



الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية
وزارة التعليم العالي والبحث العلمي
جامعة قاصدي مرباح ورقلة
كلية الرياضيات وعلوم المادة
قسم الكيمياء



مذكرة مقدمة لنيل شهادة الماستر الأكاديمي

الموضوع:

إنتاج الوقود الحيوي من زيت السلجم بواسطة الأسترة التبادلية

من إعداد:

شارف عفاف

لجنة المناقشة:

رئيسا	جامعة ورقلة	أستاذ محاضر ب	شاوش خولة
مناقشا	جامعة ورقلة	أستاذ محاضر أ	مخلفي طارق
مؤطرا	جامعة ورقلة	أستاذ محاضر أ	حمادة جميلة
مساعد مؤطر	جامعة ورقلة	أستاذ تعليم العالي	زاوي منال

السنة الجامعية: 2023/2022

ملخص

في هذا البحث تم تحضير وقود الديزل الحيوي بواسطة الأسترة التبادلية باستخدام زيت بذور السلجم (*Brassica naupus .L*) واستخدام محفز قاعدي KOH وآخر غير متجانس أساسه أكسيد الكالسيوم CaO المحضر من قشور البيض ومدعوم بسيليكا المحضرة من قشور الفول السوداني، ودراسة مدى تأثير اختلاف نوع المحفز على إنتاجية وقود الديزل الحيوي، فقد سجلت النتائج أعلى مردود لوقود الديزل الحيوي بنسبة 92.38% عند تحميل CaO بسيليكا عند شروط التفاعل التالية: نسبة الزيت الى الكحول (9 : 1) ونسبة المحفز (2% من وزن الزيت) ودرجة حرارة التفاعل 60C° لمدة ساعتين.

الكلمات المفتاحية: الديزل الحيوي، زيوت *Brassica naupus .L*، مخلفات غذائية

Abstract:

In this research, Biodiesel was prepared by cross-esterification using rapeseed oil (*Brassica naupus.L*) and using a basic catalyst (KOH) and another heterogeneous catalyst based on calcium oxide (CaO) prepared from eggshells and supported by silica prepared from peanut shells, and studying the effect of different types of biodiesel. The results recorded the highest biodiesel yield of 92.38% when loading CaO silica under reaction the conditions of oil to alcohol ratio (19) and catalyst ratio (2) by weight of oil and reaction temperature 60 C° for two hours.

key words: biodiesel, oils, Brassica naupus.l, food waste

تشكرات

بداية الشكر لله عز وجل الذي أعاننا وشد عزمنا لإكمال هذا البحث، ونشكره

راكعين، الذي وهبنا الصبر والمطولة والتحدي والحب لنجعل من هذا البحث علما ينتفع به.

نوصل الشكر لمن استقينا منهم العلم الذي أنار دروبنا... أساتذتنا الكرام من الطور

الابتدائي وصولا للجامعة.

أتقدم بخالص عبارات الشكر وأسمى عبارات العرفان والامتنان:

- الأستاذة جميلة حمادة

- الأستاذة منال زاوي

على قبولهم وتحملهم أعباء الإشراف على هذا العمل وتوجيههم ونصحهم لي خلال

فترة العمل والذي كان لهم الفضل في انجاز هذا العمل. كما أشكرهم على صبرهم علي

فجزاهم الله عني كل خير... لهم مني كل الاحترام والتقدير.

كما لا يفوتني في هذا المقام أن أقدم شكري وأسمى عبارات الشكر والعرفان والامتنان إلى

- الأستاذة شاوش خولة رئيسا

- الأستاذ مخلفي طارق مناقشا

أشكرهم جزيل الشكر لقبولهم المشاركة في لجنة المناقشة وإثراء الموضوع.

كما أتقدم بجزيل الشكر للأساتذة الكرام على مد يد العون لنا:

- مدير الأرضية التقنية للتحاليل الفيزيائية والكيميائية ورقلة "CRAPC" الأستاذ

حكيم بلخلفة وكل العاملين بالأرضية وبالأخص يوسف، إلياس، إيمان، إسلام،
نجاح،

- مدير الأرضية التقنية للتحاليل الفيزيائية والكيميائية بوسماعيل الأستاذ

حميطوش، الأستاذة بن سالم نعيمة،

وأحرص على التعبير بكل اعتراف إلى الأستاذة وبالأخص: الأستاذة سامية بهلول على النصائح
والمساعدات التي قدمتها، لها مني كل الاحترام والتقدير.

- مدير مخبر هندسة الطرائق الأستاذ **السقني لعجال**
- مدير مخبر جيولوجيا الصحراء وبالأخص الأستاذ **عمار قجا**
- مدير مخبر المحافظة وتثمين الموارد الحيوية والصحراوية وبالأخص الأستاذ **إسماعيل بوزقاق**

خالص عبارات الشكر للأصدقاء والزملاء في مشواري الدراسي كل باسمه ومقامه.

الشكر لكل من ساهم في إنجاز هذا العمل من قريب او بعيد بالنقد او بالنصح والتوجيه.

الإهداء

باسم الله بدأت وبالعقل فكرت وباللسان عبرت وبالقلم خطت...

أهدي ثمرة جهدي المتواضع هذا

إلى من وهبوني الحياة والامل، والنشأة على شغف الاطلاع والمعرفة،

ومن علموني أن أرتقي سلم الحياة بحكمة وصبرا، برا، وإحسانا، ووفاءهما:

والدي العزيز، والدي العزيزة

إلى من علماني وكان دعاؤهما سر نجاحي:

جدتي، عمتي

إلى من وهبني الله نعمة وجودهم في الحياة إلى العقد المتين من كانوا عوناً لي في الحياة:

أسماء، شيماء، عبد المالك، صلاح الدين، ناريمان، ملاك، أنوار

وشمعة البيت التي لا تنطفئ الكتاكيت:

عسان، باسم، بسام

إلى من كاتفنتي ونحن نشق الطريق معا نحو النجاح في مسيرتنا العلمية إلى رقيقة دربي:

سهام لبوز

إلى جميع أفراد أسرتي العزيزة الكبير والصغير كل باسمه أينما وجدوا،

وكل عائلة "شارف" و"عمراني" وكل أصدقائي وأحبتي

إلى أساتذتي الكرام "جميلة حمادة" "منال زاوي"

أحسنتم إلي ووددتكم وكنتم خير أساتذة والحمد لله

إلى كل أساتذة كلية الرياضيات وعلوم المادة بجامعة قاصدي مرباح ورقلة

إلى كل من يقتنع بفكرة فيدعوا إليها ويعمل على تحقيقها،

لا ينبغي بها الا وجه الله ومنفعة الناس

إليكم أهدي ثمرة هذا العمل المتواضع

الفهرس

	الملخص
	تشكرات
	الإهداء
	الفهرس
	قائمة الأشكال
	قائمة الجداول
	قائمة الرموز
1.....	المقدمة
3.....	1.I الليبيدات
3.....	1.1.I تعريف
3.....	2.1.I تقسيم الليبيدات
4.....	2.I الأحماض الدهنية
4.....	1.2.I تعريف
4.....	2.2.I تصنيف الأحماض الدهنية
5.....	➤ الأحماض الدهنية المشبعة
5.....	➤ الأحماض الدهنية غير المشبعة
7.....	3.I تحليل الأحماض الدهنية
7.....	4.I الجليسيريدات
8.....	5.I الزيوت النباتية
8.....	1.5.I تعريف
8.....	2.5.I تكوين الزيوت النباتية
8.....	3.5.I تصنيف الزيوت النباتية
9.....	4.5.I استخلاص الزيوت النباتية
10.....	➤ الاستخلاص بالضغط الميكانيكي
10.....	5.5.I تقدير الثوابت الفيزيائية والكيميائية للزيوت النباتية
10.....	الثوابت الفيزيائية
11.....	الثوابت الكيميائية
15.....	6.5.I مجالات استخدام الزيوت النباتية
15.....	6.I الدراسة النظرية لنبات السلجم
16.....	1.6.I معلومات نباتية وبيولوجية عامة

17.....	2.6.I	انتفاء نبات السلجم الى المملكة النباتية.....
18.....	3.6.I	استخدامات بذور السلجم
21.....	1.II	الوقود الحيوي
21.....	1.1.II	تعريف
21.....	2.1.II	أجبال الوقود الحيوي
23.....	3.1.II	مزايا وسلبيات الوقود الحيوي
23.....	2.II	وقود الديزل الحيوي (biodiesel)
23.....	1.2.II	تعريف
24.....	2.2.II	خصائص ووقود الديزل الحيوي
25.....	3.2.II	استخدام ووقود الديزل الحيوي
26.....	4.2.II	عمليات تحويل الدهون الثلاثية لإنتاج الوقود الحيوي
26.....	3.II	الاسترة التبادلية
26.....	1.3.II	تاريخ الاسترة التبادلية
26.....	2.3.II	تفاعل الاسترة التبادلية
27.....	3.3.II	آلية تفاعل الاسترة التبادلية
29.....	4.3.II	طرق تفاعل الاسترة التبادلية
29.....	❖	تفاعل الاسترة التبادلية بمحفز انزيمي
29.....	❖	تفاعل الاسترة التبادلية بمحفز متجانس
29.....	❖	تفاعل الاسترة التبادلية بمحفز غير متجانس
31.....	5.3. II	العوامل المؤثرة على تفاعل الاسترة التبادلية
31.....	6.3. II	الغرض من تفاعل الاسترة التبادلية
31.....	4.II	وقود الديزل الحيوي في الصناعة
31.....	1.4.II	مبدأ الإنتاج الصناعي لوقود الديزل الحيوي
35.....	III	مدخل
35.....	1.III	استخلاص وتحليل زيت بذور السلجم
35.....	1.1.III	الأدوات والأجهزة المستعملة
35.....	2.1.III	المواد الكيميائية المستعملة
36.....	3.1.III	استخلاص زيت السلجم
36.....	1.3.1.III	المردود
36.....	2.3.1.III	الخواص الفيزيائية والكيميائية لزيت بذور السلجم
37.....	3.3.1.III	تحليل GC-MS
38.....	2.III	تحضير المحفز أكسيد الكالسيوم المدعم بسيليكا $CaO-SiO_2$
38.....	1.2.III	تحضير أكسيد الكالسيوم CaO من قشور البيض
38.....	2.2.III	تحضير سيليكا SiO_2 من قشور الفول السوداني

40.....	3.2.III تحضير أكسيد الكالسيوم CaO المدعم بسيليكا SiO ₂
40.....	4.2.III تحليل حيود الأشعة السينية DRX
40.....	3.III إنتاج وقود الديزل الحيوي
40.....	1.3.III العوامل المؤثرة في تفاعل الاسترة التبادلية
41.....	2.3.III حساب كمية المواد المتفاعلة
42.....	3.3.III تفاعل الاسترة التبادلية
43.....	4.3.III مردود تفاعل الاسترة التبادلية
44.....	5.3.III دراسة خصائص وقود الديزل الحيوي
44.....	4.III النتائج ومناقشتها
44.....	1.4.III استخلاص زيت بذور السلجم
45.....	2.4.III تحليل تركيبية زيت بذور السلجم
46.....	3.4.III الخصائص الفيزيائية والكيميائية لزيت المستخلص
47.....	4.4.III تحليل المحفز أكسيد الكالسيوم المدعم بسيليكا
47.....	5.4.III إنتاج وتحليل وقود الديزل الحيوي
48.....	1.5.4.III خصائص وقود الديزل الحيوي
51.....	الخاتمة
II.....	المراجع

قائمة الأشكال

	شكل I.1 مخطط تقسيم الليبيدات
	شكل I.2 الأحماض الدهنية المشبعة وغير مشبعة
	شكل I.3 تفاعل تشكل ثلاثي الجليسيريدات
	شكل I.4 نواتج تحلل الجليسيريدات الثلاثية
	شكل I.5 مخطط تقسيم الزيوت النباتية
	شكل I.6 الدول المنتجة الرئيسية لبذور السلجم
	شكل I.7 نبتة السلجم
	شكل II.1 أجيال الوقود الحيوي
	شكل II.2 تفاعل الاسترة التبادلية
	شكل II.3 آلية تفاعل الاسترة التبادلية
	شكل II.4 آلية تفاعل الاسترة التبادلية في وجود محفز قاعدي
	شكل II.5 آلية تفاعل الاسترة التبادلية في وجود محفز أكسيد الكالسيوم
	شكل III.1 مخطط تحضير أكسيد الكالسيوم من قشور البيض
	شكل III.2 مخطط تحضير سيليكات من قشور الفول السوداني
	شكل III.3 صورة لأكسيد الكالسيوم المدعوم بسيليكات
	شكل III.4 مراحل إنتاج وقود الديزل الحيوي
	شكل III.5 زيت بذور السلجم المستخلص
	شكل III.6 كروماتوغرام GC-MS لزيت بذور السلجم
	شكل III.7 تحليل DRX لأكسيد الكالسيوم
	شكل III.8 تحليل DRX لسيليكات
	شكل III.9 تحليل DRX لأكسيد الكالسيوم المدعوم بسيليكات

قائمة الجداول

	جدول 1.I الأحماض الدهنية المشبعة
	جدول 2.I الأحماض الدهنية الأحادية غير مشبعة
	جدول 3.I الأحماض الدهنية متعددة غير مشبعة
	جدول 4.I تصنيف نبتة السلجم في المملكة النباتية وفقا APGIII
	جدول 5.I تصنيف نبتة السلجم في مملكة النباتية وفقا Cronquist
	جدول 1.III الأدوات والأجهزة المستعملة
	جدول 2.III المواد الكيميائية المستخدمة
	جدول 3.III ظروف تشغيل جهاز GC-MS
	جدول 4.III كمية المواد المستخدمة في تفاعل الاسترة التبادلية
	جدول 5.III تركيبة الأحماض الدهنية (%) لزيت بذور السلجم
	جدول 6.III الخصائص الفيزيائية والكيميائية لزيت المستخلص
	جدول 7.III مردود تفاعل الاسترة التبادلية لزيت المستخلص
	جدول 8.III خصائص الوقود الحيوي مقارنة بالمعايير الدولية

قائمة الرموز

GC	كروماتوغرافيا الغاز
FAME	استرات الميثيل للأحماض الدهنية
d ²⁰	الكثافة النوعية عند 20 C°
n ²⁰	قرينة الانكسار عند 20 C°
IA	رقم الحامض
FFA%	نسبة الاحماض الدهنية الحرة
IS	رقم التصبن
IE	رقم الاستر
IP	رقم البيروكسيد
II	رقم اليود
FAO	منظمة الأغذية والزراعة للأمم المتحدة
HVP	زيت نباتي نقي
HVB	زيت نباتي خام
VOME	زيت نباتي ميثيل أستر
XX	نسبة مئوية للديزل الحيوي في مزيج ديزل البترولي
HV	زيت نباتي
EAHV	الكيل الأستر زيوت نباتية
TG	ثلاثي الجليسريد
DG	ثنائي الجليسريد
MG	احادي الجليسريد
GL	جلسرين
EMHV	أسترات مثيل الزيوت النباتية
GC-MS	كروماتوغرافيا الغاز المقترنة بمطيافية الكتلة
DRX	حيود الأشعة السينية

المقدمة

المقدمة

إن زيادة الاهتمامات البيئية، وكذلك استنفاد الموارد البترولية من المروجين الأقوياء لبحوث تركز على استبدال المنتجات القائمة على البترول بمواد متجددة وقابلة للتحلل [1]. في الأونة الأخيرة، تم النظر في عدة أنواع من الوقود البديل لتحسين الإنتاج والجودة [2].

وقود الديزل الحيوي، هو وقود بديل لأنه قابل للتجديد وللتحلل البيولوجي، ويلبي المعايير البيئية [2]. يتم انتاجه بشكل أساسي عن طريق الأسترة التبادلية للزيت النباتي، في تفاعل الأسترة التبادلية يتم تفاعل ثلاثي الجليسيريد مع الكحول في وجود محفز، وينتج خليط من أسترات ميثيل الأحماض الدهنية والجليسرين [3].

يمكن تحفيز تفاعل الأسترة بواسطة كل من المحفزات المتجانسة وغير المتجانسة، توفر عملية الأسترة التبادلية باستخدام محفز قاعدي متجانس عائداً عالياً وتحويلاً للديزل الحيوي عند درجة حرارة معتدلة وضغط جوي ووقت تفاعل أقصر [4]. ومع ذلك، فإن هذه المحفزات القاعدية المتجانسة مثل (NaOH،KOH) [5]، لها العديد من العيوب على عملية الأسترة التبادلية. حيث من الصعب إزالة هذه المحفزات لتنقية وقود الديزل الحيوي، وتتطلب كمية كبيرة من الماء أثناء عملية الغسل. وبالتالي، للتغلب على هذه المشاكل. فإن الأسترة التبادلية بمحفزات صلبة صديقة للبيئة هي الطريق الواعد. حيث يمكن فصل المحفزات غير المتجانسة بسهولة عن خليط التفاعل بالترشيح ثم إعادة استخدامها. كما إنها تسبب تآكلاً أقل، مما يؤدي إلى عمليات أكثر أماناً وأرخص تكلفة وصديقة للبيئة [6].

في الأونة الأخيرة، تم اعتبار استخدام مصادر أكسيد الكالسيوم طبيعية من النفايات اتجاه جديد في التحفيز لإنتاج وقود الديزل الحيوي. قشرة البيض من النفايات الغذائية، حيث يمكن تطبيق 97% من كربونات الكالسيوم فيها، بشكل فعال كمادة خام لتركيب مواد محفزة غير متجانسة وغير مكلفة [1].

لسوء الحظ، تحتوي محفزات أكسيد الكالسيوم على مساحة سطح منخفضة تبلغ 13m^2 ، تؤدي المحفزات ذات سطح مرتفع إلى إنتاجية أعلى للديزل الحيوي، للتغلب على هذا الضعف، ينبغي النظر في استخدام دعومات للمحفز مثل السيليكا مع أكسيد الكالسيوم لزيادة سطح المحفز، تم استخدام السيليكا على نطاق واسع كدعومات للعديد من تطبيقات التفاعلات التحفيزية [5].

نظراً للأهمية المتزايدة للديزل الحيوي، كان هناك ما يبرر دراسة إنتاج هذا الوقود الحيوي عن طريق الأسترة التبادلية للزيوت النباتية عن طريق التحفيز غير المتجانس تحت ظروف ودرجة حرارة وضغط

معتدل. والهدف من ذلك هو المساهمة في تطوير مسار انتاج حيوي "أخضر"، لاسيما إذا كان المتفاعل كحول مشتقا أيضا من الموارد الزراعية مثل ايثانول[7].

تهدف هذه الدراسة الى إنتاج وقود ديزل الحيوي من زيت نباتي (زيت بذور السلجم، colza ، *Brassica napus* .L)) مع كحول بواسطة محفز متجانس وآخر هجين غير متجانس. تم استخدام مادتين من النفايات المنزلية لتصنيع هذا المحفز. فالهدف الأساسي لهذه الدراسة هو حل اقتصاديا لإنتاج وقود ديزل الحيوي، وفي نفس الوقت يمكن التقليل من مشكلة التخلص من النفايات المنزلية.

قسمت هذه المذكرة إضافة إلى مقدمة حول الموضوع إلى ثلاث فصول تطرقت إلى ما يلي:

- ✓ الفصل الأول: تم دراسة الليبيدات من حيث التعريف والتصنيف ونحدد الدراسة على الأحماض الدهنية ثم نخصص الذكر على الزيوت النباتية وبالتحديد زيت بذور السلجم.
- ✓ الفصل الثاني: خصصنا الدراسة في هذا الفصل على الوقود الحيوي وأنواعه وبالتحديد وقود الديزل الحيوي وخصائصه الفيزيائية والكيميائية وطرق انتاجه.
- ✓ الفصل الثالث: عمل تطبيقي يشمل استخلاص زيت بذور السلجم وتحديد خصائصه الفيزيائية والكيميائية وتركيبته وتحويله عن طريق الأسترة التبادلية إلى وقود حيوي. كما تم تصنيع محفز غير متجانس من نفايات منزلية لاستعماله في تفاعل الأسترة التبادلية. ومناقشة النتائج المتحصل عليها.

ليختتم هذا العمل بخاتمة، وآفاق للدراسة.

الجانب النظري

الجزء الأول

الفصل الأول: الأحماض الدهنية

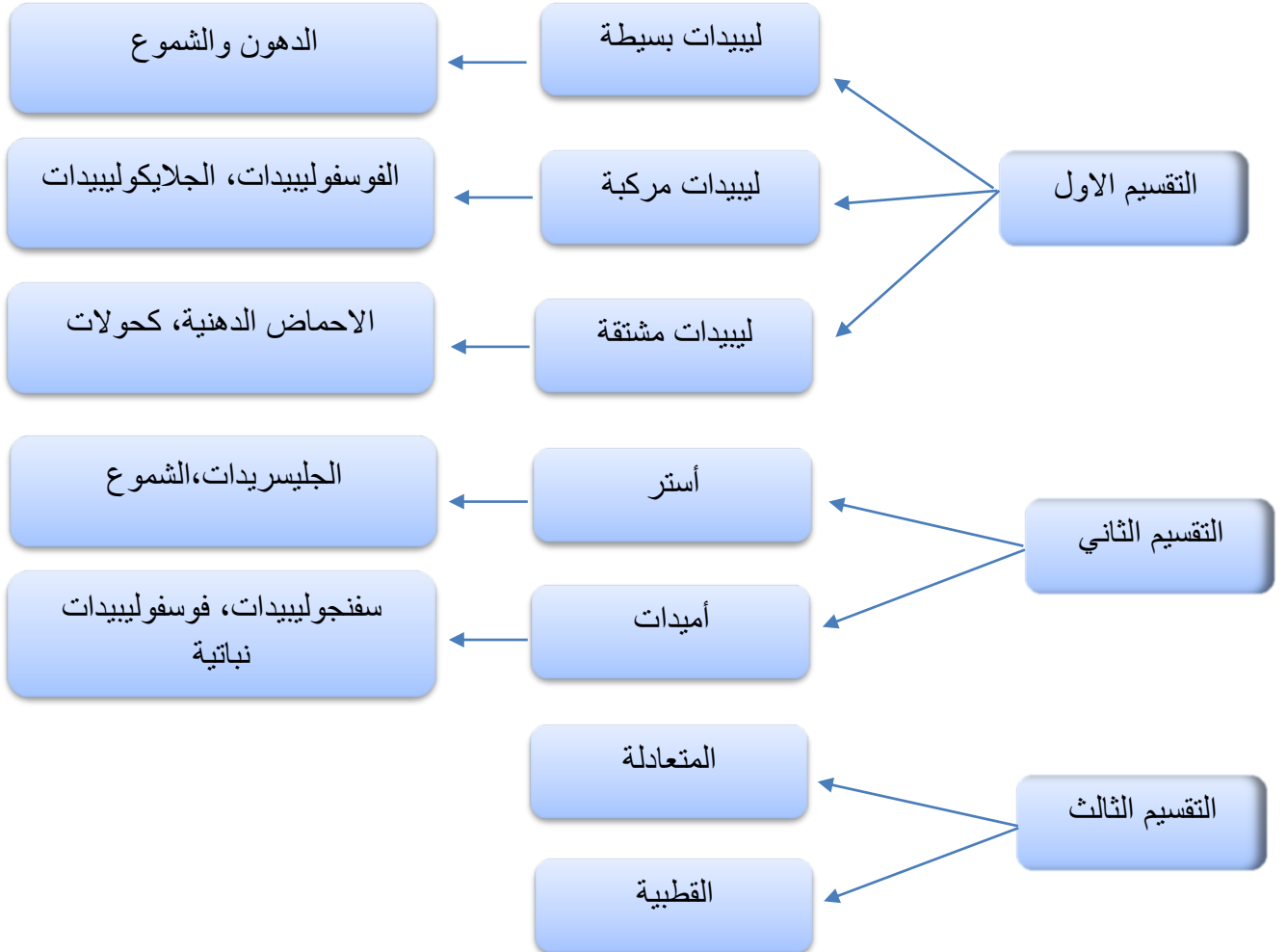
1.I الليبيدات

1.1.I تعريف

يعرف جور وجيمس (Gurr and James) الليبيدات على أنها "مجموعة غير متجانسة كيميائيا من مواد تشترك في خاصية عدم الذوبان في الماء ولكن قابلة للذوبان في المذيبات غير القطبية مثل الكلوروفورم أو الهيدروكربونات أو الكحولات " [8].

يمكن أن تكون الدهون في حالة صلبة مثل الشمع، أو في حالة سائلة مثل الزيوت. للدهون تطبيقات واسعة سواء في صناعة مستحضرات التجميل، الأغذية وكذلك في التكنولوجيا الحيوية [9].

2.1.I تقسيم الليبيدات



شكل 1.I مخطط يوضح تقسيم الليبيدات [10]

2.I الأحماض الدهنية

لدراسة التركيب الكيميائي للأحماض الدهنية لابد من تسليط الضوء على ماهية الأحماض الدهنية لأنها تدخل في الكثير من المركبات الدهنية كالجليسيريدات الثلاثية والدهون الفوسفاتية.

1.2.I تعريف

الأحماض الدهنية هي عبارة عن أحماض كربوكسيلية ذات بنية RCOOH. تحتوي على سلاسل كربونية فيها ما بين 2-36 ذرة كربون، وتتكون من عدد زوجي من ذرات الكربون، قد تكون هذه السلاسل مشبعة أو غير مشبعة. إذا كان هذا الحمض يحوي على رابطة مزدوجة، فاحتمال وجود إيزوميرية التماكب مقرون - مفروق (cis – trans) الهندسية، مما يؤثر بشكل كبير على تكوين الجزيء. تتواجد الأحماض الدهنية الطبيعية في صورة أسترات مع الجليسيرول أو كحولات أخرى. كما تعتبر المكون الأساسي للزيوت النباتية [9، 11].

2.2.I تصنيف الأحماض الدهنية

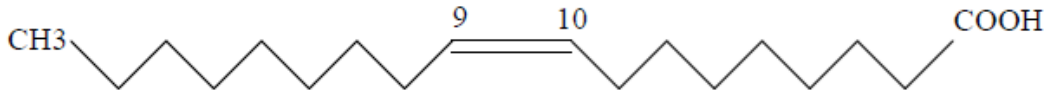
يمكن تصنيف الأحماض الدهنية بناء على بنيتها أو دورها الفيزيولوجي أو تأثيراتها البيولوجية.

تم تصنيف الأحماض الدهنية إلى ثلاث مجموعات كبيرة تختلف فيما بينها حسب طول السلسلة الكربونية ونوع الروابط (مفردة أو مزدوجة) بين ذرات الكربون في هذه السلسلة (شكل 2.I)

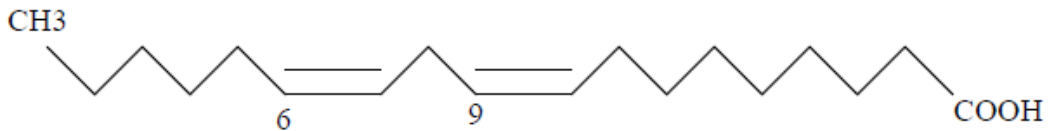
Acide stéarique aucune double liaison « saturé » (C18 :0)



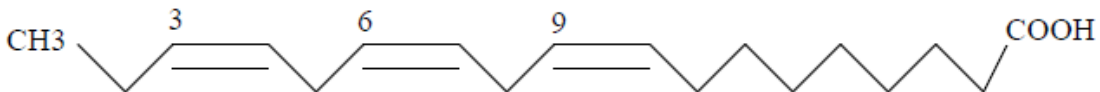
Acide oléique une double liaison mono insaturé « C18:1, ω9 »



Acide linoléique deux doubles liaisons « poly insaturés » (C18:2, ω6)



Acide α-linolénique trois doubles liaisons «poly insaturé » (18:3, ω3)



شكل I.2 الأحماض الدهنية المشبعة وغير المشبعة [11]

➤ الأحماض الدهنية المشبعة

بشكل عام هذه الأحماض الدهنية ليس بها روابط مزدوجة ولها هيكل غير متفرع. ذات صيغة كيميائية $(C_nH_{2n}O_2)$ ، وتصنف الى أربعة فئات وفق لطول سلسلتها

جدول I.1 الأحماض الدهنية المشبعة [11، 12]

الصيغة الكيميائية	عدد ذرات الكربون والروابط الثنائية	الحمض
$CH_3-(CH_2)_4-COOH$	C6:0	كابروييك Caproic
$CH_3-(CH_2)_8-COOH$	C10:0	كابريك Capric
$CH_3-(CH_2)_{12}-COOH$	C14:0	ميرسيتيك myristic
$CH_3-(CH_2)_{14}-COOH$	C16:0	بالمتيك palmitic
$CH_3-(CH_2)_{16}-COOH$	C18:0	ستريك stearic

➤ الأحماض الدهنية غير المشبعة

بشكل عام لها رابطة مزدوجة واحدة أو أكثر وتصنف إلى:

- الأحماض الدهنية الأحادية غير المشبعة

لها رابطة مزدوجة واحدة فقط وصيغة كيميائية $(C_nH_{2n-2}O_2)$. وتنقسم إلى نوعين على حسب الرابطة الإيزوميرية للتماكب مفروق - مقرون (cis – trans) حيث تحدد هذه الأخيرة بنية هذا الحمض. إذا كانت الرابطة مفروق (cis) فهذا الحمض الدهني له بنية مثنية أما إذا كانت مقرون (trans) فبنيته غير مثنية وبالتالي له خصائص قريبة من الخصائص الموجودة في الأحماض الدهنية المشبعة.

جدول 2.I الاحماض الدهنية الأحادية غير المشبعة [11, 12]

الصيغة الكيميائية	عدد ذرات الكربون والرابطة المزدوجة	حمض
الأحماض الدهنية الأحادية غير المشبعة cis		
C ₁₅ H ₂₉ COOH	C16:1-9c	بالميتوليك palmitoleic
C ₁₇ H ₃₃ COOH	C18:1-9c	اوليك oleic
C ₂₁ H ₄₁ COOH	C22:1-13c	ايريسيك erucic
C ₁₇ H ₃₃ COOH	C18:1-11c	Vaccenic
الأحماض الدهنية الأحادية غير المشبعة trans		
C ₁₇ H ₃₃ COOH	C18:1-9t	Elaidic
C ₁₇ H ₃₃ COOH	C18:1-7t	Vaccenic

- الأحماض الدهنية المتعددة غير المشبعة

تحتوي من 2 فأكثر من الروابط المزدوجة. كلما زادت روابط المزدوجة كلما كانت أكثر عرضة بأكسدة الدهون، وتنقسم الى 12 عائلة تتراوح من روابط مزدوجة في الموضع n-1 الى الموضع n-12 أهم عائلاتها n-3 و n-6

الجدول 3.I الأحماض الدهنية المتعددة غير المشبعة [11، 12]

الصيغة الكيميائية	عدد ذرات الكربون والرابطة المزدوجة العائلة n-3	حمض
C ₁₇ H ₃₃ COOH	C18:2-6c	Linoleic
C ₁₉ H ₃₁ COOH	C20:4-6c	Arachidonic
العائلة n-6		
C ₁₇ H ₃₃ COOH	C18:3-3c	Linolenic
C ₁₇ H ₃₃ COOH	C18:4-3c	Stearidonic

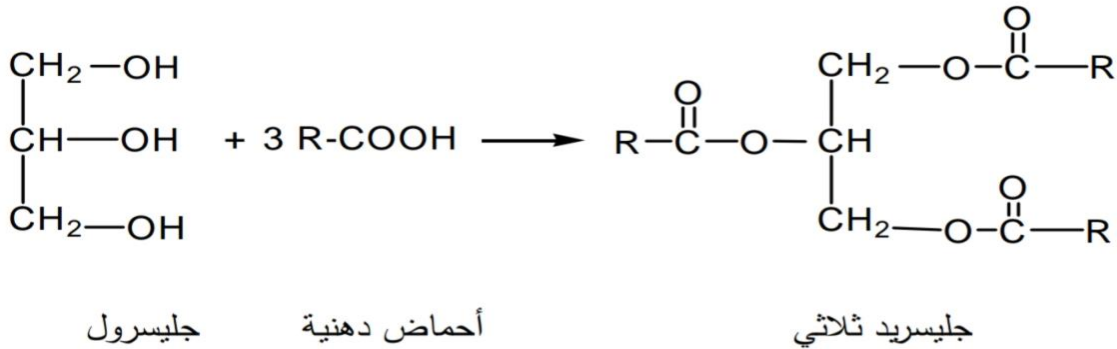
3.I تحليل الأحماض الدهنية

تم استخدام طرق التحليل الكروماتوغرافي بأنواعه لمعرفة مكونات الأحماض الدهنية للزيوت والدهون. وتعتبر كروماتوغرافيا الغاز (GC) هي الأكثر استعمالاً، حيث كشف بواسطتها عن العديد من المكونات الضئيلة في الأحماض الدهنية لم تكن معروفة من قبل، تعتمد هذه الطريقة على تحويل الدهون أو الزيوت إلى استرات الميثيل للأحماض الدهنية (FAME)، وذلك لخمولها وتطايرها السهل وكذا قطبيتها المتوسطة [12].

4.I الجليسيريدات

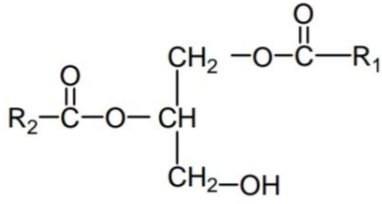
يطلق اسم الجليسيريدات على أسترة الجليسيرول بواسطة أحماض دهنية مختلفة، وتكون الجليسيريدات إما أحادية أو ثنائية أو ثلاثية الاستبدال، أشهرها الأحماض الدهنية الثلاثية في الجلسرين، والتي يطلق عليها الجليسيريدات الثلاثية (Triglyceride). تعتبر هذه الأخيرة المكون الأساسي للدهون والزيوت تصل نسبتها من 95% إلى 97% في الدهون النباتية [9، 10].

تكون آلية تشكل الجليسيريدات على عدة مراحل، ويعبر عنها بالمعادلة الإجمالية التالية [10]:

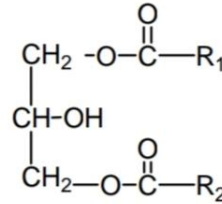


شكل 3.I تفاعل تشكل ثلاثي الجليسيريدات

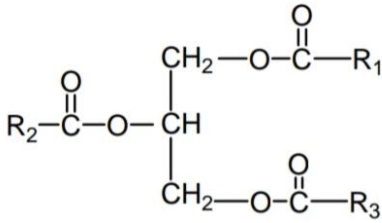
تتحد الأحماض الدهنية مع الجليسيرول كما في الشكل 3.I، فإذا كانت الأحماض الدهنية من نوع واحد يسمى الأستر الناتج جليسيريد ثلاثي بسيط، أما إذا اختلفت الأحماض الدهنية الداخلة في تكوين الجليسيريد يسمى جليسيريد ثلاثي مختلط، وقد يحدث تحلل الجليسيريد الثلاثي مؤدياً بذلك إلى انفرد الأحماض الدهنية وبعض المركبات الأخرى هي الجليسيريد الأحادي أو الثنائي كالتالي [10]:



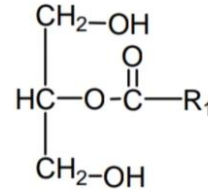
2،1- ثنائي جليسرول



3،1- ثنائي جليسرول



جليسرول ثلاثي



2-أحادي جليسرول

شكل 4.I نواتج تحلل الجليسيريدات الثلاثية

5.I الزيوت النباتية

1.5.I تعريف

الزيوت النباتية هي عبارة عن دهون سائلة، وغير قابلة للذوبان في الماء، تم العثور على الزيوت النباتية في الطبيعة في النباتات وخصوصا في الدرنات (مثل الفول السوداني)، البراعم، الأوراق، البذور (مثل فول الصويا، السلجم)، وثمار الفواكه (مثل الزيتون، جوز الهند) [13].

2.5.I تكوين الزيوت النباتية

تحتوي الزيوت النباتية عموما على أكثر من 95% من المواد الدهنية، أما الباقي عبارة عن مزيج من الأحماض الدهنية الحرة، الكربوهيدرات، الستيروول، البروتينات ونسبة ضعيفة من الكوليسترول وبعض الفيتامينات مثل فيتامين E [14، 15].

3.5.I تصنيف الزيوت النباتية

يمكن تصنيف الزيوت النباتية إلى ثلاث فئات رئيسية [10، 16]:

- ✓ زيوت نباتية جافة: وهي التي تمتص الأكسجين بسرعة، ولها رقم اليود أكبر من 130. وتستخدم في صناعة الشموع والأصباغ ويمثلها زيت بذور الكتان وزيت عباد الشمس.

✓ زيوت نباتية شبه جافة: وهي التي تمتص الأكسجين ببطء، ولها رقم اليود بين 90 و130. وتستخدم في الغذاء كما تستخدم في الصناعة ويمثلها زيت بذور القطن، زيت فول الصويا وزيت السمسم.

✓ زيوت نباتية غير جافة: وتستخدم في الغذاء بالدرجة الأولى، ولها رقم اليود أقل من 90. ويمثلها زيت الزيتون وزيت الفستق.

لكن هذا التقسيم أخفق وحصر بعض الزيوت ولهذا استخدم تقسيم آخر يعتمد على فائدتها الصناعية إلى 10 مجموعات [10]:



الشكل 5.I مخطط تقسيم الزيوت النباتية

4.5.I استخلاص الزيوت النباتية

تختلف معالجة الزيوت النباتية حسب تنوع النباتات وطبيعتها ومحتواها من الزيت، ولعدة قرون تم اعتماد طرق مختلفة لاستخلاص الزيت من النباتات وتعددت هذه الطرق وتطورت من أجل تحسين المردود واستخلاص أكبر كمية من الزيوت بأقل تكليف. هناك 4 طرق رئيسية تم تحديدها لاستخلاص الزيت:

- الاستخلاص بالمذيبات
- الاستخلاص بالضغط الميكانيكي
- الاستخلاص الأنزيمي
- الاستخلاص الميكروبيولوجي

يعد الاستخلاص بالضغط الميكانيكي وبالمذيبات من أكثر الطرق شيوعا لاستخلاص الزيت التجاري [9].

➤ الاستخلاص بالضغط الميكانيكي

في هذا النوع من طرق الاستخلاص، يمكن وضع البذور المجففة، أو الحبوب المجففة، أو مزيج من الاثنين معا في مكبس يدوي أو مكبس لولبي يحركه المحرك. يمكن للمكابس اللولبية التي تدار بالمحرك، على سبيل المثال: استخلاص 68-80% من الزيت المتاح، في حين أن مكابس الكبس اليدوية يمكن أن تستخلص 60-65% فقط. على الرغم من ذلك فإن تقنية استخلاص الزيت باستخدام المكابس الميكانيكية هي الأكثر تقليدية. والزيت المستخلص يحتاج الى مزيد من المعالجة للترشيح وإزالة الصمغ [9].

I 5.5. تقدير الثوابت الفيزيائية والكيميائية للزيوت النباتية

الثوابت الفيزيائية

• الكثافة النوعية (الوزن النوعي)

تعرف بأنها النسبة بين وزن حجم معين من الزيت عند درجة حرارة معينة إلى وزن نفس الحجم من الماء عند نفس درجة حرارة، ومن معرفة قيمة الكثافة يمكن تقدير درجة نقاوة الزيت او الدهن.

في حالة استخدام درجة حرارة θ أعلى من درجة الحرارة القياسية نستخدم العلاقة [10]:

$$d^{20} = d^t + (\theta - 20) \times 0.00068 \quad (1.1)$$

حيث:

d^{20} : الكثافة النوعية عند 20 ° م

d^t : الكثافة عند درجة حرارة المخبر

θ : درجة حرارة المخبر

0.00068: معامل تغير الكثافة عند تغيير درجة الحرارة ب مقدار 1 ° م

• اللزوجة:

ترتبط لزوجة الأحماض الدهنية والدهون الثلاثية بهيكلها وخاصة بطول السلاسل (طول السلسلة والتشبع). تزداد اللزوجة من الوزن الجزيئي وتقل مع زيادة عدد عدم التشبع (الروابط المزدوجة) ودرجة الحرارة [15].

• قرينة الانكسار:

ويسمى أيضا معامل الانكسار وهو النسبة بين جيب زاوية السقوط وجيب زاوية الانكسار عندما يمر شعاع ضوئي لموجة طولها 589,3nm من الهواء إلى الزيت عند درجة حرارة معينة ويتم تقديرها باستخدام جهاز (Réfractomètre) عند درجة حرارة 20 °م في حالة الزيوت، و40 °م في حالة الدهون الصلبة. حيث يكون المعامل منخفضا كلما زادت نسبة الاحماض الدهنية المشبعة والاحماض قصيرة السلسلة الكربونية في الدهون أو الزيت، بينما يرتفع معامل الانكسار كلما زادت نسبة الاحماض الدهنية غير المشبعة [10].

في حالة استخدام درجة حرارة θ اعلى من درجة حرارة القياسية نستخدم العلاقة التالية [10]:

$$\eta_D^{20} = \eta_D^\theta + (\theta - 20) \times 0.0035 \quad (2.1)$$

حيث:

η_D^{20} : قرينة الانكسار عند 20°م

η_D^θ : قرينة الانكسار عند درجة حرارة المخبر

θ : درجة حرارة المخبر

0.0035: معامل تغير قرينة الانكسار عند تغيير درجة الحرارة بمقدار 1°م

الثوابت الكيميائية

• رقم الحامض

هو عدد مليغرامات هيدروكسيد البوتاسيوم اللازمة لتحديد الأحماض الدهنية الحرة الموجودة في واحد غرام من الزيت [17]، وهو يعطي فكرة عن نسبة الأحماض الدهنية الحرة ومعرفة مدى تحلل الجليسيريدات الموجودة في الزيت ويعطي هذا التقدير بصفة عامة دليل على صلاحية الزيوت للأكل.

ويحسب رقم الحمض من العلاقة [10]:

$$IA = \frac{V \times N \times 56.1}{m} \quad (3.1)$$

حيث:

IA : رقم الحامض

V : عيارية محلول هيدروكسيد البوتاسيوم اللازم للمعايرة بالمليتر

N : عيارية محلول هيدروكسيد البوتاسيوم

m : كتلة عينة الزيت بالغرام

56.1: الوزن الجزيئي لهيدروكسيد البوتاسيوم

● الأحماض الدهنية الحرة

الأحماض الدهنية الحرة هي النسبة المئوية من وزن الحمض الدهني محدد (على سبيل المثال حمض الاوليك)، التركيزات العالية من الأحماض الدهنية الحرة غير المرغوب فيها في الزيوت النباتية الخام لأنها تؤدي إلى خسائر كبيرة في الزيت المحايد أثناء التكرير. في الدهون الخام تقدر الأحماض الدهنية الحرة كمية الزيت التي ستفقد اثناء خطوات التكرير المهمة لإزالة الأحماض الدهنية.

وتحسب نسبة الأحماض الدهنية الحرة في أكثر الحالات كحمض الاوليك بالعلاقة [9]:

$$FFA\% = \frac{V \times N \times M}{m * 1000} \quad (4.1)$$

حيث:

FAA: النسبة المئوية للأحماض الدهنية الحرة

V : عيارية محلول هيدروكسيد البوتاسيوم اللازم للمعايرة بالمليتر

N : عيارية محلول هيدروكسيد البوتاسيوم

m : كتلة عينة الزيت بالغرام

M: الكتلة المولية لحمض الاوليك

● رقم التصبن

هو عدد مليغرامات هيدروكسيد البوتاسيوم اللازمة لتصبن غرام واحد من الزيت أو الدهن، ويمكن من خلاله حساب الوزن الجزيئي الوسطي للغليسيريد الثلاثي، وكذلك الكتلة الجزيئية

المتوسطة للأحماض الدهنية التي تحويها الزيوت، كما يعطينا معلومات عن طول السلسلة الكربونية للأحماض الدهنية. ويحسب رقم التصبن بالعلاقة [10]:

$$IS = \frac{(V_0 - V) \times N \times 56.1}{m} \quad (5.1)$$

حيث:

IS: رقم التصبن

V_0 : حجم HCl المستعمل في تجربة المقارنة بالمليتر (بدون استعمال الزيت)

V : حجم HCl بالمليتر اللازم لتعديل المحلول الصابوني

N : عيارية محلول HCl

m : كتلة عينة الزيت بالغرام

56.1: الوزن الجزيئي لهيدروكسيد البوتاسيوم

• رقم الأستر (IE)

هو عدد مليغرامات هيدروكسيد البوتاسيوم اللازمة لتصبن غرام واحد من الزيت المتعادل (أي

الجليسرود الثلاثي) الخالي من الأحماض الدهنية.

ويحسب رقم الأستر من العلاقة [17]:

$$IE = IS - IA \quad (6.1)$$

حيث:

IE: رقم الأستر

IS: رقم التصبن

IA : رقم الحامض

• رقم البيروكسيد:

قيمة البيروكسيد هي المؤشر الأكثر شيوعاً لأكسدة الدهون تتميز الزيوت النباتية غير المكررة بقيمة أعلى من البيروكسيد مقارنة بالزيوت المكررة. تشير القيم العالية لقيمة البيروكسيد إلى مستويات عالية من التأكسد للزيوت وتشير أيضاً إلى غياب أو انخفاض مستويات مضادات الأكسدة. كما تعرف قيمة البيروكسيد على أنها كمية الأكسجين النشط في الكيلوغرام الواحد من المواد الدهنية المؤكسدة ليوديد البوتاسيوم.

ويحسب رقم البيروكسيد بالعلاقة [9]:

$$IP = (N * (V1 - V0) * 1000/m) \quad (7.1)$$

حيث:

IP: رقم البيروكسيد

N : نظامية ثيوسلفات الصوديوم 0.01

V1 : حجم ثيوسلفات الصوديوم بالمليتر

V0 : حجم ثيوسلفات الصوديوم قبل المعايرة بالمليتر

m. كتلة عينة الزيت بالغرام

• رقم اليود

رقم اليود هو عدد غرامات اليود الممتص بواسطة 100 غرام من الزيت أو الدهن، وهو يقيس في الواقع عدد الروابط المزدوجة الموجودة في الزيت والتي تدل على درجة عدم التشبع فكلما زادت زاد عدد اليود [17]. ويعني ذلك أن المادة الدهنية تحتوي على نسبة عالية من الأحماض الدهنية غير المشبعة أو أن الزيت سائل في درجة حرارة الغرفة،. ويجرى الاختبار بطريقتين هما:

- طريقة ويجس Wijs ويستخدم فيها محلول أحادي كلوريد اليود (ICI).
- طريقة هانس Hanus ويستخدم فيها محلول أحادي بروميد اليود (IBr).

ويحسب رقم اليود من العلاقة [10]:

$$II = \frac{(N0.V0 - N1.V1) * 12.69}{m} \quad (8.1)$$

حيث:

II : رقم اليود

N0 : عيارية محلول (wijs, Hanus)

V0 : حجم محلول (wijs, Hanus) بالمليتر

N1 : عيارية ثيوسلفات الصوديوم

V1 : حجم ثيوسلفات الصوديوم بالمليتر

m: كتلة عينة الزيت بالغرام

6.5.I مجالات استخدام الزيوت النباتية

✓ في التغذية:

تستعمل كزيوت صالحة للأكل وهي عبارة عن مواد غذائية مستخرجة من المصادر النباتية فقط والتي تتكون أساسا من جليسيريد وأحماض دهنية ذات أصل نباتي، وتعتبر الزيوت النباتية مكونا هاما في الصناعة الغذائية فهي تستعمل لصناعة السمن [18].

✓ في الصناعة:

تعد الزيوت النباتية مصدرا جيدا للطاقة وهي ذات أهمية اقتصادية بالغة كونها تعد مصدر من مصادر النفط حيث تستخدم كوقود [18].

✓ بالإضافة إلى هذه الاستعمالات للزيوت النباتية فقد استعملت في إنتاج المنظفات

والدهانات وتحضير مواد التجميل والرسم وبعض المستحضرات الصيدلانية ومواد التشحيم وما إلى ذلك [19].

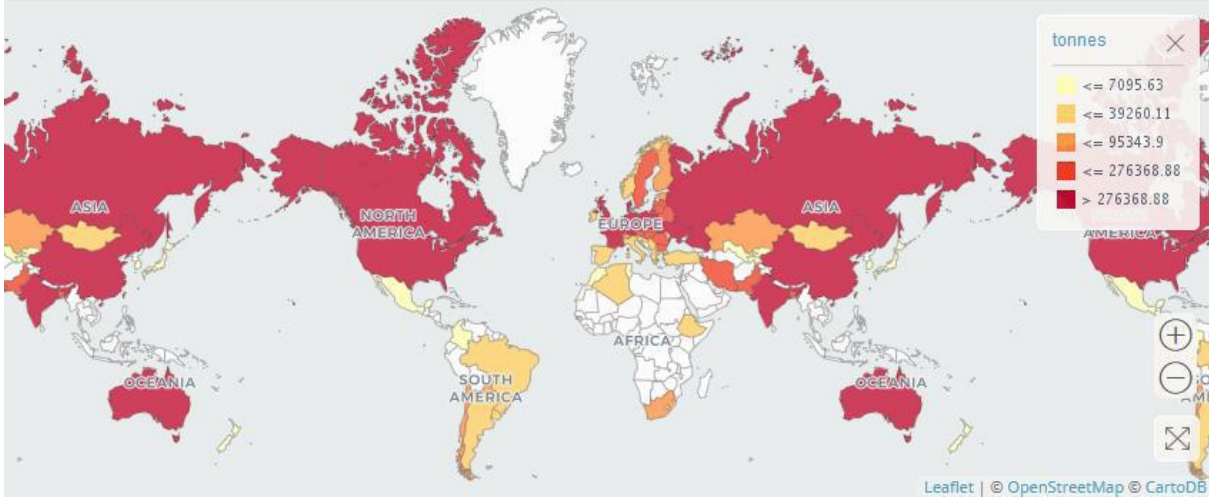
6.I الدراسة النظرية لنبات السلجم

السلجم أو كولزا (colza) هو محصول ينمو على نطاق واسع في جميع انحاء العالم وخاصة في المناطق المعتدلة الباردة [20]. تمت زراعة السلجم في الهند منذ 1500 عام، وزرع في الصين لمدة 1000 عام، ثم تم ترويجها في أوروبا [21]. من أهم المنتجين العالميين هم الاتحاد الأوروبي، الصين، كندا والهند (شكل 6.I). فقد احتل زيت بذور السلجم المرتبة الثالثة بعد زيت النخيل وزيت فول الصويا، واحتل المرتبة الخامسة بعد القمح والأرز والذرة الصفراء والقطن [20].

كانت بذور السلجم موضوعا لعدة سنوات من التجارب في محطات البحث الجزائرية وتتعلق أساسا بدراسة الأصناف. بدأت التجارب الأولى سنة 1976/1977 في محطة خميس مليانة التجريبية، من عام 1978 الى 1985 تم اختبار 70 نوعا (شتوي وربيعي) من مناطق جغرافيا مختلفة كندا، فرنسا، الدنمارك، السويد، المجر وأستراليا.

تم ادخال بذور السلجم الى منطقة ورقلة في محطة حاسي بن عبدا الله ITDAS، وهذا لتنوع المحاصيل في المناطق الصحراوية [22].

Quantités de production de Colza par pays
Moyenne 1976 - 2016



شكل 6.I الدول المنتجة الرئيسية لبذور السلجم

1.6.I معلومات نباتية وبيولوجية عامة

السلجم هو نبات عشبي سنوي، يمكن أن يصل ارتفاعه إلى أكثر من مترين، ويمكن أن يعطي بعد الحصاد 8 إلى 12 طن من المادة الجافة ويترك تربة نظيفة [21]. يحتوي السلجم على جذر رئيسي ونظام جذر متفرع، الذي يمكنه اختراق التربة الثقيلة، الجذور الثانوية عديدة ومتطورة، مما يحسن بنية التربة ويحشد كميات كبيرة من النيتروجين. تكون الأوراق كاملة مستطيلة الى بيضاوية الشكل. تتميز أوراق محصول السلجم بلونها الأزرق المخضر وكون خالية من الزغب، بينما أوراق الجزء العلوي من النبات تكون ضيقة وذات شكل بيضوي ونهاية مدببة. أما الزهور تكون مرتبة في مجموعات، لها لون اصفر يمكن أن يتراوح من فاتح الى داكن، اعتمادا على التنوع. بالنسبة لثمار النبات تكون على شكل قرون خارج الزهرة، تحتوي على بذور صغيرة كروية الشكل ناعمة الملمس ذات لون أسود أو بني، غنية بالزيت [21]. أصل نبات السلجم ناتج عن التهجين الطبيعي لبذور الملفوف (*Brassicae oleracea*. L) وبذور اللفت [21] (*Brassicae rape*. L).



شكل 7.I نبتة السلجم [23]

2.6.I انتماء نبات السلجم الى المملكة النباتية

جدول 4.I تصنيف نبتة السلجم في المملكة النباتية وفقا APG III [20]

Classification phylogénétique APG III	
Règne	Archéplastides
Clade	Angiospermes
Clade	Dicotylédones Vraies
Clade	Rosidées
Clade	Malvidées
Order	Brassicales
Famille	Brassicacées
Genre	<i>Brassica</i>
Espèce	<i>naupus subsp . napus</i>

جدول 5.I تصنيف نبتة السلجم في المملكة نباتية وفقا ل Cronquist [20]

Classification de Cronquist	
Régne	Plantae
Sous- régime	Viridaeplante
Division	Magnoliophyta
Classe	Magnoliopsida
Sous-classe	Diléniidées
Order	Capparales
Famille	Brassicacées
Genre	<i>Brassica</i>
Espèce	<i>naupus subsp . napus</i>

3.6.I استخدامات بذور السلجم

❖ الاستهلاك البشري:

- ✓ يحتوي زيت بذور السلجم بشكل طبيعي على حمض الإيروسيك، وهو مادة سامة لإنسان بجرعات كبيرة. لهذا تم التحسين بذور السلجم للحصول على أصناف ذات مستويات منخفضة من هذا الحمض، وغنية بحمض الاوليك، للحصول على زيت صالح للأكل ومخصص لاستهلاك البشري [24].
- ✓ كما تستخدم زيوت السلجم أيضا في تكوين السمن.
- ✓ وتجدر الإشارة الى أنه حتى أوراق السلجم تؤكل في بعض الدول الآسيوية [25].

❖ في مجال الزراعة:

- ✓ المساهمة في الحد من ترشيح النيتروجين، بفضل جذوره التي يمكن أن تمتص كميات معينة من النتروجين المتسرب.
- ✓ يتم أيضا دفن النباتات وبالتالي الحصول على سماد أخضر.
- ✓ بعد استخلاص الزيت، تضل الكعكة غنية بالبروتينات وتستخدم كعلف للحيوانات.
- ✓ يعتبر نبات السلجم نبات عطري، وتنتج الأزهار نكتار يصنع منها النحل عسل صافيا وغني جدا بالجلوكوز [25].

❖ صناعات أخرى:

لزيت بذور السلجم العديد من التطبيقات الصناعية المهمة مثل:

- ✓ يستخدم كعامل مساعد لمبيدات الأعشاب [22].
- ✓ يستخدم في شكل أستر في صناعة المواد الكيميائية الدهنية في مستحضرات التجميل [24].

✓ تحتوي بذور السلجم الغنية بحمض الإيروسيك في تطبيقات محددة مثل: البلاستيك ومواد التشحيم [22].

❖ استخدام زيت بذور السلجم كوقود حيوي:

زيت بذور السلجم أو زيت الوقود النباتي المستخدم كوقود هو الأكثر بيئية ويحسن التوازن البيئي. ومع ذلك لا يمكن استخدام الزيوت النباتية كوقود في المحركات إلا بعد اجراء تغييرات وتعديلات على خصائص هذه الزيوت. لإنتاج وقود الديزل الحيوي، يقوم الكيميائيون بمعالجة الزيوت النباتية في عملية تسمى الاسترة التبادلية [18].

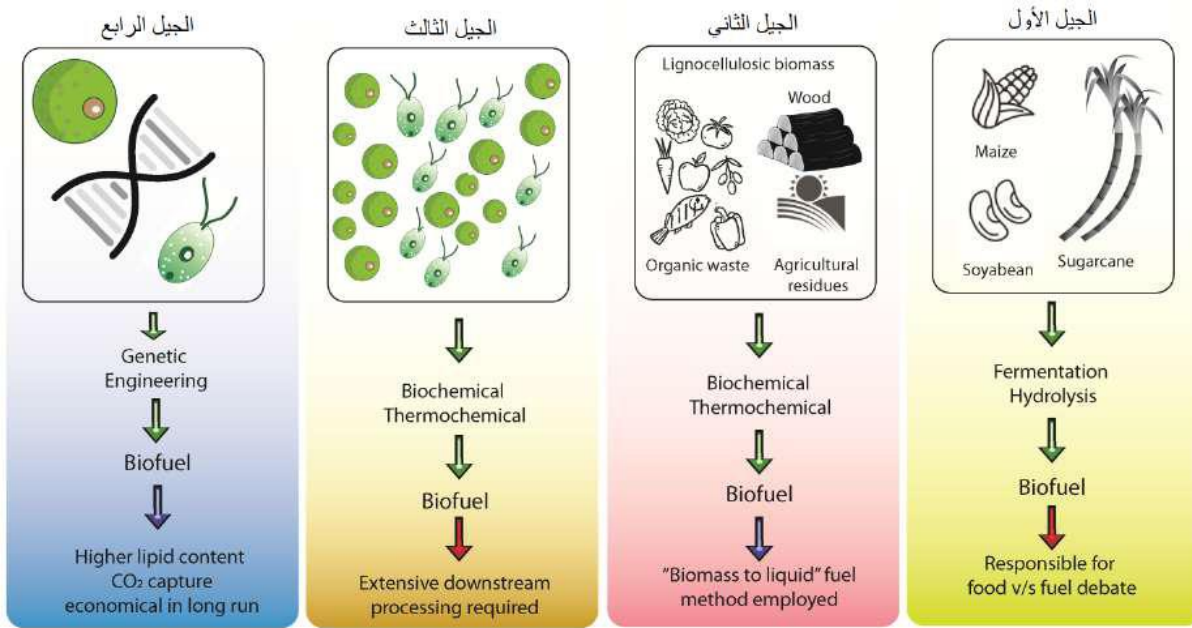
الفصل الثاني: الوقود الحيوي

1.II الوقود الحيوي

1.1.II تعريف

يعرف EERE مصطلح الوقود الحيوي على أنه "الكتلة الحيوية المحولة إلى وقود سائل أو غاز مثل الايثانول والميثانول والميثان والهيدروجين". بينما تعرف منظمة الأغذية والزراعة (FAO) الوقود على أنه "الوقود المنتج بشكل مباشر أو غير مباشر من الكتلة الحيوية". يستخدم الوقود الحيوي على نطاق واسع لمعالجة أنواع مختلفة من الوقود المشتق من المواد الحية، مثل الايثانول الحيوي، الديزل الحيوي والغاز الحيوي[9].

2.1.II أجيال الوقود الحيوي



شكل 1.II أجيال الوقود الحيوي

❖ الجيل الأول:

- الزيوت النباتية

يعتمد بشكل أساسي على الزيوت النباتية (فول الصويا، عباد الشمس، بذور السلجم...)، يتم الحصول عليها عن طريق الاستخلاص بضغط الميكانيكي بسيط، وهناك طريقتان رئيسيتان لاستخدام:

✓ زيت نباتي نقي او زيت نباتي خام (HVP او HVB): يمكن استخدام الزيت المستخلص من محاصيل البذور الزيتية، بعد الترشيح، مباشرة في محركات الديزل (ممزوج بالديزل او نقي). يلزم اجراء بعض تعديلات معينة على المركبات في حالة وجود مزيج يحتوي على أكثر من 30% من الزيت.

✓ زيت نباتي ميثيل استر (VOME): يمكن أيضا تحويل الزيت الى وقود الديزل الحيوي عن طريق الأسترة التبادلية. يستخدم هذا في محركات الديزل في خليط او نقي بشكل عام دون تعديل في المحرك [26].

- الكحول

✓ ايثانول الحيوي: ينتج عن طريق التخمير إما من سكريات بسيطة من نباتات (مثل قصب السكر) أو من الحبوب (القمح او الذرة). يمكن خلطه مع البنزين مباشرة بنسبة من 5 الى 26%. في اوروبا، غالبا ما يتم دمج الايثانول الحيوي مع البنزين بعد تحويله إلى ايثيل ثلاثي بيوتيل ايثر (ETBE).

✓ بيوتانول حيوي: يتم حصول عليه بشكل انزيمي من السكريات الموجودة في 1- بيوتانول (تخمير الاسيتونوبوتيل، Fermentation acétonobutylique). يمكن استخدامه كوقود ممزوج بالبنزين بنسبة تصل الى 10% من حيث الحجم، او خليط مع الايثانول والبنزين او حتى الديزل [7].

- الغاز

يتم الحصول على الوقود من غاز الميثان الموجود في الغاز الحيوي. ينتج عن التخمير، بسبب عدم وجود اكسجين لأي مادة عضوية، او فضلات طعام، نفايات الخشب، او منتجات المحاصيل... الخ. يمكن استخدامه نقي او ممزوج بمحركات الوقود [26].

❖ الجيل الثاني

عبارة عن وقود حيوي من السيليلوز مصنوع من مواد تم الحصول عليها من محاصيل غير غذائية (الخشب، الأوراق...). هناك مساران محتملان للإنتاج:

✓ مسار كيميائي حيوي لإنتاج الايثانول السيليلوزي.

✓ مسار كيميائي حراري لإنتاج وقود الديزل الصناعي [7].

❖ الجيل الثالث

الوقود الحيوي ناتج من الطحالب التي يمكنها انتاج عوائد مضاعفة [9].

❖ الجيل الرابع

يتم انتاج الوقود الحيوي في الجيل الرابع على سبيل مثال الهيدروجين الحيوي وكهرباء الحيوية باستخدام آليات التمثيل الضوئي[9].

II.3.1 مزايا وسلبيات الوقود الحيوي

❖ مزايا:

- قابل للتجدد: يستغرق انتاج الوقود الاحفوري آلاف السنين بينما تكون المادة الخام للوقود الحيوي قابلة للتجديد بشكل أسرع.
- الامن: من خلال تقليل الاعتماد على مصادر الطاقة الأجنبية، يمكن للدول حماية سلامة مواردها من الطاقة وتحرير نفسها من التأثيرات الخارجية.
- قابلية التحلل البيولوجي: الوقود الحيوي قابل للتحلل البيولوجي بسهولة وأقل خطورة بكثير في التعامل معه من الوقود التقليدي.
- انبعاثات منخفضة الكربون: عندما يتم حرق الوقود الحيوي، فإنها تنتج كميات أقل بكثير من كربون وسموم أقل بكثير. إنه بديل أكثر أمانا للحفاظ على جودة الغلاف الجوي.

❖ سلبيات:

- إنتاج الطاقة: الوقود الحيوي له مردود أعلى من الطاقة، أقل من الوقود التقليدي وبالتالي تتطلب كمية أكبر لإنتاج نفس المستوى من الطاقة.
- أسعار غذاء: يمكن استخدام بعض المحاصيل الغذائية (مثل الذرة) مع زيادة الطلب، من المرجح ان ترتفع الأسعار.
- التوفر: الوقود الحيوي غير متاح بعد بسهولة للمستهلكين ومعظم المركبات غير مجهزة للعمل بالوقود الحيوي [27].

II.2 وقود الديزل الحيوي (biodiesel)

II.2.1 تعريف

وقود حيوي قابل للتحلل البيولوجي وبديل صديق للبيئة. يتم انتاج الوقود الحيوي عن طريق تحويل الزيوت النباتية أو حيوانية أو من نفايات إلى استرات. إنه يقلل من انبعاثات ثاني أكسيد الكربون CO₂ في الغلاف الجوي، حيث أن المواد النباتية المستخدمة لإنتاج وقود الديزل الحيوي تستهلك (عن طريق التمثيل الضوئي Photosynthèse) لثاني أكسيد كربون CO₂ أثناء نموها. علاوة على ذلك، يمكن ان يؤدي استخدام وقود الديزل الحيوي في المحركات أيضا الى تقليل انبعاثات ثاني أكسيد نيتروجين NO₂ [28].

II.2.2 خصائص وقود الديزل الحيوي

يجب أن يخضع الوقود لاختبارات التوصيف لتحديد خصائص الفيزيائية والكيميائية يجب الالتزام بمعايير محددة في كل دولة وفقا لكل نوع من أنواع الوقود، عند تصنيف وقود معد للاستخدام في محرك الديزل، فإن أكثر الخصائص إثارة للاهتمام التي يجب دراستها [29]

- **اللزوجة:** تزداد اللزوجة مع زيادة عدد الكربون. قد تؤدي اللزوجة العالية الى مشاكل الترسبات في المحرك. وبالتالي فإن الأسترة التبادلية تعمل على خفض لزوجة الزيت إلى قيمة تتراوح عموما بين (4 و 6 mm²/s) [30].
- **القيمة الحرارية (Pouvoir calorifique):** القيمة الحرارية هي مقياس لكمية الحرارة المنبعثة خلال احتراق كتلة معينة من الوقود.
- **نقطة الوميض (Point d'éclair):** نقطة الوميض هي درجة الحرارة التي يشتعل عندها بخار الوقود في وجود هواء تحت تأثير الشرارة. بمعنى آخر، إنه مؤشر على وجود مواد متطايرة وقابلة للاشتعال في الوقود، تشير نقطة الوميض العالية الى أن المادة أقل عرضة للاشتعال أثناء التخزين أو المعالجة.
- **نقطة السحب (Point trouble):** هي درجة حرارة يفقد فيها الوقود الحيوي السيولة ويبدأ في تكوين البلورات عند تبريد المنتج في ظل ظروف قياسية. تعتبر نقطة السحب مهمة جدا لتحديد سلوك الوقود خلال فصل الشتاء.
- **نقطة الانسكاب (Point d'écoulement):** هي درجة الحرارة التي يبدأ عندها السائل في التدفق.
- **رقم السيتان (Indice de cétane):** يشير رقم السيتان إلى جودة الاحتراق في محرك الديزل وهو مهم لمحركات الديزل حيث يجب أن يشتعل الوقود ذاتيا تحت تأثير الضغط. لذلك تنطبق هذه الخاصية على وقود الديزل الحيوي. يتميز الديزل الحيوي ذو العدد المرتفع من رقم السيتان بقدرته على الاشتعال الذاتي، يؤدي انخفاض عدد السيتان الى وقت اشتعال ذاتي طويل، واحتراق بطيء ويزيد من الانبعاثات الملوثة في محرك الديزل.
- **التركيب الكيميائي C، H، N، O:** يعطي التركيب الكيميائي للوقود عن القيمة الحرارية والمنتجات ونوعية الاحتراق.

- **محتوى الكبريت:** يؤدي وجود الكبريت في الوقود الى تكوين المنتجات الخطرة مثل أكاسيد الكبريت التي تشكل أحماض عند التلامس مع الماء، وتآكل أجزاء المحرك.
- **محتوى الماء:** إن وجود الماء في الوقود هو سبب سوء الاحتراق، ويمكن أن يساهم في تآكل أجزاء المحرك.
- **رقم اليود:** رقم اليود هو مؤشر للروابط المزدوجة أو الثلاثية الموجودة في الوقود. يشير وجود هذه الأنواع من الروابط الى قدرة هذا السائل على التأكسد أو البوليمرات خلال فترات التخزين الطويلة. تضاف مضادات الاكسدة إلى الوقود الذي يحتوي على نسبة عالية من اليود أثناء التخزين طويل الأمد.
- **رقم الحامض:** يشير رقم الحامض إلى محتوى الاحماض العضوية في السائل. تعمل المستويات العالية من الأحماض العضوية على تعزيز تآكل أجزاء المحرك.
- **محتوى الأستر:** يتكون وقود الديزل الحيوي نظريا من أسترات (إيثانول أو ميثانول) من الأحماض الدهنية. ولكن من الناحية العملية، يحتوي وقود الديزل الحيوي على شوائب تأتي إما من الزيت الذي لا يحتوي بالكامل على أسترات، ومن ثم يتم توليد الدهون الأحادية والثنائية والثلاثية. من ناحية أخرى، هناك كميات من كحول والجلسرين والشوائب التي تظل مشتتة في وقود الديزل الحيوي.
- **محتوى الكحول:** يقلل وجود الكحول في وقود الديزل الحيوي من نقطة الاشتعال الذاتي ويخاطر بالتقليل إلى ما دون العتبات التي أوصت بها المعايير [29].

3.2.II استخدام وقود الديزل الحيوي

على الرغم من أنه يمكن استخدام وقود الديزل الحيوي في حالة النقية، إلا أنه يتم خلط وقود الديزل الحيوي بشكل عام مع الديزل المشتق من البترول. يتم تحديد مزيج وقود الديزل الحيوي والديزل البترولي بواسطة اختصار "Bxx" أو "xx" حيث يشير الرمز (xx) إلى النسبة المئوية للديزل الحيوي في المزيج. وبالتالي، يحتوي وقود "B20" على 20% ديزل حيوي و80% ديزل بترولي، بينما وقود B100 يتوافق مع وقود الديزل الحيوي النقي. يتم تسويق أنواع عديدة من الخليط، وأكثرها شيوعا هي (B100,B20,B5,B2) [31].

4.2.II عمليات تحويل الدهون الثلاثية لإنتاج الوقود الحيوي

لقد تم إنجاز الكثير من الأعمال بهدف إنتاج مشتقات من الزيوت النباتية بخصائص وأداء مماثل تماما لخصائص وأداء الديزل البترولي. هناك أربع طرق رئيسية لإنتاج مشتقات الزيوت النباتية:

- مستحلب دقيق Microémulsion.
- الإنحلال الحراري Pyrolyse.
- تخفيف Dilution.
- الأسترة تبادلية [32]. Transestérification.

الأسترة التبادلية هي الطريقة المفضلة، تتكون من خلط الزيت والكحول في وجود محفز، ويتم بشكل عام عند درجة حرارة معتدلة بين 20 C° إلى 80 C° تحت ضغط جوي [23].

3.II الأسترة التبادلية

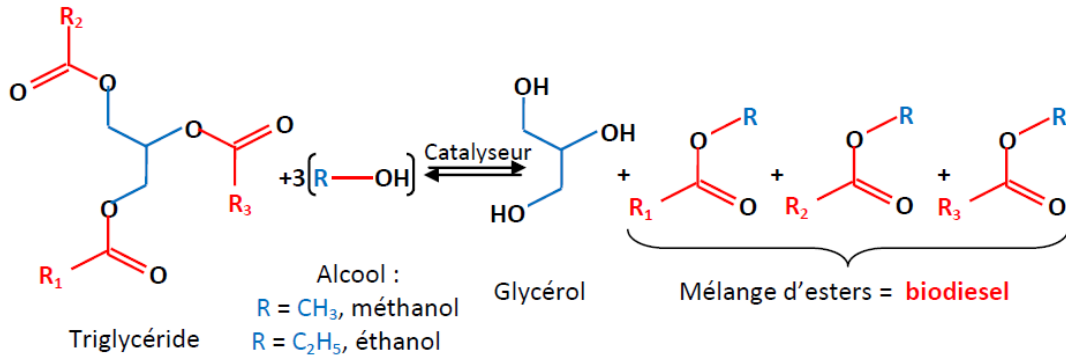
الأسترة التبادلية هي تفاعل كيميائي الذي يجعل من الممكن الحصول على وقود الديزل الحيوي. يتيح التغيير من حالة الزيت النباتي (HV) إلى حالة الزيت النباتي ألكيل الأستر (EAHV) لتحسين خصائص معينة للزيوت النباتية لاستعمالها في مجالات مختلفة مثل الوقود الحيوي [23].

1.3.II تاريخ الأسترة التبادلية

إن أسترة الدهون الثلاثية ليست عملية جديدة. يعود تاريخها إلى عام 1853 عندما قام باتريك (Patrick) ودافي (Duffy) هذا التفاعل قبل سنوات عديدة من تشغيل أول محرك ديزل. كان هذا التفاعل موضوع بحث مكثف بفضل الاستخدامات المختلفة لهذه المنتجات بما في ذلك توليف البولي أستر (PET) في صناعة البولييمير، وتوليف المواد الوسيطة لصناعة الأدوية، ومعالجة الراتنج في الطلاء وفي إنتاج وقود الديزل الحيوي كبديل للديزل [7].

2.3.II تفاعل الأسترة التبادلية

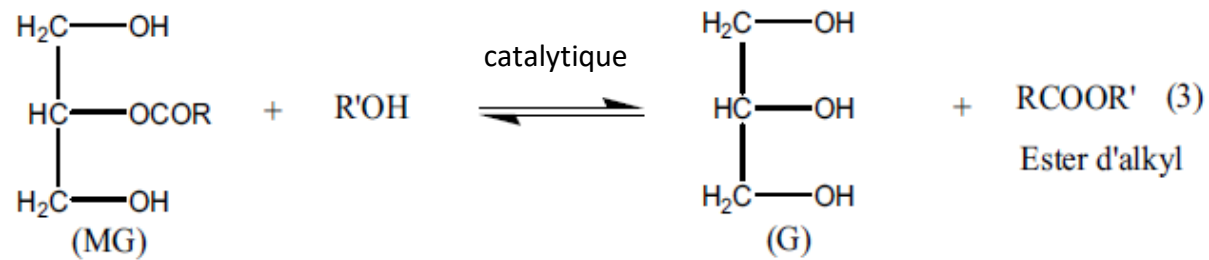
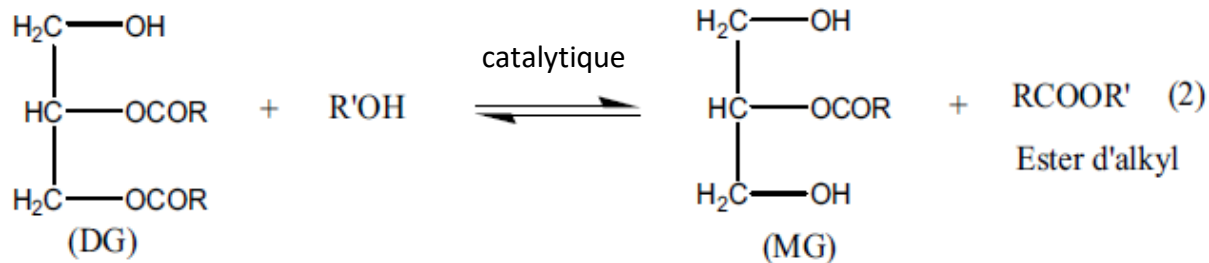
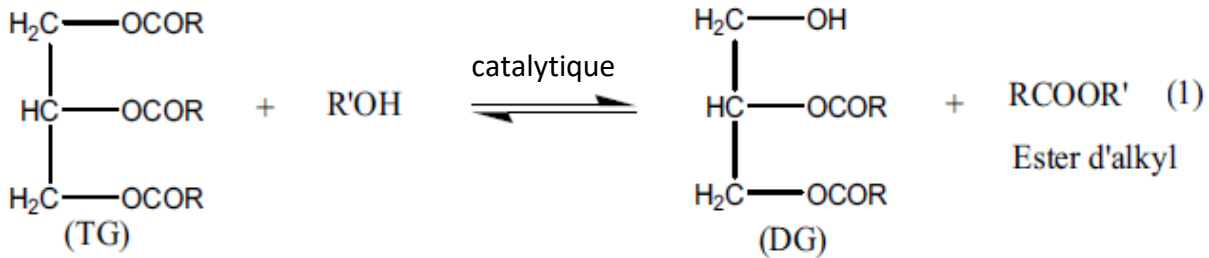
تفاعل الأسترة التبادلية بشكل عام هو عملية استبدال مجموعة الألكيل للكحول مع مجموعة ألكيل من الأستر. الكحولات الأكثر استخداما هي ميثانول أو الإيثانول، فإذا كان الكحول عبارة عن ميثانول، فلدينا تحلل الميثانول، وإذا كان إيثانول فنقول تحلل الإيثانول. ويحدث التفاعل في وجود محفز. فينتج استرات الكيل من الزيوت النباتية والجلسرين، تتم كتابة معادلة التفاعل على النحو [33]:



شكل 2.II تفاعل الأسترة التبادلية [34]

3.3.II آلية تفاعل الأسترة التبادلية

يحدث تفاعل الأسترة التبادلية في ثلاث خطوات متتالية [7]:



شكل 3.II آلية تفاعل الأسترة التبادلية

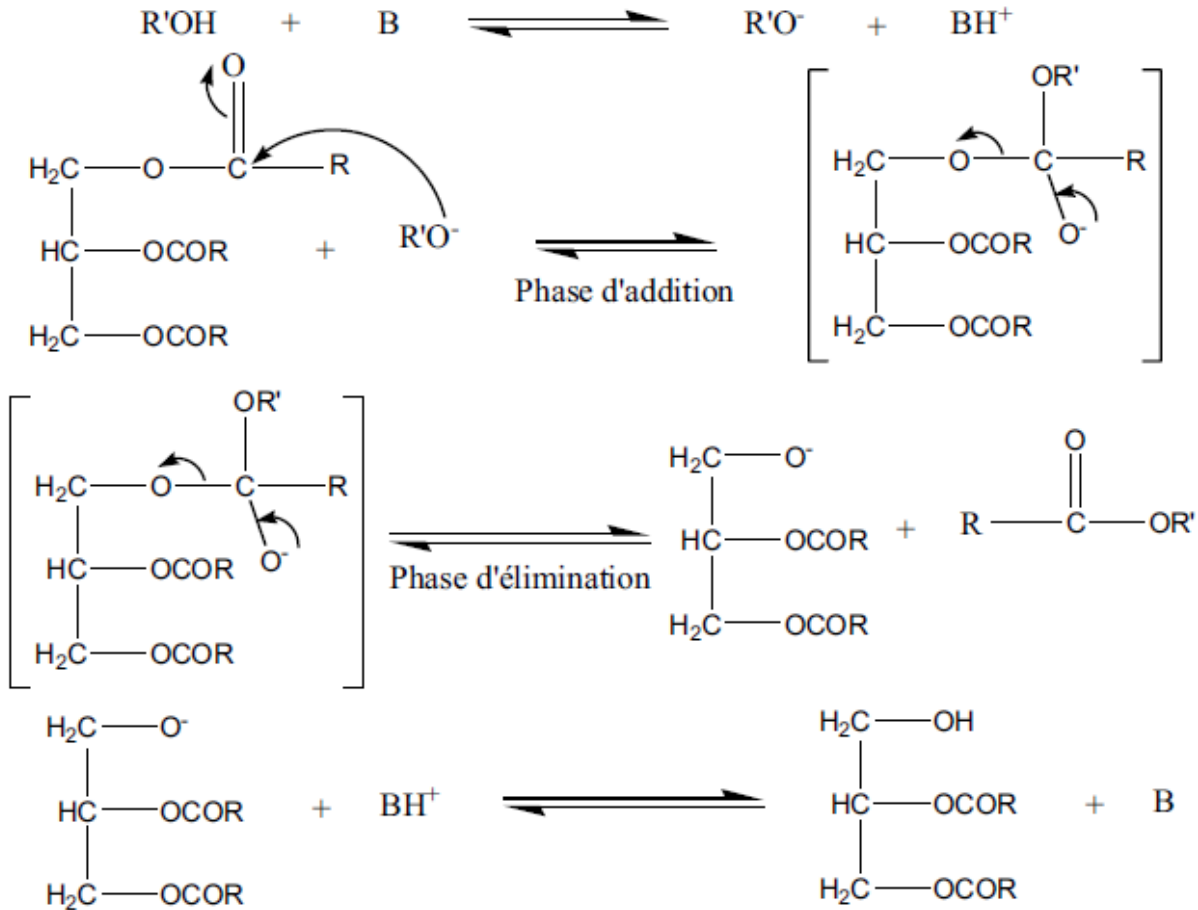
تكون حركية التفاعل سريعة جدا ولكن تفاعل التصبن التنافسي يقلل من انتاج الديزل الحيوي.

يجب أن يكون الكحول جافا وأن تكون الأحماض الدهنية الحرة قليلة جدا في الزيت لمنع تفاعل

التصبن والحصول على مردود ممتاز من وقود الديزل الحيوي [35].

يمكن تلخيص آلية تفاعل الأسترة في ثلاث خطوات متتالية وقابلة للانعكاس:

الخطوة الأولى هي تحويل الدهون الثلاثية (TG) إلى ثنائي الجليسرید (DG). بعد ذلك، يتم تحويل ثنائي الجليسرید إلى احادي الجليسرید (MG) والذي يتم تحويله أخيراً جلسرين (GL) وثلاثة جزيئات أستر من الأحماض الدهنية في كل خطوة يتم تشكيل جزيء أستر الأحماض الدهنية. تكون آلية تفاعل الأسترة التبادلية في وجود محفز قاعدي كما يلي [36]:



شكل II.4 آلية تفاعل الأسترة التبادلية في وجود محفز قاعدي

يتكون أولاً من هجوم النيكليوفيل لكاربونيل ثلاثي الجليسرید (TG) بواسطة انيون ألكوكسيد لتشكيل كربانين وسيط (مرحلة إضافة)، ثم مغادرة النواة أثناء سحب الأكسجين (مرحلة الإقصاء). يتم تجديد الكحول بمجرد ظهور وظيفة كحول الجلسرين، مع هيدروكسيد الصوديوم (NaOH)، (KOH)، (K₂CO₃)، أو محفزات أخرى مماثلة. غالباً ما يتم تحديد ألكوكسيد المتكون على أنه الأنواع المحفزة. يبدو أن التفاعل الثالث (احادي يعطي الأستر) وهو الخطوة الحاسمة للتفاعل لأن احادي الجليسرید (MG) عبارة عن مواد وسيطة أكثر ثباتاً من ثنائي الجليسرید (DG) [7].

II.4.3 طرق تفاعل الأسترة التبادلية

❖ تفاعل الأسترة التبادلية بمحفز انزيمي

هناك اهتمام كبير باستخدام المحفزات الحيوية لإنتاج الديزل الحيوي، حيث يمكن إجراء عملية الأسترة التبادلية بمحفز أنزيمي في درجة حرارة ما بين 35 C° و 40 C° على عكس المحفزات الكيميائية الأخرى فالمحفز الانزيمي لا يشكل صابون وتعطي منتج عالي النقاوة دون الحاجة لخطوة الغسيل [37].

❖ تفاعل الأسترة التبادلية بمحفز متجانس

عادة ما يتم استخدام المحفزات المتجانسة لتحفيز تفاعلات الأسترة التبادلية لتحويل الدهون الثلاثية إلى وقود الديزل الحيوي [33]. فيستعمل في هذا النوع من التفاعل:

- محفزات حامضية متجانسة مثل: أحماض الهيدروكلوريك، HCl ، BF_3 ، H_2SO_4 ، H_3PO_4 ، ويفضل استخدام الأحماض السلفونية والكبريتية، في الغالب لأنها تعطي مردود عالي جدا من استرات الالكيل لكن تتطلب عادة درجات حرارة فوق 100C° وزمن تفاعل من 3 إلى 48 ساعة للوصول للتفاعل التام [38].

- محفزات قاعدية متجانسة مثل: NaOH ، KOH وميثوكسيد الصوديوم والبوتاسيوم (CH_3ONa ، CH_3OK). يعتبر تحلل الميثانول المتجانس هو الأكثر استخداما في إنتاج استرات ميثيل الزيوت النباتية (EMHV). الإنتاج الحالي الصناعي لوقود الديزل الحيوي عن طريق الأسترة التبادلية المتجانسة بمحفز قاعدي للزيوت النباتية باستخدام الميثانول [34].

❖ تفاعل الأسترة التبادلية بمحفز غير متجانس

في السنوات الأخيرة، أثارت المحفزات غير المتجانسة للأسترة التبادلية للزيوت النباتية والدهون الحيوانية اهتماما كبيرا. أكاسيد المعادن هي الأكثر اختبارا في تحفيز تحويل الزيوت النباتية إلى أسترات. تأتي المحفزات القائمة على الألومينا أولا، تليها المجموعة الثانية أكاسيد المعادن (CaO ، MgO ، BaO ..) وأكاسيد المختلطة- CaO (CaCeO_3 ، CaMnO_3 ، CaZrO_3 ، CaO) وأخيرا أكاسيد الفلزات الانتقالية المدعمة على ركائز مسامية مختلفة (الألومينا، الزيوليت...)، وتكون هذه المحفزات إما:

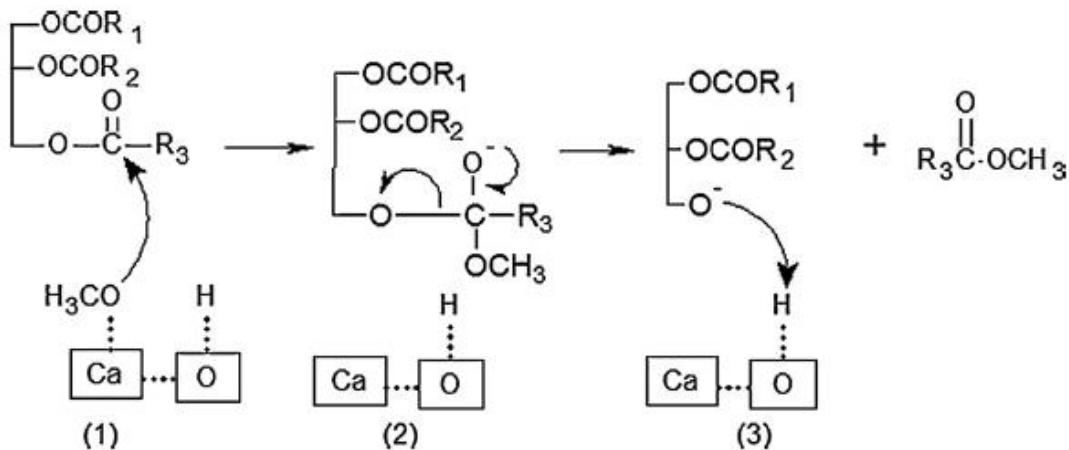
- محفزات قاعدية غير متجانسة: مثل ZnO ، MgO ، CaO

- محفزات حامضية غير متجانسة: مثل TiO_2-ZrO_2 / Al_2O_3 [34] ZrO_2 / Al_2O_3 [34].

تعد المحفزات غير متجانسة واعدة لتفاعل الاسترة التبادلية لزيوت نباتية لإنتاج وقود الديزل الحيوي، على عكس المحفزات المتجانسة. تعتبر المحفزات غير المتجانسة صديقة للبيئة. علاوة على ذلك، يمكن إعادة استخدامها وتجديدها. يمكن أن يؤدي استخدام دعائم للمحفز مثل الألومينا والسليكا وأكسيد الزنك إلى تحسين مردود التفاعل، من خلال تثبيت أكاسيد المعادن داخل المسام، يمكن أن تمنع دعائم المحفز الاطوار النشطة من التلييد في وسط التفاعل، فالمحفزات الصلبة تلغي الحاجة إلى غسل وقود الديزل الحيوي الناتج بالماء [39].

- آلية أكسيد الكالسيوم CaO كعامل محفز غير متجانس

تمت دراسة آلية لعملية الأسترة التبادلية بمحفز أكسيد الكالسيوم من قبل العديد من الباحثين. كما هو موضح في الشكل (5.II)، يهاجم أيون الميثوكسيد المتصل بسطح المحفز الكربونيل لجزيء الدهون الثلاثية (الخطوة الأولى). ينتج عن هذا تكوين وسيط رباعي السطوح (الخطوة الثانية). ثم يتم إعادة ترتيب الوسيط لتشكيل أنيون ثنائي الجليسيريد ومول من استر الميثيل (الخطوة الثالثة). ثم يتم تثبيت الأنيون المشحون بواسطة بروتون من سطح المحفز لتشكيل ثنائي الجليسيريد وفي نفس الوقت يتم تجديد المحفز. وتستمر الدورة حتى تتعرض مراكز الكربونيل الثلاثة للدهون الثلاثية للهجوم من قبل أنيونات الميثوكسيد لإعطاء مول واحد من الجلسرين وثلاثة مولات من استرات الميثيل. كما تم التعرف على ثاني جليسيريد وكمية الكالسيوم، وهو مركب يتكون من التفاعل بين أكسيد الكالسيوم والجلسرين، كعامل مساعد [40].



شكل 5.II آلية تفاعل الاسترة التبادلية في وجود محفز أكسيد الكالسيوم

II 5.3 العوامل المؤثرة على تفاعل الأسترة التبادلية

تتأثر عملية الأسترة التبادلية بعوامل تعتمد على حالة التفاعل المستخدمة نذكر منها:

- النسبة المولية للكحول والزيت.
- محتوى الماء والأحماض الدهنية الحرة للزيت.
- نوع المحفز وتركيزه.
- درجة حرارة التفاعل.
- سرعة التقليب ووقت التفاعل [7].

II 6.3 الغرض من تفاعل الأسترة التبادلية

- القضاء التام على الجلسرين
- انخفاض درجة غليان زيت
- انخفاض نقطة وميض الزيت
- انخفاض لزوجة الزيت [41]

II 4. وقود الديزل الحيوي في الصناعة

II 1.4 مبدأ الإنتاج الصناعي لوقود الديزل الحيوي

تلعب العمليات المستخدمة في تكرير الزيت الخام وتحويله دورا كبيرا في قدرتها على تلبية متطلبات الجودة.

- عملية مستمرة

يتم اجراء تفاعل الأسترة التبادلية بشكل عام في مفاعلين متسلسلين بنفس السعة، مع التعديلات المحسنة التي تجعل من الممكن الحصول على أقصى معدل تحويل وجودة أسترات وتلبي أفضل المواصفات المفروضة على أسترات الوقود. يتم تحسين هذه الجودة عن طريق الغسيل العكسي بالماء الذي يزيل آثار المحفز والجلسرين والميثانول، أخيرا يتم تجفيف الأستر تحت ضغط منخفض يتراوح بين 40 و 60 mbar عند 140°C .

- عملية مجمعة

يتم ادخال الزيت والميثانول في مفاعل مزود بنظام تقليب، تصل محتوياته إلى درجة حرارة تتراوح من 45 إلى 85°C تحت أقصى ضغط مطلق يبلغ 2,5bar، قبل إضافة المحلول التحفيزي. زمن المكوث حوالي ساعة واحدة للوصول إلى التوازن الديناميكي الحراري للتفاعل. يتم فصل أسترات الميثيل عن الجليسرين في دورق ثابت قبل إدخالها في مفاعل تقليب ثان حيث يتم

إجراء مرحلتين لغسل بالماء للتخلص من الأملاح والجلسرين المتبقي. اعتمادا على التقنيات، والعامل المحفز المختار، وحموضة المادة الخام، يتم إنتاج كميات كبيرة من أسترات الميثيل [30].

الجانب العملي

الفصل الثالث: الطرق والوسائل

III. مدخل

استكمالاً للبحث النظري، وما تعرفنا من خلاله على تعاريف الوقود الحيوي والديزل الحيوي وكذا مصادره وكيفية الحصول عليه والطرق المستخدمة في الدراسات السابقة للوصول إلى النتيجة المرجوة، قمنا بإنتاج وقود الديزل الحيوي من زيت بذور السلجم مخبرياً بطريقة الاسترة التبادلية بمحفز متجانس وآخر غير متجانس تم تصنيعه من نفايات غذائية وكذا تحليل المنتج المتحصل عليه.

III.1 استخلاص وتحليل زيت بذور السلجم

III.1.1 الأدوات والأجهزة المستعملة

جدول III.1 الأدوات والأجهزة المستعملة

الأدوات	الأجهزة
- دورق 250 مل	- ميزان حساس
- أنبوب إختبار	- محرار
- سحاحة سعتها 100 مل	- جهاز الرج المغناطيسي
- حوجة 100 مل	- فرن (1000C°)

III.1.2 المواد الكيميائية المستعملة

جدول III.2 المواد الكيميائية المستخدمة

المواد	الصيغة الكيميائية	نقاوة
الايثانول	C ₂ H ₅ OH	96%
هيدروكسيد البوتاسيوم	KOH	
حمض الهيدروكلوريك	HCl	36%
كلوروفورم	CHCl ₃	
ماء مقطر		
يوديد البوتاسيوم	IK	
ثيوسلفات الصوديوم	Na ₂ S ₂ O ₃	
حمض الاسيتيك	CH ₃ COOH	

3.1.III استخلاص زيت السلجم

تم جني بذور السلجم من مزرعة حاسي بن عبد الله بمنطقة ورقلة () سنة 2021، بعد تنقية البذور تم استخلاص الزيت بالضغط الميكانيكي.

1.3.1.III المردود

لحساب نسبة الزيت المستخلص نقوم بقسمة وزن الزيت على الوزن الاولي للعينة. تم حساب نسبة المردود للزيت باستخدام المعادلة التالية

$$R\% = \frac{M_{HE(g)}}{M_E(g)} \times 100\% \quad (1.3)$$

R%: نسبة مردود الزيت

M_{HE}: كتلة الزيت المستخلص (g)

M_E: كتلة العينة (g)

2.3.1.III الخواص الفيزيائية والكيميائية لزيت بذور السلجم

❖ الكثافة والزوجة

تم تحديد الكثافة والزوجة باستخدام جهاز مقياس الزوجة الاهتزازي (Anton Paar 3001). وتحسب الكثافة حسب العلاقة (1.1) (في الفقرة 5.5.I)

❖ رقم الحامض ونسبة الأحماض الدهنية الحرة

- وزن 0.5 غ من الزيت المدروس ونضعها في دورق
 - نضيف لها 5 مل من الايثانول بعدها نسخن محتوى الدورق حتى إذابة الزيت ونتركه يبرد
 - نضيف بضع قطرات من كاشف فينول فينتالين
 - نعاير المحلول السابق بهيدروكسيد البوتاسيوم (0.1ع) مع تحريك الدورق اثناء المعايرة حتى ظهور اللون الوردي الثابت ونسجل الحجم
 - نعيد نفس الخطوات السابقة على الايثانول فقط (تجربة الشاهدة)
- ويحسب رقم الحامض حسب العلاقة (3.1) (في الفقرة 5.5.I) ، ونسبة الاحماض الدهنية الحرة وفق العلاقة (4.1) (في الفقرة 5.5.I)

❖ رقم التصبن

- وزن 0.4 غ من الزيت المدروس ونضعها في دورق
 - نضيف لها 20 مل من محلول هيدروكسيد البوتاسيوم الايثانولي (0.2 ع)
 - تسخين محتوى الدورق مدة 30 دقيقة بعد الغليان في حمام مائي باستخدام مكثف
 - نبرد محتوى الدورق ونضيف بضع قطرات من الكاشف فينول فننتالين نلاحظ ظهور اللون الوردي
 - نعاير المحتوى الدورق بواسطة حمض الهيدروليك (1 ع) حتى اختفاء اللون
 - نعيد نفس الخطوات على الايثانول فقط (تجربة شاهدة)
- ويحسب رقم التصبن حسب العلاقة (5.1) (في الفقرة 5.5.I)

❖ رقم الاستر

يحسب رقم الاستر وفق العلاقة (6.1) (في الفقرة 5.5.I)

❖ رقم البيروكسيد

- وزن في اربينة 2.5 غ من الزيت المدروس
 - نضيف 6 مل من الكلوروفورم و9 مل من حمض الاستيك ثم 1 مل من يوديد البوتاسيوم
 - KI مشبع (0.5 غ من KI في 1 مل من الماء المقطر)
 - نحرك المحلول مدة دقيقة واحدة
 - نترك المحلول بعيدا عن الضوء مدة خمس دقائق
 - نضيف 35,5 مل من الماء المقطر الى المحلول
 - نضيف بعض قطرات من كاشف النشاء مع تحريك المحلول
 - نعاير المحلول بثيوسلفات الصوديوم $Na_2S_2O_3$ (0.01 N) حتى ظهور اللون الأصفر الباهت
- ويحسب رقم البيروكسيد حسب العلاقة (7.1) (في الفقرة 5.5.I)

3.3.1.III تحليل GC-MS

تم تحديد تركيبة الأحماض الدهنية لزيت بذور السلجم باستخدام كروماتوغرافيا الغاز المقترنة بمطيافية الكتلة (GC-MS) جهاز (Shimadzu TQ8040 NX). ظروف التشغيل ملخصة في الجدول (3.III)

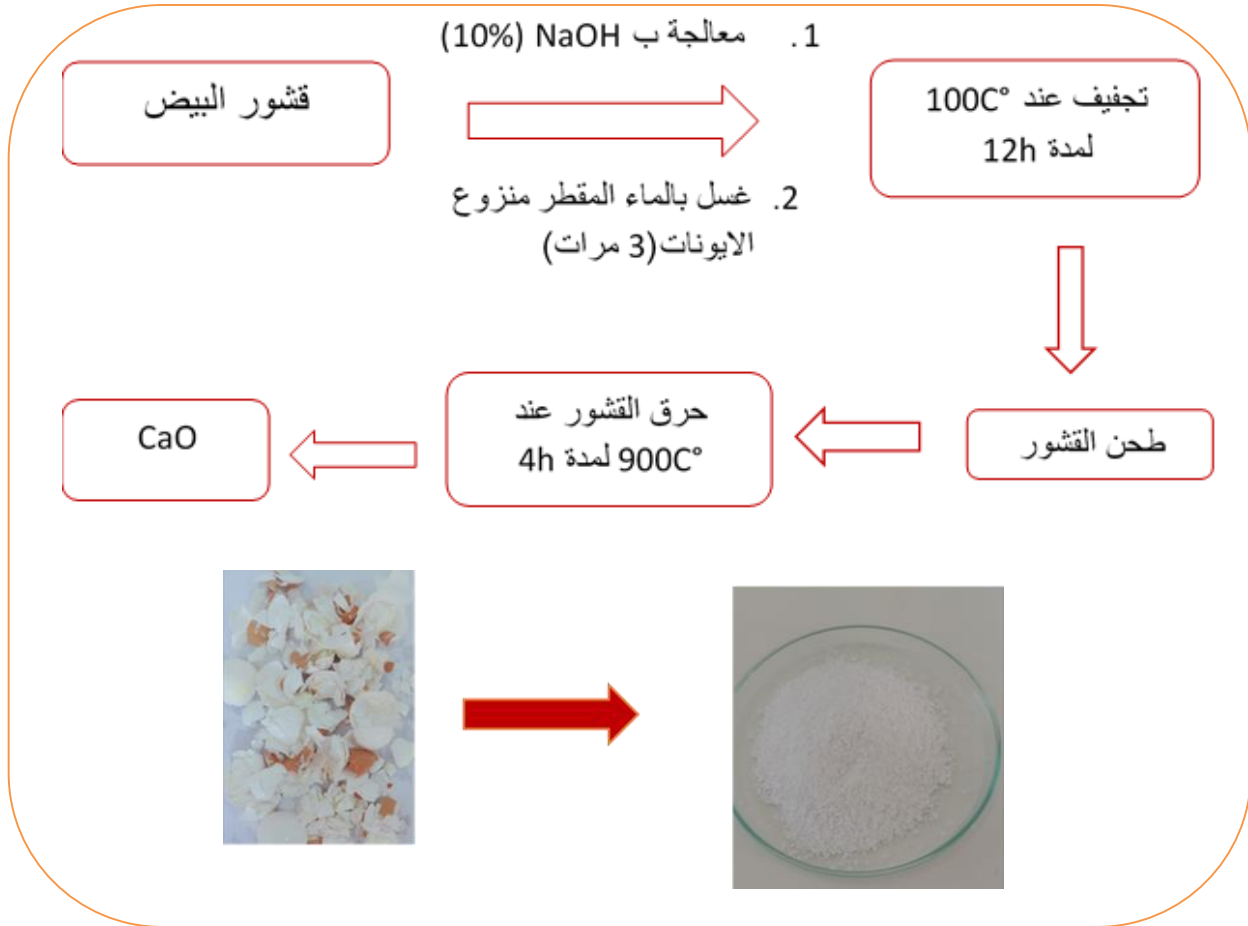
جدول 3.III ظروف تشغيل جهاز GC-MS

2.III تحضير المحفز أكسيد الكالسيوم المدعم بالسيليكا CaO-SiO₂

تم جمع قشور البيض وقشور الفول السوداني، وتنقيتها من مختلف الشوائب

1.2.III تحضير أكسيد الكالسيوم CaO من قشور البيض

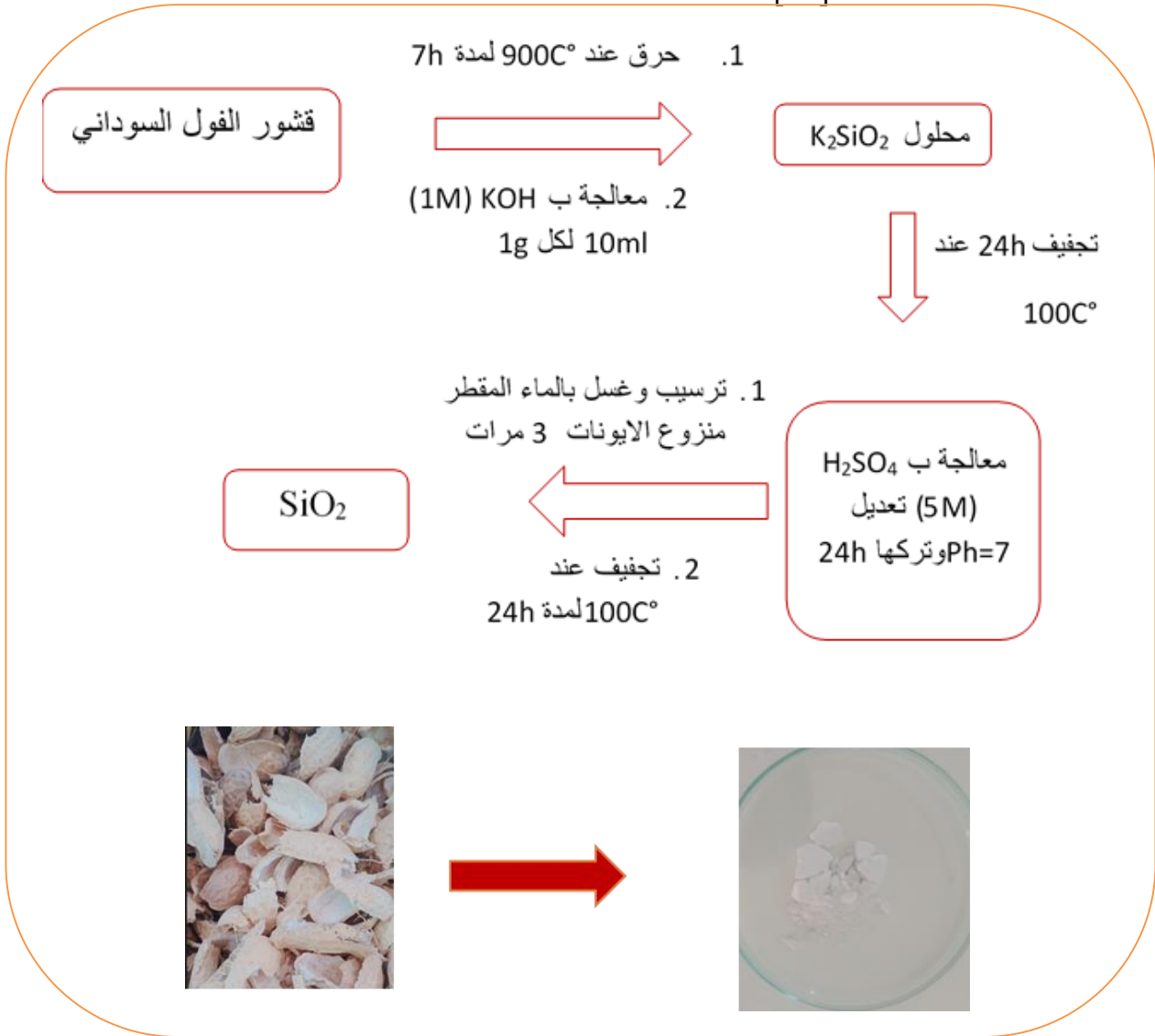
- تم معالجة قشور البيض ب NaOH (10%) لإزالة المواد العضوية
- غسل القشور بالماء المقطر عدة مرات مع التجفيف عند درجة حرارة 100C° لمدة 12h.
- طحن قشور البيض وحرقتها عند درجة حرارة 900C° لمدة 4h لنحصل على أكسيد الكالسيوم CaO [1].



شكل 1.III مخطط تحضير أكسيد الكالسيوم من قشور البيض

2.2.III تحضير سيليكسا SiO₂ من قشور الفول السوداني

- تم حرق قشور الفول السوداني عند درجة حرارة 900°C لمدة 7h من أجل إزالة المواد المتطايرة
- معالجة القشور بعد الحرق بمحلول KOH (1M) لإزالة المواد العضوية
- يرشح المحلول ويجفف عند درجة حرارة 100°C لمدة 24h، فنحصل على محلول سيليكات الصوديوم K_2SiO_2 .
- بعد التجفيف نعالج الناتج بمحلول H_2SO_4 (5M) لتعديل $\text{Ph}=7$ ونتركه لمدة 24h
- ترسب المادة وغسلها بالماء المقطر منزوع الايونات عدة مرات وتجفيفها عند درجة حرارة 100°C لمدة 24h [42].



شكل III.2 مخطط تحضير السيليكا من قشور الفول السوداني

3.2.III تحضير أكسيد الكالسيوم CaO المدعم بالسيليكات SiO₂

- نضع وزن من أكسيد الكالسيوم في 100 مل من ماء المقطر
- نضيف لها كمية من سيليكات
- خلط المزيج بقوة لمدة 4 ساعات عند 80 م°
- يرشح الخليط ويجفف
- حرق العينة في الفرن لمدة 3 ساعات عند 800 م° [3].



شكل 3.III صورة لأكسيد الكالسيوم المدعم بالسيليكات

4.2.III تحليل حيود الأشعة السينية DRX

تعتمد تقنية حيود الأشعة السينية على تحليل المادة حيث تسمح بتحديد المراحل المتكونة، تم استخدام جهاز مقياس حيود الأشعة السينية (BTX portable XRF/XRD Analyzer). تم تحليل عينات أكسيد الكالسيوم والسيليكات

3.III إنتاج وقود الديزل الحيوي

تم إنتاج وقود الديزل الحيوي بطريقة الاسترة التبادلية بمحفز قاعدي متجانس (هيدروكسيد البوتاسيوم KOH) وغير متجانس (أكسيد الكالسيوم CaO وأكسيد الكالسيوم المدعم بسيليكات CaO-SiO₂)

1.3.III العوامل المؤثرة في تفاعل الاسترة التبادلية

تم اتباع الشروط التالية لتفاعل الاسترة التبادلية [43]، لإنتاج الأستر الإيثيلي (الديزل الحيوي) من زيت بذور السلجم المستخلص:

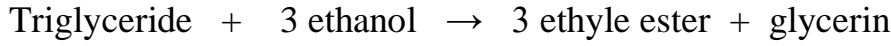
- نسبة كتلة الزيت المستخدمة / كتلة الايثانول المكافئة للتحويل (1:9)
- كمية المحفز 2% من الكتلة الأولية لزيت بذور السلجم
- درجة حرارة التفاعل 60 م°.

- سرعة الخلط 800apm.

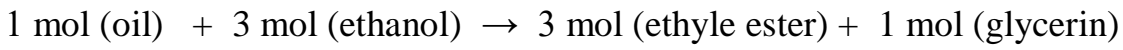
2.3.III حساب كمية المواد المتفاعلة

- حساب كمية الايثانول

نعتمد في هذه الحالة على معادلة التفاعل الكيميائي للأسترة التبادلية لحساب كمية الايثانول اللازمة [9].



من المعادلة السابقة نستنتج:



- تحويل عدد المولات إلى العدد الكتلي أي حساب كتلة 1 مول من الزيت أو الكحول بالعلاقة (3.1)، لأنه يستحيل تجريبيا التعامل مع عدد المولات:

$$n = \frac{m}{M}$$

$$m = n \times M \quad 3.1$$

m: كتلة العينة (غ)

M: الكتلة المولية (غ / مول)

n: عدد المولات (مول)

حساب الكتلة المقابلة ل 3 مول من إيثانول، بتطبيق العلاقة (3.1)

$$M_{\text{ethanol}} = 46.08 \text{ g/mol}$$

$$m_{\text{ethanol}} = 3 \times 46.08 = 138.24 \text{ g}$$

- حساب كتلة الزيت

من خلال تحليل كروماتوغرام GC-MS تبين أن الزيت المستخلص يحتوي على نسبة عالية من حمض الاليديك ((C18:1,(n-9 trans)) ومنه نعتبر أن الكتلة المولية لزيت:

$$m_{\text{oil}} = 282.5 \text{ g/mol}$$

تم وزن في هذه الدراسة 10 غ من الزيت المستخلص مع أخذ نسبة (1:9) (إيثانول / زيت) ومنه يمكن حساب كمية الايثانول اللازمة.

$$m_{\text{oil}} = 282,5 \text{ g} \rightarrow m_{\text{ethanol}} = 138.24 \text{ g}$$

$$m_{\text{oil}} = 10 \text{ g} \rightarrow m_{\text{ethanol}}$$

$$m_{ethanol} = 4.893g \quad \text{ومنه :}$$

الكمية النهائية اللازمة للإيثانول:

$$m_{f(ethanol)} = 9 \times 4.893 = 44.04g$$

❖ حساب كمية المحفز

يتم حساب كمية المحفز بنسبة 2% من كتلة الزيت بالعلاقة التالية:

$$m_{cat} = x_{cat} \times m_{oil}$$

$$m_{cat} = 0.02 \times 10 = 0.2g$$

جدول 4.III كمية المواد المستخدمة في تفاعل الاسترة التبادلية

المواد	$m_{methanol}(g)$	$m_{oil}(g)$	$m_{KOH}(g)$	$m_{CaO}(g)$	$m_{CaO-SiO_2}(g)$
الكمية	44.04	10	0.2	0.2	0.2

3.3.III تفاعل الاسترة التبادلية

(1) مرحلة الأولى: التفاعل

- تم ترشيح الزيت المستخلص لإزالة أي جزيئات صلبة
- وضع كمية من الزيت في دورق ذو حجم 250مل ونسخنها إلى أن يصل درجة حرارة 50 م°
- تم مزج المادة المحفزة في إيثانول بواسطة خلاط مغناطيسي

- وضع المزيج في الزيت تدريجياً ونثبت درجة الحرارة 60 م° ونترك التفاعل لمدة ساعتين.



شكل 4.III مراحل انتاج وقود الديزل الحيوي

(2) مرحلة الثانية: الفصل

نضع الخليط في قمع الفصل لفصل الديزل الحيوي والجليسرين لمدة 24 ساعة بدون تحريك

(3) مرحلة الثالثة: الغسل

بعد فصل الجليسرين عن الديزل الحيوي نقوم بغسله بإضافة 10 مل من الماء المقطر الدافئ ويترك المزيج ليستقر، من أجل التخلص من آثار الجليسرين والكحول المتبقي في طبقة وقود الديزل الحيوي ونكرر العملية مرتين
بعد فصل الديزل الحيوي عن الماء نضيف كمية من كبريتات الصوديوم لامتصاص الرطوبة المتبقية

4.3.III مردود تفاعل الاسترة التبادلية

نعتبر على الكمية المنتجة من الديزل الحيوي في الظروف التجريبية المذكورة سابقا بمردود تفاعل الأسترة التبادلية. ويحسب وفق العلاقة التالية [9]:

$$R\% = \frac{m_{biodiesel}}{m_{oil}} \times 100$$

R%: مردود تفاعل الأسترة التبادلية

$m_{biodiesel}$: كتلة الديزل الحيوي المنتجة

m_{oil} : كتلة الزيت

III.5.3 دراسة خصائص وقود الديزل الحيوي

في هذه الدراسة تم تحديد الخصائص الفيزيائية والكيميائية لوقود الديزل الحيوي من زيت بذور السلجم مثل: الكثافة، اللزوجة، رقم الحامض بنفس الطرق المستعملة للزيت بذور السلجم.

❖ نقطة الوميض

نقطة الوميض هي مؤشر على عدم وجود مواد متطايرة وقابلة للاشتعال في الوقود، تشير نقطة الوميض العالية على ان المادة اقل عرضة للاشتعال أثناء التخزين او النقل. يتم تحديد نقطة الوميض باستخدام جهاز "Normalab Pensky Martens apparatus" [44].

III.4.4 النتائج ومناقشتها

III.4.1 استخلاص زيت بذور السلجم

في دراسات سابقة وجد أن طريقة استخلاص الزيت المعصور على البارد هي الطريقة المفضلة للبذور التي تحتوي على نسبة عالية من الزيت. علاوة على ذلك، تحتفظ الزيوت المعصورة على البارد بخصائصها الفيزيائية والكيميائية بشكل أفضل [45، 46]. لذلك في هذه الدراسة، استخدمنا طريقة العصر على البارد لاستخلاص زيت بذور السلجم.

أظهرت النتائج أن الزيت الذي تم الحصول عليه بطريقة الاستخلاص بالضغط على البارد ذو لون أصفر، كما تبين أن بذور السلجم تحتوي على 34.60% من الزيت.

تم تحضير هذا الزيت (شكل III.5) لاختبار الخصائص الفيزيائية والكيميائية ولإنتاج وقود الديزل الحيوي.



شكل 5.III زيت بذور السلجم المستخلص

2.4.III تحليل تركيبية زيت بذور السلجم

تظهر نتائج تحليل تركيبية الزيت باستخدام GC-MS في الجدول (5.III)، حيث يلاحظ أن نسبة الأحماض الدهنية المشبعة في الزيت المستخلص 18.94% وبلغت نسبة الأحماض الدهنية غير المشبعة 81.06% (71.47% أحماض دهنية أحادية التشبع و 9.59% أحماض دهنية متعددة التشبع)

جدول 5.III تركيب الأحماض الدهنية (%) لزيت بذور السلجم المستخلص

النسبة %	الحمض الدهني
18.94	أحماض دهنية مشبعة
81.06	أحماض دهنية غير مشبعة
71.47	أحماض دهنية أحادية التشبع
9.59	أحماض دهنية متعددة التشبع
100%	

شكل 6.III كروماتوغرام GS-MS لزيت بذور السلجم

في دراسات سابقة تبين أن الحمض الإيروسيك (C22:1) هو الحمض الدهني الرئيسي لزيت بذور السلجم [47].

كما تشير دراسات أخرى على احتواء زيت على نسبة عالية من حمض اوليك (C18:1,n-9cis) [48، 49].

إن تحليل الزيت بذور السلجم المستخلص بين على احتوائه على نسبة عالية من حمض الاليديك (C18:1,n-9trans) بلغت 64.84% وهو مماكب لحمض اوليك. أثبتت بعض الدراسات الطبية على تأثيرات خطيرة على صحة الانسان لهذا الحمض [50].

3.4.III الخصائص الفيزيائية والكيميائية لزيت المستخلص

الخواص الفيزيائية والكيميائية المختلفة مثل: الكثافة، اللزوجة، رقم الحامض والتصبين... لزيت المستخلص موضحة في الجدول (6.III):

جدول 6.III الخصائص الفيزيائية والكيميائية لزيت المستخلص

الخصائص	القيمة
الكثافة ^{20C} (g/cm ³)	0.91689
اللزوجة الحركية ^{25C} (mm ² /s)	62.812
اللزوجة الديناميكية ^{25C} (mpas)	57.378
رقم الحامض IV (mg KOH/g)	1.12
نسبة الاحماض الدهنية الحرة % FFA	0.56%
رقم التصبين IS (mg KOH/g)	171.105
رقم الاستر IE	169.985
رقم البيروكسيد IP	10

1. الكثافة

وفق للجدول أعلاه، كانت كثافة الزيت المستخلص في هذه الدراسة 0.91689g/cm³، في نفس نطاق كما ذكره زهراء واخرين، حيث كانت قيمة كثافة لزيت بذور السلجم (0.910-0.920g/cm³) [48, 51].

2. رقم الحامض

كما نلاحظ في الجدول أن زيت بذور السلجم يحتوي على حموضة منخفضة (1.12 mg KOH/g) ، حيث كانت القيمة في نفس نطاق بالنسبة للزيوت المعصورة على البارد بحيث لا تتجاوز (4 mg KOH/g) [51].

3. رقم التصبن

تبلغ قيمة التصبن (171.105 mg KOH/g)، حيث كانت القيمة في نفس نطاق (168-181 mg KOH/g) [51].

4. رقم البيروكسيد

في هذه الدراسة كانت قيمة البيروكسيد 10، في نفس نطاق، زهراء وآخرين. فكان لطريقة استخلاص الزيت أن يؤثر بشكل كبير على قيمة البيروكسيد. وهذا ما يفسر اختلاف نوع البذور وطريقة استخلاصها، حيث تصل قيمة البيروكسيد الى 15 ملى مكافئ O₂ نشط / كلغ من الزيت [20, 45, 51].

III.4.4 تحليل المحفز أكسيد الكالسيوم المدعم بال سيليكيا

يوضح الشكل تحليل DRX لأكسيد الكالسيوم CaO المكلس عند 900C° لمدة 4h، حيث نلاحظ ظهور قمم الحيود الرئيسية لأكسيد الكالسيوم 31°، 36°، 54° وهي تتوافق مع دراسات سابقة [2، 3، 5].

شكل III.7 تحليل DRX لعينة CaO

أما تحليل DRX لسيليكيا SiO₂ فتظهر قمم الحيود الرئيسية عند 27°، 29°، 32°، 43° وهي مماثلة لنتائج دراسات سابقة [3، 5].

شكل III.8 تحليل DRX لعينة SiO₂

من ناحية أخرى، لوحظ القمم بالنسبة لمحفز CaO-SiO₂ عند 37° و 39°

شكل III.9 تحليل DRX لأكسيد الكالسيوم المدعوم بالسيليكيا

III.5.4 انتاج وتحليل وقود الديزل الحيوي

تم انتاج وقود الديزل الحيوي من زيت بذور السلجم عن طريق الاسترة التبادلية. يلخص الجدول (III.7) مردود وقود الديزل الحيوي الذي تم الحصول عليه عن طريق الاسترة التبادلية بثلاث محفزات مختلفة.

جدول 7.III مردود تفاعل الأسترة التبادلية لزيت المستخلص

المحفز	KOH	CaO	CaO-SiO ₂
المردود	71.37%	67.07%	92.38%

يختلف مردود الديزل الحيوي الذي تم حصول عليه من زيت بذور السلجم اختلافا كبيرا وهذا نتيجة اختلاف المحفزات، في ظل ظروف التفاعل المثلى، مع زمن 2h ونسبة (ايثانول/زيت) (1/9)، يتراوح المردود من 67.07% الى 92.38%، حيث تم الحصول عليها باستخدام CaO , CaO-SiO₂ (KOH) كمحفزات. حيث اعطى المحفز المتجانس KOH اعلى إنتاجية بنسبة 71.37% من المحفز غير المتجانس CaO حيث كان مردود التفاعل بنسبة 67.07%. وهذا نظرا لمساحة سطحه المنخفضة [5]، ولزيادة من إنتاجية وقود الديزل الحيوي تم تحميله على السيليكا حيث نلاحظ زيادة الإنتاجية بنسبة تصل الى 92.38% .

1.5.4.III خصائص وقود الديزل الحيوي

يوضح الجدول (8.III) الخصائص الفيزيائية والكيميائية لوقود الديزل الحيوي من زيت بذور السلجم. تم تحديد هذه الخصائص ومقارنتها بالمعايير الدولية والديزل الحيوي [44]، حيث تبين أن وقود الديزل الحيوي يفي بالمعايير.

جدول 8.III خصائص الوقود الحيوي مقارنة بالمعايير الدولية

الخصائص	الديزل الحيوي	الديزل البترولي	ASTM B100
الكثافة 20C° (g/cm ³)	0.8878	0.860-0.834	0.900-0.860
اللزوجة الحركية (mm ² /s)	2.9888	3.8-1.9	6-1.9
رقم الحامض (mg KOH/g)	0.5	0.5	0.5
نقطة الوميض (C°)	105	70-60	170-100

الخاتمة

الخاتمة

في السنوات الأخيرة، أصبح وقود الديزل الحيوي أكثر جاذبية كوقود لمحركات الديزل، نظرا لفوائده البيئية، في الحقيقة يتم انتاجه من موارد متجددة مثل الزيوت النباتية والدهون الحيوانية.

ينتج وقود الديزل الحيوي بعدة طرق أهمها طريقة الاسترة التبادلية بمحفز متجانس او غير متجانس وذلك بأسترة ثلاثي الدهون مع الكحول بوجود محفز، ولان الطلب عن الطاقة في تزايد وخاصة طاقة نظيفة لذلك كان الهدف من هذه الدراسة انتاج وقود الديزل الحيوي نقي وصديق للبيئة بالدرجة الأولى، حيث يعتبر وقود الديزل الحيوي أنظف طاقة من خلال التقليل من انبعاثات الغازات السامة في الجو. وقل تكلفة في الإنتاج مقارنة بالديزل النفطي الذي يستغرق وقت طويل وتكاليف باهظة.

في هذه الدراسة استعملنا لإنتاج وقود الديزل الحيوي زيت بذور السلمج تمت استرته مع الايثانول، باستعمال ثلاث محفزات (CaO, CaO-SiO₂, KOH) والمقارنة بينهما من حيث الإنتاجية. تم تحضير المحفزات (CaO, SiO₂) من نفايات غذائية. اعطى محفز KOH اعلى إنتاجية من المحفز CaO، ولكن تم دعم هذا الأخير ب SiO₂ فأعطى عائدا جيدا بنسبة 92.38%.

من ناحية النوعية تمت مقارنة وقود الديزل الحيوي بالديزل البترولي من حيث خصائص الفيزيائية والكيميائية.

آفاق مستقبلية:

- دراسة مدى تأثير كمية الايثانول على زمن فصل الاستر عن الغليسرين
- استخدام محفزات أخرى تعتمد على خامات طبيعية لإنتاج وقود الديزل الحيوي

المراجع

المراجع

- .1 Ventura, M.G., et al., *Composite catalytic materials based on k-carrageenan and CaO used on the transesterification of soybean oil for the process of biodiesel obtention*. Catalysis Today, 2021. **379**: p. 96-104.
- .2 Rashid, I.M., M.A. Atiya, and B. Hameed 'Production of biodiesel from waste cooking oil using CaO-egg shell waste derived heterogeneous catalyst. International Journal of Science and Research (IJSR) ISSN, 2015. **6**(11): p. 94-103.
- .3 Lani, N.S., et al., *Synthesis, characterization and performance of silica impregnated calcium oxide as heterogeneous catalyst in biodiesel production*. Journal of Cleaner Production, 2017. **146**: p. 116-124.
- .4 Niju, S., et al., *Modification of egg shell and its application in biodiesel production*. Journal of Saudi Chemical Society, 2014. **18**(5): p. 702-706.
- .5 Putra, M.D., et al., *Potential waste from palm empty fruit bunches and eggshells as a heterogeneous catalyst for biodiesel production*. RSC advances, 2017. **7**(87): p. 55547-55554.
- .6 Ilgen, O. and A.N. Akin, *Transesterification of canola oil to biodiesel using MgO loaded with KOH as a heterogeneous catalyst*. Energy & Fuels, 2009. **23**(4): p. 1786-1789.
- .7 Hamad, B., *Transestérification des huiles végétales par l'éthanol en conditions douces par catalyses hétérogènes acide et basique*, 2009, Université Claude Bernard-Lyon I.
- .8 Akoh, C.C., *Food lipids: chemistry, nutrition, and biotechnology* 2017: CRC press.
- .9 سروطي وع. الغني، تثمين زيوت بذور نبات الجاتروفا كيركاس في إنتاج الوقود الحيوي بالمنطقة الجنوبية الشرقية من الجزائر، أطروحة لنيل شهادة الدكتوراه، جامعة قاصدي مرباح ورقلة 2022.
- .10 عزري خضرة، دراسة الليبيدات والفينولات في بعض أنواع التمر المحلي، أطروحة لنيل شهادة ماجستير، جامعة قاصدي مرباح ورقلة 2013.
- .11 Tvrzicka, E., et al., *Fatty acids as biocompounds: their role in human metabolism, health and disease-a review. part 1: classification, dietary sources and biological functions*. Biomedical Papers of the Medical Faculty of Palacky University in Olomouc, 2011. **155**(2).
- .12 Joint, F., *Fats and fatty acids in human nutrition. Report of an expert consultation, 10-14 November 2008, Geneva*. 2010.
- .13 Daho, T., *Contribution à l'étude des conditions optimales de combustion des huiles végétales dans les moteurs Diesel et sur les bruleurs: cas de l'huile de coton*, 2008, Université de Ouagadougou.
- .14 Barka, A., *Evaluation des indices de nature physico-chimiques de quelques huiles alimentaires de friture et impact sur la santé du consommateur*. Pre-Doctoral report in Food Sciences, Faculty of Natural and Life Sciences and Earth and Universe Sciences, University of Tlemcen, Algeria, 2016.
- .15 Boutayeb, A., *Étude Bibliographique Sur Les Huiles Essentielles Et Végétales*. Mémoire. Université Ibn Tofail, 2013.
- .16 الجنابي، ع.ا.ع.ن.، صناعة الزيوت النباتية الغذائية في العراق. 2019.
- .17 Novidzro, K.M., et al., *Etude de quelques paramètres physicochimiques et analyse des éléments minéraux, des pigments chlorophylliens et caroténoïdes de l'huile de graines de Griffonia simplicifolia*. International Journal of Biological and Chemical Sciences, 2019. **13**(4): p. 2360-2373.

- .18 Zovi, O., *Fonctionnalisation et photopolymérisation de l'huile de lin en vue de l'élaboration de nouveaux matériaux sans émissions de composés organiques volatiles (COV)*, 2009, INSA de Rouen.
- .19 Pasquet, V., *La fabrication des huiles végétales: de nombreuses étapes accidentogènes Face au Risque n° 553, p. 16-19*. Face au risque, 2019.
- .20 Bennouna, D., *Etude de l'impact de l'environnement et de la génétique sur la qualité nutritionnelle du colza par une approche métabolomique*, 2018, Aix-Marseille.
- .21 El-Ouazna, P.B., et al., *EVALUATION DE QUELQUES GENOTYPES DE COLZA (Brassica napus L)*.
- .22 HADEF, D., *Effet de la date de semis sur la productivité du colza dans la région de ouargla cas de hassi ben abdellah*, 2004, UNIVERSITE KASDI MERBAH-OUARGLA.
- .23 SOUFI, B. and M. KHELAFI, *Production de biodiesel à partir d'huile de colza*, 2022, UNIVERSITE AHMED DRAIA-ADRAR.
- .24 Nabloussi, A., *Amélioration génétique du colza: enjeux et réalisations pour un développement durable de la filière*. Édition INRA/DIC, 2015.
- .25 MOUHADGER, D.E. and R. GOUBI, *Suivie de développement de la culture du colza (Brassica napus L, 1753) dans la région de Ouargla*, UNIVERSITE KASDI MERBAH-OUARGLA.
- .26 Vallee, J. and R. Behaghel, *Biocarburants de deuxième génération*. institue national de pétrole France, 2008.
- .27 Touati, L., *Valorisation des grignons d'olive étude de cas: essai de valorisation en biocarburant*, 2013, Université de Boumerdès-M'hamed Bougara.
- .28 De Rodriguez, M.D.P.R. and M. Del Pilar, *Production de Biodiesel À Partir D'une Huile Modèle de Microalgues Par Voie de Catalyse Enzymatique Hétérogène*, 2014, Université de Sherbrooke.
- .29 Awad, S., *Contribution à l'étude de la valorisation énergétique des résidus gras et de leur combustion dans les moteurs à combustion interne*, 2011, Nantes.
- .30 Senoussaoui, Z. and D. Berrekbia, *Caractérisation de biodiesel à partir des huiles de friture*, UNIVERSITE KASDI MARBAH OUARGLA.
- .31 Brodeur, C., et al., *La production de biodiesel à partir de cultures oléagineuses*. Centre de référence en agriculture et agroalimentaire du Québec, 2008.
- .32 SELAIMIA, R., *Etude de l'huile d'olive d'Algérie*, 2018, GUELMA.
- .33 BEN CHEIKH, F.Z., *Contribution à la synthèse d'un biodiesel*, Université Kasdi Merbah-Ouargla.
- .34 MESBAHI, D., *La transestérification hétérogène de l'huile de tournesol sous alumine: Production du biodiesel EEHV*, 2012.
- .35 Faiza, C. and K. Afaf, *Synthèse de biodiesel par la transestérification des huiles commercialisées*, 2013.
- .36 Khiari, K., *Contribution à l'étude des propriétés thermo-physiques des biocarburants de seconde génération et leur influence sur le comportement des moteurs*, 2016, Ecole des Mines de Nantes.
- .37 Taher, H., et al., *A review of enzymatic transesterification of microalgal oil-based biodiesel using supercritical technology*. Enzyme research, 2.2011 .011
- .38 Ejikeme, P., et al., *Catalysis in biodiesel production by transesterification processes-an insight*. E-Journal of Chemistry, 2010. 7(4): p. 1120-1132.
- .39 Haldar, S., et al., *Report submitted on "Expellers in India and Expelling Operations"*. VOLUME I: Main Report submitted to Department of Science and Technology Government of India June, 2012.

- .40 Boey, P.-L., G.P. Maniam, and S. Abd Hamid, *Performance of calcium oxide as a heterogeneous catalyst in biodiesel production: A review*. Chemical engineering journal, 2011. **168**(1): p. 15-22.
- .41 Haïdara, A.O., *Valorisation d'une huile végétale tropicale: l'huile de pourghere* 1998: Université de Sherbrooke.
- .42 Vaibhav, V., U. Vijayalakshmi, and S.M. Roopan, *Agricultural waste as a source for the production of silica nanoparticles*. Spectrochimica acta part A: Molecular and biomolecular spectroscopy, 2015. **139**: p. 515-520.
- .43 Siyo, B., H. Alrakad, and M. Saad, *Preparation of Biodiesel from Waste Vegetable Oils Using Waste Eggshells as a Heterogeneous Catalyst*, Tishreen University Journal-Basic Sciences Series, 2022. **44**(1): p. 113-130.
- .44 BEN CHEIKH, F.Z., *Contribution to the preparation of biofuels from some agricultural and industrial waste the case of Ouargla Region*, Université Kasdi Merbah Ouargla.
- .45 Y Nasab, Z. and Z. P Vanak, *A study on the specifications of cold pressed colza oil*. Recent Patents on Food, Nutrition & Agriculture, 2015. **7**(1): p. 47-52.
- .46 Piravi-Vanak, Z., *Cold pressed colza oil*, in *Cold Pressed Oils* 2020, Elsevier. p. 429-437.
- .47 Cartea 'E., et al., *Seed oil quality of Brassica napus and Brassica rapa germplasm from Northwestern Spain*. Foods, 2019. **8**(8): p. 292.
- .48 Przybylski, R., et al., *Canola oil*. Bailey's industrial oil and fat products, 2005. **2**: p. 61-122.
- .49 Najjar, R. and S. Heidari, *Modified diesel prepared by stabilization of water as nanodroplets in diesel/colza oil blend: Study of phase behavior and affecting parameters*. Fuel, 2018. **214**: p. 497-504.
- .50 Ohmori, H., et al., *Elaidic acid, a trans-fatty acid, enhances the metastasis of colorectal cancer cells*. Pathobiology, 2017. **84**(3): p. 144-151.
- .51 Alimentarius, C., *Standard for named vegetable oils (CXS 210-1999)*. Codex Alimentarius, International Food Standards; Codex Alimentarius: Rome, Italy, 1999.