

Odpady ze zpracování vína a kávy jako zdroj olejů

Ondřej Rudolf, Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně, Fakulta technologická, Ústav technologie tuků, tenzidů a kosmetiky, Vavrečkova 5669, Zlín 760 01, rudolf@utb.cz

Souhrn

Výroba a konzumace populárních nápojů, vína a kávy, přináší nejen příjemné prožitky, ale i nezanedbatelné množství odpadů. Při představě množství zkonsumovaných nápojů není odpadních produktů jako výlisků a kávové sedliny celosvětově nejméně. Tyto rostlinné odpady mohou být zdrojem nejen zatěžujících látek pro životní prostředí, ale i hodnotných triacylglycerolových olejů. Samy o sobě jsou přitažlivé pro kosmetický, potravinářský, ale i průmysl produkující alternativní paliva k běžnému motorovému benzínu a naftě. Současně oleje z vinných jader a kávové sedliny obsahují látky, které nejsou zcela bez ekonomického potenciálu jako kofein nebo antioxidanty.

Klíčová slova: olej, víno, káva, bionafta, extrakce, kávová sedlina, hroznová zrníčka, oil, coffee, wine, biodiesel, extraction, spent coffee ground, grape seeds.

ÚVOD

S mnohými nápoji konzumovanými celosvětově ve velkém množství se pojí typická kultura nejen konzumace, ale i přípravy a produkce. Do skupiny těchto nápojů můžeme zařadit nealkoholické, ale i alkoholické produkty. Typicky pak pivo, víno, káva a čaj. S kávou a vínem trávíme pěkné chvíle, na druhou stranu jejich výroba přináší nemalou zátěž v množství vyprodukovaných odpadů. Kávová zrna jsou jednou z nejvíce obchodovaných zemědělských komodit celosvětově, např. v letech 2011–2012 se vyprodukovalo okolo 8 miliard kilogramů a k letům 2019–2020 byl odhad spotřeby přes 10 miliard kilogramů. [1, 2] Nad to z využití 1 tuny kávových zrn vznikne okolo 0,65 tuny kávového odpadu, běžně nazývaného jako kávová sedlina, *spent coffee grounds* (SCGs) [2, 3] Vinné hrozny vystupují na světě s přívlastkem jednoho z nejvíce produkovaných druhů ovoce. V roce 2005 byla produkce vinných hroznů blízká hodnotě 67 miliónů tun za rok celosvětově a v roce 2018 přes 77 miliónů tun. Jen Španělsko v téže roce vyprodukovalo okolo 7 miliónu tun vinných hroznů. [4, 5, 6] Odhaduje se, že z vloženého materiálu k produkci vína zůstává 20 % odpadu. [7] V obou případech to jsou velká množství odpadů, nad kterými nelze zavírat oči a zároveň nejsou i pramenem zajímavých skupin chemických látek upotřebitelných v kosmetice, potravinářství nebo v jiném průmyslovém odvětví? Proč je tedy nevyužít?

Oleje z vinné révy a kávové sedliny

Je tedy na místě jak odpady z produkce kávových a vinných nápojů využít jako pramen zajímavých skupin chemických látek upotřebitelných v dalších průmyslových odvětvích. U kávové sedliny se uvádí, že je bohatá na cukry, proteiny, látky s antioxidačním potenciálem, kofein a jiné. [2, 3] Nadto je vedle antioxidantů společně se zrníčky vinné révy zajímavým zdrojem triacylglycerolových olejů. Ty jsou pravděpodobně nejhodnotnějším podílem látek obsažených v těchto odpadech. Samotné oleje jsou upotřebitelné jako kosmetické ingredience s prospěšnými vlastnostmi pro pokožku. [8, 9, 10] Po jednoduché chemické úpravě mohou sloužit jako složka bionafty ve formě methylo- nebo ethyl-esterů mastných kyselin. [1, 4, 7, 11] Zdá se, že transformace olejů na estery a jejich užití jako bionafty s přidruženými produkty a způsoby extrakce v literárních zdrojích významně převládá.

Extrakční postupy

Pro získání oleje z odpadní kávové sedliny nebo révových výlisků se standardně v experimentálních pracích užívá Soxhletova extraktor a k takto získaným výtěžkům oleje se porovnávají účinnosti ostatních metod. Současně se ověřuje efektivnost zvoleného čistého rozpouštědla nebo směsí s různou polaritou, podíl rozpouštědla k navážce vzorku, vliv délky extrakce, stupeň sušiny vzorku nebo i ztráty rozpouštědla a vynaložená energie pro extrakci. [1, 2, 7, 12, 13] Vedle různých modifikací Soxhletovy metody (zařízení Soxtherm) se uvádí například lisování [7], vhodné pro zrníčka vinné révy nebo

pokrokovější superkritická fluidní extrakce ethanolem a sCO₂ [6] Výtěžek oleje z vinné révy se může pohybovat od 6 do maximálních 21 %, to je však spíše teoretické množství. [7, 14]

U kávové sedliny se může použít i mnohem jednodušší postup za použití třepačky [15], výtěžek oleje není uveden, nebo magnetické míchačky [3] kde je výtěžek pro aceton mírně nad 10 %. V publikaci [13] je porovnávána účinnost extrakce kávového oleje za asistence mikrovln k Soxhletově aparatuře. Kdy standardní postup dává 8,6 % oleje naproti k 11,5 % za působení mikrovln pro hexan. Zvolené rozpouštědlo má výrazný vliv na množství získaného oleje a jeho kvalitu nebo obsah dalších látek vedle triacylglycerolů, pak volných mastných kyselin nebo antioxidantů, které mají dopad na chování olejů například k jejich oxidační stabilitě. Pro zpracování kávové sedliny to může být chloroform, jímž se získalo po 30 minutách 8,6 % oleje, toulenem 14,3 % anebo polárním isopropylalkoholem 10,7 % za stejný čas. [16] Příkladem pro vinný olej je porovnání nepolárního, pentanu, hexanu, polárního acetonitrilu, ethanolu a jejich kombinací jsou výtěžky oleje od 11 do 21 %. Zvolené rozpouštědlo mělo výrazný vliv na oxidační stabilitu oleje. [7] Viz Tabulka 1 a 2.

Tabulka 1 Výtěžek kávového oleje v závislosti na rozpouštědle, délce extrakce a jeho číslo kyselosti [16]

Čas extrakce	20 minut	30 minut	Číslo kyselosti [mg _{KOH} ·g ⁻¹]
Rozpouštědlo	Výtěžek oleje [%]		
Hexan	14,57	15,28	7,3
Toluen	–	14,32	8,3
Isopropylalkohol	–	10,68	12,8
Ethanol	11,10	9,18	7,7

Tabulka 2 Výtěžek hroznového oleje v závislosti na rozpouštědle a jeho oxidační stabilita [7]

Rozpouštědlo	Výtěžek oleje [%]	Oxidační stabilita [h]
Hexan	18,4	3,8
Acetonitril	13,4	12,5
Diethyl ether	20,8	8,4
Hexan : methanol, 9 : 1	15,9	8,2
Hexan : aceton, 2 : 1	18,1	15,0

Zastoupení mastných kyselin

Získané, extrahované či lisované oleje, je dobrou praxí charakterizovat fyzikálními a chemickými parametry. Od křivky tuhnutí, přes index lomu po číslo kyselosti a obsah hydroperoxidů. Nezastupitelnou a nezbytnou charakteristikou olejů je konkrétní zastoupení jednotlivých mastných kyselin jako chemických individuí, ale pro některé aplikace i souhrn nasycený (*saturated fatty acids* SFA), mononenasycených (*monounsaturated fatty acids* MUFA) a polynenasycených (*polyunsaturated fatty acids* PUFA) kyselin.

Obsah mastných kyselin pak do značné míry může předurčovat využití daného oleje jako suroviny pro kosmetické formulace, využití k výrobě bionafty, do potravinářských nebo krmivářských matric. Vyšší procento nenasycených a polynenasycených kyselin je pro výživu a kosmetiku vhodnější, z druhé strany jsou tyto kyseliny potažmo kyseliny náchylnější k oxidacím – nevhodnému stárnutí.

Základní obrázek zastoupení mastných kyselin oleje z hroznových jadérek a kávové sedliny dává Tabulka 3. Z ní vyplývá, že olej z hroznových jadérek obsahuje výrazně větší podíl polynenasycených kyselin, hlavně kyseliny linolové, přes 70 %, kterých je u kávové sedliny přibližně polovina. Opačně je

tomu u zastoupení nasycených kyselin, kterých má kávová sedlina větší množství, převážně kyseliny palmitové přes 30 %.

Tabulka 3 Zastoupení mastných kyselin v oleji z hroznových jadérek a z kávové sedliny.

Zastoupení [%]	Olej z hroznových jadérek			Olej z kávové sedliny		
	Fadairo [4]	Ong [11]	Martin [17]	Vardon [1]	Bijla [2]	Liu [12]
Mastná kyselina						
Palmitová	13,39	6,8	6,70	33,9	31,78	44,3
Palmitolejová	–	0,1	0,20	–	0,08	–
Stearová	5,60	3,8	3,80	7,3	7,25	9,7
Olejová	–	18,5	14,80	8,3	12,68	6,1
Linolová	80,17	70,2	74,20	45,0	43,2	30,8
Linolenová	–	0,3	0,11	1,5	0,80	0,8
Arachová	0,84	0,2	0,16	2,5	3,03	3,3
SFA	19,83	10,8	10,66	43,7	42,06	57,3
MUFA	–	18,6	15,00	8,3	12,76	6,1
PUFA	80,17	70,5	74,31	46,5	44,0	31,6

Přeměna na bionaftu

Jedním z typických využití oleje z kávové sedliny a z hroznových jadérek je jejich přeměna na estery příslušných mastných kyselin. Tyto estery jak je všeobecně známo mají využití jako alternativní palivo – bionafta. Ta má své výhody i nevýhody a současně své příznivce i odpůrce.

Specifickým postupem esterifikace, který obchází extrakční krok nebo lisování oleje je esterifikace *in situ*. [5, 7, 12] Šetří se tak rozpouštědla, energie a tedy minimálně jeden technologický krok. U vysušených a namletých hroznových jadérek se v publikaci [5, 7] použila bazicky katalyzovaná esterifikace methanolem nebo ethanolom. Podle výsledků a diskuze, však množství získaných esterů byl nízký a to z důvodu ne příliš vysokého obsahu oleje ve vloženém materiálu, což daný postup činí méně zajímavým pro průmyslové měřítko.

Standardním postupem je extrakce oleje a jeho následná esterifikace na bionaftu. Část publikací se získáváním oleje přímo nezabývá a využívá oleje zakoupené, dostupné na místním trhu o to více se však věnují nastavení podmínek pro samotnou reesterifikační reakci. Značně převažují příklady katalýzy za použití bazických činidel jako anorganických hydroxidů [4, 11], které jsou následovány alkoxidy alkalických kovů. [1, 5] Methanol a ethanol jsou brány jako rozpouštědla tak současně i jako reakční činidla a jejich poměr, k vloženým olejům, bývá od 6:1 až po 10:1. V některých pracích je ethanol využitý pro esterifikaci původně ethanol kvasný z produkce vína.

Některé vědecké týmy se zabývají nejen přípravou bionafty, ale i jejím testováním a testováním jako přidané složky do nafty standardní – ropné. [1, 4, 5, 14, 18] Z výsledků i některých obecných vlastností methyl- a ethyl-esterů mastných kyselin vyplývá, že jsou příznivé pro mísení i k 20 % obsahu této složky, přestože pro některé sledované parametry Fabario a Ip [4] v testovaném vozidle preferují složení o obsahu 70 % biosložky z vinných jadérek.

Závěr

Produkce mnoha potravinářských výrobků za sebou nechává výraznou odpadovou stopu. Ve vybraných případech je zde možnost tuto stopu zmenšit zpětným využitím odpadů jako zdroje. Zajímavým příkladem ve světě studovaným je olejový podíl odpadů z vinařského a kávového průmyslu. Tyto oleje mají již prokázaný potenciál v kosmetice. Nadto se ukazuje, že jejich možnost využití

energetickou kapacitu je po esterifikaci na bionaftu také zajímavý. Avšak jak ekonomicky, energeticky a environmentálně konkurenceschopná je tato možnost musí ukázat další studie.

Zdroje

[1] VARDON, D. R. a kol. Complete Utilization of Spent Coffee Grounds To Produce Biodiesel, Bio-Oil, and Biochar. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, **2013**, roč. 1, č. 10, s. 1286–1294. DOI: 10.1021/sc400145w.

[2] BIJLA, L. a kol. Spent Coffee Ground Oil as a Potential Alternative for Vegetable Oil Production: Evidence from Oil Content, Lipid Profiling, and Physicochemical Characterization. *Biointerface Research in Applied Chemistry*. **2021**, roč. 12, č. 5, s. 6308–6320. DOI: 10.33263/BRIAC125.63086320.

[3] LEOW, Y. a kol. Recycling of Spent Coffee Grounds For Useful Extracts and Green Composites. *RSC Advances*. **2021**, roč. 11, č. 5, s. 2682–2692. DOI: 10.1039/D0RA09379C.

[4] FADAIRO, A. a kol. A Study on Performance Evaluation of Biodiesel from Grape Seed Oil and Its Blends for Diesel Vehicles. *Vehicles*. **2021**, roč. 3, č. 4, s. 790–806. DOI: 10.3390/vehicles3040047.

[5] DONOSO, D. a kol. Oxidation Stability: The Bottleneck for the Development of a Fully Renewable Biofuel from Wine Industry Waste. *ACS Omega*. **2020**, roč. 5, č. 27, s. 16645–16653. DOI: 10.1021/acsomega.0c01496.

[6] LI, H. a kol. Extraction of Oil From Grape Seeds (*Vitis vinifera L.*) Using Recyclable CO₂-Expanded Ethanol. *Chemical Engineering and Processing - Process Intensification*. **2020**, s. 1–7. DOI: 10.1016/j.cep.2020.108147.

[7] FERNÁNDEZ, C. M. a kol. Production of Biodiesel From Winery Waste: Extraction, Refining and Transesterification of Grape Seed Oil. *Bioresource Technology*. **2010**, roč. 101, č. 18, s. 7019–7024. DOI: 10.1016/j.biortech.2010.04.014.

[8] CHIARI, B. G. a kol. Synergistic Effect of Green Coffee Oil and Synthetic Sunscreen For Health Care Application. *Industrial Crops and Products*. **2014**, roč. 52, s. 389–393. DOI: 10.1016/j.indcrop.2013.11.011.

[9] WAGEMAKER, T. A. L. a kol. Sun Protection Factor, Content and Composition of Lipid Fraction of Green Coffee Beans. *Industrial Crops and Products*. **2011**, roč. 33, č. 2, s. 469–473. DOI: 10.1016/j.indcrop.2010.10.026.

[10] MARTO, J. a kol. The Green Generation of Sunscreens: Using Coffee Industrial Sub-products. *Industrial Crops and Products*. **2016**, roč. 80, s. 93–100. DOI: 10.1016/j.indcrop.2015.11.033.

[11] ONG, H. C. a kol. Physicochemical Properties of Biodiesel Synthesised from Grape Seed, Philippine Tung, Kesambi, and Palm Oils. *Energies*. **2020**, roč. 13, č. 6, s. 1–14 DOI: 10.3390/en13061319.

[12] LIU, Y. a kol. Direct Transesterification of Spent Coffee Grounds For Biodiesel Production. *Fuel*. **2017**, roč. 199, s. 157–161. DOI: 10.1016/j.fuel.2017.02.094.

[13] HIBBERT, S. a kol. An Innovative Method of Extraction of Coffee Oil Using an Advanced Microwave System: In Comparison With Conventional Soxhlet Extraction Method. *SN Applied Sciences*. **2019**, roč. 1, č. 11. DOI: 10.1007/s42452-019-1457-5.

[14] BOLONIO, D. a kol. Fatty acid Ethyl Esters (FAEEs) Obtained From Grapeseed Oil: A Fully Renewable Biofuel. *Renewable Energy*. **2019**, roč. 132, s. 278–283. DOI: 10.1016/j.renene.2018.08.010.

[15] MEERASRI, J. a kol. Novel Development of Coffee Oil Extracted From Spent Coffee Grounds as a Butter Substitute in Bakery Products. *Journal of Food Processing and Preservation*. **2022**, roč. 46, č. 7. DOI: 10.1111/jfpp.16687.

[16] AL-HAMAMRE, Z. a kol. Oil Extracted From Spent Coffee Grounds as a Renewable Source For Fatty Acid Methyl Ester Manufacturing. *Fuel*. **2012**, roč. 96, s. 70–76. DOI: 10.1016/j.fuel.2012.01.023.

[17] MARTIN, M. E. a kol. Grape (*Vitis vinifera* L.) Seed Oil: A Functional Food from the Winemaking Industry. *Foods*. **2020**, roč. 9, č. 10., s. 1–20. DOI: 10.3390/foods9101360.

[18] KARTHIKEYAN, S. An Environmental Effect of *Vitis vinifera* Biofuel Blends in a Marine Engine. *Energy Sources, Part A: Recovery, Utilization, and Environmental Effects*. **2016**, roč. 38, č. 21, s. 3262–3267. DOI: 10.1080/15567036.2016.1179362.