

Effect of FAME type on the rate of aging in the presence of oxygen. A preliminary study

Wpływ rodzaju FAME na szybkość starzenia w obecności tlenu. Badania wstępne

DOI: 10.15199/62.2024.7.2

Fatty acid methyl esters (FAME) obtained from crude, refined or post-frying rapeseed oil were aged at ambient and 120°C for 24–120 h with stirring under constant access to O₂. The stability of FAME before and after aging was assessed by detg. the kinematic viscosity, peroxide, anisidine and acid no. A relationship between the origin of the oil and its resistance to oxidn. was showed. The more processed the vegetable oil was, the resistance to aging decreased, and the quality of FAME deteriorates much faster. On the basis of the anal. of the dependence of the anisidine and peroxide no. on the transmittance at a certain wave no., the possibility of using the IR technique in the study of observing the aging of biofuels obtained by transesterification was demonstrated.

Keywords: FAME, biofuel aging, accelerated aging methods

Biopaliwa to jedna z alternatyw do wykorzystywanych paliw kopalnych. Szczególnie ważne jest ich pozyskiwanie z surowców, które nie mogą być wykorzystywane jako produkty spożywcze w celu spełnienia wymagań dyrektywy RED II¹⁾. Otrzymywanie estrów metylowych wyższych kwasów tłuszczowych FAME (*fatty acid methyl esters*), wg dyrektywy¹⁾, polega na wykorzystywaniu jako surowca olejów o niskiej jakości. W krajach europejskich największą uwagę skupia się na otrzymywaniu biodiesla II generacji, czyli otrzymywanego z surowców niejadalnych lub z odpadów spożywczych. Do produkcji FAME najczęściej wykorzystywane powinny być oleje posmażalnicze

Starzenie biopaliw, szczególnie do silników wysokoprężnych, jest ciągle podejmowaną tematyką badawczą. Szczególnie ważne są paliwa estrowe zawierające układy wiązań podwójnych. Badania przyspieszone w warunkach podwyższonej temperatury i w obecności tlenu mogą w krótkim okresie wskazać zasadność stosowania danego rodzaju biodiesla jako biokomponentu. Estry metylowe wyższych kwasów tłuszczowych, szczególnie otrzymane z niskiej jakości olejów roślinnych lub olejów posmażalniczych, ulegają szybkiemu starzeniu. Wykazano, że najmniej odporne są estry metylowe otrzymywane z oleju posmażalniczego oraz oleju rafinowanego. W olejach tych nie występują naturalne antyoksydanty. Przeprowadzone badania wskazują na zależność pomiędzy pochodzeniem oleju a jego odpornością na utlenianie. Czym bardziej przetworzone oleje roślinne, tym odporność na starzenie zmniejsza się, a jakość otrzymanego FAME ulega znacznie szybszemu pogorszeniu.

Słowa kluczowe: FAME, starzenie biopaliw, przyspieszone metody starzenia

lub nieprzydatne do spożycia oleje rafinowane^{2, 3)}. FAME otrzymywane z niskiej jakości olejów charakteryzują się niską jakością⁴⁻⁶⁾.

Ważnym parametrem określającym jakość biodiesla jest jego stabilność oksydacyjna, szczególnie w odniesieniu do biodiesla otrzymanego z surowców o niskiej jakości. Opracowane wg norm metody badania stabilności oksydacyjnej opierają się na pomiarze czasu, jaki upływa do momentu pojawienia się wtórnych produktów reakcji podwyższających przewodnictwo (metoda Rancimat⁷⁾), czasu uzyskania spadku wartości maksymalnego ciśnienia w komorze pomiarowej o 10% (metoda Petrooxy⁸⁾)



Dr inż. Paweł GRABOWSKI (ORCID: 0000-0001-8918-4624) w roku 2008 ukończył studia na Wydziale Chemicznym Politechniki Łódzkiej. W 2012 r. na tym samym wydziale uzyskał stopień doktora nauk chemicznych w zakresie chemii. Od 2014 r. pracuje w Zakładzie Chemii i Technologii Organicznej Instytutu Chemii Politechniki Warszawskiej w Płocku, obecnie na stanowisku adiunkta. Specjalność – produkcja biodiesla, modyfikacja biodiesla za pomocą promieniowania jonizującego, wykorzystanie ultradźwięków w produkcji biodiesla.



Inż. Angelika SZWARCZYŃSKA w roku 2024 ukończyła studia I stopnia na kierunku technologia chemiczna (specjalność: technologia produktów naftowych) na Wydziale Budownictwa, Mechaniki i Petrochemii Politechniki Warszawskiej Filii w Płocku. Kontynuuje naukę na studiach II stopnia na tym samym kierunku.

* Adres do korespondencji:

Instytut Chemii, Wydział Budownictwa, Mechaniki i Petrochemii, Politechnika Warszawska Filia w Płocku, ul. Łukasiewicza 17, 09-400 Płock, tel.: (24) 367-21-91, e-mail: pawel.grabowski@pw.edu.pl

Table 1. Comparison of the values of the properties of the FAME prepared from different vegetable oil

Tabela 1. Zestawienie wartości właściwości fizykochemicznych FAME otrzymanych z różnych olejów roślinnych

Parametr	Wartości normowe ²⁶⁾	FAME z oleju nierafinowanego	FAME z oleju rafinowanego	FAME z oleju posmażalniczego
Gęstość w temp. 15°C, kg/m ³	860–900	883	881	886
Lepkość kinematyczna w temp. 40°C, mm ² /s	3,50–5,00	4,31	4,29	5,32
Sumaryczne stężenie estrów metylowych, %	min. 96,5	95,7	95,1	94,5
Liczba nadtlenkowa, meq O ₂ /kg	parametr nienormatywny	9,85	19,98	7,40
Liczba anizydynowa, AnV	parametr nienormatywny	3,183	1,074	15,790
Liczba kwasowa, mg KOH/g	maks. 0,5	2,38	1,08	22,98
Barwa	parametr nienormatywny	pomarańczowa	jasnożółta	żółta

lub na pomiarze sumy osadów nierozpuszczalnych, filtrowalnych i przylegających powstałych w warunkach testu⁹⁾. Metody te przydatne są do badania odporności na utlenianie paliwa świeżo przygotowanego, nie są jednak miarodajne w przypadku oceny odporności na utlenianie paliwa po długim okresie magazynowania. Raporty dotyczące badania zmian jakości FAME podczas magazynowania wskazują, że wyznaczona wg norm stabilność oksydacyjna nie ulega dużej zmianie. Zmiana tego parametru mieści się najczęściej w zakresie błędu pomiarowego. Niestety, biopaliwo w tym czasie ulega utlenieniu, na co wskazuje pogorszenie parametrów jakościowych paliw, takich jak zwiększenie lepkości kinematycznej, wzrost liczby kwasowej lub zwiększenie zawartości osadów^{10–12)}. W przypadku biodiesla otrzymywanego z olejów użyteczne może być badanie zmian liczby anizydynowej (LA) w czasie magazynowania, która standardowo stosowana jest w badaniach stabilności oksydacyjnej olejów spożywczych^{10, 13, 14)}. Pomiar LA pozwala określić zmianę ilości trwałych, wtórnych produktów utleniania, takich jak związki karbonylowe. Niestety, w przypadku badania liczby kwasowej, czyli produktów utleniania będących kwasami organicznymi, może wystąpić ich estryfikacja, co wpływa na zaniżanie wartości tego parametru i problem w jego interpretacji. Liczba anizydynowa określa sumaryczną ilość produktów utleniania, które nie ulegają dalszemu przekształcaniu w warunkach prowadzenia eksperymentu. LA może być zatem najlepszym parametrem badania odporności na utlenianie, szczególnie w długim czasie magazynowania, biopaliw zawierających w swoim składzie estry kwasów tłuszczowych¹⁵⁾. Lepkość

kinematyczna badana dla paliw, szczególnie biopaliw, jest wyznacznikiem powstających osadów powodujących opory podczas przepływu. W zależności od czasu badania tych zmian, różnice w kolejnych pomiarach mogą mieścić się w granicy błędu pomiarowego. W związku z tym w badaniach stosuje się dodatkowe czynniki przyspieszające starzenie biopaliw, czyli światło słoneczne, podniesioną temperaturę lub obecność tlenu¹⁶⁾.

Celem badań było określenie wpływu surowca stosowanego do transestryfikacji na podatność na starzenie otrzymanego z niego FAME. Starzenie prowadzono w warunkach przyspieszonych, działając czystym tlenem w temperaturze otoczenia oraz 120°C. W badaniach poddano weryfikacji metody określające ilość powstających pierwotnych i wtórnych produktów utleniania jako alternatywne do powszechnie stosowanych metod określających czas indukcji lub ilość powstających zanieczyszczeń stałych.

Część doświadczalna

Materiały

Surowcami wykorzystanymi w badaniach były FAME otrzymane z trzech różnych rodzajów oleju rzepakowego. W celu otrzymania materiału badawczego, transestryfikacji poddano olej rzepakowy nierafinowany, rafinowany oraz olej posmażalniczy (otrzymany z frytury rzepakowej z lokalnego punktu gastronomicznego).

Metodyka badań

Transestryfikację każdego z olejów przeprowadzono w obecności katalizatora zasadowego (NaOH) w temperaturze wrzenia metanolu. Mieszaninę reakcyjną mieszano za pomocą mieszadła magnetycznego z prędkością obrotową 1000 rpm^{17–19)}, przez 90 min, w szklanym reaktorze laboratoryjnym. Z otrzymanej mieszaniny poreakcyjnej wydzielono fazę estrową i poddano ją neutralizacji do pH = 7. Następnie FAME poddano suszeniu za pomocą silikażelu ze wskaźnikiem wilgotności. Silikażel dodawano aż do zaniku zmiany jego barwy.

Przed rozpoczęciem badań zbadano podstawowe właściwości uzyskanych FAME, takie jak gęstość²⁰⁾, lepkość kinematyczna²¹⁾, sumaryczne stężenie estrów metylowych²²⁾,



Inż. Aneta NOWAKOWSKA w roku 2024 ukończyła studia I stopnia na kierunku technologia chemiczna (specjalność: technologia produktów naftowych) na Wydziale Budownictwa, Mechaniki i Petrochemii Politechniki Warszawskiej Filii w Płocku. Kontynuuje naukę na studiach II stopnia na tym samym kierunku.

liczba nadtlenkowa (LOO)²³, anizydynowa (LA)²⁴ i kwasowa (LK)²⁵, oraz barwa badana organoleptycznie.

Próbki umieszczono w 500-mL butelkach szklanych, a następnie za pomocą bełkotek kulistych przepuszczano tlen o czystości 3,0 z szybkością 1 mL/min w temperaturze otoczenia (20°C) oraz w temp. 120°C w czasie 24, 48, 72, 96 i 120 h.

Ocenę stabilności frakcji przed i po starzeniu próbek przeprowadzono, oznaczając LOO²³, LA²⁴ i LK²⁵, na podstawie których wyznaczono sumaryczną zawartość odpowiednio pierwotnych, wtórnych oraz kwasowych produktów utlenienia, oraz poddając próbki badaniom za pomocą spektroskopii w podczerwieni (IR). Dodatkowo zbadano lepkość kinematyczną²¹ próbek przed rozpoczęciem i po zakończeniu starzenia. Wszystkie badania przeprowadzono w trzech powtórzeniach, a wyniki przedstawiono jako średnią.

Table 2. Change of kinematic viscosity in studied FAME

Tabela 2. Zmiana lepkości kinematycznej badanych FAME

Warunki starzenia	Lepkość kinematyczna, mm ² /s		
	FAME z oleju nierafinowanego	FAME z oleju rafinowanego	FAME z oleju posmażalniczego
Przed rozpoczęciem badań	4,31	4,29	5,32
Temperatura otoczenia	4,32	4,36	5,39
Temperatura 120°C	5,12	5,06	6,48

Wyniki badań

W tabeli 1 przedstawiono wyjściowe właściwości fizykochemiczne FAME otrzymanego z oleju nierafinowanego i rafinowanego, które są zgodne z wymaganiami normy dotyczącej estrów metylowych kwasów tłuszczowych (FAME) przeznaczonych do użytkowania w silnikach o zapłonie samoczynnym²⁶. Wymagań nie spełniały FAME otrzymane z oleju posmażalniczego, co bezpośrednio wynikało z charakteru materiału poddawane go transestryfikacji. Charakteryzowały się podwyższoną lepkością kinematyczną, liczbą kwasową i wykazywały mniejszą niż dopuszczalna zawartość estrów metylowych kwasów tłuszczowych.

Wybrane do badań parametry wskazywały ilość powstających produktów utlenienia. Parametry te mogą być traktowane jako alternatywa dla badań normatywnych, które wskazują wyłącznie czas, w którym próbka jest odporna na utlenianie²⁷.

Na rys. 1 przedstawiono zmiany LOO charakteryzującej powstające pierwotne produkty utlenienia. Zarówno w temperaturze otoczenia, jak i w 120°C największe zmiany zaobserwowano w przypadku FAME otrzymanego z oleju rafinowanego. W temperaturze otoczenia obserwowano wzrost LOO dla każdego z FAME, co wskazuje na postępowanie procesu utleniania. Po ogrzewaniu w podwyższonej temperaturze obserwowano wzrost LOO wyłącznie w przypadku FAME z oleju rafinowanego. Dla pozostałych FAME obserwowano tendencję spadkową tego parametru, co bezpośrednio wskazuje na przyspieszenie procesu utleniania i przekształcania się pierwotnych produktów utlenienia. Pierwotne produkty utlenienia to głównie nadtlenki estrów kwasów tłuszczowych tworzące się przy wiązaniach podwójnych kwasów

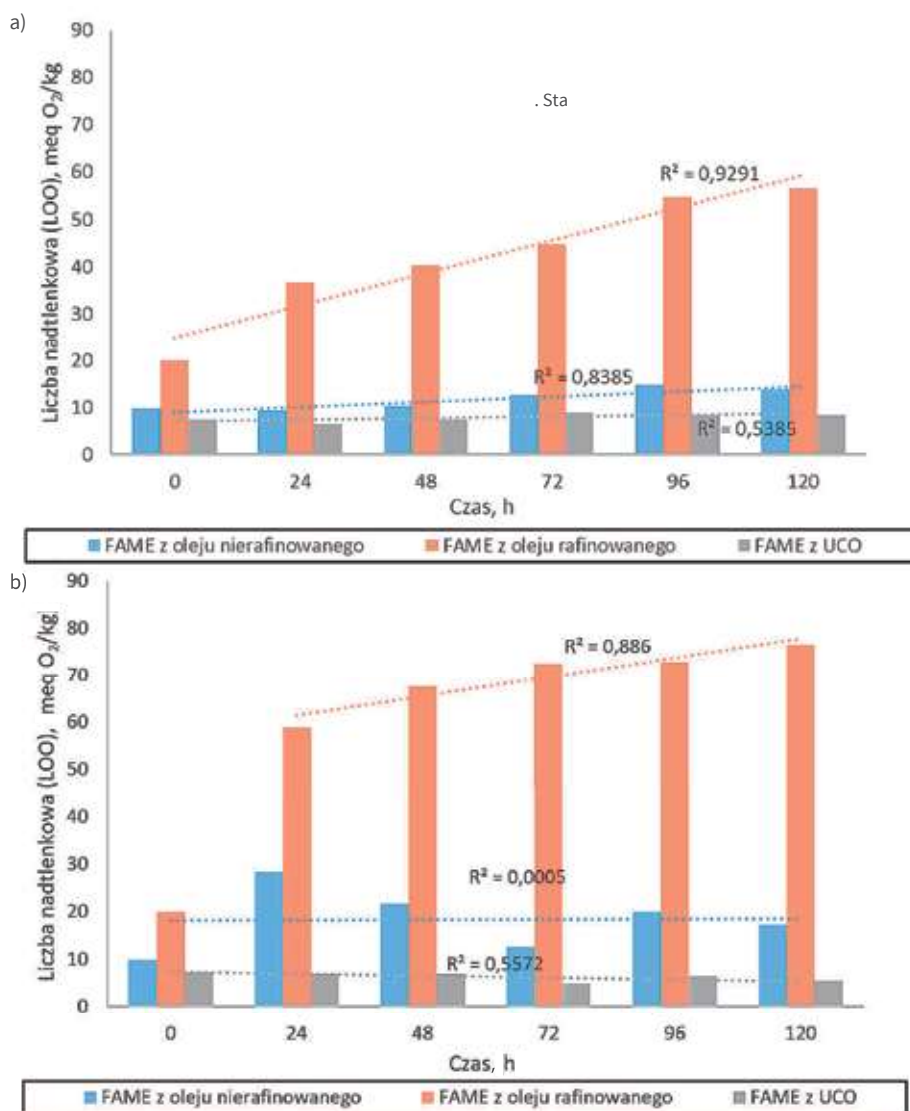


Fig. 1. Changes in the peroxide number of FAME determined after aging: a) at ambient temperature, b) at 120°C

Rys. 1. Zmiany liczby nadtlenkowej FAME oznaczone po starzeniu a) w temperaturze otoczenia, b) w 120°C

Table 3. Average determination coefficients for the relationship between the parameters studied

Tabela 3. Średnie współczynniki determinacji dla zależności pomiędzy badanymi parametrami

	Czas, h	Liczba kwasowa, mg KOH/g	Liczba nadtlenkowa, meq O ₂ /kg	Liczba anizydynowa, AnV	Transmitancja przy 3545 cm ⁻¹	Transmitancja przy 3300 cm ⁻¹	Transmitancja przy 1049 cm ⁻¹
Czas, h	x	0,5837	0,5927	0,4252	0,7135	0,9192	0,7214
Liczba kwasowa, mg KOH/g		x	0,4204	0,4806	0,4974	0,5577	0,5789
Liczba nadtlenkowa, meq O ₂ /kg			x	0,2744	0,5441	0,8104	0,5456
Liczba anizydynowa, AnV				x	0,7890	0,6225	0,5860
Transmitancja przy 3545 cm ⁻¹					x	0,7881	0,5712
Transmitancja przy 3300 cm ⁻¹						x	0,7036
Transmitancja przy 1049 cm ⁻¹							x

nienasyconych, które powodują najczęściej pękanie wiązań podwójnych i tworzenie wtórnych produktów utleniania, czyli aldehydów, ketonów i kwasów organicznych.

Na rys. 2 przedstawiono zmiany liczby anizydynowej. Dla próbek ogrzewanych w 120°C, w obecności tlenu obserwowano wzrost tego parametru. Zmiany były wprost pro-

porcjonalne do czasu przechowywania w zakresie 24–120 h. Wskazuje to na postęp reakcji utleniania i tworzenie się aldehydów będących trwałymi produktami utleniania. W przypadku działania tlenem w temperaturze otoczenia największy wzrost LA obserwowano w przypadku FAME otrzymanego z oleju nierafinowanego oraz FAME z oleju

posmażalniczego. Zmiany tego typu wynikały najprawdopodobniej z braku obecności naturalnych przeciwutleniaczy w olejach poddawanych transestryfikacji, które są usuwane podczas rafinacji oleju rzepakowego w procesie bielienia, natomiast z oleju posmażalniczego podczas długotrwałego ogrzewania w wysokich temperaturach podczas przygotowywania żywności²⁸⁾.

Analogicznie do zmian liczby anizydynowej przedstawiały się zmiany liczby kwasowej (rys. 3). Zmiana LK była mniej intensywna niż w przypadku LA. Podczas działania tlenem w temperaturze otoczenia zaobserwowano podwyższenie wartości LK względem wyjściowej wartości w przypadku FAME z oleju rafinowanego i nierafinowanego. Wartości te nie ulegały zmianie wraz z upływem czasu od rozpoczęcia badania. Odmierna sytuacja wystąpiła w przypadku FAME otrzymanych z oleju posmażalniczego. Do 72 h obserwowano wzrost LK, co było spowodowane tworzeniem się krótkołańcuchowych kwasów organicznych będących trwałymi produktami utleniania, natomiast po tym czasie ilość kwasów tłuszczowych malała. Wskazuje to na przereagowanie powstających kwasów tłuszczowych. Podczas ogrzewania FAME z oleju nie-

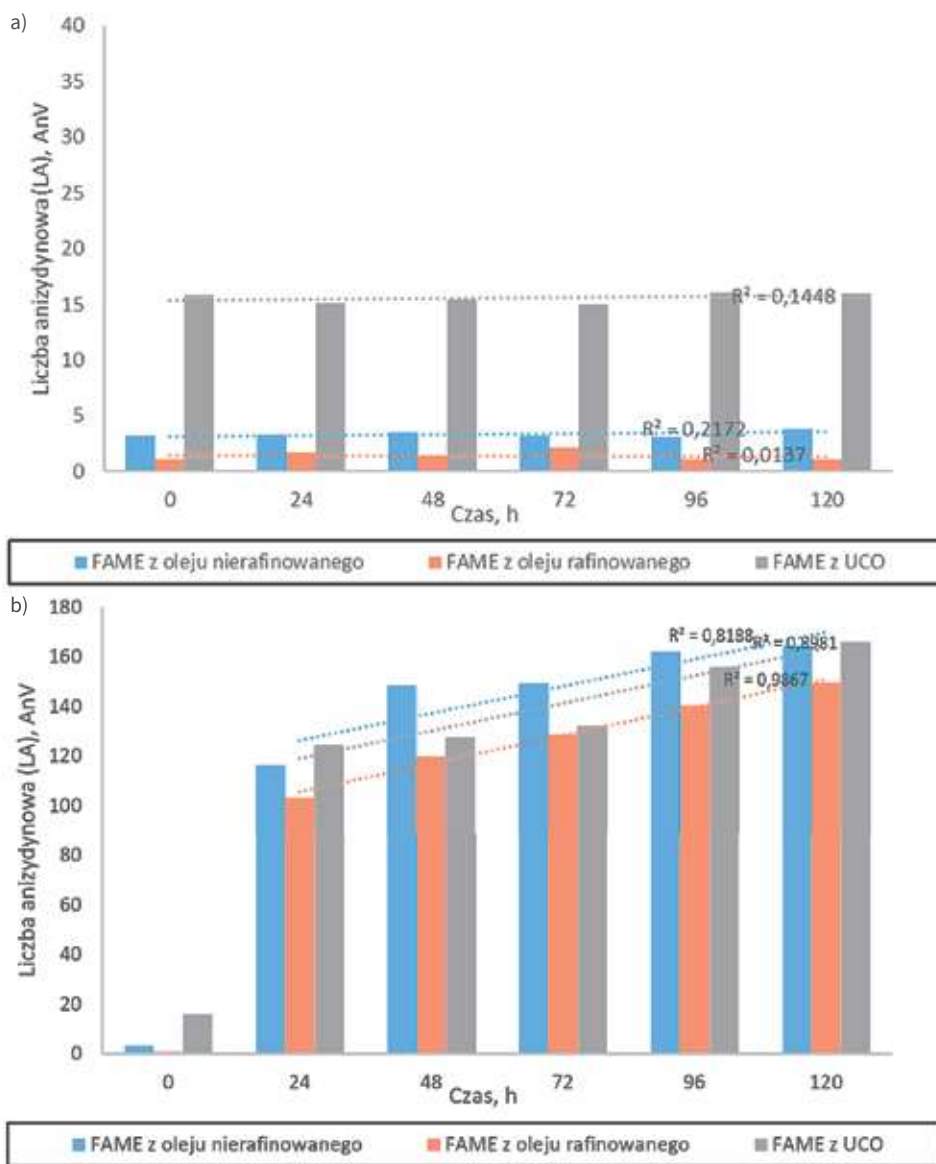


Fig. 2. Changes in the anisidine number of FAME determined after aging: a) at ambient temperature, b) at 120°C
Rys. 2. Zmiany liczby anizydynowej FAME oznaczone po starzeniu: a) w temperaturze otoczenia, b) w 120°C

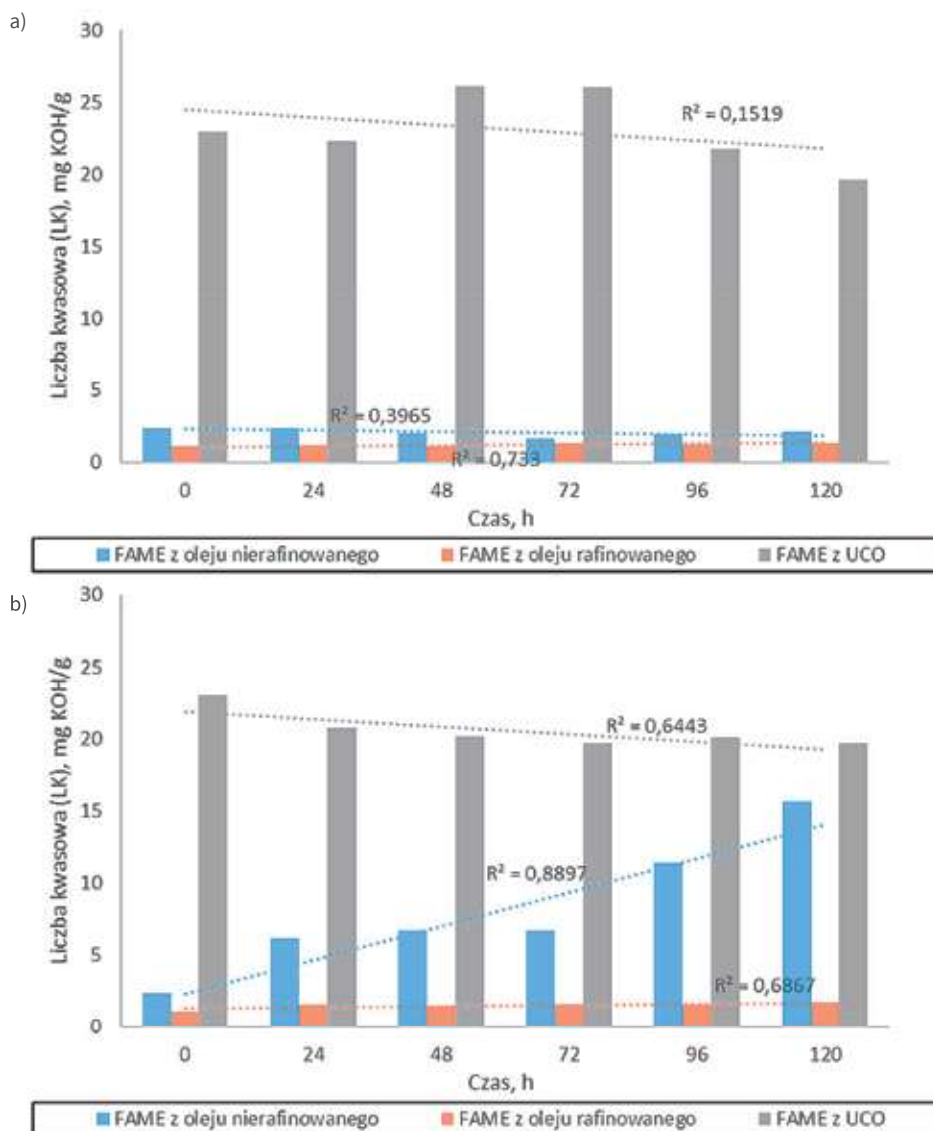


Fig. 3. Changes in the acid number of FAME determined after aging: a) at ambient temperature, b) at 120°C

Rys. 3. Zmiany liczby kwasowej FAME oznaczone po starzeniu: a) w temperaturze otoczenia, b) w 120°C

rafinowanego w 120°C obserwowano wzrost zawartości krótkołańcuchowych kwasów organicznych wraz z czasem badania. Wynika to z szybkiego rozkładu nadtlenuków (rys. 1) i przekształcania ich w kwasy, co powoduje tym samym wzrost LK.

W tabeli 2 przedstawiono wyniki lepkości kinematycznej zmierzonej w 40°C dla próbek wyjściowych oraz próbek po starzeniu w atmosferze tlenu przez okres 5 dni w temperaturze otoczenia oraz temp. 120°C dla FAME otrzymanych z trzech różnych rodzajów oleju. Początkowa lepkość kinematyczna FAME z oleju nierafinowanego oraz rafinowanego spełniała wymagania normy²⁶⁾, zgodnie z którą jej wartość powinna mieścić się w zakresie 3,50–5 mm²/s. Próbką FAME z oleju posmażalniczego nie spełniała wymagań tej normy, wartość była przekroczona o 0,32 jednostki. Lepkość próbek starzonych w obecności tlenu w temperaturze otoczenia uległa niewielkiemu podwyższeniu, które było nieistotne ze statystycznego punktu

widzenia. W każdej z próbek poddanych ogrzewaniu w 120°C zaobserwowano znaczne zwiększenie lepkości kinematycznej o ok. 1 mm²/s, które było spowodowane powstawaniem wtórnych produktów utleniania oraz produktów reakcji dimeryzacji i oligomeryzacji⁶⁾, szczególnie estrów metylowych kwasów zawierających wiązania nienasycone. W wyniku tych reakcji tworzyły się przylegające do ścianek osady (żywice), które są niekorzystne podczas długotrwałego przechowywania biodiesla. Na podstawie wykonanych badań stwierdzono, że najszybciej zachodziły zmiany w FAME z oleju posmażalniczego, który powstaje ze zdegradowanego termicznie oleju rzepakowego.

Na rys. 4 przedstawiono widma IR dla wyjściowych próbek FAME oraz próbek po zakończeniu starzenia. Próbki te wytypowano na podstawie badania liczby kwasowej, nadtlenukowej oraz anizydynowej. Stwierdzono, że największe zmiany w widmach IR przed i po starzeniu występowały dla próbek starzonych w temp. 120°C, a dla starzonych w temperaturze otoczenia widma nakładały się na siebie. Różnice w widmach IR próbek FAME przed i po starzeniu w 120°C świadczą o zachodzących zmianach w ich składzie, wynikających z przyspieszonego utleniania. Zmiany te obserwowano tylko dla próbek starzonych w podwyższonej temperaturze, przy liczbach falowych w zakresie 3150–3650 cm⁻¹, przy których transmis-

tancja wyraźnie zmieniała swoje wartości. Wyraźne zmiany wystąpiły również przy liczbach falowych w zakresie 750–950 cm⁻¹ oraz 1050 cm⁻¹. Wskazuje to na zmiany w łańcuchach alkilowych w estrach metylowych kwasów tłuszczowych. Obecne w łańcuchach estrów wiązania C=C ulegały zmianom konformacyjnym w wysokiej temperaturze, co odzwierciedliło się poszerzeniem pasm na widmach IR. Poszerzenie pasm oraz zmiana ich intensywności była obserwowana szczególnie dla FAME otrzymanego z oleju posmażalniczego, dla którego już wyjściowa próbka miała obniżone intensywności względem FAME otrzymanego z olejów rzepakowych. Widma IR potwierdziły wcześniej otrzymane wyniki, które wskazują, że najwyższą odporność na utlenianie wykazywały FAME otrzymane z oleju nierafinowanego.

W tabeli 3 zestawiono średnie współczynniki determinacji (R^2) prostej dla zależności pomiędzy badanymi parametrami. Współczynnik zastosowano do oceny siły zależności²⁹⁾.

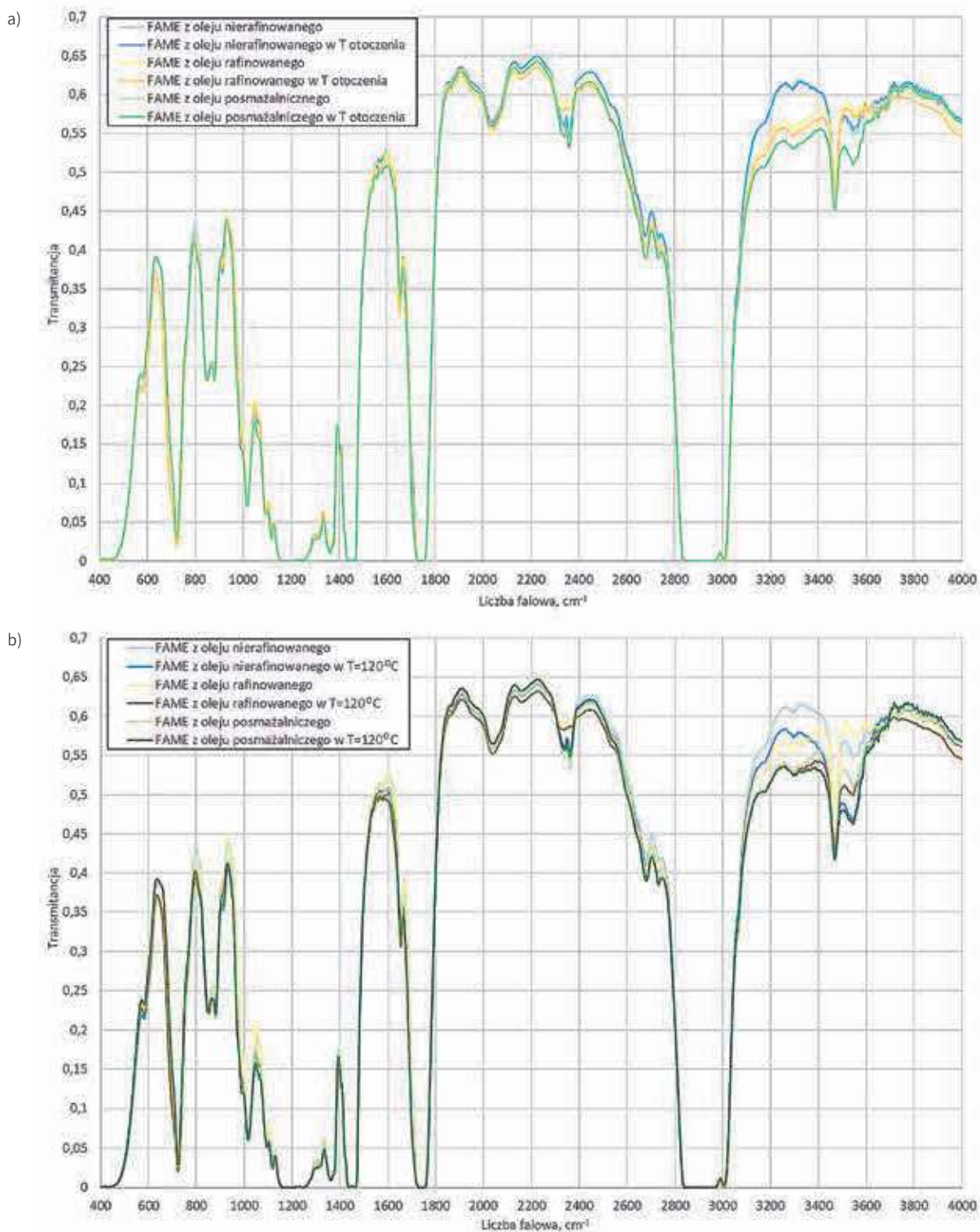


Fig. 4. IR spectra of FAME measured before and after aging: a) at ambient temperature, b) at 120°C

Rys. 4. Widma IR dla FAME zmierzone przed i po starzeniu: a) w temperaturze otoczenia, b) w 120°C

Najsilniejsze zależności obserwowano pomiędzy transmitancją przy 3545 cm^{-1} a liczbą anizydynową oraz transmitancją przy 3300 cm^{-1} a liczbą nadtlennową. Zależności te wskazują, że zmiany w widach IR wynikały z powstających pierwotnych i wtórnych produktów utleniania. Bardzo często produkty te powstają w wyniku pęknięcia wiązania podwójnego w łańcuchu alifatycznym estru metylowego. Zmiany takie

powodowały zmianę widm próbek po starzeniu względem próbek niepoddawanych starzeniu.

Podsumowanie

Z uzyskanych wyników badań wynika, że pochodzenie oraz proces produkcyjny, jakiemu poddawano surowiec do

transestryfikacji bezpośrednio wpływa na stabilność oksydacyjną produktu, czyli biopaliwa. Wszystkie biopaliwa estrowe otrzymywane z różnych surowców spełniają wymagania normatywne bezpośrednio po ich wyprodukowaniu. W zależności od rodzaju oleju użytego do transestryfikacji FAME w zmiennym tempie ulega zmianom strukturalnym. W konsekwencji biodiesel ulega starzeniu, a powstające produkty rozpadu powodują problemy eksploatacyjne silnika oraz zatykanie się przewodów paliwowych w przypadku powstawania osadów.

Największy wpływ będą miały procesy produkcji olejów roślinnych, które usuwają z nich barwniki powodujące pomarańczowe zabarwienie³⁰. Na podstawie badań zaobserwowano, że w oleju nierafinowanym, który charakteryzował się wyraźnym pomarańczowym zabarwieniem, odporność na utlenianie była największa. W przypadku FAME z oleju rafinowanego oraz oleju posmażalniczego (o barwie żółtej) odporność na utlenianie była znacząco mniejsza. W związku z tym zmiany te obserwowano już w temperaturze otoczenia i były tym większe, im bardziej „drastyczne” były warunki badania FAME.

Na podstawie analizy zależności liczby anizydynowej i nadtlencowej od transmitancji przy określonej liczbie falowej wykazano możliwość wykorzystania techniki spektrometrii IR w badaniach obserwacji starzenia się biopaliw otrzymywanych w wyniku transestryfikacji. Wymaga to jednak dalszych badań w celu potwierdzenia tych zależności.

Planowana jest kontynuacja badań w zakresie wpływu oraz doboru optymalnej ilości barwników karotenoidowych (głównie odpowiedzialnych za pomarańczową barwę), które mogłyby stanowić naturalną alternatywę dla środków antyoksydacyjnych, szczególnie przy zastosowaniu FAME z oleju posmażalniczego jako biokomponentu.

Pracę sfinansowano ze środków budżetu miasta Płocka, w związku z Konkursem Prezydenta Miasta Płocka na finansowanie grantów badawczych realizowanych w ramach zadania „Współpraca z uczelniami wyższymi”.

Otrzymano: 10-05-2024

LITERATURA

- [1] Dyrektywa Parlamentu Europejskiego i Rady (UE) 2018/2001 z dnia 11 grudnia 2018 r. w sprawie promowania stosowania energii ze źródeł odnawialnych, *Dz.Urz. UE L 328/82*.
- [2] Anonim, Sustainability of liquid biofuels, Royal Academy of Engineering, July 2017, <https://raeng.org.uk/media/pk1k5mie/raeng-biofuels-report-1-1.pdf>, dostęp 22 kwietnia 2024 r.
- [3] A. Kozłowska, K. Kozłowski, W. Skawiński, L. Kapka-Skrzypczak, *Hygeia Public Health* 2020, **55**, nr 2, 45.
- [4] A. Kleinova, Z. Cvengrosova, J. Cvengros, *Fuel* 2013, **106**, 749.
- [5] R.A. Ahmed i in., [w:] *Energy and sustainable futures. Proceedings of the 3rd ICESF, 2022* (red. J.D. Nixon, A. Al-Habaibeh, V. Vukovic, A. Asthana), Springer, Cham 2023, DOI: 10.1007/978-3-031-30960-1_27.
- [6] S. Ptak, W. Krasodomski, M. Żółty, *Energies* 2022, **15**, nr 13, 4536.
- [7] PN-EN 5751:2009, *Paliwa do pojazdów samochodowych – estry metylowe kwasów tłuszczowych (FAME) jako samoistne paliwo i ich mieszaniny z olejem napędowym. Oznaczanie stabilności oksydacyjnej metodą przyspieszonego utlenienia*.
- [8] PN-EN 16091:2011, *Ciekłe przetwory naftowe. Paliwa i mieszaniny ze średnich destylatów naftowych i estrów metylowych kwasów tłuszczowych (FAME). Oznaczanie stabilności oksydacyjnej metodą szybkiego utleniania w małej skali*.
- [9] PN-EN ISO 12205:2011+Ap1:2013, *Przetwory naftowe. Oznaczanie stabilności oksydacyjnej średnich destylatów paliwowych*.
- [10] Anonim, Laboratory oxidation stability study on B10 biodiesel blends, CONCAWE Report 10/13, Bruksela 2013, https://www.concawe.eu/wp-content/uploads/2017/01/rpt_13-10-2013-02818-01-e.pdf, dostęp 23 kwietnia 2024 r.
- [11] O. Loest, J. Ullmann, J. Winter, *Investigations on the addition of FAME to diesel fuels (B5)*, DGMK, Hamburg 2007.
- [12] https://www.concawe.eu/wp-content/uploads/biodiesel_aging_study_10_12_01-2012-04833-01-e-1.pdf, dostęp 23 kwietnia 2024 r.
- [13] S. Manzoor, F.A. Masoodi, R. Rashid, M. Ahmad, M. Kousar, *Food Control* 2022, **141**, 109184.
- [14] E. Varona i in., *MethodsX* 2021, **8**, 101334, DOI: 10.1016/j.mex.2021.101334.
- [15] P. Grabowski, M. Szostek, *Biofuels* 2023, **14**, nr 8, 767.
- [16] Y. Kassem, H. Çumar, *Biomass Convers. Bior.* 2018, **8**, 825.
- [17] M. Sulewski, A. Traczykowski, W. Urbaniak, K. Budzińska, *Przem. Chem.* 2014, **93**, nr 4, 547.
- [18] W. Szeja, J. Hehlmann, M. Glados, A. Borodeńko, *Przem. Chem.* 2005, **84**, nr 6, 414.
- [19] D.Y.C. Leung, X. Wu, M.K.H. Leung, *Appl. Energy* 2010, **87**, nr 4, 1083.
- [20] PN-EN ISO 3675, *Ropa naftowa i ciekłe przetwory naftowe. Laboratoryjne oznaczanie gęstości. Metoda z areometrem*.
- [21] PN-EN ISO 3104, *Przetwory naftowe. Ciecze przezroczyste i nieprzezroczyste. Oznaczanie lepkości kinematycznej i obliczanie lepkości dynamicznej*.
- [22] PN-EN 14103, *Produkty przetwarzania olejów i tłuszczów. Estry metylowe kwasów tłuszczowych (FAME). Oznaczanie zawartości estrów i estru metylowego kwasu linolenowego*.
- [23] PN-EN ISO 3960, *Oleje tłuszcze roślinne oraz zwierzęce. Oznaczanie liczby nadtlencowej*.
- [24] PN-EN ISO 6885, *Oleje i tłuszcze roślinne oraz zwierzęce. Oznaczanie liczby anizydynowej*.
- [25] PN-EN 14104:2004, *Produkty przetwarzania olejów i tłuszczów. Estry metylowe kwasów tłuszczowych (FAME). Oznaczanie liczby kwasowej*.
- [26] PN-EN 14214, *Paliwo do pojazdów samochodowych. Estry metylowe kwasów tłuszczowych (FAME) do silników o zapłonie samoczynnym (Diesla). Wymagania i metody badań*.
- [27] O. Liberek, J. Dąbrowski, P. Grabowski, A. Hańderek, *Przem. Chem.* 2024, **103**, nr 2, 266.
- [28] C. Flakelar, R. Adjonu, G. Doran, J.A. Howitt, D.J. Luckett, P.D. Prenzler, *Processes* 2022, **10**, nr 3, 580.
- [29] J. Miller, J. Miller, *Statystyka i chemometria w chemii analitycznej*, PWN, Warszawa 2016.
- [30] D. Rotkiewicz, I. Konopka, M. Tańska, *Rośliny Oleiste* 2022, **23**, 561.