АНА В. ВЕЛИЧКОВИЋ, АНА М. МАРЈАНОВИЋ
ЈЕРОМЕЛА, ЈЕЛЕНА М. АВРАМОВИЋ, ДРАГАНА
Д. РАЈКОВИЋ, МИЉАНА С. КРСТИЋ, БИЉАНА
М. КИПРОВСКИ, ВЛАДА Б. ВЕЉКОВИЋ

БИОДИЗЕЛ ОД РИЦИНУСОВОГ УЉА

ОД СЕМЕНА ДО ОДРЖИВЕ ЕНЕРГИЈЕ

УНИВЕРЗИТЕТ У ПРИШТИНИ
ФАКУЛТЕТ ТЕХНИЧКИХ НАУКА У КОСОВСКОЈ МИТРОВИЦИ
СРПСКА АКАДЕМИЈА НАУКА И УМЕТНОСТИ
ОГРАНАК САНУ У НИШУ

Ана В. Величковић, Ана М. Марјановић Јеромела,
Јелена М. Аврамовић, Драгана Д. Рајковић, Миљана С. Крстић,
Биљана М. Кипровски, Влада Б. Вељковић

БИОДИЗЕЛ ОД РИЦИНУСОВОГ УЉА

од семена до одрживе енергије

Косовска Митровица, 2024.

Универзитет у Приштини, Факултет техничких наука у Косовској Митровици
Српска академија наука и уметности – Огранак САНУ у Нишу

Аутори:
Проф. др Ана В. Величковић, Универзитет у Приштини, Факултет техничких наука у Косовској Митровици
Др Ана М. Марјановић Јеромела, научни саветник, Институт за ратарство и повртарство у Новом Саду
Др Јелена М. Аврамовић, доцент, Универзитет у Приштини, Факултет техничких наука у Косовској Митровици
Др Дагана Д. Рајковић, научни сарадник, Институт за ратарство и повртарство у Новом Саду
Др Миљана С. Крстић, доцент, Универзитет у Приштини, Факултет техничких наука у Косовској Митровици
Др Биљана М. Кипровски, виши научни сарадник, Институт за ратарство и повртарство у Новом Саду
Дописни члан САНУ Влада Б. Вељковић, САНУ – Огранак САНУ у Нишу

БИОДИЗЕЛ ОД РИЦИНУСОВОГ УЉА – од семена до одрживе енергије
Прво издање, 2024. године

Издавачи:
Универзитет у Приштини, Факултет техничких наука у Косовској Митровици, Књаза Милоша 7, 38220 Косовска Митровица, Тел:+381 (28) 425-321, Факс: +381 (28) 425-322
Српска академија наука и уметности – Огранак САНУ у Нишу
За издаваче: проф. др Јордан Радосављевић и дописни члан САНУ Влада Вељковић

Рецензенти:
Проф. др Ивана Банковић Илић, Универзитет у Нишу, Технолошки факултет у Лесковцу
Проф. др Наташа Ђуришић Младеновић, Универзитет у Новом Саду, Технолошки факултет Нови Сад
Проф. др Јасна Савић, Универзитет у Београду, Пољопривредни факултет у Земуну

Лектор: Милица Миленковић

Одлуком Наставно-научног већа Факултета техничких наука, у Косовској Митровици Универзитета у Приштини са привременим седиштем у Косовској Митровици, 1073/3-21 од 25.09.2024. године, и Одлуком Комисије за руковођење радом Огранка САНУ у Нишу, 1/24-64-1 од 6.03.2024, публикација је одобрена за штампу као научна књига

Тираж: 100
Штампарија: Unigraf - X-copy, Ниш
ISBN 978-86-81656-72-3

ПРЕДГОВОР

Највећи део енергије која се тренутно користи у глобалном транспорту потиче од фосилних горива, односно нафте. Зависност од фосилних горива се широко сматра једним од значајних проблема данашњег човечанства. Неограничено коришћење производа на бази фосилних горива изазвало је различите негативне резултате који представљају озбиљне потешкоће за човечанство. Прво, сагоревање фосилних горива ослобађа у атмосферу велику количину гасова са ефектом стаклене баште, доприносећи глобалном загревању и његовим последицама. Друго, извлачење и коришћење фосилних горива негативно утиче на животну средину и здравље људи. На пример, извлачење нафте може изазвати загађење ваздуха и воде, а нафтне мрље могу угрозити биолошке системе и нашкодити природној равнотежи. Док се државе такмиче за приступ овим ограниченим ресурсима, глобална зависност од фосилних горива може изазвати геополитичке спорове и економску нестабилност. На овај начин, напредак ка одрживим изворима енергије посматра се као основни одговор на питања везана за ослањање на нафту и њене деривате. Штавише, такозвана еколошка свест по питању животне средине у савременом друштву изазвала је енергичну потрагу за обновљивим изворима енергије. Стога су многи стручњаци сагласни да је прелазак сектора друмског и ваздушног саобраћаја на коришћење обновљивих извора енергије (биоенергије) у виду биогорива, која се производе процесима трансформације биомасе, неопходан и хитан за будућност човечанства и планете Земље. Да би се ово постигло, неопходно је превазићи препреке као што су недостатак инвестиција у инфраструктуру, технолошки напредак и измене политике.

Једно од најконкурентнијих биогорива које се користи у друмском саобраћају је биодизел, алтернатива горивима фосилног порекла, који представља добро решење у погледу енергетске ефикасности и очувања животне средине. Биодизел је обновљиво и одрживо гориво које се обично производи од разних биљних уља, као што су сојино, палмино или репичино. Међутим, трошкови производње биодизела могу бити прилично високи, посебно ако се биљна врста из које се добија гаји у сврху производње хране. Употреба јестивог уља као сировине за добијање биодизела може довести до конкуренције са производњом хране и довести до повећања цене хране. Пошто биљна уља могу чинити до 95% укупних трошкова, трошкови производње биодизела су и даље већи од оних за добијање горива фосилног порекла. Стога је употреба нејестивих уљарица као сировине једно од решења за смањење трошкова производње биодизела. С друге стране, ове биљне врсте богате уљем

се не користе за производњу хране и могу бити одрживији и исплативији извор уљаних сировина за производњу биодизела. Нејестиве уљарице укључују рицинус (*Ricinus communis* L.), барбадоски орашчић (*Jatropha curcas* L.), индијску букву или карању (*Pongamia pinnata* [L.] Pierre), ланик (*Camelina sativa* [L.] Crantz.) и друге, које се могу гајити на маргиналним земљиштима и захтевају мање воде и ђубрива него усеви који се гаје за производњу хране.

Са друге стране, коришћење нејестивог семена уљаних биљних врста за производњу биодизела има одређена ограничења као што су нижи приноси и мање ефикасне методе екстракције уља, што их чини мање економски исплативим од усева који се гаје за производњу хране. Да би се идентификовале најприхватљивије сировине за производњу биодизела, потребан је свеобухватан приступ који узима у обзир одрживост, економичност и друштвене утицаје.

Рицинус (*R. communis* L.) је нејестива уљарица из породице Euphorbiaceae, која расте у тропским, суптропским и умереним регионима, на природним стаништима (самоникла) и плантажама (гајена). Ова уљарица може се гајити на маргиналним земљиштима, без конкуренције са прехрамбеним биљним врстама за земљиште. Рицинус се обично гаји због семена из ког се добија уље. Оцењује се да рицинус има велики потенцијал за производњу биогорива, као што је висок принос семена, висок садржај уља у семену и ниска цена производње.

У овој књизи – монографији је свеобухватно разматрано коришћење рицинуса, који се не користи у исхрани људи, као енергетског усева за производњу уља и биогорива (биодизел, био-млазно гориво, биогас, биоетанол и друга) од семена и биљних остатака после жетве (стабло и лист), припреме семена (љуске) и екстракције уља (погача или сачма од семена) покривајући различите аспекте у распону од гајења усева до социо-еколошких утицаја производње биогорива. Најпре се разматрају главне карактеристике биљке и семена рицинуса, укључујући морфологију, генетику, оплемењивање, биохемију, услове за гајење и технологију производње, као и традиционалне и нове употребе. Затим су описани важни аспекти жетве, пријема и дораде семена рицинуса и екстракције, рафинисања и складиштења уља. Удубљујући се у кључне детаље, фокус се помера на екстракцију, састав, физичкохемијска својства и употребу рицинусовог уља. Акценат је стављен на методе екстракције уља из рицинусовог семена, као што су механичко пресовање, екстракција растварачем, комбинација претходног пресовања и екстракција растварачем и нове технологије (водена ензимска, ултразвучна, микроталасна и екстракције наткритичним угљеник(IV)-оксидом и поткритичним бутаном). Приказани су, такође, резултати статистичке оптимизације, кинетике и термодинамике екстракције рицинусовог уља. При разматрању физичкохемијских својстава и састава рицинусовог уља нагласак је на саставу и садржају масних киселина и биоактивних супстанци.

У књизи се, затим, анализирајући различите путеве и истражујући нове процесе, критички разматрају различите, широм света коришћене технологије производње биодизела од рицинусовог уља. Посебна пажња је посвећена статистичкој оптимизацији, кинетичком моделовању и термодинамичкој анализи производње биодизела од рицинусовог уља. Даље, разматрају се физичкохемијска и горивна својства биодизела, перформансе мотора и емисије издувних гасова од сагоревања биодизела од рицинусовог уља и његових мешавина са дизел горивом, узимајући у обзир релевантне стандарде квалитета биодизела.

Такође, укратко је описана и производња других биогорива од уља, погаче од семена и биљних остатака, као што су био-млазно гориво, био-гас и биоетанол, с нагласком на њихову производњу у биорафинеријама. Затим се расправља о техно-економским, еколошким и друштвеним аспектима производње биогорива од рицинусове биомасе, при чему се наглашава важност исплативих и одрживих метода и њених еколошких и друштвених утицаја. Јасна порука књиге је да би будућа употреба рицинуса требало да се заснива на потпуном искоришћавању целокупне биомасе у биорафинеријама, како би се дале високе додате вредности њеном уљу, погачи или сачми од семена и биљним остацима.

На крају, књига се завршава разматрањем перспектива и изазова производње биогорива од рицинусове биомасе. Закључено је да је перспектива рицинуса као сировине за производњу уља, биогорива и биохемикалија добра, са више могућности за одрживи развој. Међутим, неопходно је одговорити на могуће изазове и осигурати да је укупни производни процес одржив и друштвено одговоран за реализацију свог пуног потенцијала. Наглашено је да будућност економичног и одрживог коришћења рицинусове биомасе као енергетске сировине зависи од исплативих и одрживих метода његовог гајења, екстракције семена и производње биогорива, доступности земљишта и уважавања техно-економских, еколошких и друштвених аспеката. При томе, морају се решити изазови производње великих размера. Уз даља истраживања, рицинусова биомаса би могла постати одржива и исплатива сировина за производњу биогорива уз ублажавање неповољног утицаја на животну средину.

PREFACE

Most energy currently used in global transport comes from fossil fuels, i.e., oil. Dependence on fossil fuels is widely regarded as one of the significant problems facing humanity today. The unrestricted use of fossil fuel-based products has caused various negative results, posing severe difficulties for humanity. First, burning fossil fuels releases many greenhouse gases into the atmosphere, contributing to global warming and its consequences. Second, the extraction and use of fossil fuels negatively affect the environment and human health. For example, oil extraction can cause air and water pollution, and oil spills can threaten biological systems and harm the natural balance. As countries compete to access these limited resources, global dependence on fossil fuels can cause geopolitical disputes and economic instability. In this way, the progress towards sustainable energy sources is seen as a basic answer to the issues related to reliance on oil and its derivatives.

Moreover, the so-called environmental awareness in modern society has caused an energetic search for renewable energy sources. Therefore, many experts agree that the transition of the road and air transport sector to using renewable energy sources (bioenergy) in the form of biofuels produced by biomass transformation processes is necessary and urgent for the future of humanity and planet Earth. To achieve this, overcoming obstacles, such as lack of investment in infrastructure, technological advances, and policy changes, is necessary.

One of the most competitive biofuels used in road transport is biodiesel, an alternative to fossil fuels that represents a good energy efficiency and environmental protection solution. Biodiesel is a renewable and sustainable fuel usually produced from various vegetable oils, such as soybean, palm, or rapeseed. However, the cost of producing biodiesel can be pretty high, primarily if the plant species from which it is obtained is grown for food production purposes. The use of edible oil as a raw material for obtaining biodiesel can lead to competition with food production and affect the increase in the price of food. Since vegetable oils can account for up to 95% of the total costs, the costs of producing biodiesel are still higher than those of fossil fuels. Therefore, using non-edible oilseeds as raw material is one of the solutions for reducing the cost of biodiesel production. On the other hand, these oil-rich plant species are not used for food production and may be a more sustainable and cost-effective source of oil feedstock for biodiesel production. Non-edible oilseeds include castor (*Ricinus communis* L.), Barbadian nut (*Jatropha curcas* L.), Indian beech (*Pongamia pinnata* [L.] Pierre), camelina (*Camelina sativa* [L.] Crantz.) and others, which they can be grown on marginal land and require less water and fertilizer than food crops.

On the other hand, using non-edible seeds of oilseeds for biodiesel production has limitations, such as lower yields and less efficient oil extraction methods, making them less economically viable than crops grown for food production. A comprehensive approach that considers sustainability, economics, and social impacts is needed to identify the most acceptable feedstocks for biodiesel production.

Ricinus (*R. communis* L.) is an inedible oil plant from the Euphorbiaceae family, which grows in tropical, subtropical, and temperate regions, in the wild (wild) and on plantations (cultivated). This oilseed can be grown on marginal lands (dry and poor), preferably in dry farming, without competition with food plant species for land. Castor oil is usually cultivated for its seed oil. It is estimated that castor has great potential for biofuel production, such as high seed yield, high seed oil content, and low production cost.

In this book - monograph, the use of castor, which is not used in human nutrition, as an energy crop for the production of oil and biofuel (biodiesel, bio-jet fuel, biogas, bioethanol, and others) from seeds and plant residues after harvest (tree and leaf), seed preparation (husk) and oil extraction (seed cake or meal) covering different aspects ranging from crop cultivation to socio-ecological impacts of biofuel production. First, the main characteristics of the castor plant and seed are discussed, including morphology, genetics, breeding, biochemistry, growing conditions, production technology, and traditional and emerging uses. Then, the crucial aspects of harvesting, receiving, and processing castor seeds and oil extraction, refining, and storage are described. The focus shifts to the extraction, composition, physicochemical properties, and uses of castor oil, delving into the essential details. Emphasis is placed on castor oil extraction methods, such as mechanical pressing and solvent extraction.

The book then critically examines the different production technologies of castor oil biodiesel used worldwide, analyzing different routes and exploring new processes. Special attention is paid to statistical optimization, kinetic modeling, and thermodynamic analysis of biodiesel production from castor oil. Furthermore, biodiesel physicochemical and fuel properties, engine performance, and exhaust gas emissions from the combustion of castor oil biodiesel and its blends with diesel fuel are considered, taking into account the relevant biodiesel quality standards.

Also, the production of other biofuels from oil, seed cake, and plant residues, such as bio-jet fuel, biogas, and bioethanol, is briefly described, emphasizing their production in biorefineries. The techno-economic, environmental, and social aspects of biofuel production from castor biomass are then discussed, emphasizing the importance of cost-effective and sustainable methods and environmental and social impacts. The book's clear message is that the future use of castor oil should be based on the full utilization of the entire biomass in biorefineries to give high added values to its oil, cake, or seed meal and plant residues.

Finally, the book concludes by discussing the prospects and challenges of biofuel production from castor biomass. The perspective of castor oil as a raw material for producing oil, biofuels, and biochemicals is good, with more opportunities for sustainable development. However, responding to possible challenges and ensuring the overall production process is sustainable and socially responsible for realizing its full potential is necessary. It was emphasized that the future of economic and sustainable use of castor biomass as a raw energy material depends on cost-effective and sustainable methods of cultivation, seed extraction and biofuel production, land availability, and consideration of techno-economic, ecological, and social aspects. In doing so, the challenges of large-scale production must be addressed. With further research, castor biomass could become a viable and cost-effective feedstock for biofuel production while mitigating environmental and social impacts.

САДРЖАЈ

ПРЕДГОВОР i
PREFACE v
1. УВОД 1
I КАРАКТЕРИСТИКЕ, УСЛОВИ ГАЈЕЊА, ТЕХНОЛОГИЈА ПРОИЗВОДЊЕ И УПОТРЕБА БИОМАСЕ И СЕМЕНА РИЦИНУСА 3
2. ГЛАВНЕ КАРАКТЕРИСТИКЕ БИЉКЕ И СЕМЕНА РИЦИНУСА 5
2.1 Морфологија 5
2.2 Генетика и гајење 7
2.3 Биохемија биљке рицинуса и семена 10
3. УСЛОВИ ГАЈЕЊА И ТЕХНОЛОГИЈА ПРОИЗВОДЊЕ РИЦИНУСА 15
4. ТРАДИЦИОНАЛНЕ И НОВЕ УПОТРЕБЕ РИЦИНУСА, СЕМЕНА И УЉА 17
4.1 Етноботаничка употреба 17
4.2 Потврђене биолошке активности 18
4.3 Пољопривреда 20
II ПРОИЗВОДЊА, ХЕМИЈСКИ САСТАВ И ФИЗИЧКОХЕМИЈСКА СВОЈСТВА РИЦИНУСОВОГ УЉА 23
5. ПРОИЗВОДЊА РИЦИНУСОВОГ УЉА 25
5.1. Припрема рицинусовог семена 25
5.2 Добијање уља из семена рицинуса 29
5.2.1 Механичко пресовање 43
5.2.2 Екстракција растварачем 44
5.2.3 Двостепени процеси: пресовање и екстракција растварачем 46
5.2.4 Нове методе екстракције растварачем 46
5.2.4.1 Водена ензимска екстракција 47
5.2.4.2 Ултразвучна екстракција растварачем 47
5.2.4.3 Микроталасна екстракција растварачем 49
5.2.4.4 Симултана екстракција растварачем уз помоћ ултразвучног и микроталасног зрачења 50
5.2.4.5 Екстракција наткритичним угљеник(IV)-оксидом 51
5.2.4.6 Екстракција поткритичним *n*-бутаном 51
5.2.5 Поређење различитих техника екстракције рицинусовог уља 52

5.3 Статистичка оптимизација, кинетика и термодинамика издвајања рицинусовог уља 53
5.3.1. Оптимизација издвајања рицинусовог уља 53
5.3.2 Кинетика екстракције рицинусовог уља 55
5.3.3 Термодинамика екстракције рицинусовог уља 56
5.4 Рафинација уља и сачме 57
6. САСТАВ И ФИЗИЧКОХЕМИЈСКА СВОЈСТВА РИЦИНУСОВОГ УЉА 61
6.1 Маснокиселински састав рицинусовог уља 61
6.2 Биоактивне компоненте рицинусовог уља и сачме 64
6.3 Физичкохемијска својства рицинусовог уља 66
III ГЛАВНЕ РУТЕ, ОПТИМИЗАЦИЈА И КИНЕТИКА ПРОИЗВОДЊЕ И САСТАВ И ФИЗИЧКОХЕМИЈСКА СВОЈСТВА БИОДИЗЕЛА ОД РИЦИНУСОВОГ УЉА 71
7. ГЛАВНИ ПУТЕВИ ДОБИЈАЊА БИОДИЗЕЛА ИЗ РИЦИНУСОВОГ УЉА 73
7.1 Хомогена трансестерификација 73
7.2 Хетерогена базно катализована трансестерификација 83
7.3 Двостепени процеси 86
7.4 Нове технологије добијања биодизела од рицинусовог уља 87
7.4.1 Наткритична и поткритична трансестерификација 87
7.4.2 Кавитациона трансестерификација 90
7.4.3 Микроталасна трансестерификација 94
7.4.4 Трансестерификација у микрореакторима 95
7.4.5 Трансестерификација катализована ензимима 95
7.4.6 Трансестерификација *in situ* 99
7.5 Трансестерификација мешавина уља 104
7.6 Горива својства биодизела од рицинусовог уља 105
7.7 Оптимизација производње биодизела од рицинусовог уља 110
7.8 Кинетичко моделовање производње биодизела од рицинусовогуља ... 116
IV ПРОИЗВОДЊА ОСТАЛИХ БИОГОРИВА И ПРОИЗВОДА ОД РИЦИНУСОВОГ УЉА 121
8. ПРОИЗВОДЊА ОСТАЛИХ БИОГОРИВА ОД РИЦИНУСА 123
8.1 Хемијски процеси 123
8.2 Термохемијски процеси 124

8.3 Биолошки процеси 128
8.4 Биорафинерије од рицинусове биомасе 131
V ТЕХНО-ЕКОНОМСКИ, ЕКОЛОШКИ И СОЦИЈАЛНИ АСПЕКТИ И ПЕРСПЕКТИВА ПРОИЗВОДЊЕ РИЦИНУСОВОГ УЉА И БИОДИЗЕЛА 135
9. ТЕХНО-ЕКОНОМСКИ, ЕКОЛОШКИ И СОЦИЈАЛНИ АСПЕКТИ ПРОИЗВОДЊЕ УЉА И БИОГОРИВА ОД РИЦИНУСОВОГ СЕМЕНА И БИОМАСЕ 137
9.1. Техно-економска питања 137
9.2. Процена утицаја на животну средину 143
9.3. Људско здравље и квалитети екосистема 147
10. ПЕРСПЕКТИВА ПРОИЗВОДЊЕ БИОГОРИВА НА БАЗИ РИЦИНУСА 151
Поговор 159
Afterword 161
ЛИТЕРАТУРА 163
Списак табела 207
Списак слика 207

1. Увод

Рицинус (*Ricinus communis* L.), из породице Euphorbiaceae, је нејестива уљарица која се гаји као патуљаста једногодишња или вишегодишња биљка и која може да расте и као ниско дрво у тропским, суптропским и умереним регионима (ICAR 2012). Биљке рицинуса могу да расту на маргиналним земљиштима која нису погодна за производњу биљних врста које се користе за прехрану људи, па се тако смањује компетиција за коришћење земљишта за производњу хране, као и губитак биодиверзитета. Међутим, у неким регионима рицинус се не гаји због изразите токсичности семена и његове слабе прилагодљивости хладним временским условима (Ahmad и сар. 2020).

Рицинус се гаји због семена и уља широм света, у више од 30 земаља, на око 1,29 милиона хектара, при чему се производи око 1,86 милиона тона семена годишње са просечним приносом од 1,43 t/ha (FAOSTAT 2021). Индија, Бразил и Кина су главни произвођачи рицинусовог уља, са 75%, 12% и 5% глобалне производње, редом (IMARC Group 2021). Светска производња рицинусовог уља у 2021. години износила је 767.000 тона, али се процењује да ће она достићи око 859.100 тона до 2027. године (IMARC Group 2021).

Висина биљке и принос семена варирају у зависности од услова производње. Просечан принос семена рицинуса у свету је око 1,1 t/ha, иако може бити и до 4–5 t/ha у повољним условима гајења (Bateni и сар. 2014). Цена производње рицинуса је знатно нижа од производње других уљарица, попут соје, барбадоског орашчића и уљане репице (Gui и сар. 2008). Ова уљарица има висок садржај уља у семену, чије вредности могу бити у опсегу од 37,2–60,6% суве масе семена (Wang и сар. 2011). Уље семена рицинуса у највећој мери садржи триацилглицероле рицинолне киселине (до 90%). Рицинусово уље се углавном добија механичким пресовањем семена или екстракцијом растварачем. Међутим, најпогоднији метод добијања уља, који обезбеђује висок принос, комбинује механичко пресовање и екстракцију растварачем (Mutlu и сар. 2010). Уз претпоставку степена екстракције уља од 90%, просечна и максимална количина произведеног рицинусовог уља од 0,46–2 t/ha може се постићи гајењем рицинуса (Bateni и сар. 2014).

Главни фактор који захтева интензивније гајење рицинуса је повећана употреба свих делова биљке за биорафинеријску производњу високовредних производа (Bateni и сар. 2014; Rodríguez-Ramos и сар. 2019). Пошто су рицинусово уље, семе и погача или сачма од семена веома токсични, њихова употреба је ограничена у људској и исхрани животиња (Ogunniyi 2006). Стога

је рицинусово уље перспективна сировина за производњу биодизела и других биогорива (Bateni и сар. 2014). Оно, такође, има велику примену у производњи коже, лакова, најлонских полимера, полиуретанских лепкова, фунгицида, лекова, козметике, мазива и тако даље (Yusuf и сар. 2015). Његов велики индустријски значај се огледа у јединственим физичкохемијским својствима рицинолне киселине, као што су ниске вредности јодног, киселинског и пероксидног броја и релативно високе вредности густине, сапонификациног броја и хидроксилног броја (Yusuf и сар. 2015). Такође, вредности вискозности, густине, топлотне проводљивости и тачке стињавања за рицинусово уље веће су од вредности стандардног мазива, тј. моторног уља CAE 40 (Kazeem и сар. 2014). Поред тога, стабло, лист и погача су потенцијалне сировине за производњу биоетанола и биогаса (Bateni и сар. 2014). Погача се, такође, користи и као органско ђубриво (Galhiane и сар. 2012).

I КАРАКТЕРИСТИКЕ, УСЛОВИ ГАЈЕЊА, ТЕХНОЛОГИЈА ПРОИЗВОДЊЕ И УПОТРЕБА БИОМАСЕ И СЕМЕНА РИЦИНУСА

2. Главне карактеристике биљке и семена рицинуса

Рицинус (*R. communis* L.) је диплоидна (2n=20), вишегодишња биљка из породице Euphorbiaceae. Ова разнолика породица богата је лековитим, отровним и биљкама које се користе у индустрији и за исхрану људи. Већина чланова породице Euphorbiaceae производи токсична једињења да би се заштитили од биљоједа. Рицинус је нејестива уљарица са доминантним уделом рицинолне киселине (преко 80% свих масних киселина) у свом уљу, која му даје битна индустријска својства.

По систематици, рицинус, *R. communis* L, има следећу класификацију:

Домен: Eukariota
Краљевство: Plantae
Тип: Spermatophita
Подтип: Angiospermae
Класа: Magnoliopsida
Ред: Euphorbiales
Породица: Euphorbiaceae
Род: *Ricinus*
Врста: *Ricinus communis*

Источна Африка се сматра средиштем порекла рода *Ricinus* који, упркос различитим облицима хабитуса, чини само једна врста *R. communis* L. (Baldanzi 2019). Ова врста је природно распрострањена у тропској и суптропској климатској зони (Индија и Бразил), као вишегодишња биљка, али у умереној клими (Кина и Европа), она може да успева и као једногодишња, самоникла или гајена биљка. Рицинус се углавном производи због уља које се користи у традиционалној медицини, у индустријске сврхе и производњи биодизела. Изражени инвазивни потенцијал спречио је његову употребу као енергетског усева за добијање биогорива у Сједињеним Америчким Државама и на Карибима (Bridgemohan и Bridgemohan 2014).

2.1 Морфологија

Биљке рицинуса се веома разликују по висини, достижу и до 5 m висине, у зависности од подручја и климатских услова (зељасти, жбунасти и арборесцентни облици). Биљке су зељасте, ксерофите и хелиофите, са простим, режњевитим (дељеним) и назубљеним, тамнозеленим листовима (слика 1). Имају дубок коренов систем, једногодишњи или повремено двогодишњи

циклус развоја, са великом фенотипском варијабилности у морфолошким карактеристикама. Пошто рицинус слабо подноси мраз, углавном се гаји у тропским пределима, или као јари усев у регионима са умереном климом.

Слика 1 Младе биљке рицинуса са првим паром правих листова (фото Т. Зеремски)

Стабло је зелено или црвено (због већег садржаја антоцијана), са или без воска и разгранато. Цветови рицинуса су једнополни, актиноморфни, без круничних листића и организовани су у гроздасте или метличасте цвасти. Биљка је једнодома, са мушким, жутозеленим цветовима у основи цвасти, и женским, најчешће црвено обојеним цветовима који после оплодње формирају плодове (чауре) са три семена (слика 2). Линије које се користе за стварање

Слика 2 Биљка рицинуса на њиви (фото А. Марјановић Јеромела)

хибридног семена су дводоме. Полен се углавном избацује ујутру, а цветови се опрашују ветром и способни су и за самоопрашивање и унакрсно опрашивање. Чаура је прекривена бројним бодљама које изгледом подсећају на дивљи кестен. Биљна архитектура, присуство морфолошких карактеристика плода, као што су бодље, и њихова текстура, важни су за одржавање доброг здравственог стања биљака и избегавање напада патогена (Ayesha Parveen и сар. 2022).

Елипсоидно семе рицинуса је дужине око 13,5 mm, ширине око 8,7 mm и дебљине око 6,1 mm (слика 3). Омотач семена (теста) је сјајан, крт са неједнаким распоредом пигмента која резултује прошараним изгледом. Ендосперм је беле боје и обухвата површину четири пута већу од ембриона, који је дуг око 6 mm, а састоји се од осе корен-изданак и два танка и издужена котиледона (Perea-Flores и сар. 2011).

Слика 3 Семе рицинуса (фото Ф. Франета)

2.2 Генетика и гајење

Рицинус је економски важна биљна врста, а такође и веома декоративна биљка. Садржај уља у његовом семену је око 50% са јединственим хемијским саставом, који је незаменљив за специфичне намене. Оплемењивање рицинуса се у великој мери ослања на коришћење гермплазме из банки гена, или локалних популација. Велике колекције генетичких ресурса рицинуса су доступне у Сједињеним Америчким Државама, Бразилу, Русији и Индији (Severino и сар. 2012). Сви природни облици рицинуса су диплоидни, и укрштају се у слободној оплодњи. Рицинус је типично једнодома врста. Употреба мушких и женских стерилних линија је од велике вредности у оплемењивању. Селекција линија са само мушким или само женским цветовима омогућава комерцијалну производњу специфичних хибрида. Главни изазов у пракси гајења рицинуса је претварање вишегодишњих генотипова у

једногодишње, механизација за жетву и дифузија токсичних једињења из семена у прерађене производе. Квалитативна својства су била приоритетна на почетку оплемењивања рицинуса, али како су програми напредовали, нагласак се померао на агрономски важна квантитативна својства, као што су принос семена, висина биљке и број дана до цветања. Поред тога, традиционални изазови у оплемењивању усмерени су на побољшање приноса семена и уља, као и отпорности на болести.

Подаци о генетици савремених сорти рицинуса су оскудни. Вредности генетичке варијансе средине и њихове интеракције у оквиру укупне фенотипске варијансе морају бити одређене да би се предвидели резултати селекције за то својство у популацији. Ефекат адитивних и доминантних гена у изражавању квантитативних својстава често су биле у фокусу истраживања рицинуса. Два дволинијска хибрида рицинуса су процењена према начину наслеђивања и деловање гена у експресији, посебно епистатичном гену за број цветова, односно број наливених семена по цвасти и масу 1000 семена (Marinković и сар. 2013). Епистатичан ефекат гена је имао важну улогу у наслеђивању проучаваних карактеристика код оба хибрида. За све три особине у оба укрштања утврђене су високо значајне вредности епистатичног ефеката гена адитивно × адитивно и доминантно × доминантно (Marinković и сар. 2013). Са тачке гледишта оплемењивача, доминација као главни тип деловања гена за најважнија својства сугерише да би селекција за ова својства била прилично тежак и дуготрајан процес (Zdunic и сар. 2008). Што се тиче епистатичких ефеката, адитивни × адитивни ефекти су повољнији од других ефеката интеракције због веће шансе за успех оплемењивања (Marinković и сар. 2013).

Програм оплемењивања хибрида се у великој мери ослања на мушке стерилне и женске стерилне линије. Истраживања на мушко-стерилним „пистилатним“ линијама омогућила су коришћење ефекта хетерозиса (хибридни вигор) и развој хибрида са побољшаним карактеристикама (Baldanzi 2019). Десет нових хибрида рицинуса је проучавано у Средоземном региону према својствима од значаја за принос (Alexopoulou и сар. 2015). У северном (Болоња, Италија) и јужном (Алиартос, Грчка) Медитерану извршена су два истраживања са четири нова обећавајућа хибрида рицинуса са циљем да се идентификује хибрид са најбољим перформансама за сваку локацију.

Величина рицинусовог генома је приближно 320 Mb, а број хромозома је $2n=20$ (Baldanzi 2019). Иако је нацрт секвенце генома рицинусовог порекла објављен пре више од деценије, тачније 2010. године, прва мапа везаних гена ове врсте објављена је релативно недавно, 2016. године (Liu и сар. 2016). Осим диплоидних облика који се јављају у природи, било је и неколико експеримената у којима су тетраплоидне форме добијене повећањем генетске разноврсности (Baghyalakshmi и сар. 2020; Timko и Vascocelos 1981). Главни

проблем у производњи хибридног семена код рицинуса је реверзија пола или генетска нестабилност женских линија.

Мали је број објављених истраживања на тему активности појединих гена укључених у контролу главних агрономских својстава рицинуса. Помоћу истраживања асоцијација на нивоу генома и QTL анализе, Cjy (Xu) и сарадници идентификовали су кандидат гене који су повезани са архитектуром биљака (регулација цветања, раста и висине биљака) и крупноћом семена (гени који регулишу раст, ширину и масу ендосперма) (Xu и сар. 2021).

Рицинус је претежно страноплодна биљка. Поред страноплодње, код које се опрашивање већином одвија ветром (анемофилија), у мањој мери је присутна и самоплодња. Нека фенотипска својства, као што су висина биљке, цветни восак, боја стабла, облик листа и боја семена, показују велику варијабилност (Milani и de Medeiros Nobrega 2013). Боја стабла, цветање, присуство и збијеност гроздастих цвасти и зелена боја чауре имају моногенско наслеђивање (Lavanya и сар. 2018). Неколико истраживања са различитим типовима молекуларних маркера открило је низак ниво генетске разноврсности и код самониклих и код гајених биљака рицинуса (Agyenim-Boateng и сар. 2019; Thatikunta и сар. 2016). Ипак, самоникле биљке поседују виши ниво генетске разноврсности, као што је случај и код других усева, пре него што прођу кроз уско грло доместификације.

Масовна селекција је ефикасна стратегија гајења за одабир високо наследних својстава из хетерогене популације. Хибриди рицинуса су успешан пример масовне селекције, погоднији су за механичку бербу и генерално имају већи жетвени индекс (Latterini и сар. 2022). С друге стране, избор појединачних биљака у комбинацији са тестовима потомства може, такође, бити добро решење за одабир за висок принос уља и семена.

Врло мали број болести рицинуса, узрокованих углавном гљивичним инфекцијама, има економски значај. Међутим, напади инсеката на младе изданке, листове или цвасти могу да узрокују губитке у приносу семена у распону од 30–50% (Sujatha и сар. 2011).

Индиректни утицаји биогорива на промене у употреби земљишта, такође познати као ИЛУЦ[1], односе се на ненамерну последицу ослобађања веће емисије угљеника услед промена у коришћењу земљишта широм света изазваних ширењем обрадивих површина за производњу биогорива, као одговор на повећану глобалну потражњу за њима. ИЛУЦ је фактор који говори у којој мери је присутан ризик од промене намене коришћења обрадивог земљишта за производњу сировина за производе који нису храна. Сировине које имају низак ИЛУЦ ризик су настале гајењем индустријског биља на маргиналном земљишту или обрадом површина које се раније нису користиле

[1] Енг. ILUC - Indirect Land Use Change, индиректна промена употребе земљишта

за биљну производњу, кроз побољшање пољопривредне праксе, чиме се површине за производњу прехрамбених сировина одржавају на истом нивоу.

Рицинус се сматра перспективном биљком за фиторемедијацију због своје способности да акумулира тешке метале из земљишта (He и сар. 2020), али и биљком чија производња на маргиналним земљиштима има низак ИЛУЦ ризик. Из тог разлога, ова биљна врста је укључена у бројне европске пројекте финансиране кроз програм ХОРИЗОНТ (HORIZON), а неки од њих су Magic[1], Phi2Climate[2], MIDAS[3] и BIKE[4].

У Србији постоји дуга традиција гајења рицинуса. Велики део земље има повољне услове за његово гајење. Овај усев се може гајити на различитим типовима земљишта. Институт за ратарство и повртарство у Новом Саду започео је оплемењивање рицинуса шездесетих година прошлог века и истраживање биолошких и агроекономских својстава домаћих и иностраних сорти. Као резултат вишегодишњег оплемењивачког програма створено је неколико сорти рицинуса: Новосадски 2, Дунав, Ибар и Бегеј. По огледним и производним резултатима издваја се сорта Бегеј. Током трогодишњих огледа на локалитетима Нови Сад, Зајечар и Панчево, сорта Бегеј је остварила просечан принос семена од 2,21 t/ha, а принос уља 0,64 t/ha. Највећи принос семена ове сорте у трећој години огледа био је на локалитету Зајечар (3,60 t/ha), док је у Панчеву исте године забележен највећи принос уља (1,27 t/ha). До сада је постигнут напредак у оплемењивању у смислу повећања крупноће семена (што олакшава екстракцију уља) и отпорности на узрочнике болести. Тако је примећено да нове сорте рицинуса показују већу толеранцију на патогене, као што су *Fusarium oxysporum*, *Sclerotium bataticola*, *Botrytis cinerea* и *Alternaria* spp. Колекција рицинуса се одржава у Институту за ратарство и повртарство у Новом Саду и може се поново покренути уколико се прерађивачка индустрија, посебно фармацеутска и индустрија биодизела у Србији, поново усмери на рицинусово уље као сировину (Marjanović Jeromela и сар. 2016).

2.3 Биохемија биљке рицинуса и семена

Биљке рицинуса садрже разноврсна биоактивна једињења, као што су алкалоиди, полифеноли (фенолне киселине, кумарини, флавоноиди и танини), терпеноиди, кардиотонични гликозиди и сапонини, који су одговорни за бројне фармаколошке активности (Ribeiro и сар. 2016, Yeboah и сар. 2021). На пример, алкалоид рицинин и његов дериват карбоксилне киселине откривени су у

[1] https://magic-h2020.eu/
[2] https://www.phy2climate.eu/
[3] https://www.midas-bioeconomy.eu/
[4] https://www.bike-biofuels.eu/

семену, корену, котиледонима, листовима, цветовима, плодовима и стаблу рицинуса.

Укупан садржај полифенола у екстракту листа рицинуса, екстраховани метанолом (80%) и ацетоном (80%), је 4,63 mg GAE[1]/g суве масе и 4,03 mg GAE/g, што је слично укупном садржају ових једињења у листовима купуса и винове лозе (5,2–6,9 mg GAE/g суве масе) (Amin и сар. 2014). Садржај укупних полифенола у изданцима рицинуса креће се од 0,05–0,7 mg/g свеже масе, са 4-хидроксибензоевом и циметном киселином у већим количинама (Yasur и сар. 2013). Од полифенолних једињења у листовима одраслих биљака рицинуса детектовани су: фенолне киселине (гална и елагинска киселина), флаван-3-оли (епикатехин, катехин), затим деривати флавонола кверцетина (кверцетин-3-O-β-D-галактозид, кверцетин-3-O-β-D-глукопиранозид, кверцетин-3-O-β-D-рутинозид и кверцетин-3-O-β-D-ксилопиранозид) и кемпферола (кемпферол-3-O-β-D-глукопиранозид, кемпферол-3-O-β-D-рутинозид) (Kang и сар. 1985; Luzardo-Ocampo и сар. 2022; Singh и сар. 2009).

Хидродестилацијом надземног дела рицинуса добијено је етарско уље са приносом од 0,32%, које садржи седам главних једињења која чине 99,97% уља. Етарско уље надземног дела биљке рицинуса има висок садржај монотерпена (24,36% монотерпенских угљоводоника и 75,61% оксигенисаних монотерпена): α-тујон (31,71%), 1,8-цинеол (30,98%), α-пинен (16,88%), камфор (12,98%) и камфен (7,48%) (Kadri и сар. 2011). Поред тога, у етарском уљу корена рицинуса откривени су тритерпеноид лупеол и нови, дикетон пентациклични тритерпенски ерандол, који је показао умерену, локалну, антиинфламаторну активност *in vitro* (Srivastava и сар. 2014).

Анализа жетвених остатака биомасе рицинуса показала је да је садржај пепела у целој биљци од 15,5–15,8%, од чега је 7,1–9,1% одређено у стабљикама, а 13,7–14% у листовима. Елементална анализа жетвених остатака показала је већи садржај угљеника, водоника и азота у листу (49,6–51,3%) него у стабљикама (47,2–48,3%), са садржајем азота од 0,73–0,94% (2,7–3,5% у листу и 0,4-0,8% у стаблу) (Alexopoulou и сар. 2015).

Семе рицинуса садржи 33,8–52,1% уља, 18,7–28,5% протеина, 6,2% укупних угљених хидрата, 4,3–8,6% влакана, 2,7–3,8% пепела (са 40.5% фосфора, 13.3% сумпора, 26–44% калијума, 26% магнезијума и 25% калцијума) и 0,004% пепела нерастворног у киселини (Alexopoulou и сар. 2015; Heuzé и сар. 2020; Perea-Flores и сар. 2011; Ph. Eur. 2013; Warra 2015). Омотач семена (теста) је вредан извор влакана, са 30–60% влакана нерастворљивих у неутралном детерценту[2] ниске нутритивне вредности, док садржај лигнина варира од 5–30%. Протеини семена рицинуса су богати аспарагинском (15,2%) и

[1] Енг. GAE –Galic Acid Equivalents, еквиваленти галне киселине.
[2] Енг. neutral detergent fibres.

глутаминском (10,2%) киселином, поред аланина, аргинина, леуцина, фенилаланина и тирозина, који су појединачно присутни у садржају између 5% и 7%.

Ендосперм семена рицинуса садржи од 2–32% високо токсичног протеина рицина (РНК N-гликозидаза, EC 3.2.2.22) који инактивира рибозом (тј. синтезу протеина у ћелији). Рицин се синтетише у ендосперму семена рицинуса само у последњим данима сазревања семена и раним данима ницања клијанаца, тј. у последњих 16 дана сазревања семена до шест дана након ницања клијанца, након чега је овај токсин одсутан у корену, хипокотилу и котиледонима клијанаца (Barnes и сар. 2009; Baldanzi 2019). Рицин постоји у изоформама A, B, C, D и E. Међутим, назив рицин се односи на рицин D (RCA60, RCA-II), који представља изузетно моћан цитотоксин; чак 5–10 семенки могу бити смртоносне (орална смртоносна доза за људе се процењује од 1–20 mg/kg). Ипак, смртоносна доза зависи у великој мери од степена мастикације, садржаја желуца, старости и коморбидитета, док је инхалациона доза 3 μg/kg, због чега се води као агенс категорије B (други највећи приоритет) потенцијалног ризика од биотероризма (Audi и сар. 2005; CDCP 2023; Mondal и сар. 2019; Polito и сар. 2019; Worbs и сар. 2011). Због нерастворљивости у уљима, рицин се не може наћи у уљу семена рицинуса. Међутим, одмашћена погача садржи 1–5% овог токсина, који захтева физичку, хемијску или биолошку детоксикацију (Bradberry и сар. 2003). Последњих година, опсежна истраживања токсина рицинуса довела су до развоја генотипова са нултом концентрацијом рицина, вакцина против рицина, као и различитих метода за идентификацију рицина (Baldanzi 2019).

Други, хомологни, димерни протеин (много мање токсичности од рицина), идентификован као рицинус лектин[1], изазива аглутинацију црвених крвних зрнаца сисара, у зависности од врсте изложености (смртоносна доза за људе је 0,35–0,70 mg/kg телесне масе удисањем и 1–20 mg/kg индигестијом) (Baldanzi 2019; Worbs и сар. 2011).

Пипреидински алкалоид, рицинин или 3-цијано-4-метокси-N-метил-2-пиридон (CAS 524-40-3) је једињење ниске молекулске масе присутно у целој биљци у количинама између 0,2% и 0,8% (Worbs и сар. 2011). На садржај рицинина у биљци у великој мери утичу фактори спољашње средине (заслањеност земљишта, аридност) и фенологија. Симптоми интоксикације су губитак равнотеже, отежано ходање, дрхтање мишића и летална доза LD_{50}[2], што је за мишеве 3 g/kg и 0,34 g/kg за оралну и интраперитонеалну примену, редом, изазивајући клоничне нападе и стимулацију централног нервног систе-

[1] Енг. *R. communis* agglutinin (RCA-I, RCA-120).

[2] Енг. lethal dose или количина отрова која ће у контролним условима бити смртоносна за 50% од укупног броја огледних животиња одређене врсте.

ма код мишева (Ferraz и сар. 1999). Алкалоид није токсичан за микроорганизме (неке врсте гљива га разграђују), али има репелентни ефекат на неке врсте инсеката. Због високе тачке топљења (~200 °C), рицинин се обично елиминише екстракцијом растварачем (Baldanzi 2019; Worbs и сар. 2011). Поред рицинина, још три алкалоида су нађена у листу рицинуса: N-деметилрицинин, рицикомин A и 4-[2-формил-5-(метокси-метил)-1H-пирол-1-ил] бутаноинска киселина (Pham и сар. 2022).

Алергени узрокују велику забринутост у индустрији прераде рицинуса због изазивања коњуктивитиса, ринитиса и уртикарије. Алерген CB-1A (2S албумин) је присутан у семену многих биљака са сврхом инхибиције α-амилазе код штеточина и инсеката (Baldanzi 2019; Nascimento и сар. 2011).

3. Услови гајења и технологија производње рицинуса

Иако се углавном гаји у тропским и суптропским подручјима, рицинус се може наћи и у другим подручјима са различитим климатским условима. Најбоље успева на растреситом и влажном земљишту, али се може гајити и на скоро свим типовима земљишта. Усев подноси pH у опсегу од 4,5–8,3 и годишњи распон температуре земљишта од 7–27,8 °C (Gana и сар. 2013). Што се тиче фотопериодизма, рицинус је првенствено биљка дугог дана. Може се прилагодити и нормално цветати у условима са 12–18 сати дневног светла. Када се дневна светлост смањи испод 9 сати, усев расте знатно спорије. Веома је осетљив на мраз. Мраз уништава младе биљке на -1 °C, док биљке са 2 до 3 листа могу да издрже до -3 °C, као и зреле биљке у јесен (Latković и сар. 2015). Оптимална температура за раст и развој је 25–30 °C. Пошто развија робусни хабитус, рицинус захтева много воде, иако је економично користи. Добро успева у подручјима где је годишња количина падавина изнад 400 mm, а сума падавина у вегетационом периоду изнад 200 mm. Добро подноси сушу због добро развијеног корена.

Рицинус може бити предусев за многе усеве у плодореду. Најчешће су стрна жита предусев за рицинус у Европи. Добри предусеви за рицинус су и махунарке, кукуруз и други ратарски усеви или усеви за производњу влакана (текстилне биљке). У технологији производње рицинуса основна обрада земљишта треба да буде на дубини од 30–35 cm. У аридним крајевима, ова технолошка операција треба да буде изведена на дубини од 45 cm. Основну обраду земљишта треба обавити што раније у јесен, док у пролеће обрада земљишта почиње раним пролећним дрљањем или обрадом комбинованим сетвоспремачем како би се затвориле бразде и спречило испаравање воде. Крајем марта, земљиште би требало да се обради на дубини од 6–8 cm, а пре сетве на дубини од 10–12 cm. За припрему земљишта користи се комбиновани сетвоспремач који се користи за припрему земљишта за сетву кукуруза. Стајњак и минерална ђубрива се примењују како би се побољшала природна плодност земљишта. У дубоко заорано земљиште у јесен је потребно унети стајско ђубриво (20–30 t/ha), као и минерално у количини од 40–80 kg/ha N, 50–90 kg/ha P_2O_5 и 40–60 kg/ha K_2O. Комбинација стајњака и минералних ђубрива даје најбоље резултате у производњи. Укупна наведена количина фосфора и калијума, а половина количине азота се уноси у земљиште приликом основне обраде, а друга половина азота треба да се примени до сетве. Семе се сеје када се земљиште загреје на 10–12 °C. Рицинус се у балканским земљама сеје

широкоредо. Међуредни размак треба да буде 60–80 cm, а размак у реду 30–35 cm. Дубина сетве је 6–7 cm. Усеви ничу за 8–18 дана, у зависности од температуре земљишта. Требало би да буде више међуредних култивација са додатним ручним окопавањем. Дубина ове обраде је 8–10 cm. Критични периоди за недостатак воде су цветање и наливање семена. Рицинус сазрева сукцесивно и бере се у неколико кругова. Модерне сорте сазревају равномерније у краћем временском року. Жетва се може вршити ручно или комбајном. Зреле цвасти постају смеђе или жуте. У медитеранском окружењу, недетерминатни раст стабла рицинуса (Laureti и сар. 1998), везан за својство да листови и стабло остају зелени и биљка цвета и плодоноси сукцесивно, односно дозревање плодова није везано са сушењем листова и биљке у целини (Baldanzi и Pugliesi 1998), може проузроковати значајно смањење приноса због неуједначене зрелости семена у жетви. У умереној клими цвасти на гранама првог и другог реда нормално сазревају, а са грана трећег реда сазревају ретко. Из тог разлога, недавно су одабрани нови полупатуљасти хибриди рицинуса са већом вредношћу жетвеног индекса и мање израженим пуцањем чауре (Baldanzi и сар. 2014; Chan и сар. 2010), што омогућава континуирану бербу рицинуса. Сорте са равномерним сазревањем су погодне за жетву комбајном због опадања листова током бербе. Остале сорте се пре жетве третирају дефолијантима или десикантима. Убране чауре се распростру у танке слојеве да се природно осуше или се вештачки суше, а затим ољуште посебним љуштилицама (Marinković и сар. 2011). Постоје комбајни који истовремено беру и љуште семе. Због недетерминатног раста стабла и особине да листови и стабло остају зелени, а, што узрокује и бујну надземну биомасу и неравномерно сазревање чаура (Latterini и сар. 2022), механичка берба рицинуса остаје проблем. Било је покушаја да се рицинус бере коришћењем хедера за житарице и кукуруз, али са мало знања о ефикасности сваке од ових стратегија. За механичку бербу, идеотип рицинуса треба да има нижу стабљику, нижу од 1,5 m, што би се могло постићи или одабиром патуљастих генотипова или употребом регулатора раста биљака. Ољуштено и очишћено семе може се успешно складиштити ако садржи 8–10% влаге.

4. Традиционалне и нове употребе рицинуса, семена и уља

Иако представља само 0,6% и 4% светске производње семена соје и сунцокрета, потрошња рицинусовог уља порасла је двоструко у претходној деценији (FAOSTAT 2010–2020). Највећи произвођачи семена и уља су Индија, Мозамбик, Бразил и Кина, док су главни потрошачи семена за непрехрамбене сврхе из југоисточне Азије.

Рицинусово уље, без токсичних једињења, користи се у хемијској, фармацеутској и козметичкој индустрији. Управа за храну и лекове у Сједињеним Америчким Државама[1] препознаје рицинусово уље као сигуран и ефикасан лаксатив. Прихватљиви дневни унос рицинусовог уља (код људи) је до 0,7 mg/kg телесне масе, како је Здружени Стручни комитет за адитиве у храни, Организације за храну и пољопривреду (ФАО) и Светске здравствене организације (СЗО), навео у Завршном извештају о процени безбедности уља семена рицинуса[2] (Final Report on the Safety Assessment of *Ricinus communis* (Castor) Seed Oil 2007).

4.1 Етноботаничка употреба

Древни египатски лекари користили су рицинусово уље против иритације ока, болова и обољења стопала и леђа, као и за ублажавање менструалних грчева и дисменореје, док су корен рицинуса (у води) користили против главобоље, а плодове рицинуса за пражњење црева, како је објашњено у Еберсовом папирусу[3] (Franke и сар. 2019; Khan Marwat и сар. 2017). У Индији се рицинусово уље користило, и још увек користи (углавном међу старијим грађанима), као ефикасан лек за артритис и кожне болести, као и за лечење чирева и рана (Rani и Sood 2021). Поред тога, постоји извештај о коришћењу семена рицинуса као оралног контрацептива од стране жена, затим и као средства за повраћање, пургатива и додатка у хуманој исхрани широм света (Franke и сар. 2019).

---

[1] Food and Drug Administration (FDA).

[2] The Joint Food and Agriculture Organization (FAO) World Health Organization (WHO) Expert Committee on Food Additives.

[3] Најстарији потпуно очуван папирус о пракси лечења у Египту из 16. века пре нове ере, која се тренутно чува у библиотеци Универзитета у Лајпцигу.

4.2 Потврђене биолошке активности

Биљке рицинуса имају: антимикробно, антифунгално, инсектицидно (рицинусово уље + погача, 1:1 > уље > лист > погача), антиоксидативно (лист рицинуса), антиимплантацијско, антиконцептивно, естрогено, централно аналгетичко (перикарп плода рицинуса), антидијабетичко, антиастматично, антиинфламаторно, цитотоксично, антитуморно (рицин и лецитин) и стимулативно (за регенерацију костију) и ларвицидно дејство, а делују и инхибиторно на ницање биљака (корен рицинуса) (Abdul и сар. 2018; Rana и сар. 2012; Yeboah и сар. 2021).

Антимикробна активност екстраката и етарског уља листа рицинуса објављена је у бројним прегледним и истраживачким радовима (Kebede и Shibeshi 2022; Khalid и сар. 2022; Mansoor и сар. 2016; Ribeiro и сар. 2016; Rahman и сар. 2022; Umaarasu и сар. 2019; Zarai и сар. 2012). Екстракти листа рицинуса добијени екстракцијом са водом, етанолом, метанолом, бензеном, етил-ацетатом и ацетоном (у опсегу концентрације 10–40 mg/ml) показали су антимикробну активност против Грам-позитивних бактерија *Bacillus* spp. (*B. algicola*, *B. cereus* и *B. subtilis*) и *Staphilococcus* spp. (*S. aureus* и *S. epidermis*), као и Грам-негативне бактерије *Escherichia coli*, али и гљива *Candida albicans*, *Saccharomices cerevisiae* и *Aspergillus* spp. (*A. fumigatus*, *A. niger* и *A. flavus*). Поред тога, етарско уље листа рицинуса показало је антимикробну активност против Грам-позитивних бактерија *B. cereus*, *B. subtilis*, *Enterococcus faecalis*, *Micrococcus luteus*, *S. aureus* и *S. epidermis*, Грам-негативних бактерија *Enterobacter cloacae*, *E. coli*, *Klebsiella pneumoniae* и *Pseudomonas aeruginosa* и гљиве *Penicillium digitatum*. Концентрација етарског уља листа рицинуса која инхибира раст половине инокулума (IC_{50} вредности) кретала се од 210–652 µg/ml и 270–590 µg/ml против бактерија и паразитних гљива (Zarai et. al. 2012). Екстракти семена рицинуса показали су антимикробну активност против Грам-позитивних (*S. aureus* и *Streptococcus faecalis*) и Грам-негативних (*P. aeruginosa* и *K. pneumoniae*) бактерија (Khalid и сар. 2022).

Тестирање потенцијалне антивирусне активности екстракта листа рицинуса против вируса Коксаки Б (Coxsackie B), вируса херпес симплекса типа 1 (HSV1) и вируса хепатитиса А (HAV) није потврдило њихове антиинфективне ефекте против проучаваних вируса (Elkousy и сар. 2021). Међутим, сви екстракти су имали високу антирепликативну и заштитну активност против вируса HAV (нарочито фракције добијене мешавином метанола и метилен хлорида и екстракти бутанола, редом).

Антиоксидативну активност имају сви делови биљке рицинуса. Проучавањем екстраката листа рицинуса, добијених екстракцијом помоћу метилен-хлорида, хлороформа, ацетона, бензена, метанола, смеше мета-нол/вода (8:2) и воде, откривено је да су гална киселина, кверцетин, гентизинска киселина,

рутин, епикатехин и елагинска киселина главна фенолна једињења одговорна за неутрализацију DPPH (1,1-дифенил-2-пикрилхидразил) радикала (Singh и сар. 2009). Метанолни и ацетонски екстракти листа рицинуса имају IC_{50} вредности (концентрација која инхибира 50% DPPH радикала) 4,66 μg/ml и 6,04 μg/ml, редом, што је слично активности аскорбинске киселине као референтног једињења (11,1 μg/ml) (Singh и сар. 2009). За екстракте листа рицинуса добијених екстракцијом помоћу воде, бензена и етил-ацетата утврђене су IC_{50} вредности од 102,1 μg/ml, 30,27 μg/ml и 382,6 μg/ml (DPPH метода), редом, док је IC_{50} вредност ацетонског екстракта износила 357,1 μg/ml (методом којом се одређује способност неутрализације азот-оксида или NO радикала) (Mansoor и сар. 2016). Водени и ацетонски екстракт имали су IC_{50} вредности од 860,1 μg/ml, односно 626,7 μg/ml (метода којом се одређује способност неутрализације хидроксил радикала или $^{\bullet}OH$) (Mansoor и сар. 2016). У истом истраживању, стандардна једињења, L-аскорбинска киселина, синтетички антиоксиданс бутиловани хидрокситолуен (БХТ) и кверцетин, имала су IC_{50} вредности од 61,4 μg/ml, 54,97 μg/ml и 865,2 μg/ml за одређивање способности неутрализације DPPH радикала, 50,8 μg/ml, 461,3 μg/ml и 958,8 μg/ml за одређивање способности неутрализације NO радикала, и 27,9 μg/ml, 47,5 μg/ml и 419,9 μg/ml за одређивање способности неутрализације хидроксил радикала, редом.

Етарско уље добијено из надземног дела биљке рицинуса има умерену антиоксидативну активност (Kadri и сар. 2011), са IC_{50} вредностима од 307,0 μg/ml (100 μl етарског уља показује 19,37% неутрализованих DPPH радикала), што је 7,6 пута мање него БХТ. С друге стране, тест за одређивање способности инхибиције обезбојавања β-каротена (која објашњава антиоксидативни капацитет кроз његову способност да инхибира оксидацију линолне киселине) и тест редукционе способности показали су двоструко ниже вредности од оних добијених применом БХТ стандарда (12,34% за први тест и апсорбанцију 0,151 за запремину етарског уља од 10 μg/ml за други тест).

Рицинолна киселина се користи као пургатив и лаксатив јер утиче на покретљивост црева преко простаноидног рецептора (EP3) одговорног за лаксативне и пороћајне ефекте рицинусовог уља. Ова киселина индукује контракцију глатких мишића црева и материце и утиче на њихову покретљивост (Tunaru и сар. 2012).

Цитотоксични рицин, у комбинацији са моноклонским антителима против површинских ћелијских протеина, експериментално је коришћен за лечење различитих карцинома. Већа осетљивост ћелија рака на рицин може се приписати њиховој већој стопи пролиферације, која захтева већу брзину синтезе протеина, чинећи ћелије рака склоним инхибицији рицином. Поред тога, истражује се примена рицина у наночестичним формулацијама у терапији тумора (Franke и сар. 2019).

Пролиферација ћелија [ћелијске линије: Jurkat (хумана лимфобластна леукемија), Hek 293 (људски бубрег), A549 (људски алвеоларни аденокарцином) и MRC-5 (људска плућа)] мерена коришћењем MTT [3-(4,5-диметилтиазол-2-ил)-2,5-дифенил тетразолијум бромид] теста је показала да хлороформски и етилацетатни екстракти листа рицинуса имају цитотоксични ефекат према ћелијској линији A549 (IC_{50} вредности 687 μg/ml и 957 μg/ml, редом). Поред тога, водени екстракт листа рицинуса има IC_{50} вредност од 918 μg/ml у ћелијској линији Jurkat (Mansoor и сар. 2016) и 48 μg/ml у A375 ћелијским линијама (ћелијске линије рака меланома човека) (Shah и сар. 2015).

Цитотоксични и апоптотички ефекти етарског уља листа рицинуса на HeLa ћелијским линијама показали су јаку активност са вредностима IC_{50} мањим од 2,63 mg/ml за обе ћелијске линије (Zarai и сар. 2012). Етанолни екстракт (80%) семена рицинуса показао је дозно-зависно клоногено дејство и цитотоксично дејство против аденокарцинома дојке (MCF7) са IC_{50} вредношћу од 1,52 μg/ml (Khalid и сар. 2022).

4.3 Пољопривреда

Остатак након пресовања семена рицинуса (погача) или екстракције растварачем (сачма), садржи значајну количину азота и користи се као храна за домаће животиње и органско ђубриво (75% азота) без икаквих пријављених штетних ефеката (Borja и сар. 2017). Штавише, од овог остатка после детоксификације (на пример, загревањем у аутоклаву), добија се тзв. рицинусово брашно које се може користити као замена за 67% сојине сачме у исхрани оваца (Borja и сар. 2017). Такође, после детоксикације ферментацијом или кувањем, рицинусово брашно се може користити као додатак у исхрани бројлера (Akande и сар. 2016).

Два хибрида рицинуса, одабрана због њиховог контрастног хабитуса, коришћена су за тестирање изводљивости гајења свилене бубе Eri на вештачкој исхрани, заснованој на сувим и остарелим листовима, у поређењу са типичним гајењем на свежем лишћу (Zanetti и сар. 2017).

У студији која се бавила испитивањем могућности фиторемедијације гајењем рицинуса на депонији која је контаминирана тешким металима (гвожђе, никл и цинк), праћен је оксидативни стрес биљака и квалитет семена. Биљке су показале благи пад у садржају хлорофила (116%) и протеина (50%) у листу, док су садржај пролина и интензитет пероксидације липида (као биомаркера стреса од суше и оксидационог оштећења мембране изазваног факторима стреса) повећани за 10 до 15 пута (Boda 2017). Упркос изазваном стресу код биљака рицинуса које су гајене на загађеном земљишту, принос и састав уља су били упоредиви са стандардним вредностима за рицинусово уље (2,12% палмитинске киселине, 9,82% линоленске киселине, 6,26% линолне киселине, 2,20% стеаринске киселине, и 80,02% рицинолне киселине).

Пошто рицинин делује као репелент или токсин против инсеката, као што су мрав секач лишћа (*Atta sekdens rubropilosa*) или ноћни мољац (*Spodoptera frugiperda*), осушен и самлевен лист рицинуса користи се против лисне ваши, комараца, беле мушице и гриња, што указује да рицинус има велики потенцијал у производњи биопестицида за заштиту усева (Franke и сар. 2019).

II ПРОИЗВОДЊА, ХЕМИЈСКИ САСТАВ И ФИЗИЧКОХЕМИЈСКА СВОЈСТВА РИЦИНУСОВОГ УЉА

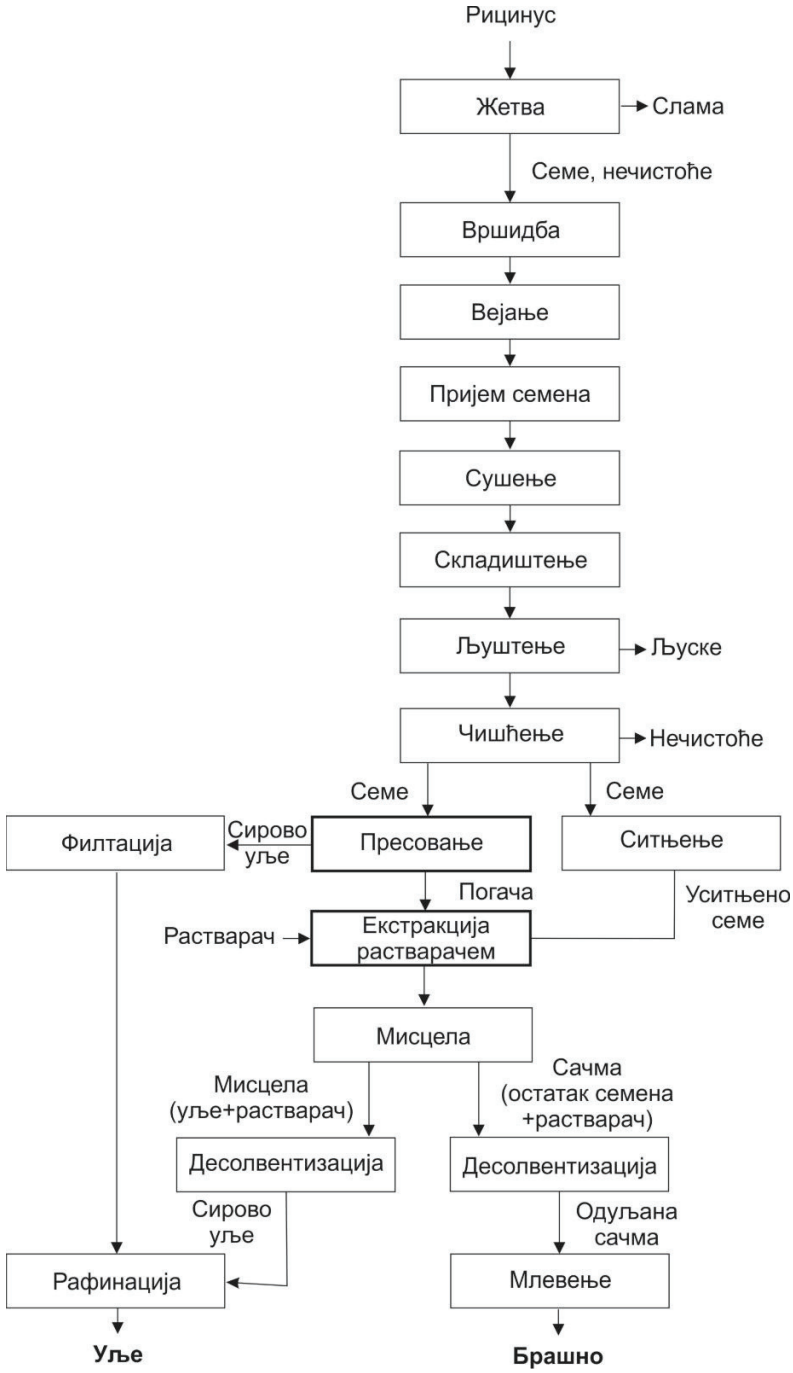
5. Производња рицинусовог уља

Типичан процес добијања рицинусовог уља је шематски представљен на слици 4. Овај процес се може поделити на следеће главне фазе (Anderson 2005): пријем семена, припрема семена, добијање уља и рафинација уља. Постоји много варијанти редоследа извођења основних операција. На пример, семе се може очистити пре или после сушења (Anderson 2005). Такође, семе се може љуштити пре (Patel и сар. 2016) или после (Anderson 2005) складиштења. Штавише, вејање се може обавити пре или после чишћења и сушења (Mbah и сар. 2014). Међутим, различите варијанте извођења појединачних операција треба да остваре исти задатак, а то је да се семе може безбедно чувати и доставити прерађивачкој јединици са одговарајућим квалитетом и на време.

Вршидба се обавља након жетве и пре вејања, ручно или машински. Пре вршидбе, семе и биљне остатке треба осушити. Вршидбом се одваја семе од остатка биљке трљањем или дробљењем и ломи заостали биљни материјал, као што су стабло и лист, дајући плеву и олакшавајући њихово одвајање при чишћењу семена. После вршидбе, семе се одваја од плеве или остатака љуски вејањем по ветровитом дану или благим продувавањем ваздуха преко семена. Уобичајено, прва фаза издвајања уља из рицинусовог семена је претходно пресовање под високим притиском. Пресовано уље се филтрира, а погача се, заједно са свежим семеном, поново пресује. Завршна погача са 8-10% уља се уситњава у грубо брашно и подвргава екстракцији *n*-хексаном. Када се уље добије директном екстракцијом растварачем, очишћено семе се дроби и третира *n*-хексаном. Главне емисије из овог процеса су чврсте материје настале при транспорту, руковању и преради семена и испарљива органска једињења, углавном паре *n*-хексана из екстракције уља. Емисије испарљивих органских једињења се сматрају опасним загађивачима ваздуха. Мисцеле уља и сачма са заосталим растварачем се подвргавају десолвентизацији дестилационим стрипером или испаравањем из слоја и загревањем, редом. Уље се даље рафинише, а сачма се меље или пелетизира.

5.1. Припрема рицинусовог семена

Семе сакупљено на пријемним станицама или фармама транспортује се до постројења за прераду на даљу претходну обраду пре добијања уља. Семе може стићи у расутом стању или у врећама, осушено или неосушено, са различитим врстама и количинама нечистоћа као и страних примеса. За правилно скла-



Слика 4 Општа шема за добијање уља из рицинусовог семена

диштење и накнадну прераду семена, стране материје морају бити уклоњене, а семе се мора осушити пре складиштења, тако да процес припреме семена укључује две операције – чишћење и сушење. Чишћењем семена треба да се уклоне стране нечистоће, као што су остаци семена, неквалитетно семе, семе заражено инсектима, паразитима или микророганизмима, или семе корова, остаци стабла, листа, прашина, комадићи земље, песак, камење и метал. Неке нечистоће и страни материјали се одвајају ручно (Akpan и сар. 2006; Mbah и сар. 2014) или помоћу ротирајућих сита или добоша. Гвожђе се може уклонити помоћу магнета причвршћених изнад транспортних трака (Patel и сар. 2016). Прашина и лаки материјали се уклањају аспирацијом, док се мали и превелики комади одвајају просејавањем. Понекад се, у поступку чишћења, семе пере и суши (Obayomi и сар. 2020; Salinas-de León и сар. 2019).

Понекад, пристигло семе није осушено до нивоа препорученог за безбедно складиштење и прераду семена. Такво семе мора се осушити пре складиштења и прераде. Сушење семена треба да смањи садржај влаге на око 13% за безбедно дуготрајно складиштење или 10,5% за ефикасно уситњавање семена (Anderson 2005). Већи садржај влаге може оштетити ускладиштено семе спонтаним загревањем, што може чак изазвати тзв. „паљење“ семена, односно пожар у екстремним условима. Поред тога, смањењем садржаја влаге у семену, сушење спречава напад штеточина и патогена. Метода сушења се бира између сушења на ваздуху, сунцу и конвективног сушења топлим ваздухом на основу количине семена које треба осушити и услова који преовлађују. Традиционално, јефтине методе сушења, као што су природно сушење на отвореном (Ibrahim и Zaini 2017), у стакленику (Perdomo и сар. 2013), на сунцу и у сушарама са топлим ваздухом (Arawande и Akinnusotu 2018; Bekele и сар. 2018; Khali, 2016), погодни су за мале прерађиваче семена. Сушење на отвореном је споро и тешко га је контролисати (Ojediran и Raji 2011). Због тога се често користе комбиновани процеси сушења. Прво се семе неколико дана суши на сунцу док омотач не пукне, а затим у сушари до константне масе (Mbah и сар. 2014; Muzenda и сар. 2012; Njoroge 2013; Yusuf и сар. 2015). Међутим, семе се обично индустријски суши у конвективним сушарама топлим ваздухом, као што су вертикални колонске сушаре и сушаре са директним загревањем врелим гасом или прегрејаном паром на 60 °C док се не постигне одговарајући садржај влаге за безбедно складиштење или пуцање љуски за касније ефикасније издвајање уља из семена (Anderson 2005; Mutlu и Meier 2010).

Кинетика сушења семена две сорте рицинуса (сива ситна и бела крупна) у танком слоју истраживана је у температурном опсегу 40–70 °C у сушари са тавама (Ojediran и Raji 2011). Генерално, температура сушења, почетни садржај влаге, брзина протока ваздуха и релативна влажност утичу на кинетику сушења семена у танком слоју. Сушење је потпуно у режиму опадајуће брзине сушења,

а при вишим температурама брже се постиже равнотежни садржај влаге. Штавише, модификовани кинетички модел Пејџа (Page) најбоље описује ток сушења са коефицијентима корелације близу јединице:

$$\frac{M_t - M_e}{M_o - M_e} = exp\left(-k \cdot t^n\right) \quad (1)$$

где су M_o, M_e и $M_т$ – почетни, равнотежни и стварни садржај влаге, t – време сушења, а k и N – константе сушења. Вредности енергије активације за две сорте рицинуса су 21,47 kJ/mol (сива ситна) и 18,03 kJ/mol (бела крупна) и налазе се унутар опсега за већину пољопривредних и прехрамбених материјала од 12,7–110 kJ/mol (Zogzas и сар. 1996). Енергија активације за сиву ситну сорту је већа него за белу крупну сорту, што указује да је потребно више енергије да би се покренуо процес дифузије и извршило сушење за сиве ситне сорте.

Припрема рицинусовог семена може укључивати љуштење, чишћење, загревање и уситњавање. Љуштењем се заштитна љуска (омотач семена или теста) уклања ручно или, ако је економски исплативо, механички помоћу љуштилице (Patel и сар. 2016). Ради уклањања влаге, коагулације протеина и стврдњавања, очишћено семе се загрева воденом паром или врелим ваздухом (Patel и сар. 2016). Стврдњавање семена побољшава накнадни процес пресовања. Традиционални процес добијања уља из рицинусовог семена укључује, такође, кување након чишћења како би се изазвала коагулација протеина и зидови уљаних органа учинили пропуснијим за уље (Oluwole и сар. 2012).

Уситњавање је неопходно у припреми рицинусовог семена за добијање уља, посебно екстракцијом растварачем. За уситњавање нејестивог рицинусовог семена требало би користити посебне јединице, да би се избегла могућа контаминација прехрамбених производа при коришћењу исте јединице (Dubois 2016). Обично се семе уситњава млевењем, које слаби или кида зидове уљаних органа и олакшава ослобађање уља у накнадној операцији издвајања уља из добијене пасте (Mutlu и Meier 2010). За истраживања, рицинусово семе се углавном меље тучком у авану (Isah 2006; Neme 2016), док се млинови ређе користе (Khalil 2016). Истраживањем издвајања уља из целог и уситњеног семена и голог ендосперма хидрауличким пресовањем показано је да је принос уља највећи када је пресовано цело семе, док уље није добијено из голог ендосперма (Mosquera-Artamonov и сар. 2016) .

Самлевено рицинусово семе се може просејати и сортирати по величини, иако то није обавезно (Danlami и сар. 2015a; Ibrahim и Zaini 2018; Muzenda и сар. 2012; Neme 2016; Salinas-de León и сар. 2019). Величина честица је значајна за постизање високог приноса рицинусовог уља у екстракцији растварачем. Честице мање величине дају већи принос уља од већих честица, што се приписује мањој контактној површини већих честица, које су отпорније

на улазак растварача и дифузију уља кроз честице до растварача. На пример, са честицама у опсегу величине од 2,55–4 mm, највећи принос уља је постигнут са најмањим честицама од 2,55 mm (Neme 2016). Овај резултат је потврђен истраживањем са честицама величине 1–3,5 mm, тј. највећи принос уља је добијен са најмањим честицама од 1 mm (Danlami и сар. 2015a).

Утицај припреме рицинусовог семена значајно утиче на принос уља. У процесу екстракције уља из семена без претходне припреме, семена које је опрано и сушено на 50 °C и семена које је опрано, сушено на 50 °C и млевено најбољи принос је добијен од опраног и осушеног семена (1,54 g уља/5 g семена), затим од необрађеног семена (1,42 g уља/5 g семена), а најмањи од семена које је опрано, осушено и млевено (1,27 g уља/5 g семена) (Salinas-de León и сар. 2019). Овај резултат је објашњен чињеницом да је семе које није претходно третирано садржало влагу, док се у случају претходне припреме, која је поред прања и сушења, укључивала млевење, уље губило током млевења.

Пре издвајања уља примењују се претходна обрада рицинусовог семена микроталасима или ултразвуком, да би се повећао принос и квалитет уља (Khater и сар. 2023; Mgudu и сар. 2012). Микроталасно зрачење смањује садржај влаге у семену, чинећи га крхкијим и порознијим услед пуцања ткива и дезинтеграције зидова уљаних органа, што олакшава ослобађање уља. Поред тога, претходна микроталасна обрада је ефикаснија у издвајању уља и потрошњи енергије од ултразвучне обраде (Khater и сар. 2023).

5.2 Добијање уља из семена рицинуса

Уље се обично издваја из рицинусовог семена механичким пресовањем, екстракцијом растварачем и њиховом комбинацијом познатој као двостепени процес (Kemper 2005). Преглед метода и услова за добијање уља дат је у табели 1. Механичко пресовање је пожељније од екстракције растварачем, захтева мање капиталних и оперативних трошкова и обезбеђује већу заштиту животне средине. Међутим, оно има недостатак малог приноса, тако да се често примењује накнадна екстракција растварачем за издвајање преосталог уља из погаче. Дакле, двостепени процес се користи за повећање ефикасности издвајања уља из рицинусовог семена. Са истим циљем, у екстракцији уља из семена рицинуса тестиране су нове технологије екстракције, као што су водено-ензимска, ултразвучна, микроталасна и екстракција наткритичним угљеник(IV)-оксидом и поткритичним бутаном. Стога, конвенционално постројење за добијање уља укључује јединицу за пресовање на ниским или високим температурама, а затим јединицу за екстракцију заосталог уља из погаче растварачем (обично *n*-хексан) и јединицу за рафинацију уља (Dubois 2016). Механичким пресовањем и екстракцијом растварачем добијају се два

Табела 1 Добијање уља из семена рицинуса

Метода	Материјал (порекло)	Предтретман	Техника екстракције (радни услови) / принос уља	Пречишћавање	Циљ истраживања	Референца
Пресовање	Семе (Западна Нигерија)	Сушење на сунцу, млевење	Хладно пресовање / 37,5–40,1%	Филтрација	Физичкохемијска карактеризација уља	Arawande и Akinnusotu (2018)
	Семе (Етиопија)	Сушење у сушници (105 °C, 3 h), складиштење (4 °C)	Хладно пресовање / -	-	Физичкохемијска карактеризација уља, маснокиселински састав	Bekele и сар. (2018)
	Семе (Мароко)	-	Пужна преса / -	-	Хемијски састав и оксидациона стабилност	Harhar и сар. (2016)
	Семе (Кина)	-	Пужна преса (screw фреквенција: 16–85 Hz) / -	Центрифугирање (~3000 o/min), складиштење (4 ºC)	Брзина транспорта семена, Фрикциони коефицијент	Liu и сар. (2017)
	Цело семе (Мексико)	-	Хладно хидраулично пресовање (60 °C, 22,85 MPa) / 35,55%	Центрифугирање (два пута 1300 o/min, 16 min)	Оптимизација екстракције уља	Mosquera-Artamonov и сар. (2016)
	Млевено семе		(60 °C, 22,85 MPa) / 31,95%	-		
	Голи ендосперм		(20–60 °C, 22,85–45,8 MPa) / 0%	-		
	Семе (Кенија)	Сушење у сушници (105 °C, 1 h), кување	Хладно пресовање / -	Декантовање, дегумирање, бељење, филтрирање	Физичкохемијска карактеризација уља	Njoroge (2013)

Табела 1 Наставак

Метода	Материјал (порекло)	Предтретман	Техника екстракције (радни услови) / принос уља	Пречишћавање	Циљ истраживања	Референца
Пресовање	Семе (Кина)	Сушење у сушници (20–90 °C, 30 min)	Екструдирање (75–95%), фреквенција (0,1–1 mm/s), време задржавања (4–8 min); оптимални услови: 95%, 0,1 mm/s, 8 min, 20 °C / 31,47%	-	Оптимизација екстракције уља	Yang и сар. (2022)
	Семе (Нигерија)	Сушење на сунцу (4–5 дана) или у сушници (80 °C 9 h), млевење	Хладно пресовање (< 45 °C) / 39,43%	Таложење (1 h), вакуум филтрација кроз синтеровано стакло, чување у браон стакленим боцама, 4 ºC	Физичкохемијска карактеризација уља, маснокиселински састав	Yusuf и сар. (2015)
	Семе (Мексико)	Сушење у стакленику, чишћење	Хладно пресовање (2 min, 490 kPa, 60 °C) / 36,5%	Центрифугирање (два пута, 1300 o/min, 16 min)	Физичкохемијска карактеризација уља	Perdomo и сар. (2013)
	Семе (Египат)	Микроталасна обрада (снага: ниска, средња, висока; 1, 2, 3 min); ултразвучна обрада (40, 60, 80 °C; 15, 30, 45 min); необрађено семе	Пужна преса (брзина: 40, 60, 80 o/min; 100, 150, 200, 250 °C)/ семе обрађено микроталасима, 60 o/min, 200 °C, 3 min / 39,36%; ултразвучно обрађено семе: 60 o/min, 80 °C, 15 min/ 37,03%; необрађено семе, 60 o/min, 200 °C, 6,45 min / 40,84%	-	Повећање приноса уља из рицинусовог семена микроталасним и ултразвучним зрачењем	Khater и сар. (2023)

Табела 1 Наставак

Метода	Материјал (порекло)	Предтретман	Техника екстракције (радни услови) / принос уља	Пречишћавање	Циљ истраживања	Референца
Пресовање	Семе	Сушење на сунцу, чишћење, кондиционирање	Комбинација пржионика и пужне пресе (4 kg/h), садржај влаге (6,32, 7, 8, 9, 9,68% в.б.), Трајање загревања (6,59, 10, 15, 20, 23,41 min), температура (83,18, 90, 100, 110, 116,82 °C); оптимални услови: 9,96%, 10,60 min, 119,15 °C / 26,77 %	-	Оптимизација екстракције уља	Busari и сар. (2022)
	Семе (Нигерија)	Сушење, чишћење, сушење у сушници (60 °C, 7 h)	Комбинација пржионика и пужне пресе, садржај влаге (6,32, 7, 8, 9, 9,68% в.б.), температура пржења (83,18, 90, 100, 110, 116,82 °C), трајање пржења (6,59, 10,15, 20, 23,,41 min); оптимални услови: 7%, 110 ° C и 20 min / 25,77%	-	Оптимизација екстракције уља	Olaoye и Busari (2017)
Екстракција растварачем, Сокслетова екстракција	Семе (Нигерија)	Одвајање ендокарпа, сушење на сунцу (5 дана), млевење	Сокслет (*n*-хексан) /48,39%	Дестилација	Физичкохемијска карактеризација уља, маснокиселински састав	Abitogun и сар. (2008)
	Семе	Чишћење, сушење у сушници (60 °C, 7 h), вејање, млевење тучком у авану	Сокслет (*n*-хексан, однос семе/растварач: 1:30) /33,2%	-	Карактеризација сировог и рафинисаног уља	Akpan и сар. (2006)

Табела 1 Наставак

Метода	Материјал (порекло)	Предтретман	Техника екстракције (радни услови) / принос уља	Пречишћавање	Циљ истраживања	Референца
Екстракција растварачем, Сокслетова екстракција	Семе	Сушење на сунцу, сушење у сушници (60 °C, 7 h), млевење тучком у авану)	Сокслет петрол-етар)/	-	Добијање и карактеризација уља	Banik и сар. (2022)
	Семе (Етиопија)	Сушење у сушници (105 °C, 3 h), чување (4 °C)	Сокслет (*n*-хексан, етил-ацетат, метанол; однос семе/растварач: 1:9–1:15; 1–7 h), оптимални услови: метанол, 1:12, 7 h / 72,3%	-	Добијање уља и физичкохемијска карактеризација (маснокиселински састав)	Bekele и сар. (2018)
	Семе (Индија)	-	Сокслет (*n*-хексан, етил-ацетат, изопропанол, метанол, пентан, петрол-етар, циколхексан; однос семе/растварач: 1:3–1:9; 8–14 h); оптимални услови: етил-ацетат 1:9, 12 h / 49,1%	Вакуум испаравање	Оптимизација екстракције уља	Dasari и Goud (2013)
	Семе (Индија)	Сушење у сушници (50 °C, 24 h)	Сокслет (*n*-хексан, етил-ацетат, изопропанол, метанол, пентан, петрол-етар, циколхексан; чврсто-/растварач: 1:3–1:9; 8–14 h); оптимални услови: етил-ацетат 1:9, 12 h / 56,07%	Вакуум испаравање		Dasari и Goud (2014)
	Семе	Сушење у сушници (60 °C, 10 h), млевење у пасту	Сокслет (*n*-хексан; однос семе/растварач: 1:2,5; > 2 h, 69 °C) / 37%	Дестилација (макс. 69 °C)	Карактеризација уља и погаче	Deshamukh и сар. (2018)

Табела 1 Наставак

Метода	Материјал (порекло)	Предтретман	Техника екстракције (радни услови) / принос уља	Пречишћавање	Циљ истраживања	Референца
Екстракција растварачем, Сокслетова екстракција	Семе (Мексико)	Сушење у сушници (70 °C, 24 h), млевење, чување (4 °C)	Сокслет (*n*-хексан, 95 °C, 8 h, однос семе/растварач: 1:40) / 56,64%	Вакуум испаравање, 50 °C, сушење у сушници (70 °C, 24 h), чување (4 °C)	Поређење различитих техника, физичкохемијска карактеризација уља, маснокиселински састав	Díaz-Suárez и сар. (2021)
	Семе (Етиопија)	Сушење у сушници (130 °C, 6 h), млевење тучком у авану, сејање (2,55, 3,5, 4 mm)	Сокслет (*n*-хексан; 69,9 °C, 2–6 h; однос семе/растварач: 1:9); оптимални услови: 6 h, честице 2,55 mm/ 49,34%	Загревање	Оптимизација екстракције и карактеризација уља	Neme (2016)
	Семе (Нигерија)	Сушење на сунцу, сушење у сушници (80 °C, 3 h), млевење тучком у авану	Сокслет 10 g (*n*-хексан), 70 °C, чврсто-/растварач: 1:10/ 29,11%	Загревање, дегумирање	Екстракција уља, производња детерџената	Isah (2006)
	Семе	Сушење у сушници (50 °C, 24 h), млевење	Сокслет (*n*-хексан, 10 h) / 51,72%	Вакуум испаравање	Производња биодизела	Fadhil и сар. (2017)
	Семе	Прање и сушење у сушници (50 ºC, 24 h) / прање, сушење у сушници (50 ºC, 24 h), млевење, сејање (1-2 mm)	Сокслет (*n*-хексан, изопропанол, *n*-хексан/изопропанол 1,1, 63–65 °C, 2–10 h, однос семе/растварач: 1:10); оптимални услови: изопропанол/хексан, 0,49 g/h / 70%	Филтрација, вакуум испаравање	Оптимизација екстракције уља	Salinas-de León и сар. (2019)
	Семе	Сушење на сунцу (7 дана), млевење	Сокслет (*n*-хексан), 40–60 °C, однос семе/растварач: 1:30/33,4%	Загревање	Физичкохемијска карактеризација уља	Mohammed и сар. (2017)

Табела 1 Наставак

Метода	Материјал (порекло)	Предтретман	Техника екстракције (радни услови) / принос уља	Пречишћавање	Циљ истраживања	Референца
Екстракција растварачем, Сокслетова екстракција	Семе	Сушење на сунцу (7 h), сушење у сушници (90 °C), млевење тучком у авану, сејање (1,18 mm)	Сокслет (*n*-хексан, изопропанол) 70–10 8 °C, 30–60 min, однос семе/растварач: 1:2–1:6; оптимални услови: изопропанол, 1:6, 60 min / 50,16%	Загревање (70 °C)	Оптимизација екстракције уља	Muzenda и сар. (2012)
	Семе (Нигерија)	Одвајање ендокарпа, сушење на сунцу (7 дана), млевење	Сокслет (*n*-хексан)/ 48,32±1,85%	Дестилација	Физичкохемијска карактеризација уља, Маснокиселински састав	Nangbes и сар. (2013)
	Семе (Кенија)	Сушење на сунцу, Сушење у сушници (60 °C, 7 h), млевење	Сокслет (диетил-етар, 4 h, однос семе/растварач: 1:10) / 51,44%	Загревање	Физичкохемијска карактеризација уља	Njoroge (2013)
	Семе (Индија)	Прање, сушење на сунцу (5 дана), сушење у сушници преко ноћи (120 °C), млевење	Сокслет (*n*-хексан, 75 °C, 2 h, однос семе/растварач: 1:3,33) / -	-	Физичкохемијска карактеризација уља, Производња биодизела	Obayomi и сар. (2021)
	Семе (Нигерија)	Сушење на сунцу (5 дана), сушење у сушници (80 °C, 9 h), млевење	Сокслет (60–600 min, 60–100 °C), оптимални услови: 8,68 h, 94,14 °C / 55,02%	-	Оптимизација екстракције уља	Omotehinse и Ovuworie (2020)
	Семе (Танзанија)	-	Сокслет (*n*-хексан, 1:10–1:20, 70 °C, 3 h) /43,69–52,78%	Вакуум испаравање	Квалитет и принос уља из семена из различитих региона	Omari и сар. (2015)
	Семе	Сушење на сунцу, млевење	Сокслет (*n*-хексан, 60 °C, однос семе/растварач: 1:60) / 31,2–51,9%	Дестилација	Физичкохемијска карактеризација уља	Raheem и сар. (2019.)

Табела 1 Наставак

Метода	Материјал (порекло)	Предтретман	Техника екстракције (радни услови) / принос уља	Пречишћавање	Циљ истраживања	Референца
Екстракција растварачем, Сокслетова екстракција	Семе (Малезија)	Сушење у сушници (105 °C, 1 h), млевење	Сокслет (*n*-хексан, 6 h, 55–60 °C, чврсто-/растварач: 1:60) / 31,2–51,9%	Вакуум испаравање	Физичкохемијска карактеризација уља	Salimon и сар. (2010)
	Семе (Судан)	Сушење у сушници (70 °C, 1 h), млевење	Сокслет (петрол-етар) / 46,22%	Хлађење, филтрирање, испаравање	Физичкохемијска карактеризација уља	Khalil (2016)
	Семе (Саудијска Арабија; *R. communis zanzibariensis*; *R. communis impala*)	Сушење у сушници (60 °C, 24 h), млевење	Сокслет (*n*-хексан, етанол; 8 h) / 42,31–54,25%	Вакуум испаравање	Физичкохемијска карактеризација уља	Sbihi и сар. (2018)
	Семе (Индија)	Сушење на ваздуху (24 + 5 h), млевење, сејање (1–3,35 mm)	Сокслет (етанол, *n*-хексан, петрол-етар; 1–3 h, однос семе/растварач: 1:25), оптимални услови: етанол, честице: 1 mm, 3 h / 59,5%	Испаравање на тачки кључања	Оптимизација екстракције уља, физичкохемијска карактеризација уља	Danlami и сар. (2015a)
	Семе (Мексико)	Сушење у стакленику, одвајање љуске од котиледона, чишћење	Сокслет (*n*-хексан, 63 °C, 6 h, однос семе/растварач: 1:6) / 40,2–56,2%	Дестилација	Физичкохемијска карактеризација уља	Perdomo и сар. (2013)
	Семе (Немачка)	Сушење (25 °C), млевење	Сокслет (*n*-хексан, 60 °C, 6 h, однос семе/растварач: 1:8) / 54%	Вакуум испаравање	Физичкохемијска карактеризација уља	Panhwar и сар. 2016

Табела 1 Наставак

Метода	Материјал (порекло)	Предтретман	Техника екстракције (радни услови) / принос уља	Пречишћавање	Циљ истраживања	Референца
Екстракција растварачем, Сокслетова екстракција	Семе (Иран)	Сушење (70 °C)	Сокслет (*n*-хексан, 8 h) / 45,8%	Вакуум испаравање, филтрација, сушење (70 °C)	Физичкохемијска карактеризација уља, Производња биодизела	Bateni и сар. (2014)
	Семе (Индија)	Сушење, млевење, сејање (2 mm)	Сокслет (петрол-етар, вода, *n*-хексан, етанол, 5% етанола у *n*-хексана; однос семе/растварач: 1:20, 2,5 h) / 17,41%	Вакуум испаравање	Оптимизација екстракције уља, Физичкохемијска карактеризација уља, маснокиселински састав	Ibrahim и Zaini (2018)
	Семе (Индија)	-	Сокслет (*n*-хексан, 80 °C, 24 h) / 48,1%	-	Производња биодизела	Thakkar и сар. (2018)
	Семе (Грчка, Италија)	-	Сокслет / 45,5–52,10%	-	Принос семена, карактеризација семена, уља и биомасе	Alexopoulou и сар. (2015)
	Семе (Иран)	Сушење у сушници (70 °C, 72 h)	Сокслет (*n*-хексан, 8 h) / 45,8%		Производња биодизела, биогаса и биоетанола	Bateni и сар. (2014)
	Семе (Индија)	Сушење на сунцу, сушење у сушници (70 °C, 24 h), млевење	Сокслет (изопропанол/метанол, диетил-етар/етанол, хлороформ/метанол, однос растварача 4:0, 3:1,2:2, 1:3, 0:4; однос семе/растварач: 1:10, 0-25 min; 30-60 °C) / 66,0%	Центрифугирање (960×g, 20 min), загревање (1 h, 80 °C)	Оптимизација екстракције уља	Naveenkumar и Baskar (2019)
	Семе (Мексико)	Млевење у блендеру (30 s), сејање (1,5 mm)	Сокслет (*n*-хексан, однос семе/растварач: 1:15, 70 °C, 8 h) / 57,3%	Вакуум испаравање, Загревање (1 h, 70 °C)	Екстракција уља	López-Ordaz и сар. (2019)

Табела 1 Наставак

Метода	Материјал (порекло)	Предтретман	Техника екстракције (радни услови) / принос уља	Пречишћавање	Циљ истраживања	Референца
Екстракција растварачем, Сокслетова екстракција	Семе (Нигерија)	Сушење на сунцу, сушење у сушници (90 °C, 45 min), млевење	Сокслет (*n*-хексан, 108 °C) / 41,29%	Загревање (108 °C), дегумирање, неутрализација, загревање (105 °C)	Производња биодизела	Muhammad и сар. (2019)
	Семе (Кина)	Сушење (70 °C), млевење (< 1 mm)	Сокслет (петрол-етар, 62,5 °C, 6 h) / 9,16%	Загревање (105 °C, вакуум, 2 h)	Оптимизација екстракције уља	Liu и сар. (2019)
	Семе	Сушење у сушници (90 °C, 6 h); микроталасна обрада (0, 119, 280 W; 0, 30, 60, 120 s)	Сокслет (*n*-хексан, однос семе/растварач: 1:2; 45 min) / -	Загревање (70 °C)	Физичкохемијска карактеризација уља	Mgudu и сар. (2012)
	Семе (Судан)	Чишћење, млевење тучком у авану	Сокслет (петрол-етар, 6 h) / 42,13%	Вакуум испаравање	Физичкохемијска карактеризација уља	Eltuyb (2022)
	Семе (Саудијска Арабија)	Чишћење, љуштење, сушење на собној температури (48 h)	Сокслет (*n*-хексан, 60 °C, однос семе/растварач: 1:3, 6 h) / 20%	Вакуум сушење	Физичкохемијска карактеризација уља	Talab (2019)
Екстракција растварачем, мацерација	Семе (Нигерија)	Сушење на сунцу, сушење у сушници (60 °C, 7 h), млевење	Мацерација (*n*-хексан, однос семе/растварач: 1:20–1:15, 40–50 °C, 1–2 h; оптимални услови: 2 h, 50 °C, 1:20 / 53,9%	Декантовање, центрифугирање (900 o/min, 5 min), испаравање топлим ваздухом у сушници	Оптимизација екстракције и физичкохемијска карактеризација уља	Mbah и сар. (2014)
	Семе (Мозамбик)	Сушење на сунцу (25 °C), сушење у сушници (70 °C, 30 min), пржење (60 °C, 30 min)	Мацерација (*n*-хексан, однос семе/растварач: 2:1; Загревање (68 °C, 15 h) / 14%	Филтрација, вакуум испаравање (68 °C, 50 min)	Производња биодизела	Vasco и сар. (2021)

Табела 1 Наставак

Метода	Материјал (порекло)	Предтретман	Техника екстракције (радни услови) / принос уља	Пречишћавање	Циљ истраживања	Референца
Екстракција растварачем, мацерација	Семе	Чишћење, сушење у сушници (60 °C, 7 h), млевење тучком у авану, сејање (1,18 mm)	Мацерација (*n*-хексан, однос семе/растварач: 1:1,55, 1:3, 1:6,5, 1:10, 1:11,45; време мешања: 0,59, 1,0, 2,0, 3,0, 3,41 h); оптимални услови: 1:7,3, 2,38 h / 48,75%	Филтрација, дестилација, испаравање (60 °C)	Оптимизација екстракције уља	Shridhar и сар. (2010)
Екстракција наткритичним угљеник(IV)-оксидом	Семе (Индија)	Сушење на ваздуху (24 h), сушење у сушници (5 h), млевење, сејање (1 mm)	Проток CO_2: 1,18–2,12 mL/min, 180 min, 58–80 °C, 20–36 MPa/-	Декантовање, центрифугирање (900xg, 5 min), испаравање топлим ваздухом у сушници	Одређивање растворљивости уља	Danlami и сар. (2015b)
	Семе (Индија)	Сушење на ваздуху (24 h), сушење у сушници (5 h), млевење, сејање (1 mm)	Проток CO_2: 1,18–2,12 mL/min, 180 min, 58–3,4–5 mL/min, 180 min, 40–80 °C, 20–30 MPa; оптимални услови: 63,72 °C, 29,90 MPa,4,15 mL/min/ 9,29%	-	Оптимизација екстракције уља	Danlami и сар. (2015c)
Екстракција поткритичним *n*-бутаном	Погача	-	*n*-Бутан, оптимални услови: 60 °C, 50 min (један циклус), 5 пута / 99,12% од садржаја уља	-	Оптимизација екстракције уља	Zeng и сар. (2014)
Ултразвучна екстракција	Семе	Прање, сушење у сушници (50 ºC, 24 h), млевење, сејање (1–2 mm)	Ултразвучно купатило купловано са Сокслетовим екстрактором (*n*-хексан, изопропанол, *n*-хексан/изопропанол 1,1), 63–65 ºC, однос семе/растварач: 1:10; 0,5–2,5 h), оптимални услови: изопропанол /хексан, 1,8 g/h / 73,5%	Филтрација, Вакуум испаравање	Оптимизација екстракције уља	Salinas-de León и сар. (2019)

Табела 1 Наставак

Метода	Материјал (порекло)	Предтретман	Техника екстракције (радни услови) / принос уља	Пречишћавање	Циљ истраживања	Референца
Ултразвучна екстракција	Семе (Индија)	Сушење на сунцу, сушење у сушници (70 °C, 24 h), млевење	Изопропанол/метанол (однос семе/растварач: 1:5, 1:7,5,1:10, 1:12,5, 1:15; 20 min), оптимални услови: однос семе/растварач: 1:16, 9 min, 50 °C / 70,93%	Центрифугирање (960xg, 20 min), Загревање (80 °C, 1 h)	Оптимизација екстракције уља	Naveenkumar и Baskar (2019)
	Семе (Филипини)	Сушење на сунцу, сушење у сушници (80 °C, 7 h), млевење тучком у авану, сушење у сушници (100 °C, 4 h)	*n*-Хексан (60±5 °C; однос семе/растварач: 1:7, 1:8, 1:9, 1,10, 1:11, време: 20, 25, 30, 35, 40 min; амплитуда: 40, 45, 50, 55, 60 μm); оптимални услови: 1:10, 25 min, 50 μm / 42,5%	Додавање дестиловане воде, декантовање, испаравање топлим ваздухом у сушници (70 °C)	Оптимизација екстракције уља	Palconite и сар. (2018)
	Семе (Мексико)	Млевење у блендеру (30 s), сејање (1,5 mm)	Ултразвучно потпомогнут Сокслет (*n*-хексан; однос семе/растварач: 1:15; 70 °C; 25, 35, 45 min); амплитуда претварача (25, 50, 75%), оптимални услови: 50%, 35 min / 61,12%	Вакуум испаравање, Загревање (70 °C, 1 h)	Оптимизација екстракције уља	López-Ordaz и сар. (2019)

Табела 1 Наставак

Метода	Материјал (порекло)	Предтретман	Техника екстракције (радни услови) / принос уља	Пречишћавање	Циљ истраживања	Референца
Водено-ензимска екстракција	Семе (Мексико)	Сушење у сушници (70 °C, 24 h), млевење, чување (4 °C)	Вискозим L(pH 4–5; 50 °C); пектиназа (pH 3,5; 50 °C; pH 5, 40 °C, ≥ 500 U/mg); хемицелулаза (pH 4–6; 40 °C, ≥ 0,3–3 U/mg; pH=4-5; 45–50 °C, ≥ 400 U/mg); ензим: 2–4%; време инкубације: 4–8 h; мешање: 100–300 o/min; однос семе/растварач: 1:2–1:6; оптимални услови: 2%, 1:5, 4 h, 200 o/min / 80%	Центрифугирање (4500 o/min, 30 min), центрифугирање уљане фазе (10000 o/min, 30 min), загревање у сушници (70 °C, 24 h)	Поређење техника екстракције, физичкохемијска карактеризација уља, маснокиселински састав	Díaz-Suárez и сар. (2021)
	Семе (Кина)	Сушење (70 °C), млевење (< 1 mm)	Однос семе /дестилована вода 1:3, 10 mm (100 °C); ензими: целулаза (pH 4,5; 45 ° C, ≥400 U/mg), хемицелаза (pH 4,5; 45 °C, 0,3-3,0 U/mg), пектиназа (pH 8,0; 60 °C, ≥500 U/mg), амилаза (pH 7,0; 45 ° C, 380 U/mg), нутраза (pH 7,0; 55 °C, 50 U/mg), нутраза + целулаза (pH 7,0+4,5; 55+45 °C, 2+2 h), нутраза + хемицелулаза (pH 7,0+4,5; 55+45 °C, 2+2 h), нутраза + пектиназа (pH 7,0+8,0; 55+60 °C, 2+2 h), целулаза + пектиназа (pH 4,5+8; 45+60 °C, 2+2 h), целулаза + хемицелулаза (pH 4,5; 45 °C, 4 h), пектиназа+хемицелулаза (pH 8+4,5; 60+45 °C, 2+2 h)	Центрифугирање (10000 o/min, 30 min), де-емулговање (90 kPa, 50 °C, 4 h), центрифугирање (10000 o/min, 30 min)	Оптимизација екстракције уља	Liu и сар. (2019)

Табела 1 Наставак

Метода	Материјал (порекло)	Предтретман	Техника екстракције (радни услови) / принос уља	Пречишћавање	Циљ истраживања	Референца
Микроталасно потпомогнута екстракција растварачем	Семе (Индија)	Сушење, млевење, сејање (2 mm)	Растварач (5% етанола у *n*-хексану), однос семе/растварач: 1:20 (160–330 W, 5–30 min) чврсто-/растварач: 1:10 и 1:40 (330 W, 20 min); оптимални услови: 1:20, 330 W, 20 min/37%	Вакуум испаравање	Оптимизација екстракције уља, физичкохемијска карактеризација уља, маснокиселински састав	Ibrahim и Zaini (2018)
	Семе (Индија)	Сушење на ваздуху (24 h), сушење у сушници (5 h), млевење, сејање (2 mm)	Петрол-етар, вода, *n*-хексан, етанол, 5% етанола у *n*-хексану, однос семе/растварач: 1:20, 10 min, 230 W / 35.94%	Вакуум испаравање	Процена ефикасности растварача	Ibrahim и Zaini (2017)
Симултана ултразвучно и микроталасно потпомогнута екстракција растварачем	Семе (Индија)	Млевење (15, 30, 45 s)	Метанол; однос семе/растварач 1:4, 1:8, 1:12; 40, 50, 60 °C; 14, 30, 45 min; оптимални услови: 45 s, 1:12, 30 min, 50 °C / 98.37%	Филтрација, Вакуум испаравање	Оптимизација екстракције уља	Thakkar и сар. (2023)
Двостепени процес (пресовање/ Сокслетова екстракција)	Семе (Нигерија)	Сушење на сунцу, млевење и импрегнисање у *n*-хексану (24 h)	I корак: пресовање II корак: Сокслет, 8 h, 60 °C / 7.8%	Дегумирање	Физичкохемијска карактеризација уља	Offurum и сар. (2017)
Традицио-нална метода	Семе (Нигерија)	Чишћење, кључање (96 °C, 10 min), сушење на сунцу, млевење	Мешање са водом (1:2), кување, одвајање уља, сушење уља / 38.84%	-	Традиционална метода добијања уља	Oluwole и сар. (2012)

главна производа од семена рицинусовог уља – уље и погача (пресовањем) или сачма (екстракцијом растварачем). За сваку тону пресованог рицинусовог семена генерише се пола тоне чврстог остатка (Silva и сар. 2014).

5.2.1 Механичко пресовање

Механичко пресовање је традиционални начин добијања рицинусовог уља, који је заморан, дуготрајан и неефикасан. Штавише, како је принос уља из рицинусовог семена коришћењем ове методе око 38%, потребна су додатна истраживања да би се побољшала њена ефикасност (Oluwole и сар. 2012). За добијање уља из рицинусовог семена најчешће се користе шаржне хидрауличне и континуалне пужне (експелер) пресе (Arawande и Akinnusotu 2018; Mensah и Ochran 2005; Ogunniyi 2006; Patel и сар. 2016). За комерцијално добијање рицинусовог уља, семе пре пресовања се загрева у етажном кувачу (Naughton 2000). Овим методама пресовања производе се погаче које садрже 10-20% уља. Међутим, за хладно пресовање, рицинусово семе се претходно не загрева. У земљама великим произвођачима рицинуса, као што су Индија, Мозамбик и Бразил, хладно пресовање се користи у ограниченом степену. Без обзира на то, оно се користи комерцијално јер издвајање уља траје краће, а добија се чистије уље у поређењу са екстракцијом органским растварачима (Yang и сар. 2022).

Пужне пресе гњече и истискују семе под високим притиском у једном или више корака. Пуж пресе притиска семе на зидове коморе пресе, а уље се скупља кроз мрежну кошуљицу која не дозвољава пролаз чврстим честицама. Преса је обично опремљена контролом температуре, да би се избегло погоршање квалитета уља. Хидраулично пресовање је слично пужном, али производи уље вишег квалитета и економичније је у индустријском обиму. Његов недостатак је шаржни рад. У овом случају, хидраулички клип одваја уље и чврсте остатке (погачу) притиском семена о чврсту површину са малим отворима. Пресовање се врши на собној или повишеној температури, која обезбеђује већи принос уља, али својства уља се могу променити на вишим температурама. Пужним пресовањем семена рицинуса добија се највише 45% укупног садржаја уља.

Принос уља из рицинусовог семена смањује се са повећањем брзине обртања пужа и смањењем температуре пресовања (Khater и сар. 2023); максимални принос уља од 40,85% добијен је на 250 °C и 20 o/min. Међутим, принос уља се може побољшати претходном ултразвучном или микроталасном обрадом рицинусовог семена (Khater и сар. 2023). Поред тога, добијена погача може се даље третирати растварачима, да би се екстраховало заостало уље (Ogunniyi 2006). Брзина транспорта семена кроз комору пужне пресе значајно утиче на ефикасност издвајања уља. Може се мењати са фреквенцијом пужа и пречником дизне на излазу из пресе. Повећање фреквенције пужа (са 16 Hz на

85 Hz) повећало је садржај уља у погачи (Liu и сар. 2017). Највећи садржај уља у погачи од 30% добијен је при највећем пречнику млазнице од 10 mm, али је време цеђења скраћено. Са повећањем пречника млазнице (са 4 mm на 10 mm) садржај уља у погачи се постепено повећава, док је повећање брзине транспорта релативно мало. Значајнији утицај на брзину транспорта семена има фреквенција пужа.

5.2.2 Екстракција растварачем

Екстракција органским растварачима спада у конвенционалне методе добијања уља из уљаних сировина. Заснива се на способности растварача да раствори уље и издвоји га из семена. Уобичајено, органски растварач се додаје млевеном рицинусовом семену и загрева неко време на жељеној температури (слика 4). Суспензија се филтрира да би се одвојила мисцела (уље растворено у растварачу) и сачма (чврсти остаци који садрже растварач), који се затим десолвентизују, обично испаравањем у вакууму, да би се уклонио растварач из уља и сачме. Растварач за екстракцију се обично извлачи из мицеле и сачме и поново користи. Екстракција растварачем обезбеђује око 11,5% више уља од пужне пресе и мање заосталог уља у сачми (Wakelyn и Wan 2006).

До сада су се за добијање уља из рицинусовог семена углавном користиле две методе екстракције растварачем, и то Сокслетова екстракција и мацерација. Прва метода се најчешће примењује за екстракцију уља из рицинусовог семена на лабораторијском нивоу. Међутим, то би била скупа метода у комерцијалним размерама због употребе велике количине растварача, високих температура и дугог трајања процеса (Dubois 2016). Због његове високе цене, произвођачи рицинусовог уља могу инсталирати постројења за екстракцију растварачем да би издвојили што је могуће више уља.

Принос уља се креће од 17,0–72,3%, као што се види у табели 1. Тип растварача, однос семе/растварач (солвомодул), метода издвајања, температура и време трајања екстракције утичу на принос и састав уља. Растварач мора бити селективан и мале вискозности, тако да слободно циркулише и лако дифундује кроз биљне честице. Екстракција органским растварачима, у већини случајева, користи неполарни растварач *n*-хексан; међутим, Европска комисија га је 2011. године означила као непожељан растварач за јестива уља (Sbihi и сар. 2018), док су поларни растварачи, попут етанола, класификовани као мање опасни (Castejón и сар. 2018). Предност етанола је његова биообновљивост и ниска цена (Baümler и сар. 2017). Међутим, он може да екстрахује и компоненте које нису ацилглицероли. Према томе, најчешће коришћени растварач за Сокслетову екстракцију за добијање уља из рицинусовог семена је *n*-хексан. Поред тога, као растварачи су коришћени етил-ацетат, изопропанол, метанол, пентан, петрол-етар, циклохексан, диетил-етар, *n*-хексан/изопропанол (1:1 в/в) и вода.

Ефекти односа семе/растварач на добијање уља из рицинусовог семена Сокслетовом екстракцијом различитим растварачима су, такође, истраживани у неколико студија. У овим истраживањима примењени су различити односи семена и растварача и одређене различите оптималне вредности. На пример, међу односима семе/растварач од 1:9, 1:12 и 1:15, оптимални однос је 1:12 (Bekele и сар. 2018). При мањим односима семена и растварача, оптималан однос је 1:9 (Dasari и Goud 2013). Поред тога, тестирање још мањих односа семе/растварач је показало да је оптималан однос 1:6 (Muzenda и сар. 2012). Ови резултати доводе до закључка да се принос рицинусовог уља генерално повећава са повећањем односа семе/растварач. Због тога су у претходним студијама екстракције уља из семена рицинусовог уља коришћени још већи односи семе/растварач, као што су 1:20 (Ibrahim и Zaini 2018), 1:30 (Mohammed и сар. 2017), 1:40 (Diaz-Suarez и сар. 2021) и 1:60 (Raheem и сар. 2019; Salimon и сар. 2010), при чему се принос уља кретао од 31,2–56,6%.

Неколико истраживачких група је истраживало утицај времена трајања Сокслетове екстракције уља на принос и степен екстракције уља из рицинусовог семена. Оне су утврдиле различито оптимално време трајања екстракције за постизање максималног приноса или степена екстракције уља. На пример, највећи степен екстракције уља од 72,3%, 68% и 61,6% добијени су метанолом, етил-ацетатом и *n*-хексаном, редом, при оптималном односу семе/растварач 1:12 за 7 h (Bekele и сар. 2018). Друге истраживачке групе утврдиле су дуже време екстракције (12–14 h) за постизање максималног приноса уља различитим растварачима, зависно од односа семе/растварач (Dasari и Goud 2013) или краће време (око 3 h) са честицама величине 1,30 mm користећи етанол, *n*-хексан и петрол-етар (Danlami и сар. 2015a), односно само 1 h са *n*-хексаном и изопропанолом (Muzenda и сар. 2012).

Мацерација рицинусовог семена је много мање проучавана, а као растварач су коришћени различити растварачи, а најчешће *n*-хексан. Истражујући ефекат типа растварача (*n*-хексан, метанол и етил-ацетат), откривено је да се најбољи степен екстракције уља од 72,3% добија метанолом (Bekele и сар. 2018). С друге стране, међу етил-ацетатом, *n*-хексаном, изопропанолом, метанолом, пентаном, петрол етром и циклохексаном, први растварач је оптималан, јер он обезбеђује принос рицинусовог уља од 56,1% (Dasari и Goud 2014). Слично, већи принос уља из рицинусовог семена Сокслет екстракцијом добијен је изопропанолом (50,2%) него *n*-хексаном (38,7%). Међу *n*-хексаном, изопропанолом и њиховом смешом (однос 1:1), мешавина два растварача обезбедила је највећи принос уља од 70% у екстракцији уља из рицинусовог семена (Salinas-de León и сар. 2019). Оптимални услови мацерације самлевеног рицинусовог семена *n*-хексаном: однос семе/растварач од 1:20 g/ml, температура од 50 °C и

време екстракције од 2 h, обезбедили су најбољи принос уља од 53,5% (Mbah и сар. 2014).

Индустријски процеси екстракције рицинусовог уља растварачем подвргавају семе механичкој, термичкој и хемијској обради која мења протеински профил, токсичност и нематицидно дејство погаче и сачме. Узорци погаче и сачме из процеса индустријске екстракције уља анализирани су на хемијски састав, хемаглутинациону и нематицидну активност и токсичност за бројлере и овце (Rocha и сар. 2022). Испаравање растварача је одговорно за модификацију сачме и варијације у протеинском саставу, губитак хемаглутинационе активности и смањење токсичности и нематицидне ефикасности.

5.2.3 Двостепени процеси: пресовање и екстракција растварачем

Двостепени процеси укључују механичко пресовање, да би се смањио садржај уља за половину до две трећине, и екстракцију органским растварачем, да би се из погаче екстраховало заостало уље. Они се чешће користе за прераду семена са високим садржајем уља. Пресовањем смањује се количина уља које треба екстраховати растварачем, тако да двостепени процеси захтевају мање постројење за екстракцију и мање растварача него постројење за директну екстракцију растварачем истог капацитета (Wakelyn и Wan 2006). Хладно пресовање и накнадно бистрење уља загревањем је још један двостепени процес за издвајање уља из семена, који обезбеђује принос од 40–50% уља (Anderson 2005). Међутим, двостепени процеси трају дуго, троше много енергије и остављају много отпада (вода, органски растварач и чврсти остаци).

До сада је урађено само једно истраживање о добијању рицинусовог уља двостепеним процесом, али у обрнутом редоследу у односу на традиционалне двостепене процесе. Рицинусово семе се потапа у *n*-хексан цео дан. Импрегнисано семе се механички пресује, да би се добила мешавина пресованог уља и растварача, која се затим коначно загрева 8 h на 60 °C, да би се одвојио растварач (Offurum и сар. 2017). Међутим, принос уља је само 7,8%, што чини овај процес неприкладним.

5.2.4 Нове методе екстракције растварачем

Конвенционалне технологије за издвајање уља из семена имају неколико недостатака и обично троше много енергије. Међутим, повећање трошкова енергије и захтев за еколошки прихватљивијом методом омогућили су развој алтернативних технологија које су економичне, одрживе и способне да производе уље са истим или побољшаним карактеристикама (Stratakos и Koidis 2016). Од ових напредних технологија екстракције растварачем, за добијање рицинусовог уља коришћене су водена ензимска (Diaz-Suarez и сар. 2021; Liu и сар. 2019), ултразвучна (Lopez-Ordaz и сар. 2019; Naveenkumar и Baskar 2019;

Palconite и сар. 2018; Salinas-de León и сар. 2019), микроталасна (Ibrahim и Zaini 2017, 2018) и екстракције наткритичним угљеник(IV)-оксидом (Danlami и сар. 2015b, 2015c; Turner и сар. 2004) и поткритичним бутаном (Zeng и сар. 2014).

5.2.4.1 Водена ензимска екстракција

Водена ензимска екстракција се сматра новом и еколошки прихватљивом алтернативом за добијање уља екстракцијом растварачем. Овом методом добијају се истовремено два производа – висококвалитетни протеин и уље. Њоме се уклањају неке опасности инхерентне екстракцији растварачем, као што је употреба *n*-хексана у преради семена, који је запаљив и неуротоксичан. Метода укључује употребу протеаза, самих или у комбинацији са другим ензимима, као што су амилазе, целулазе, хемицелулазе и пектиназе, након механичког третмана семена којим се побољшавају ослобађање и приноси протеина, уља и угљених хидрата. Међутим, до сада постоји само неколико радова о воденој ензимској екстракцији рицинусовог уља (Diaz-Suarez и сар. 2021; Liu и сар. 2019). Резултати скенирајуће електронске микроскопије показују да ензими помажу хидролизу зидова уљаних органа семена и разградњу структуре мембране, побољшавајући њену пропустљивост и повећавајући ослобађање уља. Ове истраживачке групе су тестирале појединачне ензиме, као што су нутраза, целулаза, хемицелулаза, пектиназа, амилаза и комерцијални препарат Вискозим Л (Viscozime L), и њихове комбинације и оптимизовале реакционе услове користећи методологију површине одзива. Љу (Liu) и сарадници су добили најбољи степен екстракције рицинусовог уља од 77,53% за 4,5 h користећи нутразу (3%), неутралну протеазу из *Bacillus amilolikuefaciens*, однос семе/вода од 1:3,7 (в/в) и температуру од 47 °C (Liu и сар. 2019). Диаз-Саурез (Diaz-Suarez) и сарадници су постигли највећи принос уља од 80% користећи 2% ензимског препарата Вискозим Л у односу семе/вода од 1:5, pH = 4, брзину мешања од 200 o/min и температуру од 50 °C за 4 h (Diaz-Suarez и сар. 2021). Добијена уља имају веће вредности киселинског, јодног и хидроксилног броја и већу оксидациону стабилност од уља екстрахованог растварачем. Резултати су показали да је водена ензимска екстракција обећавајућа еколошки прихватљива техника за индустријско добијање уља из рицинусовог семена.

5.2.4.2 Ултразвучна екстракција растварачем

Ултразвучна екстракција растварачем је процес екстракције растварачем потпомогнут ултразвучним таласима. Повећана ефикасност издвајања уља коришћењем ултразвучних таласа углавном је последица разарања биљног ткива, олакшаног ослобађања унутарћелијских супстанци у растварач и ефикаснијег преноса масе кроз биљни материјал, који се приписује формирању

и колапсу кавитационих мехурића. Имплозија кавитационих мехурића ствара локализовани притисак и макротурбуленцију, убрзавајући тако кретање вртлога и унутрашњу дифузију. Ултразвучна снага, време, температура и однос семе/растварач утичу на ефикасност ултразвучне екстракције. Предности ултразвучне екстракције су већи принос, скраћено време екстракције и бољи квалитет уља (Assami и сар. 2012; Shah и сар. 2005; Sharma и Gupta 2006).

Упркос очигледним предностима, до сада је објављено само неколико научноистраживачких радова о екстракцији уља из рицинусовог семена уз помоћ ултразвука (Lopez-Ordaz и сар. 2019; Naveenkumar и Baskar 2019; Palconite и сар. 2018; Salinas-de León и сар. 2019). Салинас-де Леон (Salinas-de Leon) и сарадници су утврдили оптималне услове ултразвучне екстракције рицинусовог уља истраживањем утицаја претходне обраде семена, времена деловања ултразвука и односа уље/растварач на степен екстракције уља (Salinas-de León и сар. 2019). Оптимални услови за ултразвучну екстракцију уља добијени су са рицинусовим семеном које је претходно прано, сушено и третирано ултразвуком 2,5 h у смеши растварача *n*-хексан/изопропанол (1:1 в/в). Степен екстракције уља је био 73,5%, а брзина екстракције 1,8 g/h. Бинарни растварач (изопропанол и метанол у односу 1:3) коришћен у ултразвучној екстракцији је обезбедио степен екстракције уља из рицинусовог семена од 70,93% у оптималним условима: однос семе/растварач од 1:16 g/ml, температура од 50 °C и време екстракције од 9 min (Naveenkumar и Baskar 2019). Лопез-Ордаз (Lopez-Ordaz) и сарадници оптимизовали су ултразвучну екстракцију уља из рицинусовог семена у Сокслетовом екстрактору комбинованим са соникатором користећи *n*-хексан у односу семе/растварач од 1:10 g/ml (Lopez-Ordaz и сар. 2019). За процену ефеката времена екстракције (25–45 min) и излазне амплитуде претварача (25–75%) на степен екстракције и нека физичкохемијска својства уља из рицинусовог семена коришћени су методологија површине одзива и централни композитни дизајн. Степен екстракције уља од 61,12% постигнут је за 35 min при амплитуди претварача од 50%, што је више од степена екстракције постигнутог Сокслетовом методом за 8 h (57,3%). Слично истраживање утицаја односа семе/растварач, времена екстракције и амплитуде резонанце на принос уља ултразвучном екстракцијом, користећи методологију површине одговора, утврдило је најбољи принос уља од 42% за 25 min при оптималном односу семе/растварач од 1:10 и амплитуди резонанце од 50 mm (Palconite и сар. 2018).

Ултразвучно зрачење се, такође, користи за предтретман рицинусовог семена пре механичког пресовања. Хатер (Khater) и сарадници су проценили утицај ултразвучног предтретмана рицинусовог семена на издвајање уља користећи оптималне услове пресовања пужном пресом (200 °C и 60 o/min) (Khater и сар 2023). Највећи принос уља од око 37% добијен је на 80 °C за 15 min.

Вреди напоменути да су Сју и сарадници оптимизовали ултразвучно-микроталасну екстракцију рицинина из рицинусове погаче у смислу ултразвучне и микроталасне снаге, времена екстракције и односа семе/растварач методологијом површине одзива у комбинацији са Бокс-Бенкеновим дизајном (Xu и сар. 2016). Максимални степен екстракције рицинина у оптималним условима (снага ултразвука 342 W, снага микроталаса 395 W, однос семе/растварач 1:10 и 5 min) је 67,52%.

5.2.4.3 Микроталасна екстракција растварачем

Екстракција растварачем потпомогнута микроталасним зрачењем (микроталасна екстракција) је савремена техника за екстракцију уља из семена. Микроталасна енергија нарушава мембрану уљаних органа и олакшава ослобађање уља у растварач. Поред тога, поларна једињења брзо ротирају и прилагођавају се електричном пољу, што доводи до развијања топлоте и нарушавања ћелија и уљаних органа. Због тога, уље може брзо да се екстрахује из семена користећи само малу количину растварача и са малим утицајем на термолабилна једињења, што су предности у односу на конвенционалну екстракцију растварачем. Штавише, метода је једноставна и са ниским трошковима опреме у поређењу са другим новим технологијама екстракције, као што су ултразвучна и екстракција наткритичним угљеник(IV)-оксидом. Међутим, микроталасно загревање може утицати на квалитет уља и физичко-хемијска својства, у зависности од врсте семена, врсте растварача и фактора процеса. Понекад се семе подвргава микроталасној претходној обради пре издвајања уља ради брже обраде и мање потрошње енергије од конвенционалних метода.

Предтретман рицинусовог семена микроталасима се користи пре механичког пресовања (Khater и сар. 2023) или екстракције растварачем (Mgudu и сар. 2012) и директно у екстракцији уља из семена растварачем (Ibrahim и Zaini 2017, 2018). Хатер и сарадници проценили су ефекат претходног третмана семена у микроталасној пећници на издвајање уља користећи оптималне услове за пресовање пужном пресом (температура 200 °C и брзина пужа 60 o/min) (Khater и сар. 2023). Принос уља од 35,59% постигнут је за 1,86 min. Предтретман микроталасима је ефикаснији од ултразвучног у погледу издвајања уља и потрошње енергије. Претходни третман рицинусовог семена микроталасима утиче на принос и квалитет уља добијеног мацерацијом *n*-хексаном (Mgudu и сар. 2012). Оптимални принос уља од 44,34% добијен је за 2 min при микроталсној снази од 280 W. Ибрахим (Ibrahim) и Заини (Zaini) су истраживали микроталасну екстракцију уља из рицинусовог семена водом, етанолом, *n*-хексаном и петрол-етром при микроталасној снази од 230 W и односу семе/растварач од 1:20 за 10 min (Ibrahim и Zaini 2017). Мешавина *n*-

хексан-етанола (5% етанола) је најефикаснији растварач са којим је постигнут принос уља од 36%. Својства уља су упоредива са својствима уља добијеним Сокслетовом методом. Ибрахим и Заини су проценили принос уља, физичко-хемијска и диелектрична својства и оксидациону стабилност рицинусовог уља добијеног микроталасном екстракцијом мешавином 5% етанола у *n*-хексану као растварача при различитим интензитетима микроталасне снаге, односима семе/растварач и временима екстракције (Ibrahim и Zaini 2017). Фактори процеса су оптимизовани методологијом површине одговора у комбинацији са историјским дизајном. Као резултат, најбољи принос уља од 37% је постигнут интензитетом микроталасне снаге од 330 W и односом семе/растварач од 1:20 за 20 min. Ни метода микроталасне екстракције ни процесни фактори нису утицали на густину, индекс рефракције, диелектрична својства и оксидациону стабилност добијених рицинусових уља. Међутим, уље добијено микроталасном екстракцијом је вискозније од уља добијеног Сокслетовом методом. Стога, микроталасна екстракција може бити погодна техника екстракције растварачем са већим приносом за краће време, под условом да се води рачуна о оксидацији уља.

5.2.4.4 Симултана екстракција растварачем уз помоћ ултразвучног и микроталасног зрачења

Када се микроталасно и ултразвучно зрачење користе појединачно, потребна је већа снага, да би се ефикасно побољшала екстракција уља, што може довести до прекомерног излагања и деградације уља. Међутим, синергија њихових дејстава може побољшати дифузивност уља током екстракције растварачем. Наиме, ултразвук споља напада зидове уљних органа кроз формирање и нестајање (колапс) кавитационих шупљина, док се пренос топлоте усмерава од растварача ка честицама семена. Насупрот томе, микроталасно зрачење оштећује унутрашње зидове ћелија и уљаних органа, а пренос топлоте је од честица семена ка растварачу. Обе активности олакшавају ослобађање уља у растварач уз упоредиво мању потрошњу енергије. Ова хибридна метода изгледа добра за индустријску *in situ* екстракцију уља из нејестивих уљаних сировина, као што је рицинусово семе (Thakkar и сар. 2023).

Комбинована ултразвучно-микроталасна екстракција није, до сада, значајније коришћена као конвенционалне и друге технике, укључујући појединачне микроталасне и ултразвучне екстракције. Овом хибридном методом за екстракцију уља из рицинусовог семена метанолом постигнут је највећи степен екстракције уља од 98,37% за 30 min под оптималним условима (време млевења од 45 s, однос семе/растварач од 1:12 в/в и температура од 50 °C) (Thakkar и сар. 2023). Температура екстракције и однос семе/растварач су процесни фактори са најзначајнијим утицајем на степен екстракције уља.

5.2.4.5 Екстракција наткритичним угљеник(IV)-оксидом

Ова екстракција користи угљеник(IV)-оксид у наткритичном стању за екстракцију уља из семена уместо органских растварача. Његова примарна предност је елиминација органских растварача који могу бити штетни по животну средину и људско здравље. Поред тога, угљеник(IV)-оксид је еколошки прихватљив, релативно нетоксичан и јефтин. Висок капацитет дифузије липида у наткритичном угљеник(IV)-оксидом, који је знатно већи од оног код конвенционалних течних растварача, јесте још једна предност. Додатно, због одсуства кисеоника, екстрахована уља су заштићена од оксидационе деградације. Штавише, екстракција наткритичним угљеник(IV)-оксидом нуди бољи принос уља, брзину процеса и селективност. Главни недостатак је значајна капитална инвестиција потребна за постројење за екстракцију наткритичним угљеник(IV)-оксидом. Међутим, употреба високо-квалитетних споредних производа може побољшати укупну економичност процеса.

Постоји неколико студија о екстракцији рицинусовог уља из семена екстракцијом наткритичним угљеник(IV)-оксидом (Danlami и сар. 2015b, 2015c; Turner и сар. 2004). Данлами (Danlami) и сарадници оптимизовали су процес екстракције наткритичним угљеник(IV)-оксидом истраживањем утицаја радног притиска (20–30 MPa), температуре (40–80 °C) и запреминског протока угљеник(IV)-оксида (3–5 ml/min) на принос уља из семена рицинуса (Danlami и сар. 2015b). Оптимални услови екстракције су следећи: температура од 63,72 °C, притисак од 29,90 MPa и проток угљеник(IV)-оксида од 4,15 ml/min. Иста истраживачка група је објавила податке о растворљивости рицинусовог уља у наткритичном угљеник(IV)-оксиду при различитим притисцима (20–36 MPa) и температурама (30–60 °C) (Danlami и сар. 2015c). Ова студија показује да се растворљивост рицинусовог уља повећава са повећањем притиска и температуре.

5.2.4.6 Екстракција поткритичним *n*-бутаном

У поређењу са екстракцијом наткритичним угљеник(IV)-оксидом, екстракција поткритичним течностима се изводи на нижим температурама и притисцима, чиме се повећава њен потенцијал примене. Кратколанчани угљоводоници, укључујући *n*-бутан, поред блажих температура и притисака, скраћују време екстракције због своје велике густине и дифузивности и мале вискозности. Поред тога, овом методом добијају се уља побољшаног квалитета без заостатака токсичних растварача, веће оксидационе стабилности и смањене деградације биоактивних компоненти. Само су Цанг (Zeng) и сарадници истраживали екстракцију рицинусовог уља из хладно пресоване погаче поткритичним *n*-бутаном користећи методу анализе фактора један по један

(Zeng и сар. 2014). Смањење садржаја влаге и величине честица позитивно утиче на ефикасност екстракције, док смањење почетног садржаја уља има негативан утицај. Оптимални услови екстракције били су следећи: температура од 60 °C, време екстракције од 5 min (једна операција) и пет поновљених операција када је степен екстракције уља 99,12%. У поређењу са уљима екстрахованим *n*-хексаном и хидрауличким пресовањем, уље добијено поткритичним *n*-бутаном има веће вредности киселинског броја (16,60 mg KOH/g). Међутим, рафинисање овог уља молекуларном дестилацијом смањује његов киселински број на 1,95 mg KOH/g.

5.2.5 Поређење различитих техника екстракције рицинусовог уља

Рицинусово уље се може добити из семена механичким пресовањем, екстракцијом органским растварачем, наткритичним угљеник(IV)-оксидом и поткритичним *n*-бутаном, воденом ензимском, ултразвучном, микроталасном и двостепеном екстракцијом (Akpan и сар. 2006; Arawande и Akinnusotu 2018; Diaz-Suarez и сар. 2021; Ibrahim и Zaini 2018; Mbah и сар. 2014; Oluwole и сар. 2012; Salinas-de León и сар. 2019). Међутим, само неколико студија упоређује различите технике за добијање уља из рицинусовог семена. На пример, Пердомо (Perdomo) и сарадници су поредили Сокслетову екстракцију *n*-хексаном са механичким пресовањем на собној температури и 60 °C (Perdomo и сар. 2013). Предност Сокслетове екстракције у односу на механичко пресовање је у томе што она обезбеђује већи принос уља. Ова екстракција је ефикаснија од механичког пресовања на собној температури и 60 °C због директног хемијског дејства растварача на уљане органе (Perdomo и сар. 2013). Највећи степен екстракције од 72,3% рицинусовог уља добијен је применом Сокслетове екстракције метанолом као растварачем (Bekele и сар. 2018). Међутим, при већим капацитетима прераде семена, директна екстракција растварачем не би била ни економична ни ефикасна опција (Perdomo и сар. 2013). Даље, недостаци Сокслетове екстракције у поређењу са механичким пресовањем су употреба растварача у великим количинама и на високим температурама (Mosquera-Artamonovи сар. 2016). Као скупа метода, користи се углавном на лабораторијском нивоу.

Ибрахим и Заини су поредили Сокслетову и микроталасну екстракцију уља из рицинусовог семена (Ibrahim и Zaini 2018). Поред краћег трајања процеса, микроталасна екстракција има предност у односу на Сокслетову екстракцију због коришћења мањих количина растварача на релативно нижим температурама. Принос уља Сокслетовом екстракцијом је око 17,4% за 150 min, док је микроталасном екстракцијом добијен принос око 37% за 20 min. Упоређивањем приноса уља добијених Сокслетовом и ултразвучном екстракцијом, долази се до закључка да ултразвук позитивно утиче на процес екстракције јер

повећава принос уља за краће време без промене карактеристика уља. На пример, степен екстракције уља постигнут ултразвучном екстракцијом је 73,5%, док конвенционална метода обезбеђује степен екстракције уља од 70% (Salinas-de León и сар. 2019). С друге стране, применом екстракције наткритичним угљеник(IV)-оксидом, добијен је веома низак принос (6,16–9,13%) у поређењу са приносом уља од 59,5% добијеним Сокслетовом екстракцијом (Danlami и сар. 2015c). Такар (Thakkar) и сарадници поредили су ефикасност хибридне методе екстракције уља истовремено потпомогнуте ултразвуком и микроталасима, ултразвучне екстракције и екстракције са механичким мешањем у добијању уља из рицинусовог семена метанолом (Thakkar и сар. 2023). Хибридна метода даје најбољи степен екстракције уља од 98,37% за 30 min под оптималним условима, док су ултразвучна екстракција (83,72%) и мацерација уз механичко мешање (78,55%) мање ефикасне. Поред тога, хибридна метода смањује потрошњу енергије до 28% и 40% у поређењу са ултразвучном екстракцијом и конвенционалном мацерацијом.

5.3 Статистичка оптимизација, кинетика и термодинамика издвајања рицинусовог уља

5.3.1. Оптимизација издвајања рицинусовог уља

Издвајање уља из рицинусовог семена је ретко статистички оптимизовано. И механичко пресовање (Busari 2017; Busari и сар. 2022; Mosquera-Artamonov и сар. 2016; Olaoye и Busari 2017; Yang и сар. 2022) и екстракција растварачем (Danlami и сар. 2015c; Muzenda и сар. 2012; Omotehinse и Ovuworie 2021; Shridhar и сар. 2010) оптимизовани су комбиновањем методологије површине одзива са различитим експерименталним дизајнима.

Москера-Артамонов (Mosquera-Artamonov) и сарадници анализирали су статистички процес хидрауличког пресовања рицинусовог семена (Mosquera-Artamonov и сар. 2016). Они су користили Тагучијев дизајн ради процене утицаја три процесна фактора на три нивоа: температура (20 °C, 40 °C и 60 °C), притисак (22,85 MPa, 34,32 MPa и 45,80 MPa) и количина семена (100 g, 200 g и 300 g) за три услова семена: цело семе, млевено семе и голи ендосперм, на принос, замућеност, боју и вискозност уља. Већи принос уља је добијен са целим семеном него са млевеним, док се уље уопште не екстрахује из голог ендосперма без обзира на комбинацију притиска и температуре. Повећање температуре и притиска пресовања значајно утиче на принос уља. До повећања приноса уља услед повећања температуре долази због лакше екстракције уља мање вискозности и веће дифузивости. На основу резултата методологије површине одзива, оптимилни услови за постизање максималног приноса уља (35,07%) су притисак од 50,31 MPa и температура од 64 °C. Једна група

истраживача из Нигерије (Busari и сар. 2022; Olaoye и Busari 2017) користила је комбинацију пржионика и пужне пресе за екстракцију уља из рицинусовог семена. Користећи методологију површине одзива, они су развили регресиони модел који повезује принос рицинусовог уља са садржајем влаге и температуром и временом трајања пржења семена. Ови процесни фактори директно утичу на принос уља, али су ефекти температуре пржења и садржаја влаге најзначајнији. Међутим, ови истраживачи су у два своја рада објавили нешто другачије оптималне услове без икаквог објашњења. На пример, они су најпре објавили да се најбољи принос уља од 25,79% постиже при садржају влаге од 7% на температури пржења од 110 °C и трајањем пржења од 20 min (Olaoye и Busari 2017). Међутим, у недавном раду (Busari и сар. 2022), оптимални услови су садржај влаге од 9,96%, температура пржења од 119 °C и трајање пржења од 10,6 min, када се постиже најбољи принос уља од 26,77%, који одговара степену екстракције од 59,48%. Јанг (Yang) и сарадници, комбинујући методологију површине одзива са четворофакторским тростепеним Бокс-Бенкеновим дизајном, развили су квадратни модел који повезује принос уља из рицинусовог семена са аксијалним степеном компресије семена (деформације), брзином пресовања, временом задржавања и температуром сушења (Yang и сар. 2022). Сви појединачни фактори и већина њихових интеракција су статистички значајни. Модел је предвидео најбољи принос уља од 30,18% под деформацијом од 94,97%, брзином пресовања од 0,1 mm/s, при времену задржавања од 8 min и сушењем на 20 °C, што се слаже са стварним приносом уља од 31,47%. Данлами (Danlami) и сарадници су оптимизовали издвајање уља из рицинусовог семена Сокслетовом екстракцијом *n*-хексаном, петрол-етром и етанолом као растварачима комбиновањем методологије површине одзива и Бокс-Бенкеновог дизајна (Danlami и сар. 2015a). Максимални степен екстракције уља од 59,5% добијен је коришћењем етанола под оптималним условима у оквиру примењеног експерименталног домена, односно, време екстракције од 3 h и просечна величина честица од 1 mm. Методологија површине одзива, али у комбинацији са централним композитним дизајном, је коришћена за оптимизацију утицаја времена трајања (60–600 min) и температуре екстракције (60–100 °C) на принос уља (Omotehinse и Ovuworie 2021). Најбољи принос уља од 55% добијен је на оптималној температури од 94,1 °C за 8,68 h. И Шридар (Shridhar) и сарадници су оптимизовали однос семе/растварач и време мешања за екстракцију уља из рицинусовог семена у екстрактору са механичким мешањем користећи методологију површине одзива у комбинацији са централним композитним дизајном (Shridhar и сар. 2010). Оптимални однос семе/растварач од 1:7,3 и време мешања од 2,38 h обезбедили су максималан принос уља од 48,75%.

5.3.2 Кинетика екстракције рицинусовог уља

Упркос економском значају и растућим могућностима примене рицинусовог уља, недостају информације о кинетици његове екстракције хидрауличким пресовањем или растварачима. Кинетичко моделовање је важно јер је моћан алат за пројектовање, оптимизацију и контролу процеса екстракције. Међутим, спроведено је само неколико истраживања кинетике хидрауличког пресовања рицинусовог семена (Koo 1942) и екстракције уља растварачем (Amarante и сар. 2014; Naveenkumar и Baskar 2019) .

Фактори који утичу на принос уља хидрауличким пресовањем су притисак, температура, време пресовања и садржај влаге. Ку (Koo) је сумирао претходна истраживања хидрауличког пресовања неколико врста семена, укључујући рицинусово семе, и извео следећу емпиријску једначину која повезује принос уља са значајним факторима (Koo 1942):

$$Y = C \cdot Y_o \frac{\sqrt{P\sqrt[6]{t}}}{\sqrt{\nu^z}} \tag{2}$$

где је: Y – принос уља, Y_o – садржај уља у семену, P – притисак, t – време пресовања; ν – кинематска вискозност уља на температури пресовања, z – експонент који варира од 1/6–1/2, и C – константа пресовања за одређено семе, која је независна од садржаја влаге у погачи и садржаја уља одређеног семена. Међутим, експонент z и константа C зависе од врсте семена. За семе рицинуса, z = 1/6 и C = 0,00921. За одређену врсту семена постоји оптималан опсег влажности за постизање максималног приноса уља.

Кинетичка истраживања обухватила су екстракцију уља из погаче и рицинусовог семена растварачем (Amarante и сар. 2014) и потпомогнуту ултразвуком (Naveenkumar и Baskar 2019).

Амаранте (Amarante) и сарадници су истраживали кинетику екстракције уља из погаче рицинусовог семена етанолом у односу семе/растварач од 1:9 ml/g на различитим температурама у опсегу 20–50 °C у шаржном екстрактору са механичким мешањем (200 o/min) (Amarante и сар. 2014). Испирање уља доминира на почетку екстракције (првих 30 min). Након што се већина уља спере са површине честица семена, брзина екстракције се смањује, јер је процес ограничен дифузијом уља унутар честица семена у масу растварача. Три различита кинетичка модела су тестирана за описивање кинетике екстракције уља из млевене погаче рицинусовог семена, наиме Со-Макдоналдов (So-Macdonald), модификовани Фиков (Fick) и Пелегов (Peleg) модел, редом:

$$Y = Y_e - Y_{e,w} \cdot e^{-k_w \cdot t} - Y_{e,d1} \cdot e^{-k_{d1} \cdot t} - Y_{e,d2} \cdot e^{-k_{d2} \cdot t} \tag{3}$$

$$\frac{Y}{Y_e} = 1 - A \cdot e^{-B \cdot t} \tag{4}$$

$$Y_e = \frac{t}{K_1 + K_2 \cdot t} \quad (5)$$

где је: Y – принос уља, Y_e – укупан принос уља у равнотежи, $Y_{e,w}$, $Y_{e,d1}$ и $Y_{e,d2}$ – хипотетички приноси уља у равнотежи због испирања, неометаном дифузијом и ометаном дифузијом, редом. k_w, k_{d1}, и k_{d2} – коефицијенти преноса масе за различите механизме екстракције, а A, B, K_1, и K_2 – параметри који одговарају моделу. Међу три тестирана кинетичка модела, модификовани модел Фиковог закона најбоље одговара експерименталним подацима (коефицијент детерминације $R^2 \geq 0{,}960$ и просечно релативно процентуално одступање $\leq 3{,}25\%$) .

Кинетику ултразвучне екстракције уља из рицинусовог семена бинарним растварачем (изопропанол/метанол) при оптималном масеном односу семе/растварач од 16:1 и опсегу температуре од 30–60 °C описује следећа једначина (Naveenkumar и Baskar 2019):

$$\frac{dY}{dt} = k \cdot Y^n \quad (6)$$

где је: k – константа брзине екстракције (min^{-1}), Y – принос уља (%), n – ред закона брзине, а t – време екстракције. Константа брзине екстракције и експонент су израчунати из зависности $\ln(Y)$ од $\ln(dY/dt)$ при различитим временима и температурама. Процес ултразвучне екстракције уља следи закон првог реда. Енергија активације екстракције уља из семена рицинуса износи 19,12 kJ/mol.

5.3.3 Термодинамика екстракције рицинусовог уља

Само су Амаранте и сарадници анализирали термодинамику екстракције уља из самлевене сачме рицинусовог семена (Amarante и сар. 2014). Константа равнотеже (коефицијент расподеле) на одређеној температури израчунава се следећом једначином:

$$K = \frac{(Y_e)_{miscella}}{(Y_e)_{solid}} \quad (7)$$

где је: K – константа равнотеже на одређеној температури, а $(Y_e)_{miscella}$ и $(Y_e)_{solid}$ – принос уља и садржај заосталог уља сачми у равнотежи, редом. $(Y_e)_{miscella}$ се експериментално одређује, док се $(Y_e)_{чврсто}$ израчунава из биланса масе уља, односно одузимањем $(Y_e)_{miscella}$ од укупног садржаја уља у сачми (14,78%). Константа равнотеже и принос уља расту са повећањем температуре екстракције.

Промена енталпије и промена ентропије одређују се Вант Хофовом (Vant Hof) једначином:

$$\ln K = -\frac{\Delta H^o}{RT} + \frac{\Delta S^o}{R} \quad (8)$$

где је: ΔH^o – промена енталпије ($J \cdot mol^{-1}$), ΔS^o – промена ентропије ($J \cdot mol^{-1}\ K^{-1}$), T – температура (К), а R – универзална гасна константа ($J \cdot mol^{-1}\ K^{-1}$). Промене енталпије и ентропије су позитивне, што значи да је екстракција уља из рицинусове сачме ендотермна и неповратна. Ово се објашњава смером преласка уља из чврсте у течну фазу. Слични резултати су објављени за процесе екстракције других биљних уља са различитим растварачима (Amarante и сар. 2014; Kostić и сар. 2014). Промена енталпије указује на количину енергије коју систем за екстракцију (сачма и етанол) треба да апсорбује да би омогућио екстракцију уља из сачме.

Гибсова промена слободне енергије ΔG^o ($J \cdot mol^{-1}$) за процес екстракције израчунава се следећом једначином:

$$\Delta G^o = \Delta H^o - T \cdot \Delta S^o \quad (9)$$

Гибсова промена слободне енергије за екстракцију уља из сачме рицинусовог семена је негативна, што указује да је процес изводљив и спонтан. Пошто је на вишим температурама негативнија, спонтаност овог процеса екстракције уља је фаворизована повећањем температура.

5.4 Рафинација уља и сачме

Након издвајања из семена, нечистоће заостале у сировом рицинусовом уљу уклањају се филтрацијом (Arawande и Akinnusotu 2018; Bateni и сар. 2014; Khalil 2016; Salinas-de León и сар. 2019; Vasco и сар. 2021; Yusuf и сар. 2015) или центрифугирањем (Liu и сар. 2017; Mbah и сар. 2014; Mosquera-Artamonovи сар. 2016; Perdomo и сар. 2013). Системи за филтрирање могу уклонити велике и мале честице, све растворене гасове, киселине, па чак и воду из уља (Patel и сар. 2016). Након уклањања чврстих остатака, заостали растварач се издваја из филтрираног уља дестилацијом. Добијено рицинусово уље садржи мале количине моно- и диацилглицерола, слободних масних киселина, фосфолипида, угљоводоника, производа разградње протеина, воскова, влаге, нечистоћа и непожељних састојака. Стога, пре његове употребе, оно се мора рафинисити процесом који се обично састоји од дегумирања, неутрализације, бељења, дезодорације, а понекад и винтеризације (Patel и сар. 2016). Процес рафинације се може извести физичким и хемијским методама. Неутрализација се користи за уклањање слободних масних киселина. Метода физичке рафинације заснована на вакуум дестилацији има предност као еколошки прихватљивија јер се хемијска рафинација заснива на алкалном третману (Mutlu и Meier 2010).

Нечистоће, као што су колоидне материје, фосфолипиди, вишак слободних масних киселина и обојена једињења, морају се уклонити из сировог рицинусовог уља да би се избегло његово кварење током дужег складиштења. Кораци процеса рафинације укључују дегумирање, неутрализацију, бељење,

дезодорацију (Muzenda и сар. 2012), а понекад и винтеризацију (Mutlu и Meier 2010). Сирово рицинусово уље је бледе боје сламе, али постаје безбојно или жућкасто након рафинације и бељења (Pinkerton и сар. 1999). Има изразит мирис, али се лако може дезодорисати рафинацијом (Salunke и Desai 1992).

Први корак у процесу рафинације је дегумирање којим се смањује садржај фосфатида и метала у сировом уљу. Постоје три врсте дегумирања: водено, кисело и ензимско. Дегумирање уља водом је једноставан и јефтин процес. Сирово уље се дегумира додавањем топле воде, смеша се пар пута добро промућка и остави да одстоји 30 min. За то време, фосфатиди постају хидратисани и стога нерастворљиви у уљу и могу се уклонити декантацијом или центрифугирањем (Patel и сар. 2016). Неколико истраживачких група је извршило дегумирање уља додавањем прокуване воде, протресањем смеше и декантирањем воденог слоја; овај поступак је поновљен три пута (Isah 2006; Njoroge 2013; Offurum и сар. 2017). Затим је уље осушено у сушници на 105 °C и подвргнуто бељењу и филтрирању. На крају, уље се помеша са активним угљем (2%), загрева на 105 °C током 20 min и филтрира кроз вату. Једноставна метода бистрења уља подразумева мешање уља са водом и загревање (Neme 2016). Када мешавина уље-вода почне да кључа, додаје се кора поморанџе да би се уклонили непријатни мириси и дезодорисало уље. Недостаци процеса дезодоризације су непожељне споредне реакције, као што су *cis/trans*-изомеризација, полимеризација, коњугација и формирање естара 3-монохлоропропандиола (Gharbi 2022). У неким случајевима, рафинација уља укључује корак винтеризације којим се уклањају компоненте које очвршћавају на ниским температурама, као што су воскови, масне киселине и липиди (Patel и сар. 2016). Рафинисано рицинусово уље обично има дуг век трајања (око 12 месеци) ако се чува у херметички затвореним контејнерима на температури која не прелази 25 °C, заштићено од светлости (Rowe и сар. 2009).

Преостали чврсти остаци (сачма) је други производ који директно напушта јединицу за екстракцију органским растварачем. Заостали растварач и влага се уклањају из сачме под сниженим притиском. Сачма се користи углавном као ђубриво богато азотом. Није погодна за исхрану животиња јер садржи отровни протеин рицин. Међутим, она се може детоксиковати физичким, хемијским и биолошким обрадама, као што су директно загревање, потапање у води, загревање до кључања, загревање паром или третман амонијаком, солима или натријум-хидроксидом. Међутим, процеси детоксикације нису увек ефикасни. На пример, раније се сматрало да загревање погаче или сачме у води потпуно уклања рицин (Breese 1947), као и загревање на 100–102 °C око 12–15 min (Gardener и сар. 1960) или третман у аутоклаву (101,3 kPa, 60 min) или калцијум-хидроксидом (40 g/kg) (Anandan и сар. 2005). Међутим, енергетски трошкови прераде сачме су високи и могу бити препрека индустријској и

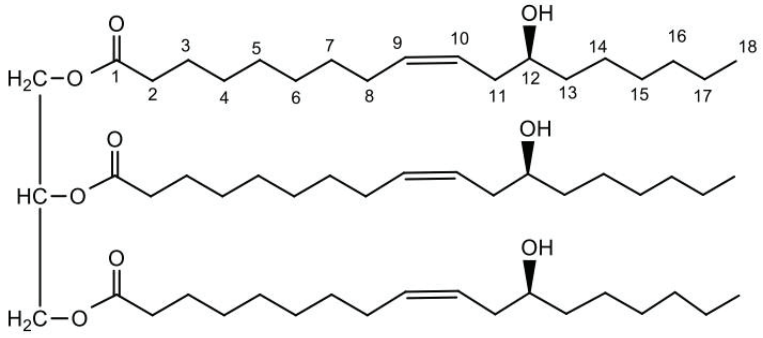
комерцијалној преради сачме (Akande и сар. 2015). Поред тога, показано је да загревање не утиче на алергене активности (Breese 1947).

6. Састав и физичкохемијска својства рицинусовог уља

На састав рицинусовог уља утичу многи фактори, као што су сорте и генотипови рицинуса, агрономска пракса, климатски услови, географски положај, зрелост семена, сезона жетве, третман после жетве, услови складиштења и метода и услови екстракције уља (Salimon и сар. 2010). Генерално, рицинусово уље се састоји од неутралних липида (триацилглицерола), слободних масних киселина и малих количина биолошки активних једињења, као што су феноли, каротеноиди, фитостероли, фосфолипиди, токофероли и токотриеноли.

6.1 Маснокиселински састав рицинусовог уља

Рицинусово уље има јединствен профил масних киселина. Оно је једини извор рицинолне (рицинолеинске) киселине (12-хидрокси-*cis*-9-октаде-ценске киселине), хидрокси мононезасићене омега-9 (ω-9) масне киселине (Gunstone и сар. 2007). Хемијска структура триацилглицерола који садрже рицинолну киселину приказана је на слика 5. Триацилглицероли рицинолне киселине чине око 90% садржаја масних киселина у рицинусовом уљу (Patel и сар. 2016). Сваки молекул триацилглицерола састоји се од три молекула рицинолне киселине естарски везаних за глицерол (Yusuf и сар. 2015).



Слика 5 Хемијска структура триацилглицерола који садрже рицинолну киселину

Рицинолна киселина садржи хидроксилну групу на атому C-12, што чини рицинусово уље необично поларним, доприносећи његовој доброј растворљивости у алкохолима и способности да пластификује смоле, воскове и полимере (Yusuf и сар. 2015). Због ове хидроксилне групе, рицинусово уље је природни

полиол који обезбеђује оксидациону стабилност уља и релативно дуг рок трајања, спречавањем стварања пероксида (Patel и сар. 2016). Чини се да је формирање рицинолне киселине у рицинусовом уљу у позитивној корелацији са олеинском киселином (Möllers и Schierholt 2002). Штавише, повећан садржај рицинолне киселине повећава масу и величину семена (Huang и сар. 2015). Стога, селективно гајење биљака рицинуса, које има за циљ висок садржај рицинолне киселине у уљу, може повећати масу и величину семена и садржај олеинске киселине (Yeboah и сар. 2021). Поред рицинолне киселине, рицинусово уље садржи и друге масне киселине, као што су линолна, олеинска, стеаринска и линоленска киселина (Patel и сар. 2016). У зависности од квалитета уља, максимална количина слободних масних киселина је 0,7–3,0% (Naughton 2000). Састав рицинусовог уља зависи од методе екстракције уља из семена, географског порекла, климатских услова, типа земљишта, генотипа и времена жетве (Lucas 2002; Yusuf и сар. 2015). Врста растварача утиче на присуство минорних масних киселина (Sbihi и сар. 2018).

Табела 2 даје преглед маснокиселинског састава рицинусовог уља из различитих истраживања. Она потврђује да је рицинолна киселина најзаступљенија киселина у рицинусовом уљу (74,1–94,59%). Садржај рицинолне киселине у рицинусовом уљу из Пакистана је највећи, 94,59% (Panhwar и сар. 2016), док је најмање има у рицинусовом уљу из Нигерије, само 74,10% (Yusuf и сар. 2015). Остале масне киселине присутне су у рицинусовом уљу у знатно мањим количинама: линолна (0,61–10,32%), олеинска (2,28–7,55%), стеаринска (0,52–3,05%), палмитинска (0,46–2,77%), дихидроксистеаринска (0,24–0,5%), линоленска (0,2–0,5%), еикозаноична (0,3%) и еикозадиенска (0,93%) киселина. Садржај незасићених масних киселина варира од 85,43–98,7%. Нижи садржај незасићених масних киселина (Abitogun и сар. 2008) је резултат немогућности детектовања свих масних киселина због нечистоћа у сировом рицинусовом уљу. Рицинусово уље је богато мононезасићеним масним киселинама, до 96,86% (Panhwar и сар. 2016). Укупан садржај засићених масних киселина варира од 1,2% рицинусовом уљу из Нигерије (Abitogun и сар. 2008) до 5,82% у уљу из Саудијске Арабије (Sbihi и сар. 2018). Варијације појединачних масних киселина у табели 2 показују да присуство специфичних масних киселина у рицинусовим уљима јасно зависи од географске локације. На пример, линолна и линоленска киселина су присутне у рицинусовим уљима из неких земаља, али су биле одсутне у рицинусовим уљима Нигерије и Саудијске Арабије (Omohu и Omale 2017; Sbihi и сар. 2018). Ово се може приписати сорти, климатским или агротехничким факторима, па чак и коришћеним аналитичким методама (Yeboah и сар. 2021).

Табела 2 Садржај масних киселина у рицинусовом уљу различитог порекла [а, б]

Масна киселина, %	Порекло/метода екстракције, растварач															
	Сауд. Арабија	Танзанија	Малезија	Судан	Нигерија	Нигерија	Пакистан	Етиопија			Етиопија	Нигерија	Бразил	Кина	Бразил	Бразил
	Сокслетова екстракција										Хладно пресовање					
	Етанол	*n*-Хексан							Етил-ацетат	Метанол						
C16:0	2,77	2,4	1,3	0,8	0,46	0,56	0,31	1,25	1,12	1,08	1,11	2,59	4,0	0,72	1,4±0,2	0,7
C18:0	3,05	1,4	1,2	1,1	0,52	-	0,45	1,19	1,03	0,92	1,22	2,81	2,2	0,64	0,9±0,2	0,9
C18:0-DiOH					0,24	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0,5
C18:1	7,40	4,1	5,5	4,3	2,28	5,10	2,27	3,55	3,18	2,93	3,60	7,55	11,5	2,82	3,5±0,2	2,8
C18:2	8,94	4,3	7,3	8,1	0,61	-	1,84	4,49	3,82	3,48	4,26	10,32	18,2	3,74	4,9±0,2	4,4
C18:3	nd	nd	0,5	0,4	0,30	-	-	0,34	0,32	0,326	0,42	-		-	0,3±0,1	0,2
C18:1-OH	75,77	87,8	84,2	85,1	81,97	86,96	94,59	88,43	90,28	91,07	90,32	74,10	58,4	90,85	88,2±1,4	90,2
C20:2	-	-	-	-	-	-	-	0,74	0,25	0,20	-	0,93	-	-	-	-
C20:0	-	-	-	-	-	-	0,53	-				-	1,6	-	-	0,3
C22:1	-	-	-	-	-	-	-	-				1,7		-	-	-
ЗМК	5,82	3,8	2,50	1,90	1,20	2,18	1,29	2,00				5,40		2	2,3	2,4
НМК	92,11	96,2	97,5	97,9	85,43	92,06	98,7	97,99				94,6	7,8	97,41	96,9	97,6
МЗМК	83,17	91,9	89,7	89,3	84,25	92,06	96,86	94,00				83,35		94	91,7	93
ПНМК	8,94	4,3	7,8	8,5	0,91	-	1,84	4,00				11,25		4	5,2	4,6
Референца	Sbihi и сар. (2018)	Omari и сар. (2015)	Salimon и сар. (2010)	Mohammed и Awatif (2018)	Abitogun и сар. (2008)	Omohu и Omale, (2017)	Panhwar и сар. (2016)	Bekele и сар. (2018)				Yusuf и сар. (2015)	Martini и сар. (2018)	Guo и сар. (2018)	de Souza Schneider и сар. (2004)	Conceição и сар. (2007)

[а] C16:0 – палмитинска, C18:0 – стеаринска, C18:0-DiOH – дохидроксистеаринска, C18:1 – олеинска, C18:2 – линолна, C18:3 – линоленска, C18:1-OH – рицинолна, C20:0 – еикозеинска, C20:2 – еикозедиенска, и C22:1 – еручна. [б] ЗМК – засићене масне киселине, МЗМК – мононезасићене масне киселине, НМК – незасићене масне киселине и ПНМК – полинезасићене масне киселине.

6.2 Биоактивне компоненте рицинусовог уља и сачме

Многе мање присутне биоактивне компоненте, као што су фитостероли, токофероли, токотриеноли, каротеноиди, фенолна једињења, фосфолипиди и остала једињења, одговорне су за стабилност и укус рицинусовог уља и његову вишенаменску употребу (Harhar и сар. 2016; Sbihi и сар. 2018; Yeboah и сар. 2021). Максимални садржај несапуњивих једињења је 0,7–0,8% (Brännström и сар. 2018). Међутим, док је профил масних киселина рицинусовог уља често проучаван, само неколико истраживача се бавило његовим биоактивним компонентама.

Фитостероли припадају породици тритерпена и представљају главну несапуњиву фракцију у многим биљним уљима. Ова једињења, естерификована или у слободном облику, смањују ниво холестерола, липопротеина ниске густине у серуму, и обезбеђују антиинфламаторна и антиоксидациона својства биљних уља и доприносе имунолошком систему (MacKay и Jones 2011; Vezza и сар. 2020). Боље познавање профила фитостерола у рицинусовом уљу могло би допринети његовој потенцијалној употреби у прехрамбеној индустрији (Yeboah и сар. 2021). Неколико истраживача је проучавало садржај фитостерола у рицинусовом уљу (табела 3). Укупан садржај фитостерола у рицинусовом уљу износио је 98,1 mg/100 g уља (Velasco и сар. 2015). Доминантна класа фитостерола (до 93,8%) су 4-деметилстероли (Yeboah и сар. 2021). Међу њима, β-ситостерол, који чини 47,1% укупних стерола, је стерол са највећим садржајем у рицинусовом уљу, а затим следе кампестерол (18,4%), стигмастерол (16,2%) и Δ-5 авенастерол (11,3%). Насупрот томе, садржај минорних стерола, као што су Δ-7 авенастерол, Δ-7 стигмастенол и холестерол, износи мање од 1% (Harhar и сар. 2016). Холестерол је присутан у малом проценту (Harhar и сар. 2016) или чак није детектован (Lechner и сар. 1999; Velasco и сар. 2015), што имплицира разлике између сорти. На садржај токола и стерола у рицинусовом уљу значајно утичу врста растварача и варијетет рицинуса (Sbihi и сар. 2018).

Токофероли су класификовани као природни липосолубилни фенолни антиоксиданси. Њихова антиоксидациона активност заснива се на уклањању слободних радикала и њиховој реакцији са слободним кисеоником (Frankel 1989). Дуг рок трајања, антиинфламаторна активност и оксидациона стабилност рицинусовог уља на високим температурама повезани су са токоферолима (Yeboah и сар. 2021). Четири изомера токоферола, односно α-, β-, γ- и δ-токоферол, идентификована су у рицинусовом уљу (Harhar и сар. 2016; Velasco и сар. 2015). Ови изомери се разликују по хемијској структури и антиоксидационим карактеристикама (Velasco и сар. 2015; Yeboah и сар. 2021). Њихов профил варира међу биљним уљима, при чему су сунцокретово и маслиново

Табела 3 Садржај стерола у рицинусовом уљу различитог порекла

Стерол, %	Порекло/варијетет/метода издвајања						
	Мароко	Шпанија [a]	Саудијска Арабија				Аустрија
	-		*Zanzibariensis*		*Impala*		-
	Пресовање	-	Хексан	Етанол	Хексан	Етанол	Хексан
Холестерол	0,2	-	0,09	0,09	0,10	0,11	-
Кампестерол	11,3	6,9	10,51	10,47	10,55	10,50	7,6
Стигмастерол	18,4	22,5	21,94	21,84	21,79	21,29	21,9
β -ситостерол	47,1	43,5	45,16	45,16	45,16	45,36	47,3
Δ-5 авенстерол	16,2	25,2	20,25	20,20	19,85	19,99	17,5
Δ-7 авенстерол	0,4	-	0,70	0,72	0,84	0,86	-
Δ-7 стигмастерол	0,2	-	1,35	1,52	1,72	1,90	4,0
Укупни стероли, mg/kg	22109	1520	2370	2418	2481	2603	2473
Референца	Harhar и сар. (2016)	Velasco и сар. (2015)	Sbihi и сар. (2018)				Lechner и сар. (1999)

[a] Средња вредност у колекцији од 107 дивљих и полудивљих примерака рицинуса из Шпаније.

уље најбогатија садржајем α-токоферола (Zine и сар. 2013). Рицинусово уље је богато γ-токоферолом и садржи га више од кактусовог, сојиног и аргановог уља (Yeboah и сар. 2021, Zine и сар. 2013). Међу токоферолима рицинусовог уља добијеним екстракцијом етанолом и *n*-хексаном из семена два варијетета рицинуса из Саудијске Арабије, *R. communis zanzibariensis* и *R. communis impala*, најзаступљенији је δ-токоферол, а затим γ-токоферол; при томе, уље екстраховано *n*-хексаном има значајно већи садржај токоферола. Сличне налазе су објавиле још неке истраживачке групе (Harhar и сар. 2016; Velasco и сар. 2015). Међутим, у хладно пресованом рицинусовом уљу, садржај γ-токоферола (52,73%) је већи од садржаја δ-токоферола (43,09%), док су друга два изомера, α- и β-токофероли, присутни у значајно мањој количини (2,84% и 1,35%, редом) (Harhar и сар. 2016). Поред токоферола, у рицинусовом уљу се налазе токотриеноли, антиоксиданси који припадају групи витамина Е. Потврђено је, такође, присуство α- и β-токотриеноли у рицинусовом уљу (Harhar и сар. 2016; Sbihi и сар. 2018).

Каротеноиди су природни липосолубилни антиоксиданси у биљним уљима. Међутим, то су термолабилна једињења која се брзо разграђују на вишим температурама, па њихов садржај у рафинисаним уљима може бити низак. Од каротеноида, β-каротен, сигуран извор провитамина А и промотер активности витамина А, има широку комерцијалну примену као пигмент и

антиоксиданс у прехрамбеној индустрији (Dauqan и сар. 2011; Yeboah и сар. 2021). Он спречава оксидацију липида хватањем пероксилног радикала одговорног за пропагацију ланца, док његова комбинација са токоферолима у уљима има синергистички антиоксидациони ефекат (Mordi и сар. 2020). Тест бељења β-каротена је, међутим, указао на његову слабу антиоксидациону активност у рицинусовом уљу, вероватно због присуства нефенолних једињења (Kadri и сар. 2011). Садржај каротеноида у рицинусовом уљу од 2,05 ppm је нижи од садржаја код уља пшеничних клица (10,03 ppm), лана (4,76 ppm), уљане репице (4,5 ppm) и маслине (2,28 ppm), али већа него код уља шафранике (1,21 ppm), сусама (0,905 ppm), кикирикија (0,88 ppm) и памука (0,55 ppm) (Atta и Mohamed 2017).

Фенолна једињења (полифеноли), као што су флавоноиди, фенолне киселине и танини, су секундарни метаболити биљке рицинус, који доприносе укусу и антиоксидационој активности рицинусовог уља. Фенолни профил рицинусовог уља зависи од методе екстракције и биљног органа (Yeboah и сар. 2021). На пример, укупан садржај фенола у етанолним екстрактима корена рицинуса (135,06 mg GAE/g) је већи од садржаја у екстрактима добијеним етил-ацетатом (50,24 mg GAE/g) и *n*-хексаном (25,50 mg GAE/g) (Santos et. al. 2018), због највећег поларитета. Пет фенолних киселина, ферулна, сирингинска, *p*-кумаринска, *o*-кумаринска и циметна, откривене су у екстрактима добијеним из одмашћеног рицинусовог семена смешом метанол-етар (Chakravartula и Guttarla 2007). Поред наведених, у семену рицинуса идентификоване су у друге фенолне киселине, попут хлорогенске, галне, гентистичке и протокатехијске киселине (Boualem и сар. 2017).

Фитокемикалије, као што су цијаногени гликозиди, сапонини, оксалати, фитати, алкалоиди итд., присутни су у рицинусовом уљу (Chakravartula и Guttarla 2007; Momoh и сар. 2012). Ова биолошки активна једињења могу бити одговорна за антимикробне, антиоксидационе, фитохемијске и друге медицинске активности рицинусовог уља.

Фосфолипиди су присутни у рицинусовом уљу у малој количини, на шта указује њихова бистра бледо жута боја (Yeboah и сар. 2021). Укупни садржај поларних липида у сферозомима рицинусовог семена је мањи од 1%, при чему су главне компоненте фосфатидилхолин, фосфатидилинозитол и фосфатидил-етаноламин садржане у приближно једнаким односима (Moreau и сар. 1980). Међутим, сферозоми рицинусовог семена старог два дана имају 2% фосфолипида са сличним класама фосфолипида (Donaldson 1976).

6.3 Физичкохемијска својства рицинусовог уља

Рицинусово уље има јединствена физичкохемијска својства. То је вискозна, безбојна до бледо жута, неиспарљива и несушива течност са изразитим укусом

и благим мирисом (Ahmad и сар. 2020; Mubofu 2016; Salimon и сар. 2010). Може имати непријатан укус и мирис због садржаја неких смола.

Хидроксилна група на C-12 атому рицинолне киселине доприноси њеном необичном поларитету и високој вискозности, густини и тачки кључања (313 °C) (Yusuf и сар. 2015). Такође, рицинусово уље има већу вискозност, густину, топлотну проводљивост и тачку течења од стандардног мазива, попут моторног уља CAE 40 (Kazeem и сар. 2014). Штавише, оно је растворљиво у алкохолима у било ком односу, али има ограничену растворљивост у алифатичним растварачима (Gana и сар. 2013). Поред тога, компатибилно је са пластификаторима многих природних и синтетичких смола, воскова, полимера и еластомера (Imankulov 2012).

Као и маснокиселински састав, физичкохемијска својства рицинусовог уља зависе од сорте, временских услова, типа земљишта и методе екстракције. На пример, хладно пресована рицинусова уља имају нижи јодни и киселински број и нешто већи сапонификациони број од уља екстрахованих растварачем (Ogunniyi 2006). Такође, рицинусова уља која потичу из различитих климатских региона имају различита физичкохемијска својства (Nangbes и сар. 2013; Omari и сар. 2015; Salimon и сар. 2010). На пример, малезијско рицинусово уље има сапонификациони број 183 mg KOH/g (Salimon и сар. 2010), док нигеријско рицинусово уље има сапонификациони број 178 mg KOH/g (Nangbes и сар. 2013). Физичкохемијска својства, као што су густина, вискозност и индекс рефракције, и хемијски параметри, као што су киселински, сапонификациони, јодни, пероксидни, анизидини и број тиобарбитурне киселине, одређују квалитет уља.

Рицинусово уље је међу уљима високе густине и вискозности (Ibrahim и Zaini 2018). Густина уља је у директној корелацији са садржајем незасићених масних киселина. Наиме, што је већи садржај незасићених масних киселина, то је већа густина уља (Ohlson 1983). Густина рицинусовог уља варира у распону од 905,7–961 kg/m^3 (Bekele и сар. 2018; Conceição и сар. 2007; Dasari и Goud 2014; Deshamukh и сар. 2018; Ibrahim и Zaini; 2018). Рицинусово уље има високу вискозност од 137–288 mPa·s (Bekele и сар. 2018; Conceição и сар. 2007, Dasari и Goud 2014), осим уља добијених микроталасном (419,6±2,5 mPa·s) и Сокслетовом (477,9±0,6 mPa·s) екстракцијом (Ibrahim и Zaini 2018). Ова висока вискозност рицинусовог уља не чини га погодним горивом због лошег распршивања (Naik и сар. 2018).

Вредност индекса рефракције указује на присуство дуголанчаних незасићених масних киселина, односно на ниво незасићености уља. Индекс рефракције рицинусових уља углавном је у опсегу ASTM стандарда (1,476–1,479 на 30 °C) (ASTM 2002). Нешто нижа вредност индекса рефракције (1,4686) приписана је неким нечистоћама и другим компонентама сировог

рицинусовог уља (Abdulrasheed и сар. 2015) док разлог изразито веће вредности индекса рефракције (1,792) од прописане горње границе није објашњена (Abitogun и сар. 2008).

Киселински број одређује присуство слободних масних киселина у уљу. Према америчком стандарду АСТМ, дозвољена вредност киселинског броја биљних уља је у опсегу 0,4–4 mg KOH/g. Биљна уља са високом вредношћу киселинског броја су углавном лошег квалитета (Omari и сар. 2015; Sbihi и сар. 2018). На пример, само биљна уља са ниским киселинским бројем (< 2 mg KOH/g) могу бити директно трансестерификована у биодизел у присуству базних катализатора. Насупрот томе, уља са вишим киселинским бројем морају бити естерификована пре трансестерификације. Киселински број рицинусовог уља варира од 0,44–2,07 mg KOH/g (Abdulrasheed и сар. 2015; Deshamukh и сар. 2018; Omari и сар. 2015; Sbihi и сар. 2018; Yusuf и сар. 2015) због разлика у сортама, геолокацији, климатским условима, методи екстракције и растварачу. Високи киселински број нигеријског рицинусовог уља (око 15 mg/g уља) (Nangbes и сар. 2013; Omohu и Omale 2017) приписана је лошем руковању и преради семена, као што је кашњење са екстракцијом уља из семена, што је утицало на хидролизу триацилглицерола у слободне масне киселине под дејством ензима липазе (Omari и сар. 2015). Такође, растварач за екстракцију утиче на киселински број рицинусовог уља. На пример, рицинусово уље екстраховано *n*-хексаном има нижи киселински број од уља екстрахованих етанолом (Sbihi и сар. 2018) и етил-ацетатом (Bekele и сар. 2018). Међутим, ова уља имају већи киселински број од уља екстрахованог метанолом (Dasari и Gouda 2013). Различити фактори могу објаснити већи киселински број. На пример, киселински број од 4,88 mg KOH/g је, вероватно, узрокован лошим квалитетом уља, незрелошћу семена и лошим условима складиштења (Salimon и сар. 2010). Висока вредност киселинског броја рицинусовог уља (7,72 mg KOH/g) приписује се и утицају квалитета земљишта и локације (Arawande и Akinnusotu 2018).

Сапонификациони број је мера просечне молекулске масе масних киселина присутних у уљу; ниска вредност сапонификационог броја указује на високу молекулску масу уља. Вредности сапонификационог броја за рицинусово уље су у опсегу 165–187 mg KOH/g због мањих разлика у маснокиселинском саставу (Omari и сар. 2015). Сапонификациони број рицинусовог уља варира у зависности од методе екстракције. На пример, пресовано рицинусово уље добијено из семена са три различите локације у Нигерији има ниже вредности сапонификационог броја (120–124 mg KOH/g) (Arawande и Akinnusotu 2018) него уља екстрахована етил-ацетатом (153 mg KOH/g), метанолом (171 mg KOH/g) и петрол-етром (171 mg KOH/g) (Dasari и Goud 2013). Ипак, већина рицинусових уља испуњава граничну вредност сапонификационог броја

спецификовану стандардом ACTM (Abdulrasheed и сар. 2015; Salimon и сар. 2010; Sbihi и сар. 2018; Yusuf и сар. 2015). Са тако високом вредношћу сапонификационог броја, рицинусово уље има потенцијал за коришћење у хемијској индустрији (производња сапуна и козметике).

Јодни број је мера степена незасићености уља. Већи јодни број указује на већи степен незасићености и обрнуто. Јодни број рицинусовог уља креће се у опсегу 82–88 g I_2/100 g уља, што указује на низак садржај незасићених масних киселина. Пошто је његов јодни број мањи од 100, рицинусово уље се сматра несушивим и погодним као мазиво и хидраулична кочиона течност (Yeboah и сар. 2021). Већина објављених вредности јодног броја за рицинусово уље је у оквиру стандарда ACTM (Salimon и сар. 2010; Sbihi и сар. 2018; Shridhar и сар. 2010, Yusuf и сар. 2015). Запажен је нулти ефекат екстракције растварачем на јодни број рицинусовог уља (Santos и сар. 2018; Sbihi и сар. 2018). Међутим, уочен је и утицај типа растварача на јодни број рицинусовог уља (Dasari и Gouda 2013; Sbihi и сар. 2018). На пример, *n*-хексаном се екстрахује рицинусово уље са већим јодним бројем (70.35 g I_2/100 g уља) него са етанолом (62.13 g I_2/100 g уља) (Dasari и Gouda 2013).

Пероксидни број указује на степен ужеглости и односи се на формирање хидропероксида на позицијама двоструке везе услед оксидације. Вредност пероксидног броја варира у широком опсегу, у зависности од сорте, растварача за екстракцију, геолокације итд., од веома ниске вредности од 0,03 mmol O_2/kg (Arawande и Akinnusotu 2018) до веома високе вредности од 158,6 mmol O_2/kg (Nangbes и сар. 2013). Нижа пероксидна вредност указује на бољи квалитет уља (Arawande и Akinnusotu 2018).

Анизидински број мери секундарне оксидационе производе и открива вредне информације о стабилнијим и неиспарљивим једињењима током пржења. Вредност анизидинског броја рицинусовог уља је 1,66 meq/kg и мања је од вредности памучног и јојобиног уља, што указује на његову бољу стабилност (Sedeek и сар. 2012).

Тест тиобарбитурне киселине се, такође, користи за процену секундарних производа оксидације уља кроз степен формирања малондиалдехида (Sedeek и сар. 2012). Рицинусово уље има нижу вредност тиобарбитурне киселине у дубоком пржењу (0,58 mmol/kg) од масти карите[1] (Ikya и сар. 2013) и сојиног уља (Sedeek и сар. 2012).

Рицинусова уља добијена различитим методама имају различита физичкохемијска својства (Ogunniyi 2006). Поред тога, различите истраживачке групе су објавиле супротне налазе у вези неких физичкохемијских својстава. На пример, Бекеле (Bekele) и сарадници су утврдили већу густину пресованог уља од уља екстрахованих Сокслетовом методом *n*-хексаном, етил-

[1] Маст плода дрвета *Butyrospermum parkii* (енг. shea), које расте у западној Африци.

ацетатом и метанолом (Bekele и сар. 2018). Насупрот томе, Пердомо и сарадници су известили да су густине уља екстрахованих механички на собној температури и 60 °C биле веома сличне, али ниже од густине уља екстрахованог Сокслетовом методом *n*-хексаном (Perdomo и сар. 2013). Међутим, пресована уља имају већу вискозност од уља екстрахованих растварачем (Bekele и сар. 2018; Perdomo и сар. 2013). Осим тога, вискозност пресованог уља опада када се семе пресује на 60 °C (Perdomo и сар. 2013). Пресована уља имају нижи киселински и јодни број (Bekele и сар. 2018; Ogunniyi 2006) и нешто већи сапонификациони број од уља добијених екстракцијом органским растварачима (Bekele и сар. 2018; Ogunniyi 2006).

III ГЛАВНЕ РУТЕ, ОПТИМИЗАЦИЈА И КИНЕТИКА ПРОИЗВОДЊЕ И САСТАВ И ФИЗИЧКОХЕМИЈСКА СВОЈСТВА БИОДИЗЕЛА ОД РИЦИНУСОВОГ УЉА

7. Главни путеви добијања биодизела из рицинусовог уља

Биодизел се обично добија у реакцијама трансестерификације триацилглицерола и естерификације слободних масних киселина из биљних уља или животињских масти ниским алифатичним алкохолима (обично метанол или етанол). Међутим, коришћење јестивих уља и масти за добијање биодизела треба што је могуће више смањити, да би се избегла контроверза „храна или гориво“ (Avramović и сар. 2018). Стога, производња биодизела уз разумне трошкове може се повећати коришћењем јефтиних, нејестивих и отпадних уљаних сировина, као што су рицинус, конопља, коришћена јестива уља или отпадне животињске масти и липиди из прехрамбене индустрије (Abel и сар. 2022; Stamenković и сар. 2015a, 2015b; Stojković и sar. 2016). У том смислу, нејестиво рицинусово уље представља добру сировину за производњу биодизела због ниских трошкова гајења рицинуса и његове веће растворљивости у алкохолима узроковане специфичним маснокиселинским саставом са око 90% рицинолне киселине, која омогућава формирање естара на умереним температурама (Keera и сар. 2018; Osorio-González и сар. 2020; Sáez-Bastante и сар. 2015). До сада су коришћена четири главна пута за трансестерификацију рицинусовог уља, при чему се три изводе у присуству катализатора – киселине, базе (хомогене или хетерогене) или ензима, док се четврти спроводи без икаквог катализатора. Преглед радова који су се бавили добијањем биодизела из рицинусовог уља коришћењем различитих катализатора и оптималних реакционих услова дат је у табелама 4–8.

7.1 Хомогена трансестерификација

Хомогено катализована трансестерификација биљних уља може се извести у присуству киселих или базних катализатора. Избор типа катализатора зависи од садржаја слободних масних киселина и воде у уљаној сировини. Директна сапонификација је могућа у базно катализованој трансестерификацији уљаних сировина са садржајем слободних масних киселина мањим од 1%. Садржај слободних масних киселина појачава се у присуству воде у уљаној сировини, која може да хидролизује ацилглицероле и естре масних киселина и погодује формирању сапуна. Стога, под овим условима, количине базног катализатора и естара масних киселина се смањују, што утиче на чистоћу биодизела, принос и трошкове производње. Садржај воде у уљаним сировинама треба да буде мањи од 0,5%, да би се добили приноси естара масних киселина већи од 90%

(Gnanaprakasam и сар. 2013). Преглед радова о хомогено катализованој трансестерификацији рицинусовог уља је дат у табели 4.

Кисели катализатори се ретко користе за добијање биодизела јер су корозивнији, мање ефикасни и захтевају веће молске односе алкохол/уље и дуже време реакције са мањим приносом естара масних киселина од базних катализатора. Међутим, кисели катализатори могу истовремено катализовати реакције естерификације и трансестерификације, избегавајући стварање сапуна (Agra и сар. 1996; Chaudhary и сар. 2018; Encinar и сар. 2011). Такође, они се користе за естерификацију слободних масних киселина у уљима као предтретман за трансестерификацију катализовану базним катализатором у двостепеним процесима добијања естара масних киселина (Halder и сар. 2015) или за синтезу метил-естара масних киселина из слободних масних киселина (Karmakar и сар. 2018).

Хомогена кисело катализована трансестерификација рицинусовог уља у једном кораку је ретко проучавана (Agra и сар. 1996; Chaudhary и сар. 2018; Encinar и сар. 2011; Halek и сар. 2013), вероватно због мање брзине реакције, мањег приноса метил-естара масних киселина и дужег времена реакције. Уочено је споро повећање приноса метил-естара масних киселина са временом у метанолизи рицинусовог уља катализованој сумпорном киселином, без достизања стационарног стања чак ни након 3 h (Encinar и сар. 2011). Са фосфорном киселином као катализатором, конверзија је била занемарљива (Encinar и сар. 2011) или умерена, са приносом метил-естара масних киселина око 77% под оптималним реакционим условима (Chaudhary и сар. 2018). С друге стране, већа конверзија рицинусовог уља (>94,5%) је постигнута за само 1,5–2 h за исту концентрацију катализатора и нешто већи молски однос метанол/уље (Halek и сар. 2013), вероватно због повећане растворљивости рицинусовог уља у метанолу (Ubaid Hussain и сар. 2022). Етанолиза рицинусовог уља катализована сумпорном киселином у једном кораку обезбедила је конверзију слободних масних киселина од 60% за 2 h (Agra и сар. 1996). Међутим, ако се глицерол одвоји из реакционе смеше након 1 h и реакција настави још 1 h постиже се конверзија слободних масних киселина од 82% у двостепеном процесу.

Хомогена трансестерификација рицинусовог уља катализована базом је често проучавана (Aboelazaiem и сар. 2018; Akhabue и Okvundu 2019; Cavalcante и сар. 2010; da Silva и сар. 2009; De Oliveira и сар. 2005; Dias и сар. 2013; Elango и сар. 2019; Encinar и сар. 2011; Jeong и Park. 2009; Keera и сар. 2018; Kılıç и сар. 2013; Obayomi и сар. 2020; Pradhan и сар. 2012; Ramezani и сар. 2010; Sánchez и сар. 2015a; Satyanarayana и сар. 2019; Sukpancharoen и сар. 2022; Thakkar и сар. 2019, 2022a, 2022b; Vasco и сар. 2021). У метанолизи и етанолизи рицинусовог уља (различитог порекла и квалитета) коришћени су

Табела 4 Преглед процеса добијања биодизела од рицинусовог уља коришћењем различитих катализатора

Процес	Порекло, квалитет [а]	Реактор, запремина, l	Алкохол/ уље mol/mol	Катализатор/ % од масе уља	Температура, °C	Мешање, o/min	Време, min	Оптимални реакциони услови		Статистичка метода [б]	Референца
								Реакциони услови	Принос (конверзија), % / време, min		
Кисело катализована трансестерификација	Индија, фарм.	Шаржни, 3	Метанол / 6:1–31,48:1	H_2SO_4 / 1–3,68%[в]	40–66,82	800	240	60 °C, 25:1, 3%	76,95 / -	2^3 ЦКД, МПО	Chaudhary и сар. (2018)
	Индија, фарм.	Шаржни, 3	Метанол / 6:1–25:1	H_2SO_4 / 1–3 %[в]	40–60	-	0–240	60 °C, 9:1–15:1, 3%	- / -	3^3ЦКД, НМПСУ	Banerjee и сар. (2017)
	Шпанија, раф.	Шаржни, 1	Метанол / 3:1–12:1	H_2SO_4 / 2–4% H_3PO_4 / 2–4%	25–65	700	180	65 °C, 9:1, 3%	80,34 / 180	АФЈПЈ	Encinar и сар. (2011)
	Иран	Шаржни, 2	Метанол / 6:1–15:1	H_2SO_4 / 3%	63	-	90–120	63 °C, 10:1, 3%	>94,5 / 90-120	-	Halek и сар. (2013)
Кисело катализована естерификација	Индија, комер.	Шаржни, -	Метанол / 5:1–20:1	H_2SO_4 / 0,5–2%	40–70	500–800	60–150	50 °C, 20:1, 1 %, 700 o/min	90,83 FFA / 60	4^5 Тагучи	Karmakar и сар. (2018)
	Индија, инд.	Шаржни, -	Метанол / 1:1–20:1	H_2SO_4 / 0,25–3,25%	40–80		0–240	50 °C, 15:1, 1%	73,27 FFA / 125,4	2^4 ЦКД, МПО	Halder и сар. (2015)

Табела 4 Наставак

Процес	Порекло, квалитет [а]	Реактор, запремина, l	Алкохол/ уље mol/mol	Катализатор/ % од масе уља	Температура, °C	Мешање, o/min	Време, min	Оптимални реакциони услови		Статистичка метода [б]	Референца
								Реакциони услови	Принос (конверзија), % / време, min		
Базно катализована трансестерификација	Египат, сирово	Шаржни, 0,5	Метанол / 0,53:1–11,46:1	KOH / 0,053–1,14	41,78–78,21	200–400	10,2–229,2	64 °C, 5,4:1, 0,73%, 320 o/min	97,82 / 150	5^5 РЦКД, МПО	Aboelazayem и сар. (2018)
	Нигерија, комер.	Шаржни, 0,5	Метанол / 3:1–15:1	KOH / 0,5–3	40–65			50 °C, 9:1, 1%	94,92 / -	АФЈПЈ	Akhabue и Okwundu (2019)
	Бразил, комер.	Шаржни, 1	Етанол / 12:1–20:1	NaOH / 0,5–1,5 $NaOC_2H_5$ / 0,5–1,5	30–80	400	30	30 °C, 19:1, 1% 30 °C, 16:1, 1%	85 / 30 99 / 30	5^3 ЦКД, МПО	da Silva и сар. (2009)
	Бразил, фарм.	Шаржни, 0,3	Етанол / 3:1–9:1	NaOH / 0,5–1,5	30–70	400	60–180	70 °C, 3:1, 0,5%	96,2 / 180	3^4 Тагучи	de Oliveira и сар. (2005)
	Бразил, сирово	Шаржни, -	Метанол / 6:1	KOH / 1,0	55–95	-	120–480	65 °C, 6:1, 1%	73,60 / 480	3^2 ЦКД, МПО	Dias и сар. (2013)
	Јужна Кореја, раф.	Шаржни, 0,1	Метанол / 2,45:1–12,55:1	KOH / 0,16–1,84	24,8–75,2	300	40	35,5 °C, 8,24:1, 1,45%	92 / 40	5^3 РЦКД, МПО	Jeong и Park (2009)

Табела 4 Наставак

Процес	Порекло, квалитет [а]	Реактор, запремина, l	Алкохол/уље mol/mol	Катализатор/ % од масе уља	Температура, °C	Мешање, o/min	Време, min	Оптимални реакциони услови		Статистичка метода [б]	Референца
								Реакциони услови	Принос (конверзија), % / време, min		
Базно катализована трансестерификација	Турска, комер.	Шаржни, 0,5	Метанол / 5:1–7:1	NaOH, KOH, $NaOCH_3$, $KOCH_3$ / 0,5–1,5	25–65	600	-	65 °C, 7:1, 1,5% $KOCH_3$	99,81 / 10	2^3 ЦКД, МПО	Kılıç и сар. (2013)
	Шпанија, раф.	Шаржни, 0,5	Метанол / 9:1–22:1	$KOCH_3$ / 0,028–0,064[с]	33–57	-	10–30	45 °C, 18,8:1, 0,064 [г]	97 / 10	3^4 ЦКД, МПО	Sánchez и сар. (2015a)
	Индија, раф.	Шаржни, 0,25	Метанол / 4:1–9:1	KOH / 0,25–1,75	35–65	400	30–120	60 °C, 7:1, 1,5%	90,5 / 90	2^4 ЦКД, МПО	Satyanarayana и сар. (2019)
	Тајланд, раф.	Шаржни, 0,25	Метанол / 1,95:1–12,05:1	KOH / 0,16–1,84	33,18–66,82	600	19,77–70,23	49,87 °C, 4,02:1, 0,9%	88,25 / 59,21	5^4 ЦКД, МПО	Sukpancharoen и сар. (2022)
	Мерк, раф.	Шаржни, 0,25	Метанол / 4:1–8:1	NaOH, KOH, $NaOCH_3$, $KOCH_3$ / 0,25–0,5	25–80	205–600	90–120	65 °C, 8:1, 0,5% $KOCH_3$, 400 o/min	>85 / 120	3^4 Тагучи	Ramezani и сар. (2010)

Табела 4 Наставак

Процес	Порекло, квалитет [а]	Реактор, запремина, l	Алкохол/ уље mol/mol	Катализатор/ % од масе уља	Температура, °C	Мешање, o/min	Време, min	Оптимални реакциони услови		Статистичка метода [б]	Референца
								Реакциони услови	Принос (конверзија), % / време, min		
Базно катализована трансестерификација	Бразил, раф.	Шаржни, -	Етанол / 9,65:1–12,35:1	KOH / 0,33–2,17	30	-	39,55–140,45	30 °C, 11:1, 1,75%	86,32 / 90	5^3 РЦКД, МПО	Cavalcante и сар. (2010)
	Индија, комер.		Метанол / 1,06:1–1,12:1	KOH / 0,5–2	50–70	-	30–150	60 °C, 12:1, 1,25%	94,9 / 60	3^3 ЦКД, МПО	Elango и сар. (2019)
	Шпанија, раф.	Шаржни, 1	Метанол / 3:1–12:1	$KOCH_3$ / 0,5–1,5 KOH / 0,5–1,5	25–65	700		65 °C, 9:1, 1% $KOCH_3$	94,66 / 180	АФЈПЈ	Encinar и сар. (2011)
	Египат, раф.		Метанол / 6:1–24:1	KOH / 0,5–2	30,60	400	30–120	60 °C, 9:1, 1%	95 / 30	АФЈПЈ	Keera и сар. (2018)

Табела 4 Наставак

Процес	Порекло, квалитет [а]	Реактор, запремина, l	Алкохол/ уље mol/mol	Катализатор/ % од масе уља	Температура, °C	Мешање, o/min	Време, min	Оптимални реакциони услови		Статистичка метода [б]	Референца
								Реакциони услови	Принос (конверзија), % / време, min		
Двостепени процеси: 1) естерификација 2) трансестерификација	Нигерија, комер.		Метанол / 30[г]	H_2SO_4 / ≈2%[г]	60	-	-	-	-	24 ЦКД, МПО	Obayomi и сар. (2020)
			Метанол / 1:1 – 5:1	KOH / 0,5–3,5 g/100 ml уља	30–60	–	30–60	60 °C, 5:1, 3,5%	99,76 / 60		
				NaOH / 0,5–3,5 g/100 ml уља					99,34 / 60		
	Колумбија	Шаржни, 0,1	Етанол / 40:1	H_2SO_4 / 1%	60	300	60	-	-	-	Hincapié и сар. (2011)
			Етанол / 20:1	KOH / 1%			60	-	95 / 60		
Хетерогено катализована трансестерификација	Пакистан, комер.		Метанол / 6:1–12:1	Pr(3-11%)-CaO / 2–4	50–65	400–1200	120–300	65 °C, 8:1, 7%Pr-CaO 2,5%, 800 o/min	87,42 / 240	АФЈПЈ	Khan и сар. (2022)

Табела 4 Наставак

Процес	Порекло, квалитет [a]	Реактор, запремина, l	Алкохол/ уље mol/mol	Катализатор/ % од масе уља	Температура, °C	Мешање, o/min	Време, min	Оптимални реакциони услови		Статистичка метода [б]	Референца
								Реакциони услови	Принос (конверзија), % / време, min		
Хетерогено катализована трансестерификација	Кина, раф.		Етанол / 3:1–18:1	La_2O_3 / NaY / 2–12	50–75	-	20–60	70 °C, 15:1, 10%	84,6/50	АФЈПЈ	Du и сар. (2018)
	Индија, комер.		Метанол / 4:1–10:1	Ni -ZnO / 2–14	40–65	-	30–120	55 °C, 8:1, 11%	95,2/60	5[4] ЦКД, МПО	Baskar и сар. (2018)
	Нигерија, сирово	Шаржни, -	Метанол /6:1–16:1	CaO / 1–6	50–62	300	60	62 °C, 11:1, 3,5%	54 / 60	3[3] ЦКД, МПО	Atadashi и Darius (2021)
	Израел	Шаржни, 0,05	Метанол /хлороформ (1:2)	SrO / 0,3 g	60	-	5	-	80,15 / 5	-	Koberg и сар. (2012)
	Кина	Шаржни, 0,25	Етанол / 12:1	C-допиран MgO	-	-	-	75 °C, 12:1, 6% MgO-UREA-800	96,5 / 60	-	Du и сар. (2019)
	Индија, комер.	Шаржни -	Метанол / 25:1–85:1	Сулфонована љуска семена *Mesua ferrea* / 1–9	30–70	500–1100		60 °C, 70%, 7%, 950 o/min	92 / 90	5[4] ЦКД, МПО	Karmakar и сар. (2020)

Табела 4 Наставак

Процес	Порекло, квалитет [а]	Реактор, запремина, l	Алкохол/ уље mol/mol	Катализатор/ % од масе уља	Температура, °C	Мешање, o/min	Време, min	Оптимални реакциони услови		Статистичка метода [б]	Референца
								Реакциони услови	Принос (конверзија), % / време, min		
Хетерогено катализована трансестерификација	Кина, раф.	Шаржни, 0,25	Етанол / 9:1–21:1	Li_2CO_3/NaY / 1–5	45–80	400	30–180	75 °C, 18:1, 3%	98,6 / 120	АФЈПЈ	Li и сар. (2019)
	Кина, раф.	Шаржни, 0,25	Метанол / 6:1–18:1	$LiAlO_2$-$LiFeO_2$ / 1–6	50–70	-	30–180	65 °C, 15:1, 5%	96,32 / 150	АФЈПЈ	Ba и сар. (2022)
	Индија	-	Етанол / 3:1–8:1	ПСВЕКП [ђ] / 1,1–2,9	45–85	600	35–95	65 °C, 6:1, 2,3%	97,1 / 75	АФЈПЈ	Naidu и Venkateswarlu (2022)
	Аргентина	Шаржни, 0,25	Метанол Бутанол	1,5 Zn/Mg оксиди на γ-Al_2O_3 / 5	80	-	180	-	>99 / -	-	Navas и сар. (2020)
	Индија, комер.	Шаржни, 0,10	Метанол / 4:1–12:1	Zn-допиран CaO / 2–10	45–60	-	20–70	57 °C, 10,5:1, 2,15%	84,9[е] / 70	3^4 ЦКД, МПО	Naveenkumar и Baskar (2021)
	Египат, комер.	Шаржни, -	Метанол / 3:1–12:1	Mica-Ph-SO_3H / 1–7	40–120	800	60–360	60 °C, 12:1, 5%	90 / 300	АФЈПЈ	Negm и сар. (2017a)
	Египат, комер.	Шаржни, 0,25	Метанол / 3:1–12:1	Si-MMT-Ph-SO_3H / 1–7	90–120	800	60–360	60 °C, 12:1, 5%	89,8 / 300	АФЈПЈ	Negm и сар. (2017b)

Табела 4 Наставак

Процес	Порекло, квалитет [а]	Реактор, запремина, l	Алкохол/ уље mol/mol	Катализатор/ % од масе уља	Температура, °C	Мешање, o/min	Време, min	Оптимални реакциони услови		Статистичка метода [б]	Референца
								Реакциони услови	Принос (конверзија), % / време, min		
Хетерогено катализована трансестерификација	Индија, комер.	-	Метанол / 8:1–18:1	K/La_2O_3 / 0,5–2,5	45–75	400–600	30–180	65 °C, 16:1, 2% 500 o/min	97,5 / 150	АФЈПЈ	Roy и сар. (2020a)
	Индија, комер.	Шаржни, 0,25	Метанол / 8:1–18:1	$2K\text{-}CeO_2$-800 / 0,5–3	45–75	300–550	15–150	65 °C, 16:2, 5%, 500 o/min	98,49 / 120	АФЈПЈ	Roy и сар. (2020b)
	Малезија, сирово	-	Метанол / 10:1–18:1	CaO (пешчана шкољка) / 0,5–7	50–70	-	30–180	60 °C, 14:1, 3%	96,7 / 120	АФЈПЈ	Ismail и сар. (2016)
	Кина, сирово	-	Метанол / 9:1–24:1	C-допиран CaO–MgO / 2–10	55–75	-	60–240	70 °C, 21:1, 8%	91,1 / 240	АФЈПЈ	Liu и сар. (2022)

[а] инд. – индустријски, комер. – комерцијално, раф. – рафинисано и фарм. – фармацеутски. [б] АФЈПЈ – анализа фактора један по један, МПО – методологија површине одзива, НМПСУ - неуронска мрежа са простирањем сигнала унапред, РЦКД – ротациони централни композитни дизајн и ЦКД – централни композитни дизајн, . [в] % в/в у односу на уље. [г] mol/l (у односу на уље + метанол). [г] 2 ml .

различити базни катализатори, као што су алкални хидроксиди (калијум- и натријум-хидроксид) и алкоксиди (натријум- и калијум-метоксид и натријум-етоксид). Већина истраживача добија висок принос метил-естара масних киселина од 85–99% трансестерификацијом рицинусовог уља у присуству калијум- или натријум-хидроксида као катализатора на 30–70 °C за 10–180 min. Већи принос естара масних киселина се добија коришћењем алкалних алкоксида него алкалних хидроксида (Kılıç и сар. 2013). Највећи принос биодизела од 99,81% добијен је са калијум-метоксидом при молском односу метанол/уље од 7:1 на 65 °C за 10 min.

7.2 Хетерогена базно катализована трансестерификација

Проблеми хомогено катализоване трансестерификације, као што су формирање сапуна, скупа опрема за сепарацију, велика количина отпадних вода и компликована процедура пречишћавања за уклањање катализатора из сировог биодизела да би се испунио стандард биодизела, могу се умањити применом хетерогених (чврстих) катализатора (метални оксиди, мешани оксиди, подржани алкални метали, зеолити и тако даље). Они су мање корозивни, еколошки прихватљивији, лако се одвајају и могу се модификовати да би се повећала њихова активност, селективност и могућност поновне употребе. Хетерогено катализована трансестерификација има и неколико недостатака, као што су, на пример, строжи услови реакције, тј. већи молски односи алкохол/уље, више температуре и веће количине катализатора. Такође, чврсти катализатори могу бити деактивирани са временом због испирања и могуће контаминације. Преглед радова о примени чврстих катализатора у трансестерификацији рицинусовог уља је дат у табели 4.

У производњи биодизела из рицинусовог уља коришћени су различити хетерогени катализатори, као што су оксиди земноалкалних и прелазних метала и њихове мешавине, као такви (Abukhadra и сар. 2020), нанешени на гама алумину (γ-Al_2O_3) (Navas и сар. 2018, 2020) или допирани никлом (Baskar и сар. 2018), затим калцијум-оксид нанешен на порозни силицијум-диоксид (Albuquerque и сар. 2008), катализатори на бази калцијум-оксида добијени из љуске пешчане шкољке (Ismail и сар. 2014), отпадних шкољки (Khan и сар. 2022), љуски јајета (Dalvand и Mahdavianlanthanum 2017), композит $LiAlO_2$-$LiFeO_2$ на бази црвеног муља (Ba и сар. 2022), зеолит (Du и сар. 2018; Li и сар. 2019), катализатори на бази лантана (Roy и сар. 2020a), K-модификовани CeO_2 (Roy и сар. 2020b), једињења типа хидрокалумита (Sánchez-Cantu и сар. 2013a) и пепео од махуна какаа (Olatayo и сар. 2022).

Негм (Negm) и сарадници су успешно користили киселе хетерогене катализаторе припремљене модификацијом мика глине (Mica-Ph-SO_3H катализатор) и монтморилонитне глине (Si-MMT-Ph-SO_3H) за трансестерификацију рицинусовог уља (Negm и сар. 2017a, 2017b). Показало се да је и сулфонована љуска

семена *Mesua ferrea* Linn добар хетерогени катализатор за трансестерификацију рицинусовог уља, који задржава каталитичку активност до четири поновне употребе (Karmakar и сар. 2020). Штавише, он се може ефикасно реактивирати уз безначајно смањење приноса биодизела поновљеним допирањем сумпорном киселином (Karmakar и сар. 2020).

Трећом употребом хидратисаног креча као катализатора у метанолизи рицинусовог уља постигнута је конверзија 84% (Sánchez-Cantu и сар. 2013b). Поред тога, пратећи концепт зелене хемије, реакција је изведена на собној температури, при чему је постигнута конверзија од 98% за 14 h (Sánchez-Cantu и сар. 2013b). Кан (Khan) и сарадници су остварили принос биодизела од 87,42% у метанолизи рицинусовог уља коришћењем калцијум-оксида из отпадних шкољки дагњи допираних Pr_2O_3 за 6 h (Khan и сар. 2022). Овај катализатор се може поново користити четири пута, али се принос метил-естара масних киселина смањио на 52,46%, вероватно због значајног смањења активних места на површини катализатора услед испирања. Слично, Исмаил (Ismail) и сарадници су добили већи принос метил-естара масних киселина од 96,7% за краће време реакције (2 h) у присуству калцијум-оксида из љуске шкољке као хетерогеног катализатора у производњи биодизела из рицинусовог уља при оптималним реакционим параметрима (молски однос метанол/уље од 14:1, количина катализатора од 3% в/в, и температура реакције од 60 °C) (Ismail и сар. 2014). Овај катализатор је коришћен пет циклуса. Нижи принос метил-естара масних киселина (54%) је добијен у присуству калцијум-оксида за 1 h (Atadashi и Darius 2021). C-допиран MgO је показао добре каталитичке перформансе, укључујући високу стабилност, у трансестерификацији рицинусовог уља, достижући принос од 96,5% етил-естара масних киселина под оптималним условима, који се смањио на 80,2% након петог циклуса (Du и сар. 2019). Добра поновна употребљивост новог C-допираног мешаног CaO-MgO катализатора је потврђена у метанолизи рицинусовог уља након три циклуса (Liu и сар. 2022) Поред тога, овај катализатор има минималан утицај на животну средину због малог отпада који се ствара у процесу.

Постоји неколико студија о коришћењу лантан-оксида (La_2O_3) као стабилног носача и катализатора за производњу биодизела. Roy и сарадници (2020a) су синтетизовали чврсти базни катализатор – лантан-оксид побољшан калијумом за трансестерификацију рицинусовог уља. Максимални принос биодизела (97,5%) је постигнут за 150 min под следећим реакционим условима: молски однос метанол/уље од 16:1, количина катализатора од 2% и реакциона температура од 65 °C. Тестови поновне употребе су показали високу ефикасност катализатора до пет циклуса при оптималним реакционим условима (85,3% метил-естара масних киселина). С друге стране, принос етил-естара масних киселина од 84,6% добијен је коришћењем La_2O_3 нанешеног на NaY зеолиту под оптималним реакционим условима (молски однос етанол/уље

од 15:1, количина катализатора од 10% и реакциона температура од 70 °C) за 50 min (Du и сар. 2018). Према тесту издржљивости катализатора, катализатор S-La_2O_3/NaY-800 може постићи принос етил-естара масних киселина већи од 75%, чак и у петом циклусу (Du и сар. 2018).

Катализатор на бази Li/NaY зеолита, који се може рециклирати, успешно је примењен у етанолизи рицинусовог уља, показујући одличну стабилност и делимичан регенеративни капацитет (Li и сар. 2019). Roy и сарадници (2020b) су развили високо ефикасан хетерогени K-модификовани CeO_2 катализатор за добијање биодизела из рицинусовог уља и добили висок принос метил-естара масних киселина (98,45%) у првом циклусу. Овај катализатор је показао добру каталитичку активност у пет циклуса (принос метил-естара масних киселина 72%). Међутим, у даљем циклусу конверзија се драстично смањила, вероватно због прекомерног испирања активних компоненти са површине катализатора. Баскар (Baskar) и сарадници су представили нанокатализатор цинк-оксид допиран никлом за добијање биодизела (Baskar и сар. 2018). Принос биодизела при оптималним реакционим условима (молски однос метанол/уље од 8:1, количина катализатора од 11% и реакциона температура од 55 °C) био је 95,20% за 60 min у првом циклусу; успешно је поново коришћен још два пута. Оптимизација метанолизе рицинусовог уља у присуству калцијум-оксида нанокатализатора допираног цинком имала је за резултат конверзију од 84,9% и биланс зелене хемије[1] од 0,902 под оптималним условима (Naveenkumar и Baskar 2021). Док је принос бутил-естара масних киселина 97% и 85% са катализаторима MgO/γ-Al_2O_3 и ZnO/γ-Al_2O_3, редом, њихова смеша од 1,5 Mg/Zn/ γ-Al_2O_3 даје принос бутил-естара масних киселина преко 99% за краће време реакције. Наиме, MgO, својом базношћу, доприноси трансестерификацији, цинк-оксид, својим амфотерним својствима, фаворизује естерификацију слободних масних киселина, док њихова комбинација омогућује истовремену трансестерификацију триацилглицерола и естерификацију слободних масних киселина (Navas и сар. 2020).

Пепео сушеног воденог екстракта коре нара је коришћен као нови биообновљиви хетерогени катализатор за ефикасну производњу биодизела из рицинусовог уља путем етанолизе (Naidu и Venkatesvarlu 2022). Принос биодизела смањен је са 97,1% у првом циклусу на 87% у четвртом циклусу; у следећем циклусу дошло је до значајног смањења приноса етил-естара масних киселина услед губитка катализатора током екстракције производа.

[1] За процену зелених карактеристика реакције трансестерификације користи се пет параметара зелене хемије, тј. ефикасност угљеника, економичност атома, ефикасност реакционе масе, стехиометријски фактор и фактор животне средине. Ако је средња вредност параметара зелене хемије производног процеса близу 1 или 100%, онда је он еколошки прихватљив.

7.3 Двостепени процеси

Употреба хомогеног базног катализатора у трансестерификацији уљаних сировина са високим садржајем слободних масних киселина доводи до реакције сапонификације, чиме се смањује принос естара и компликује одвајање фаза на крају реакције. Ови недостаци се обично решавају поступком у два корака који укључује кисело катализовану естерификацију слободних масних киселина као претходну обраду уља и базно катализовану трансестерификацију естерификованог уља. На пример, садржај слободних масних киселина у рицинусовом уљу је смањен за 73,27% коришћењем сумпорне киселине за катализу његове естерификације (Halder и сар. 2015). Преглед радова о примени двостепених процеса за добијање биодизела из рицинусовог уља је дат у табели 4.

Постоји пар студија о коришћењу киселих катализатора ради смањења садржаја слободних масних киселина у рицинусовом уљу пре трансестерификације (Hincapie и сар. 2011; Obayomi и сар. 2020). Двостепени процес за добијање биодизела коришћењем сумпорне киселине за претходну обраду рицинусовог уља са високим садржајем слободних масних киселина, праћен метанолизом у присуству калијум- и натријум-хидроксида као катализатора, даје висок принос метил-естара масних киселина (преко 99%) за 60 min (Obayomi и сар. 2020). Нејестива уља, као што су рицинусово уље, махуа уље и прерађени отпад из млекаре, помешана у једнаким уделима, коришћена су за добијање биодизела двостепеним процесом (Balamurugan и сар. 2022). Максимални принос естара масних киселина од 96% се добија за 60 min на 55 °C, коришћењем 1% катализатора и брзине мешања од 600 o/min. Нанокатализатори на бази сулфатираног цирконијума и композита CaO/цирконијум коришћени су за естерификацију и трансестерификацију јако киселог рицинусовог уља, у којој је постигнута скоро 100% конверзија рицинусовог уља у метил-естре масних киселина, који првенствено садрже метил-рицинолеат (93,9%) (Andiena и сар. 2022).

Други двостепени процес производње биодизела, назван хидроестерификација, састоји се од хидролизе триацилглицерола у првом кораку, након чега следи естерификација слободних масних киселина у другом кораку. Роша (Rocha) и сарадници су хидролизовали рицинусово уље и естерификовали добијене слободне масне киселине користећи ниобијум оксид (Nb_2O_5) као катализатор у оба корака (Rocha и сар. 2010). Утицај температуре, молских односа вода/уље и метанол/масне киселине и концентрације катализатора анализирани су коришћењем експерименталног плана 2^3. У првом кораку на 300 °C, садржај слободних масних киселина се повећао на 75% када је молски однос вода/уље повећан са 5:1 на 20:1 у присуству 20% Nb_2O_5. За моделовање кинетике обе реакције примењени су псеудохомогени модели.

7.4 Нове технологије добијања биодизела од рицинусовог уља

Нове технологије производње биодизела, истраживане у последњој деценији, укључују примену наткритичних и поткритичних флуида, акустичне и хидродинамичке кавитације, микроталасног зрачења, микрореактора, ензима и реактивне екстракције (тј. истовремену екстракцију и метанолизу уља). Ове технологије нуде веће приносе биодизела са нижим односом метанол/уље, смањеном количином катализатора, краћим реакционим временом и мањим утрошком енергије од конвенционалних метода трансестерификације. Прегледи ових нових технологија за производњу биодизела из рицинусовог уља дати су у табелама 5–8.

7.4.1 Наткритична и поткритична трансестерификација

Примена катализатора у производњи биодизела има ограничења која су резултат високог садржаја слободних масних киселина и присуства воде у сировини, цене опреме, сложеног пречишћавања, великих количина отпадних вода итд. Међутим, биодизел се може добити и без катализатора у наткритичним и поткритичним условима (табела 5).

У наткритичним условима, двофазна или трофазна реакциона смеша обично постаје једна хомогена фаза, при чему се брзина реакције повећава због нелимитираног преноса масе, а алкохол делује као реактант и кисели катализатор (Kusdiana и Saka 2001, 2004; Pinnarat и Savage 2008). При томе, трансестерификација триацилглицерола и естерификација слободних масних киселина се одигравају истовремено, што омогућава коришћење отпадних и сирових уља са високим садржајем слободних масних киселина и воде без претходне обраде. Споредни производ, глицерол, настао у наткритичним условима, не садржи воду, што је иначе немогуће избећи у конвенционалним процесима. Укупни трошкови добијања биодизела у наткритичним условима, који су нижи од трошкова конвенционалне методе (Lim и сар. 2009), компензују повећане укупне капиталне трошкове. То је учинило ову производњу биодизела технолошки прихватљивом и економски конкурентном конвенционалним методама у случају јефтиних сировина (Lim и сар. 2009; Pinnarat и Savage 2008). Међутим, висока потрошња енергије и капитални трошкови једног наткритичног постројења чине га мање повољним за индустријску примену.

Узимајући у обзир многе предности добијања биодизела из биљних уља, у наткритичним условима, с једне стране, и високу цену постројења које ради под високим притисцима и температурама, с друге стране, многи истраживачи су се фокусирали на побољшање реакционих услова, тј. скраћивање времена реакције и смањење реакционе температуре и притиска. Штавише, супротно конвенционалној методи са алкалним катализаторима, вода у реакционој

Табела 5 Наткритична и поткритична трансестерификација рицинусовог уља

Порекло, квалитет	Реактор, запремина, l	Алкохол/уље mol/mol	Притисак, MPa	Темпе-ратура, °C	Проток, ml/min (време, min)	Принос (конверзија), %/ реакциони услови	Статистичка метода [а]	Референца
Бразил, фарм.	Континуални цевни, 0,042	Етанол / 40:1	20	250–375	0,8-2,5	74,2/40:1, 5%,[б] 20 MPa; 250 °C; 0,8 ml/min	-	Vieitez и сар, (2011)
Чиле, сирово	Шаржни, 0,083	Метанол / 43:1	10–43	250–350	15–90	96,5/40:1, 21 MPa; 300 °C, 90 min, 70 o/min	-	Román-Figueroa и сар. (2016)
Костарика, комер.	Шаржни, 10	Метанол / 30:1–60:1	6,77	265,8	5–35	98,26/50:1,6,77 MPa, 265,8 °C, 5 min	Метода најмањих квадрата	Torrentes-Espinoza и сар. (2017)
Бразил, комер.	Шаржни, 0,5	Етанол / 16:1–40:1	4,13–14,5	200–350	10–40	56,2/40:1, 14,5 MPa; 350 °C, 10 min 98,9/40:1, 9,52 MPa; 300 °C, 10 min, 0,1% NaOH	2^3 ПФД/МПО 2^4 ПФД/МПО	Rodríguez-Guerrero и сар. (2013)
Индија, комер.	Шаржни, 0,011	Метанол, етанол / 10:1–70:1 Метанол, етанол / 10:1–70:1	20	200–350	-	≈99/40:1,20 MPa, 350 °C, 40 min ≈18[в]/70:1;38[г]/60: 1,-, 200 °C, -	АФЈПЈ	Varma и Madras (2007)
Шпанија, раф.	Шаржни, 0,35	Метанол / 6:1–24:1	5–45	100–220	60–240	94,7/24:1; 3,6 MPa, 220 °C; 0,12% CH_3OK; 240 min	АФЈПЈ	Sánchez и сар. (2015b)

[а] ПФД – потпуни факторијални дизајн, МПО – методологија површине одзива, и АФЈПЈ – анализа фактора један по један. [б] Садржај воде у алкохолу: 0-10%.. [в] Метанол. [г] Етанол.

смеши доприноси приносу биодизела у наткритичним условима. На пример, максимални садржај етил-естара масних киселина од 74,2% постигнут је у континуалном цевном реактору који ради при следећим условима: 300 °C, 20 MPa, проток супстрата од 0,8 ml/min и концентрација воде од 5% (Vieitez и сар. 2011). Поред тога, примећен је позитиван утицај температуре на садржај етил-естара масних киселина до одређеног нивоа, након чега је дошло до деградације уља (88,7% на 375 °C). Некаталитичка наткритична трансестерификација сировог рицинусовог уља са метанолом истраживана је при молском односу метанол/уље од 43:1 и на температурама 250–350 °C (10–43 MPa) (Román-Figueroa и сар. 2016). Конверзија триацилглицерола се стално повећава са повећањем температуре и времена реакције, достижући конверзију од 100% на температурама вишим од 275 °C. Највећи садржај метил-естара масних киселина од 96,5% постигнут је на 300 °C (21 MPa) за 90 min, без термичког распадања метил-естара масних киселина. Међутим, садржај метил-естара масних киселина достиже само 46,2% на 350 °C за 15 min, што се приписује већој термичкој разградњи метил-естара рицинолне киселине на вишим температурама. С друге стране, Торентес-Еспоноза (Torrentes-Espinoza) и сарадници су добили 98,26% метил-естара масних киселина за 5 min на нижој температури од 265,8 °C, нижем притиску од 6,77 MPa и вишем молском односу метанол/уље од 50:1 (Torrentes-Espinoza и сар. 2017). Родригез-Гвереро (Rodríguez-Guerrero) и сарадници су постигли нижи садржај етил-естара масних киселина (56,2%) у шаржном реактору на 350 °C (14,5 MPa) и молском односу етанол/уље од 40:1 за 10 min (Rodríguez-Guerrero и сар. 2013), што је било супротно високом приносу етил-естара масних киселина (око 80%) које су добили Варма (Varma) и Мадрас (Madras) за 10 min под притиском од 20 MPa на истој температури, вероватно због позитивног утицаја притиска до 20 MPa (Varma и Madras 2007). Максимални принос око 99% из рицинусовог уља применом метанола и етанола је постигнут при молском односу алкохол/уље од 40:1 и температури од 350 °C (20 MPa) за 40 min (Varma и Madras 2007).

Тарнер (Turner) и сарадници су оптимизовали процес који се састоји од екстракције наткритичним угљеник(IV)-оксидом и ензимски катализоване метанолизе за одређивање маснокиселинског састава семена рицинуса (Turner и сар. 2004). Комерцијални препарат липазе Новозим 435 (Novozyme 435) катализује реакцију метанолизе у наткритичном угљеник(IV)-оксиду. Ефекти притиска (200–400 bar), температуре (40–80 °C) и концентрације метанола (1–5% в/в) и воде (0,02–0,18% в/в) на принос уља процењени су методологијом површине одзива у комбинацији са Бокс-Бенкеновим дизајном. Под оптималним условима од 300 bar, 80 °C, 7% в/в метанола и 0,02% в/в воде, степен екстракције уља је био 95,9%, слично ономе што је одређено конвенционалном методом која укључује екстракцију растварачем и трансестерификацију. Због

тога, развијеном процедуром се може одређивати садржај уља у рицинусовом семену и састав метил-естара масних киселина.

Много нижа конверзија рицинусовог уља у биодизел, отприлике 18% и 38%, при вишим концентрацијама алкохола, тј. молским односима метанол/уље од 70:1 и 60:1, редом, постиже се некаталитичким процесом на поткритичној температури алкохола (200 ºC) при истом притиску примењеном у наткритичном процесу (20 MPa) (Varma и Madras 2007). Међутим, када се реакција трансестерификације спроводи у поткритичним условима алкохола у присуству минималне количине катализатора (до 0,1% на основу масе уља) (Yin и сар. 2008a, 2008b), принос биодизела је сличан приносу у наткритичним условима, али се он постиже у много блажим условима рада. На пример, додавање минималне количине натријум-хидроксида (чак и мање од потребне за неутрализацију уља) може довести до конверзије од 98,9% при притиску који се ствара повећањем температуре (Rodríguez-Guerrero и сар. 2013). Принос метил-естара масних киселина од 94,7 % се постиже у поткритичним условима метанола (220 ºC, 36 bar) за 4 h у присуству 0,12% калијум-метоксида, док се принос метил-естара масних киселина већи од 90% може постићи у блажим условима (150 ºC, 10 bar) за 1 h (Sánchez и сар. 2015b).

7.4.2 Кавитациона трансестерификација

Кавитациони реактори користе феномен кавитације да побољшају реакцију трансестерификације. Кавитација укључује стварање и нестајање тзв. кавитационих „шупљина“ испуњених паром (мехурића) у течности, што ствара локализоване услове високе температуре и притиска, који могу значајно побољшати ефикасност реакције трансестерификације. Ови реактори користе различите изворе енергије, као што су акустични таласи (ултразвучни реактори) или кинетичка и енергија притиска течности која струји кроз сужење, на пример кроз отвор пригушнице или вентури цев (хидродинамички кавитациони реактори), да би интензивирали пренос масе. Током трансестерификације уља, колапс кавитационих „шупљина“ у близини контактне површине две немешљиве течности ствара веома фину емулзију, чиме се повећава површина контакта између реактаната и катализатора и повећава брзина реакције. Преглед радова који се баве трансестерификацијом потпомогнутом акустичном и хидроданимачком кавитацијом, микроталасима и микроканалима дат је у табели 6.

Употреба ултразвука у производњи биодизела има неколико предности у односу на класичне процесе, као што су побољшање преноса масе, краће време реакције и већа ефикасност. Процес је економски исплатив због мањих количина катализатора и алкохола и мање потрошње енергије (Koberg и сар. 2012; Sáez-Bastante и сар. 2015; Soni и сар. 2014; Veljković и сар. 2012).

Табела 6 Преглед нових технологија за производњу биодизела од рицинусовог уља заснованих на акустичној и хидродинамичкој кавитацији, микроталасима и микроканалима

Процес	Порекло, квалитет	Тип реактора	Алкохол/ уље, mol/mol	Катализатор / % од масе уља	Температура, °C	Оперативни услови	Проток, ml/min / време, min	Оптимални реакциони услови		Статистичка метода [a]	Референца
								Реакциони услови	Принос (конверзија), % / време, min		
Ултразвук	Израел	Ултразвучна сонда	Метанол–хлороформ (1:2)	SrO / 0,3 g	50	20 kHz, амплитуда 40%	0–5	-	92,1 / 5	-	Koberg и сар. (2012)
	Шпанија, комерцијалнп	Ултразвучна сонда	Метанол / 4:1–5:1	KOH / 0,8–1,4	45	20 kHz, радни циклус 70%, амплитуда 40%	-	45 °C, 4,87:1, 1,4%	86,57 / 3,8	3^4 ПФСД, МПО 3^2 ФД", МПО	Sáez-Bastante и сар. (2015)
		Ултразвучно купатило	-	[MMBIM] HSO4 / 0,05–0,2 mol/mol уља	-	30 Hz, 200 W	15–60	70 °C, 12:1, 0,1, 30 Hz, 200 W	95,9 / 35	ББД	Soni и сар. (2014)

Табела 6 Наставак

Процес	Порекло, квалитет	Тип реактора	Алкохол/ уље, mol/mol	Катализатор / % од масе уља	Температура, °C	Оперативни услови	Проток, ml/min / време, min	Оптимални реакциони услови		Статистичка метода [a]	Референца
								Реакциони услови	Принос (конверзија), % / време, min		
Хидродинамичка кавитација	Индија, сирово, нерафинисано	Кавитациони реактор	Метанол / 6:1–12:1	KOH / 0,6–1,4	50–70	-	15–65	60,3 °C, 9,82:1, 1,06%	92,27 / 50,86	3^4 ББД, МПО	Thakkar и сар. (2022b)
Микроталаси	Иран, рафинисано	Микроталасна пећница	Метанол / 6:1–12:1	KOH / 0,5–1,5	-	200–600 W	1–3	58 °C, 7,12:1, 1,44%, 500 W	92,15 / 2	3^4 ББД, МПО	Kord и сар. (2016)
	Индија, комерцијално	-	Етанол / 4:1–12:1	KOH / 0,8–1,8	-	100–300 W	3–9	-; 8:1; 1,4%, 275W	95 / 7	3^4 ББД, МПО	Thirugnanasambandham и сар. (2016)
	Индија, комерцијално	Микроталасни реактор	Метанол / 12:1	[MMBIM] HSO_4 / 0,05–0,2 mmol/mmol уља	50–90	140–280 W	5–25	70 °C, 12:1, 0,1, 245 W	96,7 / 10	АФЛПЈ	Soni и сар. (2014)

Табела 6 Наставак

Процес	Порекло, квалитет	Тип реактора	Алкохол/ уље, mol/mol	Катализатор / % од масе уља	Темпе-ратура, °C	Опера-тивни услови	Проток, ml/min / време, min	Оптимални реакциони услови		Статистичка метода [a]	Референца
								Реакциони услови	Принос (конвер-зија), % / време, min		
Микро-таласи	Израел	Микро-таласна пећница	Метанол–хлороформ (1:2)	SrO / 0,3 g	60	-	0–5	-	99,53 / 5	-	Koberg и сар. (2012)
Микро-реактори	Бразил, комерци-јално	Омега-облик	Етанол / 9:1, 12:1, 17:1, 25:1	NaOH / 0,5–1,5	30–70	-	0,0083–0,377	50 °C, 25:1, 1,0%	95,3 / 10	-	Martínez Arias и сар. (2012)
		Тесла-облик							96,7 / 10		
		Т-облик							93,5 / 10		

[a] АФЈП – анализа фактора један по један, ББД – Бокс-Бенкенов дизајн, МПО—методологија површине одзува, ПФСД – полуфракциони скрининг дизајн и ФД – факторијелни дизајн, .

Неколико студија показује да ултразвучна трансестерификација рицинусовог уља обезбеђује значајно смањени молски однос метанол/уље, време реакције и количину катализатора у односу на конвенционалну методу (Koberg и сар. 2012; Sáez-Bastante и сар. 2015; Soni и сар. 2014).

Сони (Soni) и сарадници су користили симетричну киселу јонску течности [MMBIM] HSO_4 за катализу ултразвучне трансестерификације неколико уља, укључујући рицинусово са високим садржајем слободних масних киселина (Soni и сар. 2014). Ова јонска течност има добру каталитичку активност и лако се може рециклирати. Уз деловање ултразвука, принос метил-естара масних киселина од 95,9% се постиже за 35 min, док је у одсуству соникације принос нешто већи (96,2%), али за значајно дуже време (5 h). Коберг (Koberg) и сарадници одредили су принос метил-естара масних киселина од 48,2% од масе семена и конверзију од 93,6% у једностепеној ултразвучној трансестерификацији рицинусовог семена катализованој стронцијум-оксидом (Koberg и сар. 2012). Стронцијум-оксид је добар катализатор трансестерификације јер се може одвојити из реакционе смеше и рециклирати.

Хидродинамичка кавитација је једноставан метод стварања кавитационих ефеката заснован на кинетичкој и енергији притиска течности која тече кроз сужење перфориране плоче (пригушнице), вентури цев, пригушни вентил итд. Када течност под високим притиском прође кроз сужење, локални притисак се смањује испод притиска паре течности, формирајући и урушавајући кавитационе „шупљине“, што изазива повећану локалну температуру и притисак, елиминише ограничења преноса масе и повећава брзину трансестерификације. Због тога су процесни параметри хидродинамичког кавитационог реактора виши од ултразвучних и конвенционалних реактора за мешање за производњу биодизела из нерафинисаног рицинусовог уља (Thakkar и сар. 2022b). На пример, принос биодизела од 92,3% је добијен под оптималним реакционим условима. Поред тога, физичкохемијска својства биодизела добијеног технологијом хидродинамичке кавитације испуњава захтеве ASTM стандарда за биодизел. Такође, овај процес се може једноставно повећати до нивоа ефикасне индустријске производње биодизела.

7.4.3 Микроталасна трансестерификација

Примена микроталасног зрачења у производњи биодизела значајно скраћује време реакције, јер се енергија предаје директно реактантима, мењајући начин на који се молекули крећу и међусобно делују без оштећења њихове структуре и омогућавајући лакше одвајање производа из реакционе смеше (Kord и сар. 2016; Thirugnanasambandham и сар. 2016). Микроталасна трансестерификација рицинусовог уља даје веће приносе естара масних киселина са мањом количином катализатора и за краће време реакције од конвенционалних метода, чиме се смањују потрошња енергије и трошкови

процеса (Koberg и сар. 2012; Soni и сар. 2014). Поред тога, принос биодизела добијен у микроталасној трансестерификацији рицинусовог уља са високим садржајем слободних масних киселина у присуству јонске течности [MMBIM] HSO_4 као катализатора је нешто већи за исто или краће време реакције (96,7% за 10 min) од приноса у присуству ултразвука под сличним реакционим условима (Soni и сар. 2014), као што се може видети у табели 6. Вреди напоменути да се јонска течност [MMBIM] HSO_4, која има ниску тачку топљења, може брзо издвојити хлађењем система по завршетку реакције. Такође, једностепена микроталасна трансестерификација киселог рицинусовог уља уз стронцијум-оксид као катализатора даје принос метил-естара масних киселина од 57,2% масе семена и конверзију од 99,95% за 5 min (Koberg и сар. 2012).

7.4.4 Трансестерификација у микрореакторима

Микрореактори могу значајно побољшати мешање између немешљивих реактаната, што повећава брзину преноса масе и принос биодизела. Надаље, повећање размере процеса у микрореакторима до индустријског нивоа може се лако спровести повећањем броја реактора, односно њиховим паралелним постављањем. Предност микрореактора је заснована на њиховој малој запремини која значајно интензивира пренос масе и топлоте смањењем пута дифузије реагујућих молекула и повећањем специфичне међуфазне површине, чиме се драстично смањује време задржавања реактаната у реактору. Мартинез Ариас (Martinez Arias) и сарадници (2012) су спровели континуалну етанолизу рицинусовог уља користећи микрореакторе са три различита облика микроканала (Т, омега и Тесла) да би побољшали пренос масе између реактаната и повећали брзину реакције и принос биодизела (табела 6). Проучавањем утицаја геометрије микроканала на принос етил-естара у реакцији катализованој натријум-хидроксидом (1,0%) на температури од 50 °C и при времену задржавања од 10 min, утврђено је да је конверзија у етил-естре масних киселина највећа у реактору са Теслиним микроканалима (96,7%), као резултат ефикаснијег мешања, затим са омега микроканалима (95,3%) и на крају са Т микроканалима (93,5%) (Martínez Arias и сар. 2012).

7.4.5 Трансестерификација катализована ензимима

Производња биодизела коришћењем ензима као биокатализатора има предности у поређењу са традиционалним методама, као што су благи услови реакције, лако пречишћавање и издвајање катализатора, биодизел високог квалитета, мања потрошња енергије и еколошки прихватљив процес. Са друге стране, недостаци су висока цена ензима, мала брзина реакције и захтев за строгом контролом услова реакције (Meher и сар. 2006). Преглед реакционих

услова ензимски катализоване трансестерификације рицинусовог уља дат је у табели 7.

Трансестерификација рицинусовог уља у присуству ензима липазе различитог порекла је изучавана у неколико студија. Значајни приноси метил- и етил-естара масних киселина постигнути су у присуству липаза из *Candida antarctica* b (de Oliveira и сар. 2004; Varma и Madras 2007; Yang и сар. 2005; Zarejousheghani и сар. 2016; Zhu и сар. 2020), *Thermomices lanuginosus* (de Oliveira и сар. 2004; Delgado и Pashova 2010; Maleki и сар. 2013), *Aspergillus orizae* (Andrade и сар. 2017a, 2017b, 2017c), *Pseudomonas cepacia* (Kumar и сар. 2020), *Rhizopus orizae* (Ragel 2018), *Burkholderia cepacia* L. (Baron и сар. 2014) и *R. communis* L. (Rivas и сар. 2023).

Принос естра масних киселина зависи од комбинованог утицаја порекла липазе, типа носача, технике имобилизације и примењених реакционих услова (Stamenković и сар. 2011). Добро је познато да алкохол показује инхибиторни ефекат на активност ензима током реакције. Пошто алкохол као реактант инхибира ензим, трансестерификација биљног уља катализована ензимима се обично изводи при ниским молским односима алкохол/уље. Стога се реакција обично изводи у присуству растварача, или се алкохол додаје у узастопним једнаким порцијама (постепено додавање) да би се минимизирао инхибиторни ефекат алкохола (Andrade 2017a, 2017b, 2017c; Baron и сар. 2014). Кумар (Kumar) и сарадници тврде да принос биодизела полако расте уз константно повећање молског односа пропан-2-ол/рицинусово уље са 3:1 на 6:1, док даље повећање овог молског односа на 9:1 смањује принос биодизела (Kumar и сар. 2020). Међутим, инхибиција липазе није уочена при релативно високим молским односима алкохол/уље од 12,6:1, 15,6:1 и 18,9:1 у присуству *n*-хексана као корастварача (Zarejousheghani и сар. 2016), вероватно због појачане растворљивости алкохола у рицинусовом уљу у присуству органског растварача, што смањује инхибицију ензима (Andrade и сар. 2019).

Употреба растварача смањује вискозност реакционе смеше, доприноси њеној хомогености и самим тим смањује ограничење преноса масе, а повећава брзину реакције (Ghaly и сар. 2010). Међутим, додавање растварача захтева његово одвајање од финалног производа, што води повећању трошкова (Stamenković и сар. 2011). Овај проблем се избегава извођењем ензимске реакције у наткритичним течностима, као што је наткритични угљеник(IV)-оксид. Поред тога, у овим реакционим условима може се смањити ограничење преноса масе, а брзина реакције повећати (Varma и Madras 2007). На пример, неки истраживачи су користили у ензимској реакцији *n*-хексан (Andrade и сар. 2017a, 2017b; Delgado и Pashova 2010; de Oliveira и сар. 2004) или наткритични угљеник(IV)-оксид (Varma и Madras 2007) као растварач, док су други истраживачи препознали предност спровођења ензимске трансестерификације

Табела 7 Ензими у трансестерификацији рицинусовог уља

Врста ензима / порекло	Алкохол	Алкохол/ уље, mol/mol	Ензим, %/ вода, %	Темпера-тура, °C	Време, h	Принос (конверзија), %/ реакциони услови	Експери-ментални дизајн [а]	Референца
Новозим 435 / *C. antarctica* b	Метанол Етанол	2:1–10:1	5–60 / -	30–70	0–20	50/5:1, 50 °C, 20%, 12 h 37/5:1, 45 °C, 20%, 12 h	АФЛПЈ	Varma и Madras (2007)
Новозим 435 / *C. antarctica* b	Метанол	3:1–12:1	1–3 / 0–1	30–60	0–31	97/6:1, 50 °C, 2%, 24 h	-	Yang и сар. (2005)
Новозим 435 / *C. antarctica* b	Метанол[б]	12,5:1–19:1	5 / 1	30–60	0,5	-	-	Zarejousheghani и сар. (2016)
Новозим 435 / *C. antarctica* b	Метанол	4:1–14:1	1–15 / 0,2–5,2	25–100	3–24	96[в]/10:1, 60 °C, 50% [Choline][H_2PO_4], 5%, 12 h	АФЛПЈ	Zhu и сар. (2020)
Lipozyme IM / *T. lanuginosus*	Етанол	3:1–10:1	5–20 / 0–10	35–65	0–8	98/3:1, 65 °C, 20%, 6 h	3[4] Тагучи	de Oliveira и сар. (2004)
Новозим 435 / *C. antarctica* b						81,4/10:1, 65 °C, 20%, 6 h		
Lipozyme IM / *T. lanuginosus*	Метанол	3:1	3–25	45	24	67,58/3:1, 45 °C, 15%, 24 h, 200 o/min	-	Maleki и сар. (2013)
Lipozyme IM / *T. lanuginosus*	Етанол	3:1–10:1	5–20 / 0–10	35–65	0–7	-/5:1, 35 °C, 15%/2%, 7 h, 200 o/min	-	Delgado и Pashova (2010)

Табела 7 Наставак

Врста ензима / порекло	Алкохол	Алкохол/ уље, mol/mol	Ензим, %/ вода, %	Темпера-тура, °C	Време, h	Принос (конверзија), %/ реакциони услови	Експери-ментални дизајн [a]	Референца
Eversa® Transform / *A. oryzae*	Метанол	4,5:1–7,5:1	2–10	30–50	8	91/6:1, 35 °C, 5%/5%, 8 h, 750 o/min	-	Andrade и сар. (2017a)
Eversa® Transform / *A. oryzae*	Метанол	6:1	10 / 0–10	35	8	94,21/6:1, 35 °C, 10%, 8 h, 750 o/min	АФЛПЈ	Andrade и сар. (2017b)
Resinase HT B / *A. oryzae*						88,05/6:1, 35 °C, 10%, 8 h, 750 o/min		
Eversa® Transform / *A. oryzae*	Метанол	4,5:1–7,5:1	2–10 / 0–10	35–45	8	94/6:1, 35 °C, 5%/5%, 8 h; 750 o/min	3[4] ЦКД/МПС	Andrade и сар. (2017c)
LTEB11 /*B. cepacia* L	Етанол	3:1–12:1	1–4,5	30, 45	0–24	90/3:1, 45 °C, 4,5%, 6 h	-	Baron и сар. (2014)
Имобилизована липаза / *P. cepacian* L	Пропан-2-ол	3:1–15:1	5–25 / -	35–65	5–30	78/6:1, 50±1 °C, 10%, 24 h	-	Kumar и сар. (2020)
Екстракт семена / *R. communis* L	Метанол	3:1–9:1	10, 20	37, 50	8	82,91/6:1, 37 °C, 20%, 8 h, 10% пуфер pH 4,5	-	Rivas и сар. (2023)

[a] АФЛПЈ – анализа фактора један по један. [б] Наткритични CO_2. [в] Принос естара из триолеина у оптималним реакционм условима.

у одсуству растварача (Baron и сар. 2014; Maleki и сар. 2013; Yang и сар. 2005), као што је повећање запреминске производности услед висококонцентрисаних супстрата. Ривас (Rivas) и сарадници су први применили екстракт липазе рицинусовог семена, тј. липазу у праху, као катализатор за трансестерификацију рицинусовог уља (Rivas и сар. 2023). Они су добили принос биодизела од 82,91% за 8 h под изабраним условима количине липазе од 20%, молског односа уље/метанол од 1:6, на pH = 4,5 (10% пуфер) и температури од 37 °C.

Додавање воде може повећати принос метил- и етил-естара масних киселина током ензимских реакција због њеног позитивног утицаја на каталитичку активност и стабилност липазе. Међутим, додавање већих количина може изазвати нежељене реакције (хидролиза естара масних киселина или триацилглицерола). Принос метил-естара масних киселина се повећава додавањем воде у реакциону смешу до 5%, а изнад ове вредности, принос опада (Andrade и сар. 2017b). Међутим, уочен је и негативан ефекат воде присутне у реакционој смеши на принос етил-естара масних киселина (de Oliveira и сар. 2004). Јанг и сарадници су известили да је количина воде која је првобитно била присутна у имобилизованој липази била довољна да одржи њену активност (Yang и сар. 2005).

Џу (Zhu) и сарадници су истраживали употребу препарата Новозим 435 у присуству јонске течности у трансестерификацији триолеина (Zhu и сар. 2020). У оптималним условима добијања биодизела из рицинусовог уља, принос естра од 96% је постигнут за 12 h. Резултати указују на побољшање процеса спроведеног у хомогеном режиму и ефикасно одвајање јонске течности и ензима, што омогућава њихову поновну употребу до пет циклуса.

7.4.6 Трансестерификација *in situ*

Симултана екстракција и трансестерификација уља рицинусовог семена, тзв. трансестерификација *in situ* или реактивна екстракција, примењује се, такође, за добијање биодизела са смањеним трошковима и за краће време реакције. Код реактивне екстракције, семе уљарица је у директном контакту са алкохолом и катализатором. Оваквим процесирањем се избегавају операције припреме семена и екстракција уља, што смањује цену финалног производа (Hincapie и сар. 2011). Преглед реакционих услова трансестерификације рицинусовог уља *in situ* дат је у табели 8.

У више истраживања реактивне екстракције рицинусовог семена користе се хомогени базни катализатори (калијум- или натријум-хидроксид) и метанол у присуству или без присуства корастварача (Dasari и сар. 2016; Dasari и Goud 2017; Madankar и сар. 2013; Pradhan и сар. 2012). Реактивна екстракција обично захтева веће молске односе алкохол/уље (150:1–500:1) и дуже време реакције (до 12 h) да би се постигла већа конверзија рицинусовог уља. Ђианг (Jiang) и

сарадници су добили релативно добар принос метил-естара масних киселина (87,41%) за 8 h самокатализоване реактивне екстракције проклијалог рицинусовог семена у присуству диметил-карбоната као ацил акцептора и растварача уља на умереној температури реакције од 35 °C (Jiang и сар. 2013).

Реактивна екстракција се може спровести као двостепени процес, при чему се у првом кораку, који траје 60 min, смањује садржај слободних масних киселина коришћењем сумпорне киселине као катализатора, након које следи трансестерификација катализована калијум-хидроксидом (Hincapie и сар. 2011). Овим процесом постигнут је мањи принос метил-естара масних киселина (око 50%) за 60 min, вероватно због нижег молског односа метанол/уље (20:1 у првом и 40:1 у другом кораку).

Дибоа (Dubois) је подвргавао љуспице („флекице“) од рицинусовог семена реактивној екстракцији метанолом (Dubois 2016). Најпре се цела семена спљоште двоструким проласком између назубљених ваљака, па се добијене љуспице суше топлим ваздухом (100 °C, 16 h) до садржаја влаге мањег од 2%. У првом кораку реактивне екстракције, раствор натријум-хидроксида у метанолу циркулише кроз перколационо колону са непокретним слојем сувих љуспица на 50 °C са временом задржавања од 30 min. У следећем кораку, анхидровани метанол пролази кроз колону током 5 min ради испирања течности заостале у непокретном слоју, након чега се течност дренира око 15 min. Поновљен пет пута, овај корак даје принос метил-естра масних киселина од 77,2%. Други производ, одмашћено семе (сачма), са 5,4% заосталог уља, суши се у сушници (120 °C, 4 h). Комбиноване течности из два корака се дестилују у вакууму да би се уклонио метанол. Затим се естарска фаза одваја од сировог глицерола центрифугирањем, испира топлом водом и суши под вакуумом.

Увођење микроталасног и ултразвучног зрачења у реактивну екстракцију убрзава екстракцију уља из рицинусовог семена и накнадну реакцију трансестерификације (Koberg и сар. 2012). Микроталаси загревају реакциону смешу брже од конвенционалне методе и убрзавају реакцију трансестерификације. Резултати су, такође, показали да је микроталасно зрачење ефикасније од ултразвучног због постизања виших температура. Код микроталасне реактивне екстракције, енергија микроталаса се преноси реакционој смеши на молекуларном нивоу, омогућавајући тренутну високу температуру и локализовано прегревање масе реакционе смеше (Koberg и сар. 2012). Микроталасно зрачење у реактивној екстракцији рицинусовог семена мешавином метанола и хлороформа у присуству стронцијум-оксида даје већу конверзију од 99,95% од конвенционалне и ултразвучне трансестерификације (80,88% и 93,63%, редом) за исто реакционо време (5 min) (Koberg и сар. 2012).

Табела 8 Преглед *in situ* процеса за производњу биодизела из семена рицинуса

Врста процеса	Порекло семена	Тип реактора, запремина, l	Алкохол / уље, mol/mol	Катализатор / % од масе уља	Температура, °C	Мешање, o/min	Оптимални реакциони услови и принос		Експериментални дизајн [a]	Референца
							Реакциони услови	Принос, % / време, min		
Реактивна екстракција	Индија	Шаржни, 0,25	Метанол / 150:1–300:1	NaOH[б] / 0,5–2	30–60	200–600	40 °C, 250:1, 1%, 600 o/min, 0,75 mm	≈93 / 240	АФЈПЈ	Dasari и сар. (2016)
	Индија	Шаржни, 0,5	Метанол / 400:1–500:1	KOH[в]/ 1–2	65	600–1200	65 °C, 400:1, 1,5%, 1000 o/min, -	95 / 378	3[3] ЦКД, МПО	Dasari и Goud (2017)
	Индија	Шаржни, 0,25	Метанол / 50:1–250:1	KOH / 0,5–2	35–65	200–800	65 °C, 250:1, 1%, 600 o/min, -	96,1 / 180	АФЈПЈ	Madankar и сар. (2013)
	Индија	Шаржни, 0,25	Метанол / 100:1–350:1	KOH / 0,5–1,5	45–60	100–600	55 °C, 225:1, 1%, 350 o/min	88,2 / -	2[4] ЦКД, МПО	Pradhan и сар. (2012)
Аутокатализована реактивна екстракција	Кина, проклијало	-	Диметилкарбонат / 5–15	Липазе (рицинусово семе)	30–45	180	35 °C, 12,5 ml/g, 72 h клијања,[е] 480 min, 2,11% вода	87,41 / 480	АФЈПЈ	Jiang и сар. (2013)

Табела 8 Наставак

Врста процеса	Порекло семена	Тип реактора, запремина, l	Алкохол/ уље, mol/mol	Катализатор / % од масе уља	Темпе-ратура, °C	Мешање, o/min	Оптимални реакциони услови и принос		Експери-ментални дизајн [a]	Референца
							Реакциони услови	Принос, % / време, min		
Двостепени процес: 1) естерифи-кација	Колумбија	Шаржни, 0,1	Етанол / 40:1	H_2SO_4 / 1%	60	300	-		-	Hincapié и сар. (2011)
2) трансесте-рификација			Етанол / 20:1	KOH / 1%			-	≈50 / 60		
Трансесте-рификација, загревање уз рефлукс	Израел	Шаржни, 0,05	Метанол-хлороформ (1:2)	SrO / 0,3 g	60	-	-	80,88 / 5	-	Koberg и сар. (2012)
Микро-таласна трансесте-рификација		Микроталасна пећница (1100 W)			60	-	-	99,95 / 5		
Ултразвучна трансесте-рификација		Ултразвучна сонда (20 kHz, 600 W)			50		-	93,63 / 5		

Табела 8 Наставак

Врста процеса	Порекло семена	Тип реактора, запремина, l	Алкохол / уље, mol/mol	Катализатор / % од масе уља	Темпе-ратура, °C	Мешање, o/min	Оптимални реакциони услови и принос		Експери-ментални дизајн [a]	Референца
							Реакциони услови	Принос, % / време, min		
Симултана ултразвучна и микро-таласна трансесте-рификација	Индија	Хибридни реактор (ултразвук: 40 kHz, 50 W; микроталаси: 2450 MHz, 10–800 W), шаржни, 0,5	Метанол / 75:1–375:1	KOH / 0,5–2,5	45–60		43 °C, 350:1, 1,74%	93,5 / 30	5[4] ЦКД, МПО	Thakkar и сар. (2019)
	Индија (гама зрачено, 9 kGy)	Хибридни реактор (ултразвук: 40 kHz, 50 W; микроталаси: 2450 MHz, 10–800 W), шаржни, 0,5	Метанол / 200:1–350:1	KOH / 1,0–1,8	35–65	-	52,5 °C, 288:1, 1,33%0	96,0 / 30	3[5] ББД, МПО	Thakkar и сар. (2022a)

[a] АФЈПЈ – анализа фактора један по један. ББД – Бокс-Бенкенов дизајн, МПО—методологија површине одзива и ЦКД – централни композитни дизајн.
[б] KOH, NaOH са 10% в/в *n*-хексана (у односу на метанол) у оптималним условима. [в] KOH са 5-15% vol. *n*-хексана (у односу на метанол).

Такар и сарадници су истраживали реактивну екстракцију користећи комбиновани микроталасно-ултразвучни реактор и закључили да је принос биодизела из гама озраченог семена рицинуса (Thakkar и сар. 2022a) већи од приноса из нетретираног семена (Thakkar и сар. 2019).

7.5 Трансестерификација мешавина уља

Физичкохемијска својства биодизела добијеног од рицинусовог уља могу се побољшати намешавањем са дизел горивом или биодизелом добијеним из других сировина. Међутим, алтернативни приступ је мешање различитих уљаних сировина пре трансестерификације. На овај начин, недостаци једне уљане сировине могу се превазићи својствима друге. Рицинусово уље има изузетно високу вискозност и киселински број, али одличну оксидациону стабилност, тако да се меша са другим, мање вискозним и мање оксидационо стабилним уљаним сировинама, као што су рибље уље (Valentini и сар. 2022), махуа уље, липидни отпад из млекаре (Balamurugan и сар. 2022), уље барбадоског орашчића (Chang и сар. 2017), коришћено јестиво уље (Hadiyanto и сар. 2018, Kodgire и сар. 2022) и уља соје и памука (Meneghetti и сар. 2007), може смањити вискозност мешавине и киселински број и побољшати његову оксидациону стабилност и процес пречишћавања биодизела у поређењу са оним произведеним од чистог рицинусовог уља.

Удео уља који се користи у мешавини утиче на својства биодизела. На пример, иако је мешавина коришћеног јестивог и рицинусовог уља у односу 1:2 дала већи принос биодизела (99,2%), боља физичкохемијска својства биодизела, које скоро задовољавају стандард биодизела, постигнута су коришћењем мешавине коришћеног јестивог и рицинусовог уља у односу 1:1 (Hadiyanto и сар. 2020).

Неки истраживачи су комбиновали рицинусово уље са компатибилним уљима, као што је карања (Karmakar и сар. 2021; Kumar и сар. 2019). Мешавина има већи киселински број од појединачних сировина, па се стога подвргава претходној физичкој обради. Филтрацијом се уклањају нерастворљиве честице, док се загревањем смањује садржај влаге (Kumar и сар. 2019), а естерификацијом садржај слободних масних киселина (Karmakar и сар. 2021). Коришћењем претходно физички обрађених хибридних уља (карања/рицинусово уље 1:1 в/в) (Kumar и сар. 2019), добија се нешто већи принос (око 82%) пропил-естара масних киселина у истим реакционим условима (молски однос пропан-2-ол/хибридно уље од 6:1, реакциона температура од 50 °C, 10% имобилизоване липазе из *P. cepacia* и време реакције од 24 h), него трансестерификацијом уља рицинуса (78%) (Kumar и сар. 2020) и карање (75%) (Kumar и сар. 2018a). Ради истраживања ефеката процеса услова (температура реакције, концентрација катализатора и молски однос метанол/мешавина уља) на трансестерификацију претходно естерификоване мешавине рицинусовог

уља, махуа уља и отпадних липида из млекаре у једнаким односима на принос, тачку паљења и вискозност биодизела коришћен је Тагучијев дизајн (Balamurugan и сар. 2022). Принос биодизела од 95,97%, са тачком паљења од 182 °C и вискозношћу од 1,3 mm^2/s постигнут је при молском односу метанол/мешавина уља од 1:12 и 3% калијум-хидроксидом на 55 °C.

У реактивној екстракцији појединачних уља (*Calophillum inophillum*, рицинусово, сојино, палмино и коришћено јестиво уље) и њихових мешавина, изведеној при молском односу метанол/уље од 6:1 на 60 °C, највећи принос метил-естара масних киселина од 90,9% постигнут је са палминим уљем за 2,5 h (Hadiyanto и сар. 2020). Са мешавином уљаних сировина, максимални принос метил-естара масних киселина је 87,9%. Физичкохемијска својства биодизела добијених од мешавина уљаних сировина, као што су киселински, сапонификациони, јодни и цетански број, нису значајно побољшана у поређењу са биодизелима добијеним од појединачних сировина, осим густине и вискозности. Поред тога, киселински број, густина и вискозност су већи од вредности специфицираних стандардом квалитета за биодизел (Hadiyanto и сар. 2020).

7.6 Горива својства биодизела од рицинусовог уља

Својства биодизела добијеног трансестерификацијом рицинусовог уља морају бити у опсезима дефинисаним стандардима квалитета за биодизел, на пример, европским стандардом EH14214 или америчким стандардом АСТМ Д 6751, како би се избегла потенцијална оштећења мотора возила (Osorio-González и сар. 2020). Физичкохемијска и реолошка својства уљаних сировина одређују одговарајуће карактеристике добијеног биодизела. Ацилглицероли биљних уља садрже дуге угљоводоничне ланце масних киселина, што утиче на квалитет горива, стабилност и ефикасност конверзије. Поред тога, већи садржај слободних масних киселина у уљаној сировини првенствено утиче на сапонификациони и јодни број биодизела. Иако се индустрија биодизела шири, квалитет и стабилност биодизела остају главни циљ и предмет бројних студија (Zakaria и сар. 2022). Физичкохемијска својства биодизела од рицинусовог уља су представљена у табели 9.

Генерално, биодизел се одликује већом густином и вискозношћу у поређењу са дизел горивом. Густина и вискозност биодизела од рицинусовог уља обично су већи од вредности дефинисаних стандардом (Aboelazayem и сар. 2018; Azad и сар. 2016; Ba и сар. 2022; Banerjee и сар. 2017; Bueno и сар. 2017; Conceição и сар. 2007; Dalvand и Mahdavian 2017; Encinar и сар. 2011; Gokdogan и сар. 2015; Hajlari и сар. 2019; Ismail и сар. 2014; Keera и сар. 2018; Lateef и сар. 2014; Li и сар. 2019; Olatayo и сар. 2022; Rivas и сар. 2023; Sattanathan и сар. 2015), са неким изузецима (Kumar и сар. 2020; Negm и сар. 2016).

Табела 9 Физичкохемијска својства биодизела од рицинусовог уља

Густина на 15 °C (kg/m^3)	Вискозност на 40 °C (mm^2/s)	Киселински број (mg KOH/g)	Јодни број (g I_2/100 g)	Садржај воде (%)	Тачка паљења (°C)	Тачка течења (°C)	Тачка замућења (°C)	Цетански број	Референца
935,12	18,6	-	-	-	180	-20	-13	-	Aboelazayem и сар. (2018)
920	11	0,351	-	0,034	-	-	-	58	Ba и сар. (2022)
913-920	-	-	-	< 0,005	>160	-	-13,4	-	Azad и сар. (2016)
945,2	16,50	-	-	-	189,4	-35	-19	-	Sattanathan и сар. (2015)
932,4	15,07	-	-	0,107	182	-	-	-	Gokdogan и сар. (2015)
866,7[а]	7,21[б]	-	-	-	-	-	-	-	Lateef и сар. (2014)
917,16	14,85	-	82,49	0,06	205	-	-	36,91	Encinar и сар. (2011)
921	-	-	-	-	130	-	-	-	Ismail и сар. (2014)
878	4,65	-	82,7	-	151	-15	0	55,82	Negm и сар. (2016)
890	13,47	0,49	-	-	180	12	17	-	Kumar и сар. (2020)

Табела 9 Наставак

Густина на 15 °C (kg/m^3)	Вискозност на 40 °C (mm^2/s)	Киселински број (mg KOH/g)	Јодни број (g I_2/100 g)	Садржај воде (%)	Тачка паљења (°C)	Тачка течења (°C)	Тачка замућења (°C)	Цетански број	Референца
927,9	13,75	-	-	-	120	-	-	-	Conceição и сар. (2007)
1120	2,80	0,993	-	-	105	30,2	40,5	45	Dalvand и Mahdavian (2017)
946,1	15,40	0,63	-	0,15	194	-30	-18	43,7	Keera и сар. (2018)
913	10,80	0,2883	-	0,029	162	-	-	57,2	Li и сар. (2019)
877,42[в]	5,87	0,49	21,2	-	291	-8	7	-	Olatayo и сар. (2022)
926	14,17	-	-	-	164	-	-23	-	Hajlari и сар. (2019)
920,5	18,55	0,25	-	0,006	170	-	-	-	Banerjee и сар. (2017)
922,9	14,50	83,4	-	-	273,1	-	-	50	Bueno и сар. (2017)
860-900	3,5-5,0	0,50 макс.	120 макс.	<0,05	101 min	-	-	51 min	SRPS EN 14214 (2019)

[а] На 28 °C. [б] На 30 °C. [в] На 25 °C

Цетански број одређује време између убризгавања горива у цилиндар за сагоревање и његовог паљења (већи цетански број – краће време). Неки истраживачи су открили да је цетански број биодизела од рицинусовог уља нижи од дефинисаног европским стандардом за биодизел (>51), што се може објаснити присуством ОН група, које теже да образују водоничне везе, и двоструке везе рицинолне киселине у метил- и етил-естрима (Aboelazayem и сар. 2018; Encinar и сар. 2011; Hassan и сар. 2022; Keera и сар. 2018; Kumar и сар. 2020). С друге стране, неки истраживачи су утврдили веће цетанске бројеве – од 55–80 (Ba и сар. 2022; Gokdogan и сар. 2015; Li и сар. 2019; Negm и сар. 2016; Rivas и сар. 2023; Saribiyik и сар. 2011; Vázquez и сар. 2020). Цетански број мешавине биодизела од рицинусовог и сојиног уља повећава се са повећањем садржаја биодизела од рицинусовог уља у мешавинама, чинећи га добрим цетанским адитивом у различитим биодизелима (Saribiyik и сар. 2011). Цетански број опада са смањењем дужине ланца и повећањем гранања и незасићености (Keera и сар. 2018).

Тачке замућења и течења су веома важна својства биодизела, одговорна за перформансе мотора на ниским температурама (Kumar и сар. 2020, Hassan и сар. 2022). Тачка замућења се дефинише као температура на којој компонента биодизела са највишом тачком топљења кристалише из раствора. На овој температури почиње замућење биодизела при његовом хлађењу (Hassan и сар. 2022; Stamenković и сар. 2021). Тачка течења је најнижа температура на којој се при хлађењу биодизела при прописаним условима тестирања у датом кратком временском периоду више не уочава течење (температура стињавања), односно може да се још уочи течење (температура течења). Практично гледано, то је, у ствари, најнижа температура на којој се гориво још може убризгати (Hassan и сар. 2022). Добро је познато да биодизел има више тачке замућења и течења (Hassan и сар. 2022; Kumar и сар. 2020) него дизел гориво. Међутим, у неким студијама, биодизел од рицинусовог уља има веома ниске тачке замућења и течења, што га чини добром алтернативом у зимским условима (Negm и сар. 2016). Због тога би се у одређеним случајевима могао користити као адитив за дизел гориво за побољшање својстава хладног течења (Keera и сар. 2018).

Тачка паљења је температура на којој се изнад површине горива образује довољна количина пара да дође до њиховог паљења али се не наставља процес сагоревања горива. На температурама нижим од тачке паљења може се руковати горивом без опасности од пожара, па је њено познавање значајно за безбедан транспорт, руковање и складиштење биодизела. Утврђено је да је тачка паљења биодизела од рицинусовог уља изнад граница дефинисане америчким (> 130 °C) и европским (> 101 °C) стандардима (Conceição и сар. 2007; Gokdogan и сар. 2015; Ismail и сар. 2014; Li и сар. 2019; Negm и сар. 2016;

Sattanathan и сар. 2015). Поред тога, тачка паљења се повећава са повећаним уделом биодизела од рицинусовог уља у мешавинама са дизел горивом (Hassan и сар. 2022; Keera и сар. 2018). Стога би биодизел од рицинусовог уља могао бити адитив који повећава тачку паљења намешаних горива (Keera и сар. 2018).

Биодизел од рицинусовог уља обично има већи садржај воде него што је дефинисано стандардом, с ретким изузецима (Li и сар. 2019), вероватно због хигроскопне природе рицинусовог уља (Gokdogan и сар. 2015; Keera и сар. 2018; Ubaid Hussain и сар. 2022). Међутим, присуство воде у биодизелу није пожељно јер може изазвати корозију, подстицати раст микроба и учествовати у формирању емулзија и реакцијама хидролизе и оксидације (Encinar и сар. 2011; Keera и сар. 2018).

Неки од горе наведених проблема би се могли превазићи мешањем биодизела од рицинусовог уља са дизел горивом (Б5, Б6, Б10, Б20 и Б30) (Aboelazayem и сар. 2018; Ba и сар. 2022; Encinar и сар. 2011; Keera и сар. 2018; Rivas и сар. 2023; Ubaid Hussain и сар. 2022; Vázquez и сар. 2020) или биодизелом од другог биљног уља (Saribiyik и сар. 2011). Мешавине са до 20% биодизела од рицинусовог уља у дизел гориву би могле задовољити европске стандарде за садржај воде и тачку паљења биодизела. Ипак, све мешавине имају високу густину и високу вискозност (Gokdogan и сар. 2015). Међутим, мешавина са 10% биодизела од рицинусовог уља у дизел гориву са ултра ниским садржајем сумпора има кинематску вискозност унутар стандарда, али је намешавање снизило тачку замућења (Berman и сар. 2011). Биодизел од рицинусовог уља (10-20%) намешан са биодизелом од сојиног уља даје горива својства унутар опсега прописаног европским стандардом (Saribiyik и сар. 2011). Својства биодизела од рицинусовог уља (Б100), осим вискозности и садржаја воде, и његових мешавина са дизел горивом Б10 и Б20 су у оквиру специфицираног стандарда за биодизел АСТМ Д 6751 (Forero 2005).

Вредност сапонификационог броја рицинусовог уља опада након трансестерификације (са 186,4 mg KOH/g уља на 86,0 mg KOH/g биодизела). Даље смањење вредности сапонификационог броја може се постићи намешавањем биодизела од рицинусовог уља са дизел горивом у односима 10:90 (1,43 mg KOH/g) до 30:70 (4,32 mg KOH/g) (Ubaid Hussain и сар. 2022).

Током реакције трансестерификације, киселински број рицинусовог уља се смањује (са 2,30 mg KOH/g на 1,09 mg KOH/g). Додавање дизел горива биодизелу од рицинусовог уља изазива очекивано даље смањење киселинског броја. Што је већи проценат биодизела од рицинусовог уља у мешавини, то је већи и киселински број (0,52 mg KOH/g за Б10 и 0,99 mg KOH/g за Б30) (Ubaid Hussain и сар. 2022).

Јодни број биодизела од рицинусовог уља је у оквиру стандарда EH14214 и сличан је јодном броју рицинусовог уља од кога је добијен (Negm и сар. 2016;

Ubaid Hussain и сар. 2022; Vázquez и сар. 2020). Поред тога, јодни број биодизела од рицинусовог уља је нижи од јодног броја биодизела добијеног од других уљаних сировина, као што су соја, уљана репица и сунцокрет, што указује на његову већу стабилност (Negm и сар. 2016). Међутим, намешавање биодизела од рицинусовог уља са дизел горивом може довести до даљег смањења степена незасићености и на тај начин побољшати оксидациону стабилност током складиштења (Ubaid Hussain и сар. 2022; Vázquez и сар. 2020).

Биодизел од рицинусовог уља садржи већи проценат кисеоника, који смањује његову енергетску вредност, али и доприноси потпунијем сагоревању биодизела (Conceição и сар. 2007). Међутим, одсуство азота и сумпора га чини веома компатибилним за намешавање с дизел горивом ради смањења емисија (Das и сар. 2018).

7.7 Оптимизација производње биодизела од рицинусовог уља

Утицај реакционих услова на брзину реакције трансестерификације и принос биодизела се не може генерализовати. Одређивање оптималних радних и реакционих услова неопходно је да би се максимизирао принос и смањили трошкови производње биодизела (Stamenković и сар. 2011). Метод оптимизације који укључује промену једног по једног фактора док се други одржавају константним, позната као анализа фактора један по један[1], захтева време и увећава трошкове истраживања. Поред тога, достигнути оптимум је непоуздан због неуважавања међусобне интеракције процесних фактора. Ефикаснији и поузданији начин оптимизације процесних фактора је примена различитих статистичких метода (Veljković и сар. 2012). Ефекти процесних фактора и њихових интеракција на перформансе процеса добијања биодизела могу се одредити комбиновањем методологије површине одзива с неким експерименталним дизајном (Montgomery 2005). У табелама 4–8 дат је преглед претходног рада на оптимизацији добијања биодизела из рицинусовог уља применом статистичког приступа.

У неким истраживањима, реакциони услови трансестерификације рицинусовог уља оптимизовани су анализом процесних фактора један по један (Akhabue и Okvundu 2019; Andrade и сар. 2017b; Ba и сар. 2022; Dasari и сар. 2016; Du и сар. 2018; Encinar и сар. 2011; Ismail и сар. 2014; Jiang и сар. 2013; Keera и сар. 2018; Khan и сар. 2022; Li и сар. 2019; Liu и сар. 2022; Madankar и сар. 2013; Naidu и Venkatesvarlu 2022; Negm и сар. 2017a, 2017b; Roy и сар. 2020a, 2020b; Sánchez и сар. 2015b; Soni и сар. 2014; Varma и Madras 2007; Zhu

[1] Енг. One-factor-at-a-time method.

и сар. 2020). Принос биодизела се повећава са повећањем количине катализатора до одређеног нивоа због повећања укупног броја активних места доступних за реакцију (Du и сар. 2018; Khan и сар. 2022; Liu и сар. 2022), након чега се принос биодизела смањује због отежане дифузије реактаната кроз јако вискозну реакциону смешу (Ba и сар. 2022; Du и сар. 2018; Ismail и сар. 2014; Khan и сар. 2022; Li и сар. 2019; Liu и сар. 2022; Negm и сар. 2017a, 2017b), бочне реакције сапонификације између вишка хомогеног базног катализатора и слободних масних киселина присутних у рицинусовом уљу (Encinar и сар. 2011; Keera и сар. 2018; Liu и сар. 2022), или молекуларних сметњи на активним местима, које успоравају пренос масе у реакционој смеши (Roy и сар. 2020a).

Повећање молског односа метанол/уље позитивно утиче на принос биодизела. Међутим, вишак метанола изазива растварање споредног производа – глицерола, изазивајући повратну реакцију и, последично, отежавајући одвајање глицерола (Ba и сар. 2022; Ismail и сар. 2014; Khan и сар. 2022; Soni и сар. 2014) и смањење приноса биодизела због веће нечистоће (Sánchez и сар. 2015b). Метанол присутан у великом вишку смањује принос биодизела због разблаживања катализатора (Du и сар. 2018; Liu и сар. 2022; Roy и сар. 2020b), акумулације алкохола и вискозне реакционе смеше (Keera и сар. 2018) или се молекули алкохола скупљају у вишку на активним местима на површини катализатора (Du и сар. 2018; Soni и сар. 2014). Поред тога, вишак алкохола у реакцији може заузети активна места на површини хетерогеног катализатора, погоршати издвајање и поновну употребу катализатора (Li и сар. 2019) и повећати трошкове добијање биодизела у поређењу са конвенционалном методом због веће енергије потребне за рекуперацију алкохола (Dasari и сар. 2016).

Виша температура повећава брзину реакције због ниже вискозности уља. Међутим, повећање реакционе температуре изнад тачке кључања алкохола изазива губитак алкохола у реакционој смеши, чиме се смањује принос биодизела (Ba и сар. 2022; Soni и сар. 2014). Ово се избегава извођењем реакције уз повратни кондензатор.

У оптимизацији добијања биодизела из рицинусовог уља, коришћено је неколико експерименталних дизајна, као што су потпуни факторијелни (Rodríguez-Guerrero и сар. 2013), централни композитни (Andrade и сар. 2017c; Atadashi и Darius 2021; Banerjee и сар. 2017; Chaudhary и сар. 2018; Dasari и Goud 2017; da Silva и сар. 2009; Dias и сар. 2013; Elango и сар. 2019; Halder и сар. 2015; Karmakar и сар. 2020; Kılıç и сар. 2013; Naveenkumar и Baskar 2021; Sánchez и сар. 2015a; Satyanarayana и сар. 2019; Sukpancharoen и сар. 2022), ротирајући централни композитни (Aboelazayem и сар. 2018; Cavalcante и сар. 2010; Jeong и Park. 2009), Бокс-Бенкенов (Kord и сар. 2016; Thirugnanasambandham и сар. 2016), Тагучијев (de Oliveira и сар. 2004, 2005; Karmakar и сар.

2018; Ramezani и сар. 2010) дизајн, полуфракциони скрининг (Sáez-Bastante и сар. 2015) и метода најмањих квадрата (Torrentes-Espinoza и сар. 2017). Експериментални дизајн се углавном комбинује са методологијом површине одзива, осим у једној студији у којој је примењена вештачка неуронска мрежа (Banerjee и сар. 2017). Најчешће оптимизовани процесни фактори су молски однос алкохол/уље, реакциона температура, количина катализатора и радни притисак (за наткритичне процесе), док су време реакције и интензитет мешања ретко разматрани. Статистичким методама оптимизована је реакција естерификације слободних масних киселина уља (Halder и сар. 2015; Karmakar и сар. 2018), оба корака двостепеног процеса (Sánchez и сар. 2019) и трансестерификација рицинусовог уља у присуству хомогених (Cavalcante и сар. 2010; Chaudhary и сар. 2018; da Silva и сар. 2006; Dias и сар. 2013; Elango и сар. 2019; Jeong и Park 2009; Kılıç и сар. 2013; Obayomi и сар. 2020; Sánchez и сар. 2015a; Satyanarayana и сар. 2019; Sukpancharoen и сар. 2022) и хетерогених (Atadashi и Darius 2021; Baskar и сар. 2018; Karmakar и сар. 2020; Naveenkumar и Baskar 2021) катализатора.

Међу четири процесна фактора – реакционо време, реакциона температура, концентрација катализатора и молски однос метанол/уље, реакциона температура има најзначајнији утицај на кисело катализовану естерификацију слободних масних киселина рицинусовог уља као предтретмана у производњи биодизела (Halder и сар. 2015). Поред реакционе температуре, значајни су квадратни ефекти реакционог времена, реакционе температуре и молског односа метанол/уље, као и интеракција између реакционог времена и температуре. Мала грешка између предвиђених и стварних вредности концентрације слободних масних киселина указала је на валидност и тачност модела у оквиру проучаваног опсега процесних фактора. С друге стране, Кармакар (Karmakar) и сарадници су утврдили да молски однос метанол-уље има најзначајнији ефекат, док је реакционо време безначајно код естерификације слободних масних киселина рицинусовог уља у присуству киселог катализатора (Karmakar и сар. 2018; Sukpancharoen и сар. 2022).

Санчез (Sánchez) и сарадници су оптимизовали сваку фазу двостепене производње биодизела из рицинусовог уља, узимајући у обзир само два параметра процеса – молски однос метанол/уље и концентрације катализатора као најутицајније факторе (Sánchez и сар. 2019). Спроведена анализа је показала да је двостепени производни процес био одржив коришћењем мноштва комбинација реакционих услова, који су обезбедили да садржај метил-естри масних киселина буде преко границе од 96,5% дефинисане европским стандардом EH 14214.

Хомогена базно катализована трансестерификација рицинусовог уља је чешће оптимизована од кисело катализоване. У кисело катализованој

трансестерификацији рицинусовог уља, реакциона температура има значајнији утицај на принос метил-естара масних киселина од молског односа метанол/уље и концентрације катализатора (Chaudhary и сар. 2018). Сви тестирани процесни фактори хомогене трансестерификације рицинусовог уља у присуству калијум-хидроксида су значајни (Sukpancharoen и сар. 2022). Под оптималним условима (молски однос метанол/уље 4,02:1, количина катализатора калијум-хидроксида 0,90%, температура 49,9 °C и трајање реакције 59 min), добијен је принос метил-естара масних киселина од 88,25% који се слаже са приносом метил-естара масних киселина предвиђеног моделом. Међутим, Санчез и сарадници наводе молски однос метанол/уље и концентрацију калијум-метоксида као најутицајније процесне факторе, док температура и време трајања реакције имају мањи утицај на принос метил-естара масних киселина унутар дефинисаних опсега процесних фактора (Sánchez и сар. 2015a). Молски однос метанол/уље, концентрација катализатора, температура реакције и време реакције били су најзначајнији процесни фактори у трансестерификацији рицинусовог уља у присуству хомогеног базног катализатора (Obayomi и сар. 2020; Sánchez и сар. 2015a; Sukpancharoen и сар. 2022). Молски однос метанол/уље, реакциона температура и време реакције, њихови и квадратни ефекти концентрације катализатора, као и интеракције молског односа метанол/уље са концентрацијом катализатора и временом, концентрације катализатора са реакционом температура и временом и реакционе температуре са временом, значајно утичу на синтезу метил-естара масних киселина из рицинусовог уља коришћењем алкалног катализатора (Satyanarayana и сар. 2019). С друге стране, Еланго (Elango) и сарадници су открили да молски однос метанол/уље и температура, њихова интеракција и квадратни ефекат концентрације калијум-хидроксида и температуре показују значајне ефекте на добијање метил-естара масних киселина (Elango и сар. 2019). Диас (Dias) и сарадници су истраживали утицај температуре и времена реакције на принос биодизела и његов квалитет, односно на киселински број, кинематску вискозност и садржај метил-естара масних киселина, и утврдили да је линеарни ефекат реакционог времена најзначајнији, а затим реакциона температура (Dias и сар. 2013). Резултати статистичке анализе указују на то да линеарни ефекти појединачних процесних фактора, односно температуре реакције, молског односа метанол/уље и концентрације катализатора, позитивно утичу на принос метил-естара масних киселина (у опадајућем реду) и да су значајнији од квадрата реакционе температуре (Kılıç и сар. 2013).

Регресиона анализа је показала да у етанолизи рицинусовог уља катализованој натријум-хидроксидом молски однос етанол/уље није имао значајан утицај, да је концентрација катализатора имала негативан ефекат, док су температура и време реакције позитивно утицали на принос етил-естара масних киселина (da Silva и сар. 2006). Супротно, Кавалканте (Cavalcante) и

сарадници (2010) су известили о најзначајнијем утицају концентрације катализатора на принос етил-естара масних киселина, праћен молским односом етанол/уље и временом реакције (Cavalcante и сар. 2010). Такође, потврђено је да реакциона температура не утиче значајно на метанолизу рицинусовог уља, вероватно због његове високе растворљивости у метанолу (Jeong и Park 2009). Рамезани (Ramezani) и сарадници оптимизовали су само два од четири фактора, односно температуру реакције и интензитет мешања, и нагласили да цена и квалитет биодизела могу помоћи у избору услова реакције (Ramezani и сар. 2010).

У случају хетерогено катализоване метанолизе, анализа варијанси (АНОВА) и регресиона анализа су показале да су појединачни и квадратни ефекти концентрације катализатора и молског односа метанол/уље значајно утицали на принос биодизела (Atadashi и Darius 2021; Baskar и сар. 2018). С друге стране, утицаји реакционе температуре, времена и интеракције реакционе температуре са молским односом метанол/уље и концентрацијом катализатора јесу статистички безначајни (Atadashi и Darius 2021). Појединачни ефекти молског односа метанол/уље, реакционе температуре и времена реакције, као и квадратни ефекти молског односа метанол/уље, реакционе температуре и концентрације катализатора, били су значајни за конверзију и биланс зелене хемије у производњи биодизела (Naveenkumar и Baskar 2021). Поред тога, сви тестирани процесни фактори, односно температура реакције, молски однос метанол/уље, концентрација катализатора и брзина мешања (у опадајућем редоследу), утицали су на принос метил-естара масних киселина у присуству хетерогеног катализатора (Karmakar и сар. 2020) .

Сва три тестирана процесна фактора – концентрација катализатора, време реакције и молски однос метанол/уље значајно утичу на конверзију рицинусовог уља у процесу реактивне екстракције рицинусовог семена (Dasari и Goud 2017; Pradhan и сар. 2012). Поред тога, интензитет мешања има занемарљив ефекат изнад 350 о/min (Pradhan и сар. 2012). У комбинованој микроталасно-ултразвучној реактивној екстракцији рицинусовог семена, неки појединачни процесни фактори (молски однос метанол/уље и реакциона температура), квадратни ефекат концентрације катализатора и времена реакције, и интеракције молског односа метанол/уље са реакционом температуром и временом и реакционе температуре и времена позитивно утичу на принос биодизела (Thakkar и сар. 2019). Такар и сарадници су оптимизовали исти процес користећи гама озрачено рицинусово семе као уљану сировину (Thakkar и сар. 2022a). Концентрација катализатора и интеракција времена реакције највише утичу на принос биодизела. Поред тога, квадрати процесних фактора имају већи ефекат од појединачних фактора. Најзначајнији утицај има квадрат концентрације катализатора, а затим, у опадајућем редоследу, време реакције, молски однос метанол/уље, реакциона температура и доза гама зрачења.

Према Саез-Бастанти (Sáez-Bastante) и сарадницима, концентрација катализатора (једини значајан параметар из прелиминарног полуфракционог скрининга) и радни циклус соникације значајно су утицали на принос метил-естара масних киселина у ултразвучној трансестерификацији рицинусовог уља (Sáez-Bastante и сар. 2015). Када је коришћен хетерогени катализатор, АНОВА и регресиона анализа су показале да су појединачни процесни фактори и квадрати концентрације катализатора и молског односа метанол/уље значајни за принос биодизела (Atadashi и Darius 2021; Baskar и сар. 2018). С друге стране, са хетерогеним катализатором, појединачни процесни фактори и квадрати реакционе температуре и времена реакције, као и интеракције реакционе температуре са молским односом метанол/уље и концентрацијом катализатора, јесу безначајни (Atadashi и Darius 2021). Појединачни ефекти молског односа метанол-уље, реакционе температуре и времена трајања реакције, као и квадратни ефекти молског односа метанол-уље, реакционе температуре и концентрације катализатора, јесу значајни за степен конверзије и биланс зелене хемије у процесу добијања биодизела (Naveenkumar и Baskar 2021). Поред тога, сви тестирани процесни фактори – температура реакције, молски однос метанол-уље, концентрација катализатора и брзина мешања (у опадајућем редоследу), утицали су на принос метил-естара масних киселина у присуству хетерогеног катализатора (Karmakar и сар. 2020).

Време реакције, молски однос метанол/етанол-уље, снага микроталаса и концентрација калијум-хидроксида значајно утичу на микроталасну трансестерификацију рицинусовог уља (Kord и сар. 2016; Thirugnanasambandham и сар. 2016). Најмањи утицај на принос метил-естара масних киселина, међу интеракцијама процесних фактора, имају интеракције времена реакције са молским односом метанол/уље и снагом микроталаса (Kord и сар. 2016). Такар и сарадници су оптимизовали принос метил-естара масних киселина у трансестерификацији рицинусовог уља у хидродинамичко-кавитационом реактору у погледу функционалне и универзалне ексергијске ефикасности и нормализоване деструкције ексергије (Thakkar и сар. 2022b). Резултати су показали да су сви линеарни и квадратни чланови процесних фактора значајни, као и интеракције температуре са временом реакције и молског односа метанол/уље са концентрацијом катализатора и временом реакције (Thakkar и сар. 2022b).

Торентес-Еспоноза и сарадници су оптимизовали два независна процесна фактора метанолизе рицинусовог уља – молски однос метанол/уље (30:1–60:1) и време реакције (5–35 min), методом најмањих квадрата да би максимизирали конверзију у наткритичним условима (Torrentes-Espinoza и сар. 2017). Развијени квадратни модел је значајан, са коефицијентом детерминације 0,952%, при чему су ефекти првог и другог реда значајни на нивоу поузданости од 90%.

Међутим, Родригез-Гвереро и сарадници су открили да сви појединачни и квадратни ефекти процесних фактора (молски однос етанол/уље, притисак, температура и време) и њихове интеракције, осим интеракције времена реакције са молским односом етанол/уље, имају значајан утицај на наткритичну етанолизу рицинусовог уља (Rodríguez-Guerrero и сар. 2013).

Међу четири тестирана процесна фактора, температуре реакције, концентрације воде, концентрације ензима и молског односа алкохол/уље, концентрације воде и ензима су најзначајнији фактори у оквиру проучаваних опсега, који су утицали на принос биодизела и садржај слободних масних киселина у ензимској трансестерификацији рицинусовог уља (Andrade и сар. 2017c). С друге стране, применом Тагучијевог дизајна утврђен је позитиван утицај концентрације ензима, реакционе температуре, молског односа етанол/уље и интеракције реакционе температуре са молским односом етанол/уље и додатком воде на добијање биодизела (de Oliveira и сар. 2004).

За оптимизацију трансестерификације рицинусовог уља, поред методологије површине одзива, користе се и вештачке неуронске мреже. Иако је компетентност у предиктивним способностима обе методе доказана, вештачка неуронска мрежа захтева више експеримената за обуку неуронске мреже (Thakar и сар. 2022a). Комбинација вештачке неуронске мреже са централним композитним дизајном је коришћена за предвиђање приноса метил-естара масних киселина у оквиру дефинисаних радних услова, при чему је утврђено добро слагање између предвиђеног и стварног приноса метил-естара масних киселина (Banerjee и сар. 2017).

7.8 Кинетичко моделовање производње биодизела од рицинусовог уља

Кинетика трансестерификације рицинусовог уља је, до сада, истраживана углавном у шаржним реакторима (Ba и сар. 2022; Li и сар. 2019; Liu и сар. 2022; Roy и сар. 2020a,b). Преглед реакција и енергија активације проучаваних реакција трансестерификације рицинусовог уља је дат у табели 10. Ова табела показује да су проучавани и традиционални и нови процеси добијања биодизела од рицинусовог уља.

Сумпорна киселина је коришћена као катализатор реакција естерификације, као претходне обраде рицинусовог уља са високим садржајем слободних масних киселина, и метанолизе естерификованог рицинусовог уља. Реакција естерификације прати псеудо-први ред, а енергија активације је веома ниска (8,18 kJ/mol), што указује да се реакција одвија уз минималну потрошњу енергије (Karmakar и сар. 2018). Међутим, изгледа да ред хомогене базно катализоване трансестерификације рицинусовог уља зависи од врсте алкохола и катализатора. На пример, трансестерификација рицинусовог уља метанолом, катализована киселином, је повратна реакција другог реда (Banerjee и сар.

Табела 10 Кинетички модели и енергије активације за реакције трансестерификације рицинусовог уља или семена

Процес	Алкохол	Катализатор	Кинетички модел	Енергија активације, kJ/mol	Порекло уља (семена) / квалитет	Референца
Кисело катализована	Метанол	H_2SO_4	Повратна, други ред, Први ред [а]	-	Индија, фармацеутско	Banerjee и сар. (2017)
	Метанол	H_2SO_4	Повратна, други ред[б]	38,61	Индија, фармацеутско	Chaudhary и сар. (2018)
	Метанол	H_2SO_4	Псеудо-први ред	8,18	Индија, комерцијално	Karmakar и сар. (2018)
Базно катализована	Метанол	NaOH, KOH, $NaOCH_3$, $KOCH_3$	Псеудо-први ред	-	Мерк, рафинисано	Ramezani и сар. (2010)
	Метанол	KOH	Псеудо-други ред	21,95	Египат, сирово	Aboelazayem и сар. (2018)
	Етанол	NaOH	Неповратна, први ред	70,64	Бразил, комерцијално	da Silva и сар. (2009)
	Метанол	NaOH	Псеудо-други ред[в]	-	Мексико, комерцијално	López и сар. (2011)
Хетерогено катализована	Етанол	Li_2CO_3/NaY	Псеудо-другиг ред	57,4	Кина, рафинисано	Li и сар. (2019)
	Метанол	$LiAlO_2$-$LiFeO_2$	Псеудо-први ред	56,3	Кина, комерцијално	Ba и сар. (2022)
	Метанол	K–La_2O_3	Псеудо-први ред	47,1	Индија, комерцијално	Roy и сар. (2020a)
	Метанол	K–CeO_2-800	Псеудо-први ред	48,6	Индија, комерцијално	Roy и сар. (2020b)
	Метанол	CaO–MgO/C	Псеудо-први ред	39,5	Кина, сирово	Liu и сар. (2022)
Реактивна екстракција:	Метанол	KOH	Псеудо-први ред	38,92	Индија (семе)	Madankar и сар. (2013)
Симилтана	Метанол	KOH	Псеудо-први ред	28,27	Индија (семе)	Thakkar и сар. (2019)
микротасно-ултразвучна	Метанол	KOH	Псеудо-први ред	14	Индија (семе)	Thakkar и сар. (2022a)

Табела 10 Наставак

Процес	Алкохол	Катализатор	Кинетички модел	Енергија активације, kJ/mol	Порекло уља (семена) / квалитет	Референца
Наткритична	Етанол	-	Псеудо-први ред	124,6	Бразил, комерцијално	Rodríguez-Guerrero и сар. (2013)
	Метанол	-	Псеудо-први ред	35	Индија, комерцијално	Varma and Madras (2007)
	Етанол			55		
	Метанол	-	Псеудо-први ред	25,79	Чиле, сирово	Andreo-Martínez и сар. (2018)
Ензимска	Метанол	Новозим 435	Пинг понг Би Би	-	Индија, комерцијално	Varma and Madras (2007)
	Етанол			-		
	Метанол	Новозим 435	Пинг понг Би Би	-	Иран, комерцијално	Zarejousheghani и сар. (2016)

[а] У односу на сваки од реактаната и производа. [б] Реакција удесно псеудо-први ред, реакција улево други ред. [в] Неповратна, праћена повратном.

2017; Chaudhary и сар. 2018) са енергијом активације од око 38,61 kJ/mol, вишом од енергије активације реакција естерификације (Chaudhary и сар. 2018). Слично, метанолиза рицинусовог уља у присуству калијум-хидроксида (Aboelazayem и сар. 2018) или натријум-хидроксида (Lopez и сар. 2011) је псеудо-другог реда, са значајно нижом енергијом активације (21,95 kJ/mol) од реакције катализоване киселином (Aboelazayem и сар. 2018). С друге стране, Рамезани и сарадници су установили да је, под претпоставком иреверзибилне реакције, метанолиза рицинусовог уља у присуству различитих типова хомогених катализатора (алкални метоксиди и хидроксиди) реакција псеудо-првог реда, са практично константном молском концентрацијом метанола током реакција (Ramezani и сар. 2010). Такође, да Силва (da Silva) и сарадници су развили кинетички модел првог реда за етанолизу рицинусовог уља катализовану хомогеном базом (натријум-метоксид или хидроксид), сматрајући је иреверзибилном, са енергијом активације од око 70,64 kJ/mol (da Silva и sar. 2009).

Хетерогени базни катализатори, попут NaY зеолита допираног литијум-карбонатом (Li_2CO_3) (Li и сар. 2019), композит $LiAlO_2$-$LiFeO_2$ на бази црвеног муља (Ba и сар. 2022), K–La_2O_3 (Roy и сар. 2020a), K–CeO_2-800 (Roy и сар. 2020b) и CaO–MgO допиран угљеником (Liu и сар. 2022), коришћени су у процесима добијања биодизела. Највећу енергију активације (57,4 kJ/mol) има етанолиза рицинусовог уља са NaY зеолитом допираног Li_2CO_3 (Li и сар. 2019). Слична вредност енергије активације (56,26 kJ/mol) одређена је за трансестерификацију рицинусовог уља катализовану композитом $LiAlO_2$-$LiFeO_2$ на бази црвеног муља (Ba и сар. 2022). С друге стране, мање вредности енергије активације су одређене за реакције метанолизе преко различитих катализатора, као што су K–La_2O_3 (47,1 kJ/mol) (Roy и сар. 2020a), K–CeO_2-800 (48,6 kJ/mol) (Roy и сар. 2020b) и CaO–MgO допираног угљеником (39,5 kJ/mol) (Liu и сар. 2022).

Кинетика реактивне екстракције метанолом се описује моделом псеудо-првог реда, са енергијом активације од 38,9 kJ/mol (Madankar и сар. 2013). Међутим, постоји могућност да се интензивира процес реактивне екстракције и смањи енергија активације коришћењем побољшаних метода, као што је процес потпомогнут комбинованим микроталасним и ултразвучним зрачењем (Thakkar и сар. 2019, 2022a). Реактивна екстракција обичног (Thakkar и сар. 2019) и гама озраченог (Thakkar и сар. 2022a) рицинусовог семена прати кинетику псеудо-првог реда. Енергија активације реактивне екстракције обичног рицинусовог семена износи 28,27 kJ/mol и приближно је двоструко већа од енергије активације за реактивну екстракцију гама-озраченог рицинусовог семена (14 kJ/mol). Ово се објашњава побољшаним преносом масе током процеса услед ниже вискозности уља добијеног из гама-озраченог рицинусовог семена (Thakkar и сар. 2019, 2022a).

Што се тиче наткритичне трансестерификације, Варма и Мадрас су утврдили закон брзине реакције првог реда и вредност енергије активације од 35 kJ/mol за метанолизу и 55 кJ/mol за етанолизу рицинусовог уља (Varma и Madras 2007). Међутим, Родригез-Гвероро (Rodríguez-Guerrero) и сарадници су израчунали много већу енергију активације (124,6 кJ/mol) за етанолизу рицинусовог уља, вероватно због нижег притиска (14,5 MPa) (Rodríguez-Guerrero и сар. 2013). Коначно, утврђено је да температура утиче позитивно на реакцију наткритичне трансестерификације побољшањем хомогености реакционе смеше, изазивањем веће фреквенције судара између молекула реактаната и нижом енергијом активације (25,79 kJ/mol) (Andreo-Martinez и сар. 2018).

Ензимска трансестерификација рицинусовог уља у условима наткритичног угљеник(IV)-оксида у одсуству (Varma и Madras 2007) или у присуству (Zarejousheghani и сар. 2016) *n*-хексана као кораствaрача понаша се у складу једноставног модела заснованог на Пинг Понг Би Би механизму са конкурентском инхибицијом или без инхибиције, редом. Са порастом температуре до оптималне вредности, повећавају се растворљивост супстрата у кораствaрачу и његова дифузија ка активним местима ензима. Ови ефекти повећавају брзину реакције и конверзију рицинусовог уља у метил-естре масних киселина (Zarejousheghani и сар. 2016).

IV ПРОИЗВОДЊА ОСТАЛИХ БИОГОРИВА И ПРОИЗВОДА ОД РИЦИНУСОВОГ УЉА

8. Производња осталих биогорива од рицинуса

Биомаса рицинуса се може претворити у биогорива различитим процесима, у зависности од својстава биљног дела који се користи као сировина и врсте добијеног биогорива. На пример, стабло, лист и љуска садрже угљене хидрате и лигноцелулозне материјале, а семе липиде (уље). Ове сировине се могу конвертовати у значајна горива, као што су биоетанол, биодизел, биоводоник, биогас, био-уље, био-угаљ и сингас, користећи три примарна процеса конверзије: хемијски, термохемијски и биолошки.

8.1 Хемијски процеси

Хемијска конверзија укључује, поред трансестерификације рицинусовог уља у биодизел, још и сложен процес добијања био-млазног горива каталитичком деоксигенацијом хидрогенованог рицинусовог уља и изомеризацијом добијене угљоводоничне смеше. Пошто је трансестерификација рицинусовог уља већ детаљно размотрена, овде се анализира процес добијања био-млазног горива.

Растућа потражња за млазним горивом је одговорна за значајан део енергије која се троши у глобалном ваздушном саобраћају, која се углавном ослања на млазно гориво фосилног порекла и мањим делом на био-млазна горива. Постоји много путева за добијање обновљивог био-млазног горива, али је двостепено хидрогеновање биљних уља тренутно најефикаснија метода. Овај процес трансформише биљна уља у угљоводонике са великом топлотном моћи и ниским садржајем кисеоника коришћењем бифункционалних катализатора. Први корак је хидродеоксигеновање биљних уља којим се она конвертују у алкане реакцијама као што су хидрогеновано засићење, деоксигеновање, декарбониловање и декарбоксиловање. У другом кораку, хидрокрековање и хидроизомеризовање дају алкане који чине састав млазног горива.

Љу (Liu) и сарадници су синтетизовали био-млазно гориво хидро-обрадом рицинусовог уља у континуалном микрореактору са непокретним слојем (Liu и сар. 2015). Као резултат, највећи принос алкана био-млазног горива од 91,6% се добија коришћењем високог односа изомерних и нормалних алкана од 4,4–7,2 у присуству катализатора на бази никла нанешеног на киселом зеолиту. Такође, различити алкани у саставу млазног горива се добијају подешавањем степена хидродеоксигеновања и хидрокрековања. Добијени производ испуњава основне захтеве за намешавање са млазним горивом бр. 3.

Каталитичко хидрокрековање масних киселина и њихових деривата користи водоник и чврсти кисели катализатор за конверзију дуголанчаних угљоводоника у краће. Реакција хидрокрековања естара рицинусовог уља је слабо проучавана. На пример, метил-естри масних киселина од рицинусовог уља су хидрокрековани помоћу бифункционалних катализатора на бази Кегиновог полиоксометалата, са волфрамом као аденда атомима (Meller и сар. 2016). Кегинов полиоксометалат супституисан никлом (Ni-полиоксометалат) на бази γ-алумине има највећу активност према селективном хидрокрековању на специфичној позицији у метил-рицинолеату.

8.2 Термохемијски процеси

Термохемијски процеси, као што су сагоревање, гасификација, пиролиза и утечњавање (ликвефакција), обично се користе за добијање енергије из биомасе. Директно сагоревање је потпуна оксидација биомасе као чврстог горива у вишку кисеоника за добијање топлотне енергије и пепела. Гасификација је још један метод за добијање енергената из биомасе делимичном оксидацијом, првенствено сингаса, у условима мањка кисеоника у односу на стехиометријску количину за реакцију оксидације или у присуству других агенаса за гасификовање. Пиролиза (термичко крековање) укључује загревање биомасе у присуству катализатора и одсуству кисеоника ради добијања течног производа, пиролитичког уља (био-уље), поред гасовитог (гориви гас састава сличног сингасу) и чврстог (био-угаљ) производа. Коначно, хидротермичко утечњавање (водена пиролиза) је термохемијска конверзија биомасе са високим садржајем влаге у течни производ са додатом вредношћу – сирово био-уље као извор биогорива и хемикалија на умереној температури (200–400 °C) и високом притиску (10–25 MPa). За добијање биогорива термохемијским процесима обично се користе рицинусово семе, уље и отпадни остаци (погача или сачма, љуска, стабљике и лишће). И овде, као и у случају конвенционалне пиролизе, настаје и чврсти поризвод – био-угаљ.

Пиролиза је најчешће коришћен термохемијски процес за конверзију рицинусове биомасе у биоенергенте. Течни производ (био-уље) може се лако складиштити и транспортовати. Поред тога, био-уље има релативно висок садржај енергије и може се користити као обновљиво гориво („био-течност“) или сировина за различите индустријске процесе. Био-уља су успешно тестирана у моторима, турбинама и котловима, а могу се унапредити у висококвалитетна угљоводонична горива уз, за сада, неприхватљиве финансијске и енергетске трошкове (Bridgvater 2004). Био-угаљ, врста дрвеног угља, може се користити као додатак земљишту за побољшање плодности земљишта и као адсорбент. Он има релативно велику специфичну површину и порозност, што може побољшати његову ефикасност као допуна земљишту или као адсорбента. Све у свему, употреба рицинусове биомасе у пиролизи може

обезбедити одржив и обновљив извор енергије и побољшање земљишта, уз истовремено смањење отпада. До сада се спора пиролиза, позната као конвенционална пиролиза, користила углавном за термичку конверзију рицинусове биомасе за добијање горива (Abdelfattah и сар. 2018; Attai и сар. 2020; Figueiredo и сар. 2009; Singh и Shadangi 2011), иако је проучавана и брза пиролиза (Qiao и сар. 2019).

Код пиролизе рицинусовог семена у полушаржном реактору на 450–600 °C, при брзини загревања од 20 °C/min у атмосфери ваздуха, активна пиролитичка зона је у опсегу 200–500 °C, где се запажа највећи губитак масе (79,24%) (Singh и Shadangi 2011). Иако се принос течног производа (био-уља) повећава са 50,6% на 64,40% са порастом температуре од 475 °C на 550 °C, он остаје скоро константан до 600 °C због стварања више некондензујућих гасова. Са друге стране, са повећањем температуре, принос био-угља се смањује са 22,53% на 20,93% услед секундарне реакције у завршној фази пиролизе. Стога, пиролиза рицинусовог семена на 550 °C даје максималан принос пиролитичког уља са малом густином и за краће време. Овај производ се лако гравитационо раздваја на две фракције: горњи органски и доњи водени слој. Добијено био-уље може бити алтернативно гориво са добром топлотном моћи (35,521 MJ/kg). И добијени био-угаљ има високу топлотну моћ (28,96 MJ/kg) због високог садржаја угљеника (76,82%) и може се користити као гориво. Фигеиредо (Figueiredo) и сарадници су извели процес пиролитичке конверзије рицинусовог семена на 380 °C и добили био-уље (50%), био-угаљ (28%), гас (10%) и водени екстракт (12%) (Figueiredo и сар. 2009). Додавањем био-уља комерцијалном дизел гориву до 30% добијене су мешавине горива у оквиру АНП директиве о дизел гориву,[1] осим мешавина са 20%, која има неповољну вискозност, и 30%, са неповољном вискозношћу и испарљивошћу. Ради побољшања приноса и квалитета пиролитичког уља, рицинусово семе се подвргава каталитичком парном крековању у присуству каолина, калцијум-оксида или цинк-оксида као катализатора (Koul и сар. 2016). Тип и количина катализатора утичу на принос пиролитичког уља максимални приноси су 66,4% са 15% калцијум-оксида, 64,9% са 15% каолина и 65,8% са 10% цинк-оксида.

Конверзија отпадне погаче од рицинусовог семена пиролизом је, такође, изводљива опција за добијање енергената. Термички профил, утврђен термогравиметријским проучавањем кинетике пиролизе одуљене погаче рицинусовог семена у атмосфери азота од температуре околине до 900 °C, указује на фазу уклањања влаге до 200 °C и фазу активне пиролизе на 200–400 °C (Sokoto и Bhaskar 2018). Максимална декомпозиција погаче се дешава од 330–355 °C.

[1] The ANP (Aircraft Noise and Performance) diesel directive Ho. 15, 19.7.2006.

Кинетички параметри су одређени коришћењем три различита модела изо-конверзије. Просечне вредности привидне енергије активације добијене коришћењем ових кинетичких модела биле су скоро исте (125–130 MJ/kg). Међутим, привидна енергија активације зависи од конверзије, што указује да је пиролитичка декомпозиција погаче вишестепени кинетички процес.

Отпадна погача из пресовања рицинусовог семена је, такође, коришћена као полазна сировина за добијање енергената пиролизом. Силва (Silva) и сарадници су добили пиролитичко уље (био-уље) спором пиролизом погаче (Silva и сар. 2014). Био-уље је садржало једињења угљоводоника (13,2%), азота (9,5%), кисеоника (8,4%) и сумпора (0,2%). Топлотна моћ овог био-уља (37,5 MJ/kg) је слична топлотној моћи комерцијалног нафтног горива (43–46 MJ/kg), већа од топлотне моћи био-уља од дрвета (17 MJ/kg). Истраживањем пиролизе погаче од рицинусовог семена на различитим температурама утврђено је да оптимална температуру за пиролизу од 400 °C обезбеђује највећи принос био-уља од 63% за 60 min (Aldobouni и сар. 2015).

Рицинусово уље се често конвертује пиролизом у енергенте. На пример, спором пиролизом рицинусовог уља са анхидрованим натријум-хидроксидом као катализатором (1%) у температурном опсегу од 200–450 °C, Atai (Attai) и сарадници су остварили принос био-уља од 97,1% (Attai и сар. 2020). Добијено био-уље је помешано са гасним уљем у различитим односима од 0–100% в/в, ради испитивања перформансе мотора, емисије и карактеристике сагоревања ових мешавина. Повећање удела био-уља у мешавини смањује термичку ефикасност мотора, притисак у цилиндру и нето брзину ослобађања топлоте, али повећава температуру издувних гасова, специфичну потрошњу горива, несагореле угљоводонике и емисије угљеник(II)-оксида и азотних оксида (NO_x). Ли (Li) и сарадници су термогравиметријски и ФТИР спектроскопски истраживали пиролизу рицинусовог уља у инертној атмосфери при брзини загревања од 10 °C/min до 600 °C (Li и сар. 2017a, 2017b). Температурни профил је показао само једну фазу губитка масе (Li и сар. 2017a). Главни производи су алдехиди, алкани, олефини, етар, угљеник(IV)-оксид и вода, али са доминацијом алкана и без цикличних и ароматичних једињења. Максимално формирање производа је на 404,5 °C. Поред тога, просечне енергије активације израчунате методама Кисинџера, Акахире и Сунозе (Kissinger, Akahira, Sunose) и Флина, Вола и Озаве (Flynn, Wall, Ozawa) су скоро исте (око 203 kJ/mol), а просечни ред реакције израчунат на бази Аврамове (Avram) теорије је 1,02 (Li и сар. 2017b).

Пиролизом комерцијалног рицинусовог уља на различитим температурама (250–350 °C) у присуству водоника током 10–30 min добијен је максимални принос био-уља од 76 % (Datta и сар. 2011). Био-уље има својства, као што су вискозност, топлотна моћ, цетански број, тачка замућења, тачка стињавања и тако даље, блиска конвенционалном дизел гориву. С обзиром на горива

својства, најпогоднији услови пиролизе за добијање био-уља из рицинусовог уља су 350 °C и време задржавања 20 min. Група истраживача је синтетизовала био-уље из сировог рицинусовог уља спором пиролизом са различитим катализаторима, као што су калијум- и натријум-хидроксид, алуминијум-оксид, натријум-карбонат, и молекулска сита зеолита ZMS-5 у комбинацији са анхидрованим натријум-хидроксидом, у различитим односима катализатор/уље на 230–400 °C (Abdelfattah и сар. 2018). Највећи укупни принос био-уља и највећа уштеда енергије у процесу пиролизе на нижим температурама постигнути су са 1% натријум-хидроксидом.

Ћао (Qiao) и сарадници су проучавали брзу пиролизу неколико биљних материјала, укључујући рицинусово уље, у опсегу температуре од 35–900 °C при високим брзинама загревања у атмосфери азота (Qiao и сар. 2019). Међу тестираним материјалима, рицинусово уље има најширу температурну зону пиролизе (426–472 °C), највећи садржај испарљивих материја (100%) и највећу топлотну моћ (близу 40 MJ/kg), и то без пепела и фиксираног угљеника. Ови резултати указују да је рицинусово уље погодна сировина за пиролизу, јер обезбеђује више расположиве енергије. Поред тога, пиролиза рицинусовог уља производи више лаких угљоводоника, попут метана и етана, али мање угљеник(IV)-оксида. Са повећањем брзине реакције, енергија активације пиролизе рицинусовог уља прво благо расте, а затим опада, што се може приписати релативно једноставној структури рицинусовог уља и механизму његовог пиролитичког разлагања – ланчаној реакцији слободних радикала.

Остаци после жетве или прераде рицинусовог семена, као што су стабљике, лишће и љуске, тестирани су као сировине за пиролитичко добијање корисних енергената. Каур (Kaur) и сарадници су проучавали кинетику и термодинамику пиролизе стабљика и лишћа до 900 °C при различитим брзинама загревања у инертној атмосфери (Kaur и сар. 2018). Остаци рицинусове биомасе имају висок садржај испарљивих материја, релативно високу топлотну моћ (14,43 MJ/kg) и не садрже сумпор. Привидна енергија активације мало варира у зависности од примењеног кинетичког модела. Просечна промена Гибсове слободне енергије (152 MJ/kg) остатака рицинусове биомасе имплицира његов потенцијал као сировине за производњу биоенергије. Кумар и сарадници су добили био-угаљ пиролизом осушеног рицинусовог лишћа на различитим температурама до 900 °C (Kumar и сар. 2018b). Високо алкални био-угаљ је добијен спором пиролизом стабљика рицинуса и одуљене погаче на 550 °C (Hilioti и сар. 2017). Мохамед (Mohamed) и сарадници су спровели спору пиролизу љуски (величине честица 0,5–1 mm) у реактору са непокретним слојем на 400-600 °C и брзини загревања од 70 °C/min (Mohammed и сар. 2014). Приноси течних, гасовитих и чврстих производа били су 36,8–41,5%, 30,7–35,5% и 22,5–32%, редом, при различитим реакционим условима. Највећи

принос течног производа је постигнут на 550 °C. Топлотна моћ добијеног био-уља је 35,01 MJ/kg.

Остаци рицинусове биомасе могу бити подвргнути хидротермичком утечњавању у присуству воде да би се добили био-уље и био-угаљ. Каур и сарадници спровели су хидротермичко утечњавање стабљика и лишћа рицинуса на 260–300 °C у трајању од 15–90 min (Kaur и сар. 2019). Максимални укупан принос био-уља од 15,8% постигнут је на 300 °C за 60 min. Главни састојци био-уља су феноли, ароматични угљоводоници, једињења азота и киселине. Поред тога, искоришћење угљеника из био-уља и енергије у односу на остатке рицинусове биомасе је 24,23% и 31,08%, редом. Повећање угљеника и смањење кисеоника у био-уљу показује да су остаци рицинусове биомасе потенцијална сировина за добијање биоенергената.

Параскану (Parascanu) и сарадници су анализирали процесе сагоревања и гасификације за добијање енергије из различитих биомаса, укључујући рицинусову љуску (Parascanu и сар. 2019). Сагоревање је економски изводљивије за добијање енергије од гасификације, али су оба процеса конкурентна за валоризацију рицинусове биомасе.

Сирово рицинусово уље могло би се користити за индустријску производњу разних производа крековањем. Главни производ процеса крековања је био-течност која се састоји од био-бензина, био-керозина и биодизела. На пример, 98% рицинусовог уља се конвертује у 85% рицинусове био-течности уз коришћење мезопорозног катализатора AlMCM-41 на 400 °C у јединици за каталитичко крековање са непокретним слојем (Ganesan и сар. 2021). Температура крековања може се ефикасно снизити коришћењем одговарајућих катализатора. Негм и сарадници су синтетизовали биогорива крековањем рицинусовог уља преко нано-структурисаног γ-алумине на 280–320 °C (Negm и сар. 2018). Абделфатах (Abdelfattah) и сарадници спровели су каталитичко крековање рицинусовог уља на 233–347 °C користећи комбинацију натријум-хидроксида са зеолитом (Abdelfattah и сар. 2018). Поред тога, температура крековања може се снизити интензивирањем процеса микроталасним зрачењем у присуству модификованог металног катализатора. На пример, крековање рицинусовог уља у различите производе (као што су октан за гориве производе и ундециленска киселина за фармацеутску употребу) успешно се изводи на температурама испод 250 °C коришћењем модификованог катализатора Zn/ZSM-5 комбинованог са микроталасним зрачењем (750 W) (Kh'ng и сар. 2022) Највећи проценат крековања (97,7%) се постиже са 5% катализатора.

8.3 Биолошки процеси

Биолошка конверзија укључује два микробиолошка процеса: алкохолну ферментацију и анаеробну дигестију. Алкохолна ферментација производи

биоетанол од шећера добијених од рицинусове биомасе помоћу микроорганизама који продукују етанол, као што је квасац *S. cerevisiae*. Биогас се добија анаеробном дигестијом рицинусове биомасе, која је претходно подвргнута одговарајућој преради, помоћу одговарајућих микроорганизама. Ови процеси су алтернатива ослањања савременог друштва на фосилна горива и акумулације угљеник(IV)-оксида у атмосфери. Они се континуално развијају у циљу смањења инвестиционих и оперативних трошкова уз повећање приноса производа.

Што се тиче рицинусове биомасе, најзаступљенији извори биоетанола су отпад од претходног третмана и прераде семена, као што су нејестиве одуљене погаче и сачме од рицинусовог семена, стабљике, лишће и љуске. Због високог садржаја угљених хидрата и лигноцелулозе, ови отпаци се могу ефикасно конвертовати у биоетанол. На пример, погача од рицинусовог семена може да садржи 20–40% скроба и до 4,3% редукујућих шећера (Chakrabarty и сар. 2021; Yeboah и сар. 2021). Лигноцелулоза је сложена структура целулозе, хемицелулозе и лигнина, што омета њено ефикасно коришћење у биолошким процесима. Стога, да би се превазишла ова природна препрека, потребне су ефикасне методе претходне обраде биомасе које ће одвојити целулозу, хемицелулозу и лигнин из лигноцелулозне биомасе, посебно за биорафинерије са више производа. На пример, ензимски препарат добијен од гљивица *Pleurotus djamor* коришћен је за обраду погаче од семена рицинуса у чврстом стању ради разградње лигнина (око 45%) (Sánchez-Cantu и сар. 2018). Поред тога, еутектички растварач гванидин-хидрохлорид: млечна киселина у комбинацији са микроталасним зрачењем обезбеђује брзу и ефикасну претходну обраду стабљике рицинуса, са степеном делигнификације од 92,02% и степеном конверзије ензимске сахарификације од 96,3% (Zhong и сар. 2022). Такође, из течног производа добија се лигнин високе чистоће (до 98%). Штавише, овај еутектички растварач се може поново користити без накнадног пречишћавања, постижући до 90% хидролизе целулозе након трећег рециклирања.

Биоетанол се добија од шећера и полисахарида из јефтине и њима богате лигноцелулозне рицинусове биомасе (Bateni и Karimi 2016; Bateni и сар. 2014; Deshmukh и сар. 2022). Биоконверзија ових супстрата у етанол обухвата двостепени процес (сахарификација и ферментација): у првом се скроб или целулоза уз помоћ ензима (α-амилаза и глукоамилаза) претвара у глукозу (сахарификација), док се у другој фази квасац *S. cerevisiae* користи за добијање етанола из редукујућих шећера (алкохолна ферментација) (Rodríguez-Ramos и сар. 2019).

Принос биоетанола у великој мери зависи од методе претходне обраде биомасе. На пример, из погаче од семена рицинуса, после обраде киселом хидролизом, добијено је 11 g/l биоетанола. Остаци рицинуса претходно обрађени са 8% раствором натријум-хидроксида на 100 °C током 60 min дају

63 g етанола/kg рицинусове биомасе, што одговара теоријском приносу од 82,2% (Bateni и сар. 2014). Насупрот томе, ензимска хидролиза комбинованим дејством α-амилазе, глукоамилазе и пулуланазе произвела је 75 g/l укупних редукованих шећера, који су потом конвертовани у 34,5 g/l биоетанола (Melo и сар. 2008). Двостепени процес, који укључује претходну обраду погаче од рицинусовог семена тионил-хлоридом на 35 °C током 25 min и ензимском хидролизом гљивицом *Trichoderma viride*, да би се добили редукциони шећери, на 35 °C и pH = 7 током 48 h, и ферментацију шећера квасцем *S. cerevisiae* на 30 °C током 72 h, обезбеђује укупни принос биоетанола од 37,5 g/l у оптимизованим условима (Deshmukh и сар. 2022). Нешто мањи принос биоетанола (35 g/l) добија се након хидролизе целулозе и хемицелулозе из погаче од рицинусовог семена карбоксиметил-целулазом изолованом из бактерије *Pseudomonas poae* (Abada и сар. 2019). Међутим, претходно аутокаталитички обрађени остаци резидбе биљака рицинуса подвргнути ензимској хидролизи комерцијалним комплексом целулаза даје 50,5 g/l биоетанола у алкохолној ферментацији квасцем *S. cerevisiae*, што одговара приносу од 93,0 g етанола/kg сировине и степену конверзије од 98% (Rodríguez-De la Garza и сар. 2020).

Анаеробна дигестија је добра опција за биолошку прераду пољопривредног отпада у једноставном објекту на малом простору. Овај процес смањује потенцијал загађивања отпадом и нуди биогас и биођубриво као производе. Неколико студија је проценило потенцијал добијања биогаса из отпадне рицинусове биомасе (стабљике, лишће и багаза семена) (Quezada-Morales и сар. 2023) и погаче од семена (Alves и сар. 2010; Gollakota и Jaialakshmi 1983).

Стабилизована мешана култура, изолована из крављег измета, продукује биогас анаеробном дигестијом погаче од рицинусовог семена (Gollakota и Jaialakshmi 1983). Биогас садржи метан и угљеник(IV)-оксид, као главне састојке, и мале количине етана, пропана и бутана. Алвес (Alves) и сарадници су проценили потенцијал добијања биогаса из погаче од рицинусовог семена за 56 дана анаеробне дигестије спроведене у мањим шаржним дигесторима, са додавањем или без додавања животињског отпада (кравље и свињско ђубриво, 15% укупне чврсте материје) (Alves и сар. 2010). Највећи потенцијал за добијање биогаса има погача са додатком крављег стајњака и воде (1,01 l/l супстрата, 3,18 l/kg укупне чврсте материје и 11,90 l/kg погаче од рицинусовог семена). Кесада-Моралес (Quezada-Morales) и сарадници су добили биогас из претходно обрађене отпадне биомасе рицинуса (стабљике, лишће и багаза семена) анаеробном дигестијом на собној температури и 37 °C, са хидрауличким временом задржавања од 55 дана (Quezada-Morales и сар. 2023). Сушена рицинусова слама и багаза семена су биле контролне сировине. Биомаса је претходно обрађена ензимски (комбинација целулазе и целобиохидролазе) или хемијски (натријум-хидроксид и хлороводонична киселина). Багаза семена

претходно третирана целулазом даје највећи принос биогаса од 460,63 ml/g испарљивих чврстих материја на 37 °C. Међутим, највише метана даје багаза семена третирана целобиохидролазом на 37 °C (92,2%).

8.4 Биорафинерије од рицинусове биомасе

Биорафинерије конвертују биомасу, као што су пољопривредни отпад, шумски остаци, енергетски усеви и отпадни материјали, у различите производе, укључујући биогорива, биохемикалије и биоматеријале. Они су од суштинског значаја за биоекономију као обећавајућу алтернативу традиционалним индустријама заснованим на горивима фосилног порекла. Једна од примарних предности биорафинерија је то што могу произвести више производа, као што су биогорива за транспорт, биохемикалије за индустријску употребу и грађевински биоматеријали, из једне сировине, стварајући разноврснију и одрживију индустрију. Још једна предност биорафинерија је у томе што могу помоћи смањењу емисије гасова са ефектом стаклене баште и промовисати циркуларну економију. Штавише, оне нуде нове економске могућности за руралне заједнице, јер оне могу да обезбеде нова тржишта за пољопривредне и шумске остатке. Стога би интегрисани приступ биорафинерији могао побољшати економску, еколошку и друштвену одрживост кроз ефикасну конверзију биомасе у биогорива, биоенергију и масовне и фине биохемикалије (Dimian и сар. 2019; Ng и сар. 2017). Све у свему, биорафинерије су занимљива област истраживања и развоја, са потенцијалом да трансформишу начин производње и потрошње енергије, хемикалија и материјала. Иако још увек постоје технички и економски изазови које треба превазићи, оне нуде добар пут ка одрживој и циркуларној биоекономији.

Целе биљке рицинуса или њихови различити делови, укључујући семе, уље, погачу, стабљике, лишће и љуске, могу се користити за биорафинеријско добијање биогорива и биохемикалија са додатом вредношћу. На пример, рицинусово уље са преко 90% триацилглицерола рицинолне киселине може се валоризовати као биодизел и био-млазно гориво, али је производња биохемикалија, попут полиамида високе вредности, исплативија. С друге стране, отпадна погача и лигноцелулозни биљни остаци који садрже угљене хидрате, целулозу и лигнин, са претходном или без претходне обраде, могу се ефикасно конвертовати у биоетанол, биогас итд.

Употреба целих биљака рицинуса за производњу рафинисаног уља, биодизела, био-млазног горива, биоетанола, биогаса, чврсте биомасе и других производа са додатом вредношћу кроз биорафинерије постаје одржива алтернатива због недостатка конкуренције са прехрамбеним усевима и за коришћењем земљишта (Bateni и Karimi 2016; Bateni и сар. 2014; Khoshnevisan и сар. 2018; Romero-Izquierdo и сар. 2022a, 2022b; Sandoval-Salas и сар. 2022; Тао и сар. 2017). На пример, Батени (Bateni) и сарадници су истраживали

добијање биодизела од рицинусовог уља и биоетанола и биогаса од погаче, стабљика и лишћа (Bateni и сар. 2014). Као резултат, постигнут је оптималан принос биодизела од 88,2%, што одговара 155 g биодизела/kg биљке рицинуса, при масеном односу метанол/уље од 0,4:1 на 40 °C за 90 min. Поред тога, остаци рицинусове биомасе су претходно третирани 8% раствором натријум-хидроксида на 100 °C током 60 min, а затим подвргнути истовременој сахарификацији и алкохолној ферментацији да би се повећали приноси биоетанола и биогаса. Као резултат, највећи принос биоетанола од 82,2%, што одговара 63 g етанола/kg рицинусове биомасе, добија се од претходно обрађених стабљика. Претходна алкална обрада, такође, побољшава принос метана из стабљика рицинуса у производњи биогаса анаеробном дигестијом, али не и из погаче и лишћа рицинуса. Највећи принос метана од 252,1 ml/g испарљивих матеија, што одговара 68,2 l/kg биомасе рицинуса, добија се од необрађене погача од рицинусовог семена. Најбољи принос биодизела у оптималним условима трансестерификације (масени однос етанола/уље од 0,29:1 и температура од 100 °C) износи 85% за 3,5 h, док је највећи принос биоетанола 71,0% (Bateni и сар. 2014). Слично, биорафинерија заснована на валоризацији биодизела и копроизвода (пелети и ђубриво) из рицинусове биомасе је изводљивија од биорафинерије засноване само на производњи биодизела (Sandoval-Salas и сар. 2022). Поред тога, овај приступ доводи до смањења угљеничног отиска током производње биогорива. Штавише, извршена је процена употребе рицинусове биомасе за производњу био-млазног горива, других биогорива (био-угаљ, биогас, био-уље, биоводоник, биоетанол, биодизел, лаки гасови, био-нафта и зелено дизел гориво) и производа са додатом вредношћу у биорафинеријама (Romero-Izquierdo и сар. 2022a, 2022b). Развијена је нова биорафинерија на бази рицинусовог семена за производњу биодизела и других споредних производа, укључујући етанол, биогас, глицерол и топлотну и електричну енергију (Khoshnevisan и сар. 2018). Рицинусово уље је оцењено као сировина и у биорафинерији за производњу биодизела и биохемикалија (Acevedo-García и сар. 2022; Dimian и сар. 2019) или био-млазног горива хидропроцесирањем естара и масних киселина (ХЕФА процес) (Тао и сар. 2017). Вреди нагласити да вишекритеријумска оптимизација омогућава интеграцију више процеса у биорафинерију и оптималну дистрибуцију сировине и услове рада, како би се унапредио њен учинак (Acevedo-García и сар. 2022).

Принципи интензивирања процеса засновани на смањењу броја главних јединица опреме и капиталних и оперативних трошкова могу се користити за пројектовање реактивне екстракције уља из рицинусовог семена (Dubois 2016). Постројење би требало да има јединицу за екстракцију уља из рицинусовог семена која ће омогућити што је могуће ефикасније издвајање уља. Погачу са заосталим уљем треба подвргнути екстракцији органским растварачем да би се

издвојило заостало уље, остављајући одуљени остатак који се може користити као ђубриво због високог садржаја азота (Galhiane и сар. 2012). Веома испарљиве органске растваче, као што је *n*-хексан, треба избегавати. Овај приступ треба, такође, да размотри комбиновање неколико фаза у једном постројењу, да би се смањила потрошња воде и енергије. У новом приступу, екстракција уља и трансестерификација се изводе у једној јединици, коришћењем вишка метанола, који делује као растварач и реактант. Произведени глицерол је растворљив у естрима хидрокси масних киселина и не може се одвојити. Такође, не може се искључити каталитички ефекат липаза у семену. На овај начин, коришћењем реактивне екстракције уља из семена, неколико јединица и фаза, попут сушаре, пужне пресе, рафинације и трансестерификације (укључујући јединицу за издвајање метанола и глицерола), могу бити искључене.

V ТЕХНО-ЕКОНОМСКИ, ЕКОЛОШКИ И СОЦИЈАЛНИ АСПЕКТИ И ПЕРСПЕКТИВА ПРОИЗВОДЊЕ РИЦИНУСОВОГ УЉА И БИОДИЗЕЛА

9. Техно-економски, еколошки и социјални аспекти производње уља и биогорива од рицинусовог семена и биомасе

Техно-економски, еколошки и социјални аспекти производње уља и биогорива од рицинусовог семена и биомасе су важни за процену изводљивости, економичности и одрживости коришћења рицинуса као сировине и утицаја на животну средину, здравље људи, квалитет еко-система и локалне заједнице. Решавање ових питања захтева ангажовање више заинтересованих страна – државе, произвођача и истраживача, што значи укључивање одговарајућих државних политика и прописа, одрживе пољопривредне праксе, технолошког напретка и одговорне пословне праксе у целом ланцу од набавке сировина до дистрибуције производа.

Због бројних предности, биљка рицинус се може користити као сировина за производњу уља и биогорива. Најпре, рицинус се може гајити на загађеном, сиромашном или необрадивом земљишту, уз минималну потражњу за водом и без промене намене обрадивих површина за производњу прехрамбених усева. Поред тога, рицинус има фиторемедијациони потенцијал и отпорност на бројне штеточине и болести. Штавише, гајење рицинуса нуди додатну могућност запошљавања у пољопривредним пословима. Надаље, рицинусово семе има релативно висок садржај нејестивог, биоразградивог уља са преовлађујућим ацилглицеролима рицинолне киселине, високим енергетским садржајем и пожељним физичкохемијским својствима, као што су нижи садржај сумпора и аромата. Штавише, свакодневна употреба биодизела за транспортни сектор обезбеђује енергетску сигурност и независност од увоза горива, као и смањење емисије угљеник(IV)-оксида за 78% током његовог животног века (Benti и сар. 2023). Због тога је употреба целих биљака рицинуса, њихових делова (стабло, лист и љуска) и отпадне погаче или сачме за производњу рафинисаног рицинусовог уља, разних биогорива и других производа са додатом вредношћу кроз биорафинерије подвргнута техно-економској, еколошкој и социолошкој анализи, како би се проценили економске користи и утицаји на животну средину, локалне заједнице, здравље људи и квалитете екосистема.

9.1. Техно-економска питања

Семе рицинуса има висок садржај уља, које се може екстраховати и користити за производњу биодизела, био-млазног горива и других биогорива, док се отпадна погача и остаци биомасе (стабло, лист и љуска) могу користити

за добијање биоетанола, биогаса, сингаса, чврстих горива и вредних биохемикалија. Производња уља, биогорива и биохемикалија од рицинусове биомасе може се суочити са неколико значајних изазова од гајења биљке до дистрибуције производа, а главни су агроклиматски захтеви, расположивост и квалитет земљишта, штеточине и болести, жетва и прерада, ограничено побољшање сорти, тржишна потражња и флуктуација цена, одрживост, утицај на животну средину, ниво технолошког развоја опреме и процеса, капитални и оперативни трошкови итд.

Биљке рицинуса захтевају специфичне агроклиматске услове за гајење. Неповољни климатски услови могу утицати на њихов раст, принос и квалитет. Њихово гајење захтева одговарајућу доступност земљишта, што може бити изазов, посебно у регионима са конкурентним коришћењем земљишта. Поред тога, биљке рицинуса преферирају добро дренирано земљиште са добром плодношћу. Имајући у виду да је принос рицинусовог уља по јединици површине релативно низак у поређењу са другим уљарицама, развој ефикасних и одрживих производних пракси може помоћи у смањењу трошкова производње семена и учинити производњу рицинусовог уља економски исплативијом. Поред имплементације одрживе производне праксе, усклађеност са еколошким прописима је од суштинског значаја за одрживо гајење рицинуса. Надаље, биљке рицинуса су подложне разним штеточинама (лисне ваши, беле мушице, гусенице и гриње) и болестима (*Fusarium* венуће, трулеж корена и пегавост листова), које могу значајно утицати на приносе. Да би се негативни ефекти ових изазова ефикасно отклонили или барем ублажили морају се применити интегрисано управљање штеточинама и мере контроле болести. Недостатак побољшаних сорти прилагођених различитим агроклиматским условима отежава продуктивност и резилијентност у производњи рицинуса. Напредак у генетском инжењерингу и пракси гајења може помоћи да се побољша принос семена и садржај уља, чинећи његову производњу економски исплативијом. Међутим, због релативно ниске генетске варијабилности, могућности за побољшање сорти рицинуса су ограничене у поређењу са другим главним усевима. Ипак, у току су напори да се развију сорте високог приноса и отпорне на болести. Примена механизације (комбајна) може унапредити жетву, али је, ипак, често потребан ручни рад. Међутим, тада се захтева пажљиво руковање због присуства бодљикавих чаура које штите семе.

Праксе одрживе производње помажу у очувању природних ресурса, као што су вода, земљиште и енергија. Применом ефикасних метода наводњавања, практиковањем техника очувања земљишта и оптимизацијом потрошње енергије, производни процес може минимизирати исцрпљивање ресурса и смањити укупни утицај на животну средину. Одржива производња рицинусовог уља узима у обзир и заштиту и очување биодиверзитета. Избегавањем

употребе штетних пестицида и промовисањем метода органске пољопривреде, производни процес може спречити негативне утицаје на околне екосистеме, укључујући губитак корисних инсеката, птица и других дивљих животиња. Одрживе производне праксе се, такође, фокусирају на одговорно управљање водама, како би се смањила потрошња воде и загађење. Оне могу укључивати коришћење ефикасних система за наводњавање, смањење количине отпадних вода и спречавање контаминације водних тела кроз правилан третман и одлагање отпадних вода. Ове мере помажу у заштити локалних водних ресурса и одржавању њиховог квалитета за људске и еколошке потребе. Оне се, такође, баве управљањем отпадом током целог производног процеса, које укључује правилно руковање и одлагање отпадних материјала, као што су биљни остаци, материјали за паковање и хемикалије. Примена метода рециклаже, поновне употребе и одговарајућег третмана отпада може смањити утицај на животну средину, повезан са стварањем отпада, и промовисати приступ циркуларне економије.

Посебан циљ одрживе производне праксе је минимизирање укупног еколошког отиска (footprint) гајења рицинуса као сировине за производњу уља, биогорива и биохемикалија, укључивањем процене и оптимизације свих фаза у ланцу од набавке сировина до дистрибуције производа. Узимајући у обзир факторе, као што су емисије гасова са ефектом стаклене баште, потрошња енергије и ефикасност транспорта, одрживе праксе могу помоћи у смањењу емисије угљеник(IV)-оксида и других загађујућих супстанци. Поштовање еколошких прописа је од суштинског значаја за одрживо гајење рицинуса. Државе и регулаторна тела постављају стандарде и смернице за заштиту животне средине, обезбеђивање јавног здравља и ублажавање потенцијалне штете изазване индустријским активностима. Поштовањем ових прописа, произвођачи могу да избегну законске казне, одрже поверење јавности и допринесу одрживом развоју.

Рицинусово уље се суочава са порастом потражње на тржишту, али и флуктуацијама цена. На потражњу за рицинусовим уљем утичу различите индустрије, укључујући фармацеутске и козметичке производе, мазива и биодизел. Промене у преференцијама потрошача, геополитички фактори и алтернативни производи могу утицати на потражњу и стабилност цена рицинусовог уља, постављајући изазове за произвођаче и инвеститоре. Такође, трошкови прераде семена у уље и биомасе у биогорива и биохемикалије су и даље релативно високи у поређењу са другим сировинама. Стога су потребна даља истраживања која ће развити исплативе процесе производње биогорива и биохемикалија од рицинусовог уља и биомасе.

Екстракција уља из рицинусовог семена укључује процес у више корака, и то: чишћење, сушење и љуштење семена, добијање уља и рафинисање уља. Сложеност обраде и потреба за специјализованом опремом могу створити

тешкоће, посебно за мале произвођаче. Традиционалне методе екстракције, као што су механичко пресовање и екстракција растварачем, могу бити скупе и неефикасне, па је развој исплативијих и одрживих метода екстракције од суштинског значаја да би производња рицинусовог уља била економски одржива.

Што се тиче техно-економских питања везаних директно за процес екстракције рицинусовог уља, кључна су метода екстракције, оперативни и енергетски трошкови производње, принос и квалитет уља и владине политике и прописи. Екстракција уља из рицинусовог семена суочава се са више изазова, јер је оно вискозно и садржи токсична једињења која се морају уклонити. Побољшање методе екстракције, приноса и својстава уља, смањење оперативних и енергетских трошкова производње, повећање потражње на тржишту и усклађеност са државним политикама и прописима могу помоћи да се производња рицинусовог уља учини економски одрживијом.

Економска анализа процеса екстракције уља из рицинусовог семена се заснива на садржају уља у семену, цени сировина, методи екстракције, степену екстракције уља из семена и капацитету производње (Cheng и Rosentrater 2019). Студија економске изводљивости постројења за екстракцију рицинусовог уља даје, поред трошкова улагања и периода отплате, укупне трошкове производње и профитабилност (Naveenkumar и Baskar 2021). Она мора да анализира четири критична аспекта: технички, финансијски, тржишни и менаџерски (Belaid и сар. 2011).

Неколико истраживачких група је користило софтвер Аспен Плас (Aspen Plus) за моделовање, симулацију и процену техничких и економских аспеката производње биогорива и разних производа са додатом вредношћу од рицинусове биомасе (Dimian и сар. 2019; Rahimi и Shafiei 2019; Rahimi и сар. 2020; Romero-Izquierdo и сар. 2022a, 2022b; Sandoval-Salas и сар. 2022; Тао и сар. 2017). Коришћење овог софтвера за моделовање и симулацију процеса производње биогорива може пружити вредан увид у потрошњу енергије, емисију гасова и отпада, анализу трошкова и сировина и оптимизацију процеса. Овај увид може помоћи да се побољша одрживост и ефикасност производње биогорива, што је важно за смањење зависности од горива фосилног порекла и ублажавање утицаја климатских промена. На пример, Рахими (Rahimi) и сарадници су технички и економски проценили производњу биодизела из рицинусовог уља метанолом, у једном случају, и етанола добијеног из лигноцелулозних остатака биљке рицинуса, у другом случају (Rahimi и сар. 2020). Резултати су показали да је, упркос еколошким предностима употребе биоетанола за производњу биодизела, трансестерификација метанолом исплативија у погледу цене финалног производа. Поред тога, директна производња топлоте од остатака рицинусове биомасе је профитабилан процес, док производња биогаса из лигноцелулозног дела рицинусовог

дела је била економски изводљива само при годишњем капацитету већем од 240.000 тона (Rahimi и Shafiei 2019). Најзначајнији фактори који утичу на профитабилност производње биогаса су високе каматне стопе и инвестициони захтеви (Azad и сар. 2016). Поред тога, даље смањење цена биодизела могло би се постићи кроз индустријску производњу и државне субвенције, како би се купци мотивисали да користе биодизел.

Недавно је изведена техно-економска студија изводљивости интегралног коришћења целих биљака рицинуса за добијање биодизела путем биорафинеријског приступа (Sandoval-Salas и сар. 2022). Процес биорафинерије обухватао је, поред производње биодизела, неколико процесних јединица, као што су екстракција уља, ђубриво и пелетирање. Анализе су показале да производња биодизела сама по себи није економски изводљива, јер не враћа улагања. Овај резултат је указао на концепт биорафинерије заснован на преради целе рицинусове биљке по потреби, која је укључивала производњу биодизела, пелета и ђубрива. У овом случају, економски показатељи, попут нето садашње вредности, интерне стопе приноса и индекса профитабилности, потврдили су да је интегрисана производња много изводљивија; на пример, интерна стопа повраћаја за биорафинерију била је 568%. Поред тога, стратегија биорафинерије за потпуну експлоатацију целих биљака рицинуса максимизира коришћење ресурса и смањује угљенични отисак производње биогорива.

Недавно је, такође, представљен концептуални дизајн, симулација и економска анализа биорафинерије која је прерађивала рицинусово уље подједнако подељено између биодизела и биохемикалија користећи Аспен Плас (Dimian и сар. 2019). Ова биорафинерија укључује процесе трансестерификације, пиролизе и аминације. Трансестерификација је спроведена као хомогена и хетерогена катализа у цевном реактору и као реактивна екстракција. Оба процеса су нискоенергетска, али први производи глицерол високе чистоће. Пиролизом метил-рицинолеата добија се хептанал, вредан интермедијер специјалне намене, и метил-ундекеноат, трансформисан у ω-аминоундеканојску киселину. Уштеда енергије коришћењем механичке рекомпресије паре је 77%. Капитални трошкови и минималне цене производа су израчунати за 20% повраћаја инвестиције. Уско грло пројектовања је фабрика за аминацију која захтева много капитала и технолошке воде. Поред тога, ова фаза процеса даје мономер високе вредности који повећава профитабилност упркос високих трошкова опреме и енергије. Дакле, биохемикалије су донеле 2,5 пута већи приход од биодизела при једнаком разделу улазног рицинусовог уља.

У сектору авио-транспорта, производња и употреба био-млазног горива су међу најпогоднијим алтернативама за подржавање одрживог развоја. Једна од предности коришћења рицинусовог уља за производњу био-млазног горива је висок енергетски садржај и ниска тачка смрзавања, што га чини погодним горивом за употребу у хладним климатским условима. Истражено је више од

20 сировина за њихову употребу у производњи био-млазних горива ХЕФА[1] процесом (Тао и сар. 2017). Међутим, техно-економска анализа је обављена само за пет од њих, укључујући рицинусово уље, која је дефинисала капацитет постројења, цену уља, маснокиселински састав, додатни хидрокрекер и тип катализатора за хидропроцесирање као основне факторе трошкова за биорафинерију која производи био-млазно гориво од рицинусовог уља.

Коришћењем Аспен Плас софтвера је, такође, моделована и симулирана биорафинеријска производња био-млазног горива, других биогорива (био-угаљ, биогас, био-уље, биоводоник, биоетанол, биодизел, лаки гасови и зелени дизел) и производа са додатом вредношћу од рицинусове биомасе (Romero-Izquierdo и сар. 2022a, 2022b). Биорафинерија је обухватала механичко пресовање рицинусовог семена, пиролизу погаче, гасификацију, пиролизу и ферментацију биљних остатака (стабљике и лишће) и трансестерификацију и хидрообраду биљног уља. Као резултат тога, био-млазно гориво представља 43% укупне производње угљоводоника (Romero-Izquierdo и сар. 2022a). Штавише, биорафинерија је самодовољна у погледу потреба за електричном енергијом јер троши само око 10% енергије коју производи турбина. Ипак, енергија која се троши за грејање и минимална продајна цена био-млазног горива су много веће од произведене енергије и тржишне цене млазног горива. Поред тога, биорафинерија је процењена израчунавањем економских (укупни годишњи трошак и нето бруто профит производа), еколошких (емисије угљеник(IV)-оксида из производње електричне енергије и паре) и енергетских (укупно потрошена и произведена енергија) индикатора (Romero-Izquierdo и сар. 2022b). Главни фактори који утичу на укупне годишње трошкове су трошкови паре (48,6%) и сировина (22,5%), док био-млазно гориво доприноси нето бруто добити са 35,4%. Такође, генерише се 4,97 t CO_2/kg производа, а однос утрошене и произведене енергије је 5,49. Стога је неопходно смањити потрошњу енергије како би се побољшала интензивакација процеса и повећала профитабилност биорафинерије. На основу капацитета фабрике од 2400 t/дан, техно-економска анализа која комбинује трошкове производње и кредите копроизвода коришћена је за израчунавање минималне продајне цене био-млазног горива од 4,66 јуан/kg, у распону тржишних цена од 4,5–7,5 јуан/kg (Liu и сар. 2021).

Термодинамичке карактеристике споредних производа добијања биодизела од рицинусовог уља, као што су љуске, погача и глицерол, указали су на њихов значај за оперативне трошкове погона за производњу биодизела (Peres и сар. 2015). Ови споредни производи чине око 66,5% почетне масе неољуштеног семена рицинуса. Штавише, енергетски биланс показује да биодизел и спо-

[1] Hydroprocessed Esters and Fatty Acids (HEFA) – хидропроцесирани естри и масне киселине. Биогориво добијено овим процесом познато је као ХЕФА или ХВО (Hydrotreated Vegetable Oil, HVO – хидрообрађено биљно уље) гориво,

редни производи дају скоро исти допринос укупној енергији. Стога, коришћење споредних производа може смањити оперативне трошкове и енергетску зависност од спољног снабдевања горивом и електричном енергијом.

9.2. Процена утицаја на животну средину

Утицаји производа или процеса на животну средину током целог животног циклуса, од производње сировина до краја њиховог корисног века, обично се процењују коришћењем методе анализе животног циклуса. Процена животног циклуса производње рицинусовог уља и биогорива пружа увид у њихов утицај на животну средину и помоћи у идентификацији области са могућим побољшањима која смањују негативан утицај на животну средину. Овом анализом процењује се утицај гајења биљака рицинуса, екстракције уља и производње биогорива на животну средину. Ова анализа може пружити информације о коришћењу ресурса, као што су вода и енергија, стварање отпада и емисија гасова са ефектом стаклене баште и укупно коришћено земљиште, током целог животног циклуса од гајења усева до дистрибуције производа.

Рицинусово уље има разне примене, од фармацеутских производа до мазива и биогорива. Ако се не управља одговорно, производња рицинусовог уља може имати значајан утицај на животну средину кроз коришћење земљишта, употребу воде и хемикалија, утицај на биодиверзитет, коришћење енергије и стварање отпада. Све ове факторе треба одговорно узети у обзир и управљати њима како би се обезбедила одржива производња. На пример, плантаже рицинуса захтевају одрживо коришћење земљишта без штетних утицаја на екосистеме и станишта и ефикасно коришћење воде за наводњавање без прекомерне експлоатације локалних водних ресурса у подручјима склоним сушама или негативног утицаја на квалитет воде. Одабир сорти рицинуса са повољним својствима у погледу приноса уља и добром адаптацијом на семиаридне услове, са већом ефикасношћу коришћења воде, може помоћи у смањењу или превазилажењу овог проблема (Nascimento и сар. 2011).

Разумевање и поштовање владиних политика и прописа је, такође, важно за успех одрживе производње рицинусовог уља из више разлога, као што су: очување природних ресурса и биодиверзитета, управљање водама и отпадом, смањен утицај на животну средину и усклађеност са прописима о заштити животне средине. Због тога су примена праксе одрживе производње и поштовање еколошких прописа саставни део постизања одрживог гајења рицинуса. Усвајањем еколошки прихватљивих метода, очувањем ресурса, управљањем отпадом и испуњавањем регулаторних захтева, произвођачи могу да минимизирају свој утицај на животну средину, очувају екосистеме и допринесу одрживијој и одговорнијој индустрији.

Плантаже рицинуса могу да користе хемикалије, као што су ђубрива и пестициди, утичући на квалитет земљишта и воде. На основу процене

животног циклуса (Pari и сар. 2020), ђубрење земљишта се сматра критичним аспектом производње рицинуса који негативно утиче на животну средину; конкретно, ђубрење је одговорно за 74–89% свих емисија гасова са ефектом стаклене баште које се емитују током гајења рицинуса (Pari и сар. 2020). Ђубрење је агротехничка мера са највећим утицајем због емисије метана, азот(I)-оксида и угљеник(IV)-оксида од ђубрива (стајњака) и његовог уношења у земљиште. На пример, ђубриво генерише 74–89% свих емисија гасова са ефектом стаклене баште током гајења рицинуса. Истраживање гајења рицинуса са ниским и високим уносом ђубрива је показало да је рицинусово уље произведено са високим уносом одрживије од оног произведеног са малим уносом, као резултат већег приноса (Pari и сар. 2022). Штавише, ручна берба је одрживија од механичке када су хибриди сорти коришћени за производњу рицинусовог уља. Екстракција уља утиче на мање од 5% укупне емисије угљеник(IV)-оксида (у просеку, 0,412 mg CO_2 eq/mg рицинусовог уља) (Pari и сар. 2020). Однос између бруто марже[1] и потенцијала глобалног загревања[2] се примењује за израчунавање економског учинка по јединици оптерећења животне средине. Међутим, иако је сценарио са ручном жетвом, који је имао бољи однос између економског учинка и емисија гасова са ефектом стаклене баште (3,75 €/kg CO_2 eq), показао добар економско-еколошки компромис, он се супродставља потреби за иновацијама и неизвесности доступности радне снаге, што утиче на одрживост ланца, трошкове и тржишне цене. Због тога је од кључног значаја минимизирати употребу хемикалија, користити алтернативе, као што су праксе органске пољопривреде, и осигурати безбедно руковање и одлагање хемикалија. Поред тога, плантаже не би требало да доводе до губитка биодиверзитета, посебно ако су успостављене у областима са високим биодиверзитетом. Штавише, производња рицинусовог уља захтева енергију за активности, као што су прерада и транспорт, чију потрошњу треба смањити и заменити обновљивим изворима енергије. Такође, ова производња ствара отпад, као што су остаци жетве, љуске од семена и погача, којима треба адекватно управљати, да би се избегао негативан утицај на животну средину.

---

[1] Термин бруто маржа се односи на меру профитабилности компаније као однос њеног бруто профита у поређењу са њеним приходом или продајом и изражава се у процентима. Бруто добит се утврђује обрачуном бруто продаје. Што је бруто маржа већа, компанија задржава више капитала који онда може да искористи за плаћање других трошкова или подмирење дугова. Износ прихода или продаје је бруто приход или продаја, умањена за цену продате робе, која укључује повраћаје, додатке и попусте.

[2] Појам потенцијал глобалног загревања (Global Warming Potential, GWP) је уведен ради поређења утицаја различитих гасова на глобално загревање. Конкретно, то је мера колико енергије ће емисија једне тоне гаса апсорбовати током датог временског периода, у односу на емисију једне тоне CO_2.

На пољопривредним газдинствима где се рицинус гаји у монокултури, ова врста пољопривредне праксе може допринети деградацији земљишта, ерозији и смањењу биодиверзитета. С обзиром на своју способност да расте на маргиналним земљиштима, рицинус је погодан непрехрамбени усев за фиторемедијацију контаминираног земљишта. Има високу толеранцију на бакар, на пример, у рудницима бакра, и способност да складишти већи део акумулираног бакра у корену, док су нивои бакра у изданцима мањи од нивоа токсичности (Palanivel и сар. 2020). Корен рицинуса акумулира највећу количину тешких метала, цинка и кадмијума, из земљишта (He и сар. 2020).

У данашње време постоји велики проблем доступности обрадивих површина за гајења прехрамбених усева и њихове контаминације потенцијално опасним елементима, што индиректно утиче на здравље људи уласком у ланац исхране. Али, с друге стране, када се разматра производња биодизела и других биогорива, мора се имати на уму да ниједно земљиште које се користи за производњу хране не би требало да се користи за гајења нејестивих енергетских сировина како би се избегла контроверза „храна или гориво“. Предност биљака рицинуса је могућност гајења на маргиналним земљиштима, чиме се смањује конкуренција усевима који се гаје за производњу хране. Поред тога, могућност гајења биоенергетских усева са фиторемедијационим потенцијалом на загађеном земљишту ће унапредити земљиште и екосистем, фиторемедијацију, фитостабилизацију и ревегетацију, смањити концентрацију токсичних елемената у земљишту (а самим тим и у води) и обезбедити биомасу за производњу биогорива (Boda и сар. 2017; Carrino и сар. 2020; Olivares и сар. 2013). На пример, биљке рицинуса имају потенцијал фиторемедијације за неколико токсичних елемената (арсен, кадмијум, олово и цинк). Ниска концентрација метала у надземном делу и висока концентрација метала у масивном корену рицинуса чине је погодном за фитостабилизацију и ревегетацију контаминираног земљишта (Boda и сар. 2017). Поред тога, корен рицинуса може смањити испирање токсичних елемената у воду (Carrino и сар. 2020). У том смислу, рицинус, као нејестива уљарица велике биомасе, која може да расте на маргиналном земљишту које није погодно за прехрамбене усеве, добила је примену у санацији земљишта и производњи биодизела (Carrino и сар. 2020), са могућношћу даљих уштеда кроз наводњавање земљишта водом техничког квалитета (као што је пречишћена канализациона вода) (Mohamed и Mursy 2015). Штавише, уље произведено од рицинуса гајеног на земљишту загађеном металима (Boda и сар. 2017; Carrino и сар. 2020; Olivares и сар. 2013) има већи садржај линолне киселине, што побољшава горива својства (квалитет паљења и тачка замућења), и нетоксичне концентрације кадмијума, олова, цинка, никла и мангана (Carrino и сар. 2020).

Параскану (Parascanu) и сарадници су анализирали како процеси гасификације и сагоревања, који су коришћени за добијање енергије из различитих

биомаса, укључујући љуску рицинуса, утичу на животну средину (Parascanu и сар. 2019). Анализа животног циклуса је показала да је гасификација штетнија по животну средину од сагоревања. Поред тога, Ранкинеов циклус наноси највећу штету животној средини због своје потрошње енергије и емисија штетних гасова, пре свега, CH_4 и CO_2, у околни ваздух. Љуска рицинуса је идентификована као биомаса са негативним утицајем на животну средину између пулпе кафе и пиљевине биљке *Pinus*.

Емисије гасова са ефектом стаклене баште из производње био-млазног горива од рицинусовог уља ХЕФА поступком варира током животног циклуса у распону 41–78 g CO_2 eq/MJ (Liu и сар. 2021). Замена фосилног млазног горива био-млазним горивом у односу 1:1 смањила је главне утицаје на животну средину за 36–85% (у зависности од услова гајења), иако је потенцијални утицај токсичности за људе био двоструко већи. Анализа емисије гасова са ефектом стаклене баште из ХЕФА биогорива добијених из пет сировина, укључујући рицинус, извршена је стохастичком методологијом и Монте Карло симулацијом (Seber и сар. 2022). Емисије основне инфраструктуре, као занемарљиве, су искључене из анализе. Претпостављено је да је сав угљеник(IV)-оксид апсорбован фотосинтезом током раста једнак количини ослобођеној током сагоревања горива. Емисије из директне промене намене земљишта и повезана неизвесност су процењене разматрањем могућности преласка на алтернативно земљиште. Дефинисани систем укључује емисије из целог животног циклуса био-млазног горива (директан транспорт, екстракција и прерада уља, ХЕФА конверзија, транспорт горива, дистрибуција и сагоревање горива), узимајући у обзир погачу од рицинусовог семена. Поред био-млазног горива, ХЕФА поступком се производе и друга горива, као што су дизел гориво, бензин и пропан. Што се тиче емисија гасова са ефектом стаклене баште без укључене директне промене коришћења земљишта, био-млазно гориво од рицинусовог уља има најнижу просечну вредност емисија од 39,5 g CO_2 eq/MJ, далеко испод основне линије за горива фосилног порекла од 89,0 g CO_2 eq/MJ сагласно шеми за надокнађивање и смањење угљеника за међународну авијацију (CORSIA)[1]. Поред тога, ово био-млазно гориво је допринело са преко 10% уштеде емисија гасова са ефектом стаклене баште само када се гаји на обрадивим површинама или деградираним травњацима. Међутим, гајења рицинуса на ливади насталој на обрадивом земљишту омогућава уштеду емисија од 67,2%.

Неки нови сценарији биорафинерије засновани на рицинусовом семену за производњу биодизела и других споредних производа, укључујући етанол, биогас, глицерол, топлоту и електричну енергију, упоређени су са контролним

[1] The Carbon Offsetting and Reduction Scheme for International Aviation (CORSIA).

сценаријем који обезбеђује исту енергију кроз чисто сагоревање дизел горива (Khoshnevisan и сар. 2018). Еколошке последице производње и потрошње биодизела од рицинусовог уља као горива за транспорт Б35 истраживане су анализом животног циклуса коришћењем методе Импакт 2002+ (Impact 2002+). Од гајења до сагоревања у дизел мотору, разматрани су сви улазни и излазни токови и промене органског угљеника у земљишту. У поређењу са контролним сценаријем, анализа животног циклуса је показала да је само сценарио који је укључивао копроизводњу биодизела и биометана имао 16% ниже емисије гасова са ефектом стаклене баште, чак и без разматрања ефекта побољшања органског угљеника у земљишту. Поред тога, категорија оштећења ресурса за овај сценарио је 50% нижа од оне у контролном сценарију. Налази су показали да ће биорафинерија, са становишта животног циклуса, дати предност енергији јер она мора имати позитиван енергетски биланс да би се сматрала одрживом. Међутим, упркос позитивном утицају на биланс енергије и емисије гасова са ефектом стаклене баште, ове биорафинерије су негативно утицале на друге категорије оштећења, као што су здравље људи и квалитет екосистема.

9.3. Људско здравље и квалитети екосистема

Гајење рицинуса може, такође, утицати на здравље људи и квалитет екосистема, што се мора узети у обзир ако се жели обезбедити његово одрживо коришћење. На пример, рицинусово уље и погача садрже рицин, отровни протеин, који може штетити људском здрављу ако се прогута или удише. Због тога, радници треба да буду адекватно обучени, а безбедносни протоколи на снази да би се спречило излагање опасним хемикалијама. Поред тога, плантаже треба успоставити и њима управљати користећи одрживе производне праксе, које промовишу биодиверзитет, здравље земљишта и квалитет воде. Штавише, гајење рицинуса може допринети емисији гасова са ефектом стаклене баште кроз промене у употреби земљишта, коришћење ђубрива и потрошњу енергије. Стога, минимизирање емисија гасова са ефектом стаклене баште кроз одрживе производне праксе, коришћење обновљиве енергије и секвестрацију угљеника може помоћи у смањењу утицаја гајења рицинуса на климатске промене. Гајење рицинуса као сировине за производњу уља, биогорива и биохемикалија може пружити економску шансу за руралне заједнице, посебно у земљама у развоју. Међутим, постоји ризик да би проширење гајења рицинуса могло раселити локалне заједнице или изазвати сукобе око земљишта.

За производњу уља из рицинусовог семена користи се углавном механичко пресовање или екстракција растварачем. Растварачи који се користе за ову другу методу су обично органски и стога токсични, лако запаљиви и штетни по животну средину (Płotka-Wasylka и сар. 2017). Метода екстракције растварачем даје уље и сачму бољег квалитета, али повећава цену процеса и може имати штетно дејство на људски организам. Метода пресовања нема таквих недоста-

така, али је екстракција уља непотпуна и већа количина уља заостаје у погачи, што повећава губитак уља (Didur и сар. 2019).

Производња биогорива из рицинусовог уља и биомасе може позитивно и негативно утицати на здравље људи и квалитет екосистема, што се мора пажљиво проценити. Са позитивне стране, употреба рицинусове биомасе као сировине за производњу биогорива може смањити емисије гасова са ефектом стаклене баште и побољшати квалитет ваздуха заменом горива фосилног порекла; заузврат, то ће смањити ризике повезане са загађењем ваздуха. Међутим, гајење рицинуса за производњу биогорива може, такође, негативно утицати на здравље људи и квалитет екосистема коришћењем пестицида и ђубрива који могу загадити земљиште и изворе воде и штетити људском здрављу и екосистемима. Ово може негативно утицати и на биодиверзитет, јер може истиснути аутохтоне врсте и смањити доступност станишта за дивље животиње. Штавише, коришћење плантажа монокултура великих размера може изазвати ерозију земљишта и исцрпљивање хранљивих материја, што може штетити квалитетима екосистема. Екстракција уља из рицинусовог семена може произвести токсичне отпадне производе које је тешко одложити. Стога, друштвене импликације производње биогорива из рицинусове биомасе морају бити пажљиво процењене и ублажене, како би се осигурало да не штети локалним заједницама. То се може постићи кроз одрживе производне праксе, као што су интегралне мере сузбијања штеточина, гајење покровних усева и одговорно одлагање отпадних производа.

Анализа животног циклуса рицинусовог семена која укључује гајење, екстракцију уља и производњу биодизела је показала да биодизел од рицинусовог уља може имати многе предности, као што су позитивни повраћај инвестиција у енергију[1] и позитиван ефекат климатских промена на основу позитивног биланса угљеника (9.000 kg CO_2 eq/t биодизела) (Amouri и сар. 2017). Међутим, резултати ове анализе су, такође, показали да гајење рицинуса има велики утицај на категорије животне средине (78,31% на квалитет екосистема, 50,15% на здравље људи, 45,35% на климатске промене и 39,61% на потрошњу ресурса). Штавише, побољшање производног система могло би се постићи коришћењем погаче од рицинусовог семена за добијање биогаса, когенерацију топлоте и енергије и рециклажу дигестата уместо комерцијалних хемијских ђубрива (Amouri и сар. 2017).

Анализа животног циклуса биодизела од рицинусовог уља кроз приступ биорафинерије показала је да би коришћење целе фабрике за производњу биогаса и биодизела имало позитиван нето енергетски добитак (више енергије произведено него што је уложено), 16% мање емисије гасова са ефектом

[1] Positive energy return-on-energy investment (EROEI).

стаклене баште (без узимања у обзир побољшање ефекта органског угљеника у земљишту), као и 50% нижа категорија оштећења ресурса, у поређењу са сагоревањем дизел горива (Khoshnevisan и сар. 2018). С друге стране, анализа животног циклуса је показала негативне еколошке утицаје биорафинерија на здравље људи због респираторних ефеката и квалитет екосистема због високих захтева за паром и емисија током производње биодизела. Стога би требало размотрити даље побољшање и оптимизацију прераде биомасе да би се добила одрживија биогорива, која би задовољила захтеве категорије оштећења здравља људи и квалитета екосистема (Khoshnevisan и сар. 2018).

10. Перспектива производње биогорива на бази рицинуса

Производња рицинусовог уља и биогорива од рицинусове биомасе је добар пут за одрживу енергију, који има лепу будућност, али се морају решити неки изазови. Семе рицинуса има висок садржај уља које се може прерадити у биодизел, био-млазно гориво и друга биогорива, која се могу користити као замена за горива фосилног порекла. Биомаса рицинуса која заостаје након жетве, прераде семена и екстракције уља може се, такође, користити као сировина за производњу биогорива, попут биогаса и биоетанола. Међутим, будућа перспектива производње биогорива од рицинусовог уља и биомасе зависи од различитих фактора, али су кључни дати у табели 11.

Табела 11 Преглед кључних фактора који утичу на перспективу производње рицинусовог уља и биогорива на бази рицинусовог уља и биомасе

Област	Фактор	Утицај
Тржиште	Потражња	Због спектра употребе у различитим индустријама, укључујући фармацеутске и козметичке производе, мазива и биогорива, очекује се да ће постојати повећана потражња за рицинусовим уљем у наредним годинама. Пораст светског становништва и повећање расположивог дохотка требало би да подстакну интересовање за производе базиране на рицинусовом уљу и биомаси. Са ове тачке гледишта, очекује се повећање потражње за обновљивим изворима енергије, као што су биодизел, био-млазно гориво, биогас и биоетанол, јер се свет нада да ће се ослободити фосилних горива. Као сировина за производњу биогорива, рицинусово уље је показало гаранцију и способност да може смањити емисије гасова са ефектом стаклене баште, што га чини атрактивним избором за добијање одрживе енергије. Поред тога, неколико индустрија препознало је његов потенцијал као биолошке и биоразградиве сировине због повећаног интересовања за одрживе производе, као што су одржива пластика, премази и козметика. Стога се очекује да ће се тржиште рицинусовог уља појавити и проширити светом, посебно у Азији, Африци и Јужној Америци, нудећи потенцијал за његову повећану производњу у новим областима гајења рицинуса.

Табела 11 Наставак

Област	Фактор	Утицај
Тржиште	Флуктуација цена	Цена рицинусовог уља варира на светском тржишту. На потражњу за рицинусовим уљем утичу различите индустрије. Промене у преференцијама потрошача, геополитички фактори и алтернативни производи могу утицати на потражњу и стабилност цена рицинусовог уља, постављајући изазове за произвођаче и инвеститоре.
Гајење рицинуса	Агроклиматски захтеви	Рицинус захтева специфичне агроклиматске услове за успешно гајење. Пре свега, овај усев се гаји у тропским и суптропским регионима, са оптималним температурним опсегом од 20–28 °C током вегетације. Неповољни климатски услови могу утицати на раст, принос и квалитет биљака.
	Расположивост и квалитет земљишта	Гајење рицинуса захтева одговарајућу доступност земљишта. Међутим, доступност одговарајућег земљишта за гајење рицинуса може бити проблем, посебно у регионима са конкурентним коришћењем земљишта. Како се потражња за прехрамбеним културама повећава, може доћи до конкуренције за земљиштем, ограничавајући ширење гајења рицинуса. Једна од главних предности рицинуса је у томе што се ова уљарица може гајити на маргиналним земљиштима која нису погодна за прехрамбене културе. То значи да рицинус не конкурише производњи хране и не доприноси крчењу шума.

Табела 11 Наставак

Област	Фактор	Утицај
Гајење рицинуса	Компетиција са другим усевима, посебно прехрамбеним	Постоји потенцијал за проширење гајења рицинуса на доступном погодном земљишту како би се задовољила растућа потражња за биоенергијом. Међутим, кључно је осигурати да се ова експанзија одвија на одржив начин узимајући у обзир еколошке и друштвене факторе. Како се потражња за прехрамбеним културама повећава, може доћи до конкуренције за земљиште, ограничавајући ширење гајења рицинусовог пасуља. Једна од главних предности рицинуса је у томе што се ова уљарица може гајити на маргиналним земљиштима која нису погодна за прехрамбене културе. То значи да рицинус не конкурише производњи хране и не доприноси крчењу шума.
	Одрживост и утицај на животну средину	Употреба пестицида и ђубрива у гајењу рицинуса може имати негативне утицаје на животну средину, што захтева смањење уноса у будућим пољопривредним праксама. Одрживе пољопривредне праксе, укључујући органску пољопривреду, покровне усеве, ефикасно наводњавање, очување земљишта и одговорну употребу агрохемикалија, које могу помоћи у очувању биодиверзитета и квалитета земљишта. од суштинског су значаја за дугорочну одрживост гајења рицинуса. Због тога, треба се позабавити додатним потенцијалним изазовима, као што је утицај гајења рицинуса на промене у коришћењу земљишта, биодиверзитет и локалне заједнице. Обезбеђивање одрживог и друштвено одговорног гајења рицинуса уља и производње уља и биогорива кључно је за њихову дугорочну одрживост.

Табела 11 Наставак

Област	Фактор	Утицај
Гајење рицинуса	Штеточине и болести	Биљке рицинуса су подложне разним штеточинама (лисне ваши, беле мушице, гусенице и гриње) и болестима (*Fusarium* венуће, трулеж корена и пегавост листова), које могу значајно утицати на приносе. Да би се негативни ефекти ових дејстава ефикасно отклонили или барем ублажили, морају се применити интегрисано управљање штеточинама и мере контроле болести.
	Ограничене могућности побољшања варијетета	Генетско побољшање сорти рицинуса је ограничено, поготово у поређењу са другим главним усевима. Генетска варијабилност сорти рицинуса је релативно ниска, а напори да се развију нове сорте високог приноса и отпорне на болести су у току. Недостатак побољшаних сорти прилагођених различитим агроклиматским условима отежава повећање продуктивности и ефикасности у производњи рицинусовог уља. Напредак генетског инжењеринга може помоћи у развоју сорти рицинуса са побољшаним приносом семена и са већим садржајем уља, што би могло довести до ефикасније и одрживије производње рицинусовог уља.
	Жетва	Жетва усева рицинус захтева пажљиво руковање због присуства бодљикавих чаура које штите семе. Механизована жетва је пожељна, али је често потребан ручни рад.

Табела 11 Наставак

Област	Фактор	Утицај
Производња рицинусовог семена, биогорива и биохемикалија	Прерада семена	Екстракција рицинусовог уља укључује вишестепени процес који укључује чишћење семена, сушење, љуштење, пресовање и рафинисање. Сложеност обраде и потреба за специјализованом опремом могу представљати изазове, посебно за мале произвођаче.
	Капитални и оперативни трошкови	Потребно је смањити трошкове производње рицинусовог уља и биогорива смањењем капиталних и оперативних трошкова, посебно у малој производњи, смањењем броја главних делова опреме и интензивирањем појединачних фаза. На пример, јединица за рекуперацију уља треба да комбинује претходно пресовање са екстракцијом растварачем, да би се издвојило што је могуће више уља. Међутим, треба избегавати растваваче, попут *n*-хексана, који доприноси емисији испарљивих материја. Поред тога, одмашћена погача треба да буде мање токсична, што би олакшало њену употребу, на пример, као ђубриво у органској пољопривреди.
	Истраживање и развој нових технологија	Постоји потенцијал за даља истраживања у циљу оптимизације ефикасности постојећих или развоја нових, исплативијих метода екстракције уља и производњу биогорива и биохемикалија. Будући да је висока цена прераде рицинусовог семена у биогорива тренутно велика препрека за производњу великих размера, један од главних фактора је развој напредних и економски ефикаснијих технологија за екстракцију уља из рицинусовог семена и производњу биогорива и биохемикалија из рицинусове биомасе. Повезана са

Табела 11 Наставак

Област	Фактор	Утицај
Производња рицинусовог семена, биогорива и биохемикалија	Истраживање и развој нових технологија	овом могућношћу је имплементација нових биорафинерија, како би се интегрисала производња рафинисаног рицинусовог уља са процесима производње биогорива и биохемикалија. Биомаса рицинуса је идентификована као потенцијална сировина за производњу биогаса, што његову будућу перспективу чини обећавајућом. Биомаса заостала након жетве, прераде семена и екстракције уља може се користити као сировина за производњу биогаса. С друге стране, будућа перспектива производње биоетанола из рицинусове биомасе је неизвесна, јер неколико фактора утиче на његову одрживост као сировине за ову производњу. Један од главних изазова је низак принос ферментабилних шећера који се може добити, на пример, из погаче од семена, чиме је производња биоетанола мање ефикасна у поређењу са другим сировинама, као што су шећерна трска и кукуруз. Поред тога, висока цена прераде рицинусове биомасе у биоетанол је још један изазов који треба да се реши за изводљиву производњу великих размера.
Животна средина	Одрживост и брига за животну средину	Производње рицинусовог уља и биогорива треба да се одвијају на одржив начин, узимајући у обзир њихове утицаје на животну средину. Потребно је позабавити се питањима као што су управљање водама, деградација земљишта и потенцијални негативни ефекти на биодиверзитет.
Политике и закони	Државне политике и прописи	Глобално, државне политике и прописи за подстицање производње и коришћења обновљивих извора енергије могу пружити могућности за ширење индустрије рицинусовог уља.

Поговор

Ова књига разматра биљку рицинус као значајну уљарицу са великим потенцијалом за употребу као сировине за производњу биодизела и других биогорива, као што су био-млазно гориво, биоетанол и биогас. Рицинус је перспективна индустријска уљарица због високог садржаја уља у свом семену и високог приноса жетвених остатака (стабло, лист). Због тога, ову уљарицу треба валоризовати у биорафинеријама коришћењем целокупне биомасе, чиме се повећава вредност њеног уља, отпадне погаче и биљних остатака после жетве и припреме семена. Рицинусово уље може наћи употребу у производњи биогорива, као што су биодизел, био-млазно гориво и биохемикалије. Поред ђубрива за земљиште и чврстих горива, отпадна погача и остаци од жетве и предтретмана семена могу се користити као сировина за производњу биогаса, биоетанола и биохемикалија. Ова стратегија захтева елиминисање или смањење негативних карактеристика гајења рицинуса, жетве, припреме семена, екстракције уља и производње биогорива. Са становишта агрономије, специфична побољшања се могу постићи повећањем знања о одрживим праксама гајења рицинуса и одабиром врхунских сорти. Са становишта прераде, екстракција уља је критична операција. Принос и квалитет екстрахованог уља могу се повећати избором одговарајуће методе екстракције и унапређењем радних услова. Мора се урадити више истраживања са новим методама екстракције, посебно у полуиндустријским постројењима и већим размерама, како би се сазнало више о приносу и саставу уља и укупним трошковима процеса. Посебно су потребни оптимизација, кинетичко моделовање и термодинамичка анализа процеса екстракције уља из семена рицинуса. Што се тиче биогорива, ширење њихове производње од рицинусовог уља и биомасе захтева најсавременија истраживања. На пример, трансестерификација рицинусовог уља треба да буде оптимизована у погледу типа реактора, температуре реакције, типа и концентрације алкохола и типа и концентрације катализатора. Поред тога, треба разјаснити његову кинетику, а јефтине, активне и стабилне чврсте катализаторе треба тестирати у напредним реакторима са континуалним радом. Биорафинерије могу даље да унапреде интегрисану производњу биодизела и других вредних биогорива и биохемикалија. Све у свему, производња биогорива из рицинусове биомасе је обећавајућа област за одрживу енергију коју треба даље истраживати и развијати, са потенцијалом да постане важна компонента глобалне производње енергије.

Перспектива производњи уља и биогорива од рицинуса је добра, са неколико потенцијалних могућности за одрживи развој. Међутим, неопходно је одговорити на потенцијалне изазове и осигурати да ове производње буду

одрживе и друштвено одговорне, како би остварилe свој пуни потенцијал. Пре свега, неопходно је размотрити техно-економске аспекте производњи рицинусовог уља и биогорива, јер они могу утицати на њихову одрживост и профитабилност. Побољшања метода екстракције, трошкова производње, приноса и састава уља, потражње на тржишту и усклађености са владиним политикама и прописима могу помоћи да се производња рицинусовог уља учини економски одрживијом. Слично, унапређење процеса производње биогорива повећање његову економичност и повољну цену производа на тржишту. Поред тога, аспекти квалитета животне средине, здравља људи и екосистема су од суштинског значаја када се разматрају гајење рицинуса и производње рицинусовог уља и биогорива. Минимизирање коришћења земљишта, употребе воде, хемијских инпута, утицаја на биодиверзитет, коришћења енергије и стварања отпада може помоћи у смањењу штетних утицаја на животну средину производње рицинусовог уља. Утицај производње биогорива од рицинусове биомасе на животну средину може се смањити побољшањем приноса семена и садржаја уља у семену, минимизирањем употребе ђубрива или оптимизацијом пољопривредне праксе. Штавише, обезбеђивање заштите радника од излагања небезбедним хемикалијама, управљање плантажама применом одрживих агрономских пракси, подршка локалним заједницама и смањење емисија гасова са ефектом стаклене баште могу помоћи у унапређењу одрживог гајења рицинуса.

Перспектива производње биогорива из целе рицинусове биомасе зависи од развоја исплативих и одрживих метода производње и доступности погодног земљишта за обраду, што захтева разматрање његових техно-економских, еколошких и друштвених аспеката. Међутим, морају се решити изазови за изводљиву производњу биогорива великих размера из рицинусове биомасе. Ипак, даљим истраживањем и развојем, рицинусова биомаса има потенцијал да постане одржива и исплатива сировина за производњу биогорива, истовремено осигуравајући пажљиву евалуацију и ублажавање њених утицаја на животну средину и друштво.

Afterword

This book discusses the castor bean plant as an important oilseed with great potential for use as feedstock for producing biodiesel and other biofuels, such as bio-jet fuel, bioethanol, and biogas. Ricinus is a promising industrial oilseed because of the high oil content in its seeds and the high yield of harvest residues (stem, leaf). Therefore, this oilseed should be valorized in biorefineries using the entire biomass, which increases the value of its oil, waste cake, and plant residues after harvest and seed preparation. Castor oil can be used in producing biofuels, such as biodiesel, bio-jet fuel, and biochemicals. In addition to soil fertilizers and solid fuels, waste cake and residues from harvesting and seed pretreatment can be used as feedstock for the production of biogas, bioethanol, and biochemicals. This strategy requires eliminating or reducing the negative characteristics of castor cultivation, harvesting, seed preparation, oil extraction, and biofuel production. From an agronomic point of view, specific improvements can be achieved by increasing knowledge of sustainable castor cultivation practices and selecting superior varieties. From a processing point of view, oil extraction is a critical operation. The yield and quality of the extracted oil can be increased by choosing the appropriate extraction method and improving the working conditions. More research must be done with new extraction methods, especially in semi-industrial plants and larger scales, to learn more about oil yield and composition and overall process costs. In particular, optimization, kinetic modeling, and thermo-dynamic analysis of the castor oil extraction process are needed. As for biofuels, expanding their production from castor oil and biomass requires cutting-edge research. For example, the transesterification of castor oil should be optimized in terms of reactor type, reaction temperature, alcohol type and concentration, and catalyst type and concentration. In addition, its kinetics should be elucidated, and cheap, active, and stable solid catalysts should be tested in advanced reactors with continuous operation. Biorefineries can further enhance the integrated production of biodiesel and other valuable biofuels and biochemicals. Overall, biofuel production from castor biomass is a promising area for sustainable energy that needs further research and development, with the potential to become an important component of global energy production.

The outlook for castor oil and biofuel production is good, with several potential opportunities for sustainable development. However, it is necessary to respond to potential challenges and ensure that these productions are sustainable and socially responsible to realize their full potential. First, it is necessary to consider the techno-economic aspects of producing castor oil and biofuel because they can affect their sustainability and profitability. Improvements in extraction methods, production costs, oil yield and composition, market demand, and compliance with government policies and regulations can help make castor oil production more economically

viable. Similarly, the improvement of the biofuel production process increases its economy and the favorable price of the product on the market. In addition, environmental quality, human health, and ecosystems are essential to consider when growing castor and producing castor oil and biofuel. Minimizing land use, water use, chemical inputs, impacts on biodiversity, energy use, and waste generation can help reduce the adverse environmental impacts of castor oil production. The environmental impact of biofuel production from castor biomass can be reduced by improving seed yield and seed oil content, minimizing the use of fertilizers, or optimizing agricultural practices. Furthermore, ensuring worker protection from exposure to unsafe chemicals, managing plantations using sustainable agronomic practices, supporting local communities, and reducing greenhouse gas emissions can help promote sustainable castor cultivation.

The perspective of biofuel production from whole castor biomass depends on the development of cost-effective and sustainable production methods and the availability of suitable land for cultivation, which requires consideration of its techno-economic, ecological, and social aspects. However, challenges must be addressed for viable large-scale biofuel production from castor biomass. With further research and development, castor biomass has the potential to become a viable and cost-effective feedstock for biofuel production while ensuring careful evaluation and mitigation of its environmental and social impacts.

Литература

Abada, E., Al-Fifi, Z., Osman, M. 2019. Bioethanol production with carboxymethyl-cellulase of *Pseudomonas poae* using castor bean (*Ricinus communis* L.) cake. Saudi Journal of Biological Sciences, 26, 866–871. https://doi.org/10.1016/j.sjbs.2018.02.021.

Abdelfattah, M. S. H., Abu-Elyazeed, O. S. M., Abd El mawla, E., Abdelazeem, M. A. 2018. On biodiesels from castor raw oil using catalytic pyrolysis. Energy, 143, 950–960. https://doi.org/10.1016/j.energy.2017.09.095.

Abdul, W. M., Hajrah, N. H., Sabir, J. S., Al-Garni, S. M., Sabir, M. J., Kabli, S. A., Saini, K. S., Bora, R. S., 2018. Therapeutic role of *Ricinus communis* L. and its bioactive compounds in disease prevention and treatment. Asian Pacific Journal of Tropical Medicine, 11, 177–185. https://doi.org/10.4103/1995-7645.228431.

Abdulrasheed, A. A., 2015. Characterization and utilization of castor bean seed oil extract for production of medicated soap. American Journal of Engineering Research, 4, 67–72. https://www.ajer.org/papers/v4(12)/J04012067072.pdf.

Abel, S., Jule, L.T, Gudata, L., Nagaraj, N., Shanmugam, R., Priyanka Dwarampudi L, Stalin, B., Krishnaraj, R. 2022. Preparation and characterization analysis of biofuel derived through seed extracts of *Ricinus communis* (castor oil plant). Scientific Reports, 12, 11021. https://doi.org/10.1038/s41598-022-14403-7.

Abitogun, A. S., Alademeyin, O. J., Oloye, D. A., 2008. Extraction and characterization of castor seed oil. Internet Journal of Nutrition and Wellness, 8, 1–8. https://print.ispub.com/api/0/ispub-article/8273.

Aboelazayem, O., El-Gendy, N. S., Abdel-Rehim, A. A. 2018. Ashour F, Sadek MA. Biodiesel production from castor oil in Egypt: process optimization, kinetic study, diesel engine performance and exhaust emissions analysis. Energy, 157, 843–852. https://doi.org/10.1016/j.energy.2018.05.202.

Abukhadra, M. R., Mohamed, A. S., El-Sherbeeny, A. M., Soliman, A. T. A., Abd Elgawad, A. E. E. 2020. Sonication induced transesterification of castor oil into biodiesel in the presence of MgO/CaO nanorods as a novel basic catalyst: characterization and optimization. Chemical Engineering and Processing, 154, 108024. https://doi.org/10.1016/j.cep.2020.108024.

Acevedo-García, B, Santibañez-Aguilar, J. E., Alvarez, A. J. 2022. Integrated multiproduct biorefinery from *Ricinus communis* in Mexico: Conceptual design, evaluation, and optimization, based on environmental and economic aspects. Bioresource Technology, Reports, 19, 101201. https://doi.org/10.1016/j.biteb.2022.101201.

Agra, I. B., Warnijati, S., Wiratni. 1996. Two steps ethanolysis of castor oil using sulfuric acid as catalyst to produce motor oil. Renewable Energy, 9, 1025–1028. https://doi.org/10.1016/0960-148188454-0.

Agyenim-Boateng, K. G., Lu, J., Shi, Y., Zhang, D., Yin, X. 2019. SRAP analysis of the genetic diversity of wild castor (*Ricinus communis* L.) in South China. PLoS One, 14, e0219667. https://doi.org/10.1371/journal.pone.0219667.

Ahmad, M. H., Ibrahim, W. A., Sazali, J., Izhab, I., Hassan, Z. 2020. Thermal process of castor and plant based oil. Indonesian Journal of Chemistry, 20, 237–247. https://doi.org/10.22146/ijc.39711.

Akande, T. O., Odunsi, A., Akinfala, E. 2016. A review of nutritional and toxicological implications of castor bean (*Ricinus communis* L.) meal in animal feeding systems. Journal of Animal Physiology and Animal Nutrition, 100, 201–210. https://doi.org/10.1111/jpn.12360.

Akhabue, C. E., Okwundu, O. S. 2019. Monitoring the transesterification reaction of castor oil and methanol by ultraviolet visible spectroscopy. Biofuels, 10, 729–736, https://doi.org/10.1080/17597269.2017.1338128.

Akpan, U. G., Jimoh, A., Mohammed, A. D., 2006. Extraction, characterization, and modification of castor seed oil. Leonardo Journal of Sciences, 8, 43–52. http://doi.org/10.4236/gsc.2015.54019.

Albuquerque, M. C. G., Jimenez-Urbistondo, I., Santamarıa-Gonzalez, J., Merida-Robles, J. M., Moreno-Tost, R., Rodríguez-Castellon, E., Jiménez-López, A., Azevedo, D., Loureiro Cavalcante, Jr., D., Maireles-Torres, P. 2008. CaO supported on mesoporous silicas as basic catalysts for transesterification reactions. Applied Catalysis A, 334, 35–43. https://doi.org/10.1016/j.apcata.2007.09.028.

Aldobouni, I. A., Fadhil, A. B., Saied, I. K. 2015. Conversion of de-oiled castor seed cake into bio-oil and carbon adsorbents. Energy Sources, Part A, 37, 2617–2624. https://doi.org/10.1080/15567036.2012.733482.

Alexopoulou, E., Papatheohari, Y., Zanetti, F., Tsiotas, K., Papamichael, I., Christou, M., Namatov, I., Monti, A. 2015. Comparative studies on several castor (*Ricinus*

communis L.) hybrids: growth, yields, seed oil, and biomass characterization. Industrial Crops and Products, 75, 8–13. http://doi.org/10.1016/j.indcrop.2015.07.015.

Alves, E. E. N., Souza, C. D. F., Inoue, K. R. A., Leite, T. D. S. 2010. Potential of production of biogas from the castor bean (*Ricinus communis* L.) cake. American Society of Agricultural and Biological Engineers Annual International Meeting, 5, 29–34. https://doi.org/10.13031/2013.29831.

Amin, T. R., Abo El-Enin, S. A. L. A. H., Ellakwa, T. H. 2014. Extraction and screening of phenolics of some *Spodoptera littoralis* (Boisd.) host plants. Egyptian Journal of Agricultural Research, 92, 899–905. https://doi.org/10.21608/2022.ejar.2014.156347.

Amouri, M, Mohellebi, F, Zaïd, T. A., Aziza, M. 2017. Sustainability assessment of *Ricinus communis* biodiesel using LCA Approach. Clean Technologies and Environmental Policy, 19, 749–760. https://doi.org/10.1007/s10098-016-1262-4.

Anderson, D. 2005. A primer on oils processing technology. In: Shahidi, F. (Ed.), Bailey's Industrial Oil and Fat Products, John Wiley and Sons, Hoboken, pp. 1–56.

Anandan, S., Anil Kumar, G. K., Ghosh, J., Ramachandra, K. S. 2005. Effect of different physical and chemical treatments on detoxification of ricin in castor cake. Animal Feed Science and Technology, 120, 159–168. https://doi.org/10.1016/j.anifeedsci.2004.10.002.

Andiena, R. Z., Wijaya, K., Syoufian, A. 2022. Nanocatalysts of sulfated zirconia and calcium oxide/zirconia for microwave-assisted biodiesel synthesis from castor oil. Materials Science Forum, 1067, 167–176. https://doi.org/10.4028/p-4320g2.

Andrade, T. A., Errico, M., Christensen, K. V. 2017a. Castor oil transesterification catalyzed by liquid enzymes: feasibility of reuse under various reaction conditions. Chemical Engineering Transactions, 57, 913–918. http://doi.org/10.3303/CET1757153.

Andrade, T. A., Errico, M., Christensen, K. V. 2017c. Influence of the reaction conditions on the enzyme-catalyzed transesterification of castor oil: a possible step in biodiesel production. Bioresource Technology, 243, 366–374. http://doi.org/10.1016/j.biortech.2017.06.118.

Andrade, T. A., Errico, M., Christensen, K. V. 2017b. Transesterification of castor oil catalyzed by liquid enzymes: optimization of reaction conditions. Computer-

Aided Chemical Engineering, 40, 28638. https://doi.org/10.1016/B978-0-444-63965-3.50479-7.

Andrade, T. A., Martín, M., Errico, M., Christensen, K. V. 2019. Biodiesel production catalyzed by liquid and immobilized enzymes: optimization and economic analysis. Chemical Engineering Research and Design, 141, 1–14. https://doi.org/10.1016/j.cherd.2018.10.026.

Andreo-Martínez, P., García-Martínez, N., Durán-del-Amor, M. M., Quesada-Medina, J. 2018. Advances on kinetics and thermodynamics of non-catalytic supercritical methanol transesterification of some vegetable oils to biodiesel. Energy Conversion and Management, 173, 187–196. https://doi.org/10.1016/j.enconman.2018.07.069.

Arawande, O. J., Akinnusotu, A. 2018. Comparative study on extraction and characterization of castor seed and oil from three different state capitals in Nigeria. American Journal of Food Science and Nutrition, 5, 37–42. https://api.semanticscholar.org/CorpusID:220493772.

Assami, K., Pingret, D., Chemat, S., Meklati, B. Y., Chemat, F. 2012. Ultrasound-induced intensification and selective extraction of essential oil from *Carum carvi* L. seeds. Chemical Engineering and Processing: Process Intensification, 62, 99–105. https://doi.org/10.1016/j.cep.2012.09.003.

Atadashi, M. I., Darius, T. A. 2021. Application of response surface methodology for the optimization of biodiesel production via transesterification of castor oil with calcium oxide. International Journal of Research–GRANTHAALAYAH 9, 61–74. https://doi.org/10.29121/granthaalayah.v9.i4.2021.3774.

Atta, N. M., Mohamed, E. S. A. 2017. Determination of fat–soluble vitamins and natural antioxidants in seventeen vegetable oils. Journal of Food and Dairy Sciences, 8, 323–330. https://doi.org/10.21608/jfds.2017.38892.

Attai, Y. A., Abu-Elyazeed, O. S., ElBeshbeshy, M. R., Ramadan, M. A., Gad, M. S. 2020. Diesel engine performance, emissions and combustion characteristics of castor oil blends using pyrolysis. Advances in Mechanical Engineering, 12, 1–14. https://doi.org/10.1177/1687814020975527.

Audi, J., Belson, M., Patel, M., Schier, J., Osterloh, J. 2005. Ricin poisoning: a comprehensive review. JAMA, 294, 2342–2351. https://doi.org/10.1001/jama.294.18.2342.

Avramović, J., Veličković, A., Veljković, V. 2018. The socio-economic factors of biodiesel production, Proceedings - The 18th Conference of the series Man and Working Environment., December 6-7, Niš, Serbia, pp. 189–192.

Ayesha Parveen, P., Ramana, J. V., Prasad, R. D., Senthilvel, S., Lal Ahamed, M., Greeshma, K., Dinesh Kumar, V., Sarada, C. 2022. Waxy bloom on capsules is a major determinant of early infection by gray mold (*Amphobotrys ricini* (N.F. Buchw.) Hennebert) in castor (*Ricinus communis* L.). Journal of Phytopathology 170, 337–348. https://doi.org/10.1111/jph.13083.

Azad, A. K., Rasul, M.G., Khan, M. M. K., Sharma, S. C., Mofijur, M., Bhuiya, M. M. K. 2016. Prospects, feedstocks and challenges of biodiesel production from beauty leaf oil and castor oil: a non-edible oil sources in Australia. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 61, 302–318. http://doi.org/10.1016/j.rser.2016.04.013.

Ba, J., Wei, G., Zhongmin, Zhang, L., Pei, R., Xu, J., Zhou, Y. 2022. Castor oil transesterification catalyzed by a new red mud based $LiAlO_2$-$LiFeO_2$ composite, Energy Conversion and Management 254, 115214. https://doi.org/10.1016/j.enconman.2022.115214.

Baghyalakshmi, K., Shaik, M., Mohanrao, M. D., Shaw, R. K., Lavanya, C., Manjunatha, T., Senthilvel, S. 2020. Development and characterization of tetraploid castor plants. Plant Genetic Resources, 18, 98–104. https://doi.org/10.1017/s1479262120000039.

Balamurugan, S., Saravanan, B. A., Sundaravadivel, T. A., Krishnan, P. G., Ramesh, B. 2022. Experimental investigation and performance evaluation of biodiesel production from non-edible mixed oil. AIP Conference Proceedings, 2527, 030011. https://doi.org/10.1063/5.0108125.

Baldanzi, M. 2019. Ricino (*Ricinus communis* L.). In: Mosca, G., (Ed.), Oli e grassi. Edagricole – Edizioni Agricole di New Business Media srl., Milano, pp. 100–104.

Baldanzi, M., Myczkowski, M. L., Salvini, M., Macchia, M. 2014. Description of 90 inbred lines of castor plant (*Ricinus communis* L.). Euphytica, 202, 13–33. https://doi.org/10.1007/s10681-014-1196-z.

Baldanzi, M., Pugliesi, C. 1998. Selection for non-branching in castor, *Ricinus communis* L. Plant Breeding, 117, 382–384. https://doi.org/10.1111/j.1439-0523.1998.tb01960.x.

Banerjee, A., Varshney, D., Kumar, S., Chaudhary, P., Gupta, V. K. 2017. Biodiesel production from castor oil: ANN modeling and kinetic parameter estimation. International Journal of Industrial Chemistry 8, 253–262. https://doi.org/10.1007/s40090-017-0122-3.

Banik, S., Rabeya, T., Hasan, M., Saha, D. 2022. Bio-lubricating base oil from castor oil (*Ricinus communis*). Bangladesh Journal of Science and Industrial Research 57, 7–14. https://doi.org/10.3329/bjsir.v57i1.58895.

Barnes, D. J., Baldwin, B. S., Braasch, D. A. 2009. Ricin accumulation and degradation during castor seed development and late germination. Industrial Crops and Products, 30, 254–258. https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2009.04.003

Baron, A. M., Barouh, N., Barea, B., Villeneuve, P., Mitchell, D. A., Krieger, N. 2014. Transesterification of castor oil in a solvent-free medium using the lipase from *Burkholderiacepacia* LTEB11 immobilized on a hydrophobic support. Fuel, 117, 458–62. http://doi.org/10.1016/j.fuel.2013.09.065.

Baskar, G., Selvakumari, I. A. E., Aiswarya, R. 2018. Biodiesel production from castor oil using heterogeneous Ni doped ZnO nanocatalyst. Bioresource Technology, 250, 793–798. https://doi.org/10.1016/j.biortech.2017.12.010.

Bateni, H., Karimi, K., Zamani, A., Benakashani, F. 2014. Castor plant for biodiesel, biogas, and ethanol production with a biorefinery processing perspective. Applied Energy 136, 14–22. https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2014.09.005.

Bateni, H., Karimi, K. 2016. Biodiesel production from castor plant integrating ethanol production via a biorefinery approach. Chemical Engineering Research and Design, 107, 4–12. https://doi.org/10.1016/j.cherd.2015.08.014.

Baümler, E. R., Carrín, M. E., Carelli, A. A. 2017. Diffusion of tocopherols, phospholipids and sugars during oil extraction from sunflower collets using ethanol as solvent. Journal of Food Engineering, 194, 1–8, https://doi.org/10.1016/j.jfoodeng.2016.09.003.

Bekele, B. A., Ourgessa, A. W., Terefe, A. A., Hailu, S. S. 2018. Studies on Ethiopian castor seed (*Ricinus communis* L.): extraction and characterization of seed oil. Journal of Natural Products and Resources, 4, 188–190. http://doi.org/10.30799/jnpr.064.18040204.

Belaid, M., Muzenda, E., Mitilene, G., Mollagee, M. 2011. Feasibility study for a castor oil extraction plant in South Africa. World Academy of Science, Engineering and Technology International Journal of Chemical, Molecular, Nuclear, Materials

and Metallurgical Engineering 5, 372–376. https://publications.waset.org/13461/pdf.

Benti, N. E., Aneseyee, A. B., Geffe, C. A., Woldegiyorgis, T. A., Gurmesa, G. S., Bibiso, M., Asfaw, A. A., Milki, A. W., Mekonnen, Y. S. 2023. Biodiesel production in Ethiopia: current status and future prospects. Science African, 19, e01531. https://doi.org/10.1016/j.sciaf.2022.e01531.

Berman, P., Nizri, S., Wiesman, Z. 2011. Castor oil biodiesel and its blends as alternative fuel. Biomass and Bioenergy, 35, 2861–2866. https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2011.03.024.

Boda, R. K., Majeti, N. V. P., Suthari, S. 2017. *Ricinus communis*L. (castor bean) as a potential candidate for revegetating industrial waste contaminated sites in peri-urban Greater Hyderabad: remarks on seed oil. Environmental Science and Pollution Research, 24, 19955–19964. https://doi.org/10.1007/s11356-017-9654-5.

Borja, M. S., Oliveira, R. L., Silva, T. M., Bezerra, L. R., Nascimento, N. G., Borja, A. D. P. 2017. Effectiveness of calcium oxide and autoclaving for the detoxification of castor seed meal in finishing diets for lambs. Animal Feed Science and Technology, 231, 76–88. https://doi.org/10.1016/j.anifeedsci.2017.07.001.

Boualem, M., Mokhtar, M., Saiah, F., Benourad, F., Bouhadiba, R., Berkani, A. 2017. Identification of Mentha piperita L. and *Ricinus communis*L. polyphenols by HPLC-DAD-ESI-MS and evaluation of their insecticidal properties against *Aphis spiraecola* P. South Asian Journal of Experimental Biology 7, 28–34. https://doi.org/10.38150/sajeb.7(1).p28-34.

Bradberry, S. M., Dickers, K. J., Rice, P., Griffiths, G. D., Vale, J. A. 2003. Ricin Poisoning. Toxicological Reviews, 22, 65–70. https://doi.org/10.2165/2017.07.00139709-200322010-00007.

Brännström, H., Kumar, H., Alén, R. 2018. Current and potential biofuel production from plant oils. BioEnergy Research, 11, 592–613. https://doi.org/10.1007/s12155-018-9923-2.

Breese, J. D. 1947. Proteins of the castor bean – their preparation, properties, and utilization. Journal of the American Oil Chemists' Society, 24, 247–251. https://doi.org/10.1007/BF02593205.

Bridgemohan, P., Bridgemohan, R. S. H. 2014. Invasive weed risk assessment of three potential bioenergy fuel species. International Journal of Biodiversity and Conservation, 6, 790–796. https://doi.org/10.5897/IJBC2014.0763.

Bueno, A. V., Pereira, M. P. B., de Oliveira Pontes, J. V., de Luna, F. M. T., Cavalcante, C. L. 2017. Performance and emissions characteristics of castor oil biodiesel fuel blends. Applied Thermal Engineering, 125, 559–566. http://doi.org/10.1016/j.applthermaleng.2017.06.114

Busari, R. A., Olaoye, J. O., Adebayo, E. S., Fadeyibi, A. 2022. Development and evaluation of a combined roaster expeller for castor oil seeds for biodiesel production. Research in Agricultural Engineering, 68, 169–179. https://doi.org/10.17221/83/2020-RAE.

Carrino, L., Visconti, D., Fiorentino, N., Fagnano, M. 2020. Biofuel production with castor bean: a win-win strategy for marginal land. Agronomy, 10, 1690. https://doi.org/10.3390/agronomy10111690.

Castejón, N., Luna, P., Senorans, F. J. 2018. Alternative oil extraction methods from *Echium plantagineum* L. seeds using advanced techniques and green solvents. Food Chemistry, 244, 75–82. https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2017.10.014.

Cavalcante, K. S. B., Penha, M. N. C., Mendonça, K. K. M., Louzeiro, H. C., Vasconcelos, A. C. S., Maciel, A. P., de Souza, A. G., Silva, F. C. 2010. Optimization of transesterification of castor oil with ethanol using a central composite rotatable design (CCRD). Fuel, 89, 1172–1176. https://doi.org/10.1016/j.fuel.2009.10.029.

CDCP, 2023. Bioterrorism Agents/Category B. Centers for Diseases Control and Prevention. https://emergency.cdc.gov/agent/ricin/facts.asp (accessed 03 Feb 2023).

Chakrabarty, S., Islam, A. K. M. A., Yaakob, Z., Islam, A. K. M. M. 2021. Castor (*Ricinus communis*): an underutilized oil crop in the South East Asia. In: Larramendy, M. L., Soloneski, S. (Eds.), Agroecosystems-Very Complex Environmental Systems, IntechOpen, London. https://doi.org/10.5772/intechopen.92746

Chakravartula, S. V. S., Guttarla, N. 2007. Identification and characterization of phenolic compounds in castor seed. Natural Product Research, 21, 1073–1077. https://doi.org/14786410701589766.

Chan, A. P., Crabtree, J., Zhao, Q., Lorenzi, H., Orvis, J., Puiu, D., Melake-Berhan, A., Jones, K. M., Redman, J., Chen, G., Cahoon, E. B., Gedil, M., Stanke, M., Haas, B. J., Wortman, J. R., Fraser-Liggett, C. M., Ravel, J., Rabinowicz, P.D. 2010. Draft genome sequence of the oilseed species *Ricinus communis*. Nature Biotechnology, 28, 951–956. https://doi.org/10.1038/nbt.1674.

Chang, K.-L., Lin, Y.-C., Jhang, S.-R., Cheng, W.L., Chen, S.-C., Mao, S.-Y. 2017. Rapid jatropha-castor biodiesel production with microwave heating and a heterogeneous base catalyst nano-$Ca(OH)_2/Fe_3O_4$. Catalysts, 7, 203. https://doi.org/10.3390/catal7070203.

Chaudhary, P., Verma, A., Kumar, S., Gupta, V. K. 2018. Experimental design and optimization of castor oil transesterification process by response surface methodology. Biofuels, 9, 7–17. https://doi.org/10.1080/17597269.2016.1249737.

Cheng, M-H., Rosentrater, K. A. 2019. Techno-economic analysis of extruding-expelling of soybeans to produce oil and meal. Agriculture, 9, 87. https://doi.org/10.3390/agriculture9050087.

Conceição, M. M., Candeia, R. A., Silva, F. C., Bezerra, A. F., Fernandes Jr., V. J., Souza, A. G. 2007. Thermoanalytical characterization of castor oil biodiesel. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 11, 964–975. https://doi.org/10.1016/j.rser.2005.10.001.

Dalvand, P., Mahdavian, L. 2017. Calculation of the properties of biodiesel produced from castor seed by eggshell catalyst. Biofuels, https://doi.org/10.1080/17597269.2017.1302668.

Danlami, J. M., Arsad, A., Zaini, M. A. A. 2015a. Characterization and process optimization of castor oil (*Ricinus communis*L.) extracted by the Soxhlet method using polar and non-polar solvents. Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers, 47, 99–104. https://doi.org/10.1016/j.jtice.2014.10.012.

Danlami, J. M., Zaini, M. A. A., Arsad A., Yunus, M. A. C. 2015b. Solubility assessment of castor (*Ricinus communis*L) oil in supercritical CO_2 at different temperatures and pressures under dynamic conditions. Industrial Crops and Products, 76, 34–40. https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2015.06.010.

Danlami, J. M., Zaini, M. A. A., Arsad, A., Yunus, M. A. C. 2015c. A parametric investigation of castor oil (*Ricinus communis* L) extraction using supercritical carbon dioxide via response surface optimization. Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers, 53, 32–39. http://doi.org/10.1016/j.jtice.2015.02.033.

Das, M., Sarkar, M., Datta, A., Santra, A. K. 2018. An experimental study on the combustion, performance and emission characteristics of a diesel engine fueled with diesel-castor oil biodiesel blends. Renewable Energy, 119, 174–184. https://doi.org/10.1016/j.renene.2017.12.014.

Dasari, S. R., Borugadda, V. B., Goud, V. V. 2016. Reactive extraction of castor seeds and storage stability characteristics of produced biodiesel. Process Safety and Environmental Protection, 100, 252–63. http://doi.org/10.1016/j.psep.2016.01.019.

Dasari, S. R., Goud, V. V. 2017. Simultaneous extraction and transesterification of castor seeds for biodiesel production: assessment of biodegradability. Process Safety and Environmental Protection, 107, 373–87. http://doi.org/10.1016/j.psep.2017.03.002.

Dasari, S. R., Goud, V. V. 2013. Comparative extraction of castor seed oil using polar and non-polar solvents. International Journal of Current Engineering and Technology, 1, 121–123. http://inpressco.com/wp-content/uploads/2013/09/Paper24121-123.pdf.

Dasari, S. R., Goud, V. V. 2014. Effect of pre-treatment on solvents extraction and physico-chemical properties of castor seed oil. Journal of Renewable and Sustainable Energy, 6, 063108. http://doi.org/10.1063/1.4901542.

da Silva, N. L., Batistella, C. B., Filho, R. M., Maciel, M. R. W. 2009. Biodiesel production from castor oil: optimization of alkaline ethanolysis. Energy and Fuels, 23, 5636–5642. https://doi.org/10.1021/ef900403j.

da Silva, N. L., Maciel, M. R., Batistella, C. B., Maciel Filho, R. 2006. Optimization of biodiesel production from castor oil. Applied Biochemistry and Biotechnology, 130, 405–414. https://doi.org/10.1385/abab:130:1:405.

Datta, S., Chavan, P., Saha, S., Sahu, G., Mall, B. K. 2011. Synthesis of biodiesel by pyrolysis of castor oil. Asian Journal of Chemistry, 23, 2614–2618.

Dauqan, E., Sani, H. A., Abdullah, A., Muhamad, H., Top, A. G. M. 2011. Vitamin E and beta carotene composition in four different vegetable oils. American Journal of Applied Sciences, 8, 407–412. https://doi.org/10.3844/ajassp.2011.407.412.

de Oliveira, D., Di Luccio, M., Faccio, C., Dalla Rosa, C., Bender, J. P., Lipke, N., Amroginski, C., Dariva, C., de Oliveira, J. V. 2005. Optimization of alkaline transesterification of soybean oil and castor oil for biodiesel production. Applied Biochemistry and Biotechnology, 122, 553–560. https://doi.org/10.1385/abab:122:1-3:0553.

de Oliveira, D., Di Luccio, M., Faccio, C., Dalla Rosa, C., Bender, J.P., Lipke, N., Menoncin, S., Amroginski, C., de Oliveira, J. V. 2004. Optimization of enzymatic production of biodiesel from castor oil in organic solvent medium. Applied

Biochemistry and Biotechnology, 115, 771–780. https://doi.org/10.1385/ABAB:115:1-3:0771.

de Souza Schneider, R. C., Baldissarelli, V. Z., Trombetta, F., Martinelli, M., Caramão, E. B. 2004. Optimization of gas chromatographic–mass spectrometric analysis for fatty acids in hydrogenated castor oil obtained by catalytic transfer hydrogenation. Analytica Chimica Acta, 505, 223–226. https://doi.org/10.1016/j.aca.2003.10.070.

Delgado, C., Pashova, V. 2010. Enzymatic production of ethyl esters from castor oil. RevistaFacultad de Ingeniería Universidad de Antioquia 53. 9–19.

Deshamukh, M., Shinde, A., Nirmal, S., Nair, H. 2018. Synthesis and characterization of castor oil and deoiled cake as fertilizer. International Journal of Chemical Engineering Research, 10, 95–103. https://www.ripublication.com/ijcher18/ijcherv10n2_02.pdf.

Deshmukh, M., Pande, A., Marathe, A. 2022. Different particle size study of castor deoiled cake for biofuel production with an environmental sustainability perspective. Heliyon, 8, e09710. https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2022.e09710.

Dias, J. M., Araújo, J. M., Costa, J. F., Alvim-Ferraz, M. C. M., Almeida, M. F. 2013. Biodiesel production from raw castor oil. Energy, 53, 58–66. http://doi.org/10.1016/j.energy.2013.02.018.

Díaz-Suárez, P., Rosales-Quintero, A., Fernandez-Lafuente, R., Sánchez, E. P., Hernández-Cruz, M. C., Ovando-Chacón, S. L., Rodrigues, R. C., Tacias-Pascacio, V. G. 2021. Aqueous enzymatic extraction of *Ricinus communis* seeds oil using *Viscozyme* L. Industrial Crops and Products, 170, 113811. https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2021.113811.

Didur, V., Kyurchev, V., Chebanov, A., Aseev, A. 2019. Increasing the efficiency of the technological process of processing castor-oil seeds into castor oil. In: Nadykto, V. (Ed.), Modern Development Paths of Agricultural Production, Springer, Cham. https://doi.org/10.1007/978-3-030-14918-5_3.

Dimian, A. C., Iancu, P., Plesu, V., Bonet-Ruiz, A-E., Bonet-Ruiz, J. 2019. Castor oil biorefinery: Conceptual process design, simulation and economic analysis. Chemical Engineering Research and Design, 141, 198-219. https://doi.org/10.1016/j.cherd.2018.10.040.

Donaldson, R. P. 1976. Membrane lipid metabolism in germinating castor bean endosperm. Plant Physiology, 57, 510–515. http://doi.org/10.1104/pp.57.4.510.

Du, L., Ding, S., Li, Z., Lv, E., Lu, J., Ding, J. 2018. Transesterification of castor oil to biodiesel using NaY zeolite-supported La_2O_3 catalysts. Energy Conversion and Management, 173, 728–734. https://doi.org/10.1016/j.enconman.2018.07.053.

Du, L., Li, Z., Ding, S., Chen, C., Qu, S., Yi, W., Lu, J., Ding, J. 2019. Synthesis and characterization of carbon-based MgO catalysts for biodiesel production from castor oil. Fuel, 258, 116122. https://doi.org/10.1016/j.fuel.2019.116122.

Dubois, J-L. 2016. Arkema: Castor reactive seed crushing process to promote castor cultivation. In: De María P.D. (Ed.), Industrial Biorenewables - A Practical Viewpoint, Wiley, Hoboken, pp. 64–95.

Elango, RK., Sathiasivan, K., Muthukumaran, C., Thangavelu, V., Rajesh, M., Tamilarasan, K. 2019. Transesterification of castor oil for biodiesel production: process optimization and characterization. Microchemical Journal, 145, 1162–1168. https://doi.org/10.1016/j.microc.2018.12.039.

Elkousy, R. H., Said, Z.N., Abd El-Baseer, M. A. 2021. Antiviral activity of castor oil plant (*Ricinus communis*) leaf extracts. Journal of Ethnopharmacology, 271, 113878. https://doi.org/10.1016/j.jep.2021.113878.

Eltuyb, A. A. A. 2022. Extraction and characterization of fatty acid in castor (*Ricinus communis*) seed oil, Dissertation, University of Gezira, Sudan.

Encinar, JM., González, J. F., Martínez, G., Sánchez, N., González, CG. 2011. Synthesis and characterization of biodiesel obtained from castor oil transesterification, International Conference on Renewable Energies and Power Quality (ICREPQ'11), 9. https://doi.org/10.24084/repqj09.549.

Fadhil, A. B., Al-Tikrity, E. T. B., Albadree, M. A. 2017. Biodiesel production from mixed non-edible oils, castor seed oil and waste fish oil. Fuel, 210, 721–728. http://doi.org/10.1016/j.fuel.2017.09.009.

FAOSTAT. 2010–2020. Food and Agriculture Organization of the United Nations, FAOSTAT statistical database, Rome: FAO. http://www.fao.org/faostat/en/#data (accessed on 02 Feb 2023).

FAOSTAT. 2021. Food and Agriculture Organization of the United Nations, FAOSTAT statistical database, Rome: FAO. https://fao.org/faostat/en/#data/QCL (assessed on 11.07.2023).

Ferraz, A. C., Angelucci, M. E. M., Da Costa, M. L., Batista, I. R., de Oliveira B. H., da Cunha, C. 1999. Pharmacological evaluation of ricinine, a central nervous system

stimulant isolated from *Ricinus communis*. Pharmacology, Biochemistry, and Behavior, 63, 367–375. https://doi.org/10.1016/S0091-3057(99)00007-6.

Figueiredo, M. K-K., Romeiro, G. A., d'Avila, L. A., Damasceno, R. N., Franco, A. P. 2009. The isolation of pyrolysis oil from castor seeds via a low-temperature conversion (LTC) process and its use in a pyrolysis oil–diesel blend. Fuel, 88, 2193-2198. https://doi.org/10.1016/j.fuel.2009.05.025.

Final Report on the Safety Assessment of *Ricinus communis* (Castor) Seed Oil, 2007. Final report on the safety assessment of *Ricinus communis* (Castor) seed oil, hydrogenated castor oil, glyceryl ricinoleate, glyceryl ricinoleate SE, ricinoleic acid, potassium ricinoleate, sodium ricinoleate, zinc ricinoleate, cetylricinoleate, ethyl ricinoleate, glycol ricinoleate, isopropyl ricinoleate, methyl ricinoleate, and octyl-dodecylricinoleate. International Journal of Toxicology, 26, 31–77. https://doi.org/10.1080/10915810701663150.

Forero, C. L. B. 2005. Biodiesel from castor oil: a promising fuel for cold weather. Renewable Energy, and Power Quality Journal, 1, 59–62. https://doi.org/10.24084/repqj03.222.

Franke, H., Scholl, R., Aigner, A. 2019. Ricin and *Ricinus communis* in pharmacology and toxicology - from ancient use and "Papyrus Ebers" to modern perspectives and "poisonous plant of the year 2018". Naunyn-Schmiedeberg's Archives of Pharmacology, 392, 1181. https://doi.org/10.1007/s00210-019-01691-6.

Frankel, E. N. 1989. The antioxidant and nutritional effects of tocopherols, ascorbic acid and beta-carotene in relation to processing of edible oils. Bibliotheca Nutritio et Dieta, 43, 297–312, https://doi.org/10.1159/000416714.

Galhiane M. S., Rissato S. R., Santos L. S. 2012. Evaluation of the performance of a castor-oil based formulation in limiting pesticide residues in strawberry crops. Química Nova, 35, 341–347. https://doi.org/10.1590/S0100-40422012000200021.

Gana, A. K., Yusuf, A. F., Apuyor, B. 2013. Castor oil plant and its potential in transformation and industrialization of under developing nations in the world. Advances in Journal of Agricultural Research, 1, 72–79. https://www.ijsr.net/archive/v3i5/MDIwMTMyMDY1.pdf.

Ganesan, R., Subramaniam, S., Paramasivam, R., Sabir, J. S. M., Josephin, J. S. F., Brindhadevi, K., Pugazhendhi, A. 2021. A study on biofuel produced by catalytic cracking of mustard and castor oil using porous Hβ and AlMCM-41 catalysts.

Science of the Total Environment, 757, 143781. https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.143781.

Gardener, H. K. 1960. Detoxification and deallergenisation of castor beans. Journal of the American Oil Chemists' Society, 37, 142–148.

Ghaly, A. E., Dave, D., Brooks, M. S., Budge, S. 2010. Production of biodiesel by enzymatic transesterification: a review. American Journal of Biochemistry and Biotechnology, 6, 54–76. https://doi.org/10.3844/ajbbsp.2010.54.76

Gharby, S. 2022. Refining vegetable oils: chemical and physical refining. The Scientific World Journal, 2022, 6627013. https://doi.org/10.1155/2022/6627013.

Gnanaprakasam, A., Sivakumar, V. M., Surendhar, A., Thirumarimurugan, M., Kannadasan, T. 2013. Recent strategy of biodiesel production from waste cooking oil and process influencing parameters: a review. Journal of Energy, 926392, https://doi.org/10.1155/2013/926392.

Gokdogan, O., Eryilmaz, T., Yesilyurt, M. K. 2015. Thermophysical properties of castor oil (*Ricinus communis* L.) biodiesel and its blends. Ciencia y Tecnología Futura, 6, 95–128. https://doi.org/10.29047/01225383.29.

Gollakota, K. G., Jayalakshmi, B. 1983. Biogas (natural gas?) production by anaerobic digestion of oil cake by a mixed culture isolated from cow dung. Biochemical and Biophysical Research Communications, 110, 32–35. https://doi.org/10.1016/0006-291X(83)91255-X.

Gui, M. M., Lee, K., Bhatia, S. 2008. Feasibility of edible oil vs. non-edible oil vs. waste edible oil as biodiesel feedstock. Energy, 33, 1646–1653. https://doi.org/10.1016/j.energy.2008.06.002.

Gunstone, F. F., Harwood, J. L., Dijkstra, A. J. 2007. The Lipid Handbook, CRC Press, Boca Raton.

Guo, S., Li, C., Zhang, Y., Yang, M., Jia, D., Zhang, X., Liu, G., Li, R., Bing, Z., Ji, H. 2018. Analysis of volume ratio of castor/soybean oil mixture on minimum quantity lubrication grinding performance and microstructure evaluation by fractal dimension. Industrial Crops and Products, 111, 494–505. http://doi.org/10.1016/j.indcrop.2017.11.024.

Hadiyanto, H., Aini, A. P., Widayat, W., Kusmiyati, K., Budiman, A., Roesyadi, A. 2020. Multi-feedstocks biodiesel production from esterification of *Calophyllum inophyllum* oil, castor oil, palm oil and waste cooking oil. The International Journal

of Renewable Energy, Development, 9, 119–123. https://doi.org/10.14710/ijred.ijred.9.1.119-123.

Hadiyanto, H., Yuliandaru, I., Hapsari, R. 2018. Production of biodiesel from mixed waste cooking and castor oil. MATEC Web Conf. 156, 03056. https://doi.org/10.1051/matecconf/201815603056.

Hajlari, S. A., Najafi, B., Ardabili, S. F. 2019. Castor oil, a source for biodiesel production and its impact on the diesel engine performance. Renewable Energy Focus, 28, 1–10. https://doi.org/10.1016/j.ref.2018.09.006.

Halder, S., Dhawane, S. H., Kumar, T., Halder, G. 2015. Acid-catalyzed esterification of castor (*Ricinus communis*) oil: optimization through a central composite design approach. Biofuels, 6, 191–201. https://doi.org/10.1080/17597269.2015.1078559.

Halek, F., Delavari, A., Kavousi-rahim, A. 2013. Production of biodiesel as a Renewable Energy, source from castor oil. Clean Technologies and Environmental Policy, 15, 1063–1068. https://doi.org/10.1007/s10098-012-0570-6.

Harhar, H., Gharby, S., Pioch, D., Kartah, B., Ibrahimi, M., Charrouf, Z. 2016. Chemical characterization and oxidative stability of castor oil grown in Morocco. Moroccan Journal of Chemistry, 4, 279–284. https://agritrop.cirad.fr/598910/1/598910.pdf.

Hassan, H. E., Asal, Y. M., Mohammad, A. M., Al-Akraa, I. M. 2022. Biodiesel production from castor oil: mixing optimization during transesterification. Chemical Engineering, 166. https://buescholar.bue.edu.eg/chem_eng/166.

He, C., Zhao, Y., Wang, F., Oh, K., Zhao, Z., Wu, C., Zhang, X., Chen, X., Liu, X. 2020. Phytoremediation of soil heavy metals (Cd and Zn) by castor seedlings: tolerance, accumulation and subcellular distribution. Chemosphere, 252, 126471. https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2020.126471.

Heuzé, V., Tran, G., Hassoun, P., Bastianelli, D., Lebas, F. 2020. Castor bean (*Ricinus communis*) seeds, oil meal and by-products. Feedipedia. https://www.feedipedia.org/node/28. Last updated on October 29, 18-42.

Hilioti, Z., Michailof, C. M., Valasiadis, D., Iliopoulou, E. F., Koidou, V., Lappas, A. A. 2017. Characterization of castor plant-derived biochars and their effects as soil amendments on seedlings. Biomass Bioenergy, 105, 96–106. https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2017.06.022.

Hincapié, G., Mondragón, F., López, D. 2011. Conventional and in situ transesterification of castor seed oil for biodiesel production. Fuel, 90, 1618–1623. https://doi.org/10.1016/j.fuel.2011.01.027.

Huang, F., Bao, C., Peng, M., Zhu, G., He, Z., Chen, X., Luo, R., Zhao, Y. 2015. Chromatographic analysis of fatty acid composition in differently sized seeds of castor accessions. Biotechnology and Biotechnological Equipment, 29, 892–900. http://doi.org/10.1080/13102818.2015.1053410.

Ibrahim, N. A., Zaini, M. A. A. 2017. Solvent selection in microwave-assisted extraction of castor oil. Chemical Engineering Transactions, 56, 865–870. http://doi.org/10.3303/CET1756145.

Ibrahim, N. A., Zaini, M. A. A. 2018. Microwave-assisted solvent extraction of castor oil from castor seeds. Chinese Journal of Chemical Engineering, 26, 2516–2522. https://doi.org/10.1016/j.cjche.2018.07.009.

ICAR. 2012. A value chain on castor and its industrial products. National Agricultural Innovation Project, Final Report, Main Castor Mustard Research Station, Sardarkrushinagar Dantiwada Agricultural University, Sardarkrushinagar, Banaskantha, Gujarat, India.

Ikya, J. K., Umenger, L. N., Iorbee, A. 2013. Effects of extraction methods on the yield and quality characteristics of oils from shea nut. Journal of Food Resource Science, 2, 1–12. https://doi.org/10.3923/jfrs.2013.1.12.

Imankulov, N. 2012. Preparation and research on properties of castor oil as a diesel fuel additive. Applied Technologies and Innovations 6, 30–37. http://doi.org/10.15208/ati.2012.4.

IMARC Group. 2021. Castor oil market: global industry trends, share, size, growth, opportunity and forecast 2022–2027. https://www.imarcgroup.com/castor-oil-manufacturing-plant.

Isah, A. G. 2006. Production of detergent from castor oil. Leonardo Electron Journal of Practices and Technologies, 5, 153–160. http://lejpt.academicdirect.org/A09/153_160.pdf.

Ismail, S. A. A. S., Abu, S. A., Rezaur, R., Sinin, H. 2014. Biodiesel production from castor oil and its application in diesel engine. ASEAN Journal on Science and Technology for Development, 31, 90–100.

Jeong, G. T., Park, D. H. 2009. Optimization of biodiesel production from castor oil using response surface methodology. Applied Biochemistry and Biotechnology, 156, 1–11. https://doi.org/10.1007/s12010-008-8468-9.

Jiang, Y., Li, D., Li, Y., Gao, J., Zhou, L., He, Y. 2013. In situ self-catalyzed reactive extraction of germinated oilseed with short-chained dialkyl carbonates for biodiesel production. Bioresource Technology, 150, 50–54. http://doi.org/10.1016/j.biortech.2013.09.127.

Kadri, A., Gharsallah, N., Damak, M., Gdoura, R. 2011. Chemical composition and in vitro antioxidant properties of essential oil of *Ricinus communis* L. Journal of Medicinal Plants Research, 5, 1466–1470. https://academicjournals.org/journal/JMPR/article-full-text-pdf/665571D17339.pdf.

Kang, S. S., Cordell, G. A., Soejarto, D. D., Fong, H. H. S. 1985. Alkaloids and flavonoids from *Ricinus communis*. Journal of Natural Products, 48, 155–156. https://doi.org/10.1021/np50037a041.

Karmakar, B., Dhawane, S. H., Halder, G. 2018. Optimization of biodiesel production from castor oil by Taguchi design. Journal of Environmental Chemical Engineering, 6, 2684–2695. https://doi.org/10.1016/j.jece.2018.04.019.

Karmakar, B., Ghosh, B., Halder, G. 2020. Sulfonated *Mesua ferrea* Linn seed shell catalyzed biodiesel synthesis from castor oil – response surface optimization. Frontiers in Energy Research, 8, 576792. https://doi.org/10.3389/fenrg.2020.576792.

Karmakar, B., Hossain, A., Jha, B., Sagar, R., Halder, G. 2021. Factorial optimization of biodiesel synthesis from castor-karanja oil blend with methanol-isopropanol mixture through acid/base doped Delonix regia heterogeneous catalysis. Fuel, 285, 119197. https://doi.org/10.1016/j.fuel.2020.119197.

Kaur, R., Gera, P., Kumar Jha, M., Bhaskar, T. 2018. Pyrolysis kinetics and thermodynamic parameters of castor (*Ricinus communis*) residue using thermogravimetric analysis. Bioresource Technology, 250, 422–428. https://doi.org/10.1016/j.biortech.2017.11.077.

Kaur, R., Gera, P., Kumar Jha, M., Bhaskar, T. 2019. Reaction parameters effect on hydrothermal liquefaction of castor (*Ricinus communis*) residue for energy and valuable hydrocarbons recovery. Renewable Energy, 141, 1026–1041. https://doi.org/10.1016/j.renene.2019.04.064.

Kazeem, O., Taiwo, O., Kazeem, A., Mondiu, D. 2014. Determination of some physical properties of castor (*Ricinus communis*) oil. International Journal of Science, Engineering, and Technology, 3, 1503–1508. https://doi.org/10.4314/ijset.v3i12.28.

Kebede, B., Shibeshi, W. 2022. In vitro antibacterial and antifungal activities of extracts and fractions of leaves of *Ricinus communis* Linn against selected pathogens. Veterinary Medicine and Science, 8, 1802–1815. https://doi.org/10.1002/vms3.772.

Keera, S.T., El Sabagh, S.M., Taman, A. R. 2018. Castor oil biodiesel production and optimization. Egyptian Journal of Petroleum, 27, 979–984. https://doi.org/10.1016/j.ejpe.2018.02.007.

Kemper, T. G. 2005. Oil extraction. In: Shahidi, F. (Ed.), Bailey's Industrial Oil and Fat Products Edible Oil and Fat Products: Processing Technologies, John Wiley and Sons, Hoboken, pp. 57–98.

Kh'ng, W. J., Ibrahim, W. A., Hassan, Z., Izirwan, I. 2022. Catalytic cracking of castor oil via microwave assisted method. Energy Reports, 8, 11–18. https://doi.org/10.1016/j.egyr.2022.10.111.

Khalid, A., Algarni, A. S., Homeida, H. E., Sultana, S., Javed, S. A., Rehman, Z., Abdalla, H., Alhazmi, H. A., Albratty, M., Abdalla, A. N. 2022. Phytochemical, cytotoxic, and antimicrobial evaluation of *Tribulus terrestris* L., *Typha domingensis* pers., and *Ricinus communis* L.: scientific evidences for folkloric uses. Journal of Evidence-Based Complementary and Alternative Medicine, 6519712. https://doi.org/10.1155/2022/6519712.

Khalil, W.O. 2016. Physico-chemical characteristics of castor oil (*Ricinus communis* L). B.Sc. dissertation, University of Science and Technology, Khartoum, Sudan.

Khan Marwat, S., Khan, E. A., Baloch, M.S., Sadiq, M., Ullah, I., Javaria, S., Shaheen, S. 2017. *Ricinus communis*: ethnomedicinal uses and pharmacological activities. Pakistan Journal of Pharmaceutical Sciences, 30, 1815–1827. https://doi.org/10.1111/vms3.772.

Khan, S. G., Hassan, M., Mustafa Anwar, M., Zeshan, Masood Khan U., Zhao, C. 2022. Mussel shell based CaO nano-catalyst doped with praseodymium to enhance biodiesel production from castor oil. Fuel, 330, 125480. https://doi.org/10.1016/j.fuel.2022.125480.

Khater, E-S. G., Abd Allah, S. A., Bahnasawy, A. H., Abu Hashish, H. M. 2023. Enhancing bio-oil yield extracted from Egyptian castor seeds by using microwave and ultrasonic. Scientific Reports, 13, 4606. https://doi.org/10.1038/s41598-023-31794-3.

Khoshnevisan, B., Rafiee, S., Tabatabaei, M., Ghanavati, H., Mohtasebi, S. S., Rahimi, V., Shafiei, M., Angelidaki, I., Karimi, K. 2018. Life cycle assessment of castor-based biorefinery: a well to wheel LCA. International Journal of Life Cycle Assessment, 23, 1788-1805. https://doi.org/10.1007/s11367-017-1383-y.

Kılıç, M., Uzun, B. B., Pütün, E., Pütün, A. E. 2013. Optimization of biodiesel production from castor oil using factorial design. Fuel, Processing Technology, 111, 105–110. https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2012.05.032.

Koberg, M., Gedanken, A. 2012. Direct transesterification of castor and jatropha seeds for FAME production by microwave and ultrasound radiation using a SrOcatalyst. BioEnergy Research, 5, 958–968. https://doi.org/10.1007/s12155-012-9210-6.

Kodgire, P., Sharma, A., Kachhwaha, S. S. 2022. Biodiesel production with enhanced fuel properties via appropriation of non-edible oil mixture using conjoint ultrasound and microwave reactor: process optimization and kinetic studies. Fuel, Processing Technology, 230, 107206. https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2022.107206.

Koo, E. C. 1942. Expression of vegetable oils. Industrial and Engineering Chemistry, 34, 342–345.

Kord, M., Sadrameli, S. M., Ghobadian, B. 2016. Optimization of biodiesel production from castor oil using a microwave via response surface methodology (RSM). Journal of Renewable Energy and Environment, 3, 1–9. https://doi.org/10.30501/jree.2016.70094

Kostić, M. D., Joković, N. M., Stamenković, O. S., Rajković, K. M., Milić, P. S., Veljković, V. B. 2014. The kinetics and thermodynamics of hempseed oil extraction by *n*-hexane. Industrial Crops and Products, 52, 679–686. https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2013.11.045.

Koul, M., Shadangi, K. P., Mohanty, K. 2016. Effect of catalytic vapour cracking on fuel properties and composition of castor seed pyrolytic oil. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis 120, 103–109. https://doi.org/10.1016/j.jaap.2016.04.014.

Kumar, D., Das, T., Giri, B. S., Verma, B. 2020. Preparation and characterization of novel hybrid bio-support material immobilized from *Pseudomonas cepacia* lipase and its application to enhance biodiesel production. Renewable Energy, 147, 11–24. https://doi.org/10.1016/j.renene.2019.08.110.

Kumar, D., Das, T., Giria, B. S., Verma, B. 2018a. Characterization and compositional analysis of highly acidic karanja oil and its potential feedstock for enzymatic synthesis of biodiesel. New Journal of Chemistry 42, 15593–15602. https://doi.org/10.1039/C8NJ03084G.

Kumar, D., Das, T., Shekher Giri, B., Rene, E. R., Verma, B. 2019. Biodiesel production from hybrid non-edible oil using bio-support beads immobilized with lipase from *Pseudomonas cepacia*. Fuel, 255, 115801. https://doi.org/10.1016/j.fuel.2019.115801.

Kumar, S., Pattnaik, D., Bhuyan, S. K., Mishra, S. C. 2018b. Influence of temperature on pyrolysis of biomass. IOP Conference Series: Materials Science and Engineering, 338, 012061. https://doi.org/10.1088/1757-899X/338/1/012061.

Kusdiana, D., Saka, S. 2004. Effects of water on biodiesel fuel production by supercritical methanol treatment. Bioresource Technology, 91, 289–295. https://doi.org/10.1016/S0960-8524(03)00201-3.

Kusdiana, D., Saka, S. 2001. Kinetics of transesterification in rapeseed oil to biodiesel fuel as treated in supercritical methanol. Fuel, 80, 693–698. https://doi.org/10.1016/S0016-2361(00)00140-X.

Lateef, F. A., Onukwuli, O. D., Okoro, U. C., Ejikeme, P. M., Jere, P. 2014. Some physical properties and oxidative stability of biodiesel produced from oil seed crops. Korean Journal of Chemical Engineering, 31, 725–731. https://doi.org/10.1007/s11814-014-0028-0.

Latković, D., Marinković, B., Crnobarac, J., Jaćimović, G., Berenji, J., Sikora, V. 2015. Gajenje alternativnih njivskih biljaka. Poljoprivredni fakultet, Univerzitet u Novom Sadu, Pokrajinski sekreterijat za poljoprivredu, vodoprivredu i šumarstvo. http://polj.uns.ac.rs/sites/default/files/udzbenici/Gajenje%20alternativnih%20ratarskih%20biljaka%20%20cela%20knjiga%20KONACNO%29.pdf.

Latterini, F., Stefanoni, W., Cavalaris, C., Karamoutis, C., Pari, L., Alexopoulou, E. 2022. Effectiveness of three terminating products on reducing the residual moisture in dwarf castor plants: A preliminary study of direct mechanical harvesting in central Greece. Agronomy, 12, 146. https://doi.org/10.3390/agronomy12010146.

Laureti, D., Fedeli, A. M., Scarpa, G. M., Marras, G. 1998. Performance of castor (*Ricinus communis* L.) cultivars in Italy. Industrial Crops and Products, 7, 91–93. https://doi.org/10.1016/S0926-6690(97)00036-8.

Lavanya, C., Vishnuvardhan Reddy, A., Dutta, B., Bandopadhyay, R. 2018. Classical genetics, cytogenetics, and traditional breeding in castor bean. In: Kole, C., Rabinowicz, P. (Eds.), The Castor Bean Genome. Compendium of Plant Genomes, Springer, Cham, pp. 36–40. https://doi.org/10.1007/978-3-319-97280-0_3.

Lechner, M., Reiter, B., Lorbeer, E. 1999. Determination of tocopherols and sterols in vegetable oils by solid-phase extraction and subsequent capillary gas chromatographic analysis. Journal of Chromatography A, 857, 231–238. https://doi.org/10.1016/S0021-9673(99)00751-7

Li, H., Niu, S., Lu, C. 2017a. Pyrolysis characteristics of castor oil through thermogravimetric coupled with Fourier transform infrared spectroscopy. Procedia Engineering, 205, 3705–3710. https://doi.org/10.1016/j.proeng.2017a.10.292

Li, H., Niu, S., Lu, C. 2017b. Thermal characteristics and kinetic calculation of castor oil pyrolysis. Procedia Engineering, 205, 3711–3716. https://doi.org/10.1016/j.proeng.2017.10.297.

Li, Z., Ding, S., Chen, C., Qu, S., Du, L., Lu, J., Ding, J. 2019. Recyclable Li/NaY zeolite as a heterogeneous alkaline catalyst for biodiesel production: process optimization and kinetics study. Energy Conversion and Management, 192, 335–345. https://doi.org/10.1016/j.enconman.2019.04.053.

Lim, Y., Lee, H-S., Lee, Y-W., Han, C. 2009. Design and Economic Analysis of the Process for Biodiesel Fuel Production from Transesterificated Rapeseed Oil Using Supercritical Methanol. Industrial and Engineering Chemistry Research, 48, 5370–5378. https://doi.org/10.1021/ie8005287.

Liu, H., Zhang, C., Tian, H., Li, L., Wang, X., Qiu, T. 2021. Environmental and techno-economic analyses of bio-jet fuel produced from jatropha and castor oilseeds in China. International Journal of Life Cycle Assessment, 26, 1071–1084. https://doi.org/10.1007/s11367-021-01914-0.

Liu, K., Zhang, L., Wei, G., Yuan, Y., Huang, Z. 2022. Synthesis, characterization and application of a novel carbon-doped mix metal oxide catalyst for production of castor oil biodiesel. Journal of Cleaner Production, 373, 133768. https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2022.133768.

Liu, Q., Li, P., Chen, J., Li, C., Jiang, L., Luo, M., Sun, A. 2019. Optimization of aqueous enzymatic extraction of castor (*Ricinus communis*) seeds oil using response surface methodology. Journal of Biobased Materials and Bioenergy, 13, 114–122. https://doi.org/10.1166/jbmb.2019.1812

Liu, R., Xiao, Z., Li, C.G., Zhang, L., Li, P., Li, H., Zhang, A., Tang, S., Sun, F. 2017. Calculation of equivalent friction coefficient for castor seed by single screw press. IOP Conference Series: Earth and Environmental Science, 81, 012185. https://doi.org/10.1088/1755-1315/81/1/012185.

Liu, S., Yin, X., Lu, J., Liu, C., Bi, C., Zhu, H., Shi, Y., Zhang, D., When, D., Zheng, Y., Cui, Y., Li, W. 2016. The first genetic linkage map of *Ricinus communis* L. based on genome-SSR markers. Industrial Crops and Products, 89, 103–108. https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2016.04.063.

Liu, S., Zhu, Q., Guan, Q., He, L., Li, W. 2015. Bio-aviation fuel production from hydroprocessing castor oil promoted by the nickel-based bifunctional catalysts. Bioresource Technology, 183, 93–100. http://doi.org/10.1016/j.biortech.2015.02.056.

López, J. M., García Cota, T. N. J., Galindo Monterrosas, E. E., Nájera Martínez, R., de la Cruz González, V. M., Alcántara Flores, J. L., Reyes Ortega, Y. 2011. Kinetic study by 1H nuclear magnetic resonance spectroscopy for biodiesel production from castor oil. Chemical Engineering Journal, 178, 391–397. https://doi.org/10.1016/j.cej.2011.10.038.

López-Ordaz, P., Chanona-Péreza, J. J., Perea-Flores, M. J., Sánchez-Fuentes, C.E., Mendoza-Pérez, J. A., Arzate-Vázquez, I., Yáñez-Fernández, J., Torres-Ventura, H. H. 2019. Effect of the extraction by thermosonication on castor oil quality and the microstructure of its residual cake. Industrial Crops and Products, 141, 111760. https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2019.111760.

Lucas, E. W. 2002. Oil seeds and oil bearing materials. In: Kulp, K., Ponte Jr., J.G. (Eds.), A Handbook of Cereal Science and Technology, Marcel Dekker Inc, New York, pp. 297–362.

Luzardo-Ocampo, I., Vasco-Leal, J., Cuellar-Nuñez, M. L., Quintero-Castaño, V., Pérez-Serrano, R., Luzardo-Ocampo, I., 2022. Castor bean (*Ricinus communis* L.) polyphenolic extracts exhibited anti-inflammatory effects on LPS-stimulated RAW 264.7 macrophages. Current Developments in Nutrition, 6, 309–309. https://doi.org/10.1093/cdn/nzac053.050.

MacKay, D. S., Jones, P. J. H. 2011. Phytosterols in human nutrition: Type, formulation, delivery, and physiological function. European Journal of Lipid Science and Technology, 113, 1427–1432. https://doi.org/10.1002/ejlt.201100100.

Madankar, C. S., Pradhan, S., Naik, S. N. 2013. Parametric study of reactive extraction of castor seed (*Ricinus communis* L.) for methyl ester production and its potential use as bio lubricant. Industrial Crops and Products, 43, 283–290. https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2012.07.010.

Maleki, E., Aroua, M. K., Sulaiman, N. M. N. 2013. Castor oil — a more suitable feedstock for enzymatic production of methyl esters. Fuel, Processing Technology 112, 129–132. https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2013.03.003.

Mansoor, S., Khan, I., Fatima, J., Saeed, M., Mustafa, H. 2016. Anti-bacterial, anti-oxidant and cytotoxicity of aqueous and organic extracts of *Ricinus communis*. African Journal of Microbiology Research 10, 260–270. https://doi.org/10.5897/AJMR2015.7397.

Marinković, R., Marjanović-Jeromela, A., Mitrović, P., Milovac, Ž., Jocković, M. 2011. Mogućnost obezbeđivanja sirovina za proizvodnju biodizela u R. Srbiji. Traktori i pogonske mašine, 16, 39–50.

Marinković, R., Sklenar, P., Marjanović-Jeromela, A., Miladinović, D., Jankulovska, M., Dusanić, N., Mikić, A. 2013. Components of genetic variance for some quantitative characteristics in castor bean. Bulgarian Journal of Agricultural Science, 19, 1225–1230. https://www.agrojournal.org/19/06-09.pdf.

Marjanović Jeromela, A., Marinković, R., Jocić, S., Cvejić, S., Jocković, M., Stojanović, D., Dedić, D. 2016. Results of breeding NS castor bean (*Ricinus communis* L.). In: Ivetić V, Mladenović Drinić S, editors Book of Abstracts. V Symposium of the Section of the Breeding of Organisms of the Serbian Genetic Society, 27-31. May, Kladovo, 109–110.

Martínez Arias, E. L., Fazzio Martins, P., Jardini Munhoz, A. L., Gutierrez-Rivera, L., Filho, R. M. 2012. Continuous synthesis and in situ monitoring of biodiesel production in different microfluidic devices. Industrial and Engineering Chemistry Research, 51, 10755–10767. https://doi.org/10.1021/ie300486v.

Martini, W. S., Porto, B. L. S., de Oliveira, M. A. L., Sant'Ana, A. C. 2018. Comparative study of the lipid profiles of oils from kernels of peanut, babassu, coconut, castor and grape by GC-FID and Raman spectroscopy. Journal of the Brazilian Chemical Society, 29, 390–397. https://doi.org/10.21577/0103-5053.20170152.

Mbah, G. O., Amulu, N. F., Onyiah, M. I. 2014. Effect of process parameters on the yield of oil from castor seed. American Journal of Engineering Research, 3, 179–186. http://www.ajer.org/papers/v3(5)/U035179186.pdf.

Meher, L. C., Sagar, D. V., Naik, S. N. 2006. Technical aspects of biodiesel production by transesterification – a review. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 10, 248–268. https://doi.org/10.1016/j.rser.2004.09.002.

Meller, E., Gutkin, V., Aizenshtat, Z., Sasson, Y. 2016. Catalytic hydrocracking - hydrogenation of castor oil fatty acid methyl esters over nickel substituted polyoxometalate catalyst. Chemistry Select, 1, 6396–6405. https://doi.org/10.1002/slct.201601030.

Melo, W. C., dos Santos, A. S., Santa Anna, L. M. M., Pereira, Jr., N. 2008. Acid and enzymatic hydrolysis of the residue from Castor Bean (*Ricinus communis* L.) oil extraction for ethanol production: detoxification and biodiesel process integration. Journal of the Brazilian Chemical Society, 19, 418–425. https://doi.org/10.1590/S0103-50532008000300008.

Meneghetti, S. M. P., Meneghetti, M. R., Serra, T. M., Barbosa, D. C., Wolf, C. R. 2007. Biodiesel Production from Vegetable Oil Mixtures: Cottonseed, Soybean, and Castor Oils. Energy and Fuels, 21, 3746–3747. https://doi.org/10.1021/ef070039q.

Mensah, B., Ochran, R. 2005. Physicochemical characteristics of castor oil from local wild castor plant in Ghana. Ghana Journal of Science, 45, 41–44. https://doi.org/10.4314/gjs.v45i1.15910.

Mgudu, L., Muzenda, E., Kabuba, J., Belaid, M. 2012. Microwave-assisted extraction of castor oil. International Conference on Nanotechnology and Chemical Engineering (ICNCS'2012) December 21–22, Bangkok, Thailand. https://hdl.handle.net/10210/10036.

Milani, M., de Medeiros Nóbrega, M. B. 2013. Castor breeding. In: Andersen, S. B. (Ed.), Plant Breeding from Laboratories to Fields, IntechOpen. London. https://doi.org/10.5772/56216.

Mohamed, M. H., Mursy, H. M. 2015. Improving Quantity and Quality of Castor Bean Oil for Biofuel Growing under Severe Conditions in Egypt. Energy Procedia, 68, 117–121. https://doi.org/10.1016/j.egypro.2015.03.239.

Mohammed, T. H., Lakhmiri, R., Azmani, A., Hassan, I. I. 2014. Bio-oil from pyrolysis of castor shell. International Journal of Basic and Applied Sciences, 14, 1–5. https://api.semanticscholar.org/CorpusID:209484084.

Mohammed, B. S., Awatif, A. M. 2018. Antibacterial activity and fatty acid composition of Sudanese castor bean (*Ricinus communis* L) seed oil. Arabian Journal of Medicinal and Aromatic Plants, 4, 1–8. https://doi.org/10.48347/IMIST.PRSM/ajmap-v4i1.11367.

Mohammed, H. D., Muhammed, D. D., Gutti, B. 2017. Extraction and characterization of castor seed oil. International Journal of Science and Engineering Research, 8, 341–345.

Möllers, C., Schierholt, A. 2002. Genetic variation of palmitate and oil content in a winter oilseed rape doubled haploid population segregating for oleate content. Crops Science, 42, 379–384. https://doi.org/10.2135/cropsci2002.3790.

Momoh, A. O., Oladunmoye, M., Adebolu, T. 2012. Evaluation of the antimicrobial and phytochemical properties of oil from castor seeds (*Ricinus communis* Linn). Bulletin of Environmental, Pharmacology and Life Sciences, 1, 21–27. https://www.researchgate.net/publication/291994317_Evaluation_of_the_antimicrobial_and_phytochemical_properties_of_oil_from_castor_seeds_Ricinus_communis_linn.

Mondal, B., Bera, M., Das, S. K. 2019. Castor bean cake: a paradox of toxicity and nutrient source in farm animals and aquaculture. Indian Journal of Animal Health, 58, 157–170. https://doi.org/10.36062/ijah.58.2.2019.157-170.

Montgomery, D. C. 2005. Design and analysis of experiments, John Wiley and Sons, Inc., Hoboken.

Mordi, R. C., Ademosun, O. T., Ajanaku, C. O., Olanrewaju, I. O., Walton, J. C. 2020. Free radical mediated oxidative degradation of carotenes and xanthophylls. Molecules, 25, 1038. https://doi.org/10.3390/molecules25051038.

Moreau, R. A., Liu, K. D., Huang, A. H. 1980.Spherosomes of castor bean endosperm: membrane components, formation, and degradation. Plant Physiology, 65, 1176–1180. https://doi.org/10.1104/pp.65.6.1176.

Mosquera-Artamonov, J. D., Vasco-Leal, J. F., Acosta-Osorio, A. A., Hernandez-Rios, I., Ventura-Ramos, E., Gutiérrez-Cortez, E., Rodríguez-Garcia, M. E. 2016. Optimization of castor seed oil extraction process using response surface methodology. Ingeniería e Investigación, 36, 82−88. https://doi.org/10.15446/ing.investig.v36n3.55632.

Mubofu, E. B. 2016. Castor oil as a potential renewable resource for the production of functional materials. Sustainable Chemical Processes, 4, 11. https://doi.org/10.1186/s40508-016-0055-8.

Muhammad, C., Muhammad Mukhtar, M., Jibrin, M. S., Dabai, M. U., Baki, A. S. 2019. Assessment of low-temperature refining process of castor seed oil for biodiesel production. American Journal of Chemical and Biochemical Engineering, 3, 1–6. https://doi.org/10.11648/j.ajcbe.20190301.11.

Mutlu, H., Meier, M. A. R. 2010. Castor oil as a renewable resource for the chemical industry. European Journal of Lipid Science and Technology, 112, 10–30. https://doi.org/10.1002/ejlt.200900138.

Muzenda, E., Kabuba, J., Mdletye, P., Belaid, M. 2012. Optimization of process parameters for castor oil production. In: Korsunsky, A. M., Gelman, L., Hunter, A., Ao, S. I., Hukins, D. W. L. (Eds.), Proceedings Book of World Congress on Engineering 2012, 3, International Association of Engineering, London, pp. 1586–1589. https://www.iaeng.org/publication/WCE2012/WCE2012_pp1586-1589.pdf.

Naidu, B. R., Venkateswarlu, K. 2022. Dried water extract of pomegranate peel ash (DWEPA) as a novel and biorenewable heterogeneous catalyst for biodiesel production and biopotent quinoxalines synthesis. Bioresource Technology, Reports, 18, 101107. https://doi.org/10.1016/j.biteb.2022.101107.

Naik, S. N., Saxena, D. K., Dole, B. R., Khare, S. K. 2018. Potential and perspective of castor biorefinery. In: Bhaskar, T., Pandey, A., Venkata Mohan, S., Lee, D.-J., Khanal, S.K. (Eds.), Waste Biorefinery, Elsevier, pp. 623–656. https://doi.org/10.1016/B978-0-444-63992-9.00021-5. (https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/B9780444639929000215).

Nangbes, J. G., Nvau, J. B., Buba, W. M., Zukdimma, A.N. 2013. Extraction and characterization of castor (*Ricinus communis*) seed oil. International Journal of Engineering Science, 2, 105–109, https://www.iaeng.org/publication/details/WCE2012_Proc_III.html https://theijes.com/papers/v2-i9/Part.3/P029301050109.pdf.

Nascimento, V. V., Castro, H. C., Abreu, P. A., Oliveira, A. E. A., Fernandez, J. H., Araujo, J. S., Machado, O. L. T. 2011. In silico structural characteristics and α-amylase inhibitory properties of Ric c 1 and Ric c 3, allergenic 2s albumins from *Ricinus communis* seeds. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 59, 4814–4821. https://doi.org/10.1021/jf104638b.

Naughton, F. C. 2000. Castor oil, Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology, Fourth ed., 5, 150–159. https://doi.org/10.1002/0471238961.0301192014012107.a01.

Navas, M. B., Lick, I. D., Bolla, P. A., Casella, M. L., Ruggera, J. F. 2018. Transesterification of soybean and castor oil with methanol and butanol using heterogeneous basic catalysts to obtain biodiesel. Chemical Engineering Science, 187, 444–454. https://doi.org/10.1016/j.ces.2018.04.068.

Navas, M. B., Ruggera, J. F., Lick, I. D., Casella, M. L. 2020. A sustainable process for biodiesel production using Zn/Mg oxidic species as active, selective and reusable heterogeneous catalysts. Bioresource and Bioprocessing, 7, 4. https://doi.org/10.1186/s40643-019-0291-3.

Naveenkumar, R., Baskar, G. 2021. Process optimization, green chemistry balance and technoeconomic analysis of biodiesel production from castor oil using heterogeneous nanocatalyst. Bioresource Technology, 320, 124347. https://doi.org/10.1016/j.biortech.2020.124347.

Naveenkumar, R., Baskar, G. 2019. Ultrasonic-assisted extraction of oil from castor seeds: optimization using response surface methodology, extraction kinetics and characterization. Energy Sources, Part A, 44, 2497–2508. https://doi.org/10.1080/15567036.2019.1650136.

Negm, N. A., Shaalan, M. A., El Barouty, G. S., Mohamed M. Y. 2016. Preparation and evaluation of biodiesel from Egyptian castor oil from semi-treated industrial wastewater. Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers, 63, 151–156. https://doi.org/10.1016/j.jtice.2016.02.024.

Negm, N. A., Rabie, A. M., Mohammed, E. A. 2018. Molecular interaction of heterogeneous catalyst in catalytic cracking process of vegetable oils: chromatographic and biofuel performance investigation. Applied Catalysis B: Environmental, 239, 36–45. https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2018.07.070.

Negm, N. A., Sayed, G. H., Habib, O. I., Yehia, F. Z., Mohamed, E. A. 2017a. Heterogeneous catalytic transformation of vegetable oils into biodiesel in one-step reaction using super acidic sulfonated modified mica catalyst. Journal of Molecular Liquids, 237, 38–45. http://doi.org/10.1016/j.molliq.2017.04.076.

Negm, N. A., Sayed, G. H., Yehia, F. Z., Habib, O. I., Mohamed, E. A. 2017b. Biodiesel production from one-step heterogeneous catalyzed process of castor oil and Jatropha oil using novel sulphonated phenyl silane montmorillonite catalyst. Journal of Molecular Liquids, 234, 157–163. http://doi.org/10.1016/j.molliq.2017.03.043.

Neme, I. 2016. Extraction, characterization and optimization of castor oil from Castor seeds for the production of synthetic detergent. MSc. Thesis, Addis Ababa University. http://etd.aau.edu.et/handle/123456789/8539.

Ng, D. K. S., Ng, K. S., Ng, R. T. L. 2017. Integrated Biorefineries. In: Abraham, M. A. (Ed.). Encyclopedia of Sustainable Technologies, Elsevier, pp. 299–314. https://doi.org/10.1016/B978-0-12-409548-9.10138-1.

Njoroge, M. J. 2013. Physicochemical characteristics of crude and dehydrated castor oil from local wild plants (*Ricinus communis*) from five selected regions in Kenya. MSc Thesis, University of Nairobi. http://erepository.uonbi.ac.ke/handle/11295/71536.

Obayomi, K. S., Bello, J. O., Ogundipe, T. A., Olawale, O. 2020. Extraction of castor oil from castor seed for optimization of biodiesel production. IOP Conference Series: Earth and Environmental Science, 445, 012055. https://doi.org/10.1088/1755-1315/445/1/012055.

Offurum, J. C., Nwakaudu, M. S., Ndukwe, O. C., Kamalu, C. I. O., Dike, M. C. 2017. Extraction and characterization of castor seed oil. Continental Journal of Engineering Science, 12, 1–9. https://doi.org/10.5281/zenodo.583159.

Ogunniyi, D. 2006. Castor oil: A vital industrial raw material. Bioresource Technology, 97, 1086–1091. https://doi.org/10.1016/j.biortech.2005.03.028.

Ohlson, R. 1983. Structure and physical properties of fats. In: Perkins, E. G., Visek, W. J. (Eds.), Dietary Fats and Health, The American Oil Chemists' Society, Champaign, pp. 44–55.

Ojediran, J. O., Raji, A. O. 2011. Thin-layer drying characteristics of castor (*Ricinus communis*) seeds. Journal of Food Process Preservation, 35, 647–655. https://doi.org/10.1111/j.1745-4549.2011.00514.x.

Olaoye, J. O., Busari, R.A. 2017. Optimization of mechanical expression of castor seeds oil (*Ricinus communis*) using response surface methodology. Arid Zone Journal of Engineering, Technology and Environment, 13, 878–887. http://azojete.com.ng/index.php/azojete/article/download/302/211.

Olatayo, O. A., Sunday, O. D., Olaluwoye, O. S. 2022. Production and characterization of biodiesel from castor seed oil using cocoa pod ash as a catalyst. Chemical Engineering and Industrial Chemistry. https://doi.org/10.26434/chemrxiv-2022-cf28j.

Olivares, A. R., Carrillo-González, R., González-Chávez, M. C. A., Hernández, R. M. S. 2013. Potential of castor bean (*Ricinus communis* L.) for phytoremediation of mine tailings and oil production. Journal of Environmental Management, 114, 316–323. https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2012.10.023.

Oluwole, F. A., Abdulrahim, A. T., Aviara, N. A., Ndahi, N. S. 2012. Traditional Method of Extracting Castor Oil. Continental Journal of Engineering Science, 7, 6–10. https://www.researchgate.net/publication/299398115_Traditional_method_of_extracting_castor_oil#fullTextFileContent.

Omari, A., Mgani, Q. A., Mubofu, E. B. 2015. Fatty acid profile and physico-chemical parameters of castor oils in Tanzania. Green and Sustainable Chemistry, 5, 154–163. http://doi.org/10.4236/gsc.2015.54019.

Omohu, O. J., Omale, A. C. 2017. Physicochemical properties and fatty acid composition of castor bean *Ricinus communis* L. seed oil. European Journal of Biophysics, 5, 62–65. https://doi.org/http://doi.org/10.11648/j.ejb.20170504.11.

Omotehinse, S. A., Ovuworie, G. 2021. Optimization of small castor seed (*Ricinus communis*) oil extraction yield using response surface methodology. International Journal of Agriculture, Environment and Food Sciences, 5, 294–301. https://doi.org/10.31015/jaefs.2021.3.6.

Osorio-González C. S., Gómez-Falcon N, Sandoval-Salas F, Saini R, Brar SK, Ramírez AA. 2020. Production of biodiesel from castor oil: a review. Energies, 13, 2467. https://doi.org/10.3390/en1310246.

Palanivel, T. M., Pracejus, B., Victor, R. 2020. Phytoremediation potential of castor (*Ricinus communis*L.) in the soils of the abandoned copper mine in Northern Oman: implications for arid regions. Environmental Science and Pollution Research, 27, 17359–17369. https://doi.org/10.1007/s11356-020-08319-w.

Palconite, C. L., Edrolin, A. C., Lustre, S. N. B., Manto, A. A., Caballero, J. R. L., Tizo, M. S., Ido A. L., Arazo, R. O. 2018. Optimization and characterization of bio-oil produced from *Ricinus communis* seeds via ultrasonic-assisted solvent extraction through response surface methodology. Sustainable Environment Research, 28, 444–453. https://doi.org/10.1016/j.serj.2018.07.006.

Panhwar, T, Mahesar, S. A., Mahesar, A. W., Kandhro, A. A., Talpur, F. N., Laghari, Z. H., Chang, A. S., Hussain Sherazi, S. T. 2016. Characteristics and composition of a high oil yielding castor variety from Pakistan. Journal of Oleo Science, 65, 471–476. http://doi.org/10.5650/jos.ess15208.

Parascanu, M. M., Puig-Gamero, M., Soreanu, G., Valverde, J. L., Sánchez-Silva, L. 2019. Comparison of three Mexican biomasses valorization through combustion and gasification: Environmental and economic analysis. Energy, 189, 116095. https://doi.org/10.1016/j.energy.2019.116095.

Pari, L., Alexopoulou, E., Stefanoni, W., Latterini, F., Cavalaris, C., Palmieri, N. 2022. The eco-efficiency of castor supply chain: a Greek case study. Agriculture, 12, 206. https://doi.org/10.3390/agriculture12020206.

Pari, L., Suardi, A., Stefanoni, W., Latterini, F., Palmieri, N. 2020. Environmental and economic assessment of castor oil supply chain: a case study. Sustainability, 12, 6339. https://doi.org/10.3390/su12166339.

Patel, V. R., Dumancas, G. G., Vishwanath, L. C., Maples, R., Subong, B.J. 2016. Castor oil: properties, uses and optimization of processing parameters in commercial production. Lipid Insights, 9, S40233. https://doi.org/10.4137/LPI.S40233.

Perdomo, F. A., Acosta-Osorio, A., Herrera, G., Mosquera-Artamonov, D., Millan-Malo, B., Rodríguez-Garcia, M. E. 2013. Physicochemical characterization of seven Mexican *Ricinus communis* L. seeds and oil contents. Biomass and Bioenergy, 48, 17–24. https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2012.10.020.

Perea-Flores, M. J., Chanona-Perez, J. J., Garibay-Febles, V., Calderon-Dominguez, G., Terrés-Rojas, E., Mendoza-Perez, J. A., Herrera-Bucio, R. 2011. Microscopy techniques and image analysis for evaluation of some chemical and physical properties and morphological features for seeds of the castor oil plant (*Ricinus communis*). Industrial Crops and Products, 34, 1057–1065. https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2011.03.015.

Peres, S, Almeida, C. H., Castelletti, C. E. M. 2015. The energy potential of castor beans biodiesel by-products. Energy Sources, Part A, 37, 2671–2674. https://doi.org/10.1080/15567036.2011.649660.

Ph. Eur. 2013. European Pharmacopoeia – 8th Edition (Ph. Eur. VIII) Vol. 1. European Pharmacopoeia Commission, and the European Directorate for the Quality of Medicines and Health Care (EDQM), Strasbourg, France.

Pham, N. K. T., Tran, T. T. L., Duong, T. H., Trung, N. T., Phan, D. C. T., Mai, D. T., Nguyen, V. K., Huynh, B. L. C., Nguyen, T. A. T., Tran, T. D., Tran T. N. M., Nguyen, T. P. 2022. Ricicomin A, a new alkaloid from the leaves of *Ricinus communis* Linn. Natural Product Research, 36, 1973–1979. https://doi.org/10.1080/14786419.2020.1839456.

Pinkerton, S. D., Rolfe, R., Auld, D. L., Ghetie, V., Lauterbach, B. F. 1999. Selection of castor for divergent concentrations of ricin and *Ricinus communis* agglutinin. Crop Science, 39, 353–357. https://doi.org/10.2135/cropsci1999.0011183X003900020008x.

Pinnarat, T, Savage, P.E. 2008. Assessment of noncatalytic biodiesel synthesis using supercritical reaction conditions. Industrial and Engineering Chemistry Research, 47, 6801–6808. https://doi.org/10.1021/ie800542k.

Płotka-Wasylka, J., Rutkowska, M., Owczarek, K., Tobiszewski, M., Namieśnik, J. 2017. Extraction with environmentally friendly solvents. TrAC Trends in Analytical Chemistry 91, 12-25. https://doi.org/10.1016/j.trac.2017.03.006.

Polito, L., Bortolotti, M., Battelli, M. G., Calafato, G., Bolognesi, A. 2019. Ricin: An ancient story for a timeless plant toxin. Toxins, 11, 324. https://doi.org/10.3390/toxins11060324.

Pradhan, S., Madankar, C. S., Mohanty, P., Naik, S. N. 2012. Optimization of reactive extraction of castor seed to produce biodiesel using response surface methodology. Fuel, 97, 848–855. https://doi.org/10.1016/j.fuel.2012.02.052.

Qiao, Y., Wang, B., Ji, Y., Xu, F., Zong, P., Zhang, J., Tian, Y. 2019. Thermal decomposition of castor oil, corn starch, soy protein, lignin, xylan, and cellulose during fast pyrolysis. Bioresource Technology, 278, 287–295. https://doi.org/10.1016/j.biortech.2019.01.102.

Quezada-Morales, D. L., Campos-Guillén, J., De Moure-Flores, F. J., Amaro-Reyes, A., Martínez-Martínez, J. H., Chaparro-Sánchez, R., Zavala-Gómez, C.E., Flores-Macías, A., Figueroa-Brito, R., Rodríguez-Morales, J. A., Angel Ramos-López, M. 2023. Effect of pretreatments on the production of biogas from castor waste by anaerobic digestion. Fermentation, 9, 399. https://doi.org/10.3390/fermentation9040399.

Ragel, K. B. 2018. Enzymatic synthesis of biodiesel from high free fatty acid feedstock using a recombinant *Rhizopus oryzae* lipase. University of Barcelona, Spain, (PhD).

Raheem, W. A., Lawal, B. A., Akanbi, W. B., Ojo, A. M. 2019. Assessment of seed oil yield and characteristics of ten castor plant (*Ricinus communis* L.) accessions in Ogbomoso, Nigeria. Journal of Cereals and Oilseeds, 10, 23–28. https://doi.org/10.5897/JCO2019.0198.

Rahimi, V., Shafiei, M., Karimi, K. 2020. Techno-Economic Study of Castor Oil Crop Biorefinery: Production of biodiesel without fossil-based methanol and lignoethanol improved by alkali pretreatment. Agronomy, 10, 1538. https://doi.org/10.3390/agronomy10101538.

Rahimi, V., Shafiei, M. 2019. Techno-economic assessment of a biorefinery based on low-impact energy crops: A step towards commercial production of biodiesel, biogas, and heat. Energy Conversion and Management, 183, 698–707. https://doi.org/10.1016/j.enconman.2019.01.020.

Rahman, T. U., Khan, H., Liaqat, W., Zeb, M. A. 2022. Phytochemical screening, green synthesis of gold nanoparticles, and antibacterial activity using seeds extract of *Ricinus communis* L. Microscopy Research and Technique, 85, 202–208. https://doi.org/10.1002/jemt.23896.

Ramezani, K., Rowshanzamir, S., Eikani, M. H. 2010. Castor oil transesterification reaction: A kinetic study and optimization of parameters. Energy, 35, 4142–4148. https://doi.org/10.1016/j.energy.2010.06.034.

Rana, M., Dhamija, H., Prashar, B., Sharma, S. 2012. *Ricinus communis* L. – a review. International Journal of Pharmaceutical Technology Research, 4, 1706–1711. https://www.doc-developpement-durable.org/file/Culture/Plantes-Medicinales-Aromatiques/FICHES_PLANTES/ricin/RICINUS%20COMMUNIS_Research%20Journal%20Chemistry.pdf.

Rani, P., Sood, N. 2021. Qualitative and quantitative ethnobotanical analysis of *Ricinus communis* L. and *Azadirachta indica* A. Juss. in Sonipat District of Haryana, India. Journal of Natural Remedies, 21, 61–69. https://doi.org/10.18311/jnr/2021/25708.

Ribeiro, P. R., de Castro, R. D., Fernandez, L. G. 2016. Chemical constituents of the oilseed crop *Ricinus communis* and their pharmacological activities: a review. Industrial Crops and Products, 91, 358–376. http://doi.org/10.1016/j.indcrop.j.indcrop.2016.07.010.

Rivas, A. G., Vázquez, V. A., Flores, M. M. A., Cerrillo-Rojas, G. V., Correa-Aguado, H. C. 2023. Sustainable castor bean biodiesel through *Ricinus communis* L. lipase extract catalysis. Applied Biochemistry and Biotechnology, 195, 1297–318. https://doi.org/10.1007/s12010-022-04238-3.

Rocha, L. L. L., Ramos, A. L. D., Filho, N. R. A., Furtado, N. C., Taft, C. A., Aranda, D. A. G. 2010. Production of biodiesel by a two-step niobium oxide catalyzed hydrolysis and esterification. Letters in Organic Chemistry, 7, 571–578. https://doi.org/10.2174/157017810793362343.

Rocha, A. C., da Silveira Alves, F. G., Salles, H. O., Cláudio, R., Pompeu, F. F., Ludke, J. V., Severino, L. S., Cândido, M. J. D. 2022. The industrial process of solvent extraction of castor oil reduces the toxicity of the meal. Industrial Crops and Products, 181, 114800. https://doi.org/10.1016/j.indcrop. 2022.114800.

Rodríguez-De la Garza, J. A., Castillo-Quiroz, D., Rios-González, L. J., Morales-Martínez, T. K., González-Fuentes, J. A., Valdez-Aguilar, L. A., Medina-Morales, M. A. 2020. Autohydrolysis pretreatment of castor plant pruning residues to enhance enzymatic digestibility and bioethanol production. BioResources, 15, 6206–6216. https://doi.org/10.15376/biores.15.3.6206-6216.

Rodríguez-Guerrero, J. K., Rubens, M. F., Rosa, P. T. V. 2013. Production of biodiesel from castor oil using sub and supercritical ethanol: Effect of sodium hydroxide on the ethyl ester production. Journal of Supercritical Fluids, 83, 124–132. https://doi.org/10.1016/j.supflu.2013.08.016.

Rodríguez-Ramos, P. A., Rubio-Erazo, D. R., Zumalacárregui-de-Cárdenas, L., Pérez-Ones, O., Penabad-Sanz, L. 2019. Production and environmental impact of *Ricinus communis* L. oil for biofuel purposes. DYNA, 86, 137–142. https://doi.org/10.15446/dyna.v86n210.77167.

Román-Figueroa, C., Olivares-Carrillo, P., Paneque, M., Palacios-Nereo, F.J., Quesada-Medina, J. 2016. High-yield production of biodiesel by non-catalytic supercritical methanol transesterification of crude castor oil (*Ricinus communis*). Energy, 107, 165–171. https://doi.org/10.1016/j.energy.2016.03.136.

Romero-Izquierdo, A. G., Gómez-Castro, F. I., Hernández, S., Gutiérrez-Antonio, C. 2022a. Computer aided-design of castor bean fruit-based biorefinery scheme to produce sustainable aviation fuel. Chemical Engineering Research and Design, 188, 746–763. https://doi.org/10.1016/j.cherd.2022.10.025.

Romero-Izquierdo, A. G., Gutiérrez-Antonio, C., Gómez-Castro, F. I., Hernández, S. 2022b. Technical and economic assessment of a castor bean biorefinery to produce renewable aviation fuel: a computer-aided design. Computer-Aided Chemical Engineering, 51, 193–198. https://doi.org/10.1016/B978-0-323-95879-0.50033-3.

Rowe, R. C., Sheskey, P. J., Quinn, M. E. 2009. Handbook of Pharmaceutical Excipients. 6th Edition, Pharmaceutical Press.

Roy, T., Sahani, S., Sharma, Y. C. 2020a. Green synthesis of biodiesel from *Ricinus communis* oil (castor seed oil) using potassium promoted lanthanum oxide catalyst: kinetic, thermodynamic and environmental studies. Fuel, 274, 117644. https://doi.org/10.1016/j.fuel.2020.117644.

Roy, T., Sahani, S., Sharma, Y. C. 2020b. Study on kinetics-thermodynamics and environmental parameter of biodiesel production from waste cooking oil and castor oil using potassium modified ceria oxide catalyst. Journal of Cleaner Production, 247, 119166. https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2019.119166.

Sáez-Bastante, J., Pinzi, S., Jiménez-Romero, F. J., Luque de Castro, M. D., Priego-Capote, F., Dorado, M. P. 2015. Synthesis of biodiesel from castor oil: Silent versus sonicated methylation and energy studies. Energy Conversion and Management, 96, 561–567. https://doi.org/10.1016/j.enconman.2015.03.062.

Salimon, J, Noor, D. A. M., Nazrizawati, A. T., Firdaus, M. M., Noraishah, A. 2010. Fatty acid composition and physicochemical properties of Malaysian castor bean *Ricinus communis* L. seed oil. Sains Malaysiana, 39, 761–764. http://journalarticle.ukm.my/7401/1/01_Md_Yeaminhossain.pdf.

Salinas-de León, F., Castillo-Quiroz, D., Castillo-Reyes, F., Morales-Martínez, T. K., Rodríguez-De la Garza, J. A., Ríos-González, L. J. 2019. Ultrasound-assisted oil extraction from *Ricinus communis* L. seed. Revista Bio Ciências, 6, e433. https://doi.org/10.15741/revbio.06.e433.

Salunke, D. K., Desai, B.B. 1992. Post-harvest biotechnology of oil seeds, CRC Press, Boca Raton.

Sánchez, N., Encinar, J. M., Martínez, G., González, J. F. 2015b. Biodiesel production from castor oil under subcritical methanol conditions. International Journal of Environmental Science and Development, 6, 61–66. https://doi.org/10.7763/IJESD.2015.V6.562

Sánchez, N., Encinar, J. M., Nogales, S., González, J. F. 2019. Biodiesel production from castor oil by two-step catalytic transesterification: optimization of the process and economic assessment. Catalysts, 9, 864. https://doi.org/10.3390/catal9100864.

Sánchez, N, Sánchez, R, Encinar, J. M., González, J. F., Martínez, G. 2015a. Complete analysis of castor oil methanolysis to obtain biodiesel. Fuel, 147, 95–99. http://doi.org/10.1016/j.fuel.2015.01.062.

Sánchez-Cantú, M., Ortiz-Moreno, L., Ramos-Cassellis, M. E., Marín-Castro, M., De la Cerna-Hernández, C. 2018. Solid-state treatment of castor cake employing the enzymatic cocktail produced from *Pleurotus djamor* fungi. Applied Biochemistry and Biotechnology, 185, 434–449. https://doi.org/10.1007/s12010-017-2656-4.

Sánchez-Cantú, M., Pérez-Díaz, L. M., Pala-Rosas, I., Cadena-Torres, E., Juárez-Amador, L., Rubio-Rosas, E, Torres, E. C. 2013b. Hydrated lime as an effective heterogeneous catalyst for the transesterification of castor oil and methanol. Fuel, 110, 54–62. http://doi.org/10.1016/j.fuel.2012.07.075.

Sánchez-Cantú, M., Pérez-Díaz, L. M., Tepale-Ochoa, N., González-Coronel, V. J., Ramos-Cassellis, M. E., Machorro-Aguirre, D., Valente, J. S. 2013a. Green synthesis of hydrocalumite-type compounds and their evaluation in the transesterification of castor bean oil and methanol. Fuel, 110, 23–31. http://doi.org/10.1016/j.fuel.2012.06.078.

Sandoval-Salas, F., Méndez-Carreto, C., Ortega-Avila, G., Barrales-Fernández, C., Hernández-Ochoa, L. R., Sánchez, N. 2022. A biorefinery approach to biodiesel production from castor plants. Processes, 10, 1208. https://doi.org/10.3390/pr10061208.

Santos, P. M., Batista, D. L. J., Ribeiro, L. A. F., Boffo, E. F., de Cerqueira, M. D., Martins, D., de Castro, R. D., de Souza-Neta, L. C., Pinto, E., Zambotti-Villela, L., Colepicolo, P., Fernandez, L. G., Canuto, G. A. B., Ribeiro, P. R. 2018. Identification of antioxidant and antimicrobial compounds from the oilseed crop *Ricinus communis* using a multiplatform metabolite profiling approach. Industrial Crops and Products, 124, 834–844. http://doi.org/10.1016/j.indcrop.2018.08.061.

Sarıbıyık, O. Y., Ozcanli, M., Serin, H., Serin, S., Aydın, K. 2011. Biodiesel Production from *Ricinus communis* oil and its blends with soybean biodiesel. Journal of Mechanical Engineering, 56, 811–816.

Sattanathan, R. 2015. Production of Biodiesel from Castor Oil with its Performance and Emission Test. International Journal of Science Research, 4. https://www.ijsr.net/archive/v4i1/SUB1533.pdf.

Satyanarayana, P. A., Sridevi, V., Mehta, C., Gopal, B. V. 2019. Optimization of castor oil transesterification using central composite design (CCD), Chemical Composition of fatty acids content using gas chromatography. International Journal of Advanced Science and Engineering, 5, 1106–1117. https://doi.org/10.29294/IJASE.5.4.2019.1106-1117.

Sbihi, H. M., Nehdi, I. A., Mokbli, S., Romdhani-Younes, M., Al-Resayes, S. I. 2018. Hexane and ethanol extracted seed oils and leaf essential compositions from two castor plant (*Ricinus communis* L.) varieties. Industrial Crops and Products, 122, 174–181. http://doi.org/10.1016/j.indcrop.2018.05.072.

Seber, G., Escobar, N., Valin, H., Malina, R. 2022. Uncertainty in life cycle greenhouse gas emissions of sustainable aviation fuels from vegetable oils. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 170, 112945. https://doi.org/10.1016/j.rser.2022.112945.

Sedeek, S., El-Ghobashy, R., Tawfik, M. 2012. Thermal stability of cottonseed oil mixed with jojoba or castor oil during frying process. Journal of Biochemical and Chemical Sciences, 7, 3956. https://www.researchgate.net/publication/319932970_Journal_THERMAL_STABILITY_OFCOTTONSEED_OIL_MIXED_WITH_JOJOBA_OR_CASTOR_OIL_DURING_FRYING_P OCESS.

Severino, L. S., Auld, D. L., Baldanzi, M., Cândido, M. J. D., Chen, G., Crosby, W., Tan, D., He, X., Lakshmamma, P., Lavanya, C., Machado, O. L. T., Mielke, T., Milani, M., Miller, T. D., Morris, J. B., Morse, S. A., Navas, A. A., Soares, D. J., Sofiatti, V., Wang, M. L., Zanotto, M. D. and Zieler, H. 2012. A review on the challenges for increased production of castor. Agronomy Journal, 104, 853–880. https://doi.org/10.2134/agronj2011.0210.

Shah, S., Sharma, A., Gupta, N. 2005. Extraction of oil from *Jatropha curcas* L. seed kernels by a combination of ultrasonication and aqueous enzymatic oil extraction. Bioresource Technology, 96, 121–123. http://doi.org/10.1016/j.biortech.2004.02.026.

Shah, T. I., Sharma, E., Shah, G. A. 2015. Inhibitory property of aqueous extract of *Ricinus communis* leaves on proliferation of melanoma treated against A375 cell lines. World Journal of Pharmaceutical Sciences, 3, 758–761. https://wjpsonline.com/index.php/wjps/article/download/ricinus-communis-leaves-proliferation-melanoma/952.

Sharma, A., Gupta, N. 2006. Ultrasonic pre-irradiation effect upon aqueous enzymatic oil extraction from almond and apricot seeds. Ultrasonics Sonochemistry, 13, 529–534. http://doi.org/10.1016/j.ultsonch.2005.09.008.

Shridhar, B. S., Beena, K. V., Anita, M. V., Paramjeet, K. B. 2010. Optimization and characterization of castor seed oil. Leonardo Journal of Sciences, 9, 59–70. http://ljs.academicdirect.org/A17/059_070.pdf.

Silva, R. V. S., Casilli, A., Sampaioa, A. L., Ávila, B. M. F., Velosoa, M. C. C., Azevedo, D. A., Romeiro, G. A. 2014. The analytical characterization of castor seed cake pyrolysis bio-oils by using comprehensive GC coupled to time of flight mass spectrometry. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 106, 152–159. https://doi.org/10.1016/j.jaap.2014.01.013.

Singh, R. K., Shadangi, K. P. 2011. Liquid fuel from castor seeds by pyrolysis. Fuel, 90, 2538–2544. https://doi.org/10.1016/j.fuel.2011.03.015.

Singh, P.P., Ambika, Chauhan, S.M.S. 2009. Activity guided isolation of antioxidants from the leaves of *Ricinus communis* L. Food Chemistry, 114, 1069–1072. https://doi.org//10.1016/j.foodchem.2008.10.020.

Sokoto, A. M., Bhaskar, T. 2018. Pyrolysis of waste castor seed cake: a thermo-kinetics study. European Journal of Sustainable Development Research, 2, 18. https://doi.org/10.20897/ejosdr/81642.

Soni, S. S., Kotadia, D. A., Patel, V. K., Bhatt, H. 2014. A synergistic effect of microwave/ultrasound and symmetrical acidic ionic liquids on transesterification of vegetable oils with high free fatty acid. Biomass Conversion and Biorefinery, 4, 301–309. https://doi.org/10.1007/s13399-013-0112-4.

Srivastava, P., Jyotshna, Gupta, N., Maurya, A. K., Shanker, K. 2014. New anti-inflammatory triterpene from the root of *Ricinus communis*. Natural Product Research, 28, 306–311. https://doi.org/10.1080/14786419.2013.861834.

SRPS EN 14214:2019. 2019. Liquid petroleum products - Fatty acid methyl esters (FAME) for use in diesel engines and heating applications - Requirements and test methods

Stamenković, O. S, Gautam, K., Singla-Pareek, S. L., Dhankher, O. P., Djalović, I. G., Kostić, M. D., Mitrović, P. M., Pareek, A., Veljković, V. B. 2021. Biodiesel production from camelina oil: Present status and future perspectives. Food and Energy Security, 12, e340. https://doi.org/10.1002/fes3.340.

Stamenković, O. S., Kostić, M. D., Joković, N. M., Veljković, V. B. 2015b. The kinetics of base-catalyzed methanolysis of waste cooking oil. Advanced Technologies, 4, 33–41.

Stamenković, O. S., Veličković, A. V., Kostić, M. D., Joković, N. M., Rajković, K. M., Milić, P. S., Veljković, V. B. 2015a. Optimization of KOH-catalyzed methanolysis of hempseed oil. Energy Conversion and Management, 103, 235–243. http://doi.org/10.1016/j.enconman.2015.06.054.

Stamenković, O. S., Veličković, A. V., Veljković, V. B. 2011. The production of biodiesel from vegetable oils by ethanolysis: current state and perspectives. Fuel, 90, 3141–3155. https://doi.org/10.1016/j.fuel.2011.06.049.

Stojković, I. J., Banković-Ilić, I. B., Veličković, A. V., Avramović, J. M., Stamenković, O. S., Povrenović, D. S., Veljković, V. B. 2016. Waste lard methanolysis catalyzed by potassium hydroxide at moderate temperatures. Chemical Engineering and Technology, 39, 741–750. https://doi.org/10.1002/ceat.201400705.

Stratakos, A. C., Koidis, A. 2016. Methods for Extracting Essential Oils. In: Preedy V. R. (Ed.), Essential oils in food preservation, flavor and safety, Academic Press, Cambridge, pp. 35–38.

Sujatha, M., Vimala Devi, P. S., Reddy, T.P. 2011. Insect Pests of Castor (*Ricinus communis* L) and their Management Strategies. In: Vudem D. R., Poduri N. R., Khareedu V. R. (Eds.), Pests and Pathogens: Management Strategies, CRC Press, Boca Raton, pp. 177–198. https://krishi.icar.gov.in/jspui/bitstream/123456789/3255/1/castor%20insect%20pests-crc%20press.pdf.

Sukpancharoen, S., Phetyim, N., Krittasin, C., Chanthasuwannasin, M. 2022. Experimental optimization of castor oil transesterification by central composite design for biodiesel production. In: Kyriakopoulos G.L. (Ed.), New Energy and Future Energy Systems, IOS Press, Amsterdam, pp. 282–294. https://doi.org/10.3233/AERD220034.

Talab, S. 2019. Physiochemical parameters of extracted castor oil in Saudi Arabia. Advances in Pharmaceutical Research, 3, 59–61. https://doi.org/10.21608/APRH.2019.6659.1074.

Tao, L., Milbrandt, A., Zhang, Y., Wang, W.-C. 2017. Techno-economic and resource analysis of hydroprocessed renewable jet fuel. Biotechnology for Biofuels, 10, 261. https://doi.org/10.1186/s13068-017-0945-3.

Thakkar, K., Kachhwaha, S.S., Kodgire, P. 2022a. A novel approach for improved in-situ biodiesel production process from gamma-irradiated castor seeds using synergistic ultrasound and microwave irradiation: Process optimization and kinetic study. Industrial Crops and Products, 181, 114750. https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2022.114750.

Thakkar, K., Kachhwaha, S. S., Kodgire, P. 2022b. Multi-response optimization of transesterification reaction for biodiesel production from castor oil assisted by hydrodynamic cavitation. Fuel, 308, 121907. https://doi.org/10.1016/j.fuel.2021.121907.

Thakkar, K., Kachhwaha, S. S., Kodgire, P. 2023. Enhanced castor seed oil extraction assisted by the synergistic effect of ultrasound and microwave: Impact on extraction effectiveness and oil quality. Chemical Engineering and Processing, 185, 109307. https://doi.org/10.1016/j.cep.2023.109307.

Thakkar, K., Shah, K., Kodgire, P., Kachhwaha, S. S. 2019. In-situ reactive extraction of castor seeds for biodiesel production using the coordinated ultrasound

– microwave irradiation: Process optimization and kinetic modeling. Ultrasonics Sonochemistry, 50, 6–14. https://doi.org/10.1016/j.ultsonch.2018.08.007.

Thatikunta, R., Sankar, A. S., Sreelakshmi, J., Palle, G., Leela, C., Rani, C. V. D. 2016. Utilization of in silico EST-SSR markers for diversity studies in castor (*Ricinus communis* L.). Physiology and Molecular Biology of Plants, 22, 535–545. https://doi.org/10.1007/s12298-016-0367-x.

Thirugnanasambandham, K., Shine, K., Agatheeshwaren, A., Sivakumar, V. 2016. Biodiesel production from castor oil using potassium hydroxide as a catalyst: Simulation and validation. Energy Sources, Part A, 38, 2898–2905. https://doi.org/10.1080/15567036.2016.1179363.

Timko, M. P., Vasconcelos, A. C. 1981. Euploidy in Ricinus: euploidy effects on photosynthetic activity and content of chlorophyll-proteins. Plant Physiology, 67, 1084–1089. https://doi.org/10.1104/pp.67.6.1084.

Torrentes-Espinoza, G., Miranda, B. C., Vega-Baudrit, J., Mata-Segreda, J. F. 2017. Castor oil (*Ricinus communis*) supercritical methanolysis. Energy, 140, 426–435. https://doi.org/10.1016/j.energy.2017.08.122.

Tunaru, S., Althoff, T. F., Nüsing, R. M., Diene,r M., Offermanns, S. 2012. Castor oil induces laxation and uterus contraction via ricinoleic acid activating prostaglandin E3 receptors. PNAS, 109, 9179–9184. https://doi.org/10.1073/pnas.1201627109.

Turner, C., Whitehand, L. C., Nguyen, T., Mc Keon, T. 2004. Optimization of a supercritical fluid extraction/reaction methodology for the analysis of castor oil using experimental design. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 52, 26−32. https://doi.org/10.1021/jf0347665.

Ubaid Hussain, S., Noureen, S., Razzaq, I., Alkter, S., Mehmood, F., Razzaq, Z., Jabeen, M. 2022. Optimization and characterization of acid catalyzed castor biodiesel and its blends. Journal of Turkish Chemical Society, Section A, 9, 1007–1022. https://doi.org/10.18596/jotcsa.1116677.

Umaarasu, T., Padmavathy, K., Thirunavukkarasu, D., Rajesh, S. V., Govindaraj, J., Shanmugam, G. 2019. Evaluation of the antimicrobial activity and phytochemical investigation of the leaf extracts of *Ricinus communis* Linn. against drug-resistant bacterial pathogens. Drug Invention Today, 11, 196659573. https://www.semanticscholar.org/paper/Evaluation-of-the-antimicrobial-activity-and-of-the-Umaarasu-Padmavathy/032a3449e456e0c1ba991e84cedc41eb872b7236.

Valentini, M. H. K., Duarte, V. H., Nadaleti, W. C., Vieira, B. M. 2022. Fish oil mixed to castor oil for biodiesel production: antioxidant effects and renewable energy generation. International Journal of Energy and Environmental Engineering, 13, 57–65. https://doi.org/10.1007/s40095-021-00411-2.

Varma, M. N., Madras, G. 2007. Synthesis of biodiesel from castor oil and linseed oil in supercritical fluids. Industrial and Engineering Chemistry Research, 46, 1–6. https://doi.org/10.1021/ie0607043.

Vasco, J. E. A., Sabite, P., Clavel, E., Bandali, E. C., Gueze, G. A., João, D. A., Gomundanhe, A. M., Neuana, N. F. 2021. A simple method for extraction of *Ricinus communis* L. oil and its application for biodiesel production by ethylic route. Discover Sustainability, 2, 7. https://doi.org/10.1007/s43621-021-00017-y.

Vázquez, V. A., Estrada, R. A. D., Flores, M. M. A., Alvarado, C. E., Aguado, H. C. C. 2020. Transesterification of non-edible castor oil (*Ricinus communis* L.) from Mexico for biodiesel production: a physicochemical characterization. Biofuels, 11, 753–762. https://doi.org/10.1080/17597269.2020.1787700.

Velasco, L., Cuesta, Á. F., Pascual-Villalobos, M. J., Fernández-Martínez, J. M. 2015. Variability of seed quality traits in wild and semi-wild accessions of castor collected in Spain. Industrial Crops and Products, 65, 203–209. https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2014.12.019.

Veljković, V. B., Avramović, J. M., Stamenković, O. S. 2012. Biodiesel production by ultrasound-assisted transesterification: State of the art and perspectives (review). Renewable and Sustainable Energy Reviews, 16, 1193–1209. https://doi.org/10.1016/j.rser.2011.11.022.

Vezza, T., Canet, F., de Marañón, A. M., Bañuls, C., Rocha, M., Víctor, V.M. 2020. Phytosterols: Nutritional health players in the management of obesity and its related disorders. Antioxidants, 9, 1266. https://doi.org/10.3390/antiox9121266.

Vieitez, I., Pardo, M. J., da Silva, C., Bertoldi, C., de Castilhos, F., Oliveira, J. V., Grompone M. A., Jachmanian, I. 2011. Continuous synthesis of castor oil ethyl esters under supercritical ethanol. Journal of Supercritical Fluids, 56, 271–276. https://doi.org/10.1016/j.supflu.2010.10.034.

Wakelyn, P. J., Wan, P. J. 2006. Solvent extraction to obtain edible oil products. In: Akoh C. C. (Ed.), Functional lipids. CRC Press, Boca Raton, pp. 89–131.

Wang, M. L., Morris, J. B., Tonnis, B., Pinnow, D., Davis, J., Raymer, P., Pederson, G. A. 2011. Screening of the entire USDA castor germplasm collection for oil content and fatty acid composition for optimum biodiesel production. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 59, 9250–9256. https://doi.org/10.1021/jf202949v.

Warra, A. A. 2015. Physico-chemical and GC/MS analysis of wild castor (*Ricinus communis* L.) seed oil. Applied Science Reports, 9, 123–128. https://doi.org/10.15192/PSCP.ASR.2015.9.3.123128.

Worbs, S., Köhler, K., Pauly, D., Avondet, M-A., Schaer, M., Dorner, M. B., Dorner, B. G. 2011. *Ricinus communis* intoxications in human and veterinary medicine - a summary of real cases. Toxins, 3, 1332–1372. https://doi.org/10.3390/toxins31013322.

Xu, W., Wu, D., Yang, T., Sun, C., Wang, Z., Han, B., Wu, S., Yu, A., Chapman, M. A., Muraguri, S., Tan, Q., Wang, W. 2021. Genomic insights into the origin, domestication and genetic basis of agronomic traits of castor bean. Genome Biology, 22, 113. https://doi.org/10.1186/s13059-021-02333-y.

Xu, W., Yan, X., Shao, R., Chen, L., Ke, Z. 2016. Optimization of ultrasonic-microwave synergistic extraction of ricinine from castor cake by response surface methodology. Current Pharmaceutical Biotechnology, 17, 1126–1133. https://doi.org/10.2174/1389201017666160920091657.

Yang, J-S., Jeon, G-J., Hur, B-K., Yang, J-W. 2005. Enzymatic methanolysis of castor oil for the synthesis of methyl ricinoleate in a solvent-free medium. Journal of Microbiology and Biotechnology, 15, 1183–1188.

Yang, L., Chen, H., Hu, M., Song, S., Zhang, Y. 2022. Optimization of mechanical extraction by response surface methodology and oil yield characterization from single-grain castor seed. European Journal of Lipid Science and Technology, 124, 2200016. https://doi.org/10.1002/ejlt.202200016.

Yasur, J., Rani, P. U. 2013. Environmental effects of nanosilver: impact on castor seed germination, seedling growth, and plant physiology. Environmental Science and Pollution Research, 20, 8636–8648. https://doi.org/10.1007/s11356-013-1798-3.

Yeboah, A., Ying, S., Lu, J., Xie, Y., Amoanimaa-Dede, H., Boateng, KGA., Chen, M., Yin, X. 2021. Castor oil (*Ricinus communis*): A review on the chemical composition and physicochemical properties. Food Science and Technology, 41, 399–413. https://doi.org/10.1590/fst.19620.

Yin, J-Z., Xiao, M., Song, J-B. 2008b. Biodiesel from soybean oil in supercritical methanol with co-solvent. Energy Conversion and Management, 49, 908–912. https://doi.org/10.1016/j.fuel.2019.116122.

Yin, J-Z., Xiao, M., Wang, A-Q., Xiu, Z-L. 2008a. Synthesis of biodiesel from soybean oil by coupling catalysis with subcritical methanol. Energy Conversion and Management, 49, 3512–3516. https://doi.org/10.1016/j.enconman.2008.08.008.

Yusuf, A. K., Mamza, P. A. P., Ahmed, A. S., Agunwa, U. 2015. Extraction and characterization of castor seed oil from wild *Ricinus communis* Linn. International Journal of Science, Environment and Technology, 4, 1392–1404. https://api.semanticscholar.org/CorpusID:102982891.

Zakaria, F., Lujaji, F., Kivevele, T. 2022. Rheological and Physicochemical Analysis of Nonedible Oils Used for Biodiesel Production. ACS Omega, 7, 37133–37141. https://doi.org/10.1021/acsomega.2c02960.

Zanetti, F., Chieco, C., Alexopoulou, E., Vecchi, A., Bertazza, G., Monti, A. 2017. Comparison of new castor (*Ricinus communis* L.) genotypes in the Mediterranean area and possible valorization of residual biomass for insect rearing. Industrial Crops and Products, 107, 581–587. https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2017.04.055.

Zarai, Z., Chobba, I. B., Mansour, R. B., Békir, A., Gharsallah, N., Kadri, A. 2012. Essential oil of the leaves of *Ricinus communis* L.: in vitro cytotoxicity and antimicrobial properties. Lipids in Health and Disease, 11, 1–7. https://doi.org/10.1186/1476-511X-11-102.

Zarejousheghani, F., Kariminia, H-R., Khorasheh, F. 2016. Kinetic modelling of enzymatic biodiesel production from castor oil: Temperature dependence of the Ping Pong parameters. Canadian Journal of Chemical Engineering, 94, 512–517. https://doi.org/10.1002/cjce.22408.

Zdunic, Z., Mijic, A., Dugalic, K., Simic, D., Brkic, D., Marjanovic-Jeromela, A. 2008. Genetic analysis of grain yield and starch content in nine maize populations. Turkish Journal of Agriculture and Forestry, 32, 495–500. https://doi.org/10.3906/tar-0712-22.

Zeng, F-T., Rukuan, L., Zhihong, X., Changzhu, L., Ye, H. 2014. Castor oil extraction from cold pressed cake using subcritical n-butane under low temperature and refining process of oil. Journal of Bioprocess Engineering and Biorefinery, 3, 196–201. https://doi.org/10.1166/jbeb.2014.1091.

Zhong, L., Wang, C., Yang, G., Chen, J., Xu, F., Geun Yoo, C., Lyu, G. 2022. Rapid and efficient microwave-assisted guanidine hydrochloride deep eutectic solvent pretreatment for biological conversion of castor stalk. Bioresource Technology, 343, 126022. https://doi.org/10.1016/j.biortech.2021.126022.

Zhu, A., Feng, W., Li, Z., Cheng, S., Chen, Q., Fan, D., Guo, Y., Li, L., Wang, J. 2020. Cleaner enzymatic production of biodiesel with easy separation procedures triggered by a biocompatible hydrophilic ionic liquid. Green Chemistry, 22, 1944–1951. https://doi.org/10.1039/C9GC03796A.

Zine, S., Gharby, S., El Hadek, M. 2013. Physicochemical characterization of Opuntia ficus-indica seed oil from Morocco. Bioscience Biotechnology Research Asia, 10, 99. http://doi.org/10.13005/bbra/1099.

Zogzas, N. P., Maroulis, Z. B., Marinos-Kouris, D. 1996. Moisture diffusivity data compilation in foodstuffs, Drying Technology, 14, pp. 2225–2253. https://doi.org/10.1080/7373939608917205.

Списак табела

Табела 1 Добијање уља из семена рицинуса

Табела 2 Садржај масних киселина у рицинусовом уљу различитог порекла

Табела 3 Садржај стерола у рицинусовом уљу различитог порекла

Табела 4 Преглед процеса добијања биодизела од рицинусовог уља коришћењем различитих катализатора

Табела 5 Наткритична и поткритична трансестерификација рицинусовог уља

Табела 6 Преглед нових технологија за производњу биодизела од рицинусовог уља заснованих на акустичној и хидродинамичкој кавитацији, микроталасима и микроканалима

Табела 7 Ензими у трансестерификацији рицинусовог уља

Табела 8 Преглед in-situ процеса за производњу биодизела из семена рицинуса

Табела 9 Физичкохемијска својства биодизела од рицинусовог уља

Табела 10 Кинетички модели и енергије активације за реакције трансестерификације рицинусовог уља или семена

Табела 11 Преглед кључних фактора који утичу на перспективу производње рицинусовог уља и биогорива на бази рицинусовог уља и биомасе

Списак слика

Слика 1 Младе биљке рицинуса са првим паром правих листова (фото Т. Зеремски)

Слика 2 Биљка рицинуса на њиви (фото А. Марјановић Јеромела)

Слика 3 Семе рицинуса (фото Ф. Франета)

Слица 4 Општа шема за добијање уља из рицинусовог семена

Слика 5 Хемијска структура триацилглицерола који садрже рицинолну киселину

CIP - Каталогизација у публикацији
Народна библиотека Србије, Београд

662.756.3
665.335.5

БИОДИЗЕЛ од рицинусовог уља : од семена до одрживе енергије / Ана В. Величковић ... [и. др.]. - 1. изд. - Косовска Митровица : Универзитет у Приштини, Факултет техничких наука ; Ниш : САНУ – Огранак, 2024 (Ниш : Unigraf - X-copy). - 207 стр. : илустр. ; 25 cm

Тираж 100. - Напомене и библиографске референце уз текст. - Библиографија: стр. 163-205.

ISBN 978-86-81656-72-3 (ФТНКМ)

1. Величковић, Ана, 1981- [аутор]
а) Биодизел гориво б) Рицинусово уље в) Рицинус -- Коришћење

COBISS.SR-ID 153926921

ISBN-978-86-81656-72-3