

EKSTRAKTIMI I VAJIT TË KAFES ME DIOKSID KARBONI SUPERKRITIK, STUDIMI EKSPERIMENTAL DHE MODELIMI I TIJ

ENKELEDO MENALLA¹, ELJO DACI², DHURATA PREMTI³,

ILIRJAN MALOLLARI⁴,

EMRE DEMIRKAYA⁵, MARÍA JOSÉ COCERO ALONSO⁶

^{1,2,3,4}Universiteti i Tiranës, Fakulteti i Shkencave të Natyrës, Departamenti i Kimisë
Industriale

^{5,6}BioEcoUva, Instituti i kërkimit BioEkonomi, Grupi i Proceseve me Presion të
Lartë, Departament i Inxhinerisë Kimike dhe Teknologjisë Mjedisore, Universiteti i
Valladolid, 47011 Valladolid, Spain

e-mail: enkeledo.menalla@gmail.com

Përmbledhje

Ekstraktimi është një ndër mënyrat për të veçuar komponentët vajorë nga një përbërje. Kjo metodë është ndër më efikase të ekstraktimit, pikërisht kur përdoret me rrjedhës superkritikë si dioksidi i karbonit (Ramos-Andrés *et al.*, 2019). Ekstraktimi zhvillohet në një impiant pilot të mbyllur, me kushte optimale të eksperimentit 50 °C dhe 300 bar. Gjithashtu, u studjua roli i rrymës respektivisht me vlerat 5 dhe 10 kg/h. Rendimenti në këto kushte u gjet përkatësisht 14.0 et% dhe 16.7 et%. Karakterizimi i përbërësve të lëndës së parë po ashtu edhe të produktit u krye nëpërmjet teknikave: FTIR, kromatografi e lëngët dhe e gaztë. Gjithashtu në këtë punim përshkruajmë rezultatet e një simulatori i cili vlerëson një informacion për profilin e përqëndrimit të vajit në lidhje me kohën (Cabeza, Sobrón, *et al.*, 2016; Tita *et al.*, 2021). Sasia totale e vajit që gjëndet në mbetjen e kafese është 10 - 17 % (Gadkari & Balaraman, 2015) e peshës totale. Nëpërmjet teknologjisë së përdorur u përfutuan rendimete me vlera të përafërta me 90%. të vajit. Përbërsit kryesor të analizuar janë acidi palmitik, acid linoleik, starik, oleik etj.

Fjalë kyçe: Rrjedhës superkritikë, biorafineri, modelim, dioksid karbon, shkallë ekstraktimi.

Abstract

Extraction is one of the most efficient methods for obtaining oily chemicals, and one of the most efficient extraction processes is supercritical flow, sCO₂ carbon dioxide (Ramos-Andrés *et al.*, 2019). In this pilot plant, extraction takes happen. The tests were carried out at a temperature of 50°C and a pressure of 300 bar, with two distinct flow rates of 5 kg/h and 10 kg/h. Coffee oil yields 14.0 et % and 16.7 et %, respectively. FTIR, liquid chromatography, and gas chromatography were used to characterize the components of the raw material and the final product. In addition, a simulation tool was employed in this study to provide data on the oil concentration profile over time (Cabeza, Sobrón, *et al.*, 2016; Tita *et al.*, 2021). The quantity of oil in coffee grinds ranges from 10 to 17% (Gadkari & Balaraman, 2015) of the overall weight. We obtained yields of around 80 - 90% by extracting using carbon dioxide in a supercritical condition. Primarily components are palmitic, linoleic, stearic, oleic acids.

Key words: Supercritical fluids, biorafinery, model, carbon dioxide, extraction yield.

Hyrje

Ekstraktimi i vajit ose përbërjeve të tjera nga matricat natyrore të ngurta është një proces i njohur në industri. Kohë më parë ekstraktimi është kryer me sukses nga tretës organikë, duke gjeneruar një lëndë të ngurtë, një lëng të pasur me përbërësin e ekstraktuar dhe solventin (Powell, 2009; Walker, 2009). Mbetja e ngurtë përmban një sasi të caktuar të solvent, kjo lëndë e ngurtë në përgjithësi kërkon një pastrim për të larguar këtë mbetje organike (bazuar në konvertat e shëndetsisë dhe mjedisit), dhe ekstrakti i përfituar mund të ketë nevojë për një fazë tjetër rikuperimi të substancës së ekstraktuar të pastër (Budisa & Schulze-Makuch, 2014; Gadkari & Balaraman, 2015). Procesi i nevojshëm, e i përdorur gjërësisht për pastrimin përfundimtar të ekstraktit nga solventi është distilimi (Gadkari & Balaraman, 2015; Nerome *et al.*, 2015). Prandaj, procesi konvencional i ekstraktimit leng-truup i ngurtë gjithmonë ka nevojë për dy faza: ekstraktimi me tretës dhe një ndarje me një agjent tjetër ose energji.

Për këtë arsye, u marrën në konsideratë tretës të tjerë, dhe opsioni me efektivitet më të lartë u përcaktuan lëngjet ose fluidet superkritikë (SCF). Ekstraktimi me lëngje superkritikë (SFE) ka dy përparësi kryesorë kundrejt metodës konvencionale (Cabeza, Sobrón, *et al.*, 2016).

1- Tretshmëria në SCF kontrollohet plotësisht nga presioni dhe temperatura.

Pra, përbërësi i rikuperuar mund të ndahet plotësisht nga tretësi vetëm me një ndryshim në këto variabla.

2- E dyta, Përdorimi i tretësit SCF, vetëm me një proces hidroselimi (depresim) do ta ndante mbetjen e ngurtë nga tretësi i mbetur.

Përbërësit që gjenden në mbetjen e kafese mund të çojnë në prodhimin e disa produkteve me veti mjaft të larta. Disa nga përdorimet industriale janë: prodhimi i letrës, printimi 3D, në industrinë tekstile si dhe si lëndë djegëse (Hatami *et al.*, 2014). Por, duke u futur më në brendësi të mbetjes së kafesë komponentet që gjenden mund të gjejnë përdorime në industrinë farmaceutike, kozmetike por edhe atë ushqimore. Një pjesë e madhe e këtyre lëndëve ndodhen në sasinë e vajit që përmban mbetja e kafesë (Cabeza, Piqueras, *et al.*, 2016).

Materiali dhe metodat

Në Figurën e mëposhtme tregohen hapat kryesorë në një proces ekstraktimi. Së pari, përbërja e dëshiruar duhet të tretet nga fluidi superkritik SCF. Fludi difuzion në porët e materialit të ngurtë dhe në këtë mënyre tretësi merr lëndën e dëshiruar dhe më pas largohet nga kolona e ekstraktimit (Brunner, 1994; Tita *et al.*, 2021).

Procesi i radhës është ndarja e tretësit nga produkti i dëshiruar. Në rastin tonë kemi të bëjmë më ekstraktim në presione të larta. Prandaj për të realizuar

eksperimentalisht ndarjen e tretësit nga produkti nevojiten dy pjesë: një valvul depresimi dhe një separator.

Pjesa eksperimentale

Ekstraktimi me rrjedhës superkritik (SFE) është procesi i ndarjes së një përbërësi (ekstrakti) nga një matricë përbërësish duke përdorur fluide ose rrjedhës superkritikë si tretësia (Hatami *et al.*, 2014; Johnston *et al.*, 1986; Nerome *et al.*, 2015). Ekstraktimi realizohet zakonisht në një matricë të ngurtë, por gjithashtu mund të përdoren edhe lëngje. SFE mund të përdoret si një hap i parapërgatitjes së mostrës për qëllime analitike, ose në një shkallë më të madhe për të “zhveshur” materialin e padëshiruar nga një produkt (p.sh. desaffeination) ose për të marrë një produkt të dëshiruar (p.sh. vajra esenciale). Dioksidi i karbonit (CO₂) është fludi më superkritik, por ndonjëherë shoqërohet në impiante superkritike edhe me tretës si etanoli ose metanoli. Kushtet e ekstraktimit për dioksidin e karbonit superkritik janë mbi temperaturën kritike 31 °C dhe presionin kritik 74 bar (Brunner, 1994; Nerome *et al.*, 2015; Powell, 2009).

Pajisjet themelore për ndërtimin e një impianti superkritik janë:

- Bombula ku ndodhet tretësi, në rastin tonë CO₂
- Ekstraktori
- Seperator
- Pompa, shkëmbyes nxehtësie dhe valvul presioni

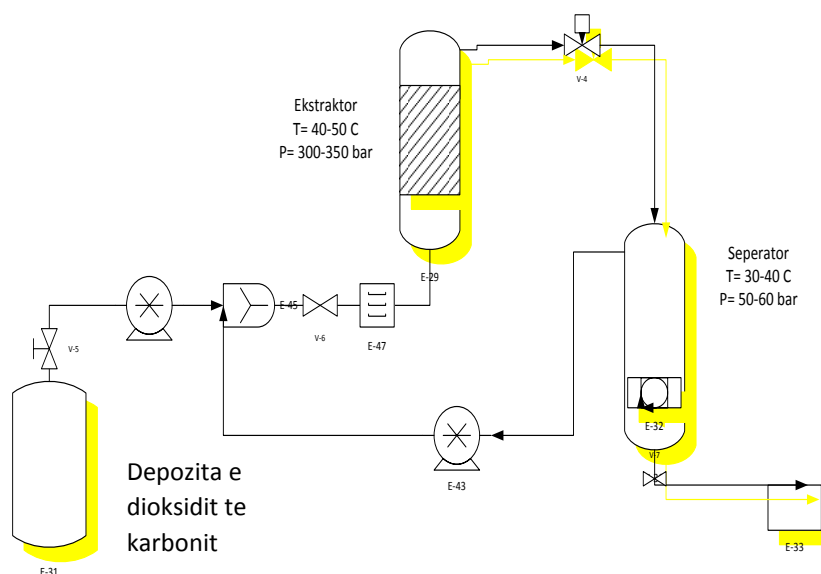


Figura 1. Diagram elementare PFD për ekstraktimin me sCO₂.

Nga depozita e gazit T-01 kalon dioksidi i karbonit nëpërmjet hapjes së valvulës V-01 dhe fluidi hyn në pompën P-01. Nga pompa P-02 fluidi i ricikluar, së bashku me CO₂ e pastër nga pompa P-01, futen në ekstraktorin E-01. Para se fluidi të kalojë në ekstraktor ka një valvul shfryse edhe një matës për sasinë e lëndës në njësinë e kohës (kg/h) në çdo moment. CO₂ del nga reaktori së bashku me ekstraktin e kalojnë në valvulën e zgjerimit dhe më pas

në seperatorin T-02. Në këtë stad CO₂ nuk është më në kushte superkritike, pra presioni është më i vogël se 71 bar. Në këtë moment kemi dy faza, faza e gaztë që është dioksidi i karbonit, e cila ripërdoret dhe faza e lëngët ose të ngurtë (në varësi të komponentëve të ekstraktuar) që përbën produktin e dëshiruar të procesit tonë.

Kushtet optimale të procesit.

Eksperimentet	Lënda e Parë	T1 (C)	P2 (bar)	diametri mesatar (micron)	Prurja (kg/h)
1	Mb kafje	50	350	700	5
2	Mb kafje	50	300	700	5
3	Mb kafje	50	300	700	10
4	Mb kafje	40	350	700	5
5	Mb kafje	45	350	700	5
6	Mb kafje	35	350	700	5
7	Mb kafje	20	350	700	5
8	Mb kafje	60	350	700	10
9	Mb kafje	60	300	700	10

Tablea 1. Kushtet eksperimentale

Nga rezultatet e marra nga eksperimenti u vu re se për 2 orë (120 min) shkallë më të lartë ekstraktimi u arrit në temperaturë 50 °C, presion 300 bar dhe prurje 10kg/h. Shkalla e shndërrimit në këtë rast është 16.7 %. Gjithashtu një shkallë e mirë shndërrimi u arrit edhe duke përdorur një prurje 5 kg/h.

Përshkrimi i procesit

Në ekstraktor vendoset mbetja e kafes dhe izolohet përmes një filtri çeliku nga të dyja anët. Ekstraktori vendoset në një enë metalike e cila shërben edhe si izolues, ku njëkohësisht janë inkorporuar edhe disa shkëmbyes nxehtësie. Sipër kësaj ene është vendosur një pompë mekanike për të siguruar mungesën e ndonjë rrjedhje aksidentale të CO₂.

CO₂ hyn në paisje me presion 50-60 bar dhe temperaturë -9 °C deri në -13 °C. Nga pjesa e poshtme e ekstraktorit hyn solventi dhe përshkruan të gjithë matricën e ngurtë. Presioni arrihet përmes valvulës së presionit ndërsa rritja e temperaturës nëpërmjet shkëmbyesëve të nxehtësisë jashtë ekstraktorit.



Figura 2. A- Ena ku vendoset ekstraktuesi dhe pompa e sigurisë, B- Ekstraktuesi, C- Vaji i tretur në acetone

Produkti jonë në kushte normale është në fazë të ngurtë dhe temperatura e lëngështimit të tij varion rreth 30-40°C. Duke vendosur një shkëmbyes në seperator ne arrijmë temperaturën e dëshiruar dhe në këtë mënyrë nuk kemi nevojë për një tretës tjetër për ta shndërruar vajin në fazë të lëngët.

Rezultate dhe Përdorimi i Simulatorit ECTRACTION COLUMN

Përcaktimi i variancës së kohës së qëndrimit me kohën në kolonën e ekstraktimit është përcaktuar nëpërmjet një software-i. Software-i është i ndërtuar me gjuhën e programimit “Visual Basic” dhe si faqe pune është ndërtuar në excel (Cabeza, Sobrón, *et al.*, 2016). Është një software i ndërtuar në Universitetin e Valladolidit, Spanjë, po ashtu i akredituar ndërkombtarisht.

Për të vënë në punë software-in duhet të vendosen disa të dhëna. Të gjitha qelizat blu të mëposhtme janë vlera që duhet të plotësohen nga përdoruesi i programit.

Të dhënat e kolonës		Të dhënat e lëndës së parë		Kushtet e punës		Të dhënat për tretësin	
dI_b (mm)	90	m (g)	1200	T (°C)	50.0	M (g/min)	83.0000
d_b (m)	0.09	$C_s, \text{kg/m}^3$	275	P (bar)	300.0	Q (m^3/min)	5.40E-03
L (m)	0.49	Extractiv. Frak. (g/g)	0.15			r (kg/m^3)	910
e	0.79	dp (mm)	710			u (m/min)	0.849
$V_{\text{Ngurtë}}$ (m^3)	6.55E-04						

Tabela 2. Të dhënat e nevojshme për simulimin në softëare (qelizat blu)

Kolona 1

dl – diametri i brëndshëm i kolonës së ekstraktimit

L – gjatësia e kolonës së ekstraktimit

£ - poroziteti i materialit të kolonës

Kolona 2

m – masa e mbetjes së kafes e vendosur në ekstraktor
 Extractiv. Frak. – Sasia e vajit në mbetjen e kafesë
 d_p – diametri mesatar i mbetjes së kafes

Kolona 3

T – Temperatura

P – Presioni

Kolona 4

M – Prurja e tretësit në rastin tonë CO₂

p – densiteti i tretësit

Në tabelën e mëposhtme paraqiten të dhënat e kohës përfundimtare dhe kohës së marrjes së mostrave. Sikurse vepruam më lart, të dhënat e kërkuara vendosen në qelizat blu.

Të dhënat e simulatorit	
Adsorbim-Desorbim	0
Koha përfundimtare (min)	210
Koha për lëndën e parë (min)	5
n° nr. vlerave në grafik (DL)	42
Koha e marrjes së të dhënave (s)	0.1

Tabela 3. Të dhënat e simulimit që vendosen në software

Gjithashtu u plotësuar një seksion tjetër për përfundimin e hedhjes së vlerave në software të emërtuara “fitting parameters”.

Koeficientët e nevojshëm	
$k_{SCFASCF}$ (min ⁻¹)	15.00
k_{s,a_s} (min ⁻¹)	0.04
H (DL)	0.00068
t_{c2} (min)	210
t_{c1} (min)	1
F (DL)	1
D (m ² /min)	0.00E+00

Tabela 4. Në tabelë paraqiten parametrat e kolonës. k_{s,a_s} koeficienti i jashtëm I transferimit të masës, k_{s,a_s} koeficienti i transferimit të masës së ngurtë, H konstanta e ekuilibri, koha minimale edhe maximale e marrjes së datave, F faktori i korrigjimit dhe D difuziviteti i tretësit (nuk përdoret).

Përdorimi i të dhënave në tabelat e mësipërme na siguroi informacionin bazë për të realizuar optimizimin duke përdorur përsëri software-in.

OPTIMIZIMI							
Gabimi	0.001	SHKALLA					
Objektivi	49.0861	REF	KOF.	P	MIN	MAX	AKTUALE
Metoda	1	K3	ka	0	0.1	30.0	15.00
Iteracionet	7	K5	H	1	0.0001	0.01	0.0010
Hapat	16	K4	ks	0	0.001	3	0.04
Koha e Optimizimit (s)	3.9	K6	tc2	0	40	80	210
		K7	tc1	0	20	50	1
		K8	F	0	0	1	1



Tabela 5. Optimizimi i vlerave dhe të dhënave të vendosura në software

Me klikimin në butonin “OPTIM Optimization tools”, nga simulimi u përfutuan vlerat më të mira të mundshme. Nëpërmjet butonit Run u rigjeneruan vlerat e marra nga software.

Modeli – Ekuacionet

Modelimi i procesit u arrit nëpërmjet aplikimit të një ekuilibri jo-stacionar ose jo të qëndrueshëm të masës për përbërjen e rikuperuar në të dy fazat. Për të thjeshtuar modelimin, u supozua se (1) poroziteti i shtratit mbetet konstant, se (2) nuk ka transport difuziv përgjatë gjatësisë së kolonës dhe se (3) tretja ndjek lidhjen e Henrit. Bilanci për SCF tregohet në Eq. (2) dhe për lëndën e ngurtë në Eq. (3)

$$\frac{\partial C_{SCF}}{\partial t} = \frac{1}{\varepsilon} \cdot \left[-\frac{u}{L} \cdot \frac{\partial C_{SCF}}{\partial z} + K \cdot a \cdot (C_{SCF}^* - C_{SCF}) \right] \quad \text{Eq. (1)}$$

$$\frac{dC_C}{dt} = \frac{1}{1-\varepsilon} \cdot [-K \cdot a \cdot (C_{SCF}^* - C_{SCF})] \quad \text{Eq. (2)}$$

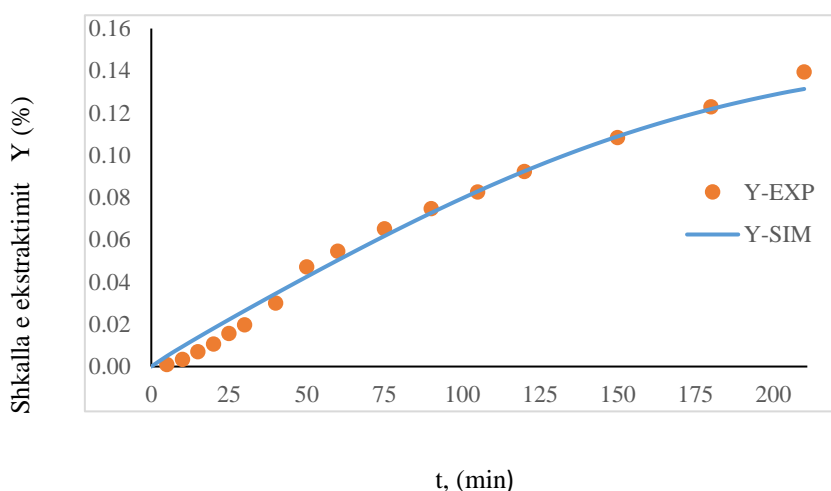
Ku C_{SCF}^* korrespondon me përqëndrimin në ekuilibër të përbërjes së ekstraktuar në kushte SCF të llogaritur nga lidhja e Henrit me përqëndrimin në lëndën e ngurtë (C_S): $C_{SCF}^* = H \cdot C_S$.

Lidhur me transferimin e masës midis të dy fazave, u përdor një koeficient global nga përqëndrimi i ekuilibrit dhe përqëndrimin në fazën SCF. Në mënyrë që të përfshihen tre fazat e mundshme të përcaktuara në seksionin 3 ajo u përcaktua si një funksion i kohës kur ndodh ndryshimi midis këtyre fazave.

$$K \cdot a = \frac{k_{SCF} \cdot a_{SCF} \left(\frac{F}{1+e^{(t-tc_1)}} \right)}{1+e^{(t-tc_1)}} + \frac{k_S \cdot a_S}{1+e^{(t-tc_1)}} \quad \text{Eq (3)}$$

Ku F është një faktor korigjimi në mënyrë që të përfshijë fazën B. Ndërsa t është koha respektivisht në 1 min dhe 210 min (Gallina et al., 2016). Ky software është ndërtuar me gjuhën e programimit visual basic dhe si faqe pune është përdorur nga excel. Të gjitha bilanci janë ndërtuar në visual basic (Gallina et al., 2016; Powell, 2009).

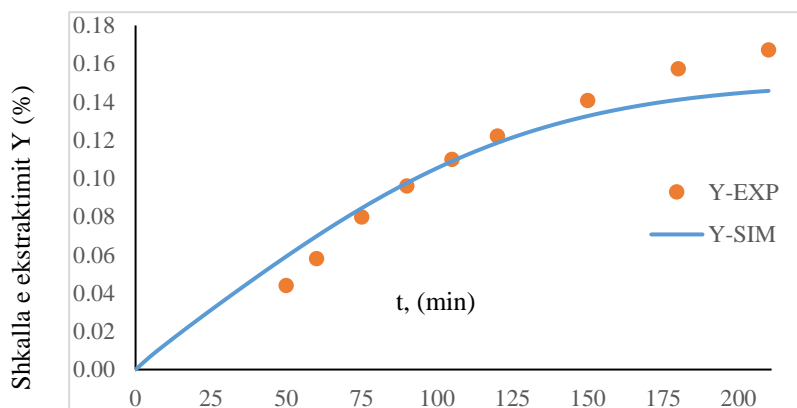
Vlera maksimale e marrë eksperimentalisht është 13.95% ndërsa vlera e marrë nga software është 13.1%. Kjo do të thotë që software-i ka parashikuar një vlerë të lartë të saktësisë duke na dhënë një rezultat të vlefshëm (Budisa & Schulze-Makuch, 2014; Cabeza, Sobrón, et al., 2016; Poëell, 2009). Software-i gjeneron informacion në paraqitje grafike, ku me i rëndësishmi është ndryshimi i shkallës së ekstraktimit të vajit me kohën.



Grafiku 1. Lidhja midis shkallës së ekstraktimit dhe kohës, prurja CO_2 5kg/h.

Ky grafik është pjesa më e rëndësishme e programit. Ai tregon se si ndryshon shkalla e ekstraktimit me kohën. Pikat tregojnë vlerat eksperimentale të shkallës së ekstraktimit ndërsa kurva blu tregon shkallën e ekstraktimit e marrë nga simulimi duke përdorur software-in dhe modelin e ekuacioneve të mësipërme.

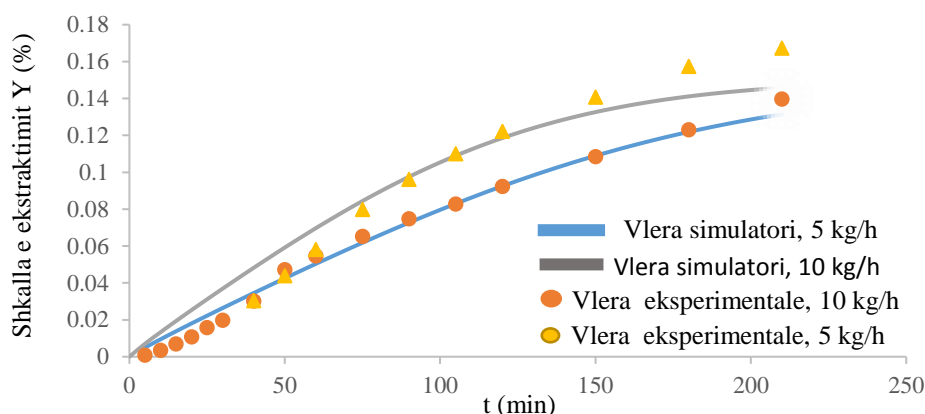
Gjithashtu për të parë ndryshimin se çfarë ndodh me shkallën e ekstraktimit nëse rrisim prurjen e tretësit është realizuar edhe një eksperiment tjetër. Në këtë rast prurja është 5 kg/h dhe jo 10 kg/h.



Grafiku 2. Lidhja midis shkallës së ekstraktimit dhe kohës, prurja CO₂ 10 kg/h.

Grafiku i mësipërm tregon shkallën e ekstraktimit të procesit nese punojmë me 10 kg/h. Shkalla e ekstraktimit eksperimentalisht është 16.73 % , kurse vlera e simuluar është 14.6 %.

Në rastin e dytë vëmë re një ndryshim të shkallës së ekstraktimit me vlerë 2%, si pasoje e vlerave jo konstante eksperimentalisht.



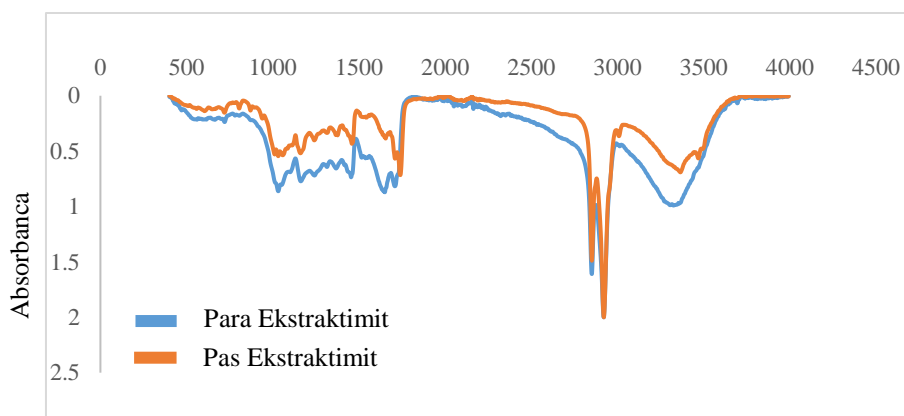
Grafiku 3. Ndryshimi i shkallës së ekstraktimit Y% me prurje të ndryshme.

Nga grafiku shikojmë se shkalla e ekstraktimit me prurje 10 kg/h është më e madhe se 5 kg/h. Rezultatet eksperimentale treguan se kur prurja është 10 kg/h:

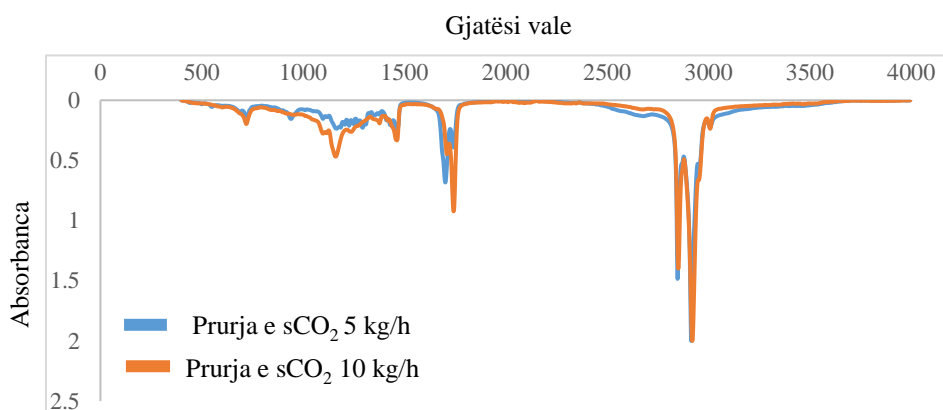
- 1 Eksperimenti është më pak i qëndrueshem
- 2 Përqëndrimi i vajit në tretës është më i vogël se në rastin 5 kg/h
- 3 Pika e mësipërme shkakton humbje më të mëdha të dioksidit të karbonit
- 4 Ndryshim të komponenteve që ndodhen në vaj. Sasia e lipideve është më e madhe se ajo e acideve yndyrore të pangopura.

Duke u bazuar në rezultatet e mësipërme kemi përzgjedhur si procesin më të përshtatshëm për të punuar rastin kur prurja ka vlerë 5 kg/h, sepse procesi ka një qëndrueshmeri më të lartë gjithashtu është më fitimprurës. Gjithashtu është realizuar dhe një analizë FTIR për të identifikuar dhe studjuar ndryshimet e këtyre dy eksperimenteve me prurje të ndryshme. Rezultatet e analizës janë pasqyruar në figurën e mëposhtme.

Gjatësi vale



Grafiku 4. Analiza FTIR për mbetjen e kafese para edhe pas ekstraktimit.

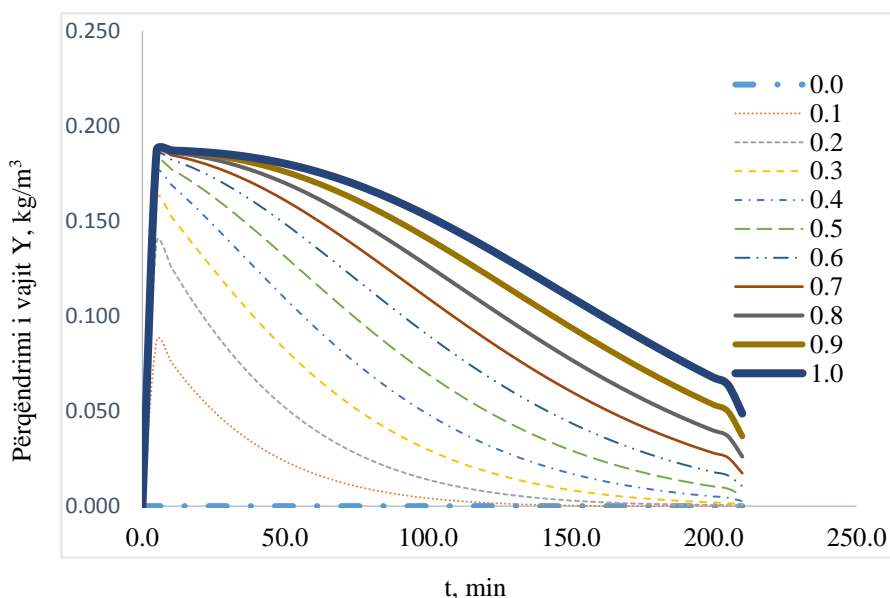


Grafiku 5. Spektrat FTIR për vajin e mbetjes së kafesë në kushte të ndryshme pune.

Frekuenca, cm-1	Lidhja	Grupet Funktionale
3600–3200	O-H, N-H	fenole, alifatike
3000-2800	C-H	hidrokarbure aromatike dhe alifatike
1600-1585	C-C (unaze)	aromatike
1500-1400	C-C (unaze)	aromatike
1400-1300	C-H	hidrokarbure të ngopura aromatike
1300-1000	C-O	alkole, acide karboksilike, estere,
900-700	C-H	hidrokarbure të ngopura aromatike

Tabela 6. Lidhja midis frekuencave dhe grupeve funksionale.

Nga tabela e mësipërme, në rastin kur prurja ka vlerë 10 kg/h, vërejmë një rritje të lidhjeve C–O që përfaqësohen nga alkole, acide karboksilike, estere, gjithashtu të komponenteve që përfaqësohen nga grupet C-H (hidrokarbure të ngopura aromatike) (Paula et al., 2016). Nga grafiku 5 vihet re se sasia e acideve yndyrore rritet, por këto acide përfaqësojnë acide yndyrore të ngopura dhe jo i acideve yndyrore të pangopura të cilat kemi në fokusi e studimit tonë.



Grafiku 6. Paraqitja e ndryshimit të përqendrimit të vajit në tretës në lidhje kohën.

Në grafik shikojmë se përqendrimi i vajit pas kontaktit të tretësit me mbetjen e kafes rritet shpejt. Me kalimin e kohës përqendrimi i tij në tretës zvogëlohet si pasojë e depresionimit në separator dhe shndërrimit të CO₂ në fazë të gaztë

Analiza GC-MS, MS

Per analizimin e komponenteve që bëjnë pjesë në vajin që vjen nga mbetja e kafes, është përdorur aparati i GS/MS (Gas chromatography–mass spectrometry). Në tabelën e mëposhtme po paraqesim rezultatet e përfutuara nga kjo paisje.

Formula	Emri	Sasia e Acideve Yndyrore	
		Sasia mg/g	Sasia %
C14:0	Acid miristik	0,90 ± 0,04	0,1 ± 0,0
C16:0	Acidi palmitik	294 ± 6	33,6 ± 0,2
C17:0	Acid heptadekanoik	1,2 ± 0,1	0,1 ± 0,0
C18:0	Acid stearik	64 ± 1	7,27 ± 0,08
C18:1n-9	Acid oleic	92 ± 2	10,47 ± 0,02

C18:1n-7	Acidi Vakenik	4,2 ± 0,1	0,48 ± 0,03
C18:2n-6	Acid linoleik (LA)	369 ± 8	42,1 ± 0,3
C18:3n-3	Acid alfa linolenik (ALA)	6,5 ± 0,2	0,7 ± 0,0
C20:0	Acid arakidik	28,3 ± 0,7	3,23 ± 0,02
C20:1n-9	Acid gondoic	3,28 ± 0,08	0,4 ± 0,0
C21:0	Acid heneikosanoik	0,78 ± 0,06	0,09 ± 0,0
C22:0	Acid behenic	4,12 ± 0,09	0,5 ± 0,0
C24:0	Acid linjocerik	2,15 ± 0,05	0,2 ± 0,0

Tabela 7. Rezultatet e marra nga GC/MS.

Karakterizimi i materialit është realizuar me dedektor elektronik GC/MS me kolonë ZB- ĘAX (Phenomonex) 30 m x 0.18 mm x 0.18 mikrometër. Temperatura e furrës 40 C/3 min → 30 C/min → 250 C/10 min. Temperatura në hyrje 250°C. Rrjedhja konstante 1 ml/min. Diapazoni m/z 35-600. Shpejtësia e regjistrimit të spektrit 0.3 s (Gadkari & Balaraman, 2015).

Komponentet e mësipërm janë marrë nga analiza GC/MS. Nga matjet u identifikuan një numër i lartë komponentësh. Më të rëndësishmit janë: Acidi palmitic, acidi stearik, acidi oleik dhe acidi linoleic. Këto komponime janë pikërisht komponimet që përcaktojnë vetitë e vajit dhe përdorimet që ai ka.

Përfundime

Ekstraktimi me dioksid karboni superkritik ofron një teknologji me rendiment të lartë dhe të shpejtë për ndarjen e acideve yndyrore nga mbetjet e kafesë.

Acidi linoleik, acidi palmitik, acidi oleik dhe acidi stearik janë acidet yndyrore kryesore, ndërsa përbërja e acideve yndyrore të ngopura përbën rreth 45 % në total.

Gjatë zhvillimit të eksperimenteve u monitoruan dy shpejtësi të rrjedhjes, me vlera 5 kg/h dhe 10 kg/h. Krahas matjeve u vlerësuan dhe u krahasuan rezultatet e përfutur nga një simulator. Vlerësimet i matjeve treguan se rendimenti nga të dhënat eksperimentale dhe modeli i simuluar janë shumë afër njëri-tjetrit. Ky program i zhvilluar nga anëtarët e grupit tonë, lejon përdoruesin të regjistrojë koeficientët e transferimit të masës së jashtme dhe të brendshme.

Software-i gjithashtu simulon përqëndrimin e vajit kundrejt kohës, përqëndrimin e mbetjes së ngurtë (kafes) kundrejt gjatësisë së kolonës dhe përqëndrimin e vajit kundrejt profileve të gjatësisë së kolonës. Grafikët FTIR të vajit të kafesë u analizuan për shpejtësi 10 kg/h, ku u vërejt se maja më intensive e karbonilit arrin në 1744 cm⁻¹, për shkak të lidhjeve esterike midis

glicerinës dhe acideve yndyrore, dhe gjithashtu midis 1230 dhe 1140 cm^{-1} , për shkak të dridhjeve dhe lëkundjes së grupit ester C-O të aldehideve.

Grafiku FTIR i mbetjeve të kafesë për 5 kg/h tregon se në rajonin 3000-3600 cm^{-1} (O-H i fenoleve), 1585-1600 cm^{-1} (C-C i aromatikëve), 1500-1400 cm^{-1} (C-C i aromatikëve), 1400-1300 cm^{-1} (C-H e hidrokarbureve të ngopura aromatike) ndodh këputja e këtyre lidhjeve.

Literatura

Brunner, G. (1994). Gas Extraction: An Introduction to Fundamentals of Supercritical Fluids and the Application to Separation Process 1 Ed. *Journal of Supercritical Fluids*, 132, 236 164–179

Budisa, N., & Schulze-Makuch, D. (2014). Supercritical carbon dioxide and its potential as a life-sustaining solvent in a planetary environment. *Life*, 4(3), 331–340. <https://doi.org/10.3390/life4030331>

Cabeza, A., Piqueras, C. M., Sobrón, F., & García-Serna, J. (2016). Modeling of biomass fractionation in a lab-scale biorefinery: Solubilization of hemicellulose and cellulose from holm oak wood using subcritical water. *Bioresource Technology*, 200, 90–102. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2015.09.063>

Cabeza, A., Sobrón, F., García-Serna, J., & Cocero, M. J. (2016). Simulation of the supercritical CO₂ extraction from natural matrices in packed bed columns: User-friendly simulator tool using Excel. *Journal of Supercritical Fluids*, 116, 198–208. <https://doi.org/10.1016/j.supflu.2016.05.020>

Gadkari, P. V., & Balaraman, M. (2015). Solubility of caffeine from green tea in supercritical CO₂: a theoretical and empirical approach. *Journal of Food Science and Technology*, 52(12), 8004–8013. <https://doi.org/10.1007/s13197-015-1946-5>

Gallina, G., Cabeza, A., Biasi, P., & García-Serna, J. (2016). Optimal conditions for hemicelluloses extraction from Eucalyptus globulus wood: Hydrothermal treatment in a semi-continuous reactor. *Fuel Processing Technology*, 148, 350–360. <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2016.03.018>

Hatami, T., Moura, L. S., Khamforoush, M., & Meireles, M. A. A. (2014). Supercritical fluid extraction from Priprioca: Extraction yield and mathematical modeling based on phase equilibria between solid and supercritical phases. *Journal of Supercritical Fluids*, 85, 62–67. <https://doi.org/10.1016/j.supflu.2013.10.012>

Johnston, K. P., Dobbs, J. M., & Wong, J. M. (1986). Nonpolar Co-Solvents for Solubility Enhancement in Supercritical Fluid Carbon Dioxide. *Journal of Chemical and Engineering Data*, 31(3), 303–308. <https://doi.org/10.1021/jc00045a014>

Nerome, H., Ito, M., Machmudah, S., Wahyudiono, Kanda, H., & Goto, M. (2015). Extraction of phytochemicals from saffron by supercritical carbon dioxide with water and methanol as entrainer. *Journal of Supercritical Fluids*, 107, 377–383. <https://doi.org/10.1016/j.supflu.2015.10.007>

Paula, J. T., Aguiar, A. C., Sousa, I. M. O., Magalhães, P. M., Foglio, M. A., & Cabral, F. A. (2016). Scale-up study of supercritical fluid extraction process for *Baccharis dracunculifolia*. *Journal of Supercritical Fluids*, 107, 219–225. <https://doi.org/10.1016/j.supflu.2015.09.013>

Powell, M. (2009). The BOBYQA algorithm for bound constrained optimization

without derivatives. NA Report NA2009/06, 39-45

<http://www6.cityu.edu.hk/rcms/publications/preprint26.pdf>

Ramos-Andrés, M., Andrés-Iglesias, C., & García-Serna, J. (2019). Production of molecular weight fractionated hemicelluloses hydrolyzates from spent coffee grounds combining hydrothermal extraction and a multistep ultrafiltration/diafiltration. *Bioresource Technology*, 292(June), 121940

<https://doi.org/10.1016/j.biortech.2019.121940>

Tita, G. J., Navarrete, A., Martín, Á., & Cocero, M. J. (2021). Model assisted supercritical fluid extraction and fractionation of added-value products from tobacco scrap. *Journal of Supercritical Fluids*, 167-174

<https://doi.org/10.1016/j.supflu.2020.105046>

Walker, J. M. (2009). Natural products isolation Methods and protocols. In *Life Sciences* (Vol. 530-531, Issue 1)

<http://books.google.com/books?id=Ku2wPAAACAAJ>