

تأثیر فرمولاسیون‌های ترکیب از آنتی‌اکسیدان‌های سنتزی و طبیعی به دست آمده از پساب کارخانه‌های روغن زیتون به منظور افزایش پایداری روغن آفتابگردان در تولید بیودیزل

ستار طهماسبی انفرادی*، زهره ربیعی
پژوهشگاه ملی مهندسی ژنتیک و زیست فناوری، تهران، ایران

رضا علیزاده
دانشگاه معصومه قم، قم، ایران

مریم منزه
پژوهشگاه ملی مهندسی ژنتیک و زیست فناوری، تهران، ایران

چکیده: کارخانه‌های صنعت روغن کشتی زیتون مقدار بسیار زیادی پساب جامد و مایع تولید می‌کنند که به آن پساب زیتون (Olive Mill Waste Water, OMWW) گفته می‌شود. در نتیجه می‌توان از آن‌ها در صنعت روغن بیودیزل به عنوان نگهدارنده‌ها (به تنهایی یا ترکیبی با آنتی‌اکسیدان‌های سنتزی) استفاده کرد. بیودیزل یک سوخت جایگزین سوخت دیزل می‌باشد و به دست آمده از واکنش استری چربی‌های گیاهی و روغن با استفاده از الکل در حضور یک کاتالیست، می‌باشد. نسبت به سوخت‌های معدنی (فسیلی) نسبت به اکسایش در طول نگهداری در انبار بسیار حساس‌تر می‌باشد. در این مطالعه، اثر آنتی‌اکسیدان‌های طبیعی (مواد غیر صابونی) استخراج شده از پساب کارخانه‌های روغن کشتی بر روی بیودیزل تولید شده از روغن آفتابگردان با درصد اولئیک بالا بررسی شد. پساب کارخانه‌های روغن کشتی پس از استخراج (sum) و BHT به میزان 100 pap و به صورت ترکیبی 200 pap برای بررسی تأثیر فرمولاسیون ترکیبی در افزایش پایداری روغن آفتابگردان برای استفاده در صنعت بیودیزل، مورد استفاده قرار گرفت. و با استفاده از روش رنسیمت برای ارزیابی تأثیر فرمولاسیون‌های ترکیبی بر روی نگه‌دارندگی بیودیزل، با استفاده از روش‌های کروماتوگرافی گازی انجام شد.

واژگان کلیدی: اسید چرب، آنتی‌اکسیدان طبیعی، بوتیل هیدروکسی تولوئن (BHT)، بیودیزل، پساب زیتون.

KEYWORDS: Biodiesel, 2,6-di-tert-butylhydroxytoluene (BHT) Antioxidants (USM), olive mill wastewater.

+Email: tahmasebi@nigeb.ac.ir

*عهددار مکاتبات

مقدمه

در سال‌های اخیر، فعالیت‌های چشمگیری به منظور بررسی امکان‌سنجی اقتصادی و عملیاتی تولید و کاربرد سوخت‌های جایگزین سوخت‌های فسیلی، و استفاده از سوخت‌های زیستی صورت گرفته است [۱]. در این راستا مطالعه‌های بسیار زیادی در راستای استخراج روغن از دورریزهای کشاورزی با استفاده از کربن دی‌اکسید فوق بحرانی صورت گرفته است که به دلیل تولید روغن بسیار خالص و نداشتن ناخالصی مانند آب و FFA نیز مورد توجه قرار است [۲]. از سویی محتوای آب و اسیدهای چرب آزاد روغن‌های دور ریختنی (waste oil) که به عنوان یکی از منابع تولید بیودیزل معرفی شده‌اند، چشمگیر بوده و باید پیش از اعمال فرایند اصلی ترانس استریفیکاسیون حذف شوند [۳].

امروزه بیودیزل به‌عمره از ترانس استریفیکاسیون قلیایی کاتالیکی در حضور متانول انجام می‌شود که در این واکنش می‌بایست روغن مصرفی و الکل به کار رفته بدون آب بوده و محتوای اسید چرب آزاد آن‌ها بسیار پایین باشد تا واکنش در راستای معکوس و تولید صابون تسهیل نشود [۴].

آن چه که توصیه می‌شود این است که فیداستوک‌ها باید مقدار کمی اسید چرب زنجیره بلند و PUFA داشته باشند تا بیودیزل تولید شده ویژگی‌های خوبی داشته باشد. در سال‌های اخیر، فعالیت‌های چشمگیری برای تولید این دسته از سوخت‌ها، با استفاده از منابع گوناگون بازیافت صنایع غذایی روغن‌های زاید صورت گرفته است [۵]. از سویی پایداری بیودیزل یکی از موضوع‌های مهم مربوطه می‌باشد. از آنجایی که مشتق‌های اسید چرب Fatty acid derivatives به فرسایش اکسایش (Degradation oxidative) حساس ترند، بنابراین Induction time حداقل ۶ ساعت در ۱۱۰ درجه سلسیوس تعیین شد که این زمان و دما ویژگی‌های اصلی بیویزل است که توسط هم اتحادیه اروپا و هم US biodiesel board تعیین شده است [۶،۷]. فرایند ناخواسته اکسیداسیون منجر به افزایش عدد اسیدی و به دنبال آن افزایش گرانیوی می‌شود، که منجر به تشکیل صمغ و رسوب در بیودیزل می‌شود. همچنین بیودیزل اکسید شده باعث آلودگی بیش‌تر محیط زیست می‌شود [۸]. در هنگام تهیه و فراوری بیودیزل می‌توان تمهیداتی به کار برد که در نتیجه آن بیودیزل نسبت به فساد اکسیداتیو پایدارتر شود [۶]. در مطالعه‌های پیشین، استفاده از یک اسید قوی به عنوان post treatment مورد مطالعه و بررسی قرار گرفته است. در ثبت اختراع به شماره WO 2004/044104 A1 افزودن 2,4-di-tert-butylhydroxytoluene به مقدار ۰/۰۰۵ تا ۲ درصد وزنی پیشنهاد شده است [۹]. در مطالعه‌های پیشین نیز طیف گسترده‌ای از

آنتی‌اکسیدانت‌های طبیعی و سنتتیک از جمله TBHQ و BHT برای بررسی تأثیر آن‌ها بر پایداری بیودیزل مورد مطالعه قرار گرفته است. روش‌های متفاوتی برای تعیین پایداری اکسیداسیون، انبارمانی و مقاومت گرمایی انواع گوناگون بیودیزل با منشاهای متفاوت و در حضور آنتی‌اکسیدانت‌های گوناگون طبیعی و سنتتیک مانند 2,6-di-tert-butylhydroxytoluene (BHT) مورد بررسی قرار گرفتند. نتیجه‌های پایانی نشان داده است که افزودن آنتی‌اکسیدانت به بیودیزل تأثیر مثبت بر پایداری آن دارد [۱۰، ۱۱].

همچنین استفاده از آنتی‌اکسیدانت‌های طبیعی از ضایعات کشاورزی از جمله ضایعات تولید شده از شتسو و آسیاب میوه زیتون (OMWW) در صنعت روغن‌کشی و بررسی ساختار آن‌ها در فرایند اکسیداسیون پژوهش‌هایی صورت گرفته [۱۲]. در فرایند فیزیکی استخراج روغن زیتون مقدار فراوانی آب نیاز است، که مقدارهای هنگفتی از پسماندهای مایع و جامد تولید می‌کند که دارای طیف گسترده‌ای از ترکیب‌های طبیعی با سمیت بالا در برابر قارچ‌ها، حیوان‌ها و سلول‌های انسانی است [۱۳]. این ضایعات تولید شده از آسیاب میوه زیتون شامل یک بخش جامد (TPOMW) و بخش مایع است که به آن پساب زیتون (OMWW) نیز گفته می‌شود. در سامانه‌های جدید استخراج روغن (سامانه ۳ فاز) به ازای هر ۱۰۰ کیلوگرم میوه زیتون حدود ۸۰ تا ۱۲۰ لیتر (OMWW) تولید می‌شود [۱۴]. که میزان تولید این پساب در سطح جهان بالغ بر ۷ تا ۳۰ میلیون متر مکعب تخمین زده شده است. بخش آبی بیش از ۸۰ درصد ماتریس OMWW را تشکیل می‌دهد که بخش مهم این فاز آبی راه، قندها و مواد با طبیعت فنولی و اسیدهای ارگانیک تشکیل می‌دهد [۱۵، ۱۶]. که از ارزشمندترین آن‌ها می‌توان به فنول‌هایی که در روغن زیتون و در پساب (TPOMW) روغن زیتون، به صورت کمی و کیفی موجود می‌باشد، اشاره کرد [۷، ۱۵]. استفاده از OMWW، به عنوان یک منبع برای تولید بیودیزل پیش‌تر توسط [۳، ۴]. گزارش داده شده است ولی در مورد استفاده از آن به عنوان نگهدارنده سوخت‌های زیستی مطالعه‌های چندانی صورت نگرفته است که در این مطالعه این موضوع مورد بررسی قرار گرفته است.

بخش تجربی

استخراج روغن از بذر آفتابگردان هیبرید با درصد اولئیک اسید بالا
بذر لاین رستور پدري پس از جهش با ماده dimethylsulfate (DMS) و انجام فرایند دورگ گیری، تبدیل به لاین پدري R937 با درصد اولئیک اسید بالا و برای روغن‌گیری خرد شد. سپس

گازی ACME 6100 Younglin با ستون موبینه سیلیکایی (۶۰ متر در ۰/۳۲ میلی متر در ۰/۵ میکرومتر) و با فشار ۲۶ بار و دمای آن ۱۸۵ درجه سلسیوس و دمای تزریق ۲۶۰ درجه سلسیوس و دکتور ۲۴۰ درجه سلسیوس، صورت گرفت. برای پروسه متیل استر کردن، نخست به ۲۰ میکرولیتر از روغن، ۲۰ میکرولیتر محلول اشباع پتاسیم هیدروکسید در متانول اضافه شده و سپس ۱ میلی‌لیتر هگزان افزوده شده و پس از ۲۰ دقیقه انکوبه شدن در دمای محیط، به میزان ۱ میکرولیتر به دستگاه تزریق شد.

بر اساس فرمولاسیون پایانی، آنتی‌اکسیدانت بر روی بیودیزل در حجم ۵ میلی‌لیتر به بیودیزل تیمار شد. فرمولاسیون‌ها با استفاده از دو روش موزی شامل آزمون ذخیره سازی 70°C و روش نسیمت در 110°C مورد بررسی قرار گرفت. نمونه‌های ترکیبی بیودیزل و نمونه‌های فرمولاسیون شده با آنتی‌اکسیدان مشتق شده از پساب روغن زیتون (USM) همراه با استفاده از آنتی‌اکسیدان سنتزی BHT، پیش و پس از آزمون ذخیره سازی 70°C ، مورد تجزیه و تحلیل قرار گرفت. در این مطالعه از روشی آماری تجزیه و تحلیل مولفه‌های اصلی (PCA)، استفاده شد.

نتیجه‌ها و بحث

نتیجه‌های به دست آمده از تغییرات ساختار بیودیزل با افزودن آنتی‌اکسیدان طبیعی مشتق شده از پساب کارخانه‌های روغن کشتی USM و آنتی‌اکسیدان سنتز BHT پیش از انجام آون تست و پس از فرایند اکسایش توسط آون، با استفاده از آنالیز کروماتوگرافی گازی (GC) مورد مقایسه قرار گرفت (جدول ۱).

افزودن آنتی‌اکسیدان به بیودیزل باعث تغییرهای معنی‌دار در پروفایل کلیه اسیدهای چرب پیش و پس از زمان انبارداری شده است. در این مطالعه از آنالیز دو فاکتور استفاده شد و با بررسی فاکتور اول (a) پیش از انجام آون تست، تفاوت‌ها در سطح ۱ درصد، به جز در اسید چرب اسید اولئیک، معنی‌دار بوده است. نتیجه‌های به دست آمده با بررسی فاکتور دوم پس از آون تست (b) نیز برای کلیه اسیدهای چرب در سطح ۱ درصد معنی‌دار بود. اثر متقابل دو فاکتور مورد بررسی (axb) در سطح ۱ درصد نیز در کلیه اسیدهای چرب معنی‌دار بوده است.

نتیجه‌های به دست آمده با استفاده از آنالیز دسته بندی (PCA) در فرمولاسیون پیش و پس از آون تست با بررسی پروفایل اسید چرب تیمارها با استفاده از کروماتوگرافی فاز گازی GC دارای اطلاعات متمایز کننده است. نتیجه‌های به دست آمده از بررسی

به درون کارتوش سلولزی ۲۰ میلی‌لیتری برای روغن‌گیری با سوکسله منتقل شدند. استخراج روغن با حلال توسط سوکسله معمولی و با استفاده از هگزان انجام شد. از سوکسله ۱۲۰ میلی‌لیتری و دمای گرم کن ۴۰ درجه سلسیوس استفاده شد.

تهیه بیودیزل از روغن افناگردان با درصد اولئیک اسید بالا

بیودیزل تولید شده در آزمایشگاه از روش استخراج روغن توسط Soxhlet با استفاده از محلول متانول ده میلی‌لیتر متانول به ازای هر لیتر روغن (v/v) در حضور کاتالیزور KOH انجام شد و در ادامه جدایی متیل استر (بیودیزل) از گلیسرین که به وسیله قیف دکتور انجام شد. فاز پایین گلیسرول بود و فاز بالایی بیودیزل مورد استفاده قرار گرفت.

استخراج آنتی‌اکسیدانت از پساب کارخانه‌های روغن کشتی زیتون

از محلول لجنی پساب کارخانه‌های روغن کشتی زیتون پس از جداسازی فاز آبی آن با استفاده قیف دکتور و پس از رطوبت‌گیری با محلول دی‌اتیل اتر، به میزان هر ۱ گرم ماده خشک استخراج شد. سپس بخش غیر صابونی مشتق شده از روغن پساب کارخانه‌های روغن کشتی زیتون به وسیله پتاسیم هیدروکسید الکلی (۶۰٪w/w) صابونی شد. به این صورت که ۱۰ میلی‌لیتر اتر پترولیوم به همراه ۶۰ میلی‌لیتر متانول و ۱۰ میلی‌لیتر KOH ۶۰٪ وزنی و ۵ گرم روغن استخراج شده از پساب در درون بالن ریخته شد و مقداری پرل شیشه‌ای به آن افزوده شد (برای همگن نگه داشتن دما). به مدت ۱ ساعت پس از خنک شدن به آن ۱۰۰ میلی‌لیتر آب مقطر و ۱۰۰ میلی‌لیتر دی‌اتیل اتر افزوده شد و بالن به خوبی تکان داده شد. محتویات به درون دکتور ۵۰۰ میلی‌لیتر منتقل شد و پس از ۵ دقیقه محلول دو فاز تشکیل شد فاز بالا به درون دکتور ۵۰۰ میلی‌لیتر دیگر انتقال یافت و به فاز پایین آن ۱۰۰ میلی‌لیتر دی‌اتیل اتر افزوده شد و پس از تکان دادن دوباره دو فاز تشکیل شد. فاز پایین دور ریخته شد و فاز بالا به دکتور دیگر افزوده شد. سپس مرحله بعدی فرایند شستشو انجام گرفت. و در پایان فرایند از نمک سدیم انیدرید سولفات (NaHSO_4) برای آبگیری استفاده شد [۱۷]. سپس بیودیزل به دست آمده با آنتی‌اکسیدانت طبیعی USM و آنتی‌اکسیدانت سنتز شده BHT به میزان ۱۰۰ در یک فرمولاسیون به صورت جداگانه USM و BHT به صورت ترکیبی (BHT + USM) ۲۰۰ ppm تیمار شد.

اندازه‌گیری درصد اسیدهای چرب با استفاده از روش کروماتوگرافی گازی

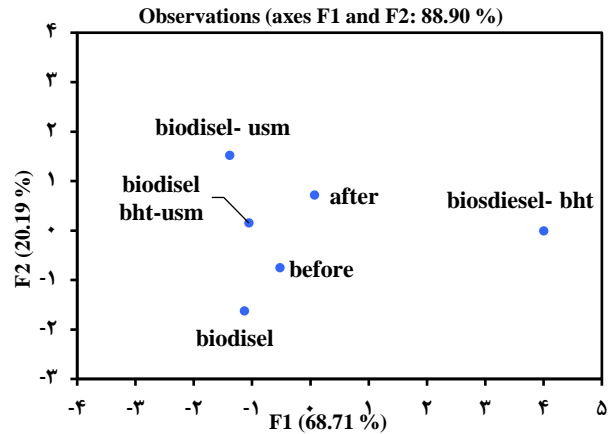
برای اندازه‌گیری درصد اسیدهای چرب از دستگاه کروماتوگرافی

جدول ۱ - بررسی و مطالعه پروفایل اسیدهای چرب در تیمارهای آنتی‌اکسیدانتی با افزودنی آنتی‌اکسیدان طبیعی مشتق شده از پساب کارخانه‌های روغن کنسی USM و آنتی‌اکسیدان سنتز BHT پیش و پس از آون تست

تیمارها	Palmitic acid C۱۶:۰	Palmitoleic acid C۱۶:۱	Stearic acid C۱۸:۰	Oleic acid C۱۸:۱	Linoleic acid C۱۸:۲
biodiesel	۵/۶۷ b	۰ d	۲/۱ b	۹۱/۴a	۰/۸ d
Biodiesel + ۱۰۰ ppm USM	۶/۱۳ b c	۰/۵۹ a	۱/۸ c	۸۷/۹۱ a	۳/۱۷ c
Biodiesel + ۱۰۰ ppm BHT	۷/۳۳ a	۰/۰۷ c	۴/۷ a	۶۶/۹ c	۲۰/۸ d
Biodiesel + BHT ۱۰۰ ppm ۱۰۰ ppm USM	۵/۶ c	۰/۳ b	۱/۸ c	۷۸/۴۶ b	۳/۶۶ c
پیش از انبارداری	۵/۸۸ b	۰/۲۱ b	۳/۰۳ a	۸۶/۵ a	۴/۳۲ b
پس از آون تست	۶/۳۹ a	۰/۳۵ b	۲/۱۵ b	۷۵/۵۹ b	۴/۸۶ b
A پیش از آون تست	***	***	***	***	***
B پس از آون تست	***	***	***	***	***
Axb ارتباط	***	***	***	***	***

نمونه‌های biodiesel + bht و نمونه پس از آون تست (after) در سمت منفی F1 گروه بندی شده‌اند و در طول محور F2 پراکنده شدند. F1 که ۶۸ درصد واریانس را شرح می‌دهد نمونه biodiesel + bht و نمونه پس از آون تست (after) را از بقیه نمونه‌ها جدا کرده است. مولفه دوم که ۲۰ درصد واریانس را شرح می‌دهد، نمونه‌های biodiesel+usm و biodiesel + bht + usm را از نمونه‌های biodiesel و پیش از انبارداری جدا کرده است.

نتیجه‌های به دست آمده از F1 loading نشان می‌دهد که اسکوره‌های مثبت مربوط به اسیدهای چرب palmitic acid، steraric acid و linoleic acid است. این نمودار نشان می‌دهد که تغییرات در نمونه‌های biodiesel + bht و نمونه پس از آون تست (after) مربوط به این اسیدهای چرب (palmitic acid، steraric acid و linoleic acid) بوده است که باعث شده از بقیه نمونه‌ها جدا شوند. اسکوره‌های منفی F1 loading مربوط به اسید چرب oleic acid است که نمونه‌های biodiesel-usm و biodiesel bht+usm، نمونه biodiesel و پیش از انبارداری را از نمونه‌های biodiesel + bht و نمونه پس از آون تست (after) جدا کرده است. بررسی و مطالعه F2 loading نشان می‌دهد که اسکوره‌های مثبت مربوط به اسید چرب palmitoleic acid است که باعث شده نمونه‌های biodiesel-usm و biodiesel bht+usm را از نمونه‌های biodiesel و پیش از انبارداری جدا کند، که می‌تواند مربوط به تغییر در این اسید چرب باشد. اسکوره‌های منفی F2 loading مربوط به اسید چرب steraric acid است که نشان می‌دهد که تغییرات در نمونه‌های biodiesel و پیش از انبارداری مربوط به این اسید چرب بوده است که باعث شده از بقیه نمونه‌ها جدا شوند (شکل ۲).



شکل ۱ - بررسی و مطالعه تحلیل مولفه‌های اصلی تست آنالیز دسته بندی (PCA) در فرمولاسیون پیش و پس از آون تست، پروفایل اسید چرب با استفاده از کروماتوگرافی فاز گازی کروماتوگرافی فاز گازی (GC)

تیمارها، در ۳ گروه متفاوت قرار گرفتند. بیودیزل با دوزهای 100 ppm آنتی‌اکسیدان BHT و USM به صورت جداگانه و به صورت ترکیبی تهیه شدند، هر دو در سمت منفی F1 (مولفه اول) و در سمت مثبت F2 (مولفه دوم) قرار دارند. بیودیزل و نمونه پیش از انبارداری، هر دو در سمت منفی F1 و در سمت منفی F2 قرار دارند. بیودیزل همراه با BHT و پس از آون تست، هر دو در سمت مثبت F1 و در سمت مثبت F2 قرار دارند (شکل ۱).

نمودار (observations) نشان می‌دهد (شکل ۱) که بین biodiesel - bht و نمونه پس از آون تست (after) و بقیه نمونه‌ها تفاوت روشنی وجود دارد. مولفه اول بیش از ۶۸٪ واریانس بین نمونه‌ها را شرح می‌دهد و مولفه دوم ۲۰٪ واریانس را توجیه می‌کند. این نمودار نشان می‌دهد که تمامی نمونه‌های مورد مطالعه به غیر از

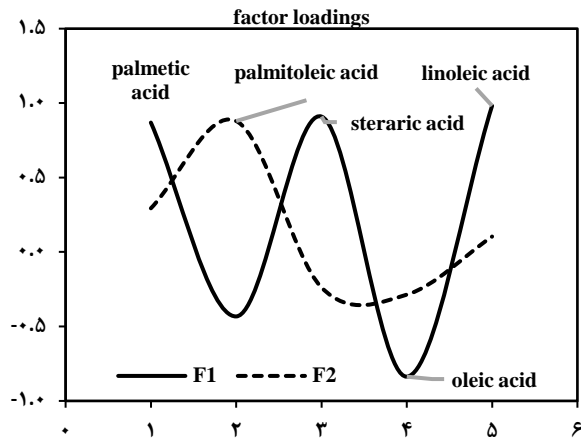
جدول ۳ - مقاومت بیودیزل و درصد کارایی با استفاده از روش رنسیمت در 110°C پس از افزودن مواد غیر صابونی استخراج شده از پساب کارخانه‌های روغن کشی USM و مقایسه با تأثیر آنتی‌اکسیدان سنتز TBHQ

درصد کارایی آنتی‌اکسیدان (ساعت)	مقاومت بیودیزل (ساعت)	فرمولاسیون بیودیزل آنتی‌اکسیدان BHT/USM
۰ d	۷/۰۸ c	بیودیزل
۳/۵۲ c	۷/۵ b	بیودیزل + 100 ppm USM پساب
۱۷/۱۶ b	۹/۲۲ a	بیودیزل + 100 ppm BHT
۲۴/۰۵ a	۹/۵۲ a	بیودیزل BHT 100 ppm + 100 ppm USM

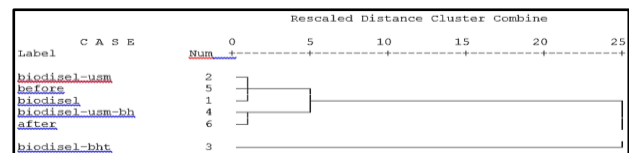
اکسایش فراهم سازد. با بررسی درصد کارایی همان‌گونه انتظار می‌رفت، بیودیزل سنتز و ترکیبی، کارایی بیش‌تر نسبت به طبیعی دارند. ولی آن چه که به خوبی از این مطالعه می‌توان مد نظر قرار داد تأثیر بسیار مثبت BHT در ارتقاء کارایی از ۱۷/۱۶ به ۲۴/۰۵ در فرمولاسیون USM + BHT است که به خوبی نقش هم‌افزایی و تأثیر پذیری آن‌ها را دوباره به اثبات می‌رساند. این نتیجه‌ها در جدول ۳ نشان داده شده است.

افزودن افزودنی‌های با منشأ طبیعی USM و یا آنتی‌اکسیدان سنتز آن BHT پس از پروسه اکسایش توسط آون تست، در پایداری و طولانی کردن زمان نگهداری و یا انبارداری موثر بوده و تغییر معنی‌داری بوده است.

نتیجه‌های به دست آمده نشان می‌دهد که فرایند انبارداری بر روی اسیدهای چرب بیودیزل تأثیر منفی دارد ولی در فرمولاسیون 100 ppm USM این تغییرهای بسیار کم‌تر از افزودن 100 ppm BHT می‌باشد. در حالی که در فرمولاسیون ترکیبی 100 ppm (USM و BHT) به نظر می‌رسد تا حدودی این کاهش درصد اسید چرب جبران شده است. آن چه که در این مطالعه می‌توان گفت این است که USM، طبیعت بسیار نزدیک‌تری از BHT به بیودیزل دارد که این تغییرها در درصد اسیدهای چرب تنها مربوط به بیودیزل تهیه شده از آفتابگردان با درصد اولئیک اسید بالا است. نتیجه‌های به دست آمده همسو با گزارش‌های [۱۸-۲۰] است. همچنین تغییرهای ترانس استریفیکاسیون اسیدهای چرب پس از آون تست در این مطالعه مورد بررسی قرار گرفت، که در واقع فرایند خودکار اکسایش (FAME) است که شامل یک واکنش زنجیره‌ای است که سه اتم هیدروژن و تبدیل آن‌ها به رادیکال‌های آزاد را همان‌گونه که در مرجع [۲۰] به آن اشاره



شکل ۲ - اسکورهای factor loading مرتبط با اسید چرب در بیودیزل پیش و پس از انبارداری و تأثیر فرمولاسیون ساده ترکیبی در گروه‌بندی اسیدهای چرب



شکل ۳ - نمودار بررسی و دسته‌بندی اسید چرب در بیودیزل پیش و پس از تست انبارداری و تأثیر فرمولاسیون ساده ترکیبی در گروه‌بندی اسیدهای چرب

نتیجه‌های PCA شکل ۳ با نتیجه‌های به دست آمده از کلاستر بندی نمونه‌ها همخوانی داشت. کلاستر بندی نمونه‌ها نشان داد که biodiesel+ BHT با فاصله زیاد از سایر نمونه‌ها در یک کلاستر جداگانه قرار گرفته است

نتیجه‌های به دست آمده از بررسی مقاومت بیودیزل و درصد کارایی (روش رنسیمت در 110°C) و بررسی اثر آنتی‌اکسیدانی مواد غیرصابونی استخراج شده از پساب کارخانه‌های روغن کشی (USM) بر بیودیزل مشتق شده از روغن آفتابگردان که به صورت جداگانه و ترکیبی اضافه شد نشان می‌دهد که تفاوت‌ها در سطح ۰/۰۱ معنی‌دار نبوده است در ارتباط با بررسی افزایش پارامتر مقاومت به فرایند اکسایش در فرمولاسیون USM + BHT (۹/۵۲) و BHT به تنهایی (۹/۰۲)، یک افزایش جزئی در فرمولاسیون ترکیبی دیده شد. ولی افزودن USM به تنهایی هر چند که معنی‌دار بوده است ولی در مقایسه با شاهد بیودیزل، تأثیرپذیری آن بسیار بوده است. نتیجه‌های به دست آمده نشان داده که آنتی‌اکسیدان طبیعی در مقایسه با نوع آنتی‌اکسیدان سنتزی، نیاز مبرم دارد که به صورت ترکیبی عمل کنند تا پایداری بیش‌تری را در برابر فساد

قرارگرفتند [۱۸،۱۹،۲۱] ولی این پژوهش، شامل استفاده ترکیبی آنها نمی‌باشد. این پژوهش همچنین تغییر ساختاری بیودیزل را نیز دوباره تأیید می‌کند. هر چند که این تغییرات ساختاری با استفاده از آنتی‌اکسیدان سنتز پیش‌تر در مرجع [۶] نیز گزارش داده شده است.

نتیجه‌گیری

به طور کلی نتیجه آن چه که در این مطالعه از اهمیت بسیار زیادی برخوردار می‌باشد این است که آنتی‌اکسیدان USM به صورت ترکیبی با BHT درصد کارایی بسیار زیادی نسبت به نگهدارنده BHT دارد. در حقیقت در یک فرمولاسیون میزان 100 ppm آنتی‌اکسیدان USM با میزان 100 ppm آنتی‌اکسیدان سنتز BHT سبب بالا بردن و ارتقاء مقاومت بیودیزل و در نتیجه بالا بردن درصد کارایی می‌شود. این پروسه ترکیبی برای اولین در این پژوهش گزارش شده است.

قدردانی

پژوهشگر این طرح شماره، ۶۳۲-I-۶۶۰۲۲۸ از پژوهشگاه ملی مهندسی ژنتیک که پشتیبانی مالی و معنوی این طرح را پذیرفته است، صمیمانه قدردانی می‌نماید.

تاریخ دریافت: ۱۳۹۸/۱۲/۲۰؛ تاریخ پذیرش: ۱۳۹۹/۰۴/۱۶

شده، انجام می‌دهد، که این فرایند می‌تواند در برخی از شرایط از فرایند استریفیکاسیون اسیدهای چرب آزاد نیز (FFA) نیز مشتق شود. در حقیقت عامل اصلی تغییر این فاکتور کیفی بر روی تجاری‌سازی بیودیزل تأثیر گذار است. از سوی دیگر، حل این مشکل که استفاده از آنتی‌اکسیدان‌های سنتز بر اساس تأثیر پذیری و مقاومت به فرایند اکسایش (FFA) در بیودیزل بوده است که در مطالعه پیشین [۱۷] تأثیر پذیری آن به صورت زیر اعلام شده است:

4740NPDA > BHA > NBHTN > MBMTBP > TBHQ > NDTHQ > PY > NEthanox 4760.

نتیجه‌های به دست آمده از مقاومت بیودیزل و درصد کارایی و اثر آنتی‌اکسیدانی با استفاده از روش رنسیمت مشتق شده از بخش غیرصابونی استخراج شده از پساب کارخانه‌های روغن کشی USM و یا سنتزی BHT بر بیودیزل تهیه شده از روغن آفتابگردان با درصد اولیئک اسید بالا در فرایند اکسایش نشان داد که بالاترین کارایی USM در غلظت ۱۰۰ ppm است که افزایش این غلظت سبب کاهش اثر این نگهدارنده در بیودیزل می‌شود. این نتیجه‌ها همسو با نتیجه‌های مرجع [۶] است که بیش‌ترین کارایی بیودیزل با افزودنی‌های سنتزی در غلظت ۱۰۰ ppm را گزارش نموده اند. گرچه مطالعه مربوط به [۶] بر روی دانه روغنی انگور صورت گرفته است، ولی با نتیجه‌های به دست آمده در این پژوهش مطابقت و همخوانی دارد. در واقع روش‌های متفاوتی برای تعیین پایداری اکسیداسیون، انبارداری و مقاومت گرمایی انواع گوناگون بیودیزل با منسأهای متفاوت و در حضور آنتی‌اکسیدانت‌های گوناگون طبیعی و سنتتیکی مانند *Butylhydroxytoluene 2,6-di-tert-* مورد بررسی

مراجع

- [1] Ghobadian B., Developmental Trends of Sustainable Bioenergy Systems at TMU Laboratories, *Journal of Sustainable Bioenergy Systems*, **2**: 11-18 (2012).
- [2] Adeoti I.A., Hawboldt K., Comparison of Biofuel Quality of Waste Derived Oils as a Function of Oil Extraction Methods, *Fuel*, **158**: 183–190 (2015).
- [3] Gunawan F., Kurniawan A., Gunawan I., Ju Y.H., Ayucitra A., Soetaredjo F.E., Ismadji S., Synthesis of Biodiesel from Vegetable Oils Wastewater Sludge by In-Situ Subcritical Methanol Transesterification: Process Evaluation and Optimization, *Biomass and Bioenergy*, **69**: 28–38 (2014).
- [4] Wang J., Cao L., Han S., Effect of Polymeric Cold Flow Improvers on Flow Properties of Biodiesel from Waste Cooking Oil, *Fuel*, **117**: 876–881 (2014).
- [5] Alptekin E., Canakci M., Sanli H., Biodiesel Production from Vegetable Oil and Waste Animal Fats in a Pilot Plant, **34(11)**: 2146–2154 (2014).

- [6] Botella L., Bimbela F., Martín A., Jesús L.A., Sánchez José L., 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 (2014).
- [7] Lafka T.A., Lazou AE, Sinanoglou VJ, Lazos ES., Phenolic and Antioxidant Potential Long Storage Stability of Biodiesel from Vegetable and Used Frying Oils, *Fuel*, **86**: 2596–2602 (2011).
- [8] Ramirez-Verduzco L.F., Rodriguez-Rodriguez J.E., Jaramillo-Jacob A., Predicting Cetane Number, Kinematic Viscosity, Density and Higher Heating Value of Biodiesel from its Fatty Acid Methyl Ester Composition, *Fuel*, **91**: 102-111 (2012).
- [9] James P., Khizer S., An Overview of Biodiesel Oxidation Stability Renewable and Sustainable Energy Reviews, **16(8)**: 5924–5950 (2012).
- [10] Rabiei Z., Tahmasebi Enferadi S., Vannozzi G.P., Use of Unsaponifiable Matter of Grape Seed Oil as Antioxidant Additive for Biodiesel, *WO2007/102122*, (2007).
- [11] Bárbara N.E., Manzanos M.J., María E.G., Guillén M.D., 2,6-Di-Tert-Butyl-Hydroxytoluene and Its Metabolites in Foods Comprehensive Reviews in Food Science and Food Safety, **14(1)**: 67–68 (2015).
- [12] Mekki A., Dhouib A., Sayadi S., Polyphenols Dynamics and Phytotoxicity in Asoil Amended by Olive Mill Wastewaters, *J. Environ. Manage*, **84**: 134–140 (2007).
- [13] Obied H.K., Allen M.S., Bedgood D.R., Bioscreening of Australian Olive Mill Waste Extracts: Biophenol Content, Antioxidant, Antimicrobial and Molluscicidal Activities, *Food Chem Tox*, **45**: 1238–1248 (2007).
- [14] Rana G., Rinaldi M., Introna M., Volatilisation of Substances after Spreading Olive Oil Waste Water on the Soil in a Mediterranean Environment, *Agr Ecosys Environ*; **96**: 49–58 (2003).
- [15] Niaounakis M., Halvadakis CP., “Olive Processing Waste Management Literature Review and Patent Survey”, Waste Management Series, 5, 2nd ed. Elsevier. (2006).
- [16] Dermeche S., Nadour M., Larroche C., Moulti-Mati F., Michaud P., Olive Mill Wastes: Biochemical Characterizations and Valorization Strategies Process Biochemistry, **48**: 1532 (2013).
- [17] Tahmasebi Enferadi S., Rabiei Z., Vannozzi G.P., Protection of Biodiesel Based on Sunflower Oil from Oxidative Degradation by Natural Antioxidants, *HELIA* 29, **44**: 25-33 (2006)
- [18] Bouaid Abderrahim Martinez Mercedes Aracil, Jose., Long Storage Stability of Biodiesel from Vegetable and Used Frying Oils Fuel, **86**: 596–2602 (2007).
- [19] Hoekman S.K., Brocha A., Robbins C., Cenicerros E., Natarajan M., Review of Biodiesel Composition, Properties, and Specifications, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, **16**: 143– 169 (2012).
- [20] Masjuki H.H., Kalam M.A., Imtenan S., Ashraful A.M., Effect of Antioxidants on Oxidation Stability of Biodiesel Derived from Vegetable and Animal Based Feedstocks, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, **30**: 356–370 (2014).

- [21] Kessler B., Weusthuis R., Witholt B., Eggink G., Production of Microbial Polyesters: Fermentation and Downstream Processes, *Adv Biochem Eng Biotechnol*, **71**: 159-182 (2001).