mastných kyselín (resp. viac ako 60 % zloženia kávového oleja). Celkovo tvorili mastné kyseliny v kávovom oleji 85,85 % zloženia kávového oleja, z čoho vyplýva, že takmer 15 % kávového oleja extrahovaného z SCG tvorí nezmydeliteľný podiel, nevhodný pre produkciu bionafty. Medzi nezmydeliteľný podiel kávového oleja sa zaraďujú aj identifikované fytosteroly. Podľa štúdií môžu nezmydeliteľný podiel tvoriť aj spomínané diterpény a ich estery a látky polárneho charakteru. Pri vykonávaní kyslej esterifikácie kávového oleja vznikali po pridaní kyseliny precipitáty/častice, ktoré sú pre výrobu bionafty nežiadúce, nakoľko by mohli spôsobovať problémy pri samotnej transesterifikácii, alebo by mohli znižovať kvalitu výslednej bionafty. Pre úspešné využitie kávového oleja na produkciu bionafty je preto potrebná úprava kávového oleja, odstránením nezmydeliteľného podielu kávového oleja.

Ďalší výskum sa bude zameriavať na identifikáciu zložiek v nezmydeliteľnom podiele kávového oleja a možnosti jeho odstránenia z kávového oleja. Na odstránenie týchto látok v laboratórnom meradle sa bude testovať použitie degummingu, kolóny so silikagélom a tiež bieliaca hlinka. Dôležité bude taktiež prevedenie nečisteného aj čisteného kávového oleja na bionaftu. Zámerom je tiež určiť potenciál látok v kávovom oleji na výrobu látok s vyššou pridanou hodnotou. Cieľom projektu, ktorého je táto štúdia súčasťou, má za cieľ kompletne spracovanie a valorizáciu kávového odpadu na látky s vyššou pridanou hodnotou, akými sú napr. karotenoidy, polyneenasýtené mastné kyseliny, enzýmy a i.

Zoznam skratiek

SCG	kávový odpad
DS	sušina
DSCG	sušený/suchý kávový odpad
WSCG	mokrý/vlhký kávový odpad
FAME	fatty acid methyl esters – metylestery mastných kyselín
FFA	free fatty acids – voľné mastné kyseliny
TE	transesterifikácia
TAG	triglyceridy
DAG	diglyceridy
MAG	monoglyceridy
COFO	kávový olej extrahovaný z kávového odpadu
RSO	repkový olej
CO	kukuričný olej
SBO	sójový olej
SFO	slnečnicový olej
PO	palmový olej

Pod'akovanie

Tento projekt je financovaný z prostriedkov Agentúry na podporu výskumu a vývoja (APVV) pod registračným číslom: APVV-20-0348. Prípravná fáza projektu je spolufinancovaná spoločnosťou Slovnaft, a.s.

Literatúra

1. Peshev D., Mitev D., Peeva L., Peev G.: Valorization of spent coffee grounds – A new approach. Separation and Purification Technology, Vol. 192 (2017).
2. Coffee Market Report (July 2021) <https://www.ico.org/documents/cy2020-21/cmr-0721-e.pdf> [citované dňa 31.8.2021]
3. Ballesteros L., Teixeira J., Mussatto S.: Chemical, Functional, and Structural Properties of Spent Coffee Grounds and Coffee Silverskin. Food and Bioprocess Technology, Vol. 7 (2014).
4. Obruca S., Benešová P., Kucera D., Petrik S., Marova I.: Biotechnological conversion of spent coffee grounds into polyhydroxyalkanoates. New Biotechnology, Vol. 32 (2015).
5. Pujol D., Liu C., Gominho J., Olivella M. À., Fiol N., Villaescusa I., Pereira H.: The chemical composition of exhausted coffee waste. Industrial Crops and Products, Vol. 50 (2013).
6. Campos-Vega R., Loarca-Piña G., Vergara-Castañeda H. A., Oomah B. D.: Spent coffee grounds: A review on current research and future prospects. Trends in Food Science & Technology, Vol. 45 (2015).
7. Kondamudi N., Mohapatra S., Misra M.: Spent Coffee Grounds as a Versatile Source of Green Energy. Journal of agricultural and food chemistry, Vol. 56 (2008).
8. Kovalcik A., Obruca S., Marova I.: Valorization of Spent Coffee Grounds: A review. Food and Bioproducts Processing, Vol. 110 (2018).
9. Blinová L., Bartošová A., Sirotiak M. Biodiesel Production from Spent Coffee Grounds. Research Papers Faculty of Materials Science and Technology Slovak University of Technology, Vol. 25 (2017).

10. Caetano N., Silva V., Mata, T.: Valorization of Coffee Grounds for Biodiesel Production. Chemical Engineering Transactions, Vol. 26 (2012).
11. Karmee S. K.: A spent coffee grounds based biorefinery for the production of biofuels, biopolymers, antioxidants and biocomposites. Waste Management, Vol. 72 (2018).
12. He B. B., Van Gerpen J. H., Thompson J. C.: Sulfur content in selected oils and fats and their corresponding methyl esters. Applied Engineering in Agriculture, Vol. 25 (2009).
13. Bouaid A., Vázquez R., Martinez M., Aracil J.: Effect of free fatty acids contents on biodiesel quality. Pilot plant studies. Fuel, Vol. 174 (2016).
14. Ferrer A., Altabella T., Arró M., Boronat A.: Emerging roles for conjugated sterols in plants. Progress in Lipid Research, Vol. 67 (2017).
15. Tang H., Salley S. O., Simon Ng K. Y.: Fuel properties and precipitate formation at low temperature in soy-, cottonseed-, and poultry fat-based biodiesel blends. Fuel, Vol. 87 (2008).
16. Folayan A. J., Anawe P. A. L., Aladejare A. E., Ayeni A. O.: Experimental investigation of the effect of fatty acids configuration, chain length, branching and degree of unsaturation on biodiesel fuel properties obtained from lauric oils, high-oleic and high-linoleic vegetable oil biomass. Energy Reports, Vol. 5 (2019).
17. Moeenfarid M., Erny G. L., Alves A.: Variability of some diterpene esters in coffee beverages as influenced by brewing procedures. Journal of Food Science and Technology, vol. 53, (2016).
18. Speer K., Kölling-Speer I.: The lipid fraction of the coffee bean. Brazilian Journal of Plant Physiology, Vol. 18 (2006).
19. zekoue F.K., Alessandroni L., Caprioli G., Khamitova G., Navarini L., Ricciutelli M., Sagratini G., Sempere A.N., Vittori S.: Analysis of Phytosterols Content in Italian-Standard Espresso Coffee. Beverages, Vol. 7 (2021).
20. Kamgang Nzekoue F., Khamitova G., Angeloni S., Náchér Sempere A., Tao J., Maggi F., Xiao J., Sagratini G., Vittori S., Caprioli, G.: Spent coffee grounds: a potential commercial source of phytosterols. Food Chemistry, Vol. 325 (2020).
21. Marchetti J. M., Errazu A. F.: Esterification of free fatty acids using sulfuric acid as catalyst in the presence of triglycerides. Biomass and Bioenergy, Vol. 32 (2008).
22. Jenkins R. W., Stageman N. E., Fortune C. M., Chuck C. J.: Effect of the Type of Bean, Processing, and Geographical Location on the Biodiesel Produced from Waste Coffee Grounds. Energy & Fuels, Vol. 28 (2014).
23. Orsavova J., Misurcova L., Ambrozova J., Vicha R., Mlcek J.: Fatty Acids Composition of Vegetable Oils and Its Contribution to Dietary Energy Intake and Dependence of Cardiovascular Mortality on Dietary Intake of Fatty Acids. International Journal of Molecular Sciences, vol. 16 (2015).
24. Giakoumis E. G.: Analysis of 22 vegetable oils' physico-chemical properties and fatty acid composition on a statistical basis, and correlation with the degree of unsaturation. Renewable Energy, Vol. 126 (2018).
25. Cui Y., Hao P., Liu B., Meng X.: Effect of traditional Chinese cooking methods on fatty acid profiles of vegetable oils. Food Chemistry, Vol. 233, (2017).
26. Van Gerpen J.H., Dvorak , B.: The effect of phosphorus level on the total glycerol and reaction yield of biodiesel, The 10th Biennial Bioenergy Conference, Boise, ID, p. 22 – 26 (2002).
27. Sirviö K., Niemi S., Heikkilä S., Hiltunen E.: The effect of sulphur content on B20 fuel stability, Agronomy Research, Vol. 14. (2016).
28. Alves B., Carvalho F., Cruz A., Filho H., Dantas K.: Determination of Ca, Mg, Na, and K in Biodiesel of Oilseed from Northern Brazil. Revista Virtual de Química, Vol. 10 (2018).

Assessment of the extracted coffee oil valorisation to biodiesel

Valentína KAFKOVÁ^a Petra ONDREJÍČKOVÁ^b

^aAssociation Energy 21, Trnavská cesta 1033, 920 41 Leopoldov, Slovak Republic
e-mail: kafkova@enviengroup.eu

^bENVIRAL, a. s., Trnavská cesta, 920 41 Leopoldov, Slovak Republic

Summary

Spent coffee grounds are generated after coffee brewing or instant soluble coffee production. An intensified consumption of coffee beverages leads into increased generation of spent coffee grounds. Mostly this biowaste is disposed into landfills or burned in incinerators. Spent coffee grounds have the potential to be transformed into value-added compounds with their subsequent recovery while having the positive impact on reduction of landfilled SCG amount at the same time. Spent coffee grounds contain on average 15 % of oil, meaning that 15 % of lipidic share can be potentially valorised into biodiesel. Aim of this work is to investigate suitability of oil extracted from spent coffee grounds (SCG oil) for biodiesel production, by comparison of analyses of SCG oil and oils commercially used for biodiesel production. Results of performed analyses have determined the need for SCG oil purification, or additional removal of unsaponifiable matter (almost 15 % of oil content) present in the oil. In terms of fatty acid profile, SCG oil is suitable for biodiesel production, with the most abundant fatty acids being C18:2 (linoleic acid) and C16:0 (palmitic acid), together representing ~ 75 % of the fatty acid composition (more than 60 % of the SCG oil composition, respectively). Further studies will focus on the transformation of SCG oil to biodiesel. The aim of the project is to provide comprehensive insight into valorisation of spent coffee grounds into value-added compounds.

Keywords: coffee oil, spent coffee grounds, coffee waste, biodiesel, valorisation