

BRONISŁAW BUCZEK, WOJCIECH CHWIAŁKOWSKI

**WPLYW MODYFIKACJI POWIERZCHNI WĘGLA AKTYWNEGO  
NA JEGO ZDOLNOŚĆ DO OCZYSZCZANIA ZUŻYTEGO OLEJU  
SMAŻALNICZEGO**

Streszczenie

Składniki świeżych olejów roślinnych wykazują charakter niepolarny. W wyniku smażenia powstają związki o charakterze polarnym, obniżające jakość i cechy zdrowotne oleju. W celu poprawy jakości zużyty olej smażalniczy można oczyszczać, stosując różnego rodzaju adsorbenty. Podjęto więc badania nad adsorpcyjnym oczyszczaniem oleju rzepakowego, stosowanego do smażenia żywności, za pomocą węgla aktywnych o zmodyfikowanej powierzchni.

Węgiel aktywny charakteryzuje się niewielką liczbą grup funkcyjnych o charakterze polarnym. Do zwiększenia skuteczności jego działania konieczna jest więc modyfikacja powierzchni, obejmująca zwiększenie liczby grup funkcyjnych o charakterze polarnym. Takie działanie umożliwia uzyskanie adsorbenta przydatnego do usuwania związków polarnych, zawartych w zużytym oleju smażalniczym.

Przygotowano węgle aktywne o zmodyfikowanej powierzchni poprzez utlenianie wyjściowego węgla roztworem kwasu azotowego, nadtlenkiem wodoru oraz kwasem siarkowym. Węgłe aktywne poddane procesowi modyfikacji powierzchni w istotny sposób polepszały jakość olejów użytych do smażenia żywności. Węgiel utleniony nadtlenkiem wodoru najlepiej adsorbował wolne kwasy tłuszczowe. Z kolei węgiel traktowany rozcieńczonym kwasem azotowym najefektywniej zmniejszał zawartość produktów utleniania triacylogliceroli, natomiast węgiel utleniony stężonym kwasem siarkowym w wyraźny sposób powodował wzrost ilości kwasów nienasyconych w stosunku do ilości kwasów nasyconych.

**Słowa kluczowe:** zużyte oleje smażalnicze, oczyszczanie adsorpcyjne, charakter powierzchni węgla aktywnego

### **Wprowadzenie**

Pod wpływem smażenia produktów żywnościowych w świeżym oleju roślinnym zachodzi szereg zmian. Składniki oleju, naturalne triacyloglicerole, które z natury są niepolarne pod wpływem wysokiej temperatury, wilgoci oraz światła przeobrażają się w substancje polarne, takie jak: wolne kwasy tłuszczowe, monoacyloglicerole i diacyloglicerole, utlenione triacyloglicerole, aldehydy, ketony oraz triacyloglicerole

oligomeryczne – polimery. Związki te w widoczny sposób pogarszają jakość oleju powodując jednocześnie obniżanie jakości sensorycznej smażonych w nim produktów. Surowiec o zmniejszonej ilości triacylogliceroli nienadający się teoretycznie do dalszego stosowania staje się niewygodnym odpadem.

Głównym kryterium określania przydatności olejów do dalszego smażenia jest przede wszystkim zawartość wielonienasyconych kwasów tłuszczowych – PUFA (<2,5%) oraz zawartość związków polarnych (<25%) [6].

Zużyty olej oddawany jest zazwyczaj do zakładów utylizacji, gdzie staje się surowcem do produkcji estrów metylowych, które z kolei służą do wytwarzania ekologicznego paliwa jakim jest biodiesel.

Niemniej jednak surowiec olejowy o zmniejszonej ilości triacylogliceroli – olej zużyty, może być dalej wykorzystywany w procesach smażenia żywności. W celu przedłużenia czasu eksploatacji i polepszenia parametrów fizykochemicznych oraz jakościowych zużyty olej można poddać oczyszczaniu na różnego rodzaju filtrach, a dzięki temu zmniejszyć ilość odpadów powstających w procesie smażenia.

Jako filtry stosuje się adsorbenty mineralne, takie jak krzemian magnezu czy żel kwasu krzemowego oraz rzadziej adsorbenty węglowe, głównie węgle aktywne [10, 12].

Adsorbenty mineralne wykazują polarny charakter powierzchni, dlatego też efektywnie adsorbują związki polarne, przez co oczyszczają oleje smażalnicze z niepożądanych substancji. Podnoszą często ich jakość do poziomu zbliżonego do oleju świeżego. Natomiast adsorbenty węglowe cechują się niepolarnym charakterem powierzchni, ale za to znaczną powierzchnią właściwą oraz rozwiniętą strukturą mikroporowatą. Na powierzchni węgla aktywnego występuje niewielka ilość grup polarnych ale można przyjąć, że jego charakter jest niepolarny. Między innymi dzięki takim właściwościom węgle aktywne stosuje się zwykle do odbarwiania (wybielania) olejów i tłuszczów. Traktowanie olejów smażalniczych węglem aktywnym w widoczny sposób powoduje zmianę barwy oleju na odpowiadający olejowi świeżemu. Niestety adsorbenty węglowe mają małą zdolność usuwania produktów degradacji olejów – substancji polarnych.

Aby można było skutecznie zastosować węgle aktywne w procesach oczyszczania zużytych olejów smażalniczych należy poddać je modyfikacji powierzchni. Zabieg ten ma na celu wprowadzenie tlenowych grup funkcyjnych o charakterze polarnym a wykonuje się go poprzez utlenianie różnego rodzaju utleniaczami z fazy gazowej bądź ciekłej. Jako utleniacze gazowe stosuje się tlen, ozon, powietrze, parę wodną, dwutlenek węgla raz tlenki azotu. Natomiast do utleniania z fazy ciekłej używa się roztworów zawierających substancje utleniające, takie jak: kwas azotowy, kwas siarkowy i ich mieszaniny czy roztwór nadtlenu wodoru itp. W wyniku takiego traktowania, na powierzchni węgla aktywnych następuje przyrost tlenowych grup funkcyjnych, które zmieniają jej charakter na bardziej polarny. Dzięki modyfikacji chemicznej adsorbenty węglowe efektywniej oczyszczają zużyte oleje smażalnicze z

niepożądanych polarnych produktów degradacji olejów, dorównując często właściwościami adsorbentom mineralnym [5].

Celem pracy była ocena właściwości sorpcyjnych, uwzględniająca składniki polarne, czterech węgla aktywnych: wyjściowego węgla aktywnego oraz trzech węgla o zmodyfikowanej powierzchni, otrzymanych przez utlenianie w fazie ciekłej oraz porównanie ich zdolności do oczyszczania zużytych olejów smażalniczych z produktów degradacji.

### **Materiał i metody badań**

#### *Przygotowanie węgla o zmodyfikowanej powierzchni*

Do badań użyto węgla aktywnego (AR) (Carbon Racibórz Sp. z o.o.) [2] oraz węgla utlenionego: roztworem kwasu azotowego (ARU) [5], roztworem nadtlenku wodoru (ARP) [3] oraz stężonym kwasem siarkowym (ARS) [4]. Utlenianie węgla zastosowano w celu uzyskania bardziej aktywnych adsorbentów.

Specyfikację stosowanych utleniaczy przedstawiono w tab. 1.

Tabela 1

Czynniki zastosowane do utlenienia węgla aktywnego AR.

Agents used to oxidize the active carbon AR.

Czynnik utleniający powodujący modyfikację powierzchni węgla aktywnego AR Oxidizing agent producing the surface modification of active carbon AR	Symbol
Mieszanka $\text{HNO}_3$ : $\text{H}_2\text{O}$ w stosunku 4:1 Mixture of $\text{HNO}_3$ : $\text{H}_2\text{O}$ , its ratio 4:1	ARU
Perhydrol / 30% solution of $\text{H}_2\text{O}_2$	ARP
Kwas siarkowy, stężony $\text{H}_2\text{SO}_4$ / Concentrated sulphur acid $\text{H}_2\text{SO}_4$	ARS

#### *Analiza struktury porowatej węgla AR, ARU, ARP i ARS*

Strukturę porowatą zmodyfikowanych węgla aktywnych analizowano na podstawie izoterm adsorpcji azotu, którą wyznaczano metodą objętościową, w temp.  $-195,7^\circ\text{C}$  w zakresie ciśnień względnych  $p/p_0 = 0,00001-0,999$ .

Z otrzymanych danych wyznaczono parametry charakteryzujące strukturę mikroporowatą: objętość mikroporów ( $W_o$ ) oraz charakterystyczną energię adsorpcji ( $E_o$ ) zgodnie z równaniem Dubinnina-Raduszkiewicza [8]. Powierzchnię mezoporów ( $S_{mez}$ ) obliczano metodą Dollimore'a-Heala [7]. Powierzchnię właściwą ( $S_{BET}$ ) określano z równania Brunauer-Emmett-Tellera (BET) [11].

### *Określenie adsorpcji pary wodnej oraz ocena modyfikacji powierzchni węgla aktywnego*

Izotermy adsorpcji wody stosowanych adsorbentów wyznaczano metodą mikrobiuretek cieczowych [9] w temp. 25°C

Do oceny zmian charakteru powierzchni węgla aktywnego przed i po utlenianiu wykorzystano zależność pozwalającą określić liczbę ugrupowań tlenowych (liczbę pierwotnych centrów adsorpcyjnych) z izoterm sorpcji wody. Izotermy w początkowym zakresie analizowano na podstawie równania zaproponowanego przez Bartona [1] w postaci zależności sześcienniej:

$$a/h = -cka^3 - cka_0a^2 + ca + ca_0$$

gdzie:  $a_0$  ( $a_0(B)$ ) – oznacza liczbę ugrupowań powierzchniowych – centra adsorpcji, [mmol/g];  $a$  – ilość zaadsorbowanej wody przy ciśnieniu względnym  $p/p_0 = h$ ,  $c$  – stała równowagi (stosunek stałych szybkości adsorpcji i desorpcji),  $k$  – stała związana z maksymalną wartością adsorpcji wody przy  $h = 1$ .

Wykorzystując powyższą zależność, na podstawie izoterm adsorpcji wody węgla aktywnych, obliczano współczynniki równania Bartona.

### *Przeprowadzenie doświadczenia technologicznego – oczyszczanie zużytego oleju*

W badaniach użyto trzech handlowych olejów rzepakowych o niskiej zawartości kwasu erukowego. Dwa spośród nich pochodziły od jednego wytwórcy, ale z dwóch różnych partii. W świeżych olejach smażono frytki oraz burgery rybne według wyszczególnienia przedstawionego w tab. 2., uzyskując w końcowym efekcie zużyte oleje smaźalnicze.

Olej ten poddawano oczyszczaniu, którego celem było usunięcie produktów rozkładu powstałych podczas smażenia oraz ocena skuteczności działania stosowanych adsorbentów.

Do próbek oleju dodawano węgiel aktywny w stosunku 10:1 (m/m). Olej z adsorbentem ogrzewano i mieszano za pomocą mieszadła magnetycznego przez 30 min, utrzymując temp. 70–80°C. Następnie węgiel oddzielano od oleju przez filtrację ciepłej zawiesiny (temp. 60°C) w urządzeniu do filtrowania własnej konstrukcji, pod ciśnieniem około 2 atm., w atmosferze azotu.

Oczyszczaniu poddawano oleje posmaźalnicze:

- SOL – wyjściowym węglem aktywnym (AR) i węglem utlenionym kwasem azotowym (ARU) – otrzymując oleje filtrowane, które oznaczone symbolami, odpowiednio SOLW i SOLWU;
- SOLIF – węglem utlenionym nadtlakiem wodoru (ARP) – otrzymując olej filtrowany, który oznaczono symbolem SOLIFP;
- STO – węglem utlenionym kwasem siarkowym (ARS) – otrzymując olej filtrowany, który oznaczono symbolem STOS.

Warunki otrzymywania zużytych olejów smaźalniczych.  
The conditions of producing the used frying oils.

Olej świeży Fresh oil (name)	Symbol oleju świeżego Symbol of Fresh Oil	Smażony produkt, ilość [kg], czas smażenia [min], temperatura [°C]/ Fried product, quantity [kg], frying time [min], temperature [°C]	Symbol oleju zużytego Symbol of used oil
„OLEK” ZPT Kruszwica S.A.	OLO	Frytki; 9; 200, 180 / French chips	SOL
	OLO1	Frytki; 8,4; 315, 180 / French chips	SOL1F
		Burgery rybne; 6,3; 315, 180 / Fish burgers	SOL1B
„Twój Olej” WZT ADM Szamotuły Sp. z o.o.	TO	Frytki; ~100; ~2520, 180-186 / French chips	STO

#### Metody badań olejów

Oceny zmian właściwości olejów po smażeniu i oczyszczaniu dokonano na podstawie oznaczenia następujących wyróżników:

- barwa (ocena wzrokowa),
- gęstość  $\rho^{20} \pm 0,0004$  [g/cm<sup>3</sup>],
- lepkość  $\eta^{40} \pm 0,01 \cdot 10^{-2}$  [Pa·s],
- liczba jodowa  $LI \pm 2,0$  dla  $LJ \in <50; 100>$  i  $\pm 3,5$  dla  $LJ \in <100; 135>$  [g I<sub>2</sub>/100 g] [16],
- liczba kwasowa  $LK \pm 3\%$  [mgKOH/g] [17],
- liczba nadtlenkowa  $LN \pm 0,2$  [milirówn.O<sub>2</sub>/kg] [14],
- skład kwasów tłuszczowych, który oznaczano w postaci estrów metylowych metodą chromatografii gazowej, z dokładnością do 0,1%, z użyciem chromatografu SRI 8610C z kolumną Restek RTX-2330, stosując detektor FID oraz gaz nośny – wodór [13, 15]. Oznaczanie składu kwasów tłuszczowych wykonywano w zużytych olejach smaźalniczych. W przypadku węgla AR, ARU i ARS był to olej stosowany do smażenia frytek, a w przypadku węgla ARP olej po smażeniu burgerów rybnych (SOL1B). Filtrat tego oleju po oczyszczeniu węglem ARP oznaczono jako SOL1BP. Uzyskane wyniki przedstawiono tylko w celu wskazania charakteru zmian zawartości kwasów tłuszczowych po oczyszczeniu adsorbentem węglowym utlenionym nadtlenkiem wodoru.

## Wyniki i dyskusja

### Analiza struktury porowatej oraz adsorpcji węgla AR, ARU, ARP i ARS

Wyniki analizy struktury mikro- i mezoporowatej modyfikowanych węgla aktywnych przedstawiono w tab. 3.

Tabela 3

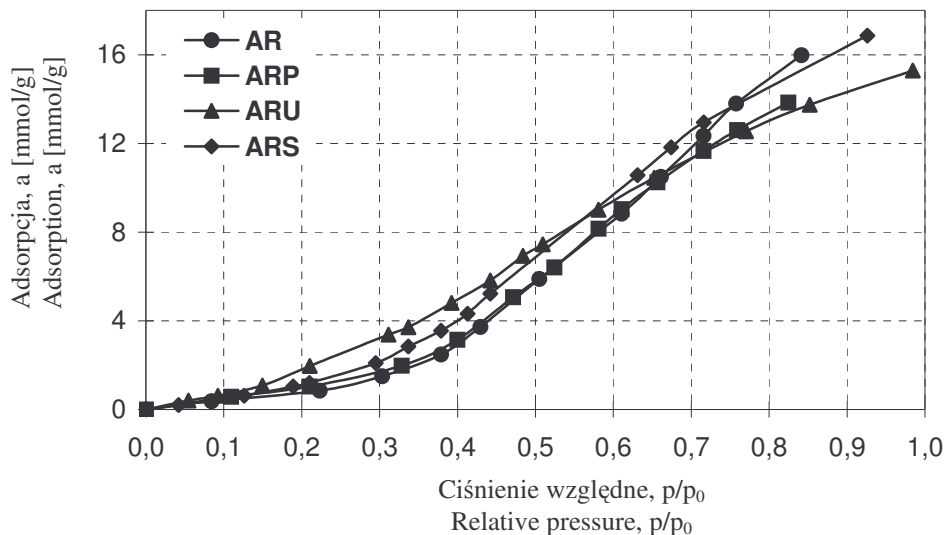
Parametry struktury porowatej węgla aktywnych, wyznaczone z pomiarów adsorpcji azotu w temp.  $-195,7^{\circ}\text{C}$ .

Porous structure parameters of activated carbons obtained from low-temperature nitrogen adsorption at temperature  $-195.7^{\circ}\text{C}$ .

Parametr Parameter	Symbol	Jednostka Unit	AR	ARU	ARP	ARS
Objętość mikroporów Volume of micropores	$W_o$	$[\text{cm}^3/\text{g}]$	0,423	0,392	0,399	0,381
Charakterystyczna energia adsorpcji Characteristic adsorption energy	$E_o$	$[\text{kJ}/\text{mol}]$	18,5	16,8	20,2	22,0
Powierzchnia mezoporów Surface of mesopores	$S_{\text{mez}}$	$[\text{m}^2/\text{g}]$	207	178	192	180
Powierzchnia właściwa Specific surface area	$S_{\text{BET}}$	$[\text{m}^2/\text{g}]$	980	895	960	940

Na podstawie znajomości parametrów struktury porowatej analizowanych węgla stwierdzono, że proces utleniania powierzchni adsorbenta spowodował we wszystkich przypadkach degradację mikroporów. Objętość mikroporów węgla ARU, ARP i ARS zmalała odpowiednio o około 7, 6 i 10%. W przypadku węgla utlenionego nadtlenkiem wodoru (ARP) i węgla utlenionego kwasem siarkowym (ARS) wzrosła charakterystyczna energia adsorpcji, o około 10 i 19%. Parametr ten odzwierciedla zwiększoną zdolność adsorpcyjną w obszarze małych ciśnień względnych. Charakterystyczna energia adsorpcji  $E_o$  węgla ARU zmalała o około 10%. Powierzchnia mezoporów zmalała we wszystkich węglach aktywnych. Zmiany te były jednak różne, utlenianie roztworem kwasu azotowego spowodowało zmniejszenie powierzchni mezoporów o ok. 15%, nadtlenkiem wodoru o ok. 8%, a kwasem siarkowym o ok. 13%. Podobną zależność zaobserwowano w przypadku powierzchni właściwej. Zmalała ona odpowiednio o ok. 9, 2 i 4%.

Izotermy adsorpcji przedstawiono na rys. 1., a obliczone współczynniki równania Bartona w tab. 4.



Rys. 1. Izotermi adsorpcji pary wodnej stosowanych adsorbentów wyznaczone w temp. 25°C.

Fig. 1. Water vapour adsorption isotherms for applied adsorbents measured at a temperature of 25°C.

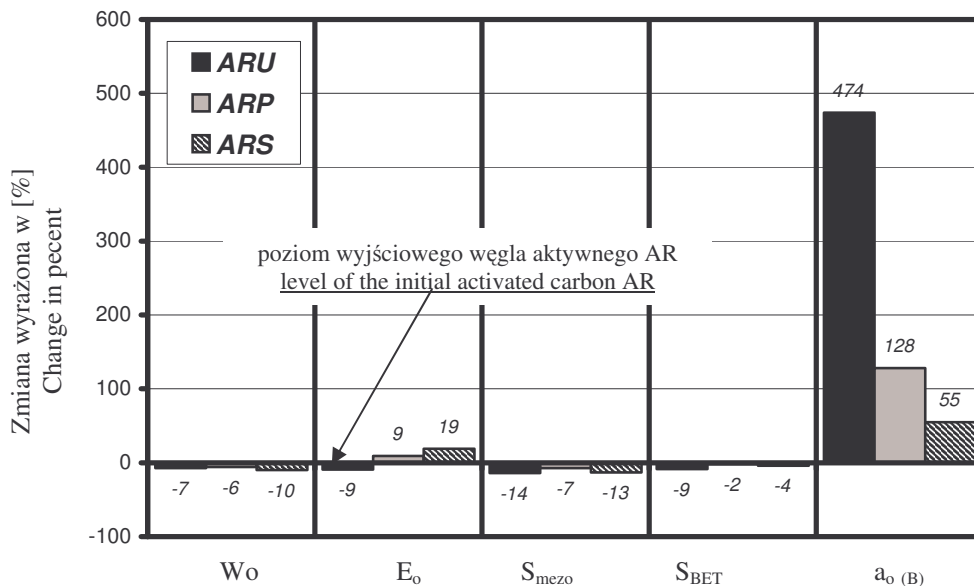
Tabela 4

Współczynniki równania Bartona.

Coefficients of the Barton's equation.

Węgiel aktywny Activated carbon	Współczynniki / Coefficients		
	$a_0$ [mmol/g]	$c$ [-]	$k$ [g/mmol]
AR	1,53	1,53	0,005
ARU	8,78	0,85	0,008
ARP	3,49	1,05	0,011
ARS	2,37	1,60	0,0002

Wyznaczone wartości  $a_0$  potwierdziły, że zabieg modyfikacji powierzchni węgla aktywnego AR spowodował wprowadzenie dodatkowych grup tlenowych. Z przedstawionych na wstępie rozważań wynika że węgiel ARU miał najwięcej powierzchniowych grup tlenowych (w porównaniu z innymi węglami aktywnymi), przez co winien znacznie efektywniej oczyszczać zużyte oleje z produktów degradacji. Wyniki analizy parametrów strukturalnych oraz natury powierzchni węgla aktywnych przed i po utlenianiu przedstawiono na rys. 2.



Rys. 2. Zmiana parametrów strukturalnych oraz natury powierzchni węgla aktywnych w wyniku procesu utleniania.

Fig. 2. A change in the structural parameters and nature of surface of activated carbons as a result of oxidation process.

#### *Analiza właściwości fizykochemicznych zużytych olejów smażalniczych i poddanych oczyszczaniu adsorbentami węglowymi*

W tab. 5. zamieszczono wyniki oznaczania właściwości fizykochemicznych olejów na kolejnych etapach ich obróbki termicznej, w tab. 6. przedstawiono procentową zawartość poszczególnych grup kwasów tłuszczowych, a w tab. 7. skład głównych kwasów tłuszczowych.

Traktowanie zużytych olejów smażalniczych adsorbentami węglowymi: AR, ARU, ARP oraz ARS spowodowało zmianę wskaźników jakościowych wyrażonych liczbami: LK, LN, LI i fizykochemicznych – barwy, lepkości i gęstości. Zmiany gęstości były niewielkie. W przypadku lepkości dynamicznej, oznaczonej w temp. 40°C, ze względu na krystalizację oleju nastąpił wzrost wielkości tego wskaźnika po traktowaniu węglami AR, ARU oraz ARP. Jedynie węgiel ARS obniżył wartość tego parametru. W bardzo widoczny sposób zmieniła się barwa oczyszczanych olejów (tab. 5).

Węgiel aktywny ARU w największym stopniu zredukował ilość produktów utleniania (LN), natomiast ARP ilość wolnych kwasów tłuszczowych (LK). Wyjściowy węgiel aktywny AR wpłynął na podniesienie wartości obydwu tych



Tabela 5

Właściwości fizykochemiczne olejów rzepakowych po procesach smażenia i oczyszczania.  
Physicochemical properties of rapeseed oils after the frying and purifying processes.

Olej Oil	Barwa Colour	$\rho^{20}$ [g/cm <sup>3</sup> ]	$\eta^{40}$ [Pa·s]	LI/IV [gI <sub>2</sub> /100 g]	LK/AV [mg KOH/g]	LN/PV [milirów O <sub>2</sub> /kg]
OLO	żółty (klarowny) yellow (clear)	0,92	0,28	104,0	0,14	1,84
SOL	kremowy (krystalizujący) creamy (crystallised)	0,91	0,36	96,6	0,20	4,13
SOLW	jasnokremowy (krystalizujący) light creamy (crystallised)	0,90	0,41	96,8	0,23	4,27
SOLWU	jasnożółty (krystalizujący) light yellow (crystallised)	0,92	0,37	96,6	0,20	0,62
OLO1	żółty (klarowny) yellow (clear)	0,91	0,12	108,7	0,18	2,08
SOL1F	żółty (krystalizujący) yellow (crystallised)	0,92	0,14	89,0	0,29	3,91
SOL1FP	kremowy (krystalizujący) creamy (crystallised)	0,92	0,16	97,4	0,16	2,20
TO	żółty (klarowny) yellow (clear)	0,91	0,09	114,5	0,16	1,38
STO	żółty (krystalizujący) yellow (crystallised)	0,92	0,16	99,3	0,79	8,34
STOS	jasnożółty (krystalizujący) light yellow (crystallised)	0,91	0,13	94,4	0,58	7,97

Objaśnienia: / Explanatory notes:

OLO, OLO1, TO – oleje świeże / fresh oils; SOL, SOL1F, STO – oleje zużyte / used oils; SOLW – olej oczyszczony węglem aktywnym (AR) / oil purified by activated carbon (AR); SOLWU – olej oczyszczony węglem utlenionym kwasem azotowym (ARU) / oil purified by oxidized nitric acid; STOS – olej oczyszczony węglem utlenionym kwasem siarkowym (ARS) / oil purified by oxidized sulphuric acid; SOL1FP – olej oczyszczony węglem utlenionym nadtlakiem wodoru (ARP) / oil purified by oxidized hydrogen peroxide.

wskaźników. Po zastosowaniu węgla ARS w olejach nastąpiła redukcja LK i nieznaczne zmniejszenie LN. Węgiel aktywny wyjściowy (AR) i utleniony kwasem azotowym (ARU) nie powodował istotnych zmian w zawartości związków nienasyconych (LI). Węgiel aktywny utleniony nadtlakiem wodoru (ARP) spowodował podniesienie zawartości związków nienasyconych o około 10%, a węgiel aktywny utleniony stężonym kwasem siarkowym (ARS) ich zmniejszenie o około 5%.

W tym przypadku wartości były poniżej poziomu odpowiadającemu olejowi świeżemu (tab. 5).

Tabela 6

Zawartość SFA, MUFA, PUFA w oleju świeżym, w oleju użytym po smażeniu i oczyszczonym adsorbentami węglowymi [% (m/m)] oraz stosunek kwasów nienasyconych do nasyconych (UFA/SFA).

Contents of SFA, MUFA, and PUFA in the fresh oil, in the oil used to fry French chips and fish burgers, and in the oil purified by carbonaceous adsorbents [% w/w], and the ratio of unsaturated fatty acids to saturated fatty acids (UFA/SFA).

Kwasy tłuszczowe Fatty acids	OLO	SOL	SOLW	SOLWU	OLO1	SOL1B	SOL1BP	TO	STO	STOS
SFA [%]	7,5	17,0	17,0	17,1	7,3	7,5	7,6	7,5	20,3	19,2
MUFA [%]	64,2	61,0	60,9	60,9	68,2	67,0	69,5	64,6	58,6	59,7
PUFA [%]	28,3	22,0	22,1	22,0	24,8	25,6	23,0	28,5	21,5	21,3
UFA/SFA	12,4	4,9	4,9	4,8	12,7	12,3	12,2	12,2	3,9	4,2

Objaśnienia: / Explanatory notes:

SOL1B – olej zużyty / used oil; SOL1BP – olej oczyszczony węglem utlenionym nadtlakiem wodoru / oil purified by oxidized hydrogen peroxide.

Pozostałe objaśnienia jak w tab. 5. / All other explanatory notes as in Tab. 5.

Tabela 7

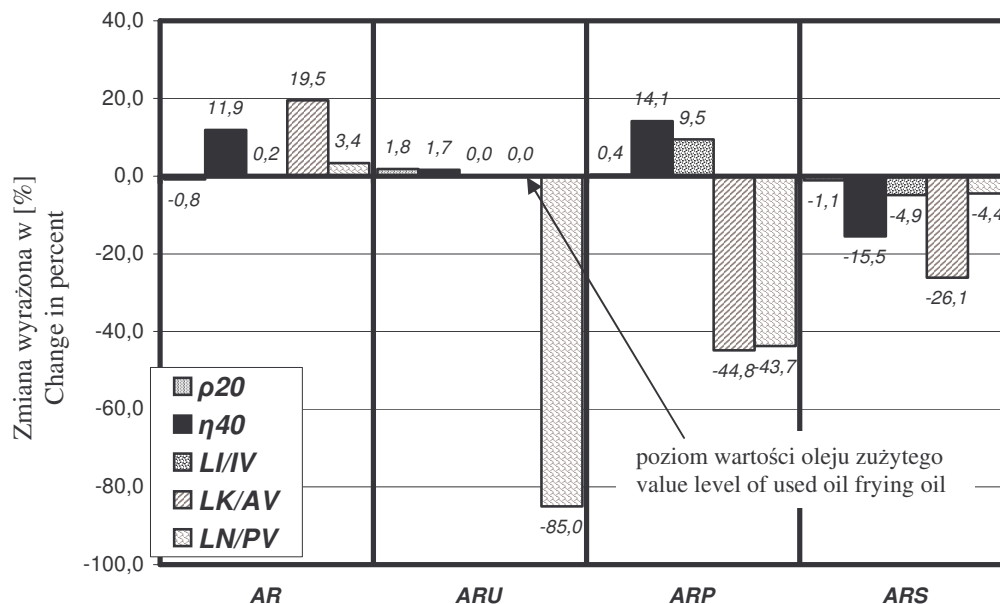
Skład podstawowych kwasów tłuszczowych w olejach rzepakowych, po procesach smażenia i oczyszczania [% (m/m)].

The composition of main fatty acids in the rapeseed oils used to fry and purify [% (w/w)].

Kwasy tłuszczowe Fatty acids	OLO	SOL	SOLW	SOLWU	OLO1	SOL1B	SOL1BP	TO	STO	STOS
C <sub>16:0</sub>	4,5	11,7	11,8	11,8	4,4	4,6	4,6	4,5	15,6	14,2
C <sub>18:0</sub>	1,7	4,0	3,9	4,0	1,7	1,7	1,7	1,8	3,5	3,8
C <sub>18:1</sub> + izomer	61,4	58,6	58,5	58,5	64,2	64,0	65,5	61,7	56,0	57,0
C <sub>18:2</sub>	18,9	15,1	15,2	15,2	14,9	16,7	13,7	18,6	14,2	14,1
C <sub>18:3</sub>	8,1	6,0	6,1	6,1	6,4	7,2	5,3	8,5	6,1	6,0

Objaśnienia jak w tab. 5 / Explanatory notes as in Tab. 5

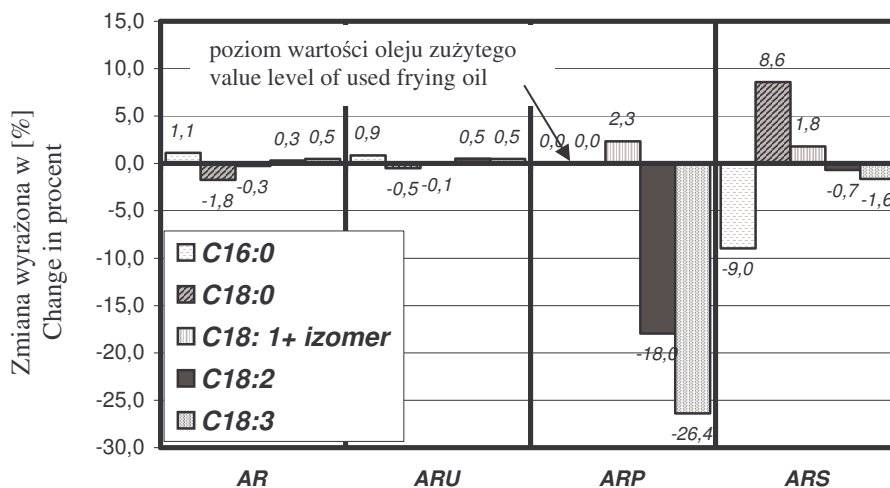
Określono również skład podstawowych kwasów tłuszczowych (tab. 7). W przypadku węgla aktywnego utlenionego nadtlakiem wodoru, były to co prawda wartości oleju po smażeniu innego produktu niż frytki, ale obrazują one charakter zmian w składzie kwasów tłuszczowych.



Rys. 3. Porównanie wartości liczb charakterystycznych badanych olejów rzepakowych.  
Fig. 3. The comparison of characteristic values of rapeseed oils.

Zawartość kwasu palmitynowego ( $C_{16:0}$ ), w wyniku smażenia frytek i burgerów, wzrosła od około 4,5% (w olejach świeżych) do wartości 11,7; 4,6 i 15,6%, odpowiednio w oleju SOL, SOL1B i STO. Oczyszczanie adsorpcyjne za pomocą węgla aktywnego AR i węgla ARU spowodowało wzrost tej wartości o 0,1%, w przypadku węgla ARP pozostała niezmienną, a węgla ARS zredukowana o 1,4% (tab. 7). W przypadku kwasu stearynowego ( $C_{18:0}$ ), w oleju traktowanym adsorbentem AR, ARU oraz ARS jego zawartość zmieniła się od wartości ok. 1,7% w oleju świeżym do ok. 4% w oleju po smażeniu i po oczyszczeniu na adsorbentach (3,9% – SOLW i 3,8% – STOS). W przypadku smażenia burgerów, a następnie oczyszczania węglem ARP zawartość tego kwasu nie zmieniła się.

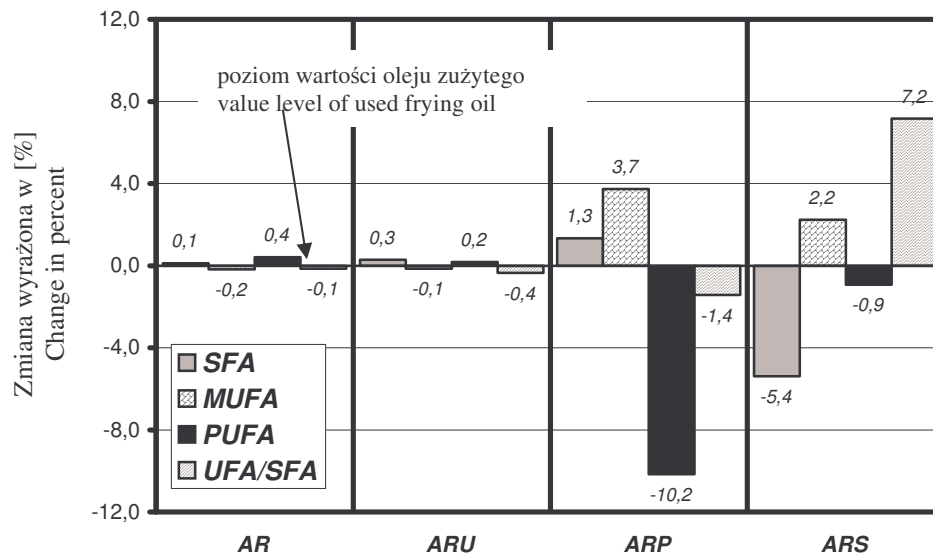
Zawartość kwasu oleinowego ( $C_{18:1}$  + izomer) w olejach, we wszystkich przypadkach zmniejszyła się po smażeniu żywności. Oczyszczanie węglem AR i ARU praktycznie nie spowodowało zmian tej zawartości. Traktowanie pozostałymi adsorbentami wpłynęło na zwiększenie zawartości tego kwasu. Podobną tendencję stwierdzono w przypadku kwasu linolowego ( $C_{18:2}$ ) w olejach poddanych oczyszczaniu za pomocą AR i ARU. Węgłe ARP i ARS zredukowały zawartość tego kwasu. Zawartość kwasu linolenowego ( $C_{18:3}$ ) w olejach OLO i TO po smażeniu frytek zmalała. Oczyszczanie adsorpcyjne praktycznie nie wpłynęło na jego zawartość. W oleju użytym do smażenia burgerów rybnych zawartość tego kwasu wzrosła po smażeniu i zmalała w wyniku oczyszczania węglem aktywnym utlenianym nadtlakiem wodoru (ARP).



Rys. 4. Porównanie zawartości kwasów tłuszczowych ( $C_{16:0}$  – palmitynowy,  $C_{18:0}$  – stearynowy,  $C_{18:1}$ +izomer – oleinowy,  $C_{18:2}$  – linolowy,  $C_{18:3}$  – linolenowy) w badanych olejach rzepakowych.

Fig. 4. The comparison of contents of the following acids: palmitic ( $C_{16:0}$ ), stearic ( $C_{18:0}$ ), oleic ( $C_{18:1}$ +isomer), linoleic ( $C_{18:2}$ ) and linolenic ( $C_{18:3}$ ) in the rapeseed oils under investigation.

Ogólnie można stwierdzić, że zawartość kwasów nasyconych (SFA) w wyniku traktowania adsorbentami AR oraz ARU nie zmieniła się istotnie. Jedynie adsorpcja przy użyciu węgla ARP i ARS zmieniła zawartość tego rodzaju kwasów. Adsorbent ARP spowodował podwyższenie a ARS zmniejszenie tego wskaźnika. W przypadku kwasów nienasyconych uzyskano podobne tendencje. Węgle AR i ARU praktycznie nie wpłynęły na zawartość kwasów nienasyconych. Natomiast węgiel ARP spowodował wzrost zawartości kwasów jednonienasyconych (MUFA) o około 2,5%, i zmniejszenie zawartości kwasów wielonienasyconych (PUFA) o 2,6% w stosunku do oleju zużytego. Węgiel ARS działał podobnie, aczkolwiek z mniejszym skutkiem (tab. 6, rys. 5).



Rys. 5. Porównanie zawartości grup kwasów tłuszczowych SFA, MUFA, PUFA oraz stosunek ilości kwasów nienasyconych do nasyconych (UFA/SFA) w badanych olejach rzepakowych.

Fig. 5. The comparison of contents of SFA, MUFA, and PUFA, as well as the ratio of unsaturated fatty acids to saturated fatty acids (UFA/SFA) in the rapeseed oils under investigation.

## Wnioski

1. Węgiel aktywny poddany procesom modyfikacji powierzchni, zastosowany do oczyszczania zużytych rzepakowych olejów smaźalniczych, wpłynął na polepszenie ich jakości poprzez adsorpcję produktów degradacji triacylogliceroli.
2. Adsorbent utleniony nadtlaniem wodoru najlepiej oczyszczał zużyty olej z produktów hydrolizy tłuszczów tj. wolnych kwasów tłuszczowych. Ponadto zredukował ilość produktów utleniania triacylogliceroli o blisko 50% i jednocześnie spowodował wzrost zawartości związków nienasyconych.
3. Węgiel aktywny utleniony rozcieńczonym kwasem azotowym (ARU) najefektywniej zmniejszył zawartość produktów utleniania w oleju po smażeniu frytek i burgerów rybnych.
4. Węgiel aktywny utleniony stężonym kwasem siarkowym (ARS) w mniejszym stopniu zredukował zawartość produktów utleniania oraz hydrolizy składników tłuszczu, ale jako jedyny spowodował istotny wzrost stosunku ilości kwasów nienasyconych do nasyconych o 7,2%.
5. Najistotniejsze zmiany składu kwasów tłuszczowych zachodziły w olejach oczyszczanych węglem utlenionym nadtlaniem wodoru oraz kwasem siarkowym.
6. Duża liczba tlenowych grup powierzchniowych wydaje się nie być jedynym czynnikiem odpowiedzialnym za wzrost efektywności usuwania produktów degradacji ze zużytych olejów. Potwierdzeniem tej obserwacji jest większa

- zdolność oczyszczania oleju węglem utlenionym nadtlakiem wodoru charakteryzującym się umiarkowaną zawartością grup tlenowych.
7. Dzięki adsorbowaniu szkodliwych związków polarnych w istotny sposób może być przedłużony czas eksploatacji olejów smażalniczych, a tym samym zmniejszona ilość wytwarzanych odpadów olejowych.
  8. Zastosowanie adsorbentów węglowych o zmodyfikowanej powierzchni, w procesach oczyszczania zużytych olejów smażalniczych, staje się bardziej ekologicznie uzasadnione aniżeli używanie adsorbentów mineralnych, ze względu na możliwość skutecznej utylizacji tych pierwszych.

### Literatura

- [1] Barton S. S., Ewans M. J. B., McDonald J. A.J.: The adsorption of water vapour by porous carbon. *Carbon*, 1991, **8**, 1099-1105.
- [2] Buczek B., Chwiałkowski W.: Purification of used frying oil by active carbon adsorption. *Proceedings of 7<sup>th</sup> ICom. Poznań 2002*, vol II, pp. 474-480.
- [3] Buczek B., Chwiałkowski W.: Raport z badań statutowych 2003. Akademia Ekonomiczna. Kraków 2003.
- [4] Buczek B., Chwiałkowski W.: Raport z badań statutowych 2004. Akademia Ekonomiczna. Kraków 2004.
- [5] Chwiałkowski W., Buczek B.: Regeneration of used edible oil using oxidized active carbon. *Materiały XLVI Zjazdu PTChem i SITPCh. Lublin 2003*, t III s.1012.
- [6] Daniewski M., Pawlicka M., Filipek A., Jacórzyński B., Mielniczuk E., Balas J., Domina P.: Kontrola jakości tłuszczu smażalniczego przy smażeniu frytek za pomocą testów. *Żyw. Człow. Metab.*, 2001, XXVIII, **2**, 132-139.
- [7] Dollimore D., Heal G.R.: An improved method for the calculation of pore size distribution from adsorption data. *J. Appl. Chem.*, 1964, **14**, 109-114.
- [8] Dubinin M.M.: Water vapour adsorption and the microporous structures of carbonaceous adsorbent. *Carbon*, 1980, **18**, 355-364.
- [9] Lasoń M., Żyła M.: Aparatura do wyznaczania izoterm sorpcji i desorpcji par metodą mikrobiuretek. *Chemia Analityczna*, 1963, **8**, 279-287.
- [10] Lin S., Akoh C.C., Reynolds A.E.: Recovery of used frying oils with adsorbent combinations: refrying and frequent oil replenishment. *Food Research Int.*, 2001, **34**, 159-166.
- [11] Lowell S., Shields J.E.: *Powder Surface Area and Porosity*. Chapman and Hall, London 1991.
- [12] Miyagi A., Nakajima M.: Regeneration of used frying oils using adsorption processing. *JAACS*, 2003, **80**, 91-96.
- [13] PN-EN ISO 5508:1996. Analiza estrów metylowych.
- [14] PN-ISO 3960:1996. Oznaczanie liczby nadtlakowej.
- [15] PN-ISO 5509:1996. Przygotowanie estrów metylowych.
- [16] PN-ISO 6320:1995. Oznaczanie liczby jodowej.
- [17] PN-ISO 660:1998. Oznaczanie liczby kwasowej i kwasowości.

**THE EFFECT OF MODIFYING A SURFACE OF ACTIVATED CARBON ON ITS CAPACITY TO PURIFY USED FRYING OILS****S u m m a r y**

The compounds of fresh vegetable oils usually show a non-polar character. While frying, the compounds showing a polar character are produced, and they decrease the quality and healthful properties of a given frying oil. In order to improve the quality of frying oil, it can be purified using adsorbents of various kinds. Consequently, investigations have been launched to study the technique of adsorptive purification of rapeseed oil used to fry food products. This purification technique involved activated carbons with modified surfaces.

The activated carbon is characterised by a low content of functional groups of a polar character. Thus, it is necessary to modify its surface for the purpose of increasing the efficiency of the impact exerted by the activated carbon. The modification procedure consists in increasing the number of functional groups of a polar character. Owing to this modification, it is possible to produce an adsorbent that may be useful in removing polar compounds contained in the used frying oil.

Activated carbons having modified surfaces were developed; the modification of their surfaces was performed by oxidizing initial carbons with a nitric acid solution, a hydrogen peroxide solution, and a sulphur acid. After the carbon surface modification process accomplished, the activated carbons with modified surfaces significantly improved the quality of oils applied to fry food products. The best effect of adsorbing free fatty acids was noted in the case of activated carbon oxidized using a hydrogen peroxide (ARP). The highest decrease in the content of triacylglycerol oxidation products was reported when the activated carbon oxidized by a dissolved nitric acid was applied. And the activated carbon oxidized by a concentrated sulphur acid caused an essential increase in the ratio of unsaturated fatty acids to saturated fatty acids.

**Key words:** used frying oils, adsorptive purification, and nature of activated carbon surface ☒