

تهیه و بررسی یک روان کننده زیستی بهبود یافته بر پایه روغن کنجد

فریبا رنگ ریز^۱، سعید خدادوست^{۲*}، محسن امامی^۳ و فاطمه زراعت پیشه^۴

۱. دانشجوی کارشناسی ارشد شیمی کاربردی، دانشگاه صنعتی خاتم الانبیاء بهبهان، بهبهان

۲. استادیار شیمی تجزیه، دانشگاه صنعتی خاتم الانبیاء بهبهان، بهبهان

۳. استادیار مهندسی مکانیک، دانشگاه صنعتی خاتم الانبیاء بهبهان، بهبهان

۴. استادیار شیمی آلی، دانشگاه صنعتی خاتم الانبیاء بهبهان، بهبهان

دریافت: دی ۹۸ بازنگری: تیر ۹۹ پذیرش: مرداد ۹۹

چکیده: با توجه به آسیب‌های زیست‌محیطی ناشی از روان‌کننده‌های نفتی، جایگزین کردن آن‌ها با روغن‌های دوستدار طبیعت مورد توجه قرار گرفته است. هدف از این پژوهش، تهیه روان‌کننده زیستی از روغن گیاهی کنجد با اصلاح شیمیایی با واکنش تبادل استری و افزودن مواد پاداکسنده مناسب به آن است. با ایجاد گروه استری، فرآورده‌هایی با ویژگی روان‌کنندگی خوب، شاخص گرانروی بالا، نقطه اشتعال بالا، نقطه ریزش پایین، و داشتن ویژگی‌های سازگار با محیط‌زیست از جمله تخریب‌پذیری بالا و سمیت کم به دست آمد. در مرحله نخست، با کاتالیست استیل کلرید، مولکول‌های تری‌گلیسیرید روغن در واکنش با متانول در دمای ۱۰۰ °C در یک سامانه بازروانی متانول کافت شد و در مرحله بعدی، با آنزیم لیپاز، متیل‌استر به دست آمده بر تری‌متیلول پروپان (TMP) به مدت ۲۴ ساعت در دمای ۵۰ °C، نشانده شد. در مرحله دوم، عامل‌های متفاوت (نسبت مولی الکل به روغن، دما، غلظت آنزیم) در طول فرایند استری شدن بررسی و بهترین شرایط برای متیل‌استر کنجد با تری‌متیلول پروپان به دست آمد. همچنین، آزمون گرماسنجی پویایی تفاضلی (DSC) و گرانروی نمونه تهیه شده بررسی شد.

واژه‌های کلیدی: روان‌کننده، روغن کنجد، واکنش تبادل استری، تری‌متیلول پروپان.

مقدمه

پایدار تعریف کرد. روان‌کننده‌های زیستی حتماً از روغن‌های گیاهی به دست نمی‌آیند، اما به‌طور معمول از این روغن‌ها مشتق می‌شوند. افزون‌براین، آن‌ها را می‌توان به‌عنوان منابع تجدیدپذیر طبقه‌بندی کرد. همچنین، روان‌کننده‌های زیستی ممکن است استرهای تهیه‌ای باشند که از منابع طبیعی متفاوت مانند چربی‌های جامد مشتق شده‌اند. تا به امروز، بسیاری از روغن‌های خوراکی (آفتاب‌گردان، کلزا، سویا، هسته نخل، نارگیل، کانولا، زیتون) و غیرخوراکی (زیتروفا، کارانجا، کرچک) برای تولید روان‌کننده‌های

امروزه، نفت خام مبتنی بر سوخت‌های فسیلی به‌عنوان ماده خام برای تولید انواع سوخت و روان‌کننده‌ها استفاده می‌شود. با این حال، علاقه جدیدی به روان‌کننده‌های زیستی وجود دارد. تهیه روان‌کننده‌های زیستی به‌عنوان جایگزینی برای روغن‌های نفتی با کاربردهای متفاوت به‌ویژه در صنایع ماشین‌کاری و خودرو اهمیت زیادی پیدا کرده است. روان‌کننده‌های زیستی را می‌توان به‌عنوان فرآورده‌هایی با سمیت کم، تجزیه‌پذیری بالا و همچنین، تولید

زیستی استفاده شده‌اند [۱ تا ۵].

گلیسرول به دست می‌آید. گلیسرول که یک فراورده جانبی است، با استخراج آب حذف می‌شود. اگر الکل متیل استفاده شود، فراورده نهایی یک متیل استر و اگر الکل اتیل استفاده شود، فراورده نهایی اتیل استر است. واکنش تبادل استری، فرایند مبادله گروه "R" یک استر با گروه "R" یک الکل است. همچنین، می‌توان با افزودن اسید یا کاتالیست‌های پایه، واکنش را تسریع کرد [۸]. شکل ۱ واکنش تولید متیل استر از تری‌گلیسرید را نشان می‌دهد.

پیوندهای دوگانه و گروه β -CH اجزاء الکلی در تری‌گلیسریدها، منجر به اکسایش و بی‌ثباتی گرمایی می‌شوند. حضور اتم هیدروژن در موقعیت بتا نسبت به گروه هیدروکسیل در مولکول گلیسرول می‌تواند با واکنش تبادل استری حل شود. در این فرایند، گلیسرول با یک الکل چند عاملی که اتم هیدروژن بتا ندارد یعنی نتوپنتیل گلیکول (NPG^3)، تری‌متیلپروپان (TMP^4)، پنتاریتول (PE^5) جایگزین می‌شود [۴ و ۵]. کیفیت و ویژگی فیزیکی روغن‌های گیاهی به شدت متأثر از پیوندهای دوگانه و ایزومری سیس و ترانس است [۱ و ۴]. محدودیت‌های روغن‌های گیاهی از قبیل مقاومت اکسایشی و گرمایی ضعیف و رفتار نامطلوب در دمای پایین را می‌توان با مواد افزودنی نیز بهبود بخشید. این افزودنی‌ها می‌توانند حداکثر تا ۵٪ وزنی روغن‌ها را تشکیل دهند. حضور افزودنی‌ها موجب بهبود ویژگی روان کاری روان‌کننده‌های زیستی در مهار خوردگی، کاهش اصطکاک و تقویت ویژگی‌های پوششی بر سطوح می‌شود. به طور کلی استرها به همراه افزودنی‌های زیست تخریب پذیر در مقایسه با روغن‌های خالص، ویژگی ضدسایشی بهتری دارند. یکی از انواع افزودنی‌ها پاداکسنده‌ها هستند. آنتی اکسیدان‌ها مکمل‌هایی هستند که با کاهش دادن تخریب اکسایشی، برای تأخیر یا جلوگیری از فرایند اکسایش روان‌کننده‌ها استفاده می‌شوند. این مواد افزودنی در فرایند اتواکسایش از راه‌های متفاوت، با توجه به ساختار و سازوکار روان‌کننده‌ها، مداخله می‌کنند. پاداکسنده‌های بوتیل‌هیدروکسی‌تولوئن (BHT^6) و دی‌آکیل‌دی‌تیوفسفات روی (ZDDP^7) از جمله

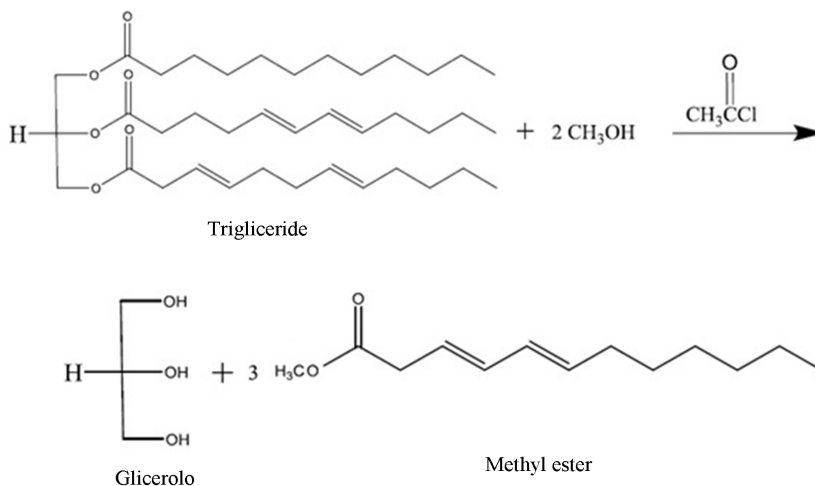
روان‌کننده به ماده‌ای گفته می‌شود که هنگام در تماس قرارگرفتن دو سطح، مقدار نیروی مقاوم در برابر حرکت (یا نیروی اصطکاک) را کاهش می‌دهد و در نتیجه نیروی لازم برای آغاز و ادامه حرکت بین سطوح را کم می‌کند [۶ و ۷]. امروزه روان‌کننده‌های پایه گیاهی محدودی برای به کارگیری در موتور خودرو تولید شده است [۸] ولی به دلیل پایداری اکسایشی ضعیف‌تر و نقطه اشتعال پایین‌تر روغن‌های گیاهی نیاز به برخی اصلاحات در آن‌ها وجود دارد [۹ و ۱۰]. جایگزینی حتی بخش کوچکی از کل مصرف روان‌کننده‌ها با روان‌کننده‌های پایه‌زیستی اثر زیادی بر مسائل زیست‌محیطی و اقتصادی خواهد داشت. با تغییر در ساختار شیمیایی روغن‌های گیاهی می‌توان ویژگی‌های فیزیکی و شیمیایی آن‌ها را بهبود بخشید. بنابراین، روان‌کننده‌های زیستی با عملکرد فنی بالا، در بسیاری موارد می‌توانند عملکرد بهتری نسبت به روغن‌های معدنی داشته باشند. عدم پایداری اکسایش و دمای ریزش به نسبت بالا از عوامل محدودکننده عملکرد روان‌کننده‌های زیستی به ویژه روغن‌های گیاهی هستند. روش‌های متفاوتی برای بهبود این ویژگی نامطلوب وجود دارد. برای مثال، می‌توان به اصلاح شیمیایی (مانند تشکیل استولید^۱، هیدروژن‌دارشدن گرینشی، اپوکسیدشدن، بازشدن حلقه‌های اضافه‌شده و یا استیلشدن پس از اپوکسیدشدن، استری‌شدن ترانس)، و افزودن مواد افزودنی (شامل پاداکسنده^۲، پاک‌کننده‌ها و پراکننده‌ها، اصلاح‌کننده‌های گرانروی، نانوذرات، مهارکننده‌های خوردگی و ...) اشاره کرد. از میان این روش‌ها، اصلاح شیمیایی می‌تواند با بهبود ویژگی فیزیکی و افزایش پایداری اکسایشی روغن‌های گیاهی در بازه دمایی گسترده، ویژگی‌های روغن‌های گیاهی را مطلوب‌تر کند. یکی از روش‌های اصلاح شیمیایی واکنش تبادل استری است. واکنش تبادل استری در واقع تبدیل یک استر به استر دیگر از راه واکنش آلکوکسی است و سبب بهبود پایداری اکسایشی و بهبود ویژگی‌های دمای پایین روغن گیاهی می‌شود. در این فرایند، از هر مولکول تری‌گلیسرید، سه مولکول مونواستر و یک مولکول

1. Estolide
2. Antioxidant
3. Neopentyl glycol
4. Trimethylolpropane

5. Pentaerythritol
6. Butylatedhydroxytoluene
7. Zinc dialkyldithiophosphates

ایجاد مقاومت سایشی نیز دارد. سازوکارهای متفاوتی برای این ترکیب پیشنهاد شده است مانند الف) فعالیت اکسایشی از راه واکنش با هیدروپروکسیدها یا رادیکال‌های پروکسی، ب) فعالیت‌های کاتالیستی از راه جذب شیمیایی بر فلزات یا آب‌کافت و ج) تخریب گرمایی ZDDP [۱۲ تا ۱۴]. هدف از ارایه این پژوهش، تهیه یک روان کننده صنعتی بر پایه روغن‌های گیاهی بود. براین پایه، روغن گیاهی کنجد برای تهیه یک روان کننده و برای بهبود ویژگی روان‌کنندگی آن از واکنش تبادل استری استفاده شد. با ایجاد گروه استری، فرآورده‌ای با ویژگی روان‌کنندگی خوب، گرانروی بالا و ویژگی‌های سازگار با محیط زیست مانند تخریب‌پذیری بالا و سمیت کم به دست آمد. در مرحله بعد مواد پاداکسیده متفاوتی به روان کننده افزوده شد.

پاداکسندهایی هستند که به‌طور متداول استفاده می‌شوند. BHT بودری سفید رنگ با وزن ملکولی پایین، و یک نوع پاداکسنده فنلی است (شکل ۲). تنوع ساختاری پاداکسندهای فنلی می‌تواند نقش مهمی در ویژگی فیزیکی آن‌ها ایفا کند و منجر به تفاوت‌های فعالیت پاداکسندگی آن‌ها شود. در ساختار BHT حلقه فنل شامل دو گروه ترشری بوتیل است که به‌عنوان پاداکسندهای اولیه بسیار مؤثر هستند و کاربرد زیادی در مهار واکنش‌های زنجیره‌ای رادیکالی دارند. جایگزین‌های الکترون‌دهنده از قبیل متیل و ترشری بوتیل بر موقعیت‌های ۲، ۴ و ۶ فعالیت پاداکسندگی فنل را افزایش می‌دهند که ناشی از کاهش پیدا کردن گروه O-H فنلی و تثبیت رادیکال فنوکسیل با اثرات القایی است. افزون‌براین، جایگزینی‌ها در موقعیت ارتو، موجب می‌شود تا واکنش‌های ناخواسته مانند پراکسایش به حداقل برسد [۱۱]. دی‌آلکیل‌دی‌تیوفسفات روی (ZDDP) بیشتر به‌عنوان پاداکسنده استفاده می‌شود ولی کاربردهای دیگری مانند



شکل ۱ واکنش تولید متیل استر از تری‌گلیسرید

هوا و سازگاری خوب با شرایط آب‌وهوایی ایران، به‌عنوان یک پتانسیل مناسب برای تولید روغن به‌عنوان ماده اولیه روان کننده به‌کارگرفته شد. روغن کنجد از اسیدهای چرب اشباع و غیراشباع تشکیل شده است. درصد ترکیب اسیدهای چرب روغن کنجد در جدول ۱ آورده شده است [۱۵].

بخش تجربی

انتخاب روغن گیاهی پایه

شناسایی ماده اولیه مناسب برای تولید روان کننده زیستی در هر منطقه مهم‌ترین مسأله‌ای است که باید با توجه به شرایط اقلیم و آب‌وهوایی انجام شود. از این رو، گیاه کنجد که یکی از گیاهان بومی ایران است، با توجه به تحمل نسبی به شوری خاک و خشکی

جدول ۱ درصد ترکیب اسیدهای چرب روغن کنجد [۱۵]

نوع اسید چرب	زنجیر کربنی*	کمترین درصد	بیشترین درصد
پالمیتیک اسید	C16:0	۷٫۰٪	۱۲٫۰٪
پالمیتولیک اسید	C16:1	ناچیز	۰٫۵٪
استئاریک اسید	C18:0	۳٫۵٪	۶٫۰٪
اولئیک اسید	C18:1	۳۵٫۰٪	۵۰٫۰٪
لینولئیک اسید	C18:2	۳۵٫۰٪	۵۰٫۰٪
لینولئیک اسید	C18:3	ناچیز	۱٫۰٪
ایکوسنوئیک اسید	C20:1	ناچیز	۱٫۰٪

* عدد نخست پس از "C" نشان دهنده تعداد اتم‌های کربن و عدد دوم بیانگر تعداد پیوند دوگانه است.

برای متوقف کردن واکنش و خنثی کردن کاتالیست به آن افزوده شد. مخلوط درون بالن به چند لوله گریزانه منتقل و سپس، به مدت ۳۰ ثانیه به شدت هم‌زده شد و پس از آن، ۱۰ دقیقه با سرعت ۴۷۰۰ دور بر دقیقه گریزانه شد. فاز آلی (متیل استر کنجد) با سرنگ از فاز آبی جدا و فاز آبی با دستگاه سوانگاری^۱ مایع با عملکرد بالا (HPLC) تجزیه شد.

واکنش استری شدن متیل استر کنجد با تری‌متیلول پروپان

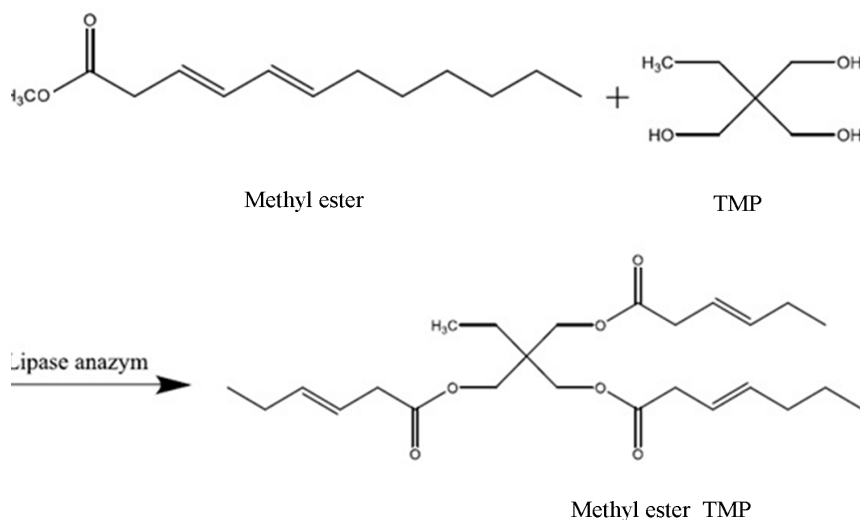
واکنش تبادل استری واکنشی است که در آن مولکول تری-گلیسرید با سه مول متانول واکنش می‌دهد تا گلیسرول و ترکیبات متیل استرهای اسید چرب را ایجاد کند. در این واکنش، متیل استرهای مشتق شده از روغن‌های گیاهی با الکل‌های چندعاملی (پلی‌آل)، فرایند معکوس واکنش ترانس استری شدن است که در آن گلیسرول با یک پلی‌آل تجاری جایگزین می‌شود. مهمترین مزیت استفاده از پلی‌آل به جای گلیسرول این است که عدم وجود اتم هیدروژن، پایداری گرمایی روان‌کننده را در دماهای بالا، از راه جلوگیری از واکنش‌هایی که منجر به تولید اسیدهای چرب آزاد می‌شوند، حفظ می‌کند [۱۶].

در این پژوهش، از تری‌متیلول پروپان (TMP) با ساختار نشان داده شده در شکل ۵ استفاده شد. پس از انجام محاسبات استوکیومتری ۲۶/۲۴ گرم متیل استر کنجد و ۴/۱۴۹ گرم تری‌متیلول پروپان (TMP) (به عبارتی دیگر با نسبت ۱:۳) و همچنین، ۱/۲۲ گرم آنزیم لیباز (به‌عنوان کاتالیست) اندازه‌گیری شدند و به همراه یک آهن‌ربا برای هم‌زدن مداوم به یک بالن حجمی منتقل شدند. بالن در حمام پارافین، بر گرم‌کن-همزن قرارداد شد و پس از قراردادن درپوش، آب‌بندی شد. دمای روغن در ۵۰°C ثابت نگه‌داشته و واکنش به مدت ۲۴ ساعت دنبال شد. سپس، نمونه به چند لوله گریزانه منتقل و به مدت ۵ دقیقه با سرعت ۶۸۰۰ دور بر دقیقه گریزانه شد. سپس، فرآورده با سرنگ از صفحه‌های حاوی آنزیم جمع‌آوری و جداسازی شد. واکنش تولید استر TMP روغن کنجد در شکل ۲ نشان داده شده است.

روغن دانه کنجد با وجود داشتن حدود ۸۵٪ اسیدهای چرب غیراشباع، مقاوم‌ترین روغن گیاهی به اکسایش است. تاکنون دلیل این برتری ناشناخته باقی مانده است. اما بیشتر پژوهشگران پایداری اکسایش قابل توجه روغن کنجد را به وجود مواد غیرصابونی‌شونده لیگنانی (سزامول، سزامولین و سزامین) در آن نسبت داده‌اند. این ترکیب پایداری بی‌همتایی دارد و می‌تواند برای بهبود ویژگی پایداری روان‌کننده‌ها به کار گرفته شود.

واکنش تبادل استری

برای انجام آزمایش‌های تجربی، ابتدا محلول متانول-هگزان با نسبت حجمی ۴:۱ تهیه شد. برای آماده‌سازی نمونه، ۷/۱ میلی‌لیتر محلول متانول-هگزان به یک بالن دو دهانه به حجم ۱۰۰ میلی‌لیتر منتقل شد. سپس، ۵۰ میلی‌لیتر روغن کنجد با میانگین جرم مولکولی ۸۷۴/۴ g/mol به بالن یادشده منتقل شد. پس از آن با سرنگ میکرو، ۷۰۰ میکرولیتر از کاتالیست استیل کلرید به بالن افزوده شد. یک مگنت برای ایجاد گردش مغناطیسی درون بالن قرار داده شد و سپس، بالن در یک سامانه بازروانی تحت جریان گاز آرگون، آب‌بندی شد. پس از آن بالن در حمام پارافین، بر گرم‌کن-همزن قرارداد شد. برای انجام واکنش، دمای پارافین یک ساعت در ۱۰۰°C ثابت نگه‌داشته شد. در مرحله بعدی، بالن در دمای اتاق خنک و مقدار ۷/۱ میلی‌لیتر محلول پتاسیم‌هیدروژن کربنات ۱۰٪w/w KHCO_3 به آرامی



شکل ۲ واکنش تولید متیل استر TMP روغن کنجد

$$\text{درصد تبدیل} = ((A_i - A_f)/A_i) \times 100 \quad (2)$$

که در آن، A_i و A_f اسیدینگی اولیه و نهایی هستند. نتایج و تبدیل‌ها با اصلاح برآوردشده گروه هیدروکسیل محاسبه شده از کاهش اسیدینگی، آرایه می‌شود.

افزودن پاداکسنده‌ها

در این مرحله ۱۰۰ میلی‌لیتر نمونه روان کننده تهیه شده به یک لوله آزمایش منتقل شد و ۲ w/w٪ از پاداکسنده دی‌آکیل‌دی‌تیوفسفات روی (ZDDP^۲) به آن افزوده و در آن حل شد. به‌طور جداگانه، ۱۰۰ میلی‌لیتر نمونه روان کننده تهیه شده اندازه‌گیری و به یک لوله آزمایش منتقل و ۲ w/w٪ پاداکسنده بوتیل‌هیدروکسی‌تولوئن (BHT^۳) به آن افزوده شد. سپس، نیم ساعت در دمای ۴۵ °C با حمام بن ماری گرمادهی و در آن حل شد. از فراورده‌های به‌دست آمده، ۱۰ میلی‌لیتر نمونه روان کننده حاوی ZDDP و ۱۰ میلی‌لیتر نمونه روان کننده حاوی BHT انتخاب و تأثیر پاداکسنده‌ها بر پایداری گرمایی روان کننده‌ها، با

تعیین شرایط بهینه و اسیدینگی^۱

برای تعیین بهترین شرایط واکنش، واکنش در دماهای متفاوت (۴۰، ۴۵، ۵۰، ۵۵ و ۶۰ °C) و غلظت‌های متفاوت آنزیم (۰/۵، ۱، ۲، ۳، ۴، ۵ و ۶ W/W٪) در محیط واکنش انجام و بهترین شرایط برای استرهای SFAD-TMP یافت شد. تبدیل اسیدهای چرب به استر برای هر واکنش برپایه تفاوت اسیدینگی بین پیش‌ماده و محلول به‌دست آمده اندازه‌گیری شد. به‌طور ویژه ۱۰۰ میلی‌لیتر از فراورده در ۴۰ میلی‌لیتر محلول استون-اتانول (۱:۱ v/v) رقیق شد. سپس، با تیتراژ کردن با NaOH [0.04 M] دنبال شد و اسیدینگی با معادله ۱ محاسبه شد.

$$\text{اسیدینگی (\%)} = (V \times M \times FA) / W \quad (1)$$

که در آن، V حجم NaOH مصرفی برای تیتراژ کردن، M مولاریته NaOH، FA وزن مولکولی اسیدهای چرب و W وزن نمونه بر حسب گرم برای تیتراژ کردن است. همچنین، تبدیل اسیدهای چرب آزاد به فراورده‌های تیتراژ کردن با معادله ۲ اندازه‌گیری شد.

1. Acidity

2. Zinc dialkyldithiophosphates

3. Butylatedhydroxytoluene

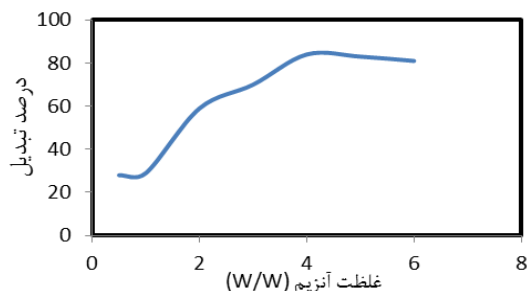
دمای °C ۵۰ بهترین بازده به دست آمده است.

دستگاه گرماسنجی پویسی تفاضلی (DSC) بررسی شد.

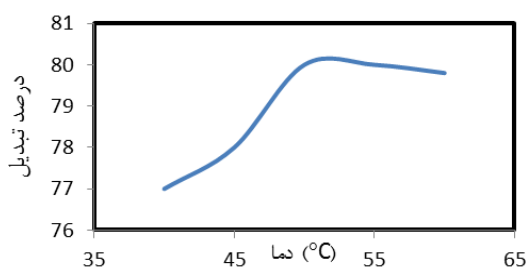
نتیجه‌ها و بحث

سوانگاری مایع با عملکرد بالا (HPLC)

برای ردیابی گلیسرول تولیدشده از واکنش روغن کنجد در برابر متانول در حضور کاتالیست استیل کلرید از دستگاه سوانگاری مایع با عملکرد بالا (HPLC) استفاده شد. بدین ترتیب که در ابتدا محلول استاندارد 10 ppm از گلیسرول در حلال اتانول تهیه و در شرایط بهینه فاز متحرک (۵۰ درصد آب دویار تقطیر و ۵۰ درصد متانول)، زمان بازداری (t_R) و سطح زیر پیک ماده گلیسرول به دست آمد. در گام بعدی فرآورده تولیدشده از واکنش بالا به دستگاه HPLC (مدل KNAUER smartline، مجهز به سامانه چهارحلاله مدل K1001، سامانه آشکارسازی فرابنفش - مرئی مدل 2600 تنظیم شده در طول موج 225 nm) تزریق شد. با توجه به زمان بازداری شناسایی کیفی و سطح زیر پیک، اندازه‌گیری کمی انجام شد (شکل ۸). با مقایسه دو سوانگاشت به دست آمده از نمونه استاندارد و نمونه تهیه شده مشخص شد که فرآورده به خوبی تشکیل شده است.



شکل ۳ نمودار تأثیر غلظت آنزیم لیپاز بر درصد تبدیل واکنش



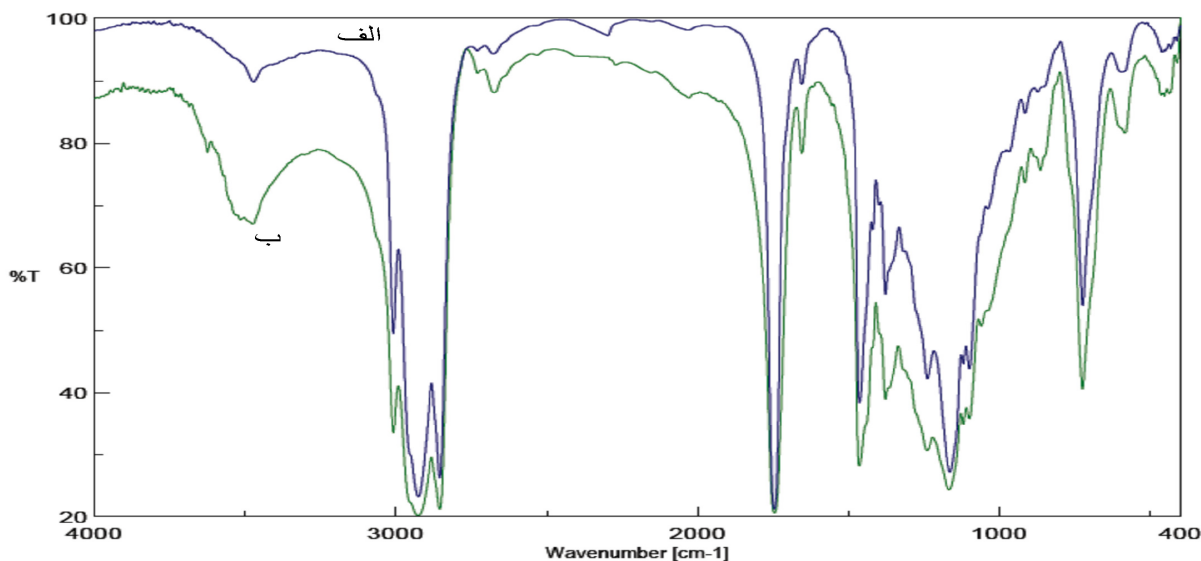
شکل ۴ نمودار تأثیر دما بر درصد تبدیل واکنش

بهینه‌سازی غلظت کاتالیست و دما

برای تعیین بهترین غلظت آنزیم لیپاز که در واکنش استری کردن روغن کنجد به عنوان کاتالیست به کار گرفته می‌شود، نمونه‌های حاوی نسبت ۱:۳ از متیل استر کنجد و TMP با غلظت‌های ۰/۵ تا ۶ درصد وزنی از آنزیم لیپاز بررسی شدند. در شکل ۳ نمودار تأثیر غلظت آنزیم لیپاز بر درصد تبدیل واکنش نشان داده شده است. از نتایج به دست آمده مشخص شد که در غلظت ۴ درصد وزنی آنزیم لیپاز، بهترین بازده به دست می‌آید. برای تعیین دمای بهینه در واکنش استری شدن روغن کنجد، نمونه‌های حاوی نسبت ۱:۳ از متیل استر کنجد و TMP با ۴ درصد وزنی از آنزیم لیپاز به بالن‌های حجمی منتقل شدند و هر کدام به مدت ۲۴ ساعت در دماهای (۴۰، ۴۵، ۵۰، ۵۵ و ۶۰) قرار گرفتند (شکل ۴). نمودار این شکل نشان می‌دهد که در

مقایسه طیف FTIR متیل استر و روان کننده روغن کنجد

در شکل ۵ طیف‌های FTIR متیل استر روغن کنجد و متیل استر TMP روغن کنجد نشان داده شده‌اند. در هر دو طیف، نوار جذبی در ناحیه 1745 cm^{-1} حاکی از وجود گروه‌های عاملی C=O استری و نوار ناحیه 1165 cm^{-1} مربوط به C-O استر است. در ناحیه 3474 cm^{-1} در شکل ۵-ب، پیک متوسطی دیده می‌شود که می‌تواند مربوط به گروه هیدروکسیل (OH) موجود در متانول همراه با متیل استر TMP باشد که خود دلیل بر انجام شدن چشمگیر واکنش استری شدن روان کننده است [۱۳ و ۱۴].



شکل ۵ طیف‌های FTIR (الف) متیل استر روغن کنجد و (ب) متیل استر TMP روغن کنجد

آزادسازی گرما همراه است، یک پیک در نمودار مشاهده می‌شود. پیک دوم در این شکل به احتمال مربوط به فرایند تخریب نمونه و تولید فراورده‌های متفاوت جانبی است. نمودار شکل ۱۳ که مربوط به روان کننده تهیه شده با پاداکسنده BHT است، نشان می‌دهد که اکسایش نمونه در دمای $422/47^{\circ}\text{C}$ انجام شده و انرژی گرمایی آن $652/3\text{ J/g}$ است. در حالی که با توجه به شکل ۱۴، روان کننده تهیه شده با پاداکسنده ZDDP در دمای گرماسنجی پوششی تفاضلی $428/30^{\circ}\text{C}$ اکسید شده و انرژی گرمایی اکسایش آن $696/6\text{ J/g}$ است. مقایسه نتیجه‌های به دست آمده از این تجزیه نشان دهنده آن است که پاداکسنده ZDDP نسبت به پاداکسنده BHT در افزایش پایداری و به تأخیر افتادن اکسایش روان کننده تأثیر بیشتری دارد. همچنین، مقایسه پیک دوم در نمودار شکل‌های ۶ و ۷ نشان می‌دهد که تخریب گرمایی روان کننده تهیه شده با پاداکسنده ZDDP با تأخیر بیشتر و در دمای بالاتری انجام شده است. این موضوع بیانگر آن است که پاداکسنده ZDDP نسبت به پاداکسنده BHT نقش مؤثرتری در بهبود پایداری گرمایی روان کننده تهیه شده از روغن گیاهی دانه کنجد ایفا می‌کند.

تجزیه گرماسنجی پوششی تفاضلی (DSC)

روش گرماسنجی پوششی تفاضلی بر پایه تفاوت جریان گرما بین نمونه و مرجع، طراحی شده است. در واقع این روش یک بررسی گرمایی است که در آن تفاوت در مقدار گرما مورد نیاز برای افزایش دمای نمونه و مرجع، به عنوان یک تابع دما اندازه‌گیری می‌شود. یکی از کاربردهای مهم این آزمون، تعیین پایداری اکسایش نمونه است. در این آزمون شکل پیک نمودار مربوط می‌تواند نشان دهنده نوع رویداد گرمایی پدید آمده باشد. برای مثال، تغییر ساختار بلوری و ذوب به صورت پیک تیز نمایان می‌شوند، در حالی که تجزیه گرمایی و واکنش‌های شیمیایی به صورت پیک پهن در می‌آیند. از سطح زیر پیک، اطلاعات مفیدی از مقدار گرمای تبادل شده به دست می‌آید که می‌تواند به محاسبه گرمای واکنش کمک کند [۱۷]. فرایندهای گرماگیر پیکی به سمت پایین و فرایندهای گرماده پیکی به سمت بالا دارند. شکل‌های ۶ و ۷ به ترتیب نمودارهای گرماسنجی پوششی تفاضلی روان کننده‌های تهیه شده با BHT و ZDDP را در اتمسفر اکسیدکننده هوا نشان می‌دهند. پیک نخست در این نمودارها به دلیل اکسایش در اثر گرم کردن نمونه است و چون با

نسبت به روغن کنجد خالص بسیار ناچیز است. قابل توجه است که تعیین مقدار گرانبوی روغن به نوع کاربرد صنعتی آن بستگی دارد.

جدول ۲ مقایسه برخی از ویژگی‌های فیزیکی اندازه‌گیری شده روغن کنجد خالص با روان‌کننده تهیه شده

روغن کنجد خالص	روان‌کننده تهیه شده	ویژگی فیزیکی
۷۹۲۳	۷/۹۵	گرانروی در دمای ۱۰۰ °C (mm ² /s)
۳۴/۱	۳۴/۸۳	گرانروی در دمای ۴۰ °C (mm ² /s)
۲۱۶	۲۱۳	شاخص گرانبوی
-۹	-۱۲	نقطه ریزش (°C)
-۵/۷	-۶/۲	نقطه ابری شدن (°C)
۲۶۶	۲۸۴	نقطه اشتعال (°C)

نتیجه‌گیری

در این پژوهش با واکنش تبادل استری و افزودن پاداکسنده به روغن گیاهی دانه کنجد، یک روان‌کننده پایه زیستی تهیه شد. مهم‌ترین نتایج به‌دست آمده از این مطالعه را می‌توان به‌صورت زیر خلاصه کرد:

۱. آزمایش‌های انجام‌شده نشان می‌دهد که از اسید چرب تقطیر شده کنجد می‌توان به‌عنوان یک ماده ارزان قیمت برای تولید استرهای پلی‌آل با آنزیم استفاده کرد.

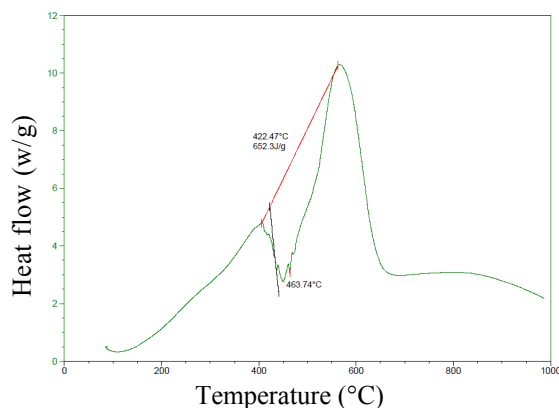
۲. اسید چرب تقطیر شده کنجد مقدار تبدیل بالا دارد و در حدود ۸۴٪ است.

۳. استفاده از لیپاز به‌عنوان کاتالیست برای واکنش تبادل استری یک مزیت است و علت آن مقدار بالای تبدیل در دمای پایین است.

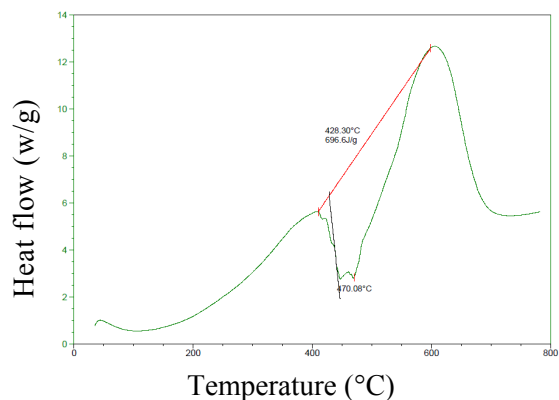
۴. ویژگی‌های نهایی فرآورده نشان می‌دهد که استرهای پلی‌آل تولیدشده، مقادیر گرانبوی مطلوب و پایداری اکسایش بالا دارند.

۵. پاداکسنده ZDDP نسبت به پاداکسنده BHT نقش مؤثرتری در بهبود پایداری گرمایی روان‌کننده تهیه‌شده از روغن گیاهی دانه کنجد ایفا می‌کند.

۶- با انجام اصلاحات انجام‌شده ویژگی‌های فیزیکی مهم روان‌کننده تهیه‌شده از جمله نقطه ریزش، نقطه ابری شدن و نقطه اشتعال آن در مقایسه با روغن کنجد خالص بهبود می‌یابد.



شکل ۶ نمودار DSC مربوط به روان‌کننده تهیه‌شده با پاداکسنده BHT



شکل ۷ نمودار DSC مربوط به روان‌کننده همراه با پاداکسنده ZDDP

ویژگی‌های فیزیکی روان‌کننده تهیه‌شده در مقایسه با روغن کنجد

برخی از مهمترین ویژگی‌های فیزیکی روان‌کننده تهیه‌شده در مقایسه با روغن کنجد خالص، با روش‌های استاندارد ASTM، تعیین و در جدول ۲ آورده شده است [۱۰ تا ۱۶]. همان‌گونه که مشاهده می‌شود، ویژگی‌های فیزیکی مهم روان‌کننده تهیه‌شده مانند نقطه ریزش، نقطه ابری شدن و نقطه اشتعال در مقایسه با روغن کنجد خالص بهبود یافته است. ارتقاء ویژگی‌های فیزیکی فرآورده تهیه‌شده نشان‌دهنده مؤثر بودن فرایندهای انجام‌شده بر روغن گیاهی اولیه است. همچنین، نتایج مرتبط با گرانبوی نیز نشان می‌دهد که به‌طور کلی تغییرگرانبوی روان‌کننده تهیه‌شده

نشریه پژوهش‌های کاربردی در شیمی (JARC)

مراجع

- [1] Atabani, A.E.; Silitonga, A.S.; Ong, H.C.; Mahlia, T.M.I.; Masjuki, H.H.; Badruddin, I.A.; Fayaz, H.; Renewable and sustainable energy reviews 18, 211-245., 2013.
- [2] Syahir, A.Z.; Zulkifli, N.W.M.; Masjuki, H.H.; Kalam, M.A.; Alabdulkarem, A.; Gulzar, M.; Khuong, L.S.; Harith, M.H.; Journal of cleaner production 168, 997-1016, 2017.
- [3] Zareh-Desari, B.; Davoodi, B.; Journal of Cleaner Production 135, 1198-1209, 2016.
- [4] Wagner, H.; Luther, R.; Mang, T.; Applied Catalysis A: General 221, 429-442, 2001.
- [5] Sarno, M.; Iuliano, M.; Cirillo, C.; Chemical Engineering Journal 3771, 120273, 2019.
- [6] Aziz, N.A.M.; Yunus, R.; Rashid, U.; Zulkifli, N.W.M.; Tribology International 93, 43-49, 2016.
- [7] Jiang, S.; Li, S.; Liu, L.; Wang, L.; Mominou, N.; Tribology International 86, 42-51, 2015.
- [8] Quinchia, L.A.; Delgado, M.A.; Reddyhoff, T.; Gallegos, C.; Spikes H.A.; Tribology International 69, 110-117, 2014.
- [9] Fox, N.J.; Stachowiak, G.W.; Tribology international 40, 1035-1046, 2007.
- [10] Hwang, H.S.; Erhan, S.Z.; Journal of the American Oil Chemists' Society 78, 1179-1184, 2001.
- [11] Yehye, W.A.; Rahman, N.A.; Ariffin, A.; Hamid, S.B.A.; Alhadi, A.A.; Kadir, F.A.; Yaeghoobi, M.; European Journal of medicinal chemistry 101, 295-312, 2015.
- [12] Suarez, A.N.; Grahn, M.; Pasaribu, R.; Larsson, R.; Tribology International 43, 2268-2278, 2010.
- [13] Beheshti, A.; Huang, Y.; Ohno, K.; Blakey, I.; Stokes, J.R.; Tribology International 144, 106130, 2020.
- [14] Zareh-Desari, B.; Davoodi, B.; Journal of Cleaner Production 1351, 1198-1209, 2016.
- [15] Abou-Gharbia, H.A.; Shehata, A.A.Y.; and Shahidi, F.; Food research international 33, 331-340, 2000.
- [16] Heikal, E.K.; Elmelawy, M.S.; Khalil, S.A.; and Elbasuny, N.M.; Egyptian Journal of Petroleum 26, 53-59, 2017.
- [17] Bhaumik, S.; Mathew, B.R.; Datta, S.; Fuel 2411, 733-743, 2019.

Synthesis and evaluation of biological lubricant based on Sesame oil by using trans-esterification method

Fariba Rangriz¹, Saeid Khodadoust^{*2}, Mohsen Emami³, Fatemeh Zeraatpisheh⁴

1. M.Sc. Student in Department of Chemistry, Behbahan KhatamAlania University of Technology, Behbahan, Iran.
2. Assistant Prof. of Analytical Chemistry, Department of Chemistry, Behbahan KhatamAlania University of Technology, Behbahan, Iran.
3. Department of Engineering, Behbahan KhatamAlania University of Technology, Behbahan, Iran.
4. Assistant Prof. of Organic Chemistry, Department of Chemistry, Behbahan KhatamAlania University of Technology, Behbahan, Iran.

Abstract: Due to the harmful environmental effects caused by the petroleum based lubricants, their replacement with environmental friendly oils has been considered. The aim of this study is to prepare a biological lubricant from Sesame oil during chemical modification using the trans-esterification reaction and addition of appropriate antioxidant materials. By creating a group of esters on trans position, a product with good lubrication, high viscosity index, high flash point, low pour point, and environmental friendly properties including high degradability and low toxicity were obtained. In the first step, by using an (or of) acetylchloride catalyst, the triglyceride molecules of the Sesame oil were methanolized in a reaction of methanol at 100 °C in a reflux system. In the next step, the obtained methyl ester in presence of lipase enzyme (as catalyst) by reaction of trimethylolpropane (TMP) was taken at 50 °C for 24 hours. Then, different parameters (molar ratio of alcohol to oil, temperature, and enzyme concentration) were evaluated and the best conditions for esterification of Sesame methyl ester with TMP were obtained. Also, some of the physicochemical properties of the lubricants were investigated by using the differential scanning calorimetry (DSC) and viscometry.

Keywords: Industrial lubricants, Sesame oil, Trans-esterification, Trimethylolpropane.