اصطناع الإستر الميتلي لزيت الخروع بوصفه زيت تزليق حيوي

حسين النعساني* د. إيمان البكري د. فرانسوا قره بت*****

الملخص

حُضر الإستر الميتلي لزيت الخروع Castor oil methyl ester (COME) بتفاعل الأسترة التبادلية (transesterification) لزيت الخروع، وكانت الشروط المثلى للتفاعل هي: النسبة المولية زيت الخروع: ميتانول (9:1)، ودرجة الحرارة (65°C)، وتركيز الحفَاز 1% وزنًا من هيدروكسيد البوتاسيوم بالنسبة للزيت، ولمدة ثلاث ساعات مع التحريك بسرعة (600) دورة في الدقيقة. قُيست بعض الخصائص الفيزيائية ذات الصلة (الكثافة – اللزوجة عند الدرجة (40°C) و الدرجة (100°C) – قرينة اللزوجة – نقطة الانصباب – نقطة الوميض) وبعض الخصائص الكيميائية (قرينة الحموضة – قرينة التصبن – قرينة اليود) للإستر المتيلي لزيت الخروع. دُرس الأثر الحراري على قابلية تطاير الإستر المتيلي لزيت الخروع المحضر، وكذلك تآكل صفيحة الحديد وصفيحة النحاس، واختبار الكرات الأربعة Four Ball Tester، وسُجل له طيف الأشعة تحت الحمراء IR وطيف الكروماتوغرافيا الغازية GC-MS. بينت النتائج إمكانية استعمال الإستر المتيلي المحضر بوصفه زيت تزليق حيوي.

الكلمات المفتاحية: الإستر الميتلي لزيت الخروع، زيت الخروع، الأسترة التبادلية، اختبار الكرات الأربعة، زيت تزليق حيوي.

* طالب ماجستير في قسم الكيمياء جامعة دمشق.

** دكتور في قسم الكيمياء جامعة دمشق.

*** دكتور في قسم الكيمياء جامعة دمشق.

Synthesis of Methyl ester Castor Oil as Biolubricant

H. Al-nasani* **Dr. I. AlBakri**** **Dr. F. Karabet*****

Abstract

The Castor oil methyl ester (COME) was prepared by transesterification reaction of castor oil with the following reaction conditions: oil to methanol molar ratio (1:9), catalyst concentration 1% KOH (wt of oil), temperature 65 ℃, reaction time 3h, and mixing speed of 600 rpm. The physicochemical Properties for COME was determined such as: Density, Viscosity at 40 °C and 100 °C , Viscosity Index, Pour point, Flash point, Acid value, Saponification value and Iodine value. The Thermal effect on volatility, The corrosion of the iron plate and the copper plate, Four Ball Tester, Record Fourier-transform infrared spectroscopy (FT-IR) spectrum and Gas Chromatography–Mass Spectrometry (GC-MS) spectrum for COME. The previous analysis was shown that it is possible to use COME as biolubricant.

Key words: methyl ester castor oil, castor oil, transesterification, four ball tester, biolubricant

*Master Student in Department of Chemistry Damascus University.
**Professor in Department of Chemistry Damascus University.
***Professor in Department of Chemistry Damascus University.

1- المقدمة:

تُسبب أنواع الوقود الأحفوري المتوافر حاليًا تهديدًا بيئيًا كبيرًا؛ إذ يعد انبعاث غازات الدفيئة ولا سيما ثنائي أكسيد الكربون سببًا رئيسًا في تغير المناخ وظهور الجفاف وانتشار الأمراض وتغير النظام البيئي وانقراض العديد من الأنواع النباتية والحيوانية [1]. وقد أدى كلٌّ من نضوب احتياطي النفط الخام في العالم وزيادة تكلفته والاهتمام بالحفاظ على الأنواع الحية (Conservation issues) إلى توجيه الاهتمام لإنتاج الزيوت من المواد الحيوية [3,2]. يرتبط الوقود الأحفوري ومشتقاته مثل النفط والفحم والغاز الطبيعي، والتي تستعمل لتلبية احتياجات الإنسان الأساسية، بالآثار البيئية السلبية مثل الاحتباس الحراري [3,2]، وبما أنّ نوع الوقود هذا غير متجدد فهو مهدَد بالنفاذ في المستقبل القريب [4,2].

تعمل المزلقات على تقليل الاحتكاك بين الأسطح المتقابلة لتخفيف الضغط وامتصاص الحرارة. تسبب تلامس الأسطح المتحركة القريبة من بعضها بعضًا ضمن الأجهزة إلى ضغوط تؤدي إلى تآكل في الأسطح المعدنية نتيجة الاحتكاك كما يترافق ذلك بحرارة عالية [5]، لذا يعد تزليق هذه السطوح من أهم القضايا لتجنب تآكلها، إضافة إلى الحرارة الزائدة التي تسبب تلف الأجهزة.

تشكل الزيوت النفطية المستعملة عبئًا كبيرًا على البيئة بوصفها نفايات كيميائية سامة. وقد دلَ أحد التقارير أنّ نحو ثلاثة ملايين طن من زيوت التزليق تُرمى كنفايات بيئية في أوروبا وحدها [6]. لذلك لجأت الصناعة ودور البحوث العلمية إلى تصنيع زيوت التزليق من مصادر نباتية كبدائل للزيوت الأحفورية، وسمَيت زيوت التزليق الحيوية [6]. أدّى التركيز على تطوير اصطناع زيوت التزليق من المصادر المتجددة والقابلة للتحلل والصديقة للبيئة إلى انتشار استعمال الزيوت الحيوية [7].

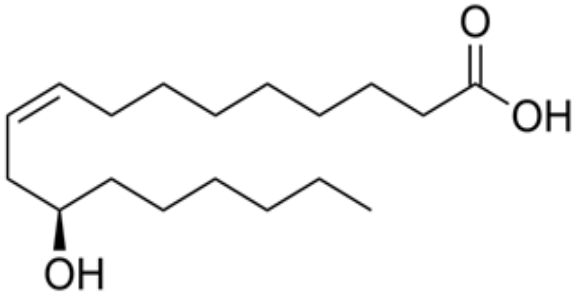
تتميز الزيوت النباتية المستعملة بوصفها زيوت تزليق حيوية؛ مقارنةً بزيوت التزليق المشتقة من النفط؛ بسهولة التحلل biodegradability وسميَتها المنخفضة low toxicity "أي صديقة

للبيئة"، وأدائها الممتاز بوصفها مزلقات بسبب مجموعة الإستر القطبية القادرة على الالتصاق بالأسطح المعدنية [8].

بيّنت بعض الدراسات [11,8,6] أنّ بعض زيوت التزليق القابلة للتحلل الحيوي والمصنعة من زيوت نباتية خام تملك خصائص كمزلقات أفضل من الزيوت المعدنية، إلاّ أنّ الحفاظ على الأمن الغذائي جعل الأبحاث تتجه نحو تصنيع زيوت تزليق حيوية من زيوت غير صالحة للغذاء البشري كزيت الخروع أو تدوير زيوت نباتية مستعملة سابقًا.

أكدت العديد من الدراسات أنّ الأحماض الدسمة الأحادية غير المشبعة مثل الأوليك C18:1 من أفضل المواد المقترحة بوصفها زيوت تزليق [7]، في حين أنّ الأحماض الدسمة الخطية المشبعة ذات التركيز العالي في الزيوت النباتية غير مرغوبة لإنتاج زيوت التزليق، لأنّها تتحول إلى الحالة الفيزيائية الصلبة في درجة حرارة الغرفة ما يؤثر سلبًا في نقطة الانصباب [9].

تؤكد الأبحاث أنَ زيت الخروع هو الزيت النباتي الأكثر استعمالًا في إنتاج زيوت التزليق الحيوية، والذي يحوي بشكل أساسي على نسبة عالية (نحو 90%) من حمض الريزينوليك Ricinoleic acid [8,7].يتميز حمض الريزينوليك بأنّه حمض دسم غير مشبع يملك في بنيته زمرة هيدروكسيل الشكل(1).



الشكل(1) حمض الريزينوليك

2- مواد البحث وطرائقه:

2-1 المواد والأدوات والأجهزة المستخدمة:

المواد: زيت خروع (عينة تجارية)، ميتانول، إيتانول (99.5% ,panreac)، فينول فتالئين (99% ,Fluka) هيدروكسيد الصوديوم (Needham Market)، هيدروكسيد البوتاسيوم (BDH)، حمض الحماضBDH)) حمض كلور الماء (36% ,Acrosorganlcs)، رباعي كلور الكربون (Uni-Chem)، محلول ويجس (Sigma-Aldrich)، تيوسلفات الصوديوم (Avon Chem)، صفائح حديد، صفائح نحاس.

الأجهزة والأدوات: جهاز مطيافية تحت الأحمر FT-IR (Jasco-300E)، جهاز الكروماتوغرافيا الغازية GC-MS(Agilent Technologies 7890A)، ميزان إلكتروني (PRECISA 240A)، سخانة مع محرك مغناطيسي (VELP scientifica)، مجفف كهربائي (Corasiar Heating and Catering LTD)، جهاز قياس نقطة الوميض (Stanhope-Seta)، جهاز المبخر الدوّار (RV 10 digital IKA).

قيست اللزوجة ونقطة الانصباب واختبار الكرات الأربع في مركز البحوث العلمية بدمشق.

2-2 الطرائق العملية المتبعة:

2-2-1 تحضير الإستر الميتلي لزيت الخروع:

حُضر الإستر الميتلي لزيت الخروع (COME) بتفاعل الأسترة التبادلية (transesterification) بين مركبات ثلاثي الغلسيريد الموجودة في التركيب الغلسيريدي لزيت الخروع مع الميتانول بوجود حفّاز قلوي KOH الشكل (2) [9]، وكانت الشروط المثلى للتفاعل هي: النسبة المولية زيت الخروع : الميثانول(9:1) على الترتيب، ودرجة الحرارة (65°C)، وكمية الحفّاز 1% وزنًا من هيدروكسيد البوتاسيوم بالنسبة للزيت، والتسخين لمدة ثلاث ساعات.

خطوات العمل:

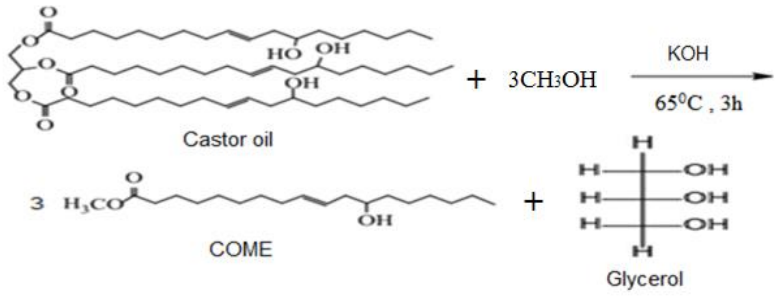
1- وُزن (100g) (ما يعادل 107.13mmol) من زيت الخروع (ثلاثي الغلسيريد لحمض الريزينوليك Mw=932 g/mol) في حوجلة زجاجية ثلاثية العنق سعة (500 ml). حُضر

ميتوكسيد البوتاسيوم بمزج (1g) (ما يعادل 17.824mmol) من هيدروكسيد البوتاسيوم مع (39ml) (ما يعادل964.19mmol) من الميتانول.

2- سُخن زيت الخروع للدرجة (65°C) مع التحريك بمحرك مغناطيسي (600 rpm). وعند الوصول إلى درجة الحرارة المحددة أُضيف ميتوكسيد البوتاسيوم على شكل قطرات إلى وعاء التفاعل، واستمر التفاعل مدة ثلاث ساعات. وُضع المزيج الناتج في قمع الفصل حتى يبرد. أُضيف (50 ml) من الإيتر البترولي لتسريع عملية فصل الإستر الميتلي عن الغلسيرين ثم فصل طور الغليسرين.

3- غُسل باقي المزيج بالماء المقطر الدافئ ثلاث مرات للتخلص من الميتانول وهيدروكسيد البوتاسيوم المتبقي. أُضيف محلول حمض الخل (5%) لتعديل الآثار من هيدروكسيد البوتاسيوم. غُسل المزيج بالماء المقطر الدافئ حتى أصبح pH طبقة الإستر الميتلي لزيت الخروع متعادل (pH=7).

4- بُخر الناتج في المبخر الدوّار عند الدرجة (90°C) لمدة نصف ساعة لفصل الآثار المتبقية من الماء والميتانول والإيتر البترولي وتجفيفها.



الشكل (2) تفاعل الأسترة التبادلية لزيت الخروع

5- حُسب متوسط مردود تفاعل الأسترة التبادلية لزيت الخروع فبلغ 92.4 % (كررت التجارب ثلاث مرات).

2-2-2 طيف تحت الأحمر FT-IR:

سُجل طيف تحت الأحمر لكلّ من عينتي زيت الخروع التجاري وعينة الأستر المتيلي لزيت الخروع المحضر.

2-2-3 طيف الكروماتوغرافيا الغازية GC-MS:

سُجل طيف الكروماتوغرافيا الغازية GC-MS لزيت الخروع التجاري.

2-2-4 دراسة الخصائص الفيزيائية والكيميائية للإستر المتيلي لزيت الخروع:

2-2-4-1 حساب قرينة الحموضة Acid value (Av): [ASTM D-664]

أُضيف (10ml) من الإيتانول إلى (1g) من العينة المدروسة ثم أُضيف مشعر فينول فتالئين، عُوير المحلول بهيدروكسيد الصوديوم (0.05N) المقيس بحمض الحماض (0.05N) حتى الوصول إلى نقطة التعادل، أُجري اختبار العينة الشاهدة بالشروط نفسها وحُسبت قرينة الحموضة معبر عنها بـ (mg KOH/g oil) من القانون:

$$Av = \frac{(V_1 - V_2) \times N \times 56.1}{w}$$

حيث: N- نظامية محلول هيدروكسيد الصوديوم.

V_1 , V_2- الحجم المستهلك من محلول هيدروكسيد الصوديوم اللازم لمعايرة العينة المدروسة والعينة الشاهدة على الترتيب.

W- وزن العينة المدروسة.

2-2-4-2 حساب قرينة التصبّن Saponification value (Sv):[ASTM D5558]

أُضيف (20ml) من هيدروكسيد البوتاسيوم KOH الكحولي المشبع إلى (1g) من العينة المدروسة، رُبط مكثف مرتد إلى دورق التفاعل، ثمّ غُلي المزيج حتى التصبن (لمدة نصف ساعة)، بُرِّد المزيج وعُوير الفائض من KOH (بوجود مشعر فينول فتالئين) بوساطة HCl (0.5N) المقيس، أُجري اختبار عينة شاهدة بالشروط نفسها وحُسبت قرينة التصبن معبر عنها بـ (mg KOH/g oil) من القانون:

$$Sv = \frac{(V_1 - V_2) \times 28.05}{w}$$

حيث: V_1, V_2 – الحجم المستهلك من HCl لمعايرة الشاهد والعينة المدروسة على الترتيب.

W– وزن العينة المدروسة.

2-2-4-3 حساب قرينة اليود Iodine value (Iv): [ASTM D5768 – 02]

حُسبت قرينة اليود بطريقة ويجس **(wij's):** تم حل (0.1g) من العينة في (10ml) من CCl_4 في وعاء مخروطي سعة (250 ml)، أضيف لها (10ml) من محلول ويجس (0.1M ICl)، أغلق الوعاء بالسدادة وتُرك في الظلام لمدة نصف ساعة، أضيف بعد ذلك (15ml) من محلول يوديد البوتاسيوم (10%) و (100 ml) من الماء المقطر، خُلط المزيج جيدًا وعُوير بتيوسلفات الصوديوم (0.1N) باستعمال مشعر مطبوخ النشاء، أُجري اختبار عينة شاهدة بنفس الشروط وحُسبت قرينة اليود معبر عنها بـ (I_2 g/100g oil) باستعمال القانون:

$$Iv = \frac{(V_2 - V_1) \times 1.269}{W}$$

حيث: V_1, V_2 – الحجم المستهلك من تيوسلفات الصوديوم اللازم لمعايرة العينة ومعايرة الشاهد على الترتيب.

W– وزن العينة المدروسة.

2-2-4-4 حساب الكثافة Density (d): [11]

أُخذ بالون معايرة حجم (10 ml) ووُزن فارغًا (m_1). وُضع حجم (V=10 ml) من العينة المدروسة في البالون الموزون، ثم أُعيد وزنه (m_2)، وذلك عند درجة حرارة الغرفة (20°C)، حُسبت الكثافة (Kg/m^3) من القانون:

$$d = \frac{m_2 - m_1}{V}$$

2-2-4-5 حساب اللزوجة viscosity وقرينة اللزوجة viscosity index:

حُسبت اللزوجة عند الدرجة (40°C) والدرجة (100°C) باستعمال جهاز قياس اللزوجة وفق المواصفة ASTM D445 - 19a، وعُينت قرينة اللزوجة من جداول قياسية خاصة وفق مواصفة ASTM D2270 - 10 تبعًا لقيم اللزوجة في الدرجتين (40°C , 100°C).

2-2-4-6 تعين نقطة الانصباب pour point:

عُينت نقطة الانصباب باستعمال جهاز نقطة الانصباب وفق مواصفة ASTM D97 - 17b .

2-2-4-7 تعين نقطة الوميض Flash point:

عُينت نقطة الوميض باستعمال جهاز نقطة الوميض (طريقة الكأس المفتوح) وفق مواصفة . ASTM D92 – 18

2-2-4-8 تحديد أثر الحرارة على قابلية تطاير الإستر المتيلي لزيت الخروع:

يهدف هذا الاختبار إلى معرفة مدى تحمل الزيت المحضر لتغيرات درجة الحرارة ولا سيما أنّ زيوت التزليق تتعرض عادةً إلى درجة حرارة مرتفعة في أثناء تشغيل الأجهزة والآليات.

دُرست قابلية تطاير الإستر المتيلي لزيت الخروع بطريقة الفاقد بالوزن بتغير درجة الحرارة. ضبطت درجة حرارة الفرن عند (100^0C) ووضعت العينة فيه لمدة نصف ساعة. أُخذت العينة وبُردت في المجفف إلى درجة حرارة الغرفة وأُعيد وزنها. أُعيدت العينة مجددًا إلى الفرن عند درجة حرارة مضبوطة (150^0C). كررت عملية التبريد والوزن وإعادة العينة إلى الفرن عند درجات حرارة ($300^0C-250^0C-200^0C$) على التوالي. حُسبت نسبة الفقد المئوية عند كل درجة حرارة مدروسة:

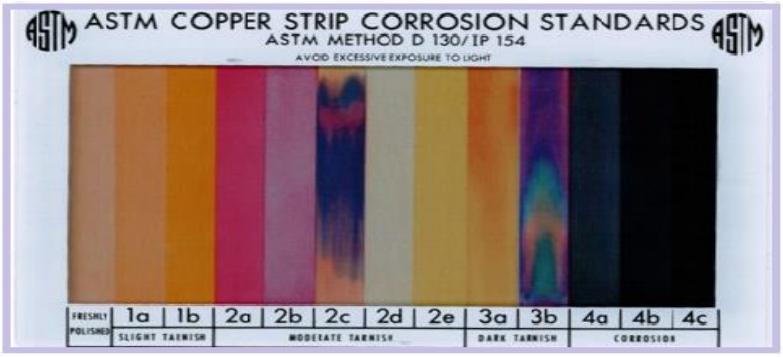
$$\text{نسبة الفقد\%} = \frac{\text{وزن الزيت بعد التسخين والتجفيف}}{\text{وزن الزيت قبل التسخين والتجفيف}} \times 100$$

2-2-4-9 دراسة تآكل صفيحة النحاس والحديد:

من المعروف أنّ البناء الداخلي للمحركات والآلات مصنوعة في الغالب من مواد معدنية كالنحاس والحديد. ومن الممكن أن تتفاعل زيوت التزليق بتقدم الزمن مع سطوح هذه المعادن (في حال تعرضها إلى الأكسدة) مسببةً تآكلها [15].

1- أجريت دراسة تآكل صفيحة النحاس حسب ASTM D-130/IP154 وفق مايلي:

غسلت صفيحة النحاس بالإيتانول وجففت، ثم وضعت بالأنبوب وغمرت بالإستر المتيلي، وضع الأنبوب في حمام التآكل النحاسي عند الدرجة 100^0C لمدة ثلاث ساعات. أُخرجت الصفيحة وغُسلت بالإيتانول وجففت وقورن لونها بألوان مرجعية لصفيحة النحاس الشكل (3).



الشكل (3) ألوان صفيحة النحاس حسب ASTM D-130/ IP154

2- تمّ تنفيذ دراسة تآكل صفيحة الحديد وفق المرحلتين التاليتين:

المرحلة الأولى: تحضير الصفيحة: غُسلت الصفيحة بالماء والصابون ثمّ بمحل عضوي (الغازولين). جففت لمدة نصف ساعة بالفرن عند الدرجة (100°C)، ثمّ بردت بالمجفف لمدة ساعة، وسُجّل وزن الصفيحة قبل الاختبار.

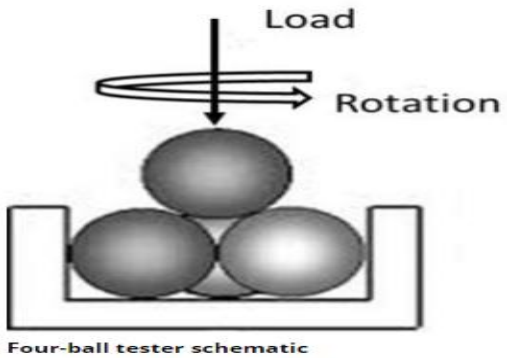
المرحلة الثانية: اختبار التآكل: وضعت الصفيحة ضمن عبوة مغلقة وغمرت بالإستر المتيلي المُحضر. أُخرجت الصفيحة بعد 20 يومًا، وغُسلت كما في المرحلة الأولى، وسُجل وزنها، ثمّ

أُعيدت الصفيحة مجددًا إلى العبوة المغلقة التي تحوي الإستر المتيلي المحضر. كُررت العملية مرات عدة لمدة خمسة أشهر.

2-2-5 اختبارات ميكانيكية:

2-2-5-1 اختبار الكرات الأربعة (حمل الالتحام) Four Ball Tester: [ASTM D2783 – 19]

يُستعمل اختبار الكرات الأربعة والمعروف أيضًا باسم Shell four ball tester لتمييز خصائص المزلقات مثل منع التآكل wear prevention، الضغط الشديد extreme pressure، السلوك الاحتكاكي frictional behavior.



الشكل (4) مخطط اختبار الكرات الاربعة

يتكون جهاز اختبار الكرات الأربعة من وعاء يوضع فيه الزيت والكرات الأربعة كما هو موضح بالشكل (4) حيث تدور الكرة العلوية، وهي على تماس مع الكرات الثلاثة السفلية والتي تكون في وضع ثابت.

يجرى اختبار الضغط الشديد للأربع كرات Four Ball Extreme Pressure Test بهدف تحديد قدرة المزلق على العمل في ظروف الضغوط الشديدة. يبدأ الاختبار بالأحمال المنخفضة (الأحمال التي تعمل فيها المزلقات بشكل جيد)، ثّم يُزاد الحمل تدريجيًا وفقًا لمعايير الاختبار حتى تخفق عملية التزليق، ما يعني أنّ طبقة المزلق لم تعد قادرة على فصل الأسطح المتقابلة

وأصبح هنالك اتصال فيما بينها. وبالخطوة الأخيرة يُزاد الحمل حتى يحدث فشلًا كارثيًا، يسمى هذا الفشل النهائي بالالتحام welding، ويترافق ذلك بحدوث زيادة مستوى الضوضاء وحدوث تغير حاد في إشارة الاحتكاك، وبناءً على أداء المزلق في هذا الاختبار يتم تطوير تراكيب مختلفة بما يتوافق مع الآلية المستعملة.

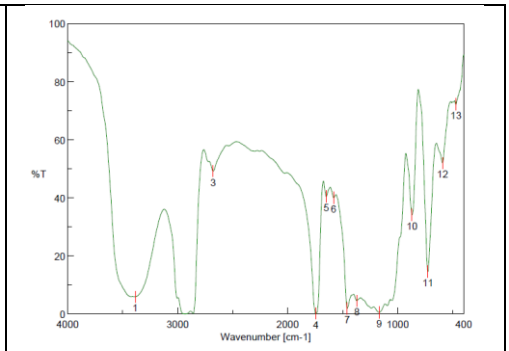
3-النتائج والمناقشة:

3-1 طيف تحت الأحمر FT-IR لزيت الخروع التجاري وللإستر المتيلي المحضر:

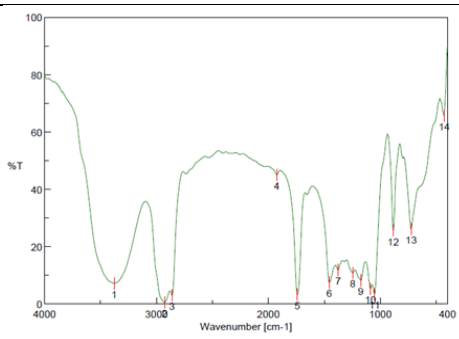
أظهر طيف تحت الأحمر لزيت الخروع الشكل (5) وللإستر المتيلي المحضر الشكل (6) وجود تطابق في عصابات الزمر الوظيفية (الجدول (2))، ويعود سبب ذلك إلى أنّ تفاعل الأسترة التبادلية لزيت الخروع يؤدي إلى تشكل الإستر المتيلي ولكلاهما الزمر الوظيفية نفسها.

الجدول (2): قيم العدد الموجي لبعض الزمر الوظيفية لزيت الخروع التجاري وللإستر المتيلي المحضر

الرابطة	العدد الموجي cm^{-1}	
	زيت الخروع	الإستر المتيلي المحضر
O-H	3384	3376
C-H	2938	2928
C=O	1743	1740
C=C	1648	1650



الشكل (5) طيف ما تحت الاحمر لزيت الخروع التجاري



الشكل (6) طيف ما تحت الاحمر للإستر المتيلي المحضر

3-2 طيف الكروماتوغرافيا الغازية GC-MS لزيت الخروع التجاري:

يُظهر الجدول (1) نتائج طيف الكروماتوغرافيا الغازية GC-MS لزيت الخروع التجاري المعتمد في العمل. أظهرت النتائج احتواء الزيت المدروس 89% من حمض الريزينوليك وهذا ما يتفق مع الدراسات المرجعية [7،8].

الجدول (1): الأحماض الدسمة المكونة لزيت الخروع التجاري ونسبها المئوية

الحموض الدسمة	النسبة المئوية
Palmitic acid (16:0)	1.42
stearic acid (18:0)	1.9
Oleic acid (18:1)	4.6
Linoleic acid (18:2)	3.12
Ricinoleic acid (18:1)	88.96

3-3 الخصائص الفيزيائية والكيميائية لزيت الخروع التجاري والإستر المتيلي المحضر:

بينت النتائج (الجدول (3)) تطابق زيت الخروع التجاري مع مواصفات مرجعية لزيت الخروع [13] من ناحية الكثافة وقرينة الحموضة وقرينة التصبن وقرينة اليود.

أظهرت النتائج (الجدول (3)) تطابق بقيم قرينة اليود لكلٍ من زيت الخروع التجاري وللإستر المتيلي المحضر، ما يؤكد عدم حدوث تفاعلات على الروابط الثنائية، وهذا يتطابق مع نتائج FT-IR المبينة في الفقرة (3-1).

بلغت قرينة تصبن الإستر المتيلي المحضر (185 mg KOH/g oil) وتطابقت هذه القيمة مع مثيلتها للزيت التجاري (184 mg KOH/g oil) وهذا يعود إلى عدم حصول تغّير في تركيز انخفضت قرينة الحموضة من (2.94 mg KOH/g oil) في زيت الخروع التجاري إلى (0.55 mg KOH/g oil) في الإستر المتيلي المحضر؛ بنسبة انخفاض بلغت حوالي **81%**؛ وذلك بسبب تحول الحموض الحرة في زيت الخروع التجاري إلى إسترات متيلية بعد إجراء تفاعل الأسترة التبادلية مما جعل قرينة حموضة الإستر المتيلي لزيت الخروع مناسبة كزيوت تزليق وهذا يتفق مع قرينة حموضة زيوت التزليق التجارية (L_2 , L_1) التي تُستعمل في الأنظمة الهيدروليكية والتوربينية وأنظمة التروس بشكل رئيسي (hydraulic systems, turbines, and gears) [12].

بينت النتائج (الجدول (3)) انخفاض كثافة ولزوجة الإستر المتيلي المحضر مقارنة بزيت الخروع التجاري. في حين أظهر الإستر المتيلي المحضر تحسنًا واضحًا في نقطة الانصباب؛ إذ انخفضت إلى (−31°C) مقارنةً بـ (+2°C) لزيت الخروع التجاري، مما جعل نقطة انصباب الإستر المتيلي المحضر تتطابق مع نقطة انصباب زيت التزليق التجاري (L_1) وتفوق نقطة انصباب زيت التزليق التجاري (L_2) و والزيوت المعدنية لآلات النسيج (15)، ويعود السبب في ذلك إلى تغير البنية الكيميائية لزيت الخروع التجاري أثناء التصنيع من إستيرات حموض دسمة (غلسيريدات) موجودة في الزيت إلى إستيرات حموض دسمة مرتبطة مع الميتانول (إستيرات متيلية) في زيت التزليق المحضر.

بالنظر إلى اللزوجة وقرينة اللزوجة (الجدول (3)) يتبين انخفاض قرينة لزوجة الإستر المتيلي المحضر بشكل واضح مقارنة بقرينة لزوجة زيت الخروع التجاري؛ إذ انخفضت قرينة اللزوجة من 103 لزيت الخروع التجاري إلى 52 لزيت الإستر المتيلي المحضر، وهذا يُشير إلى أنّ الإستر المحضر تتغير لزوجته تغيرًا كبيرًا بتغير درجة الحرارة، ما يحدُّ من إمكانية استعماله في الآلات التي تترافق حركتها بارتفاع درجات الحرارة. وبناءً على ذلك يمكن استعمال الإستر المحضر كزيت تزليق لآلات النسيج، فقد لوحظ من المواصفة القياسية السورية لمتطلبات

الزيوت المعدنية لآلات النسيج (م. ق. س2010/3555) عدم أخذ قرينة اللزوجة بعين الاعتبار بسبب استعمال هذه الآلات في درجات حرارة عادية كما أنّ عمل هذه الآلات يتطلب استعمال زيوت تزليق منخفضة اللزوجة.

بينت مقارنة نتائج اللزوجة عند الدرجة (40°C) للإستر المتيلي لزيت الخروع المحضر مع المواصفة القياسية السورية (م.ق.س 165\1980) لتصنيف الزيوت الصناعية حسب اللزوجة والمواصفة القياسية السورية لمتطلبات الزيوت المعدنية لآلات النسيج (م. ق. س2010/3555) أنّ الإستر المتيلي لزيت الخروع المحضر يطابق مواصفة ISO VG -15.

يُلاحظ من (الجدول (3)) تطابق نقطة وميض الزيت المحضر، والتي بلغت (180°C) مع نقطة وميض زيت التزليق التجاري L_2 وتفوق زيت التزليق التجاري L_1 والزيوت المعدنية لآلات النسيج (15). يُشير ضغط البخار المرتفع للإستر المتيلي المحضر إلى أنّ عملية تخزينه آمنة عند درجة حرارة الغرفة [16].

أظهرت نتائج دراسة تآكل صفيحة الحديد الجدول (3) أنّ النسبة المئوية للفاقد بالوزن خلال خمسة أشهر لم تتجاوز 0.017% وزنًا، أي أنّ الإستر المتيلي المحضر لم يتسبب بتآكل يذكر لصفيحة الحديد.

كما أظهرت نتائج تآكل صفيحة النحاس الجدول (3) أنّ لون صفيحة النحاس بعد الاختبار برتقالي فاتح 1a (الشكل (3))، وهو يقع ضمن تأثير الشائبة الطفيفة Slight (1a - 1b) Tarnish. وهذا يتفق مع المواصفة القياسية السورية لمتطلبات الزيوت المعدنية لآلات النسيج [م. ق. س (15) 2010/3555].

تبين نتائج تآكل صفيحة الحديد والنحاس أنّ الزيت المحضر يمكن استعماله بشكل آمن كمزلق [14].

الجدول (3) الخصائص الفيزيائية والكيميائية لزيت الخروع التجاري وللإستر المتيلي المحضر ومقارنته مع زيوت تزليق تجارية L_1, L_2.

	زيت خروع [13]	زيت خروع تجاري	COME العينة المحضرة [1]	COME [12]	زيوت تزليق تجارية [12]		م .ق .س [2] (15)
					L_1	L_2	2010/3555
الكثافة (20°C) Kg/m3	961	961±0.5	919.6±0.5	916.2	845	860	–
اللزوجة Cst@40℃	–	284.75±0.05	13.76±0.05	15.8	7	13.8	16.5 – 13.5
اللزوجة Cst@100℃	–	23.05±0.05	2.95±0.05	–	2.1	3.4	–
قرينة اللزوجة	–	103±0.5	52±0.5	–	97	95	–
نقطة الانصباب ^0C	–	+2±0.5	-31±0.5	–	−30	−18	−9
نقطة الوميض ^0C	–	305	180	–	150	180	160
قرينة الحموضة mg(KOH)/g oil	3	2.94±0.05	0.55±0.05	0.87	0.38	0.5	0.15
قرينة التصبن mg(KOH)/g oil	185	184±0.5	185±0.5	–	–	–	–
قرينة اليود g I2/100g oil	84	83±0.5	82.6±0.5	–	–	–	–
تآكل صفيحة الحديد% وزنًا			0.017				–
تآكل صفيحة النحاس 3 ساعات /100^0C			1a				1b

(1): (COME) :Castor oil methyl ester.

(2): [م. ق. س (15) 3555/ 2010] المواصفة القياسية السورية لمتطلبات الزيوت المعدنية لآلات النسيج.

3-4 تحديد أثر تغير درجة الحرارة في قابلية تطاير الإستر المتيلي لزيت الخروع:

أظهرت نتائج دراسة فقدان الوزن الذي يتعرض له الإستر المتيلي (الجدول(4)) المحضر لدى تعرضه إلى درجات حرارة متزايدة (لمدة نصف ساعة) حدوث فقدان بالوزن يصل إلى 5.5% عند الدرجة 200°C وفقدان كامل للزيت عند 300°C.

الجدول (4) قابلية تطاير الإستر المتيلي لزيت الخروع عند تعرضه لدرجات حرارة متزايدة (زمن التعرض لكل درجة حرارة 30 دقيقة)

درجة الحرارة °C	نسبة الفقد%
100	1.1
150	3.9
200	5.5
250	17.6
300	94.2

تُؤكد هذه النتائج (الجدول (4)) أنّ الإستر المتيلي المحضر لا يتحمل درجات حرارة مرتفعة ولا ينصح باستعماله كزيت تزليق في درجات حرارة مرتفعة. وهذا يتفق مع ما تمّ ذكره في الفقرة (3-3) بما يتعلق بقرينة اللزوجة.

3-5- اختبار الأربع كرات:

أُجري اختبار الضغط الشديد للكرات الأربعة (حمل الالتحام) للإستر المتيلي المحضر وفق طريقة ASTM D-2783. بلغت قيمة قوة الضغط الشديد قبل حدوث الالتحام ($126\ kg_c$)، مما يُشير إلى إمكانية استعمال زيت التزليق المحضر ضمن آلات لا تزيد قوة الضغط فيها عن ($126\ kg_c$).

4-الاستنتاجات:

حُضر الإستر المتيلي لزيت الخروع بطريقة الأسترة التبادلية، ودُرست خواصه الفيزيائية والكيميائية، وأُجريت عليه بعض الاختبارات الكيميائية والميكانيكية والحرارية لتوصيفه كزيت تزليق.

يمكن تلخيص أهم نتائج اختبارات زيت التزليق المحضر بالتالي:

- بلغت نقطة الوميض للزيت المحضر (180°C) كما بلغت نقطة الانصباب (-31°C) وهذه الموصفات مطابقة لزيوت تزليق تجارية L_1 التي تُستعمل في الأنظمة الهيدروليكية والتوربينية وأنظمة التروس بشكل رئيسي.
- أكدّت دراسة تحديد أثر تغير درجة الحرارة في قابلية تطاير الإستر المتيلي المحضر ضرورة عدم استعمال الزيت المحضر في درجات حرارة مرتفعة. كما أنّ قيمة قرينة اللزوجة المنخفضة (52) للإستر المتيلي المحضر تؤكد هذه النتيجة.
- أظهر الزيت المحضر إمكانية استعماله على الأسطح المعدنية (الحديد والنحاس) دون حدوث تآكل يذكر.
- يلعب زيت التزليق المحضر دورًا في زيادة حمل الالتحام لتحمل لا يزيد عن ($126\ kg_c$).
- تُبين النتائج السابقة إمكانية استعمال زيت الإستر المتيلي المحضر بوصفه زيت تزليق حيوي.

5- المراجع:

[1] Lashof, d.a. and ahuja, d.r. (1990). Relative contribution of greenhouse gases emissions to global warming: nature, 344: 529-531.

[2] Munack, a., Schroder, o., krahl, j., and bunger, j. (2001). comparison of relevant exhaust gas emissions from biodiesel and fossil diesel fuel agricultural engineering.

[3] Saravanan, s., nagarajan, g., sampath, s. (2007). Feasibility study of crude rice bran oil as a diesel substitute in a di-ci engine without modifications: journal of energy for sustainable development, 11(3): pp. 83-95.

[4] Sambo, a.s. (1981) renewable energy technology in Nigeria: journal of agriculture technology, 3(1): 1-4.

[5] Hassan, a.b., abolarin, m.s., nasir, a., and ratchel, u., (2006). Investigation on the use of palm olein as lubrication oil. Leonardo electronic journal of practices and technologies 5(8): 1-8.

[6] Erhan s.z., (2005). The use of soyabean oil in bio base products. Journal of synthetic lubricants, 18(4): 327-346.

[7] Rudnick, l.r., (2006). Automotives gear lubricants. Journal of chemistry and technology, 425–440]

[8] Banerji, r., (1985). Jatropha seed oil for energy: biomass technology, (8): 277-282.

[9] Chandu s. Madankar, subhalaxmi pradhana., s.n. naika. (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.

[10] Ragul karthick elango., kiruthika sathiasivan., chandrasekaran muthukumaran., viruthagiri thangavelu., mathur rajesh., krishnamurthi tamilarasan., (2018). Transesterification of castor oil for biodiesel production: process optimization and characterization. Microchemical journal., https://doi.org/10.1016/j.microc.2018.12.039.

[11] Bilal s, mohammed-dabo i. A, nuhu m, kasim, s. A, almustapha i. H and yamusa y. A., (2013). Production of biolubricant from jatropha curcas seed oil. Journal of chemical engineering and materials science.

[12] José maría encinar., sergio nogales-delgado., nuria sánchez., juan félix gonzález., (2020). Biolubricants from rapeseed and castor oil

transesterification by using titanium isopropoxide as a catalyst: production and characterization: catalysts, 10, 366

[13] Wan aliuddin bin wan razdi., (2012). Characterization and modification of castor oil extracted from the newly malaysian produced castor beans. Faculty of chemical engineering and natural resources university malaysia pahang.

[14] David castro, oscar edwin piamba, jhon jairo olaya., (2016). Corrosiveness of biodiesel obtained from different raw materials on gray cast iron. C.t.f cienc. Tecnol. Futuro vol.6 no.4.

[15] شرف خ.، (2010). دراسة سلوك تآكل الفولاذ الكربوني في الأوساط المائية: مجلة جامعة دمشق للعلوم الهندسية المجلد الثامن والعشرون– العدد الأول).

[16] ابراهيم، باسلة، نظام الدين، أحمد، (1997). تكنولوجيا النفط، كلية العلوم، منشورات جامعة دمشق.

- ASTM D664: Total Acid Number (TAN).
- ASTM D5558: Standard Test Method for Determination of the Saponification Value of Fats and Oils.
- ASTM D5768 - 02 (2018): Standard Test Method for Determination of Iodine Value of Tall Oil Fatty Acids.
- ASTM D445 - 19a: Standard Test Method for Kinematic Viscosity of Transparent and Opaque Liquids (and Calculation of Dynamic Viscosity).
- ASTM D2270 – 10: Standard Practice for Calculating Viscosity Index from Kinematic Viscosity at 40 °C and 100 °C.
- ASTM D97 - 17b: Standard Test Method for Pour Point of Petroleum Products.
- ASTM D92 – 18: Standard Test Method for Flash and Fire Points by Cleveland Open Cup Tester.
- ASTM D2783 – 19: Standard Test Method for Measurement of Extreme-Pressure Properties of Lubricating Fluids (Four-Ball Method).
- ASTM D130: Standard Test Method for Corrosiveness to Copper from Petroleum Products by Copper Strip Test.