محیط زیست طبیعی، منابع طبیعی ایران، دوره ۷۲، شماره ۴، زمستان ۱۳۹۸
صفحات ۴۷۳ تا ۴۸۴

استفاده از آنتی اکسیدانت های طبیعی (مواد غیر صابونی) از پساب کارخانجات روغن کشی زیتون به منظور بهبود پایداری بیودیزل در مقابل فساد اکسیداتیو

ستار طهماسبی انفرادی[1*]؛ زهره ربیعی[2]؛ مریم منزه[3]؛ داود محمدی پور[4]

۱- دانشیار گروه بیوتکنولوزی کشاورزی پژوهشگاه ملی مهندسی ژنتیک، و زیست فن آوری

۲- استادیار گروه بیوتکنولوزی کشاورزی پژوهشگاه ملی مهندسی ژنتیک، و زیست فن آوری

۳- همکار طرح گروه صنعت و محیط زیست پژوهشگاه ملی مهندسی ژنتیک، و زیست فن آوری

۴- دانش آموخته کارشناسی ارشد گروه صنعت و محیط زیست پژوهشگاه ملی مهندسی ژنتیک، و زیست فن آوری

(تاریخ دریافت۹۷/۱۱/۲۱-تاریخ پذیرش۹۸/۰۱/۱۷)

چکیده:

پساب های روغنی از جمله پساب هایی هستند که باعث آلودگی محیط زیست و آسیب شدید به حیات آبزیان می شود. لذا می توان از آنها در صنعت روغن بیودیزل به عنوان نگهدارنده ها (به تنهایی یا ترکیبی با آنتی اکسیدان های سنتزی) استفاده کرد. بیودیزل یک سوخت جایگزین سوخت دیزل می باشد و از واکنش استری چربی های گیاهی و روغن با استفاده از الکل در حضور یک کاتالیزور، تولید می گردد. مزایای آن کاهش تولید هیدروکربن های نسوخته، کربن مونوکسید، سولفات ها، هیدروکربن های آروماتیک چند حلقه ای است که نسبت به سوخت های معدنی (فسیلی) بسیار حساس تر به اکسیداسیون در طول نگهداری در انبار می باشد. دما ، نور خورشید و اکسیژن عوامل خارجی هستند که فرایند ناخواسته اکسیداسیون را القاء می کنند که منجر به اسیدی شدن سوخت (ایجاد خوردگی در سیستم) و تشکیل صمغ نامحلول و رسوبات و افزایش ویسکوزیته می گردد. در این مطالعه، اثر آنتی اکسیدانهای طبیعی (مواد غیر صابونی) استخراج شده از پساب کارخانه جات روغن کشی پس از استخراج به تنهایی یا در حضور آنتی اکسیدان سنتزی THBQ به بیودیزل تولید شده از روغن آفتابگردان با درصد بالای اولئیک اسید به منظور بررسی افزایش پایداری بیودیزل به فرآیند اکسیداسیون در طول ذخیره سازی با استفاده از آنالیز رنسیمت در ^{o}C ۱۱۰ مورد بررسی قرار گرفت و موثرترین فرمولاسیون در ارائه بالاترین زمان القا مربوط به تاثیر سینرژیستی آنتی اکسیدان طبیعی و سنتزی بود، تعیین گردید. ساختار شیمیایی بیودیزل در حضور آنتی اکسیدان با آنالیز FTIR تعیین شد و بررسی PCA گردید.

کلید واژگان: آنتی اکسیدان (مواد غیر صابونی شونده)، بیودیزل، اکسیداسیون، روغن آفتابگردان

* نویسنده مسوول؛ تلفن: ۰۲۱۴۴۷۸۷۳۹۹ ایمیل: tahmasebi@nigeb.ac.ir

۱. مقدمه

در فرایند فیزیکی استخراج روغن زیتون مقادیر قابل توجه آب نیاز است که مقادیر عظیمی از پسماندهای مایع و جامد تولید می کند. به علاوه تولید چنین مقادیر عظیمی در یک دوره زمانی کوتاه دو تا سه ماه که مقارن با برداشت زیتون است، می شود. بنابراین، پسماندهای روغن کشی زیتون حاوی طیف گسترده ایی از ترکیباتی طبیعی با سمیت بالا در برابر قارچ ها، حیوانات و سلولهای انسانی است (Obied *et al.*,2007). این ضایعات تولید شده از اسیاب میوه زیتون شامل یک بخش جامد (TPOMW) و بخش مایع است که به آن فاضلاب زیتون (OMWW[1]) نیز گفته می شود که باعث آلودگی محیط زیست و آسیب شدید به جمعیت فعال باکتری های خاک می شود (Rana *et al.*,2003) در سیستم های جدید استخراج روغن (سیستم ۳ فاز) به ازای هر ۱۰۰ کیلو گرم میوه زیتون حدودا ۸۰ تا ۱۲۰ لیتر (OMWW) تولید می شود (Rana *et al.*,2003) که میزان تولید این ضایعات در سطح جهان بالغ بر ۷ تا ۳۰ میلیون متر مکعب تخمین زده شده است (Dermeche *et al.*,2013: Niaounakis *et al.*,2006). (ساختار (OMWW) شامل یک بخش جامد است که در اصطلاح به آن اسانس نیز گفته می شود و همچنین شامل یک بخش آبی است که بیش از ۸۰ درصد ماتریس OMWW را تشکیل می دهد که بخش مهم این فاز آبی را، قند ها و مواد با طبیعت فنولی و اسید های ارگانیک تشکیل می دهند (Dermeche *et al.*,2013). استفاده از (OMWW) مخصوصا بخش اسانس روغنی آن، به عنوان یک منبع برای تولید بیودیزل قبلا (Alburquerque *et al.*,2004; Kessler *et al.*,2001; Lopez *et al.*,1996) گزارش داده شده است، اما مطالعات چندانی در استفاده از آن به عنوان نگهدارنده سوخت های زیستی صورت نگرفته است. سوخت های زیستی، بیوفیول ها، به عنوان سوخت های جایگزین سوخت های فسیلی انواع مختلفی دارند که شامل بیودیزل، بیواتانل، بیوگاز و سوخت زیستی جامد و ... می شوند. امروزه، بیشتر بیوفیول های به کار رفته، بیوفیول نسل اول، بیودیزل، هستند (Hoekman *et al.*, 2012). بیودیزل از واکنش شیمیایی روغن های گیاهی یا چربی های حیوانی و متانول در حضور یک کاتالیزور ساخته می شود. این واکنش شیمیایی که مرسوم ترین آن ترانس استریفیکاسیون است مولکول های روغن را به (متیل استر) بیودیزل و گلیسرین تبدیل می کند (Ertan *et al.*,2014). در سال‌های اخیر، فعالیت های چشمگیری به منظور بررسی امکان سنجی اقتصادی و عملیاتی تولید و کاربرد این دسته از سوخت‌ها، با استفاده از منابع مختلف بازیافت صنایع غذایی، روغن های زاید، صورت گرفته است (Ertan *et al.*,2014). از آنجا که مشتقات اسیدهای چرب به فساد اکسیداتیو حساس ترند، پایداری بیودیزل یکی از موضوعات مهم مربوطه می باشد که براساس گزارش اعلام شده اتحادیه اروپا و بورد آمریکایی، ویژگی اصلی بیودیزل حداقل ۶ ساعت زمان القا در 110 °C توسط دستگاه رنسیمت معرفی شده است (Ertan et al.,2014; Botella et al.,2014).

فرایند ناخواسته اکسیداسیون منجر به افزایش عدد اسیدی و به دنبال آن افزایش ویسکوزیته، عدد ستان، تشکیل صمغ و مواد ته نشین شونده در بیودیزل می

1 -Olive Mill Waste Water

شود که فیلتر سوخت را می بندد، میزان آلودگی بیودیزل اکسید شده برای محیط زیست بیشتر است که به ترتیب ۱۵٪ و ۱۶٪ منوکسید کربن و هیدروکربن بیشتر تولید می کند (Jaramillo *et al.*, 2012). اما با بکارگیری تمهیداتی در تهیه و فرآوری بیودیزل می توان بیودیزل پایدارتر نسبت به فساد اکسیداتیو بدست آورد (Botella *et al.*,2014).

در ثبت اختراع شماره WO 2004/053036 A1 افزودن یک اسید قوی به عنوان پسافرایند پیشنهاد شده است، در حالی که در ثبت اختراع به شماره WO 2004/044104 A1 افزودن ۲و۴ دی تترا بوتیل هیدروکسی تولوئن بین ۰/۰۰۵ تا ۲ درصد وزنی پیشنهاد شده است (Botella *et al.*,2014) در مطالعات پیشین نیز طیف گسترده ای از آنتی اکسیدانهای طبیعی و سنتزی را از نظر مقدار پایداری که به بیودیزل می دهند بررسی شده است که نتایج نشان داد ۲و۴ دی تترا بوتیل هیدروکسی تولوئن و پیروگالول TBHQ[۲] و PY[۳] بیشترین پایداری را به بیودیزل به خصوص به نوع مخلوط (BLEND) می دهند. روشهای متفاوتی برای تعیین پایداری اکسیدسیون، انبارمانی و مقاومت گرمائی انواع مختلف بیودیزل با منشا های متفاوت و در حضور آنتی اکسیدانتهای مختلف طبیعی و سنتزی مانند (BHT) 2,6-di-tert-butylhydroxytoluene مورد بررسی قرار گرفتند. نتایج نهائی نشان داده است که افزودن آنتی اکسیدانت به بیودیزل تاثیر مثبت بر پایداری آن دارد. در بسیاری از محصولات صنعتی روغن های خوراکی آفتابگردان (بدون ذکر درصد موثره و نوع دقیق آنتی اکسیدان از نظر طبیعی یا سنتزی بودن انها مورد بررسی قرارگرفته اند (Masjuki *et al.*,2014; Rabiei *et al.*,2007) از ارزشمند ترین انها می توان فنول ها که در روغن زیتون و در پساب (TPOMW) روغن زیتون، بصورت کمی و کیفی موجود می باشد، نام برد. مطالعات بسیار زیادی بر روی بیوفنول ها صورت گرفته است (Lafka *et al.*,2011; Alburquerque *et al.*,2004) در این پژوهش استحصال آنتی اکسیدانت های طبیعی (مواد غیر صابونی) از پساب کارخانجات روغن کشی زیتون (OMWW) به منظور بهبود پایداری بیودیزل تولید شده از روغن آفتابگردان با درصد اولئیک اسید بالا، در جهت تولید بیودیزل در مقابل فساد اکسیداتیو در راستای بررسی در طول زمان انبارداری این سوخت زیستی بررسی شده است.

۲. مواد و روش ها

۲-۱. استخراج روغن از بذور آفتابگردان هیبرید با درصد اولئیک اسید بالا

بذور هیبرید آفتابگردان سما با درصد اسید اولئیک بالا جهت روغن گیری خرد گردید و به درون کارتوش سلولزی۲۰ میلی لیتری برای روغن گیری با دستگاه سوکسله Soxhlet منتقل شد. استخراج روغن با حلال توسط سوکسله و با استفاده از هگزان نرمال در دمای هیتر ۷۰ درجه سلسیوس انجام شد.

۲-۲. تهیه بیودیزل از روغن آفتابگردان با درصد اولئیک اسید بالا

فرآیند متیلاسیون روغن آفتابگردان با درصد اولئیک اسید بالا با استفاده از محلول متانول (ده میلی لیتر متانول به ازای هر لیتر روغن) در حضور کاتالیزور پتاسیم هیدروکسید KOH صورت گرفت. جداسازی متیل استر (بیودیزل) از گلیسیرین بوسیله قیف

2- 2,4-di-tert-butylhydroxytoluene

3- pyrogallol

دکانتور صورت گرفت (فاز پایین گلیسرول است و فاز بالایی بیودیزل). بیودیزل جهت حذف ناخالصی های حاصل از بقایای گلیسرول و متانول، با آب مقطر شستشو و تصفیه شد.

۲-۳. استخراج آنتی اکسیدانت از پساب کارخانجات روغن کشی زیتون

از محلول لجنی پساب کارخانجات روغن کشی زیتون پس از جداسازی فاز ابی آن با استفاده قیف دکانتور پس از رطوبت گیری با محلول دی اتیل اتر به میزان هر ۱ گرم ماده خشک استخراج شده یک میلی لیتر فاز جداسازی (w/v) روغن صورت گرفت و سپس بخش غیر صابونی مشتق شده از روغن پساب کارخانجات روغن کشی زیتون بوسیله پتاسیم هیدروکسید الکلی (۶۰٪w/w) صابونی شد به این صورت که ۱۰ میلی لیتر اتر پترولیوم به همراه ۶۰ میلی لیتر متانول و ۱۰ میلی لیتر KOH ۶۰٪ وزنی و ۵ گرم روغن استخراج شده از پساب در درون بالن ریخته و مقداری پرل شیشه ای به آن اضافه گردید (جهت همگن نگاه داشتن دما) و به مدت یک ساعت (جهت تکمیل فرایند صابونی شدن) تحت اتصال به مبرد، جوشانده شد. پس از خنک شدن به آن ۱۰۰ میلی لیتر آب مقطر و ۱۰۰ میلی لیتر دی اتیل اتر اضافه شد و بخوبی تکان می داده شد محتویات را به درون دکانتور ۵۰۰ میلی لیتر قرار گرفت و پس از ۵ دقیقه محلول دو فاز تشکیل می گردد فاز بالا را به درون دکانتور ۵۰۰ میلی لیتر انتقال یافت و به فاز پایین آن ۱۰۰ میلی لیتر دی اتیل اتر اضافه نمودیم و تکان دادیم تا مجدا دو فاز تشکیل گردد و سپس فاز پایین را دور ریخته شد و فاز بالا را به دکانتور دیگر اضافه گردید. مرحله بعدی می بایست شستشو انجام گیرد تا مواد غیر صابونی که صابونی شده است خارج گردد. پس از ۸ مرحله شستشو به آب شستشو فنل فتالئین اضافه گردید عدم تغییر رنگ بدین معنی است که مواد صابونی کاملا خارج گردید و باقی مانده که شامل آنتی اکسیدانت است ناخالصی ندارد. جهت حذف آب از محلول حاصل، از نمک انیدرید سولفات سدیم ($NaHSO_4$) باید استفاده شود که بدلیل در دسترس نبودن نمک فوق، ابتدا با دستگاه Rotary evaporation بخش عمده فاز مایع جدا گشت و سپس از Freeze-drier برای آب گیری کامل استفاده شد (James *et al.*, 2012).

۲-۴. اندازه‌گیری درصد اسیدهای چرب با استفاده از روش کروماتوگرافی گازی (GC)

پس از استخراج روغن و متیل‌استرکردن آن‌ها، درصد اسیدهای چرب آن‌ها با استفاده از دستگاه کروماتوگرافی‌گازی ACME 6100 Younglin با ستون مویینه سیلیکایی (۶۰ متر، قطر بیرونی ۰/۳۲ میلی متر و قطر داخلی ۰/۵ میکرومتر) در فشار ۲۶ بار و دمای آون ۱۸۵ درجه سلسیوس و دمای تزریق ۲۶۰ درجه سلسیوس و دتکتور ۲۴۰ درجه سلسیوس، اندازه-گیری شد. برای انجام متیل استر کردن ابتدا به ۲۰ میکرولیتر از روغن، ۲۰ میکرولیتر محلول اشباع هیدروکسید پتاسیم در متانول اضافه شده و سپس ۱ میلی لیتر هگزان اضافه شده و پس از ۲۰ دقیقه انکوبه شدن در دمای آزمایشگاه، ۱ میکرولیتر از محلول هگزان جهت تزریق استفاده شد.

۲-۵. سنجش فساد اکسیداتیو

تیمار آنتی اکسیدانت بر روی بیودیزل بر اساس فرمولاسیون که شامل بیودیزل(کنترل)، بیودیزل محتوی 5 ppm آنتی اکسیدان سنتزی TBHQ، بیودیزل محتوی 100 ppm آنتی اکسیدان (USM)

مشتق شده از پساب روغن زیتون (OMWW)، بیودیزل محتوی 100 ppm آنتی اکسیدان (USM) مشتق شده از روغن زیتون (OO)، بیودیزل محتوی 100 ppm آنتی اکسیدان مشتق شده از پساب روغن زیتون (OMWW) و 100 ppm آنتی اکسیدان مشتق شده از روغن زیتون (OO) و 5 ppm آنتی اکسیدان سنتزی TBHQ با روش رنسیمت در ۱۱۰ ° C جهت بررسی فساد اکسیداتیو صورت گرفت.

۲-۶. آنالیز FTIR – طیف سنجی مادون قرمز

جهت شناسایی تاثیر آنتی اکسیدان طبیعی نسبت به سنتز (TBHQ) با استفاده از دستگاه طیف سنجی مادون قرمز (FT-IR) در شرایط یکسان ۱ میکرولیتر از فرمولاسیون بیودیزل با آنتی اکسیدان طبیعی (USM) و سنتز (TBHQ) با پودر رطوبت گیری KBr به نسبت ۱ میکرو لیتر به ۱۵۰ میلی گرم w/v کاملا مخلوط و توسط دستگاه پرس مدل به قرص های به ابعاد ۵۰ ماکرومتر مربع در آمده و از طریق طیف FTIR آن مورد بررسی قرار گرفت. ماتریکس اصلی بیودیزل تهیه شده از روغن آفتابگردان با درصد بالای اولئیک اسید و فرمولاسیون شده با آنتی اکسیدان (USM) مشتق شده از پساب روغن زیتون و یا آنتی اکسیدان (USM) مشتق شده از روغن زیتون همراه با استفاده از آنتی اکسیدان سنتز TBHQ بوده است.

۲-۷. آنالیز آماری

در این مطالعه از آنالیز دو فاکتور استفاده شد و با استفاده از نرم افزار Costa, coplt در سطح $p < 0.01$ میانگین نتایج مورد مقایسه قرار گرفت. همچنین از روش آنالیز مولفه های اصلی (PCA) با استفاده از نرم افزار Xlstat استفاده شد. آنالیز آماری PCA برای بررسی گروهی و متغیرهای همبسته بکار می رود. بنابراین تعداد کمتری از عوامل را بنام مولفه های اصلی از میان عوامل اولیه گزینش می کند، بدین ترتیب تعدادی از اطلاعات کم اهمیت حذف می شوند. اولین مولفه اساسی استخراج شده، بیشترین مقدار پراکندگی داده ها را در کل مجموعه داده ها در نظر می گیرد. این امر بدان معنی است که اولین مولفه حداقل با تعدادی از متغیرها همبسته است. دومین مولفه استخراج شده دو ویژگی مهم دارد، اول اینکه این مولفه بیشترین مجموعه داده ها که توسط مولفه اول محاسبه نشده است را در نظر می گیرد و دوم اینکه با مولفه اول همبستگی ندارد. به عبارتی، بدون در نظر گرفتن مولفه ی قبلی، با گذر از مولفه ی ابتدایی به سمت مولفه های انتهایی هر مولفه واریانس کمتری را تشریح می کند. یعنی همیشه مولفه ی اصلی اول بیشترین مقدار واریانس و مولفه های اخر کمترین واریانس را شرح می دهند که در این صورت با حذف مولفه های اخر اطلاعات زیادی از دست نمی رود.

۳. نتایج

۳-۱. تغییرات اسیدهای چرب

آنالیز کروماتوگرافی گازی GC از مقایسه ساختار پروفایل اسید چرب بیودیزل بواسطه افزودن آنتی اکسیدان طبیعی مشتق شده از پساب کارخانجات روغن کشی و یا آنتی اکسیدان طبیعی حاصل از روغن زیتون و همچنین بررسی تاثیر سینرژیستی افزودن آنتی اکسیدان سنتزی TBHQ در ماتریس بیودیزل تهیه شده از روغن آفتابگردان با درصد بالای اولئیک اسید صورت گرفت.تغییرات پروفایل اسیدهای چرب موجود در بیودیزل در فرمولاسیون های مختلف در جدول ۱ نشان داد که. افزایش افزودنی به بیودیزل باعث تغییرات معنی دار در پروفایل کلیه اسیدهای چرب به جز اراکیدیک اسید C20:0 شده است.

جدول ۱ - پروفایل اسیدهای چرب بیودیزل خالص و تیمار شده با آنتی اکسیدان طبیعی (USM) مشتق شده از پساب کارخانجات روغن کشی زیتون، آنتی اکسیدان طبیعی حاصل از روغن زی تون و آنتی اکسیدان سنتزی TBHQ

	Palmitic acid C16:0	Palmitoleic acid C16:1	Heptadecanoic acid C17:0	Stearic acid C18:0	Oleic acid C18:1	Linoleic acid C18:2	Linolenic acid C18:3	Arachidic acid C20:0	Gadoleic acid C20:1
بیودیزل (کنترل)	8.27 d	0.2a	0.012 b	6.63	30.8 e	54.17a	0.15a	0.22a	0.09cd
بیودیزل + 5 ppm آنتی اکسیدان TBHQ	8.97 d	0.073b	0.020a	5.02	31.57 b	52.48 b	0.24a	0.22a	0.10c
بیودیزل + USM روغن زیتون	10.33 b	0.77 b	0 c	5.59	34.92 b	48.78d	0.24a	0.095b	0.125b
بیودیزل + USM پساب	9.67c	0.17a	0.013b	5.024	32.46 c	51.16c	0.27a	0.24a	0.15a
بیودیزل + USM پساب و USM روغن زیتون	10.4 a	0.15a	0	5.85	35.59 a	46.86b	0.32	0.11a	0.122a
بیودیزل + USM روغن زیتون و آنتی اکسیدان TBHQ	10.13 b	0.72 b	0 c	5.73	34.82 b	48.18d	0.22a	0.085b	0.115b
بیودیزل + USM پساب و آنتی اکسیدان TBHQ	8.95 b	0.12 a	0.018	4.73	31.5 c	51.99a	0.187	0.18a	0.094

۳-۲. کارائی آنتی اکسیدان: مقاومت اکسیداتیو بیودیزل

نتایج بدست آمده در ارتباط با مقاومت بیودیزل و درصد کارایی (روش رنسیمت در ۱۱۰°C) و بررسی اثر آنتی اکسیدانی مواد غیر صابونی استخراج شده از پساب کارخانجات روغن کشی و آنتی اکسیدان طبیعی حاصل از روغن زیتون بر بیودیزل مشتق شده از روغن آفتابگردان با درصد بالای اولئیک اسید نشان داد که تفاوت ها معنی دار نبوده. اما با بررسی بیودیزل فرمولاسیون شده با آنتی اکسیدان مشتق شده از پساب کارخانه جات روغن کشی و آنتی اکسیدان طبیعی حاصل از روغن زیتون در مقایسه با بیودیزل محتوی هرکدام از این دو آنتی اکسیدان به طور مجزا و یا در حضور TBHQ بسیار ضعیف می باشد (درصد کارائی آنتی اکسیدان کمتر از ۱۰ درصد) همانگونه که در جدول ۲ مشاهده شد. حال آنکه حضور یک آنتی اکسیدان سنتزی مثل TBHQ در کنار آنتی اکسیدان طبیعی مشتق شده از پساب کارخانجات روغن کشی و یا آنتی اکسیدان طبیعی حاصل از روغن زیتون، مقاومت بیودیزل را به ترتیب به ۱۱,۶۹ ۱۶,۳۵ ساعت ارتقاء داد که بهبود عملکرد و افزایش درصد کارائی آنتی اکسیدان ها را در حالت سینرژیسمی نشان می دهد.

جدول ۲ -مقاومت بیودیزل ودرصد کارایی آنتی اکسیدان بررسی شده توسط روش رنسیمت در ۱۱۰ °C پس از افزودن مواد غیر صابونی استخراج شده از پساب کارخانجات روغن کشی USM و مقایسه با تاثیر آنتی اکسیدان سنتز TBHQ

فرمولاسیون بیودیزل آنتی اکسیدان TBHQ/USM	مقاومت بیودیزل (ساعت)	درصد کارائی* آنتی اکسیدان (ساعت)
بیودیزل (بدون آنتی اکسیدان)	۷,۰۷	-----
بیودیزل + 5 ppm آنتی اکسیدان TBHQ	۷,۸۰	۹,۳۶
بیودیزل + USM روغن زیتون	۷,۴۹	۵,۲۳
بیودیزل + USM پساب	۷,۴۱	۴,۵۹
بیودیزل + USM پساب و USM روغن زیتون	7	-۱
بیودیزل + USM روغن زیتون و آنتی اکسیدان TBHQ	۱۱,۶۹	۳۹,۳۵
بیودیزل + USM پساب و آنتی اکسیدان TBHQ	۱۶,۳۵	۵۶,۷۶

*درصد کارایی آنتی اکسیدان بیودیزل از فرمول زیر محاسبه گردید:

درصد کارایی آنتی اکسیدان = (مقاومت بیودیزل با آنتی اکسیدان – مقاومت بیودیزل بدون آنتی اکسیدان) / مقاومت بیودیزل با آنتی اکسیدان×۱۰۰

۳-۳. کارائی آنتی اکسیدان: مقاومت اکسیداتیو بیودیزل

نتایج بدست آمده در ارتباط با مقاومت بیودیزل و درصد کارایی (روش رنسیمت در ۱۱۰°C) و بررسی اثر آنتی اکسیدانی مواد غیر صابونی استخراج شده از پساب کارخانجات روغن کشی و آنتی اکسیدان طبیعی حاصل از روغن زیتون بر بیودیزل مشتق شده از روغن آفتابگردان با درصد بالای اولئیک اسید نشان داد که تفاوت ها معنی دار نبوده. اما با بررسی بیودیزل فرمولاسیون شده با آنتی اکسیدان مشتق شده از پساب کارخانه جات روغن کشی و آنتی اکسیدان طبیعی حاصل از روغن زیتون در مقایسه با بیودیزل محتوی هرکدام از این دو آنتی اکسیدان به طور مجزا و یا در حضور TBHQ بسیار ضعیف می باشد(درصد کارائی آنتی اکسیدان کمتر از ۱۰ درصد) همانگونه که در جدول۲ مشاهده شد. حال آنکه حضور یک آنتی اکسیدان سنتزی مثل TBHQ در کنار آنتی اکسیدان طبیعی مشتق شده از پساب کارخانجات روغن کشی و یا آنتی اکسیدان طبیعی حاصل از روغن زیتون، مقاومت بیودیزل را به ترتیب به ۱۱,۶۹ ۱۶,۳۵ ساعت ارتقاء داد که بهبود عملکرد و افزایش درصد کارائی آنتی اکسیدان ها را در حالت سینرژیسمی نشان می دهد.

۴-۳. نتایج آنالیز داده ها با PCA

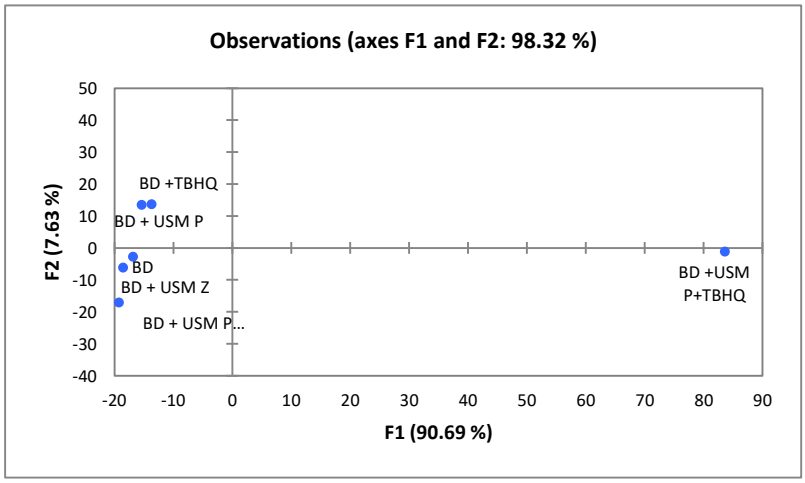
دسته بندی نمونه ها به این طریق نشان داد که طیف FT-IR برای این نمونه ها دارای اطلاعات بیوشیمیائی متمایز کننده است. این نمودار (Score plot) نشان می دهد که بین نمونه بیودیزل محتوی آنتی اکسیدانی مواد غیر صابونی استخراج شده از پساب کارخانجات روغن کشی و TBHQ و بقیه نمونه ها تفاوت واضحی وجود دارد. مولفه اول بیش از ۹۰٪ واریانس بین نمونه

ها را شرح می دهد و مولفه دوم ۷٪ واریانس را توجیه می کند. نمودار نشان می دهد که تمامی نمونه های مورد مطالعه به غیر از نمونه بیودیزل محتوی آنتی اکسیدانی مواد غیر صابونی استخراج شده از پساب کارخانجات روغن کشی و TBHQ در سمت منفی F1 گروه بندی شده اند و در طول محور F2 پراکنده شدند. نمونه های بیودیزل کنترل، بیودیزل محتوی آنتی اکسیدانی مواد غیر صابونی استخراج شده از زیتون و بیودیزل محتوی آنتی اکسیدانی مواد غیر صابونی استخراج شده از پساب و زیتون در سمت منفی F1 و F2 قرار گرفته است. F1 که ۹۰ درصد واریانس را شرح می دهد نمونه بیودیزل محتوی آنتی اکسیدانی مواد غیر صابونی استخراج شده از پساب کارخانجات روغن کشی و TBHQ را از بقیه نمونه ها جدا می کند. F2 که ۷ درصد واریانس را شرح می دهد نمونه های بیودیزل محتوی آنتی اکسیدانی استخراج شده از پساب کارخانجات روغن کشی و بیودیزل محتوی TBHQ را جدا می کند (شکل ۱).

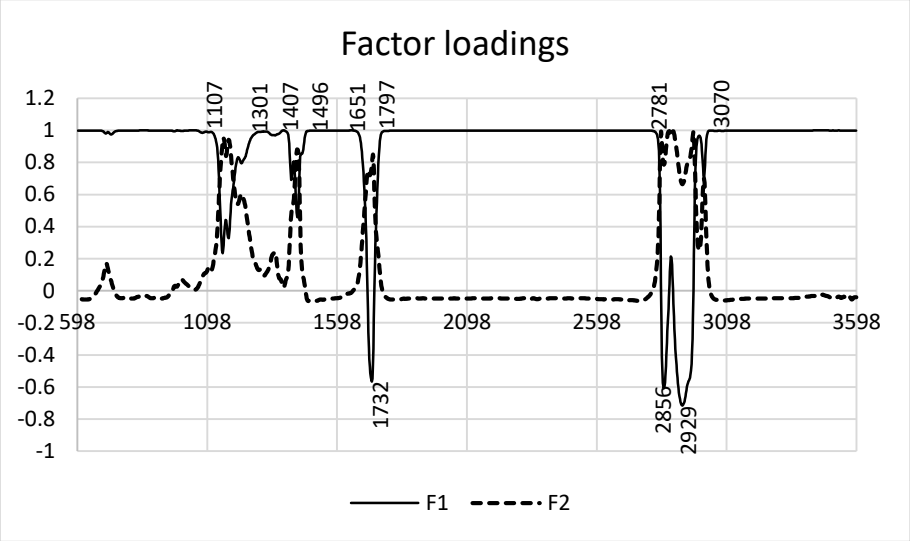
۳-۵. سنجش FTIR

بررسی و مطالعه F1 loading نشان می دهد که اسکورهای مثبت مربوط به طول موج های ۱۱۰۷، ۱۳۰۱، ۱۴۰۷، ۱۴۹۶، ۱۶۵۱، ۱۷۹۷، ۲۷۸۱ و ۳۰۷۰ هستند که مربوط به گروه های عاملی (ارتعاشات کششی کربن-کربن، ارتعاشات خمشی-جنبانه ای کربن-هیدروژن در آلکیل هالیدها، کششی کربن-اکسیژن در الکل ها، کربوکسیلیک اسیدها، استرها، و اترها، ارتعاشات کششی کربن-هیدروژن در آروماتیک ها، ارتعاشات کششی اکسیژن-هیدروژن در کربوکسیلیک اسیدها، ارتعاشات خمشی نیتروژن-هیدروژن در آمین ها، آروماتیک ها) است.

این نشان داد شکل ۲ که تغییرات در نمونه بیودیزل محتوی آنتی اکسیدان سنتزی TBHQ مربوط به این گروه های عاملی است که باعث شده از بقیه نمونه ها جدا شود. همچنین تاییدی به کمتر بودن این گروه های عاملی در سایر نمونه ها نسبت به نمونه بیودیزل محتوی آنتی اکسیدان سنتزی TBHQ است. همچنین نشان می دهد که بقیه نمونه ها، این گروه های عاملی را نسبت به نمونه بیودیزل محتوی آنتی اکسیدان سنتزی TBHQ کمتر داشته اند.



شکل ۱- نمودار Score plot جهت بررسی پراکندگی داده‌ها در تیمارهای آنتی اکسیدانتی در مقایسه ساختار افزودنی آنتی اکسیدان طبیعی مشتق شده از پساب کارخانجات روغن کشی USM، آنتی اکسیدان طبیعی حاصل از روغن زیتون و آنتی اکسیدان سنتز TBHQ



شکل ۲ - نتایج بدست بررسی و مطالعه در F1 loading مرتبط با طول موج های و گروههای عاملی در تیمارهای آنتی اکسیدانتی با افزودنی آنتی اکسیدان طبیعی مشتق شده از پساب کارخانجات روغن کشی USM، آنتی اکسیدان طبیعی حاصل از روغن زیتون و آنتی اکسیدان سنتز TBHQ

با توجه به حساسیت بسیار زیاد بیودیزل به فرایند اکسیداسیون نسبت به گازوییل، مطالعه و بررسی پایداری در فرایند اکسید اسیون در طول زمان انبارداری از اهمیت بسیار زیادی برخوردار است. لذا بررسی و مطالعه پایداری در فرایند اکسیداسیون درطول زمان انبارداری از اهمیت بسیار زیادی برخودار است، که این پایداری به میزان بسیار زیادی به ماده اولیه ساخت بیودیزل یا متیل استر ساخته شده (FAME, Fatty Acid Methyl Ester) بستگی دارد. از این رو الویت انتخاب ماده اولیه با اسید چرب با درصد اولئیک اسید بالا است. نتایج نشان داد با اضافه کردن افزودنی های با منشاء طبیعی USM و یا آنتی اکسیدان سنتزی TBHQدر پایداری و طولانی کردن زمان نگهداری و یا انبار داری تغییر معنی داری در پرفایل اسیدهای چرب نمونه ها مشاهده شد، که این تغییرات شامل اسیدهای چرب اصلی غیر اشباع میباشد C18:1, C18:2,C18:3 که بیشتر مستعد به فرایند اکسیداسیون است.

۴. بحث و نتیجه گیری

نتایج بدست امده از این تحقیق، از نظر ارتقا پایداری بیودیزل و سهم آنتی اکسیدان طبیعی و سنتزی افزوده شده به بیودیزل، هم سوی با نتایج در منابع (Rabiei *et al.*,2007; Masjuki 2014) است. همچنین تغییرات ترانس استریفیکاسیون اسید های چرب بعد از افزودن آنتی اکسیدان های مختلف در این مطالعه مورد بررسی قرار گرفت، که در واقع فرایند خودکار اکسیداسیون FAME است که شامل یک واکنش زنجیره ای است که سه اتم هیدروژن و تبدیل انها به رادیکال های ازاد را همانگونه که Pullen و Saeed در سال ۲۰۱۲ نشان داده اند، این فرایند می تواند در بعضی از شرایط از فرایند استری یا استریفکاسیون اسیدهای چرب آزاد (FFA) نیز مشتق شود. در حقیقت عامل اصلی تغییر این فاکتور کیفی بر روی تجاری سازی بیودیزل تاثیر گذار است. از سوئی دیگر، حل این مشکل که استفاده از آنتی اکسیدانهای سنتز بر اساس تاثیر پذیری و مقاومت به فرایند اکسیداسیون

(FFA) در بیودیزل بوده است در مطالعات قبلی در منبع (Yi-Hung *et al.*, 2011) بصورت زیر گزارش داده شد، و تاثیر پذیری ان را بصورت زیر اعلام نموده اند:

pyrogallol (PY) > commercial antioxidant (Ethanox 4760E) > propyl gallate (PG) > commercial antioxidant (Ethanox 4740) > N,N′-disec-butyl-p-phenylenediamine (PDA) ~ butylated hydroxyanisole (BHA) > butylated hydroxytoluene (BHT) > 2,2'-methylene-bis-(4-methyl-6-tert-butylphenol) (MBMTBP) ~ tert-butylhydroquinone (TBHQ) > 2,5-di-tert-butylhydroquinone (DTBHQ) > α-tocopherol (α-T)

اما بررسی ومطالعه در مورد پروفایل اسید های چرب با استفاده از آنتی اکسیدان با منشاءطبیعی USM و فرمولاسیون آن و آنتی اکسیدان سنتزی TBHQ تاکنون مطالعاتی صورت نگرفته است.

نتایج بدست آمده از مقاومت بیودیزل و درصد کارایی و اثر آنتی اکسیدانی با استفاده از روش رنسیمت مشتق شده از بخش غیر صابونی استخراج شده از پساب کارخانجات روغن کشی USM و یا سنتزی TBHQ بر بیودیزل تهیه شده از روغن آفتابگردان با درصد اسید اولئیک در فرایند اکسیداسیون نشان داد که، بالاترین کارایی USM در غلظت ۱۰۰ ppm است که با افزایش این غلظت سبب کاهش اثر این نگهدارنده در بیودیزل می گردد. این نتایج هم سوی با نتایج در (Botella *et al.*, 2014) است که حداکثر کارایی بیودیزل با افزودنی های سنتزی در غلظت ۱۰۰ ppm را گزارش نموده اند. گرچه مطالعه مربوط به منبع (Botella *et al.*, 2014) بر روی دانه روغنی انگور صورت گرفته است، اما با نتایج بدست آمده در این تحقیق مطابقت و هم خوانی دارد. آنچه که در این مطالعه از اهمیت بسیار زیادی بر خوردار میباشد این است که آنتی اکسیدان USM بصورت ترکیبی با TBHQ در صد کارایی بسیار زیادی نسبت به نگهدارنده TBHQ دارد. در حقیقت در یک فرمولاسیون میزان 5 ppm آنتی اکسیدان USM با میزان 100 ppm آنتی اکسیدان سنتز TBHQ سبب بالا بردن و ارتقاء مقاومت بیودیزل و در نتیجه بالا بردن درصد کارایی می شود. این فرایند ترکیبی برای اولین در این تحقیق گزارش شده است. در واقع روشهای متفاوتی برای تعیین پایداری اکسیدسیون، انبارمانی و مقاومت گرمائی انواع مختلف بیودیزل با منشاهای متفاوت و در حضور آنتی اکسیدان های مختلف طبیعی و سنتزی مانند *2,6-di-tert -Butylhydroxytoluene* مورد بررسی قرار گرفتند، اما این تحقیقات، شامل استفاده ترکیبی آنها نمی باشد (Lopez *et al.*, 1996; Ertan *et al.*, 2014). از سوی دیگر نتایج بدست امده با استفاده از طیف سنجی مادون قرمز (FT-IR) و تاثیر آنتی اکسیدان طبیعی از پساب کارخانجات روغن کشی USM نسبت به سنتز (TBHQ) در این قسمت تحقیق از روش دو متغیر و آنالیز آماری PCA استفاده شد و در دسته بندی نمونه ها نشان داد که طیف FT-IR برای این نمونه ها دارای اطلاعات بیوشیمیائی متمایز کننده است. نشان می دهد که بین بیودیزل فرمول شده با آنتی اکسیدان طبیعی و سنتزی (TBHQ) تفاوت واضحی وجود دارد. نتایج بدست امده نشان می دهد که تمامی نمونه های مورد مطالعه به غیر از نمونه فرمول شده با اختلاط آنتی کسیدان طبیعی پساب و آنتی اکسیدان سنتزی (TBHQ) در سمت منفی F1 گروه بندی شده اند و در طول محور F2 پراکنده شدند. در واقع این نمونه در سمت منفی F1 و F2 قرار گرفته است. F2 که ۷ درصد واریانس را

دارا می باشد شامل کلیه نمونه ها و فرمولاسیون های آنتی اکسیدان طبیعی و سنتز نمونه ها است. در واقع نتایج بدست امده ثابت می کند که فرایند فساد اکسیداتو با کمک آنتی اکسیدان سنتز (TBHQ) باعث تغییر ساختاری بیودیزل میگردد که این امر با استفاده آنتی اکسیدان طبیعی از پساب کارخانجات روغن کشی USM صورت نمی گیرد و اینکه ایا این تغییرات قادر به تغییر این سوخت از سوخت زیست محیطی می گردد یا نه نیاز به مطالعه و بررسی بیشتر دارد. تغییرات نیز در پروفایل اسید های چرب حاوی آنتی اکسیدان سنتزی کاملا مشاهد شده است و تغییر ساختاری بیودیزل را نیز مجدا تایید می کند هر چند که این تغییرات ساختاری با استفاده از آنتی اکسیدان سنتز قبلا در منبع (Botella *et al.*, 2014) نیز گزارش داده شده است. همچنین بررسی و مطالعه شیمیایی فرایند اکسیداتیو بیودیزل با فرمولاسیون آنتی اکسیدان های مختلف (طبیعی و سنتزی) مورد بررسی قرار گرفت. نتایج بدست آمده در F1 loading نشان می دهد که اسکورهای مثبت مربوط به طول موج های ۱۱۰۷، ۱۳۰۱، ۱۴۰۷، ۱۴۹۶، ۱۶۵۱، ۱۷۹۷، ۲۷۸۱ و ۳۰۷۰ cm^{-1} می باشند که مربوط به گروه های عاملی مربوطه می باشد. این نشان میدهد که تغییرات در نمونه بیودیزل فرمول شده با آنتی اکسیدان طبیعی پساب و سنتزی (TBHQ) مربوط به این گروه های عاملی است که این نمونه از بقیه نمونه ها جدا شده است. همچنین این نتایج نشان می دهد که بقیه نمونه ها، این گروه های عاملی را نسبت به نمونه بیودیزل فرمول شده با سنتز (TBHQ) کمتر داشته اند. این نتایج مجدا این تغییرات ساختاری بیودیزل را که می تواند در طبیعت این سوخت زیستی را بطور کلی دگرگون سازد را مجدا مطرح میسازد. علت این امر را تولید شدن محصولات جانبی و یا مخلوطی از انها در منبع (Botella *et al.*, 2014) گزارش داده اند. در صورتی که این تغییر بنیادی شامل فرمولاسیون بیودیزل با آنتی اکسیدان طبیعی از پساب کارخانجات روغن کشی USM، مشاهد نشد که یکی از نتایج مهم این مطالعه میباشد

تشکر و قدردانی

پژوهشگر این طرح شماره، ۹۴۰۸۰۱-I-۵۳۴ از پژوهشگاه ملی مهندسی ژنتیک که پشتیبانی مالی و معنوی این طرح را پذیرفته است، صمیمانه قدردانی می نماید.

References

Alburquerque JA, Gonzalvez J, Garcia D, Cegarra J. (2004). Agrochemical characterization of “alperujo”, a solid by-product of the two-phase centrifugation method for olive oil extraction. Bioresource Technol;91:195–200.

Botella Lucía, Bimbela Fernando, a Martín, Jesús Loren Arauzo and Sánchez José L .(2014) Oxidation stability of biodiesel fuels and blends using the Rancimat and PetroOXY methods. Effect of 4-allyl-2,6-dimethoxyphenol and catechol as biodiesel additives on oxidation stability. Front Chem.: 2: 43.

Bouaid Abderrahim, Martinez Mercedes Aracil, Jose (2007) Long storage stability of biodiesel from vegetable and used frying oils Fuel 86: 596–2602

Dermeche . S., Nadour, M., Larroche. C., Moulti-Mati, F. , Michaud. P. (2013) Olive mill wastes:

Biochemical characterizations and valorization Strategies Process Biochemistry:48, 1532

Ertan Alptekin.,Mustafa Canakci., Huseyin Sanli(2014). Biodiesel production from vegetable oil and waste animal fats in a pilot plant. Waste management: 34**,11**: 2146–2154

Hoekman, S.K., Brocha, A., Robbins, C., Ceniceros, E., Natarajan, M. (2012). Review of biodiesel composition, properties, and specifications. Renewable and Sustainable Energy Reviews. 16 143– 169.

James Pullen, Khizer Saeed (2012) An overview of biodiesel oxidation stability Renewable and Sustainable Energy Reviews:16,8: 5924–5950.

Kessler B, Weusthuis R, Witholt B, Eggink G. (2001). Production of microbial polyesters: fermentation and downstream processes. Adv Biochem Eng Biotechnol 71:159–82.

Lafka T-A, Lazou AE, Sinanoglou VJ, Lazos ES. (2011). Phenolic and antioxidant potential of olive oil mill wastes. Food Chem;125: 92–8.

Lopez MJ, Ramos-Cormenzana A. Xanthan (1996). Production from olive-mill wastewaters. Int Biodeterior Biodegrad;38:263–70.

Masjuki H.H., Kalam M.A., Imtenan S., Ashraful A.M. (2014) Effect of antioxidants on oxidation stability of biodiesel derived from vegetable and animal based feedstocks Renewable and Sustainable Energy Reviews:30: 356–370

Niaounakis M, Halvadakis CP.(2006). Olive processing waste management literature review and patent survey. Waste management series, vol. 5, 2nd ed. Elsevier

Obied HK, Allen MS, Bedgood DR. (2007). Bioscreening of Australian olive mill waste extracts: Biophenol content, antioxidant, antimicrobial and molluscicidal activities. Food Chem Tox 45:1238–48.

Rabiei Z., Tahmasebi Enferadi S., and Vannozzi G.P. (2007) Use of Unsaponifiable Matter of Grape Seed Oil as Antioxidant additive for Biodiesel, international patent number: WO2007/102122.

Ramirez-Verduzco. L.F., Rodriguez-Rodriguez,J.E., A. Jaramillo-Jacob (2012). Predicting cetane number, kinematic viscosity, density and higher heating value of biodiesel from its fatty acid methyl ester. Composition Fuel:91:102-111.

Rana G, Rinaldi M, Introna M. (2003). Volatilisation of substances after spreading olive oil waste water on the soil in a Mediterranean environment. Agr Ecosys Environ;96:49–58.

Yi-Hung Chen, Yu-Min Luo (2011) Oxidation stability of biodiesel derived from free fatty acids associated with kinetics of antioxidants. Fuel Processing Technology:92:1387–1393